

# 惰性气体输运性质的理论计算\*

郭建军

(四川工业学院电子信息与电气工程系 成都 610039)

(2001 年 8 月 9 日收到 2001 年 9 月 21 日收到修改稿)

利用惰性气体原子间相互作用势,系统计算了 5 种惰性气体的输运系数,包括第二维里系数  $B$ 、扩散系数  $D$ 、热传导系数  $\lambda$ 、黏滞系数  $\eta$  和热扩散因子  $\alpha_T$  的计算.从输运性质的计算证明了 Tang-Toennies 势模型的准确性.

关键词:惰性气体, Tang-Toennies 势模型, 输运系数, 计算

PACC: 3110, 3120D

## 1 引 言

气体的热力学性质和输运性质是描述气体重要的力学性质<sup>[1]</sup>,用实验方法很难测出.近代尖端技术和材料科学的发展,迫切需要人们用物理力学方法进行计算,即从已知的微观结构推出宏观性质.

虽然经典的对应态原理可追溯到 1880 年,而且它的统计力学基础早在 1939—1950 年期间就牢固建立了,但只是近 20 年来,它的内容和精度才得到完全的评价.这些进展归功于实验精度的改进和分子力知识的获得.1972 年, Kestin 等人<sup>[2]</sup>提出了只包含两个可调参数,及对惰性气体和它们的二元混合系统的所有低密度热力学性质和输运性质都适合的精确修正.他们巧妙地避免了分子间力的模型,并且直接推出了第二维里系数和输运碰撞积分的半经典表达式,这就是对应态两参数原理.基本假设是:所有惰性气体间的相互作用势是中心对称的,且具有

$$V(r) = \epsilon f(r/\sigma)$$

形式,  $f$  是一个广义函数,  $\sigma$  和  $\epsilon$  是张弛因子,前者是势阱位置,后者是势阱深度.由此,可推得所有惰性气体的所有性质可唯一地简化成无量纲的形式,且只与约化温度( $kT/\epsilon$ )有关.

利用这一原理<sup>[3-5]</sup>,本文对 5 种惰性气体的输运性质数据(包括第二维里系数  $B$ 、扩散系数  $D$ 、热传导系数  $\lambda$ 、黏滞系数  $\eta$  和热扩散因子  $\alpha_T$ )进行了计

算,并将本文的计算结果与 Kestin 等人<sup>[6]</sup>拟合出的结果进行了比较,两者符合得较好,但本文的方法简单且使用的势函数解析性好,这归功于 Tang-Tien-nies 势模型所具有的优点<sup>[3]</sup>(1)该模型是一个全程的解析函数,各阶导数均存在,因而用于气体输运性质的研究十分方便.(2)吸收势和排斥势在表达式中分成清楚的两部分.模型中 5 个参数( $A, b, C_6, C_8, C_{10}$ )都具有明确的物理意义,且  $A$  和  $b$  可从 *ab initio* 得到<sup>[7]</sup>.

## 2 计算方法

### 2.1 碰撞积分

只要给定原子间的相互作用势,它们之间的输运系数就可用物理力学方法进行计算.已知原子间的相互作用势后,输运系数的计算归结为碰撞积分的计算.碰撞积分定义为<sup>[8]</sup>

$$\Omega^{(l,z)} = \int_0^\infty \exp(-x) x^{z+1} Q^{(l)}(kTx) dx, \quad (1)$$

其中  $k$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是绝对温度,  $x$  是无量纲常数,定义为

$$x = \frac{E}{kT} = \frac{\mu v^2}{2kT}, \quad (2)$$

$E$  是碰撞能量的初始值,  $\mu$  是碰撞系统的折合质量,  $v$  是原子间的相对速度.

\* 国家自然科学基金(批准号:10075017)资助的课题.

$Q^{(l)}$  定义为截面, 在力心点模型下, 有

$$Q^{(l)} = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos^l \theta) b db, \quad (3)$$

$b$  是碰撞参数,  $\theta$  是经典偏转角, 定义为

$$\theta = \pi - 2b \int_{R_0}^\infty \frac{dR}{R \left\{ \left[ 1 - \frac{V(R)}{E} \right] R^2 - b^2 \right\}^{1/2}}, \quad (4)$$

$R_0$  是原子间碰撞最接近距离, 它是方程

$$\left[ 1 - \frac{V(R_0)}{E} \right] R_0^2 = b^2 \quad (5)$$

的正根, 碰撞积分的计算包括三个关联的数值积分, 我们用 15 点 Gauss-Laguerre 积分来计算  $Q^{(l)}$ 、 $\Omega^{(l,s)}$ .

$$\Omega^{l,s} = \sum_{i=1}^{15} x_i^{s+1} W_i Q^{(l)}(kTx_i), \quad (1)$$

$$Q^{(l)} = 2\pi \sum_{i=1}^{15} W_i e^{x_i} (1 - \cos^l x_i) x_i, \quad (3)$$

其中  $x_i$  和  $W_i$  分别是积分点和积分点的权重因子.

由于在  $R = R_0$  处 (4) 式的积分有一奇点, 故用适合这类积分的 Gauss-Mehler 积分<sup>[9]</sup>来计算, 这样就克服了积分时的振荡现象.

将  $x = R_0/R$  代入 (4) 式, 得

$$\theta = \pi - \frac{2b}{R_0} \int_0^1 \frac{f(x) dx}{(1-x^2)^{1/2}}, \quad (4a)$$

其中

$$f(x) = \frac{(1-x^2)^{1/2}}{\left( 1 - \frac{V(R/x)}{E} - \frac{b^2 x^2}{R_0^2} \right)^{1/2}}. \quad (4b)$$

(4a) 式的积分可按下列级数近似求得:

$$\int_0^1 \frac{f(x) dx}{(1-x^2)^{1/2}} = \frac{\pi}{n} \sum_{j=1}^{n/2} f\left(\cos\left[(2j-1)\frac{\pi}{2n}\right]\right), \quad (4c)$$

其中  $n$  是偶整数,  $n$  取 30 足以收敛.

## 2.2 惰性气体输运系数的计算公式

一旦计算出碰撞积分, 则一级近似下的扩散系数  $D$ 、黏滞系数  $\eta$  和热传导系数  $\lambda$  以及热扩散因子  $\alpha_0$  为

$$[D] = \frac{3}{8} \left( \frac{2\pi k^3 T^3}{\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{P\Omega^{(1,1)}}, \quad (6)$$

$P$  是体系的压强.

$$[\eta] = \frac{5}{4} (2\pi\mu kT)^{1/2} \frac{1}{\Omega^{(2,2)}}, \quad (7)$$

$$[\lambda] = \frac{75K}{32} \left( \frac{2\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega^{(2,2)}}. \quad (8)$$

二级近似下的扩散系数  $D$ 、黏滞系数  $\eta$  和热传导系数  $\lambda$  为

$$[D] = (1 + \delta) [D], \quad (9)$$

$$[\eta] = \left( 1 + \frac{3}{49} \delta' \right) [\eta], \quad (10)$$

$$[\lambda] = \left( 1 + \frac{2}{21} \delta' \right) [\lambda], \quad (11)$$

其中

$$\delta' = \left[ \frac{\Omega^{(2,3)}}{\Omega^{(2,2)}} - 3.5 \right]^2, \quad (12)$$

$$\delta = \left[ 10 + 2 \frac{\Omega^{(2,2)}}{\Omega^{(1,1)}} \right]^{-1} \left[ \frac{\Omega^{(1,2)}}{\Omega^{(1,1)}} - 2.5 \right]^2, \quad (13)$$

热扩散因子  $\alpha_0$  为

$$\alpha_0 = \frac{15}{2} \frac{(6C - 5)(2A + 5)}{A(16A - 12A + 55)} (1 + K_0), \quad (14)$$

$$K_0 = \frac{1}{9} (7 - 8E) \left\{ \frac{24}{35/4 + 7A + 4F} \left[ H + \frac{[A(7 - 8E) - 7(6C - 5)][35/8 + 28A - 6F]}{42A(2A + 15)} \right] - \frac{5}{7} \left[ H + \frac{7(6C - 5)}{3(2A + 5)} - \frac{3}{10} (7 - 8E) \right] \right\}, \quad (15)$$

其中

$$A = \frac{1}{2} \frac{\Omega^{(2,2)}}{\Omega^{(1,1)}}, \quad (16a)$$

$$B = \frac{5\Omega^{(1,2)} - \Omega^{(1,3)}}{3\Omega^{(1,1)}}, \quad (16b)$$

$$C = \frac{\Omega^{(1,2)}}{3\Omega^{(1,1)}}, \quad (16c)$$

$$E = \frac{1}{4} \frac{\Omega^{(2,3)}}{\Omega^{(2,2)}}, \quad (16d)$$

$$F = \frac{\Omega^{(3,3)}}{12\Omega^{(1,1)}}, \quad (16e)$$

$$H = \left( 3B + 6C - \frac{35}{4} \right) (6C - 5). \quad (16f)$$

第二维里系数  $B(T)$  用下式计算:

$$B(T) = 2\pi N \int_0^\infty (1 - e^{-V(R)/kT}) R^2 dR. \quad (17)$$

## 3 计算结果与讨论

本文以惰性原子间相互作用势的势参数<sup>[3]</sup>为基础, 计算了 5 种惰性气体的输运系数, 结果列于表 1. 为了便于比较, 同时列出 Kestin 等人拟合的最佳值.

表 1 惰性气体的输运性质随温度的变化

气体	T/K	$B(\text{cm}^2/\text{mol})$		$\eta/\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$		$\lambda(\text{mW}/\text{mK})$		$D(1.013 \times 10^5 \text{Pa})(\text{cm}^2/\text{s})$		$\alpha_T$	
		[ a ]	[ b ]	[ a ]	[ b ]	[ a ]	[ b ]	[ a ]	[ b ]	[ a ]	[ b ]
Kr	50	-2216.24	-4566.18	4.97	5.08	1.85	1.90	0.0032	0.0031	0.2540	0.0981
	100	-426.27	-628.63	8.85	8.06	3.29	3.06	0.0116	0.0121	0.1418	0.2399
	200	-114.30	-176.46	17.15	18.16	6.38	6.76	0.0448	0.0466	0.0651	0.0630
	273	-61.90	-93.76	23.43	24.23	8.72	9.01	0.0822	0.0793	0.1297	0.1431
	373	-29.19	-49.90	31.14	32.90	11.59	12.26	0.1486	0.1562	0.2195	0.3365
	573	-0.83	-13.35	44.28	45.13	16.51	16.84	0.3268	0.3202	0.3430	0.3089
	773	11.67	212.71	55.47	55.11	20.67	20.57	0.5562	0.5485	0.4202	0.4474
	973	18.17	17.73	65.41	64.20	24.41	23.98	0.8297	0.8214	0.5293	0.4706
	1173	21.76	17.46	74.46	72.46	27.80	27.07	1.1427	1.1266	0.5039	0.5473
	3273	29.24	31.11	147.42	142.10	55.05	53.05	6.4705	6.2531	0.4675	0.5234
Ne	50	-36.36	-51.08	7.70	7.53	11.89	11.74	0.0206	0.0210	0.0901	0.0891
	100	-5.01	-16.79	14.39	15.01	22.26	23.49	0.0766	0.0793	0.2876	0.2917
	200	8.15	1.68	24.29	24.98	37.63	39.08	0.2627	0.2658	0.4640	0.5924
	273	10.69	5.46	30.13	30.64	46.71	47.98	0.4476	0.4560	0.5262	0.6102
	373	11.91	8.19	37.13	37.33	57.58	58.45	0.7570	0.7714	0.5452	0.6100
	573	13.15	10.74	49.25	48.91	76.38	76.58	1.5518	1.5795	0.5610	0.5839
	773	13.66	11.94	59.99	59.25	93.02	92.75	2.5527	2.6045	0.5531	0.5576
	973	13.77	12.61	69.89	68.90	108.36	107.81	3.7451	3.8342	0.5527	0.5354
	1173	13.69	12.99	79.19	78.05	122.78	122.11	5.1194	5.2563	0.5417	0.5171
	3273	11.87	12.87	159.85	159.69	247.69	249.58	29.0462	30.1799	0.4867	0.4445
Ar	50	-713.46	-706.57	4.32	3.83	3.38	2.98	0.0058	0.0058		
	100	-190.80	-210.36	7.97	9.09	6.22	7.08	0.0221	0.0236		
	200	-48.48	-50.158	15.89	17.20	12.41	13.43	0.0856	0.0946		
	273	-22.41	-21.53	21.08	21.68	16.46	16.94	0.1545	0.1562		
	373	-4.79	-6.21	27.29	26.88	21.33	21.06	0.2745	0.2737		
	573	10.63	11.49	37.78	36.67	29.56	28.65	0.5895	0.5922		
	773	16.82	18.32	46.70	45.26	36.56	35.38	0.9892	0.9843		
	973	19.59	21.30	54.65	53.17	42.80	41.57	1.4626	1.4521		
	1173	20.93	22.59	61.94	60.60	48.52	47.38	2.0037	1.9906		
	3273	24.55	24.03	122.39	123.22	95.86	96.36	11.2483	11.3255		
He	50	9.68	9.87	6.04	6.02	47.17	47.11	0.0888	0.0822		
	100	11.35	8.35	9.66	9.36	75.54	73.25	0.2874	0.2645		
	200	12.02	11.66	15.26	14.79	119.32	115.69	0.9188	0.8478		
	273	11.86	12.11	18.81	18.33	147.04	143.32	1.5534	1.4385		
	373	11.47	12.71	23.25	22.82	181.75	178.36	2.6333	2.4492		
	573	10.70	11.75	31.28	31.02	244.39	242.42	5.4632	5.1175		
	773	10.07	10.07	38.58	38.51	301.39	300.9	9.1119	8.5789		
	973	9.56	9.96	45.41	45.49	354.70	355.45	13.5207	12.7816		
	1173	9.14	9.30	51.90	52.09	405.33	407.01	18.6491	17.6913		
	3273	6.86	6.49	110.04	110.14	859.01	860.35	110.8216	107.1223		
Xe	50	-10637.20	-3966.14	4.77	5.01	1.13	1.19	0.0019	0.0021		
	100	-1053.39	-836.06	8.34	8.62	1.98	2.05	0.0069	0.0076		
	200	-281.64	-278.48	15.42	14.96	3.66	3.56	0.0260	0.0294		
	273	-151.47	-177.92	21.04	20.00	5.00	4.76	0.0479	0.0489		
	373	-82.11	-113.20	28.77	27.52	6.83	6.53	0.0880	0.0836		
	573	-27.03	-45.85	42.34	41.35	10.06	9.82	0.1983	0.1991		
	773	-2.84	-21.02	53.99	53.96	12.84	12.83	0.3428	0.3465		
	973	10.55	-6.94	64.34	64.98	15.31	15.46	0.5171	0.5218		
	1173	18.72	2.11	73.76	74.56	17.56	17.75	0.7177	0.7194		
	3273	35.71	29.26	147.84	148.87	35.24	35.48	4.1846	4.1647		

注 [ a ] 是 Kestin 等人的结果 [ b ] 是本文的结果.

从表 1 看出,本文关心的输运系数的计算值与 Kestin 等人的拟合值符合得较好,误差较小,有些系统达到完全重合的程度.说明文献 [3] 中计算的相互吸引势和排斥势较准确.这归功于 Tang-Tiennies 势模型和势参数选取的合理性及计算方法的正确性.

从表 1 还可看出,随着温度的升高,输运系数也逐渐增大,这与经验相符.低温下原子的量子效应对维里系数和热扩散因子的贡献大,因而经典的计算

方法与实验值有明显的差别.随着温度的升高,它们没有明显的变化规律.

总之,从气体原子间相互作用的微观模型出发,利用统计原理并求得气体的宏观输运性质,然后结合所计算的宏观性质进行理论分析,进一步考察微观模型的正确性.这既是物理力学重要的基本方法,也是物理力学的目的.

- [ 1 ] Xia Y Y *et al* 1986 *Acta Phys. Sin.* **35** 1511 ( in Chinese ) [ 夏曰源等 1986 物理学报 **35** 1511 ]
- [ 2 ] Kestin J *et al* 1972 *Physica* **58** 165
- [ 3 ] Yang S Q and Yang X D 1992 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **9** 2157 ( in Chinese ) [ 杨仕清、杨向东 1992 中国原子与分子物理学报 **9** 2157 ]
- [ 4 ] Wang H Y *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2215 ( in Chinese ) [ 王红艳等 1999 物理学报 **48** 2215 ]

- [ 5 ] Li Q Y 2001 *Chin. Phys.* **10** 501
- [ 6 ] Kestin J *et al* 1984 *Phys. Chem. Ref. Data.* **13** 229
- [ 7 ] Gao T *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2222 ( in Chinese ) [ 高涛等 1999 物理学报 **48** 2222 ]
- [ 8 ] Hirschfelder J D, Curtiss C F and Bird R B 1954 *Molecular Theory of Gases and Liquids* ( New York : McGraw-Hill )
- [ 9 ] Hildbrand F B 1956 *Introduction to Numerical Analysis* ( New York : McGraw-Hill )

## Theoretical calculation of the noble gas transport properties<sup>\*</sup>

Guo Jian-Jun

( Department of Electronic Information and Electrical Engineering , Sichuan University of Science and Technology , Chengdu 610039 , China )

( Received 9 August 2001 ; revised manuscript received 21 September 2001 )

### Abstract

Based on the noble gas atom interaction potentials by means of Tang-Tiennies potential model , we have calculated five sorts of the noble gas macroscopic properties , including second virial coefficient  $B$  , viscosity  $\eta$  , thermal conductivity  $\lambda$  , diffusion coefficient  $D$  and thermal diffusion factor  $\alpha_T$  . Finally , we have compared our results with the best ones given by Kestin *et al* and obtain a good agreement . But , our method is simple . This proved the correctness of Tang-Tiennies potential model .

**Keywords** : noble gas , Tang-Tiennies potential model , transport coefficient , calculation

**PACC** : 3110 , 3120D

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10075017 ).