

# 非简谐振动对液氦的临界点与玻意耳线的影响

郑 瑞 伦

西南师范大学物理系, 重庆 630715

胡 先 权

重庆师范学院物理系, 重庆 630047

1993 年 6 月 7 月收到

利用 Collins 二维模型, 以氦为例, 计算了在空位存在和原子作非简谐振动情况下流体的热力学函数, 研究了原子不动、作平动、作非简谐振动等情况液氦的临界点, 玻意耳温度和玻意耳线. 所得结果与实验值和由经验方程得到的结果相近.

PACC: 3428

## 一、引 言

自 Kawamura 提出二维单元 Collins 模型系统简化统计理论以来, 不少学者用此模型研究了原子在不动或作平动情况下, 二维流体的相变和某些热力学性质, 得出与三维流体十分类似的结果<sup>[1-3]</sup>. 但由于没有考虑到原子作振动和原子相互作用势的具体形式, 所以在讨论具体流体性质时, 其结果与实验值偏差较大, 同时, 也未涉及玻意耳温度和玻意耳线等问题. 为使结果较接近于实际, 作者在文献[4]中考虑了原子作振动, 在忽略空位情况下讨论了液氦的某些热力学性质. 本文拟用此模型, 在前述文献基础上, 考虑原子相互作用势, 计算空位存在和原子同时作平动和作非简谐振动情况下, 二维流体的热力学函数, 讨论液氦的临界点、玻意耳温度和玻意耳线.

## 二、吉布斯函数

Collins 模型是平面上由边长同为  $b$  的正方形和正三角形组成的平面密堆积系统, 原



(a) 6-原子 (b) 5<sub>a</sub>-原子 (c) 5<sub>b</sub>-原子 (d) 4-原子

图 1

子位于顶点。按照结构元排列方式和原子配置情况,将原子分为 6-原子、5<sub>a</sub>-原子、5<sub>b</sub>-原子和 4-原子(图 1)。为了研究系统性质,引入  $x, y, m$ , 其中  $x$  为 5<sub>a</sub>-原子和 5<sub>b</sub>-原子占总原子数  $N$  的百分数( $x = 0$  时为固相,  $x \neq 0$  时为液相或汽相),  $y$  为 4-原子占总原子数  $N$  的百分数,  $m$  为 5<sub>a</sub>-原子占 5-原子的百分数。由于原子数很大且原子的行为带随机性,因此,  $x, y, m$  可理解为相应的几率。

为了描述液相和汽相,引入空位的概念。设格点总数  $L$ , 引入参量  $Z = N/L$ , 它表征原子密集程度,  $Z$  很小时为汽相,  $Z \approx 1$  时对应固相或液相。固相、液相、汽相结构如图 2 所示。

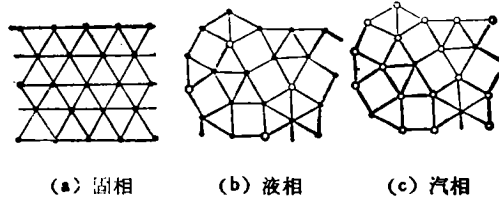


图 2

设系统最紧密堆积时相邻格点间距离为  $\sigma$ , 面积  $A_0 = \sqrt{3} N \sigma^2 / 2$ 。原子不动时,  $b = \sigma$ 。可求得空位存在时系统的面积  $A$  为

$$A = A_0 [1 + (2\sqrt{3} - 3)(x + 2y)/6] / Z. \quad (1)$$

文献[3]给出空位存在而原子不动时吉布斯函数为

$$\begin{aligned} \frac{G_1}{NkT} = & -\frac{\varepsilon}{2kT} [6 - (x + 2y)]Z + f(x, y, m) + \ln Z \\ & + \frac{1-Z}{Z} \ln(1-Z) + \frac{PA_0}{NkT} \frac{[1 + c(x + 2y)]}{Z}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中等号右端第一项为静止能,第二、三、四项为静止熵,最末一项为  $PA$  项,  $P$  为压强,  $k$  为玻耳兹曼常数,  $T$  为绝对温度, 常数  $c = (2\sqrt{3} - 3)/6$ ,  $\varepsilon$  为原子静止时能量的绝对值,而  $f(x, y, m)$  为

$$\begin{aligned} f(x, y, m) = & y \ln y + mx \ln(mx) + (1-m)x \ln[(1-m)x] \\ & + [1 - (x + y)] \ln[1 - (x + y)] - \frac{1}{2} [6 \\ & + (m - 5)x - 6y] \ln(1 - y) - \frac{1}{2} (4y + mx) \ln(y \\ & + mx) - (2 - m)x \ln x - (x + 2y) \ln(x + y). \end{aligned}$$

为讨论简便,令

$$\begin{aligned} \iota = kT/\varepsilon, \quad p = PA_0/N\varepsilon, \quad g(Z) = \ln Z + \frac{1-Z}{Z} \ln(1-Z), \\ a = 6 - (x + 2y), \quad b' = 1 + c(x + 2y), \end{aligned}$$

则(2)式写为

$$\frac{G_1}{NkT} = -\frac{aZ}{2\iota} + f(x, y, m) + g(Z) + \frac{pb'}{\iota Z}. \quad (3)$$

原子作平动时,格点间距离  $b$  将与原子的运动状态有关,且  $b > \sigma$ 。令  $\alpha = b/\sigma - 1$ , 则  $\alpha$  为  $T, P$  的函数。由于  $b^2 = \sigma^2(1 + \alpha)^2$ , 所以原子作平动时系统的面积为

$$A = A_0[1 + c(x + 2y)](1 + \alpha)^2/Z. \quad (4)$$

空位存在时格点总数  $L = N[6 - (x + 2y)]/2$ , 可以求得系统的平动能  $U'$  和平动熵  $S'$  分别为

$$U'/N\epsilon\tau = [b - (x + 2y)]Z/2,$$

$$S'/Nk = [\ln(2\pi\mu\epsilon\tau/h^2)2\sqrt{3\sigma^2\sigma^2b' + 1}]aZ/2,$$

式中的  $\mu$  为原子的质量,  $h$  为普朗克常数。利用公式  $G = U - TS + PA$ , 注意到此时的  $U$  (或  $S$ ) 应由静止能(或熵)和平动能(或熵)组成, 就得到原子作平动时的吉布斯函数

$$\begin{aligned} \frac{G_2}{N\epsilon\tau} = & -\frac{aZ}{2\tau} + f(x, y, m) + g(Z) + \frac{pb'(1 + \alpha)^2}{\tau Z} \\ & - \frac{1}{2} aZ \left[ \ln \left( \frac{2\pi\mu\epsilon\tau}{h^2} \right) 2\sqrt{3\sigma^2\sigma^2b' + 1} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

原子会振动。对固相, 只有振动; 对液相, 有振动也有平动; 对汽相, 只有平动。初级近似下, 可认为振动、平动相互独立。5-原子可作平动; 4-原子虽然可作平动, 但这种松散结构在固-液相变问题中存在的可性极小, 因而可忽略 4-原子对平动的影响。此时, 原子平动的几率为  $x$ , 振动的几率为  $(1 - x)$ 。将原子相互作用势  $\phi(r)$  在平衡位置  $R_0$  附近展开, 因偏离  $\xi = r - R_0$  很小, 有

$$\phi(\xi) = \phi(R_0) + \frac{1}{2} \alpha_0 \xi^2 + \epsilon_1 \xi^3 + \epsilon_2 \xi^4,$$

$\alpha_0$  为简谐系数,  $\epsilon_1, \epsilon_2$  分别为第一、二非简谐系数。原子的振动频率  $\omega = (\alpha_0/\mu)^{1/2}$ 。选取适当的坐标系使  $\phi(R_0)$  为零, 由定态微扰法求得能量本征值为

$$E_n = \frac{1}{2} \left[ \beta + \frac{8\epsilon_1^2}{\hbar\omega} \left( \frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^3 \right] + \beta n + (\beta - \hbar\omega)n^2,$$

式中

$$\beta = \hbar\omega - \frac{30\epsilon_1^2}{\hbar\omega} \left( \frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^3 + 6\epsilon_2 \left( \frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^2, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

可求得空位存在时系统的振动能  $U''$  和振动熵  $S''$  为

$$\begin{aligned} \frac{U''}{NkT} = & \frac{aZ}{2} \left\{ \frac{2[\beta^2 - 4kT(\beta - \hbar\omega)]}{\beta^2 - 2kT(\beta - \hbar\omega)} + \frac{1}{kT} \left[ \beta + \frac{8\epsilon_1^2}{\hbar\omega} \left( \frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^3 \right] \right\}, \\ \frac{S''}{Nk} = & aZ \left\{ \ln \left[ \frac{kT}{\beta} - \frac{2k^2T^2(\beta - \hbar\omega)}{\beta^3} \right] + \frac{\beta^2 - 4kT(\beta - \hbar\omega)}{\beta^2 - 2kT(\beta - \hbar\omega)} \right\}. \end{aligned}$$

原子作非简谐振动时, 格点间距离  $b$  将与平动情况不同, 但对氩这类低温液体, 可以忽略非谐效应对  $b$  的影响, 因此, 考虑到原子平动和振动后, 系统的面积  $A$  仍由(4)式表示。利用公式  $G = U - TS + PA$ , 注意到这时的内能和熵应由静止的、平动的和振动的三部分组成, 而平动和振动又有一定的几率, 即可得到空位存在且同时考虑原子作平动和振动时的吉布斯函数为

$$\begin{aligned} \frac{G_2}{N\epsilon t} = & -\frac{aZ}{2t} + f(x, y, m) + g(Z) + \frac{pb'(1+\alpha)^2}{tZ} \\ & - \frac{1}{2}axZ \ln \frac{2\pi\mu\epsilon t}{h^2} 2\sqrt{3}\alpha^2\sigma^2b' \\ & + \frac{1}{2}a(1-x)M(t)Z, \end{aligned} \quad (7)$$

式中  $M(t)$  为振动对吉布斯函数的贡献。

$$M(t) = \frac{1}{\epsilon t} \left[ \beta + \frac{8\epsilon_1^2}{\hbar\omega} \left( \frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^3 \right] - 2 \ln \left[ \frac{\epsilon t}{\beta} - \frac{2\epsilon^2 t^2 (\beta - \hbar\omega)}{\beta^3} \right], \quad (8)$$

由  $\frac{\partial G}{\partial m} = 0$ ,  $\frac{\partial G}{\partial \alpha} = 0$  和(7)式得

$$\ln \frac{mx}{(1-m)[(y+mx)(1-y)]^{1/2}} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{3y}{y+mx} \right), \quad (7)'$$

$$\alpha = \left[ -1 + \left( 1 + \frac{2taxZ}{pb} \right)^{1/2} \right]. \quad (8)'$$

由这两式看出,  $G$  只是  $(t, p, x, y, Z)$  的函数。再由  $\partial G/\partial x = \partial G/\partial y = \partial G/\partial Z = 0$ , 可求出  $x, y, Z$  与温度  $t$ 、压强  $p$  的关系。文献[2]用数值解法求出空位存在和原子作平动时相变点的位置。作者在文献[4]中指出: 相变点的位置主要取决于构形因素和温度、压强等外界条件。原子振动不大时, 构形因素不会改变, 因此, 空位存在和原子同时作平动、振动时相变点位置与文献[2]的结果相同。在不同的  $K = Z/2t + cp/tZ$  值下相变点  $x^*$ ,  $y^*$  的数据如表 1 所示。

表 1 不同  $K$  值下的相变点  $(x, y)$

| $K$ | 0.60 | 0.80 | 1.07 | 1.29 | 1.75 |
|-----|------|------|------|------|------|
| $y$ | 0    | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.10 |
| $x$ | 0.92 | 0.89 | 0.84 | 0.80 | 0.67 |

设体系由 1mol 氩原子组成, 原子之间遵从 Lennard-Jones 势

$$\phi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]. \quad (9)$$

由实验数据<sup>[5]</sup>  $\epsilon = 167 \times 10^{-23}\text{J}$ ,  $\sigma = 3.40 \times 10^{-10}\text{m}$ ,  $\mu = 1.30 \times 10^{-25}\text{kg}$ , 求得  $\alpha_0 = 1.283 \times 10^3$ ,  $\epsilon_1 = -1.079 \times 10^{11}$ ,  $\epsilon_2 = 1.231 \times 10^{19}$ ,  $\omega = 3.415 \times 10^{12}\text{s}^{-1}$ 。将  $\omega$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  等代入(6)式求得  $\beta$ , 再将  $\beta, \omega, \epsilon$  等代入(8)式求得  $M(t)$ 。结果是: 不考虑非简谐振动时,  $\beta = 3.3145 \times 10^{-22}\text{J}$ ,  $M(t) = 0.1985/t - 2 \ln 0.5034t$ ; 考虑非简谐振动时,  $\beta = 3.2105 \times 10^{-22}\text{J}$ ,  $M(t) = 0.1959/t - 2 \ln(0.5203t + 1.51 \times 10^{-4})$ 。一个大气压下, 氩的熔点  $T = 84\text{K}$ , 1mol 的体积为  $2.8137 \times 10^{-5}\text{m}^3$ , 而  $N = 6.023 \times 10^{23}$ , 求得  $p/t = PV/NkT = 0.0041$ 。固-液相变的  $Z = 1$ , 从而  $K = 0.721$ 。由表 1 的数据用作图法求得相变点为  $x = 0.90$ ,  $y = 0.008$ 。将它们代入(7')和(8')式可求得  $m, \alpha$ 。再代入(7)式, 即可得到在空位存在和原子同时作平动、振动时的吉布斯函数。

### 三、临界点

#### 1. 原子不动时的情况

由(3)式,令  $\partial G_1/\partial Z = 0$ , 得

$$1 - Z = \exp \left[ -\frac{aZ^2}{2t} - \frac{pb'}{t} \right]. \quad (10)$$

为了简便,令  $\tilde{A} = A/A_0$ ,  $a' = -ab'/2$ . 由(1)和(10)式,得到原子不动时的状态方程为

$$p = \frac{a'}{\tilde{A}^2} - \frac{t}{b'} \ln \left[ 1 - \frac{b'}{\tilde{A}} \right]. \quad (11)$$

由  $(\partial p/\partial \tilde{A})_t = (\partial^2 p/\partial \tilde{A}^2)_t = 0$ , 求得临界温度  $t_c$ 、临界面积  $\tilde{A}_c$ , 再代入(11)式,求得临界压强  $p_c$ . 结果为

$$t_c = -a'/2b', \quad \tilde{A}_c = 2b', \quad p_c = a'(1 + 2\ln 0.5)/4b'^2. \quad (12)$$

将  $x = 0.90$ ,  $y = 0.008$  代入  $a'$ ,  $b'$ , 再代入(12)式,利用  $t_c = kT_c/\varepsilon$ , 求得原子不动时的临界温度  $T_c = 154\text{K}$ .

#### 2. 原子作平动的情况

由(5)式,令  $\partial G_2/\partial Z = 0$ , 可得状态方程

$$p = \frac{a'(1+\alpha)^2}{\tilde{A}^2} - \frac{t}{b'(1+\alpha)^2} \ln \left[ 1 - \frac{b'(1+\alpha)^2}{\tilde{A}} \right] + \frac{a't(1+\alpha)^2}{\tilde{A}^2} f(T), \quad (13)$$

式中  $f(T) = \ln (2\pi\mu k/h^2) 2\sqrt{3} a^2 b' T \alpha^2(T)$ . 由  $(\partial p/\partial \tilde{A})_t = (\partial^2 p/\partial \tilde{A}^2)_t = 0$ , 可以求得原子作平动时的临界温度  $T_c = 252\text{K}$ .

#### 3. 原子同时作平动和振动的情况

采用前述类似步骤,由(7)和(4)式可以得到原子同时作平动和振动时的状态方程

$$p = \frac{a'(1+\alpha)^2}{\tilde{A}^2} - \frac{t}{b'(1+\alpha)^2} \ln \left[ 1 - \frac{b'(1+\alpha)^2}{\tilde{A}} \right] + \frac{a'tx(1+\alpha)^2}{\tilde{A}^2} f(T) - \frac{a'(1-x)tM(t)(1+\alpha)^2}{\tilde{A}^2}. \quad (14)$$

临界温度是: 不考虑非谐项 ( $\alpha_0 \neq 0, \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ ) 时,  $T_c = 276\text{K}$ ; 考虑非谐项 ( $\alpha_0 \neq 0, \varepsilon_1 \neq 0, \varepsilon_2 \neq 0$ ) 时,  $T_c = 274\text{K}$ .

### 四、玻意耳温度与玻意耳线

众所周知,三维情况下,量  $PV/NkT$  以粒子数密度  $\rho$  为变量进行维里展开:

$$PV/NkT = 1 + B_2(T)\rho + B_3(T)\rho^2 + \dots$$

$B_2(T)$ ,  $B_3(T)$  分别为第二、第三维里系数,其中  $B_2(T) = 0$  时的温度称玻意耳温度,记为  $T_B$ . 与其它温度相比,在此温度下系统更类似于理想体系;同时,许多实际液体(如液氮等)在  $T_B$  附近,  $\rho$  与  $T$  的关系是线性的. 文献[6]称  $PV/NkT = 1$  时的  $\rho$ - $T$  曲线为玻意耳线,并由一些半经验物态方程计算出玻意耳温度与临界温度的比值,画出了玻意

耳线,但未从微观上讨论。下面从微观上论述。

### 1. 原子不动时的情况

设体系处于最紧密堆积时原子数密度为  $\rho_0$ , 临界情况为  $\rho_c$ , 通常为  $\rho$ 。由  $\rho = N/A$ ,  $\rho_0 = N/A_0$ ,  $\tilde{A} = \rho_0/\rho$ ,  $p = PA_0/N\varepsilon = P/\rho_0\varepsilon$ , 可将状态方程(11)改写为

$$P = \rho kT \left\{ \frac{a'\varepsilon}{kT} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) - \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right) \frac{1}{b'} \ln \left[ 1 - \frac{\rho}{\rho_0} b' \right] \right\}.$$

由于  $A > A_0$ , 有  $\rho_0 > \rho$ , 而  $b' \approx 1$ , 因而  $\rho b'/\rho_0$  较小。将第二项展开为级数, 可得

$$P = \rho kT \left\{ 1 + \left( \frac{b'}{2} + \frac{a'\varepsilon}{kT} \right) \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) + \frac{1}{3} b'^2 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (15)$$

求得第二、三维里系数为

$$B_2(T) = \left( \frac{b'}{2} - \frac{a'\varepsilon}{kT} \right) \rho_0^{-1}, \quad B_3(T) = b'^2/3\rho_0^2.$$

令  $B_2(T) = 0$ , 得到原子不动时的玻意耳温度  $T_B = -2a'\varepsilon/kb' = 615\text{K}$ , 玻意耳温度与临界温度的比值  $T_B/T_c = 4$ 。

在(15)式中, 令  $P = \rho kT$ , 利用  $\tilde{A}_c = \rho_0/\rho_c = 2b$ ,  $T_B = -2a'\varepsilon/kb'$ , 可得到玻意耳线的数学表示式为

$$\frac{T}{T_B} = -\frac{1}{4} \left( \frac{\rho}{\rho_c} \right) \left\{ 1 + 2 \left( \frac{\rho_c}{\rho} \right) \ln \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\rho}{\rho_c} \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (16)$$

将(16)式中的对数进行展开, 略去高次项, 得到

$$\frac{T}{T_B} = 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{\rho}{\rho_c} \right). \quad (17)$$

这与由范德瓦耳斯经验方程得到的玻意耳线一致<sup>[6]</sup>。

### 2. 原子作平动时的情况

将(13)式改写为

$$P = \rho kT \left\{ \frac{a'\varepsilon(1+\alpha)^2}{kT} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) - \frac{1}{b'(1+\alpha)^2} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) \ln \left[ 1 - b'(1+\alpha)^2 \frac{\rho}{\rho_0} \right] + a'(1+\alpha)^2 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) f(T) \right\}. \quad (18)$$

展开第二项后可得第二、三维里系数为

$$B_2(T) = \left[ \frac{b'}{2} + \frac{a'\varepsilon}{kT} + a'f(T) \right] (1+\alpha)^2 \rho_0^{-1},$$

$$B_3(T) = \frac{1}{3} b'^2 (1+\alpha)^4 \rho_0^{-2}.$$

令  $B_2(T) = 0$ , 求得原子作平动时的玻意耳温度  $T_{B_1} = 592\text{K}$ , 它与原子作平动时临界温度的比值  $T_{B_1}/T_c = 2.349$ 。

在(18)式中令  $P = \rho kT$ , 求得此种情况下玻意耳线的数学表示式为

$$\frac{T}{T_{B_1}} = -\frac{1}{4} \left( \frac{\rho}{\rho_c} \right) \left\{ 1 + 2 \left( \frac{\rho_c}{\rho} \right) \ln \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\rho}{\rho_c} \right) \right] + \left( \frac{kT_c}{\varepsilon} \right) f(T) \right\}^{-1} Q^{-1}, \quad (19)$$

式中

$$\theta = 1 + f(T_{B_1}) \left[ \left( \frac{\varepsilon}{kT_{B_1}} \right) - 1 - \frac{2T_{B_1}}{\alpha(T_{B_1})} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{T_{B_1}} \right]^{-1} = 1.0373.$$

### 3. 原子同时作平动和振动的情况

采用相同的步骤,由(14)式可求得这种情况下的第二、三维里系数分别为

$$B_2(T) = \left[ \frac{b'}{2} + \frac{a'\varepsilon}{kT} + a'xf(T) - a'(1-x)M(T) \right] (1+\alpha)^2 \rho_0^{-1},$$

$$B_3(T) = \frac{1}{3} b'^2 (1+\alpha)^4 \rho_0^{-2}.$$

由  $B_2(T) = 0$ , 求得这种情况的玻意耳温度为

$$T_B = T_{B_1} \left\{ 1 + a'(1-x)M(T_{B_1}) \left[ \frac{b'}{2} - 2a' + a'x \right. \right. \\ \left. \left. + a'(1-x)T_{B_1} \left( \frac{dM}{dT} \right)_{T_{B_1}} - a'(1-x) \frac{2T_{B_1}}{\alpha(T_{B_1})} \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{T_{B_1}} \right]^{-1} \right\}.$$

分别将简谐情况的  $M(\varepsilon)$  和非简谐情况的  $M(\varepsilon)$  代入, 得到: 不考虑非简谐振动项时,  $T_B = 649.4\text{K}$ ; 考虑非简谐振动项时,  $T_B = 651.6\text{K}$ . 它们与相应情况的临界温度的比值为  $T_B/T_c = 2.253$  (简谐)或  $T_B/T_c = 2.378$  (非简谐). 原子同时作平动和非简谐振动时的玻意耳线的数学表示式为

$$\frac{T}{T_B} = -\frac{1}{4} \left( \frac{\rho}{\rho_c} \right) \left\{ 1 + 2 \left( \frac{\rho_c}{\rho} \right) \ln \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\rho}{\rho_c} \right) \right] \right. \\ \left. - \frac{a'x}{2b'} \left( \frac{\rho}{\rho_c} \right) f(T) + \frac{a'(1-x)}{2b'} \left( \frac{\rho}{\rho_c} \right) M(T) \right\}^{-1} B^{-1}, \quad (20)$$

式中  $B = 1.1378$  (简谐情况)或  $B = 1.1418$  (非简谐情况).

表 2 列出液氦的  $T_B/T_c$  的实验值和由一些半经验物态方程算出的  $T_B/T_c$  值以及本文的计算值. 表 2 中的 VDW 指范德瓦耳斯方程, D 指底特里奇方程, HSVDW 指刚球型范德瓦耳斯方程, RK 指由 Redlick 和 Kwong 对范德瓦耳斯方程进行改进后的物态方程.

表 2 液氦的玻意耳温度与临界温度的比  $T_B/T_c$ .

| 实验值  | 经验方程的计算值 |   |       |      | 本文的计算值 |       |          |
|------|----------|---|-------|------|--------|-------|----------|
|      | VDW      | D | HSVDW | RK   | 原子不动   | 原子作平动 | 原子作平动和振动 |
| 2.72 | 3.377    | 4 | 2.62  | 2.90 | 4      | 2.349 | 2.378    |

由(16), (19)和(20)式示出的玻意耳线如图 3 所示. 图 3 中的曲线 1 为由底特里奇方程的结果, 曲线 2 为本文在原子同时作平动和非简谐振动时的结果, 曲线 3 为本文在原子不动时得到的结果, 原子在作平动时的曲线介于曲线 2 和 3 之间(图中未示出). 由表 2 的数据和图 3 看出: 考虑到原子作平动和振动后, 得到的曲线与由经验状态方程得到的曲

线相近,而比值  $T_B/T_c$  与实验值接近。

## 五、结 论

1. 只要考虑原子相互作用势和原子作平动和振动,即可利用 Collins 模型,从微观上讨论低温液体的临界温度、玻意耳温度和玻意耳线等热力学性质。

2. 本文所得的玻意耳线方程与由底特里奇方程所得的结果相近,而一级近似方程与范德瓦耳斯方程得的结果完全一致。

3. 考虑非简谐振动后的结果更接近实验。要较准确地讨论系统的热力学性质,应同时考虑原子相互作用势、原子作平动和非简谐振动以及平动、振动的几率性。

上述采用的方法可讨论其它单原子低温液体的热力学性质。

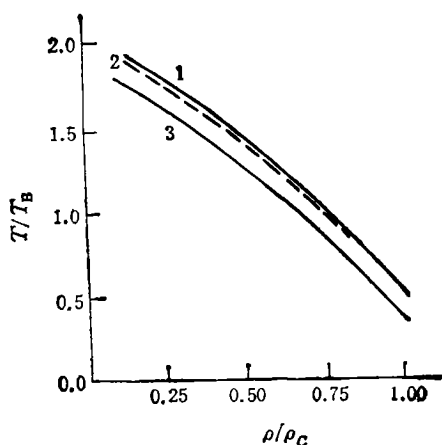


图3 不同情况的玻意耳线

- [1] H. Kawamura, *Prog. Theor. Phys.*, **63**(1980), 24.
- [2] Do Yijing, Chen Lirong and Yan Tzutung, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15**(1982), 7090.
- [3] Do Yijing, Chen Lirong and Yan Tzutung, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15**(1982), 3059.
- [4] 郑瑞伦,西南师范大学学报,**15**(1990),189.
- [5] C. 基特尔著,杨顺华译,固体物理导论,科学出版社,北京,1979,第87页.
- [6] J. G. Powles, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **16**(1983), 502.

## THE INFLUENCES OF ANHARMONIC VIBRATION ON CRITICAL POINT AND BOYLE CURVE OF LIQUID Ar

ZHENG RUI-LUN

*Department of Physics, Southwest China Teachers University, Chongqing 630715*

HU XIAN-QUAN

*Departments of Physics, Chongqing Teachers College, Chongqing 630047*

(Received 7 June 1993)

### ABSTRACT

By making use of collins model and taking Ar as an example, we calculated the thermodynamical function of liquid taking into account of the existence of vacancies, studied the critical point, Boyle temperature, Boyle Curve under the codition of motionlessness, translation and anharmonic vibration of atoms. The results obtained are close to experimental values and the results from empirical equation.

PACC: 3428