

* 学术论文 *

关于液体自由体积理论的非简谐振子模型*

孙久勋

(电子科技大学应用物理系, 成都 610054)

摘要 采用对格位求和的方法较严格地推导了液体自由体积理论的非简谐振子模型. 计算的液体正常沸点比 LJD 理论有较大改进, 只取简谐近似的自由体积比 LJD 理论相应的表达式约小 5 倍, 表明 LJD 理论的等几率平均在计算某些物理量时有较大误差. 此方法便于考虑低温液体的量子效应和推广到更普遍的势函数情形.

关键词 自由体积 非简谐振子 格位求和 正常沸点

自由体积理论最初是由 Lennard-Jones 和 Devonshire (LJD) 提出, 用来将液体的热力学性质与分子间力相联系^[1]. 此理论假定液体中的分子都有一个较固定的位置, 每一个分子都在由周围高度对称排列的分子所构成的笼子中运动.

完整的 LJD 理论是非常复杂的, 不便于工程应用. 文献[2]根据液体和稠密气体的结构特点对 LJD 理论进行简化, 导出了笼子中的分子做小振幅振动(非简谐近似)下的热力学性质. 但文献[2]的推导作了两次近似, 首先其出发点是 LJD 理论, 而 LJD 理论在计算笼子周围的分子对中心分子的作用时, 认为笼子周围的分子围绕笼子所在球面做等几率运动(等几率平均); 其二是在 LJD 理论基础上再作小振幅展开. 所以对某些热力学性质的计算误差较大.

目前关于液体已有采用量子理论进行研究的工作, 但这类研究仍需利用液体分子间的相互作用势函数, 有的工作试图用量子化学从头计算法确立势函数的形式, 但遗憾的是迄今对大部分体系还未能建立比较理想的势函数模型^[3]. 并且量子理论虽较严密, 但相当复杂而不便于工程应用, 一般可作为对其他模型方法进行检验和修正的依据. 因此采用一些较为简化的势函数, 在一定的结构模型基础上计算液体的热力学性质仍是很重要的课题. 自由体积理论是这类模型方法的代表. 目前自由体积理论的各种修正模型已被广泛地用于液体^[4]、玻璃体^[5]等体系热力学性质的工程计算, 进一步改进和推广这一理论对于扩大其应用范围和提高其计算精度具有很大的理论价值和实际意义.

文献[6,7]用微扰理论研究了分子间相互作用为负幂势, 并计入一阶非简谐修正时面心立方和体心立方晶体的热力学性质. 文献[8]用微扰理论研究了计入非简谐效应时 LJ 晶体的自由能. 文献[9,10]用变分法研究了普遍化非简谐近似下 LJ 系统的自由能. 文献[11]则用

1997-08-22 收稿, 1998-06-02 收修改稿

* 电子科技大学青年科学基金资助项目

Weeks-Chandler-Anderson(WCA)高温展开微扰理论的线性近似研究了 LJ 流体的热力学性质. 这些理论研究都同 Monte Carlo (MC)或分子动力学(MD)计算机模拟的结果进行了比较,符合情况良好. 但计算机模拟也是一种模型方法,并不能完全代表实际体系,因此上述理论研究在实际应用方面仍具有一定的局限性. 文献[2]对 LJD 理论的热力学函数进行二阶非简谐展开导出了适用于液体的简化方程. 但迄今为止尚未见到在自由体积理论下对分子的势能函数做非简谐展开研究体系热力学性质的工作.

本文采用对格位求和的方法,将分子的势能函数展开到二阶非简谐项,对自由体积理论的非简谐振子模型作了较严格的推导. 文内计算的液体正常沸点比文献[2]的结果有较大改进,对 12 种常见气体计算的正常沸点总平均误差由 7.2%减小为 4.6%,最大相对误差由 22.2%减小为 15.6%,正常沸点与相互作用特性温度 Θ_1 (其定义见后)之比值的平均值几乎与实验值完全符合. 本文只取简谐近似的自由体积比文献[2]相应的表达式约小 5 倍,表明等几率平均在计算某些物理量时有较大误差. 本文方法便于考虑低温液体的量子效应和推广到更普遍的势函数情形.

1 自由体积理论和非简谐振子模型的基本公式

令 U 为液体中所有分子的总相互作用能,则 U 可以表示为

$$U = U_0 + \sum_i [u(r_i) - u(0)], \quad (1)$$

其中 U_0 是全部分子都处于笼子中心时系统的总势能, $u(r_i)$ 是第 i 个分子偏离中心位移为 r_i 时具有的势能, $[u(r_i) - u(0)]$ 就是第 i 个分子从中心运动到离中心 r_i 处时势能的改变.

由文献[1,2],自由体积定义为

$$v_f = \int_v \exp\{-[u(r) - u(0)]/kT\} d\tau, \quad (2)$$

其中 v 是粒子所在原胞体积. 每个粒子的自由能 f 可按式计算:

$$f = \frac{1}{2} u(0) - kT[1 + \ln j(T) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi\mu kT}{h^2}\right) + \ln v_f], \quad (3)$$

式中 $j(T)$ 为分子的内部运动配分函数, μ 为分子质量.

设分子之间的相互作用势为 $\epsilon(r)$,则 $u(r_i)$ 可以表示为

$$u(r_i) = \sum_{j \neq i} \epsilon(|\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{r}_i|), \quad (4)$$

其中 \mathbf{R}_{ij} 是分子全都处于笼子中心时,第 i 和第 j 分子之间的距离. 设分子偏离中心的距离不大,将上式在笼子中心 $r_i = 0$ 的附近展开^[12]:

$$\begin{aligned} u(r) = & u(0) + \nabla u(r)|_{r=0} \cdot r + \frac{1}{2} \nabla^2 u(r)|_{r=0} \cdot r^2 + \frac{1}{6} \nabla^3 u(r)|_{r=0} \cdot r^3 + \\ & \frac{1}{24} \nabla^4 u(r)|_{r=0} \cdot r^4 + \dots \approx u(0) + \frac{1}{2} \nabla^2 u(r)|_{r=0} \cdot r^2 + \\ & \frac{1}{6} \nabla^3 u(r)|_{r=0} \cdot e_r r^3 + \frac{1}{24} \nabla^4 u(r)|_{r=0} \cdot r^4. \end{aligned} \quad (5)$$

上面第 2 行是考虑到在平衡位置处势能函数的一阶导数为零,并采用球对称近似和略去高次项(非简谐近似)而得到的. 式中 e_r 是径向单位矢.

将(5)式代入(2)式, 由于 r 的三次方和四次方项可以看成是小量, 对相应的指数函数展开, 仅保留一次项得

$$v_f = \int_v \left[1 - \frac{1}{6kT} \nabla^2 u(\mathbf{r}) \Big|_{r=0} \cdot e_r r^3 - \frac{1}{24kT} \nabla^4 u(\mathbf{r}) \Big|_{r=0} \cdot r^4 \right] \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2kT} \nabla^2 u(\mathbf{r}) \Big|_{r=0} \cdot r^2 \right\} 4\pi r^2 dr, \quad (6)$$

(6)式中对 r 的积分限约为 $\left[0, \frac{a}{2}\right)$, a 为液体分子间的最近邻距离. 由于被积函数为 Gauss 型, 如果指数内的函数在积分上限处的取值大于一个大的正数, 则积分限就可以近似取为 $[0, \infty)$, 而对结果不会有任何影响. 这里令

$$\frac{1}{2kT} \nabla^2 u(\mathbf{r}) \Big|_{r=0} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^2 > 6, \quad (7)$$

上式将给出非简谐振子模型适用的温度和密度范围.

在(7)式的条件下, 求出(6)式的积分并代入(3)式可以求出

$$f = f_0 + f_1 + f_2, \quad (8)$$

其中 f_0 是只取简谐近似时的自由能

$$f_0 = \frac{1}{2} u(0) - kT \left\{ 1 + \ln j(T) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi\mu kT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \ln \left[\frac{2\pi kT}{\nabla^2 u(\mathbf{r}) \Big|_{r=0}} \right] \right\}. \quad (9)$$

f_1 和 f_2 分别是(5)式中的三次方项和四次方项对自由能的一阶修正:

$$f_1 = \frac{2}{3\pi^2} \nabla^3 u(\mathbf{r}) \Big|_{r=0} \cdot e_r \left[\frac{2\pi kT}{\nabla^2 u(\mathbf{r}) \Big|_{r=0}} \right]^{3/2}, \quad (10)$$

$$f_2 = \frac{5}{32\pi^2} \nabla^4 u(\mathbf{r}) \Big|_{r=0} \left[\frac{2\pi kT}{\nabla^2 u(\mathbf{r}) \Big|_{r=0}} \right]^2. \quad (11)$$

2 势函数为 LJ 势的非简谐振子模型

下面取液体分子间的相互作用势为 Lennard-Jones(LJ)势:

$$\epsilon(r) = \epsilon_0 \left[\left(\frac{r^*}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right], \quad (12)$$

则 $u(0)$ 可以表示为^[2,6]

$$u(0) = z\epsilon_0 \left[A \left(\frac{r^*}{a} \right)^{12} - B \left(\frac{r^*}{a} \right)^6 \right] = \Lambda^* \left[A \left(\frac{V^*}{V} \right)^4 - B \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 \right], \quad (13)$$

其中 z 为配位数, A 和 B 为结构常数, V 为每个分子的体积. 对面心立方结构, $z = 12$, $A = 1.011$, $B = 2.409$, 而

$$\Lambda^* = z\epsilon_0, \quad V^* = (r^*)^3 / \sqrt{2}, \quad (14)$$

$$V = a^3 / \sqrt{2}. \quad (15)$$

令 $\mathbf{R}_{ij} = (X_{ij}, Y_{ij}, Z_{ij})$, $\mathbf{r} = (x_i, y_i, z_i)$, $s = |\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{r}_i| = [(X_{ij} - x_i)^2 + (Y_{ij} - y_i)^2 + (Z_{ij} - z_i)^2]^{1/2}$, 则可以证明^[12]

$$\nabla_i^2 u(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i} \nabla_i^2 \epsilon(|\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{r}_i|) = \sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] \epsilon(s) =$$

$$\sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{2}{s} \frac{\partial}{\partial s} \right] \epsilon(s) = \frac{\epsilon_0}{(r^*)^2} \sum_{j \neq i} \left[132 \left(\frac{r^*}{s} \right)^{14} - 60 \left(\frac{r^*}{s} \right)^8 \right].$$

于是

$$\begin{aligned} \nabla_i^2 u(\mathbf{r}_i) \Big|_{r_i=0} &= \frac{\epsilon_0}{(r^*)^2} \sum_{j \neq i} \left[132 \left(\frac{r^*}{R_{ij}} \right)^{14} - 60 \left(\frac{r^*}{R_{ij}} \right)^8 \right] = \\ &= \frac{z\epsilon_0}{(r^*)^2} \left[C \left(\frac{r^*}{a} \right)^{14} - D \left(\frac{r^*}{a} \right)^8 \right] = \frac{\Lambda^*}{a^2} \left[C \left(\frac{V^*}{V} \right)^4 - D \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

同理可证

$$\nabla^3 u(\mathbf{r}) \Big|_{r=0} \cdot \mathbf{e}_r = \frac{6\Lambda^*}{\sqrt{2}V^*} \left[-C_1 \left(\frac{V^*}{V} \right)^5 + D_1 \left(\frac{V^*}{V} \right)^3 \right], \quad (17)$$

$$\nabla^4 u(\mathbf{r}) \Big|_{r=0} = \frac{24\Lambda^*}{\sqrt{2}aV^*} \left[C_2 \left(\frac{V^*}{V} \right)^5 - D_2 \left(\frac{V^*}{V} \right)^3 \right], \quad (18)$$

其中

$$\begin{cases} C = 132.6, D = 63.6, \\ C_1 = 309.03, D_1 = 83.27, \\ C_2 = 1003.5, D_2 = 143.62. \end{cases} \quad (19)$$

因此

$$\begin{aligned} f_0 &= \frac{\Lambda^*}{2} \left[A \left(\frac{V^*}{V} \right)^4 - B \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 \right] - kT \left[1 + \ln j(T) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi\mu kT}{h^2} \right) \right] - \\ &= kT \ln(\sqrt{2}V) - \frac{3}{2} kT \ln \left(\frac{2\pi kT}{\Lambda^*} \right) + \frac{3}{2} kT \left[C \left(\frac{V^*}{V} \right)^4 - D \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (20)$$

$$f_1 = -8kT \left(\frac{2kT}{\pi\Lambda^*} \right)^{1/2} \left(\frac{V}{V^*} \right) \frac{\left[C_1 \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 - D_1 \right]}{\left[C \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 - D \right]^{3/2}}, \quad (21)$$

$$f_2 = 15kT \left(\frac{kT}{\Lambda^*} \right) \left(\frac{V}{V^*} \right)^2 \frac{\left[C_2 \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 - D_2 \right]}{\left[C \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 - D \right]^2}. \quad (22)$$

相应地,方程(7)化为

$$T < \frac{15\epsilon_0}{k} \left[2 \left(\frac{V^*}{V} \right)^4 - \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 \right]. \quad (23)$$

由上式可见,对于通常密度下的液体 $V \approx V^*$,本文模型适用的温度 $T < 15\epsilon_0/k$;并且密度越高适用温度也越高,相对地说,对于密度和温度满足方程(23)的高温高压下的液体,本文模型也可适用.

如略去 f_1, f_2 ,即只取简谐近似,则由热力学关系 $P = - \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T$,可以求出状态方程为

$$\frac{PV}{kT} = \frac{\Lambda^*}{kT} \left[2A \left(\frac{V^*}{V} \right)^4 - B \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 \right] + \frac{7C \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 - 5D}{C \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 - D}. \quad (24)$$

对于低压, 可以令 $P=0$, 并计算体积和温度的关系^[2]. 令

$$\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 = 1 + \Delta, \quad (25)$$

代入方程(24), 并仅保留 Δ 的一次项, 可以求出

$$\Delta = \frac{1.1 - 25.5 \frac{kT}{\Delta^*}}{2.3 + 37.1 \frac{kT}{\Delta^*}}, \text{ 或 } \left(\frac{V^*}{V}\right)^2 = \frac{3.4 + 11.6 \frac{kT}{\Delta^*}}{2.3 + 37.1 \frac{kT}{\Delta^*}}. \quad (26)$$

3 结果和讨论

表1给出了用本文公式, 采用文献[2]的方法对12种常见气体正常沸点的计算结果, 表中同时列出实验数据和用文献[2]的公式计算出的结果作为对照. 由表1可见, 本文结果比文献[2]从LJD理论作小振幅展开得到的结果有较大改进, 总平均误差由7.2%减小为4.6%, 最大相对误差由22.2%减小为15.6%. 值得注意的是, 本文计算出正常沸点 T_b 与相互作用特性温度 $\Theta_I (= \epsilon_0/k)$ 之比值 (T_b/Θ_I) 的平均值为0.7434, 用文献[2]的公式计算的平均值为0.7874, 而实验值的平均值为0.7397, 很显然, 本文结果与实验值更为符合. 由此可以近似取 $T_b \approx \frac{3}{4} \Theta_I$, 通常密度下本文模型适用的温度范围可表示为 $T < 20 T_b$.

表1 二阶非简谐近似下计算的正常沸点(T_b)与特性温度 $\Theta_I (= \epsilon_0/k)$ 的比值(T_b/Θ_I)

物质	实验 ^[2]	文献[2]	本文	物质	实验 ^[2]	文献[2]	本文
H ₂	0.698 6	0.853 4	0.807 6	CO	0.809 4	0.815 4	0.770 3
Ne	0.764 0	0.823 6	0.779 7	CH ₄	0.753 7	0.786 6	0.742 3
Ar	0.730 4	0.776 4	0.732 4	CS ₄	0.655 1	0.732 2	0.690 1
空气	0.816 5	0.799 6	0.754 9	F ₂	0.760 7	0.798 6	0.753 9
N ₂	0.813 4	0.815 5	0.770 3	Cl ₂	0.669 7	0.738 1	0.695 7
O ₂	0.766 8	0.789 8	0.745 2	Br ₂	0.638 5	0.720 1	0.678 7

如果将方程(5)取简谐近似, 并与谐振子势函数相比较:

$$u(r) = \frac{1}{2} k_e r^2 = \frac{1}{2} \mu (4\pi^2 \nu^2) r^2,$$

可以求出笼子中心的分子在平衡位置附近做简谐振动的劲度系数 k_e 和振动频率 ν :

$$k_e = 4\pi^2 \mu \nu^2 = \nabla^2 u(\mathbf{r}) \Big|_{r=0} \approx \frac{6\Delta^*}{a^2} \left[22 \left(\frac{V^*}{V} \right)^4 - 10 \left(\frac{V^*}{V} \right)^2 \right]. \quad (27)$$

此结果比文献[2]相应的表达式约大6倍, 振动频率则大 $\sqrt{6}$ 倍. 同时由方程(6)只取简谐近似导出的自由体积 v_f 比文献[2]的表达式小 $3\sqrt{3} (\approx 5)$ 倍. 这表明LJD理论的等几率平均将导致某些物理量的计算出现较大误差. 本文方法更为合理地反映了液体分子间力与热力学性质的联系. 并且由本文公式出发采用Einstein模型或Debye模型, 还可研究低温液体的量子效应. 对于液体分子间的相互作用势取如下普遍化LJ势的情形:

$$\epsilon(r) = \frac{\epsilon_0}{m-n} \left[n \left(\frac{r^*}{r} \right)^m - m \left(\frac{r^*}{r} \right)^n \right], \quad (28)$$

采用本文方法仍可研究其热力学性质,但采用 LJD 方法就难以进行研究.

参 考 文 献

- 1 Lennard-Jones J E, Devonshire A F. Critical phenomena in gases. *Proc Roy Soc*, 1937(A163): 53~70; 1938(A165): 1~11
- 2 钱学森. 物理力学讲义. 北京: 科学出版社, 1960. 237~273
- 3 吴建中, 陆九芳, 李以圭. 用微扰理论建立水的分子热力学模型. *化工学报*, 1996, 45(6): 658~664
- 4 童景山, 高光华, 吴宏涛等. 统一性溶液理论及其应用. *工程热物理学报*, 1996, 17(2): 129~133
- 5 Zallen R. 非晶态固体物理学. 黄均等译. 北京: 北京大学出版社, 1988. 241~253
- 6 Dubin D H E. First-order anharmonic correction to the free energy of a Coulomb crystal in periodic boundary conditions. *Phys Rev A*, 1990, 42(8): 4 972~4 982
- 7 Dubin D H E, Dewitt H. Polymorphic phase transition for inverse power-potential crystals keeping the first-order anharmonic correction to the free energy. *Phys Rev B*, 1994, 49(5): 3 043~3 048
- 8 Lacks D J. Molecular dynamics and higher-order perturbation theory results for anharmonic free energy and equation of state of a Lennard-Jones solid. *Phys Rev B*, 1996, 54(5): 3 266~3 272
- 9 Vlachos K. Variational method for the free energy approximation of generalized anharmonic oscillators. *Phys Rev A*, 1993, 47(2): 838~846
- 10 Vlachos K. Optimized perturbation methods for the free energy of the anharmonic oscillator. *Phys Lett A*, 1994, 186(5-6): 375~381
- 11 Cuadros F, Anumada W, Mulero A. The high temperature approximation and linear fitting of the thermodynamic properties on the WCA perturbation parameter. *Chem Phys*, 1996, 204(1): 41~49
- 12 徐锡申, 张万箱. 实用物态方程理论导引. 北京: 科学出版社, 1986. 351~364