第17卷 第3期 高 压 物 理 学 报 Vol. 17, No. 3
2003年9月 CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS Sept., 2003

文章编号：1000-5773(2003)03-0173-07

高密度流体 $He+H_2$ 混合物物态方程研究*

陈其峰[1,2]，蔡灵仓[2]，陈栋泉[1]，经福谦[2]，赵宪庚[1]

(1. 北京应用物理与计算数学研究所计算物理实验室，北京 100088；
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波物理实验室，四川绵阳 621900)

摘要：选择高密度流体 $He+H_2$ 混合物作为研究对象，用 Ree 混合规则和 van der Waals 单组分流体变分微扰理论加量子力学一级修正模型编制计算程序。作为对计算模型及其程序的检验，首先用已有的 α-exp-6 优化势参数，计算了 $T=300$ K 的 $He+H_2$ 混合物的等温相平衡线，得到了与实验值和分子动力学(MD)数值模拟一致的结果，然后进一步计算了 0～60 GPa 和 50～7000 K 压力温度范围内的流体 $He+H_2$ 混合物($He:H_2$ 分别为 1∶1、1∶3、3∶1 摩尔比)的高压物态方程。与 Monte-Carlo 模拟数据所进行的比较表明，在低温下，量子力学修正对热力学量的计算是重要的。

关键词：物态方程；流体 $He+H_2$ 混合物；混合规则；α-exp-6 相互作用势

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

对混合物在高温高密度下状态的研究不断引起人们的浓厚兴趣，因为在我们的日常生活和宇宙中，不仅存在着丰富的混合物，而且有许多新的、惊人的现象在实验室中被观测到[1]。一般来说，混合物比单组分有更丰富的相图。氢、氦是宇宙中丰度最高的两种元素，也是某些行星，如土星、木星内部的主要物质组成。在研究这类星体的辐射特性、地震特征和构造它们的物质结构模型时，都必须以氢、氦及其混合物在一定的密度($0.1\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}} \leqslant \rho \leqslant 10\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$)和温度($1000\ \mathrm{K} \leqslant T \leqslant 30{,}000\ \mathrm{K}$)范围内的物态方程为基础[2]。尽管氢、氦分子中的电子结构简单，但在高温高密度情况下，目前仍难于对其凝聚态做精确的理论描述，而必须借助于各种近似模型。因此，研究它们的高温高密度物态方程是凝聚态物理领域一个重要的基础问题。

$He+H_2$ 混合物物态方程的理论研究在以下两个方面引起挑战：第一，由于氢、氦质量非常小，因此，在计算物态方程时必须考虑量子效应；第二，H_2-H_2 分子之间的排斥势比其它分子之间的排斥势更软。从物理上讲，H_2-H_2 分子之间排斥势软的原因是，尽管 H_2 分子尺寸较大，但无内壳层电子，H_2 分子中的电子受核的束缚较小，当另一个分子靠近时，容易改变电荷密度分布，排斥势的软化使计算氢的混合物热力学参数复杂化。在混合物系统中，不同组分的分子间排斥势必须用不同的“硬参数”描述，这样分子间的相互作用势的描述至少需要 3 个势参数，即势阱位置、深度及排斥硬参数。单组分 van der Waals 流体变分微扰理论[3]是用简化的势代替混合物分子间势而广泛使用的混合理论，即用等效单组分势代替混合势。在本文中采用 Ree 混合规则研究 He 与 H_2 以不同比例混合的等效单组分势，进而用 van der Waals 单组分流体模型计算了 He 与 H_2 流体混合物的等温($T=300$ K)相平衡曲线，将计算结

* **收稿日期**：2002-11-05；**修回日期**：2003-01-02
基金项目：国家自然科学基金资助(10032040)；国防科技重点实验室预研基金资助(51478030203ZW0902)
作者简介：陈其峰(1962—)，男，博士，教授，主要从事物态方程和原子分子碰撞理论研究工作.

果与实验和分子动力学(MD)模拟结果进行比较,检验计算程序,从而进一步计算压力 p 为 0～60 GPa、温度 T 为 50～7000 K 条件下的、以不同比例混合的 He 与 H_2 流体(He∶H_2 分别为 1∶1,1∶3,3∶1)的热力学参数,并与 Monte-Carlo 模拟结果进行了比较,对计算结果进行了分析和讨论。

2 理论模型与计算方法

2.1 混合规则

为了描述混合分子流体,Ree 等人引入 van der Waals 等效单组分流体模型 (vdwlf)[3],对组分为 $x_i(i=1,2,\cdots,n)$的混合分子流体,假定分子势函数具有普适形式 $\varphi_{ij}(r)=\varepsilon_{ij}f(r/r_{ij}^*,\alpha_{ij})$,则混合流体分子的势函数可等效为用一种单组分流体分子势 $\varphi_x(r)=\varepsilon_x f(r/r_x^*,\alpha_x)$描述。这种处理方法可使统计力学计算大为简化。

如果分子势函数有 3 个参数(α,ε,r^*),Ree 给出了下列形式的混合规则[3]

$$(r_x^*)^3=\sum_{i,j}x_ix_j(r_{ij}^*)^3 \tag{1}$$

$$\varepsilon_x=\sum_{i,j}x_ix_j\varepsilon_{ij}(r_{ij}^*)^3/(r^*)^3 \tag{2}$$

$$\alpha_x=\sum_{i,j}x_ix_j\alpha_{ij}\varepsilon_{ij}(r_{ij}^*)^3/\varepsilon(r_x^*)^3 \tag{3}$$

式中 x_i表示第 i 种分子的摩尔分数;r_{ij}^*、ε_{ij}分别代表 i～j 种分子势阱位置和势阱深度。这时的混合物势函数可以用以下的等效单组分势代替

$$\varphi_x(r)=\varepsilon_x f(r/r_x^*,\alpha_x) \tag{4}$$

对于我们所研究的流体分子 He-He、H_2-He、H_2-H_2 的相互作用,采用球对称指数 6 势(α-exp-6)的形式,即

$$\varphi(r)=\frac{\varepsilon}{\alpha-6}\left\{6\exp\left[\alpha\left(1-\frac{r}{r^*}\right)\right]-\alpha\left(\frac{r^*}{r}\right)^6\right\} \tag{5}$$

2.2 He＋H_2 相互作用势

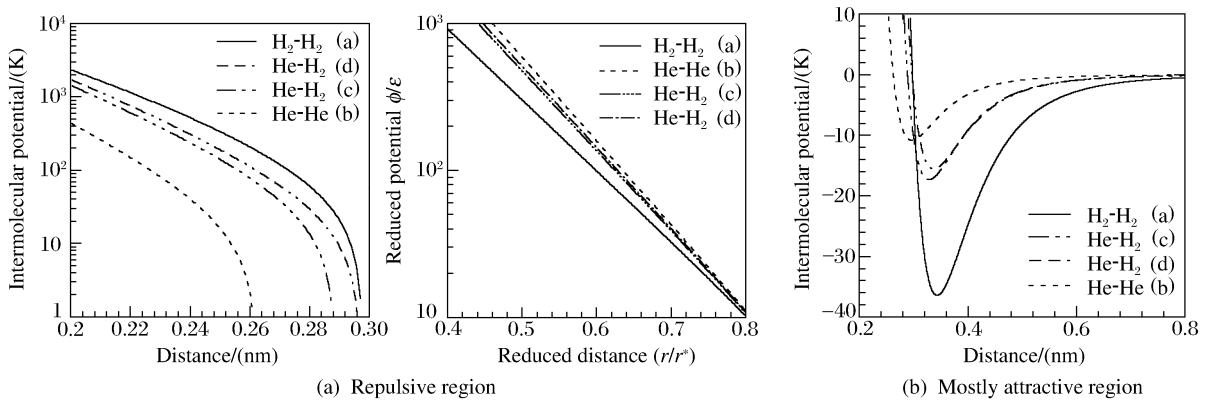
用 3 参数指数 6 势(5)式和 Ree 混合规则 (1)～(3) 式,研究 He＋H_2 摩尔混合比为 1∶1、1∶3、3∶1的相互作用势。H_2-H_2、He-He、He-H_2 相互作用的势参数列在表 1 中。表中的 H_2-H_2 势参数(a),在文献[5]中已证实,可以较准确地计算 V_H,直到 $p_H=80$ GPa。对于 He-He 势参数(b),蔡灵仓等人[6]已通过分子动力学模拟证实,可以计算 V_H,直到 $p_H=15$ GPa。He-H_2 势参数(c)是 Bergh 等人[1]优化给出的。He-H_2 势参数(d)是 Ree 等人[7]用蒙卡(M-C)计算的。

用表 1 势参数(a、b、c、d)计算的 H_2-H_2、He-He、He-H_2 相互作用势绘于图 1。其中,图 1(a)主要表示排斥部分,图 1(b)则涉及吸引部分。为了清晰地看出 H_2-H_2、He-He、He-H_2 排斥势的大小,我们将排斥相互作用势约化,即用约化距离(r/r^*)和约化势(φ/ε)绘制,见图 1(a)的右图。从约化势能曲线可以看到,H_2-H_2 相互作用排斥势较 He-He、He-H_2 软,排斥势的强弱是按 α 的大小顺序排列的。

表 1 H_2-H_2、He -He、He -H_2 相互作用 α-exp-6 势参数[4]

Table 1 Intermolecular (α-exp-6) potential parameters for the H_2-H_2, He -He and He -H_2 systems[4]

Interaction	ε/k_B/(K)	r^*/(nm)	α	Set
H_2-H_2	36.4	0.343	11.1	a
He-He	10.8	0.2967	13.1	b
He-H_2	17.3	0.328	12.49	c
He-H_2	15.5	0.337	12.7	d



(a) Repulsive region　　(b) Mostly attractive region

图 1　H_2-H_2、He-H_2、He-He 指数 6 (α-exp-6)相互作用

Fig. 1　α-exp-6 potentials for H_2-H_2, He-H_2, and He-He

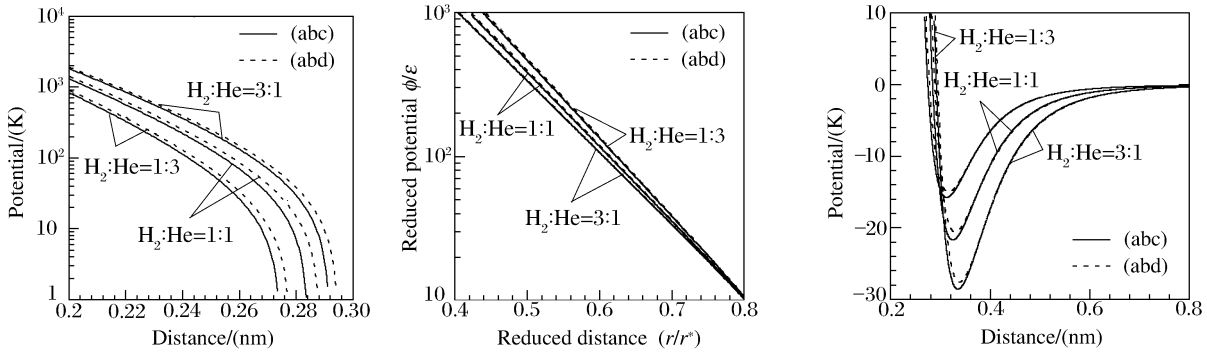
用 Ree 混合规则和表 1 势参数,计算了 He∶H_2=1∶1,1∶3,3∶1 摩尔比的等效指数 6 势(α-exp-6)参数(见表 2)。(abc)和(abd)分别表示用表 1 势参数 a、b、c 组合和 a、b、d 组合,并用 Ree 混合规则得到的指数 α-exp-6 等效势参数,混合等效单组分势曲线见图 2。

从图 2(a)看出,氢、氦混合等效指数 α-exp-6 势的排斥势,随 H_2 的混合比的增加而软化,随 He 混合比的增加而增强;同时可以看出,等效参数(abd)比(abc)排斥因子 α 值较大。

表 2　氢、氦混合物的 α-exp-6 等效势参数

Table 2　Effective potential parameters of α-exp-6 for mixtures of H_2 and He

Set	H_2∶He=1∶1			H_2∶He=1∶3			H_2∶He=3∶1		
	r_x/(nm)	ε_x/(K)	α_x	r_x/(nm)	ε_x/(K)	α_x	r_x/(nm)	ε_x/(K)	α_x
(abc)	0.3248	21.685	11.861	0.3123	15.746	12.426	0.3349	28.559	11.429
(abd)	0.3294	20.546	11.938	0.3158	14.990	12.523	0.3382	27.568	11.467



(a) Repulsive region　　(b) Mostly attractive region

图 2　氢、氦混合(He∶H_2=1∶1,1∶3,3∶1)等效指数 6 相互作用势

Fig. 2　Effective α-exp-6 potentials for He+H_2 mixtures with different He∶H_2 compositions (He∶H_2=1∶1,1∶3,3∶1)

2.3 计算模型

流体 Hemholtz 自由能由下式计算[10~11]

$$A = 1.5Nk_{\mathrm{B}}T + A_{\mathrm{int}} + A_{\mathrm{PE}} + Nk_{\mathrm{B}}T\ln\rho + C \tag{7}$$

式中:C 为常数,A_{int}是转动和振动对自由能的贡献。对 H_2 分子

$$A_{\mathrm{int}} = Nk_{\mathrm{B}}T + N(0.5h\nu) + k_{\mathrm{B}}T\ln[1 - \exp(-\beta h\nu)] \tag{8}$$

对 He,$A_{\mathrm{int}}=0$。A_{PE}的计算由下式确定[5]

$$A_{\mathrm{PE}} = A_{\mathrm{HS}}(\eta) + 2\pi N\rho\int_d^{\infty} g_{\mathrm{HS}}(r,\eta)\varphi(r)r^2\mathrm{d}r + F(\eta)Nk_{\mathrm{B}}T - TS_{\mathrm{mix}} + A_{\mathrm{QM}} \tag{9}$$

式中:$\eta=\pi\rho d^3/6$,d 是硬球直径;$g_{\mathrm{HS}}(r,\eta)$是硬球径向分布函数,$A_{\mathrm{HS}}(\eta)=Nk_{\mathrm{B}}T(4\eta-3\eta^2)/(1-\eta)^2$,为硬球超额自由能;$F(\eta)=-(\eta^4/2+\eta^2+\eta/2)$,是软球修正函数;$A_{\mathrm{QM}}$是一级量子力学自由能修正;$S_{\mathrm{mix}}$是理想混合熵增

$$S_{\mathrm{mix}} = -Nk_{\mathrm{B}}T\sum_i x_i\ln x_i \tag{10}$$

调节 d 使 A_{PE}最小,并将求得的自由能最小值作为 A_{PE}的值,体系压力 p 和内能 E 可对(7)式求偏导得出。量子力学一级修正用 Wiger-Kirwood 展开式[8]

$$A_{\mathrm{QM}} = \frac{\beta h^2\rho N}{24\pi m}\int_d^{\infty} g_{\mathrm{HS}}(r,\eta)\,\nabla^2\varphi(r)r^2\mathrm{d}r \tag{11}$$

(11)式中 m 为等效质量,它可以通过下式计算出[8]

$$\frac{1}{m} = \sum_{i,j}\frac{1}{m_i}x_i x_j\varepsilon_{ij}r_{ij}^*/\varepsilon r^* \tag{12}$$

体系压力 p 可以从对自由能求偏导得出

$$p = -(\partial A/\partial V)_T \tag{13}$$

流体混合体系在温度 T 和组分 x 不变的条件下,混合系统的 Gibbs 自由能 $G(p,T,x)$可以通过下列关系得到

$$G(p,T,x) = A(p,T,x) + p\cdot V(p,T,x) \tag{14}$$

在等温等压的情况下,流体 $He+H_2$ 混合相平衡的 Gibbs 自由能有一个普通的正切关系[8]

$$G^{\mathrm{m}}(p,T,x) = G(p,T,x) - x\cdot G(p,T,1) - (1-x)\cdot G(p,T,0) \tag{15}$$

在温度 T 保持不变的情况下,改变压力 p,可以得到流体-流体等温相平衡曲线 p-x。根据上述计算模型,我们用 Fortran77 编制了计算程序。

2.4 算法检验

为了检验计算程序的适用性,我们用表 1 的势参数(a~c)计算流体 $He+H_2$ 混合物的 300 K 等温线,并与 Bergh 等人[8]用金刚石压钻(DAC)的实验数据和 Liu 等人[4]分子动力学(MD)模拟结果进行比较(见图 3)。可以看出,本研究的计算结果与 Bergh 等人[9]的实验数据和分子动力学模拟结果有良好的符合性,表明我们的计算模型及其程序是适用的。

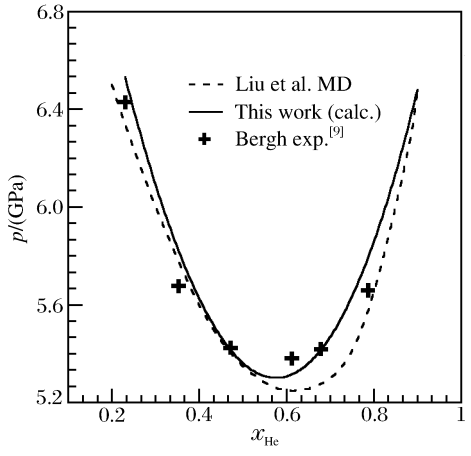


图 3 流体 $He+H_2$混合物在 300 K 下的 p-x 相图

Fig. 3 p-x diagram of the fluid $He+H_2$ at 300 K

3 计算结果与讨论

为了研究高温高密度流体 $He+H_2$ 混合物的

物态方程,我们进一步用上述计算程序及势参数,计算了流体 He+H_2 混合物的热力学参数,计算结果列于表 3。从表中可以看出:(1) 当温度在 1000 K 以上时,本研究的计算压力与 M-C 模拟结果吻合较好;(2) 在温度低于 300 K 以下时,本研究计算的压力比 Monte-Carlo 模拟结果明显偏高。其可能的原因是,氢、氦元素在低温下的量子效应强,必须考虑量子效应修正,而 M-C 模拟未考虑量子力学修正(在本研究的计算中,在 50 K 时一级量子力学修正,对等摩尔氢、氦混合物的压力 p 修正约 50%, 100 K 时对压力的修正约为 15%, 在 300 K 时小于 5%。只是在更高温度下,量子力学修正才变得不重要了);(3) 用参数(abc)和(abd)计算的压力值相差不大。

表 3　本研究计算的流体 He+H_2 不同比例混合物的压力与 M-C 模拟结果的比较

Table 3　Comparison of pressures of the fluid He+H_2 mixtures with different H_2 : He compositions between Monte Carlo simulations and the present calculations

T/(K)	V /(cm^3/mol)	H_2 : He	$p^{(abc)}$ /(GPa)	$\Delta p_{QM}^{(abc)}$ /(MPa)	$p^{(abd)}$ /(GPa)	$\Delta p_{QM}^{(abd)}$ /(MPa)	p(M-C)[7] /(GPa)
50	20	1 : 1	0.1076	43	0.1192	48	0.0480
		1 : 3	0.0599	18	0.0648	19	
		3 : 1	0.1773	89	0.1895	93	
100	14	1 : 1	0.5770	92	0.6221	95	0.337
		1 : 3	0.3376	30	0.3598	34	
		3 : 1	0.8931	181	0.9388	193	
300	10	1 : 1	2.300	96	2.459	107	1.858
		1 : 3	1.482	49	1.558	54	1.417
		3 : 1	3.290	158	3.428	166	2.315
1000	9	1 : 1	4.177		4.459		4.416
		1 : 3	2.981		3.127		3.643
		3 : 1	5.497		5.708		5.172
4000	8	1 : 1	10.292		10.875		12.15
		1 : 3	7.679		7.987		
		3 : 1	12.930		13.269		
4000	7	1 : 1	13.891		14.713		15.96
		1 : 3	10.468		10.895		
		3 : 1	17.332		17.812		
7000	4.5	1 : 1	47.364		50.139		52.53
		1 : 3	37.722		39.215		47.70
		3 : 1	56.105		57.447		54.54

Note: $p^{(abc)}$ and $p^{(abd)}$ represent the application of the effective potential parameter of the set (abc) and (abd) in calculations, respectively. Δp_{QM} refers to the quantum mechanical contributions.

4 总 结

从本研究的计算结果可以看出：

(1) 本研究的计算物态方程(EOS)模型及其程序基本上是可用的。

(2) 本研究提出的两套等效势参数(abc)和(abd)，在计算 $T=1000$ K 以上高密度流体 $He+H_2$ 混合物的 p、V 时，数值差别不大，也与 M-C 模拟计算结果基本一致。但当仔细考察数值关系时，发现在比较高的 He 摩尔比时，三者之间有更佳的符合程度，其原因有待今后进一步研究。

(3) 随着温度的降低($T\leqslant 300$ K)，尽管本研究用两组势参数计算出的值相差不大，但却与 M-C 模拟计算结果有比较大的差别。究其原因，可能是由于低温量子力学效应造成的，因为在 M-C 计算中没有考虑量子力学效应修正。

References：

[1] Kujiper D E A, Smit B, Schouten J A, et al. Fluid-Fluid Phase Separation in a Repulsive α-exp-6 Mixture: A Comparison with the Full α-exp-6 Mixture by Means of Computer Simulations [J]. Europhys Lett, 1990, 13(8): 679－683.

[2] Saumon D, Hubbard W B, Charier G, et al. The Role of the Molecular-Metallic Transition of Hydrogen in the Evolution of Jupiter [J]. Saturn and Brown Dwarfs, 1992, 391: 827－831.

[3] Ross M, Ree F H. Repulsive Forces of Simple Molecules and Mixtures at High Density and Temperature [J]. J Chem Phys, 1980, 73(12): 6146－6152.

[4] Liu A, Beck T L. Prediction of Liquid-Liquid Phase Equilibria of $He+H_2$ Mixtures by NpT Molecular Dynamics [J]. J Chem Phys, 1996, 105(6): 2424－2428.

[5] Chen Q F, Cai L C, Jing F Q, et al. Theoretical Calculation of the Shock Compression Properties of Liquid H_2+D_2 Mixtures [J]. Science in China (Series A), 1999, 42 (11): 1208－1212.

[6] Cai L C , Chen Q F, Chen D Q, et al. Compression Behavior and Structure of Dense Helium at High Temperatures by Molecular Dynamics Simulation [J]. Science in China (Series A), 2000, 43(5): 539－544.

[7] Ree F H. Simple Mixing Rules for Mixtures with exp-6 Interaction [J]. J Chem Phys, 1983, 78(1): 409－415.

[8] Schouten J A. Phase Equation in Binary System at Very High Pressures [J]. Phys Rep, 1989, 172(2): 33－92.

[9] van den Bergh L C, Schouten J A, Trappeniers N J. Fluid-Fluid, Fluid-Solid and Three-Phase Equilibria in the System Helium-Hydrogen at Pressures up to 75 kbar [J]. Physica, 1987, 141A: 524－538.

[10] Chen Q F, Cai L C, Chen D Q, et al. Theoretical Hugoniot Curves of Liquid Deuterium [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2002, 16(1): 61－64. (in Chinese)
陈其峰，蔡灵仓，陈栋泉，等. 液氘 Hugoniot 曲线的理论计算 [J]. 高压物理学报，2002，16(1)：61－64.

[11] Meng C M, Shi S C, Dong S, et al. Theoretical Calculation for Shock Compressional Properties of Liquid Nitrogen [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2002, 16(3): 213－216. (in Chinese)
孟川民，施尚春，董 石，等. 液氮冲击压缩的理论计算 [J]. 高压物理学报，2002，16(3)：213－216.

Study of Equation of State of the Dense Fluid He+H_2 Mixtures

CHEN Qi-Feng[1,2], CAI Ling-Cang[2], CHEN Dong-Quan[1],
JING Fu-Qian[2], ZHAO Xian-Geng[1]

(1. *National Key Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing* 100088, *China*;
2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: The mixing rule and the variational perturbation theory together with van der Waals one-fluid model have been used to study the equation of state of the dense fluid He+H_2 mixtures with different H_2 : He compositions in this work. The first-order quantum correction is included. To test the model and computational code, the isotherm of the fluid He+H_2 mixtures at 300 K is calculated by using the existing α-exp-6 optimization potential parameters. The calculated isotherm for the fluid He+H_2 mixtures is in agreement with the experimental data and molecular dynamics simulations. Then the equation of state of the fluid He+H_2 mixtures with different He : H_2 (He : H_2 = 1 : 1, 1 : 3, 3 : 1) compositions have been further investigated in the pressure range 0～60 GPa and temperature in the range 50～7000 K. Comparisons of the present results with Monte-Carlo simulations indicate that the quantum corrections for the calculation of the thermodynamic properties become significant at lower temperatures.

Key words: equation of state; fluid He+H_2 mixtures; mixing rule; α-exp-6 potential

第七届全国细观力学及材料力学行为研讨会会讯

为促进我国细观力学及材料力学行为研究的发展,经中国力学学会批准,拟由固体力学专业委员会和厦门大学联合承办"第七届全国细观力学及材料力学行为研讨会"。会议拟定于 2004 年 3 月在福建省厦门市厦门大学举行,具体日期另通知。

会议拟讨论结构金属材料、复合材料、纳米材料、生物材料、压电铁电材料、陶瓷材料、高温合金、梯度功能材料、高分子材料、地质材料及智能材料的变形、损伤与破坏的细观力学及力学行为。主要议题有:(1) 细观力学的新概念、新思想和新方法;(2) 材料和微结构变形、损伤与断裂的细观过程和机理;(3) 细观力学的理论、模型、实验与计算方法;(4) 材料变形、损伤与断裂的力学模型、本构方程及破坏判据;(5) 电磁固体力学、薄膜力学及工艺;(6) 材料强韧化设计;(7) 多尺度力学问题;(8) 纳米材料与纳观力学;(9) 其它与材料力学行为相关的问题。会议学术委员会联合主席为杜善义院士(哈尔滨工业大学)和王自强研究员(中科院力学所)。

会议征文经过学术委员会评审后,将推荐在相关专业学术刊物上发表,热忱欢迎广大研究人员和研究生投稿。论文摘要截稿日期为 2003 年 9 月 31 日,2003 年 11 月 31 日前发出录用通知。

联系人:苏蝉

地　址:福建省厦门大学材料科学与工程系;邮政编码:361005

电　话:(0592) 2183904　　传　真:(0592) 2186400 (请注明材料科学与工程系收)

E-mail: xmums@xmu.edu.cn