第 29 卷 第 12 期　　物 理 学 报　　Vol. 29, No. 12
1980 年 12 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Dec., 1980

用赝势方法计算五种简单金属的 Hugoniot 曲线

李树山　林光海
(中国科学院力学研究所)

1980 年 4 月 1 日收到

提　要

基于本文作者在文献[1]中所导出的冷压 P_x，利用德拜固体模型并考虑电子的热压，得到了金属的高温高压状态方程. 在与 Hugoniot 方程联立后，就能算出 Hugoniot 曲线. 本文计算了五种简单金属的 Hugoniot 曲线. 结果表明，在现有实验数据所能达到的范围内，理论计算与实验符合都比较好.

金属的 Hugoniot 曲线的实验数据已有许多报道[2,3]，但是在高压下金属状态方程的理论研究目前还很不完善. 在十万大气压以内，以及在压力高于几千万或上亿大气压时，已有较为成熟的方法，但是在十万到千万大气压之间却通常采用半经验的内插方法或者对比态方法进行研究. 我们已经在文献[1]中用赝势方法导出了简单金属的冷压. 本文将在此基础上利用德拜固体模型，考虑电子热压建立起简单金属的高温高压状态方程，并计算出可与实验数据相比较的 Hugoniot 曲线.

一、理论模型

1. 总能与冷压的赝势理论　用赝势方法[1]，每个电子的能量 U 可写成

$$U = E_x/ZN = (E_{eg} + E_{ew} + E_0 + E_{bs})/ZN. \tag{1}$$

其中 E_x 是零温下晶体的总能，其他符号的意义同文献[1]. 赝势的 Fourier 分量 $W(q)$ 为

$$W(q) = -\frac{8\pi ZN}{Vq^2}\cos(qr_c). \tag{2}$$

冷压 P_x 为

$$P_x = -\frac{dE_x}{dV} = -\frac{1}{4\pi r_s^2}\frac{dU}{dr_s}. \tag{3}$$

赝势参数 r_c 和修正系数 H 使用零温零压下晶体的体积模量 B_M 和晶格常数 r_{sx} 的实验值来确定.

2. 晶格热压　根据德拜固体模型，在冲击高温高压下，$\Theta_D/T \ll 1$，固体状态方程可以写成[4]

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$P = P_x - 3k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)\left(\frac{d\Theta_D}{d\Omega}\right)_T, \tag{4}$$

其中 k 为玻耳兹曼常数，$\Omega = V/N$ 为原子体积，Θ_D 为德拜特征温度，在连续介质模型中，忽略泊松比与体积的关系，将 Θ_D 表达式[4]代入(4)式，就得到二阶微分方程

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \Omega^2}\right)_T + \frac{2}{3kT}\left[P - P_x + \frac{2kT}{\Omega}\right]\left(\frac{\partial P}{\partial \Omega}\right)_T = 0. \tag{5}$$

令

$$P = L(\Omega) + F(\Omega)T + G(\Omega)T^2, \tag{6}$$

代入(5)式，按 T 的幂级形式归并项后得出

$$L(\Omega) = P_x, \tag{7}$$

$$F(\Omega) = -\frac{2k}{\Omega} - \frac{3k}{2}\frac{P_x''}{P_x'}, \tag{8}$$

$$G(\Omega) = \frac{9k^2}{4P_x'}\left[\frac{8}{3\Omega^3} + \frac{4}{3\Omega^2}\frac{P_x''}{P_x'} + \frac{P_x^{(4)}}{P_x'} - 4\frac{P_x''P_x'''}{(P_x')^2} + 3\left(\frac{P_x''}{P_x'}\right)^3\right], \tag{9}$$

式中“′”表示对 Ω 微商. 这样就得到晶格热压

$$P_T = F(\Omega)T + G(\Omega)T^2. \tag{10}$$

3. 电子的热能和热压　在冲击压缩的高温高压下，必须考虑电子的热贡献. 电子的热能 E_e 和热压 P_e 为[5]

$$E_e = \frac{1}{2}\frac{N}{N_0}\beta_x\left(\frac{V}{V_x}\right)^{1/2}T^2, \tag{11}$$

$$P_e = \frac{1}{4}\frac{N}{N_0}\frac{\beta_x}{V}\left(\frac{V}{V_x}\right)^{1/2}T^2, \tag{12}$$

其中 β_x 和 V_x 分别是零温零压下的电子（克分子）比热系数和晶体体积，N_0 是 Avogadro 常数.

最后，我们得到金属的高温高压状态方程

$$P = P_x + P_T + P_e. \tag{13}$$

4. Hugoniot 曲线的计算　令 E 表示晶体在温度 T、体积 V 时的总能，下标 0 表示各物理量在常温（$T = T_0$）、零压下的值，则 Hugoniot 方程为

$$E - E_0 = \frac{1}{2}P(V_0 - V), \tag{14}$$

其中

$$E = E_x + 3NkT + \frac{1}{2}\frac{N}{N_0}\beta_x\left(\frac{V}{V_x}\right)^{1/2}T^2, \tag{15}$$

$$E_0 = E_x(V_0) + 3NkT_0\left[1 + \frac{1}{20}\left(\frac{\Theta_D}{T_0}\right)^2 - \frac{1}{1680}\left(\frac{\Theta_D}{T_0}\right)^4\right] + \frac{1}{2}\frac{N}{N_0}\beta_x\left(\frac{V_0}{V_x}\right)^{1/2}T_0^2. \tag{16}$$

将状态方程(13)代入(14)式，得到

$$T = (-H_1 + \sqrt{H_1^2 - 4H_0H_2})/2H_2, \tag{17}$$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

其中

$$H_0 = E_x - E_0 - \frac{1}{2}P_x(V_0 - V), \tag{18}$$

$$H_1 = 3Nk - \frac{1}{2}F(V_0 - V), \tag{19}$$

$$H_2 = \frac{1}{8}\frac{N}{N_0}\beta_x\left(\frac{V}{V_x}\right)^{1/2}\left(5 - \frac{V_0}{V}\right) - \frac{1}{2}G(V_0 - V). \tag{20}$$

这样，对应一个 $\rho/\rho_0 = V_0/V$，ρ 为固体密度，由(17)式得到温度 T，再由(13)式算出压力 P，即得到金属的 Hugoniot 曲线.

二、计算结果与讨论

本文计算了五种简单金属的 Hugoniot 曲线. 在计算中，压力对温度的幂级展开式(6)取到 T^2 项，在物理上可以理解为部分地考虑了晶格振动非谐性对压力的贡献. 理论计算与实验的比较见图 1 至图 3. 图中实验点除已注明出处外，均引自文献[2]. 结果表明，对于 Na 和 K，在 500kbar 压力以下，对于 Mg，在 1.7Mbar 压力以下，对于 Al，在 4.9 Mbar 压力以下，对于 Pb，在 34 Mbar 压力以下，理论与实验的符合都比较好. 这说明，在压力高达数百万大气压，温度高达数万度的强冲击压缩下，赝势理论和德拜固体模型还能对这几种物质的状态给出足够有效的近似.

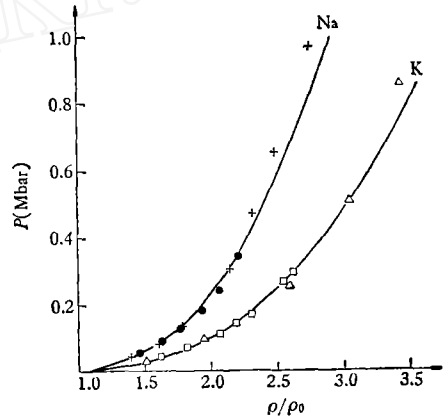

图 1

Na: +——Баканова; ●——Rice;
K: △——Баканова; □——Rice

以往采用半经验的内插方法和对比态方

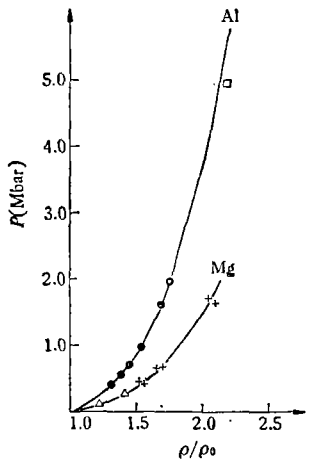

图 2

Al: □——Кормер; ●——Альтшулер;
Mg: +——Skidmore; △——Walsh

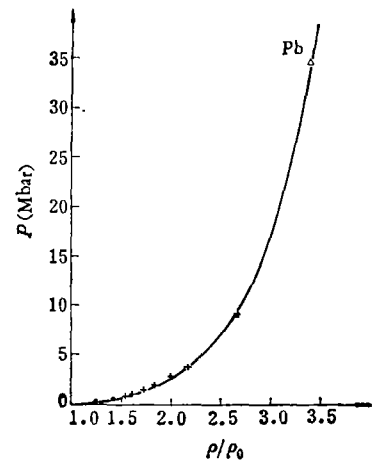

图 3

Pb: △——文献[3]; +——Альтшулер;
●——Walsh

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

法计算固体高压状态方程时，或者需要引用统计模型的超高压计算值，或者需要大量引用冲击压缩实验数据．我们的理论模型则比较简单，只需要两个零温零压实验数据（B_M 和 r_{sx}）就能得到满意的高温高压状态方程．当然，目前这一模型还只适用于一些没有相变的简单金属，对其他金属尚有待于今后进一步研究改进．

参 考 文 献

[1] 李树山、林光海，物理学报，**29**(1980)，1048.
[2] M. van Thiel, "Compendium of Shock Wave Data", Lawrence Radiation Lab., Univ. Calif., UCRL-50108, (1966).
[3] Л. В. Альтшулер *и др.*, *ЖЭТФ*, **54**(1968), 785.
[4] 钱学森，物理力学讲义，科学出版社，(1962).
[5] С. Б. Кормер *и др.*, *ЖЭТФ*, **42**(1962), 686.

CALCULATIONS OF HUGONIOT CURVES FOR FIVE SIMPLE METALS WITH PSEUDOPOTENTIAL METHOD

LI SHU-SHAN LIN GUANG-HAI
(*Institute of Mechanics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

On the basis of the pressure P_x at 0 K deduced by the present authors in the paper [1], using Debye solid model and considering the thermal pressure of electrons, we obtain the equation of state for metals at high temperature and pressure. Combining this equation with Hugoniot equation we can calculate the Hugoniot curves which can be compared with experimental data. The Hugoniot curves for five simple metals (Na, K, Mg, Al and Pb) are calculated. The comparison between theory and experiments shows that the theoretical calculations are all in fairly good agreement with the experiments when the pressure is below 500 kbar for Na and K, 1.7 Mbar for Mg, 4.9 Mbar for Al and 34 Mbar for Pb.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net