《天文学与天体物理学》主文稿编号
2026年11月26日
©ESO 2026

arXiv:2611.32107v2 [astro-ph.EP] 25 Nov 2026

天王星和海王星的热演化：氢–水相分离及甲烷的作用

Marina Cano Amoros[1,2], Nicola Tosi[1], Nadine Nettelmann[2]

[1] 空间研究所，德国航空航天中心（DLR），Rutherfordstr. 2，12489，柏林，德国[2] 物理研究所，罗斯托克大学，Albert-EinsteinStr. 23-24，18051，罗斯托克，德国

2026年11月26日

摘要

背景。 成分分层恒定的天王星和海王星绝热演化模型无法解释观测到的光度：天王星比通常预测的更暗，而近期改进的状态方程（EoS）则使海王星出现了亮度问题。对于木星和土星，研究者认为绝热模型中的氦雨会增强光度。近期预测，冰巨星中会发生氢–水相分离（H_2–H_2O 去混合），并伴随水雨。

研究目标。 我们旨在了解 H_2–H_2O 去混合以及水的状态方程如何影响天王星和海王星的光度。

方法。 我们采用当前最先进的 H、He、H_2O 状态方程以及 H_2–H_2O 相图，构建符合观测引力场和相图的当前结构绝热三层模型。我们计算有去混合和无去混合情况下的演化轨迹；对于海王星，还计算有无潜热和甲烷情况下的演化轨迹，并提供了包含熵的更新版大尺度状态方程。

结果。不考虑去混合时，采用修订版 AQUA 状态方程、且不含甲烷或潜热的绝热海王星，在 45 亿年内会冷却至其观测光度，与太阳系年龄相当吻合。对天王星采用相同假设，则需要 0.43 的邦德反照率才能解释其光度。发生去混合时，半径会膨胀，而光度会降低。对于天王星，去混合会使其与入射通量达到平衡演化，自然解释其暗淡的原因。去混合也会使海王星变暗。甲烷会减小半径膨胀幅度，但无法解决暗淡问题。较受青睐的海王星模型包含去混合和甲烷；由于一氧化碳冰吸积，其初始碳氧比为 ~1，冷却时间为 $\lesssim 4$ 十亿年。

结论 . Nept天王星需要额外的热源，除非其结构是原始的且外包层贫冰； le
氢—水相 分离是解释天王星结构和暗淡的一种可能机制。

关键词。 行星与卫星：内部结构 – 行星与卫星：成分 – 状态方程

1。引言

U 天王星和海王星在质量、半径和整体成分方面极为相似，但它们的本征热通量却相差近一个数量级。根据旅行者号的辐射测量，天王星被发现发出的本征热通量为 42 ± 47 尔格·秒$^{-1}$ 厘米$^{-2}$，在观测不确定度范围内与零相符（Pearl 等人 1990年）；而海王星发出的热通量为 433 ± 46 尔格·秒$^{-1}$ 厘米$^{-2}$ （Pearl 和 Conrath 1991年）。Wang 等人（2025年）和Irwin 等人（2025年）对天王星辐射能量收支的最新分析，为天王星存在非零内部热通量提供了证据，尽管其数值仍显著低于海王星。因此，这一修正后的估计并未消除两颗行星本征热通量之间的巨大差异。相反，它进一步凸显了理解为何其他方面相似的行星似乎经历不同热演化过程的重要性。正如Stevenson（2026）所强调的，谜题未必在于天王星的热辐射微弱，而在于两颗行星之间的差异。

早期将天王星和海王星视为具有分层内部结构的绝热行星的热演化计算，大致能够再现海王星的光度，但发现与观测结果相比，天王星的光度过高（Hubbard 1977；Hubbard& MacFarlane1980；Hubbard等人 1995；Fortney 等人 2011；Nettelmann 等人 2013）。在Scheibe 等人（2019）指出采用更新后的氢、氦和水的状态方程（状态方程）后，无论是天王星还是海王星，都无法用纯绝热内部结构解释，因为天王星的冷却速度仍然过慢，而海王星则过快。Scheibe 等人（2019）确定更新后的 H/He-状态方程是导致冷却加快的原因，而 Mazevet 等人 （2019）提出、后来被纳入原始 AQUA 的水的状态方程（Haldemann 等人2020）会产生与 H_2O-REOS（Nettelmann 等人 2008）水的状态方程相似的结果。

研究了行星绝热冷却的替代机制，尤其针对天王星暗淡的问题。Podolak等人（1991）和Hubbard等人（1995）提出，由于存在组成梯度，内部结构中的对流可能受到抑制，或者天王星初始的热能收支较低。Nettelmann等人（2016）假设，天王星中对流受到抑制，是永久性成分梯度的结果，该梯度存在于富含氢/氦的外包层与富含冰-岩石的下包层之间。

假设热边界层（TBL）会随时间在此处增长，从而将热量困在内部，同时使外层包络冷却得更快。这样的 TBL 可以解释天王星光度微弱，却无法解释海王星的光度为何明亮。Scheibe 等人 (2021在此基础上，进一步研究了一个假设：存在厚度和热导率给定且永久存在的成分梯度，并考察了一个能随内部热通量自洽演化的 TBL。他们发现，与绝热线情形相比，这种设定在一段时间内可能导致光度不足或过剩，因此

只需采用略有不同的参数值，就能解释这两颗行星的光度。

Vazan 与 Helled (2020)表明，深层原始成分梯度确实可以持续数十亿年；此外，如果天王星的初始能量收支不比当前值高出太多，这种梯度便能解释天王星的低光度。

Tejada Arevalo (2025年)模拟了初始成分梯度在对流混合作用下的演化，方法与Vazan 与 Helled (2020)类似，但还考虑了甲烷和氨可能存在的情况。测量结果表明，两颗行星的大气中 CH_4/H_2 比值很高，达到 90 × 太阳值的 50 倍（Atreya 等（2020））。Tejada Arevalo(2025年)证实，不同的初始熵会影响原始梯度的长期稳定性。为解释海王星当前的亮度，他们提出应采用较高的初始熵。这样一来，外层成分梯度将变得对流不稳定，导致混合，并在高光度下发生绝热冷却；到现在，海王星的外包层金属丰度也会更高。这些结果凸显了热演化与成分演化之间的相互依存关系。

富水行星中的氢–水相分离是一种能够抵消对流混合均质化效应的机制。此外，Bailey 与 Stevenson （2021年）提出，与氢$_2$–氦$_2$氧去混合相关的水析出所释放的引力能，可能为当今海王星提供过剩光度；而天王星内部可能已经完全去混合，因此不再通过这一过程释放引力能。相比之下，Gupta 等（2025年）认为，当前天王星和海王星中都存在氢–水相分离。

Cano Amoros 等人（2024）通过应用氢–水相图的实验和数值预测，研究了氢$_2$– 氦$_2$氧去混合对天王星和海王星水丰度及内部结构的影响。他们表明，随着大气温度变化，两颗行星中的去混合过程将以相似的方式进行；由于两者在 1 巴处的观测温度 ~76 开尔文和 ~72 开尔文相近，因此如今两者的大气水耗竭程度也应相似；又或者，由于海王星的大气温度略低，其水耗竭程度甚至可能更为显著。两颗行星不同的热流仍是一个悬而未决的问题。

Howard 等（2024）随后将氢$_2$–氦$_2$氧去混合与行星热演化耦合起来。他们通过对相图温度进行偏移，纳入了氢$_2$–氦$_2$氧相图和水的状态方程中存在的较大不确定性。该相图是他们根据密度泛函理论分子动力学数据构建的，数据来自Bergermann 等（2024）。他们表明，在假设去混合温度较高时，水的强烈耗竭可能导致半径膨胀。在他们的假设下，要么海王星冷却得过快，要么两颗行星最终都过大。这表明，仅靠温度偏移无法涵盖相图和水的状态方程中的全部不确定性，也可能是成分方面的不确定性，或者还有其他重要物理过程。

最近，CanoAmoros 等人（2024）（以下简称论文1）也基于$_2$–H_2O 密度泛函理论分子动力学数据，构建了一个相图，该数据来自Bergermann 等（2024），但进一步受实验数据约束。我们将其称为*Berg24*。它得出的水丰度差异很大，并且随着行星冷却而增大，其位置相当靠外，位于 $\gtrsim$0.9 M_P。发生分异并向下沉降的水量取决于热剖面，因此也取决于水的状态方程。在论文1中，我们采用了 AQUA 状态方程（Haldemann 等（2020））。此后，Cano Amoros 等人（2026）以及独立开展研究的Tejada Arevalo（2025）修正了其中的一个错误：AQUA 状态方程的熵。我们将修订后的版本称为Cano Amoros 等人（2026）修订版 *AQUA*。

在本研究中，我们重新考察天王星和海王星的热演化。鉴于已有研究表明，氢、氦和水的状态方程，以及氢$_2$–氦$_2$氧去混合过程，都会对冷却和半径演化产生重要影响；同时，甲烷也是它们大气中的一种丰富成分，因此我们在此纳入了所有这些因素。我们的研究基于关于物质性质的最新预测和观测约束。我们采用*Berg24* 相图、修订版 AQUA 状态方程，以及包含熵的宽温压范围甲烷状态方程。我们的目标是重新评估是否需要考虑其他物理过程，才能解释天王星和海王星观测到的光度。为此，我们考察了多种演化轨迹，包括有无相分离、有无甲烷、有无水转变为超离子相时释放的潜热，以及反照率的不确定性。

本文结构安排如下。第2 章介绍结构与演化建模方法，包括如何将结构映射到时间，以及所用的状态方程。在第2.4节，我们设计了不同的轨迹（T1—T6），以追踪天王星和海王星的演化。第3 章介绍天王星演化的结果，第4 章介绍海王星的演化结果。其中包括采用原版而非修订版 AQUA 状态方程的影响，以及对海王星而言，水在流体—超离子相变时释放的潜热的影响，以及加入甲烷的影响。第潜热释放的影响，以及加入甲烷的影响。第效章讨论结果，包括海王星可能的原始结构（5.1）和天王星的邦德反照率（5.1），并概述未来工作的方向。第5.2章总结我们的结论。在较长的附录中，我们推导了纳入甲烷的方程（附录6A），描述了具有熵的甲烷状态方程（附录AB），这是对先前应用于冰巨星天王星模型的甲烷状态方程的更新汇编，见Bethkenhagen 等人Bethkenhagen 等人(2017)。附录C包含补充图表，附录D则评估数值精度。

2. 方法

2.1. 演化建模

我们使用一种新开发的、基于 Python 的代码计算天王星和海王星的热演化，该代码现已集成到内部结构与演化代码 TATOOINE（Baumeister 等，2020；MacKenzie 等，2023；Baumeister 和 Tosi，2023）中。新代码遵循 MOGROP（Nettelmann 等，2012）的方法，并以其为基准进行了验证。

首先，计算一系列具有不同 1 巴温度 下的分段绝热内部结构模型 $T_{1\,\mathrm{bar}}$。对于弱辐照行星，这一物理温度可以与有效温度（相关（Guillot，1995）：

$$T_{1\mathrm{bar}} = K\, T_{\mathrm{eff}}^{1.244} g^{-0.167}, \tag{1}$$

其中，g 是行星表面的重力加速度，K 是经过校准以得到观测到的T_{eff}的拟合参数。与Scheibe 等人（2019）一样，我们对天王星和海王星分别采用常数值 $K_{\mathrm{Ura}} = 1.481$ 和 $K_{\mathrm{Nep}} = 1.451$，其中 g 的单位为 cm s^{-2}。

温度T_{eff}等同于在红外波长下可观测到的行星光度L_{eff}，这与所有波长范围内的总光度L 有所区别。虽然L 包含恒星辐照所产生的反射光贡献，~$A_B T^4_{\mathrm{eq}0}$，其中A_B为邦德反照率，$T_{\mathrm{eq}\,0}$

表1：本研究用于天王星和海王星内部结构及演化建模的观测约束。

	天王星		海王星	
质量 M [10^{24}千克]	86.8099	Jacobson &Park (2025年)	102.409	Jacobson (2009)
赤道半径R_{eq} [km]	25 559 ±4	Lindal 等人 （1987）	24 766 ± 15	Lindal （1992）
压力 P处于 R_{eq} [bar]	1	Lindal 等人(1987)	1	Lindal (1992)
$T_{1\,bar}$ [开尔文]	76 ± 2	Lindal 等(1987)	72 ± 2	Lindal （1992）
有效温度 T_{eff} [开尔文]	59.1 ± 0.3	Pearl 等人(1990年)	59.3 ± 0.8	Pearl 和 Conrath (1991)
邦德反照率 A	0.3 ± 0.049	Pearl 等人(1990年)	0.29 ± 0.067	Pearl 和 Conrath (1991)
平衡温度 T_{eq} [开尔文]	58.2 ± 1.0	Pearl 等人(1990年)	46.6 ± 1.1	Pearl 和 Conrath (1991)
自转周期 P_{rot} [s]	62 060 ± 40	Guillot 和 Gautier (2015)	58 000 ± 200	Guillot & Gautier (2015)
引力矩 J_2 [$\cdot 10^6$]	3509.3 ± 0.41	French等 （2024）	3529.4 ± 4.5	Helled 等 （2010）
引力矩 J_4 [$\cdot 10^6$]	−35.5 ± 0.47	French等 （2024）	−35.8 ± 2.9	Helled 等人(2010)

是零反照率平衡温度，且还包含吸收并重新辐射的恒星辐照L_{eq}~$(1-A_B)\,T^4_{eq0}$；L_{eff}则仅包含后者。L_{eff} 中的光谱能量分布遵循黑体光谱。对于T_{eff} 约为 100 K 的行星，其峰值出现在红外波长范围内。可观测到的L_{eff} 可通过斯特藩–玻尔兹曼定律得出T_{eff}。该定律可推广至不同的光度贡献：$L_i = 4\pi R_p^2 \sigma_B T_i^4$，其中 σ_B 为斯特藩–玻尔兹曼常数。

待求解的能量平衡方程为

$$L_{eff} = L_{eq} + L_{int}, \tag{2}$$

其中，平衡温度 $T^4_{eq} = (1-A_B)\,T^4_{eq0} = (1-A_B)(R_*^2/2a)$，$R_*$ 为恒星半径，a 为轨道距离。L_{int} 是内部的热损失，可包含多种贡献。我们纳入长期冷却以及岩石核心的放射性生热损失 L_{radio}，如 Nettelmann 等人（2011）所述。因此，$L_{int} = L_{sec} + L_{radio}$。

长期冷却考虑了冷却造成的热损失以及行星随之发生的收缩。这两种效应都会导致行星的引力能 dE_{grav} 和内能 dE_i 发生变化。因此，长期冷却可写为 $L_{sec} = -(dE_{grav} + dE_i)/dt$。水析出会导致质量重新分布，这一点不容忽视。它会影响引力能和内能的分布。这些贡献可合并为热损失 $\delta q/dt = T\,ds/dt$，因此，水析出的能量效应隐含在比熵 ds 随时间的局部变化中：

$$L_{sec}(t) = -\frac{1}{dt}\int_{M_{core}}^{M_p} dm\left(T(m,t)\,ds(m) + M_{core}\,c_v\,dT_{core}(t)\right) \tag{3}$$

比热容为c_v，我们取值为 1 J/(g K)。

我们预先计算了一组包含 55 个不自转内部结构剖面的模型，其$T_{1\,bar}$ 范围为 500 至 65 K。每个模型均提供从 1 bar 高度到行星中心的径向剖面，包括质量（m）、压力（P）、温度（T）、密度（ρ）、半径（r）、重力和熵（s）。由于内部模型是在离散的$T_{1\,bar}$ 值下计算的，因此我们采用插值法获得更多中间状态，以确保演化过程中有足够的时间分辨率。

给定一系列按 $T_{1\,bar}$ 排序的内部剖面，可计算它们局部的熵差$ds(m)$，即质量坐标 m 处的熵差，并求解方程（2），得到相邻剖面之间的时间间隔 dt。热演化是对许多时间间隔进行积分。我们令演化从 $t = 0$ 开始，并沿时间向前积分。

2.2. 内部结构建模

我们使用一维内部结构与演化代码 TATOOINE，获得天王星和海王星的内部结构剖面。模型受表 1 中总结的观测量约束。

与论文1相同，我们采用传统的三层结构，其中两个绝热包层覆盖在一个等温内核之上（Hub-bard & MacFarlane 1980; Nettelmann 等人 2013），同时指出，考虑形成历史（Malamud etal. 2024）或深部去混合（Militzer 2025）的多层方法，或许能更恰当地描述冰巨星的深部内部。TATOOINE 联立求解不自转行星的质量守恒方程和流体静力平衡方程，并采用适当的状态方程（例如Baumeister 等，2020）。

2.2.1. 状态方程和结构参数

外包层和内包层由氢、氦、水以及在某些情况下的甲烷混合组成。对于氢和氦，我们采用 Chabrier& Debras (2021) 的 CD21 状态方程。对于水，我们采用修订版 AQUA（Cano Amoros 等人，2026年）。对于甲烷，我们采用附录B中所述的状态方程。我们通过加和体积定则计算混合物的状态方程。对于岩石内核，我们采用 P–ρ 关系，该关系由 Hubbard & Marley(1989) 针对硅酸盐、氧化镁和铁化合物的混合物提出，是对 Hubbard & Mac-Farlane(1980) 研究结果的改进拟合。岩石各组分的状态方程基于不同 区域适用的理论之间的插值，以及极高压下的实验数据；这些实验压力高达 ~25 兆巴，是通过使用核爆炸装置进行冲击压缩实验达到的（Al'tshuler 1965；Walzer 1982）。

质量丰度分别为 X（氢）、Y（氦）和 Z（重元素）的混合物，其比熵通过将 Chabrier 等人（2019）针对氢氦二元体系提出的理想混合方案（其公式 9–11）扩展到该多组分体系来求得。随后，从 1 bar 下指定的温度开始，沿恒熵 S (T, P, {X_i}) 路径插值构建绝热线。外包层与内包层之间的转变压强和温度分别记为 P_Z 和 T_Z。两个包层的成分不同，其整体重元素质量分数分别为 Z_{atm}(= Z_1) 和 Z_2。内包层遵循另一条由 S (T_Z, P_Z, {$X_{i,2}$}) 定义的绝热线，其成分为 {$X_{i,2}$})。与论文 1 一样，对于 $T_{1\,bar} < 100$K 和 $P < 10$ bar，我们使用简单的理想气体状态方程。

下面我们将说明如何用四个参数 Z_1,Z_2, P_Z 和 M_{core} 来确定行星的成分。

2.2.2. 外包层金属丰度与转变压强

目前的冰巨星内部结构模型表明，富含重元素的深层内部上方覆盖着以 H/He 为主的外包层（Helled 等（2020））。Bailey 与 Stevenson（2021）提出，氢水不混溶性可以从物理机制上解释外包层贫金属的现象。

在论文1中，我们构建了氢水相图，并将其标记为 *Berg24*。该相图采用了 Bali 等(2013) 和 Vlasov 等(2023) 的实验数据，以及来自Bergermann 等 (2024) 的 DFT-MD 模拟约束。我们用它来约束外包层的金属丰度Z_1，以及两个包层之间的转变压强 P_Z。具体方法如下。

为了确定双组分氢水体系中水分子 $x^{(\mathrm{sep})}{}_{\mathrm{H2O}}$ 的粒子分数，我们采用论文1中所述的绝热线与相图之间的迭代过程。水的粒子分数与质量分数之间的换算假定不存在其他组分，即设定 $Z_{\mathrm{H2O}} = Z^{(2)}{}_{\mathrm{H2O}}$ 并使用公式（A.2），但存在甲烷时除外，见章节2.4。假定的成分会影响平衡丰度 $x^{(\mathrm{sep})}{}_{\mathrm{H2O}}$，进而通过成分对沿绝热线温度的影响，改变$Z_{\mathrm{H2O}}$。氦质量分数$Y$按$Y = Y^{(2)}(1-Z)$计算，其中$Y^{(2)}$是氢氦二元体系中的氦质量分数。我们将其设为原太阳值 0.275。

一旦确定了给定Z_{H2O} 下的$T_{1\,\mathrm{bar}}$ 值，我们便将其视为外包层的水丰度（T5 轨迹除外）。这隐含地假设，雨淋区域上方的对流翻转速度远快于雨淋时间尺度，因此整个外包层的成分会均匀化为相分离区域顶部的成分。最后，$Z_1 = Z_{\mathrm{atm}} = Z_{\mathrm{H2O}} + Z_{\mathrm{CH4}}$ 是外包层的总金属丰度。

去混合过程还会给出外包层与内包层之间的转变压强 P_Z。我们发现，P_Z随$T_{1\,\mathrm{bar}}$ 变化很小，约为 11 吉帕。因此，对于发生去混合的结构，我们将P_Z 固定为 11 吉帕。对于未发生去混合的结构，内包层与外包层之间的分界由各层质量守恒的要求决定，P_Z 不起作用。

2.2.3. 当前结构

我们将满足天王星和海王星当前结构模型定义为符合以下观测约束的模型：其质量$_{\mathrm{p}}$、半径$_{\mathrm{eq}}$、$T_{1\,\mathrm{bar}}$、P_{rot}、以及J_2 和J_4 如表1所示。

为获得当前结构，我们采用第2.2.2节中的 Z_1 和 P_Z，并调整两个自由参数 Z_2 和核心质量，以重现观测到的引力谐系数 J_2 和 J_4。为计算自转行星的 J_2, J_4, 和赤道半径 R_{eq}，我们将 TATOOINE 得出的一维结构模型交给 MOGROP代码处理。我们在一维结构模型中假设的平均半径和组成（Z_2, M_{core}）之间进行迭代（前者由 TATOOINE 部分处理），并与根据 Zharkov & Trubitsyn (1978年) 的形状理论（展开至四阶）得到的 R_{eq}、J_2, 和 J_4 值进行迭代（后者由 MOGROP 部分处理）

使用 TATOOINE 代码计算结构模型是出于便利性的选择。然而，我们必须注意，在当前两个代码 TATOOINE 和 MOGROP 之间交互自动化程度下，仍存在一些小的不一致之处。这些问题已在附录D中讨论。

表2中的参数值列出了我们对天王星和海王星现今内部结构的研究结果。其数值与论文1中相应模型的数值略有不同，因为修订版 AQUA 中的熵会改变深层包层中的Z_2 和M_{core} 的P–T 剖面，而更新后的引力矩则提供了修订后的结构约束。

我们所研究的不同演化轨迹 T1–T6 在初始条件、演化路径以及达到当前结构的时间方面存在差异。

2.3. 随时间演化的结构

演化计算的起始时间为 $t = 0$，相应的行星结构定义为初始模型。该模型根据 $T_{1\,\mathrm{bar}} = 500$ K 的初始温度计算得出。该温度足够高，使得 $dT_{1\,\mathrm{bar}}/dt$ 和 dT_{eff}/dt 迅速减小；也就是说，进一步提高 $T_{1\,\mathrm{bar}}$ 不会导致时间上的进一步演化，如图1 的 c、d 图所示。

当前结构模型出现的时间标记为 t_{pds}。一般而言，t_{pds} 与太阳系的年龄 $\tau_\odot = 4.56$ 十亿年不一致。如果二者一致，则该模型能够解释当前的观测光度。H_2–H_2O 相分离开始的时间标记为$t_{\mathrm{sep,\,i}}$ 结束的时间标记为$t_{\mathrm{sep,\,f}}$。

M_{core} 随时间保持不变。发生去混合时，我们也保持P_Z 不变，而Z_1 和Z_2 可能因水沉降而改变。以当前结构模型为起点，我们按照论文1中所述的水质量守恒要求，逐步提高 $T_{1\,\mathrm{bar}}$，并计算Z_2。在深层包层中，我们忽略其中甲烷质量分数随水质量分数变化而产生的变化。

有些演化轨迹可以延伸到达到当前结构之后的时期。这可能伴随着$T_{1\,\mathrm{bar}}$ 和T_{eff} 低于今天观测值的情况。因此，T_{eff} 可以降至T_{eq}，此后大气层的演化可能在与入射通量近乎辐射平衡的状态下继续。不幸的是，我们的代码 MOGROP 和 TATOOINE 均无法模拟平衡演化。在假设存在 TBL 的情况下，可以模拟平衡演化（$T_{\mathrm{eff}} \gtrsim T_{\mathrm{eq}}$）；深部内部的热损失可提供足够的能量，延缓外包层的冷却，甚至使其升温，从而使$T_{1\,\mathrm{bar}}$ 随时间增加，同时T_{eff} 跟随日照 T_{eq}（Scheibe 等（2021））逐渐增加。这里，我们仅将演化停止在这种情况发生之前。

2.4. 演化轨迹

我们考虑天王星的三种不同演化轨迹，以及海王星的六种。轨迹 1 和轨迹 6 不包含氢$_2$-氢$_2$氧去混合；轨迹 2—5 则包含。轨迹 1—3 假设包层由氢、氦和水组成。轨迹 4—6 包含甲烷。

T1 轨迹 1 假设不会发生去混合。T1 表示成分分层（Z_1, Z_2, M_{core}）保持原始状态的情形。T2 轨迹 2 表示一颗初始时成分相当均匀、且较早开始去混合的行星。初始 Z_{atm} 设为 0.7。构建这条轨迹时，我们从当前结构 {Z_{atm}、P_Z、Z_2, M_{core}} 出发，逐步升高$T_{1\,\mathrm{bar}}$，同时逆转去混合的影响，直至外包层丰度达到$Z_{\mathrm{atm}} = 0.7$；此后丰度保持不变。T3 轨迹 3 与 T2 类似，但初始 $Z_{\mathrm{atm}} = 0$ 较低，为 0.31，因此去混合开始得较晚。

T4 轨迹4假设在包层中以及整个时间内甲烷质量分数 Z_{CH4}恒定。其数值通过以下条件确定

表2：天王星和海王星的现今内部结构模型。

	$T_{1\,巴}$ [K]	Z_{atm}	Z_2	P_Z [吉帕]	M_{core} [M_E]	M_{water} [M_P ,M_E]	R_{eq} [km]	J_2 [$\cdot 10^6$]	J_4 [$\cdot 10^6$]
天王星	76	0.141	0.854	11	1.39	0.72 , 10.48	25 561	3509.5	-35.9
海王星	72	0.100	0.905	11	1.13	0.81 , 13.84	24 769	3527.4	-33.2
含甲烷的海王星	72	0.179	0.922	11	1.46	0.72，12.37	24 756	3529.0	-33.9

：首先，现今模型外包层中的水丰度与相图一致；其次，模型符合引力谐波（不过参见附录D）。此外，还有一项约束，结果证明它非常严格：$Z_{CH4} = Z_{H2O}$在外包层中的数值为$t = 0$。其依据是，我们假设碳和氧最初以一氧化碳冰的形式吸积。由于 CH_4 和 H_2O 的分子量十分接近，它们最初的质量分数也应相近。

T5 轨道 5假设甲$_4$/氢$_2$ 和氦/氢粒子在外包层中的比例随时间保持不变。这会导致它们的质量分数在x_{H2O} 变化时发生改变。在任何时刻，外包层中的水质量分数Z_{H2O} 都会根据相图以及甲烷和氦的存在情况调整为x_{H2O} ，参见附录A。与 T4 一样，当前结构假设两个包层中的甲烷质量分数始终保持不变。

T6 轨道 6包含甲烷但不发生去混合。假设采用 T4 的当前结构，并对其进行热演化。

3. 天王星的结果

图1 展示了天王星沿T_{eff}（面板 a）、$T_{1\,bar}$（c）和半径（e）随 T1—T3演化轨迹的演化。本文章节中给出的数值汇总于表3中。

具有原始分层结构（T1）的天王星在最初十亿年内快速冷却，但冷却程度仍不足以达到观测到的温度；直到 8.50 十亿年后才达到该温度（超出图中的时间轴范围）。半径单调减小。这条恒定成分 T1 轨道无法解释天王星观测到的低光度。

初始 $Z_1(0) = 0.7$ 较高的天王星（T2）起初要小得多，半径为 1.16 $R_{Ura.}$，而 T1 为 1.6 $R_{Ura.}$。这是因为外包层含水量较高（0.7，而 T1 为 0.14），导致初始内部剖面更冷。去混合在演化早期便开始了，仅 0.11 十亿年时就已发生。对于相同的相图和成分假设，其开始温度比论文1中的结果高 +10 K。这是因为采用修订版 AQUA 状态方程时，$T_{1\,bar}$ =271 K 对应的剖面比采用原始 AQUA 时更冷。去混合开始时，半径已经缩小至 0.936 $R_{Ura.}$。去混合开始起作用后，T_{eff} 迅速降低，而半径则膨胀。这引出了一个问题：由于辐射表面积增大，光度 $L_{eff} \sim R_p^2 T^4$ eff 是否会增加；还是由于辐射温度降低而减小？我们发现光度会降低（图 C.1a）。随着整个行星进一步冷却，去混合不断推进，并导致内部质量再分布。随着水持续流失，外包层密度降低，使行星膨胀。到 1.27 十亿年时，T_{eff} 已达到观测值，并符合当前结构模型。此后，相分离在 $T_{1\,bar} < 76$ K 下继续进行。

到 2.7 十亿年时，天王星的有效温度达到平衡温度。此时，半径已增至 1.005$R_{Ura.}$，而$T_{1\,bar}$ 则降至 72 K。

具有去混合过程且初始外包层丰度适中的天王星模型（0.31；T3）介于 T2 和 T1 之间。其初始半径为 1.445 $R_{Ura.}$。去混合在 1.72 十亿年时开始，此时表面温度已降至 91 K。此时半径已降至 0.981 $R_{Ura.}$。与 T2 一样，随着去混合的开始，半径开始增大，而 T_{eff}下降。在 2.68 十亿年时达到当前结构模型。去混合在$T_{1\,bar} < 76$K 下持续进行，直到 3.32 十亿年时，行星的T_{eff} 达到T_{eq}。

3.1. 天王星的平衡演化

对于任何考虑的初始状态，T_{eff} 都会下降，$T_{eff} > T_{eq}$ 也会下降，而T_{eq}则会上升。在存在去混合的天王星模型中，初始状态的熵较低，导致能量收支较低；又由于天王星非常接近平衡，T_{eff} 会在当前时间之前达到T_{eq} 。由于恒星辐照随时间增强，而且已知天王星大气能够吸收一部分太阳光（$A_B < 1$），T_{eq} 会继续上升。那么T_{eff}会发生什么变化？

虽然从物理上说，T_{eff} 低于T_{eq} 并非不可能，工业化地球便是例证：目前它存在能量失衡 $\sigma_B(T^4_{eff} - T^4_{eq}) \simeq -1\,W/m^2$ (Mauritsen 等，2025年)，但当前天王星的净损失略为正值（$T_{eff} \gtrsim T_{eq}$），因此我们假设，从$T_{eff} \gtrsim T_{eq}$ 首次出现的时间起，这一状态便适用于天王星。

由于T_{eq} 随时间增加，我们预计T_{eff} 在平衡演化中也会随之增加，而$T_{1\,bar}$也可能如此。目前尚不清楚平衡演化如何影响深部内部的冷却。Nettelmann 等人(2016) 假设，随着$T_{1\,bar}$ 开始升高，深层大气中会形成一个等温区域，而深部内部则继续缓慢冷却。也有可能由于平衡演化中的净热损失很小，深部热状态的变化因此减缓，去混合便会停止。我们简单地假设，一旦下降的T_{eff} 即将达到不断升高的T_{eq}，天王星此后便会以$T_{eff} \gtrsim T_{eq}$ 演化至今。这意味着，达到平衡的演化情景自然能够解释天王星的观测光度。情景 T2 和 T3 就属于这种情况。我们谨慎指出，平衡演化状态未必容易达到。事实上，Scheibe 等人(2021) 发现，在早期保留热量、后期再释放的情况下（他们的情形是由衰减的 TBL 导致），系统会达到一个T_{eff} 比T_{eq} 高几开尔文的状态，并维持数十亿年，因此会高估现今天王星的光度。

表 3：天王星在不同时间的演化轨迹结果。

	$Z_1(0)$	$Z_2(0)$	Z_1（t_{pds}）	t_{pds}（十亿年）	$t_{sep,\ i}$（十亿年）	$T_{1\,bar}(t_{sep,\ i})$ (K)	t_{eq}（十亿年）	$T_{1\,巴}(t_{eq})$ (K)	R_p（t_{eq}）($R_{Ura.}$)
T_1	0.141	0.854	0.141	8.50	–	–	8.5	76	1.000
T_2	0.700	0.806	0.141	1.27	0.11	271	2.71	72	1.005
T_3	0.314	0.839	0.141	2.68	1.72	91	3.32	72	1.003

3.2. 使用原始 *AQUA* 的天王星

在成分和整体结构的假设相同的情况下，采用原始 AQUA 的天王星冷却速度（6.9 十亿年）快于采用修订版 AQUA 的情况（8.5 十亿年）（比较图1a 中的紫色实线和绿色实线）。两条曲线均对应无分相情形（T1）。海王星也呈现出相同的定性效应。

4. 海王星的结果

图1右侧面板展示了海王星沿 T1—T3轨迹的演化，包括T_{eff}、$T_{1\,bar}$和半径。本章节给出的数值总结于表4中。

对于不发生去混合的海王星（T1），冷却时间与太阳系的年龄相符：在4.42十亿年时，T_{eff} = 59.3；在4.56十亿年时，T_{eff} = 58.8 K。这些数值处于T_{eff}的观测不确定度范围内。在该情形下，半径从初始值1.52$R_{Nep.}$单调减小。

如果初始水丰度较高（T2），分异开始较早，与天王星-T2情形相似。外包层中的快速水耗竭（见图2）导致半径快速增大，同时T_{eff} 下降。仅经过0.93十亿年的冷却后，便达到当前的结构模型。此后，去混合持续进行，直到外包层中不再有水。3.24十亿年后，这一过程完成，此时$T_{1\,bar}$ 已降至65 K。此时，不断增大的半径达到1.005$R_{Nep.}$。去混合完成后，行星以恒定组成继续演化，半径再次减小。在4.56十亿年时，T_{eff} = 53。6 K，即比观测值低5 K，半径为1.003$R_{Nep.}$。

对于中等初始水丰度（T3），去混合开始得较晚，即在 1.67 十亿年时开始。在相分离的早期阶段，我们再次观察到这样的行为：半径迅速增大，而 T_{eff} 和 $T_{1\,bar}$ 降低。当前结构模型在 2.23 十亿年时达到，因此同样比没有成分演化的经典情形（T1）早得多。大气水耗竭在 3.66 十亿年时完成。在 4.56 十亿年时，T_{eff} = 54.5 开尔文，且$T_{1\,bar}$ =65 开尔文。

海王星发生相分离时的冷却时间比未发生相分离时更短，这是由于其初始状态更冷，而这又源于初始行星更加均匀。相反，较低的初始Z_1值意味着初始结构更加不均匀，从而导致更长的冷却时间。由于最低的初始Z_1值出现在没有相分离的模型中，因此，在包层中水是唯一重元素且结构为绝热分层结构这一假设下，T1 模型为可能的最大冷却时间设定了上限。

我们发现，相分离可以为天王星较低的当前光度提供一种可能的解释，但无法一致地解释海王星的亮度。接下来，我们将考虑对海王星热演化可能产生的其他贡献。

4.1. 含甲烷的海王星

图 3 展示了海王星在存在甲烷和氢-水相分离（T4 和 T5）以及存在甲烷但没有相分离（T6）情况下的热演化。

在甲烷质量分数恒定的情况下，T4 模型的表现与 T2 和 T3 模型相似：随着发生分相，半径增大，而T_{eff} 降低。在粒子分数恒定的情况下，即 T5 模型中，外包层中的甲烷质量分数随时间增加（图 2）。由此引起的密度增加，在一定程度上抵消了由于含水量降低而导致的密度下降。因此，不会发生半径膨胀，行星持续收缩。

需要注意的是，当前 T5 模型的半径略大（大了 0.7%）。这是因为在Z_{H2O} 拟合引力谐波时，Z_{CH4} 被保持在 0.10，之后才根据Z_{CH4} 的结果进行调整，而不是同时调整，并且保持了x_{H2O} 守恒（见附录 A）。完整混合物中较低的Z_{H2O} = 0。057 导致半径略大（见表4）。

在内部模型中加入甲烷似乎会延迟去混合的分异开始以及海王星的冷却；只有当行星已经冷却至 74 K 时，相分离才开始，而达到当前结构所需的冷却时间延长至将近 4 十亿年。

含有甲烷的模型冷却较慢，源于三个相互重叠的性质。首先，我们发现，在给定水质量分数下，含有甲烷的绝热线通常比不含甲烷的更冷，也就是说，用甲烷替代 H/He 会使绝热线温度降低。这一行为适用于压力 $\gtrsim$0。3 吉帕，因此也适用于去混合区域附近的压力。在低于 0.3 吉帕、因而温度也较低的压力范围内 T $\lesssim$1000 K，致密的分子氢流体具有旋转和振动等内自由度，因此其温度低于甲烷理想气体近似下的温度。如果在 11 吉帕附近区域内绝热线更冷，则需要进一步降低水丰度，才能与相图保持一致。因此，含有甲烷时，当前模型的Z_{H2O} 更低，见表4。根据含有甲烷时绝热线更冷这一性质，人们原本会预期去混合更早开始、冷却更快，但这与我们的观测结果相反。

其次，我们发现，在给定总金属丰度的情况下，含甲烷的绝热线通常更暖，也就是说，用甲烷替代水会使绝热线升温。例如，T4 模型的初始结构为 Z_{CH4} = Z_{H2O} = 0.095，去混合在 $T_{1\,bar}$ = 74 K 时开始。我们检查了在总质量分数同为 0.19 、但仅考虑水的情况下，绝热线会变冷，去混合也会更早开始，即在 80 K 时开始。仅凭这一性质，人们会预期含甲烷时去混合开始得更晚、冷却速度更慢，这正是我们观察到的情况。然而，我们遇到的问题是，被甲烷替代的水量相当少，为 0.057，而非 0.100。这一数值小于被甲烷替代的氢/氦量（总 Z_1 为 0.179，而非 0.100）。因此，人们会预期第一种性质占主导，但我们观察到的并非如此。

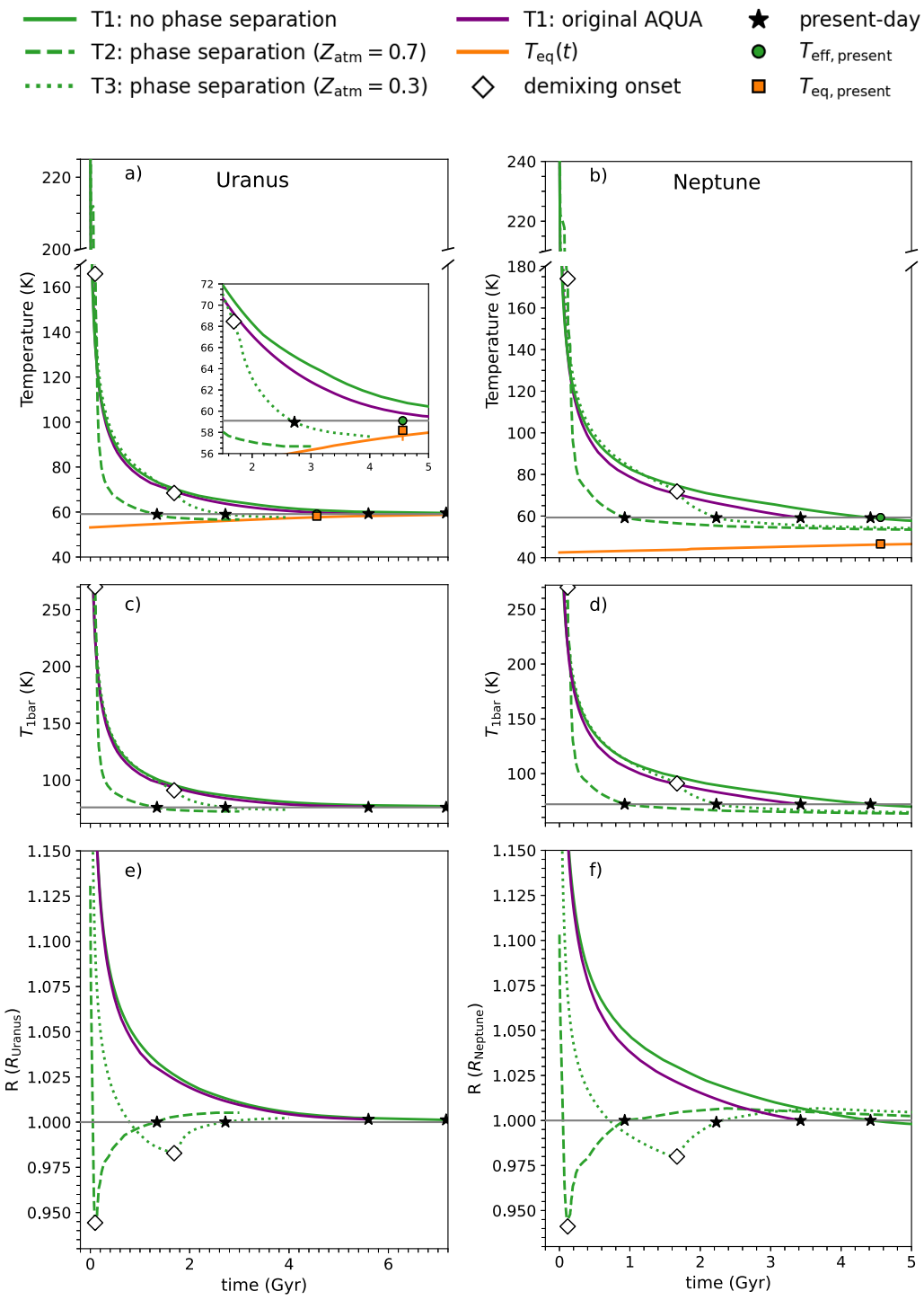

图 1：沿 T1（绿色实线）、T2（绿色长虚线）和 T3（绿色短虚线）轨迹，天王星（左）和海王星（右）的有效温度和平衡温度（a、b）、1 巴温度（c、d）及半径（e、f）的演化。T2 和 T3 轨迹考虑了相分离，而 T1 轨迹未考虑。当前结构模型对应的时间以星号标出。白色菱形表示分异开始。灰色水平线表示观测值。当 T_{eff} 接近 T_{eq}时，曲线终止。紫色线表示采用原始 AQUA 的 T1 模型。

第三，令人惊讶的是，在含甲烷的模型中，我们对外包层的初始水丰度设定了上限，即 $Z_{H2O} \leq Z_{CH4}$，因为我们假设碳和氧以一氧化碳冰的形式吸积在富含重元素的核心之上，无论其组成恰好如此。事实证明，这是一项强约束。由于我们需要较低的当前甲烷质量分数来拟合引力矩，因此初始水质量分数也必须较低（我们得到 0.064），这将导致更接近于—

表4：海王星在不同时间的演化轨迹结果t_o。

	$Z_1(0)$	$Z_2(0)$	Z_1（t_{pds}）	Z_{CH4}（t_{pds}）	t_{pds}（十亿年）	$t_{sep,\ i}$（十亿年）	$T_{1\,巴}(t_{\ sep,\ i})$ (K)	$t_{sep,f}$（十亿年）	$T_{eff}(t_\odot)$ (K)	右$_P(\tau_\odot)$（$R_{Nep.}$）
T_1	0.10	0.905	0.10	0	4.5	–	–	–	58.8	1.000
T_2	0.70	0.873	0.10	0	0.93	0.12	271	3.24	53.6	1.003
T_3	0.31	0.839	0.10	0	2.23	1.67	91	3.66	54.5	1.005
T_4	0.19	0.912	0.179	0.095	3.72	3.56	74	6.33	56.2	1.004
T_5	0.158	0.922	0.152	0.095	3.86	3.64	74	6.81	57.3	1.006
T_6	0.179	0.922	0.179	0.095	3.97	–	–	–	57.9	0.996

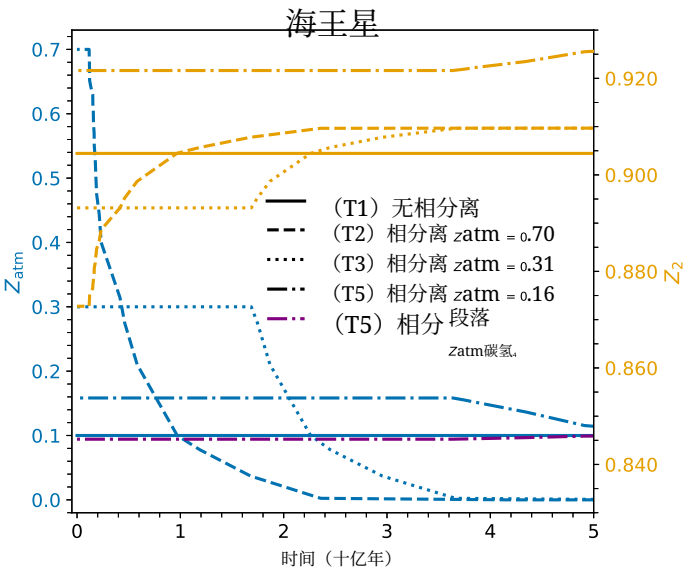

图2：海王星大气层和外包层中挥发物分布（Z_{atm}，蓝色；左轴）以及内包层中挥发物分布（Z_2，橙色；右轴）的演化。实线表示T1模型，虚线表示T2模型，点线表示T3模型，点划线表示T5模型。随着去混合的开始（T2和T3曲线），水丰度发生显著变化；在达到当前结构后，海王星中的去混合仍会继续，直至大气层中的水完全耗尽。紫色曲线表示大气甲烷丰度，该丰度在去混合开始后增加。内包层甲烷丰度保持在0.095不变，因此未在此处显示。

T1 轨迹（Z_{H2O} = 0.1）而非 T2、T3 轨迹（初始Z_{H2O} > 0.3）的解。

T5 轨迹的表现与 T4 情景相似，但会单调收缩。由于仅有水析出时，相对于氢而言保持恒定的粒子比在物理上是合理的，因此这是我们最倾向的情景，而 T4 情景仅用于说明。T5 轨迹的冷却时间为 3.86 十亿年。

4.2. 具有潜热的海王星

到目前为止，我们忽略了水发生相变时潜热所产生的影响。在此，我们研究这一影响对 T1 模型演化的作用，并比较该模型在有无熵跃变（会导致潜热释放）情况下的 P –T 剖面。

方法 随着行星冷却，内部越来越大的区域跨越超离子（SI）相边界，并释放潜热。在每个时间步 t_i，我们确定绝热线跨越流体-超离子相边界 $T_{SI}(P)$ 时对应的质量坐标 m_{SI}，并确定跨越该边界的熵跃变 $\Delta s_{SI}(P, T)$。其下方的温度廓线沿着较低熵的等熵线变化。

对于每一对连续的时间步 t_i、t_{i+1}，我们评估行星内发生新转化为超离子相的质量 $dm_{SI} = m_{SI}(t_{i+1}) - m_{SI}(t_i)$。由潜热导致的额外光度近似为

$$L_{lat} = \delta \dot{Q}_{latent} \approx \frac{1}{2\,dt}\left[T(t_i)\,\Delta s_{SI}(t_i) + T_{i+1}\,\Delta s_{SI}(t_{i+1})\right] Z_2\, dm_{SI}. \quad (4)$$

额外源项 L_{lat} 不应被纳入能量平衡方程（2），前提是潜热已经通过 P–T 剖面中的熵跃变计入，正如我们在此处所做的那样。

结果 在 $T_{1\,bar}$ = 200 K 以上，绝热线始终完全处于流体相（图 4a）。在 $T_{1\,bar}$ = 140 K 时，核心上方开始形成一小层超离子层，并向外扩展。在$T_{1\,bar}$ = 100 K 时，行星中相当大一部分已进入超离子区域，而具有熵跃变（虚线）的P–T 剖面与图 4a 中所得的剖面相比，温度最高相差近 1000 K；后者采用恒熵条件（实线）。后者沿着相边界延伸，而具有熵跃变的P–T 剖面则沿着熵较低的超离子绝热线进入更深的内部，温度也随之降低。

图 4b 展示了考虑潜热效应$T\ \Delta s_{SI} dm_{SI}$ 与忽略潜热（T1 轨迹）对热演化的影响。海王星冷却至低于 $T_{1\,bar}$ = 140 K 后，演化曲线开始分离。考虑潜热释放的海王星在初期冷却得较慢。蓝色曲线表示潜热释放速率，$\dot{Q}$。潜热释放速率早期达到峰值，随后随着新近“冻结”的质量减少而衰减。经历一个持续十亿年的较明亮时期后，行星内部损失了更多初始能量预算，因此在当前时刻显得更暗。潜热效应使海王星的冷却时间缩短了 –0。3 十亿年至 4.2 十亿年。

5. 讨论

5.1. 原始海王星？

对于具有原始组成且不含甲烷的海王星模型，与原始 AQUA 相比，使用修订版 AQUA 会使冷却时间延长 ~ 1 十亿年，这恰好足以使其在当前达到海王星的观测光度。

虽然我们无法将这一强烈发现唯一地追溯到修订版与原始 AQUA 的性质差异，但其中存在一些明显差别，可能发挥了作用。修订版导致熵随P –T发生依赖性偏移，如图 3 所示

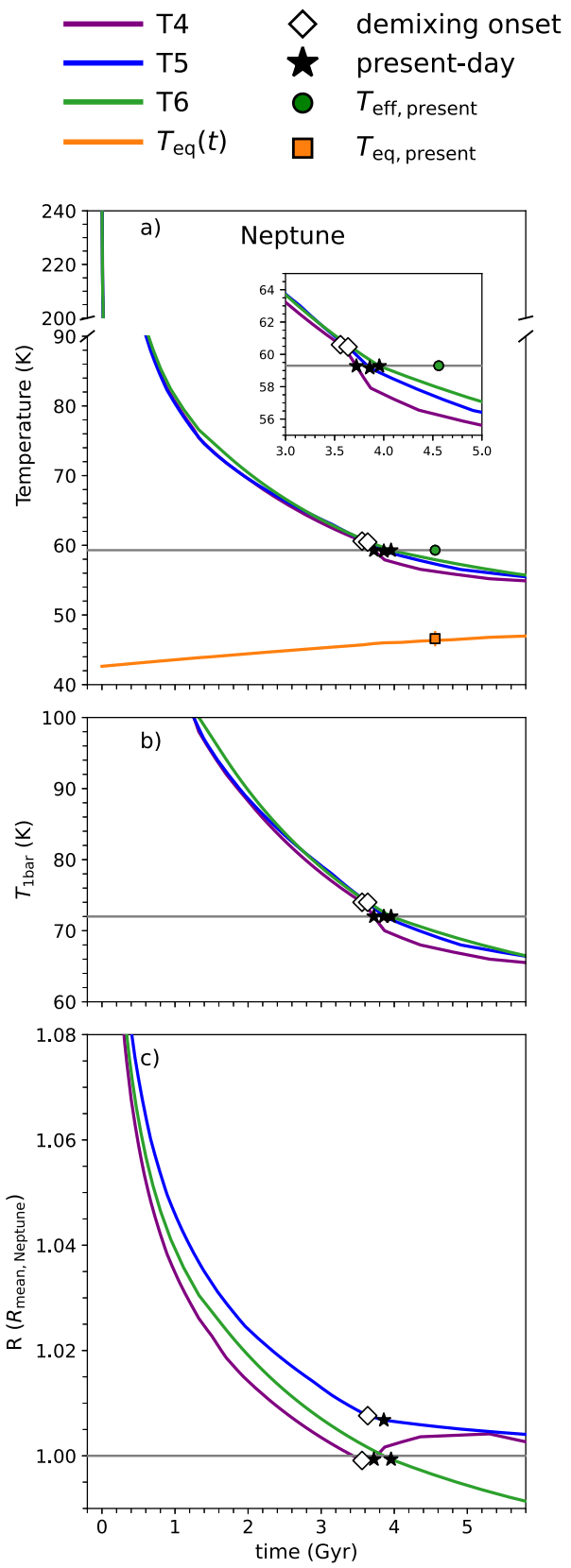

图 3：假设甲烷质量分数随时间保持不变（T4，紫色），或假设 CH_4/H_2 和 He/H 粒子比保持不变（T5，蓝色），或不存在相分离（T6，绿色）时的海王星演化。

由 Cano Amoros 等人 (2026) 所述。随着行星冷却，绝热线穿过两个状态方程之间不均匀的熵差异。ff。

修订后的绝热线剖面在相同$T_{1\,bar}$下，其内包层中的比熵高于原始剖面。熵的差异也随$T_{1\,bar}$而变化。这些曲线在约$T_{1\,bar}$ = 260 开尔文处开始出现分歧。在此温度以下，修订后的状态方程由于熵变化更大且平均温度更高，使得每一步的能量变化更大。在相同的大气条件下，辐射掉更多能量需要更长时间，从而导致冷却速度变慢。

我们使用水的状态方程作为重元素的代理，得到的海王星冷却时间为 ~4.5 十亿年，这为状态方程的一系列改进提供了线索。Hubbard & MacFarlane(1980) 使用拟合公式描述受实验数据约束的理论预测，该实验数据覆盖冰的压力最高达 ~2 兆巴。他们得到的海王星冷却时间过长。Fortney与Nettelmann (2010) 应用了改进后的氢/氦状态方程和水的状态方程。无论采用 SESAME数据库中的状态方程（Lyon & Johnson1992）以及氢/氦-REOS.1 和 H2O-REOS，还是采用氢/氦状态方程，海王星的光度都可以由一种会进行绝热冷却的原始三层结构解释，正如我们在此处发现的那样。氢/氦状态方程的进一步改进，无论是氢/氦-REOS.3（Becker 等人，2014年）还是 CD21，都会导致更快的冷却（Scheibe 等人，2019年；Howard 等，2024年）。虽然冷却加速主要并非源于所采用的水的状态方程，但 Scheibe 等人 (2019) 所采用的水的状态方程来自 Mazevet 等人 (2019)，该状态方程已被纳入原始 AQUA，用于描述致密流体和超离子区域。该区域对冰巨星最为重要，并且在本研究中发现，它会导致采用原始 AQUA 时冷却速度加快 −1 十亿年。

在这一相空间领域取得了重大进展，这得益于French等(2016)提供了超离子水的熵数据。这些数据已纳入修订版 AQUA。该研究揭示了水中一阶流体到超离子相变，其潜热为 ~1 $Jg^{-1}\,K^{-1}$。然而，在我们的演化计算中，我们忽略了这一相变，而是假定熵保持恒定。作出这一假设是因为，与理想化的氢/氦/水混合物条件相比，超离子相在真实行星的条件下可能不会形成。相反，硅酸盐等杂质的存在可能会延迟或抑制这一相变。例如，Darafeyeu等(2024)在其密度泛函理论分子动力学模拟中发现，与纯水相比，1:4 SiO_2–H_2O混合物的超离子相熔化线发生了显著偏移，因此即使是现今的海王星，温度也高得无法冻结。采用修订版 AQUA 的海王星 T1模型，其核心温度为 4340 K，与Militzer(2025)提出的 A 型海王星模型（温度为 4300 K）高度吻合。

我们发现，采用目前最先进的氢/氦和水状态方程仍能再现海王星的光度，这可能依然只是巧合——正如以往一样。若从表面上看，这种一致性似乎表明，海王星具有分层结构，其中的成分梯度过于陡峭，无法随时间被侵蚀；这些梯度不会抑制热传输，并且源于相分离、超离子水冻结的延迟或缺失，以及甲烷影响可忽略不计之外的其他因素。

加入甲烷会破坏海王星具有原始分层结构的图景。如果甲烷只是取代水，绝热线会变得更暖，冷却时间也会更长，从而使其他假设有更大的调整空间。然而，加入甲烷后，为符合当前观测约束所需的冰总丰度会增加，而且总体而言，绝热线会变得更冷，因此冷却时间会缩短——

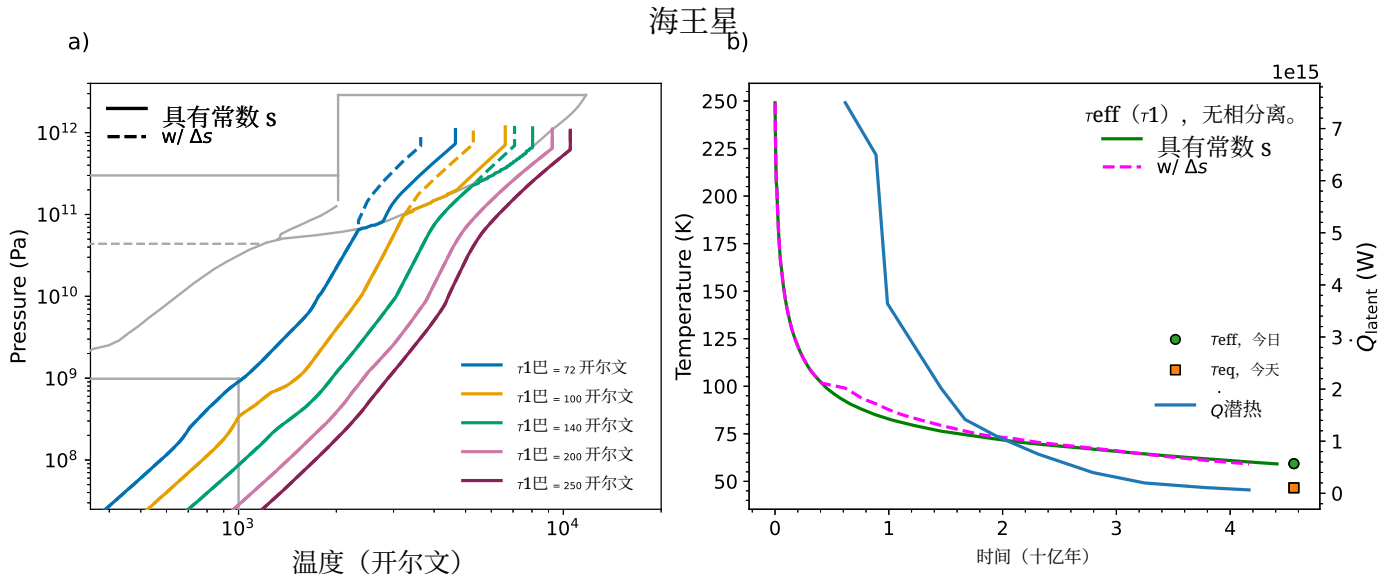

图 4：液态水到超离子水相变的潜热释放对海王星的影响。a）在选定的ff模型轨迹 T1 的绝热线，其 $T_{1\,\mathrm{bar}}$ 值分别为 72、100、140、200 和 250 K。水相图边界（灰色）改编自Cano Amoros 等人(2026)。实线（恒熵）曲线与虚线（存在熵跃变）曲线的差异在于，后者穿过液态水—超离子水边界后，沿着较低熵的绝热线延伸。b）轨迹 T1 在无潜热（绿色实线）和有潜热（洋红色虚线）情况下的热演化结果。蓝色曲线表示潜热释放速率 $\dot{Q}$。

至短于太阳系年龄。假定的碳氧比对具有冰质绝热结构的天王星和海王星演化的影响，将在未来的工作中进行研究。

5.2. 反光的天王星？

邦德反照率决定了行星反射入射恒星辐射的比例，因此会影响进入行星能量收支的吸收恒星通量。邦德反照率的估值存在观测不确定性，并可能随着更精确测量的出现而改变。例如，木星的邦德反照率估值从 0.343（主要依据先驱者号和旅行者1号的观测，ff）修订为 0Tomasko 等人 1978；Hanel 等人 1981），依据卡西尼号观测，修订为 0.503 ± 0。012（Li 等人 2018）。类似地，Irwin 等人(2025年) 对天王星能量平衡的最新重新评估得出，其轨道平均邦德反照率为 0.349 ± 0。016，且随季节变化介于 0.335 和 0.363 之间，高于旅行者2号飞船测得的 0.3（Pearl 和 Conrath 1991）。Scheibe 等人(2019) 指出，天王星冷却时间对假定的反照率值十分敏感。他们发现，反照率增至 0.4，足以解释其采用的状态方程下、类似 T1 的绝热演化模型所对应的光度。fficient to explain the luminosity for their T1-likeadia-batic evolutionmodelsandadoptedEoS.

在此，我们采用不同的状态方程，再次探讨：对于绝热的 T1 类演化模型，要解释天王星的光度，反照率必须比旅行者号测得的名义值高出多少。答案是A = 0。43（图5）。虽然这比观测值高 0.13，比重新评估后的旅行者号数值高 0.08，但增幅仍小于卡西尼号测得的木星反照率增幅（ +0.16）。我们建议在未来前往天王星和海王星系统的任务中，准确测量邦德反照率。

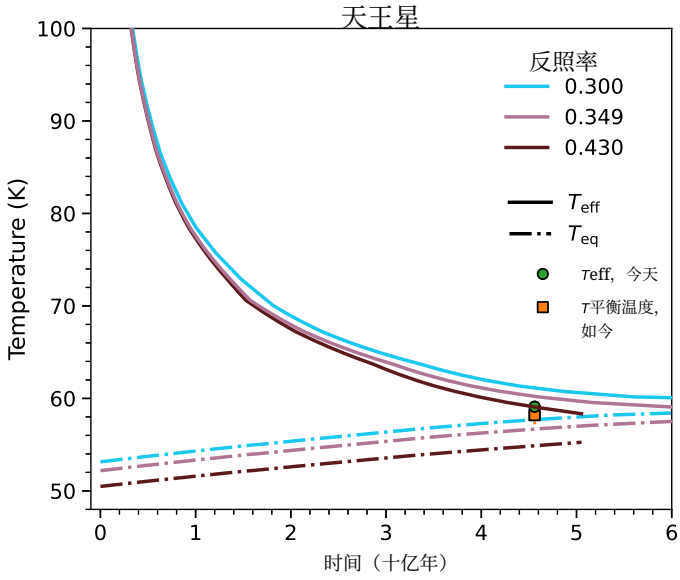

图 5：天王星轨迹 1（成分恒定）的热演化，假设反照率分别取三个数值。实线和点划线曲线分别表示有效温度 ff和均衡温度 T_{eff}以及 T_{eq}。颜色表示反照率分别为 0.300（蓝色）、0.349（粉色）和 0.430（栗色）。0.300 是 Pearl 等人报告的实测反照率（Pearl 等人（1990年），而 0.349 是 Irwin 等人（2025年）近期估算的数值。通过迭代求得 0.430，以重现观测到的光度。绿色圆形和橙色方形分别表示观测到的 T_{eff} = 59。1 ± 0。3 K 和 T_{eq} = 58。2 ± 1。0 K。

5.3. 对比具有去混合现象的天王星和海王星

假设天王星和海王星经历了不同程度的氢与水相分离，最终却形成了如今相似的内部结构和组成，那么这能否简单解释它们现今不同的光度？若初始外包层水丰度处于中等至较高水平（$_2$–H_2O，相当于~0.3—0.7），两颗行星起初的能量收支都很低，因此很早就变得暗淡。天王星经历平衡演化，而海王星没有。因此，天王星如今冷却得非常缓慢，去混合过程也进展得很慢；这一过程释放的引力能很少，甚至可能完全没有——这正如Bailey 与 Stevenson (2021）所设想的那样。然而，他们认为天王星已发生完全去混合，而我们发现天王星处于平衡演化状态，这实际上阻止了天王星完全去混合。相较之下，我们发现海王星可能发生完全去混合。然而，发生去混合的海王星如今会变得过于暗淡，需要额外的热源来解释其亮度。我们由此得出结论：天王星和海王星的差异无法仅用去混合程度不同来解释。的不同程度。

5.4. 海王星中的额外热源？

根据我们的结果，具有相分离的海王星需要额外的能源才能解释其观测到的亮度。在太阳系年龄时，一个过于暗淡的海王星大小行星也由Howard 等 (2025年获得，除非他们相对于其采用的 Bergermann 等 (2025年)相图提高去混合温度；在后一种情况下，海王星不会变得过于暗淡，而是会变得过大。

此前针对没有相分离的天王星和海王星所研究的任何过程，都可能在为海王星的光度提供能量方面发挥作用。此前提出的机制包括：在一个尖锐的、缺冰/富含重元素的过渡层处形成并逐渐加厚（天王星情形）或减薄（海王星情形）的深层 TBL；深层 TBL 与近似平衡演化并存，在这种情况下，$T_{\rm eff}$ 在数十亿年间保持在观测值附近，这是对热通量和温度梯度进行一致处理后自然得到的结果（Scheibe 等（2021））；延伸的深层Z梯度（Hubbard等人 1995；Vazan 与 Helled 2020；Tejada Arevalo 2025年）；在超离子冻结核心中，由黏性核心内的缓慢对流导致其顶部形成 TBL（Stixrude等人 2021）。此外，云凝结也能对所有这些过程作出贡献（Markham与 Stevenson 2021）。

行星冰体系中的其他组分（Militzer2024）或碳-氢体系（Krausetal.2017）发生相分离所释放的引力能，也可能是缺失的能源。鉴于我们发现，O-H体系中的去混合会使海王星显得更加暗淡，其他体系中的去混合会以何种方式影响海王星的光度，仍有待探究。

5.5. 未来方向

要加深我们对天王星和海王星这两个冰巨星原型的认识，还有许多方向值得探索。我们在此讨论其中几个。

我们的模型采用修订版 AQUA 状态方程来描述水，采用编译的甲烷状态方程，并使用我们版本的氢$_2$氧氢$_2$ 相图。这些显然并非最终定论，因为持续改进水的状态方程（（Militzer 2025年）以及加深对挥发物混合物中相分离的理解（Militzer2024）的努力都表明了这一点。首先，重要的是获得压力为 5 至数十吉帕范围内的相图实验约束，因为内部模型预测成分会在这一区域发生变化。

岩石可能分布在内包层中，而非局限于中心核。虽然岩石均匀分布在富含挥发物的内包层中对演化的影响不大，但若形成成分梯度并延缓热损失，则会产生影响。实验发现，在低于海王星绝热线的温度下，SiO_2 在水中的混溶压力为 ~30– 50 吉帕（Nisr et al. 2020），而氧化镁在水中的混溶压力为10–30 吉帕（Stalderet al.2001；Kimet al.2021）；但数值模拟表明，在更高压力下，氧化镁与水发生混溶所需的温度高于海王星绝热线上的温度（Kovaˇcevi´c et al.2023），这意味着深部内部存在冰-岩石不混溶性。这对耦合结构与演化有何影响，仍有待研究。

绝热线起始处的温度对更深处发生的过程至关重要。虽然我们假设绝热线从 1 巴处开始，但更深层的水云可能会因潜热释放而显著改变深层温度廓线（Kurosaki &Ikoma 2017），使内部温度降低；也可能因对流受到抑制（Leconte et al. 2017），使内部温度升高。未来的研究应纳入水云的影响，并考虑水丰度的不同。

碳氢体系的重要性也不容小觑。事实上，甲烷、蔗糖或塑料等碳水化合物发生相分离而形成金刚石，这一现象如今已能在实验室实验中反复观测到（He et al. 2022）。冰巨星中的钻石雨是一种可能的能量来源，未来应将其纳入冰巨星的演化模型。

这项研究与许多先前的建议一致：未来前往冰巨星的空间任务应搭载大气进入探测器，以测量氧、碳和稀有气体的大气丰度。如果碳和氧如我们含甲烷的海王星模型所假设的那样，以一氧化碳冰的形式吸积，那么氦氢比和氖氢比可能高于原太阳系值。或者，如果氢在更深处因碳氢体系中的相分离而释放，这些比值也可能更低。

6. 结论

1. 与原始 AQUA（Cano Amoros 等人，2026年）和更早期的水的状态方程相比，采用修订版 AQUA 状态方程会延长绝热分层结构模型（T1）的冷却时间（Halde- mann 2020）。
2. 对天王星而言，在 T1 类型模型中采用修订版 AQUA 会导致冷却过慢，除非邦德反照率为 ~0.43，而非观测到的 ~ 0.3：我们由此重新遇到了天王星的暗弱问题。
3. 对海王星而言，在 T1 类型模型中采用修订版 AQUA 和现代的氢和氦 CD21 状态方程，可以解释其光度，前提是外包层中的甲烷丰度远低于大气层中的观测值，并且深部内部的水直到最近才开始冻结成超离子相（如果确实发生过冻结的话）：海王星最近出现的亮度问题（Scheibe 等人，2019年）似乎消失了。
4. 氢与水的相分离将强烈影响天王星和海王星的冷却行为，即使它们的质量中仅有 30% 是水。假设水是外包层中唯一的重元素（T2 和 T3 轨迹），相分离的开始会导致行星半径显著增大、光度降低。这是因为冷却所释放的能量被用于行星膨胀过程中的引力能，而不是

被辐射出去。我们没有观察到水滴下沉所释放的内部引力能产生明显影响。

5. 对于发生相分离的天王星，$T_{\rm eff}$ 会持续下降，直到达到 $T_{\rm eq}$；此后，行星可能在与入射通量平衡的状态下演化至今。只要平衡演化（本文未对此进行明确建模）是可行的演化路径，那么在广泛的初始条件和包层含水量范围内，都可以得到当前光度。

6. 对于发生相分离的海王星，则需要额外的能源。一项显而易见的后续研究是考察其他丰富组分（例如碳氢体系）中的去混合，以确定它们是否能够提供这种能量，或者像我们在氢氧体系中发现的那样，产生相反的作用，以及天王星会如何响应。

数据可用性

甲烷状态方程表可从 Figshare 存储库下载，网址为 https://doi.org/10.6084/m9.figshare.34845720 。

致谢。感谢 M. Bethkenhagen 与我们讨论甲烷的各个相。MCA 和 NT 感谢德国科学基金会通过研究团队 FOR 2440“行星内部条件下的物质”（项目 PA 3689/1-1 和 NE 1734/2-2）提供的支持。NN 和 MCA 感谢德国科学基金会项目 NE 1734/3-1 的支持。

参考文献

Al’tshuler, L. V. 1965, 《物理科学进展》, 85, 197,（俄文）Atreya, S., Hofstadter, M., In, J., 等. 2020, 《空间科学评论》, 216, 18 Bailey, E. & Stevenson, D. J. 2021, 《行星科学杂志》, 2, 64 Bali, E., Audétat, A., & Keppler, H. 2013, 《自然》, 495 Baumeister, P., Padovan, S., Tosi, N., 等. 2020, 《天体物理学杂志》, 889, 42 Baumeister, P. & Tosi, N. 2023, 《天文学与天体物理学》676卷, A106 Becker, A., Lorenzen, W., Fortney, J. J., 等. 2014, 《天体物理学杂志增刊系列》, 215, 21 Benedetti, L. R., Nguyen, J. H., Caldwell, W. A., 等. 1999, 《科学》, 286, 100 Bergermann, A., French, M., & Redmer, R. 2024, 《物理评论B》, 109, 174107 Bethkenhagen, M., Meyer, E., Hamel, S., 等. 2017, 《天体物理学杂志》, 848, 67 Cano Amoros, M., Nettelmann, N., Tosi, N., Baumeister, P., & Rauer, H. 2024, 《天文学与天体物理学》, 692, A152 Cano Amoros, M., Nettelmann, N., Tosi, N., & Mazevet, S. 2026, 《天文学与天体物理学》, 708, A324 Chabrier, G. & Debras, F. 2021, 《天体物理学杂志》, 917, 4 Chabrier, G., Mazevet, S., & Soubiran, F. 2019, 《天体物理学杂志》, 872, 51 Darafeyeu, V., Rimle, S., Mazzola, G., & Helled, R. 2024, 《天体物理学杂志》, 975, 255 Fließbach, T. 1995, 《统计物理学》, 《理论物理学教程 IV》（海德堡学术光谱出版社，柏林、牛津，第2版）Fortney, J. J., Ikoma, M., Nettelmann, N., Guillot, T., & Marley, M. S. 2011, 《天体物理学杂志》, 729, 32 Fortney, J. J. & Nettelmann, N. 2010, 《巨行星的内部结构、组成与演化》, 编者 U. Christensen, A.Balogh, D. Breuer, & K.-H. Glaßmeier, 第152卷（施普林格《空间科学评论》）, 423–447 French, M., Desjarlais, M. P., & Redmer, R. 2016, Phys. Rev. E, 93, 022140 French, R. G., Hedman, M. M., Nicholson, P. D., Longaretti, P.-Y., & McGhee- French, C. A. 2024, 《伊卡洛斯》, 411, 115957 Frost, M., McWilliams, R., Bykova, E., & 等 . 2024, Nat. Ast., 8, 174 Guillot, T. 1995, 《科学》, 269, 1697 Guillot, T. & Gautier, D. 2015, 收录于《地球物理学论丛》, 编者 G. Schubert, 529–557 Gupta, A., Stixrude, L., & Schlichting, H. E. 2025, 《天体物理学杂志快报》, 982, L35 Haldemann, J., Alibert, Y., Mordasini, C., & Benz, W. 2020, 《天文学与天体物理学》, 643, A105 Hanel, R. A., Conrath, B. J., Herath, L. W., Kunde, V. G., & Pirraglia, J. A. 1981, 《地球物理研究杂志：空间物理学》, 86, 8705 He, Z., Rödel, M., Lütgert, J., 等. 2022, 《科学进展》, 8, eabo0617 Helled, R., Anderson, J. D., & Schubert, G. 2010, 《伊卡洛斯》, 210, 446 Hirai, H., Konagai, K., Kawamura, T., Yamamoto, Y., & Yagi, T. 2009, 地球与行星内部物理学, 174, 242 Holst, B., Redmer, R., & Desjarlais, M. 2008, 《物理评论B》, 77, 184201 Howard, S., Müller, S., & Helled, R. 2024, 《天文学与天体物理学》, 689, A15 Hubbard, W. & Marley, M. S. 1989, 《伊卡洛斯》, 78, 102 Hubbard, W. B. 1977, 《伊卡洛斯》, 30, 305 Hubbard, W. B. & MacFarlane, J. J. 1980, 《地球物理研究杂志》, 88, 225 Hubbard, W. B., Podolak, M., & Stevenson, D. J. 1995, 载于《海王星与海卫一》, 编者 D. P. Cruikshank, M. S. Matthews, & A. M. Schumann, 109–138 Irwin, P. G. J., Wenkert, D. D., Simon, A. A., Dahl, E., & Hammel, H. B. 2025, 《皇家天文学会月刊》, 540, 1719 Jacobson, R. A. 2009, 《天文学杂志》, 137, 4322 Jacobson, R. A. & Park, R. S. 2025, 《天文学杂志》, 169, 65 Kim, T., Chariton, S., Prakapenka, V., et al. 2021, 《自然·天文学》, 5, 815 Kovaˇcevi´c, T., González-Cataldo, F., & Militzer, B. 2023, 《等离子体物理学进展》, 63, e202300017 Kraus, D., Vorberger, J., Pak, A., et al. 2017, 《自然·天文学》, 1, 606 Kurosaki, K. & Ikoma, M. 2017, 《天文学杂志》, 153, 260 Leconte, J., Selsis, F., Hersant, F., & Guillot, T. 2017, 《天文学与天体物理学》, 598, A98 Li, L., Jiang, X., West, R. A., et al. 2018, 《自然·通讯》, 9, 3709 Lindal, G. F. 1992, 《天文学杂志》, 103, 967 Lindal, G. F., Lyons, J. R., Sweetnam, D., et al. 1987, 《地球物理研究杂志》, 92, 14987 Lorenzen, W., Holst, B., & Redmer, R. 2009, 《物理评论快报》, 102, 5701 Lyon, S. & Johnson, J. D. e. 1992, SESAME：洛斯阿拉莫斯国家实验室状态方程数据库，技术报告，洛斯阿拉莫斯国家实验室报告编号 LA-UR-92-3407 MacKenzie, J., Grenfell, J., Baumeister, P., et al. 2023, 《天文学与天体物理学》, 671, A65 Malamud, U., Podolak, M., Podolak, J. I., & Bodenheimer, P. H. 2024, 《伊卡洛斯》, 421, 116217 Markham, S. & Stevenson, D. 2021, 《行星科学杂志》, 2, 146 Mauritsen, T., Tsushima, Y., Meyssignac, B., et al. 2025, 《美国地球物理联合会进展》, 6, e2024AV001636 Mazevet, S., Licari, A., Chabrier, G., & Potekhin, A. Y. 2019, 《天文学与天体物理学》, 621, A128 Militzer, B. 2024, 《美国国家科学院院刊》, 121, e2403981121 Militzer, B. 2025, 《天体物理学杂志》, 990, 20 Militzer, B. 2025, 《天体物理学杂志》, 990, 20 Nettelmann, N., Becker, A., Holst, B., & Redmer, R. 2012, 《天体物理学杂志》, 750, 52 Nettelmann, N., Fortney, J., Kramm, U., & Redmer, R. 2011, 《天体物理学杂志》, 733, 2 Nettelmann, N., Helled, R., Fortney, J., & Redmer, R. 2013, 《行星与空间科学》, 77, 143 Nettelmann, N., Holst, B., Kietzmann, A., et al. 2008, 《天体物理学杂志》, 683, 1217 Nettelmann, N., Wang, K., Fortney, J., et al. 2016, 《伊卡洛斯》, 275, 107–116 Nisr, C., Chen, H., Leinenweber, K., et al. 2020, 《美国国家科学院院刊》, 117, 9747 Pearl, J., Conrath, B., Hanel, R., Pirraglia, J., & Coustenis, A. 1990, 《伊卡洛斯》, 84, 12 Pearl, J. C. & Conrath, B. J. 1991, 《地球物理研究杂志：空间物理学》, 96, 18921 Podolak, M., Hubbard, W. B., & Stevenson, D. J. 1991, 载于《天王星》, 编者 J. T. Bergstralh, E. D. Miner, & M. S. Matthews, 29–61 Preising, M., French, M., Mankovich, C., Soubiran, F., & Redmer, R. 2023, 《天体物理学杂志增刊》, 269, 47 Ranieri, U., Formisano, F., & Gorelli, F. a. 2024, 《自然·通讯》, 4142 Scheibe, L., Nettelmann, N., & Redmer, R. 2019, 《天文学与天体物理学》, 632, A70 Scheibe, L., Nettelmann, N., & Redmer, R. 2021, 《天文学与天体物理学》, 650, A200 Stalder, R., Ulmer, P., Thompson, A. B., & Günther, D. 2001, 《矿物学与岩石学进展》, 140, 607 Stevenson, D. J. 2026, 《地球物理研究快报》, 53, e2026GL121709, e2026GL121709 2026GL121709 Stixrude, L., Baroni, S., & Grasselli, F. 2021, 《行星科学杂志》, 2, 222 Tejada Arevalo, R. 2025, 《天体物理学杂志快报》, 989, L40 Tomasko, M., West, R., & Castillo, N. 1978, 《伊卡洛斯》, 33, 558 Vazan, A. & Helled, R. 2020, aap, 633, A50 Vlasov, K., Audétat, A., & Keppler, H. 2023, 《矿物学与岩石学进展》, 178, 36 Vorberger, J., Tamblyn, I., Militzer, B., & Bonev, S. A. 2007, 《物理评论B》, 75, 024206 Walzer, U. 1982, 地球与行星内部物理学, 30, 62 Wang, X., Li, L., Roman, M., et al. 2025, 《地球物理研究快报》, 52, e2025GL115660, e2025GL115660 2025GL115660 Zharkov, V. N. & Trubitsyn, V. P. 1978, 行星内部物理学（Pachart出版社）

附录 A：调整后的 CH_4 和氦丰度

本节介绍如何根据由 H_2/H_2O 相图确定的 H_2O/H_2比值，求出完整混合物中甲烷、氦和水的质量分数，参见 Cano Amoros 等人（2024）。我们假设给定四个参数：$T_{1\,bar}$、氢氦二元体系中的氦质量分数 $Y^{(2)}$（假定保持原太阳值 0.275）、当前大气中的甲烷质量分数 Z_{CH4}，以及水氢体系中的水粒子分数 $x^{(2)}$ H2O。最后一个参数取自水氢相图，其定义为 $x^{(2)}$ H2O = N_{H2O} / (N_{H2O} + N_{H2})。这一表达式看起来隐含地假定所有氢都以分子形式存在于水或 H_2中。现在，在氢氦相图中，例如 Lorenzen 等人（2009），氦粒子分数定义为 $x^{(2)}$ He = N_{He} / (N_{He} + N_H)。这一表达式看起来隐含地假定所有氢都以原子形式存在。这些定义沿袭自用于计算相图的分子动力学模拟。在这些模拟中，无论氢、氦和氧以何种分子形式存在，都会对其粒子总数进行计数。本文希望指代化学物种，使得当所有氢都处于分子态或原子态时，粒子比仍保持有限。因此我们写作

$$x^{(2)}_{H2O} = x^{(sep)}_{H2O} = N_{H2O} / (N_{H2O} + N_{H2} + 0.5\,N_H) \tag{A.1}$$

其中，粒子数 N_i 指化学物种。我们考虑 H、H_2, He、H_2 O 和 CH_4这些物种。根据它们的摩尔质量 m_i ，我们得到水—氢体系中的水质量分数

$$Z^{(2)}_{H2O}(T_{1\,bar}) = \frac{m_{H2O}\,x^{(sep)}_{H2O}}{m_{H2O}\,x^{(sep)}_{H2O} + m_{H2}\left(1 - x^{(sep)}_{H2O}\right)} \tag{A.2}$$

所求参数是甲烷和氦的质量分数 Z_{CH4} 和 Y ，它们随 $x^{(sep)}_{H2O}$ 的变化而变化，$T_{1\,bar}$也随之改变。我们假设，在外包层中，H_2/H、He/H 和 CH_4/H_2的比值随时间保持不变，而 H_2O/H_2 的比值则因深处的水—氢相分离而变化。我们设定当前的 CH_4/H_2 比值，使其与两颗行星大气中观测到的甲烷丰度相符，即太阳值的 50–90× 倍（Atreya 等（2020））。在此范围内，我们选择一个 Z_{CH4} ~0.1 值，使当前状态下计算出的引力谐波 J_2, J_4, 和赤道半径与观测结果吻合良好，其中 $Z^{(2)}_{H2O}$。

此外，我们引入$N^\star_H$ = N_H + N_{H2} 以及氢解离度 $\alpha_H = N_H/N^\star_H$，由此可得

$$N_H/N^\star_H = \alpha \quad , \quad N_{H2}/N^\star_H = 1 - \alpha_H\,, \tag{A.3}$$

以及$N_H\,(1 - \alpha_H)$ = $N_{H2}\,\alpha_H$。我们关注的量为

$$Z_{CH4}(T_{1\,bar}) = \frac{N_{CH4}/N^\star_H}{\Sigma_i/m_{CH4}} \quad \text{(a)}\,, \quad Z_{H2O}(T_{1\,bar}) = \frac{N_{H2O}/N^\star_H}{\Sigma_i/m_{H2O}} \quad \text{(b)} \tag{A.4}$$

含 $\Sigma_i = m_i\,(N_i N^\star_H)$ 以及 i = {H、H_2, He、H_2O、CH_4}。我们确- 定

$$\frac{N_{H2O}}{N^\star_H} = \frac{Z^{(2)}_{H2O}(T_{1\,bar})}{1 - Z^{(2)}_{H2O}(T_{1\,bar})}\left(\frac{m_H}{m_{H2O}}\,\alpha_H + \frac{m_{H2}}{m_{H2O}}(1 - \alpha_H)\right) \tag{A.5}$$

$$\frac{N_{He}}{N^\star_H} = \frac{Y^{(2)}}{1 - Y^{(2)}}\left(\frac{m_H}{m_{He}}\,\alpha_H + \frac{m_{H2}}{m_{He}}(1 - \alpha_H)\right) = \text{const.}_t \tag{A.6}$$

$$\begin{aligned}\frac{N_{CH4}}{N^\star_H} \;=\; & \frac{Z_{CH4}}{1 - Z_{CH4}}\left[\frac{m_H}{m_{CH4}}\,\alpha_H + \frac{m_{H2}}{m_{CH4}}\,(1 - \alpha_H)\right. \\ & + \left(\frac{1}{m_{CH4}}\,\frac{Y^{(2)}}{1 - Y^{(2)}} + \frac{1}{m_{CH4}}\,\frac{Z^{(2)}_{H2O}}{1 - Z^{(2)}_{H2O}}\right) \\ & \left.\times\,(\,m_H\,\alpha_H + m_{H2}(1 - \alpha_H)\,)\right] = \text{const.}_t\end{aligned} \tag{A.7}$$

将表达式 (A.3, A.5, A.6, A.7) 代入 (A.4a,b) 可得可计算的表达式。最后，利用 $Z_I(T_{1\,bar})$ = $Z_{H2O}(T_{1\,bar})$ +$Z_{CH4}(T_{1\,bar})$，即可得到完整混合物中的氦和氢质量分数 $Y_I(t)$ = $Y^{(2)}$ (1 –$Z_I(t)$) 和 X_I =1 –Y_I –Z_I, 。

在计算丰度时，我们设定 $\alpha_H = 0$。我们估算 $\alpha_H \lesssim 0.2$，因为 H_2/H_2O 发生相分离时，外包层的温度不得超过 2000 开尔文，且那里的压力不超过 11 吉帕。在这些条件下， $\rho_H \lesssim 0.28$ 克/立方厘米；Holst 等人（2008）发现 $N_{H2}/(0.5N_H + N_{H2}) > 0.8$，得出 $\alpha_H < 0.33$；这一数值会像外包层中那样随温度和压力降低而减小。

附录 B：甲烷状态方程 CH4-REOS.1

附录 *B.1*：构建

甲烷状态方程包含密度泛函理论分子动力学数据、Sesame-5550 数据和理想气体数据。我们采用了那份甲烷状态方程数据表，其P-ρ-等温线曾在 Nettelmann 等人 (2016) 中展示，并应用于 Bethkenhagen 等人(2017) 的冰巨星天王星模型；此外，我们还补充了更多数据以及绝对熵。那份较早的数据表于 2014 年编制，范围从 T = 2000到 10000 K，且 ρ = 0。03（数吉帕）至 4.0 g/cc（~10 兆巴）。底层的密度泛函理论分子动力学数据由 S. Hamel 提供给我们（私人通信，2014），并且与 Bethkenhagen 等人(2017) 所述数据一致，但较大尺度甲烷状态方程的描述从未发表。这里，我们介绍更新后的大尺度甲烷状态方程的构建，以下简称 CH4-REOS.1。

从 *Sesame* 到密度泛函理论分子动力学 Sesame-5550 表中温度最低的等温线为 270 K；我们可用的最高温等温线为 10000 K，密度范围为 0.105—2.5 克/立方厘米。我们在 Sesame-5550 状态方程的密度网格上通过插值计算温度为 500、1000、1500、2000、2500、3000、4000、.....直至 10000 K 的等温线。只有这些基于 Sesame 状态方程的等温线被纳入 CH4-REOS。通过对$P(\rho)$ 和 $u(\rho)$ 进行插值，将 $1000 \le T \le 10000$ K 的等温线与这些温度下可用的密度泛函理论分子动力学数据连接起来。

高密度 密度泛函理论分子动力学数据所提供的最高密度为 4.0 克/立方厘米，对应的最大压力为 10 兆巴。我们通过强制所有等温线在 12 克/立方厘米处汇聚于 100 兆巴这一点，增加了 6 和 12 克/立方厘米处的额外数据点；选择该点是为了得到平滑的斜率。其他物质（如氢和水）的等温线也已知会在高密度下汇聚，这是由于压致电离电子产生的费米压力对总压力的影响日益增强。随后，我们调整了外推至 6 和 12 克/立方厘米处的数据点的内能，使其符合理想量子气体的行为，$u \sim P/\rho$ 低温等温线除外。

低密度：从 *Sesame* 到理想气体 通过将 500—10000 K 的等温线与理想气体状态方程连接，我们将其向低密度方向延伸；这里假设甲烷粒子构成的理想气体没有内自由度（即$U = 3/2\,N k_B T$）。理想气体等温线的P–ρ 关系与 Sesame 等温线衔接得相当好，不过为实现平滑过渡仍需进行少量插值。P–ρ 关系的插值区域为 0.050–0.105 克/立方厘米；此外，为消除 Sesame 数据中 500 K 等温线上的局部极大值，还对 0.6–0.81 克/立方厘米区间进行了插值；对于所有更高温度的T等温线，插值区域则为 0.010—0.105 克/立方厘米。对于所有等温线，我们将理想气体状态方程的内能调整为与 0.05 克/立方厘米处 Sesame 状态方程的数值一致，然后平滑过渡。

低温和高温 最暖的等温线对应 20000 K。它完全是沿等容线从较低温度的等温线外推得到的。在 $60 \le T < 500$ K 时，仅使用了理想气体状态方程。其内能水平经过调整，以保持其相对于 500 K 等温线的偏移。为避免高压力下出现极高密度，这些低温等温线也被强制并入 100 兆巴、12 g/cc 的点。在低温和数百巴压力下假定为理想气体，会违背已知的相图。例如，Ranieri 等 (2024) 发现了液相和固相在 T < 100K、P > 1bar 下存在的实验证据；在天王星和海王星的大气中，这会形成甲烷云，位于 ~1–1.4 巴（Atreya 等（2020））。临界点位于 190 K 和 46 巴，且其下方存在液相和固相，那么我们或许会疑惑，为什么在这里假定的是气相？原因在于，在使用阿马加特线性混合法则（$\rho_i(P、T)$ 时，这样可以提高混合物计算密度的准确性；在流体行星建模中，这是通常的做法。如果某物质根据给定的总压力处于固相，但根据给定总体积中的分压却应处于气相，阿马加特定律会显著高估其密度。在图 B.1 中，将 100 K 的水的等温线（该等温线考虑了纯水中的液相和冰相）与 100 K 的甲烷线进行比较时，可以清楚地看到这种差异。对于不希望在云层下方从阿马加特定律切换到道尔顿定律的用户，推荐使用这一甲烷状态方程。

熵 最后，通过热力学积分（TDI），以 1000 K、0.1 克/立方厘米为参考点，得到比熵 $s + s_0$。通过调整未知偏移量 s_0，使绝对值 s 在理想气体极限下，即对于 60—500 K 的等温线，重现萨克尔-特特罗德关系。

附录 B.1.1：根据萨克尔-特特罗德关系求绝对熵

我们将甲烷状态方程的熵标定到单原子单组分理想气体的熵；在这种情况下，绝对熵由萨克尔-特特罗德关系给出

$$s = (N_A\, k_B/m_{\rm mol}) \left(5/2 + \ln\left(\frac{k_B T}{P}\lambda_{\rm th}^{-3}\right)\right) \tag{B.1}$$

其中热波长为 $\lambda_{\rm th} = \sqrt{(2\pi\hbar^2)\,/\,(m_1 k_B T)}$，其中 m_1是单个粒子的质量，$m_{\rm mol}$ 是摩尔质量，N_A 是阿伏伽德罗常数，k_B 是玻尔兹曼常数，而 $2\pi\hbar = h$ 和 h 是普朗克常数。下面对方程（B.1）的推导依赖于 Fließbach (1995) 中给出的方程，以下称为 [FSP]。根据吉布斯-杜亥姆方程，体积为 V、压力为 P、温度为 T 且含有 N 个粒子的系统，其绝对熵为

$$S = \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} - \frac{\mu N}{T} \tag{B.2}$$

其中 μ 是化学势，且 $PV = N k_B T$ 是理想气体状态方程。虽然方程 S 中的熵 U和内能 B.2）会随系统大小而变化，但我们关注的是每克的比熵，

$$s = S/N \times N_A/m_{\rm mol}\,. \tag{B.3}$$

任务是找出 μ 和 U 的解析表达式，以便计算公式（B.2）。化学势 μ 由亥姆霍兹自由能 F(T, V, N) = $-k_B$T ln Z [FSP] 推导得到，其中 Z(T, V, N) 是系统的态和。F 的微分形式为（吉布斯基本方程）dF = –S dT –P dV +μ dN，因此 μ = dF/dN。对于理想气体，Z 可因式分解为 Z(T, V, N) = ^{1}N! Z_1(T, V)^N，其中前置因子 1/N! 将态数减少为仅包含彼此不同的态。单粒子态和为 [FSP],

$$Z_1 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3r \int d^3p\, \exp\{-\beta H_1(\mathbf{r},\mathbf{p})\} \tag{B.4}$$

其中，氢$_1$(**r**,**p**) 是单个粒子的哈密顿函数。对于能够自由移动、旋转和振动的分子，经典哈密顿函数可写为（ [FSP] 中的式 27.2）氢$_1$ = 氢$_{\rm trans}$ +氢$_{\rm rot}$ +氢$_{\rm vib}$ 。对于单个原子，氢$_1$ 可化简为沿三个方向平动所产生的动能氢$_{trans} = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m_1)$。这$f$ = 个自由度各自对系统内能的贡献为$k_B T/2$，平均而言，其他任何自由度也会有相同的贡献。由 U =(f/2)Nk_BT可得

$$u = \frac{3}{2}\,\frac{N_A}{m_{\rm mol}}\,k_B T\,. \tag{B.5}$$

代入氢$_{\rm trans}$ 式（B.4）得

$$Z_1 = 2\pi\,\frac{V\,(2m_1\,k_B T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty dt\, t^{1/2} e^{-t}$$

其中，$t = p^2/(2m_1 k_B T)$。被积函数可用伽马函数表示为 $\Gamma(r+1) = \int_0^\infty dt t^r e^{-t}$ （ [FSP] 中的式 3.25 ）。对于自然数 n，$\Gamma(1/2 + n) = ((2n)!/(4^n n!))\,\sqrt{\pi}$。此处，$r = 1/2$ 且$n = 1$，因此

$$Z_1 = \frac{V\,(2\pi m_1\,k_B T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V}{\lambda_{\rm th}^3}\,. \tag{B.6}$$

现在考虑体积为 V、仅有平移自由度的 N 个粒子，Z(T, V, N) =(1/N!) $\left(V/\lambda^3\ {\rm th}\right)^N$ （ [FSP] 中的式 25.7）。当 N 很大时，ln N! = N ln N – N（斯特林公式），因此 ln Z(T, V, N) =N + N ln $\left((V/N)\lambda^{-3}\right)$。其导数为 d ln Z/dN = ln $\left((V/N)\lambda^{-3}\right)$。最后，单原子理想气体的化学势可表示为

$$\mu = -k_B T\,\ln\left(\frac{V}{N}\lambda^{-3}\right)\quad. \tag{B.7}$$

将式（B.5）和（B.7）代入（B.2），并将（B.2）代入（B.3），得到（B.1）。

附录 *B.2*：熵 $S(T,\ P)$ 的行为

图B.2展示了沿等温线的比熵 $s(\rho)$。其中有六个显著特征；首先，沿等压线$ds/dT_P > 0$；其次，沿等温线$ds/dP_T < 0$；第三，在 P ~6—10 兆巴 区域内，$ds/dP_{|T} > 0$，对于500 $\lesssim T \lesssim$ 8000 开尔文以上的等温线皆如此；第四，从 ~ 20 兆巴

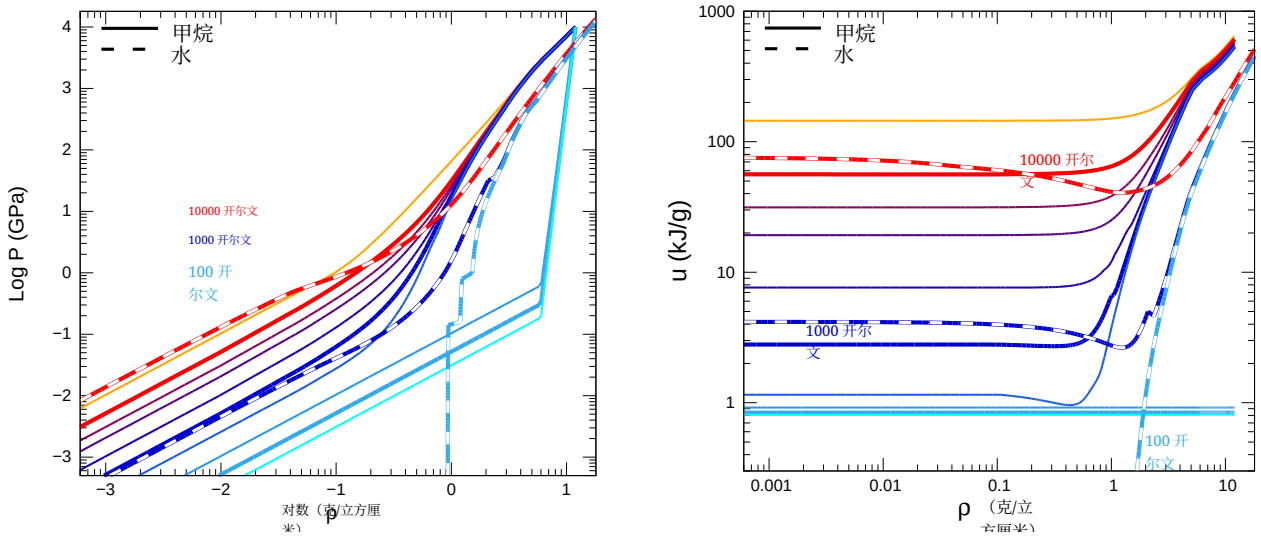

图 B.1：沿等温线，CH4-REOS.1 甲烷状态方程（实线）的压力（左）和内能（右）随密度的变化，温度（单位：开尔文）分别为 60、100、200、500、1k、2k、4k、6k、10k 和 20k；修订版 AQUA 水状态方程（虚线）的温度分别为 100 K（青色）、1000 K（蓝色）和 10000K（红色）。

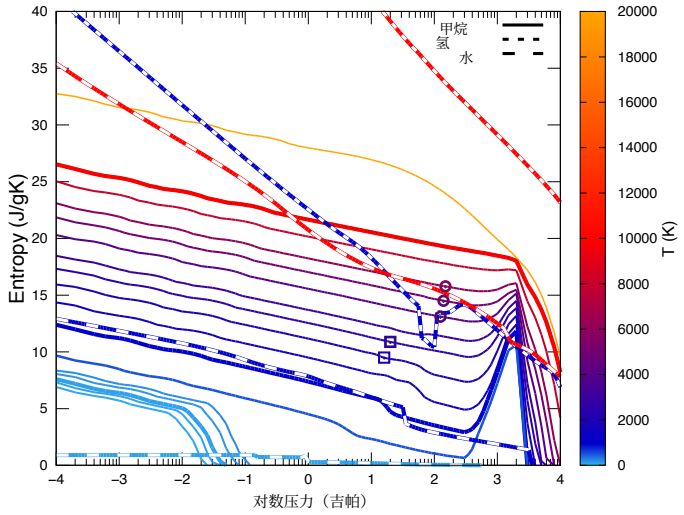

图 B.2：甲烷状态方程沿等温线的熵（实线），其温度从下到上依次为 T =20、10、8、6、5、4、3、2.5、2、1.5、1 kK，500、200、150、100、80、60 K；CMS19 氢状态方程（短虚线）的温度为 10、1 kK；修订版 AQUA 水状态方程（长虚线）的温度为 10、1、0.1 kK。符号表示在静态 DAC 实验（方块）和动态冲击压缩实验（圆点）中，相分离为金刚石和氢的 P、T 起始条件。符号置于甲烷状态方程的 s（P、T）条件处。粗线突出显示了 100、1000、10000 K 的等温线。

出现陡峭下降；第五，在 10–100 吉帕区域内，等温线500 $\lesssim T \lesssim$ 2000 开尔文呈现浅凹陷；第六，对于寒冷等温线 < 500开尔文，曲线强烈凹陷至零。

在特征四附近，我们手动调整了原本相互重叠的等温线，使其随T 单调变化，以确保比热容$c_{} = T\,ds/dT$ 保持为正。

预计会出现第二个特征。根据麦克斯韦关系$dS/dP_T = -dV/dT_P$、$dV/d\rho = -V^2/m$和$s = S/m$，可得$ds/dP_T = -\rho^{-2}d\rho/dT_P$。结合热膨胀系数 $\alpha_T = -\rho^{-1}(d\rho/dT)_P$由此可得 $(ds/dP)_T = -\rho^{-1}\alpha_T$；通常情况下，$\alpha_T$ 为正。

特征三，即在 ~6—10 兆巴处的 $\mathrm{ds/dP}_T > 0$，通常不会出现，因为 $\alpha_T > 0$。氢是一个例外，已知在压力诱导解离区域内，α_T 会取负值（Vorberger 等人 2007；Preising 等人 2023）。图 B.2以 Chabrier 等人（2019）的 CMS19 氢状态方程为例，展示了等温线：在 1000 开尔文等温线上，P~ 50—80 吉帕处可见 $\alpha_T < 0$，而在更高的温度 $\gtrsim$ 10,000 开尔文下则不再出现。$\alpha_T < 0$ 区域是否可能由甲烷解离造成？实验（Benedetti 等人 1999）和模拟（Hirai 等人 2009）都表明，甲烷在远低于我们甲烷状态方程中 $\alpha_T < 0$区域的压力下（10–100 吉帕）便会解离；这一压力范围与氢的情况相似（Hirai 等人 2009；Kraus 等（2017））。此外，甲烷解离后会形成各种烃类聚合物，而非原子或离子。因此，我们认为特征三并非由甲烷解离所致。

对密度泛函理论分子动力学模拟进行结构分析发现，在兆巴压力下，甲烷会呈现类似超离子相的行为（M. Bethkenhagen，个人通信，2025年）。根据模拟结果，碳原子形成了非晶晶格，其扩散率高于水或氨的超离子相中的扩散率。在这种情况下，我们的甲烷状态方程中的负 α_T 值可能是由数兆巴压力下烃链解离成非晶碳晶格和原子氢体系所致。最后，特征三也可能是对某个状态方程应用TDI所产生的伪象，因为该状态方程在该区域并不满足热力学一致性。

特征四源于对状态方程进行基于物理原理的外推；在高 $P > 10$ 兆巴下，其他物质（如氢或水）也已知会出现急剧下降，见 图B.2。

特征五出现在 500–2000 开尔文的等温线上，并在温度高于 2500 开尔文的等温线上消失。10—100 吉帕处的凹陷可能表明甲烷解离形成聚合物；数值模拟显示，该过程始于 1100 开尔文和 10 吉帕（Hirai 等人 2009）。随着温度升高，凹陷消失$T > 2500$开尔文似乎与相

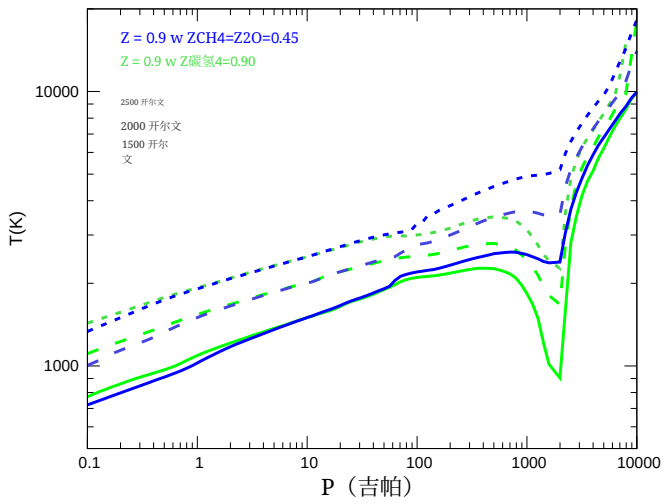

图 B.3：冰巨星内部特有的富甲烷绝热线。绝热线由标注的 10 吉帕处的T 定义（线型），并分别针对质量占比 90% 的甲烷（绿色）、甲烷与水比例为 1:1（蓝色），以及各占 10% 的氢/氦计算。对于后一种情况，由于这些绝热线假设全程恒熵，水转变为超离子相时呈现为一个浅缓的隆起。富甲烷绝热线在高P下表现出 $\alpha_T < 0$ 行为。

分离成金刚石和氢有关，这一点已在使用金刚石对顶砧进行碳氢化合物压缩实验时（Frost 等（2024））或快速动态冲击压缩实验中（Kraus 等（2017））观察到，尽管后者仅在更高的压力 $P > 100$吉帕下观察到金刚石形成。然而，作为我们甲烷状态方程数据基础的密度泛函理论分子动力学模拟并未解析出这种相分离；相反，正如上文所述，可能形成了非晶态的类超离子晶格。

特征六开始出现于 ~ 100 巴处，可能标示出理想气体近似开始失效的区域。即使在数百巴的压力下仍假设为理想气体，也可能低估内能，进而低估熵。另一方面，Ranieri 等人 (2024) 在对甲烷进行中子散射实验时，发现了在 T < 200开尔文、压力最高达 1 千巴的条件下存在液相和固相的证据。与流体相相比，液相和固相的熵较低。因此，我们的甲烷状态方程在定性上或许方向正确，尽管理由并不正确。未来需要改进甲烷状态方程在数百巴及低于 500 开尔文区域的表现。

图 B.3 展示了绝热线：对于甲烷质量占比为 90%（绿色）或甲烷和水各占 45%（蓝色）的富甲烷冰巨行星深部内部，其特征温度为 10 吉帕压力下的 1500–2000 开尔文，这与天王星和海王星相符。绝热线温度足够低，因此可以采用负值 α_T 。在 $\alpha_T < 0$ 区域内，对流会受到抑制，但此类区域开始出现时的压力为 6–8 兆巴，对天王星和海王星而言可能过高，因而不太相关；天王星和海王星的冰质地幔—岩质核心边界处的压力分别为 ~5 和 ~7兆巴。对于质量更大的海王星类系外行星，其内部压力会更高，甲烷状态方程的这一特性可能很重要；不过，我们再次提醒，甲烷状态方程的这一特征可能是人为假象。

表 D.1：使用 MOGROP 计算的天王星 T1 模型中，结构与引力之间不同迭代次数下J值的收敛情况。

迭代次数	$J_2/10^{-6}$	$J_4(1^{-6}$	R_{eq}/观测值
1	3504.2285	-35.31095	0.99998749
2	3502.3546	-35.28558	0.99999164
3	3502.8706	-35.29143	0.99999532
4	3502.8986	-35.29215	0.99999727
5	3502.9226	-35.29253	0.99999839
6	3502.9500	-35.29292	0.99999906
7	3502.9544	-35.29301	0.99999945
10	3502.9664	-35.29318	0.99999989

附录 C：补充图

如第 3 节和 4 节所述，随着去混合开始，半径增大，而有效温度降低。为了判断行星会变得更亮还是更暗，图 C.1 展示了去混合过程中天王星和海王星的光度演化。光度降低，因此行星会变暗。原因是雨降释放的引力能用于使行星膨胀，而不是转化为额外的光度。

附录 D：数值精度

目前，TATOOINE 和 MOGROP 两个代码之间交互流程的自动化尚未完成。现阶段的自动化程度下，使用 TATOOINE 计算非旋转行星的一维结构，并使用 MOGROP 计算扁率旋转行星的引力谐波，会引入一些微小的不一致。

其中一个问题是，目前忽略了旋转形变对 TATOOINE 所用引力势和离心势的贡献。为使结构与势之间良好收敛，MOGROP 通常会执行七次迭代。幸运的是，这种不一致导致 J_2 的误差仅为 0.04%，而 J_4 的误差仅为 0.0006%，如表 D.1所示。

此外，由于两个代码之间的交互尚未完全实现自动化，一些模型的赤道半径与观测值最多相差 0.7%。我们已检查，精确匹配观测到的 R_{eq}，而非近似匹配，会使所得冷却时间产生 ~0.1 十亿年的变化。幸运的是，这一变化较小，与其他不确定性处于同一量级，例如在演化计算中忽略旋转及相关的角动量守恒。

显然，还有一些差异，其成因尚不清楚。例如，使用 MOGROP 计算结构时，采用与 TATOOINE 相同的丰度 $ff Z_1, Z_2$ 会导致 ff的差异，具体而言，对于天王星 T1 模型，J_2 相差 1%，J_4 相差 7%；参见表 D.2中的前两行。使用 MOGROP 一致地计算结构和引力，会使最终的 $ff Z_2$ 值相差 1%，而核心质量则分别相差 0.1 M_E （天王星）和 0.2 M_E （海王星）；参见 表 D.2。这些微小的ff差异对于演化计算以及本文的结论无关紧要。

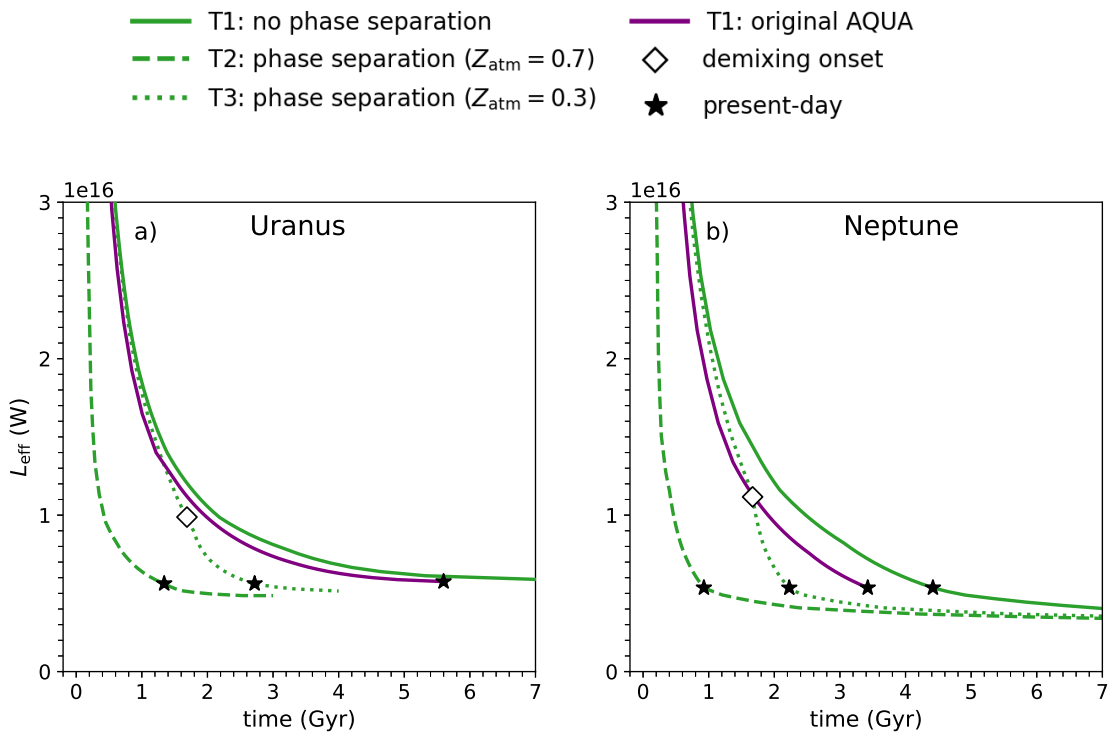

图 C.1：轨迹 T1（修订版和原始 AQUA）、T2 和 T3 的天王星（图 a）与海王星（图 b）的有效光度。只有在 T3 中才能看到去混合开始时的金刚石符号；对于 T2，该起始符号位于纵轴范围之外。

表 D.2：准确性 由于当前 TATOOINE-MOGROP 相互作用水平，当前结构模型存在的偏差

	Z_1	Z_{H2O}	Z_{CH4}	Z_2	M_{core}	R_{eq}	J_2	J_4	注释
Ura-T1	0.141	0.141	–	0.854	1.39*	25,561	3509.5	-35.9	由 T. 输入到 M. 的 T1结构。
Ura-T1	0.141	0.141	–	0.854	1.63*	25,559	3367.3*	-33.6*	输入到 M 中的 T1丰度。
Ura-T1	0.144	0.141	–	0.862*	1.28*	25,559	3503.0†	-35.3†	M. 的 T1
Nep-T4	0.179	0.084	0.095	0.922	1.46	24,756	3529.0†	-33.9†	由 T. 输入 M- 的 T4 结构
Nep-T4	0.179	0.084	0.095	0.912*	1.66*	24,766	3528.4†	-34.4†	M. 的 T4。

仅针对采用 MOGROP (M.) 的模型，无符号的数值取自 TATOOINE (T.)，带符号 * 的是结果，带符号 † 的是拟合值。