高压物理学报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

第 31 卷 第 6 期
2017 年 12 月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 31, No. 6
Dec., 2017

文章编号：1000-5773(2017)06-0707-11

冲击加载下 NaCl 单晶高压声速与温度的同步测量*

金 柯，吴 强，李加波，周显明，叶素华，李 俊

（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，四川绵阳 621999）

摘要：基于二级轻气炮和多通道辐射高温计，测量了 45～85 GPa 压力范围内 NaCl 单晶的 B2 相区、B2-液相混合相区和液相区的高压声速和温度。通过高压声速数据，确定了 NaCl 单晶的冲击熔化压力区间为 58～67 GPa。当压力为 67 GPa 时，NaCl 单晶的冲击熔化温度为 3 740 K。计算了 NaCl 单晶的等熵体模量、Grüneisen 系数和定容比热容，对比分析了多种模型对 Grüneisen 系数高压演化特性的描述。结果显示，根据吴强模型计算的 Grüneisen 系数不但在液相区与冲击压缩实验结果吻合得非常好，而且在低压区也与金刚石压砧实验结果及有限应变计算结果吻合得非常好。

关键词：冲击加载；NaCl；声速；冲击温度；Grüneisen 系数

中图分类号：O521.2；O521.3 **文献标志码**：A

doi：10.11858/gywlxb.2017.06.005

1 引 言

NaCl 单晶（以下简称 NaCl）因具有简单的结构和高压缩性，成为高压物理研究领域的重要材料之一，被广泛应用于静高压实验的压力标定，也是检验新理论和新算法的原型标准。NaCl 在室温、30 GPa 时会发生由 NaCl 结构到 CsCl 结构的相转变（B1－B2 相变），早期实验和理论计算主要围绕 B1 相 NaCl 开展，研究其相变、状态方程等。随着金刚石压砧（Diamond Anvil Cell，DAC）和激光加热技术的发展，B2 相 NaCl 的压缩性、固－固相变以及固－液相变受到越来越多的关注。

实验研究方面，一般将 Liu 等[1]基于 DAC 技术获得的 B1 相 NaCl 压缩实验数据，以及 Sata 等[2]、Ono 等[3]和 Fei 等[4]基于激光加热 DAC 技术获得的 B2 相 NaCl 压缩实验数据作为检验理论计算模型有效性的标准。理论计算方面，对于 B1 相 NaCl 而言：Froyen 等[5]、Hemley 等[6]、Zhang 等[7]和 Recio 等[8]计算的 B1 相 NaCl 压缩线与实验数据的偏差较大，Feldman 等[9]和 Bukowinski 等[10]通过第一原理得到的计算结果则较好地描述了 B1 相 NaCl 的压缩性，但是以 Decker[11]和 Brown[12]为代表的半经验计算结果与实验数据的吻合程度均优于第一原理计算结果，因而静高压实验目前仍广泛使用半经验计算结果作为压标。对于 B2 相 NaCl 而言：Recio 等[8]基于从头算扰动离子方法的计算结果与实验数据存在巨大偏差；Zhang 等[7]基于从头算方法计算的压力偏高，而 Froyen 等[5]基于赝势的从头算模型计算的压力则偏低；Hemley 等[6]提出的 SSMEG 模型虽然较好地描述了 B2 相 NaCl 的压缩性，但是 B1 相计算结果与实验数据的相对偏差却高达 12.9%；Feldman 等[9]和 Bukowinski 等[10]的理论计算结果在描述 NaCl 等温压缩特性方面表现出较好的普适性，但是 B2 相 NaCl 的计算结果在低于 80 GPa 压

* **收稿日期**：2017-07-11；**修回日期**：2017-08-07

基金项目：国防基础科研计划（B1520110001）

作者简介：金 柯（1976－），男，博士，副研究员，主要从事状态方程和动态加载技术研究. E-mail：jinke_102@caep.cn

© 2017 Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics

力范围内与实验数据的最大偏差仍然达到 4.0%左右。Ono 等[13]实验的最高压力已达到 134 GPa,但是第一原理计算的最高压力仅为 80 GPa,无法直接对上述理论模型在更高压力区域的适用性做出准确的判断。近期,Ono 等[13]基于 AIMD、Ueda 等[14]基于 MD 和热力学理论计算得到的 B2 相 NaCl 等温压缩线与实验数据更加吻合。

NaCl 高压状态方程的最直接和最广泛应用是静高压压标,但是不同 NaCl 压标之间仍然存在较大的差异。Birch[15]给出的 NaCl 压标在 30 GPa、300 K 时比 Decker[11]的 NaCl 压标高约 1 GPa。Brown[12]获得的修正后的 NaCl 压标也显示 Decker[11]的 NaCl 压标系统性地低估了压力,在 10 GPa、300 K 时偏低约 3%。吴强[16]提出了一种由冲击 Hugoniot 数据计算 0 K 等温状态方程参数的新方法。他针对金属材料,通过对比分析计算结果与相关实验数据,着重讨论了 10 种常用状态方程形式的普适性,为开展高压状态方程研究提供了新的理论方法;在此基础上,通过引入热压修正模型,进一步建立了由冲击 Hugoniot 数据和热力学参数计算材料高温高压等温状态方程的理论模型,但是所采用的相关热力学参数与压力及温度相关性的假设需要实验验证。

本研究以 NaCl 为研究对象,利用二级轻气炮和多通道辐射高温计测量处于 B2 相、B2-液相混合相、液相 3 个相区的 NaCl 单晶沿 Hugoniot 线的冲击温度和高压声速,通过热力学理论计算 NaCl 的 Grüneisen 系数、定容比热容与温度及压力的相关性,确认 Grüneisen 系数和定容比热容模型的有效性。此外,基于高压声速和冲击温度实验数据,确定 NaCl 单晶的冲击熔化区间和高压熔化曲线的走势,为状态方程研究提供基准校验数据。

2 冲击加载实验设计

以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的二级轻气炮为冲击加载平台,结合多通道辐射高温计,测量 NaCl 沿 Hugoniot 线的高压声速和冲击温度,冲击加载方向沿[100]晶向。

二级轻气炮的发射管直径为 32 mm,弹速覆盖范围为 2～6 km/s,弹丸/飞片速度由磁测速装置测量,相对扩展不确定度小于 0.5%[17]。NaCl 的冲击阻抗较低,采用对称碰撞方法很难产生高于 60 GPa 的冲击压力。为此,本实验采用非对称碰撞方法,即用无氧铜(Cu)飞片撞击 NaCl 样品,通过调整飞片速度获得所需的冲击压力。冲击加载实验波系如图 1 所示。飞片碰撞样品后,在飞片中产生左行冲击波,在样品中产生右行冲击波;当飞片中的左行冲击波到达飞片左界面时反射中心稀疏波,该稀疏波将最终追赶上样品中的右行冲击波,并引起辐射光强发生变化。实验装置和测试系统布局见图 2。

根据波系追赶时间关系、Cu 飞片和 NaCl 样品的几何参数及冲击 Hugoniot 关系,可以计算冲击压缩状态下 NaCl 的拉氏纵波声速,即

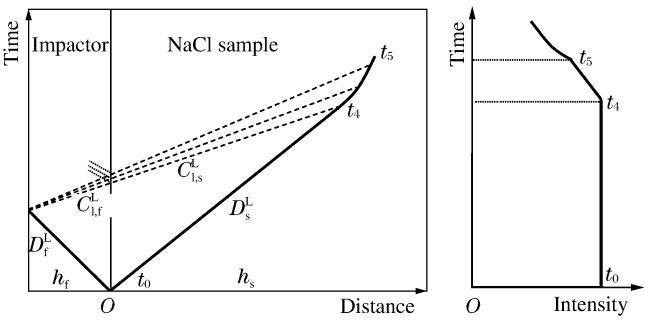


图 1 拉氏坐标系下平面冲击加载实验波系图

Fig. 1 Wave interaction of planar shock experiment in Lagrangian coordinates

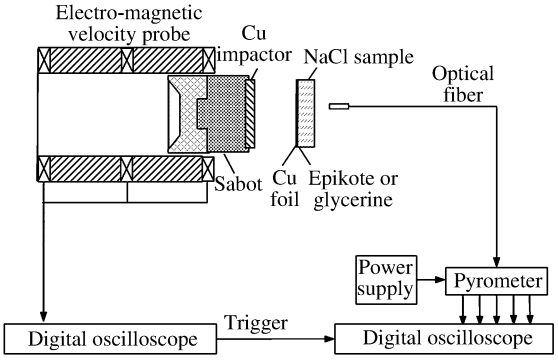


图 2 实验装置和高温计测试系统示意

Fig. 2 Experimental configuration and pyrometer

$$C_{\mathrm{l,s}}^{\mathrm{L}}=\frac{(t_4-t_0)D_{\mathrm{s}}^{\mathrm{L}}}{t_4-t_0-\dfrac{h_{\mathrm{f}}}{C_{\mathrm{l,f}}^{\mathrm{L}}}-\dfrac{h_{\mathrm{f}}}{D_{\mathrm{f}}^{\mathrm{L}}}} \tag{1}$$

欧拉纵波声速为

$$C_{\mathrm{l,s}}^{\mathrm{E}}=\frac{\rho_0}{\rho}C_{\mathrm{l,s}}^{\mathrm{L}} \tag{2}$$

式中：C 为声速；D 为冲击波速度；h_{f} 为飞片厚度；t_4-t_0 为稀疏波追赶时间；ρ_0 和 ρ 分别为样品的初始密度和冲击态密度；上标“L”“E”分别表示拉氏坐标和欧拉坐标；下标“l”表示纵波声速，下标“f”“s”分别表示飞片和样品。

上述计算需要已知 Cu 和 NaCl 的密度及冲击 Hugoniot 参数（C_0、S），以及 Cu 的拉氏纵波声速。Cu 作为冲击波物理研究领域中广泛使用的标准材料，其密度可通过阿基米德方法精确测定，冲击 Hugoniot 参数的精度也较高[18]。Cu 飞片的直径为 30 mm，厚度 h_{f} 见表 1，Hugoniot 参数 $C_0=3.933$，$S=1.500$，高压拉氏纵波声速引自文献[19-23]。NaCl 样品的直径为 30 mm，厚度 h_{s} 列于表 1。美国洛斯-阿拉莫斯国家实验室（LANL）的冲击雨贡纽数据手册[24]详细地给出了 NaCl 在 0～90 GPa 范围内的冲击波速度 D 与粒子速度 u 的实验数据。由于 NaCl 在冲击压缩状态下将发生 B1－B2 相变、固－液相变，因此其 D-u 曲线可分为 5 段[25-26]，分别对应 B1 相、B1-B2 混合相、B2 相、B2-液相混合相以及液相。依据冲击加载条件下 NaCl 的相变压力及冲击熔化区间，确定了 B1 相、B2 相和液相对应于 D-u 曲线上的粒子速度范围，分别为 0.33 km/s≤u≤2.09 km/s、2.70 km/s≤u≤3.26 km/s 和 u≥3.83 km/s。通过对冲击波关系式 $D=C_0+Su$ 进行线性拟合，得到了 NaCl 的 Hugoniot 参数，如图 3 所示。需要说明的是，NaCl 具有较强的水溶性，无法基于阿基米德法测量其密度，为此本研究随机抽取了两块 NaCl 样品，通过测量质量和体积，得到 NaCl 的密度分别为 2.129 和 2.150 g/cm^3，与 NaCl 理论密度 2.165 g/cm^3 的相对偏差为 1.6%和 0.7%。

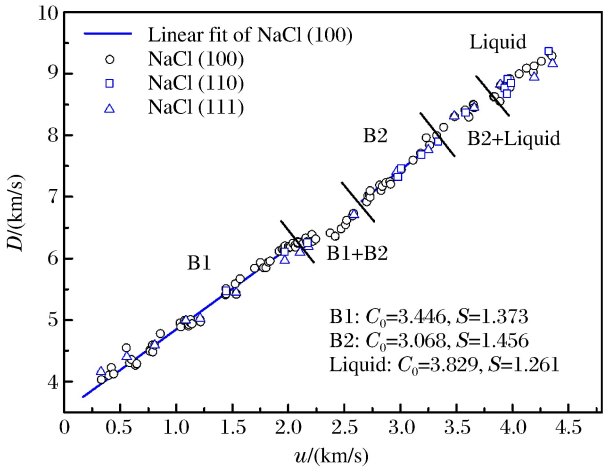


图 3　NaCl 的 D-u 关系

Fig. 3　D-u relation of NaCl

本研究共进行了 9 发冲击加载实验（由于测试系统误触发，NaCl-02 实验未取得有效信号），Cu 飞片的速度范围为 4.0～5.6 km/s，NaCl 的冲击压力范围为 45～85 GPa，实验参数如表 1 所示，其中 w 为 Cu 飞片速度。每发实验前，使用丙三醇（NaCl-01 实验为环氧树脂）在样品受冲击端粘贴厚度约 20 μm 的铜箔（NaCl-01 实验为厚度约 7 μm 的铝箔），以避免弹丸前端压缩气体发光和强气流扰动对样品光辐射信号产生干扰；在样品后端布置多通道辐射高温计（时间分辨力约 3 ns）测试光纤，测试信号波形由高速数字储存示波器记录和存储。

表 1　实验参数

Table 1　Experimental parameters

Exp. No.	w/(km/s)	h_{f}/(mm)	h_{s}/(mm)	Exp. No.	w/(km/s)	h_{f}/(mm)	h_{s}/(mm)
NaCl-01	4.537	1.186±0.001	10.038±0.010	NaCl-06	5.605	1.218±0.001	10.070±0.002
NaCl-03	5.218	1.216±0.001	10.035±0.005	NaCl-07	4.754	1.242±0.001	10.041±0.005
NaCl-04	4.943	1.217±0.001	10.001±0.006	NaCl-08	4.320	1.231±0.001	10.031±0.012
NaCl-05	4.945	1.218±0.001	10.055±0.003	NaCl-09	4.079	1.240±0.001	10.103±0.010

3 冲击加载实验结果与分析

3.1 NaCl 单晶高压声速实验结果

多通道辐射高温计完整记录了稀疏波追赶冲击波的时间间隔。图 4 为冲击加载实验获取的典型高温计波形。图 4 中标明了波系相互作用的特征点，其中 t_0 为冲击波到达样品左界面时刻，t_1 为间隙或黏结剂发光时刻，t_2 为样品达到平衡态温度的时刻，t_4 为飞片左界面反射稀疏波追赶上样品内冲击波引起辐射光强降低时刻。

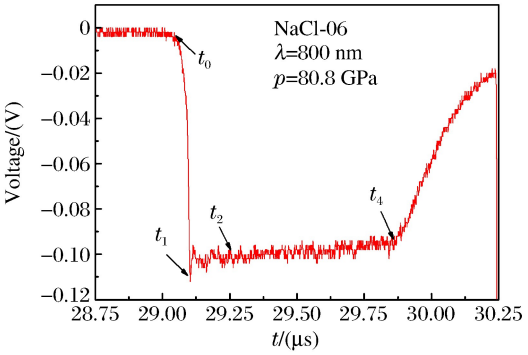


图 4 典型高温计波形及各时间特征点

Fig. 4 Typical spectral radiance and key time point

基于光分析法获得的 NaCl 的冲击压力和高压声速如表 2 所示，其中：冲击压力 p 由阻抗匹配原理确定，高压纵波声速 $C_{l,s}^{L}$ 和 $C_{l,s}^{E}$ 由(1)式和(2)式确定，欧拉体积声速 C_b^E 基于(4)式和吴强模型计算得到，$\delta_{C_b^E}$ 表示 C_b^E 与实验数据的相对偏差。NaCl 高压声速随压力的变化如图 5 所示。

表 2 NaCl 的高压声速实验结果

Table 2 High pressure sound velocity measurement results of NaCl

Exp. No.	w/(km/s)	p/(GPa)	$C_{l,s}^{L}$/(km/s)	$C_{l,s}^{E}$/(km/s)	C_b^E/(km/s)	$\delta_{C_b^E}$/(%)
NaCl-01	4.537	58.5	13.993±0.385	7.970±0.224		
NaCl-03	5.218	72.6	14.230±0.335	7.915±0.200	7.954	0.5
NaCl-04	4.943	67.0	13.656±0.317	7.735±0.180	7.758	0.3
NaCl-05	4.945	67.1	13.654±0.317	7.733±0.179	7.775	0.6
NaCl-06	5.605	80.8	15.013±0.361	8.150±0.194	8.201	0.6
NaCl-07	4.754	62.8	13.882±0.379	7.909±0.219		
NaCl-08	4.320	54.3	13.310±0.379	7.779±0.219		
NaCl-09	4.079	49.8	12.874±0.341	7.639±0.202		

Frankel 等[27]基于 Bridgman 压砧和超声干涉技术测量了多晶 NaCl 在 2.5～27 GPa 压力范围内的纵波声速 C_l 和横波声速 C_t(体积声速 C_b 由(3)式计算)，其结果与 Voronov 等[28]在低于 10 GPa 压力范围内获得的结果相吻合。在动高压方面：Павловскиǔ[29] 得到了 NaCl 的体积声速，与 Frankel 等[27]的结果基本一致；Boness 等[30]基于光分析法测量了 NaCl 单晶在 80～115 GPa 压力范围内(液相区)的体积声速。从图 5 可以看出，本实验测得的 NaCl 在液相区的体积声速与 Boness 等[30]的实验结果吻合得非常好，说明本实验的物理设计可行且可靠。同时，图 5 也清晰地表明，沿[100]晶向，NaCl 的冲击熔化区间为 58～67 GPa。

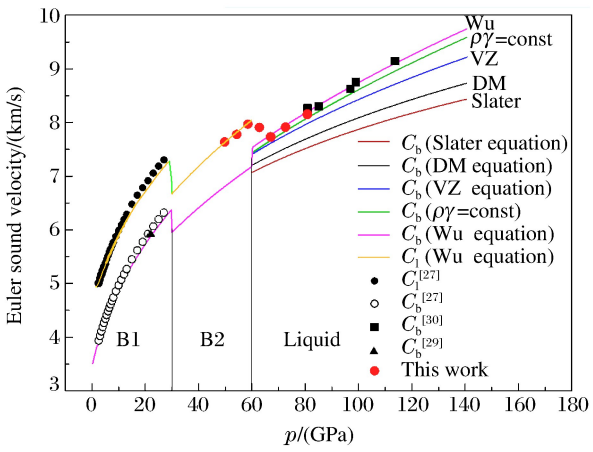


图 5 NaCl 高压声速与冲击压力的关系

Fig. 5 Euler sound velocity vs. shock pressure for NaCl

$$C_b^2 = C_l^2 - \frac{4}{3}C_t^2 \tag{3}$$

高压声速测量的一个重要应用是对 Grüneisen 系数 γ 的高压演化特性做强有力的约束。根据 Grüneisen 状态方程，可以计算欧拉体积声速

$$\begin{cases} C_b^E = -V^2\ \dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\left(1-\dfrac{\gamma}{V}V_0\ \dfrac{\eta}{2}\right)+V^2\ \dfrac{\gamma}{V}\ \dfrac{p}{2} \\ \dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V} = -\rho_0^2 C_0^2\ \dfrac{1+S\eta}{(1-S\eta)^3} \\ p = \dfrac{\rho_0 C_0^2 \eta}{(1-S\eta)^2} \\ \eta = 1-\dfrac{V}{V_0} \end{cases} \tag{4}$$

$$C_l^E = \sqrt{\frac{3-3\sigma}{1+\sigma}}C_b^E \tag{5}$$

式中：V 为比容，V_0 为初始比容；η 为体积压缩比；σ 为泊松比，通常随冲击压力的升高逐渐增大，并在材料发生完全冲击熔化后趋于极限值，即当 $C_l^E = C_b^E$ 时，$\sigma = 0.5$。

γ 是高温高压状态方程研究的重要参数，γ 与温度及体积的相关性一直是高压物理研究领域中的基本内容和热点之一。迄今为止，依据宏观和微观定义，人们建立了多种模型，试图对 γ 的高温高压演化特性进行准确的表述。本研究分别基于 γ 高压演化特性的修正自由体积公式（包括 Slater 公式[31]、DM 公式[32]和 VZ 自由体积公式[33]）、$\rho\gamma = \mathrm{const}$[34] 以及吴强 γ 模型[16]和(4)式，计算了 NaCl 沿 Hugoniot 线的体积声速，见图 5。此外，欧拉纵波声速可由(3)式和(5)式进行简单估算，其中：在计算 B1 相 NaCl 的欧拉纵波声速时，σ 取对应压力的实验值[27,35]；计算 B2 相 NaCl 的欧拉纵波声速时，σ 取为 0.41。

从图 5 可以看出：在 NaCl 液相区，基于吴强 γ 模型计算得到的体积声速与本实验结果吻合得非常好，在更高的压力区内与 Boness 等[30]的实验结果同样具有很好的吻合度；在固相区，体积声速计算结果与超声测量结果的吻合性也非常好，而且纵波声速计算结果与超声及本实验结果也具有很好的吻合性。此外，从图 5 还可以看出：对于 NaCl 来说，基于 $\rho\gamma = \mathrm{const}$ 的假定，体积声速计算结果在较低的压力区内与实验结果相吻合，但在高压区却与实验结果偏离；基于修正自由体积公式计算的体积声速与实验结果的偏差较大，并且偏差随着压力的增大而增大。上述实验结果与理论计算结果的对比表明，吴强构建的模型能够较好地描述 γ 的高压演化特性。

3.2　NaCl 单晶冲击温度实验结果

辐射高温计记录的是光辐射强度，根据 Planck 热辐射定律，光辐射强度可以表示为

$$L(\lambda, T) = C_1\lambda^{-5}\left[\exp(C_2/\lambda T)-1\right]^{-1} \tag{6}$$

式中：L 为单位时间内从黑体单位面积上向垂直于黑体表面的单位立体角内反射的单位波长间隔内的辐射能量；λ 为热辐射波长；T 为温度；C_1 和 C_2 分别是第一辐射常数和第二辐射常数，$C_1 = 1.19106 \times 10^{-16}\ \mathrm{W \cdot m^2/Sr}$，$C_2 = 1.43878 \times 10^{-2}\ \mathrm{m \cdot K}$。

假定材料在冲击波后的很短时间内晶格与电子的相互作用达到热平衡，并且热辐射主要来自电子热激发，则可以认为处于高温高压状态的材料为灰体。灰体的热辐射特性可以用发射率 ε 表征，即

$$I(\lambda, T, \varepsilon) = \varepsilon L(\lambda, T) = \varepsilon C_1\lambda^{-5}\left[\exp(C_2/\lambda T)-1\right]^{-1} \tag{7}$$

多通道辐射高温计可以同时测量不同波长下的光辐射强度，采用等权或加权最小二乘法拟合(7)式，即可得到冲击温度和平均发射率。

本研究基于光分析法获得 NaCl 冲击 Hugoniot 状态和冲击温度，如表 3 所示，其中：冲击 Hugoniot 状态由阻抗匹配原理确定，冲击温度由(6)式和(7)式确定，δ_T 为温度拟合标准偏差。NaCl 的冲击温度随压力变化的关系如图 6 所示。

表 3 NaCl 的冲击温度实验结果

Table 3 Shock temperature measurement results of NaCl

Exp. No.	w/(km/s)	p/(GPa)	T/(K)	ε	δ_T/(%)
NaCl-01	4.537	58.5	3 724	0.24	12.7
NaCl-03	5.218	72.6	4 420	1.00	5.8
NaCl-04	4.943	67.0	3 742	0.95	8.2
NaCl-05	4.945	67.1	3 738	0.96	5.0
NaCl-06	5.605	80.8	5 000	0.92	9.5
NaCl-07	4.754	62.8	3 735	0.30	13.5
NaCl-08	4.320	54.3	3 649	0.36	9.0
NaCl-09	4.079	49.8	3 366	0.41	8.5

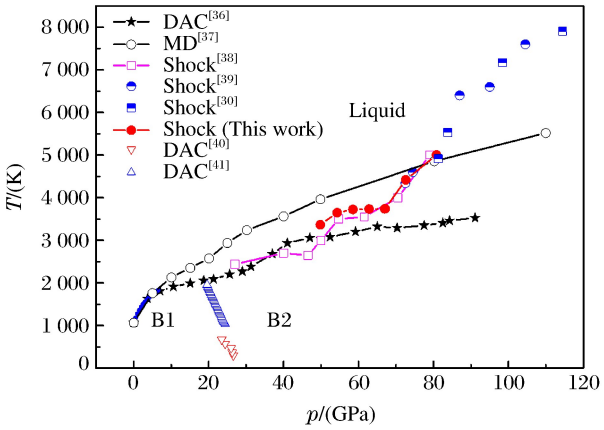


图 6 NaCl 的 p-T 相图

Fig. 6 Temperature vs. pressure for NaCl

根据 3.1 节的高压声速测量结果，确定 NaCl 的冲击熔化区间为 58～67 GPa。在此压力范围内，冲击温度为 3 724～3 742 K，在 p-T 相空间呈现为平台区。在液相区，本研究的 NaCl 冲击温度测量结果与早期实验结果[30,38-39]相吻合；在固-液混合相区和固相区，本研究的冲击温度测量结果比 Kormer[38] 的实验结果系统性偏高 200～400 K，但在实验不确定度范围之内。

Boehler 等[36]基于激光加热 DAC 实验技术开展了碱金属卤化物高压熔化线的开拓性研究工作，发表了一系列重要的碱金属卤化物高压熔化温度数据，其中 NaCl 高压熔化线的最高压力达到 100 GPa，熔化温度由热辐射信号拟合 Planck 辐射定律确定，加载压力由红宝石压标确定，但是却未明确给出所用红宝石压标的文献来源。当加载压力达到 100 GPa 时，即便是常温 DAC 实验，不同来源的红宝石压标所确定的加载压力仍存在 5%～10% 的偏差。此外，红宝石压标在高温条件下的适用性也受到质疑。因而，我们猜测 Boehler 等[36]实验的加载压力不确定度较大，甚至可能被严重高估。事实上，Boehler 等根据其测量的高压熔化线在 29 GPa、2 300 K 处出现间断现象，认为此处即为 NaCl 的 B1-B2-液相三相点。如果连接 Boehler 确定的三相点与室温 NaCl 的 B1－B2 相变点，则 NaCl 高温 B1-B2 相边界斜率接近零，与 B1-B2 高温相边界的 DAC 实验结果[40-41]和冲击压缩实验结果[26]均不符。虽然按照 Boehler 等[36]的实验数据，加载压力为 67 GPa 时 NaCl 的熔化温度为 3 350 K，比本研究结果低约 400 K，位于实验不确定度范围之内，但是他们所获得的关于 CsI、KBr 和 KCl 高压熔化线的实验结果[36]同样低于冲击压缩实验结果[38,42-43]，其实验是否存在系统性偏差值得思考。

3.3 液相区 NaCl 的高压物性参数计算结果

本研究同时获得了 NaCl 沿 Hugoniot 线的冲击温度和高压声速，为计算 NaCl 的一些重要高压物性参数提供了基础实验数据。基于液相区材料体积声速和冲击 Hugoniot 关系，可以计算材料的等熵体模量和 Grüneisen 系数，再结合冲击温度测量结果，还可以计算沿 Hugoniot 线的定容比热容。这些物性参数的获取为构建 NaCl 多相状态方程提供了重要的实验依据。

3.3.1 液相区 NaCl 的等熵体模量和 Grüneisen 系数

基于守恒定律，可以将冲击波阵面前后介质的状态联系起来，即

$$p-p_0=\rho_0(D-u_0)(u-u_0)=\rho_0 D^2\eta \tag{8}$$

$$E-E_0=\frac{1}{2}(p+p_0)(V_0-V) \tag{9}$$

式中:E 为比内能,下标"0"代表样品初始状态。

McQueen[44]根据热力学理论给出了 Grüneisen 系数 γ

$$\begin{aligned}\gamma&=V\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_V=-\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_S=\frac{\beta B_T V}{c_V}=\frac{\beta B_S V}{c_p}=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\frac{V}{c_V}\\&=V\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_H}{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_H}=\frac{2(B_S-B_H)}{p-\eta\left(\frac{V_0}{V}\right)B_H}\end{aligned} \tag{10}$$

式中:体膨胀系数 $\beta=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$,$B_S$ 和 B_T 分别为等熵体模量和等温体模量,c_V 和 c_p 分别为定容比热容和定压比热容,$B_H=-V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_H$ 为沿 Hugoniot 线的体模量。

B_S 与体积声速 C_b 的关系为

$$B_S=\left(\frac{\partial p}{\partial \ln\rho}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial \ln V}\right)_S=\rho C_b^2 \tag{11}$$

材料冲击波速度 D 与粒子速度 u 的关系通常为线性关系

$$D=C_0+Su \tag{12}$$

进而可以得到

$$B_H=\rho_0 D^2\frac{V}{V_0}\frac{1+Z}{1-Z} \tag{13}$$

$$Z=\eta S \tag{14}$$

根据 Grüneisen 状态方程可以得到 Grüneisen 系数 γ 的一个基本宏观定义,即

$$\gamma=V\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_V \tag{15}$$

根据热力学基本定义和热力学关系式

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=c_V \tag{16}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left[-V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right]=\beta B_T \tag{17}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_V=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\Big/\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{18}$$

由此可以得到 γ 的一个重要定义式,即

$$\gamma_{th}=V\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_V=\frac{\beta B_T}{c_V}V \tag{19}$$

虽然(19)式所包含的参数是可以独立测量的物理量,但是每个物理量均与温度和压力相关。高温高压条件下上述物理量,特别是定容比热容的精确测量具有较大的难度。因而(19)式一般仅用于确定常温常压条件下的 γ,即 γ_0。

吴强构建的 γ 表达式为

$$\gamma=\frac{\gamma_0\rho_0}{1+Ax^{1/4}f(x)}V \tag{20}$$

$$f(x)=\frac{3}{x^3}\int_0^x\frac{y^4e^y}{(e^y-1)^2}dy \tag{21}$$

式中:$A=\frac{\gamma_0\rho_0}{(\gamma_{GB}\rho)_{min}}-1$;$x=\frac{\Psi}{p}$,$\Psi=2p_{CRI}$,$p_{CRI}$ 为对应 $(\gamma_{GB}\rho)_{min}$ 时的压力;$\gamma_{GB}=\frac{p_H-p_c}{E_H-E_c}V$,$p_H$ 和 E_H

分别为沿 Hugoniot 曲线的压力和比内能，p_c 和 E_c 分别为冷压和冷能。

本研究计算的液相区 NaCl 等熵体模量和 Grüneisen 系数如表 4、图 7 和图 8 所示，其中 δ_γ 表示本研究计算的 γ 与由吴强模型计算的 γ 的相对偏差。从图 7 可以看出，本研究的等熵体模量计算结果与基于 Boness 等[30]的体积声速实验数据的重算结果相吻合，而且与常温零压条件下的实验结果具有较好的线性相关性。

表 4 液相区 NaCl 的等熵体模量和 Grüneisen 系数

Table 4 Isentropic bulk modulus and Grüneisen parameter of liquid NaCl

Exp. No.	p/(GPa)	B_S/(GPa)	γ		δ_γ/(%)
			This study (Eq. (10))	Wu model (Eq. (20))	
NaCl-03	72.6	243.8	0.851	0.827	2.8
NaCl-04	67.0	228.7	0.865	0.841	2.8
NaCl-05	67.1	228.6	0.868	0.841	3.1
NaCl-06	80.8	264.9	0.841	0.810	3.7

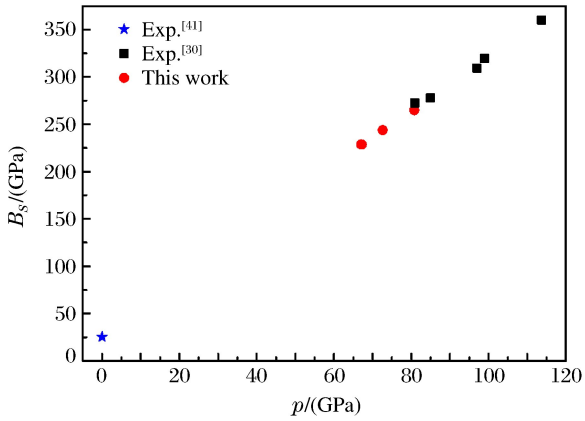


图 7 NaCl 沿 Hugoniot 线的等熵体模量与压力的关系

Fig. 7 Isentropic bulk modulus along the Hugoniot curve vs. pressure for NaCl

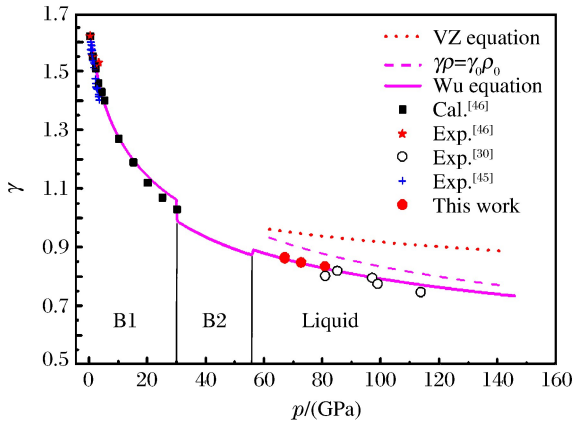


图 8 NaCl 的 Grüneisen 系数与压力的关系

Fig. 8 Grüneisen parameter vs. pressure for NaCl

为了对 Grüneisen 系数的高压演化特性进行详细的分析，采用 VZ 自由体积公式、$\rho\gamma=$const 以及吴强模型计算了 Grüneisen 系数随压力的变化。此外，Boehler 等[45]基于活塞圆筒静高压装置，通过在一个很小的压力变化过程中测量 $\Delta T/\Delta p$，结合 $\gamma=(B_S/T)(\partial T/\partial p)_S$，得到了压力低于 3.1 GPa 的 NaCl 的 Grüneisen 系数；Birch[46]通过对 NaCl 热动力学数据的详细分析，基于(19)式计算了压力低于 30 GPa 的 NaCl 的 Grüneisen 系数；Boness 等[30]则基于光分析技术测量了 NaCl 单晶在液相区的体积声速，并结合(10)式计算了 NaCl 在高压区的 Grüneisen 系数。上述结果均示于图 8。

由表 4 和图 8 可以看出，基于本实验测量的 NaCl 液相区的体积声速，由(10)式计算得到的 NaCl 的 Grüneisen 系数与 Boness 等的实验结果具有较好的一致性。更重要的是，根据吴强模型计算的 Grüneisen 系数不仅在高压区与冲击压缩实验结果吻合得非常好，而且在低压区也与静高压结果及有限应变计算结果吻合得非常好。上述结果表明，吴强构建的计算模型在 NaCl 沿 Hugoniot 线的高压声速和冲击温度实验研究中能够较好地描述 Grüneisen 系数的高压演化特性。

3.3.2 液相区 NaCl 的定容比热容

依据本研究的物理设计，在同一发冲击压缩实验中同时测量了 NaCl 沿 Hugoniot 线的冲击温度和高压声速，根据 McQueen[44]给出的热力学关系式，可以计算 NaCl 的定容比热容，即

$$c_V=\frac{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_H+p}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_H+\rho\gamma T}=\frac{B_S-B_H}{\gamma\left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_H+\rho\gamma T\right]} \tag{22}$$

考虑到沿 Hugoniot 线

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_H=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_H=-\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H\frac{B_H}{V} \tag{23}$$

在液相区，冲击温度与压力的关系可以近似地表示为 $T=T_0(p/p_0)^{\alpha}$，α 为常数，则

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=\frac{\alpha T}{p} \tag{24}$$

将(23)式和(24)式代入(22)式，则(22)式变为

$$c_V=\frac{B_S-B_H}{\rho\gamma T\left(\gamma-\frac{\alpha B_H}{p}\right)} \tag{25}$$

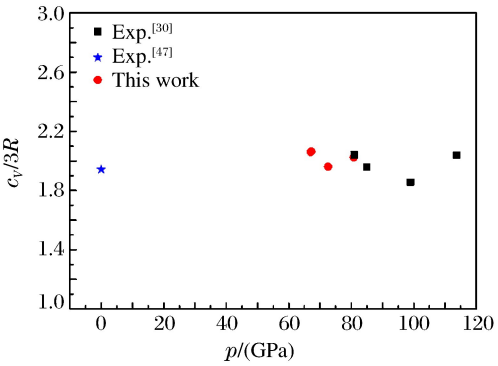


图 9　NaCl 的定容比热容与压力的关系

Fig. 9　Specific heat capacity at constant volume vs. pressure for NaCl

图 9 显示了定容比热容与压力的关系。可见，定容比热容计算结果与基于 Boness 等[30]实验数据重算结果具有较好的一致性。值得注意的是：在本研究和 Boness 等[30]实验研究的温度和压力范围内，定容比热容计算结果与 Dulong-Petit 定律确定的 $3R$（R 为气体常数）之间的比值约等于 2，与 Brown[47]获得的 NaCl 在室温零压条件下的定容比热容与 $3R$ 的比值（约等于 2）一致；而且，在温度高于 NaCl 的德拜温度后，定容比热容与温度及压力的相关性很弱。

4　结　论

基于二级轻气炮加载平台，测量了 45～85 GPa 压力范围内 NaCl 的 B2 相区、B2-液相混合相区和液相区的高压声速和界面温度。NaCl 的高压声速数据清晰地反映了纵波声速向体积声速的转化，直接界定了 NaCl 的冲击熔化压力区间为 58～67 GPa。液相区 NaCl 的冲击温度实验结果与以往数据具有较好的吻合性，在固-液混合相区比 Kormer 的实验结果高约 200 K。在 67 GPa 下，本研究确定的熔化温度为 3 740 K，比 Boehler 等的 DAC 实验结果高约 400 K。通过分析 Boehler 等实验的温度和压力确定方法，提出了 Boehler 等的实验数据可能高估了加载压力并低估了温度的猜测。

基于实验测量的 NaCl 单晶的冲击温度和高压声速，计算了 NaCl 单晶在液相区压力范围内的等熵体模量、Grüneisen 系数和定容比热容，并对比分析多种模型对 Grüneisen 系数高压演化特性的描述。结果显示，根据吴强模型计算的 Grüneisen 系数不但在高压区与冲击压缩实验结果吻合得非常好，而且在低压区也与静高压结果及有限应变计算结果吻合得非常好。定容比热容的实验结果显示，当温度高于 NaCl 的德拜温度后，定容比热容与温度及压力的相关性很弱。研究结果表明，吴强构建的计算模型能够较好地描述 Grüneisen 系数的高压演化特性，为构建 NaCl 的多相状态方程提供了支撑。

References：

[1] LIU L, BASSETT W A. Compression of Ag and phase transformation of NaCl [J]. J Appl Phys, 1973, 44(4): 1475-1479.

[2] SATA N, SHEN G, RIVERS M L, et al. Pressure-volume equation of state of the high-pressure B2 phase of NaCl [J]. Phys Rev B, 2002, 65(10): 104114.

[3] ONO S, KIKEGAWA T, OHISHI Y. Structural property of CsCl-type sodium chloride under pressure [J]. Solid

State Commun,2006,137(10):517-521.
[4] FEI Y W,RICOLLEAU A,FRANK M,et al. Toward an internally consistent pressure scale [J]. Proc Natl Acad Sci,2007,104(22):9182-9186.
[5] FROYEN S,COHEN M L. Structural properties of NaCl [J]. Phys Rev B,1984,29(6):3770-3772.
[6] HEMLEY R J,GORDON R G. Theoretical study of solid NaF and NaCl at high pressures and temperatures [J]. J Geophys Res,1985,90(B9):7803-7813.
[7] ZHANG H Y,BUKOWINSKI M S T. Modified potential-induced-breathing model of potentials between close-shell ions [J]. Phys Rev B,1991,44(6):2495-2503.
[8] RECIO J M,PENDÁS A M,FRANCISCO E,et al. Low- and high-pressure *ab initio* equations of state for the alkali chlorides [J]. Phys Rev B,1993,48(9):5891-5901.
[9] FELDMAN J L,MEHL M J,KRAKAUER H. Sodium chloride structural properties:linearized augmented-plane-wave calculations and pressure calibration [J]. Phys Rev B,1987,35(12):6395-6398.
[10] BUKOWINSKI M S T,AIDUN J. First principles versus spherical ion models of the B1 and B2 phases of NaCl [J]. J Geophys Res,1985,90(B2):1794-1800.
[11] DECKER D L. High-pressure equation of state for NaCl,KCl,and CsCl [J]. J Appl Phys,1971,42(8):3239-3244.
[12] BROWN J M. The NaCl pressure standard [J]. J Appl Phys,1999,86(10):5801-5808.
[13] ONO S,BRODHOLT J P,ALFÈ D,et al. *Ab initio* molecular dynamics simulations for thermal equation of state of B2-type NaCl [J]. J Appl Phys,2008,103(2):023510.
[14] UEDA Y,MATSUI M,YOKOYAMA A,et al. Temperature-pressure-volume equation of state of the B2 phase of sodium chloride [J]. J Appl Phys,2008,103(11):113513.
[15] BIRCH F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K [J]. J Geophys Res,1978,83(B3):1257-1268.
[16] 吴 强. 金属材料高压状态方程及 Grüneisen 系数的研究 [D]. 绵阳:中国工程物理研究院,2004.
[17] 王金贵. 冲击压缩性的高精度测量技术 [J]. 高压物理学报,1995,9(4):289-295.
WANG J G. An accrate measurement technique for shock Hugoniot [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1995,9(4):289-295.
[18] MITCHELL A C,NELLIS W J. Shock compression of aluminum,copper,and tantalum [J]. J Appl Phys,1981,52(5):3363-3374.
[19] CHHABILDAS L C,ASAY J R. Time-resolved wave profile measurements in copper to megabar pressures:SAND-81-1358C [R]. Albuquerque:Sandia National Labs,1981:183.
[20] MORRIS C E,FRITZ J N,HOLIAN B. Quasi-elastic high pressure waves in 2024 A1 and Cu [C]//Shock Waves in Condensed Matter-1981. New York:American Institute of Physics,1982:382-386.
[21] BROBERG K B. 弹性及弹-塑性介质中的冲击波 [M]. 尹祥础,译. 北京:科学出版社,1965:21.
[22] HAYES D,HIXSON R S,MCQUEEN R G. High pressure elastic properties,solid-liquid phase boundary and liquid equation of state from release wave measurements in shock-loaded copper [C]//Shock Compression of Condensed Matter-1999. New York:American Institute of Physics,2000:483-488.
[23] 宋 萍. 无氧铜的高压卸载研究 [D]. 绵阳:中国工程物理研究院,2003.
[24] MARSH S P. LASL shock Hugoniot data [M]. Berkeley:University of Califonia Press,1980:335.
[25] SCHMITT D R,AHRENS T J,SVENDSEN B. Shock-induced melting and shear banding in single-crystal NaCl [J]. J Appl Phys,1988,63(1):99-106.
[26] FRITZ J N,MARSH S P,CARTER W J,et al. The Hugoniot equation of state of sodium chloride in the sodium chloride [C]//Accurate Characterization of the High-pressure Environment. Washington D C:National Bureau of Standards Publications,1968:201.
[27] FRANKEL J,RICH F J,HOMAN C G. Acoustic velocities in polycrystalline NaCl at 300 K measured at static pressures from 25 to 270 kbar [J]. J Geophys Res,1976,81(35):6357-6363.
[28] VORONOV F F,GRIGOREV S B. Velocity of sound in cesium chloride and sodium chloride at pressures up to 100 kbars [J]. Sov Phys Dokl,1971,15:1126.
[29] ПАВЛОВСКUЙ M N. Измерения скоростм звука в ударно-сжатых кварците,доломите,ангидрите,полиэтилене и фторопласте-4 [J]. Z Prik Mek TeK,1976,17:136.
[30] BONESS D A,BROWN J M. Time-resolved optical spectroscopy of shock-compressed fluid alkali halides [C]//Shock Compression of Condensed Matter-1989. New York:American Institute of Physics,1989:863-866.

[31] SLATER J C. Introduction to chemical physics [M]. New York: McGraw-Hill, 1939.
[32] DUGDALE J S, MACDONALD D K C. The thermal expansion of solids [J]. Phys Rev, 1953, 89(4): 832-834.
[33] VASCHENKO V Y, ZUBAREV V N. Concerning the Grüneisen constant [J]. Sov Phys Solid State, 1963, 5: 653-655.
[34] ANDERSON O L. Evidence supporting the approximation $\gamma\rho$ = const for the Grüneisen parameter of the Earth's lower mantle [J]. J Geophys Res, 1979, 84(B7): 3537-3542.
[35] MORRIS C E, JAMIESON J C, YARGER F L. Ultrasonic measurements at elevated pressures (9 GPa) to determine Poisson's ratio and other elastic moduli of NaCl and NaF [J]. J Appl Phys, 1976, 47(9): 3979-3986.
[36] BOEHLER R, ROSS M, BOERCKER D B. Melting of LiF and NaCl to 1 Mbar: systematics of ionic solids at extreme conditions [J]. Phys Rev Lett, 1997, 78(24): 4589-4592.
[37] AN Q, ZHENG L Q, FU R S, et al. Solid-liquid transitions of sodium chloride at high pressures [J]. J Chem Phys, 2006, 125(15): 154510.
[38] KORMER S B. Optical study of the characteristics of shock-compressed condensed dielectrics [J]. Sov Phys-Uspekhi, 1968, 11(2): 229-254.
[39] AHRENS T J. Temperatures induced by shock waves in minerals: applications to geophysics [C]//High Pressure Research in Geophysics. Tokyo: Center for Academic Publications, 1982: 579-594.
[40] LI X Y, JEANLOZ R. Measurement of the B1-B2 transition pressure in NaCl at high temperatures [J]. Phys Rev B, 1987, 36(1): 474-479.
[41] NISHIYAMA N, KATSURA T, FUNAKOSHI K, et al. Determination of the phase boundary between the B1 and B2 phases in NaCl by *in situ* X-ray diffraction [J]. Phys Rev B, 2003, 68(13): 134109.
[42] RADOUSKY H B, ROSS M, MITCHELL A C, et al. Shock temperatures and melting in CsI [J]. Phys Rev B, 1985, 31(3): 1457-1462.
[43] SWENSON C A, SHANER J W, BROWN J M. Hugoniot overtake sound-velocity measurements on CsI [J]. Phys Rev B, 1986, 34(11): 7924-7935.
[44] MCQUEEN R G. Laboratory technique for very high pressures and the behavior of metals under dynamic loading [C]//Conference on Metallurgy at High Pressure. New York: Gordon and Breach, 1964: 44.
[45] BOEHLER R, GETTING I C, KENNEDY G C. Grüneisen parameter of NaCl at high compressions [J]. J Phys Chem Solids, 1977, 38(3): 233-236.
[46] BIRCH F. Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high-temperature domain [J]. J Geophys Res, 1986, 91(B5): 4949-4954.
[47] BROWN J M. The NaCl pressure standard [J]. J Appl Phys, 1999, 86(10): 5801-5808.

Simultaneous Measurement of Sound Velocity and Temperature of Single Crystal NaCl under Shock Loading

JIN Ke, WU Qiang, LI Jia-Bo, ZHOU Xian-Ming, YE Su-Hua, LI Jun

(*National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621999, *China*)

Abstract: Based on a two-stage light gas gun and a multi-channel time-resolved pyrometer, we simultaneously measured the shock temperatures and sound velocities of B2, B2-liquid and liquid phase NaCl single crystal in the pressure range from 45 GPa to 85 GPa. According to these sound velocities, the shock melting pressure region was determined to be 58-67 GPa, and the shock melting point obtained was 3740 K at 67 GPa. Furthermore, we calculated the isentropic bulk modulus, the Grüneisen parameter, and the specific heat capacity under constant pressure and compared the experimental results with the previously published data. The Grüneisen parameter calculated by Wuqiang model has an excellent agreement with both the shock compression experiment data in the liquid region and the diamond anvil cell experiment data and the finite strain theory calculation results in the low pressure region.

Key words: shock loading; NaCl; sound velocity; shock temperature; Grüneisen parameter