

专题: 原子分子和材料物性数据

## 金属铅的宽区多相物态方程\*

方俊# 赵艳红#† 高兴誉 张其黎 王越超 孙博 刘海凤 宋海峰

(北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理全国重点实验室, 北京 100094)

(2025年4月28日收到; 2025年6月3日收到修改稿)

本文从 Helmholtz 自由能出发构建了铅的宽区多相物态方程, 覆盖从常温到 10 MK、从常压到  $10^7$  GPa 的温压范围, 计算了冲击雨贡纽线、300 K 等温线、熔化线及温稠密过渡区热力学物性, 并与实验值、铅已有的宽区物态方程数据库 SESAME-3200 以及第一性原理模拟结果进行了对比分析. 一方面, 本文的模型能较好地再现各类实验数据; 另一方面, 在温稠密过渡区, 本文的模型获得了扩展的第一性原理分子动力学模拟结果的验证, 相比 SESAME-3200 更符合第一性原理的模拟结果. 本文数据集可在 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00166> 中访问获取.

**关键词:** 宽区物态方程, 铅, 多相, 温稠密物质**PACS:** 64.30.-t, 05.70.Ce, 65.20.De**DOI:** 10.7498/aps.74.20250569**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250569

## 1 引言

物态方程通常是指物质的  $PVT$  (压强、体积、温度)、 $EVT$  (内能、体积、温度) 关系, 其中  $P = P(V, T)$  称为压强方程,  $E = E(V, T)$  称为能量方程. 根据热力学理论, 基于以上两个方程, 物质的热力学性质就可全部得到. 因此, 从广义上讲, 物态方程理论就是物质热力学物性的理论<sup>[1]</sup>. 物态方程在天体物理、地球物理、可控核聚变、高速碰撞 (如航天器和陨星撞击保护) 等领域都有着广泛应用.

物态方程研究的核心任务是定量、准确地描述物质  $P-V-T$  (压强-体积-温度) 空间曲面. 国内外对此开展了大量的研究<sup>[2-7]</sup>, 但由于关注的问题不同, 研究的区间也不同, 为保证精度, 多数研究只关注有限的范围. 某些工程上所需物态方程的压强温度范围非常宽 (从常压、常温至亿大气压、亿开尔文)、

涉及的物质形态多 (固、液、气及等离子体态等)、粒子间相互作用复杂 (电子完全或部分简并、离子强耦合等), 单一的理论模型难以对其进行精确描述. 对于这一难题, 目前采用的主要方法是在不同区域采用不同的模型, 并在这些区域间进行光滑插值, 从而构造全局物态方程模型, 比较有代表性的是美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的 SESAME 数据库<sup>[3]</sup>.

温稠密过渡区是宽区物态方程建模的关键难点之一. 温稠密物质是介于凝聚态物质与理想等离子体之间的一种特殊状态, 具有离子强耦合和电子部分简并的特点<sup>[8,9]</sup>. 虽然凝聚态物质和理想等离子体都有较为成熟的物态方程模型, 但这些模型不能直接延伸至温稠密物质区间使用. 实验上, 现有加载和诊断技术还难以获得温稠密物质的高精度物态方程数据<sup>[9]</sup>. 模拟上, 基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT)<sup>[10-12]</sup> 的第一性原理分子动力学方法的计算量随温度立方增长, 难以实

\* 计算物理全国重点实验室基金 (批准号: 6142A05230302)、国家自然科学基金 (批准号: U23A20537, U2230401) 和科学挑战专题 (批准号: TZ2025013) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: [zhao\\_yanhong@iapcm.ac.cn](mailto:zhao_yanhong@iapcm.ac.cn)

现温稠密区模拟<sup>[13]</sup>; 量子蒙特卡罗方法由于计算量大、计算方法复杂等原因, 目前主要用于低  $Z$  元素的物态方程计算<sup>[14]</sup>. 近年来, 温稠密物质研究领域发展出了一批新的模拟方法, 包括扩展的第一性原理方法 (extended first-principles method, ext-FP 方法)<sup>[15,16]</sup>、混合随机-确定性密度泛函理论方法<sup>[13,17,18]</sup>、面向高温计算的 Korringa-Kohn-Rostoker 格林函数方法等<sup>[19,20]</sup>.

金属铅在军事、工业和日常生活中具有广泛的应用, 相关研究积累了丰富的热力学物性及物态方程数据. 实验方面, 20 世纪已开展铅的冲击雨贡纽测量实验<sup>[21-30]</sup>, 相关研究获得了高达 55 TPa 的雨贡纽数据; 1989 年, Mao 等<sup>[31]</sup> 采用 X 射线衍射获得了 238 GPa 范围内的 300 K 等温压缩线; 2005 年, Partouche-Sebban 和 Pélissier<sup>[32]</sup> 在冲击波实验中采用高温反射测定法测量了 50 GPa 附近的熔化温度; 2007 年, Dewaele 等<sup>[33]</sup> 在激光加热的静高压实验中采用 X 射线衍射测量了高达 80 GPa 的熔化线. 数值模拟方面, Smirnov<sup>[34]</sup> 采用全势第一性原理模拟方法研究了 4 TPa 范围内铅的相图; Zhang 和 Morales<sup>[35]</sup> 采用第一性原理软件 VASP 模拟了 500 GPa 范围内液态铅的物态方程; Yang 等<sup>[36]</sup> 采用分子动力学模拟研究了数百 GPa 压强范围内的 Mie-Grüneisen 物态方程. 物态方程模型方面, 1991 年, Mitchell 等<sup>[28]</sup> 结合雨贡纽实验数据构建了铅的宏观物态方程模型; 2014 年, Strässle 等<sup>[37]</sup> 基于低温中子衍射实验数据研究了 0—10 GPa 压强范围内铅的物态方程; 2022 年, Kozyrev 和 Gordeev<sup>[38]</sup> 建立铅的固液两相物态方程, 并与已有实验数据系统对比分析. 此外, 还有一些研究工作关注特定温度密度区域内的物态方程建模<sup>[39-42]</sup>. 上述建模和数值模拟工作关注较低的温度压强范围, 只有 Los Alamos 国家实验室给出铅的宽区物态方程数据库 SESAME<sup>[3]</sup>, 但在温稠密过渡区域缺乏有效的验证.

本文研究了铅的宽区多相物态方程, 按照物质状态分为固、液、气、等离子体等多个相态, 各自区域精细化建模, 通过自由能实现多相态的统一描述. 对于温稠密过渡区, 采用 ext-FP 方法模拟了铅的热力学物性, 模拟温度范围为 0.05—0.4 MK、密度从常态到 5 倍压缩比 (常态密度  $\rho_0 = 11.34 \text{ g/cm}^3$ ). 本文介绍了宽区物态方程模型及定参方法, 综合利用实验与模拟数据构建了铅的宽区物态方程, 在此

基础上计算了冲击雨贡纽线、300 K 等温线、熔化线及温稠密过渡区热力学量, 与实验值、SESAME 数据库和第一性原理模拟结果对比分析. 结果表明, 本文模型不仅能较好地再现各类实验数据, 且相比于 SESAME-3200, 在温稠密过渡区能更好地与第一性原理模拟结果相符.

## 2 第一性原理模拟

本文采用第一性原理软件 CESSP 模拟了铅的冷压曲线和温稠密过渡区物性. CESSP 软件是一款基于投影缀加波 (projector augmented-wave, PAW) 方法和平面波基底计算电子结构的自主第一性原理软件<sup>[43-45]</sup>. 在铅的测试和模拟中, 选用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函和 22 个价电子的 PAW 势文件, 未考虑相对论效应.

### 2.1 高温 DFT 模拟和 ext-FP 方法

标准 DFT 方法用于高温模拟需要设置较大的单电子轨道数 (单电子轨道即 Kohn-Sham 轨道, 简称 KS 轨道). 这是由于电子占据的 Fermi-Dirac 分布函数随着温度升高变得越来越扁平, 导致电子占据更高的能级, 需计算的占据态轨道个数  $N_{\text{occ}}$  增加. 已有研究显示, 为使压强结果收敛, DFT 计算中的最高电子能级的占据数 (last-level occupancy, LLO) 需要低至  $10^{-5}$ <sup>[46]</sup>; 结合 Fermi 气体模型, 可以推导出轨道数  $N_{\text{occ}}$  随模拟温度呈 1.5 次方增长, 导致高温 DFT 计算的复杂度达  $O(N^3 T^3)$ , 其中  $N$  代表体系中的电子个数<sup>[13]</sup>. 实际模拟采用第一性原理分子动力学 (first-principles molecular dynamics, FPMD) 方法, 需要在每个动力学时间步针对瞬时原子构型求解占据态 KS 轨道, 伴随的计算量在  $O(N^3 T^3)$  基础上还需乘以动力学时间步数. 因此, 标准的 FPMD 模拟能够达到的温度上限通常为数万开尔文<sup>[47,48]</sup>.

与标准 DFT 方法不同, ext-FP 方法只求解一部分低能级的 KS 轨道 (个数记为  $N_{\text{cut}}$ ), 而将  $(N_{\text{cut}} + 1)$  以上的高能级轨道采用 Fermi 气体模型解析近似<sup>[15,16]</sup>, 具体公式参见附录 A. 若将 ext-FP 方法与标准的 FPMD 方法结合, 在每个动力学时间步采用 ext-FP 方法替代标准 DFT 方法求解 KS 方程, 则称为扩展的第一性原理分子动力学方法 (ext-FPMD 方法). Ext-FPMD 方法避免了直

接求解大量的高能级 KS 轨道, 相比标准 FPMD 方法能够获得计算量的大幅节省, 使得第一性原理分子动力学模拟的温度范围拓展至温稠密区<sup>[15,49]</sup>.

## 2.2 铅的适用性测试

为考察 ext-FP 方法对于重元素铅的物态方程计算的适用性, 选择常态密度下仅含单个原子的面心立方原胞和不同的电子温度, 将 ext-FP 方法的计算结果与采用标准 DFT 方法直接计算进行对比, 见表 1. Ext-FP 方法在 3 种电子温度下的压强结果, 与采用标准 DFT 方法直接计算所得结果的相对偏差小于 0.5%. 另一方面, ext-FP 方法所需计算的 KS 轨道数较标准 DFT 方法成倍减少, 且节省倍数随着电子温度的升高而增大.

表 1 Ext-FP 方法与标准 DFT 方法下铅的计算结果比较  
Table 1. Comparison of results from the ext-FP method and the DFT method.

电子温度/MK	Ext-FP方法			标准DFT方法	
	$N_{\text{cut}}$	$P/\text{GPa}$	$\Delta P/\%$	$N_{\text{occ}}$	$P/\text{GPa}$
0.1	40	134.654	-0.01	100	134.670
0.2	60	414.783	-0.03	200	414.890
0.3	80	791.144	-0.23	350	792.977

## 2.3 参数设置及结果讨论

在适用性考察基础上, 本文将 ext-FPMD 方法应用于铅的温稠密过渡区物态方程研究, 计算了温度密度范围 0.05—0.5 MK,  $\rho_0$ — $5\rho_0$  内 30 个状态点的内能、压强等物理量. 每个温度密度状态之下均采用 NVT 系综模拟 5000 个分子动力学时间步, 其中前 1000 步用于弛豫平衡, 后 4000 步用于结果统计. 模拟选取面心立方超胞, 超胞所含原子个数在 0.05 MK 和 0.1 MK 温度下为 64, 0.2—0.5 MK 温度之下为 32; 布里渊区  $k$  点采样均采用单一  $\Gamma$  点. 分子动力学时间步长结合经验公式  $\Delta t = (1/60)(3/4\pi n_1)^{1/3}/\sqrt{T/m_1}$  确定, 其中  $n_1$  和  $m_1$  分别是原子数密度和原子质量. 在各个动力学时间步, 低能级的  $N_{\text{cut}}$  个 KS 轨道的求解仍采用 PAW 方法和 PBE 交换关联泛函. 模拟相关数值参数均经过收敛性测试, 包括不同温度密度条件下的 KS 轨道数  $N_{\text{cut}}$ 、平面波能量截断、布里渊区  $k$  点采样网格, 以及分子动力学模拟的超胞大小和时间步长等.

计算中选取的赝势文件是铅的含 22 个价电子的

PAW-PBE 势文件 (价电子排布为  $5s^25p^65d^{10}6s^26p^2$ ), 下文从两方面讨论该赝势对于本文模拟的温度密度范围的适用性. 一方面, 针对高密高温模拟中原子距离过近导致的赝势芯区交叠问题, 采用赝势计算一定密度范围内铅的冷压, 与全势软件 WIEN2k<sup>[50]</sup> 的结果对比检验. 另一方面, 针对高温可能导致芯电子激发的问题, 分析各温度密度条件下计算的最低价态是否被明显激发, 判断赝势模拟结果的可靠程度.

理论上, 赝势芯区交叠将影响计算精度, 但实际中通常允许一定程度的交叠, 具体失效位置需要测试确定. 本文模拟的最高密度为  $5\rho_0$ , 对应最近邻原子距离 2.05 Å (用面心立方晶格计算). 考虑到高温模拟将令原子间距更小, 在分析各温度密度下 ext-FPMD 模拟的径向分布函数基础上, 计算了最近邻原子距离低至 1.78 Å 的面心立方铅的冷压, 对应约 7.6 倍压缩密度. 计算中采用含单个原子的面心立方原胞和  $12 \times 12 \times 12$  的 Monkhorst-Pack  $k$  点采样网格. 图 1 给出了赝势计算得到的冷压曲线与全势 WIEN2k 结果的对比, 可见赝势在所测试的密度范围内具有较高的置信度. 事实上, 该赝势芯区截断半径为 2.3 Bohr (约 1.2 Å), 在测试的最近邻原子距离 1.78 Å 之下显然已经出现较大交叠, 只是冷压结果仍然可信. 这与 Benedict 等<sup>[51]</sup> 在碳的宽区物态方程研究工作中的赝势测试结果类似, 碳的截断半径 1.1 Bohr 的 PAW 势可用于  $100 \text{ g/cm}^3$  高密度下的冷压计算 (该密度对应最近邻原子距离 1.1 Bohr).

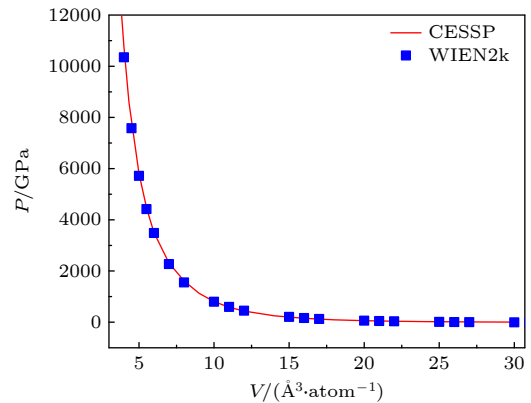


图 1 面心立方铅的冷压线 (压强-体积) 22 个价电子的 PAW 势计算结果与 WIEN2k 全势结果的对比

Fig. 1. Cold pressure results of face-centered-cubic lead calculated by CESSP with the 22 electron PAW potential, compared with full-potential results from WIEN2k.

赝势失效的另一情形是高温可能导致芯电子激发. 由于计算中无法直接获取芯态的激发情况, 通过分析各温度密度下计算出的最低价态是否被明显激发, 判断模拟结果的可靠程度, 具体指标是最低价态的占据数是否严重偏离满占据<sup>[52]</sup>. 表 2 列出了本文模拟的全部温度密度点之下最低价态 (即铅的 5s 态) 的占据数结果. 从表 2 可见: 在同一密度下, 随着温度升高, 最低价态的激发情况越来越明显; 在同一温度下, 密度较低时激发更严重, 这是因为此时约化温度更高<sup>[46]</sup>. 若以占据数大于 0.99 为满占据标准, 可以判断 0.3 MK 及更低温度下的模拟结果是可信的; 0.4 MK 温度下最低价态占据数略低于 0.99 (在 0.98 附近), 其压强等物态方程模拟数据还是可用的; 然而, 0.5 MK 温度下占据数低至 0.94—0.97 之间, 表明置信度可能存在问题, 应该采用更多价电子的赝势开展模拟测试. 综上, 后续的物态方程模型校验将采用 0.05—0.4 MK,  $\rho_0$ — $5\rho_0$  范围内 25 个状态点的模拟数据.

表 2 不同温度密度条件下最低价态 (铅的 5s 态) 的占据数

Table 2. Occupation numbers of the lowest energy valence state (5s state of lead) at the different temperatures and densities.

	$\rho_0$	$2\rho_0$	$3\rho_0$	$4\rho_0$	$5\rho_0$
$T = 0.05$ MK	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
$T = 0.1$ MK	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
$T = 0.2$ MK	0.99973	0.99977	0.99981	0.99984	0.99988
$T = 0.3$ MK	0.99492	0.99576	0.99640	0.99701	0.99746
$T = 0.4$ MK	0.97704	0.98074	0.98364	0.98612	0.98821
$T = 0.5$ MK	0.94243	0.95155	0.95881	0.96504	0.96917

### 3 宽区多相物态方程模型

根据绝热近似假设, 凝聚态物质可解耦为两个子系统: 电子系统和离子系统. 这两个系统又可分别分为零温项 (与温度无关, 只是体积的函数) 和热贡献项 (温度和体积的函数), 为了方便起见, 零温项一般不再区分电子和离子的贡献, 而是将离子之间、电子之间、电子与离子之间三部分相互作用贡献放在一起. 这样系统总的自由能  $F$  可以表示为

$$F(V, T) = F_c(V) + F_n(V, T) + F_e(V, T), \quad (1)$$

其中,  $F_c(V)$ ,  $F_n(T, V)$ ,  $F_e(T, V)$  分别表示零温自由能项、离子热贡献项和电子热贡献项. 此方程一旦确定, 其他热力学量根据热力学关系均可求

出. 下面分 4 个小节对其建模进行介绍.

#### 3.1 零温项

零温自由能按照压缩比 ( $\sigma_c = V_{0c}/V$ ) 分为压缩区 ( $\sigma_c \geq 1$ ) 和膨胀区 ( $\sigma_c < 1$ ). 压缩区模型采用如下多项式形式<sup>[53]</sup>:

$$F_c(\sigma_c \geq 1) = 3V_{0c} \sum_{i=1}^5 \frac{a_i}{i} (\sigma_c^{i/3} - 1), \quad (2)$$

其中,  $V_{0c}$  为 0 K 时的平衡体积,  $a_i$  为拟合参数. 为确定参数取值, 低压段 ( $\rho_0$ — $5\rho_0$ ) 采用 2.3 节的第一性原理计算结果, 高压段采用零温 Thomas-Fermi-Kirzhnits (TFK)<sup>[1]</sup> 计算结果拟合.

对于膨胀区, 基于经典的 Lennard-Jones 势给出一个能较好地描述长程吸引、短程排斥的自由能表达式<sup>[53]</sup>:

$$F_c(\sigma_c < 1) = V_{0c} \left[ A \left( \frac{1}{k} \sigma_c^k - \frac{1}{l} \sigma_c^l \right) + B \left( \frac{1}{n} \sigma_c^n - \frac{1}{l} \sigma_c^l \right) \right] + E_{\text{sub}}, \quad (3)$$

其中,  $E_{\text{sub}}$  为结合能;  $A, B, k, l, n$  为待定参数. 待定参数除了满足如下约束条件:

$$F_c(\sigma_c = 0) = E_{\text{sub}}, \quad (4)$$

$$P_c(\sigma_c = 1) = 0, \quad (5)$$

还需保证在  $\sigma_c = 1$  处 (2) 式和 (3) 式的冷能函数连续、光滑衔接, 剩余自由度由密度泛函第一性原理计算结果约束.

#### 3.2 离子项

离子项也分为固相区和流体区两个区域. 固相区采用德拜模型<sup>[54]</sup>:

$$F_n^{(S)}(V, T) = NKT \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D \left( \frac{\theta}{T} \right) \right], \quad (6)$$

其中,  $D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x y^3 / (e^y - 1) dy$ ;  $\theta$  为德拜温度, 其为体积的函数. 由热力学关系可得能量和压强的表达式:

$$E_n^{(S)}(V, T) = NKT \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D \left( \frac{\theta}{T} \right) \right], \quad (7)$$

$$P_n^{(S)}(V, T) = \frac{\Gamma E_n^{(S)}(V, T)}{V}, \quad (8)$$

其中,  $\Gamma = \chi + \beta/\rho$ ,  $\chi$  和  $\beta$  为待定参数, 由冲击雨

贡献数据确定, 该模型较好地应用于多相物态方程的研究中<sup>[51,55]</sup>.

流体区自由能在固相自由能的基础上加上熔化熵的贡献:

$$F_n^{(L)}(V, T) = F_n^{(S)}(V, T) + NKT(F_0 + F_1), \quad (9)$$

其中,

$$F_0 = \frac{3}{2} \ln \psi + \delta_1 + \delta_2 / [\psi^y (\delta_3 + \psi^{1-y})] + \delta_4 [1 - 3/(8\psi^{1/2})] / \psi^{3/2}, \quad (10)$$

$$F_1 = 0.66/\psi - 0.6. \quad (11)$$

由热力学关系可得

$$E_n^{(L)}(V, T) = E_n^{(S)}(V, T) + NKT(E_0 + E_1), \quad (12)$$

$$P_n^{(L)}(V, T) = [\Gamma E_n^{(S)}(V, T) + NKT \left( 2\Gamma - \frac{2}{3} \right) \times (E_0 + E_1)] / V, \quad (13)$$

其中,

$$E_0 = -\frac{3}{2} + \frac{3}{2} \delta_4 [1 - 1/(2\psi^{1/2})] / \psi^{3/2} + \delta_2 (\delta_3 y + \psi^{1-y}) / [\psi^y (\delta_3 + \psi^{1-y})^2], \quad (14)$$

$$E_1 = 0.66/\psi. \quad (15)$$

这里,  $\psi, y, \delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4$  具体表达式见参考文献<sup>[54]</sup>. 随着温度的升高, 该流体模型从液相区自然过渡到理想气体区, 比热从  $3R$  左右单调下降, 高温下降到  $3R/2$ , 能较好地描述从低温液相到高温气相离子振动的液气转变行为.

### 3.3 电子项

电子项也分为低温区和高温区两个区域. 低温区采用含温 TF 模型的低温展开<sup>[1]</sup>:

$$F_e^s(V, T) = -\frac{1}{2} \beta_{0K} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1/2} T^2. \quad (16)$$

参数  $\beta_{0K}$  为电子比热系数, 由零温附近的晶体比热实验数据确定;  $V_0$  为常温常压下的体积. 高温区采用含温 TFK 模型. 基于 TF 模型的热力学函数在高温、低密度情况下遵从 Boltzmann 分布, 而在低温、高密度情况下遵从 Fermi-Dirac 分布. 因此, TF 模型广泛用于描述电子对物态方程的贡献, 但是, TF 模型中只考虑了电子之间的库仑相互作用, 并未考虑粒子间的交换效应和量子效应. TFK

模型将这两种效应很好地引入进来, 因此能较好地描述电子的性质<sup>[1]</sup>.

### 3.4 相界

在给定压强  $P$  和温度  $T$  条件下, Gibbs 自由能最小的相即为稳定相. 故可根据两个相温度、压强和 Gibbs 自由能相等来确定相界:

$$T^{\text{phase1}} = T^{\text{phase2}} = T, \quad (17)$$

$$P^{\text{phase1}}(V_1, T) = P^{\text{phase2}}(V_2, T) = P, \quad (18)$$

$$G^{\text{phase1}}(P, T) = G^{\text{phase2}}(P, T). \quad (19)$$

两相共存区的份额和能量通过如下两式给出:

$$\lambda = \frac{V - V_1}{V_2 - V_1}, \quad (20)$$

$$E(V, T) = (1 - \lambda) E^{\text{phase1}}(V_1, T) + \lambda E^{\text{phase2}}(V_2, T), \quad (21)$$

其中, 下标 1 和 2 分别表示相 1 和相 2;  $\lambda$  为相 2 在两相中所占的份额;  $V, T$  为自变量; 其他物理量可根据热力学关系求出.

## 4 计算结果与讨论

本节讨论本文物态方程模型与各类实验和理论数据的对比验证情况. 基于本文模型, 计算了冲击雨贡纽线、300 K 等温线、融化线, 以及温稠密过渡区热力学物性, 并与实验值、SESAME 数据库和第一性原理模拟结果对比分析.

冲击雨贡纽实验数据是检验物态方程总压总能是否合理的重要参考数据. 图 2 为计算的冲击雨贡纽线与实验<sup>[21-30]</sup>、SESAME-3200<sup>[3]</sup> 的对比, 可以看出一直到  $10^4$  GPa, 本文理论模型的计算结果都能较好地再现实验数据. 本文计算的铅一次冲击极限压缩比为 6.1, SESAME-3200 计算值为 6.0, SESAME-3200 高温高压段数据点稀疏, 计算的雨贡纽线不太光滑. 由于本文中高温高压区电子项采用 TFK 模型, 其基本假设电子像云一样分布在原子的周围, 并未考虑电子的壳层结构, 因此只出现了一个“拐点”, 后续工作拟参考 Purgatorio 模型<sup>[56]</sup> 给出含壳层结构的高温高压区电子项理论模型.

冷压冷能是检验物态方程冷热分配是否合理的重要参考数据. 目前实验上还不能直接测量 0 K 等温压缩线, 但可以测量 300 K 等温压缩线, 且随

着光源品质的提升, 实验上测得的 300 K 等温压缩线的精度越来越高. 300 K 等温压缩线上同一密度计算的压强与 0 K 时对应的压强相差很小, 因此可以作为检验冷压冷能是否合理的重要参考数据. 图 3 为计算的 300 K 等温压缩线与实验 [31]、SESAME-3200 的对比, 可以看出本文理论模型的计算结果能较好地再现实验和 SESAME-3200 数据.

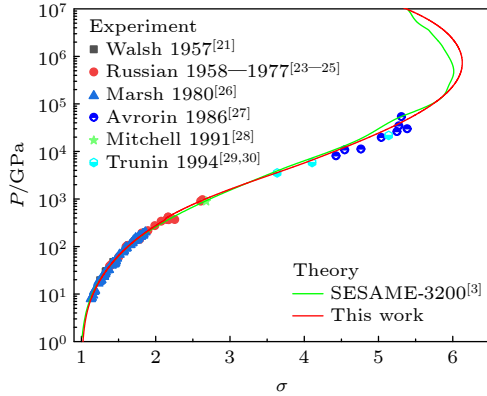


图 2 冲击雨贡纽线 (压强-压缩比) 理论计算值, 以及与 SESAME-3200 和实验数据的对比

Fig. 2. Principle Hugoniot predicted by the theoretical model in this work, compared with the SESAME-3200 table and the experimental data.

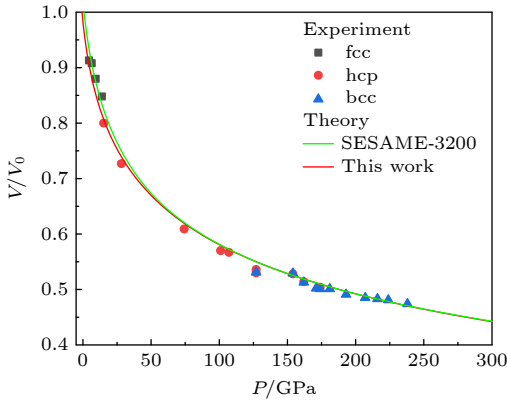


图 3 300 K 等温压缩线 (体积比-压强) 理论计算值与 SESAME-3200 [3] 和实验数据 [31] 的对比

Fig. 3. Room-temperature isotherm predicted by the theoretical model in this work, compared with the SESAME-3200 table [3] and the experimental data [31].

相界是检验物态方程精密度的重要参考数据, 其是两个面的交线, 对物态方程模型及参数精度都要求非常高. 在较低的温压范围, 主要考虑大体积的固-液相变对热力学物性的影响, 给出了固液相界-熔化线的计算值与实验数据 [32,33] 的对比情况, 见图 4. 另外, 图 4 还给出了冲击雨贡纽线上温度与

压强的关系, 并与 SESAME-3200 的计算结果进行对比. 本文计算的铅冲击熔化区间为 [51, 61] GPa, SESAME-3200 由于未考虑固液相变, 无法给出冲击熔化区间. 固相区本文与 SESAME-3200 计算结果相差较小, 由于熔化吸热, 液相区本文计算的温度明显低于 SESAME-3200 的计算结果.

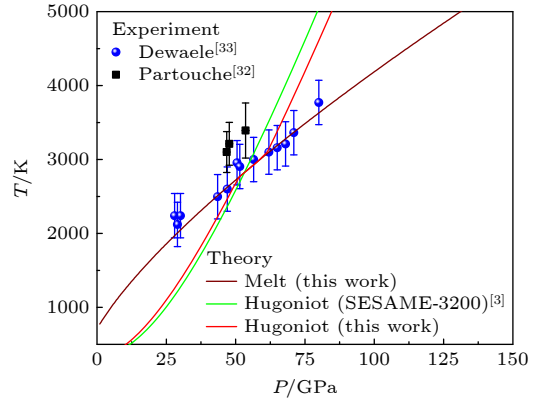


图 4 熔化线及雨贡纽线 (温度-压强) 理论计算值与 SESAME-3200 和实验数据的对比

Fig. 4. Melting curve predicted by the theoretical model in this work, compared with the experimental data. The  $T$ - $P$  Hugoniot curves from our model and the SESAME-3200 table are also given to illustrate the difference.

温稠密过渡区缺乏相应的实验数据, 第一性原理模拟结果在此发挥着重要作用. 图 5 给出了理论模型和本文 ext-FPMD 模拟结果、SESAME-3200 的对比. 可以看出, 在温度 0.05—0.4 MK、密度  $\rho_0$ — $5\rho_0$  范围内, 本文的理论模型相比 SESAME-3200 更符合第一性原理的模拟结果. 这一对比验证了铅的物态方程理论模型在温稠密过渡区的精度.

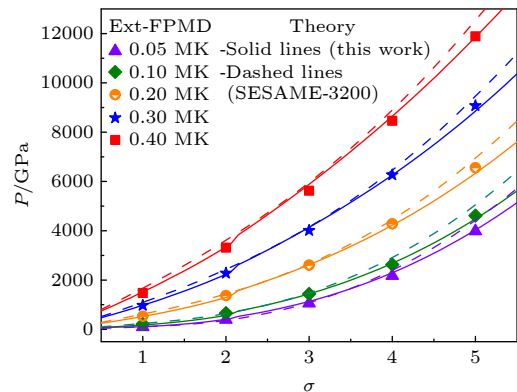


图 5 温稠密过渡区物性 (压强-压缩比) 理论模型与 SESAME-3200 [3] 和第一性原理 ext-FPMD 模拟的对比

Fig. 5. Thermodynamic properties of the warm-dense lead predicted by the theoretical model in this work, compared with the SESAME-3200 table [3] and the ext-FPMD calculations.

## 5 结论

本文构建了铅的宽区多相物态方程, 覆盖从常温到 10 MK、从常态密度到 80 g/cm<sup>3</sup> 的热力学空间, 能较好地再现各类实验数据和第一性原理模拟结果, 优于 SESAME-3200 计算值, 具有较高的置信度. 其中, 针对温稠密过渡区建模缺少定参数据的难点, 采用扩展的第一性原理分子动力学方法获得了铅在 0.05—0.4 MK、常态密度到 5 倍压缩比范围内的热力学物性数据, 检验了物态方程在温稠密过渡区的置信度. 对于极端高温、高压条件, 这种热力学物性数据的获取和建模方法可应用于其他材料, 对于涉及极端条件的科学工程研究具有重要意义. 后续工作一方面将设计生成铅的含更多价电子的 PAW 势, 用于 0.5 MK 及更高温下的第一性原理模拟; 另一方面将进一步精密化物态方程建模, 给出含壳层结构的高温高压区电子项理论模型.

## 数据可用性声明

支撑本研究数据的数据集可在科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00166> 中访问获取.

## 附录A 扩展的第一性原理方法

本附录简要介绍 ext-FP 方法的物理方案, 详细描述参见文献 [15,16]. 下面采用原子单位  $\hbar = m_e = e = 1$ , 并假设自旋非极化.

标准 DFT 方法求解如下 Kohn-Sham 方程:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r})\right)\Psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n S\Psi_n(\mathbf{r}), \quad n = 1, 2, \dots, N_{\text{occ}}, \quad (\text{A1})$$

其中, 电子密度

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\sum_{n=1}^{N_{\text{occ}}} f(\varepsilon_n) |\Psi_n(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A2})$$

依赖于待求解的  $N_{\text{occ}}$  个 KS 轨道  $\Psi_n$  及其占据数  $f(\varepsilon_n)$  (含温计算下,  $f(\varepsilon)$  取为 Fermi-Dirac 分布函数); 有效势  $V_{\text{eff}} = V_{\text{ne}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}}$  由原子核与电子间的库仑势  $V_{\text{ne}}$ 、电子与电子间的库仑势  $V_{\text{H}}$  (即 Hartree 势) 和交换关联势  $V_{\text{xc}}$  三部分组成;  $\varepsilon_n$  为 KS 本征值, 方程右端的  $S$  是交叠算子.

与标准 DFT 方法对比, ext-FP 方法只求一部分低能级的 KS 轨道:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}[\rho_{\text{ext}}](\mathbf{r})\right)\Psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n S\Psi_n(\mathbf{r}), \quad n = 1, 2, \dots, N_{\text{cut}}, \quad (\text{A3})$$

其中待求解的 KS 轨道个数由原本的  $N_{\text{occ}}$  变为  $N_{\text{cut}}$ , 而将  $(N_{\text{cut}} + 1)$  以上的高能级轨道采用 Fermi 气体模型解析近似, 于是, 电子密度由两部分组成:

$$\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = 2\sum_{n=1}^{N_{\text{cut}}} f(\varepsilon_n) |\Psi_n(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{|\Omega|} \int_{E_{\text{max}}}^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{A4})$$

其中  $|\Omega|$  是计算所采用的晶胞  $\Omega$  的体积, 积分起点  $E_{\text{max}}$  取为求解的 KS 本征值中的最大值. 高能级电子的态密度  $D(\varepsilon)$  采用如下模型进行近似:

$$D(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}|\Omega|}{\pi^2} \sqrt{\varepsilon - U_0}, \quad (\text{A5})$$

其中  $U_0$  为一平移量. 与密度类似, 电子数、电子动能、电子熵, 以及应力动能项的计算式均可分为两部分:

$$N_{\text{ext}} = 2\sum_{n=1}^{N_{\text{cut}}} f(\varepsilon_n) + \int_{E_{\text{max}}}^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{A6})$$

$$(E_{\text{kin}})_{\text{ext}} = -\sum_{n=1}^{N_{\text{cut}}} f(\varepsilon_n) \langle \Psi_n | \nabla^2 | \Psi_n \rangle + \int_{E_{\text{max}}}^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) (\varepsilon - U_0) d\varepsilon, \quad (\text{A7})$$

$$S_{\text{ext}} = -2\sum_{n=1}^{N_{\text{cut}}} \{f(\varepsilon_n) \ln f(\varepsilon_n) + [1 - f(\varepsilon_n)] \ln [1 - f(\varepsilon_n)]\} - \int_{E_{\text{max}}}^{\infty} \{f(\varepsilon) \ln f(\varepsilon) + [1 - f(\varepsilon)] \ln [1 - f(\varepsilon)]\} D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{A8})$$

$$(\sigma_{\alpha\beta}^{\text{kin}})_{\text{ext}} = 2\sum_{n=1}^{N_{\text{cut}}} f(\varepsilon_n) \langle \Psi_n | \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} | \Psi_n \rangle - \frac{2\delta_{\alpha\beta}}{3} \int_{E_{\text{max}}}^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) (\varepsilon - U_0) d\varepsilon. \quad (\text{A9})$$

平移量  $U_0$  需要在每个自洽迭代步进行计算, 具体计算方案不止一种 [16]. Ext-FP 方法原始文献 [15] 中的计算方案是对第  $N_{\text{start}}$  到第  $N_{\text{cut}}$  个 KS 轨道的势能进行平均:

$$U_0 = \left\langle \varepsilon_n + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \Psi_n^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\rangle_{n=N_{\text{start}}, N_{\text{start}}+1, \dots, N_{\text{cut}}}, \quad (\text{A10})$$

其中用到轨道动能, 且引入新的用户参数  $N_{\text{start}}$ . 另外一种方案是对有效势积分 [16]:

$$U_0 = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} V_{\text{eff}}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A11})$$

其中忽略了非局域势, 仅对有效势中的局域势部分  $V_{\text{eff}}^{\text{loc}}$  进行积分.

## 参考文献

- [1] Xu X S, Zhang W X 1986 *Introduction to Practical Equation of States* (Beijing: Scientific Press) pp1, 191 (in Chinese) [徐锡申, 张万箱 1986 实用物态方程理论导引 (北京: 科学出版社) 第 1, 191 页]
- [2] Holzapfel W B, Hartwig M, Sievers W 2001 *J. Phys. Chem.*

*Ref. Data* **30** 515

- [3] Lyon S P, Johnson J D 1992 Los Alamos Technical Report No. LA-UR-92-3407
- [4] More R M, Warren K H, Young D A, Zimmerman G B 1988 *Phys. Fluids* **31** 3059
- [5] Liu H F, Song H F, Zhang Q L, Zhang G M, Zhao Y H 2016 *Matter Radiat. Extrem.* **1** 123
- [6] Zhao Y H, Wang L F, Zhang Q L, Zhang L, Song H Z, Gao X Y, Sun B, Liu H F, Song H F 2025 *Chin. Phys. B* **34** 036401
- [7] Tang W H, Xu B B, Ran X W, Xu Z H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 030505 (in Chinese) [汤文辉, 徐彬彬, 冉宪文, 徐志宏 2017 物理学报 **66** 030505]
- [8] Graziani F, Desjarlais M P, Redmer R, Trickey S B (Eds.) 2014 *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter* (Cham: Springer International Publishing) p123
- [9] Liu Q R 2023 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Peking University) (in Chinese) [刘千锐 2023 博士学位论文 (北京: 北京大学)]
- [10] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** B864
- [11] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** A1133
- [12] Martin R M 2004 *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge: Cambridge University Press) p119
- [13] Cytter Y, Rabani E, Neuhauser D, Baer R 2018 *Phys. Rev. B* **97** 115207
- [14] Militzer B, González-Cataldo F, Zhang S, Driver K P, Soubiran F 2021 *Phys. Rev. E* **103** 013203
- [15] Zhang S, Wang H W, Kang W, Zhang P, He X T 2016 *Phys. Plasmas* **23** 042707
- [16] Blanchet A, Clérouin J, Torrent M, Soubiran F 2022 *Comput. Phys. Commun.* **271** 108215
- [17] White A J, Collins L A 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 055002
- [18] Liu Q R, Chen M H 2022 *Phys. Rev. B* **106** 125132
- [19] Wilson B G, Johnson D D, Alam A 2011 *High Energy Density Phys.* **7** 61
- [20] Starrett C E 2018 *Phys. Rev. E* **97** 053205
- [21] Walsh J M, Rice M H, McQueen R G, Yarger F L 1957 *Phys. Rev.* **108** 196
- [22] Al'tshuler L V, Krupnikov K K, Brazhnik M I 1958 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **34** 886 (in Russian)
- [23] Al'tshuler L V, Korner S B, Bakanova A A, Trunin R F 1960 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **38** 790 (in Russian)
- [24] McQueen R G, Marsh S P 1960 *J. Appl. Phys.* **31** 1253
- [25] Al'tshuler L V, Bakanova A A, Bushman A V, Dudoladov I P, Zubarev V N 1977 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **73** 1866 (in Russian)
- [26] Marsh S P (Ed.) 1980 *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley: Univ. California Press) p100
- [27] Avrorin E N, Vodolaga B K, Voloshin N P, Kuropatenko V F, Kovalenko G V, Simonenko V A, Chernodolyuk B T 1986 *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **43** 241 (in Russian)
- [28] Mitchell A C, Nellis W J, Moriarty J A, Heinle R A, Holmes N C, Tipton R E, Repp G W 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 2981
- [29] Trunin R F, Il'kaeva L A, Podurets M A, Popov L V, Pechenkin B V, Prokhorov L V, Sevast'yanov A G, Khrustalev V V 1994 *Teplofiz. Vys. Temp.* **32** 692 (in Russian)
- [30] Trunin R F 1994 *Usp. Fiz. Nauk* **164** 1215 (in Russian)
- [31] Mao H K, Wu Y, Shu J F 1990 *Solid State Commun.* **74** 1027
- [32] Partouche-Sebban D, Pélissier J L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 043521
- [33] Dewaele A, Mezouar M, Guignot N, Loubeyre P 2007 *Phys. Rev. B* **76** 144106
- [34] Smirnov N A 2021 *J. Phys.: Condens. Matter* **33** 035402
- [35] Zhang S, Morales M A 2020 *AIP Conf. Proc.* **2272** 090004
- [36] Yang X, Zeng X G, Chen H Y, Wang Y T, He L, Wang F 2019 *J. Alloy. Comp.* **808** 151702
- [37] Strässle Th, Klotz S, Kunc K, Pomjakushin V, White J S 2014 *Phys. Rev. B* **90** 014101
- [38] Kozyrev N V, Gordeev V V 2022 *Metals* **12** 16
- [39] Schulte O, Holzapfel W B 1995 *Phys. Rev. B* **52** 12636
- [40] Morita K, Sobolev V, Flad M 2007 *J. Nucl. Mater.* **362** 227
- [41] Sobolev V P, Schuurmans P, Benamati G 2008 *J. Nucl. Mater.* **376** 358
- [42] Song P, Cai L C 2010 *Physica B* **405** 1509
- [43] Gao X Y, Mo Z Y, Fang J, Song H F, Wang H 2017 *Comput. Phys. Commun.* **211** 54
- [44] Zhou Y Z, Wang H, Liu Y, Gao X Y, Song H F 2018 *Phys. Rev. E* **97** 033305
- [45] Fang J, Gao X Y, Song H F 2019 *Commun. Comput. Phys.* **26** 1196
- [46] Blanchet A, Torrent M, Clérouin J 2020 *Phys. Plasmas* **27** 122706
- [47] Sjostrom T, Crockett S, Rudin S 2016 *Phys. Rev. B* **94** 144101
- [48] Kadatskiy M A 2019 *High Energy Density Phys.* **33** 100700
- [49] Liu X, Zhang X H, Gao C, Zhang S, Wang C, Li D F, Zhang P, Kang W, Zhang W Y, He X T 2021 *Phys. Rev. B* **103** 174111
- [50] Schwarz K 2003 *J. Solid State Chem.* **176** 319
- [51] Benedict L X, Driver K P, Hamel S, Militzer B, Qi T, Correa A A, Saul A, Schwegler E 2014 *Phys. Rev. B* **89** 224109
- [52] Mattsson A E 2012 Sandia Technical Report No. SAND2012-7389
- [53] Eliezer S, Ricci R A (Eds.) 1991 *High Pressure Equations of State: Theory and Applications* (Amsterdam: North Holland) p249
- [54] Johnson J D 1991 *Int. J. High Press. Res.* **6** 277
- [55] Benedict L X, Ogitsu T, Trave A, Wu C J, Sterne P A, Schwegler E 2009 *Phys. Rev. B* **79** 064106
- [56] Wilson B, Sonnad V, Sterne P, Isaacs W 2006 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **99** 658

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

# A wide-range multiphase equation of state for lead<sup>\*</sup>

FANG Jun<sup>#</sup> ZHAO Yanhong<sup>#†</sup> GAO Xingyu ZHANG Qili

WANG Yuechao SUN Bo LIU Haifeng SONG Haifeng

(National Key Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and  
Computational Mathematics, Beijing 100094, China)

( Received 28 April 2025; revised manuscript received 3 June 2025 )

## Abstract

We present a multi-phase equation of state (EOS) for lead (Pb,  $Z = 82$ ) in wide ranges of densities and temperatures:  $11.34 \text{ g/cm}^3 < \rho < 80 \text{ g/cm}^3$ ,  $300 \text{ K} < T < 10 \text{ MK}$ . The EOS model is based on a standard decomposition of the Helmholtz free energy that is regarded as a function of the specific volume and the temperature into cold term, ion-thermal term, and electronic excitation term. The cold term models both the compression and the expansion states; the ion-thermal term introduces the Debye approximation and the melting entropy; the electronic excitation term employs the Thomas-Fermi-Kirzhnits (TFK) model. The thermodynamic properties of the warm-dense lead are calculated using the extended first-principles molecular dynamics (ext-FPMD) method, with the density reaching five times that of ambient density and the temperature up to 0.4 MK. Our EOS model is used to predict the principle Hugoniot, the room-temperature isotherm, the melting curve, and the thermodynamic properties in the warm-dense region. A systematic comparison with the experimental data, the SESAME-3200 table, and the ext-FPMD calculations is made and shows that our EOS model is consistent with not only the various experimental data, but also the ext-FPMD calculations, indicating some superiority over the SESAME-3200 table in the warm-dense region. The datasets presented in this paper, including the tabular EOS consisting of internal energy and pressure at the different densities and temperatures, are openly available at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00166>.

**Keywords:** wide-range equation of state, lead, multiphase, warm-dense matter

**PACS:** 64.30.-t, 05.70.Ce, 65.20.De

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250569

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250569

\* Project supported by the Foundation of the National Key Laboratory of Computational Physics (Grant No. 6142A05230302), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U23A20537, U2230401), and the Science Challenge Project, China (Grant No. TZ2025013).

<sup>#</sup> These authors contributed equally.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhao\\_yanhong@iapcm.ac.cn](mailto:zhao_yanhong@iapcm.ac.cn)

## 金属铅的宽区多相物态方程

方俊 赵艳红 高兴誉 张其黎 王越超 孙博 刘海风 宋海峰

### A wide-range multiphase equation of state for lead

FANG Jun ZHAO Yanhong GAO Xingyu ZHANG Qili WANG Yuechao SUN Bo LIU Haifeng  
SONG Haifeng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 156401 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250569

CSTR: 32037.14.aps.74.20250569

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250569>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

温稠密物质中不同价态离子分布对X-射线弹性散射光谱计算的影响

Influence of different charge-state ion distribution on elastic X-ray scattering in warm dense matter

物理学报. 2021, 70(7): 073102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201483>

稠密流体氮高温高压相变及物态方程

Phase transition and equation of state of dense liquid nitrogen at high temperature and high pressure

物理学报. 2022, 71(15): 158701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220124>

基于X射线荧光光谱的温稠密物质离化分布实验方法研究

Experimental method for warm dense matter ionization distribution based on X-ray fluorescence spectroscopy

物理学报. 2024, 73(1): 015201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231216>

基于X射线荧光光谱的温稠密物质电子结构密度效应研究

Density effect on electronic structure of warm dense matter based on X-ray fluorescence spectroscopy

物理学报. 2023, 72(24): 245201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231215>

温稠密物质交流电导率单发测量的时间精度提升与分析

Improvement and analysis of time accuracy in single-shot measurement of ac conductivity of warm dense matter

物理学报. 2025, 74(9): 095202 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250135>

基于CRDS和WM-DAS的宽量程免标定H<sub>2</sub>S体积分数的测量

Wide-range and calibration-free H<sub>2</sub>S volume fraction measurement based on combination of wavelength modulation and direct absorption spectroscopy with cavity ringdown spectroscopy

物理学报. 2022, 71(18): 184205 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220742>