

高压下碱卤晶体的状态方程

严祖同

(安徽师范大学物理系, 芜湖 241000)

摘要 从碱卤晶体总相互作用势能出发, 得到了一个状态方程。在不存在压致转变的压力范围内, 该方程能够很精确地描述室温时碱卤晶体在高压下的等温压缩行为。还进一步讨论了体积弹性模量及其压力导数之间的关系。计算结果与实验结果符合得很好。

关键词 状态方程 高压 碱卤晶体 体积弹性模量 压力导数

中图法分类号 O414.12

1 引言

最近, Kumari 和 Dass 提出了一个适用于固体的三参量经验状态方程^[1]

$$\ln[V(p, T)/V(0, T)] = -\frac{1}{B_0 Z + B_0} \ln[1 + (B_0/B_0 Z) \cdot (1 - e^{-Zp})] - \frac{Zp}{B_0 Z + B_0} \quad (1)$$

式中: $B_0 = B_T(0, T)$ 是零压下的体积弹性模量, $B_0' = [\partial B(p, T)/\partial p]_{T, p=0}$ 是体积弹性模量对压力一阶导数的零压值。Kumari 和 Dass 还把该方程应用到碱卤晶体, 得到了令人满意的结果。Vinet, Ross 和 Smith 等人, 从约化结合能具有普遍形式出发, 导出了一个适用于固体的两参量普适状态方程^[2]

$$p = \frac{3B_0(1-x)}{x^2} \exp[\eta(1-x)] \quad (2)$$

式中, $x = [V(p, T)/V(0, T)]^{1/3}$, $\eta = 3(B_0' - 1)/2$ 。(1)式与(2)式比较, 前者是纯经验状态方程, 后者是唯象理论的结果, 而且参量也减少一个。但上述这两个方程中的参量 B_0 和 B_0' , 还有(1)式中的参量 Z 都必须分别由实验决定。在本文中, 我们首先从碱卤晶体总相互作用势能出发, 由唯象理论推导出一个半经验的状态方程, 并用以描述碱卤晶体在室温时的等温压缩行为, 然后利用由实验确定的 B_0 计算 B_0' 及 B_0'' ($B_0'' = [\partial^2 B(p, T)/\partial p^2]_{T, p=0}$ 是体积弹性模量对压力二阶导数的零压值), 并与实验结果进行比较。

2 状态方程

由 Mie-Grüneisen 定律, 固体的压力可表示为^[3]

$$p = -\left(\frac{dU}{dV}\right)_{T=0} + \gamma \frac{E_T}{V} \quad (3)$$

式中的第一项是 $T=0\text{K}$ 时内能随体积变化所产生的压力, 第二项是温度 T 时晶格热振动所产生的压力, γ 是 Grüneisen 参量, E_T 是晶格热振动能量。如果我们假定晶格热振动对压力的贡献体现在内能随温度的变化, 以及零压下系统平衡体积 $V(0, T)$ 的变化上, 那么(3)式可近似地写为

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (4)$$

现在, 我们把(4)式应用到碱卤晶体。由 N 个离子组成的碱卤晶体的总相互作用势能为^[4]

$$U(R) = - \frac{N}{2} \left[\frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{C}{R^n} \right] \quad (5)$$

式中: 第一项为库仑势; 第二项为排斥势; R 为离子间最近邻距离; μ 为马德隆常数; e 为电子电量; ϵ_0 为真空中介电常数, n 为排斥幂。对 NaCl 型结构的离子晶体, $V = NR^3$, 于是, (5)式可写为

$$U(V) = - \frac{A}{V^{1/3}} + \frac{D}{V^{n/3}} \quad (6)$$

式中

$$\left. \begin{aligned} A &= \mu e^2 N^{4/3} / 8\pi\epsilon_0 \\ D &= CN^{(n+3)/3} / 2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

(6)式代入(4)式, 可得

$$p = - \frac{A}{3V^{4/3}} + \frac{nD}{3V^{(1+n/3)}} \quad (8)$$

上式代入体积弹性模量的定义

$$B(p, T) = - V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (9)$$

中, 可得

$$B(p, T) = - \frac{4A}{9V^{4/3}} + \frac{n(1+n/3)D}{3V^{(1+n/3)}} \quad (10)$$

及

$$\left[\frac{\partial B(p, T)}{\partial V} \right]_T = \frac{16A}{27V^{7/3}} - \frac{n(1+n/3)^2 D}{3V^{(2+n/3)}} \quad (11)$$

(10)式代入(8)式, 可得

$$p = \frac{3B(p, T)}{4} - \frac{n(n-1)D}{12V^{(1+n/3)}} \quad (12)$$

及

$$p = \frac{3B(p, T)}{n+3} - \frac{(n-1)A}{3(n+3)V^{4/3}} \quad (13)$$

因为 $\left[\frac{\partial B(p, T)}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial B(p, T)}{\partial p} \right]_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$, 且 $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - B(p, T)/V$, 所以(11)式可写成

$$B(p, T) \left[\frac{\partial B(p, T)}{\partial p} \right]_T = - \frac{16A}{27V^{4/3}} + \frac{n(1+n/3)^2 D}{3V^{(1+n/3)}} \quad (14)$$

将(12)、(13)两式代入(14)式, 有

$$\left[\frac{\partial B(p, T)}{\partial p}\right]_T = (n+7)/3 - 4(n+3)p/9B(p, T) \quad (15)$$

对上式进行试探解, 可得两个解, 分别为

$$B(p, T) = B(0, T) \left[\frac{V(0, T)}{V(p, T)}\right]^{4/3} + (n+3)p/3 \quad (16)$$

$$B(p, T) = B(0, T) \left[\frac{V(0, T)}{V(p, T)}\right]^{1+n/3} + 4p/3 \quad (17)$$

由(16)、(17)两式可得到描述碱卤晶体在室温时等温压缩行为的状态方程

$$p = \frac{3B_0}{n-1} \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-(1+n/3)} - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-4/3} \right] \quad (18)$$

式中: $V=V(p, T)$, $V_0=V(0, T)$ 。

下面讨论排斥幂 n 与室温时零压下体积弹性模量 B_0 的关系。为此, 必须利用下面两个平衡条件

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R_0} = -\frac{N}{2} \left[-\frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} + \frac{nC}{R^{n+1}} \right] = 0$$

及

$$B_0 = V_0 (\partial^2 U / \partial V^2)_{V_0}$$

式中, 对 NaCl 型结构的晶体, $V_0 = NR^3$ 。由上述两个平衡条件可分别得到

$$C = \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 n} R_0^{n-1}$$

及

$$\begin{aligned} B_0 &= \left[\frac{d}{d(NR^3)} \left(\frac{dU(R)}{d(NR^3)} \right) \right]_{R=R_0} \cdot NR_0^3 \\ &= \frac{1}{18R_0} \left[-\frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^3} + \frac{n(n+1)C}{R_0^{n+2}} \right] \end{aligned}$$

由上面两个方程消去 C 后可得^[5]

$$n = \frac{72\pi\epsilon_0 R_0^4 B_0}{\mu e^2} + 1 \quad (19)$$

式中 R_0 是平衡时离子间最近邻距离。表 5 中列出了由(19)式计算的 NaCl 型结构的碱卤晶体的排斥幂 n 值。

3 B_0 和 B'_0 、 B''_0 之间的关系

(18)式中的 B_0 由实验确定。已知 B_0 可以求出 B'_0 和 B''_0 。由(15)式, 当 $p=0$ 时, 有

$$B'_0 = (n+7)/3 \quad (20)$$

考虑到(19)式, 上式可写为

$$B'_0 = \frac{1}{3} \left(\frac{72\pi\epsilon_0 R_0^4}{\mu e^2} B_0 + 8 \right) \quad (21)$$

上式即为 B'_0 与 B_0 之间的关系。为了得到 B''_0 与 B_0 和 B'_0 之间的关系, 我们将(15)式两边再对压力求偏导数, 并令 $p=0$, 得

$$B''_0 = -4(n+3)/9B_0 \quad (22)$$

考虑到(20)式, 上式可写为

$$B''_0 = -4(3B'_0 - 4)/9B_0 \quad (23)$$

(23)式即为我们得到的 B''_0 与 B_0 和 B'_0 之间的关系。

4 讨论和结论

我们选用 NaCl、NaI、KCl 和 KBr 等四种 NaCl 型结构的碱卤晶体实验结果^[6,7]讨论方程(18)的适用性。

表 1 NaCl 的等温压缩(25°C)

Table 1 The isothermal compression of NaCl at 25°C

$p/$ (GPa)	$V(p,T)/V(0,T)$		$p/$ (GPa)	$V(p,T)/V(0,T)$	
	Calc.	Expl ^[7]		Calc.	Expl ^[7]
0.144	0.9941	0.9940	9.189	0.8014	0.7992
0.294	0.9881	0.9880	9.604	0.7963	0.7940
0.447	0.9822	0.9821	10.031	0.7913	0.7889
0.606	0.9763	0.9762	10.469	0.7863	0.7838
0.770	0.9704	0.9703	10.921	0.7813	0.7787
0.938	0.9646	0.9644	11.384	0.7764	0.7736
1.112	0.9588	0.9586	11.861	0.7715	0.7686
1.291	0.9530	0.9528	12.352	0.7665	0.7636
1.476	0.9472	0.9470	12.855	0.7617	0.7586
1.667	0.9414	0.9412	13.373	0.7570	0.7536
1.863	0.9358	0.9354	13.906	0.7522	0.7486
2.065	0.9301	0.9297	14.453	0.7474	0.7437
2.274	0.9244	0.9240	15.015	0.7426	0.7388
2.488	0.9188	0.9183	15.593	0.7380	0.7339
2.710	0.9131	0.9127	16.187	0.7332	0.7290
2.937	0.9075	0.9070	16.797	0.7285	0.7242
3.172	0.9020	0.9014	17.425	0.7238	0.7193
3.413	0.8964	0.8958	18.069	0.7191	0.7145
3.662	0.8909	0.8903	18.731	0.7145	0.7097
3.918	0.8854	0.8847	19.412	0.7094	0.7050
4.182	0.8800	0.8792	20.111	0.7055	0.7002
4.453	0.8746	0.8737	20.829	0.7008	0.6955
4.732	0.8692	0.8683	21.567	0.6963	0.6908
5.020	0.8638	0.8628	22.326	0.6919	0.6861
5.316	0.8584	0.8574	23.105	0.6873	0.6815
5.620	0.8531	0.8520	23.905	0.6831	0.6768
5.933	0.8478	0.8466	24.727	0.6786	0.6722
6.255	0.8426	0.8412	25.572	0.6742	0.6676
6.587	0.8373	0.8359	26.439	0.6698	0.6631
6.928	0.8321	0.8306	27.331	0.6655	0.6585
7.279	0.8269	0.8253	28.246	0.6612	0.6540
7.640	0.8218	0.8200	29.187	0.6570	0.6495
8.011	0.8166	0.8148	30.153	0.6528	0.6405
8.393	0.8114	0.8096	31.145	0.6405	0.6405
8.785	0.8064	0.8044			

对 NaCl 晶体,实验表明^[7]:在 25℃ 时,直到压力为 31.145GPa 时都未出现压致转变。0.144~31.145GPa 压力范围内,25℃ 时的等温压缩的计算值列于表 1 中。为了便于比较起见,表 1 中还列出了 Decker 的实验数据^[7]。由表 1 可知:在 1GPa 以下压力范围内,计算值与实验值的误差为万分之几;在 1~10GPa 压力范围内,误差为千分之几;即使压力增大到 31.145GPa 时,误差也仅为 1.25%。这说明由(18)式的计算结果和实验结果的一致性很好。

对 NaI、KCl 和 KBr 晶体,在 25℃ 时的等温压缩,按(18)式的计算值及其相应的实验值^[6]分别列于表 2~表 4 中。由表 2~表 4 可见,在无压致转变的压力范围内,方程(18)均能很好地描述它们的等温压缩行为。

我们还由(20)式和(23)式分别计算了 16 种 NaCl 型结构碱卤晶体的 B_0 和 B_0' 值,计算结果列于表 5 中。表 5 中的 B_0 和 B_0' 值由实验给出, n 由(19)式计算得到。为了便于比较,在表 5 中,我们还列出了 B_0' 的实验值。由文献[8]所给公式计算的 B_0' 值也在表 5 中列出。结果表明: B_0' 的计算值和实验值十分接近,在 16 种碱卤晶体中,有 9 种的误差均小于 5%;本文得到的 B_0' 的计算值与由文献[8]所给公式的计算值基本一致。

表 2 NaI 的等温压缩(25℃)

Table 2 The isothermal compression of NaI at 25℃

$p/$ (GPa)	$V(p,T)/V(0,T)$		$p/$ (GPa)	$V(p,T)/V(0,T)$	
	Calc.	Expl ^[6]		Calc.	Expl ^[6]
0.5	0.9696	0.970	5.5	0.8085	0.802
1.0	0.9438	0.944	6.0	0.7986	0.792
1.5	0.9218	0.922	6.5	0.7898	0.783
2.0	0.9024	0.902	7.0	0.7802	0.774
2.5	0.8840	0.883	7.5	0.7724	0.766
3.0	0.8669	0.866	8.0	0.7648	0.758
3.5	0.8534	0.851	8.5	0.7578	0.751
4.0	0.8400	0.837	9.0	0.7515	0.745
4.5	0.8292	0.825	9.5	0.7449	0.739
5.0	0.8186	0.813	10.0	0.7386	0.733

表 3 KCl 的等温压缩(25℃)

Table 3 The isothermal compression of KCl at 25℃

$p/$ (GPa)	$V(p,T)/V(0,T)$	
	Calc.	Expl ^[6]
0.5	0.9739	0.974
1.0	0.9511	0.951
1.5	0.9317	0.932
2.0	0.9146	0.915

表 4 KBr 的等温压缩(25℃)

Table 4 The isothermal compression of KBr at 25℃

$p/$ (GPa)	$V(p,T)/V(0,T)$	
	Calc.	Expl ^[6]
0.5	0.9693	0.970
1.0	0.9438	0.944
1.5	0.9217	0.923

表5 碱卤晶体的体积弹性模量及其压力导数

Table 5 The B_0 , B'_0 and B''_0 of alkali halide crystal

Crystal	$R_0/(\text{nm})^{[15]}$	$B_0/(\text{GPa})$	n	B'_0		$-B''_0/(\text{GPa})^{-1}$	
				Calc.	Expl.	Calc.	From [8]
LiF	0.2014	69.8 ^[9]	6.13	4.38	5.30 ^[11]	0.058	0.063
LiCl	0.2570	35.38 ^[9]	7.89	4.96	5.63 ^[11]	0.137	0.140
LiBr	0.2751	26.34 ^[9]	7.74	4.91	5.68 ^[11]	0.181	0.186
LiI	0.3000	17.5 ^[10]	7.33	4.78	6.15 ^[11]	0.263	0.273
NaF	0.2317	51.43 ^[9]	7.62	4.87	5.18 ^[12]	0.092	0.095
NaCl	0.2820	24.014 ^[10]	7.76	4.92	4.92 ^[13]	0.200	0.204
NaBr	0.2989	19.7 ^[10]	8.02	5.00	4.19 ^[13]	0.250	0.253
NaI	0.3237	14.9 ^[10]	8.34	5.11	4.15 ^[13]	0.340	0.343
KF	0.2674	34.23 ^[9]	8.81	5.27	5.26 ^[12]	0.153	0.154
KCl	0.3147	17.6 ^[10]	8.71	5.24	5.34 ^[12]	0.296	0.298
KBr	0.3298	14.8 ^[10]	8.82	5.27	5.38 ^[12]	0.355	0.356
KI	0.3533	11.7 ^[10]	9.14	5.38	5.47 ^[12]	0.461	0.460
RbF	0.2815	30.12 ^[9]	9.45	5.48	5.69 ^[14]	0.184	0.182
RbCl	0.3297	15.8 ^[10]	9.28	5.43	5.62 ^[14]	0.346	0.343
RbBr	0.3445	13.4 ^[10]	9.43	5.48	5.59 ^[14]	0.412	0.409
RbI	0.3671	10.6 ^[10]	9.60	5.53	5.60 ^[14]	0.527	0.521

参 考 文 献

- 1 Kumari M, Dass N. J Phys: Condens Matter, 1990, 2: 3219
- 2 Vinet P, Rose J H, Ferrante J. J Phys: Condens Matter, 1989, 1: 1941
- 3 Freund J, Ingalls R. J Phys Chem Solids, 1989, 50(3): 263
- 4 Busch G, Schade H 著. 郭威孚, 史敬孚译. 固体物理学讲义. 北京: 高等教育出版社, 1987
- 5 苟清泉. 固体物理简明教程. 北京: 人民教育出版社, 1978
- 6 Kennedy G C, Keeler R N. American Institute of Physics Hand book. 3rd ed, New York: McGraw-Hill, 1972. 4~49, 4~51
- 7 Decker D L. J Appl Phys, 1971, 42: 3239
- 8 Dunn K J. Phys Rev B, 1975, 12: 3497
- 9 Shanker J, Singh K. Phys Stat Sol B, 1981, 103: 151
- 10 Gupta V P, Sipani S K. J Phys Chem Solids, 1990, 51: 141
- 11 Mcleans J O, Smith C S. J Phys Chem Solids, 1972, 33: 279
- 12 Roberts R W, Smith C S. J Phys Chem Solids, 1970, 31: 619
- 13 Vaidya S N, Kennedy G C. J Phys Chem Solids, 1971, 32: 951
- 14 Roberis R W, Smith C S. J Phys Chem Solids, 1970, 31: 2397
- 15 Tosi M P. Solid State Phys, 1964, 16: 1

EQUATION OF STATE FOR ALKALI HALIDE CRYSTALS AT HIGH PRESSURE

Yan Zutong

(Department of Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

ABSTRACT In this paper, starting from the total interaction potential function among ions, the equation of state and the relations between B_0 and B'_0, B''_0 are derived for alkali halide crystals. The calculated value is in good accord with the experimental value. The results show that the equation of state is suitable to describe the isothermal compressing behaviour of alkali halide crystals at room temperature and high pressure in the state without pressure-induced transitions.

KEY WORDS equation of state, high pressure, bulk modulus and its pressure derivative, alkali halide crystal.

摘 要

在这篇文章中,从离子间的总相互作用势能函数出发,推导出碱金属卤化物晶体的状态方程,并推导出 B_0 与 B'_0, B''_0 之间的关系。计算结果与实验值符合得很好。结果表明,所推导的状态方程能较好地描述碱金属卤化物晶体在室温及高压下,在不存在压力诱导相变的状态下的等温压缩行为。