

One New Isotherm Equation Expressed in Exp Form

Junxiang Chen¹, Yuhuai Sun², Fusheng Liu³

¹National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang

²Institute of Mathematics and Software Science, Sichuan Normal University, Chengdu

³Institute of High Temperature and High Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu

Email: {cjsx621, sunyvhai63, fusheng-1}@163.com

Received: May 10th, 2012; revised: May 13th, 2012; accepted: May 22nd, 2012

Abstract: Based on the analysis in Bridgman equation of state (EOS), a new isotherm EOS for solids has been constructed. This new EOS takes an exponential form which is very simple for data process than other forms of isotherm EOS for solids. It is not only suitable for the experiment data fitting for the phase which the initial density is known, but also for the phase which initial density is unknown.

Keywords: Isotherm Equation; Langrange's Module; Exp Form

一种指数式等温方程

陈俊祥¹, 孙峪怀², 刘福生³

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重点实验室, 绵阳

²四川师范大学, 数学与软件科学学院, 成都

³西南交通大学, 高温高压物理研究所, 成都

Email: {cjsx621, sunyvhai63, fusheng-1}@163.com

收稿日期: 2012年5月10日; 修回日期: 2012年5月13日; 录用日期: 2012年5月22日

摘要: 本文对 Bridgman 物态方程作进一步研究, 构建了一种新的等温方程, 这种方程具有及简单的指数形式。用它处理数据和进行运算比现有其他形式的等温方程都容易得多; 它不仅能直接拟合已知初始密度的单相压力区的实验数据, 而且也能直接拟合未知初始密度的单相压力区的实验数据。

关键词: 等温方程; 拉格朗日体模量; 指数式

1. 引言

构建材料的高压物态方程, 并给出适当表达式, 一直是高压科学研究中有意义的工作。就等温方程而言, 常用的有三种形式:

Birch-Murnahang 方程^[1]:

$$p(V) = 1.5K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 - 0.75(4 - K_1) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (1)$$

Vinet 方程^[2]:

$$p = 3K_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \times \exp \left\{ \left(\frac{3}{2} \right) (K_1 - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right\} \quad (2)$$

Born-Meyer 方程^[3]:

$$p = Q \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \left[e^{q \left(1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{-1/3} \right)} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \quad (3)$$

式中 p 是压强, V_0 是初始比体积, V 是压缩后的比体积; K_0 是 $p = 0$ 的体模量、 K_1 是 K_0 对 p 的一阶导数;

Q 和 q 是由实验决定的两个参数。

这三种方程形式都很复杂，运算和求导数非常困难。而且 V_0 与待定参数耦合在一起，当 V_0 为已知时，可从实验数据拟合待定参数；当 V_0 为未知时(如压缩过程中发生相变，新相区的 V_0 是不知道的)，就不能直接进行数据拟合。本文构建的方程中， V_0 与其它两个参数是分离的，如果 V_0 未知，可将 V_0 作为方程的参数直接进行拟合。

2. 指数式等温方程

Bridgman 早年统计过等温压缩度与压强的关系为^[4]:

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = ap - bp^2 + cp^3 \quad (4)$$

式中 $(V_0 - V)/V_0 = \eta$ ，为材料的压缩度。上式对 p 求导数

$$\frac{d\eta}{dp} = a - 2bp + 3cp^2 = a \left(1 - \frac{2b}{a}p + \frac{3c}{a}p^2 \right) \quad (5)$$

文献[4]表 1.1 的数据表明， $-b/a \ll 1$ ， $c/a \rightarrow 0$ ，大多数材料只用到(4)式的前两项。因此(5)式可视为下式展开式的前三项：

$$\frac{d\eta}{dp} = \frac{a}{\left(1 + \frac{2b}{a}p\right)} = a \left(1 - \frac{2b}{a}p + \frac{4b^2}{a^2}p^2 + \dots \right) \quad (6)$$

Bridgman 的统计证明，(6)式展开式的前两项可用于多种材料的低压区。当 p 很大时(6)式不能展开，不展开的(6)式适用到什么压力范围是值得研究的。

将(6)式倒写，即是材料的拉格朗日体模量表示式：

$$\frac{dp}{d\eta} = \frac{1}{a} + \frac{2b}{a^2}p = B_0 + B_1p \quad (7)$$

式中 B_0 是 $p=0$ 的拉格朗日体模量， B_1 是拉格朗日体模量对 p 在 $p=0$ 的一阶导数。(7)式积分得到

$$p(\eta) = \frac{B_0}{B_1} (e^{B_1\eta} - 1) \quad (8)$$

(8)式中 B_0 和 B_1 的物理意义与(1)式和(2)式中的欧拉体模量 K_0 和 K_1 相似。因此它应该适用于与(1)式或(2)式同样的压力范围。关于拉格朗日体模量的定义和性

质见文献[5]。

3. 应用实例对比

(1)式与(2)式是普遍应用的等温物态方程，下面就(8)式与它们的应用进行比较。

金属铁常温下在几个 GPa 就由 α 相转变为 ϵ 相，文献[6-8]发表的实验数据所拟合的 ϵ 相 ρ_0 各不相同。Uchida^[6]指出用(1)式拟合 ϵ 相实验数据，需要对不同的 V_0 - K_1 和 K_0 - K_1 进行平衡比较(because of the well-known trade-off among K_0 , K_1 and V_0)，然后才能确定 V_0 的值。文献[6]确定 $\rho_0 = 8.16 \text{ g/cm}^3$ 。本文将(8)式写成 $p(\rho) = \frac{B_0}{B_1} \left[e^{B_1 \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right)} - 1 \right]$ ，直接拟合 B_0 、 B_1 、 ρ_0 三个参数，得到 $\rho_0 = 8.096 \text{ g/cm}^3$ 。再以此 ρ_0 值代入(1)式拟合，两种拟合的结果见表 1，曲线见图 1。

图 1 可见两种拟合线完全重合。表 1 中两种拟合的卡方差(chi²)和相关性(R^2)十分接近，(8)式还略优于(1)式。(8)式拟合的初始密度值没有任何的人为性，根据最小二乘法原理可以保证它的误差最小。

(8)式源于 Bridgman 方程，低压区已适用于多种材料。在中、高压区，可选取文献[9]中 Al、Cu、

Table 1. Fitting parameters for isotherm compression experimental data of ϵ -iron
表 1. ϵ 相铁等温压缩实验数据拟合参数

Eq.	ρ_0	$K_0(B_0)$	$K_1(B_1)$	chi ²	R^2
(1)	8.096	122.826	6.339	16.482	0.99858
(8)	8.096	115.704	7.553	16.353	0.99859

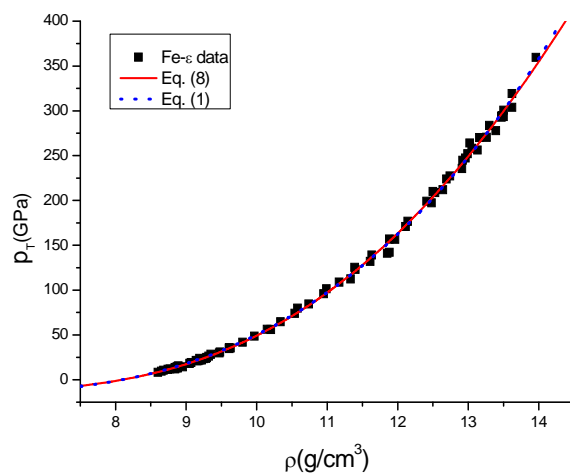


Figure 1. Isotherm compression data and its fitting lines of ϵ -iron
图 1. ϵ 相铁等温压缩数据及其拟合线

Table 2. Fitting parameters for isotherm compression experimental data of four metals
表 2. 四种金属等温压缩实验数据拟合参数

Eq. (8)	ρ_0	B_0	B_1	χ^2	R^2
Al	2.705	70.635	5.793	0.61053	0.99974
Cu	8.937	131.406	6.293	0.27869	0.99988
W	19.258	296.687	5.317	0.49705	0.99978
Au	19.278	171.072	6.611	0.05936	0.99993
Eq. (2)	ρ_0	K_0	K_1	χ^2	R^2
Al	2.705	74.816	6.177	0.25395	0.99989
Cu	8.937	132.659	7.475	0.19675	0.99991
W	19.258	298.009	5.911	0.44768	0.99981
Au	19.278	170.308	8.199	0.0589	0.99993

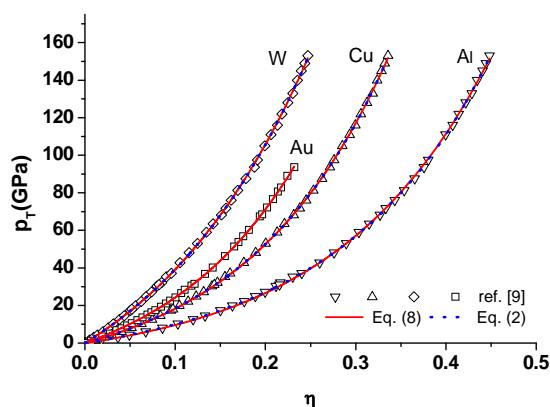


Figure 2. Isotherm compression data and their fitting lines of four metals
图 2. 四种金属等温压缩数据及其拟合线

W 和 Au 等四种典型金属材料数据, 用(8)式与(2)式分别拟合进行验证。其结果见表 2 和图 2。

Al、Cu、W 分别代表低、中、高三种阻抗材料, Au 是常用的压标材料。从表 2 和图 2 可见, (8)式拟合这些金属材料的实验数据, 其均方差和相关性与(2)式 Vinet 等温方程拟合的结果一致。零点体模量值用不同的方程拟合都有所不同, 但差别不大, 表 2 中 B_0 和 K_0 是比较接近的。拉格朗日体模量对 p 的导数 B_1

与欧拉体模量对 p 的导数 K_1 , 在同一等温方程中相差 1, 在不同形式的等温方程中相差应在 1 左右, 表 2 中 B_1 和 K_1 之差与此情况相符。

4. 结论

本文用拉格朗日体模量及其随压力变化的一阶导数, 构建的指数式等温方程是合理的, 所用参数的物理意义明确, 形式简单, 普遍适用。对实验数据拟合的相关性和误差达到了与 BM3 方程和 Vinet 方程相同的程度。但方程形式更为简洁, 易于运算, 使用方便; 且能直接拟合得到新相区的初始密度值, 免去人为的不确定性。因此, (8)式是更具实际应用意义的等温物态方程。

参考文献 (References)

- [1] F. Birch. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and poly-crystalline NaCl at high pressure and 300 K. *Journal of Geophysical Research*, 1978, 83(B3): 1257-1268.
- [2] P. Vinet, J. H. Ross, J. Ferrante and J. R. Smith. Universal features of equation of state of solids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1989, 1: 1941-1963.
- [3] V. N. Zharkov, V. A. Kalinin. *Equation of state for solids at high pressures and temperatures*. New York: Consultants Bureau, 1971: 4-9.
- [4] 经福谦. 实验物态方程导引(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 4, 20-23.
- [5] 唐志平. 冲击相变[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 8.
- [6] T. Uchida, Y. B. Wang, M. L. Rivers and S. R. Sutton. Stability field and thermal equation of state of *Fe determined by synchrotron X-ray diffraction in a multianvil apparatus. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106(10): 21799-21810.
- [7] H. K. Mao, Y. Wu, L. C. Chen and J. F. Shu. Static compression of iron to 300 GPa and Fe_{0.8}Ni_{0.2} alloy to 260 GPa: Implication for composition of the core. *Journal of Geophysical Research*, 1990, 95(21): 737-742.
- [8] O. L. Anderson, L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxena and T. LeBihan. Experimental vibrational Grüneisen ratio values for *-iron up to 300 GPa at 300 K. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(14): 399-402.
- [9] A. Dewaele, P. Loubeyre and M. Mezouar. Equations of six metals above 94 GPa. *Physical Review B*, 2004, 70: Article ID: 094112.