

氘、氦及其混合物状态方程第一原理研究

张其黎 张弓木 赵艳红 刘海凤

Study of the equation of states for deuterium, helium, and their mixture

Zhang Qi-Li Zhang Gong-Mu Zhao Yan-Hong Liu Hai-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 094702 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.094702

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094702>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

以广义 Redlich-Kwong 气体为工质的不可逆回热式斯特林热机循环输出功率和效率

Power output and efficiency of irreversible regenerative Stirling heat engine using generalized Redlich-Kwong gas as the working substance

物理学报.2014, 63(17): 170508 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.170508>

石墨烯的声子热学性质研究

Study on thermal characteristics of phonons in graphene

物理学报.2014, 63(15): 154704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154704>

一种简化维里型状态方程预测高温甲烷 PVT 关系

Prediction of methane PVT relations at high temperatures by a simplified virial equation of state

物理学报.2014, 63(15): 150505 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.150505>

热漏对换热器(火积)耗散最小化的影响

Influence of heat leakage on entransy dissipation minimization of heat exchanger

物理学报.2014, 63(2): 020505 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.020505>

高温高压下爆轰产物中不同种分子间的相互作用

Unlike-pair interactions of detonation products at high pressure and high temperature

物理学报.2012, 61(23): 230509 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.230509>

氘、氚及其混合物状态方程第一原理研究

张其黎[†] 张弓木 赵艳红 刘海风

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100094)

(2014年10月9日收到; 2014年11月4日收到修改稿)

利用量子分子动力学方法对氘、氚及其混合物的状态方程进行了研究. 计算了氘在密度 $0.32\text{--}5\text{ g/cm}^3$, 温度 $1000\text{--}50000\text{ K}$ 范围内的状态方程, 并与化学模型的结果进行了比较; 同时计算了冲击 Hugoniot 曲线, 与气炮实验的结果符合得很好. 通过计算对分布函数及态密度, 探讨了氘在高温高压下发生金属—绝缘体转变的机理. 计算了氚在密度 $0.19\text{--}0.84\text{ g/cm}^3$, 温度 $20\text{--}50000\text{ K}$ 范围内的状态方程; 并计算了理论 Hugoniot 状态, 由于没有考虑原子的零点运动, 在低温区, 理论结果比实验值小. 对氘氚混合物的状态方程进行了研究, 计算了温度和密度区间为 $100\text{--}50000\text{ K}$, $0.19\text{--}0.84\text{ g/cm}^3$, 不同混合度下的 293 个状态点的状态方程. 对线性混合近似进行了考查, 结果表明线性混合近似是一个粗略的近似.

关键词: 氘, 氚, 量子分子动力学, 状态方程

PACS: 47.11.Mn, 05.70.Ce, 52.25.Kn

DOI: 10.7498/aps.64.094702

1 引言

氘 (^2H) 与氚 (^3H) 是最重要的聚变材料, 氘在自然界中极少存在, 它是不稳定的, 具有 β 放射性, 其半衰期只有 12.3 年, 在衰变过程中会生成 ^3He . 氢和氦是宇宙中含量最丰富的元素, 搞清楚氢、氦以及它们的混合物的热力学性质是理解许多天文学现象所必需的: 木星和土星等巨行星主要由氢氦及少量其他的重元素组成^[1], 氢氦混合物在高压下的准确物态方程是其内部模型的基本输入参数. 另外, 氘、氚混合物的状态方程也是研究惯性约束聚变 (ICF) 的重要参数.

实验上利用静高压技术可以获得材料状态方程、结构等信息. 目前通过静高压技术已经得到了氘^[2], 氚^[3,4] 的一部分相图; 静高压技术能达到的最高压强在 320 GPa 附近^[5,6], 最高温度为 1500 K 左右^[7]. 要想达到更高的压强和温度, 则必须采用动高压 (冲击波加载) 或动静结合的加载技术. 动高压技术手段包括气炮^[8,9], Z-箍缩^[10–12], 激光^[13–16] 及球爆^[17] 加载等. 目前已经获得了

压强高达 220 GPa^[18] 附近的一系列氘的 Hugoniot 数据点; 而氚的二次冲击加载的压强最高达到 56 GPa^[19]. 通过动静结合的加载技术可以使压强更高, Eggert 等^[20] 利用激光加载的方法对预先压缩的氘样品进行了研究, 其冲击压强达到了 100 GPa 以上. 对氢、氘和氚等材料来说, 大多数实验主要针对单质进行研究, 只有少量的实验针对它们的气体混合物进行研究: Chen 等^[21] 利用二级轻气炮装置对气态的 H_2+D_2 的 Hugoniot 曲线及冲击温度进行了测量; Ternovoi 等^[22] 利用球爆加载装置对气态的氢氘混合物进行了多次冲击加载实验, 但所得到的辐射信号不能清楚地描述多次冲击加载过程. Gu 等^[23] 利用二级轻气炮装置对气态的氢氘混合物进行了多次冲击加载实验.

理论上有很多的方法对氢、氘、氚及其混合物的状态方程进行计算: 单组分等离子模型^[24,25] 将电子作为刚性背景, 离子当作经典粒子处理; 屏蔽库仑等离子模型^[26,27] 将电子对离子的屏蔽效应应用线性 (非线性) 响应理论进行计算, 将电子-离子系统映射为离子通过有效对势相互作用的单组分系统; 半经验模型^[28] 用带参数的有效势描述粒子间

[†] 通信作者. E-mail: zhang_qili@iapcm.ac.cn

相互作用, 参数通过实验数据来确定, 这种方法确定的有效势不具有可移植性, 它只适用于处于同一个相的系统, 该方法显然不适用于描述从分子氢向原子氢的转变; 自由能模型^[29,30]认为系统是由化学上可分辨的各种粒子组成的, 粒子间通过对势相互作用, 将配分函数分解为内部和外部自由度, 通过液体微扰论或经典的数值模拟方法来求解自由能. 目前更多的工作集中在第一性原理方法上, 包括: 基于密度泛函理论的基态计算^[31–34]以及量子分子动力学方法(QMD)^[35–40]; 零温^[41,42]及有限温度量子 Monte Carlo(MC)方法^[43–47]等. 这些工作对氘和氦的状态方程; 氢分子的离解、熔化温度、等离子体相变等等进行了大量的研究. 国内也开展了类似的理论研究工作, 早期, 崔田等^[47]用路径积分 MC 方法计算了分子氘的状态方程, 但他们采用的是经验的相互作用势. 最近, 王聪等^[40]用 QMD 方法对氘和氦的状态方程以及输运性质等进行了研究, 计算了温度在 1000 eV, 密度在 100 g/cm³ 量级的状态方程, 在他的模型中引入了 Saha 方程对电离效应进行描述, 会对电子的贡献做重复计算, 从而得到奇特的 Hugoniot 曲线.

在该工作中, 我们将利用 QMD 方法对氘, 氦及其混合物的状态方程进行计算, 获得一套完整的宽区域的理论状态方程; 同时, 由于半经验方法和自由能方法等对混合物的处理都采用线性混合近似, 我们将对其可靠性进行检验.

2 氦的状态方程

我们利用 VASP^[48] 软件包中的分子动力学程序进行模拟, 采用投影缀加波赝势^[49], 交换-关联函数采用广义梯度近似的 PBE 形式^[50]. 在模拟过程中, 热力学性质的收敛性是一个很重要的问题. 我们研究了压强随原子数以及平面波截断能量的变化关系. 图 1 显示了在系统密度为 1.69 g/cm³, 温度为 10000 K, 固定原子数为 64 个时压强与截断能量的关系; 图 2 则显示了在密度为 1.69 g/cm³, 温度为 10000 K, 固定截断能量为 1000 eV 时系统压强与原子数的关系. 我们发现在计算中考虑 64 个原子, 截断能量取为 1000 eV 就能够满足收敛精度在 1% 的范围内. 在模拟中, 我们采用正则系综, 即系统的原子数, 体积和温度保持不变. 离子的温度用 Nosé-Hoover 温度调节器来控制, 电子的温度通过能带占据数的 Fermi 分布函数来固定. 总的离

子步数取为 4000 步, 最初的 2000 步系统将达到平衡, 通过对剩下的离子步数求平均可以获得状态方程数据. 我们计算了密度在 0.32–5 g/cm³, 温度在 1000–50000 K 范围内的状态方程. 同时为了对比, 我们还采用化学模型 (CM) 对氦的状态方程进行了研究.

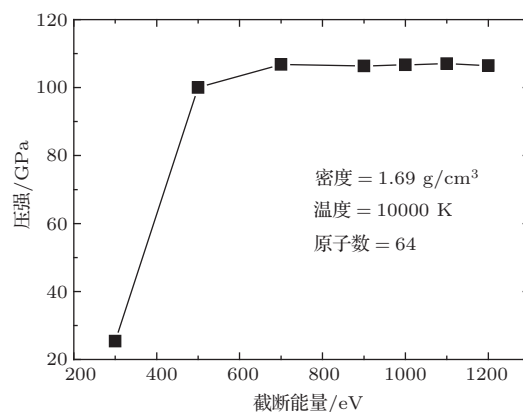


图 1 在系统密度、温度和原子数固定情况下压强与截断能量的关系

Fig. 1. The cutoff energy dependence of the pressures for the system with fixed density, temperature and number of atoms.

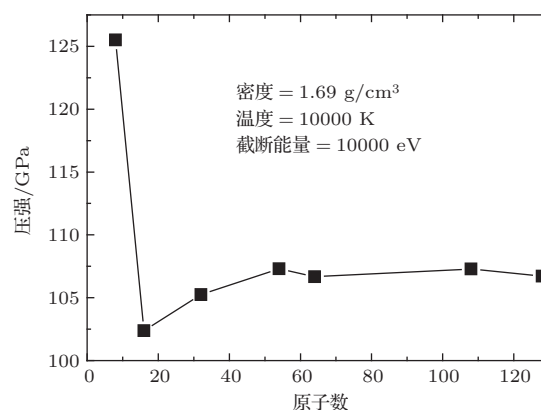


图 2 在系统密度、温度和截断能量固定情况下压强与原子数的关系

Fig. 2. The number of atoms dependence of the pressures for the system with fixed density, temperature and cutoff energy.

图 3 表示温度在 10000 K 和 30000 K 的等温线, 其中的点表示通过 QMD 计算得到的数据, 同时图中还给出了 CM 计算的结果. 在模拟的密度范围内, QMD 和 CM 的结果在低密度区符合得很好, 而在高密度区则略有差别, 在密度为 5 g/cm³, 温度为 10000 K 时, 压强的偏差不得超过 5%, 在 30000 K 时, 这种差别将接近 8%. 由此可以看出, 在温度不超过 10000 K, 密度不超过 5 g/cm³ 的范围内, QMD 与 CM 计算的状态方程基本上符合, 说明不同理论

对系统的描述都是合理的. 但在更高的温度密度区, QMD 与 CM 的计算结果偏差比较大, 目前还缺乏实验数据对不同理论对系统描述的合理性进行判断.

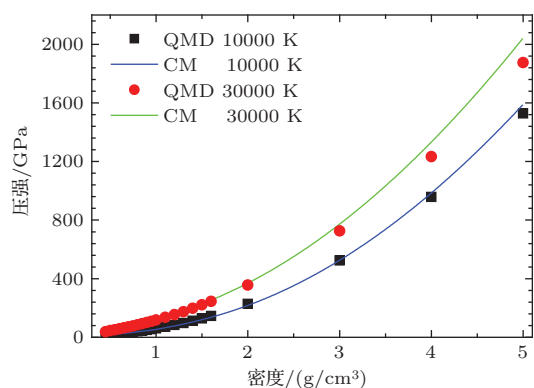


图3 (网刊彩色) 不同温度下的等温线, 压强与密度的关系
Fig. 3. (color online) The isotherm for several temperatures, the density dependence of the pressures.

利用所计算的状态方程数据, 根据 Rankine-Hugoniot 关系 (下式) 就可以得到 Hugoniot 曲线:

$$(E - E_0) = \frac{1}{2}(P + P_0)(V_0 - V), \quad (1)$$

式中 (E, P, V) 是冲击波实验各终态的状态量 (能量、压强、体积), 而 (E_0, P_0, V_0) 则是初始态的状态量.

图4显示了计算得到的第一次冲击和第二次冲击 Hugoniot 曲线, 同时还显示了 Nellis 等^[19] 的实验数据. Nellis 等利用低温技术获得了初始密度为 $\rho_{0L} = 0.123 \text{ g/cm}^3$ 的液态氦, 其达到的一次冲击和二次冲击最大终态压强分别为 16 GPa 和 56 GPa. 在计算中, 初始态采用与实验相同的密度和温度, 并用理论计算的能量和压强作为 E_0, P_0 , 从图中可以看出, QMD 和 CM 的计算结果符合得很好, 且一次冲击 Hugoniot 与实验数据一致, 二次冲击 Hugoniot 结果与实验数据相比稍微偏软, 但也穿过实验的误差范围.

通过计算粒子间的对关联函数 $g(r)$ 可以研究流体的结构. 我们研究了 $\rho = 1.6 \text{ g/cm}^3$ 时不同温度下的对关联函数, 结果如图5所示, 在低温时, $g(r)$ 显示振荡行为, 这是典型的硬球流体行为, 由于两个电子被紧紧束缚, 原子间的相互作用表现为在靠近时由 Pauli 不相容导致的强排斥作用. 在密度不太大时, 这种行为可以用 Aziz 对势^[51] 很好地描述. 当温度增加时, 有两个因素导致对关联函数发生改变. 首先, 动能的增加使得碰撞增多, 原子

有更多的机会互相靠近, 在这种情况下, 氦不能再由硬球流体描述. 另外, 温度的增加也使得 $g(r)$ 的振荡行为减弱. 当温度进一步增大, $g(r)$ 的行为主要由热电子的激发和原子的电离决定. 流体表现为屏蔽库仑电荷的关联系统. 这也表明用 CM 来研究高温高密度的物性时, 必须考虑 He 原子的电离效应.

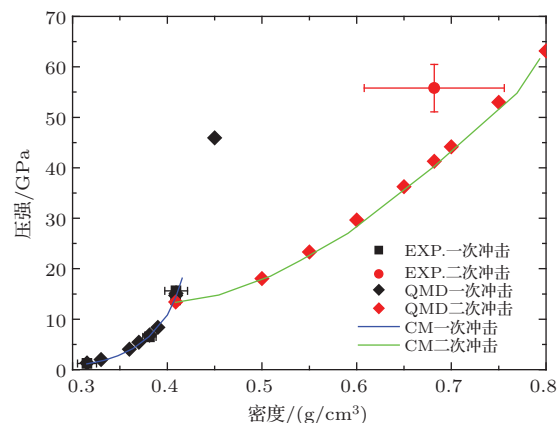


图4 (网刊彩色) 第一次和第二次冲击 Hugoniot 曲线, 压强与密度的关系

Fig. 4. (color online) The first and second shock Hugoniot, the density dependence of the pressures.

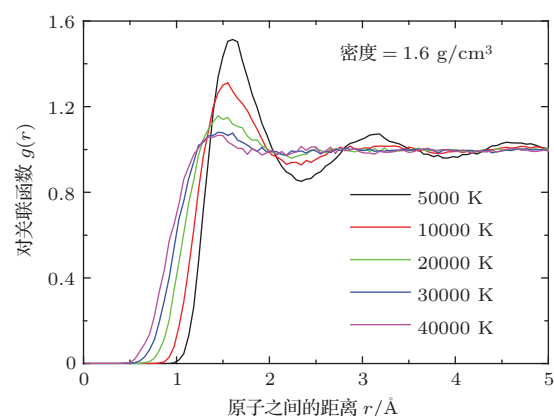


图5 (网刊彩色) $\rho = 1.6 \text{ g/cm}^3$ 时, 不同温度下的对关联函数 $g(r)$ 与原子间距离的关系

Fig. 5. (color online) At $\rho = 1.6 \text{ g/cm}^3$, the pair correlation function for several temperatures.

通过电子态密度的计算可以分析随着温度和密度的增加, 系统将发生从绝缘体到金属的转变. 在计算中, 我们在分子动力学的路径上达到平衡后的离子步中均匀地取出 10 个瞬时的离子构型. 对每个构型作静态计算, 求出电子态密度, 每个构型的本征值均作平移, 使 Fermi 能为零, 然后对 10 个构型求平均, 得到最后的电子态密度. 在静态计算中, k 点网格取为 $4 \times 4 \times 4$. 计算结果如图6和图7所示. 这两个图分别表示温度 10000

K 和 40000 K 时不同密度下的电子态密度. 可以看出, 10000 K 时, 密度从 0.5 g/cm^3 到 1.6 g/cm^3 , 在 Fermi 面附近均存在能隙, 而 40000 K 时, 在 1.0 g/cm^3 能隙已经闭合, 在 1.6 g/cm^3 时, 态密度表现为明显的金属行为.

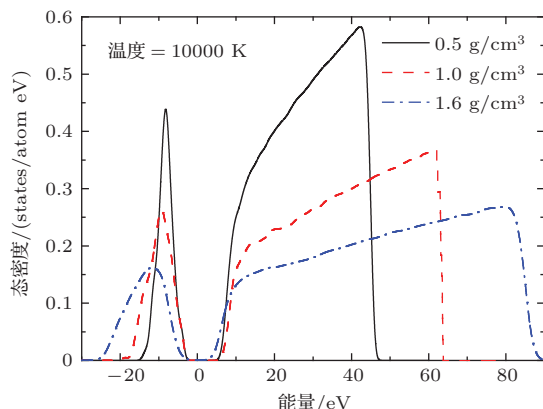


图6 温度 10000 K 时不同密度下的电子态密度

Fig. 6. Density of states for several densities at $T = 10000 \text{ K}$.

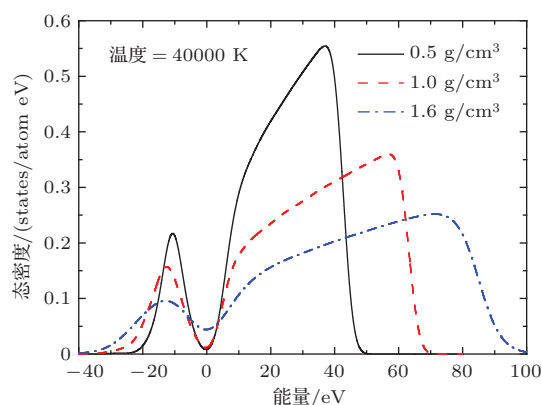


图7 温度 40000 K 时不同密度下的电子态密度

Fig. 7. Density of states for several densities at $T = 40000 \text{ K}$.

为了对氢的离化行为进行研究, 实验上需要达到更高的压强 (100 GPa 以上). 但由于温度随压强增长很快, 利用单纯的一次冲击加载技术很难达到如此高的压强. Eggert 等^[20] 首先将氢作静压处理, 得到从 $\rho = \rho_{0L}$ 到 $3.3\rho_{0L}$ (ρ_{0L} 是常压下的液氢密度) 的不同密度, 再以此作为初始态, 利用激光冲击加载技术获得了 100 GPa 以上的 Hugoniot 点. 我们对初始密度为 $\rho = \rho_{0L}$ 和 $3.3\rho_{0L}$ 的 Hugoniot 曲线作了计算, 结果如图 8 所示. 图中 QMD 表示我们的计算结果, EXP 表示实验结果.

计算结果在定性上与实验一致: 初始密度越大, 在相同温度下的终态点压强越高, 即通过先静

压处理, 然后在作冲击加载, 温度随压强上升得比直接冲击加载慢, 因此在实验上容易达到更高的压强.

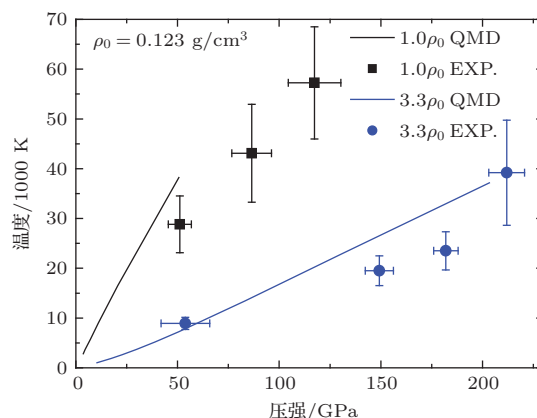


图8 不同初始密度下 Hugoniot 温度与压强的关系

Fig. 8. The Hugoniot temperature as a function of pressure for two initial densities.

3 氢的状态方程

与氢的计算类似. 只是原子数取为 128 个, 截断能量取为 500 eV, 总的离子步数取为 6000 步, 最初的 3000 步系统将达到平衡. 我们计算了密度在 $0.19\text{--}0.84 \text{ g/cm}^3$, 温度在 $20\text{--}50000 \text{ K}$ 范围内的状态方程. 由于在 QMD 的模拟中没有考虑分子的振动能, 因此我们在状态方程的研究中通过下面的式子将它考虑进来:

$$E = E_{\text{QMD}} + \frac{1}{2}N(1 - \alpha)E_{\text{ZP}}, \quad (2)$$

$$P = P_{\text{QMD}} + (1 + \alpha)\frac{Nk_{\text{B}}T}{V}, \quad (3)$$

N 是原胞中总的原子数, V 是原胞体积, k_{B} 是 Boltzmann 常数, T 是温度, α 是离解度, E_{ZP} 是分子的零点振动能, 氢分子和氘分子分别取值 0.2704 eV 和 0.1919 eV, E_{QMD} 和 P_{QMD} 是通过 VASP 程序计算的能量和压强. 离化度是一个重要的物理量, 特别是在较低的温度和压强下, 它描述了从分子氢向原子氢转变的程度. 我们采用 Holst 等^[37] 的办法对它进行计算, 即计算原子对关联函数, 并通过对关联函数计算配位数, 而配位数在对关联函数峰值处的值即为系统中分子的占比. 配位数的计算公式如下:

$$K(r) = \frac{N-1}{V} \int_0^r 4\pi r' g(r') dr', \quad (4)$$

式中的 N 表示原胞中总的原子数目, V 表示原胞体积. 在图 9 中显示了氢在 1000 K, 三种不同密度

下的原子对关联函数 $g(r)$ (黑线) 及配位数 $K(r)$ (红线). 随着密度增大, 分子峰的高度降低, 峰的位置略向右移, 表明在同一温度下, 随着压强增大, 分子逐渐离解, 分子中原子间距也略有增大. 根据峰值处 $K(r)$ 的值可确定氢原子中有多少配对成分子, 如图 10 所示, 纵坐标表示配对成分子的氢原子在总原子数中的占比 $2N_{\text{H}_2}/N$, N_{H_2} 是氢分子数目, 离解度 $\alpha = 1 - 2N_{\text{H}_2}/N$. 可以看出, 随着温度增大, 这个比例逐渐减小, 分子离解度增加, 表示温度导致了分子的离解, 密度越大, 温致离解越迅速.

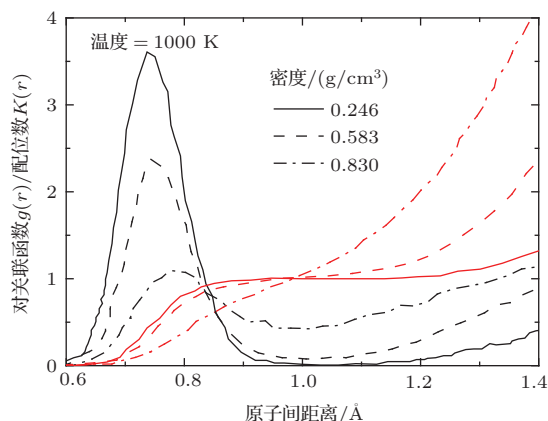


图 9 (网刊彩色) 温度 $T = 1000$ K 时, 不同密度下原子对关联函数及配位数与原子间距离的关系

Fig. 9. (color online) At $T = 1000$ K, the pair correlation function and corresponding coordination numbers for several densities.

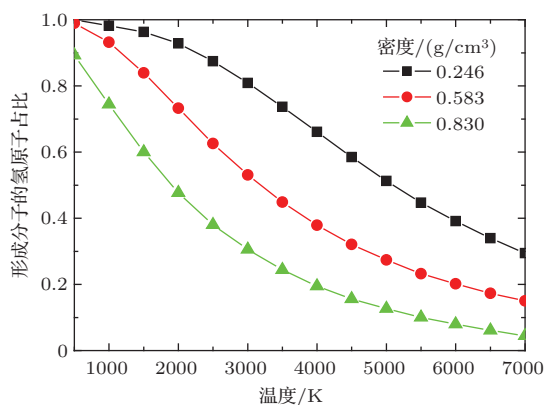


图 10 不同密度下配对成分子的氢原子占比与温度 T 的关系

Fig. 10. The ratio of hydrogen atom which form the molecules as a function of temperature for several densities.

有了离解度, 就可以利用 (2) 式, (3) 式计算能量和压强. 在图 11 中显示了两个密度下 (0.83 g/cm^3 和 0.425 g/cm^3) 压强随温度的变化. 在密度为 0.83 g/cm^3 时, 存在一个 $(\partial P/\partial T)_V < 0$ 的区域,

这是由于分子离解造成的, 在较低密度下由于离子热运动的影响所占比重大, 使得这种现象消失.

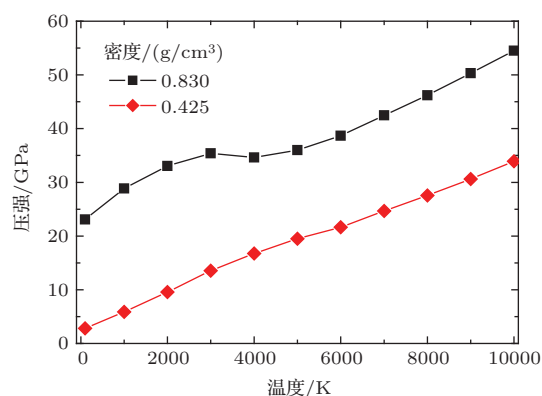


图 11 两个密度下压强与温度的关系

Fig. 11. The temperature dependence of pressures for two densities.

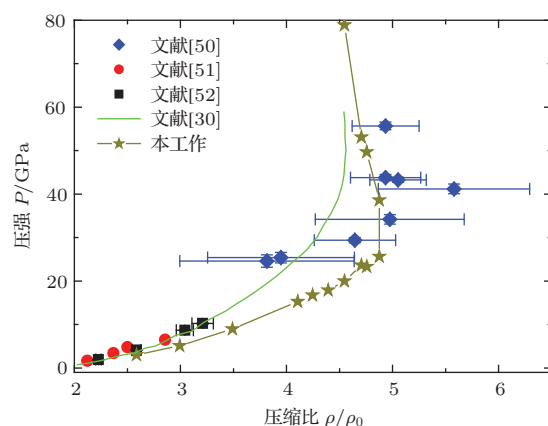


图 12 (网刊彩色) 氢的 Hugoniot 实验数据及理论结果

Fig. 12. (color online) The principal Hugoniot for hydrogen, experiments and theories results.

根据所求得的状态方程, 利用 (1) 式, 就可以对氢和氘的 Hugoniot 曲线进行计算, 选择与实验数据相同的初始温度和密度进行模拟, 获得初始的能量和压强. 图 12 和图 13 分别显示了氢 [52–54] 和氘 [10–13, 17–19] 的 Hugoniot 实验数据及理论结果 [29, 37, 43], 在图中我们同时显示了其他的理论计算结果. 我们的计算结果表明: 氢的最大压缩比出现在 30 GPa 附近, 其值约为 4.9 ; 氘的最大压缩比出现在 40 GPa 附近, 其值约为 4.6 , 与最近的实验和理论结果接近, 与早期的激光实验的 6 倍压缩比差别较大. 虽然最近的实验和理论结果都排除了早期的激光实验数据 [53, 54], 但彼此之间仍然存在很大的差别, 首先, 从实验数据中我们很难判断最大压缩比出现的压强值究竟是多少; 其次, 实验数据很分散, 误差也很大, 几乎所有的理论结果都包

含在实验的误差范围之内, 因此, 实验数据不能作为检验理论模型的标准, 这给理论状态方程的建模带来了很大的挑战.

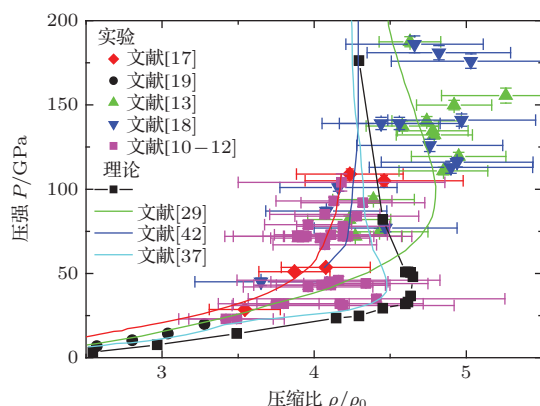


图 13 (网刊彩色) 氘的 Hugoniot 实验数据及理论结果
Fig. 13. (color online) The principal Hugoniot for deuterium, experiments and theories results.

4 氦氮混合物状态方程

用氦原子数在总原子数中的占比 $x_{\text{He}} = N_{\text{He}}/(N_{\text{He}} + N_{\text{H}})$ 来表示混合度. 我们对不同混合度下的状态方程进行了研究, 计算了 7 个混合度, 每个混合度计算了 7 个体积, 每个体积计算了 8 个温度点, 一共计算了 392 个数据点, 温度和密度区间为 100—50000 K, 0.19—0.84 g/cm³. 在计算中, 采用 Holst 等的办法对氦分子的离解度进行计算, 在状态方程的计算中考虑分子振动的影响.

我们对计算的状态方程进行了拟合, 对压强采用如下形式:

$$P = \sum_{i=0}^4 \rho^i \cdot \left(\sum_{j=0}^4 (a_{ij} + b_{ij}z) T^j \right). \quad (5)$$

对能量可以采取类似的形式进行拟合, 在图 14 中显示了 $x_{\text{He}} = 0.6$ 时氦氮混合物的压强拟合结果, 其中的点是在 QMD 模拟基础上得到的数据点, 曲线是不同温度下的拟合结果, 可以看出, 所有数据点的拟合偏差都不超过 5%, 说明在所考虑的温度、密度范围内采用如上的拟合形式是合理的.

我们对线性混合近似的有效性进行了考查, 在固定压强和温度下, 用线性混合近似得到的混合物体积为

$$V_{\text{LM}} = xV_{\text{He}} + (1-x)V_{\text{H}}. \quad (6)$$

它与实际的混合物体积的偏差为

$$\Delta V_{\text{mix}}/V = (V_{\text{LM}} - V)/V, \quad (7)$$

反映了线性混合近似的有效性. 我们计算了压强 10 GPa, 不同温度下的体积差, 如图 15 所示, 从 1000 K 到 5000 K, 体积差是减小的, 从 5000 K 到 10000 K, 体积差变大, 然后随温度增大又变小. 另外, 中间混合度的体积差较大. 体积差最大能达到 7%, 因此, 在大多数情况下, 线性混合近似都不是一个好的近似.

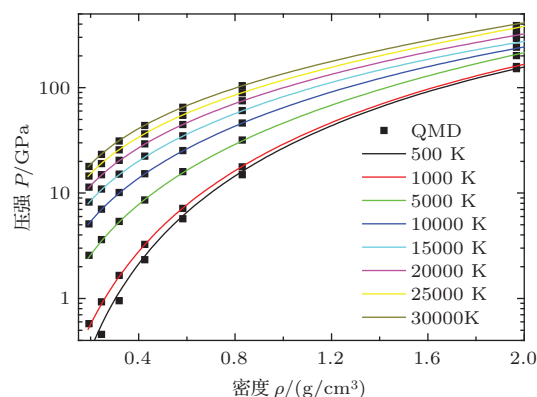


图 14 (网刊彩色) 混合度为 0.6 时的不同温度下压强 P 与密度 ρ 的关系及拟合结果

Fig. 14. (color online) The density dependence of the pressures and fit results for several temperatures at $x = 0.6$.

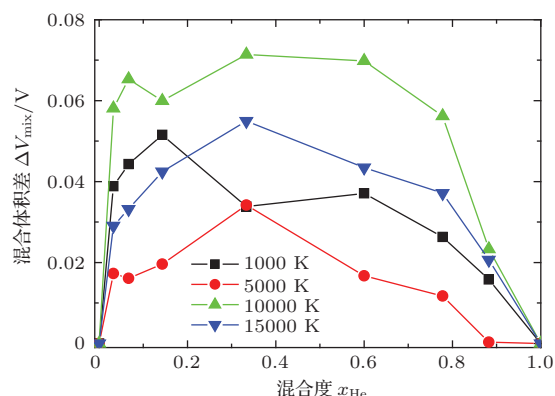


图 15 (网刊彩色) 压强 10 GPa, 不同温度下的混合体积差与混合度的关系

Fig. 15. (color online) The volume difference of mixing for several temperatures at $P = 10$ GPa.

5 结 论

我们利用 QMD 方法对氦的电子结构及物态方程进行了研究. 计算了密度在 0.32—5 g/cm³, 温度在 1000—50000 K 范围内的状态方程, 并与 CM 的结果进行了比较, 在温度不超过 10000 K, 密度不超过 5 g/cm³ 的范围内, QMD 和 CM 的结果是一致的. 计算了冲击 Hugoniot 曲线并与实验数据进行了比较, 与气炮实验的结果符合得很好, 与激光

加载的结果在定性上一致. 通过计算对分布函数及态密度, 初步探讨了He在高温高压下发生绝缘体—金属转变的机理. 对温稠密的氦的热力学性质进行了模拟, 我们计算了密度在0.19—0.84 g/cm³, 温度在20—50000 K范围内的状态方程. 通过计算分子的离解度, 在状态方程的计算中考虑了分子振动效应. 在 P - T 图上, 密度为0.83 g/cm³时, 存在一个 $(\partial P/\partial T)_V < 0$ 的区域, 反映了分子离解的影响. 氦的最大压缩比出现在40 GPa附近, 其值约为4.6. 由于没有考虑原子的零点振动, 我们的结果在低温下比实验值略小. 对氦氢混合物在不同混合度下的状态方程进行了研究, 计算了温度和密度区间为100—50000 K, 0.19—0.84 g/cm³, 不同混合度下的293个状态点的状态方程, 并对状态方程进行了拟合, 拟合的偏差不超过5%; 对线性混合近似进行了考查, 结果表明其带来的偏差最大能达到7%, 说明线性混合近似是一个很粗略的近似.

参考文献

- [1] Chabrier G 2007 *Astrophys. J.* **391** 817
- [2] Goncharov A F, Hemley R J, Mao H k 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 174501
- [3] Stixrude L, Jeanloz R 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** 11071
- [4] Mao H K, Hemley R J, Wu Y, Jephcoat A P, Finger L W, Zha C S, Bassett W A 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 2649
- [5] Goncharov A F, Gregoryanz E, Hemley R J, Mao H k 2001 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **98** 14234
- [6] Loubeyre P, Occelli F, LeToullec R 2002 *Nature* **416** 613
- [7] Subramanian N, Goncharov A, Struzhkin V, Somayazulu M, Hemley R 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108** 6014
- [8] Nellis W J, Weir S T, Mitchell A C 1999 *Phys. Rev. B* **59** 3434
- [9] Gu Y J, Chen Q F, Cai L C, Chen Z Y, Zheng J, Jing F Q 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 184506
- [10] Knudson M D, Hanson D L, Bailey J E, Hall C A, Asay J R, Deeney C 2004 *Phys. Rev. B* **69** 144209
- [11] Knudson M D, Hanson D L, Bailey J E, Hall C A, Asay J R 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 035505
- [12] Knudson M D, Hanson D L, Bailey J E, Hall C A, Asay J R 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 225501
- [13] Boehly T R, Hicks D G., Celliers P M, Collins T J B, Earley R, Eggert J H, Jacobs-Perkins D, Moon S J, Vianello E, Meyerhofer D D, Collins G W 2004 *Phys. Plasmas* **11** L49
- [14] Collins G W, Celliers P M, Da Silva L B, Cauble R, Gold D M, Foord M E, Holmes N C, Hammel B A, Wallace R J, Ng A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 165504
- [15] Mostovych A N, Chan Y, Lehecha T, Schmit A, Sethian J D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3870
- [16] Da Silva L B, Celliers P, Collins G W, Budil K S, Holmes N C, Barbee T W, Jr. Hammel B A, Kilkenny J D, Wallace R J, Ross M, Cauble R 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 483
- [17] Boriskov G V, Bykov A I, II'kaev R I, Selemir V D, Simakov G V, Trunin R F, Urlin V D, Shuikin A N 2005 *Phys. Rev. B* **71** 092104
- [18] Hicks D, Boehly T, Celliers P, Eggert J, Moon S, Meyerhofer D, Collins G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014112
- [19] Nellis W J, Holmes N C, Mitchell A C, Trainor R J, Govers G K, Ross M, Young D A 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 1248
- [20] Eggert J, Brygoo S, Loubeyre P, Mc Williams R S, Celliers P M, Hicks D G., Boehly T R, Jeanloz R, Collins G W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 124503
- [21] Chen Q F, Cai L C, Chen D Q, Jing F Q 2004 *Physica B* **348** 299
- [22] Ternovoi V Ya, Kvitov S V, Pyalling A A, Filimonov A S, Fortov V E 2004 *JETP Lett.* **79** 6
- [23] Gu Y J, Chen Q F, Cai L C, Chen Z Y, Zheng J, Jing F Q 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 184506
- [24] Brush S G, Sahlin H L, Teller E 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 2102
- [25] Jones M D, Ceperley D M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4572
- [26] Galam S, Hansen J P 1976 *Phys. Rev. A* **14** 816
- [27] Liberatore E, Pierleoni C, Ceperley D M 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 184505
- [28] Ross M, Ree F, Young D 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 1487
- [29] Jaranek H, Redmer R 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 3780
- [30] Kerley G I 2003 *Sandia National Laboratories Technical Report* No. SAND 2003-3613
- [31] Nagara H, Nakamura T 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2468
- [32] Städele M, Martin R M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 6070
- [33] Pickard C J, Needs R J 2007 *Nature Phys.* **3** 473
- [34] Zhang L J, Niu Y L, Cui T, Li Y, Wang Y, Ma Y M, He Z, Zou G T 2006 *J. Phys. Condens. Matter* **18** 9917
- [35] Desjarlais M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 064204
- [36] Militzer B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 175501
- [37] Holst B, Redmer R, Desjarlais M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 184201
- [38] Caillabet L, Mazevet S, Loubeyre P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 094101
- [39] Morales M A, Benedict L X, Clark D S, Schwegler E, Tamblyn I, Bonev S A, Correa A A, Haan S W 2012 *High Energy Density Phys.* **8** 5
- [40] Wang C, He X T, Zhang P 2012 *Physics* **41** 462 (in Chinese) [王聪, 贺贤士, 张平 2012 物理 **41** 462]
- [41] Ceperley D M, Alder B J 1987 *Phys. Rev. B* **36** 2092
- [42] Natoli V, Martin R M, Ceperley D M 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1952
- [43] Militzer B, Ceperley D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1890
- [44] Khairallah S, Shumway J, Draeger E 2011 *arXiv:1108.1711*
- [45] Filinov V, Levashov P, Bonitz M, Fortov V 2005 *Plasma Phys. Rep.* **31** 700

- [46] Morales M A 2009 *Ph. D. Thesis* (University of Illinois at Urbana-Champaign) (In United States of America)
- [47] Cui T, Zou G T 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 287
- [48] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [49] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [50] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [51] Aziz R A, Slaman M J 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 8047
- [52] Sano T, Ozaki N, Sakaiya T, Shigemori K, Ikoma M, Kimura T, Miyanishi K, Endo T, Shiroshita A, Takahashi H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 054117
- [53] Dick R, Kerley G 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 5264
- [54] Nellis W, Mitchell A, McCandless P, Erskine D, Weir S 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2937

Study of the equation of states for deuterium, helium, and their mixture

Zhang Qi-Li[†] Zhang Gong-Mu Zhao Yan-Hong Liu Hai-Feng

(Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100094, China)

(Received 9 October 2014; revised manuscript received 4 November 2014)

Abstract

Equation of states for deuterium, helium, and their mixture is studied by using the quantum molecular dynamics (QMD) method. We calculate the equation of states for helium with density from 0.32 to 5 g/cm³ at temperature from 1000 to 50000 K. Results are compared with the chemical model (CM), at T less than 10000 K, and QMD is in good agreement with the CM. The shock Hugoniot curves are also calculated, and the results are in good agreement with the gas-gun experiment. The mechanism of the metal-insulator transition for helium is studied by computing its pair distribution function and density of states. The equation of states (EOS) for deuterium with density from 0.19 to 0.84 g/cm³ at temperatures from 20 to 50000 K is computed. For deuterium molecule the degree of dissociation is calculated, and the effect of the molecular vibration is accounted for using the EOS model. Theoretical Hugoniot states are also calculated and compared with the results of experiments and other theories; the maximum compressibility of hydrogen is about 4.9, and deuterium 4.4; these agree with the results of most experiments and theories. Due to the zero point motion of atoms being not taken into account, the theoretical results at low temperatures are smaller than those of experiments. The deuterium-helium mixture is studied, and its 293 points of equation of states for various x_{He} with densities from 0.19 to 0.84 g/cm³ at temperatures from 100 to 50000 K are calculated. The linear mixing approximation (LMA) is checked, and the maximum of the volume distinction is about 7%; the results indicate that LMA is a cursory approximation.

Keywords: deuterium, helium, quantum molecular dynamics, equation of states

PACS: 47.11.Mn, 05.70.Ce, 52.25.Kn

DOI: 10.7498/aps.64.094702

[†] Corresponding author. E-mail: zhang_qili@iapcm.ac.cn