

# 极性分子的碰撞动力学和稀薄极性气体的粘性

竺迺宜 林贞彬 杨庆贤 廖世昌 刘绪发 陈正望

(中国科学院力学研究所)

按照 Enskog-Chapman 稀薄气体动力学理论, 单原子分子气体的粘性系数为<sup>[1]</sup>

$$\eta = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 Q^{(2,2)*}} \quad (1)$$

其中, 碰撞积分的公式为

$$Q^{(l,s)*}(T^*) = \frac{2}{(s+1)! T^{*s+2}} \int_0^\infty e^{-g^{*2}/T^*} g^{*2s+3} Q^{(l)*}(g^*) dg^* \quad (2)$$

$$Q^{(l)*}(g^*) = \frac{2}{\left[1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(1+l)}\right]} \int_0^\infty (1 - \cos^l \chi) b^* db^* \quad (3)$$

$$\chi(g^*, b^*) = \pi - 2b^* \int_{R_m^*}^\infty \frac{dR^*/R^{*2}}{\sqrt{1 - \frac{b^{*2}}{R^{*2}} - \frac{U^*(R^*)}{g^{*2}}} \quad (4)$$

且  $R^* = R/\sigma$ ,  $b^* = b/\sigma$ ,  $U^*(R^*) = U(R)/\varepsilon$ ,  $T^* = kT/\varepsilon$ ,  $g^* = \left(\frac{1}{2} \mu' V_0^2/\varepsilon\right)^{\frac{1}{2}}$ ,  $R_m^* = R_m/\sigma$ .  $R$  表示分子间距离,  $b$  表示碰撞参量,  $U(R)$  表示分子间势能,  $T$  表示绝对温度,  $V_0$  表示分子间初始相对速度,  $m$  表示分子的质量,  $\mu'$  表示两个相碰分子的折合质量,  $\varepsilon$  和  $\sigma$  分别是  $U(R)$  中具有能量和长度量纲的势参数,

$R_m$  表示两个分子碰撞时所达到的最近距离.

公式(1)–(4)只适用于分子间是弹性碰撞的情况, 也就是指  $U(R)$  是球对称的情况. 但是, 对于极性分子比较适用的 Stockmayer 势

$$U = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right] - \frac{\mu^2}{R^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\beta_1 - \beta_2)] \quad (5)$$

是非球对称的, 它不能直接代入公式(1)–(4). Monchick<sup>[2]</sup>等人为了能使用公式(1)–(4)计算极性分子的粘性和碰撞积分, 他们首先假设极性分子间的碰撞仍然是弹性的; 其次, 他们又认为对偏转角  $\chi$  的主要贡献只发生在两个分子相距最近时的一小区域内, 在这个区域内分子来不及发生明显的转动, 因此他们假设分子在每一次碰撞过程中保持固定的相对取向. 这样一来, 对于每一种取向, 公式(5)就变成球对称的, 可以代入公式(2)–(4)计算出相应的碰撞积分. 另一方面, 由于碰撞开始前各种取向出现的机会都一样, 因此只需将各种取向对应的碰撞积分作等几率平均就得到最后需要的平均碰撞积

分。

但是，下面将证明对于 H<sub>2</sub>O 等强极性分子，Monchick 等人的两条基本假设是不成立的，因此他们计算出来的碰撞积分应当受到修正。

### 一、极性分子的碰撞动力学

要了解极性分子碰撞过程中的基本特性，例如非弹性程度、偏转角变化的规律等，并不需要严格按照真实碰撞去进行计算。我们以平面碰撞为例进行分析。就是说分子的轨道在一个平面内，分子的偶极矩方向也始终落在该平面内，碰撞分子的角动量始终与该平面垂直。另外，我们不考虑振动自由度对平动和转动自由度的影响。这时公式(5)变成

$$U = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] - \frac{\mu^2}{R^3} [2 \cos(\phi_1 - \phi) \cos(\phi_2 - \phi) - \sin(\phi_1 - \phi) \sin(\phi_2 - \phi)] \quad (6)$$

从图 1 中可以看出， $\phi_1$ 、 $\phi_2$  分别表示两个偶极矩相对于初始分子连线的夹角， $\phi$  是两个分子质心连线与初始分子连线的夹角。取 H<sub>2</sub>O 分子的固有偶极矩  $\mu = 1.83$  debye，从 H<sub>2</sub>O 的第二维里系数实验定出 Stockmayer 势能参数  $\sigma = 2.56 \text{ \AA}$ ， $\epsilon/k = 380^\circ \text{K}$ 。H<sub>2</sub>O 分子中 OH 键在低振动态的平均键长  $r_0 = 0.9568 \text{ \AA}$ ，两个 OH 键的平均键角  $\angle \text{HOH} = 105^\circ 3'$ 。在平面碰撞情况下，总的有效转动惯量  $I$  只

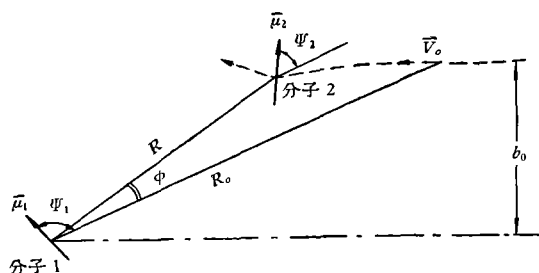


图 1 分子的平面碰撞

是与偶极矩方向垂直的两个惯量主轴所构成的惯量椭圆的平均。不难算出  $I = 1.2506$  埃<sup>2</sup> × 氧单位。

在质心坐标系中，发生碰撞的两个分子所组成体系的拉格朗日函数

$$L = \frac{1}{2} \mu' \dot{R}^2 + \frac{I}{2} \dot{\phi}_1^2 + \frac{I}{2} \dot{\phi}_2^2 + \frac{1}{2} \mu' R^3 \dot{\phi}^2 - U(R, \phi_1, \phi_2, \phi) \quad (7)$$

$\dot{R}$ 、 $\dot{\phi}_1$ 、 $\dot{\phi}_2$ 、 $\dot{\phi}$  分别代表  $R$ 、 $\phi_1$ 、 $\phi_2$ 、 $\phi$  对时间的微商。得到动力学方程组

$$\mu' \ddot{R} - \mu' R \dot{\phi}^2 = \frac{24\epsilon}{\sigma} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{13} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^7 \right] - \frac{3\mu^2}{R^4} \left[ \frac{3}{2} \cos(\phi_1 + \phi_2 - 2\phi) + \frac{1}{2} \cos(\phi_1 - \phi_2) \right] \quad (8)$$

$$I \ddot{\phi}_1 = - \frac{\mu^2}{R^3} \left[ \frac{3}{2} \sin(\phi_1 + \phi_2 - 2\phi) + \frac{1}{2} \sin(\phi_1 - \phi_2) \right] \quad (9)$$

$$I \ddot{\phi}_2 = - \frac{\mu^2}{R^3} \left[ \frac{3}{2} \sin(\phi_1 + \phi_2 - 2\phi) - \frac{1}{2} \sin(\phi_1 - \phi_2) \right] \quad (10)$$

$$\mu' \frac{d}{dt} (R^2 \dot{\phi}) = 3 \frac{\mu^2}{R^3} \sin(\phi_1 + \phi_2 - 2\phi) \quad (11)$$

在北京计算中心的 109 型快速电子计算机上，用龙格-库塔方法计算了方程组(8)–(11)的三十一条轨道。从不同步长计算结果的对比；台式计算机的验算，总能量、总角动量守恒条件的满足等多方面来看，109 机计算结果的相对误差小于 0.06%。

计算结果得到：

1. 在一次碰撞过程中(表 1 给出从  $R_0 = 4$  到  $R_* = 4$  的范围)分子将转动 1—10 圈。表 2 给出在两个分子相距最近时，在  $\Delta\phi$  (也就

是  $\Delta\chi$ ) 小于 1/5 总偏转角  $\chi$  的范围内, 分子也转过了  $\frac{\pi}{2}$  以上的角度. 计算  $\chi$  的公式如下:

$$\chi = \phi_{\#} + \arctan \frac{\Phi_0}{R_0 \dot{R}_0} + \arctan \frac{\Phi_{\#}}{R_{\#} \dot{R}_{\#}} \quad (12)$$

表 1 碰撞过程中角度的变化

轨道编号	3	7	24	19
$\chi$ (弧度)	0.67	1.15	3.03	2.64
$\phi_{1\#} - \phi_{10}$ (弧度)	6.32	-39.84	-27.00	-38.37
$\phi_{2\#} - \phi_{20}$ (弧度)	8.00	-40.42	35.95	-41.10

表 2 分子相距最近时一个小区域内角度的变化

轨道编号	3	7	24	19
$\Delta\phi$ (弧度)	0.031	0.21	0.02	0.22
$\Delta\phi_1$ (弧度)	1.11	-2.09	-0.66	-1.16
$\Delta\phi_2$ (弧度)	1.86	-2.86	1.24	-0.88

2. 碰撞过程中分子的转动能将发生剧烈的变化. 从表 3 中看到碰撞过程中转动能的变化值达到甚至超过了初始转动能, 因此分子间相互作用势能的很大一部分将用来与转

表 3 两个分子总转动能变化的范围

轨道编号	11	14	16	26
初始值	1448	400	400	250
最大值	2040	496	680	310
最小值	484	200	66	216

表 4 碰撞前后平动能的变化

轨道编号	11	14	16	26
$E_{0, \text{平动}} (\text{e})$	6.582	2.926	1.728	2.158
$E_{\#, \text{平动}} (\text{e})$	9.573	3.595	2.040	2.210
$E_{\#, \text{平动}} - E_{0, \text{平动}} (\text{e})$	2.991	0.669	0.312	0.052

动能发生交换, 也就明显地影响平动轨道.

3. 对比碰撞之初的状态与碰撞末了的状态, 虽然不如中间过程那样严重, 但是仍然是非弹性的 (表 4). 对全部三十一条轨道平均以后得到  $\left| \frac{E_{\#, \text{平动}} - E_{0, \text{平动}}}{E_{0, \text{平动}}} \right| = 15 - 20\%$ . 非弹性程度也可以从  $\phi$  角的角动量  $\Phi = R^2 \dot{\phi}$  的变化和  $\chi$  角的不对称性来加以说明. 对全部轨道平均以后得到  $\left| \frac{\Phi_{\#} - \Phi_0}{\Phi_0} \right| \approx 5\%$ ,

$\left| \frac{\chi_{\#} - \chi/2}{\chi_{\#}} \right| \approx 5\%$ . 其中  $\chi_{\#}$  是碰撞到分子最靠近时已经转过的偏转角.

4. 对于  $b_0 = 2$  的轨道, 计算结果  $\left| \frac{b_0 - b_{\#}}{b_0} \right| < 0.5\%$ ,  $\left| \frac{E_{\#, \text{平动}} - E_{0, \text{平动}}}{E_{0, \text{平动}}} \right| < 1\%$ ,  $\left| \frac{\Phi_{\#} - \Phi_0}{\Phi_0} \right| < 1\%$ ,  $\left| \frac{\chi_{\#} - \chi/2}{\chi_{\#}} \right| < 1\%$ . 因此对于  $b_0 \geq 2$  的碰撞, 其初、末态之间可以看成是弹性的. 但是在碰撞过程中间, 转动能的变化仍有时高达 30%, 所以中间过程仍应当按非弹性处理.

## 二、碰撞过程中转动能变化的近似考虑

从前面碰撞动力学的计算结果明显地看出 Monchick 等人的两条基本假设对于  $\text{H}_2\text{O}$  等强极性分子来说是不成立的. 作为第一步改进, 我们在这里只考虑碰撞过程中分子转动及转动能变化, 看来这两点的影响最显著. 暂且假定初、末态之间仍然是弹性的,  $\Phi$  仍然是守恒的,  $\chi$  仍然是对称的.

由于极性分子在碰撞过程中变速地转动, 将产生两个明显的后果: 首先, 它使得分子间真实的相互作用势能曲线类似于图 2 中虚线所表示的一系列波浪形的曲线. 且分子在各种相对取向上出现的几率不等. 其次, 由于碰撞进行中分子的平动能和转动能

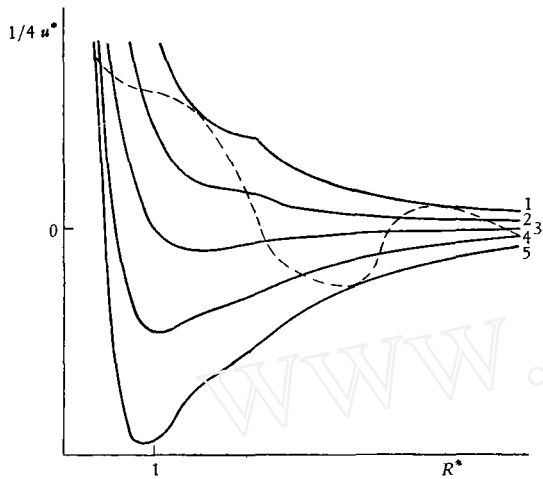


图2 极性分子相互作用势能曲线示意图  
实线1至5分别代表  $\delta_{\parallel}$  等于常数的假想的势能曲线; 虚线代表由一组确定参数 ( $g^*$ ,  $b^*$ ,  $\delta_{\max}$ ,  $\delta_0$ ,  $I^*$ ) 所决定的一条真实势能曲线

都在变化, 分子之间的势能也就相应地要分成两部分. 若令  $\Delta E_{\text{转}}^*$  代表势能中转化成转动的部分, 即分子在碰撞进行中转动能的变化, 令

$$\delta \equiv \frac{\mu^2}{4\epsilon\sigma^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\beta_1 - \beta_2)] \quad (13)$$

则公式(5)变成

$$U^* = 4(R^{*-12} - R^{*-6} - \delta_{\parallel} R^{*-3}) - \Delta E_{\text{转}}^* \quad (14)$$

其中

$$\delta_{\parallel} = \delta - \frac{R^{*3}}{4} \Delta E_{\text{转}}^* \quad (15)$$

对平动轨道有贡献的只是公式(14)右边第一项

$$U_{\parallel}^* = 4(R^{*-12} - R^{*-6} - \delta_{\parallel} R^{*-3}) \quad (16)$$

我们选用  $\delta_{\parallel}$  等于常数时(类似于图2中

实线1—5所示), 公式(16)所决定的一组势能曲线, 并给它们加上适当的权重(即出现的机会), 要求大量分子按这组势能曲线发生“无转动”碰撞(即分子在碰撞过程中不转动)后的偏转情况, 总的说来, 和按真实势能曲线簇发生“有转动”碰撞后的结果一样. 由于  $\delta_{\parallel}$  值等于常数的每条假想势能曲线所对应的碰撞积分可以利用 Monchick<sup>[2]</sup> 工作中的结果, 因此, 关键问题只在于求得  $\delta_{\parallel}$  等于常数的每条假想势能曲线出现的几率. 在平面碰撞的模型下, 我们通过  $\Delta E_{\text{转}}^*$  和  $\delta_{\parallel}$  的计算求得这种几率分布函数为(以  $\text{H}_2\text{O}$  为例)  $F(\delta_{\parallel}/\delta_{\max})$ ,  $\delta_{\max} = \mu^2/2\epsilon\sigma^3$ , 见表5. 将 Monchick<sup>[2]</sup> 工作中的  $Q^{(l,j)*}(T^*, \delta)$  表中的  $\delta$  换成我们这儿的  $\delta_{\parallel}$ , 并通过  $F(\delta_{\parallel}/\delta_{\max})$  作平均, 就得到考虑了转动影响以后的碰撞积分

$$\overline{Q^{(l,j)*}(T^*, \delta_{\max})} = \frac{\int_{-\delta_{\max}}^{+\delta_{\max}} F(\delta_{\parallel}/\delta_{\max}) Q^{(l,j)*}(T^*, \delta_{\parallel}) d\delta_{\parallel}}{\int_{-\delta_{\max}}^{+\delta_{\max}} F(\delta_{\parallel}/\delta_{\max}) d\delta_{\parallel}} \quad (17)$$

按照公式(17)计算出来的结果列在表6中. 不难发现, 对于每个固定的  $T^*$ , 当  $\delta_{\max}$  趋于零时, 我们和 Monchick 的碰撞积分都趋于  $L-J(6:12)$  势的碰撞积分表, 当  $\delta_{\max}$  不等于零时 Monchick 等人的结果偏高. 这是因为 Monchick 等人的假设和计算结果是代表了分子的转动惯量  $I^*$  很大时的极端情况, 这时在一次碰撞过程中分子几乎未转动, 势能的改变主要是与平动能相关, 而  $L-J(6:12)$  势的碰撞积分则代表了分子转动惯量  $I^*$  十

表5 几率分布函数  $F(\delta_{\parallel}/\delta_{\max})$

$\delta_{\parallel}/\delta_{\max}$	-1	-0.75	-0.5	-0.25	0	0.25	0.5	0.75	1
$F(\delta_{\parallel}/\delta_{\max})$	0.0161	0.0397	0.0753	0.2173	0.2843	0.2272	0.0812	0.0394	0.0170

表 6  $Q(2,2)^*(T^*, \delta_{max})$

$T^*$ \ $\delta_{max}$	0	0.25	0.50	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5
0.1	4.101	4.211	4.629	5.289	5.982	7.580	9.012	10.40
0.2	3.263	3.289	3.451	3.759	4.085	4.969	5.753	6.583
0.3	2.840	2.840	2.903	3.068	3.309	3.858	4.474	5.148
0.4	2.531	2.531	2.533	2.647	2.839	3.254	3.763	4.286
0.5	2.284	2.284	2.308	2.397	2.548	2.869	3.299	3.805
0.6	2.084	2.084	2.113	2.196	2.322	2.585	2.963	3.345
0.7	1.922	1.945	1.954	2.027	2.140	2.390	2.709	3.111
0.8	1.790	1.796	1.830	1.899	1.999	2.228	2.508	2.797
0.9	1.683	1.704	1.734	1.792	1.881	2.080	2.341	2.600
1.0	1.593	1.603	1.641	1.689	1.816	1.966	2.205	2.442
1.2	1.455	1.463	1.490	1.544	1.617	1.780	1.990	2.198
1.4	1.355	1.366	1.398	1.435	1.499	1.651	1.825	2.012
1.6	1.280	1.281	1.309	1.350	1.408	1.543	1.698	1.861
1.8	1.222	1.222	1.243	1.280	1.333	1.451	1.594	1.736
2.0	1.176	1.188	1.208	1.237	1.281	1.388	1.511	1.650
2.5	1.093	1.094	1.110	1.135	1.170	1.252	1.323	1.459
3.0	1.039	1.045	1.055	1.072	1.099	1.166	1.241	1.344
3.5	1.000	1.002	1.008	1.025	1.048	1.096	1.169	1.246
4.0	0.9699	0.9699	0.9772	0.9901	1.008	1.056	1.113	1.178
5.0	0.9268	0.9283	0.9339	0.9422	0.9552	0.9883	1.031	1.077
6.0	0.8962	0.8963	0.9001	0.9087	0.9197	0.9478	0.9751	1.011
7.0	0.8727	0.8741	0.8773	0.8811	0.8921	0.9096	0.9349	0.9649
8.0	0.8538	0.8543	0.8571	0.8650	0.8674	0.8830	0.9042	0.9290
9.0	0.8380	0.8386	0.8405	0.8435	0.8485	0.8615	0.8796	0.9004
10.0	0.8244	0.8244	0.8259	0.8289	0.8332	0.8438	0.8594	0.8774
12.0	0.8018	0.8026	0.8038	0.8058	0.8087	0.8165	0.8278	0.8409
14.0	0.7836	0.7841	0.7849	0.7865	0.7888	0.7948	0.8038	0.8141

分小时的另一种极端情况，这时分子转动得很快，与方向有关的势能部分主要转换成转动能。

利用表 6 我们计算了  $H_2O$  和  $NH_3$  的粘性系数  $\eta$  ( $NH_3$  的  $I^*$  与  $H_2O$  差得不太多)，适当选取势参数以后，计算结果与实验相当一致 (图 3、图 4)。

### 三、关于严格考虑非弹性碰撞的建议

王承书<sup>[3]</sup> 等从形式理论给出了有内部自由度的分子的粘性系数为

$$\frac{1}{\eta} = \frac{8}{5\sqrt{2\pi\mu'kT}} \frac{1}{\left(\sum_i e^{-E_i^*}\right)^2} \sum_{i,j,k,l} \cdot$$

$$\cdot e^{-E_i^* - E_j^*} \iiint \left[ V^{*4} \sin^2 \chi + \frac{2}{3} V^{*2} \Delta E^* \cdot \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \chi\right) \right] V^{*3} e^{-V^{*2}} \cdot \Pi_{ij}^{kl} \sin \chi d\chi d\varphi dV^* \quad (18)$$

其中  $E_i^* = \frac{E_i}{kT}$ ,  $\Delta E^* = E_k^* + E_l^* - E_i^* - E_j^*$

$E_i^*$ ,  $V^* = \sqrt{\frac{\mu'}{2kT}} V_0$ ,  $E_i$  表示分子在  $i$  态的内能,  $\varphi$  是碰撞平面的方位角,  $\Pi_{ij}^{kl}$  表示初态处于  $i$  和  $j$  态的两个分子碰撞后到达末态  $k$  和  $l$  的微分截面。在通常关心的几百到几千度的温度范围内，转动能可以看成是连续的，如前所述，振动自由度在这里可以不考

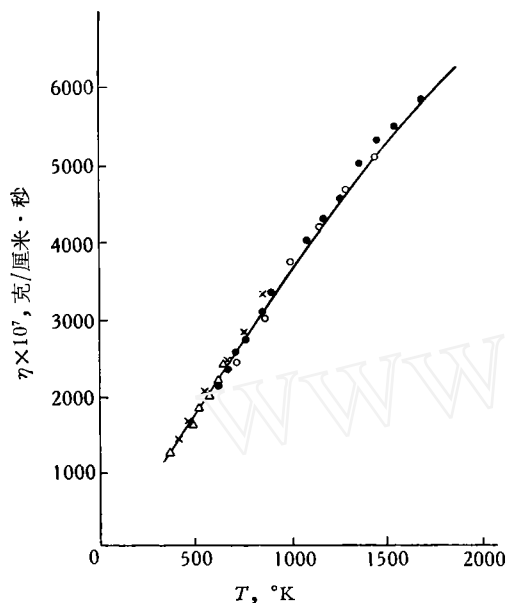


图3 大气压下 H<sub>2</sub>O 的粘性系数  
理论曲线对应的参数为:  
 $\varepsilon/k = 600^\circ\text{K}$ ;  
 $\sigma = 2.715$ ;  
 $\delta_{\max} = 1.012$

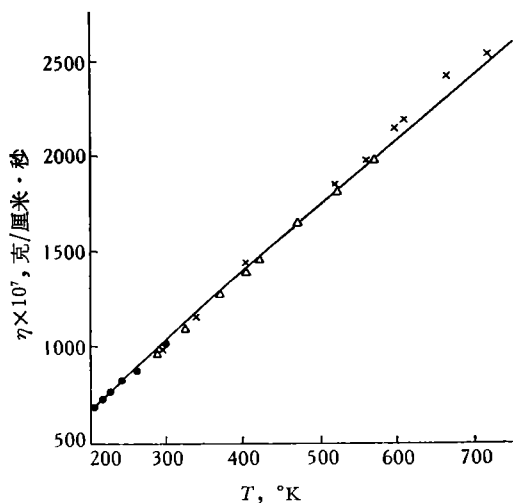


图4 大气压下 NH<sub>3</sub> 的粘性系数  
理论曲线对应的参数为:  
 $\varepsilon/k = 538.7$ ;  
 $\sigma = 2.85$ ;  
 $\delta_{\max} = 0.6$

虑,再根据微分截面的定义有  $\Pi_{ij}^k \sin \chi d\chi \cdot$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = d(\pi b_0^2), \text{ 得到}$$

$$\frac{1}{\eta} = \frac{8}{5\sqrt{2\pi\mu'kT}} \frac{h^4}{(8\pi^2IkT)^2} \cdot \iiint e^{-\frac{I}{2kT}(\psi_{10}^2 + \psi_{20}^2)} \left\{ \iiint [V^{*4} \sin^2 \chi + \frac{2}{3} V^{*2} \frac{I}{2kT} (\psi_{1*}^2 + \psi_{2*}^2 - \psi_{10}^2 - \psi_{20}^2) \left( i - \frac{3}{2} \sin^2 \chi \right)] V^{*3} e^{-V^{*2}} \cdot 2\pi b_0 db_0 dV^* \right\} d\psi_{10} d\psi_{20} d\psi_{1*} d\psi_{2*} \quad (19)$$

在平面碰撞模型下,选取一系列  $R_0, b_0, V_0, \psi_{10}, \psi_{20}, \dot{\psi}_{10}, \dot{\psi}_{20}$  的值组合成初始条件,通过求解动力学方程组(8)~(11)得到相应于各种初始条件下的  $\dot{\psi}_{1*}, \dot{\psi}_{2*}, \chi$  等末态值.通过对大量轨道的数值计算可得到插值函数

$$\chi = \chi(\dot{\psi}_{10}, \dot{\psi}_{20}, \dot{\psi}_{1*}, \dot{\psi}_{2*}, V_0, b_0) \quad (20)$$

将其代入公式(19)就得到粘性系数  $\eta$ .当然在实际计算中还应当考虑非平面碰撞引起的修正.

\* \* \*

强极性分子之间的碰撞,特别是碰撞中间过程,非弹性程度很强.严格说来,Enskog-Chapman 输运理论在此处是不适用的. Monchick<sup>[2]</sup> 的碰撞积分和  $L-J(6:12)$  势的碰撞积分只分别适用于分子转动惯量特别大和特别小的两种极端情况.对于一般分子,粗略要求,可以按照本文第二节的方法作修正;严格要求,则建议按第三节的方法.

### 参 考 文 献

- [1] Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. and Bird, R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 公式(8.2-3). New York, 1954.
- [2] Monchick, L. and Mason, E. A., *J. Chem. Phys.* **35**, 1676 (1961).
- [3] 王承书, Uhlenbeck, G. E., *Transport Phenomena in Polyatomic*, Univ. of Michigan Publication, CM-681, 1951.