文章编号：1000-5773(2006)03-0313-09

4 种等温物态方程适用性的比较研究*

胡 静[1]，孙久勋[2]，蔡灵仓[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实验室，四川绵阳 621900；
2. 电子科技大学应用物理系，四川成都 610054)

摘要：通过分析现有文献，认为 4 种两参数的物态方程在高压物理研究中较为流行，它们是 Vinet、Baonza、Morse 和 Born-Meyer(BM)方程。将这 4 种方程用于拟合 50 种材料的实验压缩数据，得出了零压下压缩模量及其一阶压力导数的优化取值，并计算了 4 种方程的平均压力误差。结果表明，Morse 方程的精度最高，对 50 种材料的平均拟合误差为 0.557 6%；BM 方程次之，平均误差为 0.615 1%；Vinet 和 Baonza 方程的误差大一些，分别为 0.788 9% 和 0.833 3%。对 8 种典型材料计算了压力误差随压强变化的曲线，所得结果与平均误差的趋势一致，也是 Morse 方程的精度最高。在宽广压力范围的高压物态方程研究中，推荐使用 Morse 方程。

关键词：普适物态方程；体积模量及其压力导数；高压压缩曲线；压力误差

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

物态方程描述了压力、温度、体积等热力学变量间的联系，提供了材料在非线性压缩下的大量信息，并对研究高压下固体的特性具有重要的意义[1-2]。由于不同固体的热力学特性差别较大，长期以来人们普遍认为，不同固体根据其微观热力学特性而建立的物态方程应具有各自独特的形式，因此人们一般采用不同的函数形式，对不同类型固体的物态方程加以描述。近几十年来，已经提出和建立了许多半经验半理论解析形式的物态方程：第一种是在弹性变形理论基础上导出的有限应力-应变关系，其中最著名的是 Murnaghan 物态方程和 Birch[3] 物态方程，它们是从体积模量(或弹性应变能)对压力(或应变)的二阶或三阶 Taylor 展开式中推导而出的；第二种是针对不同类型固体材料提出不同能量模型，以建立相应的物态方程，根据 Born-Meyer 势(BM)和 Morse 势[1-2,4] 建立的零温物态方程等。

长期以来人们希望能找到一种形式简单的通用物态方程，能够利用从低压实验数据确定的参数外推，预测出材料在高压下的压缩性质。1986 年 Rose 等[5] 通过分析能带理论的数据指出，可以找到一个对于所有类型的固体都适用的普适物态方程(UEOS)。这大大激发了人们的研究热情，在这些年里先后提出了几十种 UEOS，如 Vinet 物态方程[6-8]、Baonza 物态方程[9-10]、Holzapfel[11-13] 物态方程等。其中 Baonza 方程由于其形式简单，既可以表示为压力解析形式，又可以表示为体积形式而受到人们的关注。另外，人们通过研究发现，BM 不仅可以较好地描述离子晶体的等温压缩特性，而且适用于金属；Morse 方程虽然最早用于分子晶体，但现在也被用来描述金属等其它类型固体的等温压缩特性。所以现在人们也把 BM 方程[1-2,4] 和 Morse 方程[1-2,14] 作为通用物态方程用于不同的固体，BM 方程前苏联和俄罗斯人用得很多。

这些方程根据参数个数的不同可以分为两参数物态方程(以 B_0、B'_0 为输入参数)和三参数物态方

* **收稿日期**：2005-01-26；**修回日期**：2005-05-30
基金项目：中国工程物理研究院联合基金(10476007)
作者简介：胡 静(1978—)，女，研究实习员，主要从事物态方程研究. E-mail：hjhujing@yahoo.com.cn

程(以 B_0、B'_0 和 B''_0 为输入参数)。由于将三参数物态方程用于分析实验数据时会引起参数间的高度关联,使参数失去原有物理意义[6],因此人们更多关注于两参数物态方程。在上面提到的方程中,形式较简单、较为常用的两参数物态方程有 Morse、Vinet、BM 和 Baonza 等。需要指出的是,这些方程中虽然都要用到零压比容 v_0,但 v_0 一般都取为实验值,所以 v_0 通常不计入参数的个数里面。

1995 年,Hama 和 Suito[15]将 6 种典型方程用于 6 种典型材料,将计算结果与能带理论和符合 Tomas-Fermi(TF)极限的量子统计理论结果相比较,得出 Vinet 方程结果最好的结论。但后来又有人提出了其它形式的方程,比如 Baonza 方程[9-10]、Holzapfel 方程[11-13]等。总体来看,目前文献中 Morse、Vinet、BM 和 Baonza 4 种方程较为流行。不同的作者将这些方程用于不同的固体,对方程的精度和适用性得到了不同的看法。而 Hama 和 Suito[15]只是将有关方程的结果与能带理论和量子统计理论结果相比较,没有与实验数据作比较检验,我们认为这是有局限性的。而且作为物态方程一个新的应用,已有作者通过分析理论和实验数据与等温物态方程的偏差,探索材料中精细相变的可能性[16-17]。但到目前为止,利用这 4 种方程对各种固体的适用性和精确度进行系统、广泛检验的文献并不多。为此,本工作将这 4 种方程用于拟合 50 种金属、非金属及离子晶体的实验压缩数据,得出了方程的参数 B_0、B'_0 的优化取值,对计算的压强误差进行了比较分析,对这 4 种物态方程的精确度和适用性进行了一些探索,得出了一些有意义的结果。

2 4 种普适物态方程的表达形式

20 世纪 90 年代初期,Rose 等人[18-23]基于大量第一性原理计算和实验验证,发现对于双金属粘附、金属的化学吸附以及金属键结合等情况,均存在一个结合能与原子间距的统一表达式,并以此为基础提出了一个适用于金属材料的、具有简单函数形式的零温物态方程[22]。随后,Vinet 等人[6-8]对此进行了改进和完善,得到了 Vinet 物态方程。方程的能量表达式为

$$U=\frac{3B_0V_0}{\beta}\left(1-\frac{1}{\beta}-X\right)\exp(-\beta X) \tag{1}$$

将方程(1)求导就得到 Vinet 方程

$$p=3B_0\,\frac{1-X}{X^2}\exp[\beta(1-X)] \tag{2}$$

其中

$$X=(v/v_0)^{1/3},\qquad \beta=3(B'_0-1)/2 \tag{3}$$

式中:v_0 是零压比容,B_0 和 B'_0 分别是零压体积模量和其对压力的一阶导数。在无相变发生的压缩区,上述针对金属材料构建的 Vinet 物态方程,可以对各类固体材料的等温压缩特性进行统一的描述,并表现出良好的普适特性[6-7]。

此外,Baonza 等人[9-10]通过分析实验数据提出,对于所有的凝聚态物质,压缩模量可以表示为

$$B=B_0\left(1+\frac{B'_0}{B_0}p\right)^{\beta} \tag{4}$$

积分可得 Baonza 方程

$$p=\frac{\gamma B_0}{B'_0}\left\{[1+B'_0(\gamma^{-1}-1)\ln(v_0/v)]^{1/(1-\gamma)}-1\right\} \tag{5}$$

方程(5)为压强解析形式,但也可以表示为体积解析形式:

$$v(p)=v_{\mathrm{sp}}\exp\left[-\frac{k^*}{1-\beta}(p-p_{\mathrm{sp}})^{1-\beta}\right] \tag{6}$$

式中:β 是一个普适常数,近似等于 0.85;p_{sp}、v_{sp} 和 k^* 为材料常数,可通过下列关系式由零压特性参数 v_0、B_0 和 B'_0 确定。

$$B_0=(-p_{\mathrm{sp}})^{\beta}/k^*$$

$$B'_0=-\beta B_0/p_{\mathrm{sp}}$$

$$v_{\mathrm{sp}}/v_0=\exp[\beta/(1-\beta)B'_0]$$

Baonza 物态方程虽然最初是针对压缩液体而建立的,但 Taravillo 等人[24]进一步的研究表明,这一方程不仅对凝聚态物质具有较好的普适性,而且拟合精度也很高,但 Baonza 物态方程由于其能量不解析,因此在使用时也具有一定的局限性。

针对分子晶体,人们采用 Morse 势

$$U=\frac{9B_0v_0}{\alpha^2}\left\{\exp[2\alpha(1-X)]-2\exp[\alpha(1-X)]\right\} \tag{7}$$

建立了零温物态方程(Morse 方程)[4],现在也常常用来描述金属等其它类型固体的压缩特性[1-2]。将(7)式求导得 Morse 方程

$$p=\frac{3B_0}{\alpha X^2}\left\{\exp[2\alpha(1-X)]-\exp[\alpha(1-X)]\right\} \tag{8}$$

其中

$$\alpha=B'_0-1 \tag{9}$$

Born-Mayer(BM)方程[2]是通过 BM 势

$$U=\frac{9B_0v_0}{(\alpha-3)(\alpha-4)}\left\{\exp[\alpha(1-X)]-\frac{1}{X}\right\} \tag{10}$$

对体积求导而得出的,其形式如下

$$p=\frac{3B_0}{(\alpha-4)X^2}\left\{\exp[\alpha(1-X)]-\frac{1}{X^2}\right\} \tag{11}$$

其中

$$\alpha=\frac{1}{2}\left[3(B'_0-1)+\sqrt{9(B'_0-1)^2-16(3B'_0-8)}\right] \tag{12}$$

BM 方程不仅可以较好地描述离子晶体的等温压缩特性,而且还可适用于金属、岩石和矿物等材料[4]。

3　计算结果和讨论

将 Morse、Vinet、BM 和 Baonza 4 种物态方程用于拟合 50 种金属及离子晶体的实验压缩数据,实验数据除了 H_2 取自文献[25-27]、W 取自文献[28]、NaCl 取自文献[29]以外,其它都取自文献[30-31]。表 1 列出了实验数据的压强范围和 4 种物态方程的拟合误差;表 2 列出了 4 种物态方程中所用 $V_{m,0}$(摩尔体积)及拟合所得体积模量 B_0 和其对压力一阶导数 B'_0。

由表 1 可见,Morse 方程的结果最好,对 50 种材料的平均拟合误差为 0.557 6%,BM 方程的平均误差为 0.615 1%,Vinet 和 Baonza 方程的误差大一些,分别为 0.788 9%和 0.833 3%。考虑到 H_2 的实验压力范围很广,最高压力达到 590 GPa,其压缩率 v/v_0 达到 0.069 9,而其它材料的压缩率 v/v_0 大部分大于 0.5,对 H_2 的拟合结果可以看作物态方程对极高压下适用性的一种检验。通过表 1 还可看出,对 H_2 而言,Morse 方程的结果最好,平均误差为 1.165%,Vinet 和 BM 方程次之,平均误差分别为 2.675%和 3.579%,Baonza 方程的结果最差,平均误差达到 7.867%。

除 H_2 以外,其余材料的实验压缩数据都属于中低压范围,所以本工作还对除 H_2 以外的其余 49 种材料的平均误差进行了计算。从表 1 中可以看出,Morse 方程的拟合结果最好,平均拟合误差为 0.545 2%;BM 方程的拟合结果为 0.554 6%;Baonza 方程的拟合结果为 0.689 7%;Vinet 方程的拟合结果误差比其它 3 种方程大,为 0.750 4%。

从表 2 中可以看出,4 种物态方程的 B_0、B'_0 是各不相同的,对于大多数材料而言,其 B_0 取值的顺序大致为 $B_{0,\mathrm{Vinet}}<B_{0,\mathrm{BM}}<B_{0,\mathrm{Morse}}<B_{0,\mathrm{Baonza}}$,$B'_0$ 取值的大致顺序为 $B'_{0,\mathrm{Baonza}}<B'_{0,\mathrm{Morse}}<B'_{0,\mathrm{BM}}<B'_{0,\mathrm{Vinet}}$。根据方程复杂性的不同,Morse、Vinet 和 BM 物态方程只能表示为 $p=f(v)$形式;而 Baonza 物态方程除表示为 $p=f(v)$形式以外,还可以表示为 $v=f(p)$的形式。本工作以 Au 为例,对 Baonza 方程中的 v/v_0进行了比较,从表 3 可以看出,实验值和计算值十分接近,总误差平均值仅为 0.026 8%。

表 1 4 种物态方程计算的平均压力拟合误差 Δ_p(T=298 K)

Table 1 Average fitting errors for pressure (Δ_p) by using four EOSs(T=298 K)

No.	Material	Fitting points	Pressure p/(GPa)	Δ_p/(%)			
				Vinet	Morse	BM	Baonza
1	n-H_2	53	0～590	2.675	1.165	3.579	7.867
2	Cu	53	0～450	1.050	0.746 4	0.624 6	0.676
3	Mo	52	0～350	1.468	0.903 3	1.293	1.507
4	W	18	0～270	0.239	0.221 0	0.208	0.483
5	Zn	48	0～250	1.147	0.663 2	0.595 3	0.670
6	Ag	48	0～200	0.821	0.635 2	0.490 4	0.617
7	Pt	48	0～200	1.046	0.753 6	0.726 5	1.053
8	Ti	49	0～200	0.590	0.422 2	0.382 6	0.763
9	Ta	48	0～180	0.932	0.601 0	0.595	0.838
10	Au	47	0～180	0.938	0.684 8	0.646 6	0.957
11	Pd	46	0～160	1.059	0.757 2	0.739 5	1.111
12	Zr	47	0～140	0.689	0.470 7	0.813 1	0.620
13	Cr	44	0～120	1.586	0.985 8	0.979	1.655
14	Co	44	0～120	0.951	0.627 9	0.626 6	0.957
15	Ni	44	0～120	0.870	0.644 7	0.631 7	0.860
16	Al_2O_3	45	0～120	1.132	0.747 2	0.747 4	1.158
17	Nb	44	0～100	2.885	1.775 1	1.735 2	2.945
18	Cd	43	0～100	0.824	0.461	0.447 8	0.462
19	Al	40	0～100	0.787	0.805 6	0.849 2	1.059
20	Th	44	0～100	0.383	0.310 0	0.311 2	0.473
21	V	44	0～100	0.811	0.619 1	0.631 8	0.691
22	In	42	0～90	1.020	0.772	0.635 7	0.784
23	MgO	41	0～90	0.481	0.383 6	0.375 5	0.546
24	Brass*	39	0～85	0.601	0.468	0.452 9	0.516
25	Be	40	0～80	0.629	0.411	0.417 2	0.597
26	LiF	39	0～80	0.571	0.413 3	0.362 1	0.380
27	Pb	39	0～75	0.559	0.442 3	0.349 8	0.392
28	Sn	36	0～60	0.637	0.552	0.415	0.410
29	Mg	35	0～55	0.258	0.243 3	0.246 1	0.363
30	CsBr	36	0～55	0.442	0.298 7	0.314 8	0.386
31	Tl	26	0－34	0.501	0.347 1	0.324 2	0.348
32	NaCl	24	0～31	0.296	0.186	0.154	0.131
33	LiI	24	0～28	0.378	0.323 1	0.499 0	0.433
34	LiBr	21	0～24	0.340	0.285 9	0.282 1	0.354
35	NaBr	21	0～24	0.372	0.299 1	0.295 2	0.351
36	NaI	22	0～24	0.219	0.205 9	0.204 8	0.376
37	KF	21	0～24	1.276	0.897 1	0.855 1	0.965
38	RbF	21	0～24	0.347	0.212 9	0.210 9	0.219
39	LiCl	20	0～22	0.478	0.429 6	0.427 1	0.338
40	Li	20	0～20	0.386	0.287 3	0.353 4	0.361
41	Na	20	0～20	0.356	0.275 4	0.299 2	0.298
42	KI	19	0～18	0.489	0.331 7	0.317 1	0.289
43	RbI	19	0～18	0.389	0.254 7	0.238 2	0.194
44	RbBr	18	0～16	0.682	0.457 0	0.432 7	0.385
45	K	17	0～14	0.228	0.168 1	0.331 5	0.365
46	Rb	17	0～14	0.299	0.183 2	0.315 2	0.293
47	NaF	16	0～14	0.604	0.480 4	0.480 2	0.569
48	RbCl	15	0～12	0.493	0.359 5	0.312 5	0.319
49	As	14	0～10	1.737	1.715 1	1.706	1.710
50	Nd	14	0～10	1.493	1.195 3	1.495	1.569
Total average error				0.788 9	0.557 6	0.615 1	0.833 3
Average error for No. 2～No. 50				0.750 4	0.545 2	0.554 6	0.689 7

Note: $\Delta_p = (p_{cal} - p_{exp})/p_{exp}$; Brass* —Cu_4Zn(80%Cu,20%Zn by mole).

表 2　4 种物态方程中所用原子序数 Z、$V_{m,0}$ 及拟合所得体积模量 B_0 及其一阶导数 B'_0 值(T=298 K)

Table 2　The atomic numbers Z, experimental data of $V_{m,0}$ and fitted parameters B_0 and B'_0 (T=298 K)

No.	Solid	Z	$V_{m,0}$	Vinet		Morse		BM		Baonza	
			/(cm³/mol)	B_0/(GPa)	B'_0	B_0/(GPa)	B'_0	B_0/(GPa)	B'_0	B_0/(GPa)	B'_0
1	n-H_2	2	22.90	0.151 85	7.690 2	0.169 2	7.061	0.160 3	7.473 6	0.166 92	7.002 1
2	Cu	29	7.115	138.30	5.170 1	138.073 1	5.081 9	138.712	4.995 7	139.52	4.734 9
3	Mo	42	9.387	269.38	3.861 6	267.464 2	4.033 9	266.980 5	4.053 7	270.43	3.600 2
4	W	72	9.550	312.68	3.960 4	312.13	3.695 4	312.05	3.715 7	312.19	3.786 4
5	Zn	30	9.166	59.377	6.072 5	59.91	5.799 2	59.640 4	5.809 5	60.076	5.617 6
6	Ag	47	10.27	104.45	5.986 7	104.3	5.902 3	104.715 4	5.780 4	105.94	5.442 9
7	Pt	78	9.098	280.00	5.162 0	280.014 8	5.241 9	280.451 3	5.18	280.460	5.145 8
8	Ti	22	12.01	98.406	3.557 5	98.458 8	3.557 6	97.856 5	3.644 1	99.036	3.342 7
9	Ta	73	10.80	198.54	3.688 5	198.055 6	3.770 9	197.781 7	3.799 8	199.01	3.446 1
10	Au	79	10.22	184.44	5.157 0	183.506 7	5.250 6	183.476 5	5.190 8	184.82	4.991 7
11	Pd	46	8.896	194.80	5.216 2	194.465 4	5.296 8	195.16	5.203 4	195.29	5.149 9
12	Zr	40	14.02	94.970	2.747 4	95.035 8	2.764 7	93.815 3	3.015 1	95.612	2.596 4
13	Cr	24	7.231	189.99	4.884 8	190.508 1	4.966 0	190.697 4	4.926 4	190.12	4.967 2
14	Co	27	6.689	196.48	4.276 7	196.121 6	4.361 7	196.184 9	4.343 4	196.41	4.280 1
15	Ni	28	6.592	188.56	4.764 2	187.670 1	4.867 2	187.648 4	4.837 1	188.67	4.710 5
16	Al_2O_3	50	26.62	251.88	3.820 5	250.142	4.016 1	250.298 7	4.010 6	251.53	3.943 7
17	Nb	41	10.83	168.32	3.753 3	168.771 2	3.955 5	169.289 1	3.925 4	168.83	3.569 9
18	Cd	48	13.00	49.400	6.104 0	49.501 2	5.823	49.844 7	5.829 6	50.101	5.645 8
19	Al	13	10.00	76.330	4.723 0	76.561 9	4.636 6	76.868 5	4.571 4	76.994	4.374 5
20	Th	90	19.79	51.934	4.236 3	52.040 4	4.175 9	52.055	4.163	52.820	3.875 3
21	V	23	8.365	158.86	3.721 7	158.351 4	3.805 6	158.136 5	3.828 8	159.00	3.575 2
22	In	49	15.73	39.348	5.608 8	39.382	5.496 6	39.565 9	5.381 9	39.880	5.110 0
23	MgO	20	8.465	147.46	5.898 3	147.255 2	5.912 5	147.705 6	5.805 4	147.71	5.715 8
24	Brass*	146	37.82	116.87	4.830 3	116.83	4.857 3	117.060 6	4.796 3	117.00	4.623 8
25	Be	4	4.890	120.00	3.531 2	120.053 5	3.558 5	119.871 4	3.603 4	120.23	3.372 1
26	LiF	12	9.789	62.226	4.956 0	62.507 1	4.910 4	62.608 2	4.851 4	63.079	4.629 6
27	Pb	82	18.27	43.666	5.479 7	43.829 4	5.301 5	43.852 2	5.297 5	44.085	5.093 2
28	Sn	50	16.32	42.937	5.697 8	43.049 1	5.620 1	43.228 1	5.498 4	43.613	5.246 3
29	Mg	12	14.00	34.355	4.128 4	34.468 4	4.071 2	34.420 6	4.075 5	34.794	3.795 9
30	CsBr	90	47.93	21.754	4.133 1	21.863 2	4.084	21.810 4	4.089 2	22.230	3.751 1
31	Tl	81	17.23	35.098	5.801 0	35.363	5.610 4	35.328 8	5.628 1	35.502	5.448 1
32	NaCl	28	27.00	23.438	5.153 8	23.651	4.913 2	23.497	5.091 4	23.770	4.779 7
33	LiI	56	32.80	32.991	2.418 5	33.039 6	2.417 3	32.519 9	2.742 5	33.240	2.265 8
34	LiBr	38	25.07	21.861	4.653 1	21.896 5	4.586 7	21.904 5	4.581 8	22.195	4.320 1
35	NaBr	46	32.15	20.813	4.397 4	20.768 3	4.394 5	20.794 4	4.361 1	21.081	4.069 2
36	NaI	64	40.84	19.819	3.921 9	19.873 5	3.880 7	19.864 5	3.897 2	20.092	3.609 7
37	KF	28	23.43	11.602	6.152 8	11.836 5	5.786	11.806 2	5.791 4	11.941	5.587 3
38	RbF	46	37.44	14.823	4.941 2	14.972 6	4.787 2	14.975 2	4.785 3	15.174	4.506 7
39	LiCl	20	20.60	32.673	4.131 0	32.689 7	4.119 2	32.705 7	4.108 4	32.899	3.892 4
40	Li	3	13.02	10.526	3.689 9	10.576	3.629 2	10.491 4	3.712 5	10.789	3.308 8
41	Na	11	23.71	5.881 5	4.124 2	5.932 2	4.043 5	5.906 1	4.061 8	6.114 9	3.642 9
42	KI	72	53.29	9.246 8	4.731 5	9.314 8	4.609 8	9.324 2	4.611 4	9.504 4	4.296 0
43	RbI	90	59.82	9.345 1	4.738 8	9.429 6	4.587 3	9.403 1	4.603	9.581 6	4.287 1
44	RbBr	72	49.36	7.542 0	5.180 0	7.574 2	5.005 7	7.597 6	4.997 1	7.683 9	4.719 1
45	K	19	45.62	2.985 2	3.847 7	3.015 7	3.766 9	2.971 1	3.858 5	3.129 6	3.355 8
46	Rb	37	56.08	1.962 2	4.103 1	1.985 2	4.008 7	1.961 1	4.056 8	2.084 4	3.540 1
47	NaF	20	15.10	46.363	4.108 0	46.566 4	3.960 9	46.571 2	3.965 5	46.604	3.901 9
48	RbCl	54	43.81	5.633 5	6.024 2	5.757 3	5.677 6	5.770 1	5.674 7	5.821 9	5.452 2
49	As	33	12.96	37.418	12.034	37.496 8	11.857 7	37.479	11.943	37.816	11.452
50	Nd	60	20.60	31.496	4.886 4	31.739 5	4.573 9	31.507	4.823	31.595	4.690 3

Note: Brass* : Cu_4Zn(80%Cu, 20%Zn by mole).

表 3 用 Baonza 物态方程计算的 Au 中的 v/v_0 (T=298 K)

Table 3 v/v_0 as a function of pressure for Au at 298 K

No.	p/(GPa)	v/v_0		No.	p/(GPa)	v/v_0	
		Exp.	Cal.			Exp.	Cal.
1	2.0	0.99	0.989 5	25	34	0.877	0.876 5
2	2.5	0.987	0.987 0	26	36	0.871	0.871 5
3	3.0	0.985	0.984 5	27	38	0.867	0.866 6
4	3.5	0.982	0.982 1	28	40	0.862	0.861 9
5	4.0	0.98	0.979 7	29	42	0.857	0.857 3
6	4.5	0.977	0.977 3	30	44	0.853	0.852 9
7	5.0	0.975	0.974 9	31	46	0.846	0.848 5
8	6.0	0.97	0.970 3	32	48	0.844	0.844 3
9	7.0	0.966	0.965 9	33	50	0.84	0.840 2
10	8.0	0.962	0.961 5	34	55	0.83	0.830 4
11	9.0	0.957	0.957 3	35	60	0.821	0.821 2
12	10	0.953	0.953 2	36	65	0.812	0.812 4
13	12	0.945	0.945 2	37	70	0.804	0.804 2
14	14	0.938	0.937 6	38	75	0.796	0.796 3
15	16	0.93	0.930 3	39	80	0.789	0.788 9
16	18	0.923	0.923 4	40	85	0.781	0.781 8
17	20	0.917	0.916 7	41	90	0.775	0.775 0
18	22	0.91	0.910 3	42	95	0.768	0.768 5
19	24	0.904	0.904 2	43	100	0.762	0.762 2
20	26	0.898	0.898 2	44	120	0.739	0.739 5
21	28	0.893	0.892 5	45	140	0.719	0.719 9
22	30	0.887	0.887 0	46	160	0.702	0.702 5
23	32	0.882	0.881 6	47	180	0.686	0.687 0
Total average erroe for v/v_0		0.026 8%					

本工作还分别对单质和化合物压力相对误差($\Delta=(p_{\rm cal}-p_{\rm exp})/p_{\rm exp}$)随压强的变化进行了比较,结果分别绘于图 1～图 8。其中单质采用了高(Au、Ta)、中(Cu、Mo)、低(Al、Mg)不同声阻抗[32]的 6 种单原子材料,化合物为 MgO 和 LiCl 两种双原子材料。通过分析可以看出,对于 Au、Ta 两种高阻抗材料来说,在压强大于 30 GPa 的范围内,4 种方程吻合得比较好,随着压强的增加,Morse 和 BM 方程的计算结果十分接近并表现出较好的优越性,而 Vinet 方程的计算结果最差;对于 Cu、Mo 两种中阻抗材料来说,BM 的计算结果优于其它 3 种方程,Baonza 方程计算的压力相对误差最大;对于 Al、Mg 两种低阻抗材料来说,Morse 方程计算的压力相对误差最小,Baonza 方程计算的压力相对误差分散性最大;对于 MgO 和 LiCl 两种化合物而言,Morse 方程和 BM 方程始终具有明显的精确性,Vinet 方程的 Baonza 方程的误差则显著增加。将图 1～图 8 和表 1 的计算结果进行对比可以发现,它们确实符合得很好,从而进一步证明了 Morse 方程的确具有很高的精度。

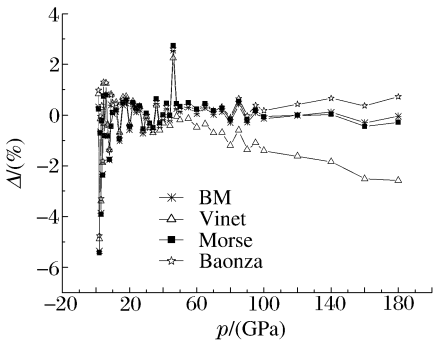


图 1 Au 的压力相对误差比较

Fig. 1 Relative error comparison of four EOSs for Au

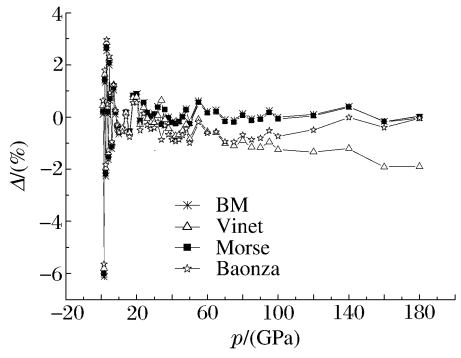


图 2 Ta 的压力相对误差比较

Fig. 2 Relative error comparison of four EOSs for Ta

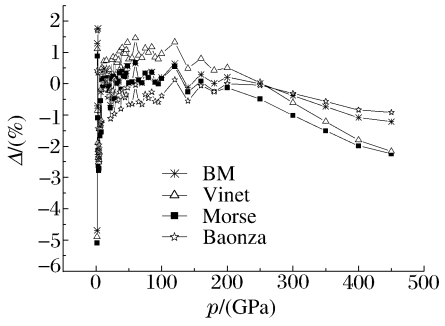


图 3　Cu 的压力相对误差比较

Fig. 3　Relative error comparison of four EOSs for Cu

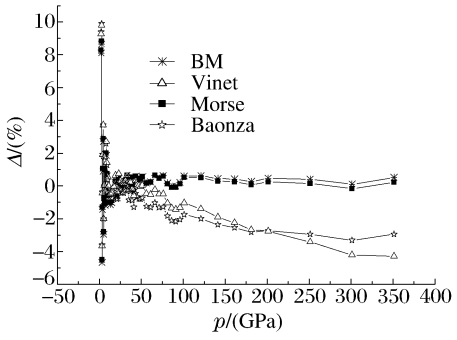


图 4　Mo 的压力相对误差比较

Fig. 4　Relative error comparison of four EOSs for Mo

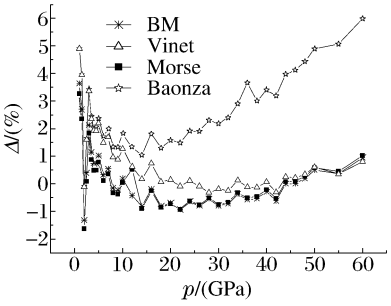


图 5　Al 的压力相对误差比较

Fig. 5　Relative error comparison of four EOSs for Al

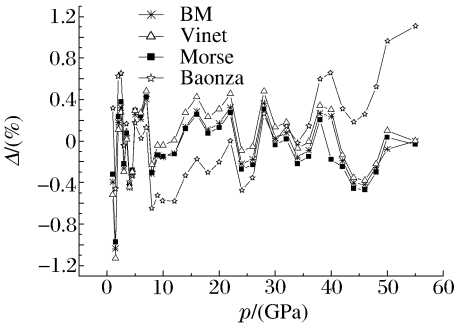


图 6　Mg 的压力相对误差比较

Fig. 6　Relative error comparison of four EOSs for Mg

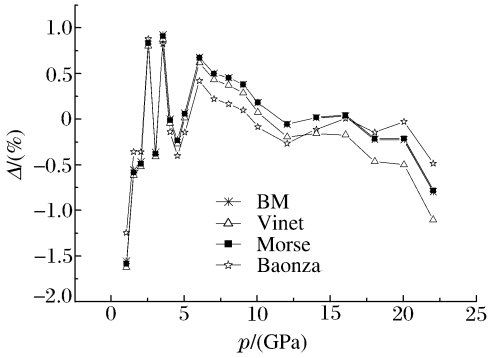


图 7　LiCl 的压力相对误差比较

Fig. 7　Relative error comparison of four EOSs for LiCl

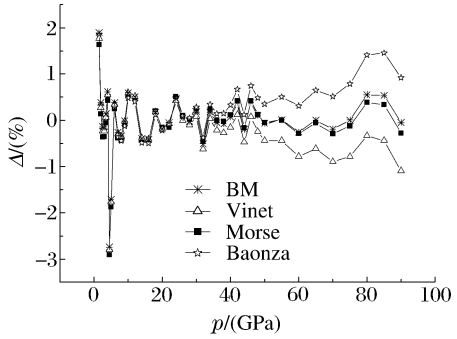


图 8　MgO 的压力相对误差比较

Fig. 8　Relative error comparison of four EOSs for MgO

4　结　论

将目前较为流行的 Baonza、Vinet、BM 和 Morse 4 种物态方程应用于 50 种金属、非金属和离子晶体,通过拟合实验压缩数据定出了方程的参数,计算了压力的平均拟合误差。结果表明,Morse 方程的精度最高,BM 方程次之,Baonza 方程和 Vinet 方程相当。还选取 8 种典型材料,计算了其压力误差随压强变化的曲线,所得结果与总误差的趋势一致,而且对于压缩度最高的 H_2 材料,也是 Morse 方程的精度最高。总结以上结果,在高压物态方程的研究中,在宽广压力范围内推荐使用 Morse 方程,而在中低压缩度范围内,如果需要使用压力和体积都解析的方程,推荐使用 Baonza 方程。

References:

[1] Jing F Q. Introduction to Experimental Equation of State(2nd ed) [M]. Beijing: Science Press, 1999. (in Chinese)
经福谦. 实验物态方程导引(第二版) [M]. 北京:科学出版社, 1999.

[2] Xu X Sh, Zhang W X. Introduction to Theory of Practicable Equation of State [M]. Beijing: Science Press, 1986. (in Chinese)
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] Murnaghan F D. Finite Deformation of an Elastic Solid [J]. Am J Math, 1937, 59: 235-239.

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

[5] Rose J H, Smith J R, Guinea F, et al. Universal Features of the Equation of State of Metals [J]. Phys Rev B, 1984, 29: 2963-969.

[6] Vinet P, Rose J H, Ferrante J, et al. Universal Features of the Equation of State of Solids [J]. J Phys: Condens Matter, 1989, 1: 1941-1963.

[7] Vinet P, Ferrante J, Smith J R, et al. A Universal Equation of State for Solids [J]. J Phys C: Solid State Phys, 1986, 19: L467-L473.

[8] Vinet P, Smith J R, Ferrante J, et al. Temperature Effects on the Universal Equation of State of Solids [J]. Phys Rev B, 1987, 35: 1945-1953.

[9] Baonza V G, Cáceres M, Núñez J. Universal Compressibility Behavior of Dense Phases [J]. Phys Rev B, 1995, 51: 28-37.

[10] Baonza V G, Taravillo M, Cáceres M, et al. Universal Features of the Equation of State from a Pseudospinodal Hypothesis [J]. Phys Rev B, 1996, 53: 5252-5258.

[11] Holzapfel W B. Equations of State for Ideal and Real Solids under Strong Compression [J]. Europhys Lett, 1991, 16: 67-72.

[12] Holzapfel W B. Equations of State for Strong Compression [J]. High Pressure Research, 1991, 7: 290-292.

[13] Holzapfel W B. Equations of State for Regular Solids [J]. High Pressure Research, 2002, 22: 209-216.

[14] Girifalco L A, Weizer V G. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals [J]. Phys Rev, 1959, 114: 687-690.

[15] Hama J, Suito K. The Search for a Universal Equation of State Correct up to Very High Pressures [J]. J Phys: Condens Matter, 1996, 8: 67-81.

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

[17] Cohen R E, Gülseren O. Thermal Equation of State of Tantalum [J]. Phys Rev B, 2001, 63: 224101(1)-224101(10).

[18] Rose J H, Ferrante J, Smith J R. Universal Binding Energy Curves for Metals and Bimetallic Interfaces [J]. Phys Rev Lett, 1981, 47: 675-678.

[19] Smith J R, Ferrante J, Rose J H. Universal Binding-Energy Relation in Chemisorption [J]. Phys Rev B, 1982, 25: 1419-1422.

[20] Ferrante J, Smith J R, Rose J H. Microscopic Aspects of Adhesion and Lubrication [A]//Georges J M. Proceedings of the French Society of Chemical Physics Conference [C]. Amsterdam: Elsevier, 1982.

[21] Rose J H, Smith J R, Ferrante J. Universal Features of Binding in Metals [J]. Phys Rev B, 1983, 28: 1835-1845.

[22] Ferrante J, Smith J R, Rose J H. Diatomic Molecules and Metallic Adhesion, Cohesion, and Chemisorption [J]. Phys Rev Lett, 1983, 50: 1385-1386.

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

[24] 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.

[25] Anderson M S, Swenson C A. Experimental Compressions for Normal Hydrogen and Normal Deuterium to 25 kbar at 4.2 K [J]. Phys Rev B, 1974, 10: 5184-5191.

[26] Straaten J V, Wijngaarden R J, Silvera I F. Low-Temperature Equation of State of Molecular Hydrogen and Deuterium to 0.37 Mbar: Implications for Metallic Hydrogen [J]. Phys Rev Lett, 1982, 48: 97-100.

[27] Straaten J V, Silvera I F. Equation of State of Solid Molecular H_2 and D_2 at 5 K [J]. Phys Rev B, 1988, 37: 1989-2000.

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

[29] 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.

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

[31] Vinet P, Rose J H, Ferrante J, et al. Universal Features of the Equation of State of Solids [J]. J Phys: Condens Matter, 1989, 1: 1941-1963.

[32] Kinslow R. High-Velocity Impact Phenomena [M]. New York and London: Academic Press, 1970.

Comparative Research of Applicability of Four Isothermal Equations of State

HU Jing[1], SUN Jiu-Xun[2], CAI Ling-Cang[1]

(1. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*;
2. *Department of Applied Physics, University of Electronic Science & Technology, Chengdu* 610054, *China*)

Abstract: It is pointed out that four equations of state are popular in literature, including Morse, Vinet, Born-Meyer (BM) and Baonza equations of state. The four equations have been applied to fit the experimental compression data of 50 materials. The optimized values of bulk modulus and its first-order pressure derivative at zero-pressure have been determined, and the average errors are compared. The results show that for all materials the Morse equation gives the best results with average error 0.557 6%, BM, Vinet and Baonza equations subsequently give inferior results with average errors 0.615 1%, 0.788 9% and 0.833 3%, respectively. For materials at wide pressure range, we recommend the Morse equation, but at middle and low pressure ranges, we recommend the Baonza equation as it can be expressed as both pressure analytic form and volume analytic form.

Key words: universal equation of state; bulk modulus and its derivative with respect to pressure; compression curve at high pressure; error of pressure