

文章编号: 1000-5773(2002)03-0213-04

# 液氮冲击压缩特性的理论计算\*

孟川民<sup>1,2</sup>, 施尚春<sup>2</sup>, 董 石<sup>2</sup>, 孙 悦<sup>1</sup>, 焦荣珍<sup>1</sup>, 杨向东<sup>1</sup>

(1. 四川大学高温高压物理研究所, 四川成都 610065;

2. 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)

**摘要:** 用修正的 WCA 理论计算了液氮冲击压缩至 70 GPa 的一次冲击 Hugoniot 数据。计算中引入与体系比容有关的分子离解因子, 计算结果表明, 在 33 GPa 以上液氮体系发生的相变为分子离解相变, 该过程对体系热力学状态有较大影响, 分子离解是对冲击能量的吸收过程, 导致体系冲击压力和温度增长率下降。

**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、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<sup>[1]</sup>。氮也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, 在太空中也曾探测到其他化合物, 氮也是化工炸药的主要化合成分之一。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, 而液氮冲击压缩性质为这些研究提供了理想的对象, 可以为金属氢等物质的进一步研究提供理论和实验基础<sup>[2]</sup>。

## 2 计算理论

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 30 GPa、7000 K 时都与实验结果符合很好<sup>[3,4]</sup>, 在此压力之上, 液氮的压缩系数增大, Hugoniot 曲线软化, 计算压力和温度明显高于实验值, 我们用 Ree 修正的 WCA 物态方程计算了液氮的 Hugoniot 曲线, 也有相同结果。我们将 Ree 修正的 WCA 物态方程推广到多组分体系, 计算结果直到 70 GPa 都与实验符合较好。

在高压条件下, 流体中分子转动自由度已被充分激发, 分子间的相互作用可用对势描述<sup>[5]</sup>, 本研究中液氮分子间的相互作用势选用 exp-6 有效两体势

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

式中:  $\alpha = 13.2$ ,  $r^* = 0.409$  nm,  $\epsilon/k = 101.9$  K, 此势参数经计算检验, 是在分子离解压力以下计算结果与实验数据符合较好的优选值, 因此本文的计算以此作为液氮分子间相互作用势参数。液体体系 Helmholtz 自由能可写为体系所有自由度自由能的总和

$$F = F_t + F_v + F_r + F_e + F_{int} \quad (2)$$

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。根据

\* 收稿日期: 2001-07-20; 修回日期: 2002-01-09

作者简介: 孟川民(1973—), 男, 博士研究生。

WCA 理论, 可将分子间相互作用势分为参考势  $\phi_0$  和微扰势  $\phi_1$ ,  $\lambda$  为分割点, 有如下表达式<sup>[6]</sup>

$$\phi_0(r) = \begin{cases} \phi(r) - \phi(\lambda) & r \leq \lambda \\ 0 & r > \lambda \end{cases} \quad (3)$$

$$\phi_1(r) = \begin{cases} \phi(\lambda) & r \leq \lambda \\ \phi(r) & r > \lambda \end{cases} \quad (4)$$

参考体系径向分布函数  $g_0(r)$  近似为

$$g_0(r) = \exp[-\beta\phi_0(r)]y_{\text{HS}}(r) \quad (5)$$

式中  $y_{\text{HS}}(r)$  为与硬球径向分布函数  $g_{\text{HS}}(r)$  有关的函数

$$y_{\text{HS}} = \exp[\beta\phi_{\text{HS}}(r)]g_{\text{HS}}(r) \quad (6)$$

用 WCA 方法选择硬球直径  $d$ , 使之符合下式

$$\int \{\exp[-\beta\phi_0(r)] - \exp[-\beta\phi_{\text{HS}}(r)]\} y_{\text{HS}}(r) dr = 0 \quad (7)$$

式中  $\phi_{\text{HS}}(r)$  为硬球势, 则  $F_{\text{int}}$  的表达式为<sup>[6]</sup>

$$F_{\text{int}} = F_{\text{HS}}(\eta) + \frac{\rho}{2} \int_d^{\infty} \phi_1(r) g_{\text{HS}}(r) dr \quad (8)$$

式中:  $F_{\text{HS}} = [(4\eta - 3\eta^2)/(1 - \eta)^2]NKT$  是 Carnahan-Starling 硬球超额自由能, 对于给定的密度  $\rho$  和温度  $T$ , 数值求解(7)式即可得到硬球直径  $d$ , 从而确定体系的热力学状态。将  $\lambda$  作为变分参数使得  $F$  最小, 并将此最小值作为体系当前状态下的体系 Helmholtz 自由能, 则体系压强  $p$  和内能  $e$  可由总自由能求出

$$p = -\frac{\partial F}{\partial v} = \frac{1}{N} \rho^2 \frac{\partial F}{\partial \rho} \quad (9)$$

$$e = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \quad (10)$$

液体的冲击压缩状态还必须满足 Hugoniot 关系<sup>[7]</sup>

$$e_{\text{H}} = e_0 + \frac{1}{2}(p_{\text{H}} + p_0)(v_0 - v_{\text{H}}) \quad (11)$$

式中:  $e_0$ 、 $p_0$ 、 $v_0$  分别代表液氮体系初始状态的比内能、压力和比容,  $e_{\text{H}}$ 、 $p_{\text{H}}$ 、 $v_{\text{H}}$  为体系冲击压缩终态的比内能、压力和比容。考虑液氮体系分子有如下离解平衡



体系中存在  $\text{N}_2$ - $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2$ - $\text{N}$ 、 $\text{N}$ - $\text{N}$  间的相互作用, 引入分子离解因子  $x$ , 则每两个原子的自由能写为<sup>[8]</sup>

$$F = (1-x)F_{\text{N}_2}^0 + xF_{2\text{N}}^0 + F_{\text{mix}} + F_{\text{int}} + xE_{\text{b}} \quad (13)$$

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

$$F_{\text{mix}} = kT(1-x)\ln[(1-x)/(1+x)] + 2xkT\ln[2x/(1+x)] \quad (14)$$

Vanderslice 等<sup>[9]</sup>由原子间相互作用导出关系

$$\phi_{\text{N-N}} = (1/2)\phi_{\text{N-N}_2} = (1/4)\phi_{\text{N}_2\text{-N}_2} \quad (15)$$

由此, 并假设  $d_{\text{N}_2\text{-N}_2} = d_{\text{N-N}_2} = d_{\text{N-N}}$ , 则体系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<sup>[8]</sup>, 可由(8)式求出, Ross 给出的体系离解因子为<sup>[8]</sup>

$$x^2 = \alpha/(4 + \alpha) \quad (16)$$

$$\alpha = \frac{(q_{\text{t,N}} \cdot q_{\text{e,N}})^2 \exp[-(D_{\text{e}} + E_{\text{b}})/kT]}{q_{\text{t,N}_2} \cdot q_{\text{v,N}_2} \cdot q_{\text{r,N}_2} \cdot q_{\text{e,N}_2}} \quad (17)$$

式中:  $q$  为粒子相应的配分函数,  $D_{\text{e}} = 9.91\text{eV}$ ,  $E_{\text{b}}$  是体系比容的函数

$$E_{\text{b}} = \begin{cases} -A(v_{\text{d}} - v)^2 & v \leq v_{\text{d}} \\ 0 & v > v_{\text{d}} \end{cases} \quad (18)$$

式中参数  $A$ 、 $v_d$  需要由计算确定。

### 3 计算结果

联立求解以上方程,即可得到体系热力学各参量。文献[8]中所给参数  $v_d$  为 20.0,经计算发现此参数值偏大,以此参数值计算出的液氮冲击压缩 Hugoniot 曲线较实验曲线偏软,我们以文献[10,11]实验初态条件计算了液氮冲击压缩特性,结果与实验数据符合较好,经计算得到参数  $A$  和  $v_d$  的优选值分别为 0.05 和 18.0。初态条件为:  $v_0 = 34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $T_0 = 77 \text{ K}$ ,  $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ , 计算曲线与实验数据的比较见图 1 和图 2。

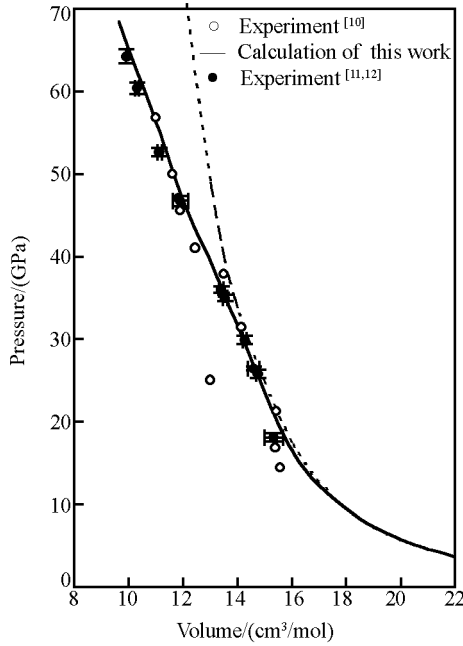


图 1 液氮冲击压缩 Hugoniot 关系曲线(图中实线为本文计算曲线,点划线为未考虑分子离解计算曲线)

Fig. 1 Principal Hugoniot of liquid  $N_2$

(Solid and dash curve denote the pressure curve from modeling calculations in which the dissociation is considered and disregarded, respectively)

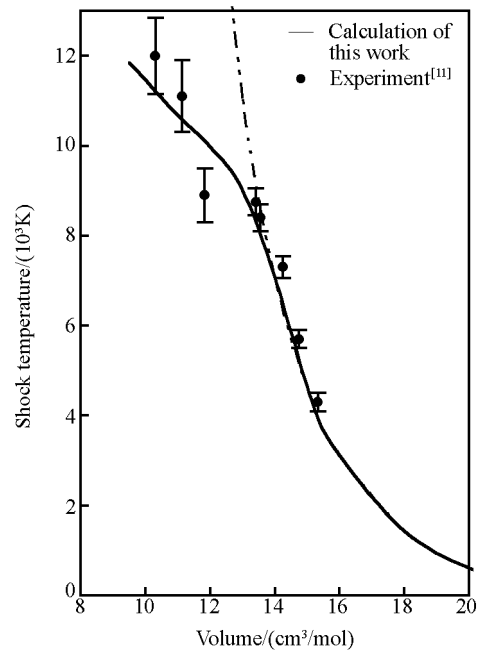


图 2 液氮冲击压缩温度-比容关系曲线(图中实线为本文计算曲线,点划线为未考虑分子离解计算曲线)

Fig. 2 Shock temperature versus molar volume for liquid  $N_2$

(Solid and dash curve denote the temperature curve from modeling calculations in which the dissociation is considered and disregarded, respectively)

### 4 分析与结论

从实验数据和理论计算结果可得到如下结论:

(1) 液氮一次冲击 Hugoniot 曲线在 33 GPa 压力附近出现拐点,拐点上、下液氮压缩系数明显不同,这说明液氮在 33 GPa 压力附近出现相变。

(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较好,而不考虑分子离解的热力学计算结果仅在 30 GPa 压力以下与实验数据较为符合,说明冲击压缩下液氮体系的相变是一种分子离解相变,体系分子在 30 GPa 压力和 7000 K 温度以下时能保持其较为稳定的双原子分子态。

(3) 液氮分子离解过程对体系热力学性质有较大影响,在相变压力以上,体系冲击压力及温度增长率降低,液氮体系离解相变对冲击能量有明显的吸收。

## 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-Induce Cooling in Fluid Nitrogen at High Densities and Temperatures [J]. *Phys Rev Lett*, 1986, 57(19): 2419–2422
- [3] 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.
- [4] 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. (in Chinese)  
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.
- [5] LIU Fu-sheng, HONG De-gui, ZHOU Xue-fen. Theoretical Research on the Hugoniot Curves of the Mixtures of Carbon and Water [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2001, 15(3): 186–192. (in Chinese)  
刘福生, 洪德贵, 周雪芬. 碳水混合物冲击压缩特性的理论研究 [J]. *高压物理学报*, 2001, 15(3): 186–192.
- [6] Ree F H. Equilibrium Properties of High-Density Fluids [J]. *J Chem Phys*, 1976, 64(11): 4601–4606.
- [7] 经福谦. 实验物态方程导引 [M]. 北京: 科学出版社, 1986. 79–80.
- [8] Ross M. The Dissociation of Dense Liquid Nitrogen [J]. *J Chem Phys*, 1987, 86(12): 7110–7118.
- [9] Vanderslice J T, Mason E A, Lippincott E R. Interaction between Ground-State Nitrogen Atoms and Molecules. The N-N, N-N<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Interactions [J]. *J Chem Phys*, 1959, 30(11): 129–136.
- [10] 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. (in Chinese)  
施尚春, 董 石, 黄 跃, 等. 液态 N<sub>2</sub>、CO 冲击压缩特性研究 [J]. *高压物理学报*, 1999, 13(4): 295–300.
- [11] 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.
- [12] Nellis W J, Mitchell A C. Shock Compression of Liquid Argon, Nitrogen, and Oxygen to 90 GPa [J]. *J Chem Phys*, 1980, 73(12): 6137–6145.

## THEORETICAL CALCULATION FOR SHOCK COMPRESSIONAL PROPERTIES OF LIQUID NITROGEN

MENG Chuan-min<sup>1,2</sup>, SHI Shang-chun<sup>2</sup>, DONG Shi<sup>2</sup>,  
SUN Yue<sup>1</sup>, JIAO Rong-zhen<sup>1</sup>, YANG Xiang-dong<sup>1</sup>

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

**Abstract:** For the liquid nitrogen, the modified WCA fluid perturbation theory is used to calculate the shock pressure and shock temperature with the exp-6 reference potential. The theory is generalized from multi-component system by adding the molecular dissociation fraction, which is related to volume. The theoretical results of  $p_H$  and  $T_H$  are in good agreement with those of experimental data up to 70 GPa. According to the theoretical and experimental data, the shock energy is partially absorbed by molecular dissociation.

**Key words:** liquid nitrogen; shock compression; dissociation