

# 冷压状态方程计算的新方法和 材料相图的研究

程开甲 程漱玉

西北核技术研究所, 西安(邮政编码710024)

**提 要** 本文运用位力 (virial) 定理严格地给出了材料的冷压状态方程。本文的理论没有引入对系统势能的任何假定, 只需计算系统的总动能, 因而在状态方程的研究上得到了新的进展。本文采用了经典 TFD 统计模型, 给出了计算材料状态方程的新方法。此方法可以运用于整个凝聚体系统, 从零压开始计算材料各个压缩度下的压力, 考虑到经典TFD模型的统计与真实量子力学统计之间的差异。此方法对每种元素的总动能计算作了修正。用此状态方程的新方法计算, 可以得到在整个压缩度范围 (包括零压附近) 压力与实测值一致的冷压状态方程,

对 Li, Na, Al, Fe, Ag 和 U 等元素以及 Fe-Ni, Al-Cu 等二元合金进行了数值计算, 结果与实测值符合得较好。

文中还探讨了材料相图的理论研究。冷压状态方程计算的新方法和相图的理论研究将为材料的设计提供依据。

**关键词** 状态方程; TFD 模型; 位力定理; 相图

## 1 前 言

研究状态方程所用的经典 TFD 模型不考虑原子中电子的壳层结构, 假定原子核周围的电子呈球形云状的连续分布, 电子密度分布遵守 Fermi-Dirac 统计, 由经典的 Poisson 方程描述。这一模型方法简单、图象清楚。许多作者应用位力 (virial) 定理和统计理论计算了物质的状态方程。Latter 的 TF 理论计算表明, 对原子序数较大的元素或很高压力区是成功的, 但在低压区比实测值高 1 个量级以上, Dirac 对 TF 理论加入了交换能修正, 得到了 TFD 方程。用 TFD 方程所得压力值虽然低一些, 但低压仍比实测值高得多。后来又有许多人对模型进行了量子力学修正、相对论修正等等, 但仍未能解决低压远高于实测值的问题。

程开甲在“TF 模型中原子的边界势及状态方程”一文中, 认为以往的 TF 计算方法中, 取边界上势能为零是错误的, 并提出“当应用位力定理求原子边界上的压力时, 其边界

上的势能不应该取成零”，由于电子之间相关的互作用，假定在边界上的电子受到一种称为“赝势”的库仑势作用，得到在原子边界 $r_0$ 处电子的总势能为

$$E = -\frac{(1-A)}{r_0} n(r_0) e^2$$

因此得到冷压表示式为

$$P = P_{\text{TFD}} + P_S + P_{\text{PS}}$$

$$P_{\text{TFD}} = \frac{z^2 e^2}{10\pi\mu^4} \left[ \left( \frac{\psi(x_0)}{x_0} \right)^{1/2} + \epsilon \right]^5 \left\{ 1 - \frac{(5/4)\epsilon}{(\psi(x_0)/x_0)^{1/2} + \epsilon} \right\}$$

$$P_S = -\frac{n(r_0) e^2}{3r_0}, \quad P_{\text{PS}} = \frac{An(r_0) e^2}{3r_0}$$

式中， $P_{\text{TFD}}$ 为考虑电子交换能效应的TFD压力， $P_S$ 是考虑到原子边界上电子势能不等于零时对压力的贡献， $P_{\text{PS}}$ 是“赝势”对压力的贡献。 $A$ 为“赝势”修正常数，用一个实测点来符合确定。

用这样的状态方程对一些纯金属元素材料进行了计算。计算结果表明，这一修正结果以前的状态方程计算有明显改进，可以较好地给出低压区的压力计算，计算值与实测值比较一致。但是“赝势”修正理论本身还存在一些不足之处。首先，模型上做了“赝势”修正的假定，这一假定的物理意义不明确；其次，它与以往的其余理论一样，也是将位力定理用于原子边界上的电子，寻求边界上势能的更好形式，只考虑边界上电子对压力的贡献；最后，仍存在着不可解决的矛盾，原子零压附近的计算处理得不好，例如，Fe的计算在压缩度小于1.06时出现负值，这显然是不合理的。

本文认为以往的状态方程计算，包括考虑了“赝势”修正的计算，都有一定的局限性。它们都避免不了电子势能的计算，而势能的考虑带有一定的人为性。另外，它们都只考虑了原子边界上的电子对压力的贡献，假定了位力定理局部地应用于边界上的电子。本文抛弃了以往研究中的种种限制和假定，从一开始就将整个系统看成一个整体，直接从整个系统的能量关系——位力定理出发，导出了系统的一般状态方程。方程中不再显含系统的势能，只含有系统的总动能，而势能已完满地计入了。本文又以TFD方程作为电子分布的一种近似，从理论上经过一系列推导，最后得出方便可用的状态方程表达式。这种理论考虑了全部电子对压力的贡献，更符合实际情况。在本文的理论中，还对经典的TFD统计与量子力学统计之间的差异，从动能计算上进行了修正。

这一状态方程计算的新方法不仅适用于单元素材料，同样也适用于各种密实化合物，包括合金、混合物等。但与纯元素材料不同，它们的各组成元素必须满足以下几个限制条件：①由于电子波函数在边界上的连续性，化合物中不同组成元素的原子边界上电子密度必须相等；②对一化合物的各组成元素的给定相对组分，在绝对零度时，化合物的生成遵循扩散原理，根据热力学定律，系统扩散前后的焓守恒；③化合物生成前后能量改变极小，这样就限制了组成化合物的各组成元素的原子参数的选取，比如原子半径、电子边界密度等，最后完全解决了化合物的冷压状态方程计算。

用本文给出的这一新方法对多种纯元素材料和某些二元合金进行了状态方程的数值计算，修正计算的结果与实测值符合得很好。Li, Na, Al, Fe, Ag, U的计算值与实测值相

比, 误差不超过7%; 二元合金 Fe-Ni 的误差也不大。

本文还提出了材料相图的理论研究方法。根据化合物生成过程所满足的几个限制条件, 可以完全决定化合物生成时能量改变与各组成元素的组分的关系, 从而在理论上得出材料的相图。

可以看到, 求材料的冷压状态方程的新方法和相图的理论研究将为新材料的设计提供广阔的前景。

## 2 纯元素的冷压状态方程及计算

在整个原子系统上运用位力定理, 有

$$3PV = 2K + \Phi \quad (1)$$

$$E = K + \Phi \quad (2)$$

$$P = -\partial E / \partial V \quad (3)$$

由 (1) - (3) 可以得到纯元素的冷压状态方程

$$P = -\frac{1}{3}V^{-4/3} \int_V^{V_0} V_0'^{1/3} \frac{\partial K(V_0')}{\partial V_0'} dV_0' \quad (4)$$

利用 TFD 模型作为电子密度分布的近似, 引进随状态变化的函数  $\phi$ , 得冷压状态方程

$$P = -2.19 \times 10^9 \times V^{-4/3} \int_V^{V_0} (1+y(x_0'))^5 V_0'^{1/3} \left\{ 1 - 2.5 \int_V^{V_0} \frac{\phi(x) - x\phi'(x)}{\phi(x_0) - x_0\phi'(x_0)} d\left[\frac{1+y(x)}{1+y(x_0)}\right]^2 \right\} dV_0' - \frac{1}{3}V^{-4/3} \int_V^{V_0} V_0'^{1/3} \frac{\partial \delta K(V_0')}{\partial V_0'} dV_0' \quad (5)$$

式中  $K = K_0 + \delta_K$

$$K(V) = \frac{3h^2}{10m} \int \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} ndV$$

$$n = 0.7351 \times 10^{22} \left(1 + \frac{1}{\epsilon} \sqrt{\frac{\phi(x)}{x}}\right)^3$$

$$y = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\phi(x)}{x}\right)^{1/2}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$r = \mu x$$

$$\mu = 0.8853z^{-1/3}a_H$$

$$a_H = 0.5291 \times 10^{-8}$$

$$\epsilon = 0.21178z^{-2/3}$$

$$\text{TFD 方程: } \begin{cases} \phi''(x) = x \left(\epsilon + \sqrt{\frac{\phi(x)}{x}}\right)^3 \\ \phi(0) = 1 \\ \phi(x_0) = x_0 \phi'(x_0) \end{cases}$$

$$\phi \text{ 方程: } \begin{cases} \phi''(x) = 0.32(1+y(x))^2/y(x) \cdot \phi(x) \\ \phi(0) = 0 \\ \phi'(0) = 1 \end{cases}$$

$K(V)$  系统的总动能

$n$  电子密度

$\phi(x)$  分布函数

$z$  原子序数

$m$  电子质量

$a_H$  氢原子玻尔轨道半径

$r$  离原子中心的距离

$r_0$  原子零区边界离中心的距离

$h$  普朗克常数

$$\delta K(V) = A \left[ \frac{V_0}{V} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^\mu \right]$$

动能的量子修正,  $A, \mu$  是修正系数, 只是反映原子特征的参数  $z$  的函数, 根据实验数据确定

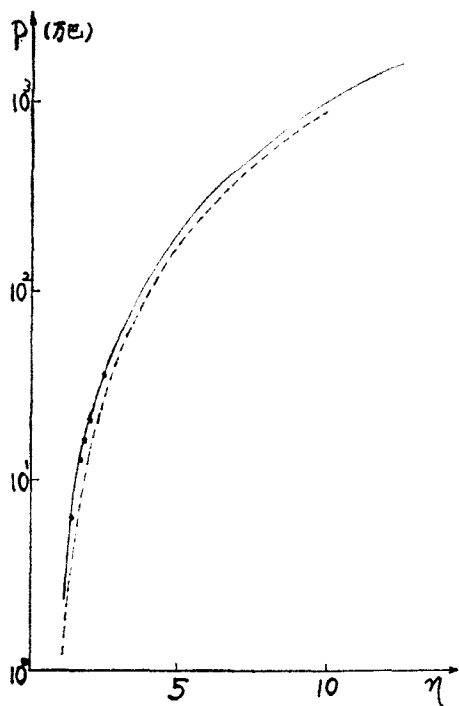


图1 Li的 $P$ - $\eta$ 关系

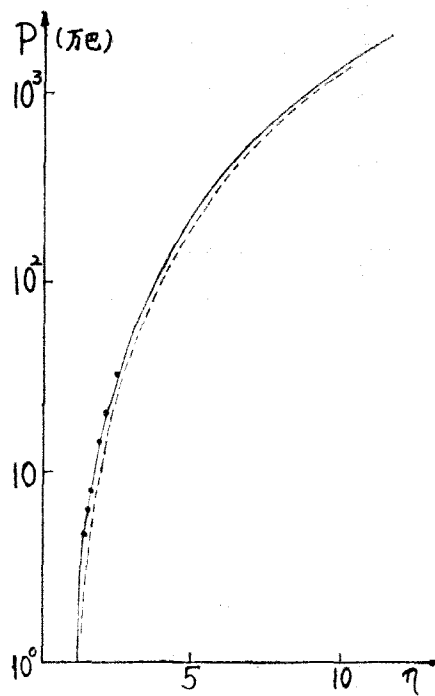


图2 Na的 $P$ - $\eta$ 关系

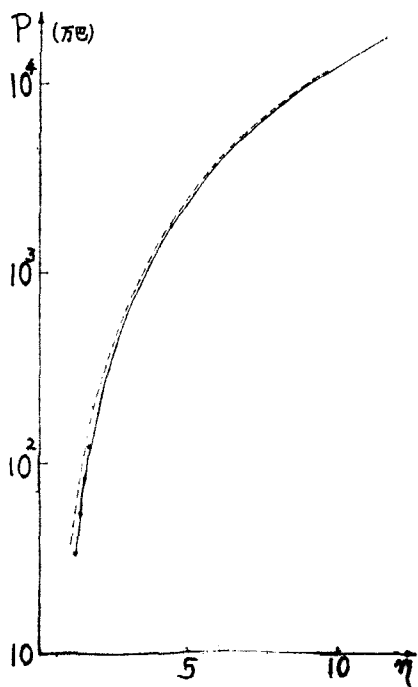


图3 Al的 $P$ - $\eta$ 关系

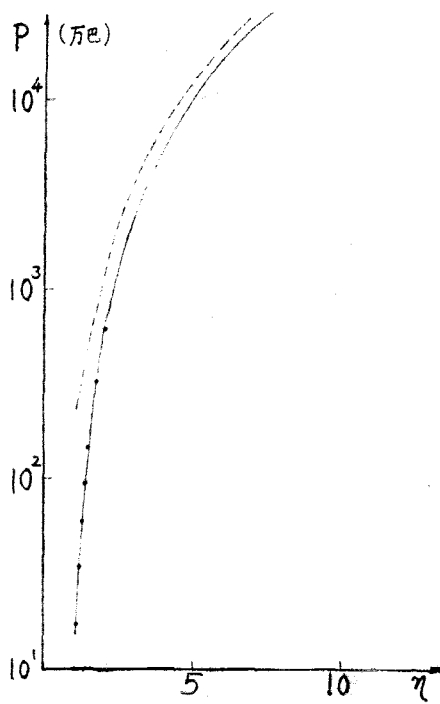


图4 Fe的 $P$ - $\eta$ 关系

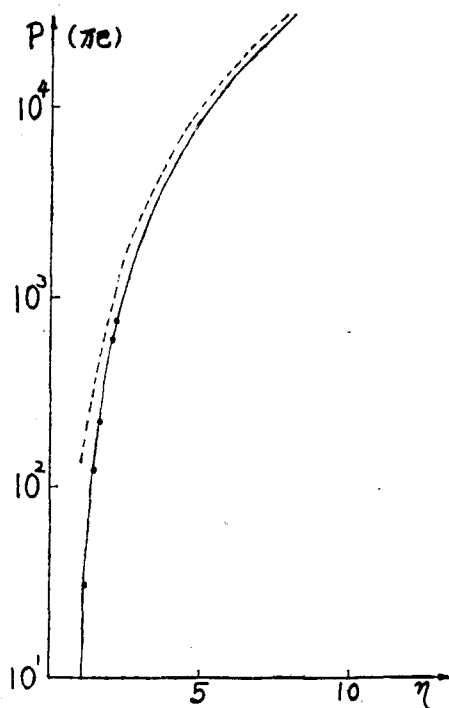


图5 Ag的  $P-\eta$  关系

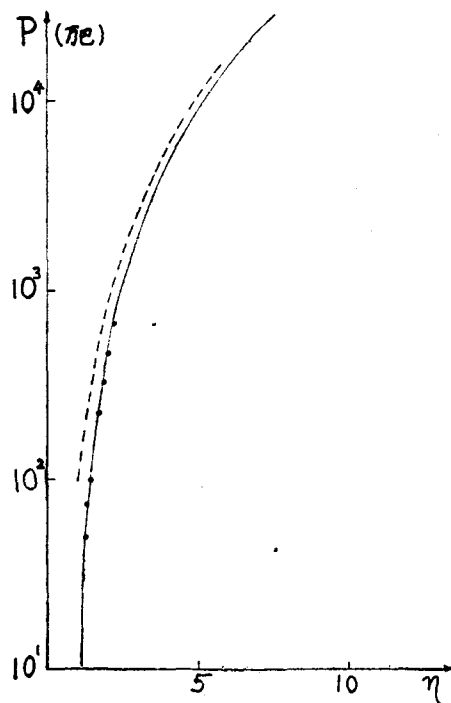


图6 U的  $P-\eta$  关系

可以看到，式（4）是一个没有附加限制条件的状态方程，其中没有出现势函数的显作用，压力只是系统总动能的函数。这对状态方程的研究是很有利的，是一重要的进展，它避开了繁琐的势能的讨论和争论。

从状态方程新的计算式（5）可以知道，我们需要在选定的初始条件下求解两个相关联的非线性微分方程，给出原子每一状态  $x$  下各个位置上的  $\varphi, \varphi', \psi, \psi'$ ，再从原子的零压边界  $x_0$  到某一状态的原子边界，就可积分求得该状态的压力值  $P$ 。我们用此新方法，对纯元素材料进行了数值计算。图1—6给出 Li, Na, Al, Fe, Ag 和 U 的压力  $P$  与压缩度  $\eta(V_0/V)$  的关系。图中还给出了实验值。各图中实线为本方法修正计算结果， $\cdot$  是冲击数据换算的压力值，虚线为 TFD 模型计算的数值。从计算数据与实测值的比较看到，其计算误差一般在 7% 以内，显然比 TFD 模型的计算值好得多。与“赝势”修正计算相比也可以看到，“赝势”修正计算在很低压 ( $\eta < 1.06$ ) 时压力出现负值，而本方法在  $\eta = 1$  时，压力为零，显然是符合实际的。这样，新方法可以较满意地给出全压缩度范围的冷压状态方程计算，特别是在低压区处理得比以往所有理论更为完善。

### 3 化合物的冷压状态方程及计算

状态方程（4）的推导未加任何限制，因此完全适用于化合物。

设化合物由  $N$  种元素组成，第  $i$  种组成元素在化合物中的组分为  $x_i$ ，化合物单位系统的体积为  $V$ ，能量为  $E, K$ ，第  $i$  种元素的原子个数为  $N_i$ ，原子体积为  $V_i$ ，能量为  $E_i, K_i$ ，

并满足关系 
$$V = \sum_i x_i V_i, E = \sum_i x_i E_i, K = \sum_i x_i K_i$$

在化合物单位系统的整个系统上应用位力定理, 有

$$E = - \sum_i x_i K_i + 3PV$$

与单元素的情况类似, 应用 TFD 模型作为电子密度分布的近似, 得化合物的冷压状态方程为

$$P(V_0) = -\frac{1}{3} V_0^{-4/3} \sum_i x_i \int_{V_{i00}}^{V_{i0}} V^{1/3} \frac{\partial K_i}{\partial V_i} dV_i \quad (6)$$

$$\begin{aligned} &= -2.19 \times 10^9 \sum_i x_i V_0^{-4/3} \int_{V_{i00}}^{V_{i0}} (1 + y_i(x'_{i0}))^5 V^{1/3} \left\{ 1 \right. \\ &\quad \left. - 2.5 \int_0^{x'_{i0}} \frac{\phi_i(x) - x\phi'_i(x)}{\phi_i(x'_{i0}) - x'_{i0}\phi'_i(x'_{i0})} \cdot d\left[\frac{1 + y_i(x_i)}{1 + y_i(x'_{i0})}\right]^2 \right\} dV_i \\ &\quad - \frac{1}{3} V_0^{-4/3} \sum_i x_i \int_{V_{i00}}^{V_{i0}} V^{1/3} \frac{\partial \delta K_i}{\partial V_i} dV_i \end{aligned} \quad (7)$$

式中各量含义均与纯元素的相同, 但  $V_{i00}$ ,  $V_{i0}$  不再是纯元素零压和相应状态的量, 而应满足化合物生成的几个条件: ①由原子边界上的连续性要求, 所有组成元素的原子在边界上的电子密度相等, 化合物的体积是各组成元素原子体积之和, 化合物系统在零压时的体积不再是各组成元素在纯元素中零压时原子体积之和; ②零压时各组成元素的原子体积需由生成化合物的扩散过程所满足的条件决定, 即扩散前后的焓守恒和扩散后的能量改变极小。

设系统扩散前后的焓为  $\Sigma H_i$  和  $H$

$$\Sigma x_i H_i = \Sigma x_i E_i + \Sigma x_i P_i V_i = - \Sigma x_i K_i(V_i) + 4 \Sigma x_i P_i V_i$$

$$H = \Sigma x_i H_i = -K + 4PV$$

可以推得原子表面电子密度所满足的关系

$$\Sigma x_i P_i V_i = PV \quad (8)$$

在一个组分下, 满足式 (8) 的所有电子密度相应的总能量变化必须极小。

由系统的能量表达式得零压时, 扩散前后的能量变化为

$$\Delta E = - \sum_i x_i (K_i(V_{i0}^*) - K_i(V_{i0}))$$

由式 (8) 和位力定理得  $V$  和  $V_0^*$  满足的关系

$$\begin{aligned} &\sum_i x_i \left\{ -[K_i(V_{i0}^*) - K_i(V_{i0})] \right. \\ &\quad \left. + \int_{V_0^*}^V \frac{\partial K_i}{\partial V_i} \left[ \left( \frac{V'}{V} \right)^{1/3} - 1 \right] dV_i - \int_{V_0^*}^V \frac{\partial K_i}{\partial V_i} \left[ \left( \frac{V'_i}{V_i} \right)^{1/3} - 1 \right] dV'_i \right\} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

在式 (9) 中, 令  $\partial \Delta E / \partial n = 0$ , 对  $n$  求极值, 得

$$\sum_i x_i \frac{\partial V_i(n)}{\partial n} P_i = P \sum_i x_i \frac{\partial V_i(n)}{\partial n}$$

根据以上几个条件, 可以通过数值计算得到给定组分的各组成元素原子的零压体积, 从而可以计算化合物的冷压状态方程。

本文利用新方法对几种二元合金进行了状态方程的数值计算。图7是Al<sub>2</sub>Cu合金的冷压计算值P与压缩度η的关系；图8给出了Fe-Ni合金的冷压计算值P与压缩度η的关系，

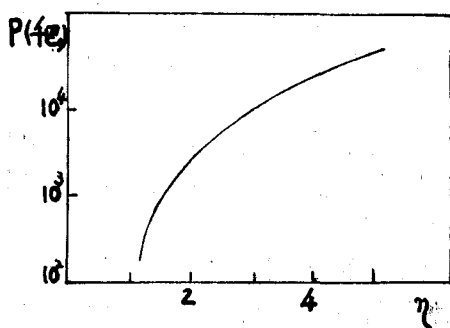


图7 二元合金Al<sub>2</sub>Cu的P-η关系

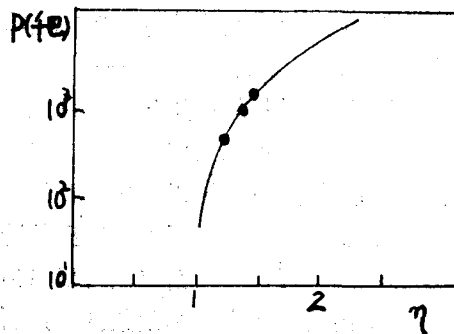


图8 二元合金Fe-Ni的P-η关系

Fe-Ni合金含Fe 82%，含Ni 18%，图中的圆点是由冲击实验所得的压力值。从计算值与实验值的比较可以看到，它们符合得较好。

从所给的计算化合物的新方法可以知道，事实上所有纯元素材料的冷压状态方程计算是一切凝聚体冷压状态计算的基础，在预先给出所有纯元素材料的计算结果后，就能得到所需的任意一种凝聚体的冷压特性，这对实际应用来说是非常有意义的。

#### 4 材料的相图

从理论上进行材料的相图研究对材料的理论设计有着十分重要的意义。现在，我们在冷压状态方程计算的新方法的基础上，给出了一个理论上较为方便的相图研究方法。

上一节中，已经由化合物生成所满足的焓守恒条件和能量改变极小的条件得出每一组分下组成化合物的元素的原子所满足的关系式

$$\sum x_i P_i V_i = P \sum x_i V_i, \quad \sum x_i P_i V_i = 0$$

$$\Delta E = - \sum x_i (K(n_{i0}^*) - K(n_{i0}))$$

这些条件与化合物组成的几个关系（包括原子边界电子密度相等、化合物体积为各组成原子体积之和）一起可以确定给定组分下的化合物状态，即零压时的各组成原子的体积和总能量的改变量。对一类化合物的各种组分，即可求得化合物生成中的能量变化与组分的关系，因此可以从理论上研究其相图。

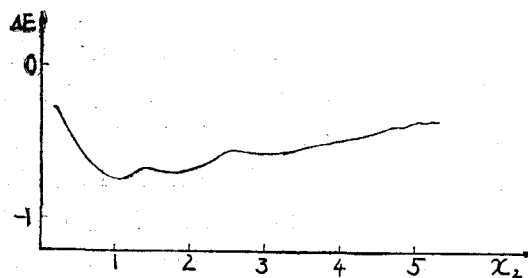


图9 二元合金 Z<sub>1</sub>Z<sub>2</sub>x<sub>2</sub> 生成的 ΔE-x<sub>2</sub> 关系

图9给出根据本方法所进行数值计算的结果。图中ΔE是某二元合金Z<sub>1</sub>x<sub>1</sub>Z<sub>2</sub>x<sub>2</sub>在各种组分(x<sub>1</sub>=1)下的能量变化量，由于这里只需要相对比较，所给ΔE也是一个相对量。可以看到，用此方法可以实现相图的理论研究，从而为材料的研究提供依据。

#### 5 结论

从本文给出的计算材料冷压状态方程的新方法，可以清楚地看到，本文的理论是严格的、普遍适用的，它原原本本地考虑到整个系统对压力的贡献，将位力定理运用在整个系统

体积上, 得出了不显含系统势能的状态方程一般式, 其中只包含了系统的总动能, 从而避开了棘手的势能函数, 使我们从“寻求势函数的完善形式”的困境中摆脱出来, 状态方程的计算也变得简捷明了。为了便于计算, 新方法将 TFD 模型作为描述系统中电子分布的一种近似, 并引进了一反映状态变化的函数—— $\phi$  函数, 对系统总动能计算进行了量子力学的修正, 最后得到适用于所有材料的冷压状态方程表示式。

从本文的新方法对单元系和二元合金进行的数值计算结果也可看到, 计算结果比以往的状态方程计算都要好, 所给结果不仅在低压区与实测值符合较好, 并解决了零压边界附近的压力计算, 给出了全压缩度范围内的完整冷压状态方程。

用本文的状态方程计算的新方法可以给出所有凝聚体的冷压状态方程。一般来说, 在预先用数值计算给出所有元素的基础数据后, 所需某种材料的状态方程的获得是十分方便的。为了便于使用, 设计制作状态方程的软件包是必要的。

本文从理论上探讨的材料相图的研究以及状态方程计算的新方法, 将为新材料的设计提供有用的依据。

### 参 考 文 献

- 1 Fenman R P, Metropolis N, Teller E. *Phys. Rev.*, **75** (1949): 1561
- 2 Letter R. *J. Chem. Phys.*, **24**: 281
- 3 Cheng Kai-jia(K. J. Cheng). *Chinese J. Phys.*, **14** (1958): 106
- 4 —, et al. *ibid.*, **33** (1984): 176
- 5 —, et al. *Proc. of Int. Symp. on Intense Dynamical Loading and Its Effects, Beijing*(1986): 570

## A NEW METHOD IN THE CALCULATION OF EoS AND THE STUDY OF PHASE DIAGRAM OF MATERIALS

Cheng Kai-jia Cheng Shu-yu  
Northwestern Institute of Nuclear Technology

**Abstract** The present paper derives rigorously an equation of state by use of virial theorem at 0°K. No assumption is made concerning the potential energy of system and only the total kinetic energy of system is to be calculated, which signifies a new development in EoS. The new method in the calculation of EoS could be applied to all materials. Considering the difference of the electrons' distribution between TFD model and quantum mechanical statistics, we have introduced quantum corrections to the calculation of the total kinetic energy for every element.

For the elements Li, Na, Al, Fe, Ag, U, etc. and the binary alloys Al-Cu, Fe-Ni, numerical calculations have been made. The results of the present method fit well to the measured ones in the full range of compression.

A theoretical research to the phase diagram of materials has also been made.

**Keywords** *equation of state, TFD model, virial theorem, phase diagram*