

惰性气体原子间相互作用势比较研究

孙素蓉 王海兴

A comparison of interatomic potentials for noble gases

Sun Su-Rong Wang Hai-Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 143401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.143401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.143401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

α -B 晶体的 Lennard-Jones 对势和对势型多体势构建

Construction of Lennard-Jones pair potential and pairwise many-body potential for crystal α -boron

物理学报.2015, 64(10): 103401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.103401>

氙等离子体输运性质计算

Calculation of transport coefficients of a xenon plasma

物理学报.2014, 63(20): 205201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.205201>

三维柱腔内辐射输运的一维模拟

One-dimensional simulation of radiation transport in three-dimensional cylinder

物理学报.2013, 62(1): 015210 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.015210>

双温度氦等离子体输运性质计算

Calculation of two-temperature transport coefficients of helium plasma

物理学报.2012, 61(19): 195203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.195203>

局域热力学平衡态空气电弧等离子体输运参数计算研究

Theoretical computation studies for transport properties of air plasmas

物理学报.2012, 61(10): 105201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.105201>

惰性气体原子间相互作用势比较研究*

孙素蓉 王海兴†

(北京航空航天大学宇航学院, 北京 100191)

(2014年10月16日收到; 2015年3月20日收到修改稿)

原子间相互作用势是预测惰性气体输运性质的必要输入条件. 文章对描述惰性气体原子间相互作用的 Lennard-Jones 势、指数排斥势、Hartree-Fock-Dispersion-B (HFD-B) 势和唯象势的形式和特点进行了分析. 基于 Chapman-Enskog 方法, 计算得到了惰性气体在 300—5000 K 温度区间内基于四种原子相互作用势的黏性和热导率, 并与文献报道的实验和理论计算结果进行了比较. 研究表明, 基于 Hartree-Fock 排斥理论与色散理论发展起来的 HFD-B 势能够合理反映惰性气体原子相互作用的趋势与特征, 因而可以较好地预测惰性气体的宏观输运性质.

关键词: 原子间作用势, 惰性气体, 输运性质

PACS: 34.20.Cf, 52.25.Fi, 51.10.+y, 51.20.+d

DOI: 10.7498/aps.64.143401

1 引言

靠近时相互排斥、分开时相互吸引是原子间相互作用势在微观层面的具体体现. 原子间相互作用势一方面主导原子之间的碰撞和能量交换过程, 另一方面根据经典的 Chapman-Enskog 理论^[1,2], 描述气体宏观输运过程的黏性、热导率等都可以在对原子间相互作用势进行多重积分的基础上获得, 因而输运性质准确性在很大程度上取决于所采用的原子间相互作用势的合理性. 如果能够获得准确的原子间相互作用势, 可以在此基础上预测所研究的体系的一系列微观特性和宏观行为. 鉴于原子间相互作用势在理解原子碰撞过程和计算气体输运性质方面的重要性, 近几十年来, 相关问题一直是原子物理、量子化学、材料科学等领域内的研究热点^[3,4].

原子间相互作用势本身具有电磁属性^[4]. 当两原子彼此紧密靠近、电子云相互重叠时, 泡利不相容原理会阻止某些电子占据重叠的区域, 使原子间发生强烈排斥; 同时, 由于带正电的原子核不能完

全被电子云屏蔽, 也会相互施加排斥力. 原子或分子分开时所产生的吸引力比较复杂, 一般认为由色散力、静电力和诱导力三部分组成. 对非极性原子, 只存在由于电子运动而引起的瞬时偶极矩所产生的色散力. 原子间相互作用势的知识通常来源于实验观察和理论研究. 根据碰撞截面和原子相互作用势的联系, 通过粒子束散射实验测量碰撞截面可以间接获得相互作用势的变化趋势, 但实验往往只能提供一定参数区间的势能曲线^[5-9], 且由于实验中存在各种不确定性和误差, 很难获得较为准确完整的原子相互作用势曲线. 近些年来, 基于量子力学原理的原子相互作用势研究取得了一些重要进展, 尤其是在计算长程吸引力方面. 但是, 由于不同区间原子相互作用的物理机制不同, 理论计算所采用的方法也有很大的区别, 目前仍不能获得覆盖整个原子相互作用区间的解析表达式. 因此, 在研究原子相互作用势时, 人们通常采用半经验的方法, 即首先假定某种原子间相互作用势的函数表达式, 据此计算获得的碰撞积分构造反推函数, 然后结合实验测量输运性质计算获得的碰撞积分构造新的原子间相互作用势, 并将其与先前假定的原子间相互

* 国家自然科学基金(批准号: 11275021, 11072020)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: whx@buaa.edu.cn

作用势进行比较, 随后重复上述过程直至获得符合实验测量结果的、真实合理的原子间相互作用势。

输运性质计算的可靠性在很大程度上依赖于所采用的原子间相互作用势的准确性, 在经典的 Lennard-Jones 势被提出至今的几十年中^[10], 这种相互作用势得到了广泛的应用。但是一些研究者发现, 在低温区, 依据 Lennard-Jones 势能够计算获得较为准确的输运性质; 而在高温条件下, 依据 Lennard-Jones 势计算获得的物性值偏低^[11]。从实验数据拟合获得的指数排斥势由于不包含势阱区, 所以用来计算低温区输运性质也存在一定的误差。鉴于原子间相互作用势存在的问题, 各国学者依据各种方法提出、发展的原子间相互作用势达几十种, 如 Aziz 等^[12-16] 发展了一系列描述惰性气体原子间相互作用的势能函数, 然而在采用这些相互作用势计算气体的输运性质时, 还存在一定程度上的分歧。例如, 在计算氦气的输运性质时^[17-21], 有的学者采用指数排斥势^[17,18], 有的学者采用 Hartree-Fock-Dispersion (简称 HFD) 势^[21]。对于氦和氩, 也存在类似的问题。例如 Devoto^[22] 采用指数排斥势计算氦和氩的输运性质, 而 Murphy 和 Tam^[23] 则采用 HFD-B2 势计算氦和氩的输运性质, 得到了与 Devoto 不同的计算结果。这些分歧对输运性质的计算和使用带来一定程度的困扰, 因此有必要对当前计算原子气体输运性质所常用的各种相互作用势进行比较和梳理。

本文以工业上常用的惰性气体(氦、氖、氩、氪、氙)为例, 对目前文献中通常采用的 Lennard-Jones 势、指数排斥势、HFD-B 势和唯象势四种原子间相互作用势的形式和特点进行分析。基于 Chapman-Enskog 方法, 计算获得了基于这四种原子间相互作用势的碰撞积分和惰性气体的黏性和热导率, 结合相互作用势的规律和特点对计算结果与文献报道的理论和实验结果进行了对比分析。研究结果可为今后开展相关研究提供参考。

2 原子相互作用势模型

2.1 Lennard-Jones 势

Lennard-Jones 势是目前为止应用最为广泛的一个势, 其表达式为

$$V(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (1)$$

(1) 式中 σ 和 ε 是参与碰撞粒子的特征参数, 分别具有长度和能量的量纲; r 为相互作用原子间的距离。当两个粒子相互靠近到一定距离时, (1) 式右手括号内第一项, 即 12 次指数排斥项占据主导; 当两个粒子分开到一定距离时, (1) 式右手括号内第二项, 即 6 次指数吸引项占据主导; 在 $r = \sigma$ 处, 势能为零。 ε 为参与碰撞粒子之间势能的最小值, 也称为阱深。表 1 中列出了惰性气体原子相互作用势中的两个参数的取值^[2,24]。在 Lennard-Jones 势中, 分子间相互吸引部分来自于色散理论推导, 而排斥项是没有经过严格理论推导的经验表达式。这个势的优点是除了 σ 和 ε 外, 没有其他可调参数, 形式较为简单, 因而在计算非极性分子的相互作用力及其输运性质等方面得到了广泛的应用。

表 1 描述惰性气体相互作用的 Lennard-Jones 势参数^[2,24]

Table 1. Lennard-Jones potential parameters describing interactions of noble gases.

参数	He-He	Ne-Ne	Ar-Ar	Kr-Kr	Xe-Xe
$\sigma/\text{\AA}$	2.576	2.858	3.421	3.61	4.055
$\varepsilon/k_B/K$	10.22	27.5	119.5	190.0	229.0

虽然 Lennard-Jones 势在计算一些非极性分子的输运性质方面取得了成功, 但是一些研究者发现, 在高温区根据 Lennard-Jones 势计算获得的输运性质误差较大, 推测是由于 Lennard-Jones 势的相互作用势曲线中的近距离排斥过强引起的, 因而一直尝试采用各种方法对此进行改进。

2.2 指数排斥势

自 20 世纪 50 年代开始, Amdur 等^[5-9] 通过一系列粒子束散射实验, 测量了氦、氖、氩、氪、氙的碰撞截面, 并根据实验数据反推获得了原子间的相互作用势。根据他们的总结, 惰性气体原子间相互作用势均可以用下式表示:

$$V(r) = K/r^s, \quad (2)$$

式中 K 和 s 都是根据实验结果拟合获得的经验常数。Amdur 等^[25,26] 经过进一步研究发现 $Ae^{-r/\rho}$ 的形式能够更好地符合粒子束散射实验以及由实验测量获得的黏性数据。因此他们提出了 (2) 式的改进形式, 即指数排斥势

$$V(r) = Ae^{-r/\rho}, \quad (3)$$

(3) 式中 A 和 ρ 也是根据实验结果拟合获得的经验常数. 表 2 给出了描述惰性气体相互作用势中两个经验参数的取值 [25].

表 2 描述惰性气体相互作用的 Exponential repulsive 势参数 [25]

Table 2. Exponential repulsive parameters describing interactions of noble gases.

参数	He-He	Ne-Ne	Ar-Ar	Kr-Kr	Xe-Xe
$\rho/\text{\AA}$	0.220	0.196	0.224	0.202	0.208
$10^{-4}A/\text{eV}$	0.0386	0.868	3.23	38.7	311

指数排斥势的形式比较简单, 因而可较为容易地获得计算气体输运性质所需的碰撞积分. 但是, 由于这种势是由实验测量结果拟合而获得的, 所以势的准确性在很大程度上依赖于实验测量结果的准确性. 另一方面, 从 (3) 式给出的作用势形式看, 公式中没有包含原子分开时相互吸引的作用项, 因而在计算气体低温区的输运性质时可能会存在一定程度上的误差.

2.3 唯象势

由于 Lennard-Jones 势在计算原子间短程排斥相互作用时不够准确, 因此人们尝试各种方法对其改进, 其中比较有代表性的就是由意大利学者 Pirani 等 [3,27] 提出的唯象势. 唯象势的基本思想就是保留 Lennard-Jones 势的基本形式, 引入原子极化率描述原子诱导强度及平均原子尺寸, 并对原势函数中的参数做一些修正. 其表达式为

$$V(r) = \varepsilon \left[\frac{m}{n(x) - m} \left(\frac{1}{x} \right)^{n(x)} - \frac{n(x)}{n(x) - m} \left(\frac{1}{x} \right)^m \right], \quad (4)$$

(4) 式中 $x = r/r_e$, $n(x) = \beta + 4x^2$. 对于中性原子之间的碰撞, m 的数值取 6. 参数 β 是描述相互作用原子性质的常数, 对于惰性气体, 文献给出的推荐值为 10. 此处 ε 和 r_e 仍为阱深和势阱位置, 可以用下式计算:

$$\varepsilon = 0.72 \frac{C_d}{r_e^6}, \quad (5)$$

$$r_e = 1.767 \frac{\alpha_1^{1/3} + \alpha_2^{1/3}}{(\alpha_1 \alpha_2)^{0.095}}. \quad (6)$$

(6) 式中 α_1 和 α_2 为两个参与碰撞原子的极化率, 在本文中计算惰性气体输运性质所需的极化率

数值列于表 3 [28]. (5) 式中常数 C_d 为有效的长程 London 系数, 计算公式为

$$C_d = 15.7 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{[\sqrt{\alpha_1/N_1} + \sqrt{\alpha_2/N_2}]}, \quad (7)$$

(7) 式中的 N 表示对中性粒子极化有贡献的有效电子数目.

表 3 惰性气体原子的极化率 [28]

Table 3. Atomic polarizabilities of noble gases.

原子类型	He	Ne	Ar	Kr	Xe
极化率 / \AA^3	0.20	0.40	1.64	2.49	4.04

从上面给出的公式和计算方法来看, 唯象势的关键参数为极化率. 进一步的研究表明, 极化率确实和原子相互作用的一些重要参数, 例如势能最小值位置、阱深和长程色散系数有关, 并且与原子或分子的尺寸存在线性关系, 因而这种方法近些年逐渐得到认可和应用 [29,30].

2.4 Hartree-Fock-Dispersion-B 势

Hartree-Fock-Dispersion (HFD) 势在一定程度上也可看作是对 Lennard-Jones 势的改进. HFD 势最早由 Ahlrichs 等 [31,32] 提出, 其基本形式仍然主要由排斥项和吸引项组成, 如下式所示:

$$V(r) = V(r)_{\text{rep}} + V(r)_{\text{attr}}. \quad (8)$$

在最初的研究中, HFD 势中的排斥项直接采用如 (3) 式所示的指数排斥势的形式, 如下所示:

$$V(r)_{\text{rep}} = A e^{-\alpha r}. \quad (9)$$

此处 A 和 α 也是常数, 这种形式的相互作用势被称为 HFD-A 势. Aziz 等 [33] 后来发现, 在排斥项的指数部分添加一个平方项能够更准确地描述短程相互作用, 于是添加了平方项的相互作用势被称为 HFD-B 势, 其具体形式为

$$V(r)_{\text{rep}} = A e^{(-\alpha r + \beta r^2)}. \quad (10)$$

HFD-B 势的吸引项则是一系列色散系数的综合 [34], 其中最重要的是偶极-偶极相互作用项 C_6/r^6 , 其次是偶极和四极相互作用 C_8/r^8 , 再其次是四极和四极相互作用 C_{10}/r^{10} , ..., 这是一个无穷数列, 其形式为

$$\begin{aligned} -V(r)_{\text{attr}} &= \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} + \dots \\ &= \sum_{n=6}^{\infty} \left(\frac{C_n}{r^n} \right) \quad (n \text{ 为偶数}). \end{aligned} \quad (11)$$

(11) 式中的一系列系数 C_n 可以通过量子力学方法计算获得 [4,35], 但是这种方法在原子间距离较短时, 计算误差较大. 例如从 (11) 式可以看出, 当原子距离 r 接近 0 时, 耗散力接近 $-\infty$, 计算结果为如此大的负值意味着原子间存在很强的吸引作用, 而事实上在距离 r 较小时, 原子间的排斥力应趋于 $+\infty$, 因此 Ahlrichs 等 [31] 引入一个修正项来加以改进

$$F(r) = \exp \left[- \left(\frac{Dr_m}{r} - 1 \right)^2 \right] \quad r < Dr_m,$$

$$F(r) = 1.0 \quad r \geq Dr_m, \quad (12)$$

上式中 r_m 为势阱的位置, D 为常数. 这样完整的 HFD-B 势表达式为

$$V(r) = A e^{(-\alpha r + \beta r^2)} - \sum_{n=6}^{\infty} \left(\frac{C_n}{r^n} \right) F(r)$$

(n 为偶数). (13)

在惰性气体的计算中, 色散力项通常取前 3 项即可. 在 HFD-B 势的实际应用中, 通常依据势阱

的位置 r_m 和势阱的深度 ε/k 对 HFD-B 进行约化处理, 并引入 $x = r/r_m$, 这样约化后的 HFD-B 势可以用下式表示:

$$V(r) = \varepsilon V^*(x),$$

$$V^*(x) = A^* \exp(-\alpha^* x + \beta^* x^2) - \left[\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}} \right] F(x). \quad (14)$$

式中 $F(x)$ 由下式给出

$$F(x) = \exp \left[- \left(\frac{D}{x} - 1 \right)^2 \right]$$

$$x < D, \quad F(x) = 1,$$

$$x \geq D, \quad x = r/r_m. \quad (15)$$

近些年 HFD 势的应用逐渐引起人们的重视 [36], Aziz 等学者对 HFD 势进行了较为系统的研究, 并将其应用到氦 [12,37]、氖 [13,14]、氩 [15,16]、氪 [38] 和氙等 [39] 各种气体性质的计算, 均获得了较好的结果. 表 4 给出了 HFD 势计算惰性气体输运性质所需的各种参数.

表 4 描述惰性气体相互作用的 HFD-B 势参数

Table 4. HFD-B potential parameters describing interactions of noble gases.

参数	He-He [37]	Ne-Ne [14]	Ar-Ar [38]	Kr-Kr [38]	Xe-Xe [39]
A^*	1.869×10^5	8.957×10^5	2.262×10^5	1.101×10^5	2.105×10^4
α^*	10.57	13.86	10.77	9.394	5.416
β^*	-2.077	-0.1299	-1.812	-2.326	-4.948
C_6	1.352	1.213	1.107	1.088	1.028
C_8	0.4150	0.5322	0.5607	0.5391	0.5766
C_{10}	0.1715	0.2457	0.3460	0.4217	0.4318
D	1.438	1.360	1.360	1.280	1.450
$r_m/\text{\AA}$	2.968	3.091	3.756	4.008	4.363
$\varepsilon/k_B/K$	10.96	42.25	143.2	201.2	282.3

3 惰性气体输运性质计算结果比较

相互作用势确定以后, 可以根据经典的 Chapman-Enskog 方法计算惰性气体的输运性质. Chapman-Enskog 方法的基本思想是假设粒子分布函数对 Maxwellian 分布是一阶扰动, 并用一系列 Sonine 多项式展开后, 可以得到一系列线性方程用来求得不同的输运系数. 由于这种方法是基于双

体碰撞的假定展开推导, 所以, 原则上这种方法不适用于稠密气体和液体性质的计算 [40]. 对于本文所研究的气体密度范围, 采用 Chapman-Enskog 方法是合理的.

文献 [41] 比较了采用 Chapman-Enskog 方法和摄动洛伦兹方法求解玻尔兹曼方程计算输运系数的方法, 发现在低电离条件下, 摄动洛伦兹方法得到输运系数的收敛性更快. 但是摄动洛伦兹方法是在极限情况下求解玻尔兹曼方程的一种方法, 只

在低电离度条件下较适用. 相比 Chapman-Enskog 方法中碰撞积分的计算, 摄动洛伦兹方法中的展开系数求解更加困难, 限制了这种方法的广泛应用^[42,43]. Chapman-Enskog 方法具有严格的理论基础^[44], 适用的气体参数范围较宽, 而且经过大量的理论计算与实验比较的验证, 因而被广泛认可和使用的. 自这种方法确立之后的几十年间, 许多研究者采用该方法计算了大量气体的输运性质, 并通过与实验结果对比, 验证了这种方法的可行性^[45-49]. 因此, 在本文计算中采用 Chapman-Enskog 方法进行惰性气体输运性质的计算.

Chapman-Enskog 方法计算中的关键就是根据原子相互作用势计算碰撞积分, 其表达式^[1,2]为

$$\Omega^{(l,s)}(T^*) = \frac{1}{(s+1)!} \int_0^\infty e^{-x} x^{s+1} Q^{(l)}(xT^*) dx. \quad (16)$$

(16) 式中, l, s 是积分参数, $T^* = T/(\varepsilon/k_B)$ 为约化温度, k_B 是玻尔兹曼常数, ε 是以能量为单位的参数. 碰撞截面 $Q^{(l)}(xT^*)$ 是能量的函数, 可用下式计算:

$$Q^{(l)}(xT^*) = \frac{2}{\left[1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(1+l)}\right]} \times \int_0^\infty (1 - \cos^l \chi) b db, \quad (17)$$

式中 b 是碰撞参数, χ 是两个碰撞粒子之间的偏转角, 其表达式为

$$\chi(E, b) = \pi - 2b \int_{r_m}^\infty \frac{dr}{r^2 F(r)}. \quad (18)$$

(18) 式中 E 是碰撞粒子之间的相对能量, $F(r)$ 的表达式为

$$F(r) = \left[1 - \frac{V(r)}{E} - \frac{b^2}{r^2}\right]^{1/2}, \quad (19)$$

其中 $V(r)$ 就是我们前面讨论的原子间的相互作用势. 通过对 (16)–(19) 式的联立求解, 可以由给定的碰撞粒子之间的相互作用势, 计算得到碰撞积分. 获得碰撞积分后, 气体的黏性和热导率可以分别由下式计算获得:

$$\mu = \frac{5}{16} \sqrt{\frac{k_B m T}{\pi}} \frac{f_\mu^{(n)}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)}, \quad (20)$$

$$\lambda = \frac{75}{64} \sqrt{\frac{k_B^3 T}{m \pi}} \frac{f_\lambda^{(n)}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)}, \quad (21)$$

(20) 和 (21) 式中, m 是原子质量, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是气体的温度, σ 是硬球分子的直径, 函数 $f_\mu^{(n)}$ 和 $f_\lambda^{(n)}$ 是约化温度 T^* 的函数. 利用上面由相互作用势计算得到的碰撞积分, 根据 (20) 和 (21) 式就可以计算获得气体的黏性和热导率.

图 1 和图 2 分别给出了在 300—5000 K 的温度区间内依据前面所述的四种相互作用势计算获得的氦气黏性、热导率与文献报道结果的比较. 图中连线部分是本文依据四种相互作用势计算的结果, 符号部分是文献报道的实验和理论计算结果. 在图 1 和图 2 中, 氦气黏性实验部分取自 Dawe 和 Smith^[50] 以及 Maitland 和 Smith^[51] 报道的结果, 而氦气热导率的实验测量结果取自文献^[52]. 由于测量条件的限制, 实验给出的数据大都

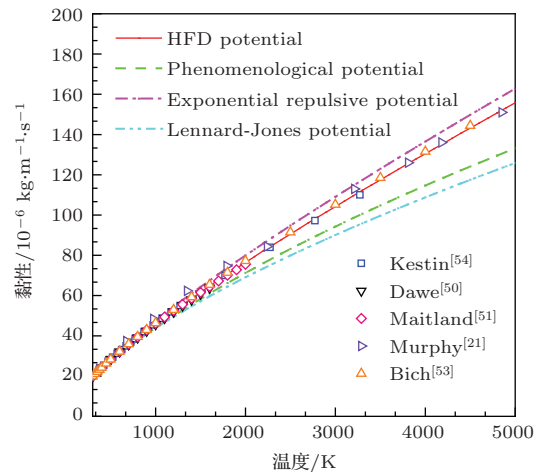


图 1 (网刊彩色) 氦气的黏性

Fig. 1. (color online) The viscosity of helium.

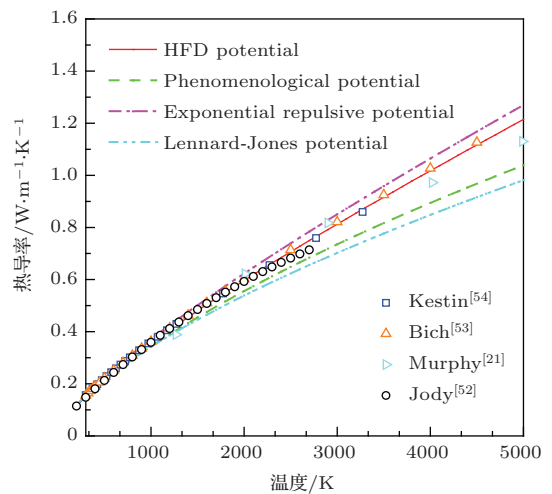


图 2 (网刊彩色) 氦气的热导率

Fig. 2. (color online) The thermal conductivity of helium.

在2000 K以下. 为了便于比较验证, 图中还给出了 Bich 等^[53], Murphy^[21] 和 Kestin 等^[54] 报道的、同样基于与 HFD-B 类似的相互作用势的理论计算结果. 不过在 Kestin 等^[54] 采用的相互作用势中, 色散项只取了(14)式的 C_6/x^6 项. 从图1和图2可以看出, 本文给出的基于 HFD-B 势计算获得的黏性和热导率与文献报道结果符合得较好. 在高温区, 基于指数排斥势计算获得的黏性和热导率有些偏高, 而基于唯象势和 Lennard-Jones 势计算获得的结果偏低.

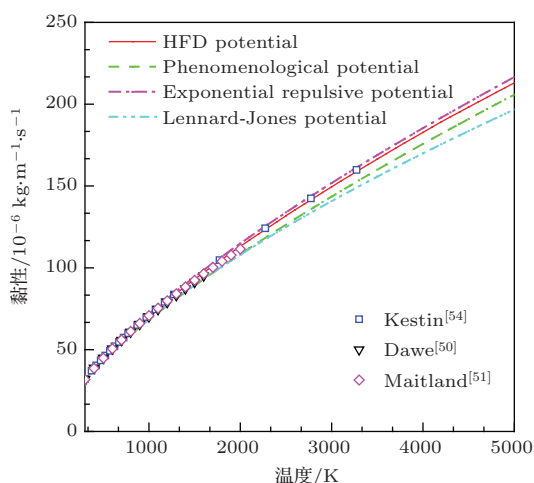


图3 (网刊彩色) 氖气的黏性

Fig. 3. (color online) The viscosity of neon.

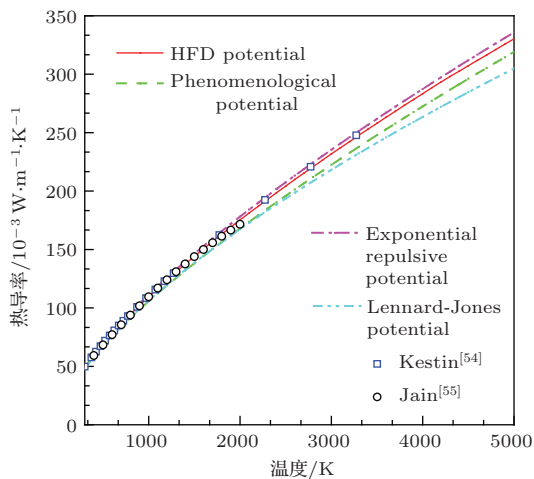


图4 (网刊彩色) 氖气的热导率

Fig. 4. (color online) The thermal conductivity of neon.

图3和图4分别给出了计算获得的氖气黏性和热导率与文献报道的理论计算^[54]与实验结果^[50,51,55]的比较. 从图3和图4中可以看出, 本文基于 HFD-B 势和指数排斥势计算的氖气黏性和

热导率与 Kestin 等^[54] 报道的理论计算结果以及 Dawe 和 Smith^[50], Maitland 和 Smith^[51], Jain 和 Saxena^[55] 报道的实验结果符合较好. 而在高温区, 基于唯象势和 Lennard-Jones 势预测的黏性和热导率依然偏低.

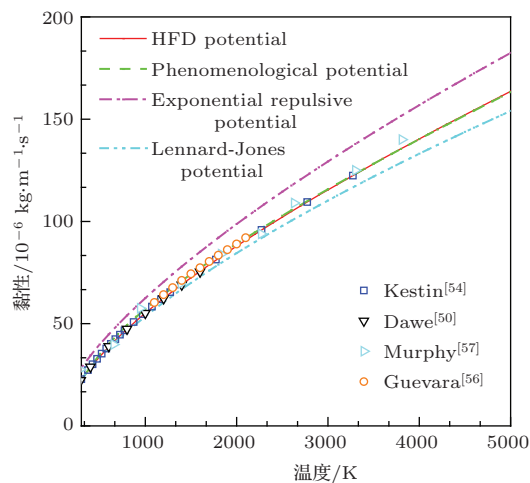


图5 (网刊彩色) 氩气的黏性

Fig. 5. (color online) The viscosity of argon.

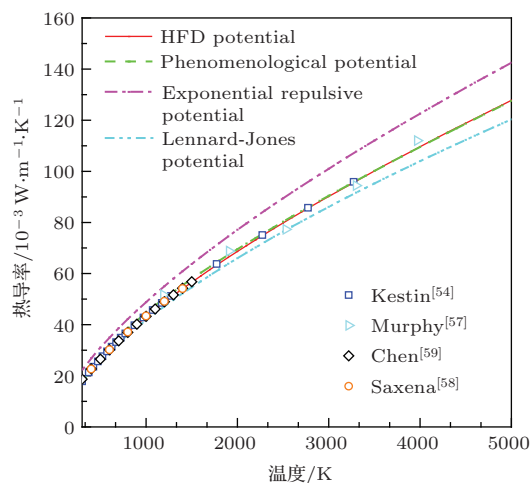


图6 (网刊彩色) 氩气的热导率

Fig. 6. (color online) The thermal conductivity of argon.

氩气是目前惰性气体中应用非常广泛的气体, 所以关于氩气性质的研究也较为深入. 图5和图6分别给出了本文得到的氩气黏性和热导率与文献报道结果的比较. 从图中可以看出, 本文基于 HFD-B 势和唯象势的计算获得的黏性与 Dawe 和 Smith^[50]、Guevara 等^[56] 报道的实验结果以及 Murphy 和 Arundell^[57] 和 Kestin 等^[54] 的计算结果符合得较好. 对于氩气的热导率, 从图6中可以看出, 基于 HFD-B 势和唯象势预测

的结果与文献 [58, 59] 报道的实验结果基本符合. 在整个温度区间基于指数排斥势计算的黏性和热导率均高于实验和测量结果, 而基于 Lennard-Jones 势预测的氙气的黏性和热导率在高温区依然偏低.

图 7 和图 8 分别给出了本文对氙气黏性、热导率与文献报道结果的比较. 从图中可以看出, 与 Dawe 和 Smith [50], Maitland 和 Smith [51]、Nain 等 [60]、Saxena 和 Saxena [61] 的实验数据符合较好的依然是 HFD-B 势和唯象势. 与氙气性质的计算结果相类似, 本文基于指数排斥势计算获得的氙气黏性和热导率在整个温度区间内偏高, 而基于 Lennard-Jones 势预测的氙气黏性和热导率在高温区低于 HFD-B 势和唯象势的计算结果.

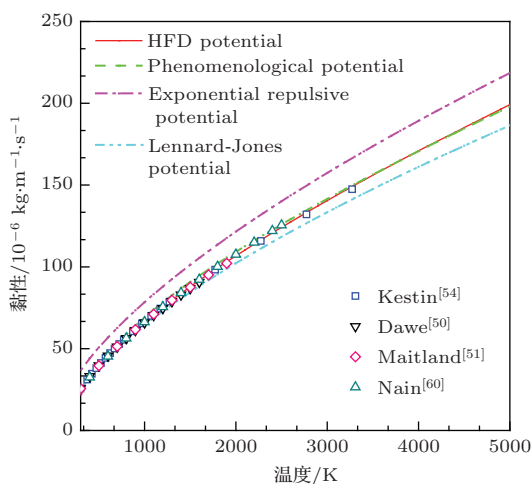


图 7 (网刊彩色) 氙气的黏性

Fig. 7. (color online) The viscosity of krypton.

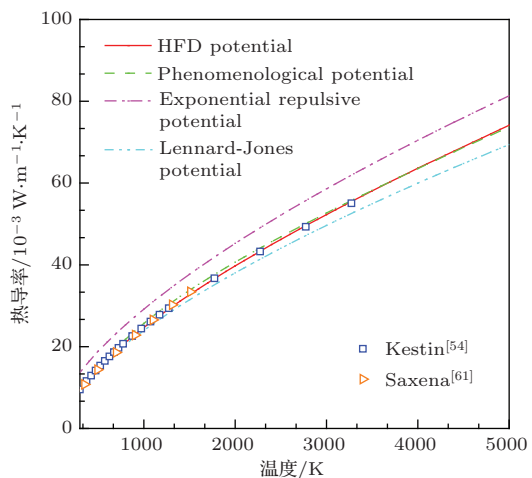


图 8 (网刊彩色) 氙气的热导率

Fig. 8. (color online) The thermal conductivity of krypton.

在 300—5000 K 的温度范围内氙气的黏性和热导率分别在图 9 和图 10 中给出. 从图中可以看出, 与氙气和氙气的计算结果相似, 基于 HFD-B 势、唯象势计算获得的氙气黏性和热导率与文献 [54] 报道的理论计算结果和文献 [50, 62, 51, 61] 的实验结果符合得较好. 本文基于指数排斥势计算获得的黏性和热导率与实验和理论计算结果相比在低温区略微偏高, 而在高温区略微偏低. 基于 Lennard-Jones 势预测的氙气性质与前面的结果相类似, 在高温区低于 HFD-B 势和唯象势的计算结果.

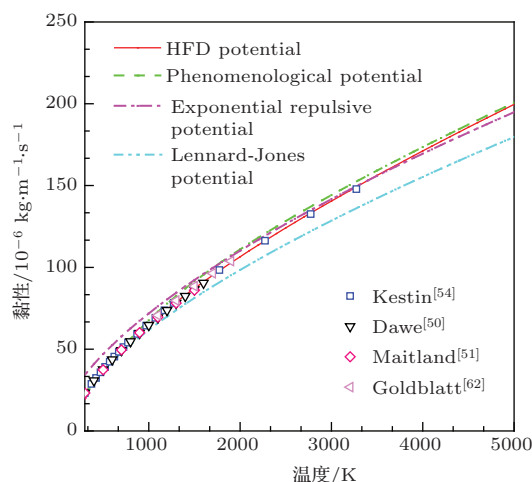


图 9 (网刊彩色) 氙气的黏性

Fig. 9. (color online) The viscosity of xenon.

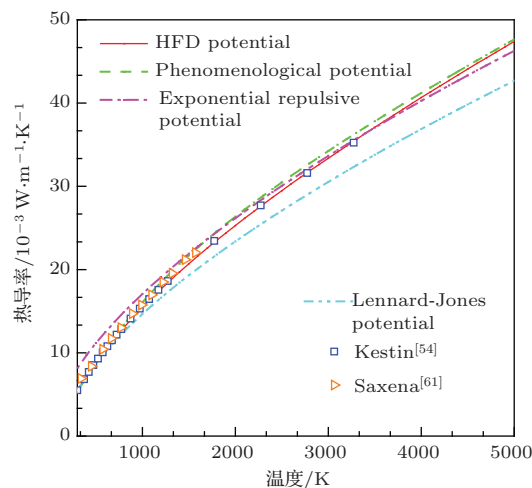


图 10 (网刊彩色) 氙气的热导率

Fig. 10. (color online) The thermal conductivity of xenon.

通过上面的分析与比较可以看出四种相互作用势在预测惰性气体输运性质方面的差别, 而这种差别是和相互作用势的形式与特点密切相关的. 从上面的图中可以看出, 基于指数排斥势预测的气体

黏性和热导率除了氖气情形与实验结果及HFD-B势预测的性质符合得较好外,对其他气体都存在一定程度的误差.其主要原因是指数排斥势本身来自粒子束散射实验数据的拟合,而拟合公式只在实验参数区间有效,外推到实验参数以外区间会导致不同程度的误差;同时,指数排斥势只考虑原子间的排斥作用而没有考虑原子间的长程吸引作用,这就导致指数排斥势在预测低温区的惰性气体输运性质时存在一定的误差,这可从图5—图10给出氩、氦、氙的输运数据中看得比较清楚.为了进一步比较指数排斥势和其他三种相互作用势区别,以氦气为例,将四种相互作用势的势能曲线绘于图11和图12.其中,图11给出了四种相互作用势的短程相互排斥的势能曲线,而图12给出了势阱和长程吸引区间的四种相互作用势曲线.

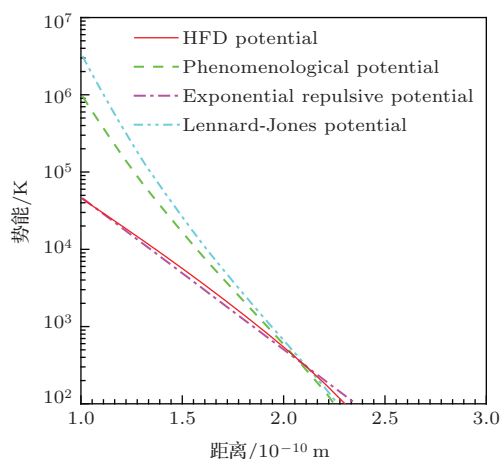


图11 (网刊彩色) 四种相互作用势的短程排斥区间
Fig. 11. (color online) The short repulsive range of four different interaction potentials.

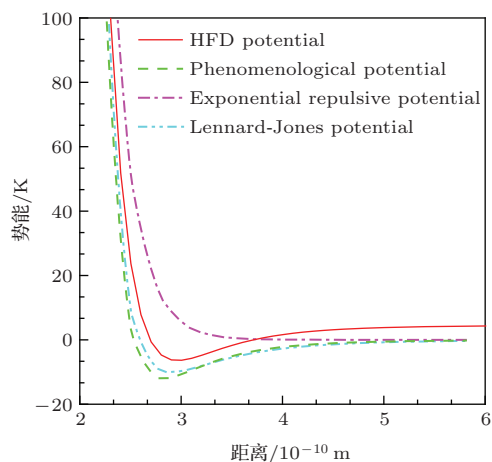


图12 (网刊彩色) 四种相互作用势的长程吸引区间
Fig. 12. (color online) The long attractive range of four different interaction potentials.

从图11中可以看出, Lennard-Jones势在短程排斥区间的曲线最陡,表明这种相互作用势可能过高估计了原子间的短程相互排斥作用,这是导致基于Lennard-Jones势预测的各种输运性质在高温区偏低的原因.如图12所示,相比于指数排斥势, HFD-B势、唯象势和Lennard-Jones势都能够较好地给出原子相互作用势的势阱区和长程吸引部分,所以在预测气体低温区性质方面表现较好.值得注意的是,唯象势在预测氩、氦、氙气体的输运性质时能够给出与实验和HFD-B势非常接近的计算结果,而在预测氦与氖气体性质时结果偏低.从图11可以看出,唯象势在短程排斥部分曲线比较接近Lennard-Jones势,因而导致预测的气体性质在高温区偏低;同时,我们从唯象势的定义(4)—(7)式来看,这种相互作用势主要依赖于关键参数极化率的取值,作用势函数可调参数少,因而势函数曲线调整不够灵活.虽然针对某些气体采用唯象势可以获得较好的输运性质预测结果,但是推广到其他气体时就需要仔细检验.

从上面的比较和分析可以看出,高温区惰性气体性质预测的准确与否主要取决于原子间相互作用势的排斥部分是否合理,而低温区气体性质预测主要依赖于相互作用势的势阱区和长程吸引部分.在HFD-B势中,其排斥部分采用以分子轨道理论为基础的自洽场方法求解Hartree-Fock方程,然后将获得的数据拟合为(9)或(10)式的形式;HFD-B势长程吸引部分的各种系数的计算是依据London的色散理论^[63,64],也具有较好的理论基础.从HFD势提出^[31]到现在的几十年中,这种相互作用势经历了大量的改进与发展,其应用近些年来逐渐得到了人们的重视.但是,应当注意的是,无论是基于理论推导还是通过实验数据反推拟合的相互作用势,其中都包含一定程度上的假设和各种误差,因而在应用这些相互作用势时,需要注意结合最新的理论与实验结果,相互验证,才能获得较为准确的结果.

4 结 论

本文对用于描述惰性气体原子间相互作用的Lennard-Jones势、指数排斥势、唯象势和HFD-B势进行了比较研究.采用经典的Chapman-Enskog方法计算获得了在300—5000 K之间氩、氦、氙、氖

和氩五种惰性气体的黏性和热导率, 并将计算结果与文献报道的实验和理论计算结果进行了比较. 结果表明, 除指数排斥势外, HFD-B 势、唯象势和 Lennard-Jones 势都能够较好地描述了原子相互作用的势阱区和长程吸引部分, 所以在预测惰性气体低温区输运性质方面表现较好. 过高估计原子间的短程相互排斥作用, 是导致基于 Lennard-Jones 势预测的各种输运性质在高温区偏低的原因. 唯象势主要依赖于关键参数极化率的取值, 虽然针对某些气体采用唯象势可以获得较好的输运性质预测结果, 但是推广到其他气体时就需要仔细检验. HFD-B 势是近些年基于量子力学理论发展起来的原子相互作用势, 经历了大量的改进、验证与发展, 能够较好地用于预测惰性气体电离前的基本输运性质.

参考文献

- [1] Chapman S, Cowling T G 1970 *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [2] Hirschfelder J O, Curtiss C F, Bird R B 1954 *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: John Wiley and Sons, Inc)
- [3] Pirani F, Alberti M, Castro A, Teixidor M M, Cappelletti D 2004 *Chem. Phys. Lett.* **394** 37
- [4] Maitland G C, Rigby M, Smith E B, Wakeham W A 1981 *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination* (Oxford: Clarendon Press)
- [5] Amdur I, Harkness A L 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 664
- [6] Amdur I, Mason E A 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 670
- [7] Amdur I, Mason E A 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 2268
- [8] Amdur I, Mason E A 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 415
- [9] Amdur I, Mason E A 1956 *J. Chem. Phys.* **25** 624
- [10] Jones J E 1924 *Proc. Royal Soc. London Series A* **106** 46
- [11] Murphy A B 1995 *Plasma Chem. Plasma P* **15** 279
- [12] Aziz R A, Nain V P S, Carley J S, Taylor W L, McConville G T 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 4330
- [13] Aziz R A, Meath W J, Allnatt A R 1983 *Chem. Phys.* **78** 295
- [14] Aziz R A, Slaman M J 1989 *Chem. Phys.* **130** 187
- [15] Aziz R A 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 490
- [16] Aziz R A 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4518
- [17] Devoto R S, Li C P 1968 *J. Plasma Phys.* **2** 17
- [18] Kannappan D, Bose T K 1980 *Phys. Fluids* **23** 1473
- [19] Aubreton J, Elchinger M F, Rat V, Fauchais P 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 34
- [20] Wang H X, Sun S R, Chen S Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 195203 (in Chinese) [王海兴, 孙素蓉, 陈士强 2012 物理学报 **61** 195203]
- [21] Murphy A B 1997 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **25** 809
- [22] Devoto R S 1969 *AIAA J.* **7** 199
- [23] Murphy A B, Tam E 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 295202
- [24] Bose T K 1988 *Prog. Aerosp. Sci.* **25** 1
- [25] Amdur I, Mason E A 1958 *Phys. Fluids* **1** 370
- [26] Monchick L 1959 *Phys. Fluids* **2** 695
- [27] Liuti G, Pirani F 1985 *Chem. Phys. Lett.* **122** 245
- [28] Cambi R, Cappelletti D, Liuti G, Pirani F 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 1852
- [29] Bruno D, Catalfamo C, Capitelli M, Colonna G, Pascale O De, Diomede P, Gorse C, Laricchiuta A, Longo S, Giordano D, Pirani F 2010 *Phys. Plasmas* **17** 112315
- [30] Capitelli M, Cappelletti D, Colonna G, Gorse C, Laricchiuta A, Liuti G, Longo S, Pirani F 2007 *Chem. Phys.* **338** 62
- [31] Ahlrichs R, Penco R, Scoles G 1977 *Chem. Phys.* **19** 119
- [32] Hepburn J, Scoles G, Penco R A 1975 *Chem. Phys. Lett.* **36** 451
- [33] Aziz R A, Chen H H 1977 *J. Chem. Phys.* **67** 5719
- [34] Tang K T, Norbeck J M, Certain P R 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 3063
- [35] Douketis C, Scoles G, Marchetti S, Zen M, Thakkar A J 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 3057
- [36] Song B, Wang X P, Wu J T, Liu Z G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 033401 (in Chinese) [宋渤, 王晓坡, 吴江涛, 刘志刚 2011 物理学报 **60** 033401]
- [37] Aziz R A, Janzen A R, Moldover M R 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 1586
- [38] Aziz R A, Slaman M J 1986 *Mol. Phys.* **58** 679
- [39] Aziz R A, Slaman M J 1986 *Mol. Phys.* **57** 825
- [40] Hirschfelder J O, Taylor M H, Kihara T, Rutherford R 1961 *Phys. Fluids* **4** 663
- [41] Miller E J, Sandler S I 1973 *Phys. Fluids* **16** 491
- [42] Sandler S I, Mason E A 1969 *Phys. Fluids* **12** 71
- [43] Mason E A 1957 *J. Chem. Phys.* **27** 75
- [44] Curtiss C F, Hirschfelder J O 1949 *J. Chem. Phys.* **17** 550
- [45] Devoto R S 1973 *Phys. Fluids* **16** 616
- [46] Devoto R S 1966 *Phys. Fluids* **9** 1230
- [47] Ghorui S, Heberlein J V R, Pfender E 2008 *Plasma Chem. Plasma P* **28** 553
- [48] Ghorui S, Heberlein J V R, Pfender E 2007 *Plasma Chem. Plasma P* **27** 267
- [49] Murphy A B 2000 *Plasma Chem. Plasma P* **20** 279
- [50] Dawe R A, Smith E B 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 693
- [51] Maitland G C, Smith E B 1972 *J. Chem. Eng. Data* **17** 150
- [52] Jody B J, Saxena S C, Nain V P S, Aziz R A 1977 *Chem. Phys.* **22** 53
- [53] Bich E, Millat J, Vogel E 1990 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19** 1289
- [54] Kestin J, Knierim K, Mason E A, Najafi B, Ro S T, Waldman M 1984 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13** 229
- [55] Jain P C, Saxena S C 1974 *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **7** 1023
- [56] Guevara F A, McInteer B B, Wageman W E 1969 *Phys. Fluids* **12** 2493

- [57] Murphy A B, Arundell C J 1994 *Plasma Chem. Plasma Chem. Phys.* **65** 3242
P **14** 451
- [58] Saxena V K, Saxena S C 1968 *Chem. Phys. Lett.* **2** 44
- [59] Chen S H P, Saxena S C 1975 *Mol. Phys.* **29** 455
- [60] Nain V P S, Aziz R A, Jain P C, Saxena S C 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 3361
- [61] Saxena V K, Saxena S C 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 3361
- [62] Goldblatt M, Wageman W E 1971 *Phys. Fluids* **14** 1024
- [63] London F 1930 *Quantum* **10**
- [64] London F 1937 *Trans. Faraday Soc.* **33** 8b

A comparison of interatomic potentials for noble gases*

Sun Su-Rong Wang Hai-Xing[†]

(School of Astronautics, Beihang University, Beijing 100191, China)

(Received 16 October 2014; revised manuscript received 20 March 2015)

Abstract

Prediction of transport properties of noble gases requires the calculation of collision integrals, which depend on interatomic potentials as the input. However the accuracy of transport properties depends largely on the accuracy of interaction potentials. So different interatomic potentials of noble gases are compared in order to get the accurate transport properties. The forms and characteristics of Lennard-Jones, exponential repulsive, Hartree-Fock-Dispersion-B (HFD-B), and phenomenological model potentials that are used to describe the atomic interactions between noble gases are analyzed in this paper. Then the calculation method of transport properties is presented. Viscosities and thermal conductivities of noble gases based on these four potentials are obtained using Chapman-Enskog method in the temperature range for computation from 300 to 5000 K. It can be seen from the results that the interaction potentials have a great influence on the calculated results of transport properties. There are great differences between the results obtained using different interaction potentials. These differences of the calculated results can be explained according to the performance of interaction potentials. Results calculated with Lennard-Jones potential are always much lower in the high temperature range due to its overestimated repulsive part, and the exponential repulsive potential gives unreasonable results at low temperatures because there is no attractive well in this potential. Therefore, the accurate interatomic potentials for noble gases can be obtained only by comparing the calculated results with published experimental and theoretical data of other researchers. It can be found that the results obtained by HFD-B potential agree well with previously experimental and theoretical data. So it is apparent that the HFD-B potential in light of Hartree-Fock repulsion and dispersion theory can provide a realistic description of the trends and features of interatomic potentials, allowing accurate theoretical calculations to be made for transport properties of noble gases.

Keywords: interatomic potentials, noble gases, transport properties

PACS: 34.20.Cf, 52.25.Fi, 51.10.+y, 51.20.+d

DOI: 10.7498/aps.64.143401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11275021, 11072020).

[†] Corresponding author. E-mail: whx@buaa.edu.cn