

工程技术中的宽区域物态方程问题^{*}

刘海凤[†]

(北京应用物理与计算数学研究所 北京 100094)

摘要 物态方程参数是许多工程理论设计不可缺少的重要参数. 文章介绍了实际工程问题的物态方程研究对象、物理问题、研究方法、主要研究阶段, 提出了关于物态方程研究与发展的进一步构想.

关键词 工程技术, 流体力学方程组, 物态方程研究与发展, 温度, 压力, 密度

Wide-range equation of state problem for engineering technology

LIU Hai-Feng[†]

(*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100094, China*)

Abstract The equation of state is an important parameter for engineering technology. This paper introduces the research objects, physical aspects, and methods and stages of the wide-range equation of state in practical problems. Future developments for this field are suggested.

Keywords engineering technology, fluid dynamics equation groups, research and development of equation of state, temperature, pressure, density

1 引言^[1]

实际工程问题研究涉及物质处于不同温度、不同压力状态下的过程, 常采用弹塑性流体或流体力学方法研究. 流体近似下, 物体的运动状态遵循流体力学方程组:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{u},$$

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\frac{1}{\rho} \nabla P,$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{P}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} + \frac{dQ}{dt}.$$

式中 $\rho=1/V$ 为密度, \mathbf{u} 为速度, t 为时间, P 为压力, E 为能量, Q 为热量. 此方程组是普适的, 还需要一个能描述问题特殊性的物态方程才能封闭求解. 物态方程是指材料的压强和能量与体积和温度之间的

函数关系, 通常表述为

$$\begin{aligned} & P = P(E, \rho), \\ \text{或} & P = P(V, T), \\ & E = E(V, T). \end{aligned}$$

物态方程参数是实际工程问题理论设计不可缺少的重要参数之一.

本文从物态方程研究对象、物理问题、研究方法及主要研究阶段几个方面, 介绍了实际工程应用中的物态方程问题, 并提出了关于物态方程研究与发展的进一步构想.

2 物态方程的研究对象

物态方程的研究对象包括单质元素材料、合金、化合物(或混合物)、聚合物、岩石、木材、炸药等. 从研究对象看, 物态方程的研究是具体的. 但是, 由于

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10804011)、中国工程物理研究院科学技术发展基金(批准号:2009A0101004)资助项目

2009-07-08 收到

[†] Email: liu_haifeng@iapcm.ac.cn

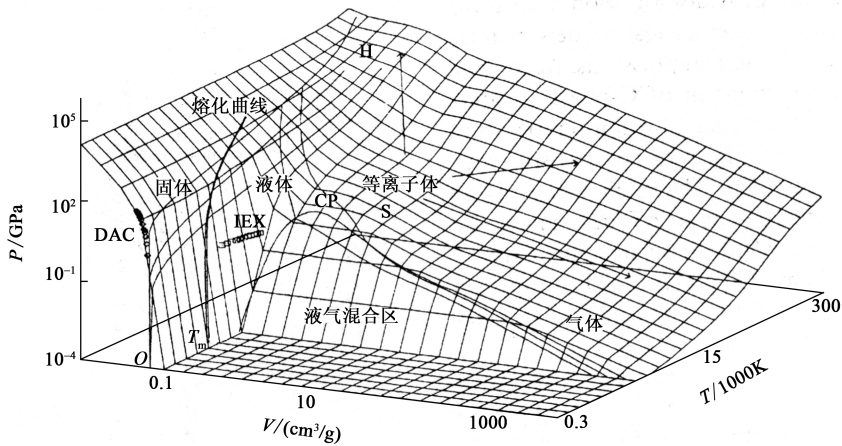


图1 Cu物态方程曲面示意图^[2](图中标示了固体、液体、气体、等离子体等物质状态及实验可测的特征点或线,详见正文)

工程问题中实际装置本身结构和动作过程的复杂性,材料经历的压力(常压至 10^5 GPa)、温度(常温至 10^7 K)范围很宽,涉及的物理问题十分复杂。

3 物态方程中的物理问题

为了充分利用材料的某些性质,实际应用材料包括各种同位素,需要考虑同位素效应。随着温度、压力的升高,物质会发生离解和电离,除原有的中性分子和原子外,系统增加了处于各种离化度和激发态的粒子;同时,物质也经历固态、液态、气态乃至等离子体态的多个物态变化,由此产生了潜热和结构的变化。常态下谐振或准谐振近似能很好地描述材料晶格热贡献,随着温度的升高,需要考虑非谐振问题等。能够细致描述上述各物理问题的物态方程状态点的集合是一复杂空间曲面,如图1给出了Cu物态方程曲面的示意图^[2]。

在图1所示的曲面上,有我们所熟知的一些特征点或状态线,如常态点(O点)、常压熔点(T_m)、固液气三相临界点(CP)等,室温等温线(DAC对应的曲线)、各种不同初始密度对应的雨贡纽曲线(H对应的曲线)、熔化曲线、等压膨胀线(IEX对应的曲线)、等熵卸载线(S)等。物态方程研究的核心任务与最终目标是定量、准确地描述此空间曲面。显然,物质较宽区域的物态方程研究涉及了凝聚态物理、等离子体物理等研究领域的各种难题。

4 物态方程的研究方法

物态方程的研究方法包括实验和理论两个方面。

实验研究是指发展和建立相关的实验加载技术及测试方法,达到特定热力学状态并直接获得特征点或线的状态数据。理论研究则是发展和建立相关的理论模型,对物质状态数据进行定量计算。实验数据可直接检验理论模型或帮助确定理论模型中的参数,理论模型可复现有关实验数据,并对实验暂无法达到的状态区域的物态性质进行定量描述(外推或预言)。实验技术和测试数据精度的提高,激励着理论模型的改进和完善。

4.1 实验研究方法^[3,4]

通常实验可以测量的特征数据包括常态参数(密度、比热、热膨胀系数、声速等)、冲击绝热线、等温压缩线、熔化曲线等。实验研究包括静、动高压方法。

静高压方法通过相向的活塞(pistons)或砧(anvils)挤压 μm 量级的样品,利用“砧”材料的高强度(几百 GPa)和对 X 光及可见光的通透性,直接测量材料的压力和体积关系。国外利用该方法,获得的最高室温压强是 500 GPa,利用电或激光预热样品,还获得了部分材料在温度 5000 K 以下和压强至百万大气压时的等温压缩线和熔化曲线。

动高压方法是用一定的驱动手段,使平面飞片达到高速平稳的运动状态,撞击待研究材料(样品),在样品中产生瞬态高压、高温,对该状态的物理量进行测量。根据加载装置,又分为化爆(利用高能炸药爆轰释放的化学能驱动,在重金属中可达 300 GPa)、气炮(利用压缩气体驱动,最高压力可达 600 GPa)、核爆(利用核爆辐射能,最高压力可达 400 TPa)^[5]、激光加载(利用激光烧蚀驱动,在 Au, U 等材料中达到几个 TPa)^[6],其中化爆如能利用其他会聚装置或气炮利用梯度飞片的方法,还能达到更高的压力。此外,还有其他如电炮、电磁驱动、粒子束流加载等获得高压的方法。

高温高压状态下,测量的物理量有速度、压力等.例如,可采用电探针法、狭缝照相(或分幅照相)、脉冲 X 射线照相、电磁速度计和有源 Doppler 光纤探针进行冲击波速度或飞片速度测量;利用电容器法和激光干涉法测量自由面速度;利用石英晶体的、锰铜计、PVDF、电磁膜和以 VISAR 为基础的“AC 方法”可直接测量压力或应力;利用瞬态辐射高温计(可见光、红外、紫外高温计),结合经典热辐射理论,可进行冲击波温度测量;利用光分析法和激光速度干涉技术方法,可测量高压声速等.通常根据测试目的和相关要求,进行标准材料和待测材料的不同组合,获得所需材料的雨贡纽数据(U_s, U_p).常用的方法有绝对和相对法测量:前者又称阻滞法,主要用于标准材料雨贡纽数据测量;后者又称对比法,用于已知标准材料雨贡纽数据,测量待测材料的数据.根据测量的冲击波速度与粒子速度,由冲击波关系:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{U_p}{U_s},$$

$$P - P_0 = U_s U_p / V_0,$$

$$E - E_0 = \frac{1}{2}(P + P_0)(V_0 - V),$$

式中 V, P 和 E 分别为冲击波阵面后雨贡纽态下的比容、压力和能量, V_0, P_0 和 E_0 分别为冲击波阵面前初常态下的比容、压力和能量, U_s 为冲击波速度, U_p 为粒子速度.由此可得到所研究物质状态的压力、比容、能量之间的关系.

4.2 理论研究方法^[1]

原则上,物质由核和绕核运动的电子组成,基于量子力学基本原理,可定量计算其全部性质.但由于求解多体问题面临不可克服的计算困难,实际计算必须做各种简化.简化的结果使理论模型失去了一般性,因而没有任何一个理论模型能完整描述 P, V, T 曲面上的全部物理现象.常用的理论方法有半经验半理论方法、原子统计模型、能带论方法、唯象理论模型和数值模拟等方法.

半经验半理论方法是利用各种理论模型,包括 Grüneisen 模型、vdW 模型等给出物态方程的基本表达式,基于常态物性数据、雨贡纽数据等实验结果,进一步确定表达式中的待定参数;结合 TF 及其各种修正理论、电离平衡理论等,最终给出适用于较宽温度、压力范围的物态方程参数.

仅知道原子序数、原子量,利用原子统计模型,即假设电子遵从费米-狄拉克统计分布,势场与电子密度之间的关系用经典的静电泊松(Poisson)方程来描

述,就可获得系统的电子物态方程.给定物质组成和晶体结构时,就可基于密度泛函理论(DFT),自洽地求解单电子 Kohn-Sham 方程,计算物质的零温性质,再由零温电子态密度和费米-狄拉克(FD)分布、晶格动力学方法、平均场方法等计算热性质.

还有一类理论模型,不直接利用物态方程实验数据,如电离平衡理论只用到电离能、离化能,液体微扰论方法只利用分子束散射实验等确定的原子相互作用势等,我们称它们为唯象理论模型.

统计物理告诉我们:系统的宏观量是相应微观量在一定宏观条件下对一切可能的微观运动状态的统计平均值.物态方程是平衡态对应的宏观物理量,其时间尺度比电子运动的时间尺度大得多,可采用电子运动自由度的准静态近似,即系统状态由原子构形唯一地确定,电子处在这种原子构形所确定的系统的基态上,此基态能就是原子构形的势能.原子的德布罗意波长比原子间距小得多,系统行为可以用经典力学描述.原子之间相互作用势采用等效势模型,即通常所说的经典分子动力学(MD)、蒙特卡罗(MC)方法;如利用 DFT 在线计算,则为量子分子动力学方法和量子蒙特卡罗方法.由这些数值模拟方法,获得系统的各种微观状态,就可以计算物态方程.

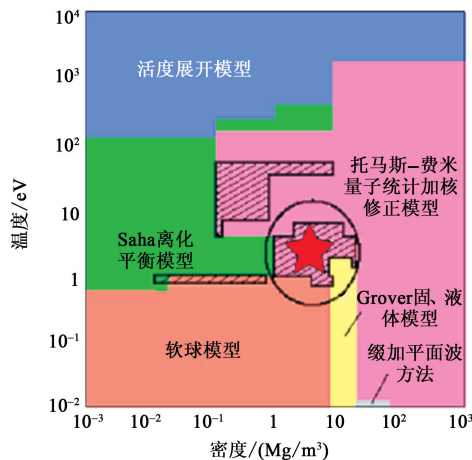


图 2 Sesame 数据库中 Cu 物态方程的计算模型示意^[7], 阴影部分表示插值区域

通常物质较宽温度、密度区域的物态方程需要综合多个模型给出,如图 2 给出的 Sesame 数据库中 Cu 物态方程的计算模型^[7].

5 物态方程的主要研究阶段

物态方程理论研究大致可分为三个阶段:初级阶段建立了高压下适用的 TF 及相关修正理论模型

和 Kormer 公式插值理论框架;中级阶段基于统计物理学基本理论、能带论方法、经典蒙特卡罗方法和经典分子动力学数值模拟方法研究物质的物态性质;第三阶段是近 10 年发展起来的液体微扰论^[8]、量子分子动力学方法^[9,10]和量子蒙特卡罗方法,第一原理平均场^[11-14]及 ACTEX 方法,建立了以 HFS 自洽场原子结构为基础的电子物态方程计算^[15]和基于统计力学的爆轰产物物态方程^[16,17]研究方法,开展了以 QEOS 理论模型为基础的物态方程研究,关注实验数据的系统性、完整性,改进了理论建模,给出了较精密的统一的金属物态方程参数和计算程序.为各项实际工程问题研究工作的顺利开展提供了很好的物态方程参数平台.

6 物态方程的研究与发展构想

经过几十年的研究,我们取得了丰硕的成果.但仍有以下 4 个问题需要进行更细致的研究.

6.1 工程问题中材料实际经历状态与已认知状态的差异^[18]

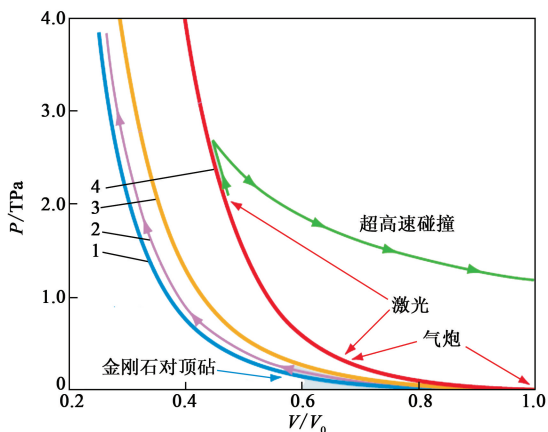


图 3 $P-V$ 平面上的物质状态、热力学过程及实际内爆过程物质状态^[18](图中给出了物态方程曲面上实验能达到的一些代表状态,其中 1 为等熵压缩线,2 为内爆过程线,3 为熔化曲线,4 为雨贡纽曲线(冲击绝热线),并标出了达到这些状态的加载方法,如金刚石对顶砧、气泡、激光、超高速碰撞; V_0 为常态下的比容)

图 3 给出物态方程在 $P-V$ 平面投影的几条特征线,显然,利用静高压方法难以达到内爆压缩所经历的 TPa 高压.等熵压缩能达到此高压,但概念与实验技术仍处在探索中.冲击绝热线是状态确定的特征线,各种实验加载能力综合,可获得上百 TPa 的高压数据.冲击加载达到 TPa 高压时,状态温度可达几十万 K, $K_B T \sim 1$,激发了物质的热致离化.热

离化充分时,密度对离化平衡的影响就不显著,可用各种离化势模型近似.而内爆压缩过程达到 TPa 高压时,温度仅为 10^4 K 左右, $K_B T \ll 1$,经历的状态类似等熵压缩过程.等熵压缩可使物质在温度升高不多时,达到较高的压缩度,有效分离了热和压致离化效应.对应这个过程,物态方程冷的部分是主要的.如何检验完全由理论方法计算的晶格和电子的热贡献,即描述冲击绝热线的冷热分配是否合理是值得关注的问题.此外,内爆压缩过程与冲击绝热线之间是否还存在固液相界,物质是否熔化,是实际状态采用流体还是弹塑性描述的主要判据.关于高压熔化曲线的理论研究和实验研究目前仍存在许多不自洽^[19,20],因此,如何定量地描述熔化曲线仍是一个需要研究的问题.

6.2 低压强度及相变的影响^[21]

对于一些材料,低压下具有多晶相存在,即存在多个固相.这类材料在较低强度的加载下,会经历由低密度相向高密度相的转变,其雨贡纽 $D-u$ 可由多段直线描述.不同加载应力下的自由面速度曲线,表现出明显的弹塑性、相变特征,如何建立这类材料的物态方程理论模型,也是一个需要关注的问题.

6.3 物态方程理论断裂强度^[22]

理论断裂强度描述晶体中的最大引力,由原子间的弹性相互作用引起.在动态载荷下,断裂不仅与应力有关,而且还与拉伸应力的作用时间有关,如何由动载实验获得理论断裂强度,需要进一步研究.

6.4 稠密流体和等离子体物态方程^[23]

金属负压膨胀区对应较高温度、压力,热膨胀实验本身存在困难,理论也难于描述这一过程对应的巡游电子局域化.如何利用疏松金属材料冲击加载后再卸载数据改进理论模型,需要做更细致的研究.

关于冲击压缩流体实验数据的分析,也有利于掌握更多分子之间、原子和电子之间的相互作用.等离子体物态方程也要求对电子电离、激发进行定量描述.

加强上述四个问题的研究,对更精密的材料建模非常重要.这项工作十分艰巨并具有挑战性,需要做出更大的努力.需要同时搞好应用研究和应用基础研究.前者确保物态方程研究成果在实际工程问题中的应用,后者将拓宽凝聚物质性质的研究视野,发现新的现象、新的相、新的电子和离子序,为行星结构等其他研究领域提供有价值的信息.

致谢 胡思得、张万箱、陈栋泉、张世泽、罗平庆、宋成勤、李华、谭华、蔡灵仓等同志在本文整理过程中

给予了指导与帮助,北京应用物理与计算数学研究所物态方程组的同志参与了本文的讨论,在此一并表示感谢!

参考文献

- [1] 徐锡申,张万箱.实用物态方程理论导引(第一版).北京:科学出版社,1986,[Xu X S, Zhang W X. Introduction to Practical Equation of state theory(the First edition). Beijing: Science Press ,1986 (in Chinese)]
- [2] Fortov V E, Khishchenko K V, Levashov P R *et al.* Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. , 1998,A415:604
- [3] 经福谦.实验物态方程导引(第二版).北京:科学出版社,1999 [Jing F Q. Introduction to Experimental Equation of state (the Second edition). Beijing: Science Press ,1999(in Chinese)]
- [4] 谭华.实验冲击波物理导引.北京:国防工业出版社,2007[Tan H. Introduction to Experimental Shock-Wave Physics. Beijing: National Defense Industry Press,2007(in Chinese)]
- [5] Avrorin E N, Vodolaga B K, Simonenko B A *et al.* Usp. Fiz. Nauk. , 1993,163 (5): 1 ; Phys. Usp. , 1993, 36: 337
- [6] Fu S Z, Huang X G, Ma M X *et al.* J. Appl. Phys. , 2007,101: 043517
- [7] Trainor K S. J. Appl. Phys. , 1983, 54:2372
- [8] Liu H F, Liu W S, Zhang W X. J. Phys. : Condens. Matter, 2002,14 :11401
- [9] 刘海风,张广才.液氘的分子动力学研究. ZW-A-20020221,GF 报告[Liu H F, Zhang G C. Simulation of Deuterium from first principle Molecular Dynamic. ZW-A-20020221,GF Report(in Chinese)]
- [10] 张弓木,刘海风,段素青. 高压物理学报,2008,22(1):53[Zhang G M, Liu H F, Duan S Q. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2008,22(1):53 (in Chinese)]
- [11] 宋海峰,刘海风. 物理学报,2007,56(5):2833[Song H F, Liu H F. Acta Physica Sinica, 2007, 56 (5):2833(in Chinese)]
- [12] Song H F, Liu H F. Phys. Rev. B,2007,75:245126
- [13] Song H F, Liu H F. J. Phys. : Condens. Matter, 2007, 19 : 456209
- [14] Zhang Q L, Zhang P, Song H F *et al.* Chinese Physics B,2008,17: 1341
- [15] 朱希睿,孟续军 等. 物理学报,2005,54(9):4101[Zhu X R, Meng X J *et al.* Acta Physica Sinica, 2005, 54(9):4101(in Chinese)]
- [16] 赵艳红,刘海风. 物理学报,2007,56(8):4791[Zhao Y H, Liu H F. Acta Physica Sinica 2007, 56(8):4791 (in Chinese)]
- [17] 赵艳红,刘海风 等. 高压物理学报,2009,23(2):143 [Zhao Y H, Liu H F *et al.* Chinese Journal of High Pressure Physics 2009,23 (2):143 (in Chinese)]
- [18] Equation of State, Discovery. The Science & Technology Journal of AWE, 2002,16
- [19] Marvin Ross M, Yang L H, Boehler R. Phys. Rev. B, 2004,70: 184112
- [20] Hixson R S. Phys. Rev. Lett. , 1989,62:637
- [21] Hixson R S, Gray G T, Hayes D B. Shock Compression Techniques for Developing Multiphase Equations of State. Los Alamos science, 2003,28
- [22] Moshe E, Eliezer S, Henis Z *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2000, 76: 1555
- [23] Ross M. Rep. Prog. Phys. , 1985, 48:1—52