

惰性气体扩散系数的物理力学计算

宋显华 赵伊君 张志杰

提 要 根据本文方法求出的惰性气体原子间的相互作用势, 计算了 He-Ne、He-Ar、He-Kr、He-Xe 等气体的扩散系数。其结果与实验值符合得很好, 相对误差都在 2% 以下。

一、引 言

气体的扩散系数, 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。

在 [1] 中, 我们提出了一种计算满壳层原子间相互作用势的方法, 利用这一方法已成功地计算了惰性气体原子间的相互作用势。本文用这种相互作用势计算了 He-Ne、He-Ar、He-Kr、He-Xe 等气体的扩散系数, 并将其结果与实验值进行了比较。

二、原子间的相互作用势

在文献 [1] 中, 我们用 Drude 模型^[2] 和 Born-Mayer 势^[3,4] 处理了原子畸变效应对原子间相互作用势的贡献, 并将惰性气体原子间的相互作用势表示成

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

其中, $V^0(R)$ 是用 Gordon-Kim 方法^[5] 求出的不计原子畸变效应的原子间的相互作用, 后两项是原子畸变效应对相互作用的贡献, 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获得

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

其中, 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*

原 子	He	Ne	Ar	Kr	Xe
N_{eff}	1.452	3.691	5.503	6.113	7.279

* 引自 [1]

表 2 势 参 数*

原 子 对	He-Ne	He-Ar	He-Kr	He-Xe
$R_0(au)$	6.01	6.63	6.98	7.48
$10^3 V_0(au)**$	0.04503	0.07781	0.07764	0.08788
$A(au)$	0.3154	0.1526	0.1467	0.09126
$B(au)$	0.5578	0.6813	0.7145	0.7901
$10^8 K(au)$	0.053	0.11	0.058	0.048

* 引自 [1]

** $V_0 = -V(R_0)$

三、计 算 方 法

已知原子间的相互作用势后, 扩散系数的计算就归结为所谓碰撞积分的计算。碰撞积分的定义为[6]

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

其中 $L=1, 2, 3, \dots, S=L, L+1, L+2, \dots$
 $g^{*2} = \mu g^2 / 2kT$

g 是原子间的相对速度, k 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度, μ 是两原子体系的约化质量。

$Q^{(L)}$ 定义为截面, 在力心点模型[7]下有

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

其中, b 是碰撞参数, θ 是偏转角 (见图 1), 由下式确定

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

其中, R_m 是原子碰撞的最接近点, 取方程

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

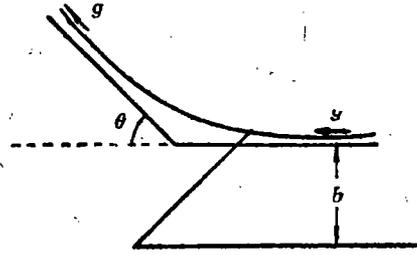


图 1

的正根。

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

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

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

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

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

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

并利用刚球模型^[6]的结果, 来定义约化截面和约化碰撞积分, 即有

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

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

其中, σ 是原子碰撞的有效直径, 也可以用 R_0 来代替 $\sigma^{(i)}$, V_0 是势阱深度。

最后可求得

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

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

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

(i) 用 R_0 代替 σ 只会带来数值上的不同,

R_m^* 取方程

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

的正根。

根据 $\Omega^{(L,S)*}$, 便可求得扩散系数。准确到二级近似的扩散系数可以表示成

$$[D]_2 = (1 + \delta)[D]_1 \quad (18)$$

其中

$$\delta = \frac{1}{10 + 4\Omega^{(2,2)*}/\Omega^{(1,1)*}} \left(\frac{3\Omega^{(1,2)*}}{\Omega^{(1,1)*}} - \frac{5}{2} \right)^2$$

$[D]_1$ 是一级近似下的扩散系数

$$[D]_1 = \frac{3}{16n} \left(\frac{kT}{2\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{R_0^2 \Omega^{(1,1)*}(T^*)} \quad (19)$$

其中, n 是体系的数密度。由体系的状态方程确定

$$P = nkT \quad (20)$$

其中, P 是体系的压力。由上式, 便得到

$$n = P/kT \quad (21)$$

代入(19), 便得到

$$[D]_1 = \frac{3}{16P} \left(\frac{k^3 T^3}{2\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{R_0^2 \Omega^{(1,1)*}} \quad (22)$$

为了便于与 Wahby 等人的实验结果^[6]相比较, 我们只需计算在相同压力下扩散系数的相对值

$$\frac{D(T_0)}{D(T)} \quad (23)$$

其中, T_0 称为特征温度, 取为 299.16K. 将(18)和(22)代入(23), 便得到

$$\frac{[D(T_0)]_2}{[D(T)]_2} = \frac{[1 + \delta(T_0^*)] T_0^{3/2} \Omega^{(1,1)*}(T^*)}{[1 + \delta(T^*)] T^{3/2} \Omega^{(1,1)*}(T_0^*)} \quad (24)$$

这是一个无量纲的量。

四、计算结果

利用上述方法, 我们对 He-Ne、He-Ar、He-Kr、He-Xe 等气体的扩散系数进行了计算, 其结果列于表 3-6. 作为比较, 我们同时列出了实验值以及它们之间的相对误差。

从表中可见, 计算值与实验值相当接近, 其相对误差都在 2% 以下, 说明我们求出的惰性气体原子间的相互作用势是相当准确的。

表 3 He-Ne 气体的扩散系数

$T(K)$	T^*	计算值	实验值 ^a	相对误差(%)
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	0.2660E+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

表 4 He-Ar 气体的扩散系数

$T(K)$	T^*	计算值	实验值 ^a	相对误差(%)
419.53	0.1715E+02	0.565	0.567	0.3860E+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

表 5 He-Kr 气体的扩散系数

$T(K)$	T^*	计算值	实验值 ^a	相对误差(%)
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	0.1061E+02	1.324	1.341	0.1268E+01
237.46	0.9690E+01	1.468	1.496	0.1872E+01

表 6 He-Xe 气体的扩散系数

$T(K)$	T^*	计算值	实验值 ^a	相对误差(%)
419.35	0.1512E+02	0.568	0.563	0.8848E+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
349.16	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	1.163	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 [6]

参 考 文 献

- [1] 宋昱华, 赵伊君, 张志杰, 原子与分子物理学报, 2 (1985), 62.
 [2] P.K.L.Drude, The Theory of Optics, Longmans Green, London (1933).
 [3] M.Born and J. E.Mayer, Z.Physik 75 (1932), 1.
 [4] M.Born, Atomic Physics, Hafner Publishing co., New York (1946).
 [5] R.G.Gordon and Y. S. Kim, J. Chem. Phys. 56 (1972), 3122.
 [6] J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss and R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, Inc, New York (1954).
 [7] 王竹溪, 统计物理学导论, 人民教育出版社 (1979).
 [8] A.S.M.Wahby, M.Abdel-Rahman and J. Los, Physica 112A (1982), 214.

Physics Mechanical Calculation of Diffusion Coefficients for Noble—Gases

Song Yuhua Zao Yijun Zhang Zhijie

Abstract

Using our method, the diffusion coefficients of He-Ne, He-Ar, He-Kr, He-Xe gases have been calculated according to the interactions of noble gas atoms which had been calculated. The calculated results are in good agreement with experimental values, and the relative errors are all below 2 percent,