

液体理論中的 Kirkwood 变分方法的推广*

吳杭生 楊国琛
(北 京 大 学)

提 要

本文克服了 Cohen 理論的缺点,对液体理論中 Kirkwood 变分方法作了推广。经过这样推广,格胞模型理論就可以系统地考虑分子运动关联性的任何級近似。把所得結果应用到一維情形,得到的自由能是严格正确的。应用到三維情形,最低級近似得 LJD 結果,一級近似得 Taylor 結果。

§ 1 引 言

Kirkwood^[1] 在 1950 年提出一个研究液体理論的变分方法。根据这个方法可以把 Lennard-Jones 与 Devonshire^[2] (以下简称 LJD) 的液体格胞模型 (cell model) 理論推导出来。这个推导方法的优点是能把 LJD 理論放在严格的統計物理基础上,并且能看出要得到 LJD 結果必須作哪些近似——这些近似中最主要的一个是单体近似。Kirkwood 工作对于 LJD 理論的进一步发展起了很大作用,它引起了很多物理学家对 LJD 理論所包含的近似、这些近似在液体范围内的适用性以及如何作进一步改进等問題作了一系列的研究^[3,7]。通过这些研究,使我們更清楚地了解了 LJD 理論,并且做出了很多改进方案。最近 Cohen^[4] 提出的理論看来是这些方案中較好的一个。

Cohen 的理論是把合作現象理論中 Kikuchi-Hijmans-de Boer^[5] 方法 (以下简称 KHB 方法) 推广到液体的格胞模型理論中去。在格胞模型理論中,把 N 个分子組成的液体的体积分成 N 个“格胞”,每一个格胞內装了一个分子。与合作現象理論比較,如果格胞的位形用格胞內分子的坐标 $\mathbf{r}$ 表示,則这相当于格胞的位形的分量有无限多个,因此这个液体系統可以看作具有无限分量的有序-无序系統。我們就可以应用合作現象理論中 KHB 方法求液体的自由能。我們可以以格胞中心为頂点,作一系列图形 (m)。系統的宏观态可以由一組分布函数 $P^{(m)}(\mathbf{r}^m)$ 描写。 $P^{(m)}(\mathbf{r}^m)$ 的意义是 (m) 图形处在位形为:第一格胞內分子在 $\mathbf{r}_1$ 、第二格胞內分子在 $\mathbf{r}_2$, $\cdots$ 第 m 格胞內分子在 $\mathbf{r}_m$ 的几率密度。根据 KHB 方法, Cohen 得到以基本图形 (n) 为标志的 n 級近似的自由能表示式为:

$$F(\{P^{(m)}(\mathbf{r}^m)\}) = \sum_{m=1}^n y_{(n)}^{(m)} F^{(m)}[P^{(m)}(\mathbf{r}^m)], \quad (1.1)$$

$$F^{(m)}[P^{(m)}(\mathbf{r}^m)] = N \int \cdots \int P^{(m)}(\mathbf{r}^m) [\Phi^{(m)}(\mathbf{r}^m) + kT \ln P^{(m)}(\mathbf{r}^m)] d\mathbf{r}^m, \quad (1.2)$$

* 1960 年 1 月 7 日收到。

其中 $\Phi^{(m)}(\mathbf{r}^m)$ 为 (m) 图形的位能, Cohen 指出: (1.1), (1.2) 在自符条件、对称条件、归一条件下求极值, 就会得到平衡态下液体的自由能。

Cohen 理論彻底克服了 LJD 理論单体近似的缺点。因为按照这个理論, 原則上可以系統地考虑分子运动关联性的任何級近似。但是他的理論还只是进一步发展格胞模型理論的一个开端, 需待进一步討論。Cohen 理論不足的地方, 我們感到有二: 其一, 他的理論基础是建立在 Kikuchi 的 $\Gamma^{(m)} = \Gamma^{(n)}$ 的假定上, 因而与統計物理配分函数理論之間的关系不明显; 其二, 他没有解决求极值問題。他只是在 $n = 1, n = 2, n = 3$ 情形討論了极小化如何进行, 而且討論得非常近似, 很难看出这个方法如何推广到一般情形。

我們这篇文章証明了 Kirkwood 变分方法可以推广, 以考虑分子运动关联性的任何級近似。同时很自然地吧 Cohen 理論与 LJD 理論包含在統一的变分理論中。这样我們可以从严格地統計物理方法建立 Cohen 理論, 而避免采用 Kikuchi 的 $\Gamma^{(n)} = \Gamma^{(m)}$ 假定, 并且也可以清楚地看到得到 Cohen 理論所要的近似是什么。这样, Cohen 理論的第一个缺点就可以克服。我們还提出了一个在普遍情况下求自由能极值的方法, 得到了一个准到任何級近似的方程組。这样, Cohen 理論的第二个缺点也得到了克服。

我們的文章与 Cohen 的文章一样, 没有能够求出具体数字結果。我們希望拥有电子计算机及其他現代計算工具的人們, 能繼續这项工作, 計算出具体数字結果以与实验比較。

§ 2 自由能展開式

現在我們考虑由 N 个分子組成的液体。設系統的相互作用位能为 $\Phi^{[N]}(\mathbf{r}^N)$, 分布函数为 $P^{[N]}(\mathbf{r}^N)$, 則位形部分自由能为

$$F_N = \int^d \cdots \int^d \{ \Phi^{[N]}(\mathbf{r}^N) + kT \ln P^{[N]}(\mathbf{r}^N) \} P^{[N]}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N, \quad (2.1)$$

其中分布函数滿足归一条件:

$$\int^d \cdots \int^d P^{[N]}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N = 1. \quad (2.2)$$

和 Kikuchi-Hijmans-de Boer^[5,6] 考虑类似。設 $[m]$ 为确定的 m 个格胞組成的集合。定义 $P^{[m]}(\mathbf{r}^m)$ 为系統处在位形为: 以 $[m]$ 标记的 m 个格胞中第一个格胞内的分子在 $\mathbf{r}_1$ 、第二个格胞内的分子在 $\mathbf{r}_2$ 、 $\cdots$ 、第 m 个格胞内分子在 $\mathbf{r}_m$ 、而 $[m]$ 外所有格胞的位形任意之几率密度。定义 $\Phi^{[m]}(\mathbf{r}^m)$ 为以 $[m]$ 标记的 m 个格胞内分子的相互作用位能, 其中第一个格胞内分子在 $\mathbf{r}_1$ 、第二个格胞内分子在 $\mathbf{r}_2$ 、 $\cdots$ 、第 m 个格胞内分子在 $\mathbf{r}_m$ 。由以上定义及 (2.2) 式, 有

$$\begin{aligned} P^{[m]}(\mathbf{r}^m) &= \int^d \cdots \int^d P^{[N]}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^{N-m}, \\ P^{[l]}(\mathbf{r}^l) &= \int^d \cdots \int^d P^{[m]}(\mathbf{r}^m) d\mathbf{r}^{m-l} \quad [l] \subset [m] \end{aligned} \quad (2.3)$$

及

$$\int^d \cdots \int^d P^{[m]}(\mathbf{r}^m) d\mathbf{r}^m = 1. \quad (2.4)$$

(2.3)中第一式的积分是对除了 $[m]$ 外的、 $[N]$ 的其他格胞体积进行的, 这个积分的积分变量用 $d\mathbf{r}^{N-m}$ 表示; (2.3)的第二式的积分是对除了 $[l]$ 外的、 $[m]$ 的其他格胞体积进行的, 其中 $[l]$ 必須包含在 $[m]$ 內, 这个积分的积分变量用 $d\mathbf{r}^{m-l}$ 表示. (2.3)称为自符条件. (2.4)称为归一条件.

我們可以通过 $P^{[m]}(\mathbf{r}^m)$ 和 $\Phi^{[m]}(\mathbf{r}^m)$ 定义两组函数 $\psi^{[m]}(\mathbf{r}^m)$ 和 $\xi^{[m]}(\mathbf{r}^m)$, 这个定义由下列两式表达:

$$\ln \psi^{[m]}(\mathbf{r}^m) = \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} \ln P^{[l]}(\mathbf{r}^l), \quad (2.5)$$

$$\xi^{[m]}(\mathbf{r}^m) = \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} \Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l), \quad (2.6)$$

其中求和号 $\sum_{[l] \subset [m]}$ 表示对所有的包含在 $[m]$ 內的格胞集合 $[l]$ 求和.

我們可以从(2.5)和(2.6)把 $\ln P^{[l]}(\mathbf{r}^l)$ 和 $\Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l)$ 解出来, 得到

$$\ln P^{[l]}(\mathbf{r}^l) = \sum_{[n] \subset [l]} \ln \psi^{[n]}(\mathbf{r}^n), \quad (2.7)$$

$$\Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l) = \sum_{[n] \subset [l]} \xi^{[n]}(\mathbf{r}^n). \quad (2.8)$$

为了証明这一点, 我們只需把(2.7)和(2.8)分别代入(2.5)和(2.6), 看等号两边是否一样. 例如把(2.7)代入(2.5), 得

$$\ln \psi^{[m]}(\mathbf{r}^m) = \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} \sum_{[n] \subset [l]} \ln \psi^{[n]}(\mathbf{r}^n) = \sum_{[n] \subset [m]} \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} \ln \psi^{[n]}(\mathbf{r}^n), \quad (2.9)$$

上式后面一行是由上面一行交換求和次序得到的. 我們注意到:

$$\sum_{[n] \subset [l] \subset [m]} (-1)^{m-l} = \sum_{l=n}^m \frac{(m-n)!}{(l-n)!(m-l)!} (-1)^{m-l} = \delta_{mn}$$

就明白(2.9)式两边确实相等. 这就証明了(2.7)是(2.5)的解. 同样可以証明(2.8)是(2.6)的解.

現在我們看几个例子. 先看 $\psi^{[m]}(\mathbf{r}^m)$. 由定义(2.5), 設 $[m] = i$, 即格胞集合由一个第 i 格胞組成,

$$\psi^i(\mathbf{r}_i) = P^i(\mathbf{r}_i).$$

設 $[m] = ij$, 即格胞集合 $[m]$ 由第 i 和第 j 两个格胞組成:

$$\psi^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{P^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{P^i(\mathbf{r}_i) P^j(\mathbf{r}_j)}.$$

設 $[m] = ijk$, 即格胞集合是由第 i 、第 j 、第 k 三个格胞組成:

$$\psi^{ijk}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \frac{P^{ijk}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) P^i(\mathbf{r}_i) P^j(\mathbf{r}_j) P^k(\mathbf{r}_k)}{P^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) P^{ik}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k) P^{jk}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)},$$

.....

以后为书写簡便起見, 常把这些記号的右上角附标略去, 例如 $\psi^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ 就写成 $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$.

再看 $\xi^{[m]}(\mathbf{r}^m)$. 由(2.6), 得

$$\begin{aligned}
\xi(\mathbf{r}_i) &= \Phi(\mathbf{r}_i), \\
\xi(\mathbf{r}_i\mathbf{r}_j) &= \Phi(\mathbf{r}_i\mathbf{r}_j) - \Phi(\mathbf{r}_i) - \Phi(\mathbf{r}_j), \\
\xi(\mathbf{r}_i\mathbf{r}_j\mathbf{r}_k) &= \Phi(\mathbf{r}_i\mathbf{r}_j\mathbf{r}_k) - \Phi(\mathbf{r}_i\mathbf{r}_j) - \Phi(\mathbf{r}_i\mathbf{r}_k) - \Phi(\mathbf{r}_j\mathbf{r}_k) + \Phi(\mathbf{r}_i) + \Phi(\mathbf{r}_j) + \Phi(\mathbf{r}_k), \\
&\dots\dots
\end{aligned}$$

写出上述式子时把所有符号的右上角附标 i, ij, ijk 等都略去了。由上面这些式子可知： $\xi(\mathbf{r}_i)$ 代表外场位能， $\xi(\mathbf{r}_i\mathbf{r}_j)$ 代表液体分子相互作用的两体力位能， $\xi(\mathbf{r}_i\mathbf{r}_j\mathbf{r}_k)$ 代表三体力位能，……。

由(2.7)和(2.8)，得

$$\ln P^{[N]}(\mathbf{r}^N) = \sum_{[m] \subset [N]} \ln \phi^{[m]}(\mathbf{r}^m), \quad (2.10)$$

$$\Phi^{[N]}(\mathbf{r}^N) = \sum_{[m] \subset [N]} \xi^{[m]}(\mathbf{r}^m). \quad (2.11)$$

把(2.10)和(2.11)代入(2.1)，得

$$F_N = \int^d \cdots \int^d \sum_{[m] \subset [N]} \{ \xi^{[m]}(\mathbf{r}^m) + kT \ln \phi^{[m]}(\mathbf{r}^m) \} P^{[N]}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N. \quad (2.12)$$

再把(2.5)和(2.6)代入(2.12)，得

$$F_N = \int^d \cdots \int^d \sum_{[m] \subset [N]} \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} \{ \Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l) + kT \ln P^{[l]}(\mathbf{r}^l) \} P^{[N]}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N.$$

利用(2.3)，上式化为

$$F_N = \sum_{[m] \subset [N]} \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} \int^d \cdots \int^d \{ \Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l) + kT \ln P^{[l]}(\mathbf{r}^l) \} P^{[l]}(\mathbf{r}^l) d\mathbf{r}^l. \quad (2.13)$$

这样，我们把整个系统的自由能表为各种可能的格胞集合的自由能的代数和，而系统的宏观态可以用一组 $\{P^{[l]}(\mathbf{r}^l)\}$ 来描写。

§3 自由能的近似式

平衡态的自由能最小。因此，如果我们在条件(2.3)和(2.4)下求(2.13)的极值，就得到平衡态下的 $\{P^{[l]}(\mathbf{r}^l)\}$ 和相应的自由能。

为了进一步计算，我们引入近似。在引入近似前，先引入一个新的符号。我们用 (m) 表示由 m 个格胞中心构成的图形。当然 (m) 只与这 m 个格胞的相对位置有关，与这 m 个格胞处于液体的那一部分无关。例如 (a) 代表一个格胞中心所成的图形， (b) 代表两相邻格胞中心所成的图形……，必须注意 (m) 的意义与 $[m]$ 的意义不同。 (m) 代表一种图形， $[m]$ 代表确定的 m 个格胞组成的集合。但是为了方便起见，我们把 $[m]$ 所相应的图形用 (m) 来表示。

设有两个图形 (l) 和 (m) ，如 (l) 是 (m) 的子图形，则用记号 $(l) \subset (m)$ 表之，反之记为 $(l) \supset (m)$ 。

现在我们引入近似：设我们的近似过程是由图 (n) 来标志的，则 (n) 称为基本图形。我们假定：

当 $(m) \subset (n)$ 时,

$$\xi^{[m]}(\mathbf{r}^m) = 0, \quad (3.1)$$

$$\ln \phi^{[m]}(\mathbf{r}^m) = 0. \quad (3.2)$$

这个假定的物理意义简单说明如下。由 § 2 对 $\xi^{[m]}(\mathbf{r}^m)$ 的简单说明可知, 当 $(n) = (a)$ 时, (3.1) 相当于假定没有二体力; 当 $(n) = (b)$ 时, (3.1) 相当于假定没有三体力……由 § 2 中关于 $\phi^{[m]}(\mathbf{r}^m)$ 的一些例子可知, 当 $(n) = (a)$ 时, (3.2) 相当于 Kirkwood 之单体近似; 当 $(n) = (b)$ 时, (3.2) 相当于 Kirkwood 迭加近似, ……。由此可见, 当 (n) 取得愈大, 近似就愈好。

根据这样的近似, 我们把自由能改写形式。由假定 (3.1), (3.2), 我们可以把 (2.12) 写成

$$F_N = \int^d \cdots \int^d \sum'_{[n] \subset [N]} \sum_{[m] \subset [n]} \frac{1}{g_{(n)}^{(m)}} \{ \xi^{[m]}(\mathbf{r}^m) + kT \ln \phi^{[m]}(\mathbf{r}^m) \} P^{[N]}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N, \quad (3.3)$$

其中 $\sum'_{[n] \subset [N]}$ 表示对于包含在 $[N]$ 内的所有可能的 $[n]$ 求和, 但 $[n]$ 限制在其相应的图形为 (n) , 这个限制用求和号上一撇表示。 $g_{(n)}^{(m)}$ 为包含同一 (m) 图形的各种 (n) 图形数目。例如, $(n) = (b)$, $(m) = (a)$, $g_{(a)}^{(b)} = z$, z 为配位数。(3.3) 的意义可说明如下。可以先指定一 $[n]$, 对 $[m] \subset [n]$ 的 $[m]$ 求和, 然后再对 $[n]$ 求和。由于不同的 $[n]$ 可以包含同一 $[m]$, 因此以这样步骤求和时, 对同一 $[m]$ 必有重复, 重复数适为 $g_{(n)}^{(m)}$ 。当我们除以 $g_{(n)}^{(m)}$, 就得到正确的表达式了。

因为对应于同一 (n) 图形, 不同的 $[n]$ 其物理情况是一样的, 设液体中 (n) 图形的数目为 $x_n N$, 则我们可以把 (3.3) 写成:

$$F_N = \int^d \cdots \int^d x_n N \sum_{[m] \subset [n]} \frac{1}{g_{(n)}^{(m)}} \{ \xi^{[m]}(\mathbf{r}^m) + kT \ln \phi^{[m]}(\mathbf{r}^m) \} P^{[N]}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N.$$

把 (2.5) 和 (2.6) 代入上式并利用 (2.3), 得

$$F_N = x_n N \sum_{[m] \subset [n]} \frac{1}{g_{(n)}^{(m)}} \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} \int^d \cdots \int^d \{ \Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l) + kT \ln P^{[l]}(\mathbf{r}^l) \} P^{[l]}(\mathbf{r}^l) d\mathbf{r}^l, \quad (3.4)$$

上式中 $[n]$ 是某一指定的 $[n]$, $[n]$ 的相应图形为 (n) 。可以证明, (3.4) 式可以化为 Cohen^[4] 得到的自由能表示式。这个证明放在附录中。

下面的工作就是在条件 (2.3), (2.4) 下求 (3.4) 之变分, 以得到平衡态之 $\{P^{[l]}(\mathbf{r}^l)\}$ 和自由能。

在结束本节之前, 我们指出: Kirkwood^[2] 的变分理论相当于我们最低级近似, 即当 $(m) \subset (a)$ 时 (3.2) 成立、当 $(m) \subset (b)$ 时 (3.1) 成立之近似。此时自由能展开式为:

$$F_N = \frac{N}{2} \int^d \cdots \int^d \{ z \Phi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) + kT \ln P(\mathbf{r}_1) P(\mathbf{r}_2) \} P(\mathbf{r}_1) P(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

而

$$\int^d P(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = 1.$$

很明显, 这就是 Kirkwood 变分理论的自由能。[容易证明, 以 (1.2) 代入 (1.1) 即得上式。]

因此我们的理论相当于 Kirkwood 理论之推广。

§ 4 自由能之极小化, 平衡条件

現在我們要在条件(2.3)和(2.4)下求(3.4)之极值, 以得到平衡态之自由能. (2.3)和(2.4)可表为:

$$\int^d \dots \int^d P^{[n]}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^{n-l} = P^{[l]}(\mathbf{r}^l), \quad (4.1)$$

$$\int^d \dots \int^d P^{[n]}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = 1. \quad (4.2)$$

如果我們把(4.1)代入(3.4), 則得到 F_N 是 $P^{[n]}(\mathbf{r}^n)$ 之泛函数. 因此問題就变为在归一条件(4.2)下求 $P^{[n]}(\mathbf{r}^n)$ 之泛函数的变分. 这个問題与变分学中所謂等周問題是类似的.

現在我們用 Lagrange 乘子法来解决这个变分問題¹⁾. 首先应取(3.4)对 $P^{[n]}(\mathbf{r}^n)$ 的变分. 在此之前, 我們建立 $P^{[l]}(\mathbf{r}^l)$ 的变分与 $P^{[n]}(\mathbf{r}^n)$ 的变分間关系. 由(4.1)得:

$$\int^d \dots \int^d \delta P^{[n]}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \delta P^{[l]}(\mathbf{r}^l)$$

利用上式, (3.4)对 $P^{[n]}(\mathbf{r}^n)$ 取变分得:

$$\begin{aligned} \delta F_N = x_n N \sum_{[m] \subset [n]} \frac{1}{g^{(n)}_{(m)}} \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} \int^d \dots \int^d d\mathbf{r}^l \{ \Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l) + kT \ln P^{[l]}(\mathbf{r}^l) + \\ + kT \} \delta P^{[l]}(\mathbf{r}^l) = x_n N \sum_{[m] \subset [n]} \frac{1}{g^{(n)}_{(m)}} \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} \int^d \dots \int^d d\mathbf{r}^n \times \\ \times \{ \Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l) + kT \ln P^{[l]}(\mathbf{r}^l) + kT \} \delta P^{[n]}(\mathbf{r}^n). \end{aligned} \quad (4.3)$$

对(4.2)取变分, 并用不定乘子 $-(\lambda' + kT)$, 得

$$-(\lambda' + kT) \int^d \dots \int^d \delta P^{[n]}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = 0.$$

上式乘以 $x_n N \sum_{[m] \subset [n]} \frac{1}{g^{(n)}_{(m)}} \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l}$, 加入到(4.3)中, 得

$$\begin{aligned} \delta F_N = x_n N \sum_{[m] \subset [n]} \frac{1}{g^{(n)}_{(m)}} \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} \int^d \dots \int^d d\mathbf{r}^n \times \\ \times \{ \Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l) + kT \ln P^{[l]}(\mathbf{r}^l) - \lambda' \} \delta P^{[n]}(\mathbf{r}^n). \end{aligned} \quad (4.4)$$

因为 F_N 取极值, 所以

$$\delta F_N = 0.$$

根据上式, 由(4.4)式, 令 $\delta P^{[n]}(\mathbf{r}^n)$ 之系数为 0, 得

$$x_n N \sum_{[m] \subset [n]} \frac{1}{g^{(n)}_{(m)}} \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} [\Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l) + kT \ln P^{[l]}(\mathbf{r}^l)] - \lambda = 0, \quad (4.5)$$

其中

$$\lambda = x_n N \sum_{[m] \subset [n]} \frac{1}{g^{(n)}_{(m)}} \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} \lambda',$$

(4.5)就是我們得到的平衡条件.

1) 这个問題本来是用証明尤拉定理的方法 (例如, 見 B. И. 斯米尔諾夫, 高等数学教程, 中譯本四卷一分册, p. 220) 解决的. 王竹溪先生向我們指出用 Lagrange 不定乘子法更为簡便.

因為(3.4)可利用(4.1)而表為

$$F_N = x_n N \sum_{[m] \subset [n]} \frac{1}{g^{(n)}_{(m)}} \sum_{[l] \subset [m]} (-1)^{m-l} \int^d \cdots \int^d \{\Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l) + kT \ln P^{[l]}(\mathbf{r}^l)\} P^{[n]}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n.$$

把(4.5)代入上式,利用(4.2),即得

$$F_N = \lambda. \quad (4.6)$$

(4.1), (4.2), (4.5), (4.6)就是決定平衡態自由能和分布函数的基本方程組。這樣我們把普遍變分問題在最一般的情形下原則上解決了。

值得指出: Cohen 曾經根據類比,得到自由能表示式(1.1)和(1.2),並企圖在自符條件、對稱條件和歸一條件下求自由能之極值。可是 Cohen 沒有成功地解決這個問題。在這兒,我們首先根據統計物理的普遍原理推出了自由能表示式(3.4),這個表示式可以證明能夠化為 Cohen 的結果(1.1)和(1.2)。在這個意義上可以說對於 Cohen 公式給了一個理論根據。但是從統計物理普遍原理導出的我們的自由能表示式,比 Cohen 公式好得多。首先是造成 Cohen 理論中求極值困難的對稱條件,在我們表示式中是自動滿足的。因此,由我們的表示式出發,在求極值時得以避免 Cohen 理論的對稱條件和自符條件,使極小化問題化為在歸一條件下 $P^{[n]}(\mathbf{r}^n)$ 的泛函變分問題。這一類問題在變分學中是早已徹底解決了的。因此極小問題很容易的解決了。

§5 一維情形

現在應用以上理論,具體地考慮幾個例子。

設系統的分子間作用力只有兩體力。此時

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}_i) &= 0, \\ \Phi(\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j) &= V(\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j) = V_{ij}, \\ \Phi(\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \mathbf{r}_k) &= V_{ij} + V_{jk} + V_{ki}, \\ &\dots\dots \end{aligned}$$

即我們可以考慮 $(n) = (b)$ 的情形。設液體中假想的晶格的配位數為 z , 則 $x_b = \frac{z}{2}$, $g^{(b)}_{(b)} = 1$, $g^{(b)}_{(a)} = z$ 。此時平衡條件為

$$\begin{aligned} &\frac{Nz}{2} \{V_{12} + kT \ln P(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) - kT \ln P(\mathbf{r}_1) - kT \ln P(\mathbf{r}_2)\} + \\ &+ \frac{Nz}{2} \cdot \frac{1}{z} \{kT \ln P(\mathbf{r}_1) + kT \ln P(\mathbf{r}_2)\} - \lambda = 0, \end{aligned}$$

即

$$-NkT \frac{z-1}{2} \ln P(\mathbf{r}_1) P(\mathbf{r}_2) + \frac{z}{2} N(V_{12} + kT \ln P(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)) - \lambda = 0. \quad (5.1)$$

把以上考慮應用於一維情形。此時 $z = 2$, (5.1) 變為

$$- \frac{NkT}{2} \ln P(x_1) P(x_2) + NkT \ln P(x_1 x_2) + NV_{12} - \lambda = 0,$$

即

$$P(x_1 x_2) = \{P(x_1) P(x_2)\}^{\frac{1}{2}} e^{\frac{\lambda}{NkT} - \frac{1}{kT} V_{12}}, \quad (5.2)$$

令

$$e^{\frac{\lambda}{NkT}} = e^{F_N/NkT} = \mu, \quad (5.3)$$

(5.2)对 r_2 积分,利用自符条件,得

$$P(x_1) = P(x_1)^{\frac{1}{2}} \mu \int^d P(x_2)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{kT}V_{12}} dx_2,$$

即

$$P(x_1)^{\frac{1}{2}} = \mu \int^d P(x_2)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{kT}V_{12}} dx_2. \quad (5.4)$$

可以設

$$P(x_1)^{\frac{1}{2}} = \varphi(x_1),$$

則(5.4)变为

$$\varphi(x_1) = \mu \int_{-l}^l \varphi(x_2) e^{-\frac{1}{kT}V_{12}} dx_2, \quad (5.5)$$

其中設格胞之长为 $2l$. 由归一条件,得

$$\int_{-l}^l (\varphi(x))^2 dx = 1.$$

因此問題变为第二类 Fredholm 齐次积分方程的第一本征值問題. $\mu = e^{F_N/NkT}$ 就是本征值. 我們可以用普遍的方法来解. 这里为簡單起见, 用逐次代換法来証明我們的理論給出严格的結果. 这个方法的精神是与克洛格^[6]方法一致的.

先設一个 $\varphi_0(x_1)$, 令

$$\begin{aligned} \varphi_1(x_1) &= \mu \int_{-l}^l \varphi_0(x_2) e^{-\frac{1}{kT}V_{12}} dx_2, \\ \varphi_2(x_1) &= \mu \int_{-l}^l \varphi_1(x_2) e^{-\frac{1}{kT}V_{12}} dx_2, \\ &\dots\dots\dots, \\ \varphi_M(x_1) &= \mu \int_{-l}^l \varphi_{M-1}(x_2) e^{-\frac{1}{kT}V_{12}} dx_2. \end{aligned}$$

如果 $\varphi_M(x_1)$ 当 M 很大时收敛, 則当 M 足够大而趋向无限时, $\varphi_M(x_1)$ 就是我們的解.

我們可以設

$$\varphi_0(x_1) = \mu \int_{-l}^l e^{-V_{12}/kT} dx_2,$$

則

$$\begin{aligned} \varphi_1(x_1) &= \mu^2 \int_{-l}^l e^{-V_{12}/kT} dx_2 \int_{-l}^l e^{-V_{23}/kT} dx_3 = \mu^2 \int_{-l}^l \int_{-l}^l e^{-\frac{1}{kT}(V_{12}+V_{23})} dx_2 dx_3, \\ \varphi_2(x_1) &= \mu^3 \int_{-l}^l \int_{-l}^l \int_{-l}^l e^{-\frac{1}{kT}(V_{12}+V_{23}+V_{34})} dx_2 dx_3 dx_4, \\ &\dots\dots\dots, \\ \varphi_M(x_1) &= \mu^{M+1} \int_{-l}^l \dots \int_{-l}^l e^{-\frac{1}{kT}(V_{12}+V_{23}+\dots+V_{M+1,M+2})} dx_2 dx_3 \dots dx_{M+2}. \end{aligned}$$

由归一条件, 上式給出

$$\begin{aligned}\mu^{-2(M+1)} &= \int_{-l}^l dx_1 \left\{ \int_{-l}^l \cdots \int_{-l}^l e^{-\frac{1}{kT}(V_{12}+V_{23}+\cdots+V_{M+1,M+2})} dx_2 dx_3 \cdots dx_{M+2} \right\}^2 = \\ &= \int_{-l}^l \cdots \int_{-l}^l dx_1 dx_2 \cdots dx_{2M+2} e^{-\frac{1}{kT}(V_{12}+V_{23}+\cdots+V_{2M+2,2M+3})}.\end{aligned}\quad (5.7)$$

我們從統計物理知道: (5.7)式右边當 M 很大時可以寫成 $e^{-\frac{1}{kT}(2M+3)f}$, 而 f 剛好是正則系綜中自由能除以分子數。由此得

$$\mu^{-2(M+1)} = e^{-\frac{1}{kT}(2M+3)f},$$

因為 M 很大,故

$$\mu^{-1} = e^{-\frac{1}{kT}f}.$$

這樣我們就證明了在一維情形,我們的理論得到了嚴格的結果[注意(5.3)式]。

§6 三維情形

在這一節中,我們將對三維情形作初步的討論。我們將在這裡證明,當我們取基本圖形 $(n) = (b)$ 時,我們理論的第零級近似給出 LJD 之結果,第一級近似給出 Taylor^[7] 之結果。

由(5.1)得

$$\frac{(P(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2))^{\frac{\pi}{2}}}{(P(\mathbf{r}_1)P(\mathbf{r}_2))^{\frac{\pi-1}{2}}} = e^{-\frac{\pi}{2} \frac{\Phi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)}{kT} + \frac{\lambda}{NkT}}. \quad (6.1)$$

我們設

$$\Phi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2}[U(\mathbf{r}_1) + U(\mathbf{r}_2)] + \beta(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2), \quad (6.2)$$

上式中 $U(\mathbf{r}_1)$ 的意義為: 當第二個格胞中的分子在格胞中心時第一第二兩格胞內分子之相互作用能,即

$$U(\mathbf{r}_1) = \Phi(\mathbf{r}_1, 0). \quad (6.3)$$

我們可以認為 $\beta(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)$ 比起 $U(\mathbf{r}_1)$ 來小得多, 令

$$e^{-\beta(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)/kT} = 1 + \epsilon(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2), \quad (6.4)$$

其中 $\epsilon(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)$ 可認為比1小得多,則(6.1)可表為

$$\frac{(P(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2))^{\frac{\pi}{2}}}{\{P(\mathbf{r}_1)P(\mathbf{r}_2)\}^{\frac{\pi-1}{2}}} = e^{-\frac{\pi}{2} \frac{1}{2} \frac{U(\mathbf{r}_1)+U(\mathbf{r}_2)}{kT} + \frac{\lambda}{NkT}} (1 + \epsilon(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2))^{\frac{\pi}{2}}. \quad (6.5)$$

零級近似,設 $\epsilon(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = 0$, 則由(6.5)得

$$P_0(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = \{P_0(\mathbf{r}_1)P_0(\mathbf{r}_2)\}^{\frac{\pi-1}{2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{U(\mathbf{r}_1)+U(\mathbf{r}_2)}{kT} + \frac{\lambda_0}{NkT}}. \quad (6.5')$$

上式對 $\mathbf{r}_2$ 積分,利用自符條件,得

$$P_0(\mathbf{r}_1)^{\frac{1}{2}} = e^{-\frac{1}{2} \frac{U(\mathbf{r}_1)}{kT}} \cdot e^{\frac{2}{\pi} \frac{\lambda_0}{NkT}} \int P_0(\mathbf{r}_2)^{\frac{\pi-1}{2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{U(\mathbf{r}_2)}{kT}} d\mathbf{r}_2 = K e^{-\frac{1}{2} \frac{U(\mathbf{r}_1)}{kT}}, \quad (6.6)$$

其中 K 是一常量, 为

$$K = e^{\frac{2}{s} \frac{\lambda_0}{NkT}} \int^d P_0(\mathbf{r}_2) \frac{s-1}{s} e^{-\frac{1}{2} \frac{U(\mathbf{r}_2)}{kT}} d\mathbf{r}_2. \quad (6.7)$$

另一方面, 我們把(6.5')对 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 都积分, 利用归一条件以及(6.7), 得

$$1 = K^2 e^{-\frac{2}{s} \frac{\lambda_0}{NkT}},$$

故

$$K = e^{\frac{1}{s} \frac{\lambda_0}{NkT}}.$$

因此, 把这个值代入(6.6), 得

$$P_0(\mathbf{r}_1) = e^{-\frac{s-1}{2} \frac{1}{kT} U(\mathbf{r}_1) + \frac{\lambda_0}{NkT}}. \quad (6.8)$$

由归一条件, 上式给出零级近似下的 λ 值 λ_0 , 得

$$Q_0 = e^{\frac{\lambda_0}{NkT}} = \int^d e^{-\frac{s-1}{2} \frac{1}{kT} U(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_1. \quad (6.9)$$

显然(6.9)就是 LJD 之结果(注意 $F_N = \lambda$).

我們已經証明了零级近似得到 LJD 之结果. 现在来看一级近似. 将证明一级近似得 Taylor 之结果.

把零级近似得到的(6.8)代入(6.5)以求一级近似. 由(6.5), 得

$$\begin{aligned} P_1(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) &= \{P_0(\mathbf{r}_1) P_0(\mathbf{r}_2)\} \frac{s-1}{s} e^{-\frac{1}{2} \frac{U(\mathbf{r}_1) + U(\mathbf{r}_2)}{kT} + \frac{2}{s} \frac{\lambda_1}{NkT}} (1 + \epsilon(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)) = \\ &= e^{-\frac{s-1}{2} \frac{U(\mathbf{r}_1) + U(\mathbf{r}_2)}{kT} + \frac{2}{s} \frac{\lambda_1}{NkT} + \frac{2(s-1)}{s} \frac{\lambda_0}{NkT}} (1 + \epsilon(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)). \end{aligned}$$

上式同时对 $\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2$ 积分, 由归一条件得到

$$e^{-\frac{2}{s} \frac{\lambda_1}{NkT}} = Q_0^{-\frac{2(s-1)}{s}} \int^d \int^d e^{-\frac{s-1}{2} \frac{U(\mathbf{r}_1) + U(\mathbf{r}_2)}{kT}} (1 + \epsilon(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (6.10)$$

其中利用了(6.9). 我們令

$$\xi = \int^d \int^d e^{-\frac{s-1}{2} \frac{U(\mathbf{r}_1) + U(\mathbf{r}_2)}{kT}} \epsilon(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

则由(6.10), 得

$$Q_1 = e^{\frac{\lambda_1}{NkT}} = Q_0^{-(s-1)} \left[\left\{ \int^d e^{-\frac{s-1}{2} \frac{U(\mathbf{r}_1)}{kT}} d\mathbf{r}_1 \right\}^2 + \xi \right]^{\frac{s}{2}} = Q_0 (1 + \xi/Q_0^2)^{\frac{s}{2}},$$

或写成

$$Q_1^N = Q_0^N (1 + \xi/Q_0^2)^{\frac{Ns}{2}}.$$

这就是 Taylor 的结果(注意 $F_N = \lambda$).

这样我們就証明了我們理論的一级近似给出 Taylor 之结果.

§7 討 論

以上几节我們給出了一个求液体平衡态自由能的系統近似方法。Kirkwood 的理論只是作为我們理論的最低級近似出現。由以上討論可知,在我們的理論中,求液体平衡态的自由能問題在一般情形下变成了求积分方程的解的問題。在一維情形,积分方程是綫性齐次的,可以按照一般方法解。我們的討論証明,我們的結果是严格的。在三維情形,积分方程是比較复杂的。三維情形的普遍求解問題将在另一篇文章中討論。由本文初步討論表明,我們理論的零級近似得 LJD 之結果,一級近似得 Taylor 之結果。

可以把我們在本文中引入的思想,毫不困难地推广到每一个格胞可以容納多个分子的情形,例如从 0 个到 ν 个。这时格胞的位形由格胞内分子数和这些分子的坐标来确定。在这种情形下,同样可以求得自由能展开式,并且可以在我們的方法基础上再应用 KHB 方法中 q 变数方法,以求自由能之变分。經過这样推广以后,格胞模型的共有熵問題就得解决。

同样还可以把我們在本文引入的思想推广到多組元流体混合物情形。关于二元溶液一般理論我們將以另一篇文章討論。

王竹溪先生和我們进行了多次有益的討論,我們表示深切的感謝。

附录：証明 (3.4) 式可化为 Cohen 得到的形式

設对任何 $[l]$, 如果相应于同一 (l) , 其物理情况是相同的; 即 $P^{[l]}(\mathbf{r}^l)$ 和 $\Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l)$ 对于相应于同一图形 (l) 的諸 $[l]$, 函数形式是一样的。此时我們可以任意指定一 $[l]$ 来代替其余的相应于同一 (l) 的諸 $[l]$ 。因而 $P^{[l]}(\mathbf{r}^l)$ 可简单地写成 $P^{(l)}(\mathbf{r}^l)$, $\Phi^{[l]}(\mathbf{r}^l)$ 可写成 $\Phi^{(l)}(\mathbf{r}^l)$ 。按 Hijmans-de Boer^[5b] 理論, (3.4) 式可以写成

$$F_N = x^{(n)} N \sum_{l=a}^n \sum_r \lambda_{(l)r}^{(n)} \sum_{m=l}^n \frac{(-1)^{m-l}}{g_{(m)}^{(n)}} \sum_s d_{(l)s,r}^{(m)(n)} \int^d \cdots \int^d \{ \Phi^{(l)}(\mathbf{r}^l) + kT \ln P^{(l)}(\mathbf{r}^l) \} P^{(l)}(\mathbf{r}^l) d\mathbf{r}^l.$$

上式以及以下出現的 $\lambda_{(l)r}^{(n)}$, $d_{(l)s,r}^{(m)(n)}$, $\alpha_{(n)}^{(m)}$, $\mu_{(m)r}^{(n)}$, $y_{(m)}^{(n)}$ 均見 Hijmans-de Boer 文章^[5b]。按他們的理論,有

$$g_{(m)}^{(n)} = \sum_r \mu_{(m)r}^{(n)} = \frac{x^{(m)}}{x^{(n)}} \frac{1}{\alpha_{(m)}^{(n)}},$$

$$\sum_s \sum_r \lambda_{(l)r}^{(n)} d_{(l)s,r}^{(m)(n)} = \alpha_{(m)}^{(n)} \alpha_{(l)}^{(m)},$$

$$\sum_{m=l}^n \frac{(-1)^{m-l}}{g_{(m)}^{(n)}} \sum_r \lambda_{(l)r}^{(n)} \sum_s d_{(l)s,r}^{(m)(n)} = \frac{1}{x^{(n)}} \sum_{m=l}^n (-1)^{m-l} \alpha_{(l)}^{(m)} x^{(m)} = \frac{1}{x^{(n)}} y_{(n)}^{(l)}.$$

因此(3.4)变为

$$F_N = \sum_{l=a}^n y_{(n)}^{(l)} N \int^d \cdots \int^d \{ \Phi^{(l)}(\mathbf{r}^l) + kT \ln P^{(l)}(\mathbf{r}^l) \} P^{(l)}(\mathbf{r}^l) d\mathbf{r}^l,$$

这就是 Cohen 得到的自由能表示式。

参 考 文 献

- [1] Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.* **18** (1950), 380.
- [2] Lennard-Jones, J. E. and Devonshire, A. F., *Proc. Roy. Soc.* **A163** (1937), 53.
- [3] Pople, J. A., *Phil. Mag.* **42** (1951), 459; Janssens, P. and Prigogine, J., *Physica* **16** (1950), 895; Bonker, J. A., *Proc. Roy. Soc.* **A230** (1955), 390; J. de Boer, *Physica*, **20** (1954), 655; Rowlinson and Curtiss, *J. Chem. Phys.* **19** (1951), 1519.
- [4] Cohen, *Physica*, **23** (1957), 801.
- [5] (a) Hijmans, J. and J. de Boer, *Physica*, **21** (1955), 471, 485, 499; (b) Hijmans, J. and J. de Boer, *Physica*, **22** (1956), 408; (c) Hijmans, J. *Physica*, **22** (1956), 429.
- [6] 閻喜杰, 近似微分积分学, 科学出版社出版, p. 251; Мяхлин, С. Г., 积分方程及其应用, 中译本, 商务印书馆出版, p. 100.
- [7] Taylor, W. J., *J. Chem. Phys.* **24** (1956), 454.

AN EXTENSION OF KIRKWOOD'S VARIATIONAL METHOD IN THE THEORY OF LIQUIDS

WU HANG-SHENG YANG KUO-SHEN
(Peking University)

ABSTRACT

Kirkwood's variational method in the theory of liquids is extended to more general cell model of liquids. The incompleteness in Cohen's theory is thus overcome. It appears that the present theory is able to treat systematically the correlation of molecular motion in the cell model to any degree of approximation. Applied to the one-dimensional case, the theory gives exact result for the free energy. In the three-dimensional case, the lowest order approximation leads to Kirkwood's result, and the first order approximation yields Taylor's result.