

稀有气体纯质热物理性质的预测*

宋 渤 王晓坡 吴江涛[†] 刘志刚

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049)

(2010年4月5日收到; 2010年4月22日收到修改稿)

根据量子力学和分子运动学理论, 采用稀有气体的 *ab initio* 势能, 分别计算了氦-4、氖、氩、氪和氙纯质在低密度时的热物理性质, 包括第二维里系数, 热扩散系数和热扩散因子, 计算的温度范围为 50—5000 K. 预测结果具有较高的精度, 与采用经验势能的计算结果相比, 本文结果更接近实验数据和 REFPROP 8.0 的标准值, 为相关的科学研究和工程应用提供了所需的基础数据.

关键词: *ab initio* 势能, 稀有气体, 热物理性质

PACS: 34.20.Cf, 31.15.at, 05.20.Dd, 05.60.Gg

1. 引言

流体的热物理性质在科学研究和工程实际中具有重要作用, 广泛应用于计量研究、仪器标定和设备优化^[1-4]. 实验测量是获得流体热物理数据的主要途径, 但是由于实验方法在极端条件下存在局限, 因此非常有必要开展流体热物理性质理论预测的研究, 以弥补实验测量的不足.

分子微观的相互作用势能决定了对应流体宏观的热物理性质^[5-8], 理论预测的关键在于分子势能的精确程度. 基于量子原理 *ab initio* 势能不包含实验测量所带来的误差, 能够较高精度的预测流体的热物理数据, 甚至可以作为相应的标准数据^[1], 因此利用 *ab initio* 势能对流体的热物理性质进行预测研究已成为国内外学者关注的热点问题. Hurly 和 Bich 等人分别通过 *ab initio* 方法, 计算了氦-4 和氖等的热物理性质^[1,9-11], 郭建军也利用 *ab initio* 势能, 系统研究了稀有气体纯质的热物理性质, 但其结果在低温和高温时的精度较低^[12]. 作者也利用 *ab initio* 势能研究了稀有气体的迁移性质, 计算了宽广温度范围内稀有气体的黏度和导热系数^[13].

鉴于稀有气体在实际中的重要性, 本文在前期工作的基础上^[13] 对稀有气体的热物理性质进行了进一步的深入研究, 计算得到了氦-4、氖、氩、氪和氙

五种气体的第二维里系数 B_2 , 热扩散系数 D 和热扩散因子 α_0 , 计算的温度范围为 50—5000 K.

2. 模型与方法

理论预测气体热物理性质时, 需要采用特定的势能模型, 作为 *ab initio* 势能 $V(r)$ 的解析表达式. 势能模型的选择会对计算结果产生影响, 为了提高计算精度, 对于原子量较小的氦-4 和氖纯质, 采用 SAPT 模型作为势能模型^[14]

$$V(r) = Ae^{-\alpha r + \beta r^2} - \sum_{n=3}^8 f_{2n}(r, b) \frac{C_{2n}}{r^{2n}}, \quad (1)$$

其中 A, α, β 和 b 为可调参数; C_{2n} 为色散系数; $f_{2n}(r, b)$ 为阻尼函数, 目的是为了提高势能模型的拟合精度和拟合范围,

$$f_{2n}(r, b) = 1 - e^{-br} \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!}, \quad (2)$$

而对于原子量较大的氩、氪和氙纯质, 采用 HFD-B 模型作为计算模型^[15]

$$V(r) = Ae^{-\alpha r + \beta r^2} - f(r) \sum_{n=3}^5 \frac{C_{2n}}{r^{2n}}, \quad (3)$$

其中 $f(r)$ 为阻尼函数, 当分子间距离 r 小于临界距离 D 时,

$$f(r) = e^{-(D/r-1)^2}, \quad (4)$$

当 r 大于等于 D 时, $f(r) = 1$.

* 国家自然科学基金(批准号:50836004, 51006083)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jtwu@mail.xjtu.edu.cn

2.1. 第二维里系数

根据统计力学,第二维里系数与分子势能 $V(r)$ 满足下面的关系式^[16,17]:

$$B_2^0(t) = 2\pi N_A \int_0^\infty (1 - e^{-V(r)/kT}) r^2 dr, \quad (5)$$

$$B_2^1(t) = \frac{\pi N_A}{6(kT)^3} \int_0^\infty e^{-V(r)/kT} V' r^2 dr, \quad (6)$$

$$B_2^2(t) = -\frac{\pi N_A}{6(kT)^4} \int_0^\infty e^{-V(r)/kT} \left(\frac{V''^2}{10} + \frac{V'^2}{5r^2} + \frac{V'^3}{9kTr} - \frac{V'^4}{72(kT)^2} \right) r^2 dr, \quad (7)$$

$$B_2^3(T) = \frac{\pi N_A}{kT^4} \int_0^\infty e^{-V(r)/kT} \left(\frac{V''^2}{840} + \frac{V''^2}{140r^2} + \frac{V''^3}{756kT} - \frac{V'V''^2}{180kTr} + \frac{V'^3}{945kTr^3} - \frac{V'^2V''^2}{720(kT)^2} - \frac{V'^4}{6480(kT)^2r^2} - \frac{V'^5}{2160(kT)^3r} + \frac{V'^6}{25920(kT)^4} \right) r^2 dr, \quad (8)$$

其中 B_2^1, B_2^2 和 B_2^3 分别为一阶、二阶和三阶量子修正项, V', V'' 和 V''' 分别为 V 对 r 的一阶、二阶和三阶导数. 由方程(5)–(8)可以得到第二维里系数 B_2 计算公式如下:

$$B_2 = B_2^0 + \frac{h^2}{4\pi^2 m} B_2^1 + \left(\frac{h^2}{4\pi^2 m} \right)^2 B_2^2 + \left(\frac{h^2}{4\pi^2 m} \right)^3 B_2^3, \quad (9)$$

其中 h 为普朗克常数, m 为分子质量.

2.2. 热扩散系数和热扩散因子

根据分子运动学理论,热扩散系数 D 和热扩散因子 α_0 与分子间的碰撞参数满足下面的关系^[16,17]:

$$D = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi k^3 T^3}{m}} \frac{f_D}{P\Omega^{(1,1)}}, \quad (10)$$

$$\alpha_0 = \frac{15}{2} \frac{(6C^* - 5)(2A^* + 5)}{A^*(16A^* - 12B^* + 55)} (1 + \kappa_0), \quad (11)$$

其中 P 为压力, f_D 和 κ_0 分别为 D 和 α_0 的高阶修正系数, 见文献[16]和[17], 改善计算结果的精度, $A^* = \Omega^{(2,2)}/\Omega^{(1,1)}$, $B^* = [5\Omega^{(1,2)} - 4\Omega^{(1,3)}]/\Omega^{(1,1)}$, $C^* = \Omega^{(1,2)}/\Omega^{(1,1)}$, 为碰撞的特征参数, $\Omega^{(l,s)}$ 为碰撞积分, 定义为

$$\Omega^{(l,s)}(t) = [(s+1)! T^{(s+2)}]^{-1} \times \int_0^\infty Q^{(l)}(E) e^{-E/T} E^{(s+1)} dE, \quad (12)$$

其中 l 和 s 为输运参数, E 为碰撞的相对能量,

其中 B_2^0 为采用传统公式得到的第二维里系数, T 为温度, N_A 为阿伏加德罗常数, k 为玻尔兹曼常数, r 为分子间的距离. 温度较低时, 采用方程5计算第二维里系数时偏差较大, 引入相应的高阶项对其修正, 计算公式由量子力学得到, 分别为^[16,17]

$Q^{(l)}(E)$ 为碰撞截面, 其定义为

$$Q^{(l)}(E) = 2\pi \{ 1 - [1 + (-1)^l / 2(l+1)] \}^{-1} \times \int_0^\infty (1 - \cos^l \theta) b db, \quad (13)$$

b 为碰撞参数, θ 为碰撞散射角

$$\theta(b, E) = \pi - 2b \int_{r_0}^\infty [1 - b^2/r^2 - V(r)/E]^{-1/2} dr/r^2, \quad (14)$$

其中 r_0 为碰撞时分子间的最短距离, 由方程 $1 - b^2/r_0^2 - V(r_0)/E = 0$ 求解.

3. 结果与讨论

根据第二部分的内容, 本文利用 *ab initio* 势能, 结合 SAPT 和 HFD-B 模型, 通过方程(9)–(11) 分别计算了氦-4、氦、氩、氪和氙纯质低密度时的第二维里系数 B_2 , 热扩散系数 D 和热扩散因子 α_0 , 计算的温度范围为 50–5000 K, 下面具体讨论本文结果与文献数据的比较.

由于利用实验结果拟合势能时, 存在引入实验误差、适用范围小的问题, 因此本文采用 *ab initio* 势能进行计算. 氦-4 和氦采用 SAPT 势能模型, 势能由 Cybulski 等人计算得到^[18], 利用 aug-cc-pV5Z 基组超分子单激发耦合簇方法, 经过三激发非迭代微扰处理 (CCSD(T)) 和附加键函数 3s3p2d2f1g 组修正得到; 氩和氪势能来自 Slaviček 等人的计算结果^[19], 为 HFD-B 模型, 根据相关性 *ab initio* 计算与

全电子 CCSD(T) 计算, 结合 aug-cc-pVXZ 扩展基组和键函数 spd/spdfg 组获得; 文献[20]采用 cc-pVQZ 价基组计算, 补充相应的中间级键函数, 得到了氙的 HFD-B 势能.

表1 稀有气体纯质第二维里系数 $B_2/\text{dm}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$

T/K	^4He	Ne	Ar	Kr	Xe
50	9.677	-35.18	-752.4	-2262	-12870
100	12.17	-3.749	-181.6	-406.2	-1175
200	12.46	8.632	-47.55	-110.7	-280.0
300	12.04	11.90	-14.89	-47.22	-131.4
400	11.58	13.20	-0.584	-20.27	-72.49
500	11.16	13.78	7.263	-5.589	-41.32
600	10.78	14.05	12.12	3.518	-22.20
800	10.15	14.18	17.64	14.00	-0.232
1000	9.643	14.08	20.55	19.67	11.78
1500	8.013	13.59	23.64	26.14	26.01
2000	7.077	13.07	24.60	28.60	31.98
3000	6.435	12.18	24.78	30.04	36.55
4000	5.955	11.48	24.34	30.06	37.90
5000	9.677	10.93	23.77	29.66	38.16

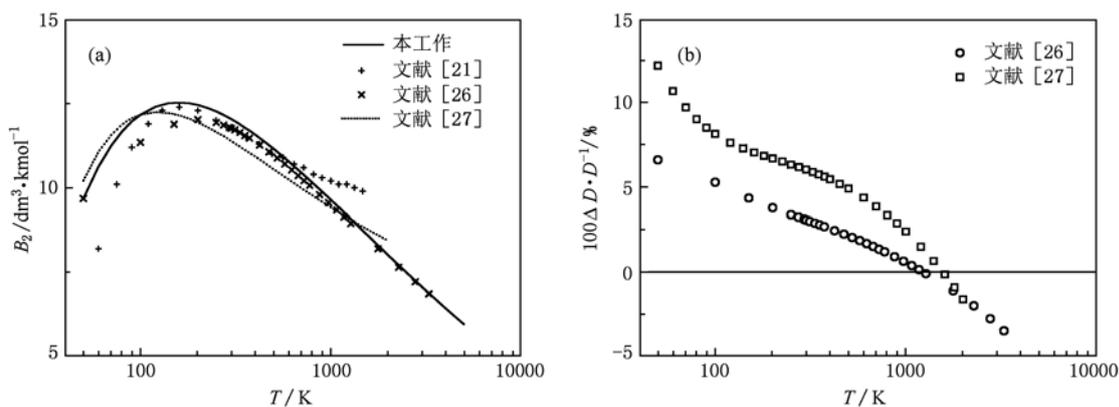


图1 氩-4 纯质热物理性质偏差比较 (a) 第二维里系数; (b) 热扩散系数

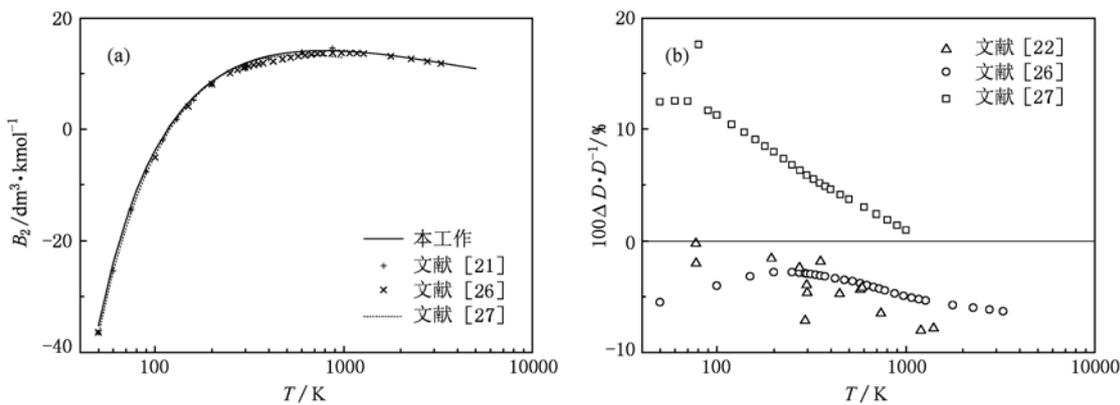


图2 氙纯质热物理性质偏差比较 (a) 第二维里系数; (b) 热扩散系数

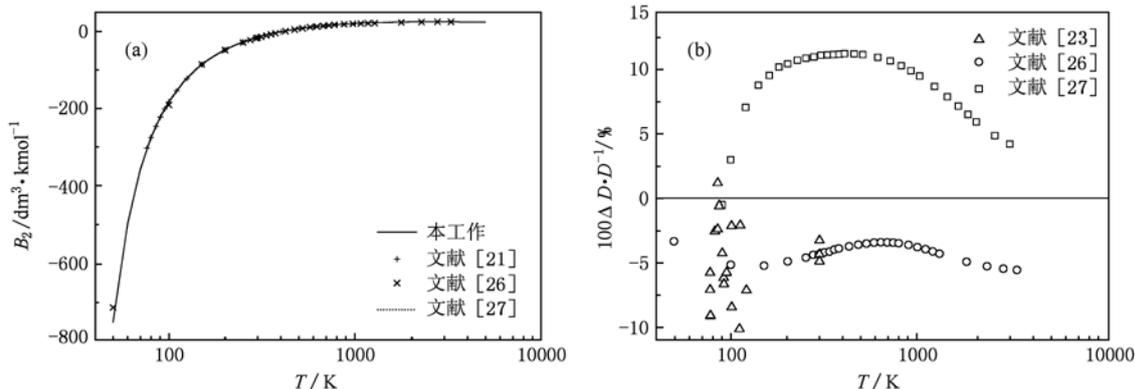


图3 氩纯质热物理性质偏差比较 (a)第二维里系数;(b)热扩散系数

表2 稀有气体纯质热扩散系数 $D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

T/K	⁴ He	Ne	Ar	Kr	Xe
50	0.0833	0.0218	0.0060	0.0032	0.0020
100	0.2730	0.0798	0.0233	0.0121	0.0070
200	0.8855	0.2703	0.0900	0.0473	0.0271
300	1.7662	0.5404	0.1921	0.1034	0.0600
400	2.8895	0.8793	0.3235	0.1770	0.1046
500	4.2396	1.2813	0.4806	0.2658	0.1595
600	5.8058	1.7423	0.6612	0.3685	0.2237
800	9.5556	2.8297	1.0869	0.6117	0.3771
1000	14.091	4.1240	1.5922	0.9010	0.5608
1500	47.667	8.1920	3.1720	1.8068	1.1375
2000	98.210	13.358	5.1650	2.9504	1.8657
3000	164.91	26.701	10.273	5.8835	3.7296
4000	247.36	43.764	16.754	9.6099	6.0916
5000	0.0833	64.314	24.511	14.077	8.9163

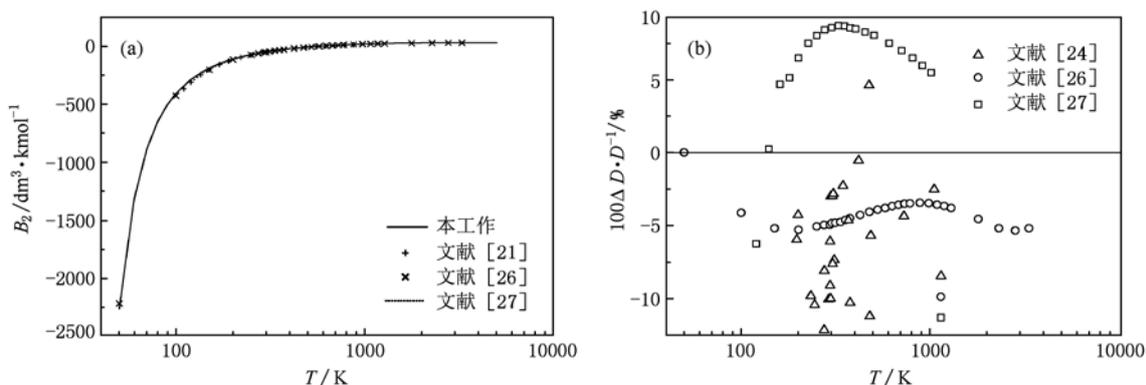


图4 氖纯质热物理性质偏差比较 (a)第二维里系数;(b)热扩散系数

图1—5 分别比较了本文计算结果与文献值的偏差,文献[21—25]为实验结果,文献[26]为 Kestin 等

人采用经验势能的计算结果,文献[27]为 REFPROP 8.0 的推荐数据,在精确程度上要优于文献[26].

表3 稀有气体纯质热扩散因子 α_0

T/K	⁴ He	Ne	Ar	Kr	Xe
50	0.4747	0.1214	0.1896	0.2831	0.3522
100	0.5273	0.3449	0.0439	0.0794	0.2035
200	0.5196	0.4984	0.1643	0.0775	0.0490
300	0.5013	0.5375	0.2944	0.1885	0.0868
400	0.4852	0.5491	0.3781	0.2813	0.1609
500	0.4717	0.5516	0.4309	0.3483	0.2305
600	0.4602	0.5506	0.4649	0.3956	0.2879
800	0.4414	0.5449	0.5026	0.4539	0.3697
1000	0.4261	0.5380	0.5204	0.4849	0.4209
1500	0.3733	0.5214	0.5334	0.5148	0.4827
2000	0.3366	0.5076	0.5322	0.5202	0.5048
3000	0.3074	0.4860	0.5214	0.5133	0.5135
4000	0.2831	0.4694	0.5097	0.5013	0.5088
5000	0.4747	0.4559	0.4991	0.4892	0.5008

从图1—5可以看出,对于第二维里系数 B_2 ,氦、氖和氙纯质的计算结果与文献[21,26,27]都符合得很好,氦-4和氖纯质与 REFPROP 8.0 的数据^[27]偏差较小,与 Kestin 等人的结果^[26]偏差较大,氦-4 纯质在低温时与文献[21]实验值的最大绝对偏差为 $2.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$,位于实验误差以内,氖纯质与文献[21]的实验值符合一致.对于热扩散系数 D ,本文计算结果与文献值的相对偏差均处于合理的范围,氦-4 纯质与文献[26]和[27]的平均绝对偏差为 4.04%,氖纯质与 Weissman 实验数据^[22]的平

均绝对偏差为 4.23%,对于氙纯质,本文结果与文献[23]实验数据的相对偏差位于 $\pm 10\%$ 以内,氖纯质与文献[24]测量结果的最小和最大相对偏差分别为 0.53% 和 12.51%,对于氙纯质,在 293.0 K 时本文结果与 Amdur 等人实验值^[25]的相对偏差为 -18.85% ,其他结果的相对偏差位于 $\pm 4\%$ 以内.相对文献[26],本文结果更接近文献[27].对于热扩散因子 α_0 ,由于没有准确的文献数据,文中没有进行比较.氦-4、氖、氦、氖和氙纯质低密度时热物理性质的计算结果分别列于表1—3.

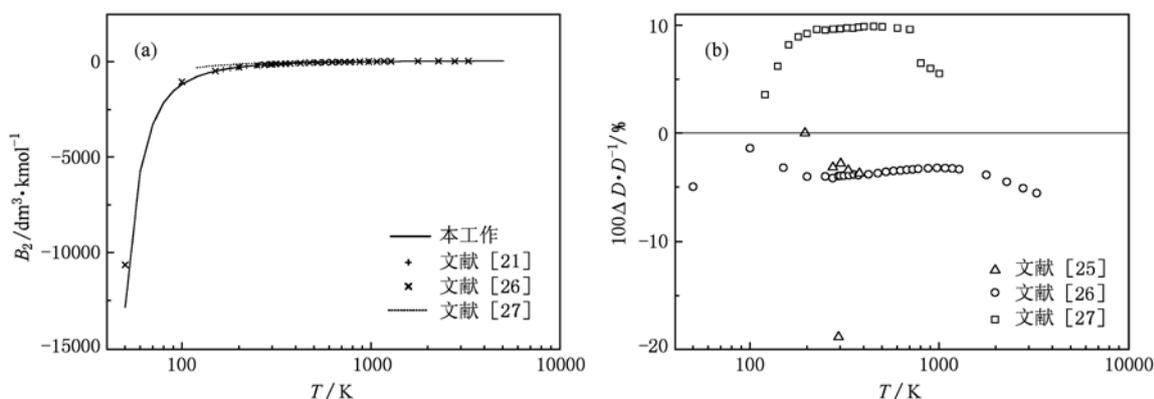


图5 氦纯质热物理性质偏差比较 (a)第二维里系数;(b)热扩散系数

通过本文结果与文献数据的大量比较可以得出, *ab initio* 势能精度可靠,可以弥补实验拟合势能

的不足,结合相应的势能模型和高阶修正公式,能够准确预测稀有气体低密度时宽广温度范围内的

热物理性质.

4. 结 论

采用 *ab initio* 势能分别计算了氦-4、氦、氩、氪和氙纯质低密度时的热物理性质,包括第二维里系数 B_2 ,热扩散系数 D 和热扩散因子 α_0 ,计算的温度

范围为 50—5000 K. 计算结果精度准确,与采用经验势能的计算结果相比,本文结果更接近实验数据和 REFPROP 8.0 的标准值,说明采用 *ab initio* 势能是预测稀有气体热物理性质的有效途径,拓展了热物理数据的温度范围,弥补了实验方法的不足,为相关领域的科学研究和实际应用提供了准确的基础数据.

- [1] Hurly J J, Moldover M R 2000 *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **105** 667
- [2] May E F, Moldover M R, Berg R F, Hurly J J 2006 *Metrologia* **43** 247
- [3] May E F, Berg R F, Moldover M R 2007 *Int. J. Thermophys.* **28** 1085
- [4] Giacobbe F W 1994 *J. Acoust. Soc. Am.* **96** 3568
- [5] Yu J X, Fu M, Ji G F, Chen X R 2009 *Chin. Phys. B* **18** 269
- [6] Xu G L, Chen J D, Xia Y Z, Liu X F 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3495
- [7] Jia M, Lai Y Q, Tian Z L, Liu Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1139 (in Chinese) [贾明、赖延清、田忠良、刘业翔 2009 物理学报 **58** 1139]
- [8] Yao W J, Wang N 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4053 (in Chinese) [姚文静、王楠 2009 物理学报 **58** 4053]
- [9] Hurly J J, Mehl J B 2007 *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **112** 75
- [10] Bich E, Hellmann R, Vogel E 2007 *Mol. Phys.* **105** 3035
- [11] Bich E, Hellmann R, Vogel E 2008 *Mol. Phys.* **106** 1107
- [12] Guo J J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 497 (in Chinese) [郭建军 2002 物理学报 **51** 497]
- [13] Song B, Wang X P, Wu J T, Liu Z G 2010 *Fluid Phase Equilib.* **290** 55
- [14] Tang K T, Toennies J P 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 3726
- [15] Aziz R A, Chen H H 1977 *J. Chem. Phys.* **67** 5719
- [16] Hirschfelder J O, Curtiss T G, Bird R B 1954 *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: John Wiley)
- [17] Maitland G C, Rigby E B, Smith E B, Wakeham W A 1984 *Intermolecular Forces: Their Origins and Determination* (Oxford: Clarendon Press)
- [18] Cybulski S M, Toczyłowski R R 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 10520
- [19] Slavíček P, Kalus R, Paška P, Odvárková I, Hobza P, Malijevsky A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 2102
- [20] Hanni M, Lantto P, Runeberg N, Jokisaari J, Vaara J 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 5908
- [21] Dymond J H, Marsh K N, Wilhoit R C, Wong K C 2002 *Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures* (Darmstadt: Springer)
- [22] Weissman S 1973 *Phys Fluids* **16** 1425
- [23] De Paz M, Turi B, Klein M L 1967 *Physica* **36** 127
- [24] Weissman S, DuBro G A 1970 *Phys Fluids* **13** 2689
- [25] Amdur I, Schatzki T F 1957 *J. Chem. Phys.* **27** 1049
- [26] Kestin J, Knierim K, Mason E A, Najafi B, Ro S T, Waldman M 1984 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13** 229
- [27] Lemmon E W, Huber M L, McLinden M O 2007 *NIST Standard Reference Database 23, Version 8.0* (Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology)

Prediction of thermophysical properties of pure noble gases^{*}

Song Bo Wang Xiao-Po Wu Jiang-Tao[†] Liu Zhi-Gang

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 5 April 2010; revised manuscript received 22 April 2010)

Abstract

The thermophysical properties of pure helium-4, neon, argon, krypton and xenon are calculated using *ab initio* potentials of kinetic theory over the temperature range from 50 to 5000 K at zero-density, including the second virial coefficient, thermal diffusion coefficient and thermal diffusion factor. Comparing with results obtained by empirical potentials, the results of present work are in better agreement with experimental data and recommended values of REFPROP 8.0.

Keywords: *ab initio* potentials, noble gases, thermophysical properties

PACS: 34.20.Cf, 31.15.at, 05.20.Dd, 05.60.Gg

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50836004, 51006083).

[†] Corresponding author. E-mail: jtwu@mail.xjtu.edu.cn