文章编号：1000-5773(2007)01-0008-07

高温高密度氢(氘)的物态方程
——离解效应研究*

田春玲[1,3]，经福谦[1,2]，顾云军[1]，蔡灵仓[1]，刘福生[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. 西南交通大学高压物理研究所，四川成都 610031；
3. 西南大学物理系，重庆 400715)

摘要：高温高压下流体氢将发生离解化学反应，形成具有相互作用的氢分子和氢原子混合体系，此时粒子间的相互作用复杂。利用单组分流体近似的范德瓦尔斯混合模型，将混合物粒子间的相互作用等效为单组分粒子间相互作用，从而简化了对体系的统计热力学处理；并由自由能函数极小化确定化学平衡时各组分含量、体系的内能、压强。研究了温度在 10 000 K 以下、密度在 0.6 g/cm^3 以下(相应摩尔体积大于 3.3 cm^3/mol)区间的热致离解和压致离解现象对流体氢(氘)状态方程的影响。所得结果与双组分流体变分理论计算以及第一原理的分子动力学模拟、蒙特卡罗模拟结果以及二级轻气炮实验数据进行了比较，它们之间的一致性表明：用单组分流体近似的范德瓦尔斯混合模型处理氢(氘)分子的离解区域的物态方程是成功的。

关键词：物态方程；离解；单组分流体近似的范德瓦尔斯混合模型
中图分类号：O521.2；O561.5 **文献标识码**：A

1 引 言

氢虽然具有最简单的原子结构，但它在高压下的复杂行为却超出了科学家们以往的想象。近代自然科学和工程技术中的大量实际问题，例如天体演化、激光聚变、高温超导等科学问题，均要涉及到高温高压下氢的行为特性的研究[1-2]。因此，氢及其同位素的高温高压物态方程及其相变问题是人们长期以来研究的热门课题之一。

目前，氢的理论物态方程的研究工作可分为物理模型和化学模型两大类。物理模型以原子核和电子为研究基本粒子，通过求解体系的薛定谔方程而得到其热力学性质。这种模型所采用的方法有路径积分蒙特卡罗模拟(PIMC)[3]、密度泛函理论框架下的分子动力学模拟(DFT-MD)[4]、基于紧约束方法的分子动力学模拟(TB-MD)[5]等。其中，密度泛函理论和紧约束方法用于描述电子与电子间，以及电子与原子核间的相互作用，但原子核的运动仍按经典粒子处理。而路径积分的蒙特卡罗模拟方法，可以同时描述原子核与电子的量子运动行为。在上述基于第一原理的几种物理描述方法中，不存在经验参数的选择问题，但它们所需的计算量比通常化学模型计算量要高出几个数量级。在化学描述方法中，通常假定体系由某些相互作用的化学组分组成(如原子、分子、离子等)，针对不同的状态区间合理构造体系的自由能函数，即可完全确定体系在某些相空间区域的热力学性质。目前典型的化学模型包括 Ross、Ree 和 Young(RRY)[6]理论，Saumon 和 Chabrier 理论[7-8]，Juranek 等人[9-10]的双组分流体变分

* **收稿日期**：2006-01-16；**修回日期**：2006-03-17
基金项目：国家自然科学基金(10376027)基金；国防科技重点实验室基金(51478678905ZS7501)
作者简介：田春玲(1971—)，女，博士，副教授，主要从事高压凝聚态物理研究.
E-mail：tcl2003good@eyou.com

理论(FVT)等。其中,RRY 理论适用于分子流体相区,Juranek 等人的 FVT 理论适用于离解区域,Saumon 和 Chabrier 理论适用于离解、电离相区。国内,人们也曾研究过分子流体相区以及离解区液氢、液氘的压缩特性[11-12]。

当流体氢中有分子发生离解时,粒子间的相互作用变得较复杂,既有分子与分子(H_2-H_2)的相互作用,也有分子与原子(H_2-H)、原子与原子(H-H)的相互作用。化学模型的一个核心问题就是对粒子间相互作用的处理。在 Saumon 和 Chabrier 理论以及 Juranek 等人的理论中,涉及到对双组分(氢分子、氢原子)混合体系的统计热力学处理,要分别考虑 H_2-H_2、H_2-H、H-H 三类相互作用对体系自由能函数的贡献,计算较繁杂。在处理多次冲击的准等熵压缩过程时,上述计算所需机时较多。目前一种较为高效、可靠的混合物理论是单组分流体近似的范德瓦尔斯混合模型(VDWLF)[13],此模型将多组分粒子体系间的相互作用等效为单组分粒子间的相互作用处理,大大简化了对混合体系的统计热力学计算。人们利用该模型研究过氮分子、氧分子离解形成的混合体系、氢氦混合体系等[13-15]的热力学性质,发现该模型的理论预估与实验测量、蒙特卡罗模拟有较好的一致性。

本工作采用单组分流体近似的范德瓦尔斯混合模型简化对氢分子、原子混合体系的热力学处理,研究离解反应对流体氢(氘)物态方程的影响。

2　理论模型

从人们所预言的氢的相图[15]来看,在温度 $T\leqslant 10\,000$ K 以及密度 $\rho\leqslant 0.6$ g/cm^3 的区间(相应摩尔体积 $V\geqslant 3.3$ cm^3/mol)时,流体氢主要发生离解反应

$$H_2 \rightleftharpoons H + H \tag{1}$$

从而形成氢分子与氢原子的双组分混合体系。单组分流体近似的范德瓦尔斯混合理论假定:多组分体系可以简化为等效单组分处理,等效组分粒子间的相互作用可以通过一套混合法则,直接由混合物各组分的浓度以及各组分粒子间的实际作用势来确定[13]。若等效单组分粒子间的势函数选为 exp-6 势

$$\varphi(r)=\frac{\varepsilon}{\alpha-6}\left\{6\exp\left[\alpha\left(1-\frac{r}{r^*}\right)\right]-\alpha\left(1-\frac{r^*}{r}\right)^6\right\} \tag{2}$$

则其势参数 ε、α、r^* 可以采用实际组分的权重平均而得到[15]

$$(r^*)^3=\sum_{i,j}x_i x_j (r_{ij}^*)^3 \tag{3}$$

$$\varepsilon=\sum_{i,j}x_i x_j \varepsilon_{ij} (r_{ij}^*/r^*)^3 \tag{4}$$

$$\alpha=\sum_{i,j}x_i x_j \alpha_{ij} (\varepsilon_{ij}/\varepsilon)(r_{ij}^*/r^*)^3 \tag{5}$$

式中:x_i 是化学组分 i 所占的比例

$$x_i=N_i/\sum_i N_i \qquad (i=1,2) \tag{6}$$

其中,$i=1$ 代表 H 原子组分,$i=2$ 代表 H_2 组分,相应的 N_1 代表 H 原子粒子数,N_2 代表 H_2 粒子数。对于 H_2-H_2 的作用势参数,人们通过实验数据已经确定[6],H-H 的相互作用势参数采用 Ree 给出的数值[17],对于异类组分 H-H_2 间的相互作用则采用 Lorentz-Berthelot 混合法则得到[15]。各组分粒子间的实际相互作用势参量见表 1,这些势参数也适用于氘的情形。

图 1 中给出了不同组分比例下,由(2)式~(5)式所确定的等效单组分粒子间的势函数。在 $x_1=0$ 和 $x_1=1$ 两种极限情况下,混合物的等效单组分势函数还原为 H_2-H_2 作用势和 H-H 作用势。

针对氢分子的离解行为,建立自由能模型(化学模型)。H、H_2 混合体系的总 Helmholtz 自由能可以表示为

$$F^{\mathrm{tot}}(V,T,N_1,N_2)=F_{\mathrm{H}}^{\mathrm{id}}(V,T,N_1)+F_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{id}}(V,T,N_2)+F_{\mathrm{HH_2,HH,H_2H_2}}^{\mathrm{cor}}(V,T,N_1,N_2) \tag{7}$$

式中:第一项和第二项分别代表 H、H_2 的理想自由能,第三项代表由混合体系粒子间相互作用引起的 Helmholtz 关联自由能。对于理想自由能

表 1 各组分粒子间的势参数

Table 1 Potential parameters

Parameters	H-H	H-H_2	H_2-H_2
α	13.0	12.012 5	11.1
ε/(K)	20.0	26.981 5	36.4
r^*/(nm)	0.14	0.241 5	0.343

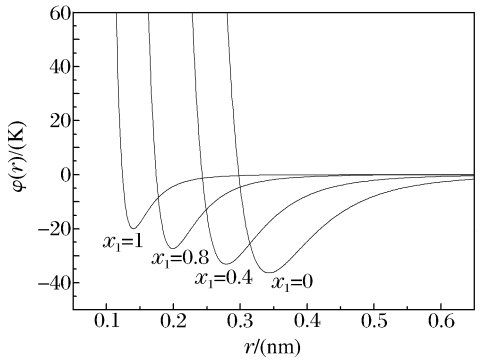


图 1 等效单组分粒子的作用势

Fig. 1 The effective one-component pair potential

$$F_{\mathrm{H}}^{\mathrm{id}} = F_{\mathrm{H}}^{\mathrm{tr}} + F_{\mathrm{H}}^{\mathrm{el}} \tag{8}$$

$$F_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{id}} = F_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{tr}} + F_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{r}} + F_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{v}} - N_2 D \tag{9}$$

上标 tr、r、v、el 分别代表平动、转动、振动、内部电子运动对理想自由能的贡献，具有以下关系

$$F_i^{\mathrm{tr}} = N_i k_{\mathrm{B}} T[\ln(n_i \Lambda_i^3) - 1], \quad \Lambda_i = h/\sqrt{2\pi m_i k_{\mathrm{B}} T} \qquad (i = 1, 2) \tag{10}$$

$$F_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{r}} \approx -N_2 k_{\mathrm{B}} T\left[-\ln\frac{T}{\theta_{\mathrm{r}}} + \frac{\theta_{\mathrm{r}}}{3T} + \frac{1}{90}\left(\frac{\theta_{\mathrm{r}}}{T}\right)^2\right] \tag{11}$$

$$F_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{v}} = N_2 k_{\mathrm{B}} T\left\{\frac{1}{2}\frac{\theta_{\mathrm{v}}}{T} + \ln[1 - \exp(-\theta_{\mathrm{v}}/T)]\right\} \tag{12}$$

$$F_{\mathrm{H}}^{\mathrm{el}} = -N_1 k_{\mathrm{B}} T \ln 2 \tag{13}$$

H_2 的转动特征温度 $\theta_{\mathrm{r}} = 87.55$ K，振动特征温度 $\theta_{\mathrm{v}} = 6\,332.05$ K，离解能 $D = 4.475$ eV[18]；对于 D_2，其 $\theta_{\mathrm{r}} = 43.78$ K，$\theta_{\mathrm{v}} = 4\,486.68$ K，离解能 $D = 4.553$ eV。根据液体微扰理论，对于等效单组分体系粒子间的相互作用 $\varphi(r)$引起的 Helmholtz 关联自由能为[19]

$$F_{\mathrm{HH_2,HH,H_2H_2}}^{\mathrm{cor}} \leqslant \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} N k_{\mathrm{B}} T - \left(\frac{\eta^4}{2} + \eta^2 + \frac{\eta}{2}\right) N k_{\mathrm{B}} T + \frac{2\pi N^2}{V}\int_d^{\infty} \varphi(r) \cdot g_0(r, \eta) r^2 \mathrm{d}r \tag{14}$$

式中：右边第一项代表硬球贡献，第二项代表软球修正项，第三项是范德瓦尔斯项；N 表示总粒子数，$N = N_1 + N_2$；$\eta = \pi d^3 N/6V$，$g_0(r, \eta)$ 采用 Percus-Yevick 硬球径向分布函数来代替；d 为等效单组分硬球的等效直径，其值应使方程(14)右边有极小值。

在恒定温度和恒定摩尔体积情况下体系达到离解平衡时，H 原子粒子数 N_1、H_2 分子粒子数 N_2 应使体系的 Helmholtz 自由能 F^{tot}最小。F^{tot}为极小值的必要条件可以写成 F^{tot}的全微分等于零的形式

$$\mathrm{d}F^{\mathrm{tot}} = \left(\frac{\partial F^{\mathrm{tot}}}{\partial N_1}\right)_{N_2,V,T}\mathrm{d}N_1 + \left(\frac{\partial F^{\mathrm{tot}}}{\partial N_2}\right)_{N_1,V,T}\mathrm{d}N_2 = 0 \tag{15}$$

考虑到氢原子总数 N_0 守恒，即 $N_0 = N_1 + 2N_2$，有 $\mathrm{d}N_1 = -2\mathrm{d}N_2$。因此化学平衡条件可以写为

$$\left(\frac{\partial F^{\mathrm{tot}}}{\partial N_1}\right)_{V,T} = 0 \tag{16}$$

具体计算时，在 V、T 一定的情况下，变化 N_1 的值，直到 F^{tot}找到极小值。此时 H 原子数 N_1 与体系总粒子数的比值又称为离解度

$$\alpha = N_1/(N_1 + N_2) \tag{17}$$

而体系的压强和内能由热力学关系有

$$p = -\left(\frac{\partial F^{\mathrm{tot}}}{\partial V}\right)_{T,\{N_i\}} \tag{18}$$

$$E = -T^2\left[\frac{\partial(F^{\mathrm{tot}}/T)}{\partial T}\right]_{V,\{N_i\}} \tag{19}$$

联立(16)式～(19)式可以求出化学反应平衡时任意温度和摩尔体积下体系中的 H 原子数 N_1，以及压强 p 和内能 E 等。

对于体系 Hugoniot 线上的状态点，还应满足 Rankine-Hugoniot 关系式

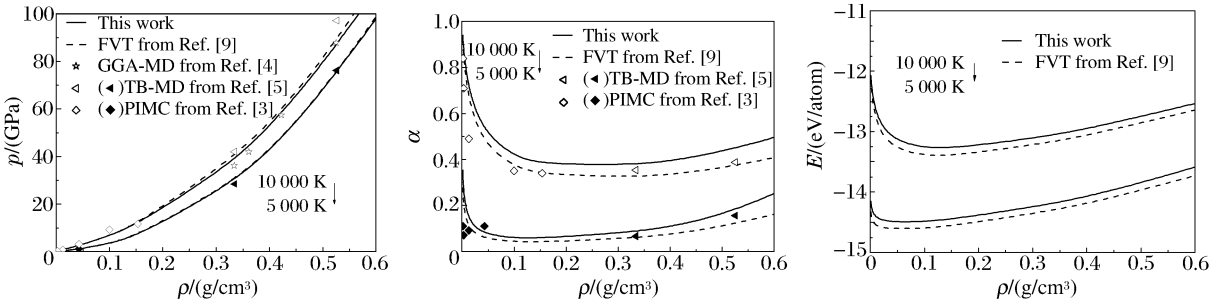
$$E_k = E_{k-1} + \frac{1}{2}(p_k + p_{k-1})(V_{k-1} - V_k) \tag{20}$$

式中:下标 $k-1$ 指冲击前样品的状态,下标 k 代表冲击后样品的状态。联立(16)式～(20)式,并将初始压强 p_{k-1}、摩尔体积 V_{k-1}、内能 E_{k-1} 代入,就可以求出样品冲击压缩到某一固定摩尔体积 V_k 下体系的压强 p_k、内能 E_k、冲击温度 T_k 以及离解度 α。

3　计算结果

3.1　等温状态方程

利用上述方法,计算了 2 000～10 000 K 氢的状态方程,计算结果见表 2 及图 2。图中数据点表示一些物理模型所给出的物态方程数据(实心点:5 000 K,空心点:10 000K)。从图 2(a)可见,对于高温高压流体氢的等温压缩线的描述,本工作的计算结果与 Juranek 等人的双组分流体变分微扰理论(FVT)[9] 的计算结果、广义梯度近似分子动力学(GGA-MD)[4] 模拟、TB-MD[5] 模拟以及 PIMC[3] 模拟等计算结果均有较好的符合程度。从图 2(b)和图 2(c)看出,在整个密度区间本工作计算的离解度和内能随密度的变化与 Juranek 等人的计算值比较相近。分析表明,在低密度情况下由温度引起的离解效应非常明显;但随密度的增大,等温线上的离解度先降低而后逐渐变大,体现出压力对于中低密度下氢的离解具有抑制作用,而在高密度下则有促进作用,即压致离解效应增强。但与 Juranek 等人的结果相比,本工作计算出的离解度和内能值稍高,这可能是由于所采用的单组分流体近似的范德瓦尔斯混合模型所建立的体系自由能函数,在 V、T 一定时求解其极小值而得到的 H 原子数 N_1 的值稍高,因而所得离解度稍大,体系的内能略高(最大约 0.1 eV,相对误差 1%以内)的结果。另一方面,由图 2(b)看出,本工作计算的离解度与 TB-MD[5] 模拟以及 PIMC 模拟[3] 给出的数据相比,也是较为接近的。



(a) Isotherms for the H-H_2 mixtures　(b) Dissociation degree of fluid hydrogen as a function of the density　(c) Internal energy per atom of H-H_2 mixture as a function of the density

图 2　10 000 K 和 5 000 K 下氢的热力学性质

Fig. 2　Thermodynamic properties of hydrogen at 10 000 K and 5 000 K

3.2　Hugoniot 状态方程

以下将通过与实验数据的比较,对本方法的适用性作进一步讨论。Nellis 等人[20]、Holmes[21] 等人利用二级轻气炮作为加载手段,对液氘样品一次、二次冲击 Hugoniot 线及冲击温度做过测量。其中,一次冲击的最大压力达到 23 GPa、二次冲击达 85 GPa,温度分别为 4 500 K 和 5 200 K。相对于目前激光驱动实验[22] 与磁驱动实验[23] 的巨大分歧性结果而言,二级轻气炮实验结果较为可靠。Nellis 及 Holmes 等人实验的初始条件为 $T_0=20.3$ K,$V_0=23.59$ cm^3/mol。根据上述初始条件进行液氘的一次冲击 Hugoniot 线计算。又在计算的一次冲击点 $V_1=7.1$ cm^3/mol 进行了二次冲击 Hugoniot 线计算,计算结果对应的 Hugoniot 线及冲击温度分别如图 3 和图 4 中实线所示,并与 RRY 理论计算值作对比。对于液氘的一次冲击情形,离解效应可以忽略(在压力为 20 GPa 时离解度仅为 4%),因此本工作与 RRY 理论的计算结果与实验的温度、压强测量值均有较好的符合程度。对于二次冲击情形,分子离解效应明显,本工作给出 $V=3.65$ cm^3/mol 时离解度已达 25%,相应压强为 84 GPa,冲击温度为 5 875 K。由于由离解引起的粒子数密度增加和温度降低对压强的影响是相互抵消的,因此本工作给出的二次冲击压缩线与 RRY 理论预估相比差别不大,均与实验值有较好的一致性。但对于冲击温度,两

种理论的计算结果却差别显著。本工作表明,由于离解吸热,导致体系的 T-V 线变化平缓。在 3.65 cm^3/mol时所给出的冲击温度较 RRY 理论低 1 600 K 左右,虽然仍较测量值约高 600 K,但离解效应的引入已使本工作的理论描述更为合理。该值与测量值的差别比目前最新的 DFT-MD[23] 结果要小。

表 2 由单组分流体近似的范德瓦尔斯混合模型得到的压强、内能、离解度以及硬球等效直径(温度、密度同文献[9])

Table 2 Pressure, internal energy, dissociation degree and effective hard-sphere diameter from the VDWLF model for the same temperature and density value as used in Ref.[9]

ρ/(mg/cm^3)	T/(K)	p/(GPa)	E/(eV/atom)	α	d/(nm)
0.975	10 000	0.076	−12.07	0.941 7	0.079 2
	7 812	0.054	−12.69	0.840 9	0.095 6
	5 000	0.025	−14.15	0.354 2	0.152 7
	2 000	0.008	−15.02	0.000 3	0.208 4
2.675	10 000	0.196	−12.30	0.872 0	0.088 2
	7 812	0.134	−13.04	0.715 9	0.109 3
	5 000	0.063	−14.31	0.240 4	0.162 3
	2 000	0.022	−15.02	0.000 2	0.208 4
12.39	10 000	0.797	−12.80	0.689 3	0.107 1
	7 812	0.546	−13.51	0.489 6	0.130 0
	5 000	0.288	−14.45	0.125 4	0.171 1
	2 000	0.111	−15.01	0.000 1	0.207 9
41.8	10 000	2.554	−13.14	0.516 4	0.121 3
	7 812	1.839	−13.75	0.333 2	0.141 5
	5 000	1.087	−14.50	0.074 8	0.173 6
	2 000	0.453	−15.01	0.000 1	0.206 3
99.08	10 000	6.618	−13.27	0.413 4	0.127 5
	7 812	5.082	−13.82	0.256 8	0.144 9
	5 000	3.357	−14.49	0.056 5	0.171 5
	2 000	1.601	−14.99	0	0.201 9
152.2	10 000	11.524	−13.28	0.378 6	0.128 1
	7 812	9.251	−13.80	0.235 6	0.144 1
	5 000	6.58	−14.45	0.056 8	0.168 3
	2 000	3.55	−14.97	0.000 1	0.197 2
334.4	10 000	38.724	−13.07	0.374 6	0.122 3
	7 812	34.355	−13.56	0.256 2	0.134 6
	5 000	29.044	−14.20	0.083 6	0.154 5
	2 000	21.876	−14.79	0.000 4	0.179 8
415.7	10 000	56.749	−12.92	0.398 3	0.118 4
	7 812	51.564	−13.40	0.287 9	0.129 7
	5 000	45.869	−14.04	0.113 5	0.148 0
	2 000	37.772	−14.66	0.001 4	0.172 7
499.2	10 000	78.527	−12.76	0.433 0	0.114 3
	7 812	73.028	−13.22	0.331 9	0.124 4
	5 000	67.320	−13.85	0.159 8	0.141 3
	2 000	59.649	−14.49	0.005 5	0.165 7
600	10 000	109.288	−12.54	0.489 0	0.109 2
	7 812	102.526	−12.98	0.403 0	0.118 0
	5 000	97.337	−13.60	0.234 8	0.133 6
	2 000	93.195	−14.25	0.025 3	0.157 5

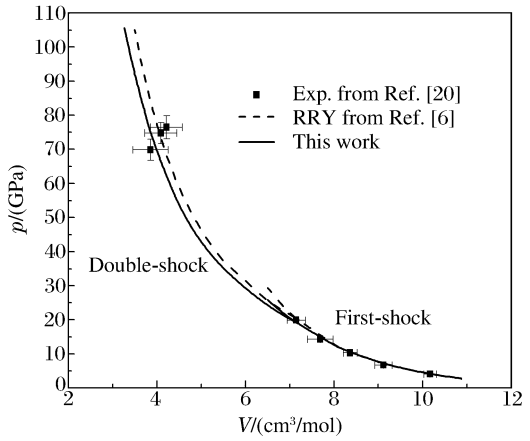


图 3　液氘冲击压强-摩尔体积关系

Fig. 3　Shock pressure vs. molar volume for liquid D_2

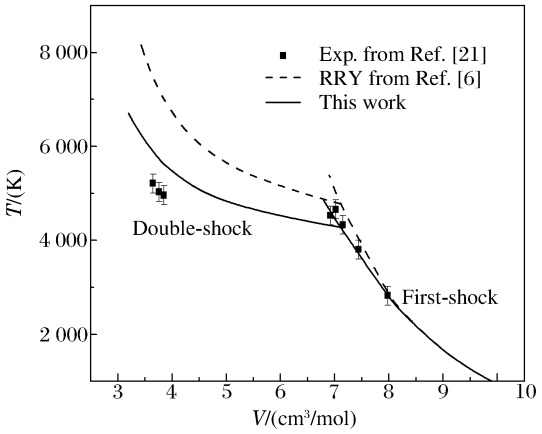


图 4　液氘冲击下温度-摩尔体积关系

Fig. 4　Shock temperature vs. molar volume for liquid D_2

4　结　论

化学模型的一个核心问题就是对粒子间相互作用的处理,能否采用合理的势函数来描述粒子间的相互作用,决定了一个理论模型的可靠程度。本工作利用单组分流体近似的范德瓦尔斯混合模型,将多组分粒子体系间的相互作用等效为单组分粒子间的相互作用处理,研究了温度在 10 000 K 以下、密度在 0.6 g/cm^3 以下(相应摩尔体积大于 3.3 cm^3/mol)区间的热致离解和压致离解现象对流体氢(氘)热力学性质的影响,并与其它物理模型和化学模型的计算模拟结果以及冲击实验数据进行了比较,它们之间的一致性表明,单组分流体近似的范德瓦尔斯混合模型用于研究氢(氘)分子离解区域的物态方程是可行的。

References:

[1] Guillot T. Interiors of Giant Planet Inside and Outside the Solar System [J]. Science,1999,286(1):72.

[2] Lindl J. Development of the Indirect-Drive Approach to Inertial Confinement Fusion and the Target Physics Basis Ignition Gain [J]. Phys Plasmas,1995,2(11):3933.

[3] Militze B,Ceperley D M. Path Integral Monte Carlo Simulation of the Low Density Hydrogen Plasma [J]. Phys Rev E,2001,63(6):066404.

[4] Collin L A,Bickhanm S R,Kress J D,et al. Dynamical and Optical Properties of Warm Dense Hydrogen [J]. Phys Rev B,2001,63(18):184110.

[5] Leonosky T J,Kress J D,Collin L A,et al. Simulations of Fluid Hydrogen:Comparison of a Dissociation Model with Tight-Binding Molecular Dynamics [J]. Phys Rev E,1999,60(2):1665.

[6] Ross M,Ree F H,Young D A. The Equation of State of Molecular Hydrogen at Very High Density [J]. J Chem Phys,1983,79(3):1487.

[7] Saumon D,Chabrier G. Fluid Hydrogen at High Density:Pressure Ionization [J]. Phys Rev A,1992,46(4):2084.

[8] Saumon D,Chabrier G. Fluid Hydrogen at High Density:Pressure Dissociation [J]. Phys Rev A,1992,44(8):5122.

[9] Juranek H,Redmer R. Fluid Variational Theory for Pressure Dissociation in Dense Hydrogen:Multicomponent Reference System and Nonadditivity Effects [J]. J Chem Phys,2002,117(4):1768.

[10] Juranek H,Redmer R. Self-Consistent Fluid Variational Theory for Pressure Dissociation in Dense Hydrogen [J]. J Chem Phys,2000,112(8):3780.

[11] Chen Q F,Cai L C,Chen D Q,et al. Pressure Dissociation of Dense Hydrogen [J]. Chin Phys,2005,14(10):2077.

[12] Chen Q F,Cai L C,Jing F Q,et al. Theoretical Calculation of the Hugoniot Curves for Liquid Deuterium and Hydrogen [J]. Acta Phys Sin,1999,48(3):485. (in Chinese)
陈其峰,蔡灵仓,经福谦,等. 液氢、液氘冲击压缩特性的理论计算 [J]. 物理学报,1999,48(3):485.

[13] Ree F H. Simple Mixing Rule for Mixtures with Exp-6 Interactions [J]. J Chem Phys,1983,78(1):409.

[14] Ree F H. A Statistical Mechanical Theory of Chemically Reacting Multiphase Mixtures:Application the Detonation Properties of PETN 1984 [J]. J Chem Phys,1984,81(3):1251.

[15] van Thiel M, Ree F H. Accurate High-Pressure and High-Temperature Effective Pair Potentials for the Systems N_2-N and O_2-O [J]. J Chem Phys, 1996, 104(13): 5019.
[16] Beule D, Ebeling W, Förster A, et al. Equation of State for Hydrogen Below 10000 K: From the Fluid to the Plasma [J]. Phys Rev B, 1999, 59(22): 14177.
[17] Ree F H. Shock Wave in Condensed Matter-1987 [M]. New York: Elsevier, 1988: 125.
[18] Bezkrovniy V, Schlanges M, Kremp D, et al. Reaction Ensemble Monte Carlo Technique and Hypernetted Chain Approximation Study of Dense Hydrogen [J]. Phys Rev E, 2004, 69(6): 061204.
[19] Ross M. A High-Density Fluid-Perturbation Theory Based on an Inverse 12th-Power Hard-Sphere Reference System [J]. J Chem Phys, 1979, 71(4): 1567
[20] Nellis W J, Mitchell A C, van Thiel M, et al. Equation-of-State Data for Molecular Hydrogen and Deuterium at Shock Pressures in the Range 2~76 GPa(20~760 kbar) [J]. J Chem Phys 1983, 79(3): 1480.
[21] Holmes N C, Ross M, Nellis W J. Temperature Measurements and Dissociation of Shock-Compressed Liquid Deuterium and Hydrogen [J]. Phys Rev B, 1994, 52(22): 15835.
[22] Collins G W, Celliers P M, da Silva L B. Temperature Measurements of Shock Compressed Liquid Deuterium up to 230 GPa [J]. Phys Rev Lett, 2001, 87(16): 165504.
[23] Knudson M D, Hanson D L, Bailey J E, et al. Principal Hugoniot, Reverberating Wave, and Mechanical Reshock Measurements of Liquid Deuterium to 400 GPa Using Plate Impact Techniques [J]. Phys Rev B, 2004, 69(14): 144209.
[24] Bonev S T, Militzer B, Galli G. *Ab Initio* Simulations of Dense Liquid Deuterium: Comparison with Gas-Gun Shock-Wave Experiments [J]. Phys Rev B, 2004, 69(1): 014101.

Equations of State for Fluid Hydrogen and Deuterium: Dissociation Effects Studies

TIAN Chun-Ling[1,3], JING Fu-Qian[1,2], GU Yun-Jun[1],
CAI Ling-Cang[1], LIU Fu-Sheng[2]

(1. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*;
2. *Institute of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chendu* 610031, *China*;
3. *Department of Physics, Southwest University, Chongqing* 400715, *China*)

Abstract: Molecular hydrogen and deuterium under high temperature and high density conditions may undergo dissociation reaction, and thus transforms to an interacting mixture composed of molecules and atoms with complex interactions between constituent particles. In this paper, we use one-component fluid van der Waals (VDWLF) mixture approximation, in which an equivalent one-component potential is utilized to describe that compression behavior of such a mixture system in order to simplify the statistical thermodynamic treatment, and, therefore, calculate the internal energy and pressure of this system and concentration for each constituents through Helmholtz free energy minimization. The dissociation effects including temperature- and pressure-induced are studied in the density and temperature range of $\rho \leqslant 0.6$ g/cm^3 (corresponding molar volume $V \geqslant 3.3$ cm^3/mol) and $T \leqslant 10000$ K, respectively. The calculated isothermal equations of state of hydrogen are basically in agreement with those calculated by the two-component fluid variational theory and the first principle molecular dynamics and Monte Carlo simulations. The calculated single shock and double shock Hugoniots for molecular deuterium are also in well accord with experiments. The above mentioned results demonstrate the VDWLF mixture approximation is valid for the compression behavior descriptions of hydrogen (deuterium) within the region of $\rho \leqslant 0.6$ g/cm^3 (corresponding molar volume $V \geqslant 3.3$ cm^3/mol) and $T \leqslant 10000$ K.
Key words: equation of state; dissociation; one-fluid van der Waals mixture model