

# Хатуу-бөмбөлөг уусгагчид ууссан хатуу-бөмбөлөг уусгагчийн илүүдэл химийн потенциал

Ц. Банзрагч\*, Ц. Цогбаяр, Х. Цоохүү

ШУА, Физик технологийн хүрээлэн

Нэг компонентот хатуу-бөмбөлөг уусгагч болон нэг-компонентот хатуу-бөмбөлөг уусгагчийн хувьд уусгагч нь бүрэн ууссан үед интеграл тэгшитгэлийн онолыг Перкус-Иевикийн болон Мартынов-Саркисовын ойролцооллод хэрэглэв. Уусгагчийн илүүдэл химийн потенциалыг корреляцийн функцүүдээр илэрхийлэгдэх аналитик илэрхийллийг ашиглаж, уусгагч болон уусгагч бөмбөлгүүдийн диаметрийн харьцааны 0-2 утгуудад, уусгагчийн хураангуйлсан нягт 0.1-0.9 үед тооцоолов. Тооцоолсон үр дүнгээ төлөвийн тэгшитгэлд үндэслэсэн аналитик илэрхийллээр мөн Монте-Карло аргаар тооцоолсон үр дүнгүүдтэй харьцуулахад нягт бага үед эдгээр нь хоорондоо илүү сайн тохирч байна. Харин нягт ихтэй үед Мартынов-Саркисовын ойролцоолол нь энэхүү аналитик илэрхийллээр бодсон болон Монте-Карло аргын үр дүнд илүү дөхсөн үр дүн өгч байна.

## I. ОРШИЛ

Статистик физикийн онолын хүрээнд хий, шингэний онолын судалгаанд системийг бүрдүүлэгч бөөмсийг хоорондоо үл нэвтрэлцэх хатуу бөмбөлөг гэж загварчлан үзэх нь бодит системийг судлахад чухал түлхэц болдог. Ийм хатуу-бөмбөлөг (хатуу-бөмбөлөг ХБ) системийн хувьд дотоод бүтцийг нь тодорхойлох корреляцийн функц мөн термодинамик хэмжигдэхүүнүүдийг онолын болон компьютер загварчлалын хүрээнд өндөр нарийвчлалтайгаар тооцоолон бодох боломжтой байдаг. Энэ нь цаашлаад өөр онолын арга, томьёоллыг хөгжүүлэх, тэдгээрийг шалгаж үзэх боломжийг өгдөг. Түүнчлэн хий болон шингэн системд хөндөх онолыг хэрэглэхдээ үндсэн системийг ХБ системээр төлөөлүүлж үзэх нь бодит нөхцөлд ихэнхдээ тохирдог [1].

Молекуляр уусалтын процесс нь физик, хими, биологийн процесст түгээмэл тохиолддог. Орчин үед энэхүү уусгагч-уусгагч системийг ХБ бөөмсөөс тогтох систем гэж загварчлан үзэж уусалтын процессыг молекуляр динамикийн (МД) болон Монте-Карло (МК) аргаар судлахаас гадна интеграл тэгшитгэлийн (интеграл тэгшитгэл ИТ) аргаар судлаачид өргөнөөр судалж байна [2]. Ийм системийн хувьд төлөвийн тэгшитгэл, химийн потенциал зэргийг аналитик илэрхийлэл, МД болон МК аргуудаар өндөр нарийвчлалтайгаар тооцоолох боломжтой. Энэ ажилд бид тэнцвэрийн нөхцөлд орших уусгагч-уусгагч системийг авч үзэх бөгөөд үүнд уусгагч, уусгагч нь нэг компонентот ХБ бөөмсөөс тогтох систем болно. Энэхүү

системийн хувьд ИТ-ийн аргыг хэрэглэж уусгагч нь бүрэн ууссан үеийн уусгагчийн илүүдэл химийн потенциалыг уусгагчийн нягт болон уусгагч, уусгагч бөмбөлгүүдийн диаметрийн харьцаанаас хамааруулж тооцоолох явдал нь бидний ажлын зорилго юм. Ингэхдээ бид Перкус-Иевикийн [3] болон Мартынов-Саркисовын [4] ойролцооллуудад ИТ-ийг бодож, улмаар корреляцийн функцүүдээр илэрхийлэгдэх аналитик илэрхийллээр илүүдэл химийн потенциалыг тооцоолно. Бидний өнөөдрийн мэдэж буйгаар яг энэ бодлогын хувьд илүүдэл химийн потенциалыг энэ аналитик илэрхийллээр тооцоолон бодсон ажил байхгүй болохоор энэ нь манай ажлын шинэлэг тал болно. Түүнчлэн гаргаж авсан үр дүнгээ МК аргаар [5,6] болон Бублик-Мансоор-Карнахан-Старлинг-Леланд (БМКСЛ)-ийн төлөвийн тэгшитгэлд үндэслэсэн аналитик илэрхийллээр [5] бодсон үр дүнгүүдтэй харьцуулна.

Өгүүлэл нь онолын хэсэг, үр дүн ба хэлэлцүүлэг, дүгнэлт гэсэн хэсгүүдээс бүрдэнэ.

## II. ОНОЛЫН ХЭСЭГ

### Харилцан үйлчлэлийн потенциал

Бид системийн бөөмс хоорондын харилцан үйлчлэлийг хатуу-бөмбөлөг потенциалаар сонгосон ба уусгагч-уусгагчийн (уг) хувьд энэ нь

$$u_{yr}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_{yr} \\ 0, & r \geq \sigma_{yr} \end{cases} \quad (1)$$

\* banzragchts@mas.ac.mn

(энд:  $\sigma_{yг} = \frac{1}{2}(\sigma_y + \sigma_r)$  нь уусагч (y) болон уусагч (r) бөөмийн диаметр) хэлбэртэй болно. Уусагч-уусагчийн (гг) хувьд харилцан үйлчлэл нь  $u_{гг}(r)$  (энд:  $\sigma_{гг} \equiv \sigma_r$ ) болно.

### Уусагч-уусагч системийн интеграл тэгшитгэл

Чандлер, Андерсон, Росски, Хирата нар нь нэг болон олон компонентот (хий, шингэн) системийн хувьд Орнстейн-Зерникийн интеграл тэгшитгэлийн онолыг уусагч-уусагч системийн хувьд өргөтгөн хөгжүүлсэн [7-10]. Энэхүү онолын хүрээнд холбоост ИТ-ийг уусагч-уусагч, уусагч-уусагч болон уусагч-уусагч систем тус бүрд бичиж тооцоолон боддог. Уусагч нь уусагчид бүрэн ууссан (уусагчийн нягт тэг) гэж үзвэл энэхүү холбоост гурван тэгшитгэл нь бодоход харьцангуй хялбар хэлбэрт шилждэг. Энэ үед уусагч-уусагчийн ИТ-ийг бодож шийдийг нь уусагч-уусагчийн ИТ-ийг бодоход хэрэглэдэг. Энэхүү ИТ-ийн онолын формализм, тэгшитгэлүүдийн гаргалгааг бид энд авч үзэлгүйгээр шууд тэгшитгэлийн тавилт, бодох процессыг авч үзнэ. Харин онолын дэлгэрэнгүй томъёолол, гаргалгааг [7-10]-ээс үзэх боломжтой. Уусагч нь бүрэн ууссан үеийн нэг компонентот уусагчийн хувьд ИТ нь

$$h_{гг}(\mathbf{r}) = c_{гг}(\mathbf{r}) + \rho \int c_{гг}(\mathbf{r}') h_{гг}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2)$$

(энд:  $\rho$ -уусагчийн нягт,  $h_{гг}(\mathbf{r})$ -уусагч-уусагчийн нийт корреляцийн функц,  $c_{гг}(\mathbf{r})$ -уусагч-уусагчийн шууд корреляцийн функц) болно.

Харин уусагч-уусагчийн хувьд ИТ-ийг бичвэл:

$$h_{yг}(\mathbf{r}) = c_{yг}(\mathbf{r}) + \rho \int c_{yг}(\mathbf{r}') h_{гг}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3)$$

(энд:  $h_{yг}(\mathbf{r})$ -уусагч-уусагчийн нийт корреляцийн функц,  $c_{yг}(\mathbf{r})$ -уусагч-уусагчийн шууд корреляцийн функц) болно. Энд бид эхлээд (2) тэгшитгэлийг бодож, шийд  $h_{гг}(\mathbf{r})$ -ийг (3) тэгшитгэлийг бодоход ашиглана. Уусагч-уусагчийн хувьд радиал түгэлтийн функц нь  $g_{гг}(\mathbf{r}) = h_{гг}(\mathbf{r}) + 1$  бол уусагчийн орчмын уусагчийн радиал түгэлтийн функц нь  $g_{yг}(\mathbf{r}) = h_{yг}(\mathbf{r}) + 1$  болно.

### Хаших харьцаа

Дээрх (2) ба (3) тэгшитгэлүүдэд байх нийт болон шууд корреляцийн функцүүд нь хоёулаа мэдэгдэхгүй болохоор шууд бодож болохгүй. Иймд эдгээрийг бодоход өөр нэмэлт (хаших)

тэгшитгэлтэй хамтатган тооцоолж олдог. Хаших тэгшитгэл нь уусагч-уусагчийн хувьд

$$h_{гг} = \exp[-\beta u_{гг} + \gamma_{гг} + B_{гг}] - 1 \quad (4)$$

(энд:  $\gamma_{гг} = h_{гг} - c_{гг}$  нь уусагч-уусагчийн дам корреляцийн функц,  $B_{гг}$  - уусагч-уусагчийн гүүр функц,  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$ -Больцманы тогтмол,  $T$ -системийн температур) хэлбэрээр илэрхийлэгддэг. Бид уусагч-уусагчийн хувьд хаших тэгшитгэл  $h_{yг}$ -ийг (4) тэгшитгэлийн хэлбэртэй ижилхэн байхаар сонгосон.

Гүүр функцийг ерөнхий хэлбэр нь Перкус-Иевикийн (Перкус-Иевикийн ПИ) ойролцоололд [3]

$$B = \ln(1 + \gamma) - \gamma \quad (5)$$

бол Мартынов-Саркисовын (Мартынов-Саркисовын МС) [4] ойролцоололд

$$B = \sqrt{1 + 2\gamma} - \gamma - 1 \quad (6)$$

болно.

Бид эхлээд (2) тэгшитгэлийг (4) хаших тэгшитгэлтэй хослуулан өөртөө-зохицох аргаар бодож  $h_{гг}$ -ийг олж түүнийгээ (3) тэгшитгэлд орлуулж улмаар харгалзах хаших тэгшитгэлтэй нь хослуулан мөн өөртөө зохицох аргаар бодож  $h_{yг}$ -ийг олно. Өөрөөр хэлбэл, (2) болон (3) тэгшитгэлүүдийг дэс дараалуулж тус, тусад нь бодсон. Уусагч-уусагч системийн хувьд ИТ-ийг бодсон жишээг Цогбаярын гитхаб хуудас [11]-ээс үзэж, онолын тооцоололтой дэлгэрэнгүй танилцах боломжтой.

### Илүүдэл химийн потенциал

Уусагч-уусагч системийн бүтцийг тодорхойлох корреляцийн функцүүдийг олсны дараа уусагчийн илүүдэл (и) химийн потенциалыг

$$\beta \mu^i = \rho \int \left[ \left( \frac{1}{2} h_{yг}^2 - c_{yг} - \frac{1}{2} h_{yг} c_{yг} \right) + \left( 1 + \frac{2}{3} h_{yг} \right) B_{yг} \right] d\mathbf{r} \quad (7)$$

(энд:  $B_{yг} \equiv B$ ) илэрхийллээр бодно [12-14]. Энэхүү (7) илэрхийллээс харвал уусагч нь бүрэн ууссан үед уусагчийн химийн потенциалыг тооцоолоход зөвхөн уусагч-уусагчийн бүтцийг илэрхийлэх корреляцийн функцүүд нь хангалттай байна. Түүнчлэн дээр дурдсанчлан гурван ИТ-ийн нэг нь болох уусагч-уусагчийн ИТ-ийг бодох шаардлагагүй байсан нь харагдаж байгааг тэмдэглэж байна.

Хоёр-компонентот шингэний хувьд аналитик БМКСЛ-ийн төлөвийн тэгшитгэлээс нэг компонентын нягтыг тэгрүү тэмүүлсэн хязгаарын тохиолдолд (экстраполяци) гаргаж авсан илэрхийлэл нь [5]:

$$\beta\mu^n = \frac{2\eta d^3}{(1-\eta)^3} + \frac{3\eta d^2}{(1-\eta)^2} + \frac{3\eta d(-d^2 + d + 1)}{1-\eta} + (-2d^3 + 3d^2 - 1) \ln(1-\eta) \quad (8)$$

(энд:  $d = \sigma_y/\sigma_r$  - уусгагч болон уусгагч бөөмсийн диаметрийн харьцаа,  $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma_r^3$  - уусгагчийн эзлэхүүн нягт) болно.

### Ш. ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Энэ ажилд бид уусгагч бөөмийн диаметр  $\sigma_r$ -тэй харьцангуй хэмжээсээр тооцоог хийсэн. Өөрөөр хэлбэл, үндсэн бөөмөөр уусгагчийн бөөмийг сонгож авсан. (2) ба (3) ИТ-ийг харгалзах хаших тэгшитгэлтэй нь Пикардын (тогтмол) итерацийн аргаар хослуулсан бодсон ба энэ тооцоонд хаших тэгшитгэл нь захын нөхцөл болж өгнө. Ингэхдээ хаших тэгшитгэлийг координатын огторгуйд, ИТ-ийг Фурье огторгуйд бодно. Улмаар ИТ-ийн шийдээ ашиглан (7) илэрхийллээр илүүдэл химийн потенциалыг тооцоолсон. ИТ-ийн арга нь статистик механикийн далд арга учраас ИТ-ийг хэрэглэхэд системийг бүрдүүлэгч бөөмийн тоо нь чухал биш, өөрөөр хэлбэл, ИТ-ийг бодоход бөөмийн тоо хамаардаггүй. Харин ИТ-ийг хэрэглэхэд системийн компонент (атом) бүрийн тоогоор интеграл тэгшитгэл бичигддэг. Иймд бидний тооцоонд зөвхөн (2) болон (3) тэгшитгэлийг бодоход хангалттай. Харин ил аргуудын нэг болох МК арга нь бөөмсийн тоо болон тэдгээрийн конфигурацийг тооцдог билээ. Харилцан үйлчлэл зөвхөн зайнаас хамаарсан учраас Фурье дүрийг нэг хэмжээст огторгуйд тооцоолсон. Тооцооллд зайн шугаман хэмжээ  $L = 32\sigma_r$ , торон цэгүүдийн тоо  $N = 2^{15}$  болно. Өөртөө зохицох тооцооны нийлэлтийн шалгуурыг дараалсан итерацийн шууд бус (дам) корреляцийн функцэд (энэ нь нийт болон шууд корреляцийн функцүүдийг өөртөө агуулсан)  $10^{-6}\sigma_r$  гэж тавьсан.

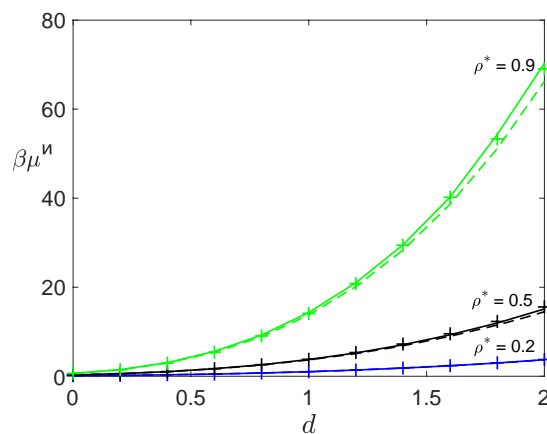
1-р хүснэгтэд бид  $d = 0.4, 1.2, 2$  болон уусгагчийн хураангуйлсан нягт  $\rho^* = \rho\sigma_r^3 = 0.1, 0.4, 0.8$  үед уусгагчийн илүүдэл химийн потенциалыг ПИ, МС ойролцоолуудад (7) илэрхийллээр тооцоолсон үр дүнгээ (8) аналитик

илэрхийллээр (илэрх.) тооцоолсон үр дүн болон МК [6] аргын үр дүнтэй харьцуулав.

Энэ хүснэгтээс харвал уусгагчийн нягт бага ( $\rho^* \leq 0.4$ ) үед дээрх үр дүнгүүд хоорондоо сайн тохирч байна. Нягт их ( $\rho^* = 0.8$ ) үед ПИ ойролцоололд тооцоолсон утга нь МС ойролцоололд бодсон болон (8) аналитик илэрхийллээр тооцоолсон утгуудаас бага байна. Мөн МК [6] аргын үр дүн нь ихэнхдээ (8) аналитик илэрхийллийн утгаас зөрүүтэй харагдаж байна. Энэ нь энэхүү МК [6] аргын тооцоо нь хангалттай сайн нарийвчлалтай биш байгааг илтгэнэ.

1-р хүснэгт. ХБ уусгагчид ууссан ХБ уусгагчийн илүүдэл химийн потенциал.

d	$\beta\mu^n$			
	ПИ	МС	8 илэрх.	МК [6]
$\rho^* = 0.1$				
0.4	0.15	0.15	0.15	0.169
1.2	0.62	0.62	0.62	0.678
2.0	1.62	1.62	1.62	1.753
$\rho^* = 0.4$				
0.4	0.76	0.76	0.76	0.776
1.2	3.55	3.62	3.67	3.540
2.0	9.85	10.1	10.4	9.748
$\rho^* = 0.8$				
0.4	2.29	2.35	2.29	2.617
1.2	14.0	14.7	14.8	13.759
2.0	44.0	46.7	47.4	43.494



1-р зураг. Уусагчийн илүүдэл химийн потенциалыг d-ээс хамааруулж үзүүлэв. Бүтэн шулуунаар МС

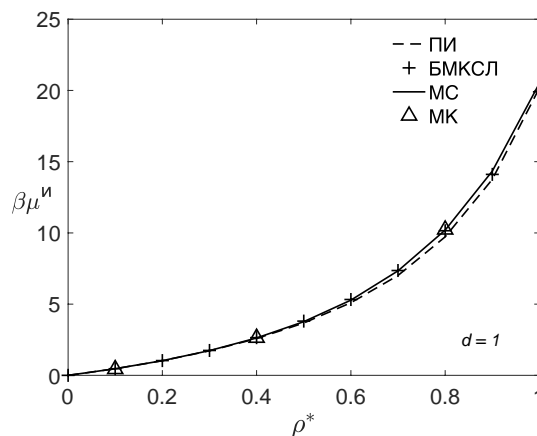
ойролцооллын, тасархай шулуунаар ПИ ойролцооллын, нэмэх тэмдгээр (8) илэрхийллийн үр дүнг тус, тус дүрслэв.

1-р зурагт ХБ уусгагчид ууссан ХБ уусгагчийн илүүдэл химийн потенциалыг диаметрийн харьцаа  $d$ -ээс хамааруулж үзүүлэв. Зургаас харвал уусгагчийн илүүдэл химийн потенциал нь уусгагчийн нягт бага байхад диаметрийн харьцаанаас бага хамаарах ба диаметрийн харьцаа  $d$  болон уусгагчийн нягт ихсэх үед огцом ихсэж байна. Химийн потенциал нь физик утгаараа системд нэг бөөм гаднаас өгөхөд хийгдэх ажил болохоор, нягт ихтэй системд гаднаас бөөм оруулахад хийгдэх ажил их болох нь зайлшгүй, өөрөөр хэлбэл уусгагчийн нягт их үед химийн потенциалын утга өсөх зүй тогтолтой юм. Түүнчлэн гаднаас оруулж буй бөөмийн шугаман хэмжээс (диаметр) ихсэхэд түүний гадаргуугийн орчинтой үүсгэх үрэлтийн хүчний эсрэг хийгдэх ажлын хэмжээ ч бас ихсэх болно. Тэгэхлээр 1-р зурагт үзүүлсэн зургийн зүй тогтол нь системд явагдаж буй процессын физик утгатай таарч байна. Уусгагчийн нягт бага үед бүх үр дүнгүүд хоорондоо тохирч байхад, нягт ихсэхэд ПИ ойролцооллын үр дүн нь бусдаасаа зөрж байна.

2-р хүснэгт:  $\rho^* = 0.7$  үед  $g_{\text{уг}}(\sigma_{\text{уг}})$ -ийн утгууд.

$d$	ПИ	МС	МК [15]
0.4	2.36	2.44	2.44
1.2	3.07	3.31	3.45
2.0	3.41	3.75	4.07

2-р хүснэгтэд  $\rho^* = 0.7$  үед ПИ болон МС ойролцооллын  $g_{\text{уг}}(\sigma_{\text{уг}})$ -ийн утгуудыг МК [15] аргын утгатай харьцуулав. Уусгагчийн шугаман хэмжээс ихсэхэд ПИ ойролцооллын утга нь нөгөө хоёр утгаасаа бага байна. Эндээс харвал МС ойролцооллын радиал түгэлтийн функц нь МК аргаар тооцоолсон радиал түгэлтийн функцтэй илүү дөхүү байна гэдгийг хэлж болно. Цаашлаад энэ нь химийн потенциалыг тооцоолоход МС ойролцоолол нь ПИ ойролцооллоос илүү гэдгийг давхар илтгэж байна. Учир нь химийн потенциалыг тооцоолох (7) илэрхийлэл нь бүхэлдээ корреляцийн функцүүдээр илэрхийлэгдэж байгаа болохоор тэр юм.



2-р зураг. Уусгагчийн илүүдэл химийн потенциал.

2-р зурагт уусгагчийн илүүдэл химийн потенциалыг  $\rho^*$ -оос хамааруулж үзүүлэв. Ижилхэн хэмжээстэй ХБ уусгагч, уусгагчийн хувьд бидний тооцоолсон илүүдэл химийн потенциалын утгууд нь хоорондоо давхцахын зэрэгцээ МК [5] аргын үр дүнтэй давхцаж байна.

#### IV. ДҮГНЭЛТ

Энэ ажилд уусгагч нь бүрэн ууссан үед интеграл тэгшитгэлийн онолыг нэг компонентот хатуу бөмбөлөг уусгагч, уусгагчийн системд хэрэглэв. Ингэхдээ Перкус-Иевикийн болон Мартынов-Саркисовын гүүр функцүүдийг ашиглав. Уусгагчийн илүүдэл химийн потенциалыг интеграл тэгшитгэлийн шийд болох корреляцийн функцүүдээр илэрхийлэгдэх аналитик илэрхийллээр тооцоолсон нь энэхүү ажлын шинэлэг тал болохын зэрэгцээ энэ илэрхийллийг хатуу-бөмбөлөг уусгагч-уусгагчийн системд хэрэглэж болохыг давхар үзүүлэв. Энэхүү илэрхийллээр тооцоолсон үр дүнгээ БМКСЛ-ийн төлөвийн тэгшитгэлд суурилсан аналитик илэрхийллээр болон Монте-Карло аргаар тооцоолсон үр дүнгүүдтэй харьцуулав. Харьцуулалтаас харвал уусгагчийн шугаман хэмжээ болон уусгагчийн нягт ихсэхэд МС ойролцоолол нь ПИ ойролцооллоос илүүтэйгээр ажиллаж байгаа нь харагдаж байна.

#### V. ТАЛАРХАЛ

Зохиогчид (Ц. Б, Ц. Ц, Х. Ц) нь МУИС-ийн физикийн ангийн 2008, 2002, 1974 оны төгсөгчид ба физикийн тэнхимийн 80 жилийн ойд зориулсан эрдэм шинжилгээний хуралд ханан илтгэлээр оролцох боломж олгосон тус тэнхимийн хамт олонд талархал илэрхийлж байна.

Энэхүү судалгааны ажлыг санхүүжүүлсэн ШУТСан (Төслийн дугаар ШУТБИХХЗГ-2022/167)-д талархсанаа илэрхийлье.

## VI. НОМ ЗҮЙ

- [1] D. A. McQuarrie, Statistical mechanics, (1973).
- [2] F. Hirata, Molecular Theory of Solvation Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (2003).
- [3] J. K. Percus and G. J. Yevick, Phys. Rev. 110 (1958) 1.
- [4] G. A. Martynov and G. N. Sarkisov, Mol. Phys. 49 (1983) 1495.
- [5] L. E. S. de Souza, A. Stamatopoulou and D. Ben-Amotz, J. Chem. Phys. 100 (1994) 1456.
- [6] B. J. Yoon, K. K. Baeck and S. I. Jeon, Chem. Phys. Lett. 301 (1999) 481.
- [7] D. Chandler and H. C. Andersen, J. Chem. Phys. 57 (1972) 1930.
- [8] P. J. Rossky and W. D. T. Dale, J. Chem. Phys. 73 (1980) 2457.
- [9] F. Hirata and P. J. Rossky, Chem. Phys. Lett. 83 (1981) 329.
- [10] F. Hirata, P. J. Rossky, and B. M. Pettitt, J. Chem. Phys. 78 (1983) 4133.
- [11] Ts. Tsogbayar, <https://github.com/tstsog>.
- [12] Ts. Tsogbayar and T. Luchko, Phys. Rev. E 99 (2019) 032130.
- [13] Ts. Banzragch, Ts. Tsogbayar, Kh. Tsookhuu, Proceedings of Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, 48 (2021) 63.
- [14] Ц. Банзрагч, Ц. Цогбаяр, Х. Цоохүү, МУИС Физик сэтгүүл 33 (2022) 31.
- [15] T. Lazaridis, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 3542