

# H<sub>2</sub> 与稀有气体间输运性质的理论研究<sup>①</sup>

黄翠香, 杨向东

四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065

**摘要:** 利用现有文献中数据计算出 H<sub>2</sub> 与稀有气体原子间的 Born-Mayer 系数, 然后在求得的 Born-Mayer 系数基础上, 通过 Tang-Toennies 势(简称为 TT 势)模型理论计算了 H<sub>2</sub> 与稀有气体原子间的相互作用势, 得到了较好的势能曲线; 同时在此基础上, 基于 Chapman-Enskog 方法, 计算出了 H<sub>2</sub> 与稀有气体原子间的扩散系数与热传导系数, 最后将计算结果与 Tayebbeh Hosseinnejad, Hassan Behnejad 等人的计算结果进行了比较, 两者的计算结果极为接近.

**关键词:** Tang-Toennies 势; 扩散系数; 热传导系数

**中图分类号:** O561.2

**文献标志码:** A

气体输运理论自 Maxwell J C 和 Boltzmann L 等人的开创性工作以来, 已有一百多年的历史. 自 Boltzmann 方程建立以后, 很多学者提出了不同方法求得其方程的近似解, 其中 Chapman-Enskog 方法被很多物理学者接受, 它第一次求得了 Boltzmann 方程的具有物理意义的近似解. 气体的输运性质是一个重要的物理性质, 由于气体输运理论在空气动力学、稀薄气体动力学、等离子体动力学、化学工程及同位素分离等领域的广泛应用, 所以一直受到人们的普遍关注<sup>[1]</sup>. 稀薄气体的输运性质的研究, 曾大大增进了人们对于原子间相互作用的了解. 人们不但可以根据已知的原子间对势计算出稀薄原子气体的输运系数, 而且还能根据实验测定的输运系数导出原子间的相互作用势. 对于输运性质的研究, 关于气体之间的输运性质的研究较少, 而 H<sub>2</sub> 与稀有气体之间的输运系数的研究, 仅见于 TAYEBEH H<sup>[2]</sup>, HASSAN B<sup>[3]</sup> 等人的工作. 本研究即是基于 Chapman-Enskog 方法, 对 H<sub>2</sub> 与稀有气体之间的输运系数进行了计算, 并与 TAYEBEH H, HASSAN B 等人结果进行了比较.

## 1 理论方法

### 1.1 Tang-Toennies 势模型

TT 势由 Tang K T 和 Toennies T P<sup>[4]</sup> 经过多年研究于 1984 年提出, 将相互作用势表达为自洽场短程势和长程吸引色散势及修正项之和, 即

$$V(R) = A \exp(-bR) - \sum_{n \geq 3} \left[ 1 - \exp(-bR) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \right] C_{2n} R^{-2n}$$

式中: 第一项是描述分子间库仑排斥势, 也称为 Born-Mayer 排斥势, 第二项描述分子间相互作用的色散能和电子云重叠效应. 若  $A, b, C_6, C_8, C_{10}$  已知, 则系统的相互作用势便可由 TT 势得到. 对色散系数的计算已相当精确, 本文计算所用到的色散系数均直接取自文献<sup>[5-9]</sup>. 大量研究<sup>[10-11]</sup>表明, TT 势能准确语言范德瓦耳斯系统的相互作用势.

① 收稿日期: 2008-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 10574096), 高等学校博士点专项科研基金(20050610010).

作者简介: 黄翠香(1985-), 女, 山东菏泽人, 硕士研究生, 主要从事原子分子的研究.

通信作者: 杨向东, 教授.

## 1.2 Born-Mayer 系数的确定

令  $x = R/R_m$ ,  $U = V(R)/\epsilon$ , 其中,  $V(R_m) = -\epsilon$ , 则有

$$U(x) = A^* \exp(-b^* x) - \sum_{n \geq 3} \left[ 1 - \exp(-b^* x) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(b^* x)^k}{k!} \right] C_{2n}^* x^{-2n}$$

其中

$$A^* = A/\epsilon, b^* = bR_m, C_{2n}^* = C_{2n}/\epsilon R_m^{2n}$$

当  $x = 1: U = -1$ ,  $x = 1: \frac{dU}{dx} = 0$ , 由此得:

$$A^* = \sum_{n \geq 3} \left[ \exp(-b^*) - \sum_{k=0}^{2n} \frac{(b^* x)^k}{k!} \right] \frac{2n}{b^*} C_{2n}^* - \sum_{n \geq 3} \frac{(b^*)^{2n}}{(2n)!} C_{2n}^*$$

$$\sum_{n \geq 3} \left[ 1 - \exp(-b^*) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(b^*)^k}{k!} \right] \left( \frac{2n}{b^*} - 1 \right) C_{2n}^* - \sum_{n \geq 3} \exp(-b^*) \frac{(b^*)^{2n}}{(2n)!} C_{2n}^* + 1 = 0$$

至此, 可得 Born-Mayer 系数  $A, b$  值.

## 1.3 输运系数的计算

已知原子分子间相互作用势后, 输运系数的计算就都归结于碰撞积分的计算.

碰撞积分的定义为

$$\Omega^{(l, s)} = \int_0^\infty \exp(-x) x^{s+1} Q^{(l)}(\lambda T x) dx$$

其中:  $k$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是绝对温度,  $\mu$  是碰撞系统的折合质量,  $E$  是碰撞能量初始值,  $v$  是分子与分子间的相对速度.  $x$  是无量纲常数, 定义为

$$x = E/kT = \mu v^2 / 2kT$$

输运散射截面和散射角分别表示为

$$Q^{(l)} = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos^l \theta) b db$$

$$\theta = \pi - 2 \int_{r_0}^\infty \frac{d\theta}{dr} dr = \pi - 2b \int_{r_0}^\infty \frac{dr}{r^2 \left[ 1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E} \right]^{\frac{1}{2}}}$$

一旦计算出碰撞积分, 则一级近似下的二元气体的扩散系数  $[D_{12}]_1$ , 热传导系数  $[\lambda_{12}]_1$  为

$$[D_{12}]_1 = \frac{3}{16} \left( \frac{2k^3 T^3}{\mu\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{P\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}}$$

$$[\lambda_{12}]_1 = \frac{75}{64} \left( \frac{k^3 T}{2\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}}$$

其中:  $P$  为大气压,  $\sigma_{12}$  为分子碰撞的有效直径.

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 $H_2$ 与稀有气体间相互作用势

通过比较分析文献[5-9]我们采用的势能参数见表 1, 所得值为球对称的 van der Waals 势. 分别计算了不同体系的 Born-Mayer 系数  $A, b$ , 其结果列于表 1. 进而, 得到  $H_2$  与稀有气体间的 TT 势, 其势能曲线如图 1 所示.

从图 1 可以看出, TT 势可以很好的表现  $H_2$  与稀有气体间的势能, 随着原子序数的增加, 相互作用势深增大, 势阱位置增大, 随  $R$  的增大, 势能将趋于一致. 可以看出 TT 势模型可以很好的描述球对称模型的分子之间

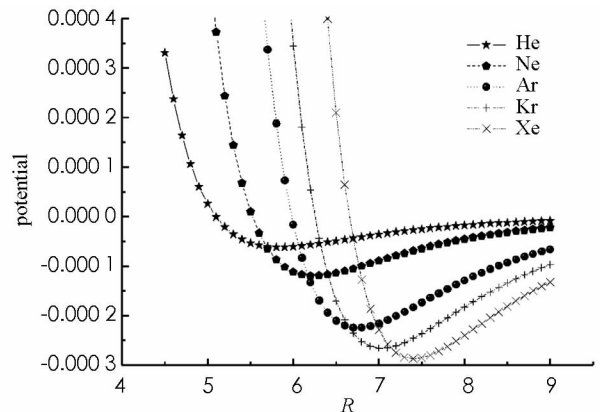


图 1  $H_2$  与稀有气体间相互作用势

的相互作用,且所需势参数少,势函数解析性好,对 van der Waals 势来说,是一个很好的模型.

## 2.2 H<sub>2</sub> 在稀有气体中扩散系数与热传导系数的计算

输运性质是气体的重要物理力学性质,可通过扩散系数和热传导系数的计算来研究.只要给定原子分子间的相互作用势,它们之间的输运系数就可以用物理力学的方法进行理论计算,由于 H<sub>2</sub> 与稀有气体间各向异性相互作用势对总的势能影响较小,所以本文在前面 H<sub>2</sub> 与稀有气体间相互作用势的基础上计算了 H<sub>2</sub> 在稀有气体中扩散系数与热传导系数,并与 TAYEBEH H, HASSAN B 等人计算的平均方向上的输运性质进行了比较,其中, H<sub>2</sub> 与稀有气体摩尔量相等.所用参数见表 1,其结果见表 2-6.

表 1 TT 势参数

	$\sigma_{12}/\text{nm}$	$\epsilon/k(\text{K})$	$R_{\min}$	$C_6$	$C_8$	$C_{10}$	A (计算结果)	b (计算结果)
He-H <sub>2</sub>	0.283 6	19.5	5.839 3	4.016	55.64	1 001.1	4.125 9	1.859 7
Ne-H <sub>2</sub>	0.284 3	37.8	6.217 3	8.47	128.00	2 415.0	80.839 1	2.159 3
Ar-H <sub>2</sub>	0.314 5	70.9	6.754 0	28.4	576.00	14 600.0	61.963 0	1.829 0
Kr-H <sub>2</sub>	0.327 0	83.9	7.029 9	40.2	853.00	21 200.0	124.608 6	1.849 8
Xe-H <sub>2</sub>	0.349 3	90.5	7.407 8	56.2	1 270.00	32 300.0	636.343 8	1.981 4

TAYEBEH H, HASSAN B 等人利用半经验反推过程来计算势能函数,进而利用动力学理论求得 H<sub>2</sub> 与稀有气体间的输运系数,对于本文所选系统的计算数据,通过对比,从表(2-6)可以看出,本文的计算结果与 TAYEBEH H, HASSAN B 等人的计算结果总体符合较好,扩散系数与热传导数误差大部分在 1.6%到 8.8%之间.这主要是因为 TT 势充分考虑了自洽场短程势、长程吸引色散势和其它效应(如交换色散、高阶项等),较准确地反映了真实体系的相互作用,是一种比较好的势模型.其中,误差可能来源于 H<sub>2</sub> 与稀有气体间之间的各向异性对总势能的影响.

从表可以看出,对于同一种混合气体,随着温度的升高,扩散系数与热传导系数逐渐增大,这主要是由于随着温度的升高,分子的能量增加运动加剧,分子间的相互作用增强.对于同一温度下不同的混合气体,扩散系数与热传导系数随着稀有气体的原子序数的增加而减小,这主要是由于同一温度下随着原子序数的增大,分子的运动速度减小,分子间的相互作用减小.

表 2 He-H<sub>2</sub> 扩散系数与热传导系数

T	$[D_{12}]_1/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})(P = 1.013 25)$		$[\lambda_{12}]_1/(\text{mW} \cdot \text{mK}^{-1})$	
	本文结果	结 果	本文结果	结 果
100.00	0.280 4	0.245 7	0.079 2	0.065 8
200.00	0.940 9	0.793 0	0.130 3	0.105 6
300.00	1.904 4	1.584 3	0.174 0	0.139 6
273.15	1.617 7	1.345 7	0.162 7	0.130 8
313.15	2.052 1	1.707 7	0.179 4	0.143 4
353.15	2.530 4	2.108 8	0.195 6	0.155 4

表 3 Ne-H<sub>2</sub> 扩散系数与热传导系数

T	$[D_{12}]_1/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})(P = 1.013 25)$		$[\lambda_{12}]_1/(\text{mW} \cdot \text{mK}^{-1})$	
	本文结果	结 果	本文结果	结 果
100.00	0.162 4	0.165 1	0.047 3	0.025 2
200.00	0.546 4	0.547 5	0.078 7	0.044 9
300.00	1.090 9	1.083 9	0.103 9	0.061 6
273.15	0.930 3	0.926 1	0.097 5	0.057 3
313.15	1.173 2	1.164 7	1.069 0	0.063 6
353.15	1.438 3	1.424 5	1.159 1	0.069 7

表 4 Ar- $H_2$  扩散系数与热传导系数

$T$	$[D_{12}]_1 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) (P = 1.013\ 25)$		$[\lambda_{12}]_1 / (\text{mW} \cdot \text{mK}^{-1})$	
	本文结果	结 果	本文结果	结 果
100.00	0.109 4	0.099 8	0.031 6	0.030 8
200.00	0.397 3	0.364 9	0.057 5	0.057 6
300.00	0.814 9	0.756 5	0.078 1	0.081 3
273.15	0.691 4	0.640 4	0.072 9	0.075 2
313.15	0.878 3	0.815 8	0.080 5	0.084 0
353.15	1.082 6	1.006 5	0.087 8	0.092 4

表 5 Kr- $H_2$  扩散系数与热传导系数

$T$	$[D_{12}]_1 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) (P = 1.013\ 25)$		$[\lambda_{12}]_1 / (\text{mW} \cdot \text{mK}^{-1})$	
	本文结果	结 果	本文结果	结 果
100.00	0.091 9	0.090 4	0.026 5	0.028 9
200.00	0.338 7	0.331 7	0.049 2	0.052 7
300.00	0.698 7	0.678 6	0.067 4	0.073 5
273.15	0.592 2	0.576 3	0.062 8	0.068 2
313.15	0.753 4	0.730 9	0.069 6	0.076 0
353.15	0.929 4	0.899 2	0.076 0	0.083 4

表 6 Xe- $H_2$  扩散系数与热传导系数

$T$	$[D_{12}]_1 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) (P = 1.013\ 25)$		$[\lambda_{12}]_1 / (\text{mW} \cdot \text{mK}^{-1})$	
	本文结果	结 果	本文结果	结 果
100.00	0.078 6	0.076 2	0.022 9	0.025 8
200.00	0.287 9	0.283 0	0.042 2	0.047 9
300.00	0.591 8	0.581 9	0.057 7	0.066 4
273.15	0.502 1	0.493 7	0.053 8	0.061 9
313.15	0.637 8	0.627 1	0.059 5	0.068 7
353.15	0.785 7	0.772 3	0.064 9	0.075 6

### 3 结 论

利用 TT 势模型对  $H_2$  与稀有气体间相互作用势及输运性质的进行了理论计算, 将得到的数据同文献数据相比较, 其结果极其接近. 这表明 TT 势模型对于描述  $H_2$  与稀有气体相互作用的应用非常成功, TT 势模型比较准确的反映了真实体系的相互作用情况, 并且该模型具有所需势参数少, 势函数解析性好等优点, 对解决 van der Waals 势及其相关的研究来说, 可以作为一个很好的模型来进行广泛的应用.

#### 参考文献:

- [1] 李应发, 吕 兵, 令狐荣锋, 等. 用 TT 势计算的 CO 分子的相互作用势及输运系数 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2008, 30(9): 6-10.
- [2] TAYEBEH H, HASSAN B, VAKIL H S. Calculation of Transport Properties and Intermolecular Potential Energy Function of the Binary Mixtures of  $H_2$  with Ne, Ar, Kr and Xe by a Semi-Empirical Inversion Method [J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 258: 155-167.
- [3] HASSAN B, TAYEBEH H, VAKIL H S, et al. Direct Determination of Pair Potential Energy Function from Extended Law of Corresponding States and Calculation of Thermophysical Properties for  $H_2$ -He [J]. Chem Phys, 2005, 311: 245-253.

- [4] TANG K T, TOENNIES J P. An Improved Simple Model for the van der Waals Potential Based on Universal Damping Functions for the Dispersion Coefficients [J]. *J Chem Phys*, 1984, 80: 3726 – 3741.
- [5] TANG K T, TOENNIES J P. A Simple Theoretical Model for the van der Waals Potential at Intermediate Distances. II. Anisotropic potentials of He-H<sub>2</sub> and Ne-H<sub>2</sub>[J]. *J Chem Phys*, 1978, 68: 5501 – 5517.
- [6] TANG K T, TOENNIES K T. A Simple Theoretical Model for the van der Waals Potential at Intermediate Distances. III. Anisotropic Potentials of Ar-H<sub>2</sub> Kr-H<sub>2</sub> and Xe-H<sub>2</sub>[J]. *J Chem Phys*, 1981, 74: 1148 – 1161.
- [7] LESAR R. Electron-Gas Plus Damped-Dispersion Model for Intermolecular Forces. The Rare-Gas and H<sub>2</sub>-He, H<sub>2</sub>-Ne, and H<sub>2</sub>-Ar Potentials [J]. *J Phys Chem*, 1984, 88: 4272 – 4278
- [8] RODWEL W R, SCOLES G. Intermolecular Forces via Hybrid Hartree-Fock plus Damped Dispersion (HFD) Energy Calculations. Systems with Small Nonspherlclty: Ar-H<sub>2</sub>, Ne-H<sub>2</sub>, and He-H<sub>2</sub>[J]. *J Phys Chem*, 1982, 86: 1053 – 1059.
- [9] IHM G, COLE M W, Toigo f, et al. Charge-Overlap Model of Physical Interactions and a Combing Rule for Unlike Systems [J]. *Phys Rev A*, 1990, 42: 5224 – 5252.
- [10] TANG K T, YANG X D. Interaction Potential of the H-He System and the Hyperfine Frequency Shift of H in He Buffer Gas [J]. *Phys Rev*, 1990, A42: 311 – 319.
- [11] YANG X D. Theoretical Calculation of Vibrational and Rotational Excitation Cross Sections for He-H<sub>2</sub> Collision [J]. *Science in China*, 1990, A8: 833 – 843.

## Calculation of Transport Properties of Mixtures of H<sub>2</sub> and Inert Gases

HUANG Cui-xiang, YANG Xiang-dong

*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

**Abstract:** Firstly, the authors calculated the Born-Mayer parameter of H<sub>2</sub> with inert gas atoms with the data in the literature referred in this paper. Then on the base of Born-Mayer coefficients, the authors calculated the interaction potential between H<sub>2</sub> and inert gases in the Tang-Toennies potential (TT potential for short) model and got excellent curves of the potential. At the same time, the diffusion coefficient and thermal conductivity of the systems were further concerned. The results were compared with Tayebah Hosseinejad and Hassan Behnejad's, and a good agreement was got.

**Key words:** Tang-Toennies potential; diffusion coefficient; thermal conductivity

责任编辑 潘春燕