

稀有气体在电离区压缩特性研究*

郑 君 顾云军 陈其峰[†] 陈志云

(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, 绵阳 621900)

(2009 年 10 月 15 日收到; 2009 年 12 月 29 日收到修改稿)

采用 Saha 方程加 Debye-Hückel 修正简单近似模型, 给出了稀有气体 He, Ne, Ar, Kr, Xe 在电离区的物态方程以及离化度. 计算结果与已有实验和理论计算进行比较, 验证了模型的可靠性. 通过对稀有气体等温和冲击压缩特性理论分析, 讨论了其压缩和电离的规律性. 论证了在稀有气体 He, Ne, Ar, Kr, Xe 中, 气体 Xe 具有较好的抗压缩性.

关键词: 物态方程, 电离度, 压缩性, 稀有气体

PACC: 9160F, 5225K

1. 引 言

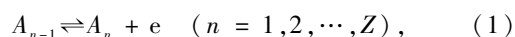
稀有气体元素中 He 原子质量最轻, 被广泛用作传压介质, 如静高压实验以及轻气炮系统. 而 Xe 原子质量较重, 被用作抗压介质. 稀有气体元素具有简单电子分布及满壳层结构, 被广泛应用于计算模型的测试, 其高温高压物态方程也应用于许多工程和科学模拟之中. 在天体物理研究领域, He 元素是构成土星和木星的主要成分之一, 模拟研究星体结构和辐射特性、地震特征等都需要 He 的高温高压物态方程. 此外在稀有气体元素之中, Xe 原子具有较低电离能, 其高温高压特性一直是高温等离子体和绝缘体-金属相变研究领域的热点课题之一^[1-3]. 因此, 研究稀有气体高温压缩特性和电离规律具有一定科学意义和应用背景.

关于高温稀有气体的研究由来已久, 最早始于 20 世纪 50 年代 Christian 等^[4]对部分电离、类固体密度 Ar 等离子体的研究; 后来俄罗斯 Fortov 等^[5]对稀有气体的热力学性质及高温电导率进行了系统的理论和实验研究; 美国 Ross 和 Nellis 等^[6, 7]分别从理论和实验上对稠密稀有气体的绝缘体-金属相变做了分析. 国内开展高温稀有气体的研究相对较晚, 2001 年唐敬友等^[8]对冲击压缩 Ar 气进行辐射特性测量; 2008 年陈其峰等^[9, 10]采用自洽流体变分

理论对高温高压稠密氙的电离度及其物态方程进行研究. 理论上对于电离区气体压缩性研究, 原则上可以用含密度效应的 Hartree-Fock-Boltzmann-Saha 自洽场方程严格计算含离化气体物态方程, 但是由于多体效应以及多级电离使得问题变得非常复杂. 为了简化起见, 陈栋泉等^[11]提出了一种简化的 Saha 模型, 该模型结构简单, 但是忽略了离子间相互作用的影响. 本文基于该模型, 考虑了离子间静电相互作用对自由能的贡献并用 Debye-Hückel 理论进行修正, 通过修正的 Saha 简单近似模型, 计算出多级电离情况下高温稀有气体的物态方程以及电离度, 同时对部分电离稀有气体的压缩性规律进行了分析.

2. 简单近似模型

在足够高的温度和压力情况下, 稀有气体原子将发生电离, 考虑最高 5 级电离情况 (He 原子除外), 此时系统将由原子、各级离子以及电子构成复杂等离子体. 给定系统的温度 T 和密度 ρ , 电离化学反应式如下:



其中, A_0 表示稀有气体原子, A_n 表示第 n 级离子. 对于 He 原子, $Z = 2$; 而其他原子 $Z = 5$. 利用化学势平衡条件 $\mu_{n-1} \rightleftharpoons \mu_n + e$, 得到系统的 Saha 方程

* 国家自然科学基金 (批准号: 10674120)、中国工程物理研究院发展基金 (批准号: 2007A01002, 2009B01006)、冲击波与爆轰波国防科技重点实验室基金 (批准号: 9140C6712011003) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: chenqf01@gmail.com

$$\frac{C_{n-1}}{C_n C_e} = K_n = \frac{g_{n-1}}{g_n} \cdot \frac{N_A h^3 \rho}{2\mu(2\pi m_e k T)^{3/2}} \times \exp(I'_n/kT). \quad (2)$$

考虑离子间静电相互作用对电离能的修正并用 Debye-Hückel 理论进行计算

$$I'_n = I_n - \Delta I_n = I_n - 2ne^3 \left(\frac{N_A \pi \rho}{\mu k_B T} \right)^{1/2} \times \left(\sum_{m=1}^Z m^2 C_m + C_e \right)^{1/2}, \quad (3)$$

式中, K_n 表示电离平衡常数; C_n 和 C_e 为第 n 级离子浓度和电子浓度; I_n , ΔI_n 为原子的电离能以及 Debye 修正项; ρ , μ , T , g_n 分别是物质密度、摩尔质量、温度及第 n 级离子的基态统计权重; N_A , h , k_B 和 m_e 分别是 Avogadro 常数, Planck 常数, Boltzmann 常数和电子质量.

一般来说, 给定系统的温度 T 和密度 ρ , 采用迭代方法对上述 Saha 方程进行求解, 并结合粒子数和电荷守恒方程, 就可以得到系统的各粒子浓度以及热力学参量. 但是在足够高温的情况下, 系统中原子将会发生多级电离并形成复杂的等离子体, 从而给计算带来很大的麻烦. 陈栋泉等^[11]对 Saha 方程做了简化处理, 其中包括以下两点假设.

$$C_e = \sum_{n=1}^Z C_n^{n-1} = \sum_{n=1}^Z \times \frac{[\sqrt{(nK_n - K_n + 1)^2 + 4K_n} - (nK_n - K_n + 1)]}{2K_n}$$

$$C_0 = 1 - C_1^0$$

$$C_n = C_n^{n-1} - C_{n+1}^n \quad (n = 1, 2, \dots, Z-1)$$

$$C_Z = C_Z^{Z-1}$$
(6)

一旦系统的粒子数确定, 那么热力学参量如压力 P , 内能 E 就可以通过热力学关系计算得到

$$P = \frac{N_A k_B}{\mu} (1 + C_e) T \rho - \frac{k_B T}{24\pi \lambda_D^3}, \quad (7)$$

$$E = \frac{N_A}{\mu} \left[\frac{3}{2} k_B (1 + C_e) T + \sum_{n=1}^Z C_n \sum_{i=1}^n I_i \right] - \frac{V k_B T}{8\pi \lambda_D^3}. \quad (8)$$

此外, 冲击波实验为我们提供了一种获得系统高温高压物态方程 (EOS) 的直接方法. 当冲击波经过样品时, 材料热力学状态由初态 (E_0, P_0, V_0) 压缩到终态 (E_H, P_H, V_H) , 其内能、压力以及比容满足 Hugoniot 关系式

第一是假设在任一温度下, 各级离子的电离过程是彼此独立和同时进行的. 于是, 整个系统的电离过程可简化为对单个离子电离的研究. 例如对于第 $n-1$ 级离子, Saha 方程表示为^[11]

$$C_{n-1}^{n-1} = C_n^{n-1} C_e K_n, \quad (4)$$

C_{n-1}^{n-1} 和 C_n^{n-1} 分别表示第 $n-1$ 级电离过程对第 $n-1$ 级和第 n 级离子浓度的贡献.

第二是假设当考虑某一级电离时, 系统中只存在与该级电离过程有关的两级离子和自由电子, 而其他各级电离过程已经完成或者尚未发生. 以第 $n-1$ 级电离过程为例, 系统只存在第 $n-1$ 级和第 n 级离子, 并满足粒子数守恒及电荷数守恒

$$C_{n-1}^{n-1} + C_n^{n-1} = 1,$$

$$(n-1)C_{n-1}^{n-1} + nC_n^{n-1} = C_e. \quad (5)$$

该模型结构简单, 但是忽略了离子间相互作用的影响. 而本文基于该模型, 考虑了离子间静电相互作用对自由能的贡献并用 Debye-Hückel 理论进行修正. 在给定系统的温度 T 和密度 ρ 情况下, 利用上述假设对 Saha 方程进行简化处理, 可以计算出平衡态电子浓度 C_e 以及各级离子浓度 C_n ^[11]

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

再利用动量与质量守恒关系, 可获得冲击波速度 D 和粒子速度 u

$$D = V_0 \sqrt{\frac{(P_H - P_0)}{(V_0 - V_H)}}, \quad (10)$$

$$u = (V_0 - V_H) \sqrt{\frac{(P_H - P_0)}{(V_0 - V_H)}}. \quad (11)$$

3. 计算结果与分析

3.1. 模型校验

为了验证 Saha 简单近似模型的正确性, 分别计

算了高温稀薄稀有气体的等温和冲击压缩物态方程. 表 1 给出了等温压缩下不同温度对应 He 的压力以及各级离子浓度, 温度范围从 $2 \times 10^4 - 3 \times 10^5$ K. 考虑高温下气体部分电离, 其中 He 原子、各

级离子和电子浓度计算值与实验结果符合较好, 而压力值也基本一致^[12], 说明该模型在计算高温低密度气体在电离区等温物态方程是可行的.

同时利用该模型计算了不同初始状态下 Ar 的

表 1 等温压缩下 He 的计算值与实验结果比较(括号内为实验数据)^[12]

$T/10^4$ K	ρ/ρ_0^*	P/atm	$C_0/10^{-3}$	$C_1/10^{-3}$	$C_2/10^{-3}$	$C_e/10^{-3}$
2	4.30	303(319)	980(999)	20(12)	0(0)	20(12)
6	8.31	3110(3450)	107(113)	886(880)	7(7)	900(894)
10	8.24	6410(7150)	12(8)	612(614)	378(377)	1367(1368)
14	8.04	10400(11500)	3(1)	184(198)	813(801)	1810(1800)
20	6.87	13700(14900)	0(0)	32(33)	967(967)	1966(1964)
30	5.96	18200(19600)	0(0)	6(6)	994(994)	1994(1994)

* ρ_0 为 He 常温常压条件下密度

冲击压缩曲线, 图 1 给出 Ar 的冲击压力随压缩度变化的计算曲线和实验数据比较, 其中冲击压缩实验数据由王藩侯等^[13]和唐敬友等^[8]分别选用初态 $P_0 = 0.1$ MPa, $T_0 = 293$ K 和 $P_0 = 0.12$ MPa, $T_0 = 283$ K 获得, 两者的实验结果与我们的计算曲线基本吻合, 相对误差 $< 5\%$. 利用该模型与美国 Christian 等的实验数据进行比较^[4], 在 $\rho/\rho_0 < 8$ 的压缩范围内, 实验值与计算结果基本吻合. 这也进一步说明了目前的模型用于计算冲击压缩物态方程是可靠的.

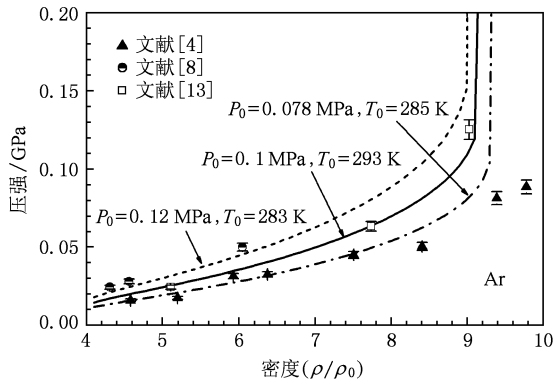


图 1 冲击压缩 Ar 的 $P-\rho/\rho_0$ 计算曲线与国内外实验数据比较

图 2 给出了 Xe 初始压力从 1 到 50 atm ($1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) 的冲击压缩物态方程, 计算了冲击波速度与粒子速度分布曲线. 为了便于比较, 对不同初态的冲击波速度 D 值进行了平移, 计算结果与文献^[14, 15]的实验值基本吻合. 此外, 表 2 给出了 $D-u$ 计算结果的线性拟合, 由表可以看出, 不同初态对参数 C_0, λ 的影响不大, 所得 $D-u$ 关系平均值: $D = 0.223 + 1.120 \times u/\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$.

以上分别给出了等温压缩 He 以及冲击压缩 Ar, Xe 的理论与实验值的比较. 由此可见, 在一定温度压力范围内, 用 Saha 简单近似模型研究高温低密度稀有气体压缩特性是可行的.

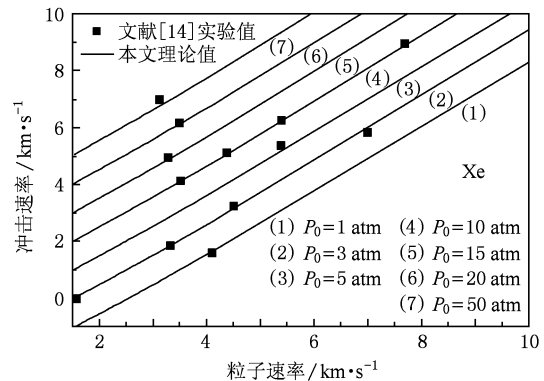


图 2 冲击压缩 Xe 的 $D-u$ 理论曲线与文献^[14, 15]实验比较不同的初始压力(1)–(7)分别对应于 D 值平移 $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$

表 2 不同初始压力下 Xe 的 D 与 u 关系拟合值*

初始压力 P_0/atm	1	3	5	10	15	20	50
C_0	0.217	0.223	0.220	0.240	0.251	0.200	0.210
λ	1.145	1.130	1.128	1.119	1.103	1.116	1.101

* $D = C_0 + \lambda \times u/\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$

3.2. 电离度随温度变化

为了研究稀有气体离化规律, 计算了在一定密度下各级电离离子浓度和电子浓度随温度的变化. 如图 3 所示, 分别给出了稀有气体元素 He, Ne, Ar, Kr, Xe 各级离子浓度随温度变化曲线(仅考虑最高

五级电离). 在密度 ρ_0 不变的情况下, 随着温度增加, 同一元素的各级电离过程依次发生, 即各级离子浓度依次增加至最大值, 而后开始减小直至完全电离, 电子浓度随着温度升高在逐步增加; 各级离子浓度极大值则是逐步减小, 但是第三级离子浓度极大值明显低于其他离子, 这与文献[5]一致. 也可以看出, 稀有气体原子序数越高, 同级电离能越小, 发生电离时所对应的温度也越低, 即 Xe 最容易电离.

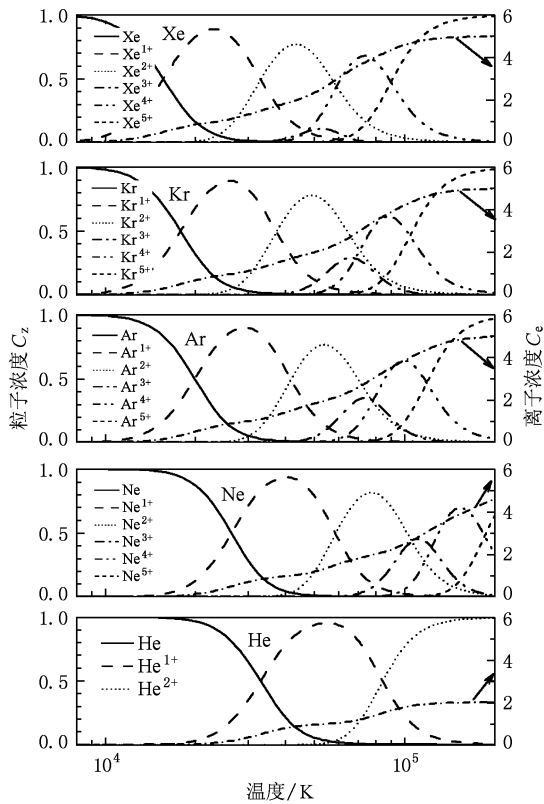


图3 等容情况下各级离子浓度随温度变化

3.3. 等温与冲击压缩特性

图4 分别给出了稀有气体在温度 $T = 2 \times 10^4, 5 \times 10^4$ 和 10^5 K 的等温压缩曲线. 从图4 可知, 同一温度和相同比容条件下, 稀有气体中 Xe 构成体系压力最高. 同时从图4(a) — (c) 也可看出, 随着温度升高, 气体 He 的等温线与其他元素相差越来越大. 这是由于 Xe, Kr, Ar, Ne 随温度增加电离增大, 总粒子数(等于中性粒子数 + 离子数 + 电子数)增多, 压力也就增大; 而气体 He 的电离度较小, 总粒子数增加较小, 因此稀有气体等温压缩线随 He, Ne, Ar, Kr, Xe 电离能递减而差距拉大. 这种效应在高温条件下

愈加显著(如图4(c)所示).

同时从图4 中也可以看出, 在等温压缩过程中, 如果压缩相同量 ΔV 时, 外界对气体 Xe 做功 ($\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$) 最大, 这说明稀有气体 He, Ne, Ar, Kr, Xe 中, 气体 Xe 最难压缩, 即气体 Xe 在等温压缩过程中具有更好的抗压缩性.

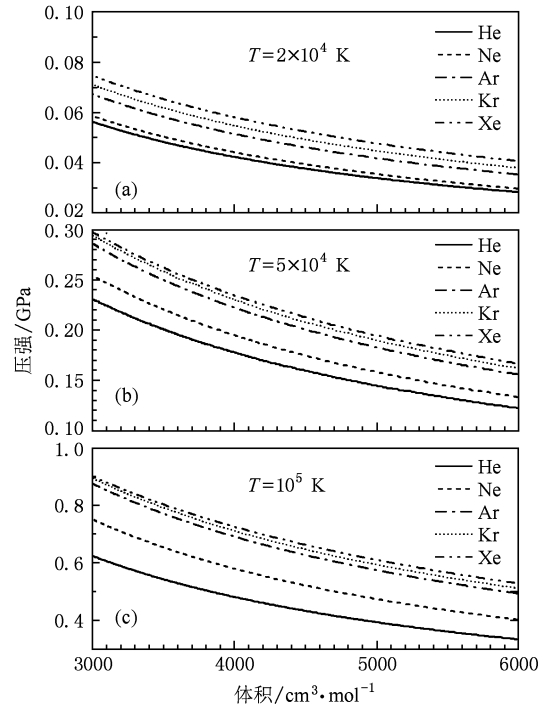


图4 不同温度下稀有气体的等温压缩曲线

图5 给出了冲击压缩下稀有气体的压力 P 和温度 T 随比容变化情况(初态为常温常压). 从图5 中可以看出, 在相同比容条件下, 气体 Xe 的冲击压力和温度最低. 由于冲击压缩过程近似为绝热过程, 与外界没有热量交换, 因此外界对系统做功完全转化为系统内能以及克服气体阻力所做的功, 即 $W_{out} = \Delta U + W_o$. 如果在冲击压缩过程中外界对系统做功 W_{out} 相同, 那么气体 Xe 获得压力最低. 这是因为气体 Xe 原子质量较大, 克服气体 Xe 阻力做功 W_o 就越大, 内能增加就越小, 因此, 压力和温度就更低, 而且它们的压力和温度的高低是按原子质量大小倒序排列的. 如果在冲击压缩过程中, 稀有气体 He, Ne, Ar, Kr, Xe 要想达到相同压力, 那么气体 Xe 所需外界对系统做功最大. 由此可见, Xe 在冲击压缩过程中也具有较好的抗压缩性.

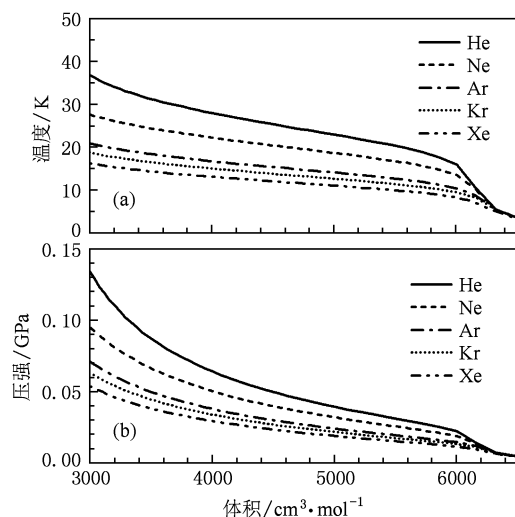


图5 冲击压缩下稀有气体的 P - V , T - V 曲线

4. 结 论

上述简单近似模型是在 Saha 方程的基础上, 考虑了离子间静电相互作用的 Debye-Hückel 修正, 并基于两点基本假设所建立的. 利用该模型计算了多次电离下高温稀薄稀有气体的等温和冲击压缩物态方程, 将该计算结果与实验进行对比分析, 两者符合较好, 这说明该模型在一定温度压力范围内能够用于稀有气体物态方程的理论预估. 并用该模型从等温和冲击压缩过程分别讨论了稀有气体在电离区的压缩特性, 验证了稀有气体 He, Ne, Ar, Kr, Xe 中, Xe 具有较好的抗压缩性. 此模型也可用于开展这方面冲击波实验提供有用参考数据.

- [1] Kietzmann A, Holst B, Redmer R, Desjarlais M P, Mattsson T R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 190602
- [2] Eggert J, Brygou S, Loubeyre P, McWilliams R S, Celliers P M, Hicks D G, Boehly T R, Jeanloz R, Collins G W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 124503
- [3] Tian Y M, Wang C X, Jing M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5698 (in Chinese) [田杨萌、王彩霞、姜明 2007 物理学报 **56** 5698]
- [4] Christian R H, Yarger F L 1995 *J. Chem. Phys.* **23** 2042
- [5] Kuhlbrodt S, Redmer R, Reinholz H, Ropke G, Holst B, Mintsev V B, Gryaznov V K, Shilkin N S, Fortov V E 2005 *Contrib. Plasma Phys.* **45** 61
- [6] Ross M, McMahan A K 1980 *Phys. Rev. B* **21** 1658
- [7] Nellis W J, Thiel M V, Mitchell A C 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 816
- [8] Tang J Y, Peng Q X, Gu Y, Hu H B, Wang G C, Dong Q D 2001 *Chin. J. High Pressure Phys.* **15** 285 (in Chinese) [唐敬友、彭其先、谷岩、胡海波、王贵朝、董庆东 2001 高压物理学报 **15** 285]
- [9] Chen Q F, Cai L C, Chen D Q, Jing F Q, Zhao X G 2003 *Chin. J. High Pressure Phys.* **17** 173 (in Chinese) [陈其峰、蔡灵仓、陈栋泉、经福谦、赵宪庚 2003 高压物理学报 **17** 173]
- [10] Chen Q F, Cai L C, Gu Y J, Gu Y 2008 *Phys. Rev. E* **79** 016409
- [11] Chen D Q, Chen X T 1985 *Chin. J. Comput. Phys.* **2** 148 (in Chinese) [陈栋泉、陈湘涛 1985 计算物理 **2** 148]
- [12] Hong Y J 1997 *Ph. D. Thesis*. National University of Defense Technology (in Chinese) [洪延姬 1997 博士学位论文 国防科学技术大学]
- [13] Wang F H, Chen J P, Meng X J, Zhou X M, Li X J, Sun Y S, Jing F Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1308 (in Chinese) [王藩侯、陈敬平、孟续军、周显明、李西军、孙永盛、经福谦 2001 物理学报 **50** 1308]
- [14] Fortov V E, Leontiev A A, Dremin A N, Gryaznov V K 1976 *J. Exp. Theor. Phys.* **71** 225
- [15] Gryaznov V K, Zhemokletov M V, Zubarev V N, Iosilevski I L, Fortov V E 1980 *J. Exp. Theor. Phys.* **78** 573

Compression properties of rare gases in region of ionization^{*}

Zheng Jun Gu Yun-Jun Chen Qi-Feng[†] Chen Zhi-Yun

(*National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics,
China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 15 October 2009; revised manuscript received 29 December 2009)

Abstract

The equations of state and ionization degrees of helium, neon, argon, krypton, and xenon in the region of ionization have been presented based on the Saha equation with the Debye-Hückel correction. The calculated results were compared with the experimental data and other calculations and the reliability of this model has been validated. The compressibility and the regularity of ionization were discussed by the calculated isotherms and shock compression curves of the rare gases. The results indicate that xenon has better compression resistance among the gases considered.

Keywords: equation of state, ionization degree, compressibility, rare gases

PACC: 9160F, 5225K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674120), the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics, China (Grant Nos. 2007A01002, 2009B01006), and the Foundation of National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics Research, China Academy of Engineering Physics (Grant No. 9140C6712011003).

[†] Corresponding author. E-mail: chenqf01@gmail.com