



《中国工程物理研究院科技丛书》第26号

实验物态方程 导引

(第二版)

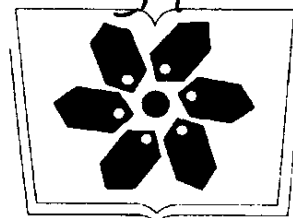
经福谦 著

科学出版社

715

0414.12

J72a(2)



中国科学院科学出版基金资助出版

《中国工程物理研究院科技丛书》第26号

实验物态方程导引

(第二版)

经福谦 著

科学出版社

1999

内 容 简 介

本书主要论述高压物态方程实验研究的具体方法和技术, 并包括必备的理论基础。

图书在版编目 (CIP) 数据

实验物态方程导引/经福谦著.-2版.-北京:科学出版社,1999
(中国工程物理研究院科技丛书)

ISBN 7-03-007169-7

I. 实… II. 经… III. 物态-数学物理方程-实验 IV. 0414.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 36975 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年10月第一版 开本:850×1168 1/32
1999年9月第二版 印张:13 1/4
1999年9月第二次印刷 字数:340 000

印数:2401—4 400

定价:26.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

第一章 物态方程基础

§ 1.1 物质的压缩性

1.1.1 概述

在高温高压下,各种物质(固体、液体、气体)都表现出压缩性和相变等效应,研究这些效应可以得到在温度和压力作用下物质性状的有关知识.

我们知道,处于某一热力学平衡态的物质系统,当它的某一状态参量或温度发生变化时,该系统将自动地过渡到另一个热力

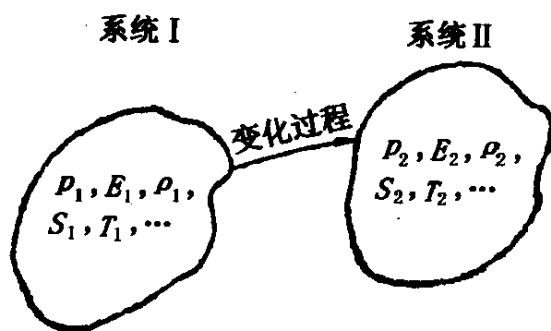


图 1.1

学状态. 图1.1表示的是这样的—个系统:处于热力学平衡态 I 的物质,当压力 p 发生变化时,它“随之”变到了热力学平衡态 II. 这种平衡态下的物质系统,每个状态参量和温度之间存在着一定的关系,描述这种关系的方程式称为物态方程. 物态方程中的独立变量只有两个,可以写成

$$p = p(V, T) \quad (1.1)$$

的形式. 式中 p ——压力, V ——比容(密度 ρ 的倒数), T ——温度. 根据热力学理论知道,有了物态方程(1.1)式及热容量,就可以利用熟知的麦克斯韦关系求出各个状态函数,如比熵 S 、比焓 H 、

自由能 F 、吉布斯势 G 等。由此可知,物态方程在热力学计算中有着重要的意义,因为热力学的许多计算都要在给定物态方程以后才能进行,而这种计算在固体物理、地球物理、流体力学、爆炸力学、天体物理等学科研究中,也有很重要的作用。

但是,根据热力学基本原理是不能推导出物态方程的数学表达式的。目前只能在一些简化的理想情况下,应用统计物理和量子力学方法,在正确地提出物质微观结构模型的条件,才可能从理论上导出物态方程的数学表达式。虽然如此,一方面由于理论结果必须用实验方法鉴定其可靠程度,另一方面还由于理论物态方程中有一些待定系数需要用实验方法确定,因而也不能完全避开实验测定的问题。总之,物态方程是不能完全由理论方法确定的,在这样的情况下,目前已经发展了一套比较完整的、进行物态方程测量的实验方法和技术。

从高压物态方程当前实验测量技术的发展水平来看,只是在个别情况下(例如,在一部分较低压力下的静压测量中)才能进行 $p-V-T$ 的测量。对于本书讨论的高压范围,温度测量技术是极不成熟的,因而在绝大多数情况下均是通过实验测定所谓的热质物态方程。

$$p = p(V, E) \quad (1.2)$$

但是,利用(1.1)式或(1.2)式,是不能由热力学基本关系式直接求出其余的各状态变量的,而必须辅之以某些补充的热力学数据(如比热等),方可着手计算,故这类物态方程称为不完全的物态方程。目前用实验方法测定的大都限于此类物态方程。关于完全的物态方程的问题将在 1.2.1 节中说明。

现在通用的确定物态方程的实验方法是通过测定物质的压缩曲线,即通过测量待测材料的 $p(V)$ 线获得的¹⁾。(1.1)式或(1.2)式描述的物态方程是 $p-V-T$ 或 $p-V-E$ 空间上的物态方程

1) 至于(1.2)式中 E 的确定,可以按照测定 $p(V)$ 线时状态变化过程的特点,分别用(2.90), (2.91)或(2.92)式计算得到。

面,用实验方法测定的 $p(V)$ 线是物态方程面上某一曲线在 $p-V$ 面上的投影线. 根据所用的实验方法, 这条投影线可能是对应于等温过程的等温压缩曲线, 或是对应于等熵过程的等熵压缩曲线, 或是对应于冲击波压缩过程的冲击压缩曲线. 这些曲线间的相互关系可见图 1.4.

从事物态方程实验研究人员的传统做法是: 首先测定该材料的 $p(V)$ 曲线, 然后再用理论方法计算出该材料的物态方程. 也就是说, 实际采用的是一种半经验、半理论的方法. 这种研究方法, 是在物态方程理论工作和实验技术在现阶段发展水平的条件下逐步形成的. 进一步研究出直接测定物态方程的实验方法和技术, 是从事物态方程实验研究人员的困难任务之一.

1.1.2 体积模量和体积压缩系数

体积压缩特性通常用压缩性表示. 压缩性是指在压力作用下材料体积变化的一种度量方法. 为了定量地表示这个特性, 可以引进体积模量 K 和体积压缩系数 χ 的定义. 在等温过程中, 它们表示为

$$K_T = -V(\partial p / \partial V)_T \quad (1.3)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}(\partial V / \partial p)_T \quad (1.4)$$

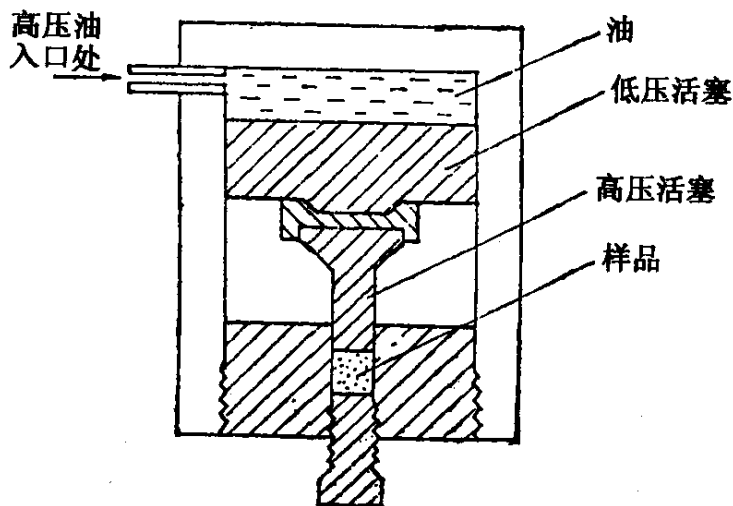


图 1.2

式中下标 T 代表等温过程. 显然, K_T 与 χ_T 互为倒数.

布里奇曼(P. W. Bridgman)的静压装置是一种典型的等温压缩装置^[1], 图 1.2 是这种装置的一个原理性示意图. 放在高压容器中的样品, 在碳化钨压砧的作用下受到压缩. 由于加压时间很长(一般以分钟计), 所以在压缩过程中样品的温度升高, 将有足够时间与周围介质进行热交换, 因此是一个等温压缩过程. 布里奇曼在统计了压力 $p_T \leq 100$ 千巴下许多材料实验结果的基础上, 提出了表示这种压缩曲线的经验关系式

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = ap_T + bp_T^2 + cp_T^3 \quad (1.5)$$

式中 V_0 为初始比容, a, b, c 是用实验方法确定的材料常数, 表 1.1 列出了它们的一些典型数据. 在大多数情况下, 在(1.5)式等

表 1.1 $\Delta V/V_0 = ap + bp^2 + cp^3$ 公式中 a, b, c 系数的一些典型数据

元素	$-a(\text{兆巴})^{-1}$	$b(\text{兆巴})^{-2}$	$-c(\text{兆巴})^{-3}$
Ag	9.031(-1)	2.3167	
Al	12.678(-1)	3.347	
Ba	105.69(-1)	152.21	12.415(2)
Ca	54.757(-1)	54.206	3.9464(2)
Cd	21.140(-1)	11.358	
Cu	6.6211(-1)	1.0985	
Fe	5.8441(-1)	1.5008	
In	25.709(-1)	20.143	
La	40.623(-1)	31.874	1.8267(2)
Mo	3.951(-1)	1.1152	
Ni	5.5475(-1)	2.7045	
Pb	23.611(-1)	13.222	
Sn	18.155(-1)	6.1227	
Ta	4.9530(-1)	0.59394	
Tl	26.646(-1)	14.623	
Zn	16.271(-1)	5.6443	

注. (1)本表数据取自文献[2]; (2)1 巴 = 10^6 达因/厘米²; (3)圆括号内的数代表以 10 为底的指数.

号右端仅取到前两项便能得到满意的结果,只是对容易压缩的材料才要取到第三项.

在(1.5)式中略去第三项,再将(1.3), (1.4)式代入,即可得到

$$K_T = \frac{1}{a + 2bp} \frac{V}{V_0} \quad (1.6a)$$

$$\chi_T = (a + 2bp) \frac{V_0}{V} \quad (1.6b)$$

$$\begin{aligned} \frac{dK_T}{dp} = K'_T(p) &= - \left[1 + \frac{2b}{(a + 2bp)^2} \frac{V}{V_0} \right] \\ &= - \left[1 + \frac{2b}{a + 2bp} K_T \right] \end{aligned} \quad (1.7a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\chi_T}{dp} = \chi'_T(p) &= \frac{V_0}{V} \left[2b + (a + 2bp)^2 \frac{V_0}{V} \right] \\ &= \frac{V_0}{V} [2b + (a + 2bp) \chi_T] \end{aligned} \quad (1.7b)$$

把零压条件($p=0, V=V_0$)代入以上各式,还可以得到它们的零压值

$$K_{T_0} = \frac{1}{a} \quad (1.8a)$$

$$\chi_{T_0} = a \quad (1.8b)$$

$$K'_{T_0} = - \left(1 + \frac{2b}{a^2} \right) = - \left(1 + \frac{2b}{a} K_{T_0} \right) \quad (1.9a)$$

$$\chi'_{T_0} = 2b + a^2 = 2b + (\chi_{T_0})^2 \quad (1.9b)$$

应该指出,上述等温压缩装置的压力仅能达到 100—200 千巴左右,超过这个压力值,将会受到高压容器材料强度的限制.近年来发展的多分割体压缩机构,虽然大大提高了等温压缩装置所能达到的压力上限,但也只能提高到 200 万巴左右,这对于我们感兴趣的压力范围来说,仍是很不够的.

脉冲加载是进一步提高压力的主要方法.由热力学关系知道,压力是单位体积内能的一种度量($p \propto E/V$).用脉冲加载的办法,便于将能量集中到样品内的很小区域内,实现能量密度的高度集

中,从而达到提高压力的目的.脉冲加载下样品中能量分布是以应力波速度传播的,它比热传导速度快得多,因而属于一种绝热压缩过程.一般说来,当脉冲加载速率较低时,它是一种等熵压缩过程.但是当脉冲加载速率很高,压力又高,以致应力波转变成冲击波以后[2.1.7节将要讨论形成冲击波的条件],在陡峭的冲击波阵面内将会出现不可逆的热耗散(由材料粘性和热传导引起),这就是冲击绝热过程,又称为冲击压缩过程.

等熵压缩过程和冲击压缩过程的体积模量和体积压缩系数的关系式可以分别表示为

$$K_S = -V(\partial p / \partial V)_S \quad (1.10a)$$

$$\chi_S = -\frac{1}{V}(\partial V / \partial p)_S \quad (1.10b)$$

以及

$$K_H = -V(\partial p / \partial V)_H \quad (1.11a)$$

$$\chi_H = -\frac{1}{V}(\partial V / \partial p)_H \quad (1.11b)$$

下标 S 和 H 分别代表等熵过程和冲击压缩过程.

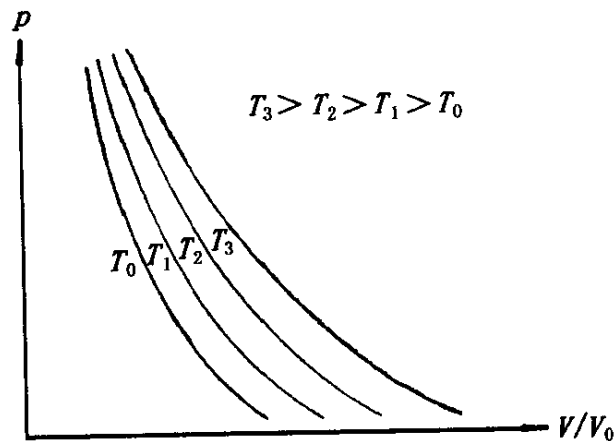


图 1.3 等温压缩曲线示意图

压缩曲线的一般规律是:比容 V 随压力 p 的增高而减小,体积模量随压力的增高而增高.图 1.3 表示的是不同初始温度下的等温压缩曲线族.图 1.4 表示的是同一初始状态下等温压缩曲线、

等熵压缩曲线和冲击压缩曲线之间的相互关系. 由图 1.4 可见, 在同一比容下, 三条曲线之间的相互关系是 $p_H > p_S > p_T$. 我们将在 2.2.3 节中进一步讨论这个关系.

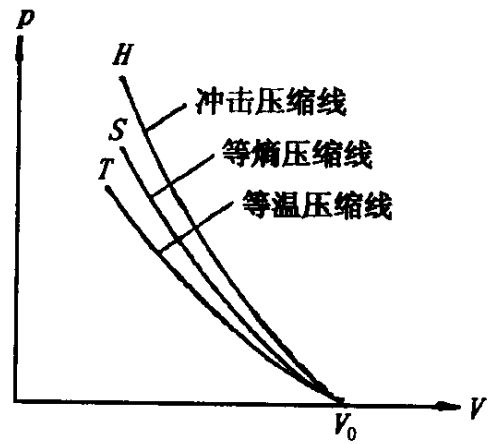


图 1.4 同一初始比容下三种压缩线相互关系示意图

1.1.3 默纳汉(F. D. Murnaghan)物态方程

在较低压力下, 根据体积模量 $K(p)$ 的定义, 并用马克劳林级数展开, 取到一次幂项, 可以得到

$$K(p) = -V \frac{dp}{dV} = K_0 + K'_0 p \quad (1.12)$$

上式中我们没有对实际物理过程作明确规定, 因为它对等温、等熵和冲击绝热这三个物理过程在形式上是相同的. 式中 K_0, K'_0 分别为零压下的体积模量以及它对压力的一阶导数. 上式可以改写为

$$dp / (K_0 + K'_0 p) = -dV / V$$

积分后可得

$$p = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'_0} - 1 \right] \quad (1.13)$$

(1.13) 式称为默纳汉物态方程. 式中的未知系数 K_0 和 K'_0 要由实验确定.

一般地说, 默纳汉物态方程是用于描述等熵过程的. 因此, 将 (1.13) 式代入“流体力学声速”(又称“体积声速”)的关系式

$$C = \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_s} \quad (1.14)$$

就可以得到零压体积模量与零压体积声速之间的关系

$$K_0 = \rho_0 C_0^2 \quad (1.14a)$$

也就是说, 可以用实验测定的体积声速去确定 K_0 值. 对于常用的固体材料, 默纳汉方程的压力适用范围的上限约为几万巴到 50 万

巴(低密度材料的低一点,高密度材料的高一点).在低于这个压力时所得结果不会有过大的误差(小于百分之几).由于在上述压力范围内等熵过程与冲击压缩过程的实际差别不大,所以描述这两个过程的材料参数 K_0 和 K'_0 可以近似取为相同的值.

应该说明,上面谈到的默纳汉物态方程的压力适用范围,对解决我们感兴趣的实际问题往往是不够的,例如,地核压力大约为 3.6 兆巴,所以,这就要求我们去求出适用于描述更高压力范围的物态方程,它就是本书要着重讨论的问题.

原则上说,只要我们在写出(1.12)式时把 $K(p)$ 的马克劳林展开式多取几项,即

$$-V \frac{dp}{dV} = K_0 + K'_0 p + \frac{1}{2} K''_0 p^2 + \dots \quad (1.15)$$

再通过积分,就可以得到相应的 $p(V)$ 关系式,这个新物态方程的压力适用范围可以扩延到更高压力区.不少人曾对这个方程作过讨论,一般说来,只须取到 K''_0 项,对固体材料就能够扩延到二三百万巴,甚至近于 1 000 万巴.但是,由于用实验方法确定的 K''_0 值精度不高,所以一般不用这个方法,而是采用其它的解决途径.

1.1.4 伯奇(F. Birch)-默纳汉物态方程

分析大变形下固体的弹性行为,有助于解决上述的默纳汉物态方程上限压力适用范围的局限性.这个问题可归结为有限应变物态方程的研究.为此,伯奇于 1978 年提出了一个适用于静水压缩条件下立方晶体的欧拉型有限变形物态方程^[99].他把单位质量的应变能 Φ 写为:

$$\Phi = \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \dots$$

式中 Φ_2 为应变分量的二阶乘积, Φ_3 为三阶乘积,余类推.各项系数应满足立方晶体的对称性条件. Φ_1 项对应于未受应力状态,故 $\Phi_1 = 0$.在立方对称条件下, Φ_2 有 3 个系数, Φ_3 有 6 个或 8 个系数, Φ_4 有 11 个或 14 个系数.在静水压缩下,每项仅有一种组合,仅在确定与波速有关的系数时才需用到其他类型的组合.

欧拉应变分量 e_{ik} 为

$$e_{ik} = \frac{1}{2} \left(\delta_{ik} - \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \frac{\partial a_i}{\partial x_k} \right)$$

式中 a_i 是某质点在无应力状态下的坐标, 在应力作用下该质点位移到坐标 x_i , δ 是克罗内克符号. 坐标轴选取为与主应力坐标轴相重合. 未受应力的体积与受应力下体积之比为

$$V_0/V = \det \left| \partial a_i / \partial x_k \right|$$

在静水压缩下, $e_{ik} = \delta_{ik}e$, 则体积比为

$$V_0/V = (1 - 2e)^{3/2}$$

对于静水压缩应变, 应变能可以写为

$$\Phi/V_0 = \sum_2 \delta_m e^m / m!$$

式中 δ_m 为第 m 阶弹性系数的总收缩. 因此, 等温线上的压力可写为 $p_T = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_T$, 式中 Φ 为亥姆霍兹势; 对于等熵线, $p_S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_S$, Φ 为内能. 这些势函数由初始温度及 $P=0$ 的条件决定, 温度影响通过与温度相关的弹性系数值引入. 引进 $f = -e$ 置换 (e 为体积膨胀), 故得

$$p = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial f} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial f} \right)^{(1+2f)^{3/2}} / 3V_0$$

把前式代入, 得

$$p = \frac{1}{3} (1 + 2f)^{5/2} \left(\delta_2 f - \frac{1}{2} \delta_3 f^2 + \frac{1}{6} \delta_4 f^3 - \frac{1}{24} \delta_5 f^4 + \dots \right) \quad (1.16)$$

当然, 上式不必用无穷级数表示, 实用时只需在满足实测数据精度的条件下截断到一定的项数即可.

根据体积模量定义 $K = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)$, 并用下标 0 表示 $P=0$ 时的值. 其一阶压力导数为 $K' = \left(\frac{\partial K}{\partial p} \right)$, 二阶导数为 $K'' = \left(\frac{\partial^2 K}{\partial p^2} \right)$.

对上式取导数,并用 $f=0$ 条件下的有关值代入,可以得到以下结果

$$\left. \begin{aligned} \delta_2 &= 9K_0 \\ \delta_3/\delta_2 &= 3(4 - K'_0) \\ \delta_4/\delta_2 &= 9K_0K''_0 + 9(K'_0)^2 - 63K'_0 + 143 \end{aligned} \right\} \quad (1.16a)$$

式中 K_0 为压力量纲.无量纲形式的压力方程式是

$$p/K_0 = 3f(1 + 2f)^{3/2} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\delta_3}{\delta_2} \right) f + \frac{1}{6} \left(\frac{\delta_4}{\delta_2} \right) f^2 + \dots \right] \quad (1.16b)$$

对上式中体积进行微商,可以得到体积模量的一般表示式

$$\begin{aligned} K &= K_0(1 + 2f)^{3/2} \left[1 + f \left(7 - \frac{\delta_3}{\delta_2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{f^2}{2} \right) \left(9 \frac{\delta_3}{\delta_2} - \frac{\delta_4}{\delta_2} \right) + \dots \right] \end{aligned} \quad (1.16c)$$

对于实用的目的, $(1 + 2f)^{3/2}$ 是 f 的一个多项式.在小压缩度的极限条件下,由上式可导出以 p 为幂级数的如下表示式:

$$K = K_0 + K'_0 p + K''_0 \frac{p^2}{2} + \dots$$

实际上,这就是(1.15)式.由此看出,有限应变物态方程的压力适用范围要比默纳汉物态方程的高.

如果(1.16b)式仅取到三阶项,即有 $(\delta_4/\delta_2) = 0$ 的关系,则从(1.16a)式看出存在以下关系:

$$K_0 K''_0 = K'_0(7 - K'_0) - 143/9 \quad (1.17)$$

这时,(1.16b)式可改写为

$$p/K_0 = 3f(1 + 2f)^{3/2} \left[1 - \frac{3}{2}(4 - K'_0)f \right] \quad (1.18)$$

(1.18)式通常称为伯奇-默纳汉物态方程,它适用的压力范围比默纳汉物态方程的宽,在高压地球物理研究中得到比较广泛的应用.

1.1.5 材料压缩性随压力变化的一般规律

阿利特舒列尔(Л. В. Альтшулер)等^[3]在统计了大量元素的

实验数据和理论数据之后,画出了图 1.5 所示的压缩曲线.曲线的纵坐标是克原子体积 \bar{v} ,横坐标是原子序数 Z .从图上可以看到两个重要特征:第一,在较低压力下,元素的原子体积随原子序数 Z 呈明显的周期性变化.这种周期性变化规律的数量关系是,碱金属的体积压缩系数最大,短周期的 III, VI A 族元素和长周期的 VIII 族过渡金属的压缩系数最小.这种周期性特征甚至在 1 兆巴左右的压力下还能见到.由此可以看出,至少在 1 兆巴以下的压力范围内,元素的压缩性基本上取决于决定元素化学性质的外层电子.第二,

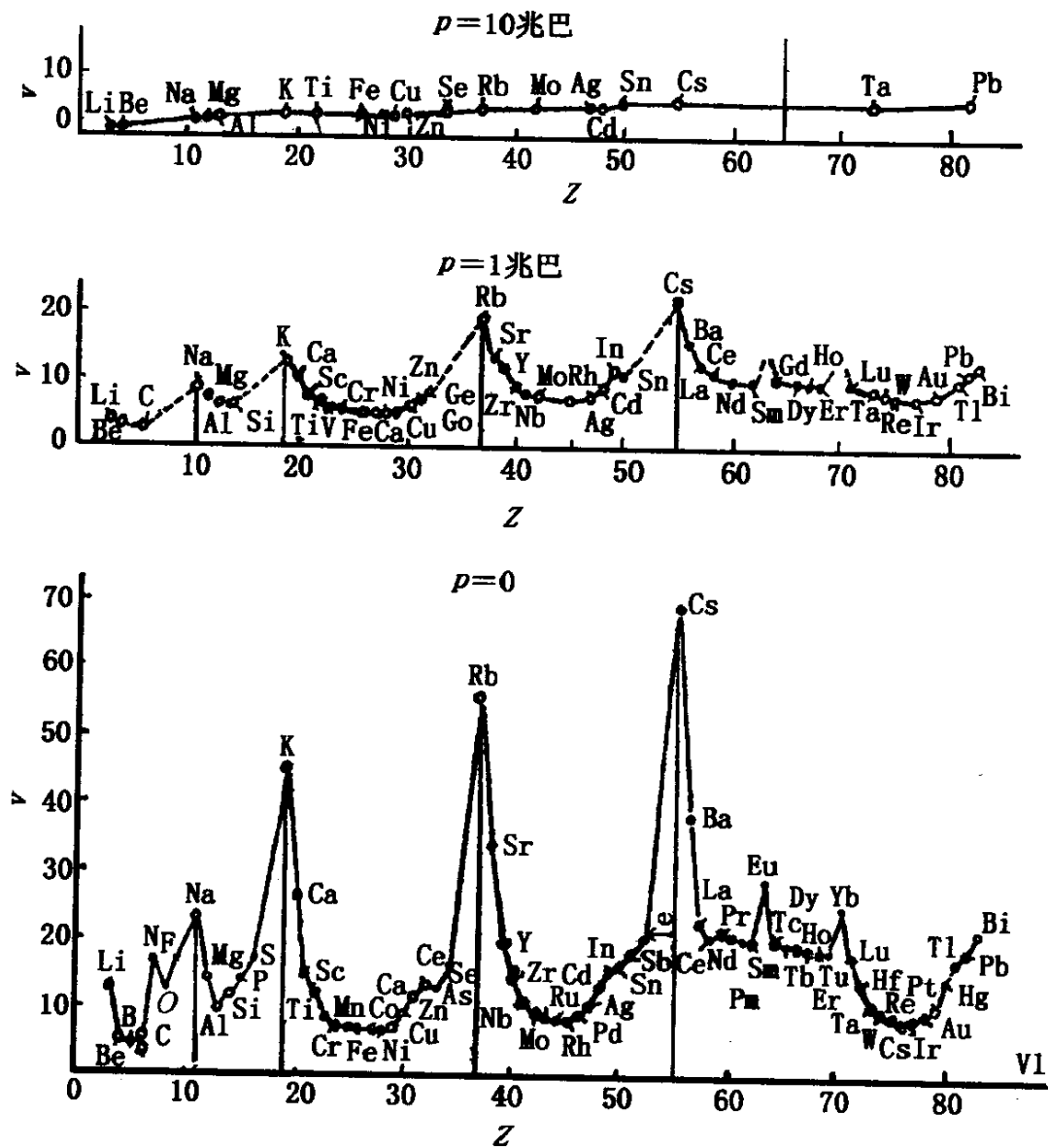


图 1.5 各种压力下克原子体积与原子序数的关系(本图取自文献[3])

随着压力的增高,元素压缩性随原子序数呈周期性变化的特征逐渐减弱,到 10 兆巴左右,周期性特征已基本消失.由此可以知道,随着压力的增高,元素的内层电子逐渐地参与了原子间的相互作用,因而决定元素化学性质的价电子作用也相对地减弱.事实上,在压缩过程中,由于各个原子的相互靠近,引起了原子间相互作用能急剧地增高,被压缩原子的电子能带发生展宽和重叠,从而导致电子壳层结构的变化,最后,在极高压力下,原子中电子的壳层结构终将归于消失,而代之以在原子核场作用下电子云的连续分布.在这样的状态下,由于高密度电子云的屏蔽作用,完全可以忽略原子间的相互作用,一个原子的状态就代表了整个材料的状态,并表现为元素的原子体积与原子序数呈单调的、近于线性的函数关系.

基于以上认识以及 § 1.3 中有关极高压区的讨论,可以得到对固体(液体也基本适用)压缩性的如下认识:

(1)在不太高的压力下(上限压力约 1 兆巴),可以把物质的压缩性看作是各个“完整”原子(或离子、分子)相互作用的结果.在这种情况下,可以用比较简单的理论模型去描述物质的行为.一般的理论物态方程大都是在这个条件下导出的,默纳汉物态方程适用于这个压力区的低压部分.

(2)在较高压力下(约从 1 兆巴到数十兆巴),材料受到了比较强烈的压缩作用,由于原子的进一步靠近,使得电子壳层结构发生强烈的“畸变”,并且可能引起电子的跃迁现象.处理这一压力区段的物态方程的理论计算很复杂.对于多电子的原子,理论物态方程的计算更为复杂.总之,要从理论上获得这一压力区的物态方程,目前还是很困难的,还没有见到很完善的理论方法.我们把这个压力区段称为过渡区段.

(3)在极高压力下(数亿巴以上),由于各个原子已充分靠近,原子体积大为缩小,此时,可以把核外电子看做是在原子核场作用下连续分布的电子云,因而可以用统计物理方法处理它的理论物态方程.对于这个压力区段,通常用托马斯-费米或托马斯-费米-

狄拉克的原子统计理论来计算材料的物态方程¹⁾。

根据以上认识,并结合当前实验技术的发展水平,上述第一压力区(约兆巴以下)的物态方程可以用半经验、半理论的方法获得.极高压力区(约亿巴压力以上)的物态方程只能用理论方法获得.对于第二压力区,即过渡区,它的低压部分(约 10 兆巴左右)主要靠实验方法解决,高压部分(数十兆巴到数亿巴)则要用它的低压段数据与高压段理论数据的内插方法解决.

1.1.6 固体压缩性的微观描述

固体可分为晶体和非晶体.固体压缩性取决于它的构成原子(或离子、分子)间的键能.键能的来源是构成原子间的静电库仑力和量子力学力,后者是由于固体中原子靠近时,相邻原子的外层电子结构发生变化产生的.在键能的作用下,固体本身才得以存在.显然,与这种键能对应的结合力应该是一个引力 $\sigma_{引}$ 和一个斥力 $\sigma_{斥}$ 相加的结果.因为,如果不是这样,我们就无法解释固体材料不仅受到拉伸(膨胀)作用时会表现出“阻力”,而且在受压缩作用时也会出现“阻力”,即固体总有恢复其原来形状的倾向.

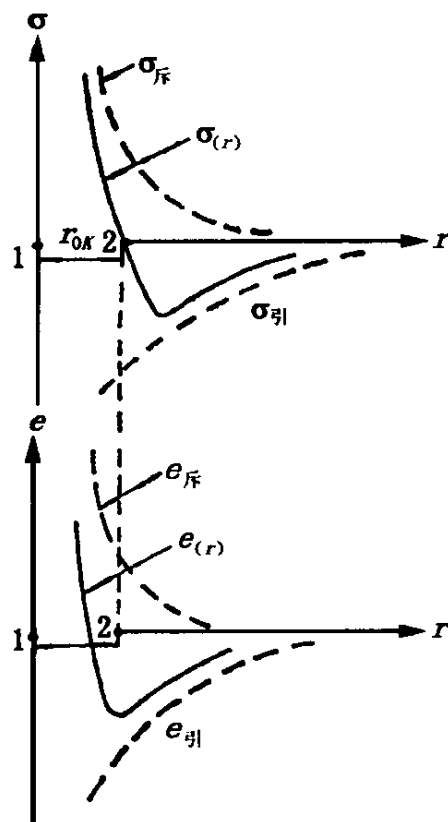


图 1.6 两原子间的相互作用力及相互作用能

1) 当压力达 10^{17} 巴时,由于电子动能的提高,还要考虑电子的相对论效应.压力进一步提高,电子将被核俘获,使核电荷减少,这一过程一直持续到物质可视为主要由中子的简并性费米-狄拉克气体所构成为止,此时的压力将超过 10^{25} 巴.再提高压力,还应考虑中子气体的相对论效应.所有这些更高压力下的物质状态,本书将不作具体讨论.

为了简单起见,我们先来考察绝对零度下的这种相互作用能和相互作用力,并且首先抽出两个相邻原子来讨论(见图 1.6).图中 r_{0K} 为两原子处于平衡位置时的距离,显然,这一点对应的 $\sigma_{引}(r_{0K})$ 和 $\sigma_{斥}(r_{0K})$ 之和等于零,而相互作用能 $e(r_{0K})$ 则处于能量曲线的最低点.如果固定原子“1”,将原子“2”向右移动(对应于拉伸)时,原子“2”将受到净吸引力作用.当原子“2”向左运动(对应于压缩)时,它将受到净排斥力作用.对于这种原子间的相互作用函数,米埃(G. Mie)提出的表示式是

$$e(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad (1.19)$$

$$\sigma(r) = -\frac{ma}{r^{m+1}} + \frac{nb}{r^{n+1}} \quad (1.20)$$

等号右端第一项代表吸引部分,第二项代表排斥部分, a, b, n, m 都是正的常数,而且 $n > m$. 由于所描述的是绝对零度下的状态,所以根据热力学定律,(1.19)式与(1.20)式之间存在如下关系

$$\sigma(r) = -\frac{de(r)}{dr} \quad (1.21)$$

以上讨论是对一对相邻原子而言的,每个原子的相互作用势能是 $\frac{1}{2}e(r)$,要计算单位质量的总势能,就要将所有的近邻原子对该原子引起的势能求和,然后乘以单位质量内的原子总数.经过不太复杂的计算,可以得到

$$E_x(V) = -\frac{A}{V^{m/3}} + \frac{B}{V^{n/3}} \quad (1.22)$$

$$p_x(V) = -\frac{dE_x}{dV} = -\frac{\left(\frac{m}{3}\right)A}{V^{(m/3)+1}} + \frac{\left(\frac{n}{3}\right)B}{V^{(n/3)+1}} \quad (1.23)$$

式中 E_x 为单位质量物质的总势能, p_x 为压力, V 为比容,下标 x 代表绝对零度的状态, A, B 为材料常数, n, m 的意义与(1.19), (1.20)式中的相同.

冷能 $E_x(V)$ 曲线与冷压 $p_x(V)$ 曲线的形状基本上与图 1.6