

흑연 표면에 흡착된 Kr 기체의 열역학적 성질*

安雲壽[†] · 咸景喜 · 劉銀銀^{**} · 李廣純^{***}

성균관대학교 이과대학 화학과

^{**}성신여자대학교 화학과

^{***}성심여자대학 화학과

(1982. 4. 19 접수)

Thermodynamic Properties of Kr Gas Adsorbed on Graphite Surface

Woon-Sun Ahn[†], Kyung Hee Ham, Eun Ah Yoo^{**} and Kwang Soon Lee^{***}

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Sooweon 170, Korea

***Department of Chemistry, Sung Shin Women's University Seoul 132, Korea*

****Department of Chemistry, Song Sim College for Women, Bucheon 150-71, Korea*

(Received April 19, 1982)

요 약. 흑연 표면에 흡착된 Kr 분자를 2D 기체로 보고 2D 비리알상태방정식의 넷째 비리알계수를 cluster integral 을 이용해서 계산하였으며, 또한 Henry 상수와 둘째 및 셋째 비리알계수도 계산하였다. 그리고 이 상태방정식으로부터 흡착등온곡선을 구하여 실험결과와 비교하여 본 결과 상당히 만족스런 결과를 얻었다. Kr-고체표면 사이의 상호작용 에너지는 Lennard-Jones (12, 6) 퍼텐셜의 pairwise additivity 를 가정하여 구하였으며, 여기에 사용한 파라미터는 $\epsilon_{gs}/k=71.1$ K, $\epsilon_{gg}/k=170$ K, $\sigma_{gs}=354$ pm 및 $\sigma_{gg}=368$ pm 이다.

ABSTRACT. Assuming krypton molecules adsorbed on the graphite surface as a two-dimensional (2D) gas, 4th virial coefficient of the virial equation is calculated by the use of cluster integrals. The Henry's law constant, and 2nd and 3rd virial coefficients are also calculated. Adsorption isotherms calculated from this virial equation agree very satisfactorily with experimental results. The interaction energy of Kr-graphite surface is calculated assuming the pairwise additivity of Lennard-Jones (12, 6) potential, and parameters therein are taken as; $\epsilon_{gs}/k=71.1$ K, $\epsilon_{gg}/k=170$ K, $\sigma_{gs}=354$ pm, and $\sigma_{gg}=368$ pm.

1. 서 론

흑연은 탄소 원자들의 sp^2 혼성궤도함수로 이루어진 격자면들이 약한 van der Waals 힘으로 결합되어 있으며, 비교적 균일한 표면을 가지고 있다. 특히 exfoliated graphite 는 매우 이상적인 균일 표면을 가진 흡착제이다. 이러한 흡착제에 내부 운동의 자유도가 없는 비활성기체를 흡착질로 택하면 물리흡착을 연구하는 데 매

우 편리하다. 뿐만 아니라 비활성기체는 그 분자 크기 (Ar 과 Kr 의 원자 지름은 각각 360 pm 과 370 pm 이다)가 흑연 표면에서의 탄소 원자 간 거리 (246 pm)에 비해서 훨씬 크기 때문에 흑연 표면을 uniform 하다고 보아도 된다.

이러한 흑연-비활성기체 흡착계의 연구는 상당히 오래 전부터 연구가 이루어져 왔지만 비교적 철저한 체계적 연구가 이루어진 것은 1969년에 Thomy 와 Duval¹에 의해서였다. 이들은 흑연 표면에서의 Kr 기체의 흡착을 조사한 결과 그 흡착층이 흡착량과 온도에 따라서 여러 가지 상

*이 논문은 1981년도 문교부 학술연구 조성비에 의해 연구되었음.

으로 존재할 수 있음을 알아내었다. 즉 흡착층은 2차원 (2D) 삼중점과 임계온도를 가지며, 그 사이의 온도 영역에서는 초기 흡착단계에서 흡착층이 2차원 기체와 같이 행동한다는 사실을 발견하였다.

이러한 2차원 기체의 성질은 2D van der Waals 상태방정식이나 또는 보다 더 엄밀하게 2D virial 상태방정식으로 나타낼 수 있다. Virial 상태방정식 중의 계수들은 기체-고체 상호작용 에너지를 이용해서 계산할 수 있으나 다섯째 virial 계수부터는 계산이 대단히 복잡하여 hard disc model에 대해서만 계산이 되어있다. Putnam과 Fort²는 1977년에 흑연-Kr계의 물리흡착을 상당히 엄밀하게 측정하였으며, 10^{-4} torr 정도의 낮은 평형 증기압력에서부터 포화 증기압력에 이르는 영역에서의 흡착 등온곡선을 얻었다. 그리고 이들은 2D virial 상태방정식을 유도하여 실험 결과와 비교하였는데, B_{2D} 와 C_{2D} 는 Lennard-Jones (15, 6) 퍼텐셜을 써서 구하고 D_{2D} , E_{2D} 및 F_{2D} 등은 hard disc model을 써서 구하였다. 이들은 이처럼 분자간 반발함을 너무 크게 놓았을 뿐만 아니라 퍼텐셜 파라미터도 이에 따라 약간 무리한 값을 취하였다. Halsey³ 등도 흑연 표면에 흡착한 Ar, Kr, 및 Ne 등의 흡착 등온곡선을 측정하고 virial 상태방정식을 유도하였으나 submonolayer 영역을 기술하지는 못하였다.

안운선⁴ 등은 Lennard-Jones (12, 6) 퍼텐셜을 써서 2D virial 상태방정식의 Henry상수와 둘째 및 셋째 virial 계수를 구하였다. 2차원 기체의 넷째 virial 계수는 3차원 기체에서와 마찬가지로 cluster 적분을 이용해야 하며 그 계산이 매우 복잡하다. 이 계산은 Glandt⁵에 의해서 처음으로 이루어졌다. 이들은 분자쌍 상호작용 에너지를 (12, 6) 퍼텐셜로 나타내었으며 실험 결과와 비교적 잘 맞는 흡착 등온식을 얻었다. 그러나 이들이 사용한 퍼텐셜 파라미터값은 저자들이 셋째 번까지의 virial 계수를 구할 때 사용한 값과 약간 다르다. 본 연구에서는 Glandt의 방법에 따라 넷째 virial 계수를 새로이 계산하였으며, 이 결과로부터 흡착 등온곡선을 구하여 실험 결과와 비교하였다.

2. 이론과 계산

흑연 표면에 흡착된 기체의 2D virial 상태방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln\left(\frac{n_g}{p}\right) = \ln K_H + 2B_{2D}\frac{n_g}{A} + \frac{3}{2}C_{2D}\left(\frac{n_g}{A}\right)^2 + 4/3D_{2D}\left(\frac{n_g}{A}\right)^3 + \dots \quad (1)$$

여기서 n_g 는 평형 압력 p 에서 표면 넓이 A 에 흡착된 기체의 양, K_H 는 Henry 상수, B_{2D} 와 C_{2D} 그리고 D_{2D} 는 2D virial 계수들이다. 이 계수들 중에서 K_H , B_{2D} 및 C_{2D} 들은 이미 앞의 논문⁴에서 보고한 바 있다. 그리고 여기서 사용한 퍼텐셜 파라미터들의 값을 Table 1에 나타내었다.

여기서 ϵ_{gg} 와 σ_{gg} 는 Kr 원자들 사이의 Lennard-Jones 퍼텐셜 파라미터, ϵ_{gs} 와 σ_{gs} 는 탄소원자와 Kr 원자 사이의 Lennard-Jones 퍼텐셜 파라미터, 그리고 Z_{min} 은 흡착된 Kr 원자와 흑연 표면 사이의 평형 거리이다.

넷째 Virial 계수. 2차원의 넷째 virial 계수 D_{2D} 를 구하려면 우선 다음과 같은 네 분자로 된 irreducible cluster integral들을 계산해야 한다.

$$\begin{aligned} D_4(T) &= \iiint f_{12}f_{13}f_{23}f_{34}dr_1dr_2dr_3 \\ D_6(T) &= \iiint f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{34}dr_1dr_2dr_3 \\ D_8(T) &= \iiint f_{12}f_{13}f_{14}f_{24}f_{23}f_{34}dr_1dr_2dr_3 \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 r_i 는 i 번째 원자의 좌표이고, f_{ij} 는 다음과 같은 Mayer 함수이다⁵.

$$f_{ij} = \exp(-u_{ij}/kT) - 1 \quad (3)$$

여기서 u_{ij} 는 두 분자 사이의 상호작용 에너지이다. (2)식의 적분은 Barker와 Henderson⁶의 방

Table 1. Lennard-Jones potential parameters and some other properties for Kr-graphite system.

A (m ² /g)	ϵ_{gg}/k (K)	ϵ_{gs}/k (K)	σ_{gg} (pm)	σ_{gs} (pm)	Z_{min}/σ_{gs}
12.3	170	71.1	368	354	1.40

법에 따라 우선 두 분자의 좌표를 고정시키고 나머지 분자들 사이의 거리에 관해서만 적분한다. 이러한 적분은 다음과 같은 cluster integral로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 d_3(\tau^\dagger) &= \iint f_{12} f_{23} f_{34} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\
 d_4(\tau^\dagger) &= \iint f_{12} f_{23} f_{34} f_{13} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\
 d_5(\tau^\dagger) &= \iint f_{12} f_{23} f_{34} f_{13} f_{24} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3
 \end{aligned} \tag{4}$$

여기서 τ^\dagger 는 r/σ_{gg} 로 정의되는 환산변수이다. 이들 cluster integral에 해당하는 cluster 그림을 Fig. 1에 나타내었다.

이와 같이 고정된 두 분자 사이의 거리의 함수로 얻어지는 $d_i(\tau^\dagger)$ 를 다음과 같이 적분하면 irreducible cluster integral $D_i(T)$ 를 얻을 수 있다.

$$D_{i+1}(T) = \int d_i(\tau^\dagger) f(\tau^\dagger) 2\pi\tau^\dagger d\tau^\dagger, \quad i=3, 4, 5 \tag{5}$$

넷째 virial 계수 D_{2D} 는 다음과 같이 이들 $D_i(T)$ 의 합으로 주어진다.

$$D_{2D} = -\frac{3}{8}D_4 - \frac{6}{8}D_5 - \frac{1}{8}D_6 \tag{6}$$

Irreducible Cluster Integral의 계산. $d_i(\tau^\dagger)$ 를 계산하기 위해서는 Mayer 함수의 Fourier transformation을 구해야 한다.

$$\begin{aligned}
 \tilde{f}(g^\dagger) &= 2\pi\sigma_{gg}^2 \int_0^\infty f(\tau^\dagger) J_0(g^\dagger\tau^\dagger) \tau^\dagger d\tau^\dagger \\
 f(\tau^\dagger) &= \frac{1}{2\pi} \sigma_{gg}^2 \int_0^\infty \tilde{f}(g^\dagger) J_0(g^\dagger\tau^\dagger) g^\dagger dg^\dagger
 \end{aligned} \tag{7}$$

여기서 $J_0(g^\dagger, \tau^\dagger)$ 는 영차의 Bessel 함수이다. 그리고 g^\dagger 는 $g\sigma_{gg}$ 를 뜻하며 g 는 흑연 격자의

역벡터이다. 일정한 온도에서 τ^\dagger 의 값을 0부터 0.04씩 변화시키면서 $f(\tau^\dagger)$ 를 구하고, 각 τ^\dagger 에 대해 g^\dagger 를 0에서부터 0.1씩 20까지 변화시켜 $J_0(g^\dagger\tau^\dagger)$ 를 구하여 $f(\tau^\dagger)$ 에 곱한 다음 그 결과를 $\tau^\dagger=0$ 부터 4까지 수치적분하여 $\tilde{f}(g^\dagger)$ 를 구하였다. 이 $\tilde{f}(g^\dagger)$ 를 이용하여 다음 식으로부터 $d_3(\tau^\dagger)$ 와 $d_4(\tau^\dagger)$ 를 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 \bar{d}_3(g^\dagger) &= [\tilde{f}(g^\dagger)]^3 \\
 d_3(\tau^\dagger) &= \frac{1}{2\pi} \sigma_{gg}^4 \int [\tilde{f}(g^\dagger)]^3 J_0(g^\dagger\tau^\dagger) g^\dagger dg^\dagger \\
 \bar{d}_4(g^\dagger) &= \tilde{f}(g^\dagger) F[c_2(\tau^\dagger)f(\tau^\dagger)] \\
 d_4(\tau^\dagger) &= \frac{1}{2\pi} \sigma_{gg}^4 \int_0^\infty [2\pi \int_0^\infty c_2(\tau^\dagger) f(\tau^\dagger) \\
 &\quad \cdot J_0(g^\dagger\tau^\dagger) \tau^\dagger d\tau^\dagger] \\
 &\quad \times \tilde{f}(g^\dagger) J_0(g^\dagger\tau^\dagger) g^\dagger dg^\dagger
 \end{aligned} \tag{9}$$

즉 $d_3(\tau^\dagger)$ 는 (8)식에 따라 일정한 온도에서 구한 $\tilde{f}(g^\dagger)$ 의 세제곱에다 여기에 해당하는 Bessel 함수의 값을 (7)식을 구할 때와 같이 계산해서 곱하고 그 결과를 g^\dagger 에 대하여 적분하였다. $d_4(\tau^\dagger)$ 는 (9)식에 따라 우선 τ^\dagger 에 관해 0부터 4까지 적분한 다음 이어서 g^\dagger 에 관해 수치적분하였다. $d_3(\tau^\dagger)$ 와 $d_4(\tau^\dagger)$ 는 Seiko 7500 Mini Computer를 써서 계산하였으며 그 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

$d_5(\tau^\dagger)$ 는 2차원 평면 상의 각도에 의존하며, 그리하여 Mayer 함수에 포함된 τ_{ij}^\dagger 를 다음과 같이 쓰는 것이 편리하다.

$$\tau_{ij}^\dagger = [(\tau_i^\dagger)^2 + (\tau_j^\dagger)^2 - 2\tau_i^\dagger\tau_j^\dagger \cos\theta_{ij}]^{1/2} \tag{10}$$

그리고 Mayer 함수를 다음과 같이 Fourier 급수로 전개한다.

$$\begin{aligned}
 f_{ij} &= \sum_{n=0}^\infty \left(\frac{1}{2}\right)^{\delta(n,0)} A_n(\tau_i^\dagger, \tau_j^\dagger) \cos n\theta_{ij} \\
 A_n(\tau_i^\dagger, \tau_j^\dagger) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\pi f_{ij}(\tau_i^\dagger, \tau_j^\dagger, \theta_{ij}) \cos n\theta_{ij} d\theta_{ij}
 \end{aligned} \tag{11}$$

여기서 $\delta(n, 0)$ 은 Kronecker의 delta이다. Mayer 함수를 이용하면 (4)식의 $d_5(\tau^\dagger)$ 가 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}
 d_5(\tau^\dagger) &= \pi^2 \sum_{n=0}^\infty \left(\frac{1}{2}\right)^{\delta(n,0)} \int_0^\infty f_2 \tau_2^\dagger A_n(\tau_1^\dagger, \tau_2^\dagger) d\tau_2^\dagger \\
 &\quad \times \int_0^\infty f_3 \tau_3^\dagger A_n(\tau_1^\dagger, \tau_3^\dagger) A_n(\tau_2^\dagger, \tau_3^\dagger) d\tau_3^\dagger
 \end{aligned} \tag{12}$$

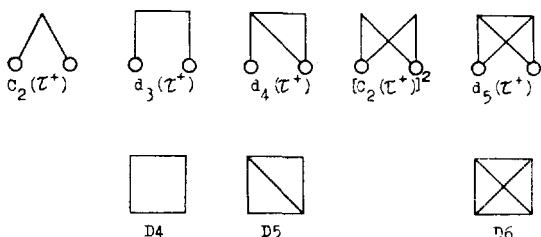


Fig. 1. Cluster integral notation

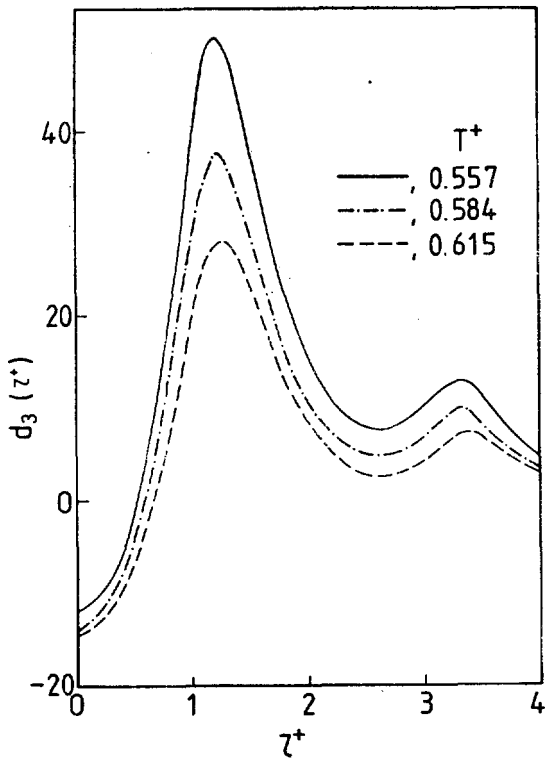


Fig. 2. Plot of $d_3(\tau^+)$ vs. τ^+ at various reduced temperatures ($T^+ = kT/\epsilon_{ss}$).

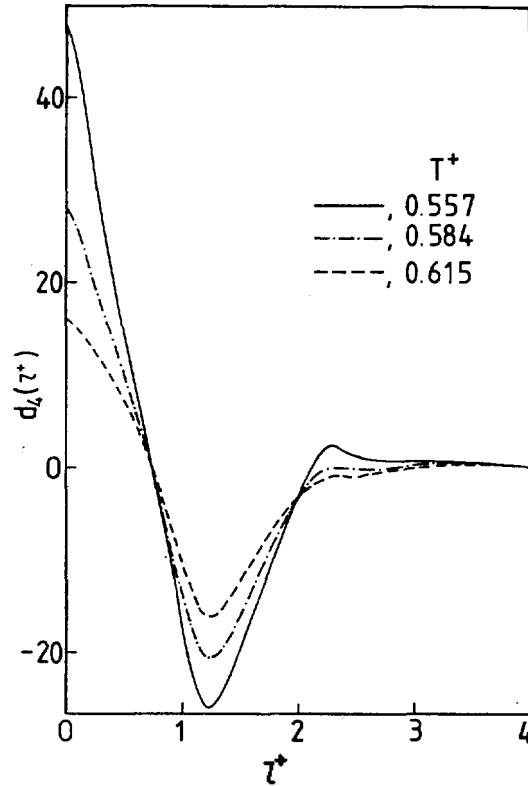


Fig. 3. Plot of $d_4(\tau^+)$ vs. τ^+ at various reduced temperatures ($T^+ = kT/\epsilon_{ss}$).

이 식을 계산하기 위해서는 우선 (11)식의 둘째 항 식을 이용하여, 일정한 온도에서 n 의 값을 영으로 놓고 θ_{ij} 를 0부터 π 까지 100 구간으로 나누어 Filon의 방법으로 수치적분하여 τ_2^+ 와 τ_3^+ 의 함수로 된 $A_n(\tau_2^+, \tau_3^+)$ 의 값을, 그리고 마찬가지로 방법으로 τ^+ 와 τ_3^+ 의 함수인 $A_n(\tau^+, \tau_3^+)$ 의 값을 구한다. 이 결과를 (12)식 우변의 둘째 적분식에 넣고 고정된 τ^+ 와 τ_2^+ 에 대하여 τ_3^+ 를 0부터 0.04씩 4까지 변화시키면서 Simpson의 방법으로 수치적분한다. 이어서 고정된 τ^+ 에 대하여 Filon의 방법으로 구한 $A_n(\tau^+, \tau_2^+)$ 를 넣고 (12)식 우변의 첫째 적분을 $\tau_2^+ = 0 \sim 4$ 까지에 걸쳐 수치계산한다. 이 적분은 $n=15$ 에 해당하는 것까지만 계산하였는 바, n 이 16 이상일 때의 적분은 (12)식의 적분에 별다른 기여를 하지 않기 때문이다. 이 계산은 Cyber computer를 사용하여 했으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Table 2. 2D virial coefficients and irreducible cluster integrals at various temperatures.

T^+	$K_n \times 10^{-6}$	B_{2D}^+	C_{2D}^+	D_{2D}^+	$D_2^+ \times 10^{-2}$	$D_3^+ \times 10^{-2}$	$D_4^+ \times 10^{-2}$
0.557	5.23	1.48	3.92	54.8	4.92	-2.83	-2.17
0.584	2.98	1.33	4.49	55.4	3.43	-2.23	-1.37
0.615	1.44	1.18	4.70	28.5	2.39	-1.43	-8.36

이와 같이 구한 cluster integral로부터 $D_i(T)$ 와 D_{2D} 를 계산하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

흡착열. Isosteric heat of adsorption은 다음과 같이 정의된다.

$$q_{st} = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_{n, A} \quad (13)$$

그리하여 (1)식에서 K_H , B_{2D} 및 C_{2D} 에 관한

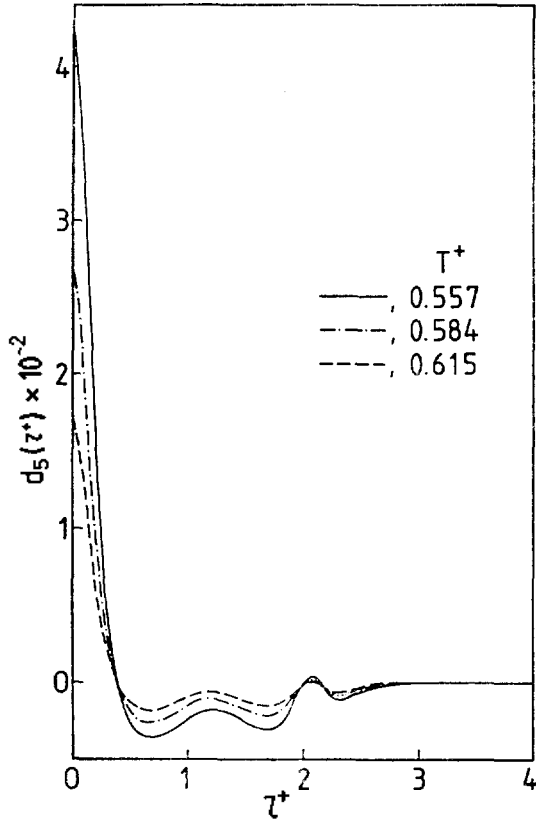


Fig. 4. Plot of $d_5(z^*)$ vs. z^* at various reduced temperatures ($T^* = kT/\epsilon_{ss}$).

식⁴과 D_{2D} 에 관한 식들을 넣고 그 결과를 $1/T$ 에 관해서 미분한다. 이로부터 계산한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Table 3. 2D compressibility factors at various temperatures.

n_s $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	ϕ_1^* 94.72 K	ϕ_2^* 99.34 K	ϕ_3^* 104.49 K
0.0	1.0000	1.0000	1.0000
0.1	0.9638	0.9664	0.9707
0.2	0.9283	0.9337	0.9442
0.3	0.8937	0.9018	0.9145
0.4	0.8602	0.8712	0.8876
0.5	0.8278	0.8418	0.8618
0.6	0.7969	0.8139	0.8371
0.7	0.7676	0.7877	0.8135
0.8	0.7401	0.7634	0.7912
0.9	0.7145	0.7411	0.7703
1.0	0.6910	0.7211	0.7508
1.1	0.6699	0.7034	0.7329
1.2	0.6512	0.6883	0.7167
1.3	0.6352	0.6760	0.7022
1.4	0.6220	0.6660	0.6895
1.5	0.6118	0.6604	0.6787
1.6	0.6049	0.6574	0.6700

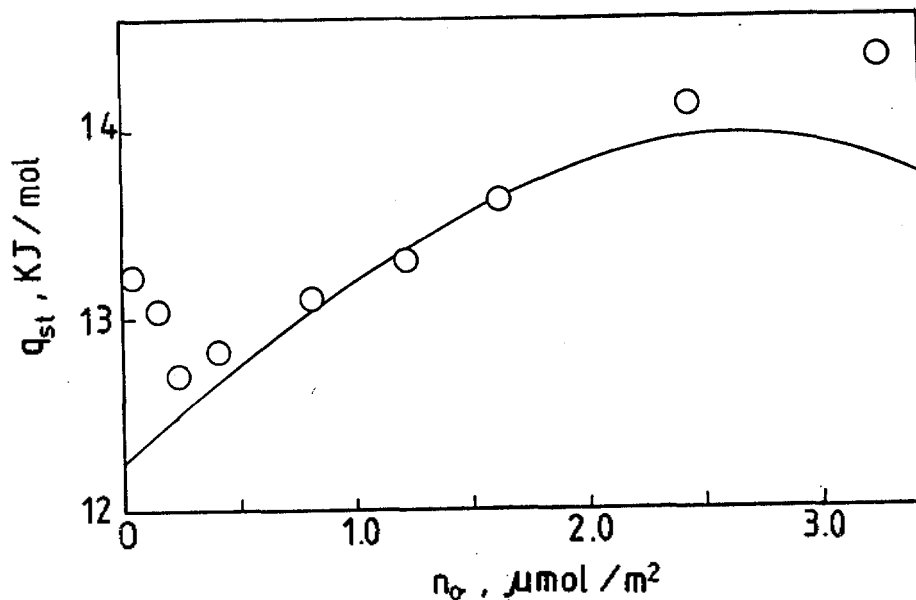


Fig. 5. Isosteric heat of adsorption.

3. 결과 및 고찰

흡착기체-고체 상호작용 에너지와 흡착기체-흡착기체 상호작용 에너지를 Lennard-Jones (12,6) 퍼텐셜의 pairwise addition으로 구하여 2D virial 상태방식의 넷째 virial 계수를 구하였다. 이 과정에서 사용한 퍼텐셜 파라미터 ϵ 와 σ 는 Henry 법칙 성립 영역에서의 isosteric heat of adsorption과 Hirschfelder의 결과를 사용하여 구하였다.

Henry 법칙이 성립하는 낮은 흡착 영역에서는 흡착 분자들 사이의 상호작용을 무시할 수 있으며, 흡착이 기체분자-고체표면 사이의 상호작용에 의존한다. 그리하여 이 영역에서의 상호작용 에너지는 표면 결합이 없을 경우 $\lim_{n \rightarrow 0} q_{st}$ 와 같아야 한다. 그리하여 이 관계로부터 ϵ_{gs}/k 를 맞추

었다.

둘째 이상의 virial 계수를 구하는데 필요한 Kr-Kr 상호작용 에너지 파라미터 ϵ_{gg} 는 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$\epsilon_{gs} = (\epsilon_{gg} \cdot \epsilon_{cc})^{1/2}$$

여기서 ϵ_{cc} 는 흑연 표면의 탄소-탄소 상호작용 우물의 깊이로서, Hirschfelder등⁷이 이론적으로 구한 값 28.0 K를 사용하였다. 이 식을 사용해서 구한 ϵ_{gs} 의 값은 Table 1에 소개한 바와 같이 170 K였으며, 참고로 다른 사람들이 취한 값은 Putnam; 145±3 K, Halsey; 183 K, 그리고 Glandt; 152 K이다. 본 연구에서 사용한 모든 파라미터의 값들은 Table 1과 같으며 그 결정 방법은 이미 앞의 보문⁴에서 보고한 바와 같다. 그리고 Henry 상수 K_H 와 virial 계수 B_{2D} 및 C_{2D} 도 여기서 새로 계산하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

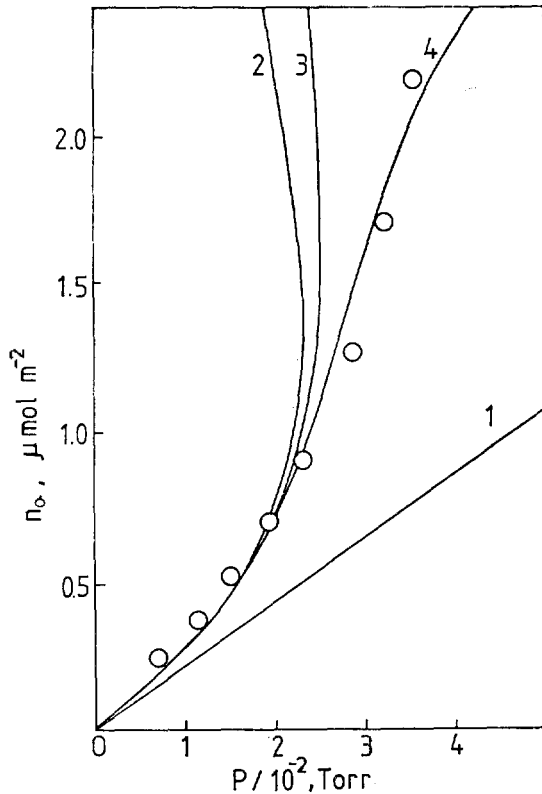


Fig. 6. The adsorption isotherms at 94.72K. The numbers represent the number of virial coefficients included in isotherms.

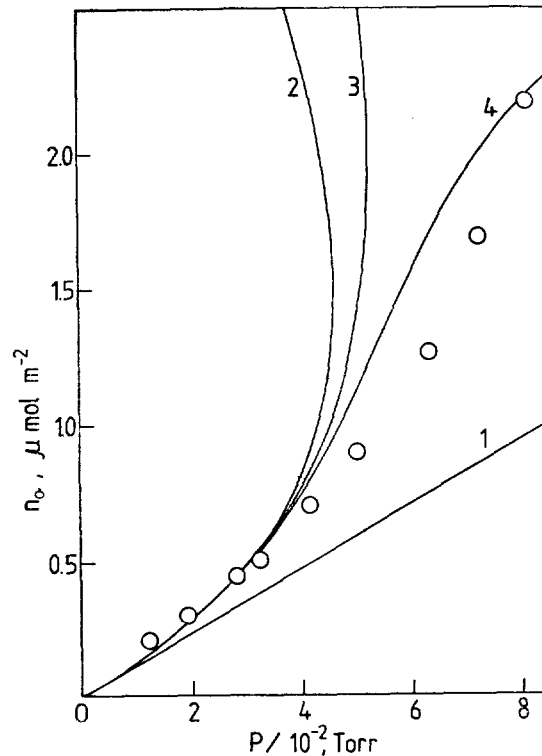


Fig. 7. The adsorption isotherms at 99.34K. The numbers represent the number of virial coefficients included in isotherms.

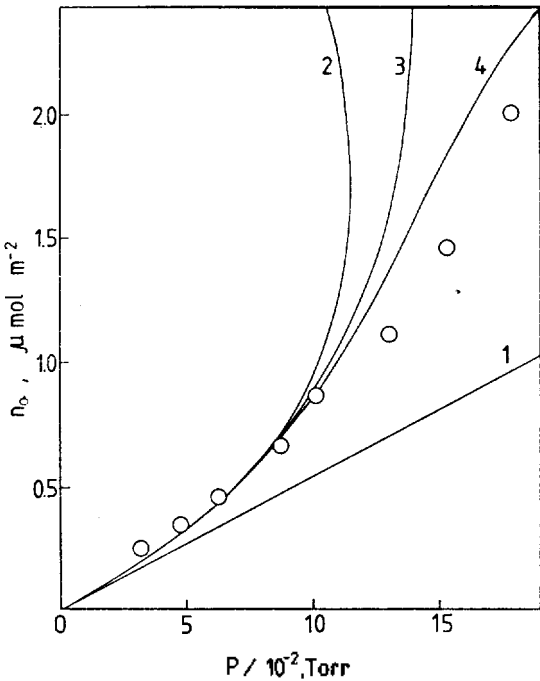


Fig. 8 The adsorption isotherms at 104.49K. The numbers represent the number of virial coefficients included in isotherms.

2D virial 상태 방정식으로 부터 2D lateral pressure 를 계산하고 이것으로부터 압축인차를 계산하여 Table 3에 나타내었다. 흡착량이 증가함에 따라 압축인자가 1보다 점점 더 많이 작아지고 있으며, 그리하여 Kr 흡착층이 2D 이상 기체로부터 크게 벗어나고 있음을 나타내고 있다. Virial 상태 방정식으로부터 흡착등온 곡선을

구하여 Fig. 6~8에 나타내었다. Virial 계수 D_{2D} 가 추가됨으로서 이론적으로 구한 등온곡선이 실험결과와 훨씬 더 넓은 영역에서 잘 맞고 있음을 볼 수 있다. 이러한 일치가 submonolayer 전체 영역에서 성립하지 않는 것은 흡착 분자층의 본질이 달라지기 때문이다. 즉 흡착량이 증가함에 따라 2D 기체상의 흡착층이 condensed phase로 상전이를 일으키기 때문이다.

인용문헌

1. (a) A. Thomy and X. Duval, *J. Chim. Phys.*, **66**, 1966 (1969); (b) A. Thomy and X. Duval, *J. Chim. Phys.*, **67**, 286 (1970); (c) A. Thomy and X. Duval, *J. Chim. Phys.*, **67**, 1101 (1970).
2. F. A. Putnam and T. Fort, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2164 (1977).
3. (a) G. D. Halsey Jr. and C. F. Prenzlow, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1158 (1957); (b) G. D. Halsey Jr. and B. E. Fender, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1881 (1962).
4. Woon-Sun Ahn, Y. Son, E. Yoo and K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 246 (1982).
5. (a) Mayer and Mayer, "Statistical Mechanics," P.278~288, John Wiley & Sons, New York, 1959; (b) E. D. Glandt, *J. Chem. Phys.*, **68** (6), 2952 (1978).
6. J. A. Barker and D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 587 (1976).
7. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquid," P.165, John Wiley, New York, 1954.