文章编号：1000-5773(2006)01-0051-05

高压下碱卤晶体的三参量等温状态方程*

严祖同

（安徽师范大学物理与电子信息学院，安徽芜湖 241000）

摘要：由等温体积弹性模量的定义及其与压强关系的假设出发，导出了一个新的适用于高压下碱卤晶体的三参量等温状态方程。计算了室温下 NaCl 晶体在 0～30 GPa 压强范围内、CsCl 晶体在 0～40 GPa 压强范围内的相对体积以及 NaCl 晶体在 0～30 GPa 压强范围内的等温体积弹性模量，计算结果与实验值一致。对等温体积弹性模量及其对压强的一阶、二阶导数与压强的关系进行了讨论，指出压强趋于无穷大时的等温体积弹性模量是常数。

关键词：状态方程；等温体积弹性模量；NaCl 晶体；CsCl 晶体；高压

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

固体状态方程通常是指其压强、体积和温度之间的函数关系，获得状态方程的主要手段有实验测量、理论分析和数值计算等[1]，而由实验测量得到状态方程大都是经验的或半经验半理论的状态方程。由于固体材料热力学性质的计算都必须在给定状态方程后才能进行，因此状态方程在基础科学和应用科学中都有广泛的应用[2-9]。根据固体状态方程适用的客观条件和范围不同，可分为等温状态方程、等压状态方程和完全状态方程，本工作研究的是半经验半理论的固体等温状态方程，即在给定温度下，固体的压强和其相对体积之间的关系。不少人曾对经验的和半经验半理论的固体等温状态方程进行过比较和讨论[8-10]。这些经验的和半经验半理论的固体等温状态方程，一般都可以借助于等温体积弹性模量及其对压强的一阶和二阶导数的零压值 B_0、B'_0 和 B''_0 表示为二参量或三参量的形式。经验的固体等温状态方程是在总结实验事实、分析实验数据的基础上直接建立起来的经验规律[5,8-9]。半经验半理论的固体等温状态方程一般可由两种途径得到：一种是在分析实验数据的基础上，先建立粒子间相互作用势模型，然后由热力学理论得到[3,10-11]；另一种也是在分析实验数据的基础上，先给出等温体积弹性模量与压强之间的函数关系，然后由等温体积弹性模量的定义通过积分得到[3,8]。

在本文中，由上述第二种途径得到一个新的三参量的半经验半理论的固体等温状态方程；计算了室温下 NaCl 晶体在 0～30 GPa 压强范围内、CsCl 晶体在 0～40 GPa 压强范围内的相对体积以及 NaCl 晶体在 0～30 GPa 压强范围内的等温体积弹性模量，并与实验结果进行了比较，对等温体积弹性模量及其对压强的一阶、二阶导数与压强的关系以及所得到新的等温状态方程进行了讨论。

2 模 型

为了得到状态方程，在前人研究工作的基础上[2-3,6-8,10,13-15]，通过分析实验数据，假设等温体积弹性模量 $B_T(T,p)$ 与压强 p 之间的关系为

$$B_T(T,p)=A[1+p/(C+Dp)] \tag{1}$$

式中：A、C，和 D 可以借助 B_0、B'_0 和 B''_0 表示：$A=B_0$，$C=B_0/B'_0$，$D=-B_0B''_0/2B'^2_0$。这样(1)式便

* **收稿日期**：2004-10-21；**修回日期**：2004-11-19

基金项目：安徽省省级重点学科基金项目(2002 2DXK)；安徽省教育厅自然科学基金(2001KJ110)

作者简介：严祖同(1939—)，男，教授，主要研究方向为高温、高压状态方程和高压熔解规律.

可以写成

$$B_T(T,p)=\frac{2B'_0B_0+(2B'^2_0-B_0B''_0)\cdot p}{2B'_0-B''_0p} \tag{2}$$

由等温体积弹性模量的定义 $B_T(T,p)=-V(\partial p/\partial V)_T$，在给定的温度下可写成

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=-\frac{\mathrm{d}p}{B_T(T,p)} \tag{3}$$

(2)式代入(3)式，得

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=-\frac{2B'_0-B''_0p}{2B'_0B_0+(2B'^2_0-B_0B''_0)\cdot p}\mathrm{d}p \tag{4}$$

考虑到当 $p=0$ 时，$V(T,p)=V(T,0)$，积分上式可得

$$\ln\frac{V(T,p)}{V(T,0)}=ap+b\ln(1+cp) \tag{5}$$

式中：$a=\dfrac{B''_0}{2B'^2_0-B_0B''_0}$，$b=\dfrac{4B'^3_0}{(2B'^2_0-B_0B''_0)^2}$，$c=\dfrac{2B'^2_0-B_0B''_0}{2B_0B'_0}$。(5)式便是一个新的三参量等温状态方程。在(1)式～(5)式中，温度 T 一般考虑为室温，B_0、B'_0 和 B''_0 则是在室温下固体的等温体积弹性模量及其对压强的一阶和二阶导数的零压值。

3 应用、结果和讨论

(一) 将(5)式应用于 NaCl 和 CsCl 晶体。首先，用(5)式拟合 Decker 关于 NaCl 和 CsCl 晶体的等温压缩数据[15]，得到相应的 B_0、B'_0 和 B''_0，结果列在表 1 中。为了便于比较起见，表 1 中还列出了由 K-D 方程[3]和 S-P 方程[6]拟合 Decker 数据的结果。K-D 方程是假定 $B''_T/B'_T=-Z$(Z 与压强无关，是常数)，连续积分得到的

$$\ln\frac{V(T,p)}{V(T,0)}=-\frac{1}{\eta}\ln\left\{1+\frac{B'_0}{B_0Z}[1-\exp(-Zp)]\right\}-\frac{2p}{\eta} \tag{6}$$

式中：$\eta=B'_0+B_0Z$。S-P 方程

$$\frac{V(T,p)}{V(T,0)}=1-\frac{\ln(1+ap)}{b+cp} \tag{7}$$

是固体经验等温状态方程，式中：a、b 和 c 均可用 B_0、B'_0 和 B''_0 表示。由表 1 可知，关于 B_0、B'_0 和 B''_0 的数值，三个方程拟合的结果在误差范围内基本上是一致的，但(5)式和(6)式的拟合结果更接近些。然后，由(5)式，并利用表 1 中给出的 B_0、B'_0 和 B''_0 的相应数据计算室温下、不同压强时 NaCl 和 CsCl 晶体的相对体积，计算结果与 Decker 实验数据示于图 1 和图 2。由图中可见，二者十分一致，它们的方均根偏差(RMSD)分别为 1.58×10^{-4} 和 3.85×10^{-4}。同时，为了说明(5)式的合理性和适用性，仍利用表 1 中给出的 B_0、B'_0 和 B''_0 的相应数据，由(5)式计算了文献[16]中所给出的不同压强值时 NaCl 晶体的相对体积，计算结果与文献[16]的等温压缩的实验值一起列于表 2 中，二者十分一致，方均根偏差(RMSD)为 6.33×10^{-4}。

表 1 输入数据

Table 1 Input data used

Equation used	Solid	T/(K)	$B_T(T,0)$/(GPa)	$B'_T(T,0)$	$B''_T(T,0)$/(GPa^{-1})	$Z\times10^3$/(GPa^{-1})
Equation (5)	NaCl	298	23.992	4.56	−0.061	
	CsCl	298	17.248	4.95	−0.072	
Equation (6)	NaCl	298	24.014	4.54		12.36
	CsCl	298	17.251	4.96		13.06
Equation (7)	NaCl	298	23.680	4.90	−0.223	
	CsCl	298	16.753	5.55	−0.037	

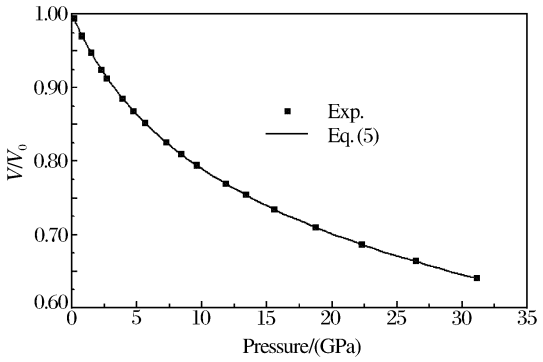


图 1　温度 $T=298$ K 时,NaCl 晶体的相对体积与压强的关系

Fig. 1　$\frac{V(T,p)}{V(T,0)}$ as a function of p for NaCl crystal at $T=298$ K

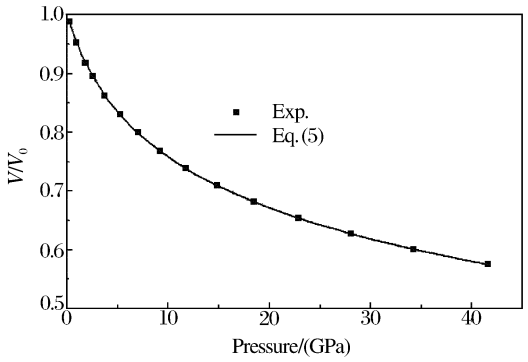


图 2　温度 $T=298$ K 时,CsCl 晶体的相对体积与压强的关系

Fig. 2　$\frac{V(T,p)}{V(T,0)}$ as a function of p for CsCl crystal at $T=298$ K

表 2　温度 $T=298$ K 时 NaCl 晶体相对体积与压强的关系

Table 2　$\frac{V(T,p)}{V(T,0)}$ as a function of p for NaCl crystal at $T=298$ K

p/(GPa)	$V(T,p)/V(T,0)$		p/(GPa)	$V(T,p)/V(T,0)$	
	Exp.[16]	Calc.		Exp.[16]	Calc.
4.0	0.883	0.882 9	20.0	0.701	0.701 1
7.8	0.819	0.817 6	20.2	0.699	0.699 8
8.4	0.810	0.809 3	20.4	0.698	0.698 4
9.5	0.796	0.795 2	22.2	0.687	0.687 0
10.2	0.788	0.786 8	23.2	0.680	0.681 0
11.0	0.778	0.777 7	23.5	0.679	0.679 2
13.7	0.751	0.750 5	24.7	0.672	0.672 4
16.1	0.731	0.729 8	26.8	0.660	0.661 1
17.0	0.722	0.722 7	27.2	0.658	0.659 1
18.3	0.713	0.713 0	28.8	0.650	0.651 1
19.0	0.708	0.708 0	29.0	0.649	0.650 1
19.4	0.705	0.705 2	30.0	0.645	0.645 4

(二) (2)式给出了等温体积弹性模量 $B_T(T,p)$与压强 p 的函数关系。由此计算了室温下、不同压强时 NaCl 晶体的等温体积弹性模量。计算结果列于表 3 中。在表 3 中还列出了相应的实验值[2,17-18],结果表明,在 0～30 GPa 压强范围内,计算结果与实验值在误差范围内基本一致。

(三) 当 $B''_0=0$ 时,由(5)式可立即得到著名的 Murnaghan 方程[8,10]

$$\frac{V(T,p)}{V(T,0)}=\left(1+\frac{B'_0}{B_0}p\right)^{-1/B'_0} \tag{8}$$

事实上,(2)式可以写成为

$$B_T(T,p)=B_0+B'_0p\left(1-\frac{B''_0p}{2B'_0}\right)^{-1} \tag{9}$$

由表 1 可知,对 NaCl 和 CsCl 晶体,条件$|-B''_0/2B'_0|\ll 1$ 是满足的。因此(9)式可以写成级数形式

$$B_T(T,p)=B_0+B'_0p+\frac{1}{2}B''_0p^2+\frac{B''^2_0}{4B'_0}p^3+\Lambda \tag{10}$$

从(10)式可以很容易地得到 Murnaghan 方程的一级和二级近似

$$B_T(T,p)=B_0+B'_0p \tag{11}$$

和

$$B_T(T,p)=B_0+B'_0p+\frac{1}{2}B''_0p^2 \tag{12}$$

将(11)式和(12)式分别代入(3)式,积分后可得 Murnaghan 方程,即(8)式,和修正的 Murnaghan 方程[8,10]

$$\frac{V(T,p)}{V(T,0)}=\left\{\frac{2B_0-\left[\left(B'^2_0-2B_0B''_0\right)^{1/2}-B'_0\right]p}{2B_0+\left[\left(B'^2_0-2B_0B''_0\right)^{1/2}+B'_0\right]p}\right\}^{(B'^2_0-2B_0B''_0)^{1/2}} \tag{13}$$

表 3 温度 $T=298$ K 时 NaCl 晶体等温体积弹性模量与压强的关系

Table 3 The $B_T(T,p)$ as a function of p for NaCl crystal at $T=298$ K

p/(GPa)	$B_T(T,p)$/(GPa)				p/(GPa)	$B_T(T,p)$/(GPa)			
	Calc.	Exp.[17]	Exp.[18]	Exp.[2]		Calc.	Exp.[17]	Exp.[18]	Exp.[2]
0	23.992	24.0	23.841		2.5	35.205	35.9		
0.2	24.902		24.896		3.0	37.403	38.2		38.1
0.4	25.811		25.917		4.0	41.757			42.5
0.5	26.264	26.5			5.0	46.054			46.7
0.6	26.717		26.902		6.0	50.296			
0.8	27.621		27.849		10.0	66.733			66.1
1.0	28.522	28.9	28.755	28.9	20.0	104.431			99.8
1.5	30.764	31.3			25.0	121.660			115.0
2.0	32.992	33.6		33.6	30.0	137.930			129.0

(四) 由(2)式对压强连续求导,可得等温体积弹性模量对压强的一阶导数 $B'_T(T,p)$和二阶导数 $B''_T(T,p)$与压强的关系

$$B'_T(T,p)=4B'^3_0/(2B'_0-B''_0p)^2 \tag{14}$$

$$B''_T(T,p)=8B'^3_0B''_0/(2B'_0-B''_0p)^3 \tag{15}$$

显然,由 (14)式和(15)式可知,它们均随压强的增大而减小。当压强 p 趋于无穷大时,有

$$\lim_{p\to\infty}B'_T(T,p)=0 \tag{16}$$

$$\lim_{p\to\infty}B''_T(T,p)=0 \tag{17}$$

由(2)式可知,等温体积弹性模量 $B_T(T,p)$随压强的增大而连续增大,当压强趋于无穷大时,有

$$\lim_{p\to\infty}B_T(T,p)=B_0-2B'^2_0/B''_0 \tag{18}$$

(18)式给出了当压强趋于无穷大时,等温体积弹性模量有确定的极限值:$B_T(T,\infty)=B_0-2B'^2_0/B''_0$,这是一个新的有意义的结果[3]。在 Murnaghan 一级近似中 $B_T(T,\infty)=\infty$,而在 Murnaghan 二级近似中,由于 $B''_0<0$,因此当压强增大到某一数值 p^* 时,会出现 $B_T(T,p^*)=0$,压强再增大,等温体积弹性模量为负值,这是不能解释的。

由(14)式和(15)式,有

$$\frac{B''_T(T,p)}{B'_T(T,p)}=\frac{2B''_0}{2B'_0-B''_0p} \tag{19}$$

显然,文献[3]中的假设

$$\frac{B''_T(T,p)}{B'_T(T,p)}=-Z \tag{20}$$

是(19)式在零压时的特殊情形。

References:

[1] Tang W H, Zhang R Q. Introduction to Theories of Equation of State and Its Calculations [M]. Changsha: NUDT Published House, 1999. (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.

[2] Birch F. Equation of State and Thermodynamic Parameters of NaCl to 300 kbar in the Hith-Temperature Domain [J]. J Geophys Res, 1986, 91: 4949.

[3] Kumari M, Dass N. An Equation of State Applied to Sodium Chloride and Caesium Chloride at High Pressure and High Temperatures [J]. J Phys: Condens Matter, 1990, 2: 3219.

[4] Shanker J, Kumar M. Thermodynamic Approximation in High-Pressure and High-Temperature Physics of Solids [J]. Phys Stat Sol(b), 1993, 179: 351.

[5] Verma A, Verma M P. Thermodynamic Parameters of the Equation of State of Solids [J]. Phys Stat Sol(b), 1998, 210: 61.

[6] Roy S B, Roy P B. An Equation of State Applied to Solid up to 1 TPa [J]. J Phys: Condens Matter, 1999, 11: 10375.

[7] Deng X Q, Yan Z T. Analysis of Some Two-Parameter Equation of State for the NaCl Crystal [J]. High Temp-High Press, 2002, 34: 387.

[8] Freund J, Ingalls R. Inverted Isothermal Equation of State and Determination of B_0, B'_0, and B''_0 [J]. J Phys Chem Solids, 1989, 50: 263.

[9] Roy P B, Roy S B. 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.

[10] Thomas L M, Shanker J. Equation of State and Pressure Depencence of Bulk Modulus for NaCl Crystals [J]. Phys Stat Sol(b), 1995, 189: 363.

[11] Yan Z T. Equation of State for Alkali Halide Crystal of High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1995, 9(3): 234-239. (in Chinese)
严祖同. 高压下碱卤晶体的状态方程 [J]. 高压物理学报, 1995, 9(3): 234-239.

[12] Kumar M. Temperature Dependence of Bulk Modulus and Equation of State for Minerals [J]. Phys B, 1996, 222-229.

[13] Kumar M. Application of High Pressure Equation of State for Different Classes of Solids [J]. Phys B, 1996, 217: 143.

[14] He Q, Yan Z T. Study of Temperature Dependence of Bulk Modulus and Interatomic Separation for Ionic Solids [J]. Phys Stat Sol(b), 2001, 223: 767.

[15] Decker D L. High Pressure Equation of State for NaCl, KCl and CsCl [J]. J Appl Phys, 1971, 42: 3239.

[16] Liu L G. Takahashi T, Bassett W A. Effect of Pressure and Temperature on the Lattice Parameters of Rhenium [J]. J Phys Chem Solids, 1971, 31: 1345.

[17] Boehler R, Kennedy G C. Equation of State of Sodium Chloride up to 32 kbar and 500 ℃ [J]. J Phys Chem Sol, 1980, 41: 517.

[18] Spetzler H, Sammis C G, O'connell R J. Equation of State of NaCl: Ultrasonic Measurements to 8 kbar and 8000 ℃ and Static Lattice Theory [J]. J Phys Chem Solids, 1972, 33: 1727.

An Isothermal Three-Parameter Equation of State Applied to Alkali Halide Crystals under High Pressures

YAN Zu-Tong

(*College of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu* 241000, *China*)

Abstract: From the definition of isothermal bulk modulus and an assumption of its relationship with the pressure, an isothermal three-parameter equation of state has been proposed, which is found to be applicable at high pressure. The proposed equation of state has been used to compute the pressure-volume behavior of NaCl crystal in the pressure range 0～30 GPa and CsCl crystal in the pressure range 0～40 GPa. The isothermal bulk modulus in the pressure range 0～30 GPa of NaCl crystal were also calculated. The results are in very good agreement with the experimental data. The pressure dependence of the isothermal bulk modulus B_T and its first- and second-order pressure derivative are discussed, and the bulk modulus increases continuously with the increasing pressure and has a finite value as $p \to \infty$.

Key words: isothermal equation of state; isothermal bulk modulus; NaCl crystal; CsCl crystal; high pressure