

铋的固相及液相多相状态方程研究*

李英华¹⁾ 常敬臻²⁾ 李雪梅¹⁾ 俞宇颖¹⁾ 戴程达¹⁾ 张林^{1)†}

1) (中国工程物理研究院流体物理研究所, 冲击波物理与爆轰物理国家重点实验室, 绵阳 621900)

2) (中国工程物理研究院总体工程研究所, 绵阳 621900)

(2011年11月10日收到; 2012年4月13日收到修改稿)

铋在高温高压下存在一系列复杂相结构, 相变伴随着密度、内能等物理性质的改变. 采用半经验三项式 Helmholtz 自由能表达式, 构建了铋的五个固相及液相的多相状态方程, 其中离子热振动自由能计算基于经典平均场理论给出的平均场势函数模型开展. 研究表明, 状态方程计算给出的铋的相图、等温压缩线、液相的温度-密度曲线以及冲击 Hugoniot 线等均与实验测量符合较好, 故可认为本文构建的铋的多相状态方程具有良好的参数合理性以及模型适用性.

关键词: 铋, 多相状态方程, 相图, 高温高压

PACS: 62.50.+p, 64.10.+h

1 引言

相变材料在受到强冲击波压缩后会出现比容、熵等热力学性质的间断. 为了清晰描述材料经历的动力学响应过程, 提高流体动力学模拟精度, 需要开展材料精密多相状态方程研究. 构建三项式 Helmholtz 自由能 $F(V, T)$ 表达式, 是研究状态方程广泛采用的一种方法, 它的优点在于只需通过热力学基本关系即可确定全部热力学状态量. 对于三项式自由能模型, 一个重要研究内容即是如何反映晶格热振动对自由能的贡献. 一般情况下, 固体可通过准谐振子近似的德拜模型描述晶格热振动自由能, 如 Greff^[1] 构建铈的 α - ω - β 三相状态方程. 如果考虑熔化甚至汽化, 往往需要多种模型来描述材料经历的复杂状态, 如 Pecker 等^[2] 对钛的固、液、汽多个状态分别采用了不同函数描述, 模型参数更多达 70 多个, 计算过程十分繁琐. 相比之下, 平均场近似处理对固体和液体都是一种有效的状态方程建模方法^[3]. 近期, 我们开展了基于平均

场方法的物态方程计算研究, 提出的平均场势函数对固体和液体的晶格热振动自由能都具有很好的描述效果, 依此模型给出的锡的多相状态方程结果也十分令人满意^[4].

铋的相图十分复杂, 常态下为 $hR2$ 结构 (I 相)^[5-7], 2.55 GPa^[8] 压力下转变到 $mC4$ 结构 (II 相). II 相稳定区域很窄, 在 2.69 GPa^[8] 压力下即进入到 III 相, 7.7 GPa^[9] 压力下转变到 V 相 (bcc 结构). 大约在 200 K 温度下, I 相与 II 相的相界消失, 铋从 I 相直接转变到 III 相^[10]. V 相结构十分稳定, 直到 220 GPa^[11] 的高压下仍能保持 bcc 结构. 除此之外, 对其他部分相结构的认识目前仍存在很多争议, 比如有文献认为 III 相内还存在另外两处相变区域^[8,12], 而最近的部分研究又不支持这一结论^[13,14]. 又如虽然有文献报道了 II' 相、IV 相的存在, 不过确定的相结构尚未被证实. 此外, 铋还具有一些特殊物理性质, 比如固 I 相的反常熔化特性, 实验测定的其常压体积塌陷率约达 3.9%^[15]. 由于结构复杂、物理性质特殊, 金属铋是冲击波物理研究领域的重要模拟材料, 关于其冲击 Hugo-

* 中国工程物理研究院科学与技术发展基金 (批准号: 2011B0101002, 2010B0101002) 和冲击波与爆轰波物理重点实验室基金 (批准号: 9140C6701021102) 资助的课题.

† E-mail: Zhanglinbox@263.net

niot、多波结构、高压声速等内容已有不少研究报道 [16–18]。不过, 由于目前对材料多相状态方程的研究比较缺乏, 而仅有的一些计算结果也与部分实验数据存在明显偏离 [19,20], 使得进一步开展铋的冲击响应特性研究受到了限制。

基于上述原因, 本文在已有 [4] 的工作基础上, 对铋的多相状态方程进行了构建。选择了文献报道相对较多的五个固态相与一个液态相进行计算, 实验数据包括常态下的等温压缩线、 P - T 相界、冲击 Hugoniot 以及液相的温度密度测量结果等。

2 自由能 $F(V, T)$ 模型

任意比容 V 和温度 T 下, 材料的自由能一般可以写为下面的三项式形式

$$F(V, T) = F_C(V) + F_{\text{ion}}(V, T) + F_{\text{el}}(V, T), \quad (1)$$

式中, F_C , F_{ion} , F_e 分别代表冷能、晶格热振动自由能以及电子热激发自由能。

冷能的计算采用 Rose 的经典模型 [21], 它对大多数材料都是非常适用的, 即

$$F_C = F_{C0} + \frac{4V_0 B_0}{(B'_0 - 1)^2} [1 - (1 + \eta)e^{-\eta}],$$

$$\eta = \frac{3}{2} (B'_0 - 1) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} - 1 \right], \quad (2)$$

式中 F_{C0} 是材料在 V_0 处的自由能, B_0 和 B'_0 为绝对零度下的体模量以及对压强的一阶偏导数, V_0 是绝对零度下的比容。

基于平均场理论, 晶格热振动自由能 F_{ion} 可表述为如下形式 [3,4]:

$$F_{\text{ion}} = -Nk_B T \left(\frac{3}{2} \ln \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} + \ln v_f \right),$$

$$v_f = 4\pi \int r^2 \exp \left[-\frac{g(r, V)}{k_B T} \right] dr, \quad (3)$$

式中 N 是单位质量的原子数, k_B 是玻尔兹曼常数, m 是原子质量, \hbar 是普朗克常数. (3) 式中的 $g(r, V)$ 是平均场势函数, 基于我们提出的模型 [4], 该势函数可写为两项乘积形式, 其中一项为比容相关项 $g_0(V)$, 另一项是形函数 $h(r, V)$, 即

$$g(r, V) = g_0(V)h(r, V), \quad (4)$$

式中 r 表示中心原子偏离中心的距离. 一般意义上, 形函数 $h(r, V)$ 应该满足以下四个条件:

$$h(0, V) = 0, \quad h(R, V) = \infty,$$

$$h'(0, V) = 0, \quad h''(0, V) > 0, \quad (5)$$

其中 h' , h'' 分别代表 h 对 r 的一阶、二阶偏导. 从经验以及数学方面考虑, 文献 [4] 提出了如下的表达式:

$$h(r, V) = \left(1 + \frac{r}{R} \right)^{-n} + \left(1 - \frac{r}{R} \right)^{-n} - 2, \quad (6)$$

式中 R 是原子云球的内半径, 其大小仅与比容有关, 表示为

$$R = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

(6) 式中 n 是一个模型参数, 虽然缺乏明确的物理取值依据, 不过它对状态方程的计算不敏感, 其影响只会在很高的温度下才会体现出来 [4]. 本文计算中对铋的各相均取值为 0.5, 计算结果与实验数据都符合较好, 表明这一取值对 Bi 的各相是合适的. 对方程 (4) 做 r 的二阶泰勒展开, 可以得到下面的关系式:

$$g(r, V) = \frac{1}{2} g_0(V) h''(0, V) r^2 + o(r^3), \quad (8)$$

(8) 式中, $o(r^3)$ 是三阶泰勒余项, 而等式右边第一项与谐振子频率 $\nu(V)$ 相关, 即

$$\nu(V) = \left[\frac{g_0(V) h''(0, V)}{m} \right]^{1/2}. \quad (9)$$

根据格林艾森假定

$$\gamma_{\text{ion}}(V) = -\frac{d \ln \nu(V)}{d \ln V}, \quad (10)$$

γ_{ion} 采用 Dugdale 和 MacDonald [22] 表达式, 有

$$\gamma_{\text{ion}}(V) = \left(\frac{\alpha}{2} - \frac{2}{3} \right) - \frac{V}{2} \frac{d^2 [P_C(V) V^\alpha] / dV^2}{d [P_C(V) V^\alpha] / dV}, \quad (11)$$

Dugdale 的方程式中 α 是模型参数, 可以取值 4/3 [22]. 另外, $P_C(V)$ 代表冷压曲线, 我们对冷能求偏导确定. 联立方程 (9), (10), (11) 则可以得到

$$g_0(V) = \frac{m\nu_0^2 R^2}{h''(0, V)} \frac{f'(V)}{f'(V_0)} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{4/3-\alpha},$$

$$f(V) = P_C(V) V^\alpha, \quad (12)$$

式中, ν_0 表示中心离子在零压下的振动频率, 该频率可以根据零点振动能 $\varepsilon_0 = 3N \cdot \frac{1}{2} \cdot 2\pi\hbar\nu_0$ 计算. 最后, 综合方程 (4)–(12), 可得到势函数

$$g(r, V) = \frac{m\nu_0^2 R^2}{h''(0, V)} \frac{f'(V)}{f'(V_0)} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{4/3-\alpha}$$

$$\times \left[\left(1 + \frac{r}{R}\right)^{-n} + \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{-n} - 2 \right]. \quad (13)$$

文献 [4] 的研究显示, (13) 式对固体和液体都具有很好的适用性, 用于液态离子时非常接近于硬球模型, 相反地用来描述固态时, 则退化为考虑了非谐效应的修正爱因斯坦模型.

根据自由电子气模型 [23], 电子的自由能 F_{el} 可写为

$$F_{el} = -\Gamma(N_e, V_r) \left(\frac{V}{V_r}\right)^{2/3} T^2, \quad (14)$$

式中, V_r 是参考状态的比容, N_e 为自由电子数. $\Gamma(N_e, V_r)$ 是材料常数, 如果认为相变前后材料的自由电子数保持不变, 而且各相都选择同样的参考状态, 那么当铋的 V_r 取值为 $0.1019 \text{ cm}^3/\text{g}$ 时 (常态比容), 根据材料的低温热容数据 [23] 可以计算出各相的 Γ 值为 $0.01914 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

至此, 铋的自由能模型全部构建完成, 其他热力学量可以通过对自由能求偏导全部确定, 如压力 P , 熵 S :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (15)$$

3 自由能参数确定

基于前面的自由能描述, 本文建立了铋的多相状态方程, 其中五个固相以及一个液相均采用统一的状态方程形式. 对于自由能参数, 确定原则是先根据理论或实验选择初值, 最终通过拟合迭代获得符合实验结果的终值. 接下来, 我们将以固 I 相与液相的计算为例, 具体讨论表 1 中的自由能参数确定过程, 表 2 归纳了文献报道的一些相关实验数据.

表 1 铋的五个固相及液相自由能参数

参数	固 I	固 II	固 III	固 IV	固 V	液相
$F_{C0}/10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$	0	2.24	6.05	7.71	11.73	4.87
$V_0/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.1011	0.0946	0.0900	0.0890	0.0873	0.0950
B_0/GPa	38.2	44.5	53.0	55.0	55.6	35.5
B'_0	4.12	4.7	4.6	4.8	5.2	6.05
$\nu_0/10^{13} \text{ s}^{-1}$	1.65	1.32	1.2	1.5	1.37	0.8

由于缺乏绝对零度下铋的 V_0, B_0 实验或理论值, 计算固 I 相冷能时, 我们根据常态铋的 $P(V)$ 压缩特性实验报道 [24], 参考其常态比容、体模量数据选择了 V_0, B_0 的初值. 与 V_0, B_0 相比, B'_0 的

参数调节范围相对较宽, 取值没有特别限制, 只要能够保证计算结果与实验测量相符即可. 对于自由能参数 F_{C0} , 它的真值其实是不重要的, 重要的是不同相之间的相对值. 为此, 我们在初始计算中, 各相 F_{C0} 均可以取值为 0, 其他相的值最终根据实验数据相应做出调整即可. 有了初始参数, 接下来分别完成固 I 相、液相自由能计算, 通过将计算结果与两个相的热力学测量数据比较 (如固 I 相等温压缩线、热膨胀系数以及液相温度-密度曲线等), 可以初步给出状态方程参数拟合值. 进一步根据固 I-液相相界点实验值完成对液相 F_{C0} 的修正, 最终获得满足全部实验结果的两相状态方程参数. 具体过程为: 固 I 相是其绝对零度下的稳定相, 令固 I 相的 $F_{C0} = 0$, 液相的值做调整. 实验测定常压下固 I 相与液相相边界的温度 $T = 544.5 \text{ K}$ [25], 物态方程计算要求两相在此点的理论 Gibbs 自由能相等, 根据这一点, 我们可以定出液相的 F_{C0} . 与固 I 相、液相类似, 其他相也依次开展了自由能计算.

表 2 常态铋的等温压缩拟合参数

相	P/GPa	K_0/GPa	K'_0	$V_0/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	参考文献
Bi I	0—2.6	38.2	1.65	0.1019	[24]
Bi III	2.7—7.7	53.0	4.00	0.0908	[24]
Bi V	10—222	56.0	4.50	0.0887	[24]
		54.7	4.90	0.0867	[10]

4 多相状态方程计算结果与讨论

为了验证多相状态方程的有效性, 本文对铋的相图进行了计算, 图 1 是计算的 $P-T$ 相界与实验结果比较 (实线代表计算的相界, 点画线代表计算的 Hugoniot 线). 可以看出, 本文计算的固固、固液相界与静高压测量的低压区 (约 10 GPa 以内) 实验数据 [26,27] 符合程度比较好. 实验发现铋 I 相存在反常熔化 ($dT/dP < 0$), 本文计算显示常压下发生熔化时的体积塌陷约为 3.4% , 与实验测定值 3.9% [15] 非常接近. 根据实验确定的 I-II-液相三相点 ($1.67 \text{ GPa}, 464 \text{ K}$) 完成 II 相的自由能修正后给出的 I-II 相相界, 与 Klement 等 [26] 的实验报道非常符合. 另外, 我们计算的常温相转变压力为 2.51 GPa , 与文献 [7] 报道的 2.55 GPa 压力点相当一致. 虽然文献 [7] 指出, 铋的 II 相与液相之间还存在有 II' 相, 其稳定区域在熔化线下 (1.7 GPa ,

463 K 附近), 但由于目前还没有对其结构的详细报道, 因此在不考虑铋 II' 相的情况下, 我们计算了 II-液相相界, 其斜率为 (10.8 ± 0.3) GPa/K. 由于 Klement 等 [26] 的相界点与实验 [27,28] 有较大偏差, 本文对铋的 III 相自由能修正与 II-III 相界的计算采用了文献 [27] 给定的相界点 (2.20, 458 K). 关于 III、IV 及 V 相的相界计算需要说明的是, 由于铋的 III-IV 相相变温度在升、降温过程中不一致, 其差异有随压力增高而增大的趋势, III-IV-V 三相点 (5.26 GPa, 447 K) 是 Klement 等 [26] 根据实验外推得到的近似值. 另外 IV 相的晶格结构目前为止仍然存在许多争议 [29,30], 部分研究认为 III 相与 V 相间还存在多个相区. 由于缺乏实验支持, 本文在计算中没有考虑这些更复杂的情况. 考虑到 III-IV 相、IV-V 相及 III-V 相的相界计算缺乏可靠实验数据比对, 因此计算结果仅作为参考, 在相图中均以虚线表示. 不过对于 IV 相和 V 相, 本文均以 IV-V-液相三相点 (3.82 GPa, 569 K) 实验值以及校正后的液相自由能为依据开展的自由能计算, 因此能够保证参数的合理性, 计算结果也与实验数据符合较好. 文中涉及的全部三相点实验数据列于表 3.

表 3 铋的三相点数据

三相点	P/GPa	T/K	参考文献
I - II - 液相	1.67	464	[26]
II - III - IV	2.40	453	[26]
II - III - 液相	2.20	458	[27]
II - IV - 液相	2.36	464	[26]
III - IV - V	5.26	447	[26]
IV - V - 液相	3.80	569	[26]

在更高压力范围 (220 GPa) 内, 目前还缺乏更多铋的 V-液相相界测量报道, 因而无法直观评价高压区熔化线的计算精度. 不过从图 1 上看, 计算的铋 V 相 Hugoniot 线与熔化线交点压力为 31 GPa, 温度为 2643 K, 这与文献 [31] 建议的冲击熔化起始压力约 33 GPa 比较一致, 可以认为是对我们计算结果的一个佐证. 此外, 计算显示完全熔化压力约 44 GPa, 温度 3398 K.

图 2 是计算的常温铋 I, II, III 及 V 相等温压缩线, 可以看出, 计算的 P - V 曲线在四个固相区与静高压实验数据 [13,14,24,32] 都符合得很好. 对于铋 II 相, 由于它的稳定区域很窄, 实验数据非常有限, 在限定该相的状态方程参数特别是体模量 B_0 时缺

乏参考依据, 因而最终取值以同时满足 I - II 相与 II - III 相两相相界 [26,27] 的实验数据为准.

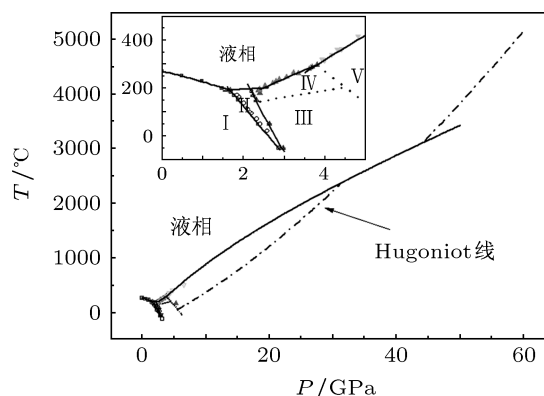


图 1 铋的相图

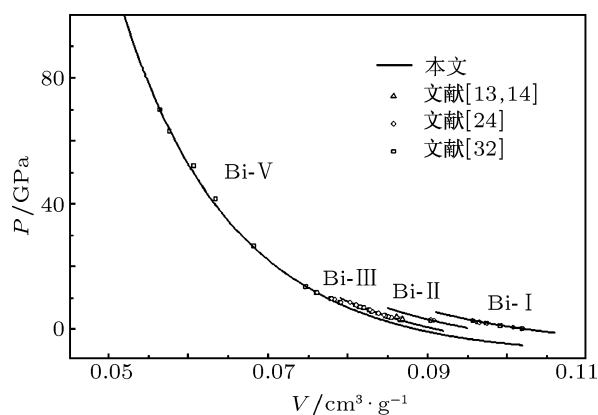


图 2 常温铋的等温压缩线

图 3 计算了液相铋的密度随温度变化曲线, 实验测量数据由文献 [33, 34] 给出. 文献 [33] 认为, 在 1013 K 温度下铋出现的密度间断是由温度引起的液-液结构相变, 但相结构并不明确, 本文在计算中把液态相看作是一个稳定相, 仅考虑了单一状态方程来处理.

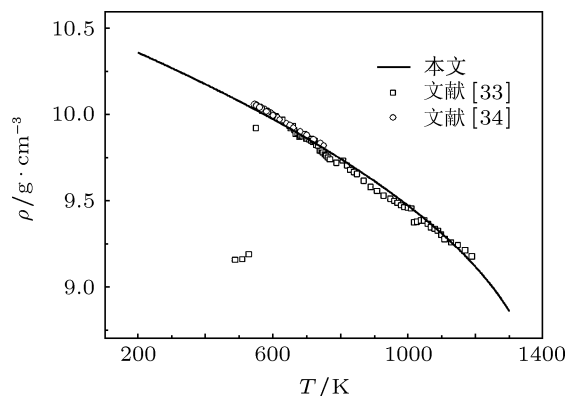


图 3 液相铋的温度-密度曲线

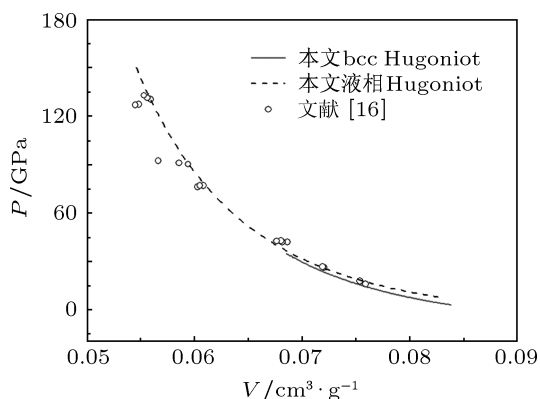


图4 铋的 Hugoniot 曲线

冲击绝热线测量是动高压研究的一项重要实验手段^[35]. 冲击压缩会使材料的热力学状态由冲击波前的初始状态跃变为冲击波后的高温高压状态, 冲击绝热线, 即 Hugoniot 线反映了材料冲击压缩后达到的热力学平衡态性质, 是状态方程研究中的一条特殊压缩路径. 通过测量材料的冲击波速度 D 与波后粒子速度 u , 再经由简单计算就可以确定冲击压力 $P_H = \rho_r Du$, 压缩比容 $V_H = V_R(D - u)/D$, 式中下标 R 表示参考状态 (通常为常温常压). 本文的状态方程计算给出了任意状态下材料的压力 P , 比容 V , 内能 E 等热力学量, 求解能量守恒方程 $E - E_R = (P + P_R)(V_R - V)/2$, 即可给出理论的 Hugoniot 轨迹. 图 4 是计算的铋的冲击 Hugoniot 曲线与实验^[16]对比 (实线表示 V

相 Hugoniot, 虚线代表液相 Hugoniot), 结果表明, 理论预估基本上能够符合实验数据, 进一步证明本文构建的状态方程是合理的.

5 结论

本文研究主要得到如下认识和结论.

1) 采用三项式自由能模型, 构建了铋的五个固相与一个液相的多相状态方程, 分别包括冷能、晶格热振动自由能以及电子热激发自由能三部分, 其中离子热振动贡献采用了文献 [4] 提出的平均场势函数模型计算.

2) 状态方程中涉及的模型参数较少, 计算过程也不复杂, 给出的铋的相图、等温压缩线、液相的密度-温度关系以及冲击 Hugoniot 线都与实验结果符合较好. 结合已开展的锡的计算^[4]可以认为, 采用的状态方程模型适合推广到更多相变材料的固、液多相特性研究中.

3) 铋的相图非常复杂, 到目前为止对其多个复杂相区还未形成统一认识, 因此本文仅选择了实验报道相对较多的五个固态相与液态相开展计算, 由于 II-液相, III-IV-V 相之间的相结构及相界范围目前仍然存在较多争议, 这给计算过程中相界点选取以及与实验结果对比都带来了一定困难. 尽管如此, 我们的计算结果与实验数据的符合情况还是令人满意的.

- [1] Greeff C W 2005 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **13** 1015
- [2] Pecker S, Eliezer S, Fisher D, Henis Z, Zinamon Z 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 043516
- [3] Wang Y, Li L 2000 *Phys. Rev. B* **62** 196
- [4] Zhang L, Li Y H, Yu Y Y, Li X M, Ma Y, Gu C G, Dai C D, Cai L C 2011 *Physica B* **406** 4163
- [5] Pelissier J L, Wetta N 2001 *Physica A* **289** 459
- [6] Bundy F P 1958 *Phys. Rev.* **110** 314
- [7] Homan C G 1975 *J. Phys. Chem. Solids* **36** 1249
- [8] Tonkov E Yu 1992 *High Pressure Transformations: A Handbook* (1st Ed.) (London: Taylor-Francis) p109
- [9] Aoki K, Fujiwara S, Kusakabe M 1982 *J. Phys. Soc. Japan* **51** 3286
- [10] Young D A 1991 *Phase Diagrams of Elements* (1st Ed.) (Berkeley: University of California Press)
- [11] Akahama Y, Kawamura H, Singh A K 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5892
- [12] Yoneda A, Endo S 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 3216
- [13] Chen J H, Iwasaki H, Kikegawa T, Yaoita K, Tsuji K 1994 *High Pressure Science and Technology-1993* Colorado Springs, USA June 28–July 2, 1994 p421
- [14] Chen J H, Iwasaki H, Kikegawa T 1996 *High Press. Res.* **15** 143
- [15] Gschneidner Jr K A 1964 *Solid State Phys.* **16** 275
- [16] Marsh S P 1980 *LASL Shock Hugoniot Data* (1st Ed.) (Berkeley: California University Press) p23
- [17] Tan Y, Yu Y Y, Dai C D, Tan H, Wang Q S, Wang X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 106401 (in Chinese) [谭叶, 俞宇颖, 戴诚达, 谭华, 王青松, 王翔 2011 物理学报 **60** 106401]
- [18] Asay J R 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 2832
- [19] Cox G A 2007 *Shock Compression of Condensed Matter* Waikoloa, June 24–29, 2007 p151
- [20] Pelissier J L, Wetta N 2001 *Physica A* **289** 459
- [21] Rose J H, Smith J R, Guinea F, Ferrante J 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963
- [22] Dugdale J S, MacDonald D K C 1953 *Phys. Rev.* **89** 832
- [23] Kittel C 2004 *Introduction to Solid State Physics* (8th Ed.) (New York: John Wiley and Sons) p131
- [24] Degtyareva O, McMahon M I, Nelmes R J 2004 *High Pressure*

- Res.* **24** 319
- [25] Hultgren R, Desai P D, Hawkins D T, Gleiser M, Kelley K K 1973 *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (1st Ed.) (Ohio: ASM Metals Park) p41
- [26] Klement Jr W, Jayaraman A, Kennedy G C 1963 *Phys. Rev.* **131** 1632
- [27] Bridgman P W 1935 *Phys. Rev.* **48** 893
- [28] Peerdeman S A G, Trappeniers N J, Schouten J A 1980 *High Temp. High Pressures* **12** 67
- [29] Chen J H, Kikegawa T, Shimomura O, Iwasaki H 1997 *J. Synch. Rad.* **4** 21
- [30] Degtyareva V F 2000 *Phys. Rev. B* **62** 9
- [31] Trunin R F, Zhernokletov M V, Kuznetsov N F, Shutov V V 1995 *High Temp.* **33** 220
- [32] Donohue J 1982 *The Structures of the Elements* (1st Ed.) (Florida: Robert E. Krieger Publishing Company)
- [33] Greenberg Y, Yahel E, Caspi E N, Benmore C, Beuneu B, Dariel M P, Makov G 2009 *Euro. Phys. Lett.* **86** 36004
- [34] Alchagirov B B, Mozgovoï A G, Shamparov T M 2004 *High Temp.* **42** 493
- [35] Li J, Zhou X M, Li J B, Li S N, Zhu W J, Wang X, Jing F Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6557 (in Chinese) [李俊, 周显明, 李加波, 李赛男, 祝文军, 王翔, 经福谦 2007 物理学报 **56** 6557]

Multiphase equation of states of solid and liquid phases for bismuth*

Li Ying-Hua¹⁾ Chang Jing-Zhen²⁾ Li Xue-Mei¹⁾ Yu Yu-Ying¹⁾
Dai Cheng-Da¹⁾ Zhang Lin^{1)†}

1) (*Science and Technology on Shock Wave and Detonation Physics Laboratory, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

2) (*Institute of Structural Mechanics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 10 November 2011; revised manuscript received 13 April 2012)

Abstract

Element bismuth (Bi) will experience complex phase transitions under high temperature and high pressure, which means significant changes in physical properties, such as density, energy, etc. Multiphase equations of states (EOSs) of both solid and liquid phases for Bi are presented. The EOSs are based on the three-term expression for Helmholtz free energy, where the ion vibration free energy is evaluated from the mean field potential model we recently proposed. The calculated results show that our multiphase EOSs can well reproduce the experimental data, including phase diagram, isotherms of solid phases, density measurements of liquid phase and shock-wave compression data, which proves the rationality of the parameter values and the universal nature of this model.

Keywords: bismuth, multiphase equation of states, phase diagram, high temperature and high pressure

PACS: 62.50.+p, 64.10.+h

* Project supported by the Science and Technology Development Foundation of Chinese Academy of Engineering Physics (Grant Nos. 2011B0101002, 2010B0101002) and the Foundation of National Key Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics, China (Grant No. 9140C6701021102).

† E-mail: Zhanglinbox@263.net