

Аргоны даралтыг интеграл тэгшитгэлээр тооцоолох нь

Ц. Банзрагч*, Ц. Цогбаяр, Х. Цоохүү

ШУА, Физик технологийн хүрээлэн, Энх тайваны өргөн чөлөө 54Б, Улаанбаатар 13330, Монгол улс

Энэхүү ажилд бид Орнстейн-Зерникийн интеграл тэгшитгэлийг Перкус-Иевикийн болон Цэднээ-Лучкогийн гүүр функцүүдтэй хослуулан аргоны атомоос тогтох системд хэрэглэв. Системийн даралтыг тооцоолохдоо нягтын $1.318 - 1.478\text{г/см}^3$, температурын -20°C -аас $+35^\circ\text{C}$ -ийн интервалд тооцоолж, туршилтын утгатай харьцуулав. Харьцуулалтаас харахад Перкус-Иевикийн болон Цэднээ-Лучкогийн гүүр функцүүдийн хувьд хамгийн их алдаа харгалзан 5% болон 2.4%-аас хэтрэхгүй байв. Улмаар эдгээр ойролцооллуудад системийн критик төлөвийн даралтыг тооцоолж туршилтын утгатай харьцуулахад сайтар тохирч байна. Мөн критик төлөвийн хувьд Цэднээ-Лучкогийн ойролцооллолд тооцоолсон радиал түгэлтийн функц хэмжилтийн утгатай харьцуулахуйц байна.

Түлхүүр үгс: аргон, даралт, интеграл тэгшитгэл, даралтын зохицол.

Мэргэжлийн индекс (PACS numbers): 05.20.-y, 05.20.Jj.

I. ОРШИЛ

Орчин үед классик физикийн онолын хүрээнд олон тооны бөөмсөөс тогтох системийг интеграл тэгшитгэлийн (ИТ) аргаар судлах нь элбэг болсон байна. Энэ нь нэг талаас ИТ арга нь системийг бүрдүүлэгч бөөмсийн тооноос үл хамаарсан далд арга болохоор бусад аргууд болох молекулын динамикийн (МД) болон Монте-Карло (МК) загварчлалын аргуудаас тооцоолон бодох хугацаа бага шаарддаг, нөгөө талаас ИТ шийд нь системийг тодорхойлох корреляцийн функцүүдийг өгдөгтэй холбоотой юм [1, 2].

Аргоны атомоос тогтох системийг судлаачид МД [3], МК [4] аргуудыг анх хөгжүүлж байхдаа сонгон авч олонтой судалсан байдаг бөгөөд цаашид ч сургалтын зорилгоор түгээмэл авч үзээр байна [5]. Түүнчлэн судлаачид [6, 7] ИТ аргаар энэ системийг судалж эхэлсэн байна. Харин манай оронд энэ чиглэлийн судалгаа нэлээд хожуу эхэлсэн ч [8] статистик физикийн дээрх аргуудаас сургалтын зорилгоор тухайлбал, аргоны атомын жишээнд дэлгэрэнгүй авч үзсэн нь бидний мэдэхээр үгүй байна.

Иймд энэхүү ажлаар тэнцвэрийн нөхцөлд орших нэг-компонентот (атомт) системд ИТ онолыг хэрхэн хэрэглэж, тооцоолон бодохыг үзүүлэх; улмаар аргоны атомоос тогтох системийн термодинамик хэмжигдэхүүн даралтыг вириал даралтын томьёогоор тооцоолон бодох зорилго

тавилаа. Ингэхдээ Орнстейн-Зерникийн [9] интеграл тэгшитгэлийг Перкус-Иевикийн [10] болон Цэднээ-Лучкогийн [11] гүүр функцүүдтэй тус, тус хослуулан бодно. Түүнчлэн гаргаж авсан үр дүнгээ туршилтын [12] үр дүнгүүдтэй харьцуулна. Бидний мэдэж буйгаар аргоны атомоос тогтох системд Цэднээ-Лучкогийн [11] гүүр функцийг өмнө нь хэрэглэж байгаагүй учраас энэ нь ажлын шинэлэг тал болно. Өгүүлэл нь онолын хэсэг, үр дүн ба хэлэлцүүлэг, дүгнэлт гэсэн хэсгүүдээс бүрдэнэ.

II. ОНОЛЫН ХЭСЭГ

Харилцан үйлчлэлийн потенциал

Бид системийн харилцан үйлчлэлийг Леннард-Жонсын (ЛЖ) потенциал

$$u(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right) \quad (1)$$

-ээр сонгосон. Энэхүү (1) потенциалын ϵ нь потенциалын гүн; σ нь бөөмийн (атомын) диаметр болно.

Орнстейн-Зерникийн интеграл тэгшитгэл

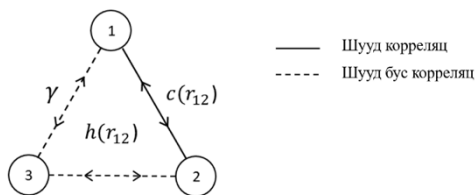
Статистик физикийн онолд физик системийн хувьд температур (T), эзэлхүүн (V) болон химийн потенциал (μ) нь тогтмол үед, их каноник ансамблийн (grand canonical ensemble) хүрээнд системийг авч үздэг. Ийм системийн хувьд бөөмийн тоо нь тогтмол биш болохоор,

*Электрон шуудан: banzragchts@mas.ac.mn

системийг задгай (open) систем гэж үздэг. Ийм задгай системийн хувьд бөөмс хоорондын шууд корреляцийн функцийг тухай ойлголтыг Орнстейн болон Зерник нар нь тэртээ 1914 онд классик статистик механикын хүрээнд оруулж ирсэн байдаг [9]. Тэд өөрсдийн [9] өгүүллийн Дүгнэлт хэсэгт “Молекулын шууд харилцан үйлчлэлийг болон эзэлхүүний хоёр элементын харилцан нөлөөлийг илэрхийлэх 2 функцийг оруулж ирэв. Энэ хоёр функцийг хоорондох харьцааг интеграл тэгшитгэл өгнө.” гэсэн байдаг. Дээр дурдсан хоёр функц нь бүрэн болон шууд корреляцийн функцүүд бөгөөд, нэгэн төрөл, нэг-компонентот, ρ -нягттай системийн хувьд энэхүү харьцаа нь

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r')h(r - r')dr' \quad (2)$$

хэлбэртэй байна. Энэхүү Орнстейн-Зерникийн (ОЗ) интеграл тэгшитгэлийн $h(r)$ нь бүрэн (нийт) корреляцийн функц, $c(r)$ нь шууд корреляцийн функц болох ба (2) тэгшитгэлээс харвал, “бүрэн корреляц = шууд + шууд бус корреляци” гэж харагдах бөгөөд, энэ нь яг үнэн зөв (exact) байдлаар задгай системийг дүрсэлсэн болно. Зураг 1-д ОЗ тэгшитгэлийг дүрслэв. Үүнд $c(r)$ нь 1 ба 2 бөөм хоорондын шууд харилцан үйлчлэлийг дүрслэж байгаа бол, $\gamma(r) \equiv h(r) - c(r)$ нь 1 бас 2 бөөмийн шууд бус (дам) харилцан үйлчлэлийг дүрслэнэ. Энэхүү дам харилцан үйлчлэлд 1 бас 2 бөөмсөөс бусад бүх бөөмсийн хоорондын харилцан үйлчлэлийг нэгтгэсэн болно. Иймд ОЗ интеграл тэгшитгэлийн $h(r)$ нь системийн хувьд бүрэн (нийт) корреляцийг тодорхойлдог.



Зураг 1: ОЗ интеграл тэгшитгэлийн дүрслэл.

Бид энд ОЗ интеграл тэгшитгэлийн онолын гаргалгааг авч үзэхгүй бөгөөд, тухайлбал их каноник ансамблийн хүрээнд классик нягтын функционалын онол ашиглаж ОЗ тэгшитгэлийг тодорхойлсон дэлгэрэнгүй гаргалагааг ном зүй [2]-оос харах боломжтой.

Системийн сонгож авсан бөөмтэй харьцангуйгаар бусад бөөмсийн олдох магадлалыг илэрхийлэх радиал түгэлтийн функц $g(r)$ нь бүрэн корреляцийн $h(r)$ -функцтэй

$$g(r) = h(r) + 1 \quad (3)$$

гэж холбогддог.

Хаших харьцаа

Дээрх (2) ОЗ тэгшитгэлд байх нийт болон шууд корреляцийн функцүүд хоёулаа мэдэгдэхгүй болохоор шууд бодож болохгүй. Иймд эдгээрийг бодохдоо өөр нэмэлт (хаших (closure)) тэгшитгэлтэй хамтатган тооцоолж олдог. Хаших тэгшитгэл нь

$$h(r) = \exp[-\beta u(r) + \gamma(r) + B(r)] - 1 \quad (4)$$

хэлбэртэй байна. (4) тэгшитгэлийн $\gamma(r)$ нь дам корреляцийн функц, $B(r)$ нь гүүр функц, $\beta = 1/k_B T$, k_B -Больцманы тогтмол, T -системийн температур тус, тус болно. Интеграл тэгшитгэлийн онолын хүрээнд, гүүр функц нь өөртөө бөөмс хоорондын дээд эрэмбийн корреляцийг агуулсан математик функционал бөгөөд үүнийг хаших тэгшитгэлд оруулснаар системийн бөөмс хоорондын харилцан үйлчлэлийг илүү зөв дүрслэх боломжтой болно. Гүүр функц аналитик хэлбэрээр олдох боломжгүй бөгөөд түүнийг тооцоолон бодоход олон хэмжээст интегралууд бодох шаардлагатай. Өөрөөр хэлбэл, гүүр функц нь өндөр эрэмбийн корреляцийн функцүүдийн функционал задаргаагаар илэрхийлэгддэг бөгөөд, тухайлбал, түүний эхний гишүүн нь

$$B(r, r') = \frac{\rho^2}{2} \int c^{(3)}(r, r_2, r_3)h(r_2, r')h(r_3, r')dr_2 dr_3 + \dots \quad (5)$$

хэлбэртэй болно [13]. Энэхүү төгсгөлгүй задаргааг кластер диаграммаар дүрслэх [2] нь ихэнхдээ оновчтэй байдаг бөгөөд, эхний гишүүн ((5) тэгшитгэлийн баруун гар тал) ганцхан диаграмаар дүрслэгддэг бол, үүний удаах ρ^3 -д харгалзах гишүүн нь 13 диаграмаар илэрхийлэгдэх болохоор, зөвхөн эхний 2 гишүүнийг л тооцоолон бодох нь нүсэр байдаг [14]. Иймд ихэнх тохиолдолд гүүр функцийг

туршилтын (эмперик) маягаар сонгож, хэрэглэдэг. Энэ ажилд хэрэглэх Перкус-Иевикийн (ПИ) [9] гүүр функц

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

хэлбэртэй бол Цэднээ-Лучкогийн (ЦЛ) [10] гүүр функцийг нь хэлбэр

$$B(r) = ac(r) + bh(r) \quad (6)$$

болно. Энэхүү (6) гүүр функцийг (a, b) - нь тогтмол коэффициентууд бөгөөд, тэдгээрийн оновчит (оптимал) утгыг олно.

Орнстейн болон Зерник нарын дараа Ввон [15], Кирквүүд [16] нарын судлаачид статистик физикийн шаталсан кластер диаграммын онолд дээр тулгуурлан, интеграл тэгшитгэлийг 1930-аад оноос хөгжүүлж эхэлсэн байдаг. Дараахан нь хатуу-бөмбөлөг потенциалт системийн хувьд Перкус болон Иевик [9] нар нь өөрсдийн интеграл тэгшитгэлийг гарган бөгөөд энэ нь нэг-компонентот системийн хувьд

$$g(r)e^{\beta u(r)} = 1 + \rho \int c(r')h(r-r')dr' \quad (7)$$

хэлбэртэй байна. Энэхүү (7) ПИ интеграл тэгшитгэлийн зүүн гар талд байх гишүүнд (4) хаших тэгшитгэл болон ПИ (5) гүүр функцийг тавьбал $1 + \gamma$ болох ба улмаар (7) тэгшитгэл нь $\gamma = \rho \int c(r')h(r-r')dr'$ тэгшитгэл болох бөгөөд энэ нь (2) хэлбэрээр өгөгдсөн ОЗ тэгшитгэл болно. Өөрөөр хэлбэл, (7) ПИ интеграл тэгшитгэлийг бодохын оронд (5) ПИ гүүр функцийг ашиглан ОЗ интеграл тэгшитгэлийг бодох боломжтой гэсэн үг бөгөөд, энэ нь ПИ интеграл тэгшитгэлийг бодохоос хялбар байдаг. Иймд, судлаачид ОЗ интеграл тэгшитгэлийг цааш нь олон компонентот атомлог [17], молекуляр [18] болон уусагч-уусагчийн [19] системүүдийн хувьд хөгжүүлсэнийг манай судалгааны баг Монгол орны хөрсөнд амжилттай хэрэгжүүлж буйг энд тэмдэглэе [20-25].

ОЗ интеграл тэгшитгэлийг тооцоолон бодох нь

Өмнөх (2) ОЗ интеграл тэгшитгэл нь корреляцийн интегралыг (конволюци) агуулсан

тул үүнийг бодох амаргүй байдаг. Харин (2) тэгшитгэлийн 2 талаас Фурье дүрийг авбал

$$\hat{h}(k) = \hat{c}(k) + \rho \hat{c}(k)\hat{h}(k) \quad (8)$$

болох бөгөөд энэ нь энгийн алгебрын тэгшитгэл болно. Иймд (8) тэгшитгэлийг

$$\hat{h}(k) = \hat{c}(k)/(1 - \rho \hat{c}(k)) \quad (9)$$

хэлбэрт бичиж болно. (8) тэгшитгэлд хүргэх гаргалгааг [1]-ээс харах боломжтой. (4) хаших тэгшитгэлийг мөн

$$c(r) = \exp[-\beta u + \gamma + B] - \gamma - 1 \quad (10)$$

хэлбэрт бичиж болно. (2) ОЗ интеграл тэгшитгэлийг цогц байдлаар $c(r)$ -ийн функционал $[c]$ -ийн хүрээнд $h = h[c]$ гэж бичиж болох бөгөөд энэ нь яг үнэн (exact) байдлаар бичигдсэн харьцаа болно. Тэгвэл, (10) хаших тэгшитгэлийг $c = c[h]$ гэж бичиж болох ч энэ нь ойролцоолол (approximation) болно. Эндээс харвал хаших тэгшитгэл нь өөртөө дээд эрэмбийн (N -биеийн) корреляцийн функцүүдийг “хашиж” багтаасан гэж үзэж болно.

Бидэнд одоо (h, c) гэсэн 2 үлмэдэгдэгч, (9) ба (10) гэсэн 2 тэгшитгэл байгаа болохоор, энэ 2 тэгшитгэлээ өөртөө зохицох аргаар хослуулан бодно. Өөрөөр хэлбэл (9) ОЗ интеграл тэгшитгэлээ Фурье огторгуйд, харин (10) хаших тэгшитгэлээ координатын огторгуйд бодно. Энэ үед хаших тэгшитгэл захын нөхцөл болж өгнө. Бид ОЗ интеграл тэгшитгэлээ тооцоолон бодохдоо Пикардын итерацийн аргыг хэрэглэх бөгөөд тооцооны үндсэн алгоритм нь

1. $c(r) = \exp[-\beta u + \gamma + B] - \gamma - 1$
2. $c(r) \rightarrow \hat{c}(k)$
3. $\hat{h}(k) = \frac{\hat{c}(k)}{1 - \rho \hat{c}(k)}$
4. $\hat{h}(k) \rightarrow h(r) \ \& \ \hat{c}(k) \rightarrow c(r)$
5. шинэ $\gamma(r) = h(r) - c(r)$
6. 1-5 циклийг тодорхой нийлэлтийн шалгуурыг хангатад давтах

хэлбэртэй байна. Тооцооны эхний итерацид шууд корреляцийн функцийг $c(r) = \exp[-\beta u] - 1$ гэж сонгоно. Бүрэн корреляцийн функц $h(r)$ -ийн Фурье дүр болон түүний урвууг

$$\hat{h}(k) = 4\pi \int_0^{\infty} \frac{\sin(kr)}{kr} h(r)r^2 dr \quad (11)$$

ба

$$h(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\sin(kr)}{kr} \hat{h}(k)k^2 dk \quad (12)$$

гэсэн нэг-хэмжээст интегралыг тооцоолон бодож олно. (11) ба (12) илэрхийллүүдийн гаргалгаа [1]-ийн Хавсралтаас харах боломжтой. Дээрх алгоритмыг хэрэглэж нэг компонентот ЛЖ потенциалт системд ОЗ интеграл тэгшитгэлийг бодсон хялбар Матлаб кодыг энэ ажлын Хавсралт В-гээс харах боломжтой. Түүнчлэн, энэ Матлаб кодоод бид нийлэлтийг хурдасгах $\hat{h}(k) = \alpha \hat{h}^{\text{дараах}}(k) + (1 - \alpha) \hat{h}^{\text{өмнөх}}(k)$, ($0 \leq \alpha \leq 1$) схемийг ашигласныг тэмдэглэе.

Вириал даралт

ОЗ интеграл тэгшитгэлээ бодож, шийдүүд болох корреляцийн функцүүдийг олсны дараа, термодинамик хэмжигдэхүүнүүдийг тооцоолон бодох боломжтой. Бид системийн даралтыг вириал (в) даралтын

$$\frac{\beta p_v}{\rho} = 1 - \frac{\rho}{6} \int r \frac{\partial \beta u(r)}{\partial r} g(r) dr \quad (13)$$

томъёогоор тооцоолон бодно. Энэхүү (13) томъёоны товч гаргалгааг энэхүү ажлын Хавсралт А-аас харах боломжтой. (13) томъёонд байх уламжлал нь

$$\frac{\partial u(r)}{\partial r} = 24\epsilon \left(-\frac{2\sigma^{12}}{r^{13}} + \frac{\sigma^6}{r^7} \right) \quad (14)$$

болно.

Даралтын зохицол

Тогтмол температурт шингэн болон хатуу биеийн эзлэхүүний өөрчлөлтөөр үүсэх шахалтыг изотерм шахалт (isoterm compressibility) гэх бөгөөд 1950-аад онд судлаачид их каноник ансамблийн хүрээнд 2-биеийн нягтын функцийг ашиглан изотерм шахалтыг бүрэн корреляцийн функцээр илэрхийлсэн тэгшитгэлийг гаргасан ба түүнийг изотерм шахалтын тэгшитгэл (Хавсралт Б-ийн (Б.1) тэгшитгэл) гэнэ. Энэхүү изотерм шахалтын урвуу хэмжигдэхүүнийг (inverse

isoterm compressibility) шууд корреляцийн функцээр

$$\frac{\partial \beta p_{\text{ш}}}{\partial \rho} = 1 - \rho \int c(r) dr \quad (15)$$

гэж тодорхойлдог. (15) томъёоны товч гаргалгааг Хавсралт Б-ээс мөн үзэж болно. (15) томъёоны зүүн гар талд байх $p_{\text{ш}}$ нь шахалтын (ш) даралт болно.

ИТ онолд гүүр функцийг ихэнхдээ ойролцоолж сонгодог нь эргээд хаших тэгшитгэлийн ойролцоололд хүргэдэг. Энэ байдлын улмаас термодинамик хэмжигдэхүүнүүдийг тооцоолоход өөр, өөр утгатай гардаг бөгөөд үүнийг ИТ онолд термодинамикийн үл зохицол (thermodynamic inconsistency) гэж нэрлэдэг. Ийм үл зохицлын жишээ даралтын үл зохицол (pressure inconsistency) ба энэ үед вириал (p_v) болон шахалтын ($p_{\text{ш}}$) даралтууд өөр, өөр утгатай болно. Ийм үл зохицлыг арилгахад чөлөөт параметр бүхий гүүр функцийг ашигладаг. Даралтын зохицлыг (pressure consistency) хангахын тулд бид зохицлын $dp_v = dp_{\text{ш}}$ [10] (энд: $dp_v \equiv \partial \beta p_v / \partial \rho$ ба $dp_{\text{ш}} \equiv \partial \beta p_{\text{ш}} / \partial \rho$) томъёоллыг ашиглах бөгөөд ингэхдээ вириал даралтаас нягтаар уламжлал авч (15) томъёотой тэнцүүлнэ. Энэ үед гүүр функцэд байх чөлөөт параметрүүдийн утгыг энэхүү 2 уламжлал тэнцэх болтол олох бөгөөд тэдгээрийг оновчит утгууд гэж нэрлэдэг. Эндээс харвал ПИ гүүр функц чөлөөт параметргүй болохоор даралтын зохицлыг хангахгүй харин ЦЛ гүүр функц нь чөлөөт параметрүүдийн оновчит утгуудын тусламжтайгаар хангах боломжтой байна.

Хураангуйлсан нэгж ба аргоны атомын параметрүүд

ОЗ интеграл тэгшитгэлийг бодоход хураангуйлсан нэгжид бодоход хялбар байдаг. Хураангуйлсан нэгжид нягт $\rho^* = \rho \sigma^3$, температур $T^* = k_B T / \epsilon$, зай $r^* = r / \sigma$, даралт $p^* = p \sigma^3 / \epsilon$ болох ба $\frac{\beta p}{\rho} \equiv \frac{p^*}{T^* \rho^*}$ болно. Бид тооцоондоо аргоны атомын параметрүүд болох $\sigma = 3.405 \times 10^{-10}$ м, $\epsilon = 1.6537 \times 10^{-21}$ Ж, $m = 39.948$ а.м.н., ба $k_B = 1.380649 \times 10^{-23}$ Ж/К Больцманы тогтмол болон температурын хувьд $T(\text{К}) = t^{\circ}\text{C} + 273.15$ томъёог ашигласан.

Атомын массын нэгжид (а.м.н.) массыг 1.66×10^{-27} кг гэж авсан.

Ш. ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Энэ ажилд бидний тооцоонд уртын шугаман хэмжээ 32σ , энэ уртад байх торон цэгүүдийн тоо $N = 1024$. Өөртөө зохицох тооцооны нийлэлтийн шалгуурыг дараалсан итерацийн шууд бус (дам) корреляцийн функцэд

$$\sqrt{\sum_{i=1}^N (\gamma_i^{\text{дараах}} - \gamma_i^{\text{өмнөх}})^2} / N \leq 10^{-10} \sigma \quad \text{гэж}$$

тавьсан. Аргоны даралтын хэмжсэн [12] нягтын (1.318 г/см^3 , 1.398 г/см^3 , 1.478 г/см^3) гэсэн 3 утга, температурын (-20°C , -10°C , 0°C , 10°C , 20°C , 25°C , 35°C) гэсэн утгуудад тооцоогоо хийсэн.

Хүснэгт 1-д дээрх нягтын болон температурын утгуудад ЦЛ гүүр функцийн чөлөөт параметруудийн оновчит утгууд болон ($dp_{\text{в}}$, $dp_{\text{ш}}$) -ийн утгуудыг үзүүлэв. Энэхүү хүснэгтийн 3 ба 4-дүгээр баганад байх утгуудыг харвал бид ($dp_{\text{в}} = dp_{\text{ш}}$) даралтын зохицлыг 3 орны нарийвчлалтайгаар хангасан болно. Бид $\rho = 1.398 \text{ г/см}^3$ болон температур -20°C үед, ПИ ойролцоололд, $dp_{\text{в}} = 15.6$, $dp_{\text{ш}} = 14.1$ гэсэн утгууд гаргаж авсан бөгөөд энэ нь ПИ ойролцоолол даралтын зохицлыг хангахгүй байгааг харж байна. Даралтын зохицлын тооцоонд, $dp_{\text{в}} \approx (\beta p_{\text{в}} (\rho^* + \Delta \rho^*) - \beta p_{\text{ш}} (\rho^* - \Delta \rho^*)) / (2 * \Delta \rho^*)$ ойролцооллын томъёог ашигласан бөгөөд $\Delta \rho^* = 0.001$ болно.

Хүснэгт 1: ЦЛ гүүр функцийн чөлөөт параметруудийн оновчит утгууд ба даралтын зохицлын утгууд.

$t^0 (\text{C})$	(a, b)	$dp_{\text{в}}$	$dp_{\text{ш}}$
$\rho = 1.318 \text{ г/см}^3$			
-20	(0.7, -0.745)	15.2	15.2
-10	(0.69, -0.733)	15.1	15.1
0	(0.685, -0.698)	14.7	14.7
10	(0.67, -0.692)	14.7	14.7
20	(0.66, -0.675)	14.5	14.5
25	(0.66, -0.66)	14.3	13.3
35	(0.644, -0.655)	14.3	14.3
$\rho = 1.398 \text{ г/см}^3$			

-20	(0.7, -0.66)	18.8	18.8
-10	(0.683, -0.66)	18.9	18.9
0	(0.673, -0.65)	18.7	18.7
10	(0.665, -0.63)	18.3	18.3
20	(0.657, -0.622)	18.1	18.1
25	(0.653, -0.617)	18.0	18.0
35	(0.645, -0.606)	17.8	17.8
$\rho = 1.478 \text{ г/см}^3$			
-20	(0.69, -0.6045)	23.6	23.6
-10	(0.68, -0.6)	23.3	23.3
0	(0.667, -0.6)	23.2	23.2
10	(0.659, -0.6)	23.0	23.0
20	(0.657, -0.572)	22.3	22.3
25	(0.654, -0.571)	22.2	22.2
35	(0.646, -0.558)	21.8	21.8

Хүснэгт 2-д ПИ (2-дугаар багана) болон ЦЛ (3-дугаар багана) гүүр функцүүдээр тооцоолон бодсон вириал даралтын утгуудыг (бар нэгжид), туршилтаар (турш.) гаргаж авсан утгуудтай (4-дүгээр багана) [12] харьцуулав. Эдгээр туршилтын утгуудыг ашиглан бид абсолют алдааг тооцоолсон бөгөөд тэдгээрийн онолын утга бүрийн ард хаалтад (%) үзүүлэв. ПИ гүүр функцийн хувьд хамгийн их алдаа нь 5.0% бол, ЦЛ гүүр функцийн хувьд энэ нь 2.4% байна.

Хүснэгт 2: ПИ болон ЦЛ гүүр функцүүдээр тооцоолсон даралтын утгуудыг (бар нэгжид), туршилтын утгуудтай [11] харьцуулав. Харгалзах абсолют алдааг хувиар (%) хаалтад үзүүлэв.

$t^0 (\text{C})$	P (бар)		
	Онол (ПИ)	Онол (ЦЛ)	Турш. [12]
$\rho = 1.318 \text{ г/см}^3$			
-20	2279 (5.7)	2145 (0.5)	2156.6
-10	2392 (5.0)	2274 (0.1)	2277.3
0	2503 (4.4)	2347 (2.1)	2396.8
10	2614 (3.9)	2500 (0.6)	2515.0
20	2723 (3.5)	2617 (0.6)	2631.9
25	2778 (3.3)	2646 (1.6)	2689.8
35	2887 (2.9)	2804 (0.0)	2804.5
$\rho = 1.398 \text{ г/см}^3$			

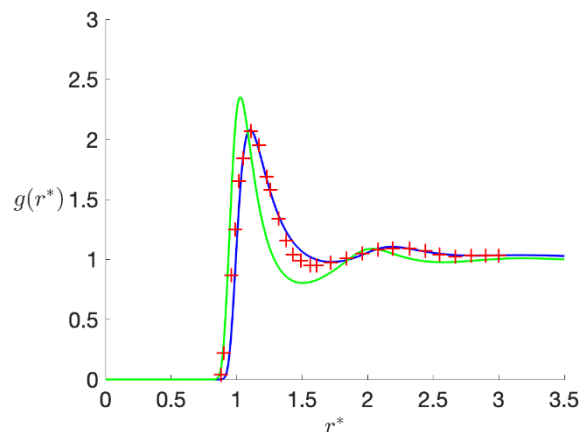
-20	2874 (3.7)	2704 (2.4)	2771.8
-10	3003 (3.1)	2905 (0.2)	2911.6
0	3130 (2.6)	3055 (0.2)	3049.5
10	3257 (2.2)	3174 (0.4)	3185.7
20	3383 (1.9)	3378 (1.7)	3320.1
25	3446 (1.8)	3387 (0.0)	3386.7
35	3570 (1.5)	3522 (0.1)	3518.6

$$\rho = 1.478 \text{ г/см}^3$$

-20	3604 (1.5)	3505 (0.4)	3549.7
-10	3751 (1.1)	3693 (0.4)	3709.0
0	3897 (0.8)	3908 (1.1)	3866.4
10	4042 (0.5)	4096 (1.8)	4021.8
20	4185 (0.2)	4171 (0.1)	4175.3
25	4257 (0.1)	4256 (0.1)	4251.4
35	4399 (0.1)	4403 (0.0)	4402.0

Аргоны хувьд хий, шингэн төлөвт зэрэг орших критик (кр) төлөвийн нягт болон температур нь $\rho_{кр} = 0.5356 \text{ г/см}^3$, $T_{кр} = 150.687 \text{ K}$ [26] бол хий, шингэн, хатуу төлөвт орших гурвалсан (гур) төлөвийн нягт болон температур нь $\rho_{гур} = 1.417 \text{ г/см}^3$, $T_{гур} = 83.8058 \text{ K}$ [26] болно. Эндээс харвал, бидний тооцоондоо ашигласан нягтын хувьд аргон нь шингэн төлөвд байна гэж үзэж болох ба харин температурын хувьд хамгийн багадаа 253.15 K байгаа нь критик температураас нэлээд хол, өөрөөр хэлбэл, супер критик төлөвд байна. Бид энэхүү нягт болон температурын критик утгад даралтыг тооцоолсон бөгөөд ПИ ойролцоололд энэ нь $P_{кр}^{ПИ} = 48.916 \text{ бар}$ байв. ЦЛ ойролцоололд критик утгын тооцоонд, $a = 0.02$, $b = -0.05$, $dp_v = dp_{ш} = 0.1$ гэж олсон ба энэ үед төлөвийн тэгшитгэл $\beta p_{кр}^{ЦЛ} / \rho_{кр} = 0.288$ байсан нь $P_{кр}^{ЦЛ} = 48.466 \text{ бар}$ болно. Эдгээр үр дүнг критик цэгийн туршилтаар тооцоолсон даралтын утга $P_{кр} = 48.636 \text{ бар}$ [26]-тай харьцуулбал ПИ болон ЦЛ ойролцооллуудын хувьд алдаа нь харгалзан 0.6%, 0.3% болно. Критик болон гурвалсан цэгүүдэд харгалзах фазын шилжилтийн мужид ОЗ интеграл тэгшитгэл ихэвчлэн нийлэлт өгдөггүй бөгөөд энэ нь гүүр функцийг ойролцоолж авдагтай холбоотойг тэмдэглэе.

Зураг 2-д бид ЦЛ ойролцоололд тооцоолсон радиал түгэлтийн функц (РТФ) $g(r)$ -ийг үзүүлэв. Критик төлөвийн хувьд: нягт $\rho = 1.478 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, $t^0 = 35^\circ \text{C}$ үед ногоон, $\rho = 0.5356 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, $t^0 = -122^\circ \text{C}$ үед хөх муруйгаар дүрслэв. Харин нэмэх тэмдгээр (улаан) критик утгад туршилтаар гаргаж авсан үр дүнг үзүүлэв [27]. Зургаас гарахад нягт ихтэй РТФ-ийн утга их байгаа нь атомуудын хоорондын зай ойртож биесээ мэдрэх (харах) магадлал ихсэж буйг илтгэж байна.



Зураг 2: ЦЛ ойролцоололд тооцоолсон РДФ-ийг үзүүлэв. Термодинамикийн параметрууд: $\rho = 1.478 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, $t^0 = 35^\circ \text{C}$ (ногоон); $\rho = 0.5356 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, $t^0 = -122^\circ \text{C}$ (хөх); нэмэх (улаан) тэмдэг нь туршилтын үр дүн [27].

Критик утгад бидний тооцоолсон РДФ туршилтын үр дүнгээр байгуулсан РДФ-тэй нийцэж байна. Түүнчлэн бидний өмнөх туршлагаас [20] харахад хатуу-бөмбөлөг потенциалт системийн хувьд Мартынов-Саркисовын [28] гүүр функц нь термодинамикийн хэмжигдэхүүнүүдийн утгыг зөв (алдаа багатай) өгч байсан бол ЛЖ потенциалт системд энэ гүүр функц термодинамик хэмжигдэхүүнүүдийн утгыг алдаа ихтэй тооцоолж байсан болохоор энд хэрэглээгүйг тэмдэглэе. Эцэст нь ЛЖ потенциалт нэг-компонентот системийн хувьд ПИ ойролцоолол болон Верлигийн [29] гүүр функц ашиглан даралтын зохицлын тооцоог хийсэн Матлаб кодуудыг ном зүй [30]-ээс харах боломжтойг тэмдэглэе.

IV. ДҮГНЭЛТ

Энэ ажилд бид Перкус-Иевикийн болон Цэднээ-Лучкогийн гүүр функцүүдийг ашиглан Орнстейн-Зерникийн интеграл тэгшитгэлийн онолыг Леннард-Жонс потенциалээр харилцан үйлчлэлцэх аргоны атомоос тогтох системд хэрэглэв. Системийн даралтыг вириал даралтын томьёогоор тооцоолж, туршлагын утгатай харьцуулав. Харьцуулалтаас харахад ПИ болон ЦЛ гүүр функцүүдийн хамгийн их алдаа нь 5% болон 2.4% тус, тус байв. Түүнчлэн системийн критик төлөвийн даралтыг тооцоолж, туршилтын утгатай харьцуулахад ПИ, ЦЛ ойролцооллууд 0.6% болон 0.3%-ийн алдаатай утгуудыг өгч байв.

V. ТАЛАРХАЛ

Монгол улсын физикийн шинжлэх ухаан, физикийн боловсролын салбарын нэрт эрдэмтэн М. Лувсандоржын мэндэлсний 100 жилийн ойд зориулсан “Физик” сэтгүүлийн тусгай дугаарт судалгааны ажлын үр дүнгээ хуваалцах боломж олгосон сэтгүүлийн хамт олонд зохиогчдын зүгээс талархал илэрхийлж байна.

Энэхүү судалгааны ажлыг санхүүжүүлсэн ШУТСан (Төслийн дугаар ШУТБИХХЗГ-2022/167)-д таларханаа илэрхийлье. Зохиогчдын зүгээс нягт нямбай шүүмж ирүүлсэн шүүмжлэгч нарт талархал илэрхийлье.

VI. НОМ ЗҮЙ

- [1] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, (1973).
- [2] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquid*, Academic Press (2005).
- [3] A. Rahman, “Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon”, *Phys. Rev.* 136, A405 (1964). [doi:10.1103/PhysRev.136.A405]
- [4] J. A. Barker, R. A. Fisher, and R. O. Watts, “Liquid argon: Monte Carlo and molecular dynamics calculations Liquid argon: Monte Carlo and molecular dynamics calculations”, *Mol. Phys.* 21, 657 (1971). [doi:10.1080/00268977100101821]
- [5] D. Frenkel, B. Smith, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press (2002).
- [6] M. Klein and M. S. Green, “Numerical solutions of the convolution-hypernetted chain integral equation for the pair correlation function of a fluid. I. The Lennard-Jones (12, 6) potential”, *J. Chem. Phys.* 39, 1367 (1963). [doi:10.1063/1.1734454]
- [7] L. L. Lee and H. M. Hulburt, “Correlation functions of classical fluids. I. The radial distribution functions of mixtures of Kihara molecules in the Percus-Yevick approximation and their thermodynamic functions”, *J. Chem. Phys.* 58, 44 (1973). [doi: 10.1063/1.1678952]
- [8] О. Энхдэлгэр, Б. Мижиддорж, П. Энхбаяр, “ α -310- хеликсийн тогтворжилтын молекулын динамикийн симуляци”, *ММТ-2024 хурлын эмхэтгэл*, 3 (2024).
- [9] L. S. Orsntein and F. Zernike, “Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance”, *Proc. Akad. Sci. (Amst.)* 17, 793 (1914).
- [10] J. K. Percus and G. J. Yevick, “Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates” *Phys. Rev.* 110, 1 (1958). [doi:10.1103/PhysRev.110.1]
- [11] Ts. Tsogbayar and T. Luchko, “Closure for the Ornstein-Zernike equation with pressure and free energy consistency Closure for the Ornstein-Zernike equation with pressure and free energy consistency”, *Phys. Rev. E* 99, 032130 (2019). [doi:10.1103/PhysRevE.99.032130]
- [12] E. C. Morris and R. G. Wylie, “Accurate method for high pressure PVT measurements and results for argon for T=−20 to +35 °C and p in the range 200–480 MPa”, *J. Chem. Phys.* 73, 1359 (1980). [doi:10.1063/1.440252]
- [13] J. B. Bomont and J. L. Bretonnet, “A new approximate bridge function for pure bridge”, *Mol. Phys.* 101, 3249 (2003).
- [14] J. Perkyns and B. M. Pettitt, “Computationally useful bridge diagram series for the structure and thermodynamics of Lennard-Jones fluids”, *Theor. Chem. Acc.* 96 (1997).
- [15] J. Vvon “La théorie statistique des fluides et l'équation d'état (in French), *Actual. Sci. & Indust.*”, 203 (1935).

- [16] J. G. Kirkwood, “The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes I. General Theory”, *J. Chem. Phys.* 14, 180 (1946).
- [17] J. L. Lebowitz, “Exact solution of generalized Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres”, *Phys. Rev.* 133, 895 (1964).
- [18] D. Chandler, H. C. Andersen, “Optimized Cluster Expansions for Classical Fluids. II. Theory of Molecular Liquids”, *J. Chem. Phys.* 57, 1930 (1972).
- [19] B. Montgomery Pettitt, Peter J. Rossky, “Alkali halides in water: Ion–solvent correlations and ion–ion potentials of mean force at infinite dilution”, *J. Chem. Phys.* 84, 5836 (1986).
- [20] Ц. Банзрагч, Ц. Цогбаяр, Х. Цоохүү, “Хос хатуу-бөмбөлөг системд интеграл тэгшитгэлийг хэрэглэх нь”, МУИС-ийн эрдэм шинжилгээний бичиг, ФИЗИК сэтгүүл 33 (562), (2022).
- [21] Ц. Банзрагч, Ц. Цогбаяр, Х. Цоохүү, “Хоёр атомт молекуляр уусгагчид ууссан нэг атомт, хос атомт уусгагчдын илүүдэл химийн потенциал”, *Bulletin of the Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences*, 10, 34 (2022).
- [22] B. Tsednee, Ts. Tsednee, Ts. Khinayat, “An excess chemical potential for binary hard-sphere mixtures from integral equation theory”, *Defect and Diffusion Forum*, 423, 17 (2023).
- [23] Ц. Банзрагч, Ц. Цогбаяр, Х. Цоохүү, “Метан, этаны холимог системд интеграл тэгшитгэлийн онолыг хэрэглэх нь”, *Bulletin of the Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences*, 11, 9 (2023).
- [24] B. Tsednee, “An Excess Free Energy and Chemical Potential for Hard Homonuclear Diatomics from Integral Equation Approach”, *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, 15, 100133 (2024).
- [25] B. Tsednee, “An Excess Chemical Potential for Hard-Sphere Diatomic Liquid from Integral Equation Approach”, *J. Sol. Chem.* 53, 1 (2024)
- [26] <https://lar.bnl.gov/properties/>

- [27] B. W. Davis, “Radial distribution function for argon: Calculations from thermodynamic properties and the Lennard-Jones 6:12 potential”, *J. Chem. Phys.* 54, 4616 (1971). [doi: 10.1063/1.1674731]
- [28] G. A. Martynov and G. N. Sarkisov, “Exact equations and the theory of liquids. V”, *Mol. Phys.* 49, 1495 (1983). [doi:10.1080/00268978300102111]
- [29] L. Verlet, “Integral equations for classical fluids”, *Mol. Phys.* 41, 183 (1980). [doi:10.1080/00268978000102671]
- [30] <https://github.com/Tststog>

VII. ХАВСРАЛТ А

Каноник ансамблийн хүрээнд V эзэлхүүнд орших N бөөмөөс тогтох системийн даралт нь

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (\text{A. 1})$$

гэж илэрхийлэгдэх ба энд байх Z_N нь классик каноник партишн (partition) функц бөгөөд, конфигурацийн интеграл Q_N -ээр

$$Z_N = \frac{Q_N}{N! \Lambda^{3N}} \\ = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U_N} \quad (\text{A. 2})$$

гэж илэрхийлэгдэнэ. (A.2) томъёонд байх Λ нь ДеБройлын долгионы урт ба U_N нь бөөмийн нийт харилцан үйлчлэл: $U_N = \sum_{i<j} u(r_{ij})$.

(A.2) томъёонд байх интегралын хил нь эзэлхүүн (хувьсагч) болохоор түүнээс, (A.1)-томъёонд байх эзэлхүүнээр авах уламжлалыг авч болохгүй, иймд координатын $\mathbf{r}'_i = \frac{\mathbf{r}_i}{L} = \frac{\mathbf{r}_i}{V^{1/3}}$ хувиргалтыг хийвэл интегралын хил нь тогтмол тоо (нэгж эзэлхүүн) болох бөгөөд, энэ үед

$$\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial V} \\ = \frac{N}{V} - \frac{\beta}{6V} \int r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{A. 3})$$

болох ба, изотропи шингэний хувьд $\rho^{(2)}(r_1, r_2) = \rho^2 g(r_{12})$ -ийг тооцвол (A.1) томъёо нь

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{\rho}{6} \int r \frac{du(r)}{dr} g(r) dr \quad (\text{A.4})$$

болох бөгөөд энэ нь (12) томъёогоор өгөгдсөн вириал даралтын томъёо болно [1].

ХАВСРАЛТ Б

Их каноник ансамблийн хүрээнд 2-биеийн нягтын функцийг ашиглаж температур нь тогтмол үед шахалтын тэгшитгэлийг (изотерм шахалтын тэгшитгэл)

$$k_B T \frac{\partial \rho}{\partial p} = 1 + \rho \int [g(r) - 1] dr \quad (\text{B.1})$$

гэж тодорхойлно [1, 2]. (B.1) тэгшитгэлийн урвууг нь бичвэл

$$\left(k_B T \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)^{-1} = \frac{\partial \beta p}{\partial \rho} = \frac{1}{1 + \rho \int [g(r) - 1] dr} = \frac{1}{1 + \rho \int h(r) dr} \quad (\text{B.2})$$

болно. Шууд корреляцийн функцийн Фурье дүр нь $\hat{h}(k) = \int e^{ikr} h(r) dr \rightarrow \hat{h}(0) = \int h(r) dr$, болон Фурье огторгуйд ОЗ интеграл тэгшитгэл (7)-оос

$$\frac{1}{1 + \rho \hat{h}(0)} = \frac{\hat{c}(0)}{\hat{h}(0)} = 1 - \rho \hat{c}(0) = 1 - \rho \int c(r) dr \quad (\text{B.3})$$

гэж олдох ба үүнийг (B.2)-ийн баруун талд тавьбал

$$\frac{\partial \beta p}{\partial \rho} = 1 - \rho \int c(r) dr \quad (\text{B.4})$$

болох ба энэ нь (14) томъёо болно.

ХАВСРАЛТ В

```
% Simple Matlab code solving the Ornstein-Zernike
% equation using Picard iterative method
for the
% Lennard-Jones system
% Written by Dr. Tsogbayar Tsednee, May
24, 2024
% Contact email: tsog215@gmail.com
function [] = oz_lj_solver_sum_used_test_2
clc;
Nr = 512.; L = 8.0; dr = L/(Nr+1);
```

```
itermax = 4000; tol = 10^(-4); alf =
0.850;
rho_red = 0.60; T_red = 2.740;
r = zeros(Nr,1); c = zeros(Nr,1); u_lj =
zeros(Nr,1);
for i = 1:Nr
    r(i) = i*dr;
    u_lj(i) = (4./T_red)*(1./r(i))^12 -
(1./r(i))^6);
    c(i) = exp(-u_lj(i)) - 1.;
end
Nk = Nr; dk = pi/L; k = zeros(Nk,1);
for i = 1:Nk
    k(i) = i*dk;
end
ck = zeros(Nk,1);
for i = 1:Nk
    for j = 1:Nr
        ck(i) = ck(i) +
4*pi*(sin(k(i)*r(j))*c(j)/k(i))*r(j)*dr;
    end
end
% OZ solving
hk_old = 0.;
hk = ck./(1.-rho_red.*ck); % OZ equation
hk_new = hk;
hk_n = alf*hk_new + (1.-alf)*hk_old;
% OZ solving
cr = zeros(Nr,1); hr = zeros(Nr,1);
for j = 1:Nr
    for i = 1:Nk
        cr(j) = cr(j) +
(1./(2.*pi^2))*(sin(k(i)*r(j))*ck(i)/r(j))
*k(i)*dk;
        hr(j) = hr(j) +
(1./(2.*pi^2))*(sin(k(i)*r(j))*hk_n(i)/r(j))
*k(i)*dk;
    end
end
G = hr - cr;
for iter = 2:itermax
    iter
    % iter 2
    G_old = G;
    Br = log(1. + G_old) - G_old; % PY
    c_old = exp(-u_lj + G_old + Br) -
G_old - 1.;
    c = c_old;
    ck = zeros(Nk,1);
    for i = 1:Nk
        for j = 1:Nr
            ck(i) = ck(i) +
4*pi*(sin(k(i)*r(j))*c(j)/k(i))*r(j)*dr;
        end
    end
    hk = ck./(1.-rho_red.*ck); % OZ
equation
    hk_old = hk_n;
    hk_new = hk;
    hk_n = alf*hk_new + (1.-alf)*hk_old;
    cr = zeros(Nr,1); hr =
zeros(Nr,1);
    for j = 1:Nr
        for i = 1:Nk
            cr(j) = cr(j) +
(1./(2.*pi^2))*(sin(k(i)*r(j))*ck(i)/r(j))
*k(i)*dk;
            hr(j) = hr(j) +
(1./(2.*pi^2))*(sin(k(i)*r(j))*hk_n(i)/r(j))
*k(i)*dk;
```

```
    end
  end
  G_new = hr - cr;
  sum_G = 0.;
  for i = 1:Nr
    sum_G = sum_G + (G_new(i) -
G_old(i))^2 ;
  end
  cor = sqrt(sum_G./Nr);
  if (cor < tol)
    break
  end
  G = G_new;
end
plot(r,hr+1, 'b')
return
end
```

Pressure of argon from integral equation method

Ts. Banzragch, Ts. Tsogbayar, Kh. Tsookhuu

Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, Peace Ave 54B, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

The Ornstein-Zernike integral equation coupled with the Percus-Yevick and Tsednee-Luchko bridge approximations has been applied for argon. For densities of 1.318 – 1.478g/cm³ and temperatures of –20°C to +35°C pressure has been computed and compared with available experimental data. The maximum deviations are of 5% and of 2.4% for the Percus-Yevick and Tsednee-Luchko approximations, respectively. Moreover, the critical pressure computed from both approximations is in good agreement with an experimental value. The radial distribution function obtained in the Tsednee-Luchko approximation at the critical point presents good agreement with that of experimental measurement.

Keywords: argon, pressure, integral equation, and pressure consistency.