

Хос хатуу-бөмбөлөг системд интеграл тэгшитгэлийг хэрэглэх нь

Ц. Банзрагч*, Ц. Цогбаяр, Х. Цоохүү

ШУА, Физик технологийн хүрээлэн

Хос хатуу-бөмбөлөг потенциал системийн хувьд интеграл тэгшитгэлийн онолыг Перкус-Иевикын ойролцооллод хэрэглэв. Системийн эзлэхүүнд бөөмийн эзлэхүүний эзлэх хувь 49% байхад хос бөмбөлгийн диаметрийн харьцааны 0.3, 0.5, 0.6 болон 0.9 утгуудад төлөвийн тэгшитгэлийг бодов. Улмаар компонент тус бүрийн хувьд илүүдэл химийн потенциал болон идэвхийн коэффициентын логарифмыг тооцоолов. Тооцоолсон үр дүнгээ Монте-Карло аргаар бодсон үр дүнтэй харьцуулахад сайн тохирч байна.

Түлхүүр үг: Орнстейн-Зерник, хаших тэгшитгэл, потенциал, илүүдэл химийн потенциал

I. ОРШИЛ

Статистик физикийн онолд олон бөөмсөөс тогтох системийг судлахдаа тэдгээрийг хоорондоо үл нэвтрэх хатуу бөмбөлөг бүхий систем гэж загварчлан авч үздэг. Ингэснээр олон компонент бүхий системийн ерөнхий физик зүй тогтол, тэдгээрийн мөн чанарыг ойлгоход хялбар болдог. Тэнцвэрийн нөхцөлд энэхүү физик системийн термодинамик параметруудийг молекул динамик загварчлал, Монте-Карло (МК) арга, эсвэл интеграл тэгшитгэлийн (ИТ) [1] аргуудыг ашиглан тооцоолдог. Эдгээрээс бидний судалгааны математик аппарат нь ИТ-ийн арга бөгөөд системийг бүрдүүлэгч бөөмийн тооноос үл хамаардгаараа дээр дурдсан аргуудаас ялгаатай. Энэ шинж чанар нь тооцоолон бодох хугацаа бага шаарддаг.

Бид энэхүү ажилдаа хоёр-компонент бүхий системийн хувьд ИТ-ийн аргыг Перкус-Иевикийн [2] ойролцооллод хэрэглэж төлөвийн тэгшитгэл, химийн потенциал, идэвхийн коэффициентын логарифмыг тооцоолно. Тооцоолсон үр дүнгээ Монте-Карло [3] аргаар бодсон үр дүнтэй харьцуулна. Өгүүлэл нь онолын хэсэг, үр дүн ба хэлэлцүүлэг, дүгнэлт гэсэн хэсгүүдээс бүрдэнэ.

II. ОНОЛЫН ХЭСЭГ

Харилцан үйлчлэлийн потенциал

Бид хоёр-компонентот системийн харилцан үйлчлэлийг хатуу-бөмбөлөг потенциалгаар сонгосон ба энэ нь

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_{ij} \\ 0, & r \geq \sigma_{ij} \end{cases} \quad (i, j = 1, 2) \quad (1)$$

хэлбэртэй болно. Энд $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$ ба σ_i нь i дугаар бөөм буюу компонентын диаметр.

Хольцын эзлэхүүн нягт

Системийн эзлэхүүнд бөөмийн эзлэхүүний эзлэх хувийг

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho (x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3) \quad (2)$$

гэж авав. Энд ρ -системийн концентрац, $\rho = \rho_1 + \rho_2$. Харин $x_1 = \rho_1/\rho$, $x_2 = 1 - x_1$ компонент тус бүрийн эзлэх (молийн) хувь.

Атом-атомын Орнстейн-Зерникийн тэгшитгэл

Хоёр-компонентот системийн бүтцийг тодорхойлох нийт болон шууд корреляцын функцүүдээр илэрхийлэгдэх атом-атомын Орнстейн-Зерникийн (ААОЗ) [4-8] тэгшитгэлийг координатын огторгуйгаас Фурье хувиргалт хийж импульсийн огторгуйд бичвэл:

$$\hat{H} = \hat{C} + R\hat{C}\hat{H} \quad (3)$$

гэж илэрхийлэгдэнэ. Энд \hat{H} -нийт корреляцын функц бөгөөд хоёр-хэмжээст матриц:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{h}_{11} & \hat{h}_{12} \\ \hat{h}_{21} & \hat{h}_{22} \end{pmatrix}.$$

Харин \hat{C} -шууд корреляцын функц, мөн хоёр-хэмжээст матриц

$$\hat{C} = \begin{pmatrix} \hat{c}_{11} & \hat{c}_{12} \\ \hat{c}_{21} & \hat{c}_{22} \end{pmatrix}.$$

R -нь системийн нягт бүхий диагональ матриц

$$R = \begin{pmatrix} \rho_1 & 0 \\ 0 & \rho_2 \end{pmatrix}.$$

* banzragchts@mas.ac.mn

(3) тэгшитгэлд байх малгайгаар Фурье дүрийг тэмдэглэсэн.

Хаших харьцаа

Дээрх ААОЗ тэгшитгэлд буй корреляцын функцүүд хоёулаа үл мэдэгдэх, өөрөөр хэлбэл тэгшитгэл нь задгай байдлаар бичигдсэн бөгөөд үүнийг бодохын тулд нэмэлт тэгшитгэл хэрэгтэй болдог. Тэрхүү тэгшитгэлийг хаших харьцаа (тэгшитгэл) гэж нэрлэх бөгөөд

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

хэлбэрээр илэрхийлэгддэг. Энд: $\gamma_{ij} = h_{ij} - c_{ij}$ нь дам корреляцын функц, B_{ij} – гүүрэн функц, $\beta = 1/k_B T$, k_B -Больцманы тогтмол, T -системийн температур. Хаших тэгшитгэл нь радиал түгэлтийн функц g_{ij} -тэй $g_{ij} = h_{ij} + 1$ гэж холбогддог.

Перкус-Иевикийн (ПИ) ойролцооллод гүүр функц:

$$B_{ij} = \ln(1 + \gamma_{ij}) - \gamma_{ij} \quad (5)$$

хэлбэртэй байна [2].

Дээрх (3) болон (4) тэгшитгэлүүдийг өөртөө зохицох аргыг хослуулан тооцоолж бодно [4-11].

Термодинамик хэмжигдэхүүн

ААОЗ-ийн тэгшитгэлийг бодож системийн бүтцийг тодорхойлох корреляцын функцүүдийг гаргаж авснаараа бид термодинамик параметруудийг тооцоолон бодох боломжтой.

Даралт

Бид хос-системийн даралтыг вириал болон шахалтын гэх хоёр өөр аргаар тооцоолсон. Бодит хийн вириал тэгшитгэлээс тодорхойлсон даралтыг вириал даралт p^B гэнэ. Вириал даралтын хувьд:

$$\frac{\beta p^B}{\rho} = 1 + \frac{2\rho\pi}{3} \sum_{ij} x_i x_j \sigma_{ij}^3 g_{ij}(\sigma_{ij}) \quad (6)$$

гэж илэрхийлэгддэг [12].

Харин ПИ ойролцооллод изотерм шахалтын (ш) даралт нь

$$\begin{aligned} \frac{\beta p^W}{\rho} = 1 + \frac{11}{2\rho} \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \int dr (g_{ij} - 2)c_{ij} \\ + \frac{1}{8\pi^3} \frac{1}{\rho} \int dk [Tr(R\hat{C}) \\ + \ln(\det(I - R\hat{C}))]. \end{aligned} \quad (7)$$

гэсэн аналитик хэлбэрээр олддог. Энэ даралт нь хий, шингэн, хатуу биенийг тодорхой даралтаар шахахад (үйлчлэхэд) үүсэх эзлэхүүний өөрчлөлттэй холбоотойгоор үүсдэг. (7) тэгшитгэл нь нэг компонент системийн хувьд [11, 13] -д гаргасан илэрхийллийн өргөтгөл юм. Энэхүү хоёр даралт нь нягт их үед нарийвчлал муу байдаг иймээс бид эдгээрт тулгуурласан

$$\frac{\beta p}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{\beta p^B}{\rho} + \frac{2}{3} \frac{\beta p^W}{\rho} \quad (8)$$

илэрхийллийг тооцоондоо ашигласан [14]. Энэ илэрхийлэл нь вириал даралт $1/3$, шахалтын даралт $2/3$ гэсэн жинтэйгээр эдгээр даралтуудын дунд орших (интерполяци) утга өгнө.

Илүүдэл химийн потенциал

Системийн компонент тус бүрийн илүүдэл (и) химийн потенциалыг

$$\begin{aligned} \beta \mu_i^H = \sum_{j=1}^2 \rho_j \int \left[\left(\frac{1}{2} h_{ij}^2 - c_{ij} - \frac{1}{2} h_{ij} c_{ij} \right) \right. \\ \left. + \left(1 + \frac{2}{3} h_{ij} \right) B_{ij} \right] dr \end{aligned} \quad (9)$$

илэрхийллээр бодно. Хоёр-компонентот системийн хувьд системийн идэвхийн коэффициентын логарифм нь

$$\ln \gamma_i = \beta \mu_i^H(x_i, \eta) - \beta \mu_i^H(1, \eta) \quad (10)$$

гэж илүүдэл химийн потенциалээр илэрхийлэгдэнэ. Энэхүү химийн потенциалыг тооцоолох аналитик илэрхийлэл (9) нь нэг-компонентот системийн хувьд судлаач Цогбаяр болон Тэйлор [9] нарын гаргаж авсан илэрхийллийн өргөтгөсөн хэлбэр юм.

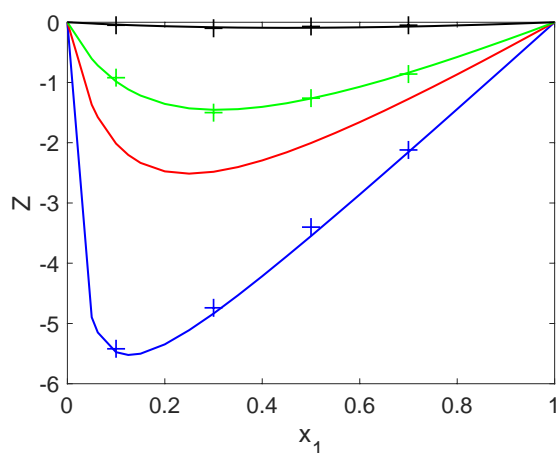
Ш. ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Энэ ажилд бид 1-дүгээр компонентын диаметртэй харьцангуй хэмжээсээр тооцоог хийсэн. Өөрөөр хэлбэл үндсэн бөөмөөр 1-дүгээр компонентыг сонгож авсан. Бөөмсийн диаметрийн харьцааг σ_2/σ_1 : 0.3, 0.5, 0.6 ба 0.9, системийн эзлэхүүн нягтыг $\eta = 0.49$ сонгосон. Эзлэхүүн нягтын энэхүү утга нь нэг компонент хатуу-бөмбөлөг потенциалт системийн хувьд системд хөлдөлт явагдах үеийг илэрхийлдэг. Иймээс бид хос-бөмбөлөг системийг бараг шингэн төлөвд байгаа гэж үзсэн. ААОЗ-ийн (3) тэгшитгэлээ хаших (4) тэгшитгэлтэй хамтад нь өөртөө зохицох аргаар хослуулан Пикардын итерацийн арга ашиглан бодсон. Энэ тооцоонд хаших тэгшитгэл нь захын нөхцөл болдог,

өөрөөр хэлбэл, харилцан үйлчлэлийн потенциал, гүүр функц нь захын нөхцөлийг бүрдүүлдэг. Харилцан үйлчлэл зөвхөн зайнаас хамаарсан учраас Фурье дүрийг нэг хэмжээст огторгуйд тооцоолсон. Энд тооцоолол хийж буй мужийн шугаман хэмжээ $L = 32\sigma_1$, координатыг дискретчилэх (торын) зангилааны тоо $N = 2^{15}$.

1-р хүснэгт. Хос хатуу-бөмбөлөг потенциалт системийн төлөвийн тэгшитгэлийг ПИ ойролцоололд бодсон үр дүнг бөмбөлгүүдийн диаметрийн харьцааны дөрвөн (0.3, 0.5, 0.6, 0.9) утгад үзүүлж, мөн Монте-Карло аргаар бодсон үр дүнтэй харьцуулав.

x_1	$\beta p^B/\rho$	$\beta p^M/\rho$	$\beta p/\rho$	МК [3]
$\sigma_2/\sigma_1 = 0.9$				
0.0625	10.33	13.00	12.11	
0.5	10.30	12.96	12.07	12.11
0.75	10.33	13.01	12.12	12.14
$\sigma_2/\sigma_1 = 0.6$				
0.0625	9.79	12.27	11.44	
0.5	9.37	11.68	10.91	10.93
0.75	9.81	12.31	11.48	11.48
$\sigma_2/\sigma_1 = 0.5$				
0.0625	9.17	11.41	10.67	
0.5	8.81	10.92	10.21	
0.75	9.54	11.93	11.14	
$\sigma_2/\sigma_1 = 0.3$				
0.0625	6.33	7.46	7.08	7.16
0.5	7.57	9.22	8.67	8.69
0.75	8.95	11.14	10.41	10.42



1-р зураг. Төлөвийн тэгшитгэл Z -ийг хос бөмбөлгийн диаметрийн харьцаа нь 0.3 (цэнхэр), 0.5 (улаан), 0.6 (ногоон), 0.9 (хар) байхад x_1 -ээс хамааруулж зурав. Нэмэх тэмдгээр Монте-Карло [3] үр дүнг үзүүлэв.

Өөртөө зохицох тооцооны нийлэлтийн шалгуурыг шууд бус корреляцын функцид $10^{-6}\sigma_1$ гэж тавьсан.

Хүснэгт 1-д вириал болон изотерм шахалтын гэх хоёр замаар төлөвийн тэгшитгэлийг 1-дүгээр компонентын молийн хувь x_1 -ээс хамааруулж үзүүлэв. Хүснэгтийн 2, 3-аар багануудад $\beta p/\rho$ -ийг зөвхөн вириал болон шахалтын замаар тус тус бодсон үр дүн, харин 4-ээр баганад дээрх хоёр даралтыг ашиглан ((8) тэгшитгэл) тооцоолсон үр дүнг харуулав. Харин сүүлийн баганад Монте-Карло аргаар бодсон үр дүнг байрлуулсан. Эндээс харвал дан вириал даралт нь бага утга, дан шахалтын зам нь арай өндөр утга өгч байна. Харин энэ хоёр даралтыг ашигласан илэрхийлэл (8) нь МК [3]-ийн утгатай дүйцэхүйц утга өгч байна.

2-р хүснэгт Компонент тус бүрийн илүүдэл химийн потенциалыг Хүснэгт 1-д үзүүлсэн шиг үзүүлэв. (9) тэгшитгэлийн үр дүнг "Тэгш. (9)" гэж тэмдэглэв.

x_1	$\beta\mu_1^H$		$\beta\mu_2^H$	
	Тэгш. (9)	МК [3]	Тэгш. (9)	МК [3]
$\sigma_2/\sigma_1 = 0.9$				
0.0625	19.14		15.34	
0.5	17.22	17.61	13.83	14.11
0.75	16.40	16.70	13.17	13.42
$\sigma_2/\sigma_1 = 0.6$				
0.0625	39.88		13.01	
0.5	20.47	20.95	7.45	7.51
0.75	17.45	17.81	6.55	6.58
$\sigma_2/\sigma_1 = 0.5$				
0.0625	51.22		11.15	
0.5	20.55		5.47	
0.75	17.39		4.85	
$\sigma_2/\sigma_1 = 0.3$				
0.0625	63.44	66.75	5.10	5.15
0.5	19.17	19.67	2.55	2.52
0.75	17.12	17.20	2.41	2.37

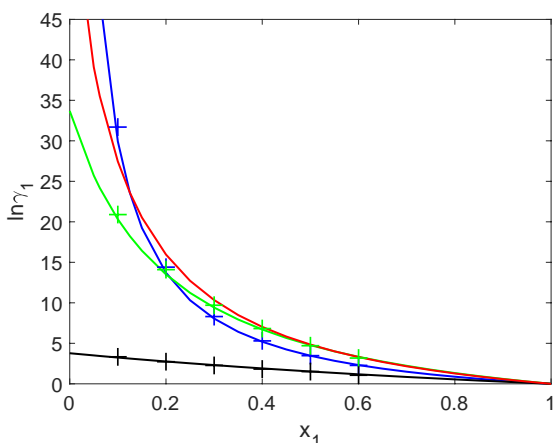
Зураг 1-д $Z = Z(x_1, \eta) - x_1 Z_1 - x_2 Z_2$ -ийн утгыг x_1 -ээс хамааруулж бөмбөлгийн диаметруудийн харьцааны утгууд 0.3 (цэнхэр), 0.5 (улаан), 0.6 (ногоон) болон 0.9 (хар) байхад үзүүлэв. Энд $Z \equiv \beta p/\rho$ гэж (8) тэгшитгэлээр илэрхийлэгдэнэ. Харин Z_1, Z_2 нь зөвхөн нэг болон хоёрдугаар компонентын даралт. Зурагт нэмэх тэмдгээр МК [3]-ийн үр дүнг дүрслэв. Зургаас харвал

бөмбөлгүүдийн диаметрийн харьцаа багатай, өөрөөр хэлбэл 1-дүгээр компонентын диаметр 2-дахиаас хамаагүй их байхад Z -ийн утга (цэнхэр) нь хамгийн бага байна. Манай үр дүн МК [3] аргаар бодсон үр дүнтэй сайн тохирч байна.

Тооцооны удаах хэсэгт бид компонент тус бүрийн илүүдэл химийн потенциалыг (9) тэгшитгэлээр бодсон. Хүснэгт 2-д компонент тус бүрийн илүүдэл химийн потенциалыг x_1 -ээс хамааруулж бодсон утгуудаас үзүүлэв. x_1 -ийн бага утганд бидний үр дүн МК [3] үр дүнгээс зөрүүтэй байсан ч молийн хувь ихсэхэд энэ зөрүү нь багасаж байна.

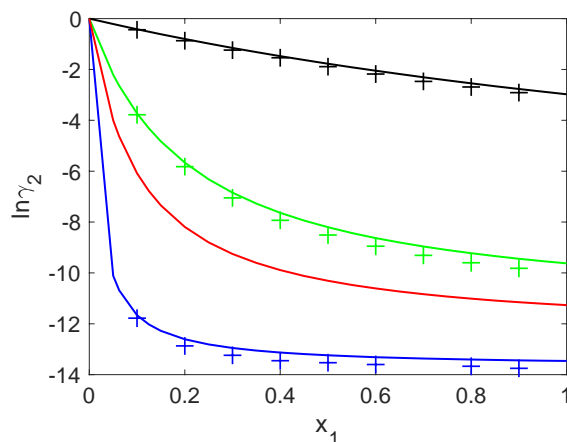
Тооцооны сүүлийн хэсэгт бид компонент тус бүрийн хувьд бодсон илүүдэл химийн потенциалыг ашиглан (10) тэгшитгэлээр тус бүрийн идэвхийн коэффициентын логарифмыг x_1 -ээс хамааруулж бодсон.

Зураг 2 ба 3-д хоёр компонентын идэвхийн коэффициентын логарифмыг системийн диаметруудийн харьцаа 0.3 (цэнхэр), 0.5 (улаан), 0.6 (ногоон) болон 0.9 (хар) байхад x_1 -ээс хамааруулж үзүүлэв. Жижиг диаметрт компонентын хувьд энэ нь сөрөг утгатай бол (Зураг 3), том диаметрт бөмбөлгийн хувьд эерэг утгатай байна (Зураг 2). Эдгээр зургаас харахад молийн хувиас хамаарч идэвхийн коэффициентын логарифм нь бөмбөлөгүүдийн диаметрийн харьцаа бага үед огцом буурах ба харин их үед бараг шугаман хамааралтай байна. Зураг 2, 3-д нэмэх тэмдгээр Монте-Карло үр дүнг [3] үзүүлэв. Энэ харьцуулалтаас харахад манай үр дүн ерөнхийдөө МК [3] үр дүнтэй давхцаж байна.



2-р зураг. Нэгдүгээр компонентын идэвхийн коэффициентын логарифмыг молийн хувь x_1 -ээс хамааруулж бөмбөлгүүдийн диаметрийн харьцаа нь 0.3 (цэнхэр), 0.5 (улаан), 0.6 (ногоон) болон 0.9 (хар) байхад үзүүлэв. Нэмэх тэмдгээр Монте-Карло үр дүнг [3] үзүүлэв.

Зураг 1, 2, 3-д үзүүлсэн улаан муруй ($\sigma_2/\sigma_1 = 0.5$) ямар нэгэн үр дүнтэй харьцуулаагүй ч бусад



3-р зураг. 2-р зурагт үзүүлсэн шиг зургийг хоёрдугаар компонентын хувьд үзүүлэв.

харьцуулсан үр дүнгээ хараад бидний энэ үр дүн зөв гэж итгэж байна.

IV. ДҮГНЭЛТ

Энэ ажилд бид Перкус-Иевикын ойролцоололд атом-атомын Орнстейн-Зерникын тэгшитгэлийг хос хатуу-бөмбөлөгт системийн хувьд тэдгээрийн диаметрийн харьцааны дөрвөн өөр утганд, системийн эзлэхүүнд бөөмийн эзлэхүүний эзлэх хувь 49% байх үед тооцоолон бодов. Системийн нийт даралт, компонент тус бүрийн илүүдэл химийн потенциал, идэвхийн коэффициентын логарифмын утгуудыг их диаметрт бөмбөлгийн молийн хувиас хамааруулж тооцоолов. Даралтын утгуудын хувьд вириал болон шахалтын мөн энэ хоёр даралтыг хоёуланг тооцсон илэрхийлэл тус бүрээр тооцоолон бодов. Эндээс харахад хоёр даралтыг агуулсан илэрхийллийн нарийвчлал сайн байна. Илүүдэл химийн потенциалыг корреляцын болон гүүр функцүүдээр илэрхийлэгдэх аналитик илэрхийлэл ашиглан бодов. Тооцоолон бодсон үр дүнгээ Монте-Карло аргын бодсон үр дүнтэй харьцуулахад эдгээр нь хоорондоо сайн тохирч байна.

V. НОМ ЗҮЙ

- [1] L. S. Ornstein and F. Zernike, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 17 (1914) 793.
- [2] J. K. Percus and G. J. Yevick, Phys. Rev. 110 (1958) 1.
- [3] M. Barošová, M. Malijevský, Labík, and W. R. Smith, Mol. Phys. 87 (1996) 423.

- [4] D. Chandler and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1930.
- [5] F. Hirata and P. J. Rossky, *Chem. Phys. Lett.* 83 (1981) 329.
- [6] J. Perkyns and B. M. Pettitt, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 7656.
- [7] A. Kovalenko and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 10095
- [8] T. Luchko, N. Blinov, G. C. Limon, K. P. Joyce and A. Kovalenko, *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 30 (2016) 1115.
- [9] Ts. Tsogbayar and T. Luchko, *Phys. Rev. E* 99 (2019) 032130.
- [10] Ts. Tsogbayar, *Proceedings of Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences*, 48 (2021) 3.
- [11] Ts. Banzragch, Ts. Tsogbayar, Kh. Tsookhuu, *Proceedings of Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences*, 48 (2021) 63.
- [12] D. A. McQuarrie, *Statistical mechanics*, (1973)
- [13] R. J. Baxter, *J. Chem. Phys.* 47, 4855 (1967)
- [14] G. A. Mansoori *et al.*, *J. Chem. Phys.* 54, 1523 (1971)