

Eine Näherung zu dem Lennard-Jones-Devonshire-Potential eines Moleküls innerhalb einer Zelle des Zellmodells*

Von

Friedrich Kohler**

Aus dem Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, U. S. A.

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Januar 1962)

Bisher wurden zwei Näherungen zu dem *Lennard-Jones-Devonshire-Potential*¹ in der Literatur ausführlich diskutiert und verschiedentlich verwendet²: Der harmonische Oszillator und das Kastenpotential. Beide Näherungen dienen einerseits der mathematischen Vereinfachung, andererseits ließ sich in diesen Näherungen die Molekülbewegung innerhalb einer Zelle entweder als harmonische Schwingung oder als Translation auffassen. Doch waren beide Näherungen nur in einem sehr beschränkten Temperaturintervall verwendbar; der harmonische Oszillator nur bei extrem tiefen Temperaturen, das Kastenpotential bei verhältnismäßig hohen Temperaturen. Darum wird hier eine Kombination dieser beiden Näherungen versucht, wonach der Potentialverlauf durch einen flachen Boden und parabolische Wände wiedergegeben wird. Das Ausmaß des flachen Bodens kann nicht ganz willkürlich festgesetzt werden. Doch läßt sich die Willkür beträchtlich vermindern, wenn man die Bedingung beachtet, daß die Schwingungsfrequenz für die Molekülbewegung, die durch den Anstieg der parabolischen Wände gegeben ist, für Zellen unendlicher Größe gegen Null gehen muß. Das so erhaltene Modell liefert eine Zustandsgleichung, die mit der des ausführlichen *Lennard-Jones-Devonshire-Modells* zumindest bis zum Siede-

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

** Beurlaubt vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien.

¹ J. E. Lennard-Jones und A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. [London] A **163**, 53 (1937).

² R. H. Fowler und E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge 1939, S. 802 und 808; I. Prigogine und G. Garikian, J. Chim. Phys. **45**, 273 (1948); I. Prigogine und V. Mathot, J. Chem. Phys. **20**, 49 (1952).

punkt vollkommen übereinstimmt, und ermöglicht eine Diskussion der Molekülbewegung in den geläufigen Termen der Translation und Oszillation³.

I. Einleitung

Das freie Volumen eines Moleküls ist im Zellmodell durch den Ausdruck

$$\Psi' = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 e^{-\frac{\psi(r) - \psi(0)}{kT}} dr \quad (1)$$

gegeben. Dabei bedeutet r den Abstand des Schwerpunktes des betrachteten Moleküls vom Zentrum der Zelle und $\psi(r)$ die potentielle Energie des Moleküls im Felde seiner Nachbarn, wenn es sich am Ort r befindet. Bei der Berechnung von $\psi(r)$ wird angenommen, daß die Nachbarmoleküle in den Mittelpunkten ihrer Zellen fixiert sind, daß das Potentialfeld um den Mittelpunkt einer Zelle praktisch sphärische Symmetrie besitzt, daß die potentielle Energie als Summe der Energien zwischen Molekülpaaren aufgefaßt werden kann und daß die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Molekülpaar ε durch die Gleichung

$$\varepsilon = A/R^{12} - B/R^6 \quad (2)$$

wiedergegeben werden kann. In Gl. (2) bedeutet R den Abstand zwischen den Schwerpunkten der beiden Moleküle. Alle diese Voraussetzungen sind in der Literatur ausführlich diskutiert worden; die erste und die letzte Voraussetzung ist -- um den Preis erhöhter mathematischer Schwierigkeiten -- gelegentlich durch weniger einschränkende ersetzt worden. Im folgenden soll aber auf primitivere Art versucht werden, die Molekülbewegung mit ausreichender Genauigkeit in Termen von Translation und Oszillation zu beschreiben.

Lennard-Jones und *Devonshire*¹ erhielten für $\psi(r)$ den Ausdruck

$$\psi(r) = \frac{z}{2} \int_0^{\pi} \{A[r^2 + a^2 - 2ar \cos \vartheta]^{-6} - B[r^2 + a^2 - 2ar \cos \vartheta]^{-3}\} \sin \vartheta d\vartheta, \quad (3)$$

wobei z die Koordinationszahl eines Moleküls darstellt (üblicherweise entsprechend einer Dichtestpackung gleich 12 gesetzt) und a der Abstand zwischen den Mittelpunkten benachbarter Zellen ist und daher mit dem Volumen zusammenhängt. Es ist vorteilhaft, die Konstanten A und B in Gl. (2) durch die Koordinaten des Minimums des Potentials zwischen einem Molekülpaar auszudrücken (vgl. Abb. 1), die mit ε^* und R^* be-

³ Die Idee, die Molekülbewegung im kondensierten Zustand als Summe von Translation und Oszillation zu beschreiben, ist schon von *O. K. Rice* in „Phase Transformations in Solids“, ed. by *Smoluchowski*, Wiley 1951, behandelt worden.

zeichnet werden. Die Konstante A ist dann gegeben durch $\varepsilon^*(R^*)^{12}$, während B durch $2 \varepsilon^*(R^*)^6$ ausgedrückt ist. Führt man ferner die Größen Λ und α durch die Definitionsgleichungen

$$\Lambda = z\varepsilon^*$$

$$\alpha = (R^*/a)^6$$

ein und berücksichtigt man den Einfluß der nichtnächsten Nachbarn⁴ (dadurch wird der Faktor 2 im Anziehungsterm zu 2,409 und der Faktor 1 im Abstoßungsterm zu 1,011 verändert), so kann $\psi(0)$ geschrieben werden⁵

$$\psi(0) = -\Lambda (2,409\alpha - 1,011\alpha^2). \quad (4)$$

Abb. 4 zeigt (strichlierte Kurven) $\psi(r)$ nach Lennard-Jones und Devonshire Gl. (3) für verschiedene Werte von α .

Die Näherung des Kästenpotentials nimmt einen Potentialverlauf an, der durch einen flachen Boden innerhalb der Zelle und unendlich steile Wände am Rand der Zelle darzustellen ist. Die Tiefe des flachen Bodens

ist durch Gl. (4) bestimmt, die Wände werden in einer Entfernung von $(a - D)/2$ vom Zellmittelpunkt angenommen. Daher vereinfacht sich Gl. (1) für diesen Fall zu

$$\Psi' = 4\pi \int_0^{(a-D)/2} r^2 dr = \pi (a - D)^3/6. \quad (5)$$

D bezeichnet den Moleküldurchmesser (vgl. Abb. 1), der durch $0,8909 R^*$ gegeben ist. Die obere Integrationsgrenze erscheint etwas willkürlich.

⁴ R. H. Wentorf, Jr., R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder und C. F. Curtiss, J. Chem. Phys. **18**, 1484 (1950); J. E. Lennard-Jones und A. E. Ingham, Proc. Roy. Soc. [London] **A 107**, 636 (1925).

⁵ Die Bezeichnungsweise schließt sich eng an die Arbeiten von Prigogine und Mitarb. an; vgl. auch F. Kohler, Mh. Chem. **88**, 857 (1957).

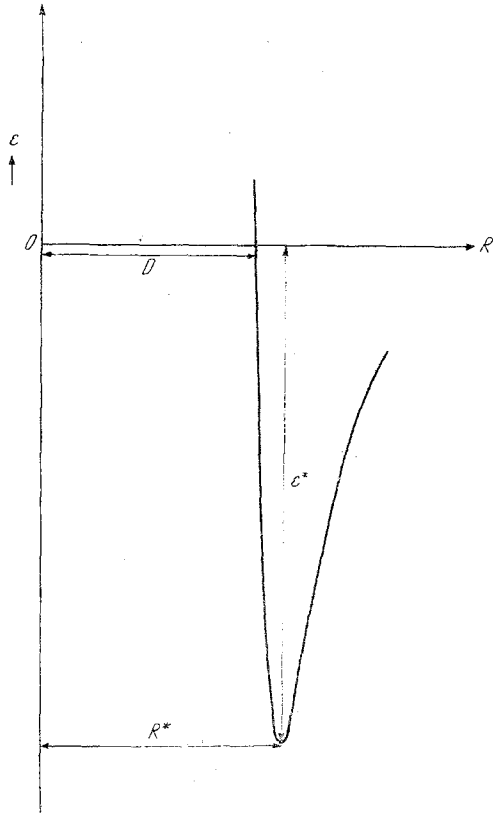


Abb. 1. Zur Definition der Größen D , R^* und z^*

Wenn man strikt die Voraussetzung aufrecht erhält, daß die Nachbarmoleküle im Mittelpunkt ihrer Zellen festgehalten zu denken sind, so würde es richtig erscheinen, bis zu $(a - D)$ zu integrieren. Während in den meisten Anwendungen des Zellmodells der Faktor vor $(a - D)$ keine Bedeutung hat, benötigt man den Faktor $1/2$, wenn man bei der Extrapolation auf geringe Dichten die korrekte Zustandssumme für ein ideales Gas erhalten will. Denn für diesen Fall soll Ψ' in v/N , das Volumen pro Molekül, übergehen. Für niedere Dichten (große Zellabstände) kann D gegen a vernachlässigt werden, und a hängt mit dem Volumen nach

$$a^3 = v\sqrt{2}/N \quad (6)$$

zusammen, wenn man für die Zellen eine kubische Dichtestpackung mit $z = 12$ annimmt. Daher erhält man mit Gl. (5) und (6) für den Grenzfall geringer Dichte für $\Psi' = 0,74 v/N$; der Faktor 0,74 stellt den nicht genutzten Raum in der kubischen Dichtestpackung dar und ist hier durch die einander widersprechenden Voraussetzungen der kubischen Packung und des kugelsymmetrischen Potentialverlaufs um die Zellmittelpunkte bedingt.

Bei der Näherung des harmonischen Oszillators berücksichtigt man in Gl. (3) nur die Terme, die in (r/a) quadratisch sind und vernachlässigt alle Terme höherer Ordnung. Das Ergebnis ist

$$\psi(r) - \psi(0) = \Lambda [22\alpha^2 - 10\alpha](r/a)^2. \quad (7)$$

Setzt man Gl. (7) in Gl. (1) ein und multipliziert man Ψ' mit $(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$, so erhält man die Zustandssumme für einen harmonischen Oszillator (für den Grenzfall hoher Temperaturen):

$$\Psi' (2\pi mkT/h^2)^{3/2} = \Psi' = (kT/h\nu)^3, \quad (8)$$

wobei die Frequenz ν durch

$$\nu = \frac{\alpha^{1/6}}{R^* \sqrt{2\pi m}} \left[\frac{\Lambda (22\alpha^2 - 10\alpha)}{\pi} \right]^{1/2} \quad (9)$$

gegeben ist. Wie aus Gl. (9) zu ersehen ist, wird die Frequenz ν für $\alpha = 10/22 = 0,4545$ Null und nimmt für geringere Dichten negative Werte an. Diese Tatsache zeigt in drastischer Weise die Unbrauchbarkeit der Näherung des harmonischen Oszillators für geringe Dichten. Die negativen Werte für die Frequenz bei geringen Dichten kommen dadurch zustande, daß in der Rechnung nicht über die tatsächlichen Positionen der Nachbarmoleküle gemittelt wird, sondern angenommen wird, daß sich alle Nachbarmoleküle in den Zellmittelpunkten befinden.

II. Die neue Näherung

Abb. 2 zeigt den Potentialverlauf, wie er der neuen Näherung zugrunde gelegt wird. Der Anstieg der Parabel ist derselbe wie in der Näherung des harmonischen Oszillators für einen Zeldurchmesser a_1 , d. h. für einen Zeldurchmesser, der erhalten wird, wenn man den flachen Boden heraus-schneidet. Das freie Volumen ist gegeben durch

$$\Psi' = 4\pi \int_0^{(a-a_1)/2} r^2 dr + 4\pi \int_{(a-a_1)/2}^{\infty} r^2 \exp \left\{ -\frac{\Lambda}{kT} (22\alpha_1^2 - 10\alpha_1) \left(\frac{2r - a + a_1}{2a_1} \right)^2 \right\} dr, \tag{10}$$

wobei $\alpha_1 = (R^*/a_1)^6$ ist. Damit erhält man für die Zustandssumme, soweit sie die Molekülbewegung innerhalb einer Zelle betrifft, im Grenzfall hoher Temperaturen

$$\Psi = \frac{\pi}{6} (a - a_1)^3 \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{\pi}{2} (a - a_1)^2 \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right) \left(\frac{k T}{h \nu_1} \right) + 2 (a - a_1) \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{k T}{h \nu_1} \right)^2 + \left(\frac{k T}{h \nu_1} \right)^3. \tag{11}$$

Die Frequenz ν_1 ist hiebei durch Gl. (9) gegeben, wenn dort für α die Größe α_1 eingesetzt wird.

Das Problem ist nun, eine physikalisch sinnvolle Vorschrift zur Bestimmung der Größe a_1 zu finden. Im Grenzfall geringer Dichten wird man nur mehr Translationsbewegung erwarten. Dann muß die Ausdehnung des flachen Bodens etwa dieselbe sein wie in der Näherung des Kastenpotentials. D. h. wenn a immer größer wird, muß a_1 einen fixen Wert von der Größenordnung D erreichen. Andererseits soll die neue Näherung für den Grenzfall hoher Dichten und tiefer Temperaturen in die Näherung des harmonischen Oszillators übergehen, d. h. a_1 soll dann mit a identisch werden. Schreibt man

$$a - a_1 = f(a - D), \tag{12}$$

so soll der Faktor f für den Grenzfall großer Dichten (tiefer Temperaturen) gegen Null und für den Grenzfall kleiner Dichten gegen Eins gehen. Eine Funktion, die diese Forderungen erfüllt, ist

$$f = \left(\frac{a - a_0}{a - D} \right)^n, \tag{13}$$

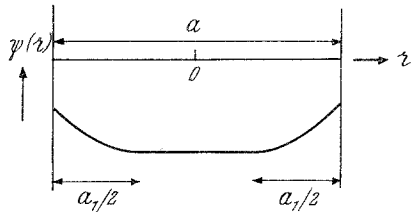


Abb. 2. Der Potentialverlauf für ein Molekül innerhalb seiner Zelle nach der neuen Näherung (schematisch)

wobei $a_0 = 0,97123 R^*$, d. i. der Wert, für den $\psi(0)$ [vgl. Gl. (4)] minimal wird und der daher (für den Druck Null) dem absoluten Nullpunkt entspricht. Der Exponent n in Gl. (13) kann durch eine nähere Betrachtung des Grenzfalles geringer Dichten festgelegt werden. Wie eben festgestellt, nimmt a_1 für große Dichten den Wert $0,97123 R^*$ an und soll mit a zunehmen, was ein Abnehmen der Frequenz bedingt. Andererseits soll die Frequenz ν_1 nicht für endliche Dichten durch Null gehen, sondern soll gerade gegen Null streben, wenn die Dichte unendlich gering wird. Nach Gl. (9) ist dazu erforderlich, daß a_1 für den Grenzfall geringer Dichten den Wert $1,14044 R^*$ annimmt. Legt man die Gl. (12) und (13) der Berechnung von a_1 zugrunde, so kann man diese Bedingung nur mit einem Exponenten erfüllen, der ein wenig größer als 3 ist. Für den Exponenten $n = 3$ erhält man für a_1 im Grenzfall geringer Dichten den Wert $1,13191 R^*$. Nachdem das Verhalten bei geringen Dichten mit Hilfe der Theorie des Freien Volumens sowieso kaum mit ausreichender Genauigkeit beschrieben werden kann, benützen wir der Einfachheit halber den Exponenten 3. Damit wird auch erreicht, daß der zweite Term von Gl. (10) auch im Grenzfall geringer Dichten endlich bleibt.

Um Gl. (11) für tiefe Temperaturen zu verbessern, wird die Quantenzustandssumme für einen harmonischen Oszillator eingeführt und damit auch die Nullpunktsenergie berücksichtigt:

$$\Psi = \frac{\pi}{6} C^3 + \frac{\pi}{2} C^2 B + 2 C B^2 + B^3, \quad (14)$$

wobei

$$C = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{1/2} A f \alpha^{-1/6} R^*; \quad A = 1 - 0,890899 \alpha^{1/6};$$

$$f = \left(\frac{1 - 0,971235 \alpha^{1/6}}{A} \right)^3 \quad (14a)$$

und

$$B = \frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1 - \exp(-h\nu/kT)}; \quad \nu = \frac{\alpha_1^{1/6}}{R^*} \sqrt{\frac{2\pi m}{\pi}} \left[\frac{\Lambda (22\alpha_1^2 - 10\alpha_1)}{\pi} \right]^{1/2};$$

$$\alpha_1 = \frac{\alpha}{(1 - fA)^6}. \quad (14b)$$

III. Die Zustandsgleichung

Die Zustandsgleichung soll hier nur für verschwindenden Druck diskutiert werden. Setzt man dementsprechend die Ableitung der Freien Energie nach dem Volumen gleich Null, so erhält man die Gleichung

$$2 RT \partial \ln \Psi / \partial \alpha = N_L \partial \psi(0) / \partial \alpha, \quad N_L \dots \text{Loschmidtsche Zahl}, \quad (15)$$

wodurch das Volumen in Abhängigkeit von der Temperatur für verschwindenden Druck festgelegt wird. Die so erhaltene Zustandsgleichung wird in Abb. 3 mit derjenigen verglichen, die von dem ausführlichen

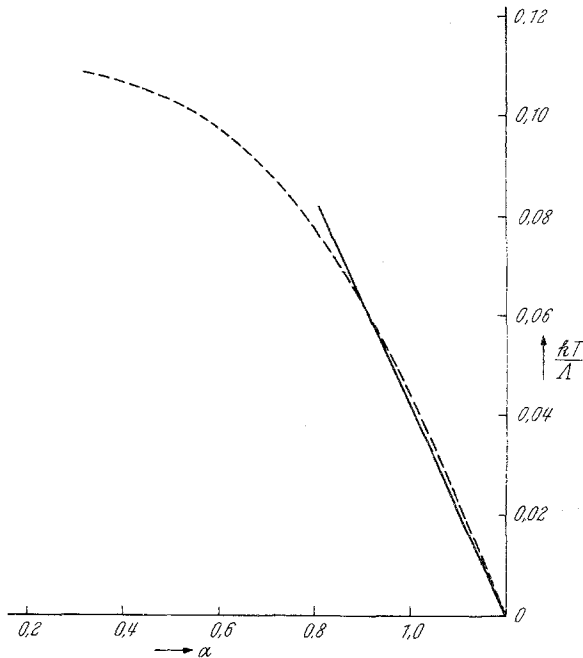


Abb. 3. Die Zustandsgleichung für vernachlässigbaren Druck nach der Theorie von *Lennard-Jones* und *Devonshire* (strichliert, nach Literaturzit. 4) und nach der hier beschriebenen Näherung (ausgezogene Kurve)

Modell von *Lennard-Jones* und *Devonshire* abzuleiten ist. Dazu wurde kT/Λ gegen $\alpha = N_L^2 R^{*6}/(2 v^2)$ aufgetragen. Für $T = 0$ muß in beiden Fällen $\alpha = 1,1915$ sein. Die Übereinstimmung ist bis zu Temperaturen, die oberhalb des Siedepunktes von Flüssigkeiten liegen, ausgezeichnet.

Da die Berechnung der Ableitung $\partial \ln \Psi / \partial \alpha$ etwas langwierig ist, sind im folgenden die entsprechenden Formeln detailliert angegeben:

$$\frac{\partial \ln \Psi}{\partial \alpha} = \frac{\frac{\pi}{6} C^3 (3 C^*) + \frac{\pi}{2} C^2 B (2 C^* + B^*) + 2 C B^2 (C^* + 2 B^*) + B^3 (3 B^*)}{\Psi} \quad (16)$$

Dabei ist

$$C^* = -\frac{1}{6 \alpha} \left(1 + 3 \frac{0,971235 \alpha^{1/6}}{1 - 0,971235 \alpha^{1/6}} - 2 \frac{0,890899 \alpha^{1/6}}{A} \right) \quad (16 a)$$

$$B^* = -\frac{h}{kT} \frac{\partial v}{\partial \alpha} \left(0,5 + \frac{\exp(-h v/kT)}{1 - \exp(-h v/kT)} \right) \quad (16 b)$$

$$\frac{\partial v}{\partial \alpha} = \frac{v}{\alpha} \left(\frac{11 \alpha_1}{22 \alpha_1 - 10} + \frac{2}{3} \right) [1 - \alpha_1^{1/6} (2,913705 f^{2/3} - 1,781798 f)] \quad (16c)$$

IV. Diskussion

Als der wesentliche Vorteil der beschriebenen Näherung wird die Beschreibung der Molekülbewegung in Termen von Translation und Oszillation angesehen. Die Willkür in der Aufteilung der Anteile von

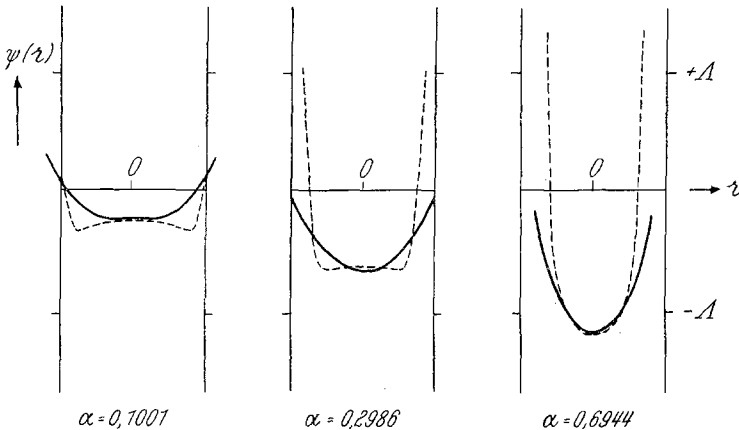


Abb. 4. Vergleich für den Potentialverlauf eines Moleküls innerhalb einer Zelle nach der Theorie von *Lennard-Jones* und *Devonshire* (strichliert, nach Literaturzit. 2) und nach der hier beschriebenen Näherung für verschiedene Werte von α

Translation und Oszillation liegt in der Wahl der Funktion (13), konnte aber durch die nicht willkürliche Festlegung des Exponenten wesentlich vermindert werden. Schließlich ist die Voraussetzung in der ausführlichen Theorie von *Lennard-Jones* und *Devonshire*, daß die Nachbarmoleküle in den Mittelpunkten ihrer Zellen lokalisiert sind, kaum weniger willkürlich. Man kann die neue Näherung bis zu einem gewissen Grade als ein Ausmitteln über die Positionen der Nachbarmoleküle auffassen. Das wird durch Abb. 4 illustriert, wo der Potentialverlauf für beide Behandlungsweisen als Funktion der Position des zentralen Moleküls wiedergegeben ist.