文章编号：1000-5773(2003)01-0050-06

一种计算固体冷能、冷压和结合能的新方法*

冉宪文，汤文辉

（国防科技大学理学院应用物理系，湖南长沙 410073）

摘要：给出了利用 Hugoniot 参数计算材料冷能、冷压和结合能的一种新方法，对 52 种纯元素单质固体材料的计算表明，该方法的计算误差较小，对计算碱金属等外层电子数较少的材料效果尤佳。利用文中给出的冷能、冷压公式，计算出的铝、铜、银和锌等材料的冲击绝热线与实验数据符合得非常好。

关键词：冷能；冷压；结合能；Hugoniot 参数

中图分类号：O521^{+}.2 **文献标识码**：A

1 引 言

晶体的冷能、冷压和结合能与晶体中的相互作用是密切相关的，这些相互作用可分为两大类，即吸引作用和排斥作用。吸引作用来源于异性电荷之间的 Coulomb 引力以及 van der Waals 力等；排斥作用则来源于同性电荷之间的 Coulomb 斥力以及由于 Pauli 原理所引起的排斥等。

显然，不同晶体的这些相互作用对势能的贡献是不一样的，若要精确测定晶体的冷能、冷压，必须求解晶体系统的 Schrödinger 方程，但 Schrödinger 方程的严格求解是无法做到的。目前冷能、冷压的计算均依赖于传统的势函数或采用内插法进行。结合能可通过相互作用势进行计算，但势函数难以测量，因此常用 Hugoniot 参数进行计算。常用公式是[1]

$$|e_b| = \frac{1}{2}\left(\frac{c_0}{S}\right)^2 \tag{1}$$

其中 c_0 和 S 是冲击波速度 D 与波后粒子速度 u 之间的关系式 $D = c_0 + Su$ 中的参数。利用 Born-Mayer 势以及 Hugoniot 参数得到的结合能可近似表示为[2]

$$|e_b| = \frac{9c_0^2}{q-2}\left(1-\frac{1}{q}\right) \tag{2}$$

$$q = 3\gamma_0 + \sqrt{9\gamma_0^2 - 12\gamma_0 + 6} \tag{3}$$

式中 γ_0 为晶体的 Grüneisen 系数。

我们在 Hugoniot 关系的基础上，得到了一种新的冷能、冷压和结合能的近似表达式。

2 结合能、冷能和冷压公式的理论推导

利用冲击波速度与波阵面后粒子速度的线性关系，Hugoniot 曲线可表示为

$$p_H = \rho_0 c_0^2 \frac{\eta}{(1-S\eta)^2} \tag{4}$$

* **收稿日期**：2002-03-18；**修回日期**：2002-05-08

作者简介：冉宪文(1978—)，男，硕士研究生.

式中

$$\eta = 1 - \frac{v}{v_0} \tag{5}$$

其中 $v_0 = 1/\rho_0$ 为初始比容。

在 p-v 平面内,Hugoniot 曲线与等熵线在起始点二级相切,并且,在起始点附近可以用冷压线来近似等熵线,即

$$\left(\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}v}\right)_{v_0} = \left(\frac{\mathrm{d}p_s}{\mathrm{d}v}\right)_{v_0} \approx \left(\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}v}\right)_{v_0} \tag{6}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2 p_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}v^2}\right)_{v_0} = \left(\frac{\mathrm{d}^2 p_s}{\mathrm{d}v^2}\right)_{v_0} \approx \left(\frac{\mathrm{d}^2 p_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}v^2}\right)_{v_0} \tag{7}$$

在起始点 Hugoniot 曲线对体积的三阶导数和等熵线有如下关系[2]

$$\left(\frac{\mathrm{d}^3 p_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}v^3}\right)_{v_0} = \left(\frac{\mathrm{d}^3 p_s}{\mathrm{d}v^3}\right)_{v_0} - \frac{\gamma_0}{2v_0}\left(\frac{\mathrm{d}^2 p_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}v^2}\right)_{v_0} \approx \left(\frac{\mathrm{d}^3 p_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}v^3}\right)_{v_0} - \frac{\gamma_0}{2v_0}\left(\frac{\mathrm{d}^2 p_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}v^2}\right)_{v_0} \tag{8}$$

利用(4)～(8)式可以求出

$$\left(\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\delta}\right)_{\delta=1} = \rho_0 c_0^2 \tag{9}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2 p_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\delta^2}\right)_{\delta=1} = \rho_0 c_0^2 (4S - 2) \tag{10}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^3 p_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\delta^3}\right)_{\delta=1} = 2\rho_0 c_0^2 (9S^2 - 2\gamma_0 S - 12S + 3) \tag{11}$$

其中

$$\delta = \frac{v_{0\mathrm{K}}}{v} \tag{12}$$

$v_{0\mathrm{K}}$为晶体在零温零压下的比容,并且在计算过程中作了 $v_{0\mathrm{K}}$与 v_0 的近似。

另外,冷能与冷压之间的关系为

$$\frac{\mathrm{d}e_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}v} = -p_{\mathrm{c}} \tag{13}$$

于是有

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2 e_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\delta^2}\right)_{\delta=1} = c_0^2 \tag{14}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^3 e_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\delta^3}\right)_{\delta=1} = 2c_0^2 (2S - 3) \tag{15}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^4 e_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\delta^4}\right)_{\delta=1} = 2c_0^2 (9S^2 - 2\gamma_0 S - 24S + 18) \tag{16}$$

在零温零压下,晶体中的原子处于平衡位置,因此有

$$p_{\mathrm{c}}(v_{0\mathrm{K}}) = 0 \tag{17}$$

$$e_{\mathrm{c}}(v_{0\mathrm{K}}) = e_{\mathrm{b}} < 0 \tag{18}$$

这里,冷能的零点取在 v 为无穷大的状态,e_{b} 为结合能。

因此冷能可用 Taylor 级数近似为

$$e_{\mathrm{c}}(\delta) = e_{\mathrm{b}} + \frac{1}{2}c_0^2(\delta - 1)^2 + \frac{1}{3}c_0^2(2S - 1)(\delta - 1)^3 + \frac{1}{12}c_0^2(9S^2 - 2\gamma_0 S - 24S + 18)(\delta - 1)^4 \tag{19}$$

若比容趋近于无穷大,则 $\delta \to 0$, $e_{\mathrm{c}}(\delta) \to 0$,则可以求得结合能为

$$e_{\mathrm{b}} = \frac{c_0^2}{12}(-9S^2 + 2\gamma_0 S + 32S - 36) \tag{20}$$

联系(10)～(16)式就可以写出冷能、冷压的级数表达形式为

$$p_c(\delta)=\rho_0 c_0^2(\delta-1)+\rho_0 c_0^2(2S-1)(\delta-1)^2+\frac{1}{3}\rho_0 c_0^2(9S^2-2\gamma_0 S-12S+3)(\delta-1)^3 \tag{21}$$

$$e_c(\delta)=\frac{1}{12}c_0^2(-9S^2+2\gamma_0 S+32S-36)+\frac{1}{2}c_0^2(\delta-1)^2+\frac{1}{3}c_0^2(2S-1)(\delta-1)^3+\frac{1}{12}c_0^2(9S^2-2\gamma_0 S-24S+18)(\delta-1)^4 \tag{22}$$

可以预计,(21)式和(22)式在膨胀或压缩不大的条件下产生的误差不会很大,但如果膨胀或压缩过大,再利用(21)式和(22)式求冷压、冷能则会产生很大的误差,因此应该做出修正。经过摸索,我们采取的修正方法如下。在膨胀区,将(21)式和(22)式乘以一膨胀因子

$$p_c(\delta)=[\rho_0 c_0^2(\delta-1)+\rho_0 c_0^2(2S-1)(\delta-1)^2+\frac{1}{3}\rho_0 c_0^2(9S^2-2\gamma_0 S-12S+3)(\delta-1)^3]\exp(1-\delta^{-1/3}) \tag{23}$$

$$e_c(\delta)=[\frac{1}{12}c_0^2(-9S^2+2\gamma_0 S+32S-36)+\frac{1}{2}c_0^2(\delta-1)^2+\frac{1}{3}c_0^2(2S-1)(\delta-1)^3+\frac{1}{12}c_0^2(9S^2-2\gamma_0 S-24S+18)(\delta-1)^4]\exp(1-\delta^{-1/3}) \tag{24}$$

在压缩区,将(21)式和(22)式乘以一压缩因子

$$p_c(\delta)=[\rho_0 c_0^2(\delta-1)+\rho_0 c_0^2(2S-1)(\delta-1)^2+\frac{1}{3}\rho_0 c_0^2(9S^2-2\gamma_0 S-12S+3)(\delta-1)^3]\exp(\delta^{1/3}-1) \tag{25}$$

$$e_c(\delta)=[\frac{1}{12}c_0^2(-9S^2+2\gamma_0 S+32S-36)+\frac{1}{2}c_0^2(\delta-1)^2+\frac{1}{3}c_0^2(2S-1)(\delta-1)^3+\frac{1}{12}c_0^2(9S^2-2\gamma_0 S-24S+18)(\delta-1)^4]\exp(\delta^{1/3}-1) \tag{26}$$

研究表明,经过以上修正,(23)式和(25)式、(24)式和(26)式在初始点是光滑连接的。

3 计算结果与比较

3.1 结合能

我们对 52 种元素进行了计算和比较,结果如图 1 所示,其中 e_b 为由公式(1)、公式(2)和公式(20)计算得到的各个元素的结合能数值;e_b^{exp} 为由实验测定的各个元素的结合能数值;图中直线表示计算值与实验值严格一致的情况。从整体上看,公式(1)的计算结果偏离直线最小,公式(2)偏离直线最大,公式(20)比公式(1)稍微差一些。而对于碱金属以及外层电子数较少的元素,本文的计算结果与实验结果吻合最好。因此,公式(20)是可以用来计算结合能的,同时,常用的 Born-Mayer 势在用于结合能的计算时是存在较大误差的。

3.2 冷能和冷压

为了验证我们所给出的冷能、冷压的可靠性,利用它们和 Hugoniot 关系及 Grüneisen 方程计算了铝、铜、锌和银等材料的 Hugoniot 线,它们与实验数据[3]的比较如图 2～图 5 所示。可以看出,计算结果与实验数据一致。

利用公式(23)和公式(24),在图 6、图 7 中给出了铜、锌和银的冷能、冷压在膨胀区的曲线,可以看出所给出的冷能、冷压曲线在定性上是合理的。为了进一步验证本文中所给出冷压表达形式的正确性,利用式(21)计算了比值 $\xi(\xi=-p_R/B$,p_R 为拉伸断裂冷压,B 为零温零压下体积弹性模量),并与 Rose 等[4]给出的理论数值进行了比较,结果如表 1 所示。可以看出,两者符合得很好。

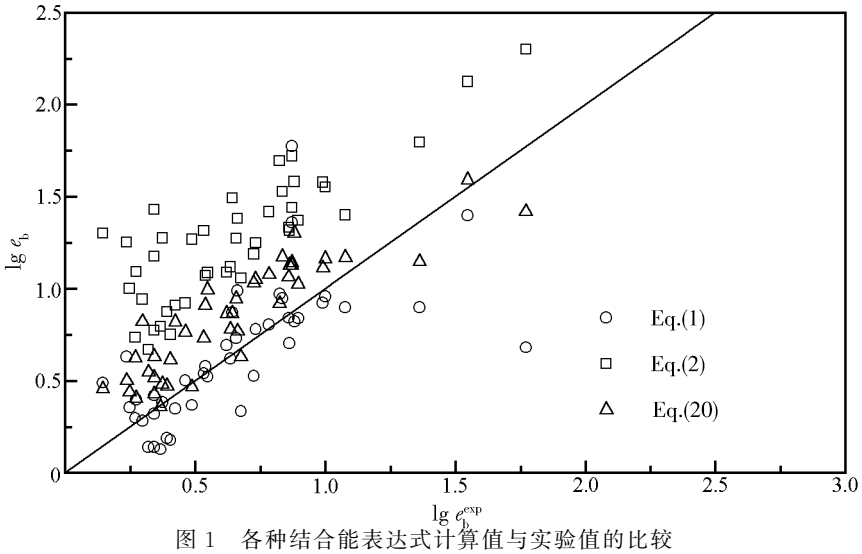


图 1　各种结合能表达式计算值与实验值的比较

Fig. 1　Comparison of the calculated cohensive energy with experimental data

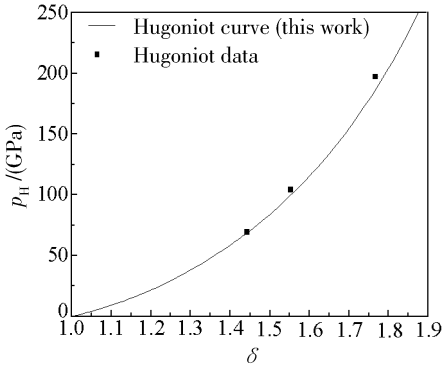


图 2　铝的冲击绝热线的比较

Fig. 2　Comparison of the calculated Hugoniot with experimental data for aluminum

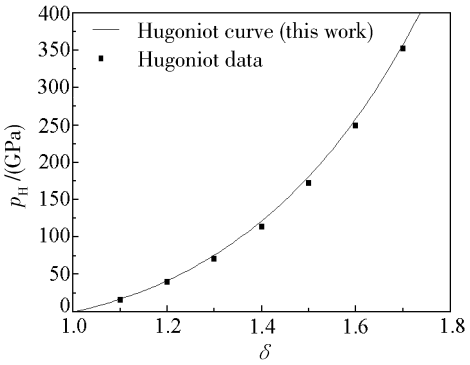


图 3　铜的冲击绝热线的比较

Fig. 3　Comparison of the calculated Hugoniot with experimental data for copper

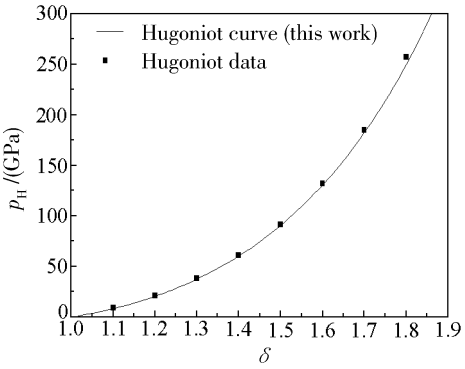


图 4　锌的冲击绝热线的比较

Fig. 4　Comparison of the calculated Hugoniot with experimental data for zinc

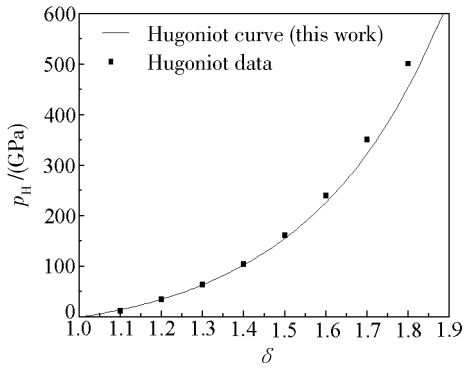


图 5　银的冲击绝热线的比较

Fig. 5　Comparison of the calculated Hugoniot with experimental data for silver

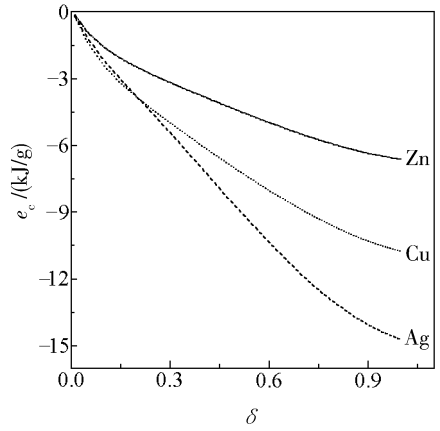


图 6 膨胀区的冷能曲线

Fig. 6 Cold energy curves in expansive region

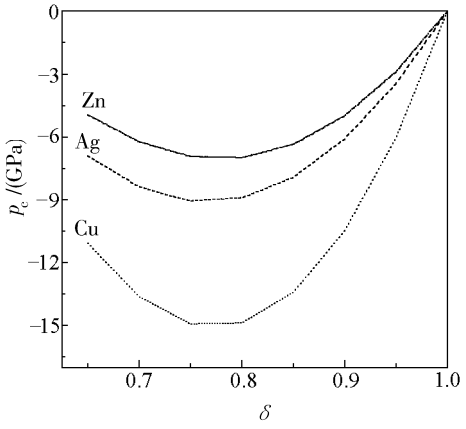


图 7 膨胀区的冷压曲线

Fig. 7 Cold pressure curves in expansive region

表 1 不同金属的 $\xi(\xi=-p_R/B)$ 计算结果

Table 1 Calculated $\xi(\xi=-p_R/B)$ values for different metals

Elements	$\xi^{1)}$	$\xi^{2)}$	Elements	$\xi^{1)}$	$\xi^{2)}$	Elements	$\xi^{1)}$	$\xi^{2)}$	Elements	$\xi^{1)}$	$\xi^{2)}$
Li	0.19	0.21	Be	0.20	0.17	Na	0.17	0.19	Mg	0.16	0.14
Al	0.15	0.15	K	0.18	0.18	Ti	0.19	0.15	V	0.18	0.15
Cr	0.13	0.14	Fe	0.14	0.12	Co	0.14	0.16	Ni	0.13	0.15
Cu	0.12	0.14	Zn	0.12	0.11	Rb	0.16	0.17	Nb	0.16	0.15
Pd	0.12	0.12	Ag	0.12	0.13	Cd	0.11	0.10	In	0.13	0.14
Cs	0.15	0.17	Ba	0.14	0.16	Ir	0.13	0.12	Pt	0.13	0.12
Au	0.12	0.12	Tl	0.13	0.13	Pb	0.13	0.12			

Note: 1) This work; 2) Ref. [4].

4 结 束 语

(1) 在冲击波速度关系式可用直线关系描述的情况下,提出了一个用 Hugoniot 参数和 Grüneisen 系数计算固体材料结合能的一种近似计算方法。通过对 50 多种固体材料的计算,结果表明,该方法是可行的。

(2) 利用本文中给出的引入压缩因子的冷能、冷压级数表达式,计算得到的铝、铜、银和锌等材料的冲击绝热线与实验数据符合得非常好,这充分说明该冷能、冷压的近似表达式是合理而有益的。

(3) 由本文中的冷压表达式计算得到的 $-p_R/B$ 与 Rose 等给出的结果相差不大,说明在膨胀区也是可用的。

References:

[1] Rodean H C. Evaluation of Relations among Stress-Wave Parameters and Cohesive Energy of Condensed Materials [J]. J Chem Phys, 1974, 61: 4848.

[2] Tang W H, Zhang R Q. Introduction to Equations of State and Its Calculation [M]. Changsha: Press of NUDT, 1999. 246; 266. (in Chinese)
汤文辉,张若棋. 物态方程理论及计算概论 [M]. 长沙:国防科技大学出版社,1999. 246; 266.

[3] Characteristics of Condensed Materials under High Pressure and High Temperature [M]. Han J W (Translator).

Mianyang: Institute of Fluid Physics, CAEP, 1996. 43; 36.
高压高温下凝聚物质的性质 [M]. 韩钧万译. 绵阳：中国工程物理研究院流体物理研究所，1996. 43；36.
[4] Rose J H. Universal Features of the Equation of State of Metals [J]. Phys Rev B, 1984, 29(6): 2966.

New Method for Calculating Cold Energy, Cold Pressure and Cohesive Energy of Solids

RAN Xian-Wen, TANG Wen-Hui

(*Department of Applied Physics, College of Science, National University of Defense Technology, Changsha* 410073, *China*)

Abstract: A new method for calculating cold energy, cold pressure and cohesive energy was poroposed. Cohesive energy calculations for 52 metals show that the calculated results using this method are consistent with the experimental data, especially for alkali metals. Comparison of Hugoniot curves calculated based on cold energy and cold pressure with the experimental Hugoniot data of aluminum, copper, zinc and silver, shows that this method can be applied to calculate cold energy and cold pressure of solid materials.

Key words: cold energy; cold pressure; cohesive energy; Hugoniot parameter

《高压物理学报》征稿简则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物，在国内外公开发行。《高压物理学报》力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果，读者对象为国内外科技工作者。《高压物理学报》征稿内容为动态及静态高压技术，人工合成新材料，高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究，动态及静态高压研究中的测试技术，高温高压下的相变，高温高压物态方程等。《高压物理学报》接受中、英文稿件。第一作者应确保全体作者同意文章署名。《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念，慎重对待每一篇来稿，尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道，重大创新性成果可在 3 个月甚至更短时间内刊出。为缩短邮寄时间，编辑部建议作者使用电子邮件投稿。

重点注意事项

▲ 中英文摘要　作为文章精华部分，中、英文摘要一定要仔细斟酌，特别是英文摘要，其质量直接决定文章能否被 EI Compendex 收录。《高压物理学报》要求文章的中文摘要在 200～400 个字之间，英文摘要不少于 120 个单词；摘要内容千万不要泛泛而谈，应有具体内容。为促进论文的国际交流，英文摘要必须：(1) 拥有与论文同等量的主要信息，应重点包括 4 个要素：即研究目的、方法、结果、结论等，结果、结论是最重要的；应要素齐全，繁简得当。(2) 以提供论文梗概为目的，不得评论、解释论文内容。(3) 英文摘要中尽量避免特殊字符（希腊字符、上下标）及特殊字符组成的数学表达式，且第 1 句不要与英文题名重复。

▲ 参考文献　科技论文必须引用参考文献，《高压物理学报》要求作者应充分著录参考文献，并尽量引用近期期刊文章。中文参考文献必须附英译文，著录项目齐全。

▲ 版权与稿酬　《高压物理学报》已加入《中国学术期刊（光盘版）》和万方数字化科技期刊群。凡经本刊录用的稿件，作者便自动将光盘版和网络版出版权转让给《高压物理学报》编辑部，编辑部不再另行通知。来稿一经发表，即付稿酬（包括光盘版和网络版稿酬）。

来稿请寄：四川绵阳 919 信箱 110 分箱《高压物理学报》编辑部，邮政编码：621900

电子邮件：gaoya@caep.ac.cn（投稿、征订、咨询）

电　　话：(0816)2490042；传真：(0816)2282695

《高压物理学报》编辑部启