

文章编号: 1001-1455(2002)04-0347-06

液氮冲击压缩特性及其分子离解相变研究*

施尚春¹, 董 石¹, 孟川民^{1,2}, 焦荣珍², 孙 悦², 杨向东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, 四川 绵阳 621900;

2. 四川大学高温高压物理研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 利用液氮制冷技术制取液氮样品, 以二级轻气炮为加载工具, 对液氮样品进行平面冲击压缩, 实验测量了液氮 10~60GPa 一次冲击 Hugoniot 数据。实验结果显示, 33GPa 以上氮的冲击波速度-粒子速度关系式与低压段有明显差别, 表现为氮的压缩系数增大。经理论计算和分析, 可以认为液氮在冲击压力 33GPa 以上, 液氮体系会发生分子离解相变。

关键词: 液氮; 冲击压缩; 离解相变

中图分类号: O347.5 文献标识码: A

1 引 言

氮是一种相对简单的、分子量较小的双原子分子物质, 是研究凝聚态物质在高温高压极端条件下物性的理想体系^[1]。氮是宇宙中丰度较高的元素, 以单质或化合态广泛分布于地球大气、土壤、岩石中, 在太空中也可探测到氮及其化合物, 在化学炸药中氮是主要成分之一。研究液氮热力学性质, 有助于进一步认识炸药的特点。因此, 对极端条件下氮的物性的研究, 在基础科学及应用技术中都具有极其重要的意义。特别是近几年冲击压缩条件下绝缘体向金属态的转变引起了研究人员的极大兴趣, 液氮的冲击压缩实验和理论研究都验证了冲击压缩条件下液氮具有一些金属特性。而液氮的冲击压缩实验条件相对简单, 因此, 对液氮冲击压缩特性做深入和详细的研究, 可以为金属氢等物质的进一步研究提供理论和实验基础^[2]。

2 实验原理及方法

2.1 实验原理

冲击压缩条件下, 波阵面上物质热力学特性满足质量、动量、能量守恒的 Rankine-Hugoniot 关系

$$p - p_0 = \rho_0(u_s - u_0)(u_p - u_0) \quad (1)$$

$$v = v_0(1 - (u_p - u_0)/(u_s - u_0)) \quad (2)$$

$$E - E_0 = (p + p_0)(v_0 - v)/2 \quad (3)$$

式中: p_0 、 ρ_0 、 E_0 、 u_0 分别为被测样品初态的压力、密度、比内能和粒子速度; p 、 ρ 、 E 分别为冲击压缩终态被测样品的压力、密度和比内能; u_s 为样品中冲击波速度; u_p 为冲击波阵面后的粒子速度; v_0 、 v 分别为被测样品初、终态的比容。冲击压缩条件下有 $u_0=0$, $p_0 \ll p$, 所以方程(1)~(3)可近似为

$$p = \rho_0 u_s u_p \quad (4)$$

$$v = v_0(1 - u_p/u_s) \quad (5)$$

$$E - E_0 = p(v_0 - v)/2 \quad (6)$$

通常情况下只要实验初态条件确定, 便可得到被测样品的 v_0 、 ρ_0 和 E_0 , 实验中测量出冲击波速度 u_s 和粒子速度 u_p 后, 其他状态参数即可由方程(4)~(6)计算得到。

* 收稿日期: 2001-08-22; 修回日期: 2001-11-11

作者简介: 施尚春(1957—), 男, 副研究员。

2.2 实验方法

实验装置见图 1。被测样品初态温度由温度传感器测量,再由已知的液氮 77K 附近的饱和曲线得到初态密度 ρ_0 和比容 v_0 。液氮样品中冲击波速度 u_s 用低温同轴电探针测量。实验时,二级轻气炮驱动飞片(材料分别为 Al、Cu、W)达到预定速度,撞击靶基板(材料为 Al)产生平面冲击波对液氮样品冲击压缩。飞片的撞击速度 w_f 用磁感应法测量^[3]。由已知的飞片和靶基板材料的 Hugoniot 参数,通过阻抗匹配法计算得到样品中的粒子速度 u_p 。

3 实验结果与分析

分别以 Al、Cu、W 为飞片材料,测量了 10 ~ 60GPa 范围内液氮一次冲击压缩状态参数,在实验误差范围内样品初始密度为 $0.808\text{g}/\text{cm}^3$ 。实验数据见表 1。根据实验数据绘制的液氮冲击压缩实验曲线见图 2 和图 3。

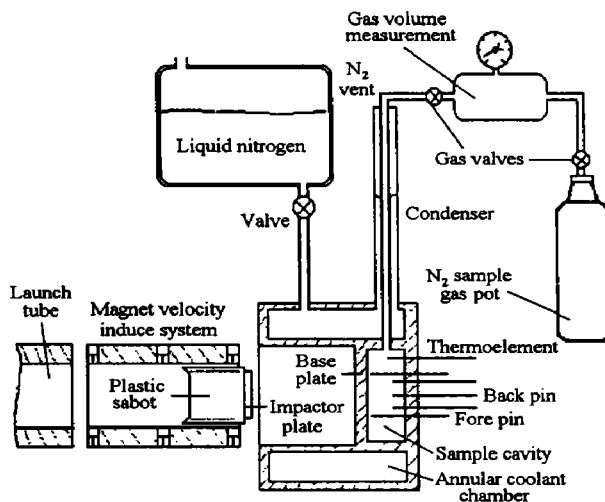


图 1 液氮冲击压缩实验装置图
Fig.1 Scheme of cryogenic equipment for shock compression liquid nitrogen

表 1 液氮冲击压缩实验数据

Table 1 The test data for shock compression liquid nitrogen

飞片	$w_f / (\text{km}/\text{s})$	$u_s / (\text{km}/\text{s})$	$u_p / (\text{km}/\text{s})$	p / GPa
Al-Al	4.057	5.836	3.232	14.456
Al-Al	4.417	6.228	3.500	16.826
Al-Al	4.968	6.890	3.827	21.306
Cu-Al	4.667	8.100	4.800	31.422
Cu-Al	5.227	8.761	5.356	37.923
W-Al	4.846	8.900	5.707	41.040
W-Al	5.356	9.463	6.222	47.575
W-Al	5.476	9.800	6.520	50.047
W-Al	6.029	10.145	6.931	56.812

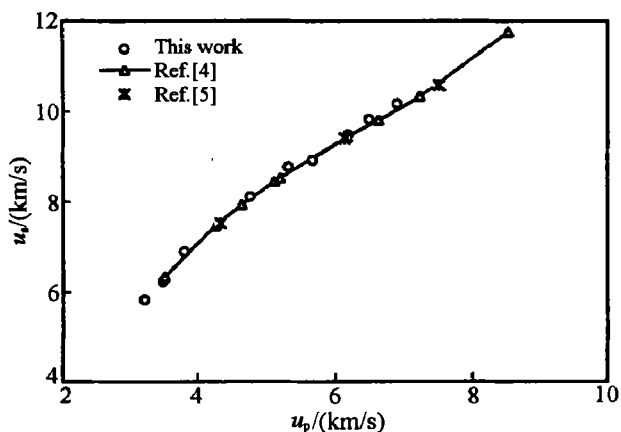


图 2 冲击压缩液氮冲击波速度-粒子速度实验关系曲线
Fig.2 Shock velocity vs partial velocity for liquid N₂

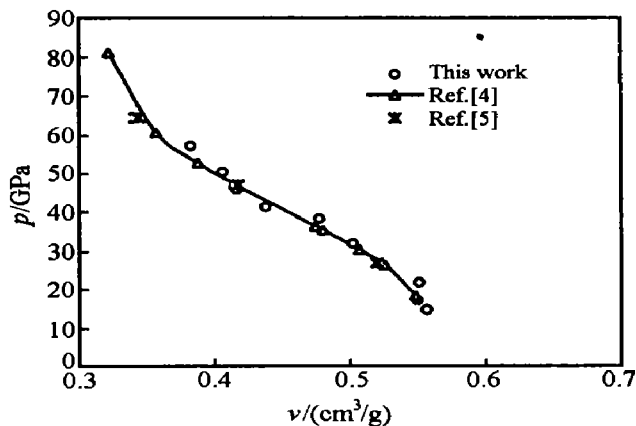


图 3 冲击压缩液氮冲击压力-比容实验关系曲线
Fig.3 Shock pressure vs molar volume for liquid N₂

由图2和图3可以看出实验曲线在冲击压力33GPa附近出现拐折,此压力上、下的实验曲线斜率明显不同。在33GPa上、下按线性分段拟合实验点得到

$$u_s = 1.246 + 1.435u_p \quad 0 \sim 33\text{GPa} \quad (7)$$

$$u_s = 3.753 + 0.914u_p \quad 33 \sim 60\text{GPa} \quad (8)$$

由实验数据及拟合结果可知,液氮在0~60GPa冲击压缩过程中存在相变过程,相变点在33GPa附近,冲击压力大于此压力时液氮的压缩系数明显增加。

4 理论计算

在不考虑分子离解的情况下,对液氮冲击压缩特性的计算直到约30GPa、7000K时都与实验结果符合很好^[6-7]。在此压力之上,液氮的压缩系数明显增大,Hugoniot曲线软化,计算压力和温度明显高于实验值。用Ree修正的WCA物态方程计算了液氮的Hugoniot曲线,也有相同结果。将WCA物态方程推广到多组分体系,计算结果与实验符合很好。

液氮分子间相互作用势选用有效两体势

$$\phi(r) = \epsilon \left[\frac{6}{\alpha - 6} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r^*} \right) \right] - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right] \quad (9)$$

式中: $\alpha=13.2$, $r^*=0.409\text{nm}$, $\epsilon/k=101.9\text{K}$ 。经计算,此势参数的计算结果在分子离解压力以下与实验数据符合很好,因此以此作为计算液氮分子间相互作用的势参数。

液体体系Helmholtz自由能可写为体系所有自由度自由能的总和

$$F = F_t + F_v + F_r + F_e + F_{\text{int}} \quad (10)$$

式中:前四项分别为分子平动、振动、转动和电子自由能,最后一项为分子间相互作用自由能。

由液体微扰理论,有

$$F_{\text{int}} \leq F_{\text{HS}}(\eta) + \frac{N^2}{2V} \int_d^\infty \phi(r) g_{\text{HS}}(r, \eta) r^2 dr \quad (11)$$

式中: v 是比容, $F_{\text{HS}}(\eta) = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} nkT$ 是Carnahan-Starling硬球超额自由能, $g_{\text{HS}}(r, \eta)$ 是硬球径向分布函数, η 是与硬球直径有关的量, $\eta = \pi \rho d^3/6$, d 是硬球直径,按WCA方法选择^[8]。调节 λ (或 d)使得 F 最小,并将此最小值作为体系当前状态下的体系Helmholtz自由能,则体系压力 p 和内能 E 可由总自由能求出

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{N} \rho^2 \frac{\partial F}{\partial \rho} \quad (12)$$

$$E = - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{F}{T} \right] \quad (13)$$

液体的冲击压缩关系还必须满足Hugoniot关系^[9]

$$E_H = E_0 + \frac{1}{2} (p_H + p_0) (v_0 - v_H) \quad (14)$$

式中: E_0 、 p_0 、 v_0 分别为液氮体系初始状态的比内能、压力和比容, E_H 、 p_H 、 v_H 为体系冲击压缩终态的比内能、压力和比容。

考虑液氮体系分子离解存在平衡 $\text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{N}$, 则体系存在 N_2 - N_2 、 N_2 - N 、 N - N 间相互作用,引入分子离解因子 x ,则每两个原子的自由能为^[10]

$$F = (1-x)F_{\text{N}_2}^0 + xF_{\text{2N}}^0 + F_{\text{mix}} + F_{\text{int}} + xE_b \quad (15)$$

式中: $F_{\text{N}_2}^0$ 、 F_{2N}^0 分别为单个氮分子和两个氮原子的自由能, F_{mix} 为混合自由能, F_{int} 为分子间作用超额自由能, E_b 为原子相两原子的结合能

$$F_{\text{mix}} = kT(1-x) \ln \frac{1-x}{1+x} + 2xkT \ln \frac{2x}{1+x} \quad (16)$$

$$F_{\text{int}} = F_{\text{ref}}^0 + (1-x)^2 \frac{N^2}{2V} \int \phi_{N_2-N_2}(r) g(r, d_{N_2-N_2}) d^3r + 2(1-x)x \frac{N^2}{2V} \int 2\phi_{N-N_2}(r) g(r, d_{N-N_2}) d^3r + x^2 \frac{N^2}{2V} \int 4\phi_{N-N}(r) g(r, d_{N-N}) d^3r \quad (17)$$

N_2-N_2 相互作用势用(9)式表示。

Vanderslice 等^[11]由原子间相互作用导出关系

$$\phi_{N-N} = \frac{1}{2} \phi_{N-N_2} = \frac{1}{4} \phi_{N_2-N_2} \quad (18)$$

由此方程(17)简化为

$$F_{\text{int}} = F_{\text{ref}}^0 + \frac{N^2}{2V} \int \phi_{N_2-N_2}(r) g(r, d) d^3r \quad (19)$$

这意味着由粒子相互作用产生的体系超额自由能经历分子离解后没有改变。Ross 给出使方程(15)最小化的离解因子为^[10]

$$x^2 = \frac{\alpha}{4 + \alpha} \quad (20)$$

式中

$$\alpha = \frac{(q_t^N q_e^N)^2 \exp\left[-\frac{D_e + E_b}{kT}\right]}{q_t^{N_2} q_v^{N_2} q_r^{N_2} q_e^{N_2}} \quad (21)$$

q 为相应组分的配分函数, $D_e=9.91\text{eV}$, E_b 是体系比容的函数

$$E_b = \begin{cases} -A(v_d - v)^2 & v \leq v_d \\ 0 & v > v_d \end{cases} \quad (22)$$

参数 A 、 v_d 需要由计算确定, 体系分子离解能

$$D = \begin{cases} D_e - A(v_d - v)^2 & v \leq v_d \\ D_e & v > v_d \end{cases} \quad (23)$$

联立求解以上方程即可得到体系热力学各参量。

以本实验初态条件和 Nellis 等实验初态条件计算了液氮冲击压缩特性(见表 2), $v_0=1.24\text{cm}^3/\text{g}$, $T_0=77.0\text{K}$, $p_0=1 \times 10^{-4}\text{GPa}$, 计算参数取值 $A=0.05$, $v_d=0.643\text{cm}^3/\text{g}$ 。计算曲线与实验数据的比较见图 4 和图 5。图中虚线为未考虑分子离解的计算曲线。

表 2 理论计算液氮冲击压缩数据

Table 2 The theoretical data for shock compression liquid nitrogen

$v / (\text{cm}^3/\text{g})$	p / GPa	T / K	D / eV	x
0.785	3.63	204	9.91	0
0.714	5.73	620	9.91	0
0.643	9.51	1439	9.91	0
0.571	16.58	3125	9.71	1.01×10^{-14}
0.500	31.70	7077	9.11	1.14×10^{-6}
0.464	39.39	9025	8.66	4.98×10^{-4}
0.428	46.74	9986	8.11	1.13×10^{-2}
0.393	56.42	10679	7.46	0.05
0.357	68.59	11472	6.71	0.11
0.339	73.23	11845	6.30	0.23

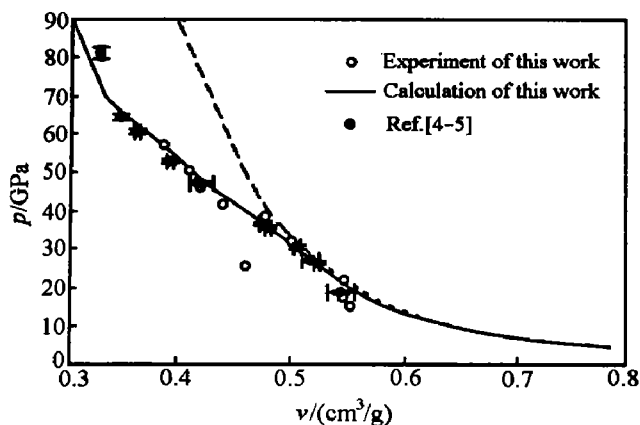


图4 液氮冲击压缩 Hugoniot 关系曲线

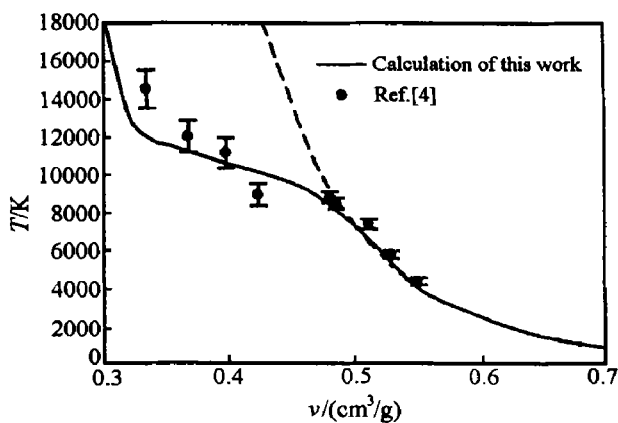
Fig.4 Principal Hugoniot of liquid N₂

图5 液氮冲击压缩温度-比容关系曲线

Fig.5 Shock temperature vs molar volume for liquid N₂

5 结果与结论

实验数据与理论计算之间可以较好地相互印证,说明本实验方法合理、结果可靠,较准确地反映了液氮体系的冲击压缩特性,计算结果则从理论上较好地解释了实验数据并对实验现象做了物理意义上的阐明。由实验结果和理论计算可得到如下结论:

(1)液氮 60GPa 以下一次冲击过程中,在冲击压力 33GPa 上、下其压缩系数不同,33GPa 以上冲击压缩系数明显增大,雨贡纽曲线在 33GPa 附近出现拐折,说明液氮在 33GPa 附近出现相变。

(2)理论计算中,引入分子离解因子后,冲击压力和冲击温度的计算值与实验数据符合很好,而不考虑分子离解的热力学计算结果仅在 33GPa 以下与实验数据符合。可以认为,冲击压缩条件下,液氮体系的相变是一种分子离解相变,体系分子在 33GPa、7000K 以下时能保持其较为稳定的双原子态。

(3)液氮分子离解过程对体系热力学性质有较大影响,计算表明在 33GPa 以上体系冲击温度增长率明显降低,Radousky 等^[2]的实验结果证明此压力点之上有关系式 $(\partial p / \partial T)_v < 0$,即相变区有冲击制冷现象,液氮体系离解相变是对冲击能量的吸收过程。

参考文献:

- [1] Nellis W J, Holmes N C, Mitchell A C, et al. Phase Transition in Fluid Nitrogen at Densities and Temperatures[J]. Phys Rev Lett, 1984, 53(17): 1661-1664.
- [2] Radousky H B, Nellis W J, Ross M, et al. Molecular Dissociation and Shock-induced Cooling in Fluid Nitrogen at High Densities and Temperatures[J]. Phys Rev Lett, 1986, 56(19): 2419-2422.
- [3] 施尚春,董石,黄跃,等.液氮、CO 冲击压缩特性研究[J].高压物理学报,1999,13(4):295-300.
SHI Shang-chun, DONG Shi, HUANG Yue, et al. Study on Shock Compression of Liquids Nitrogen and Carbon Monoxide[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 13(4): 295-300.
- [4] Nellis W J, Radousky H B, Hamilton D C, et al. Equation-of-state, Shock-temperature, and Electrical-conductivity Data of Dense Fluid Nitrogen in the Region of the Dissociative Phase Transition[J]. J Chem Phys, 1991, 94(3): 2244-2257.
- [5] Nellis W J, Mitchell A C. Shock Compression of Liquid Argon, Nitrogen, and Oxygen to 90GPa[J]. J Chem Phys, 1980, 73(12): 6137-6145.
- [6] Ross M, Ree F H. Repulsive Forces of Simple Molecular and Mixtures at High Density and Temperature[J]. J Chem Phys, 1980, 73(12): 6146-6152.
- [7] 杨向东,胡栋,经福谦.炸药爆轰产物液氮、液氦和水状态方程研究[J].高压物理学报,1999,13(2):93-102.
YANG Xiang-dong, HU Dong, JING Fu-qian. Studies of EOS for Detonation Products: Liquid Nitrogen, Liquid Helium and Water[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 13(2): 93-102.
- [8] Ree F H. Equilibrium Properties of High-density Fluids[J]. J Chem Phys, 1976, 64(11): 4601-4605.
- [9] 经福谦.实验物态方程导引[M].北京:科学出版社,1986:189.
JING Fu-qian. Introduction for Experimental Equation of State[M]. Beijing: Science Press, 1986: 189.

- [10] Ross M. The Dissociation of Dense Liquid Nitrogen[J] . J Chem Phys, 1987, 86(12):7110-7118.
- [11] Vanderslice J T, Mason E A, Lippincott E R. Interaction between Ground-state Nitrogen Atoms and Molecules; the N—N, N—N₂, and N₂—N₂ Interactions[J] . J Chem Phys, 1959, 30(11): 129-136.

Study for Shock-compression Properties and Dissociative Phase Transition of Liquid Nitrogen

SHI Shang-chun¹, Dong Shi¹, MENG Chuan-min^{1,2},
JIAO Rong-zhen², SUN Yue², YANG Xiang-dong²

- (1. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621900, Sichuan, China;*
2. *Institute of High-Temperature High-Pressure Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China*)

Abstract: Shock-compression properties were measured for liquid nitrogen compressed dynamically to pressure of 10 ~60GPa by employing the two-stage light gas gun. The data show a continuous phase transition above 33GPa shock pressure, as indicated previously by shock wave experiments. A theoretical model has been derived to examine experimental data by inducing molecular dissociative fraction. According to theoretical and experimental results the phase transition was considered as molecular dissociative phase transition.

Key words: liquid nitrogen; shock compression; dissociative phase transition