

平衡态稠密流体的相关函数理论

孙祉伟

(中国科学院力学研究所)

用物理力学方法处理不同聚集态系集的关键是建立恰当的统计模型。这就要针对所研究的对象,抓住其主要特征,作出能反映其物理本质的基本简化。例如,在处理稀薄气体时,就是抓住了分子间相互作用的势能远小于分子运动的动能这个特点,把分子间相互作用理解为只是瞬间的碰撞。但在处理固体系集时,则又抓住分子间势能的影响要比分子振动和扩散的动能大得多,分子只是在周期重复的空间格点附近振动的特点,用“声子”来体现大量耦合在一起的相互作用个体。可是对于稠密流体来说问题就复杂得多了。一方面体系各个粒子与其余粒子间的相互作用是连续的,不能简单地理解为瞬时碰撞,另一方面,这些粒子又不具备晶格结构的固定形式,运动的动能和相互作用势能的影响是大小相当的。当流体密度较低时,可以用 Mayer 分子团理论处理^[1],得到关于位形配分函数的级数展开式,从而得到包括维里状态方程在内的所有热力学函数。遗憾的是在密度进一步增加时,该级数即不再收敛了^[2],而且该法也不能为系集的具体结构提供任何信息。这样,人们就采用了一个新的方法,即分子分布函数或相关函数法。它不是试图去直接计算全体 N 个粒子的位形积分,而是去描述由两个或再多一些的粒子所组成的群的位形分布几率。可以证明,这样做仍能得到研究体系统计积分本身所得到的信息。而且这种方法还能使我们得到体系在微观结构上的一些直接信息。当然,相关函数法同样适用于稀薄气体和固体,只是那种状态下已有了较简便的直接计算配分函数的方法而已。不过对于非结晶固体,这种方法仍是可取的。该理论的基本问题是如何从分子间相互作用势导出个别分子之间的分布关系(分布函数),进而得到整个系集的宏观物性。最简单也最重要的是二体分布函数(或称之为分布函数) $g_{(2)}(r)$ 。本文只以 $g_{(2)}(r)$ 为例介绍整个相关函数理论。这个 $g_{(2)}(r)$ 也自然地出现在流体对辐射的散射理论中,而且流体的热力学函数也都可以用 $g_{(2)}(r)$ 来表示,这些都是相关函数受到重视的原因。

1. 对分布函数及用它表示的热力学量

N 个分子在相空间的分布函数定义为 $f_{(N)}(\mathbf{P}_{(N)}, \mathbf{q}_{(N)}, t) \prod_N \Delta \mathbf{P}_N \Delta \mathbf{q}_N$ = 在时刻 t 在相体积 $\Delta P_1 \Delta q_1$ 内 ($\mathbf{P}_1, \mathbf{q}_1$ 附近) 发现一个分子,又在 $\Delta P_2 \Delta q_2$ 内发现另一个分子,且在 $\Delta P_3 \Delta q_3$ 内发现一个分子等等的几率。

显然, N 个分子中的 h 个分子(不区分)的相分布函数为

$$f^{(h)} = \frac{1}{(N-h)!} \int f_{(N)} \prod_{i=h+1}^N d\mathbf{P}_i \cdot d\mathbf{q}_i \quad (2)$$

我们只考虑流体的平衡特性,于是对动量积分后会产生一个 $(2\pi mkT/h_0^2)^{3N/2}$ 因子(经典体系, m 为分子质量, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, h_0 为普朗克常数)。略去这个因子后,体系的单体、两体、三体位形分布函数可由下式给出:(以下用 $\vec{1}, \vec{2}$ 等分别代表 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 等位置向量) 这里 $\rho^h g^{(h)}$ 表示 h 体分布函数, ρ 为体系的数密度。

$$\left. \begin{aligned} \rho g_{(1)}(\mathbf{1}) &= \frac{\rho^N}{(N-1)!} \int g_{(N)}(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N}) d\mathbf{2} \cdots d\mathbf{N} \\ \rho^2 g_{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) &= \frac{\rho^N}{(N-2)!} \int g_{(N)}(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N}) d\mathbf{3} \cdots d\mathbf{N} \\ \rho^3 g_{(3)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) &= \frac{\rho^N}{(N-3)!} \int g_{(N)}(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N}) d\mathbf{4} \cdots d\mathbf{N} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$g_{(h)}$ 是一个无量纲量,它表示发现 h 个分子处于某个位形 $(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{h})$ 分布的相对几率。其中 $g_{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ 称为对分布函数。对于均匀且分子间作用为短程力(或空间无限)的介质来说,应满足如下条件:

$$\left. \begin{aligned} g_{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) &= g_{(2)}(|\mathbf{1} - \mathbf{2}|) = g_{(2)}(r) \\ g_{(2)}(r \rightarrow \infty) &= 1, g_{(2)}(r \rightarrow 0) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

当分子呈球对称时,分子的分布是各向同性的,即与角度无关。于是对分布函数可以化为只与分子之间的距离 r 有关的径向分布函数 $g_{(2)}(r)$, $g_{(2)}(r)$ 随着 r 的增加在 1 附近振荡(参见图 1)。这是由于分子间的相互作用所致。分子运动越剧烈,这个振荡幅度越大,说明 $g_{(2)}(r)$ 与温度有关。(以下凡略去下标的都表示对分布)。

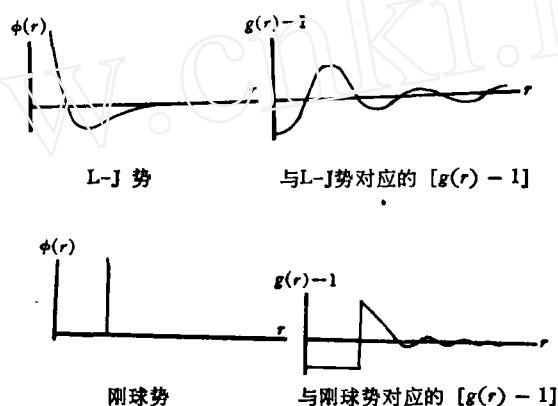


图 1

在确定的哈密顿函数形式下,体系配分函数可以分为动量因子 Z_P 和位形因子 Z_Q (不考虑分子内部结构),即 $Z = Z_P \cdot Z_Q$ 。平衡条件下 $Z_P = (2\pi m k T / h_0^2)^{\frac{3}{2}N}$ 。设 N 体的总势能为 $\phi_N(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})$ 这时有

$$\rho^N g_{(N)} = \frac{1}{N! Z_Q} \exp \left\{ \frac{-\phi_N(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})}{kT} \right\} \quad (5)$$

对分布函数变为

$$\rho^2 g_{(2)}(r) = \frac{1}{(N-2)!} \cdot \frac{1}{Z_Q} \int \exp \left\{ -\beta \sum_{1 < i < j < N} \phi(r_{ij}) \right\} d\mathbf{3} \cdots d\mathbf{N} \quad (6)$$

这里我们已假设了 ϕ_N 可分解为对势之和

$$\phi_N(\mathbf{1} \cdots \mathbf{N}) = \sum_{1 < i < j < N} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (7)$$

我们还可以得到相邻两 g_h 的如下递推关系

$$g_{(h)}(\mathbf{r}^h) = \frac{\rho}{N-h} \int g_{(h+1)}(\mathbf{r}^{h+1}) d(\mathbf{r}^{h+1}) \quad (8)$$

利用统计热力学关系及式(6)和式(7)不难推导出体系总内能 U 及压强 P (状态方程)等用对分布

函数及对势来表示的关系式

$$U = \frac{3}{2} NkT + \frac{\rho^2}{2} \int g_{(2)}(\mathbf{r}_{12}) \phi(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_{12} \quad (9)$$

$$P = NkT/V - \frac{\rho}{6} \int g_{(2)}(\mathbf{r}_{12}) \frac{\partial \phi}{\partial r}(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (10)$$

对于球对称分子来说上两式便化为

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{2} \rho kT + 2\pi\rho^2 \int g_{(2)}(r) \phi(r) r^2 dr \quad (11)$$

$$P = \rho kT - \frac{2}{3} \pi\rho^2 \int_0^\infty g_{(2)}(r) \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} r^2 dr \quad (12)$$

$g_{(2)}(r)$ 可以由 X 射线的散射实验得到。若 $I(K)$ 为向 θ 角方向散射的波长为 λ 的辐射强度（对弹性散射有 $K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ ）， I_0 为入射强度，定义散射函数 $S(K)$ 为

$$S(K) = \frac{I(K)}{I_0} - 1 \quad (13)$$

$I(K)$ 和 I_0 可以作为 K 的函数而从实验中测定，散射理论证明， $g(r)$ 与 $S(K)$ 的傅里叶变换有关：

$$g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^2\rho} \int [S(K) + 1] \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{K} \quad (14)$$

从上述可知，只要总势可分解为对势之和的假设成立，热力学函数即可通过 $g_{(2)}(r)$ 和 $\phi(r)$ 表示。另一方面， $g_{(2)}(r)$ 又可在实验中测定，所以 $g_{(2)}(r)$ 是个中心问题。

2. 波恩-格林 (B-G) 方程

B-G 方程建立了 $g_{(2)}(r)$ 与 $\phi(r)$ 及 $g_{(3)}(r)$ 之间的联系，下面给出简单的物理推导。设想体系中有 3 个分子位于点 1, 2, 3 处，可以借助于平均力势 $\phi(r)$ 把对分布函数写为

$$g_{(2)}(12) = \exp\left[-\frac{\phi(12)}{kT}\right] \quad (15)$$

但作用在粒子 1 上的净力是

$$-g_{(2)}(12)\nabla\phi(12) = -g_{(2)}(12)\nabla_1\phi(12) + \int [-\nabla_1\phi(13)\rho g_{(3)}(123)]d3 \quad (16)$$

其中，第一项是粒子 2 对 1 的力，第二项是除了在点 2 以外的所有其他粒子产生的力（注意： $[\rho g_{(3)}(123)]d3$ 表示在 1, 2 处都有粒子的条件下，在 3 处的 $d3$ 中发现一个粒子的条件几率）。把式 (15) 应用到式 (16) 中，即可得到 B-G 方程

$$-kT\nabla_1 \ln g_{(2)}(12) = \nabla_1\phi(12) + \rho \int \nabla\phi(13) \frac{g_{(3)}(123)}{g_{(2)}(12)} d3 \quad (17)$$

用类似方法可以导出联系 $g_{(3)}$ 和 $g_{(4)}$ 等等的一系列方程。

虽然，只要分子间相互作用势可以分解为对势之和，B-G 方程就是精确的，但要由它解 $g_{(2)}$ 必须知道 $g_{(3)}$ ，而 $g_{(3)}$ 又要由 $g_{(4)}$ 来决定等等，成了一环扣一环的链索，只有采取某种“封闭方法”，从某一环节中断，才有可能实际应用 B-G 方程。现在常用的方法是由 Kirkwood^[2] 首先提出的，即所谓迭加近似。其基本思想是设法用 $g_{(2)}$ 来表示 $g_{(3)}$ ，我们可以把 $g_{(3)}$ 写成如下形式

$$g_{(3)}(1, 2, 3) = g_{(2)}(1, 2)g_{(2)}(1, 3)g_{(2)}(2, 3)S_3(1, 2, 3) \quad (18)$$

关键是适当给定 S_3 ，最简单的做法是取 $S_3 = 1$ 。这就是 Kirkwood 的迭加近似。显然，这种做法只有当三体相距很远或有一体与其他两体相距很远时才合理。也可推广到四分子，即

$$g_{(4)}(1, 2, 3, 4) = g_{(3)}(1, 2, 3)g_{(3)}(1, 2, 4)g_{(3)}(1, 3, 4)g_{(3)}(2, 3, 4)S_4(1, 2, 3, 4) \quad (19)$$

Fisher 曾提出利用上式,并令 $S_i = 1$ 作为迭加近似^[4].

为了能给定 S_i 的适当形式,曾做了一些尝试,但成功的程度不同^[5].

3. 直接和间接相关, O-Z 方程

$g(r)$ 对其平均值 1 的偏离量叫做总相关函数 $h(r)$. 即

$$h(r) = g_{(2)}(r) - 1 \quad (20)$$

在相互作用着的多粒子体系中,一个分子(例如分子 1)对第二分子的影响可以分成两部份:即分子 1 对分子 2 的直接影响及分子 1 通过分子 3, 4, …… N 等对分子 2 产生的间接影响. 在这个间接影响中,分子 1 直接影响一个代表性的分子 3,再通过这个分子 3 把影响传给分子 2 (这个分子代表的是体系中除了 1 和 2 以外的所有其他分子). 这个想法可以使我们定义出一个相距 r 的两分子的直接相关函数 $c(r)$. 分子 1, 2 之间的总相关由下式给出

$$h(1, 2) = c(1, 2) + \rho \int c(1, 3)h(2, 3)d3 \quad (21)$$

它也可以看做是 $c(r)$ 的定义. 因为 $h(1, 2)$ 可以用 $g_{(2)}$ 通过式 (20) 表示,所以式 (21) 可以看成是借助于 $c(r)$ 来表示的 $g_{(2)}(r)$ 的积分方程,称为 O-Z 方程. 相关函数 $h(r)$ 和 $c(r)$ 不难推广到三体、四体等高级分子群去. 但我们这里只讨论两体或“对”相关函数.

不难验证,采用迭加近似后的 B-G 方程可以写成如下形式

$$\frac{\phi(12)}{kT} = \frac{\phi(12)}{kT} - \rho \int E(13)[g_{(2)}(23) - 1]d3 \quad (22)$$

$$\text{其中 } E(r) = \int_r^\infty \frac{\nabla \phi(x)}{kT} g_{(2)}(x) dx \quad (23)$$

$\phi(12)$ 为平均势, $\phi(12)$ 为对势.

利用式 (15) 及式 (20) 可得出式 (22). 在 $r_{12} \rightarrow \infty$ 时的渐近式

$$h(12) \sim -\frac{\phi(12)}{kT} + \rho \int E(13)h(23)d3 \quad (24)$$

它与 O-Z 方程十分相似. 这可以使我们对 $c(r)$ 的长程形式有个估计.

要解 O-Z 方程同样需要一个“封闭步骤”,这里要求首先给出 $c(r)$ 的具体形式,然后将其代入 O-Z 方程导出近似方程. 常用如下两种近似.

一个是所谓“超纯链”(HNC)近似^[6],这个名称来源于 $c(r)$ 的团展开理论. 它取 $c(r)$ 为如下形式

$$c_H(1, 2) = h(1, 2) - \ln g_{(2)}(1, 2) - \frac{\phi(1, 2)}{kT} \quad (25)$$

将式 (25) 中的 c_H 代入 O-Z 方程即得 HNC 方程.

另一个是 P-Y 近似 (Percus-Yevick), 它取 $c(r)$ 为

$$c_{PY}(1, 2) = g_{(2)}(1, 2) \left[1 - \exp\left(\frac{\phi(1, 2)}{kT}\right) \right] \quad (26)$$

由它而得到的方程为 P-Y 方程.

Rushbrooke 和 Scoins 在对 O-Z 关系进行傅里叶变换时发现: 直接相关函数可以用 ρ 的幂级数展开^[9],其系数可表示为与 Mayer 函数有关的团积分. 根据对团积分的具体分析,舍取不同的高级积分项,即可以得出上面两个不同的 $c(r)$ 近似式. 实际上 P-Y 近似舍去的项比 HNC 近似舍去的多,所以 P-Y 是更强的近似. 但由于舍的项中常有相互抵消的趋势,它往往给出了很好的结果.

如前所述,不管是 B-G 方程还是 O-Z 方程,为了能使它们实际应用,都需要找到某种封闭步骤。为了检验 B-G 方程中选加近似这一封闭方法的合理性,有人曾把对 $g_{(3)}$ 的分子动力学计算结果与式(18)中取 $S_3 = 1$ 的迭加近似结果进行比较^[9],令人惊奇的是,即便到了液体密度,两者差别也不很大。遗憾的是,用这种近似得出的热力学函数与实验结果相比并不如其他近似方程来得好^[10]。B-G 方程的独到之处是当流体的密度高到一定程度时,它的解是发散的,因而使人们猜测这是不是预示着相变的出现^[11],而至今其它方法还都没能给出可能预示相变的结果。

十分有趣的是上面的一些方程(迭加近似的 B-G 方程,以及 HNC 方程和 P-Y 方程)都可以应用一种函数微分的数学技巧推导出来^[12]。它们都是一个函数项级数的一级项,只是由于取了一个不同形式的任意函数,才得出这三个不同的结果。从这个意义上看这些方程都是一级理论。该方法也为得到更高级的理论提供了可能性,只是这种方法的物理基础并不清楚,因而对其可靠性也很难判断。

4. 简要评述

由前述的不同方程得到的分布函数在形式上虽大体一致,但定量上看则区别很大。为了考察理论的正确性,往往利用状态方程,因为状态方程对 $g_{(2)}(r)$ 的形式是很敏感的(当然对 $\phi(r)$ 也同样是敏感的)。对势常采用理想化的解析式的势函数,如刚球势、方阱势、L-J 势等。采用这些势的好处是所得到的状态方程易于直接与机械模拟的结果作比较。一般说来 $g(r)$ 的主要特征取决于在短距离上势的排斥性,而吸引部份只是影响它的细节特征。但吸引部分对热力学函数的影响仍是很重要的。从液体密度下热力学量的计算结果来看,一般与实验数据之差在 30% 以内。但方程的近似性和相互作用势的不准确性各自有多大影响并不清楚。在把理论上得到的 $g_{(2)}(r)$ 与散射实验中得到的 $g_{(2)}(r)$ 作比较时,为了避免误差,常是在 K 空间进行,而不再把实验数据做傅里叶变换。

我们前面介绍的一级理论的另一个重要作用是可以由实验得到的数据反过来推算作用势的形式。但是这种反算似乎又不能忽视三体效应的影响。已有确切的证据证明总势分成对势并不严格成立,这时就要用下式来代替式(7)

$$\phi_N = \sum_{i < j} \phi_{ij} + \sum_{i < j < k} \phi_{ijk} \quad (27)$$

这时有公式中就要出现 $g_{(3)}$ 和 $\phi(1, 2, 3)$ 。因此可以推知惰性气体的对势一定是与密度相关的,尽管如此,这仍然是得到对势的一个重要途径。用这种办法决定对势的可靠性要受方程形式、实验数据及反算过程的误差的影响^[14]。已用这种办法对氩及液态金属作过研究,两者区别甚大:氩在从汽态到固态的很大密度范围内 $\phi(r)$ 的波动不是很大,而液态金属的 $\phi(r)$ 随态的不同起伏颇大。实验表明对于像氩这样的短程力势, P-Y 近似较适用,但对液态金属则迭加近似的 B-G 方程较好。

相关函数理论现仍在发展中,它不仅是研究平衡态体系的重要工具,对非平衡态体系也有重要作用。

参 考 文 献

- [1] Mayer, J. E., *Equilibrium Statistical Mechanics*, Chapter 4(1968).
- [2] Groeneveld, J., *Physics Letters*, **3**, 50(1962), Ruelle, D., *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 580(1964).
- [3] Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.*, **3**, 300(1935).
- [4] Fisher, I. Z., *Uspekhi Fiz. Nauk.* **76**, 499(1962).
- [5] Cale, G. H. A., and Moretan, A., *Mol. Phys.*, **13**, 501(1967).

(下转第 44 页)

得了 59 个有效数据,与 TNT 估算曲线之比较见图 6. 图示用估算曲线代替实验曲线,最大误差不超过 3%. 说明分析估算与实际基本相符.

对泛用性 $K-p$ 曲线的验证

1. 试验方案 使用特制的 1 公斤重 TTA (梯黑铝烈性炸药) 球形药包代替 TNT 药包,校核在改变炸药品种条件下对速度修正系数 K 以的影响; 把不同的使用条件考虑成爆炸物能量改变的观点,采用保持实验条件不变,只是将 1 公斤 TTA 药球改换成 0.6 公斤 TNT 药包,以模拟不同使用条件,实测其对 K 的影响.

具体方案为: 取长度为 5 倍药包半径 ($L = 5n$) 的刚性杆,实测 TTA 药包的 R_0/a_0 分别为 10、30、60、80 及 100 各点的时差及峰压,并在 60 倍药包半径处进行不同使用情况的模拟. 对试验场的海水声速 C_0 加以实测. 注意传感器的隔振,以保证定距及测压的精度,每次试验取双点数据.

2. 实验仪器布置 除将零时触发传感器置于 5 倍药包半径处,其余与图 5 同.

3. 试验结果绘于图 7, 由所测的结果可看

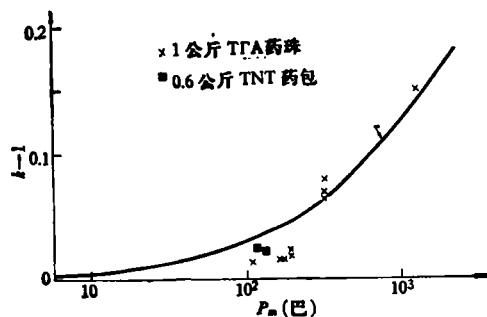


图 7 实验点分布

到,在测定的整个范围内,实验点很接近于估算曲线,最大误差小于 3%. 说明本测距方法具有实用性,所推导的 $K-p$ 曲线 ($n = 5$) 具有泛用性.

(四) 实例分析

取一组实测数据进行分析. 如: 在一次定距实验中,用 0.6 公斤 TNT 药包为爆源,用刚性杆设置测点距离 $R_0 = 3.077$ 米,取 $L = 0.256$ 米,在 R_0 处放两个传感器测定各自的时间与压力. 实测数据分别为: $t = 1.82223$ 毫秒与 1.82542 毫秒. p_m 为 118.5 大气压与 132 大气压. 由 $K-p$ 曲线查得对应 K 值分别为 3.09 米与 3.095 米,测距相对误差 $\Delta = 0.49\%$ 与 0.7% ,而通过所测压力按 TNT 的相似律公式直接计算出距离 $\Delta = 3.715\%$ 与 -5.75% ,误差几乎增大了十倍.

(五) 结论

1. 冲击波传播时间测距法是利用测点压力推算出冲击波的平均速度,从而实现通过传输时间来测定瞬间距离的方法,其平均速度是由速度修正系数确定的. 实验证实了,按 TNT 参量推导的速度修正系数与实验结果相符.

2. 利用一已知长度代替冲击波最初剧烈变速段,会有效地提高测距的精度. 所推导出的 $K-p(n = 5)$ 的曲线具有较广的泛用性. 该曲线对各种不同品种的爆源及不同的工作条件都适用.

3. 对于完成水下爆炸瞬间测距,本方法较之其它方法简便、实用. 特别对于海中定距这一难题,提供了一种简易的工程解决方法.

(上接第 34 页)

- [6] Meeron, E., *J. Chem. Phys.*, 28, 630(1958). Meeron, E., *J. Math. Phys.*, 1, 192 (1960).
- [7] Percus, J. K. and Yevick, G. J., *Phys. Rev.*, 110, 1(1958). Percus, J. K., *Phys. Rev. Letters*, 8, 462(1962).
- [8] Rowlinson, G. S. and Scoins, H. I., *Prac. Roy. Soc. A*216, 203(1963).
- [9] Alder, B. J., *Phys. Rev. Letters*, 12, 317(1964). Rahman, A., *Phys. Rev. Letters*, 22, 575(1964).
- [10] Levesque, D., *Physica*, 32, 1985(1966).
- [11] Alder, B. J. and Wainwright, T., *J. Chem. Phys.*, 27, 1209(1957). Wood, W. W. and Jacobson, J. D., *J. Chem. Phys.*, 27, 1207(1957).
- [12] Verlet, L., *Physica*, 30, 95(1964).
- [13] Rowlinson, J. S., *Mol. Phys.*, 12, 513(1967).
- [14] Taylor and Francis, *Proceedings of Second International Conference of Liquid Metals* (1973).