

状态方程

田付阳

数理学院物理系

March 19, 2018



状态方程

状态(物态)方程:

为了描述一个体系的(热力学)状态, 需要包含有二个或更多变化的方程.

对于单原子理想气体分子,

$$pV = nRT$$

p: 压强; V, 体积; n: 物质的量; R: 摩尔气体常数, 8.314 J/mol·K

- 一些状态方程所对应的物理含义非常清晰.
- 抛开目前计算时的优化方法, 第一性原理的计算其实质就是求一个态的本征值.

为什么材料计算需要状态方程

- ① 在计算模拟中, 特别是第一性原理计算中, 需要输入材料的体积(晶格参数);
- ② 知道压强与体积的关系, 状态方程是必须的;
- ③ 从状态方程出发, 可以推导我们需要的物理量; 如体模量等.

由状态方程推导的物理量

根据计算过程中，输入的信息及状态方程

- 平衡体积(晶格参数) V_0 (a_0), 体模量 B_{mod} , 体弹模量的压力导数 B' .
- 压强随体积的变化关系;
- 体模量 B 及 B' 作为体积或压力的变化关系;
- Grüneisen 参数; 晶格振动的反简谐效应;
- 热扩散关系

$$F = E - TS$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)$$

第一性原理的计算在0K下进行

$$P = -\frac{\nabla E}{\partial V}$$

进而,

$$B = -V \cdot \frac{\partial P}{\partial V} = V \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

$$B' = -\frac{\partial B}{\partial P} = \dots = -\frac{V}{B} \frac{\partial B}{\partial V}$$

状态方法中的变量 V

- 键长(分子中)
- 晶格常数(通常为立方结构)
- 体积(可用Wigner-Seitz半径表示)

$$V = \frac{4\pi}{3}\omega^3 \cdot N$$

注意区别于原子半径

多项式拟合及插值方法

$$E(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + \dots$$

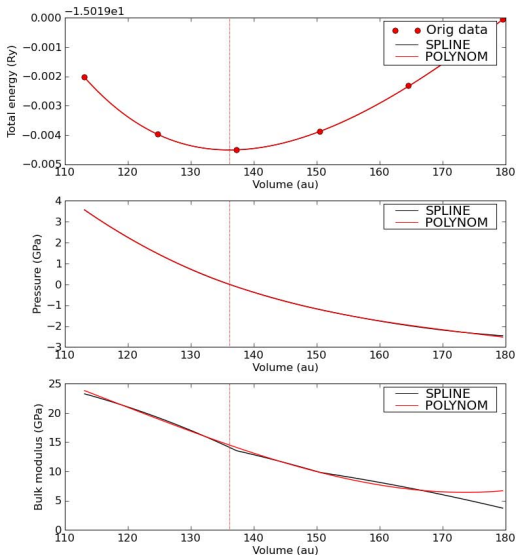
- 使用极为方便;
- 数值不太稳定
- 所得参数没有物理涵义.

三次样条插值

- 与多项式拟合类似, 且更精确;
- 二个数据点之间, 三次项的多项式被应用
- 仍没有物理涵义

多项式与三条样条对比

pyEOS0.6.0: E_vs_Rws_agpd.dat



目前多项式的应用
主要是四次，五次
或六次，对应的参
数分别为5, 6, or 7.

Murnaghan equation

假定 $B' = B'_0 = \text{constant}$, 得到

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$

这时 E_0 是在平衡态的能量, 更为广泛应用是
的 Birch-Murnaghan 方程

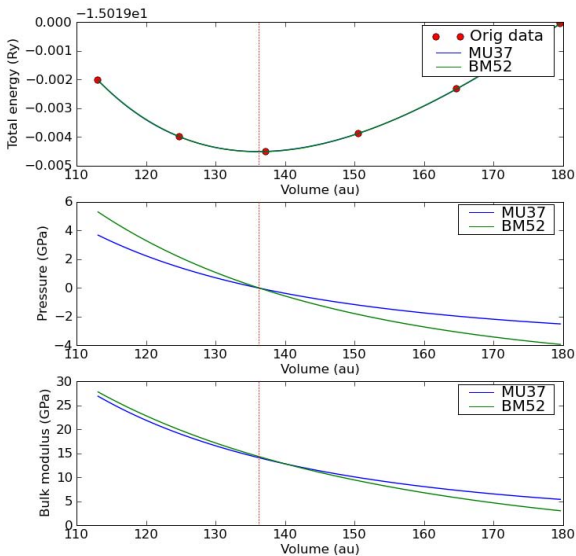
$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} B_0 V_0 \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 - \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[\left(4 \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 6 \right] \right\}$$

$$P(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \frac{V_0}{V} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}$$

可以看到四个参数, E_0, V_0, B_0 , and B'_0 .

对比

pyEOS0.6.0: E_vs_Rws_agpd.dat



Morse函数

$$E(V) = a + be^{-\lambda V} + ce^{-2\lambda V} \quad (1)$$

这里有四个参数, a , b , c 和 λ

$$E(V) = D_0 e^{-\gamma(\frac{V}{V_0}-1)} - 2D_0 e^{-\frac{\gamma}{2}(\frac{V}{V_0}-1)} + E_0. \quad (2)$$

利用Winger-Seitz 半径作为变量

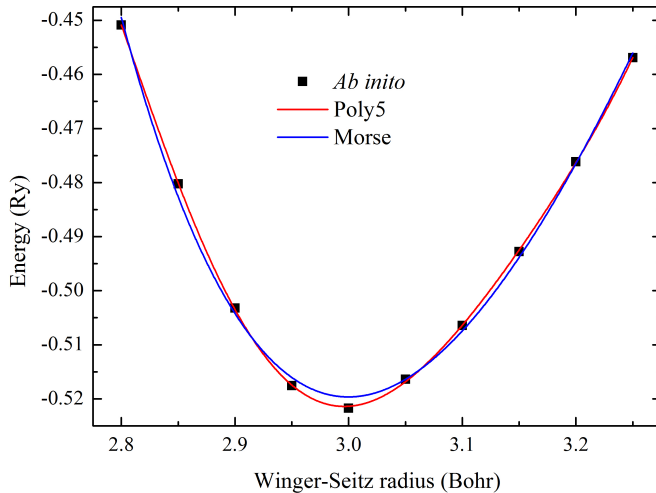
$$E(\omega) = a + be^{-\lambda\omega} + ce^{-2\lambda\omega} \quad (3)$$

$$P(\omega) = \frac{x\lambda^3}{4\pi(\ln x)^2}(b + 2cx) \quad (4)$$

这里, $x = e^{\lambda\omega}$, 可得到 $w_0 = -\frac{\ln x_0}{\lambda}$, $x_0 = -\frac{b}{2c}$, 同时得到,

$$B(\omega) = -\frac{x\lambda^3}{12\pi \ln x}[(b + 4cx) - \frac{2}{\ln x}(b + 2cx)] \quad (5)$$

Comparison



幂次与指数混合EOS

基于普通的Morse函数，得到，

$$E = A \frac{e^{-p \cdot (x-1)}}{x^m} - B \cdot x^n e^{-q \cdot (x-1)}$$

这里， $m, n \geq 0$, A, B, p, q, m, n 为拟合参数.

- 6个拟合参数
- 可改进普通morse函数的拟合效果
- 多数情况下与morse效果等同.

Extended Rydberg

$$E_{\text{er}}^*(x^*) = E_{\text{er}}/E_0 = -[1 + x^* + \sum_{n \geq 1} c^{(n)}(x^*)^n]e^{-x^*}$$

这里比例因子 $x^* = (V^{1/3} - V_0^{1/3})/l$

改进形式Rose函数(PRB 29 p2963 (1984))

$$E(w) = -E_c[1 - \gamma(\frac{w}{w_{1e}} - 1)]e^{[-\gamma(\frac{w}{w_{1e}} - 1)]} \quad (6)$$

$$\gamma = \left(\frac{9\Omega_e B}{E_c}\right)^{\frac{1}{2}}, \Omega_e = \frac{4\pi w_0^3}{3}, w_0 \text{ 为平衡Wigner-Seitz 半径.}$$

Vinet等人进改后的普适状态方程

$$P(V) = [3B_0 \frac{(1-x)}{x^2}] e^{[\eta(1-x)]} \quad (7)$$

其中 η 根据 B'_0 , 固定为 $\eta = 3/2(B'_0 - 1)$, $x = (\frac{V}{V_0})^{1/3}$

采用变量 $\epsilon = (V_0/V)^{1/3} - 1$ 以及自由能 $F = F_0(1 + A\epsilon)e^{-A\epsilon}$, 可以

对Birch-Murnaghan EOS求导得到普适EOS

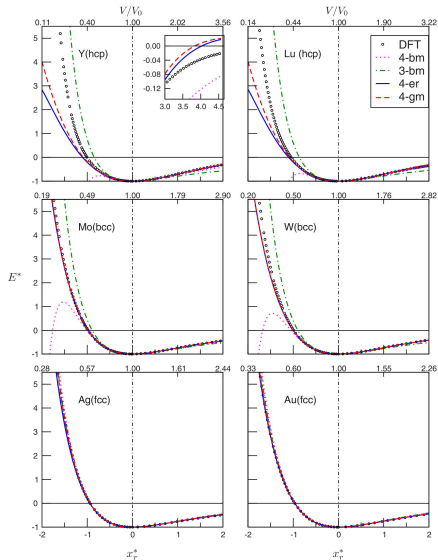


FIG. 2. (Color online) Normalized binding-energy curves for hcp Y and Lu, bcc Mo and W, and fcc Ag and Au. 4-bm: four-parameter Birch-Murnaghan expansion; 3-bm: three-parameter Birch-Murnaghan expansion; 4-er: four-parameter extended Rydberg expansion; 4-gm: four-parameter generalized Morse expression. In this figure, the 4-er and 4-gm cannot be visually distinguished for Mo, W, Ag, and Au, since their reduced densities are close.

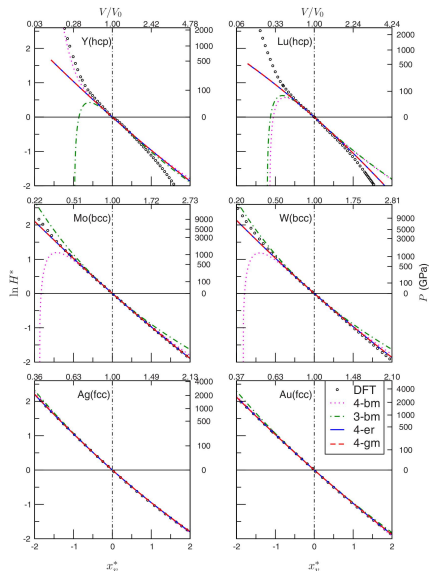


FIG. 8. (Color online) $\ln H^*$ plots for hcp Y and Lu, bcc Mo and W, and fcc Ag and Au. 4-bm: four-parameter Birch-Murnaghan expansion; 3-bm: three-parameter Birch-Murnaghan expansion; 4-er: four-parameter extended Rydberg expansion; 4-gm: four-parameter

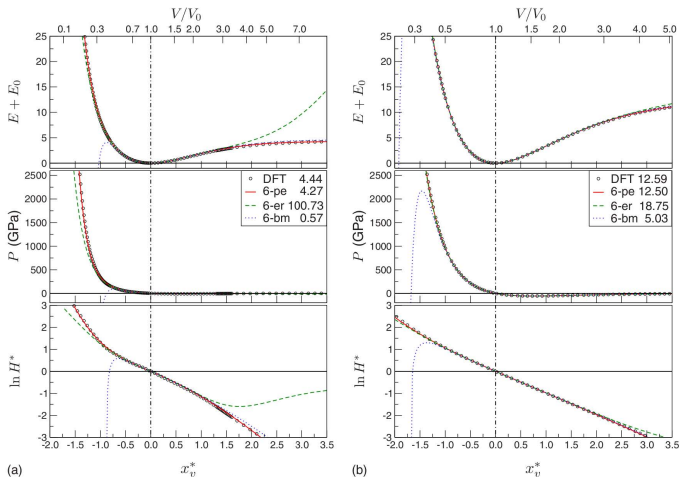


FIG. 9. (Color online) Shifted binding energy, pressure, and $\ln H^*$ plots for (a) hcp Lu and (b) bcc W. 6-pe: six-parameter power-exponential expression; 6-er: six-parameter extended Rydberg expansion; 6-bm: six-parameter Birch-Murnaghan expansion. Predicted cohesive energies E_0^{red} obtained by integrating analytically equations of state are given (in eV) in insets of middle panels.

最初用于研究高压液体的状态方程，目前已应用于固体，聚合物等.由Baonza等人提出

$$V = V_{sp} e^{-[\frac{K^*}{1-\beta}](p-p_{sp})^{1-\beta}}$$

$$V_{sp} = V_0 e^{\frac{\beta}{(1-\beta)B'_0}}$$

p_{sp} 和 V_{sp} 分别为失稳压强与失稳体积，需要拟合的参数是 p_{sp} , K^* 和 β ,通常 $\beta = 0.85$,

$$B_0 = [K^*]^{-1}(-p_{sp})^\beta \text{ 和 } B'_0 = (-p_{sp})^{-1}\beta B_0$$

Spinodal EOS(英文原文)

最初用于研究高压液体的状态方程，目前已应用于固体，聚合物等。

2.4.3. The spinodal EOS

The spinodal EOS proposed by Baonza et al. [15] connects the (p, V) data through the relation:

$$V = V_{\text{sp}} \exp \left\{ - \left[\frac{K^*}{1 - \beta} \right] (p - p_{\text{sp}})^{1-\beta} \right\}, \quad (21)$$

where

$$V_{\text{sp}} = V_0 \exp \left\{ \frac{\beta}{(1 - \beta) B'_0} \right\}. \quad (22)$$

In Eq. (21), p_{sp} and V_{sp} are the spinodal pressure and volume, respectively. The fitting parameters are p_{sp} , K^* , and β (it is customary to use $\beta = 0.85$). In terms of them, we have $B_0 = [K^*]^{-1} (-p_{\text{sp}})^\beta$ and $B'_0 = (-p_{\text{sp}})^{-1} \beta B_0$. At any T and p , B_T , B'_T , and B''_T are straightforwardly given by

$$B_T = [K^*]^{-1} (p - p_{\text{sp}})^\beta, \quad (23)$$

$$B'_T = \beta [K^*]^{-1} (p - p_{\text{sp}})^{\beta-1}, \quad (24)$$

$$B''_T = \beta(\beta - 1) [K^*]^{-1} (p - p_{\text{sp}})^{\beta-2}. \quad (25)$$

Eq. (23) is the one used to optimize $(-p_{\text{sp}})$, K^* , and β from the B_T values derived from Eq. (12). Putting it in the form

$$\ln B_T = \beta \ln(p - p_{\text{sp}}) - \ln K^*, \quad (26)$$

and given a trial value of $(-p_{\text{sp}})$ and the set of data (p, B_T) , K^* and β are obtained solving the corresponding linear least squares problem. The optimum $(-p_{\text{sp}})$ is trivially found by a monodimensional minimization.

References

- PRB 78, 214108 (2008)
- PE: PRB 77, 220103 (2008)
- spinodal: Phys. Rev. B 51 (1995) 28.
- Morse: PRB 37, 790 (1988)
- Morse: Phys Rev 34, 57 (1929)
- Rose: PRB 29, 2963 (1984)
- Vinet: J. Phys. C 19 L467 (1986)
- BM: PRB 71, p809 (1947)

- ① 利用CASTEP计算不同体积下铝的能量;
- ② 采用不同的函数拟合能量点 $E(a)$;
- ③ 对比不同的拟合.

如有问题可随时联系!

邮箱: fuyang@ustb.edu.cn