

应用于碱卤化物固体的通用状态方程*

胡 静¹⁾³⁾ 孙久勋^{1)2)†} 陈熙盟³⁾ 蔡灵仓¹⁾

1) (中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波与爆轰物理实验室, 绵阳 621900)

2) (电子科技大学物理电子学院应用物理系, 成都 610054)

3) (兰州大学核科学与技术学院现代物理系, 兰州 730000)

(2009 年 2 月 14 日收到; 2009 年 9 月 17 日收到修改稿)

提出一种能精确考虑固体结合能的通用状态方程, 并且在高压和膨胀区域都具有正确的行为, 不会出现物理上不正确的振荡现象. 将新方程与文献中的典型方程应用于 15 种碱金属卤化物和一种碱土金属氧化物, 结果表明新方程在给出正确结合能数据的同时, 能够很好地拟合实验压缩数据. 由 Vinet 方程和 Morse 方程定出的参数随数据范围变化很明显, 新方程定出的参数随数据范围变化不明显. 新方程的通用性优于 Vinet 方程和 Morse 方程.

关键词: 固体, 通用状态方程, 结合能, 碱金属卤化物

PACC: 6410, 6430, 6570, 0570

1. 引 言

1984 年 Rose 等人^[1]通过分析能带理论对金属的计算结果, 提出固体通用状态方程 (UEOS) 的概念. 人们提出了多种形式的 UEOS^[2-19]. 徐继安^[20]曾经提出过对 Murnaghan 方程的一种修正, 但修正方程包含的参数较多, 形式较复杂, 不便于实际应用. 我们曾经用统计物理学研究了 Lennard-Jones (LJ) 固体的热物理性质^[21,22]. 但如所周知, LJ 势函数并不适合描述真实固体在高压下的性质. Zhang 等人用解析平均场方法 (AMFP) 结合 Morse 势研究了固体 BeO 的高压状态方程^[24], Liu 等人用分子动力学模拟了 MgO 的熔化曲线^[23], 姜礼华等人用集团展开法研究了固体 LiH 的冷压状态方程^[25]. 张超等人^[26]利用修正的爱因斯坦模型结合 Baonza 方程^[6-9]研究了氮化硅的热物理性质. Wang 等人^[27]利用多指数势结合解析平均场势方法研究了固体氧的热物理性质.

这些方程都各有其优缺点, 但最重要的不足之处在于, 这些方程要么不能给出物理上合理的结合能数据, 要么误差都比较大. 而当令这些方程给出正确的结合能时, 压缩曲线的误差就变得非常大, 即结合能数据与压缩数据不能兼顾. 特别是对碱金

属卤化物 (下面简称为碱卤化物) 等离子结合固体, 目前还没有一种状态方程能给出比较合理的结合能数据. 由于 UEOS 是目前公认对于金属最好的镶嵌原子模型 (EAM) 的重要基础^[28-31], UEOS 已成为近年来国内外的研究热点.

为此, Li 等人^[17-19]提出了有三个参数的修正 Rose (mRose) 方程, 对于金属能够给出与实验相符合的结合能数据. 但是我们最近的计算表明, mRose 方程对某些材料在极高压区和膨胀区间都会出现不合理的振荡现象, 如果将 mRose 方程应用于 EAM, 并研究材料的其他性质可能会得出不可靠的结果. 因此, 有必要提出一种新的通用状态方程, 新方程应该符合下面的三个条件. 第一, 能够给出与实验符合的结合能数据; 第二, 在所有压力区间都具有正确的行为, 在高压和低压区不存在不合理的振荡现象; 第三, 方程的形式不能太复杂并具有足够好的精确度.

本文在分析现有方程的基础上, 提出一种三参数通用状态方程, 新方程能够满足这三个条件, 并且能够把文献中使用最广泛的 Vinet 方程^[2,3]作为特例包括于其中. 由于现有的通用状态方程对于碱卤化物固体结合能计算误差都非常大, 所以我们首先将新方程应用于 15 种典型的碱金属卤化物和一种碱土金属氧化物碱卤化物固体.

* 国家自然科学基金与中国工程物理研究院联合基金 (批准号: 10876008) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: sjxj@yaho. com. cn

2. 已有方程的回顾

Rose 等人^[1]提出的方程形式为

$$P = 3B_0X^{-2}(1-X)(1-0.15\eta X + 0.05\eta^2X^2)\exp[\eta(1-X)], \quad (1)$$

其中 $X = (V/V_0)^{1/3}$, η 是 B'_0 的线性函数, 可以包括在下面的方程(11)中. V_0 是零压下的体积, B_0 和 B'_0 是体积模量及其对压强的导数在零压下的取值. 为了简化该方程, Vinet 等人将方程(1)中的小数系数项删去, 得到如下的 Vinet 方程:

$$P = 3B_0X^{-2}(1-X)\exp[\eta(1-X)]. \quad (2)$$

Rose 方程和 Vinet 方程都得到了广泛应用. Rose 方程被广泛应用在金属的 EAM 势中^[28-31], 而 Vinet 方程被广泛用于研究各种材料的热物理性质. 方程(2)的势能表达式为

$$U = 9\eta^{-2}B_0V_0(\eta X - \eta - 1)\exp[\eta(1-X)]. \quad (3)$$

Baonza 等人^[6-9]将压缩模量的线性展开式修正为, $B = B_0(1 + \frac{B'_0P}{B_0})^\gamma$, 积分后得到

$$P = (\gamma B_0/B'_0) \{ [1 + B'_0(\gamma^{-1} - 1) \times \ln(V_0/V)]^{\frac{1}{\gamma-1}} - 1 \}, \\ \gamma \approx 0.85. \quad (4)$$

我们也提出了修正 Murnaghan 方程(mMnh)^[14], 和修正 Lennard-Jones 方程(mLJ)^[15]

$$P = (3B_0/5\alpha) [(\alpha Y + 1)^5 - 1], \\ Y = (V_0/V)^{1/3} - 1, \quad (5)$$

$$P = (B_0/n)(V_0/V)^n [(V_0/V)^n - 1], \\ n = B'_0/3, \quad (6)$$

从方程(4)–(6)可见, 这几个方程既可以表示为压强解析的形式, 又可以表示为体积解析的形式, 这对于研究某些问题是很方便的, 这是它们的一个优点.

Holzappel^[11-13]指出大多数 UEOS 都不满足高压 Fermi 气体极限条件, 为此他们将 Vinet 方程修正为下面的形式(Holzappel 方程, 简记为 Hzp 方程):

$$P = 3B_0X^{-5}(1-X)\exp[(1-X)(C_1 + C_2X)], \quad (7)$$

其中 $C_1 = -\ln(3B_0/P_0)$, $C_2 = (3/2)(B'_0 - 3) - C_1$, P_0 是零压体积 V_0 下的电子气体简并压强. 由于方程(7)的精确度比 Vinet 方程有所降低, 他们又提出下面的三参数 AP3 方程^[13]

$$P = 3B_0X^{-5}(1-X)e^{C_1(1-X)} \\ \times [1 + C_2X(1-X) + C_3X(1-X)^2]. \quad (8)$$

方程(5)可以近似满足 Fermi 气体极限, 我们又提出了修正 Vinet (SJX) 方程^[15]

$$P_1 = P_0 \frac{(1-X)}{X^5} (1 + \lambda X) \exp(-\alpha X), \quad (9a)$$

$$P_2 = P_0 \frac{(1-X)}{X^2} \exp(-\beta X), \quad (9b)$$

$$P = P_1 + \gamma P_2, \\ \lambda = (\alpha/2) [1 + (\alpha + 1)^{-1}]. \quad (9c)$$

SJX 方程严格满足 Fermi 气体极限, 不仅精度高, 而且具有一定的利用低压数据预测高压数据的能力.

方程(4)–(7)都不能对固体给出结合能的合理数值, 方程(1), (2)和(9)对金属能给出物理上合理的结合能数值, 但对过渡金属以及碱卤化物固体误差很大. 表 1 给出了取自^[33,33]的 15 种碱金属卤化物和一种碱土金属氧化物固体结合能的实验值, 作为比较表中给出了 Vinet 方程, Morse 方程, SJX 方程, AP3 方程和 Hzp 方程计算的结合能数据. 计算所需的这些方程的参数请参见文献[16]. 由表 1 可见, Vinet 方程, Morse 方程和 SJX 方程都能给出物理上合理的结合能计算值, 但是误差很大, 分别为 80.4%, 78.4% 和 73.9%. AP3 方程对 MgO 给出的结合能为负值, 是物理上不合理的结果, 对其余 15 种物质给出的结合能平均误差也是最大, 达到了 99.9%. 而 Hzp 方程则对 12 种物质都不能给出合理的数值.

因此有必要提出能够严格考虑结合能的固体通用状态方程. 为此, Li 等人首先进行了尝试^[17-19], 他们提出了一种 mRose 方程

$$P = 3B_0X^{-2}(1-X)(1-3\delta\eta X + \delta\eta^2X^2)\exp[\eta(1-X)], \quad (10)$$

$$\eta = (3/2)(B'_0 - 1)(3\delta + 1)^{-1}. \quad (11)$$

方程(1)和(2)中 η 的表达式都可以作为特例包括在方程(11)中. 能量表达式为

$$U = -E_0(1 + \eta X + \delta\eta^3X^3)\exp[\eta(1-X)], \quad (12)$$

其中 E_0 是固体的结合能, 可以取为实验值.

将 Rose 方程(1)和 mRose 方程(10)相对照可见, mRose 方程可以看成对 Rose 方程(1)的一种推广, 即将方程(1)中取值固定的小数系数 0.05 改为可调参数 δ . 将 Vinet 势能方程(3)和 mRose 势能(12)相对照可见, mRose 方程的势能表达式也可以看成是相对于 Vinet 势能(3)的推广, 即是在方程

(3) 指数函数前面的因子(简称前因子)中引进了 X 的高次项,这些前因子具有多重零点,从而使得状态方程和势能在极高压和膨胀区间都出现不合理的振荡现象. 我们的计算也表明,方程(8)和(10)对某些材料在极高压区和膨胀区间都会出现不合理

的振荡现象,对于研究某些问题有可能导致不正确的结果,特别是当用于 EAM 势^[28-31]时有可能对其他性质给出不合理的结果. 因此有必要提出一种既能够给出正确的结合能数据,又具有正确行为的新状态方程.

表 1 由 Vinet, Morse, SJX, AP3, Hzp 和 GVnt 六种状态方程计算的结合能 E_0 (kJ/mol) 与实验数据的比较. GVnt 方程的参数 α, m, n 与表 2 中的数值接近,所以在此没有列出,其余五种方程的参数数值请见文献[16]

No	固体	Exp	Vinet	Morse	SJX	AP3	Hzp	GVnt
1	MgO	605.4	208.12	235.31	209.23	-66.305	61.996	500.0
2	LiF	1014.5	155.69	180.07	177.29	29.520	56.940	932.0
3	CsBr	624.1	424.90	497.24	473.25	2.6568	—	620.0
4	NaCl	764.5	146.69	171.20	176.08	5.4269	59.801	652.1
5	LiI	744.0	2149.6	2420.2	2191.4	13.496	—	746.5
6	LiBr	794.5	164.28	191.70	232.63	0.79887	—	799.0
7	NaBr	726.8	231.94	263.23	250.78	0.83067	—	707.0
8	NaI	683.3	379.20	441.36	407.52	2.2651	—	681.0
9	KF	794.6	40.949	49.581	51.160	4.4710	15.139	778.0
10	RbF	759.5	142.93	167.71	185.33	1.1013	—	759.0
11	LiCl	832.8	274.63	310.34	445.34	24.573	—	835.0
12	KI	627.6	141.52	164.65	268.24	0.82405	—	618.0
13	RbI	606.7	159.95	187.12	263.65	1.0699	—	602.0
14	RbBr	638.9	85.225	101.37	127.74	0.45835	—	630.0
15	NaF	897.6	289.90	353.88	344.93	51.409	—	902.0
16	RbCl	667.0	39.112	47.103	55.510	0.36086	—	657.0
			80.4%	78.4%	73.9%	99.7%		3.31%

3. 新方程的提出

我们提出的新方程对应的冷能具有如下形式:

$$U = \frac{E_0}{m} (n\alpha X^{-m} - n\alpha - m) \exp(\alpha - \alpha X^n). \quad (13)$$

方程(13)对体积求导,并注意到 $X = (V/V_0)^{1/3}$, 压强方程可以求出为

$$P = \frac{n\alpha E_0}{3mV_0 X^3} [\alpha n X^n (X^{-m} - 1) + m(X^{-m} - X^n)] \exp(\alpha - \alpha X^n). \quad (14)$$

新方程(14)不满足 Fermi 气体极限. 但是文献[14]表明 Fermi 气体极限只在体积趋于零时起作用,对于大多数实际材料能够达到的高压范围,高压费米极限并不重要,从实用角度来说,可以不予考虑.

如前,方程中 E_0 和 V_0 都可以取为实验值. 方程具有三个可调参数 m, n 和 α . 当 $m = -1, n = 1$ 时,

新方程(13)将化为 Vinet 方程(3). 方程(14)将化为方程(2)的形式. 即方程(2)可以看成方程(14)的特例,而方程(14)可以看成方程(2)的推广. 即新方程可以将 Vinet 方程^[2]作为特例包括于其中,而新方程可以看作 Vinet 方程^[2]的一种推广. 利用公式

$$B = -\frac{1}{3} \left(X \frac{\partial}{\partial X} \right) P, \\ B' = \frac{\partial B}{\partial P} = \frac{1}{9B} \left(X \frac{\partial}{\partial X} \right)^2 P,$$

可以推出体积模量及其压强导数在零压下的取值为

$$B_0 = \frac{n\alpha E_0}{9V_0} (\alpha n + m + n), \quad (15)$$

$$B'_0 = \frac{\alpha n (2\alpha n + 3m + 6) + (m + n)(m - n + 6)}{3(\alpha n + m + n)}. \quad (16)$$

将新方程的势能(13)与 Vinet 势能(3)相对照,

可以看出,我们的推广并不是在前因子中引进 X 的高次项,而是将前因子和指数因子中唯一变量 X 的幂次 1 分别改写为可调参量 m 和 n ,这就避免引进新的零点,不会出现不合理的振荡现象.这一点也可以从方程(13)来进行论证.方程(13)由一个吸引项 $(-n\alpha - m)\exp(\alpha - \alpha X^n)$, 和一个排斥项 $n\alpha X^{-m}\exp(\alpha - \alpha X^n)$ 构成.由表 1 可见,应用于实际材料时参数 m 和 n 的取值都大于零,因此吸引项是 X 的单调减函数,排斥项则是 X 的单调增函数.因此总势能函数方程(13)必定只有一个极小值.由于压强方程(14)是能量函数(13)的导数的负值, $P = -\partial U/\partial V = -(1/3V_0X^2)\partial U/\partial X$, 而当 $X = 1$ 时压强等于零.根据极值定理,能量函数(13)的极小值位于 $X = 1$.当 $X < 1$ 时,方程(13)单调减小,当 $X > 1$ 时单调增加.根据关系 $P = -(1/3V_0X^2)\partial U/\partial X$, 压强方程(14)具有与能量函数(13)类似的单调性.这样就论证了势能或压强在体积由 0 变为无穷大时,只有一个极小点,而且势能的极小值在 $X = 1$ 位置.

另外,可以证明方程(13)和(14)还可以将普遍化 Lennard-Jones (GLJ) 势和相应的状态方程^[34,35] 作为特例包括于其中.令 $\alpha = k/n$, 保持 k 取某个固定的数值,让 n 趋于零,我们有

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow 0}(\alpha - \alpha X^n) &= k \cdot \lim_{n \rightarrow 0} n^{-1}(1 - X^n) \\ &= k \cdot \lim_{n \rightarrow 0} n^{-1}(1 - e^{n \ln X}) \\ &= -k \cdot \ln X. \end{aligned} \quad (17)$$

在相同条件下,方程(13)或方程(14)中的指数函数化为下面的形式:

$$\lim_{n \rightarrow 0} \exp(\alpha - \alpha X^n) = \exp(-k \cdot \ln X) = X^{-k}, \quad (18)$$

方程(13)或方程(14)化为下面的形式:

$$U = \frac{E_0}{m}(kX^{-m} - k - m)X^{-k}, \quad (19)$$

$$P = \frac{k(k+m)E_0}{3mV_0X^3}(X^{-m} - 1)X^{-k}. \quad (20)$$

方程(19)刚好是 GLJ 势,而方程(20)刚好是 GLJ 状态方程,即 GLJ 方程可以作为特例包括在新方程(14)中.

4. 应用于碱金属卤化物固体

为了检验新方程,下面我们把新方程应用于 15

种碱金属卤化物和一种碱土金属氧化物 MgO 固体.除 NaCl 的实验压缩数据取自文献[37],其余的实验压缩数据都取自于文献[38].需要指出的是, Vinet, Morse, SJX, AP3 和 Hzp 五种方程在形式上没有结合能参数,这些方程计算的结合能数据,只是由压缩实验数据推算出来的,而本文提出的 GVnt 方程形式上有结合能参数.作为比较,我们首先将新方程中的结合能参数作为待定参数,然后用压缩实验数据推算出结合能,结果列于表 1 最后一列.由表 1 可见,新方程推算的结合能数据与实验数据符合很好,总平均误差只有 3.31%,远优于其余五种方程.

但是,考虑到现在各种固体的结合能数据都可以非常方便的利用 VASP 等从头算软件计算出来,我们认为新方程能同时兼顾结合能数据与压缩数据是更有价值的一个优点.为此,我们在后面的计算中将 GVnt 方程中的结合能参数取为实验值,由此确定的 GVnt 方程对于压强的拟合平均拟合误差 $\Delta_p\%$, 以及三个参数 m, n 和 α 的优化拟合数值列于表 2 之中.我们的计算结果表明,将新方程中的结合能参数作为可调参数和直接取为实验值,参数 α, m, n 的数值差异不大.为简便起见,我们在表中没有给出结合能参数作为可调参数时定出的参数 α, m, n 的数值.

表 2 中同时给出了 Vinet 方程, Morse 方程, SJX 方程对于压强的拟合平均拟合误差 $\Delta_p\%$, 以及这 16 种材料在零压下的体积 V_0 , 文献[37,38]中实验数据对应的最小约化体积 V_{\min}/V_0 , 以及相应的最高压强 P_{\max} . 需要强调的是,本文的 GVnt 方程和 Li 等人^[17-19] 提出的 mRose 方程是目前能同时兼顾结合能数据与压缩数据的两个方程,但引言里已指出 mRose 方程存在不合理的振荡现象,因此 GVnt 方程是更为合理的一个方程.

由表 2 可见,这四种方程对 16 种物质压强的平均拟合误差分别为 0.491%, 0.392%, 0.367% 和 0.383%.除了 Vinet 方程的 0.491% 略差以外,其余三个方程的平均误差非常接近,基本上可以看作是等价的.我们在图 2—5 中给出了由本文 GVnt 方程, SJX 方程和 Vinet 方程对 MgO, LiF, CsBr, LiI, LiBr, NaBr, NaI, KF, RbF, 和 NaCl 计算的压强误差随约化体积的变化.由图可见,这三个方程在不同约化体积下的误差略有不同,如果某个方程在低约化体积下的误差略大,那么它在高约化体积下的误差就略

表2 零压体积 V_0 (cm^3/mol), 文献[37,38]中实验数据对应的最小约化体积 V_{\min}/V_0 , 及相应的最大压强 P_{\max} (GPa), 由 Vinet, Morse, SJX 和 GVnt 状态方程计算的压强平均误差. 对 GVnt 方程结合能取为实验值, 并拟合压缩数据定出的参数 α, m, n 的数值

No	固体	V_0	$\frac{V_{\min}}{V_0}$	P_{\max}	$\frac{\text{Vinet}}{\Delta_p/\%}$	$\frac{\text{Morse}}{\Delta_p/\%}$	$\frac{\text{SJX}}{\Delta_p/\%}$	GVnt			
								$\Delta_p/\%$	α	m	n
1	MgO	8.465	0.759	90	0.48	0.389	0.44	0.440	5.5856	7.4390	0.34427
2	LiF	9.789	0.640	80	0.46	0.413	0.41	0.380	7.0002	6.1033	0.11255
3	CsBr	47.93	0.505	55	0.44	0.303	0.27	0.273	2.2613	2.3472	1.12143
4	NaCl	27.00	0.641	31	0.30	0.205	0.14	0.332	5.2198	6.2998	0.19388
5	LiI	32.80	0.616	28	0.38	0.324	0.35	0.478	0.29155	3.5010	4.7195
6	LiBr	25.07	0.653	24	0.34	0.306	0.28	0.338	3.3468	5.1910	0.29246
7	NaBr	32.15	0.638	24	0.37	0.302	0.30	0.358	3.1024	3.9076	0.46697
8	NaI	40.84	0.613	24	0.22	0.203	0.23	0.306	2.2981	2.2996	0.89437
9	KF	23.43	0.610	24	1.28	1.047	1.09	0.437	8.9919	8.9893	0.03858
10	RbF	37.44	0.605	24	0.35	0.257	0.20	0.334	3.5133	5.5930	0.28130
11	LiCl	20.60	0.712	22	0.48	0.430	0.34	0.459	3.0011	4.0055	0.42401
12	KI	53.29	0.571	18	0.49	0.369	0.37	0.347	5.5016	4.5214	0.22320
13	RbI	59.82	0.572	18	0.39	0.290	0.33	0.360	3.4543	4.6239	0.38850
14	RbBr	49.36	0.575	16	0.68	0.555	0.32	0.375	3.5659	6.3799	0.20816
15	NaF	15.10	0.816	14	0.60	0.480	0.49	0.563	3.7004	3.8030	0.34885
16	RbCl	43.81	0.602	12	0.49	0.404	0.31	0.294	7.0000	8.3999	0.05773

小. 总体说来基本能够相互抵消, 即总体平均误差没有显著差异, 这与表1给出的误差数据是一致的.

由表2还可以看出, 将 m 和 n 作为可调参数, 通过优化拟合实验数据得出的数值与 Vinet 方程的数值 $m = -1, n = 1$ 相差较大. 这表明虽然 Vinet 方程在拟合压缩数据时具有较好的精确度, 但是它并不能很好地预测固体的结合能数据, 或者说 Vinet 方程不能同时兼顾压缩数据和结合能数据的精确度. 表1中的其余几个方程都具有类似的不足之处. 如果将表1和表2结合起来看, 我们可以发现, 只有一种物质 LiI 固体由 Vinet 方程, Morse 方程和 SJX 方程计算的结合能是偏大, 其余 15 种物质计算的结合能都是偏小. 结合能偏小的 15 种物质中, 有 14 种物质的参数 n 都是小于 1, 这表明这些物质的结合具有长程相互作用的特征. 但是结合能偏大的 LiI 固体, 其新方程参数 $n \approx 4.72$ 远远大于 1, 这表明 LiI 固体中的结合具有超短程相互作用的特点; CsBr 固体的参数 $n \approx 1.40$, 也表明 CsBr 固体的结合也具有短程相互作用的特点, 但相互作用随距离的衰减没有 LiI 固体快. LiI 是卤化物固体中比较特殊的一种, 其各种性质值得做进一步的研究.

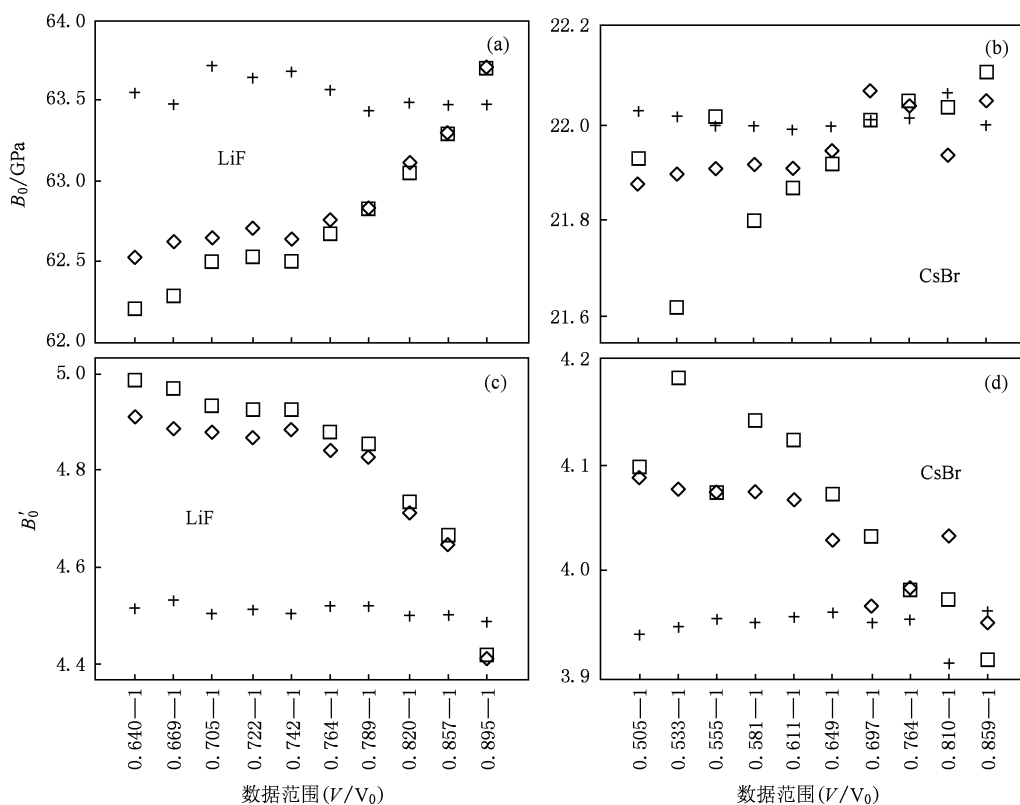
我们在表3种比较了六种典型方程定出的 B_0 和 B'_0 的数值, 由表可见这六个方程定出的 B_0 数值

差异不明显; Vinet 方程, Morse 方程和 SJX 方程 B'_0 差异也不明显, 但 GVnt 方程 B'_0 数值比 Vinet 方程小 10% 左右. 这表明考虑结合能的实验值对 B'_0 数值有显著影响, 而且倾向于使 B'_0 减小. 至于 AP3 方程和 Hzp 方程, 其 B'_0 的数值与 Vinet 方程, Morse 方程和 SJX 方程的 B'_0 比较起来, 没有一定的规律性, 对某些物质偏大, 对某些物质又偏小. 结合表2中 AP3 方程和 Hzp 方程计算的结合能特别差这一事实, 以及文献[16]中表明的 AP3 方程在极高压和膨胀区也存在不合理震荡, 我们认为, 这两个方程不具有良好通用状态方程的基本性质.

很显然, 如果某个状态方程的参数与被拟合的点的数目多少、拟合压强范围的变化非常敏感, 那么这种方程的普适意义将大大削弱. 为此, 我们在图1中比较了由 GVnt, Vinet 和 Morse 方程对固体 LiF 和 CsBr 定出的物理量 B_0 和 B'_0 与所采用的实验数据范围的变化关系. 由图可见, 由 Vinet 和 Morse 方程定出的 B_0 和 B'_0 的数值随数据范围的变化很明显, B_0 随压强增加而减小, B'_0 随压强增加而增加. 由 GVnt 方程定出的 B_0 和 B'_0 的数值随数据范围的变化不明显, 基本保持为一常数. 这表明 GVnt 方程的普适性优于 Vinet 和 Morse 方程.

表 3 由 GVnt, Vinet, Morse, SJX, AP3, 和 Hzp 六种状态方程计算的 B_0 (GPa) 和 B'_0 的比较

No	固体	GVnt		Vinet		Morse		SJX		AP3		Hzp	
		B_0	B'_0	B_0	B'_0	B_0	B'_0	B_0	B'_0	B_0	B'_0	B_0	B'_0
1	MgO	148.32	5.497	147.46	5.898	147.49	5.8863	146.97	5.984	147.61	6.359	147.31	5.935
2	LiF	63.541	4.488	62.197	4.988	62.498	4.9101	62.817	4.881	63.182	4.769	62.487	4.877
3	CsBr	22.030	3.941	21.754	4.133	21.89	4.0814	21.973	4.033	21.948	4.191	22.660	3.474
4	NaCl	23.897	4.656	23.438	5.154	23.528	5.0863	23.659	5.031	23.686	4.995	23.579	5.029
5	LiI	33.280	2.220	32.991	2.419	33.017	2.419	33.071	2.407	32.920	2.667	33.780	1.776
6	LiBr	22.273	4.221	21.861	4.653	21.954	4.5944	22.127	4.434	22.006	4.710	22.188	4.344
7	NaBr	21.191	3.954	20.813	4.397	20.801	4.3812	20.849	4.353	20.881	4.526	21.081	4.090
8	NaI	20.057	3.454	19.819	3.922	19.882	3.8773	19.879	3.865	19.863	4.052	20.270	3.461
9	KF	12.255	5.210	11.602	6.153	11.661	5.9797	11.718	5.953	12.657	4.344	11.754	6.000
10	RbF	15.287	4.368	14.823	4.941	14.905	4.8695	15.010	4.742	14.999	4.880	15.095	4.634
11	LiCl	32.592	3.916	32.673	4.131	32.67	4.1239	32.840	3.983	33.126	3.937	32.896	3.933
12	KI	9.5971	4.152	9.2468	4.732	9.2874	4.6779	9.5763	4.255	9.4079	4.647	9.6157	4.195
13	RbI	9.6097	4.185	9.3451	4.739	9.3695	4.6714	9.5775	4.337	9.4781	4.459	9.6084	4.239
14	RbBr	7.8254	4.520	7.5420	5.180	7.5848	5.0767	7.7081	4.827	7.7233	4.960	7.7378	4.745
15	NaF	46.405	3.882	46.363	4.108	46.463	3.9869	46.484	3.967	46.456	3.507	46.541	3.959
16	RbCl	6.0580	5.043	5.6335	6.024	5.6901	5.8801	5.7605	5.706	5.9240	5.472	5.7438	5.753

图 1 由 GVnt 方程 (+), Vinet 方程(□)和 Morse 方程(◇)定出的物理量 B_0 和 B'_0 与所采用的实验数据范围的变化关系 (a)和(b)对固体 LiF; (c)和(d)对固体 CsBr

由于三种典型方程 Vinet, SJX 和新 GVnt 方程计算的压缩数据与实验数据符合都很好,在图上几乎重合在一起,所以在图 2 和 3 中我们只比较了压强误差随约化体积变化的曲线.我们在表 4 中给出了新方程对 MgO, LiF, CsBr 和 NaCl 四种物质计算的压强与实验数据的比较.由表 4 和图 2,3 可见,计算结果与实验值符合很好,这与表 1 的总平均误差数据是一致的.最后,由于新方程的结合能与实验值是一致的,我们以新方程为比较标准,在图 4 和 5 中画出了 MgO, LiF, CsBr 和 LiI 四种物质,由 Vinet 方程, SJX 方程和新 GVnt 方程计算的势能随约化体积变化的曲线.由于表 2 给出 Vinet 方程和 SJX 方

程对 CsBr 方程计算的结合能与实验值差异最小,因此图 5 中这两个方程对 CsBr 的势能与约化体积曲线与新 GVnt 方程也比较一致.对于 LiI,表 2 给出 Vinet 方程和 SJX 方程计算的结合能远大于实验值,因此图 5 中这两个方程的势能曲线远低于新方程.即势能曲线低的方程,其计算的结合能高,而势能曲线低的方程,其计算的结合能低.对 MgO 和 LiF,由 Vinet 方程和 SJX 给出的势能曲线与新方程相比较,在排斥区域新方程的势能曲线位置较高,而在吸引区域,新方程的势能曲线位置较低.我们认为吸引区域势能曲线位置的高低对结合能数值的大小影响最明显.

表 4 由 GVnt 方程对 MgO, LiF, CsBr, 和 NaCl 计算的压缩数据 P_{exp} (GPa) 与实验数据 P_{cal} 的比较

MgO			LiF			CsBr			NaCl					
V/V_0	P_{exp}	P_{cal}	V/V_0	P_{exp}	P_{cal}	V/V_0	P_{exp}	P_{cal}	V/V_0	P_{exp}	P_{cal}	V/V_0	P_{exp}	P_{cal}
0.990	1.5	1.53	0.978	1.5	1.48	0.941	1.5	1.512	0.9940	0.144	0.145	0.7686	11.861	11.824
0.987	2.0	2.01	0.971	2.0	1.99	0.925	2.0	2.004	0.9880	0.294	0.296	0.7636	12.352	12.312
0.984	2.5	2.50	0.964	2.5	2.53	0.910	2.5	2.503	0.9821	0.447	0.450	0.7586	12.855	12.817
0.981	3.0	3.00	0.958	3.0	3.00	0.896	3.0	3.003	0.9762	0.606	0.609	0.7536	13.373	13.338
0.978	3.5	3.51	0.952	3.5	3.49	0.883	3.5	3.500	0.9703	0.770	0.773	0.7486	13.906	13.877
0.975	4.0	4.03	0.946	4.0	4.00	0.871	4.0	3.989	0.9644	0.938	0.943	0.7437	14.453	14.422
0.973	4.5	4.38	0.940	4.5	4.52	0.859	4.5	4.509	0.9586	1.112	1.116	0.7388	15.015	14.986
0.970	5.0	4.92	0.934	5.0	5.06	0.848	5.0	5.014	0.9528	1.291	1.295	0.7339	15.593	15.568
0.964	6.0	6.03	0.924	6.0	6.01	0.828	6.0	6.010	0.9470	1.476	1.479	0.7290	16.187	16.170
0.959	7.0	6.98	0.914	7.0	7.01	0.810	7.0	6.999	0.9412	1.667	1.670	0.7242	16.797	16.779
0.954	8.0	7.97	0.904	8.0	8.06	0.794	8.0	7.960	0.9354	1.863	1.868	0.7193	17.425	17.422
0.949	9.0	9.00	0.895	9.0	9.07	0.778	9.0	9.006	0.9297	2.065	2.069	0.7145	18.069	18.073
0.944	10	10.05	0.887	10	10.01	0.764	10	9.999	0.9240	2.274	2.277	0.7097	18.731	18.745
0.935	12	12.05	0.871	12	12.02	0.739	12	11.970	0.9183	2.488	2.491	0.7050	19.412	19.425
0.927	14	13.93	0.857	14	13.95	0.717	14	13.946	0.9127	2.710	2.709	0.7002	20.111	20.143
0.919	16	15.91	0.843	16	16.04	0.697	16	15.966	0.9070	2.937	2.939	0.6955	20.829	20.870
0.911	18	18.00	0.831	18	17.97	0.680	18	17.876	0.9014	3.172	3.172	0.6908	21.567	21.620
0.904	20	19.93	0.820	20	19.87	0.663	20	19.983	0.8958	3.413	3.413	0.6861	22.326	22.396
0.897	22	21.94	0.809	22	21.90	0.649	22	21.886	0.8903	3.662	3.657	0.6815	23.105	23.181
0.890	24	24.06	0.799	24	23.87	0.635	24	23.955	0.8847	3.918	3.915	0.6768	23.905	24.010
0.884	26	25.96	0.789	26	25.97	0.623	26	25.874	0.8792	4.182	4.176	0.6722	24.727	24.848
0.878	28	27.93	0.780	28	27.97	0.611	28	27.942	0.8737	4.453	4.446	0.6676	25.572	25.714
0.872	30	29.99	0.772	30	29.84	0.600	30	29.978	0.8683	4.732	4.720	0.6631	26.439	26.590
0.867	32	31.77	0.764	32	31.81	0.590	32	31.957	0.8628	5.020	5.008	0.6585	27.331	27.516
0.861	34	33.99	0.756	34	33.88	0.581	34	33.850	0.8574	5.316	5.301	0.6540	28.246	28.451
0.856	36	35.91	0.749	36	35.79	0.572	36	35.857	0.8520	5.620	5.603	0.6495	29.187	29.418
0.851	38	37.90	0.742	38	37.78	0.563	38	37.986	0.8466	5.933	5.916	0.6450	30.153	30.418
0.846	40	39.96	0.735	40	39.86	0.555	40	39.989	0.8412	6.255	6.239	0.6405	31.145	31.452
0.841	42	42.09	0.729	42	41.72	0.547	42	42.102	0.8359	6.587	6.566			
0.837	44	43.85	0.722	44	43.99	0.540	44	44.047	0.8306	6.928	6.904			
0.832	46	46.12	0.716	46	46.02	0.533	46	46.089	0.8253	7.279	7.254			
0.828	48	48.00	0.711	48	47.78	0.526	48	48.232	0.8200	7.640	7.615			
0.824	50	49.93	0.705	50	49.96	0.520	50	50.154	0.8148	8.011	7.982			
0.814	55	54.99	0.692	55	55.01	0.505	55	55.334	0.8096	8.393	8.360			
0.805	60	59.87	0.680	60	60.08		60		0.8044	8.785	8.751			
0.796	65	65.08	0.669	65	65.11		65		0.7992	9.189	9.155			
0.788	70	69.99	0.659	70	70.04		70		0.7940	9.604	9.572			
0.780	75	75.21	0.649	75	75.32		75		0.7889	10.03	9.996			
0.772	80	80.73	0.640	80	80.42		80		0.7838	10.47	10.43			
0.765	85	85.84		85			85		0.7787	10.921	10.884			
0.759	90	90.43		90			90		0.7736	11.384	11.351			

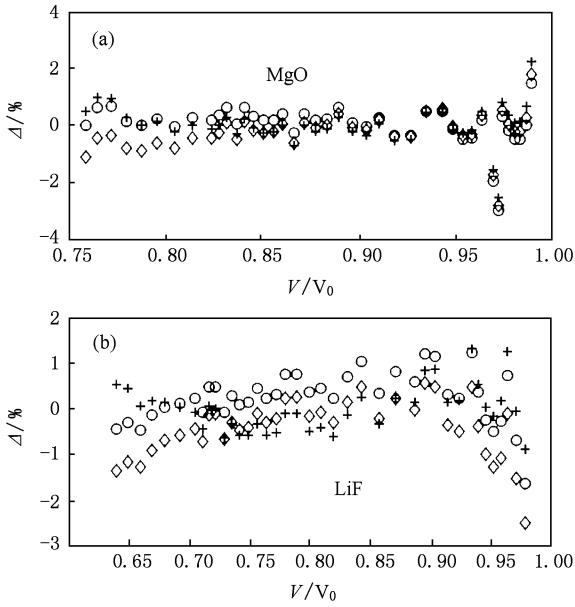


图2 由GVnt方程(+),SJX方程(O)和Morse方程(◇)计算的压强相对误差 $\Delta\%$ 比较 (a)对固体MgO;(b)对固体LiF

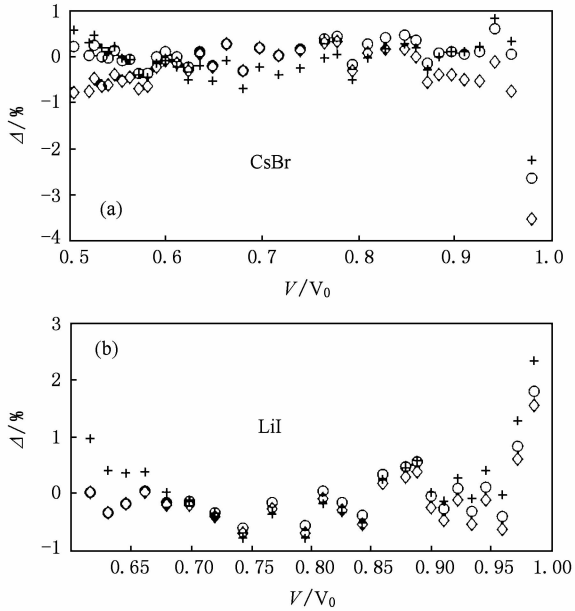


图3 由GVnt方程(+),SJX方程(O)和Morse方程(◇)计算的压强相对误差 $\Delta\%$ 比较 (a)对固体CsBr;(b)对固体LiI

5. 结 论

虽然现有通用状态方程多数都能较好拟合固体的实验压缩数据,但对于碱金属卤化物计算的结合能误差都特别大.为此提出一种通用状态方程,

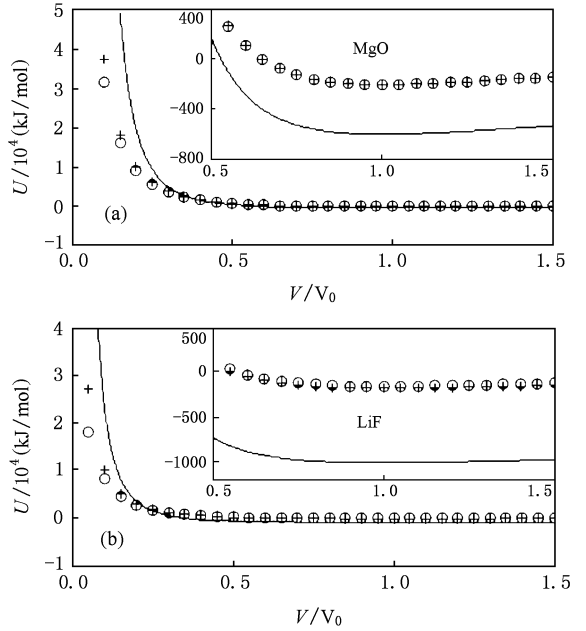


图4 由Vinet(O),SJX(+)和GVnt(-)方程计算的能量随约化体积的变化曲线 (a)对固体MgO;(b)对固体LiF

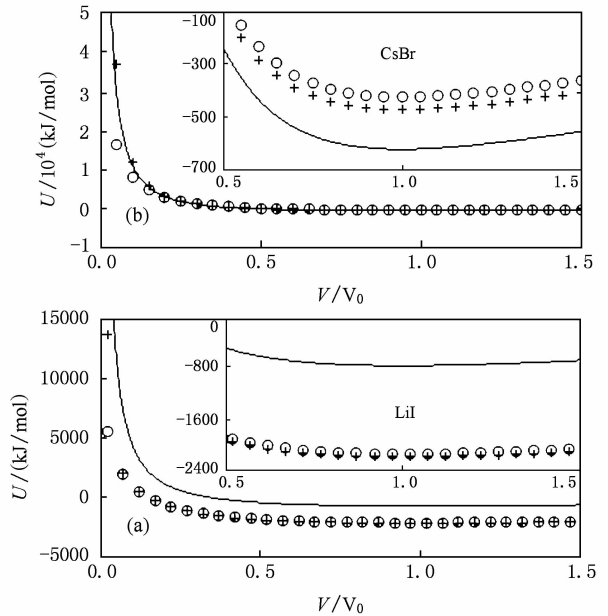


图5 由Vinet(O),SJX(+)和GVnt(-)方程计算的能量随约化体积的变化曲线 (a)对固体CsBr;(b)对固体LiI

可以将Vinet方程和普遍化LJ方程作为特例包括于其中,并能精确考虑固体结合能的实验数据.将新方程与文献中典型的方程应用于15种碱金属卤化物和一种碱土金属氧化物,结果表明新方程在给出正确结合能数据的同时,能够很好的拟合实验压缩数据.并且在高压和膨胀区域都具有正确的行为,

不会出现物理上不正确的振荡现象. 由新方程定出的参数随数据范围变化不明显, 其通用性优于文献中常用的 Vinet 方程和 Morse 方程. 另外还表明 LiI 固体中的结合具有超短程相互作用的特点; CsBr 固体的结合也具有短程相互作用的特点, 但相互作用

随距离的衰减没有 LiI 固体快. LiI 是卤化物固体中比较特殊的一种, 其各种性质值得做进一步的研究. 本论文提出一种能考虑固体结合能的新方程, 对于进一步的研究具有一定的参考价值. 新方程对其他固体的应用正在进行, 待完成后将另文报告.

- [1] Rose J H, Smith J R, Guinea F 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963
- [2] Vinet P, Smith J R, Ferrante J, Rose J H 1987 *Phys. Rev. B* **35** 1945
- [3] Stacey F D, Brennan B J, Irvine R D 1981 *Geophys. Survays* **4** 189
- [4] Kuchhal P, Kumar R, Dass N 1997 *Phys. Rev. B* **55** 8042
- [5] Parsafar G, Mason E A 1994 *Phys. Rev. B* **49** 3049
- [6] Baonza V G, Caceres M, Nunez J 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 4955
- [7] Baonza V G, Caceres M, Nunez J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 28
- [8] Baonza V G, Taravillo M, Caceres M, Nunez J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 5252
- [9] Taravillo M, Baonza V G, Caceres M, Nunez J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 7034
- [10] Alchagirov A B, Perdew J P, Boettger J C 2001 *Phys. Rev. B* **63** 224115
- [11] Holzapfel W B 1996 *Reps. Prog. Phys.* **59** 29
- [12] Holzapfel W B 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 10525
- [13] Holzapfel W B 2003 *Phys. Rev. B* **67** 026102
- [14] Sun J X, Wu Q, Cai L C, Jing F Q 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **66** 773
- [15] Sun J X 2005 *J. Phys. : Condens. Matter* **17** L103
- [16] Sun J X, Wu Q, Cai L C, Jing F Q 2006 *Physica B* **371** 257
- [17] Li J H, Dai X D, Liang S H, Tai K P, Kong Y, Liu B X 2008 *Phys. Reports* **455** 1
- [18] Li J H, Liang S H, Guo H B, Liu B X 2007 *J. Alloys and compounds* **431** 23
- [19] Li J H, Liang S H, Guo H B, Liu B X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 194111
- [20] Xu J A 1976 *Acta Phys. Sin.* **25** 324 (in Chinese) [徐继安 1976 物理学报 **25** 324]
- [21] Sun J X, Cai L C, Wu Q, Jing F Q 2000 *Chin. Phys.* **9** 927
- [22] Sun J X, Wu Q, Cai L C, Jing F Q 2003 *Chin. Phys.* **12** 632
- [23] Liu Z J, Cheng X L, Zhang H, Cai L C 2004 *Chin. Phys.* **13** 384
- [24] Zhang Q L, Zhang P, Song H F, Liu H F 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1341
- [25] Jiang L H, Liu F S, Tian C L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4412 (in Chinese) [姜礼华、刘福生、田春玲 2008 物理学报 **57** 4412]
- [26] Zhang C, Sun J X, Tian R G, Zhou SY 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5969 (in Chinese) [张超、孙久勋、田荣刚、邹世勇 2007 物理学报 **56** 5969]
- [27] Wang L G, Sun J X, Yang W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1
- [28] Baskes M I 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2727
- [29] Cai J, Ye Y Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 8398
- [30] Chantasirawan S, Milstein F 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5996
- [31] Baskes M I 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15532
- [32] Xiang S K, Cai L C, Jing F Q 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174102
- [33] Xiang S K, Cai L C, Yan B, Jing F Q 2005 *Phys. Rev. B* **72** 184102
- [34] Schlosser H, J Ferrante, Smith J R 1991 *Phys. Rev. B* **44** 9696
- [35] Schlosser H, Ferrante J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1073
- [36] Roy S B, Roy P B 2005 *J. Phys. : Condens. Matter* **17** 6193
- [37] Roy S B, Roy P B 1999 *J. Phys. : Condens. Matter* **11** 10375
- [38] Kennedy G C, Keeler R N 1972 *American Institute of Physics Handbook*, 3rd edn. (New York; McGraw-Hill) p438

Universal equation of state for alkali halide solids^{*}

Hu Jing¹⁾³⁾ Sun Jiu-Xun^{1)2)†} Chen Xi-Meing³⁾ Cai Ling-Cang¹⁾

1) (*Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

2) (*Department of Applied Physics, School of Physical Electronics, University of Electronic Science & Technology, Chengdu 610054, China*)

3) (*Department of Modern Physics, School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

(Received 14 February 2009; revised manuscript received 17 September 2009)

Abstract

A universal equation of state for solids is proposed. The equation exactly accounts for the cohesive energy; no physically incorrect oscillations exists, and its action is correct in both high pressure and expanded regions. The new equation and several typical equations in literature are applied to 15 alkali halide solids, and one alkaline earth oxide. The results show that the new equation can well fit experimental data, and can give correct cohesive energy. The parameters determined from the Vinet and Morse equations are sensitive to the data range, whereas the new equation is not. This implies that the applicability of new equation is better than the Vinet and Morse equations.

Keywords: solid, universal equation of state, cohesive energy, alkali halide

PACC: 6410, 6430, 6570, 0570

^{*} Project supported by the Joint Foundation of National Natural Science Foundation of China and China Academy of Engineering Physics (Grant No. 10876008).

[†] Corresponding author. E-mail: sjxjx@yahoo.com.cn