

## 不同的分子间势对 LJD 状态方程的影响

周富信 唐沧雅 陈致英

(中国科学院力学研究所)

**摘要** 本文分别采用 6-exp, M-M 和 LJ(6,12) 三种形式的分子间作用势, 计算了 LJD 理论的压缩性因子, 以检验由于势的不同对 LJD 状态方程造成的影响。

**关键词** LJD 理论, 压缩性因子, LJD 状态方程。

对于密度约等于液相或固相时的高温高压气体, Lennard-Jones 和 Devonshire(LJD) 的笼子模型是一个相当精确而又便于实用的理论<sup>[1][2]</sup>。然而, 使用不同的分子间相互作用势对 LJD 状态方程的影响很大。本文采用 6-exp 势、M-M 势和 LJ(6, 12) 势来考察由于势的吸引项间、排斥项间或排斥项指数  $\alpha$  值之间的差异对 LJD 状态方程非理想项的影响。

下面列出三种势形式:

$$6\text{-exp 势: } \epsilon(R) = kT^* \{ 6/\alpha \exp[\alpha(1 - R/r^*)] - (r^*/R)^6 \} / (1 - 6/\alpha)$$

$$\text{M-M 势: } \epsilon(R) = kT^* \{ 6 \exp[\alpha(1 - R/r^*)] / \alpha - \exp[6(1 - R/r^*)] \} / (1 - 6/\alpha)$$

$$\text{LJ}(6, 12) \text{ 势: } \epsilon(R) = kT^* [(r^*/R)^{12} - 2(r^*/R)^6]$$

式中  $k$  为玻尔兹曼常数,  $R$  为分子间距,  $r^*$  为分子间相互作用的特征分子间距, 即势阱最低点之  $R$ ,  $T^*$  为分子间相互作用的特征温度, 即与最低势能对应之温度。

列出三种势的 LJD 状态方程如下:

对 6-exp 势:

$$\begin{aligned} \frac{PV}{RT} = 1 + 1 \left\{ \tau^{1/3} \sum_{i=1}^i Z_i j^{1/2} \exp[\alpha(1 - j^{1/2} \tau^{1/3})] \right. \\ \left. - \sum_{j=1}^j Z_j / j^3 \tau^2 - \tau G_M - 2G_M / \tau^2 \right\} / \theta(1 - 6/\alpha) \end{aligned} \quad (1)$$

其中

$$G_M = \int_0^{0.54} x^2 M \exp \left[ - \frac{\Lambda - M/\tau^2}{\theta(1 - 6/\alpha)} \right] dx / \int_0^{0.54} x^2 \exp \left[ - \frac{\Lambda - M/\tau^2}{\theta(1 - 6/\alpha)} \right] dx$$

本文于 1986 年 3 月 14 日收到。

$$\Lambda = \frac{6}{a} \sum_{j=1}^i Z_j \exp[\alpha(1 - j^{1/2}\tau^{1/3})] \{1/\alpha\tau^{1/3} [1/x(1 + 1/\alpha j^{1/2}\tau^{1/3}) \operatorname{sh}(\alpha x\tau^{1/3}) - j^{-1/2} \operatorname{ch}(\alpha x\tau^{1/3})] - 1\}$$

$$M = \sum_{j=1}^i Z_j / j^3 [(1 + x^2/j)(1 - x^2/j)^{-4} - 1]$$

$$G_{A'} = \int_0^{0.54} x^2 \frac{\partial \Lambda}{\partial \tau} \exp\left[-\frac{\Lambda - M/\tau^2}{\theta(1 - 6/\alpha)}\right] dx / \int_0^{0.54} x^2 \exp\left[-\frac{\Lambda - M/\tau^2}{\theta(1 - 6/\alpha)}\right] dx$$

而  $x = r/a$ ,  $r$  是中心分子离开笼子中心的位移,  $a$  是指面心立方结构的分子最近邻距离,  $\tau = (a/r^*)^3 = V/V^*$  (故特征体积  $V^* = (V/a^3)r^{*3} = r^{*3}/\sqrt{2}$ ),  $\theta = T/T^*$ ,  $\tau$  和  $\theta$  是气体的对比体积和对比温度;  $Z_j$  是第  $j$  层分子的数目,  $i$  是计算中所考虑的总层数, 本文考虑  $i = 200$ .

$$\text{对 M-M 势: } PV/RT = 1 + \left\{ \tau^{1/3} \sum_{j=1}^i Z_j j^{1/2} [\exp(\alpha - \alpha j^{1/2}\tau^{1/3}) - \exp(6 - 6j^{1/2}\tau^{1/3})] - \tau(M_{A'} - M_{A'_6}) \right\} / \theta(1 - 6/\alpha) \quad (2)$$

其中

$$M_{A'} = \int_0^{0.54} x^2 \frac{\partial \Lambda}{\partial \tau} \exp\left[-\frac{\Lambda - \Lambda_6}{\theta(1 - 6/\alpha)}\right] dx / \int_0^{0.54} x^2 \exp\left[-\frac{\Lambda - \Lambda_6}{\theta(1 - 6/\alpha)}\right] dx$$

把  $\Lambda$  的表达式中的  $\alpha$  改成 6, 即得  $\Lambda_6$ , 而把  $M_{A'}$  的表式中的  $\partial \Lambda / \partial \tau$  改成  $\partial \Lambda_6 / \partial \tau$ , 即得  $M_{A'_6}$ .

对 LJ(6, 12) 势:

$$PV/RT = 1 + 2/\theta \left[ \sum_{j=1}^i Z_j / j^6 \tau^4 - \sum_{j=1}^i Z_j / j^3 \tau^2 + 2J_L/\tau^3 - 2J_M/\tau^2 \right] \quad (3)$$

其中

$$J_L = \frac{\int_0^{0.54} x^2 L \exp\left[-\frac{1}{\theta} \left(\frac{L}{\tau^4} - \frac{2M}{\tau^2}\right)\right] dx}{\int_0^{0.54} x^2 \exp\left[-\frac{1}{\theta} \left(\frac{L}{\tau^4} - \frac{2M}{\tau^2}\right)\right] dx}$$

$$L = \sum_{j=1}^i Z_j / j^4 [(1 + 12x^2/j + 25.2x^4/j^2 + 12x^6/j^3 + x^8/j^4)(1 - x^2/j)^{-10} - 1]$$

$$J_M = \frac{\int_0^{0.54} x^2 M \exp\left[-\frac{1}{\theta} \left(\frac{L}{\tau^4} - \frac{2M}{\tau^2}\right)\right] dx}{\int_0^{0.54} x^2 \exp\left[-\frac{1}{\theta} \left(\frac{L}{\tau^4} - \frac{2M}{\tau^2}\right)\right] dx}$$

由上述公式, 我们用“LJD”EOS 程序进行了计算, 计算的范围:  $\tau$  从 0.3 到 1,  $\theta$  从 10 到 190. 表 1 列出了 6-exp( $\alpha = 13$ ) 势的计算结果. 以凝聚炸药的爆轰为例,  $\tau$  从 0.6 到 0.3 大约对应于爆轰压力从 10 万到 40 万大气压,  $\theta$  从 10 到 50 大约对应于温度从

表 1 6-exp 势 ( $\alpha = 13$ ) 的 LJD 方程  $PV/RT$  计算值

$\theta$	$PV/RT$	$\tau$							
		0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
10		86.9	39.0	20.5	12.3	8.4	6.3	5.2	4.5
30		31.7	15.9	9.8	7.0	5.5	4.7	4.1	3.7
50		20.6	11.2	7.5	5.7	4.7	4.1	3.7	3.4
70		15.8	9.1	6.4	5.1	4.3	3.8	3.4	3.1
90		13.1	7.9	5.7	4.6	4.0	3.6	3.2	3.0
110		11.4	7.1	5.3	4.4	3.8	3.4	3.1	2.8
130		10.2	6.5	5.0	4.1	3.6	3.2	2.9	2.6
150		9.3	6.1	4.7	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5
170		8.6	5.8	4.5	3.8	3.3	3.0	2.7	2.4
190		8.0	5.5	4.3	3.7	3.2	2.9	2.6	2.3

表 2 改用 M-M 势、LJ(6,12) 势和改变  $\alpha$  值对  $PV/RT$  值的影响 (%)

$\theta$	吸引项不同, 排斥项不同, $\alpha$ 不同	$\tau$			
		0.3	0.4	0.5	0.6
10		17	16	16	14
		216	114	68	43
		-31	-26	-21	-17
30		15	14	11	9
		203	103	60	39
		-30	-23	-18	-14
50		14	12	10	8
		193	96	56	37
		-28	-22	-16	-13

2000 到 6000K.

我们把 6-exp( $\alpha = 13$ ) 势的计算结果作为基准<sup>[3]</sup>, 在爆轰范围内, 先以 M-M( $\alpha = 13$ ) 势的计算结果比较, 即得到由于势的吸引项不同而引起的差别; 再与 LJ(6,12) 势的计算结果比较, 得到由于势的排斥项不同而引起的差别; 最后与 6-exp( $\alpha = 12$ ) 势的计算结果比较, 得到由于势曲线  $\alpha$  不同所造成的对  $PV/RT$  值的差别。下面把这三种比较的百分误差列于表 2。

由表 2 可看出, 吸引项的不同产生了 8%—17% 的偏差, 排斥项的不同产生了 37%—216% 的偏差,  $\alpha$  的不同产生了 13%—31% 的偏差。这意味着, 改用 LJ(6, 12) 势, 对  $PV/RT$  的数值改变很大, 特别在高密度范围内, 故不宜采用。M-M 势与 6-exp 势的偏差虽不大, 但也是不可忽视的。Fickett 在爆轰计算中采用了 M-M 势并说明了采用 6-exp 势的困难<sup>[3]</sup>, 然而, 我们通过理论分析和计算, 证明  $\tau$  在 0.3 以上不会遇到发散的问题<sup>[4]</sup>, 因此, 为了尽量不损失理论上的严格性, 还是采用 6-exp 势更好些。另外,  $\alpha$  值的不同所带来的误差也相当可观, 因此  $\alpha$  值的选取也是值得重视的。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] 钱学森, 物理力学讲义, 科学出版社, 北京(1962), 第九章.  
[ 2 ] Hansen, J. P. & McDonald, I. R., Theory of Simple Liquids (1976).  
[ 3 ] Fickett, W., LA-2712 (1962).  
[ 4 ] 陈致英, 周富信, 唐沧雅, 应用 LJD 理论计算凝聚炸药的爆轰参数, 爆炸与冲击, 2(1981), 96.

**THE EFFECT OF DIFFERENT INTERMOLECULAR  
POTENTIALS ON LJD EQUATION OF STATE**

Zhou Fuxin    Tang Tsangya    Chen Zhiying

*(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences)*

**Abstract** Values obtained by LJD cell theory are reported for the compressibility factors with intermolecular potentials of 6-exp, M-M and LJ(6, 12) forms respectively, in order to examine the effect of different potentials on LJD equation of state.

**Key words :** LJD cell theory, compressibility factors, LJD equation of state.