

## 稠密流体氮高温高压相变及物态方程

田春玲 刘海燕 王彪 刘福生 甘云丹

## Phase transition and equation of state of dense liquid nitrogen at high temperature and high pressure

Tian Chun-Ling Liu Hai-Yan Wang Biao Liu Fu-Sheng Gan Yun-Dan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 158701 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220124

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220124>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 温稠密铝等离子体物态方程及其电离平衡研究

Investigation on equation of state and ionization equilibrium for aluminum in warm dense matter regime

物理学报. 2020, 69(9): 099101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191826>

#### 热峰作用下单斜 $\text{ZrO}_2$ 相变过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of phase transition by thermal spikes in monoclinic  $\text{ZrO}_2$

物理学报. 2021, 70(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201861>

#### $\text{BaF}_2$ 高压相变行为的第一性原理研究

First-principles study of phase transition of  $\text{BaF}_2$  under high pressure

物理学报. 2022, 71(1): 017102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211163>

#### 高压下纳米晶 $\text{ZnS}$ 晶粒和晶界性质及相变机理

Grain and grain boundary characteristics and phase transition of  $\text{ZnS}$  nanocrystallines under pressure

物理学报. 2020, 69(14): 147202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200240>

#### Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

#### 氟化镁高压萤石结构稳定性及热物性的数值模拟

Numerical prediction of structural stability and thermodynamic properties for  $\text{MgF}_2$  with fluorite-type structure under high pressure

物理学报. 2020, 69(15): 156202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200289>

## 稠密流体氮高温高压相变及物态方程\*

田春玲<sup>1)</sup> 刘海燕<sup>1)</sup> 王彪<sup>1)</sup> 刘福生<sup>2)</sup> 甘云丹<sup>3)†</sup>

1) (西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

2) (西南交通大学, 高温高压物理研究所, 成都 610031)

3) (西安近代化学研究所, 西安 710065)

(2022 年 1 月 17 日收到; 2022 年 4 月 1 日收到修改稿)

氮的高温高压物态方程以及相图对于研究和制备高能量密度含能材料至关重要. 本文采用基于密度泛函理论的分子动力学模拟方法, 研究了液氮的高温高压行为, 给出 900—25000 K, 2—200 GPa 区间流体氮的物态方程以及组分、相态变化. 在上述相空间, 观察到流体氮分子相-聚合物相以及聚合物-原子相的相变发生. 获得的液氮 Hugoniot 理论曲线与实验结果吻合较好, 发现 30—60 GPa 区间 Hugoniot 曲线的软化与分子-聚合物流体相的相变有关; 在 60 GPa 后 Hugoniot 曲线变陡峭与流体氮进入聚合物相区有关.

**关键词:** 流体氮, 密度泛函分子动力学模拟, 物态方程, 相变, 高温高压**PACS:** 87.15.ap, 91.60.Fe, 64.70.Ja, 91.60.Gf**DOI:** 10.7498/aps.71.20220124

## 1 引言

氮的高温高压行为一直受到人们的关注, 不仅因为全氮化合物有望成为下一代的绿色高能量密度材料, 也由于氮气是炸药主要反应和爆轰产物, 人们在评估含能材料的能量特性和作功能力时需要了解氮的高温高压物态方程和相图<sup>[1,2]</sup>. 氮的最外层电子分布为  $2s^2 2p^3$ , 在常温常压下氮原子与另外一个原子键合, 形成配位数为 1 的双原子分子化合物. 氮分子中的氮三键 ( $N \equiv N$ ) 是自然界最稳定的化学键之一, 完全打破一个气相氮分子的  $N \equiv N$  需要 9.74 eV 能量<sup>[3]</sup>. 但在高压条件下, 随着氮分子间距变短, 分子间排斥力增大, 分子内电子不再局域于分子内部,  $N \equiv N$  变得不稳定<sup>[4]</sup>; 并随着温度的升高,  $N \equiv N$  将断裂并形成单 ( $N-N$ )、双键 ( $N=N$ ) 链接的多原子分子化合物, 即聚合氮<sup>[2,5-11]</sup>. 2004 年德国 Max Planck 研究所 Eremets 等<sup>[12]</sup> 首先在 2000 K 以及 110 GPa 条件下观察到固氮从双原子分子晶体转变为单键原子构成的立方偏转氮

(又称 cg-N) 结构, 即 1 个氮原子可与另外 3 个氮原子相连形成 3 配位的共价键化合物. 最近, 在静高压实验<sup>[13-16]</sup> 中又相继在 150 GPa, 2000 K 下发现了一种层状聚合氮, 该层状聚合氮与黑磷的晶体结构类似, 具有褶皱蜂窝层状结构. 此外, 通过第一性原理计算人们预言了以单、双键链接的  $N_8$ <sup>[10]</sup>,  $N_{10}$ <sup>[17,18]</sup> 等分子形式存在的低压聚合氮晶体. 在固态氮的高温高压相变研究如火如荼进行时, 流体氮的高温高压行为也受到密切关注.

流体氮最早的研究工作可追溯到 20 世纪 70—90 年代, 美国洛斯阿拉莫斯实验室 Dick<sup>[19]</sup> 首先通过炸药爆炸加载冲击波测量了液氮在 2—43 GPa 区间的冲击压缩 Hugoniot 线; 随后利弗莫尔实验室<sup>[20,21]</sup> 利用气炮加载冲击波技术将液氮冲击压缩到 20—80 GPa, 并测量其冲击温度, 处于 5000—15000 K 间. 研究发现液氮的冲击 Hugoniot 曲线在 30—60 GPa 区间, 相应冲击温度为 7000—12000 K 时出现软化现象. 最近, 国内西南交通大学动高压

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12072299) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ganyundan@163.com

实验研究小组报道了类似的冲击波压缩实验测量结果<sup>[22]</sup>. 文献<sup>[23, 24]</sup>利用了流体变分理论分析认为, 流体氮冲击 Hugoniot 曲线软化现象与液氮在 30 GPa 和 6000 K 时发生分子相到原子相的转变有关. 近年来随计算机性能逐步提高, 开始采用从头算模拟方法来研究液氮在高温高压极端条件下的行为, 包括密度泛函分子动力学模拟 (density-functional theory based molecular dynamics, DFT-MD) 以及路径积分蒙特卡罗模拟 (path integral Monte Carlo, PIMC). 普遍认为在中、低温区间, 无需考虑电子的激发效应, DFT 理论比较可靠<sup>[25–28]</sup>. 2016 年 Driver 等<sup>[27]</sup>利用 PIMC 和 DFT-MD 两种方法对高温流体氮的性质进行了研究; 他们认为密度泛函理论以及交换关联泛函在  $T < 10^5$  K 对于氮的描述是合理的, 但在更高温度下 PIMC 方法更可靠. 2000 年 Kress 等<sup>[29]</sup>利用 DFT-MD 较好地描述了液氮的冲击 Hugoniot 曲线, 认为 Hugoniot 曲线软化与液氮分子相到原子相的相变有关. Boates 研究小组<sup>[30,31]</sup>采用 DFT-MD 计算液氮的部分温压相区的物态方程, 提出 6000 K 以下分子流体分子氮的离解产物是聚合氮流体, 在更高温度则是原子氮流体. 最近, 研究发现氮的高温高压离解产物是寿命较短的氢原子团簇, 并与原子氢 (等离子体氢) 有明显区别<sup>[32]</sup>. 本文在氮的模拟中同样发现了大量寿命较短氮团簇聚合物, 与原子氮相比它们的分子构型以及电荷密度分布完全不同. 在对模拟数据进一步分析后, 发现流体聚合氮可能比人们认为的更加稳定, 存在温压范围更广. 而液氮冲击 Hugoniot 曲线在 30 GPa 和 6000 K 软化现象更有可能是发生了分子相到聚合相的相变, 而不是氮分子完全离解进入了原子或等离子体相区.

## 2 研究方法

本文基于密度泛函理论框架下的分子动力学模拟方法, 研究了氮在高温高压下的物态方程以及相态变化, 包括氮的压强、内能、组分等随温度、密度的变化规律. 模拟工作采用 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 程序<sup>[33]</sup>完成. 模拟超胞含有 64 个氮原子 ( $N_t = 64$ ), 选用的电子交换关联函数为广义梯度近似 (general gradient approximate, GGA) 下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)

泛函<sup>[34,35]</sup>. 为了保证计算的效率和精确度, 电子波函数采用截断能  $E_{\text{cut}}$  为 1200 eV 的平面波基组, 总能量收敛精度达到  $10^{-5}$  eV, 受力的精度为  $10^{-4}$  eV. 布里渊区的能量积分采用  $1 \times 1 \times 1$  的网格点设置. 分子动力学模拟采用正则 NVT 系综, 选用 Nosé-Hoover 算法<sup>[36]</sup>控制离子温度, 离子运动方程的积分以 0.5—1.5 fs 时间步长进行计算, 模拟时长至少为 3 ps.

本文每个数据点的热力学量采集都在体系到达热力学平衡后才进行. 考虑到氮原子间最大成键距离为单键键长 (1.46 Å, 1 Å = 0.1 nm)<sup>[2,37]</sup>, 本工作与前人研究一致, 选择氮原子间的有效成键半径为 1.5 Å<sup>[30]</sup>, 即在该距离内的原子将与参考原子成键. 根据成键情况对流体氮的组分中不成键的孤立氮原子 ( $n = 1$ , 配位数为 0)、氮原子对 ( $n = 2$ , 即配位数为 1 的氮分子) 以及配位数大于 1 的团簇聚合物 ( $n \geq 3$ ) 进行统计, 并用 ( $N_n$ ) 记录各组分布居数, 组分比  $R_n$  定义为体系中各组分的原子数量相对于原子总数的百分比 ( $R_n = nN_n/N_t$ ). 而氮分子的离解度 ( $\beta$ ) 指的是构成离解了的分子流体占超胞中原子总数的比例, 即  $\beta = 1 - 2N_2/N_t$ . 各组分分数  $N_n$ 、原子的配位数是对达到平衡态的数千步分子动力学模拟轨迹进行统计分析得到的平均值.

## 3 结果与讨论

### 3.1 流体氮的等容物态方程与分子-聚合物-原子的相变

图 1 和图 2 所示为流体氮在 25000 K 范围内流体氮的两条等容线. 图 1 给出了 1.75 g/cm<sup>3</sup> 下流体氮的压强 (图 1(a))、内能 (图 1(b))、原子配位数 (图 1(c))、组分 (图 1(d)) 随温度的变化关系, 以及在不同温度下原子径向分布函数 (图 1(e)) 以及分子动力学模拟中超胞原子位置分布的随机抽样 (图 1(f)—(h)). 从图 1(a) 可见压强  $P$  随温度  $T$  变化可以明显分为 3 段; 在 2000—7000 K 范围, 压强随温度单调增大; 在 7000—10000 K 时, 压强随温度升高而下降; 此后压强再次随温度升高而增大.

在  $T < 7000$  K 相应  $P < 24$  GPa 时, 氮原子的平均配位数 (图 1(c)) 保持在 1, 从图 1(d) 组分分析可见氮分子离解度为 0, 说明此时体系处于分子流体相. 在  $7000 \text{ K} \leq T < 10000 \text{ K}$  时, 氮分子离解度快速增大, 原子的平均配位数变得大于 1, 表明体系

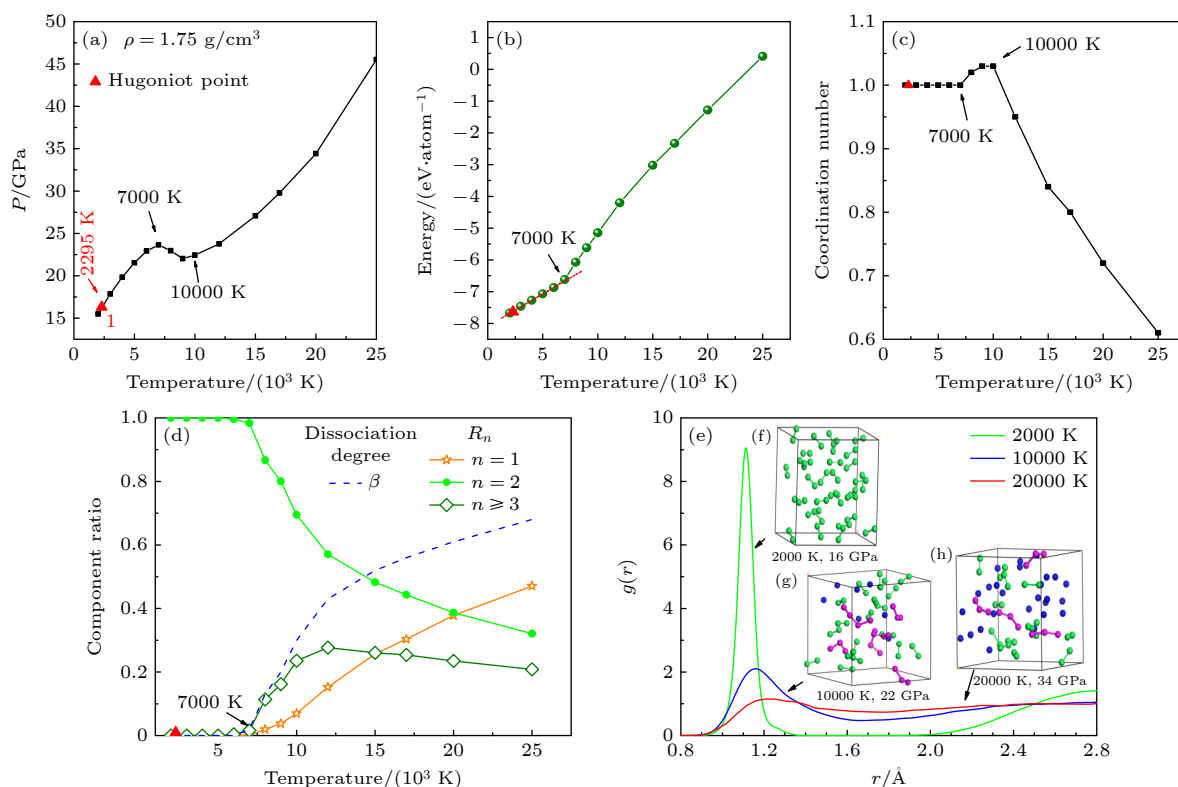


图1 1.75 g/cm<sup>3</sup>时流体氮的等容线 (a) 压强-温度关系; (b) 内能-温度关系; (c) 原子平均配位数随温度的变化; (d) 化学组分占比 ( $R_n$ ) 与离解度 ( $\beta$ ) 随温度的变化; (e) 径向分布函数图像; (f)–(h) 不同温度下的原子分布抽样, 绿色原子代表氮分子组分, 玫色表示聚合物组分, 蓝色小球表示氮原子组分, 红色三角形代表液氮的 Hugoniot 状态点

Fig. 1. Fluid nitrogen at 1.75 g/cm<sup>3</sup>: (a) Temperature-dependence for pressure; (b) temperature-dependence for internal energy; (c) temperature-dependence for coordination number of atoms; (d) temperature-dependence of chemical component ratio ( $R_n$ ) and molecular dissociation degree ( $\beta$ ); (e) pair correlation functions at temperatures of 7000, 10000 and 20000 K; (f)–(h) snapshots from MD simulations. Green atoms represent molecules, the red spheres show polymers and the blue indicate isolated atoms. The red triangle represent the Hugoniot point.

发生分子-聚合物相变, 而非分子-原子相变. 氮分子的垮塌造成等容线上压强负斜率变化 ( $(\partial P/\partial T)_\rho < 0$ ), 而内能则随温度的升高快速增大, 斜率变大. 组分分析也表明此区间氮分子快速变少, 而聚合物较原子组分大幅增大, 这揭示出氮分子解离后产生的原子更倾向与剩余分子结合, 形成枝链状团簇 (原子数目  $n \geq 3$ ), 如图 1(g) 所示, 而形成孤立原子组分 ( $n = 1$ ) 的较少; 体系是分子、大分子团簇为主的混合物. 在  $T > 10000$  K 温度区间氮分子离解速率变缓, 以至于分子离解对压强的负贡献可以被热效应的正贡献相抵消, 故压强再次随温度的升高而增大. 组分分析可见, 聚合物产物在 12000 K 时占比最大, 随后逐步减少, 而原子组分则随温度的升高而稳步增加. 在温度到达 15000 K 的后, 巨大的热运动动能使得原子间化学键极易短裂, 组分中聚合物和剩余分子都将进一步分解, 孤立原子逐步变成体系主要成分, 原子的平均配位数小于 1.

如 20000 K 下流体氮中原子组分占比超过 40%, 原子的平均配位数也只有 0.7 左右, 分子动力学模拟中超胞原子分布的随机抽样见图 1(h), 此时体系逐步过渡到原子为主的流体相. 在流体氮从分子-聚合物的转变中, 径向分布函数 (图 1(d)) 的第一峰的位置从 7000 K 情形下的 1.10 Å (对应双原子氮分子的 N≡N 键长<sup>[30]</sup>) 移动到 10000 K 下的 1.15 Å, 表明氮原子间键长变长, 有 N=N (键长 1.25 Å<sup>[38]</sup>)、N—N (键长 1.46 Å) 生成; 在 20000 K, 34 GPa 的时, 径向分布函数的峰值几乎完全消失, 说明随温度升高体系逐步由聚合物向原子相转变. 在聚合物-原子转变中, 压强连续地随温度增大.

类似的流体氮从分子-聚合物的转化造成等容线上压强负斜率变化现象在 3.00 g/cm<sup>3</sup> 时也观察到, 如图 2(a) 所示. 随着密度变大, 流体氮分子-聚合物相变发生在较低的 3000—7000 K 温度区间, 相变前后超胞原子瞬态分布如图 2(f) 和图 2(g)



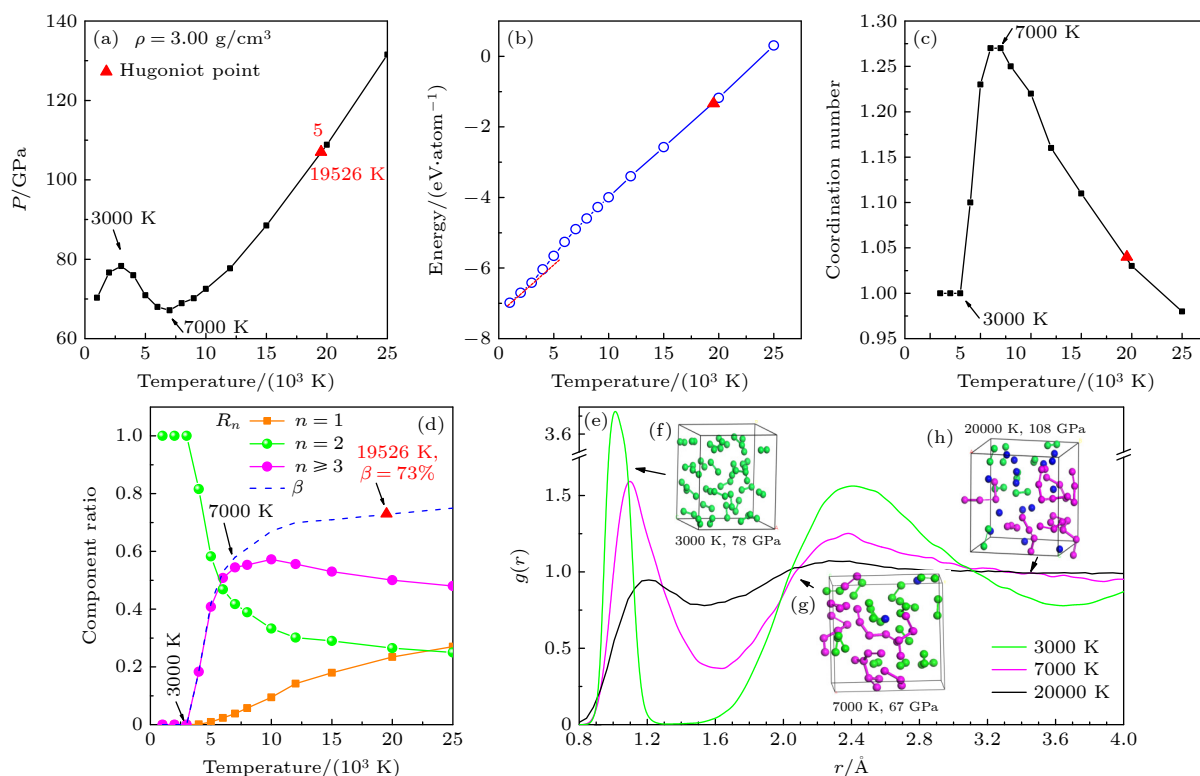


图2 3.00 g/cm<sup>3</sup>时流体氮的等容线 (a) 压强-温度关系; (b) 内能-温度关系; (c) 原子平均配位数随温度的变化; (d) 化学组分占比  $R_n$  与离解度  $\beta$  随温度的变化; (e) 径向分布函数; (f)–(h) 不同温度下的模拟原胞原子的瞬态抽样

Fig. 2. Nitrogen isochore at 3.00 g/cm<sup>3</sup>: (a) Temperature-dependence for pressure; (b) temperature-dependence for internal energy; (c) temperature-dependence for coordination number of atoms; (d) temperature-dependence of chemical component ratio ( $R_n$ ) and molecular dissociation degree ( $\beta$ ); (e) pair correlation functions at temperatures of 3000, 7000 and 20000 K; (f)–(h) snapshots from MD simulations at different temperatures.

所示; 此区间压强随温度增大而降低, 内能随温度的升高而增大且斜率变陡 (图 2(b)), 体系原子的平均配位数从 1 快速上升到 1.28 左右 (图 2(c)), 分子离解度从 0 增大到 60%, 聚合物成分从 0 上升到 58%, 而原子组分不超过 2% (图 2(d)). 在 10000 K 左右聚合物组分含量达到峰值, 随后逐步减少, 而原子组分一直随温度的升高而增大. 随温度的升高, 径向分布函数的第一峰值逐步降低, 位置从 1.1 Å 向 1.3 Å 移动 (图 2(e)). 与 1.75 g/cm<sup>3</sup> 情形相比, 3.00 g/cm<sup>3</sup> 流体氮中孤立原子组分随温度增加极为缓慢; 即便在 20000 K 的高温下, 热效应仍不足以使大部分原子克服化学键的束缚, 变为自由原子为主的流体相; 体系组分还是以聚合物居多 (52%), 原子组分虽然上升到 22%, 但仍不占优, 如图 2(h) 所示; 即体系仍处于聚合物为主相区, 仍未进入原子流体相区. 可见, 密度 (压强) 越大, 聚合物-原子流体的相变的温度越高.

当密度为 1.75, 3.00 g/cm<sup>3</sup> 时, 对流体氮在温度分别为 2000 K, 7000 K, 20000 K 下的分子动力

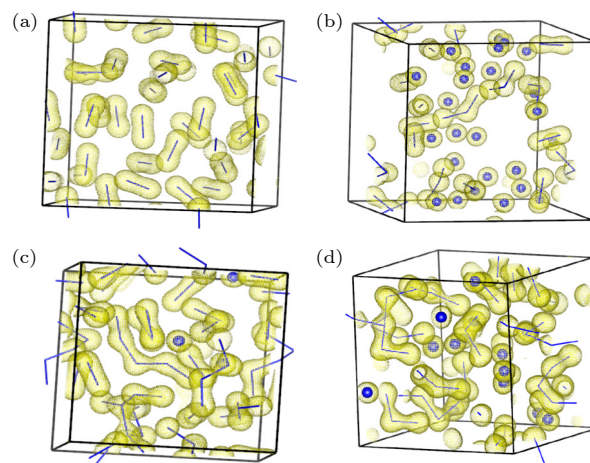


图3 在不同的温度和密度下流体氮结构的价电荷密度 (a) 1.75 g/cm<sup>3</sup>, 2000 K; (b) 1.75 g/cm<sup>3</sup>, 20000 K; (c) 3.00 g/cm<sup>3</sup>, 7000 K; (d) 3.00 g/cm<sup>3</sup>, 20000 K

Fig. 3. Valance charge densities of fluid nitrogen at different temperatures and densities: (a) 1.75 g/cm<sup>3</sup>, 2000 K; (b) 1.75 g/cm<sup>3</sup>, 20000 K; (c) 3.00 g/cm<sup>3</sup>, 7000 K; (d) 3.00 g/cm<sup>3</sup>, 20000 K.

学模拟中超胞 (即图 1(f), (h) 和图 2(g), (h)) 的电荷密度进行计算, 结果见图 3. 从图 3 可以看出体

系中原子的成键情况. 图 3(a) 显示 2000 K 以及 1.75 g/cm<sup>3</sup> 下流体氮中双原子成键, 表明体系处于分子相; 而图 3(b) 则显示 20000 K 以及 1.75 g/cm<sup>3</sup> 下大多数原子的价电子局域在原子核周围, 成球形, 原子间无化学键, 体系处于以原子为主流体相; 图 3(c) 和图 3(d) 显示 3.00 g/cm<sup>3</sup> 时在 7000 K 和 20000 K 时, 体系除了原子、分子外, 还有多原子成键的 N<sub>3</sub>, N<sub>4</sub>, N<sub>5</sub> 等大分子团簇存在, 并在数量上占优, 体系处于以聚合物为主流体相. 可见, 体系的电荷分布信息也支持流体氮处于分子相、原子相或聚合物相态的判断结论.

### 3.2 Hugoniot 物态方程

在冲击波压缩下, 波后液氮的内能、压强、密度满足 Hugoniot 关系式:

$$E - E_0 = \frac{1}{2}(P + P_0) \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right), \quad (1)$$

其中,  $E_0$ ,  $P_0$ ,  $\rho_0$  分别是液氮初始状态的内能、压强和密度. 本文依照液氮 Hugoniot 实验<sup>[19–22]</sup> 对初始条件为  $T_0 = 77$  K,  $\rho_0 = 0.808$  g/cm<sup>3</sup>,  $P_0 = 1$  atm (1 atm = 101.325 kPa) 液氮的冲击压缩状态进行了计算, 结果见表 1, 并把理论计算结果与测量结果进行比较, 见图 4(a) 和图 4(b).

本文计算得到的液氮 Hugoniot 冲击压缩线与实验测量结果<sup>[19–22]</sup> 符合得较好 (图 4(a)), 在 30—60 GPa 区间 Hugoniot 线出现软化现象, 在高于 60 GPa 压力区间 Hugoniot 线再次变陡峭. 在 Hugoniot 线出现软化时, 冲击温度随压强上升趋势也

变缓 (图 4(b)). 图 4(b) 给出此区间的温度理论估值在 6000—10000 K, 略低于实验值 7000—12000 K, 同时给出了 Kress 等<sup>[29]</sup> 的从头算结果以及 Ross 的经验模型计算结果进行比较. 对于冲击温度, 本文计算结果与 Kress 等<sup>[29]</sup> 的从头算结果均略低于实验值, 但整体趋势与实验是一致的. Ross<sup>[23]</sup> 的经验模型对冲击温度描述和实验结果较吻合, 但 Ross<sup>[23]</sup> 的经验模型对 Hugoniot 线在压强超过 60 GPa 变硬的趋势很难描述.

表 1 DFT-MD 模拟得到的液氮冲击状态数据以及流体组分 (初态  $\rho_0 = 0.808$  g/cm<sup>3</sup>,  $T_0 = 77.6$  K,  $E_0 = -8.319$  eV/atom)

Table 1. Calculated results for pressure and temperature and the chemical components along the Hugoniot curve from our DFT-MD simulations. The initial conditions are  $\rho_0 = 0.808$  g/cm<sup>3</sup>,  $T_0 = 77.6$  K,  $E_0 = -8.319$  eV/atom.

$\rho/$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$P/\text{GPa}$	$T/\text{K}$	Dissociation degree ( $\beta$ )	Polymeric ratio ( $R_{n \geq 3}$ )	Label number
1.5	7.2	900	0	0	
1.75	16.3	2295	0	0	1
1.92	24.1	4109	0	0	
2.02	32.5	6164	0.03	0.03	2
2.20	38.3	6582	0.14	0.12	
2.40	44.1	6955	0.27	0.25	3
2.53	47.9	7246	0.37	0.35	
2.75	56.5	8348	0.53	0.47	4
2.90	67.2	10397	0.65	0.55	
3.00	106.8	19526	0.73	0.51	5

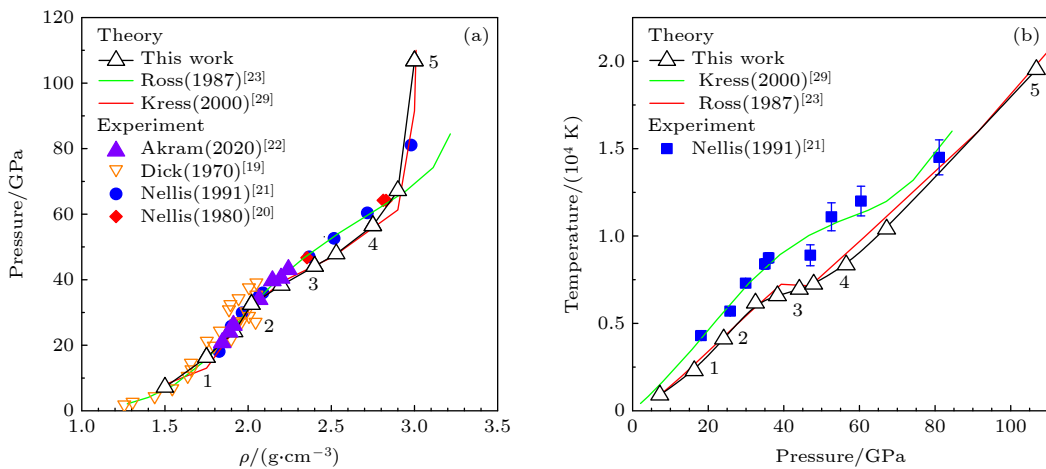


图 4 液氮的 Hugoniot 物态方程的实验和理论结果比较 (a) 压强-密度关系; (b) 温度-压强关系

Fig. 4. Comparison between the experiments and calculations of Hugoniot equation of state for liquid nitrogen: (a) Pressure as a function of the final shock density; (b) shock temperature as a function of the pressure.

为了对液氮 Hugoniot 物态方程的变化特征做出解释, 对 Hugoniot 线上的 5 个状态 (在表 1 和图 4 标号为 1, 2, 3, 4, 5) 点进行分析, 它们的密度分别为 1.75, 2.02, 2.40, 2.75 和 3.00 g/cm<sup>3</sup>. 这些冲击压缩状态分别处于相应等容线斜率为正的分子相区, 斜率为负的分-聚合物相变区以及斜率为正的聚合物相区. 其中, 冲击压缩密度为 1.75 g/cm<sup>3</sup> 状态 1 的压强为 16.3 GPa, 冲击温度为 2295 K (见图 1 红色 ▲), 它位于等容线的分子相区, 体系离解度为 0. 冲击压缩密度为 2.02 g/cm<sup>3</sup> 的末态 2, 对应冲击状态 (33 GPa, 6164 K) 刚好进入等容线的负斜率区间 (如图 5(a) 所示), 体系原子分布抽样如图 5(b) 所示; 此时体系离解度为 3%, 表明分子-聚合物相变刚开始. 冲击压缩密度为 2.40 g/cm<sup>3</sup> 的末态 3 正处于等容线的负斜率区 (如图 5(c) 所示), 即体系处于分子-聚合物相变区, 对应冲击压强约为 44 GPa, 冲击温度理论值为 6955 K; 此时约有 27% 的分子离解, 并且产物绝大多数为聚合物 (25%), 体系原子分布抽样如图 5(d). 当冲击压

缩密度到达 2.75 g/cm<sup>3</sup> 时, 对应状态 4 (如图 5(e) 所示), 相应的冲击压强约为 57 GPa, 冲击温度计算值为 8348 K, 该状态处于等容线负斜率区的终点附近; 此时过半的分子 (53%) 已离解, 绝大多数产物是聚合物 (47%), 见图 5(f) 和图 5(g); 意味体系跨过分子-聚合物相变区间, 刚进入聚合物相区. 在 3.00 g/cm<sup>3</sup> 的冲击状态 5 (107 GPa, 19526 K) 处于等容线的正斜率相区 ( $(\partial P/\partial T)_\rho > 0$ , 如图 2 红色 ▲ 所示), 其中聚合物占 51%, 原子只占 22%, 剩余是分子, 体系组分构型抽样如图 2(h), 意味体系处于聚合物为主的流体相.

理论计算结果表明, 在状态 2 和 4 之间的 30—60 GPa 冲击压强区域, 体系处于分子-聚合物的相变区, 由于分子的垮塌导致压强减小, 因此实验上会观测到 Hugoniot 线软化现象, 并且得到的格林乃森参量为负 ( $\gamma = \frac{1}{C_V}(\partial P/\partial T)_\rho < 0$ ). 在该区域由于体系吸收的冲击波能量相当部分将用于打破分子键能的束缚, 导致冲击温度 (热效应) 升高缓

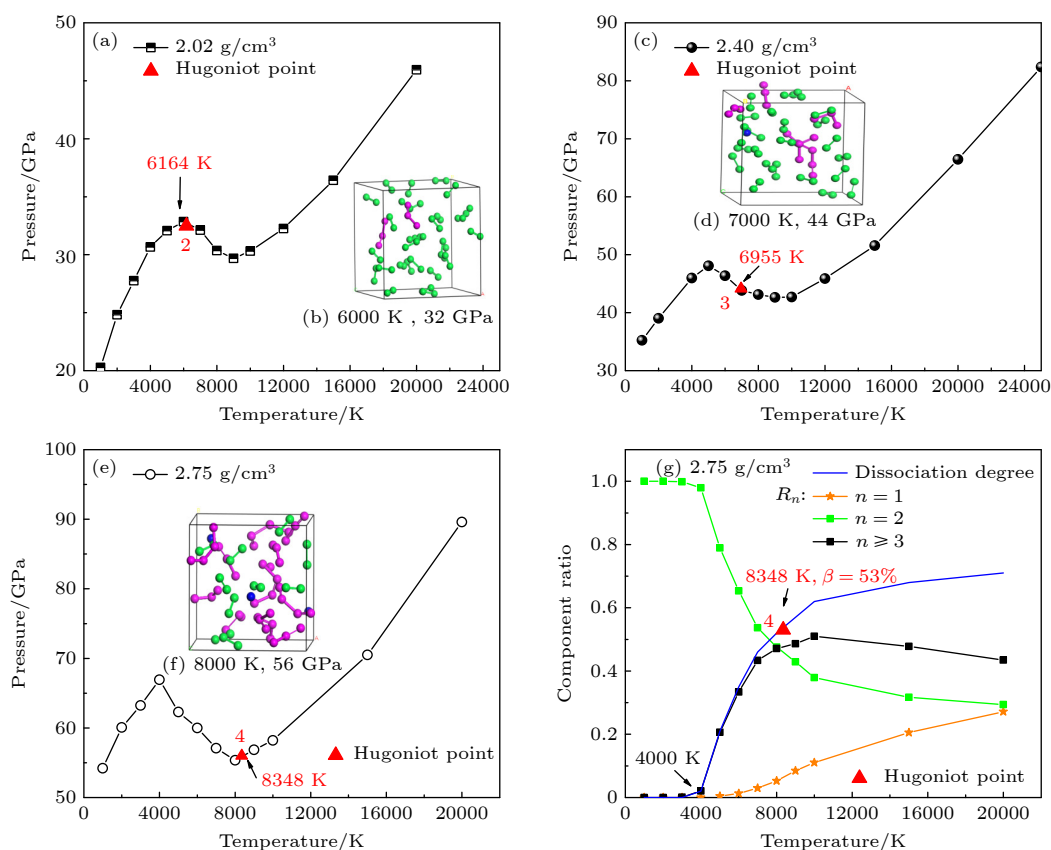


图 5 液氮的 Hugoniot 冲击压缩点在不同等容线上的压强-温度相空间分布 (a) 2.02 g/cm<sup>3</sup>; (c) 2.40 g/cm<sup>3</sup>; (e) 2.75 g/cm<sup>3</sup>; 图 (b), (d), (f) 是与图 (a), (c), (e) 相对应的分子动力学模拟中原子位置分布的的瞬态抽样. (g) 2.75 g/cm<sup>3</sup> 下流体氮的组分

Fig. 5. Hugoniot points in  $P/T$  space at constant densities: (a) 2.02 g/cm<sup>3</sup>; (c) 2.40 g/cm<sup>3</sup>; (e) 2.75 g/cm<sup>3</sup>; (b), (d), (f) corresponding snapshots from MD simulations of panels (a), (c), (e). (g) Chemical components at 2.75 g/cm<sup>3</sup>.

慢. 在冲击状态 4 ( $P \approx 60$  GPa) 时, 体系完成分子-聚合物相变. 此后, 流体氮进入聚合物相区, 体系冲击压强和冲击温度快速上升, Hugoniot 线变陡峭. 本文理论模拟完美地解释了 Hugoniot 线 30—60 GPa 区间软化现象以及  $P > 60$  GPa 后变陡峭的测量结果. 研究表明实验观察到液氮 Hugoniot 线的软化与流体氮的分子-聚合物相变有关, 而非分子-原子流体相变导致, 而聚合氮存在温压相区远高于目前认为的 6000 K 的温度下. 对于冲击温度, 本文理论结果略低于实验值, 可能原因是选用的交换相关泛函没有考虑色散相互作用而导致较多的分子离解, 因为最近有研究<sup>[28]</sup>表明范德瓦耳斯相互作用将增加氮分子的稳定性.

## 4 结 论

本文采用 DFT-MD 方法研究了高温高压条件下氮的键合方式、组分演化与相态变化及其对热力学性质的影响. 结果表明液氮分子相-聚合相的相变将导致等容线上压强随温度负增长变化. 研究发现在 30—60 GPa 区间 Hugoniot 线的软化由液氮分子相-聚合相相变所致; 在冲击压强高于 60 GPa 时, 流体氮进入聚合氮为主相区, Hugoniot 线变硬. 在目前实验所能达到 20000 K 以及 100 GPa 冲击压缩状态下, 原子氮流体组分只占 20%, 聚合物占 51%, 体系仍处于聚合物为主流体相, 而非原子流体相. 本文计算结果较好地解释了 Hugoniot 物态方程测量结果, 表明聚合物流体相可能存在温压相区更广, 远超过目前认为 6000 K 温度范围.

## 参考文献

- [1] Ree R H 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 1251
- [2] Samartzis P C, Wodtke A M 2006 *Int. Rev. Phys. Chem.* **25** 527
- [3] Christian R H, Duff R E, Yarger F L 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 2045
- [4] Mulder A, Michels J P J, Schouten J A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 3235
- [5] Mailhot C, Yang L H, McMahan A K 1992 *Phys. Rev. B* **46** 14419
- [6] Zahariev F, Hooper J, Alavi S, Zhang F, Woo T K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 140101
- [7] Pickard C J, Needs R J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 125702
- [8] Ma Y M, Oganov A R, Li Z W, Xie Y, Kotakoski J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 065501
- [9] Wang X L, Wang Y C, Miao M S, Zhong X, Lv J, Cui T, Li J F, Chen L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 175502
- [10] Hirshberg B, Gerber R B, Krylov A I 2014 *Nat. Chem.* **6** 52
- [11] Li Y W, Feng X L, Liu H Y, Hao J 2018 *Nat. Commun.* **9** 72
- [12] Eremets M I, Gavriluk A G, Trojan I A, Dzivenko D A, Boehler R 2004 *Nat. Mater.* **3** 558
- [13] Tomasino D, Kim M, Smith J, Yoo C 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 205502
- [14] Ji C, Adeleke A A, Yang L, Wan B, Gou H Y, Yao Y S, Li B, Meng Y, Smith J S, Prakapenka V B, Liu W J, Shen G Y, Mao W L, Mao H K 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba9206
- [15] Laniel D, Winkler B, Fedotenko T, Pakhomova A, Chariton S, Milman V, Prakapenka V, Dubrovinsky L, Dubrovinskaya N 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 216001
- [16] Liu Y, Su H P, Niu C P, Wang X L, Zhang J R, Ge Z X, Li Y C 2020 *Chin. Phys. B* **29** 106201
- [17] Liang D M, Liu H Y, Gan Y D, Kuang A L, Tian C L 2021 *Chin. Sci. Bull.* **66** 2908 (in Chinese) [梁冬梅, 刘海燕, 甘云丹, 匡安龙, 田春玲 2021 科学通报 **66** 2908]
- [18] Liu S J, Zhao L, Yao M G, Miao M S, Liu B B 2020 *Adv. Sci.* **7** 1902320
- [19] Dick R D 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 6021
- [20] Nellis W J, Holmes N C, Mitchell A C, Thiel M V 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 15
- [21] Nellis W J, Radousky H B, Hamilton D C, Mitchell A C, Holmes N C, Christianson K B, Thiel M V 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 2244
- [22] Akram M S, Fan Z N, Zhang M J, Liu Q J, Liu F S 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 225901
- [23] Ross M 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 7110
- [24] Nellis W J, Holmes N C, Mitchell A C, Thiel M 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 1661
- [25] Militzer B, Ceperley D M, Kress J D, Johnson J D, Collins L A, Mazevet S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 275502
- [26] Ma G C, Zhang Q L, Song H Z, Li Q, Zhu X R, Meng X J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 036401 (in Chinese) [马桂存, 张其黎, 宋红州, 李琼, 朱希睿, 孟续军 2017 物理学报 **66** 036401]
- [27] Driver K P, Militzer B 2016 *Phys. Rev. B* **93** 064101
- [28] Zhao G, Wang H, Ding M C, Zhao X G, Wang H Y, Yan J L 2018 *Phys. Rev. B* **98** 184205
- [29] Kress J, Mazevet S, Collins L A, Wood W 2000 *Phys. Rev. B* **63** 024203
- [30] Boates B, Bonev S A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 015701
- [31] Boates B, Bonev S A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 174114
- [32] Geng H Y, Wu Q, Marqués M, Ackland G J 2019 *Phys. Rev. B* **100** 134109
- [33] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [34] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [35] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [36] Nose S C 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [37] Shan H, Yang Y, James A J, Sharp P R 1997 *Science* **275** 1460
- [38] Steele B A, Oleynik I I 2016 *Chem. Phys. Lett.* **643** 21



# Phase transition and equation of state of dense liquid nitrogen at high temperature and high pressure<sup>\*</sup>

Tian Chun-Ling<sup>1)</sup> Liu Hai-Yan<sup>1)</sup> Wang Biao<sup>1)</sup>

Liu Fu-Sheng<sup>2)</sup> Gan Yun-Dan<sup>3)†</sup>

<sup>1)</sup> (*School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China*)

<sup>2)</sup> (*Institute of High Temperature and High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China*)

<sup>3)</sup> (*Xi'an Institute of Modern Chemistry, Xi'an 710065, China*)

( Received 17 January 2022; revised manuscript received 1 April 2022 )

## Abstract

Nitrogen is the main reaction and detonation product of energetic materials. Therefore, studying the equation of state and phase transition of nitrogen at high temperature and high pressure is very important in evaluating the energy characteristics of energetic materials, especially in designing a new-generation nitrogen-rich energetic materials. Using density functional molecular dynamics simulation method, we calculate the pressure, internal energy and chemical components of fluid nitrogen in a temperature range of 900–25000 K and a pressure range of 2–300 GPa. The negative changes of pressure with temperature on isochores are observed under the temperature and pressure conditions of 3000–10000 K and 20–80 GPa. As the temperature increases, the pressure drop is caused by the collapse of nitrogen molecules. This phenomenon is related to the phase transition from molecular fluid nitrogen to polymerized fluid nitrogen. The triple bond in the molecule breaks and a polymer forms, which is connected by single and double bonds with neighboring atom. We also study the equation of state along Hugoniot curve under impact loading. The obtained Hugoniot curve is in good agreement with the experimental results. It is found that the softening of the experimental curve in a range of 30–60 GPa is related to the decomposition of nitrogen molecules and the formation of polymeric nitrogen.

**Keywords:** fluid nitrogen, density functional molecular dynamics simulation, equation of state, phase transition, high temperature and high pressure

**PACS:** 87.15.ap, 91.60.Fe, 64.70.Ja, 91.60.Gf

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220124

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12072299).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [ganyundan@163.com](mailto:ganyundan@163.com)