

液氢、液氘冲击压缩特性的理论计算^{*}

陈其峰¹⁾ 蔡灵仓¹⁾ 经福谦¹⁾ 陈栋泉²⁾

¹⁾(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实验室, 成都 610003)

²⁾(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

(1998 年 7 月 2 日收到; 1998 年 9 月 14 日收到修改稿)

用液体微扰变分理论, 计算了液氢、液氘冲击压缩曲线. 计算结果与 Nellis 实验相一致. 计算所得冲击温度比 Holmes 的实验值明显偏高. 对冲击压缩曲线与实验一致, 以及冲击温度的计算值明显高于实验结果的原因进行了分析.

PACC: 6120

1 引 言

氢的高压状态方程、相变与金属化等是长期以来人们感兴趣的研究课题之一. 太阳系中最大行星——木星的主要成分是氢, 在木星半径 0.77 处的内压约为 300 GPa、温度为 10000 K^[1]. Weir 等人通过准等熵压缩技术测量, 在 140 GPa 附近发现液氢有异常导电性^[2]. 研究高温高压下氢的冲击压缩特性, 在惯性约束聚变、行星内部物质结构等领域, 有明显的背景和应用意义. 尽管氢分子中的电子结构简单, 目前仍难以对其凝聚态做精确的描述, 必须借助于近似模型. 1983 年, Ross, Ree 和 Young(RRY)^[3]为了考虑高密度下氢的多体作用的贡献, 发展了由实验数据拟合给出分子间有效作用势. 用他们给出的有效作用势, 计算冲击压缩曲线, 在低压段与实验结果符合很好, 高压段就不一定可靠, 因为利用有限数据, 拟合确定分子间的有效作用势的方法, 很难外推应用到更高温度和压力范围. 1995 年, Holmes 等人^[4]在测量冲击压缩液氢和液氘到 83 GPa, 5200 K 数据, 他们的实验为理论模型的检验提供了依据, 因此, 很有必要开展更深入的理论研究工作.

在高密度条件下, 氢-氢分子间相互作用受周围其他分子很强的屏蔽作用^[5], 使得多体作用的研究非常复杂, 例如量子蒙卡从头算起可以处理高密度氢系统的离解问题, 计算结果准确, 用 Cray-YMP 大型计算机也要处理数千小时^[6], 可见计算工作量太大. 因此, 如想寻找一种简便又较准确计算液氢物态方程的方法, 则主要取决于找到一种合理描述液氢分子的相互作用势. 在分子间距很短时, Lennard-Jones 势的排斥势部分变得太软, 而三参数 exp-6 势排斥部分是指数形式, 可硬化排斥部分, 所以我们选择 exp-6 形式的有效作用势作为液氢和液氘分子间的势函数, 即

$$\phi(r) = \frac{\epsilon}{\alpha - 6} \left\{ 6 \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r^*} \right) \right] - \alpha \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right\}, \quad (1)$$

^{*} 中国工程物理研究院科学技术基金(批准号: 97Z011)资助的课题.

这里 $\epsilon/k_B = 36.4\text{K}$, $r^* = 0.343\text{ nm}$, $\alpha = 11.1$, ϵ 和 r^* 取值与分子束散射实验结果^[7]一致. α 为量子力学从头计算中推出^[8]. 目前处理液体有效的方法是经 Ree 修正的 WCA 状态方程^[9]和 Ross 变分微扰理论^[10]. 本文用此方法研究液氢和液氘的冲击压缩特性, 并给出 1—40 GPa 压力范围的冲击压缩曲线和冲击温度.

2 理论方法

液氢(氘)的热力学特性可用下列 Helmholtz 自由能计算:

$$A = -\frac{5}{2} N k_B T \ln T + N \left\{ \frac{1}{2} h\nu + k_B T \ln [1 - \exp(-\beta h\nu)] \right\} + A_{PE} + N k_B T \ln \rho + \text{const}, \quad (2)$$

这里 T 为温度, $\rho = N/V$ 为粒子数密度, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, 式中等号右端第一项为分子平动和转动动能, 第二项为分子振动自由能, 对氢和氘分子, 振动频率 $h\nu/k_B = 6340$ 和 4395 K , A_{PE} 为分子间势能贡献, 它可由软球修正的液体变分微扰理论算出^[10]:

$$A_{PE} \leq A_{HS}(\eta) + 2\pi N \rho \int_d^\infty g_{HS}(r, \eta) \phi_0(r) r^2 dr + 2\pi N \rho \int_0^\infty g_0(r, \eta) \phi_1(r) r^2 dr + F(\eta) N k_B T + A_{QM}, \quad (3)$$

这里 $\eta = \pi \rho d^3/6$, d 为硬球直径, $g_{HS}(r, \eta)$ 为硬球径向分布函数^[10], $A_{HS}(\eta) = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2}$ 为硬球超额自由能, $F(\eta) = -(\eta^4/2 + \eta^2 + \eta/2)$ 为软球修正函数, $\phi_0(r)$ 为硬球参考势, $\phi_1(r)$ 为微扰势, 且

$$\phi(r) = \phi_0(r) + \phi_1(r), \quad (4)$$

$g_0(r, \eta)$ 为参考体系径向分布函数, 如果把 $g_0(r, \eta)$ 近似用 $g_{HS}(r, \eta)$ ^[10] 代替, 则方程 (3) 可写为

$$A_{PE} \leq A_{HS}(\eta) + 2\pi N \rho \int_d^\infty g_{HS}(r, \eta) \phi(r) r^2 dr + F(\eta) N k_B T + A_{QM}, \quad (5)$$

A_{QM} 为一级量子力学自由能修正. 用 Hansen 展开式^[11]:

$$A_{QM} = N k_B T [(\beta^*)^{5/6} \Lambda^2 (1.422 \xi^{3.44} + 0.090) - (\beta^*)^{4/3} \Lambda^2 0.506 \xi^2], \quad (6)$$

这里 $\xi = \rho^* (\beta^*)^{1/4}$, $\Lambda^2 = \hbar^2 / m \epsilon \sigma^2$ ($\epsilon/k_B = 36.4\text{K}$, $\sigma = 0.296\text{ nm}$), $\rho^* = N_a \rho \sigma^3$, $\beta^* = \epsilon/k_B T = 1/T^*$.

当 $T \geq 350\text{ K}$, 由于势的软化, 量子效应较小, A_{QM} 应乘以 8.17 β 因子. 调节 d 使 A_{PE} 最小, 并将求得自由能最小值作为 A_{PE} 的值, 则体系压强 P 和内能 E 用总自由能求偏导, 得

$$P = -\frac{\partial A}{\partial V} = \frac{1}{N} \rho^2 \frac{\partial A}{\partial \rho}, \quad (7)$$

$$E = -\frac{\partial(\beta A)}{\partial \beta} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right). \quad (8)$$

液体的一次冲击压缩曲线必须满足 Hugoniot 关系:

$$E_H = E_0 + \frac{1}{2}(P_H + P_0)(V_0 - V_H), \tag{9}$$

这里 E_0 , P_0 , V_0 分别为氢(氘)分子初始状态的比内能、压力和体积, 为了便于与 Nellis 等人的实验比较, 取与 Nellis 等人的实验相同的初始状态.

3 计算结果

用液体变分微扰理论, 以 Nellis 实验初始条件为初始条件, 计算了液氢和液氘冲击 Hugoniot 曲线和冲击温度, 结果列于表 1—表 3. 为了与别人的实验和理论作比较, 我们根据表 1—表 3 数据作出了压力 P 在 1—12 GPa, 12—24 GPa 和 2—40 GPa 的冲击压缩曲线, 如图 1—图 3 所示. 图 4 给出一次冲击液氘冲击温度与比容的关系曲线. 从图 1—图 3 的 P - V 曲线可以看出, 液氢和液氘的 P - V 曲线与 Nellis 等人^[12]实验符合. 对液氘从表 3 可以看出, 本文计算的 P , V 值与 Holmes 等人^[4]考虑了氘分子离解计算结果符合. 但从图 4 的 T - V 曲线看出, 在体积相同条件下, 本文计算出的温度比 Holmes 理论值偏高.

表 1 液氢冲击 Hugoniot 理论数据

本文结果				RRY 理论 ^[3]	
$V/(\text{cm}^3/\text{mol})$	P/GPa	T/K	$E/(\text{kJ}/\text{mol})$	P/GPa	T/K
14.0	1.368	244	9.933	0.967	266
13.0	1.838	409	14.248	1.573	431
12.0	2.808	713	23.132	2.563	722
11.0	4.392	1228	38.335	4.166	1222
10.0	6.981	2059	64.382	6.688	2014
9.0	11.151	3358	108.363	10.720	3246
8.89	11.889	3584	116.362	11.454	3642

注: $T_0 = 20.35\text{K}$, $V_0 = 28.422\text{ cm}^3/\text{mol}$, $P_0 = 10^{-4}\text{ GPa}$, $E_0 = 0.07474\text{ kJ}/\text{mol}$.

表 2 液氘冲击 Hugoniot 理论数据

本文结果				RRY 理论 ^[3]	
$V/(\text{cm}^3/\text{mol})$	P/GPa	T/K	$E/(\text{kJ}/\text{mol})$	P/GPa	T/K
6.0	39.804	9590	351.191		
7.1	20.961	4754	173.467	21.356	4781
8.0	12.916	2815	101.128	13.066	2881
9.0	7.770	1598	56.992	7.830	1674
10.0	4.791	883	32.794	4.764	978
11.0	3.008	447	19.136	2.867	555
12.0	2.197	206	12.906		

注: $T_0 = 20.38\text{K}$, $V_0 = 23.64\text{ cm}^3/\text{mol}$, $P_0 = 10^{-4}\text{ GPa}$, $E_0 = 0.1146\text{ kJ}/\text{mol}$.

表 3 液氘冲击 Hugoniot 实验与理论数据(单位同表 1, 各参数值同表 2)

本文结果				Holmes ^[4]			
				实 验		理 论	
V	P	T	E	P	T	P	T
6.92	23.18	5300	193.902	23.4	4530	21.3	4560
7.02	21.90	4982	182.086	22.6	4660	20.5	4411
7.15	20.38	4737	168.158	20.6	4430	19.4	4213
7.44	17.40	3900	141.092	16.9	3800	17.1	3749
7.98	13.06	2853	102.452	12.0	2820	13.1	2867

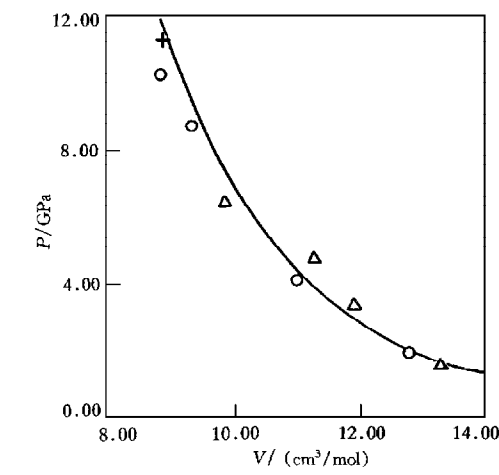


图 1 液氘冲击 Hugoniot 曲线 ——为本文结果, △为文献[12]实验值, ●为文献[13]实验值, +为文献[4]实验值

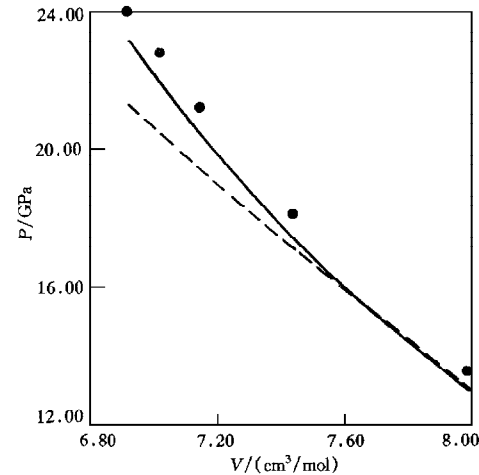


图 2 液氘冲击 Hugoniot 曲线 ——为本文结果, ---为文献[4]理论值, ●为文献[4]实验值

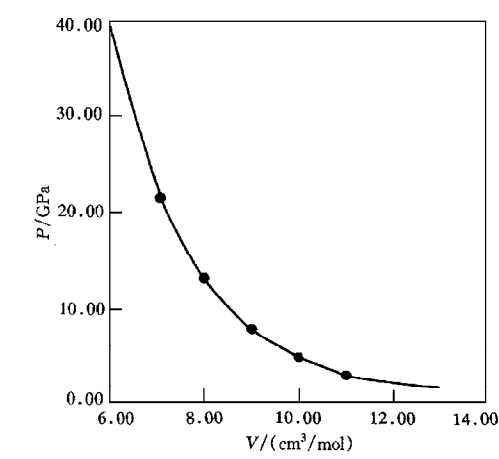


图 3 液氘一次冲击 P-V 曲线 ——为本文结果, ●为文献[12]实验值

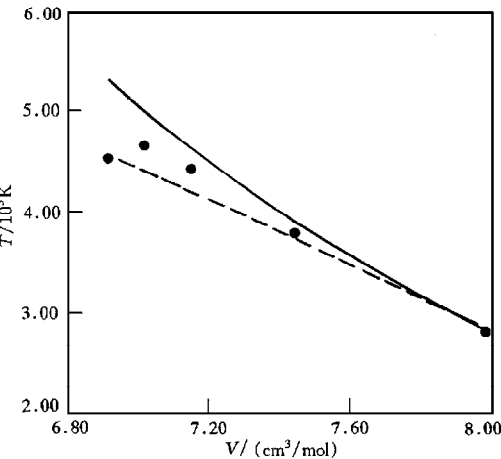


图 4 液氘冲击温度与比容曲线 图注同图 2

4 结 论

1. 从上面的计算结果可以看出,对液氢、液氘的冲击压缩特性计算可靠,说明只要选择合适的多体有效作用势,就能较准确地描述高温高密度液氢、液氘分子之间的相互作用,但这种多体相互作用势有赖于进一步实验结果的检验和改进。

2. 在本文的液体微扰变分理论计算中,也考虑了量子力学修正,氢的原子序数最低,量子效应相对最强^[13],尤其在温度较低情况下,量子力学修正不能忽略。本文的计算方法也适用于较低温度的液体系统。

3. 在压力小于 40 GPa 范围内,本文计算液氢、液氘的冲击 P - V 压缩曲线与文献[4, 12]中的实验结果和考虑了分子离解及电离的计算值符合,我们认为分子的离解和电离使系统的能量降低,同时也增加了离子数密度。系统能量的降低会使压力下降,而离子数密度的增加也会使压力上升,这两个相反的过程基本互相抵消,使系统的压力基本保持不变。由此得出以下结论:在计算液氢、液氘的冲击压缩曲线时,压力在 1—40 GPa 范围内,分子的离解和电离效应较小,可以忽略。

4. 冲击温度明显高于实验值,这是由于我们理论计算中未考虑分子离解和电离的原因所致。因为在低压下分子的离解率很小,但很小的分子离解率也会使系统的能量降低(1 个分子离解需吸收 4.735 eV 能量),亦即温度下降,这种效应明显随压力的升高而加强。根据我们的计算结果,在压力小于 12 GPa,温度低于 3000 K(如图 4),对液氢、液氘的冲击温度的计算完全可以不考虑分子的离解。

5. 如图 4 所示,虽然在文献[4]中对冲击温度的计算考虑了分子的离解和电离,但计算结果与实验值仍有差异,说明冲击温度计算非常复杂。我们今后将用热力学混合模型代替文献[4]中的理论混合模型来计算液氢、液氘的冲击温度。

6. 从本文计算液氢、液氘的冲击压缩特性来看,计算的冲击温度明显高于实验,而计算压力又与实验符合较好,这看似矛盾,但其根本原因是所研究的范围是冷压起主导作用的低压区,温度对压力的贡献(热压)很小。

- [1] W.J.Nellis, M.Ross, N.C. Holmes, *Science*, **269**(1995),1249.
- [2] S.T.Weir, A.C.Mitchell, W.J.Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996),1860.
- [3] M.Ross, F.H.Ree, D.A.Young, *J. Chem. Phys.*, **79**(1983),487.
- [4] N.C.Holmes, M.Ross, W.J.Nellis, *Phys. Rev.*, **B52**(1995),15835.
- [5] Mao Ho-kwang, J.R. Hemley, *Rev. Modern Phys.*, **66**(1994),671.
- [6] H.V.Natoli, D.M.Ceperley, R.M.Martin, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993),541.
- [7] W.Bauer, B.Lantzsch, J.P.Toennies *et al.*, *Chem. Phys.*, **17**(1976),19.
- [8] F.H.Ree *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **72**(1980),4712.
- [9] F.H.Ree, *J. Chem. Phys.*, **64**(1976),4601.
- [10] M.Ross, *J. Chem. Phys.*, **74**(1979),1567.
- [11] P.Loubeyre, J.P.Hansen, *Phys. Lett.*, **A80**(1980),181.
- [12] W.J.Nellis *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **79**(1980),1480.
- [13] R.D.Dick, G.I.Kerley, *J. Chem. Phys.*, **73**(1980),5264.

THEORETICAL CALCULATION OF THE HUGONIOT CURVES FOR LIQUID DEUTERIUM AND HYDROGEN *

CHEN QI-FENG¹⁾ CAI LING-CANG¹⁾ JING FU-QIAN¹⁾ CHEN DONG-QUAN²⁾

¹⁾ (*Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics,
China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610003*)

²⁾ (*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088*)

(Received 2 July 1998; revised manuscript received 14 September 1998)

ABSTRACT

The shock-compression properties of liquid deuterium and hydrogen are studied by means of the variational fluid perturbation theory. The present theoretical results are in excellent agreement with RRY theory and Nellis' experimental data. The present calculation for the shock temperatures are higher than Holmes' experimental data, the reason for the apparent agreement of the pressures and for the higher shock temperatures are explained.

PACC: 6120

* Project supported by the Science and Technology Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 97Z011).