

气体物理力学中碰撞积分的计算

宋显华 赵伊君 张志杰

(长沙工学院应用物理系)

提要 改进和发展了计算碰撞积分的 Barker 方法. 改进后的方法能缩短计算时间, 提高计算精度, 且适用于任何温度范围. 根据用我们的方法求出的原子间的相互作用势, 计算了惰性气体的碰撞积分和粘滞系数、热传导系数和扩散系数. 计算结果与实验值符合得很好, 优于用 Barker 方法求得的结果.

关键词 惰性气体; 碰撞积分; 粘滞系数; 热传导系数; 扩散系数.

一、引言

气体的输运系数, 如粘滞系数、热传导系数和扩散系数等, 是其重要的力学性质, 通常采用实验方法测出. 但是, 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.

用物理力学方法进行计算时, 必须首先求出气体原子间的相互作用势.

已知原子间的相互作用势后, 输运系数的计算就归结为所谓碰撞积分的计算.

六十年代, Barker 等人^[1]用 Kihara 势^[2]计算了 Ar 气体的碰撞积分. 在他们的方法中, 积分区间是固定的, 因而只适用于很窄的温度范围^[3], 同时, 由于 Kihara 势 (尤其在近程区域) 与实验值有一定的偏差, 他们计算出的 Ar 气体的粘滞系数在低温时过大, 相对误差超过 5%; 在高温时过小, 相对误差超过 7%.

在文献〔4〕中, 我们提出了一种计算满壳层原子间相互作用的方法. 这一方法已成功地计算了惰性气体原子间的相互作用势. 本文根据这种相互作用势, 改进和发展了计算碰撞积分的 Barker 方法. 在改进后的方法中, 积分区间是可变的, 因而能适用于任何温度范围, 并能节省计算时间和提高计算精度.

二、原子间的相互作用

在文献〔4〕中, 我们用 Drude 模型^[5]和 Born-Mayer 势^[6-7]处理了原子畸变效应对原子间相互作用的贡献, 并将惰性气体原子间的相互作用势表示成

$$V(R) = V^0(R) + A N_A N_B e^{-R/B} + f(R, A, B) \quad (1)$$

其中, $V^0(R)$ 是用 GK 方法^[8]求出的不计原子畸变效应的原子间的相互作用势, 后两项是原子畸变效应对原子间相互作用的贡献. N_A 和 N_B 分别称为 A 原子和 B 原子振动的有效电子数 (在表 1 中用 N_{eff} 表示), A 和 B 称为 Born-Mayer 势参数, 与两原子的特性有关. 可以通过求解以下方程组获得

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{B e^{R_0/B}}{N_A N_B} \left(\frac{dV^0}{dR} + \frac{df}{dR} \right) \Big|_{R_0} \\ B &= \left(\frac{dV^0}{dR} + \frac{df}{dR} \right) / \left(K - \frac{d^2 V^0}{dR^2} - \frac{d^2 f}{dR^2} \right) \Big|_{R_0} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中, R_0 是相互作用势 $V(R)$ 的极小点, K 是两原子体系的力常数.

表 1 势参数

原子对	$N_A N_B$	$10^3 K (AU)$	$A (AU)$	$B (AU)$	$R_0 (AU)$	$10^3 V_0 (AU)$
He-He	1.452	0.085	0.4029	0.5421	5.59	0.03507
He-Ne		0.053	0.3154	0.5578	6.01	0.01503
He-Ar		0.11	0.1526	0.6813	6.63	0.07751
He-Kr		0.058	0.1167	0.7145	6.96	0.07761
He-Xe		0.048	0.09126	0.7901	7.48	0.08788
Ne-Ne	3.691	0.24	5.175	0.4698	5.85	0.1361
Ar-Ar	5.503	0.64	5.499	0.5054	7.08	0.4519
Kr-Kr	6.112	0.84	18.56	0.4989	7.54	0.6342
Xe-Xe	7.279	1.13	20.13	0.5449	8.22	0.8880

引自 [4].

三、碰撞积分

双原子体系的碰撞积分定义为^[9]

$$Q^{(L,S)} = \left(\frac{kT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty e^{-g^2} g^* Q^{(L)} dg^* \quad (3)$$

$$L = 1, 2, 3, \dots, S = L, L+1, L+2, \dots$$

其中

$$g^* = \mu g^2 / 2kT$$

g 是原子间的相对速度, k 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度, μ 是体系的约化质量.

$Q^{(L)}$ 定义为截面, 在力心点模型^[12]下为

$$Q^{(L)} = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos^L \theta) b db \quad (4)$$

其中, b 是碰撞参数, θ 是偏转角, 由下式确定

$$\theta = \pi - 2b \int_{R_m}^\infty dR / R^2 \sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2} - \frac{V(R)}{g^*}} \quad (5)$$

式中, R_m 是两原子碰撞的最接近点, 取方程

$$1 - \frac{b^2}{R_m^2} - \frac{V(R_m)}{g^*} = 0 \quad (6)$$

的正根.

实际计算时, 一般都将 (3-6) 式中的积分变量化为以下的约化变量^[9]

$$R^* = R/\sigma \quad (7)$$

$$b^* = b/\sigma \quad (8)$$

$$V^* = V/V_0 \quad (9)$$

$$T^* = kT/V_0 \quad (10)$$

$$G^* = g^*/V_0 \quad (11)$$

并利用刚球模型¹⁾的结果, 来定义约化截面和约化碰撞积分

$$Q^{(L)*} = \frac{Q^{(L)}}{Q_{rigid}^{(L)}} = \frac{Q^{(L)}}{\left[1 - \frac{1+(-1)^L}{2(1+L)}\right] \pi \sigma^2} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} Q^{(L,S)*} &= \frac{Q^{(L,S)}}{Q_{rigid}^{(L,S)}} \\ &= \frac{Q^{(L,S)} \sqrt{2\pi\mu/kT}}{\frac{1}{2}(S+1)! \left[1 - \frac{1+(-1)^L}{2(1+L)}\right] \pi \sigma^2} \end{aligned} \quad (13)$$

其中, V_0 是势阱深度, σ 是原子碰撞的有效直径。计算时, 也可以用 R_0 来替换¹⁾。

最后可求得

$$Q^{(L,S)*} = \frac{1}{(S+1)!} \int_0^\infty e^{-G^*/T^*} \cdot Q^{(L)*} \cdot (G^*/T^*)^{S+1} \cdot d(G^*/T^*) \quad (14)$$

$$Q^{(L)*} = \frac{4(1+L)}{[2L+1-(-1)^L]} \int_0^\pi (1-\cos^L\theta) b^* dh^* \quad (15)$$

$$\theta = \pi - 2h^* \int_{R_m^*}^\infty dR^*/R^{*2} \sqrt{1-V^*(R^*)/G^*-b^{*2}/R^{*2}} \quad (16)$$

式中, R_m^* 取方程

$$1 - V^*(R_m^*)/G^* - b^{*2}/R_m^{*2} = 0 \quad (17)$$

的正根。

四、计算方法

为了计算方便, Barker 等人^[1]引进了如下的变量和函数

$$\omega^* = \frac{1}{R^*} \quad (18)$$

$$\psi(\omega^*) = V^*\left(\frac{1}{\omega^*}\right) \quad (19)$$

$$B^* = b^* \quad (20)$$

$$Y(\omega^*) = 1 - \psi(\omega^*)/G^* - B^*\omega^{*2} \quad (21)$$

此外, 我们引进了以下的两个函数

$$F(G^*/T^*) = \exp(-G^*/T^*)(G^*/T^*)^{S+1} \quad (22)$$

$$I = \int_0^\infty d\omega^*/[Y(\omega^*)]^{1/2} \quad (23)$$

1) 严格来说, σ 只能是原子碰撞的有效直径, 但用 R_0 替换 σ 只会带来数值上的不同。

其中, ω_c^* 取方程
的正根.

$$Y(\omega_c^*) = 0 \quad (24)$$

这样, 约化碰撞积分就可写成

$$\Omega^{(L,S)*} = \frac{2(L+1)}{(S+1)![2L+1-(-1)^L]} \int_0^\infty F(G^*/T^*) d(G^*/T^*) \cdot \int_0^\infty (1 - \cos^L \theta) d B^* \quad (25)$$

$$\theta = \pi - 2(B^*)^{1/2} I \quad (26)$$

为计算积分 I , Barker 等人提出了如下的差分格式.

在子区间 $[\omega_{n-1}^*, \omega_n^*]$ 内, 若

$$Y_n > 0 \quad (27)$$

则有

$$I_n = \int_{\omega_{n-1}^*}^{\omega_n^*} d\omega^* / [Y(\omega^*)]^{1/2} = \frac{2(\omega_n^* - \omega_{n-1}^*)}{Y_n^{1/2} + Y_{n-1}^{1/2}} \quad (28)$$

且积分子区间继续外延; 若

$$Y_n < 0 \quad (29)$$

则 ω_c^* 必位于 ω_{n-1}^* 和 ω_n^* 之间, 积分应终止, 并有

$$I_n = \int_{\omega_{n-1}^*}^{\omega_n^*} d\omega^* / [Y(\omega^*)]^{1/2} = \frac{2(\omega_n^* - \omega_{n-1}^*) Y_{n-1}}{Y_{n-1} - Y_n} \quad (30)$$

将所有子区间的贡献迭加起来, 便得到

$$I = \sum_{i=1}^n I_i$$

对 B^* 的积分, 我们采用五点 Gauss 积分进行计算.

在 Barker 方法中, 对 G^* 的积分, 其积分区间是固定的, 因而只适用于很窄的温度范围. 同时, 由于这个限制, 使对某些低温情况, 浪费了计算时间, 而对高温情况, 则不能给出令人满意的结果.

为使对任何温度的计算都具有较高的精度, 我们分析了函数 $F(G^*/T^*)$ 随温度的变化情况(见图1), 以及 G^* 的积分区间与温度的关系, 找出了克服 Barker 方法的缺陷的简单方法, 现介绍如下.

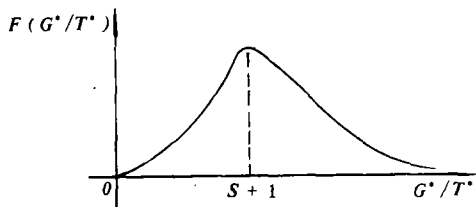


图 1

从图1中可以看出, $F(G^*/T^*)$ 在

$$G^*/T^* = S + 1 \quad (32)$$

处, 取得极大值. 此后, 它随着 G^*/T^* 的增大而迅速衰减. 因此, 对积分的贡献主要来自于极大值附近的函数值. 根据 $F(G^*/T^*)$ 的这种特性, 为节省计算时间并保证计算结果有较高的精度, 我们可令, 当

$$\frac{G}{T^*} F(G^*/T^*) < \delta \quad (33)$$

时, 积分就可停止, 其中, δ 是一个给定的小量.

由 (33) 确定的 G^* , 就是对 G^* 的积分中, 所用到的最大值, 称之为 G^* 的积分限. 很明显, 它与温度有关. 即对不同的温度 T^* , G^* 的积分区间也是不同的. 并且随着温度的增高, G^* 的积分区间也随之扩大.

G^* 的积分限确定后, 我们可用五点 Gauss 积分公式进行计算.

五. 计算结果

利用上述方法, 我们对 He、Ne、Ar、Kr、Xe 等惰性气体的碰撞积分在 25—700 °C 的温度范围内进行了计算. 为检验计算结果的准确性, 我们还根据碰撞积分计算了惰性气体的粘滞系数、热传导系数和扩散系数, 其结果列于表 2—4 中 (关于输运系数的详细计算, 请参看文献 [10]).

在计算中, 我们把 ω^* 的积分区间分为两个子区间, 在第一个子区间取了 30 个点, 步长为 0.025; 在第二个子区间取了 80 个点, 步长为 0.0125. 对 B^* 的计算, 我们把 B^* 的积分区间分为 100 个子区间, 在每个子区间采用五点 Gauss 积分进行计算, 子区间的间隔是 0.15. T^* 的值由终端输入, 不同的 T^* 对应着 G^* 的不同积分区间, 由 (33) 确定. δ 我们取为 0.001. G^* 的积分限确定后, 再将它分成许多子区间, 在每个子区间用五点 Gauss 积分进行计算, 子区间的间隔是 0.5.

从表 2 中可以看出, 粘滞系数的计算值与实验值^[15] 是相当接近的, 其相对误差都在 3 % 以下, 远远优于用 Barker 方法求得的结果. 热传导系数和扩散系数的计算值也与实验值符合得很好, 相对误差分别在 3 % 和 2 % 以下. 证实了我们对 Barker 方法的改进是成功的. 同样也证实了我们求出的原子间的相互作用势^[4] 是相当准确的. 另外, 改进后的方法与 Barker 方法相比, 不仅提高了计算精度, 还缩短了计算时间, 且能用于对任何温度的计算.

表2 粘滞系数 ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)

气 体	$T(^{\circ}\text{C})$	实验值 ^a	本文结果	相对误差
He	25.	0.1985E + 02	0.1943E + 02	0.21E - 01
	100.	0.2316E + 02	0.2315E + 02	0.43E - 03
	200.	0.2734E + 02	0.2719E + 02	0.55E - 02
	300.	0.3127E + 02	0.3086E + 02	0.13E - 01
	400.	0.3504E + 02	0.3476E + 02	0.80E - 02
	500.	0.3860E + 02	0.3822E + 02	0.98E - 02
	600.	0.4212E + 02	0.4181E + 02	0.74E - 02
	700.	0.4561E + 02	0.4504E + 02	0.12E - 01

续表 2 粘滞系数 ($\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$)

气体	$T(^{\circ}\text{C})$	实验值 ^a	本文结果	相对误差
Ne	25.	0.3175E+02	0.3086E+02	0.28E-01
	100.	0.3706E+02	0.3680E+02	0.70E-02
	200.	0.4346E+02	0.4323E+02	0.53E-02
	300.	0.4949E+02	0.4915E+02	0.69E-02
	400.	0.5500E+02	0.5494E+02	0.11E-02
	500.	0.6019E+02	0.6007E+02	0.20E-02
	650.	0.6514E+02	0.6500E+02	0.21E-02
	700.	0.6985E+02	0.6930E+02	0.79E-02
Ar	25.	0.228E+02	0.2260E+02	0.15E-01
	100.	0.2659E+02	0.2732E+02	0.27E-01
	200.	0.3196E+02	0.3284E+02	0.27E-01
	300.	0.3691E+02	0.3783E+02	0.24E-01
	400.	0.4154E+02	0.4234E+02	0.19E-01
	500.	0.4591E+02	0.4662E+02	0.15E-01
	600.	0.5006E+02	0.5057E+02	0.10E-01
	700.	0.5401E+02	0.5452E+02	0.94E-02
Kr	25.	0.2538E+02	0.2538E+02	0.00E+00
	100.	0.3121E+02	0.3071E+02	0.16E-01
	200.	0.3805E+02	0.3718E+02	0.23E-01
	300.	0.4428E+02	0.4403E+02	0.56E-02
	400.	0.4999E+02	0.4947E+02	0.10E-01
	500.	0.5533E+02	0.5501E+02	0.58E-02
	600.	0.6037E+02	0.6018E+02	0.31E-02
	700.	0.6519E+02	0.6493E+02	0.40E-02
Xe	25.	0.2308E+02	0.2297E+02	0.48E-02
	100.	0.2884E+02	0.2817E+02	0.23E-01
	200.	0.3590E+02	0.3517E+02	0.20E-01
	300.	0.4237E+02	0.4189E+02	0.11E-01
	400.	0.4831E+02	0.4788E+02	0.89E-02
	500.	0.5384E+02	0.5323E+02	0.11E-01
	600.	0.5878E+02	0.5798E+02	0.14E-01
	700.	0.6376E+02	0.6280E+02	0.15E-01

^a 引自 [11]表 3 热传导系数 (mW/mK)

气体	$T(^{\circ}\text{C})$	实验值 ^a	本文结果	相对误差
He	25.	0.1546E+03	0.1501E+03	0.27E-01
	100.	0.1804E+03	0.1813E+03	0.49E-02
	200.	0.2130E+03	0.2098E+03	0.15E-01
	300.	0.2436E+03	0.2404E+03	0.13E-01
	300.	0.2730E+03	0.2708E+03	0.79E-02
	500.	0.3007E+03	0.2967E+03	0.13E-01
	600.	0.3281E+03	0.3257E+03	0.73E-02
	700.	0.3553E+03	0.3508E+03	0.13E-01

续表 3 热传导系数 (mW/mK)

气体	$T(^{\circ}\text{C})$	实验值 ^a	本文结果	相对误差
Ne	25.	0.4906E + 02	0.4758E + 02	0.30E - 01
	100.	0.5726E + 02	0.5686E + 02	0.70E - 02
	200.	0.6715E + 02	0.6689E + 02	0.38E - 02
	300.	0.7646E + 02	0.7594E + 02	0.69E - 02
	400.	0.8498E + 02	0.8488E + 02	0.11E - 02
	500.	0.9300E + 02	0.9281E + 02	0.20E - 02
	650.	0.1096E + 03	0.1004E + 03	0.24E - 02
	700.	0.1079E + 03	0.1061E + 03	0.17E - 01
Ar	25.	0.1733E + 02	0.1764E + 02	0.17E - 01
	100.	0.2078E + 02	0.2132E + 02	0.25E - 01
	200.	0.2499E + 02	0.2563E + 02	0.25E - 01
	300.	0.2887E + 02	0.2952E + 02	0.22E - 01
	400.	0.3250E + 02	0.3304E + 02	0.16E - 01
	500.	0.3593E + 02	0.3638E + 02	0.12E - 01
	600.	0.3919E + 02	0.3947E + 02	0.70E - 02
	700.	0.4229E + 02	0.4255E + 02	0.61E - 02
Kr	25.	0.9443E + 01	0.9413E + 01	0.32E - 02
	100.	0.1161E + 02	0.1143E + 02	0.16E - 01
	200.	0.1416E + 02	0.1363E + 02	0.37E - 01
	300.	0.1648E + 02	0.1638E + 02	0.58E - 02
	400.	0.1860E + 02	0.1841E + 02	0.10E - 01
	500.	0.2059E + 02	0.2047E + 02	0.57E - 02
	600.	0.2246E + 02	0.2239E + 02	0.32E - 02
	700.	0.2425E + 02	0.2426E + 02	0.21E - 03
Xe	25.	0.5481E + 01	0.5445E + 01	0.65E - 02
	100.	0.6848E + 01	0.6689E + 01	0.23E - 01
	200.	0.8525E + 01	0.8352E + 01	0.20E - 01
	300.	0.1006E + 02	0.9947E + 01	0.11E - 01
	400.	0.1147E + 02	0.1157E + 02	0.86E - 02
	500.	0.1279E + 02	0.1264E + 02	0.11E - 01
	600.	0.1396E + 02	0.1387E + 02	0.63E - 02
	700.	0.1514E + 02	0.1491E + 02	0.15E - 01

^a 引自 [11]

表 4 扩散系数

气体	$T(\text{K})$	T^*	计算值	实验值 ^a	相对误差
He-Ne	419.24	0.2950E + 02	0.563	0.571	0.1313E + 01
	398.52	0.2804E + 02	0.614	0.621	0.1111E + 01
	373.43	0.2627E + 02	0.686	0.691	0.7381E + 00
	348.16	0.2450E + 02	0.773	0.777	0.5663E + 00
	324.36	0.2282E + 02	0.871	0.874	0.2860E + 00
	270.44	0.1903E + 02	1.187	1.184	0.2534E + 00
	252.20	0.1774E + 02	1.337	1.330	0.5263E + 00
	237.67	0.1672E + 02	1.479	1.470	0.6122E + 00

续表 2 扩散系数

气体	$T(K)$	T^*	计算值	实验值 ^a	相对误差
He-Ar	419.53	0.1715E+02	0.565	0.567	0.3880E+00
	398.46	0.1629E+02	0.616	0.617	0.1135E+00
	373.50	0.1527E+02	0.688	0.688	0.5814E-01
	348.34	0.1424E+02	0.774	0.773	0.7762E-01
	324.42	0.1326E+02	0.872	0.871	0.1493E+00
	270.25	0.1105E+02	1.187	1.190	0.2521E+00
	252.18	0.1031E+02	1.333	1.341	0.5966E+00
	237.72	0.9717E+01	1.472	1.486	0.9421E+00
He-Kr	419.23	0.1711E+02	0.570	0.566	0.7950E+00
	398.42	0.1626E+02	0.621	0.616	0.8117E+00
	373.18	0.1523E+02	0.692	0.687	0.8006E+00
	348.56	0.1422E+02	0.776	0.771	0.6096E+00
	324.34	0.1324E+02	0.874	0.871	0.3904E+00
	270.78	0.1105E+02	1.180	1.188	0.6734E+00
	252.65	0.1031E+02	1.324	1.341	0.1268E+01
	237.46	0.9690E+01	1.468	1.496	0.1872E+01
He-Xe	419.35	0.1512E+02	0.568	0.563	0.8348E+00
	398.26	0.1436E+02	0.619	0.614	0.7980E+00
	373.48	0.1346E+02	0.689	0.684	0.7456E+00
	348.16	0.1255E+02	0.775	0.771	0.5447E+00
	324.30	0.1169E+02	0.873	0.870	0.3678E+00
	270.77	0.9762E+01	1.183	1.190	0.5882E+00
	252.28	0.9095E+01	1.333	1.348	0.1113E+01
	237.66	0.8568E+01	1.474	1.497	0.1536E+01

^a 引自 [14]

参 考 文 献

- [1] Barker, J. A., Fock, W., Smith, F., *Phys. Fluids*, 7(1964), 897.
- [2] Kihara, T., *Rev. Mod. Phys.*, 25(1953), 839.
- [3] Maitland, G. C., Rigby, M., Smith, E. B., *Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford (1981).
- [4] 宋昱华, 赵伊君, 张志杰, 原子与分子物理学报, 2 (1985), 62.
- [5] Drude, P. K. L., *The Theory of Optics*, Longmans Green, London (1933).
- [6] Born, M., Mayer, J. E., *Z. Physik*, 75(1932), 1.
- [7] Born, M., *Atomic Physics*, Hafner Publishing Co., New York (1946).
- [8] Gordon, R. G., Kim, Y. S., *J. Chem. Phys.*, 56(1972), 3122.
- [9] Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., Bird, R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1954).
- [10] 宋昱华, 赵伊君, 张志杰, 原子与分子物理学报, 2 (1985), 73.
- [11] Kestin, J. Ro. S. T., Wakeham, W. A., *J. Chem. Phys.*, 56(1972), 4119.
- [12] 王竹溪, 统计物理学导论, 人民教育出版社 (1979).
- [13] Klemperer, W., *J. Mol. Struct.*, 59(1981), 161.
- [14] Wahby, A. S. M., Abdel-Rahman, M., Los, J., *Physica*, 112A(1982), 214.

THE CALCULATION OF COLLISION INTEGRALS IN PHYSICAL MECHANICS OF GASES

Song Yuhua Zao Yijun Zhang Zhijie

(*Changsha Institute of Technology*)

ABSTRACT The Barker method of calculating collision integrals has been improved and developed. The improved method can shorten calculation times, and raise calculation precisions, and then be suitable for any ranges of temperature. The collision integrals and viscosity, thermal conductivity, diffusion coefficients have been calculated, according to the interatomic interaction potentials by using our method. The calculated results are in good agreement with the experimental values and over the results of the Barker method.

KEY WORDS rare gas, collision integrals, viscosity, thermal conductivity, diffusion coefficients.