文章编号：1000-5773(2005)02-0097-08

零温物态方程输入参数 B_{0K}、B'_{0K}和 ρ_{0K}的确定*

吴 强，经福谦，李欣竹

（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实验室，四川绵阳 621900）

摘要：在对 Grüneisen 系数高温高压下演化特性不作任何假设的前提下，建立了一种不依赖于等温物态方程具体形式，通过 Hugoniot 实验数据直接确定 0 K 零压等温体积模量 B_{0K}及其对压力的一阶导数 B'_{0K}和初始密度 ρ_{0K}等 0 K 物态方程输入参数的方法。通过与实验和理论数据的分析和比较，表明用这一方法确定的 B_{0K}和 B'_{0K}不仅合理，而且具有很高的精度，特别是 B'_{0K}的精度，要优于目前传统超声实验的测量精度。此外，这一方法所确定的 ρ_{0K}不仅在 Grüneisen 物态方程的框架内与相应的室温零压特性参数相适配，而且与低温热膨胀实验数据所确定的近 0 K 初始密度 ρ_{0E}非常吻合。

关键词：等温物态方程；等温体积模量；Hugoniot 关系

中图分类号：O411.1 **文献标识码**：A

1 引 言

物态方程的研究在基础科学及应用科学的许多领域中有着十分重要的科学意义和应用价值[1~7]。一定温度条件下，压力 p 与比容 v 之间的关系称之为等温物态方程，而所谓的冷物态方程或零温(0 K)物态方程是描述绝对零度下固体压缩(或膨胀)特性的压力 p 与比容 v 间的关系。由于压力效应可提供大量有关固体非线性压缩特性的信息，反映固体内部的凝聚特性，因而等温物态方程，特别是 0 K 物态方程的研究可进一步加深对固体材料许多热力学特性的认识。

研究固体材料在高压下的 p-v 关系存在着两种截然不同的方法。第一，采用等温体积模量 B_0 及其对压力的一阶偏导 B'_0 的实验确定值作为物态方程的输入参数，并将所得的压缩曲线与实验数据进行比较；第二，采用特定形式的物态方程对实验压缩数据进行拟合，并将作为拟合系数的体模量参数与独立测量的实验值对比，进而将基于拟合参数给出的等温压缩曲线与相应的实验数据进行比较。一方面，由于体模量是一个物理量，对应于特定的热力学状态具有确定的数值，而在拟合过程中体模量被视为拟合系数，因而采用第二种方法进行不同物态方程间的比较研究时常会引起人们较大的异议[8,9]；另一方面，由于传统实验方法的局限性，B_0 和 B'_0(特别是 B'_0)的实验测量值具有较大的不确定度范围，因而时至今日采用第一种方法对物质的压缩特性进行研究仍被认为是一种过于乐观和不切实际的技术路线[10]。

尽管超声测量方法在理论上具有非常高的精度(约 0.01%)，但在实际应用中这一方法并非无懈可击。以 NaCl 为例[10]，对不同来源超声测量数据的比较表明，由超声测量确定的 B_0 和 B'_0，其不确定度分别大于 2%和 10%；而且将超声测量和红外测量等不同方法给出的实验数据进行综合比较，发现各类实验数据间的分散性要远大于上述超声测量的不确定度范围，其中 B'_0 的分散性甚至超过了 40%。Bose Roy 等人[10]认为 B'_0 实验数据间的分散性如此之大，难于将其归结为实验误差或数据处理方法间

* **收稿日期**：2004-06-17；**修回日期**：2004-07-12

作者简介：吴 强(1967—)，男，博士，研究员，主要研究方向：高压物态方程及高压物性.

的差异。Hofmeister[11]对 B'_0 的这一异常现象试图加以说明,但结果并不令人信服。

此外,虽然对绝大多数固体材料而言,由超声测量确定的 B_0 值具有较好的一致性,但对于某些材料,不同作者给出的 B_0 值也具有较大的分散性,以 Pb 为例,Simmons 和 Wang[12] 以及 Vaidya 和 Kennedy[13]报道的 B_0 值分别为 48.8 和 39.98 GPa,相差 20%。

B_0 和 B'_0 的分散性如此之高使得物态方程之间的比较已毫无意义。人们往往依据对其模型有效性和适用性的支持程度选择一组特定的体模量参数,这样的例子在文献中比比皆是,以至于在数据的解释和分析中引入较大的模糊性。如何合理地确定和选取 B_0 和 B'_0,特别是 B'_0 的数据是目前等温物态方程研究中一个异常严峻的问题[10]。

在实际的研究过程中,还存在着一个众所周知的困难,即如何确定零压条件下的密度(或比容)[9]。材料的某些特性参量在低压区的变化规律对初始密度中的误差非常敏感,为了能够合理、准确地描述材料这些特性参量的变化规律,作为一种权宜之计,常常在实验不确定度容许的范围之内对材料的初始密度进行人为的调节[14]。这一方法显然具有较大的随意性。

特别需要指出,上述这些问题在 0 K 物态方程的研究中,由于实验数据的缺乏而显得尤为严重。鉴于 0 K 物态方程在理论和实验研究中的重要性,建立一种便利有效的方法确定材料 0 K 零压等温体积模量 B_{0K}及其对压力的一阶导数 B'_{0K}和零压密度 ρ_{0K}(或零压比容 v_{0K})等 0 K 物态方程输入参数,在高压物态方程和高压物性的研究中具有十分重要的科学意义和应用价值。

2 理论分析和推导

为了解决以上所述的困难,值得重视的一条途径是:由于一般的冲击压缩实验压力可达到数百万大气压[15],而且实验数据具有相当高的精度和可靠性[16],所以几十年来人们一直在寻求建立合理、可靠的数据处理技术,以期在 Hugoniot 实验数据的基础上获取所需的 0 K 压缩数据[17~21]。尽管如此,我们也注意到在以往的数据处理中,一般需要已知 Grüneisen 系数 γ 在高温高压条件下的演化规律,而这又是物态方程研究领域中至今尚未完全解决的一大难题[22],因而用此方法得到的 0 K 压缩数据,以及由此对物态方程拟合而得到的 0 K 物态方程参数,其可靠性存在着较大的分歧[17,23]。为此,本研究拟在胡金彪和经福谦等人[19]工作的基础上,依据 Hugoniot 实验数据,在对 Grüneisen 系数 γ 的高温高压演化特性不作任何假设的前提下,通过理论推导和数据分析,以期建立一种不依赖于等温物态方程具体形式,独立确定 B_{0K}、B'_{0K}和 ρ_{0K}(或 v_{0K})等 0 K 物态方程输入参数的方法。

目前绝大多数材料的 Hugoniot 实验数据都是在以室温为初态的条件下获得的(以下称为室温 Hugoniot)。对大部分金属材料而言,在较为宽广的压力范围内,室温 Hugoniot 冲击波速度 D 和粒子速度 U 呈线性关系[15],即

$$D = C_0 + S_0 U \tag{1}$$

式中:C_0 和 S_0 是材料常数,由实验确定。以室温和常压为始态的 Hugoniot 压力 p_H 可表示为[1]

$$p_H = \rho_0 C_0^2 \frac{\eta}{(1 - S_0 \eta)^2} \tag{2}$$

式中:$\eta = 1 - v/v_0$,ρ 和 v 分别为密度和比容,下标"0"代表初始状态的物理量。(2)式对比容 v 的一阶、二阶导数为

$$\frac{\mathrm{d}p_H}{\mathrm{d}v} = -\rho_0^2 C_0^2 \frac{1 + S_0 \eta}{(1 - S_0 \eta)^3} \tag{3}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 p_H}{\mathrm{d}v^2} = \rho_0^3 C_0^2 \frac{4S_0 + 2S_0^2 \eta}{(1 - S_0 \eta)^4} \tag{4}$$

设以零温常压为初态的 Hugoniot(以下称为零温 Hugoniot),其冲击波速度 D 和粒子速度 U 仍然保持线性关系,即

$$D = C_{0K} + S_{0K} U \tag{5}$$

式中:C_{0K} 和 S_{0K} 是材料常数。若 C_{0K} 和 S_{0K} 已知,则零温 Hugoniot 的压力-比容关系便可完全确定。零温 Hugoniot 压力 p_{HK} 及其对比容 v 的一阶、二阶导数分别为

$$p_{HK}=\rho_{0K}C_{0K}^2\frac{\eta_K}{(1-S_{0K}\eta_K)^2} \tag{6}$$

$$\frac{\mathrm{d}p_{HK}}{\mathrm{d}v}=-\rho_{0K}^2C_{0K}^2\frac{1+S_{0K}\eta_K}{(1-S_{0K}\eta_K)^3} \tag{7}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2p_{HK}}{\mathrm{d}v^2}=\rho_{0K}^3C_{0K}^2\frac{4S_{0K}+2S_{0K}^2\eta_K}{(1-S_{0K}\eta_K)^4} \tag{8}$$

式中:$\eta_K=1-v/v_{0K}$,下标"0K"代表零温初态的物理量。根据 Grüneisen 物态方程

$$p_{HK}-p_H=\frac{\gamma}{v}(e_{HK}-e_H) \tag{9}$$

式中:γ 为 Grüneisen 系数,一般认为仅是比容 v 的函数,e_H 和 e_{HK} 分别为室温 Hugoniot 和零温 Hugoniot 的比内能

$$e_H=\frac{1}{2}p_H(v_0-v)+e_0 \tag{10}$$

$$e_{HK}=\frac{1}{2}p_{HK}(v_{0K}-v)+e_{0K} \tag{11}$$

式中:e_0 和 e_{0K} 分别为室温和零温条件下的初始比内能,一般取 $e_{0K}=0$。(9)式对比容 v 的一阶和二阶导数为

$$\frac{\mathrm{d}p_{HK}}{\mathrm{d}v}=\frac{\mathrm{d}p_H}{\mathrm{d}v}+\left(\frac{\gamma}{v}\right)\left(\frac{\mathrm{d}e_{HK}}{\mathrm{d}v}-\frac{\mathrm{d}e_H}{\mathrm{d}v}\right)+(e_{HK}-e_H)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\left(\frac{\gamma}{v}\right) \tag{12}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2p_{HK}}{\mathrm{d}v^2}=&\frac{\mathrm{d}^2p_H}{\mathrm{d}v^2}+\left(\frac{\gamma}{v}\right)\left(\frac{\mathrm{d}^2e_{HK}}{\mathrm{d}v^2}-\frac{\mathrm{d}^2e_H}{\mathrm{d}v^2}\right)+\\&2\left(\frac{\mathrm{d}e_{HK}}{\mathrm{d}v}-\frac{\mathrm{d}e_H}{\mathrm{d}v}\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\left(\frac{\gamma}{v}\right)+(e_{HK}-e_H)\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}v^2}\left(\frac{\gamma}{v}\right)\end{aligned} \tag{13}$$

当 $v=v_{0K}$ 时,由(12)式和(13)式,分别可得

$$C_{0K}^2=C_0^2\frac{(1-\varphi)^2}{(1-S_0\varphi)^3}[1+(S_0-\gamma_0)\varphi] \tag{14}$$

$$S_{0K}=S_0\left(\frac{C_0}{C_{0K}}\right)^2\frac{(1-\varphi)^3}{(1-S_0\varphi)^4}\left[\left(1+\frac{1}{2}S_0\varphi\right)\left(1-\frac{1}{2}\gamma_0\varphi\right)-\frac{\gamma_0^2\varphi}{4}\left(\frac{1}{S_0}-\varphi\right)\right] \tag{15}$$

式中:$\varphi=\eta(v_{0K})=1-v_{0K}/v_0$。在上述推导过程中,由于 v_{0K} 和 v_0 之间的差别非常小,因而在 v_{0K} 和 v_0 之间 Grüneisen 系数 γ 的变化可采用经验关系式 $\gamma/v=\gamma_0/v_0$ 来描述,这里 γ_0 可取为常温常压条件下的热力学 Grüneisen 系数。

研究表明[1],Hugoniot 曲线与其同一始点的等熵线在始点处具有二阶相切的特性,则对于零温 Hugoniot 而言,在 $v=v_{0K}$ 处与零温等温压缩线(冷压曲线)$p_C=p_C(v)$ 二阶相切,即

$$\left(\frac{\mathrm{d}p_C}{\mathrm{d}v}\right)_{v_{0K}}=\left(\frac{\mathrm{d}p_{HK}}{\mathrm{d}v}\right)_{v_{0K}} \tag{16}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2p_C}{\mathrm{d}v^2}\right)_{v_{0K}}=\left(\frac{\mathrm{d}^2p_{HK}}{\mathrm{d}v^2}\right)_{v_{0K}} \tag{17}$$

根据定义,零温条件下的零压等温体积模量 B_{0K} 及其对压力的一阶导数 B'_{0K} 可以写为

$$B_{0K}=-v_{0K}\left(\frac{\mathrm{d}p_C}{\mathrm{d}v}\right)_{v_{0K}}=\rho_{0K}C_{0K}^2 \tag{18}$$

$$B'_{0K}=\left(\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}p}\right)_{v_{0K}}=-1-v_{0K}\frac{(\mathrm{d}^2p_C/\mathrm{d}v^2)_{v_{0K}}}{(\mathrm{d}p_C/\mathrm{d}v)_{v_{0K}}}=4S_{0K}-1 \tag{19}$$

可以看出,在已知 v_{0K} 的条件下,利用(14)式、(15)式、(18)式和(19)式便可确定零温物态方程参数 B_{0K}

和 B'_{0K}。对于 v_{0K}，可根据实验测量的低温热膨胀数据进行推算，然而由此确定的 v_{0K} 中所包含的误差将对材料低压特性的描述产生较为显著的影响。为此，本文将提出一个直接从 Grüneisen 物态方程确定 v_{0K} 的方法，以便使 v_{0K} 的取值在 Grüneisen 物态方程的框架内与所选用的室温零压特性参数相匹配。

当 $v=v_{0K}$ 时，由(9)式得

$$\frac{\gamma(v_{0K})}{v_{0K}}=\frac{p_H(v_{0K})}{e_H(v_{0K})}=\frac{1}{\dfrac{\varphi}{2\rho_0}+\dfrac{(1-S_0\varphi)^2}{\rho_0 C_0^2\varphi}e_0} \tag{20}$$

因而

$$v_{0K}=\gamma(v_{0K})\left[\frac{\varphi}{2\rho_0}+\frac{(1-S_0\varphi)^2}{\rho_0 C_0^2\varphi}e_0\right] \tag{21}$$

同样，由于 v_{0K} 和 v_0 的差别非常小，在 v_{0K} 和 v_0 之间 Grüneisen 系数 γ 的变化可采用经验关系式 $\gamma/v=\gamma_0/v_0$ 来描述，即

$$\gamma(v_{0K})=(\gamma_0/v_0)v_{0K} \tag{22}$$

而比内能 e_0 可在 0 K 至室温的范围内对比热积分而得，其中比热随温度的变化关系可由实验确定或由相应的 Einstein 理论和 Debye 理论给出[24]，但是 3 种方法所得的结果相差甚小。为给出简单的解析公式及方便计算，可采用 Einstein 理论给出比内能 e_0 的计算公式

$$e_0=\frac{3N_A k\theta_E}{\exp(\theta_E/T_0)-1} \tag{23}$$

式中：θ_E 为 Einstein 温度，是材料的特性参数，可根据 $\theta_E=0.75\theta_D$ 计算得到[25]，其中 θ_D 是 Debye 温度，其值可以从物理常数手册中查到，室温 T_0 一般取为 300 K。Avogadro 常数 $N_A=6.022\,136\,7\times10^{23}$/mol，Boltzmann 常数 $k=1.380\,658\times10^{-23}$ J/K。联立解(21)式、(22)式和(23)式便可确定 v_{0K} 的值。可以看出在上述计算方法中所需的输入参数为室温条件下的 ρ_0、C_0、S_0、γ_0 和 θ_D 五个零压(常压)参量。

3 计算结果及讨论

为了对上述方法的有效性进行检验，以 12 种典型金属材料为例，计算其相应的 ρ_{0K}、B_{0K} 和 B'_{0K}，并与液氦温区热膨胀实验确定的密度 ρ_{0E} 及超声实验确定的等温体积模量 B_{0E} 及其对压力的一阶导数 B'_{0E} 进行比较。计算所用参数列于表 1，其中 ρ_0、C_0 和 S_0 取自文献[15]，而 γ_0 和 θ_D 取自文献[2]；相应的实验数据和计算结果列于表 2，实验数据 ρ_{0E} 取自文献[26]，B_{0E} 和 B'_{0E} 的大部分数据取自文献[27]，其中只有 Mg 和 Mo 的数据分别取自文献[28]和文献[29]，此外，Al 的 B'_{0E} 和 Ta 的 B_{0E} 数据分别取自文献[30]和文献[31]。

表 1 室温零压特性参数

Table 1 Material parameters at zero pressure and room temperature

Material	ρ_0/(g/cm^3)	C_0/(km/s)	S_0	γ_0	θ_D/(K)
Na	0.968	2.58	1.24	1.33	157
Mg	1.740	4.50	1.26	1.63	396
Al	2.714	5.39	1.34	2.18	423
Cu	8.930	3.94	1.49	1.97	342
Mo	10.208	5.14	1.22	1.65	459
Pd	11.991	4.01	1.55	2.47	283
Ag	10.490	3.27	1.55	2.46	228
In	7.278	2.49	1.50	2.48	109
Ta	16.656	3.43	1.19	1.82	247
W	19.200	4.04	1.23	1.78	388
Pt	21.440	3.63	1.47	2.92	234
Au	19.240	3.07	1.54	3.09	165

表 2　零温零压特性参数的比较

Table 2　Comparison of the material parameters at zero pressure and 0 K temperature between the calculated and experimental values

Material	ρ_{0E} /(g/cm^3)	ρ_{0K} /(g/cm^3)	Δ_ρ /(%)	B_{0E} /(GPa)	B_{0K} /(GPa)	Δ_B /(%)	B'_{0E}	B'_{0K}	$\Delta_{B'}$ /(%)
Na	1.014 8	1.017 3	0.25	7.4	7.352		3.9	3.946	
Mg	1.764 2	1.765 0	0.05	36.9	36.471	1.2	3.9	4.034	3.4
Al	2.748 5	2.745 5	0.11	79.4	80.930	1.9	4.4	4.357	1.4
Cu	9.017 4	9.013 7	0.04	142.0	142.555	0.4	5.2	4.961	5.5
Mo	10.236 2	10.234 5	0.02	273.0	271.255	0.6	4.7	3.879	17.5
Pd	12.076 7	12.079 6	0.02	195.5	196.744	0.6	/	5.201	/
Ag	10.620 1	10.612 8	0.07	108.7	115.824	6.6	5.9	5.203	11.4
In	7.434 8	7.440 4	0.08	46.4	47.731	2.9	4.8	4.997	4.1
Ta	16.728 2	16.736 9	0.05	196.4	197.764	0.7	3.8	3.756	1.2
W	19.249 6	19.250 5	0.01	314.2	315.143	0.3	4.5	3.918	12.9
Pt	21.564 0	21.573 6	0.04	288.4	286.467	0.7	/	4.879	/
Au	19.430 0	19.432 8	0.01	180.3	185.132	2.7	5.9	5.146	12.8

Note: $\Delta_\rho=\left(\left|\rho_{0E}-\rho_{0K}\right|/\rho_{0E}\right)\times100\%$, $\Delta_B=\left(\left|B_{0E}-B_{0K}\right|/B_{0E}\right)\times100\%$, $\Delta_{B'}=\left(\left|B'_{0E}-B'_{0K}\right|/B'_{0E}\right)\times100\%$.

从表 2 可以看出,由(21)、(22)和(23)式联立确定的 0 K 初始密度 ρ_{0K} 与根据低温热膨胀实验数据所确定的近 0 K 初始密度 ρ_{0E} 非常吻合,对于差别最大的 Na,其相对变化量 Δ_ρ 也只有 0.25%。两组数据如此吻合表明本文确定 ρ_{0K} 的方法是有效的。

由表 2 可进一步看出,本文给出的 B_{0K},除 Ag 外,均与近 0 K 条件下的超声实验数据 B_{0E} 十分吻合,相对偏差 $\Delta_B<3\%$,对于 Ag,两者的相对偏差 $\Delta_B=6.6\%$;而本文给出的 B'_{0K} 与相应 B'_{0E} 的相对偏差 $\Delta_{B'}$ 明显大于 Δ_B,最大值达到 17.5%。上述两组数据间的相对偏差与目前 B_0 和 B'_0 的不确定度范围是基本一致的。例如,金属 Au 作为静高压实验中的压力定标材料[32],其物态方程已进行了较为系统的理论和实验研究[33,34],Heinz 和 Jeanloz[33] 通过对各种实验数据的综合分析和比较,给出了目前较为公认的 Au 在室温条件下的等温体积模量及其对压力的一阶偏导,$B_0=167\pm11$ GPa、$B'_0=5.5\pm0.8$,相对不确定度分别为 6.6%和 14.5%,这与表 2 中 Δ_B 和 $\Delta_{B'}$ 的最大值基本相当。

上述分析表明,本文确定的 B_{0K} 和 B'_{0K} 在实验数据的不确定度范围之内与目前较为公认的低温超声测量值较为吻合,但同时必须明确指出上述 Δ_B 和 $\Delta_{B'}$ 并不代表本文 B_{0K} 和 B'_{0K} 的相对不确定度,即不代表本文计算方法的精度。由于计算中所采用的室温 Hugoniot 参数 C_0 和 S_0 一般是在几十或数百吉帕的压力范围内,通过拟合 Hugoniot 实验数据而确定的,其相对不确定度的典型值分别为 0.1%～0.2%和 1%～2%[16,35],并且 v_{0K} 的取值在 Grüneisen 物态方程的框架内与所选用的室温零压参数相匹配,因此与传统的方法相比,本文确定 B_{0K} 和 B'_{0K} 的方法应该具有较高的精度(特别是对 B'_{0K} 而言),而上述 Δ_B 和 $\Delta_{B'}$ 更主要的是反映出传统超声测量方法的局限性。

对此我们以 Al 为例作进一步的说明。表 2 所给出的 Al 的零压等温体积模量 $B_{0E}=79.4$ GPa 是 Kamm 和 Alers[36] 在 4.2 K 条件下得到的超声实验值,而 Sutton[37] 根据低温超声实验得到的 B_{0E} 却为 88 GPa,比前者大了近 11%;Boettger 和 Trickey[38] 在综合论证分析的基础上确认 Kamm、Alers[36] 的实验结果更为合理、可信,而本文确定的 B_{0K} 为 80.93 GPa,与 Kamm、Alers 的实验结果十分接近,两者的相对偏差仅为 1.9%。以上分析表明,与传统的低温超声测量方法相比,本文确定 B_{0K} 的方法不仅具有较高的精度,而且更为简单、稳定和可靠。

目前对 B'_{0K} 而言，任何传统的方法都难于稳定地获得精确的实验数据，这主要是由于实验方法本身的局限性所至。值得注意的是，本文所确定的 B'_{0K} 与一些第一性原理等理论计算结果具有良好的一致性。例如，Vaks 等人[39]对于 Na 的理论计算结果为 $B'_0=3.85$，与本文的结果(3.946)较为吻合，其相对偏差仅为 2.4%；1995 年，Christensen 等人[40]对 Mo 的第一性原理计算给出 $B'_{0K}=3.96$，与本文结果 $B'_{0K}=3.879$ 的相对偏差仅为 2.1%；1998 年，Ruoff 等人[41]对 W 的理论计算结果为 $B'_{0K}=4.09$，与本文结果 $B'_{0K}=3.918$ 的相对偏差为 4.4%；2001 年，Boettger[42]汇总了 6 组 Ta 的理论计算结果，各组 B_{0K} 和 B'_{0K} 与本文的计算值(196.4 GPa、3.8)均较为吻合，特别是这 6 组数据的平均值 198.5 GPa、3.7 与本文计算值的相对偏差仅为 0.4% 和 1.5%。上述所有这些工作为本文计算方法的合理性提供了重要的理论支持。

4 总 结

在对 Grüneisen 系数高温高压演化特性不作任何假设的前提下，采用 Grüneisen 物态方程建立了 0 K Hugoniot 与室温 Hugoniot 之间的联系，进而确定 0 K Hugoniot 参数 C_{0K} 和 S_{0K} 与室温 Hugoniot 参数 C_0 和 S_0 间的关系。在此基础上，利用 0 K Hugoniot 曲线在始点($v=v_{0K}$)处与 0 K 压缩曲线(冷压曲线)二阶相切的特性，在不依赖于等温物态方程具体形式的条件下(即对 0 K 等温物态方程的形式不作任何限制)，确定了零压等温体积模量 B_{0K} 及其对压力的一阶导数 B'_{0K}。通过与实验和理论数据的综合分析和比较，表明我们基于室温 Hugoniot 实验数据确定 B_{0K} 和 B'_{0K} 的方法是合理的。与传统的超声测量实验方法相比，这一方法不仅简便易行，而且所确定的数据具有较高的精度。此外，在确定 0 K 初始密度 ρ_{0K} 时，考虑了在 Grüneisen 物态方程的框架内使其与所选用的室温零压特性参数相适配。通过与低温热膨胀实验数据所确定的近 0 K 初始密度 ρ_{0E} 相比，发现两者之间具有良好的吻合程度，表明本文确定 ρ_{0K} 的方法是有效的。

从理论推导中可以看出，本文所建立的确定 0 K 物态方程输入参数的方法，原则上适用于各种类型的材料，应具有较好的通用性。

References:

[1] 经福谦. 实验物态方程导引 [M]. 北京：科学出版社，1986.

[2] 徐锡申，张万箱. 实用物态方程理论导引 [M]. 北京：科学出版社，1986.

[3] 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.

[4] Zharkov V N, Kalinin V A. Equation of State at High Pressures and Temperature [M]. New York: Plenum Consultants Bureau, 1971.

[5] Poirier J P. Introduction to the Physics of the Earth's Interior [M]. New York: Cambridge University Press, 1991.

[6] Holzapfel W B. Molecular Systems under High Pressure [M]. New York: Elsevier Science, 1991.

[7] Anderson O L. Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science [M]. New York: Oxford University Press, 1995.

[8] Poirer J P, Tarantola A. A Logarithmic Equation of State [J]. Phys Earth Planet Inter, 1998, 109: 1－8.

[9] Bose R S, Bose R P. An Equation of State Applied to Solid up to 1 TPa [J]. J Phys: Condens Matter, 1999, 11: 10375－10391.

[10] Bose R P, Bose R S. Applicability of Three-Parameter Equation of State of Solids: Compatibility with First Principles Approaches and Application to Solids [J]. J Phys: Condens Matter, 2003, 15: 1643－1663.

[11] Hofmeister A M. IR Spectroscopy of Alkali Halides at Very High Pressures: Calculation of Equations of State and of the Response of Bulk Moduli to the $B1-B2$ Phase Transition [J]. Phys Rev B, 1997, 56: 5835－5855.

[12] Simmons G, Wang H. Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties (2nd ed) [M]. Cam-

bridge,MA:MIT,1971.

[13] Vaidya S N,Kennedy G C. Compressibility of 18 Metals to 45 kbar [J]. J Phys Chem Solids,1970,31:2329－2345.

[14] Schulte O,Holzapfel W B. Effect of Pressure on the Atomic Volume of Zn,Cd,and Hg up to 75 GPa [J]. Phys Rev B,1996,53:569－580.

[15] Marsh S P. Los Alamos Shock Hugoniot Data [M]. Berkeley:University of California Press,1979.

[16] Mitchell A C,Nellis W J. Shock Compression of Aluminum,Copper,and Tantalum [J]. J Appl Phys,1981,52:3363－3374.

[17] Mao H K,Bell P M,Shaner J W,et al. Specific Volume Measurements of Cu,Mo,Pd,and Ag and Calibration of the Ruby R1 Fluorescence Pressure Gauge from 0.06 to 1 Mbar [J]. J Appl Phys,1978,49:3276－3283.

[18] Shapiro J N,Knopoff L. Reduction of Shock-Wave Equations of State to Isothermal Equations of State [J]. J Geophys Res,1969,74:1435－1438.

[19] Hu J B,Jing F Q. A Simplified Analytical Method for Calculations of Equation-of-State of Materials from Shock Compression Data [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1990,4(3):175－186. (in Chinese)
胡金彪,经福谦. 用冲击压缩数据计算物质结合能的一个简便解析方法 [J]. 高压物理学报,1990,4(3):175－186.

[20] Hixson R S,Fritz J N. Shock Compression of Tungsten and Molybdenum [J]. J Appl Phys,1992,71:1721－1728.

[21] Wang Y,Ahuja R,Johansson B. Reduction of Shock-Wave Data with Mean-Field Potential Approach [J]. J Appl Phys,2002,92:6616－6620.

[22] Anderson O L. The Grüneisen Ratio for the Last 30 Years [J]. Geophys J Int,2000,143:279－294.

[23] Cohen R E,Gülseren O,Hemley R J. Accuracy of Equation-of-State Formulations [J]. American Mineralogist,2000,85:338－344.

[24] Gray D E. American Institute of Physics Handbook(3rd ed) [M]. New York:McGraw-Hill,1972.

[25] Taravillo M,Baonza V G,Núñez J,et al. Simple Equation of State for Solids under Compression [J]. Phys Rev B,1996,54:7034－7045.

[26] Touloukia Y S,Kirby R K,Taylor R E,et al. Thermophysical Properties of Matter,Vol 12,Thermal Expansion－Metallic Elements and Alloys (2nd ed) [M]. New York-Washington:IFI/Plenum,1977.

[27] Rose J H,Smith J R,Guinea F,Ferrante J. Universal Features of the Equation of State of Metals [J]. Phys Rev B,1984,29:2963－2969.

[28] Fiolhais C,Perdew J P,Armster S Q,et al. Dominant Density Parameters and Local Pseudopotentials for Simple Metals [J]. Phys Rev B,1995,51:14001－14011.

[29] Alchagirov A B,Perdew J P,Boettger J C,et al. Energy and Pressure versus Volume:Equations of State Motivated by the Stabilized Jellium Model [J]. Phys Rev B,2001,63:224115-1－224115-16.

[30] Wallace D C. Lattice Dynamical Calculation of Some Thermodynamic Properties for Aluminum [J]. Phys Rev B,1970,1:3963－3966.

[31] Leisure R G,Hsu D K,Seiber B A. Elastic Properties of Tantalum over the Temperature Range 4～300 K [J]. J Appl Phys,1973,44:3394－3397.

[32] Akimoto S,Manghnani M H. High-Pressure Research in Geophysics [M]. Tokyo:Center for Academic Publishing,1982.

[33] Heinz D L,Jeanloz R. The Equation of State of the Gold Calibration Standard [J]. J Appl Phys,1984,55:885－893.

[34] Anderson O L,Isaak D G,Yamamoto S. Anharmonicity and the Equation of State for Gold [J]. J Appl Phys,1989,65:1534－1543.

[35] Holmes N C,Moriarty J A,Gathers G R,et al. The Equation of State of Platinum to 660 GPa (6.6 Mbar) [J]. J Appl Phys,1989,66:2962－2967.

[36] Kamm G N,Alers G A. Low-Temperature Elastic Moduli of Aluminum [J]. J Appl Phys,1964,35:327－330.

[37] Sutton P M. The Variation of the Elastic Constants of Crystalline Aluminum with Temperature Between 63 K and 773 K [J]. Phys Rev,1953,91:816－821.

[38] Boettger J C, Trickey S B. Total Energy and Pressure in the Gaussian-Orbitals Technique. II. Pressure-Include Crystallographic Phase Transition and Equilibrium Properties of Aluminum [J]. Phys Rev B, 1984, 29: 6434－6442.

[39] Vaks V G, Zarocentsev E V, Kravchuk S P, et al. Temperature Dependence of the Elastic Constants in Alkali Metals [J]. J Phys F, 1978, 8: 725－742.

[40] Christensen N E, Ruoff A L, Rodriguez C O. Pressure Strengthening: A Way to Multimegabar Static Pressures [J]. Phys Rev B, 1995, 52: 9121－9124.

[41] Ruoff A L, Rodriguez C O, Christensen N E. Elastic Moduli of Tungsten to 15 Mbar, Phase Transition at 6.5 Mbar, and Rheology to 6 Mbar [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 2998－3002.

[42] Boettger J C. Equation of State for Tantalum from Relativistic Linear Combinations of Gaussian-Type Orbitals Calculations [J]. Phys Rev B, 2001, 64: 035103-1－035103-5.

Determination of the Input Parameters B_{0K}, B'_{0K} and ρ_{0K} for 0 K Universal Isothermal Equation of State

WU Qiang, JING Fu-Qian, LI Xin-Zhu

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

Abstract: A method that is independent of the concrete forms of the isothermal equation of state is proposed to accurately determine the input parameters, which are the isothermal bulk modulus B_{0K}, its first pressure derivative B'_{0K} and the specific density ρ_{0K} at zero pressure and 0 K temperature, directly from the experimental Hugoniot data and without any assumption on the behavior of Grüneisen parameter at high pressures and temperatures. Comparisons of these data with ultrasonic experiments demonstrate that the values of B_{0K}, B'_{0K} and ρ_{0K} calculated from this method are rational and of better precision.

Key words: equation of state; isothermal bulk modulus; Hugoniot