

文章编号: 1001-1455(2007)06-0557-05

高温高密度液氦冲击压缩特性理论研究^{*}

杨金文^{1,2}, 施尚春¹, 李巧燕², 孙悦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. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 选择高密度液氦作为研究对象, 采用 F. H. Ree 修正的 WCA 状态方程和改进的分子流体微扰变分统计理论(MCRSR), 并且考虑液氦体系低温量子力学效应, 计算了一次和二次冲击压力在 0~108 GPa、对应温度为 471~32 790 K 范围内的高压物态方程。在确定体系分子间相互作用时, 通过实验数据拟合选取了较合理的指数 6 势参数。理论计算结果与实验数据吻合较好。

关键词: 物理力学; 物态方程; 流体微扰变分统计理论; 液氦; 冲击温度; 量子力学效应

中图分类号: O369; O521.2

国标学科代码: 140·4030

文献标志码: A

1 引言

在宇宙化学和凝聚态物理中, 氦高温高压物性的研究是令人关注的课题之一^[1]。氦属于小原子序数、闭壳层稀有气体元素, 宇宙丰度较高, 是构成土星和木星两大星体的主要成分之一^[1](占这两大星体质量的 21%)。在模拟此类行星的辐射特性和内部结构时, 必须以高密度氦的高温高压状态方程($p = 1.0 \sim 4.5$ TPa, $T = 14 \sim 20$ kK)作为基础。惯性约束聚变(ICF)为人类开发新能源提供了一条新的途径, 将小分子 H_2 、 D_2 、He 气体进行压缩是惯性约束聚变实现核聚变反应的先决条件。因此, 对极端条件下氦物态方程进行深入研究, 不仅可以对其物理化学特性进行比较真实的描述, 而且在构建星体内部结构模型、核聚变等领域也具有一定的借鉴意义。人们在认识高温高密度条件下原子间相互作用规律时, 仅依赖有限的实验数据拟合确定的原子间等效作用势很难外推应用到极端条件下, 而且未能揭示出原子间多体作用的有用信息。液氦冲击压缩特性的理论研究对各种统计力学理论和分子间相互作用势的进一步研究很有必要。

为此, 本文中尝试用修正的液体微扰变分统计理论(MCRSR)^[2], 选择更加合理的相互作用势, 考虑低温量子力学效应, 计算更高压力、温度范围的高密度氦的状态方程, 对液氦冲击压缩特性进行更准确的预测。

2 计算模型与方法

F. H. Ree 修正的 WCA(Weeks-Chandler-Andersen)理论^[3]和 MCRSR(Mansoori-Canfield-Rasai-ah-Stell-Ross)方法^[2]能准确地描述简单液体的热力学性质。C. L. Mader^[4]认为这是一个新起点。R. Chirat 等^[5]首次利用简化后的液体 WCA 模型计算了炸药爆轰产物的热力学特性。之后, 科学家们利用该模型发表了大量的研究成果。在选择参考势来研究液体体系的状态方程时, WCA 方法相对 Barker-Henderson(BH)^[6]和 Macquarrie-Katz(MK)^[7]方法较好, 该方法采用硬球模型, 并可将其应用到较高密度(约 2 g/cm^3)的液体。计算时由于收敛性很好, 只需考虑到一级微扰近似。WCA 方法把分子间相互作用势分为参考势 $\Phi_0(r)$ 和微扰势 $\Phi_1(r)$, 将其分点 λ 作为变分参量, 按 F. H. Ree 的方法选择参考势^[3], 有

* 收稿日期: 2006-06-23; 修回日期: 2007-01-22

基金项目: 中国工程物理研究院面上基金项目(20040103)

作者简介: 杨金文(1981—), 男, 博士研究生。

$$\Phi(r) = \Phi_0(r) + \Phi_1(r) \quad (1)$$

$$\Phi_0(r) = \Phi(r) - \Phi(\lambda) \quad r \leq \lambda \quad (2)$$

$$\Phi_0(r) = 0 \quad r > \lambda \quad (3)$$

$$\Phi_1(r) = \Phi(\lambda) \quad r \leq \lambda \quad (4)$$

$$\Phi_1(r) = \Phi(r) \quad r > \lambda \quad (5)$$

液氦的热力学特性可以用下列的 Helmholtz 自由能计算

$$A = -1.5Nk_B T + Nk_B T \ln \rho + A_{PE} \quad (6)$$

式中:前两项是转动和振动对自由能的贡献,由于氦是单原子分子,故可不考虑转动能的贡献。按照 MCRSR 理论^[2],体系的超额自由能 A_{PE} 由下式确定

$$A_{PE} \leq A_{HS} + 2\pi N \rho \int_d^\infty g_{HS}(r, \eta) \Phi(r) r^2 dr + F_{12}(\eta) Nk_B T + f_{qt} \quad (7)$$

$$g_{HS}(r) = y_{HS}(r) \quad r > d \quad (8)$$

$$g_{HS}(r) = 0 \quad r < d \quad (9)$$

$$(r/d)^2 y_{HS}(r) = \sigma_0 + \sigma_1(r/d - 1) \quad (10)$$

$$A_{HS} = [(4\eta - 3\eta^2)/(1 - \eta)^2] Nk_B T \quad (11)$$

$$\sigma_0 = (1 - \eta/2)(1 - \eta)^{-3} \quad (12)$$

由文献^[5]

$$\sigma_1 = (2 - 7.5\eta + \eta^2/2 - 5.7865\eta^3 - 1.51\eta^4)(1 - \eta)^{-4} \quad (13)$$

式中: A_{HS} 是 Carnhan-Starling 硬球超额自由能, $g_{HS}(r, \eta)$ 为参考体系的 Percus-Yevick 径向分布函数^[2], $\eta = \pi \rho d^3/6$, d 是硬球直径,按 WCA 方法^[3]选择,其取值应使(7)式右端最小。 $\rho = N/V$ 为粒子数密度, $F_{12}(\eta) = -(4\eta^2/2 + \eta^2 + \eta/2)$ 是 Ross 软球修正函数^[2]。 f_{qt} 是一级量子力学修正,通过 Hansen 展开式^[8]得到

$$f_{qt} = (\lambda^2/48\pi)\beta 4\pi \int_0^\infty g_{HS}(r, \eta) \nabla^2 \Phi(r) r^2 dr \quad (14)$$

$$f_{qt} = f_{qt}^{(0)} + f_{qt}^{(1)} = (\beta^*)^{5/6} \Lambda^2 \Phi_{q0}(\xi) - (\beta^*)^{4/3} \Lambda^2 \Phi_{q1}(\xi) \quad (15)$$

$\Phi_{q0}(\xi)$ 和 $\Phi_{q1}(\xi)$ 分别表述如下^[8]

$$\Phi_{q0}(\xi) = 22\pi^{-1} (4\pi/3)^{11/3} \xi^{14/3} \int_0^\infty g_{HS}(r, \eta) x^{-12} dx \quad (16)$$

$$\Phi_{q1}(\xi) = 5\pi^{-1} (4\pi/3)^{5/3} \xi^{8/3} \int_0^\infty g_{HS}(r, \eta) x^{-6} dx \quad (17)$$

对于流体相^[8]

$$f_{qt} = Nk_B T [(\beta^*)^{5/6} \Lambda^2 (1.442\xi^{3.44} + 0.090) - (\beta^*)^{4/3} \Lambda^2 0.491\xi^2] \quad (18)$$

当 $T \geq 350$ K, 由于作用势的软化,量子效应相对较小, f_{qt} 还应乘以因子 $8.17\beta^*$ 。其中 λ 是 de Broglie 热波长, $\Lambda^2 = h^2/(m\epsilon\sigma^2)$, $\xi = \rho^* (\beta^*)^{1/4}$, 对于 He, $\epsilon/k = 10.8$ K, $\sigma = 0.256$ nm。

调节硬球直径 d 使得 A_{PE} 最小,并将此最小值作为当前状态下体系的 Helmholtz 自由能,根据热力学,体系的压强 p 和内能 e 可由总自由能求出,即

$$p = -\partial A/\partial V = \rho^2 \partial A/N\partial \rho \quad (19)$$

$$e = -\partial(\beta A)/\partial \beta = -T^2 \partial(A/T)/\partial T \quad (20)$$

液体的冲击压缩状态除了满足上述状态方程,还必须满足 Hugoniot 关系^[9]

$$e_H - e_0 = (p_H + p_0)(v_0 - v_H)/2 \quad (21)$$

式中: e_0 、 v_0 和 p_0 分别代表氦的初始状态的摩尔内能、摩尔体积和压力。为了便于与 W. J. Nellis 等^[10]的实验比较,取与之实验相同的初始状态,体系的二次压缩曲线满足

$$e_2 - e_1 = (p_2 + p_1)(v_1 - v_2)/2 \quad (22)$$

式中:下标 1、2 分别代表一次和二次冲击压缩状态。

在简单液体的冲击波实验中,终态液体密度为正常液体密度的 3 倍左右,温度达几千开,此时液体的热力学特性主要由短程排斥相互作用决定。量子力学计算表明,在分子间距很短时,Lennard-Jones 势的排斥势部分变得太弱,而指数 6 势的排斥部分是指数形式,与分子束散射实验结果一致。惰性气体氦由单一原子构成,核外电子具有满壳层结构,分子间相互作用势与角度无关,分子可近似认为球形对称。当 He 原子相互作用时,其电子轨道的畸变较小^[11],因此分子间相互作用势可用球形两体势较好地近似。W. J. Nellis 等^[10]指出冲击压缩下液氮原子间的多体相互作用非常重要,要准确描述该状态下氮的压缩特性,必需考虑多体相互作用。A. de Kuijper 等^[12]曾证明具有三参数的球对称的原子间的相互作用势指数 6 势是描述高密度氮特性的最准确的势能形式。

于是我们选择三参数的球对称有效两体势指数 6 势作为液氮体系分子间的势能函数^[12],即

$$\Phi(r) = \epsilon \left\{ \frac{6}{\alpha - 6} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r^*} \right) \right] - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right\} \tag{23}$$

式中: α 反映排斥部分的陡斜度, r^* 为势阱位置, ϵ 为势阱深度。

3 计算结果与实验数据的比较

利用上述模型,计算了液氮的一次和二次冲击 Hugoniot 曲线和对应的冲击温度,结果列于表 1~2,通过拟合实验数据,选取了合适的相互作用势参数, $\alpha = 13.1, \epsilon/k = 10.8 \text{ K}, r^* = 0.29673$,与 M. Ross 等^[13]计算液氮等温压缩线时所选的参数一致。一次冲击压缩取 W. J. Nellis 等^[10]实验的初态条件: $v_0 =$

表 1 液氮的一次冲击 Hugoniot 理论数据

Table 1 The single shock Hugoniot theoretical data for liquid helium

$v_H / (\text{cm}^3 / \text{mol})$	p_H / GPa	T_H / K	$A_{PE} / (\text{N/K})$	$E_H / (\text{kJ/mol})$	d/a_0
13.38	0.733 03	470.58	516.814 8	7.070 62	3.715
13.04	0.930 30	603.35	638.251 7	9.106 28	3.620
12.70	1.196 90	786.85	794.299 7	11.888 86	3.520
12.32	1.598 78	1 069.11	1 015.816	16.152 85	3.400
11.94	2.163 39	1 475.58	1 305.645	22.251 37	3.270
11.58	2.937 74	2 047.68	1 671.505	30.655 58	3.145
11.22	4.058 31	2 899.28	2 155.157	43.078 58	3.005
10.86	5.660 40	4 143.09	2 778.097	61.086 39	2.855
10.50	8.118 66	6 105.02	3 622.791	89.024 75	2.695
10.14	11.968 3	9 259.01	4 763.873	133.338 8	2.520
9.78	18.270 6	14 560.18	6 322.756	206.801 9	2.325

说明: $v_0 = 32.4 \text{ cm}^3 / \text{mol}, p_0 = 0.1 \text{ MPa}, e_0 = 0.1 \text{ kJ/mol}, T_0 = 4.31 \text{ K}$ 。

表 2 液氮的二次冲击 Hugoniot 理论数据

Table 2 The double shock Hugoniot theoretical data for liquid helium

$v_H / (\text{cm}^3 / \text{mol})$	p_H / GPa	T_H / K	$A_{PE} / (\text{N/K})$	$E_H / (\text{kJ/mol})$	d/a_0
9.47	17.744 3	13 304.92	6 248.606	190.532 9	2.365
8.75	20.851 4	14 132.98	7 038.600	204.410 2	2.335
8.03	24.905 0	15 123.81	8 017.146	221.546 2	2.295
7.31	30.450 0	16 398.87	9 272.392	243.355 8	2.255
6.59	38.291 2	18 087.56	10 926.00	272.831 7	2.200
5.87	50.309 8	20 622.21	13 239.38	316.140 9	2.135
5.15	70.213 2	24 766.56	16 662.37	386.396 3	2.040
4.82	84.142 4	27 679.85	18 833.41	435.330 8	1.980
4.43	107.95 0	32 789.88	22 202.19	518.773 6	1.895

说明: $v_1 = 9.79 \text{ cm}^3 / \text{mol}, p_1 = 16.577 7 \text{ GPa}, e_1 = 185.041 4 \text{ kJ/mol}, T_1 = 12 966.01 \text{ K}$ 。

$32.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $p_0=0.1 \text{ MPa}$, $e_0=0.1 \text{ kJ/mol}$, $T_0=4.31 \text{ K}$ 。二次冲击压缩对应的一次冲击初始体积为 $v_0=32.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 温度为 $T_0=4.25 \text{ K}$, 其余参量未变。表中, a_0 为玻尔半径, $a_0=52.92 \text{ pm}$ 。为了便于比较, 还绘制了液氦的冲击 Hugoniot 理论曲线和冲击温度曲线, 如图 1~2 所示。

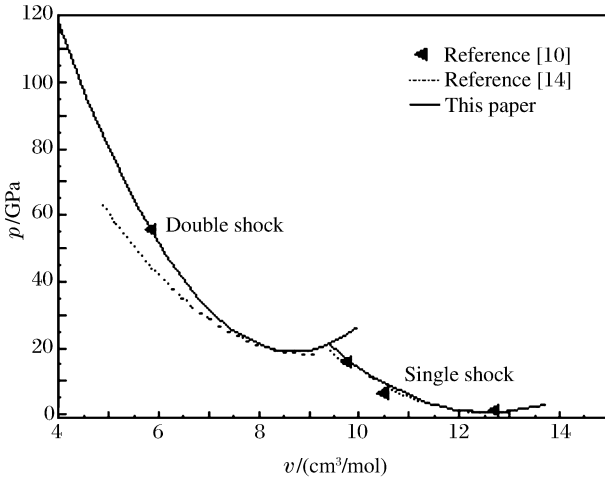


图 1 液氦的一次和二次冲击 Hugoniot 曲线

Fig. 1 Single and double shock Hugoniot curves for liquid helium

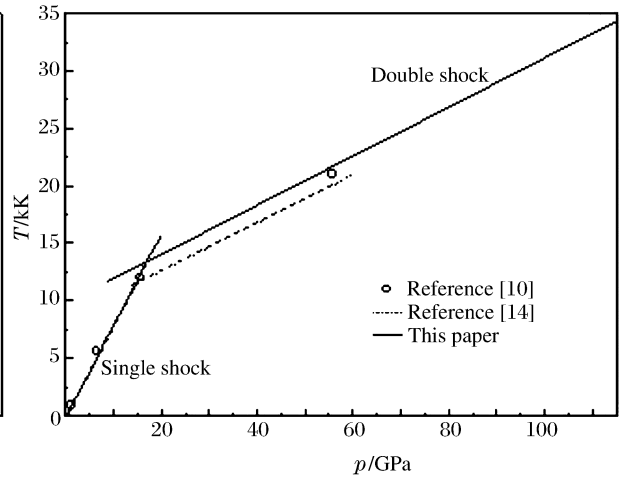


图 2 液氦的一次和二次冲击压缩曲线

Fig. 2 Single and double shock compression curves for liquid helium

4 结 束 语

(1) 由本文理论计算与实验数据的比较不难看出, 对液氦的热力学状态参数 p_H 和 T_H 的计算结果基本是令人满意的。一次冲击压缩计算结果与 W. J. Nellis 等^[10] 的实验数据以及孟川民等^[14] 的计算结果吻合较好, 而且二次冲击压缩理论结果比文献^[14] 更接近于实验数据, 这是因为随着冲击压力的不断增加, 液氦体系的多体相互作用越来越显著, 此时分子间相互作用势函数与体系的密度有关。孟川民等^[14] 所取的指数 6 势 ($\alpha=12.7$) 能够用来描述固氦晶体的等温线, 但对于高密度液氦的二次冲击 Hugoniot 曲线和二次冲击温度曲线的描述则不够。

(2) 本文压力适用范围已经延伸到二次冲击压缩区的 108 GPa, 在此压力范围内, Hugoniot 曲线和冲击温度曲线能够较好地满足线性关系, 说明液氦在低于压力 108 GPa、温度 32 790 K 范围内可能保持着较为稳定的分子结构状态, 即体系没有发生结构性相变。

(3) 液氦是量子流体, 氦元素的原子序数较低, 电子结构简单, 低温量子效应相对较强, 因此量子力学修正也不可忽略。表明了该模型也适用于较低温度区的计算。

(4) 有效指数 6 势的 α 参数表示体系分子间相互作用势排斥部分的陡斜度, 它与分子间的多体效应直接相关, 而冲击压缩状态下液体的热力学特性主要由短程排斥相互作用决定, α 取值的准确性与计算结果的精度密切相关, 对实验数据进行更准确的拟合是确定体系分子间相互作用势的可靠途径。为此选取了较合理的势参数 (α, ϵ, r^*), 计算了较高压力 (0~108 GPa)、温度 (471~32 790 K) 范围的压缩特性, 理论结果与实验数据吻合较好, 进而说明我们所作的理论探索是比较合理的。

参 考 文 献:

- [1] Korbeek P J, Schouten J A. Equation of states of fluid helium to very high pressure[J]. Journal of Chemical Physics, 1991, 95(6): 4519-4524.
- [2] Ross M. A High-density fluid-perturbation theory based on an inverse 12th-power hard-sphere reference system [J]. Journal of Chemical Physics, 1979, 71(4): 1567-1571.
- [3] Ree F H. Equilibrium properties of high-density fluids[J]. Journal of Chemical Physics, 1976, 64(11): 4601-4606.

- [4] Mader C L. Numerical Modeling of Detonation[M]. Berkeley, Los Angeles, London: University of California Press, 1979.
- [5] Chirat R, Pittion-Rossillon G. A new equation of state for detonation products[J]. Journal of Chemical Physics, 1981,74(8):4634-4645.
- [6] Barker J A, Henderson D. Perturbation theory and equation of state for fluids: The square-well potential[J]. Journal of Chemical Physics, 1967,47(8):2856-2861.
- [7] Mcquarrie D A, Katz J L. High-temperature equation of state[J]. Journal of Chemical Physics, 1966,44(6):2393-2397.
- [8] Loubeyre P, Hansen J P. Isotopic effect on the high pressure melting curves of helium and hydrogen[J]. Physics Letters: A, 1980,80(2):181-184.
- [9] 经福谦. 实验物态方程导引[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 1999.
- [10] Nellis W J, Holmes N C, Mitchell A C, et al. Shock compression of liquid helium to 56 GPa[J]. Physical Review Letters, 1984,53(13):1248-1251.
- [11] Younger S M, Harrison A K, Sugiyama G. Many-electron effects on transport processes in dense helium[J]. Physical Review: A, 1989,40(9):5256-5272.
- [12] de Kijper A, Vos W L, Barrat J L, et al. Freezing of simple system using density function theory[J]. Journal of Chemical Physics, 1990,93(7):5187-5193.
- [13] Ross M, Young D A. Helium at high density[J]. Physical Letters: A, 1986,118(9):463-466.
- [14] 孟川民, 焦荣珍, 施尚春, 等. 液氮冲击压缩特性的理论计算[J]. 高压物理学报, 2002,16(1):70-74.
MENG Chuan-min, JIAO Rong-zhen, SHI Shang-chun, et al. Theoretical calculated shock-compression properties for liquid helium[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2002,16(1):70-74.

Theoretical research on shock compression properties of liquid helium at high temperature and density

YANG Jin-wen^{1, 2*}, SHI Shang-chun¹, LI Qiao-yan², SUN Yue²

(1. Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China;

2. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: Considering the quantum-mechanical effect at lower temperatures, the modified Weeks-Chandler-Andersen theory and improved variational perturbation principle were used to develop the single and double shock dynamic equations of state of liquid helium at the pressures ranging from 0 to 108 GPa and the temperatures ranging from 471 to 32 790 K. The appropriate exp-6 potential parameters were obtained by fitting the experimental data based on determined interactions of molecules in liquid helium. The calculated results are in good agreement with the experimental data.

Key words: physical mechanics; equation of state; fluid variational perturbation principle; liquid helium; shock temperature; quantum-mechanical effect

* Corresponding author: YANG Jin-wen
E-mail address: 6yjw@163.com
Telephone: 86-28-85401294