



Хоёр атомт молекуляр уусгагчид ууссан нэг атомт, хос атомт уусгагчдын илүүдэл химийн потенциал

Цэднээ Банзрагч^{1*}, Цэднээ Цогбаяр¹, Хинаят Цоохүү¹

¹Онолын ба их энергийн физикийн лаборатори, Физик, Технологийн Хүрээлэн, Шинжлэх Ухааны Академи, Улаанбаатар 13330, Монгол улс

*E-mail: banzragchts@num.edu.mn

ORCID: [0000-0003-0881-0713](https://orcid.org/0000-0003-0881-0713)

Хүлээн авсан: 21.11.2022

Хяналтанд: 04.12.2022

Хэвлэлтэнд авсан: 26.12.2022

Хураангуй: Хатуу-бөмбөлөг потенциалт молекуляр уусмалд интеграл тэгшитгэлийн онолыг Перкус-Иевикийн болон Мартынов-Саркисовын ойролцоололд хэрэглэв. Энэ системд уусгагч нь шүргэлцсэн ижил-бөмбөлөгт молекуляр шингэн, харин уусгагч нь нэг атомт ба хоёр-атомт шүргэлцсэн ижил-бөмбөлөгт молекуляр системүүд болно. Уусгагч нь бүрэн ууссан үеийн уусгагчийн илүүдэл химийн потенциалыг уусгагч, уусгагчийн бөмбөлгийн диаметрийн харьцааны 0.5, 1, 1.5, 2 утгуудад уусгагчийн хураангуйлсан нягт 0.1–0.9 үед тооцоолов. Тооцоолсон үр дүнгээ аналитик болон Монте-Карло аргаар бодсон үр дүнтэй харьцуулахад нягт нь 0.7-аас бага үед илүү сайн тохирч байна. Харин нягт нь үүнээс их үед, тухайлбал, молекуляр уусгагчийн хувьд Мартынов-Саркисовын ойролцоолол нь аналитик ба Монте-Карло аргын үр дүнд илүү дөхсөн үр дүн өгч байна.

Түлхүүр үг: Перкус-Иевик, Мартынов-Саркисов, интеграл тэгшитгэл, Монте-Карло, бөмбөлөг, молекуляр шингэн

ОРШИЛ

Молекуляр уусалт нь физик, хими болон биологийн процесст түгээмэл тохиолддог. Орчин үед энэ процессыг тэнцвэрийн статистик физикийн хүрээнд, тооцоолон бодох хугацаа бага шаарддаг мөн системийн бүтцийг тодорхойлох корреляцийн функцүүдийг шууд өгөх интеграл тэгшитгэлийн онолыг ашиглан судлаачид өргөнөөр судалж байна [1]. Олон-компонентот системийн хувьд өргөтгөсөн Орнстейн-Зерникийн интеграл тэгшитгэл хэрэглэгддэг бол молекуляр уусалтын онолд Чандлер, Андерсон, Росски, Хирата нарын харилцан-үйлчлэгч атомын загвар (ХҮАЗ) [2] (interaction-site model ISM эсвэл reference interaction-site model RISM) онолд суурилж хөгжүүлсэн молекуляр уусалтын интеграл тэгшитгэлийн онол түгээмэл хэрэглэгддэг [3-5]. Улмаар, ХҮАЗ онолыг судлаачид полимер системд хэрэглэж хөгжүүлсэн байна [6]. Статистик физикийн онолын загварчлалд системийг бүрдүүлэгч бөөмс хоорондын харилцан үйлчлэлд хатуу-бөмбөлөг (хатуу-бөмбөлөг ХБ) болон Леннард-Жонсын потенциалуудыг өргөнөөр ашигладаг. Тухайлбал хий, шингэний хөндөх онолд системийн үндсэн бөөмс хоорондын харилцан үйлчлэлийг ХБ потенциалаар сонгох нь ихэнхдээ бодит нөхцөлд тохирдог [7]. Түүнчлэн молекуляр уусалтын процессыг загварчлахдаа уусгагч, уусгагч системийн бөөмс хоорондын харилцан үйлчлэлийг ХБ потенциалаар сонгох нь зарим давуу талтай байдаг. Ингэж авахад, уусгагчийн хувьд төлөвийн тэгшитгэл, химийн

потенциал зэргийг аналитик илэрхийллээр тооцоолохоос гадна молекуляр динамикийн болон Монте-Карло (Монте-Карло МК) аргуудаар өндөр нарийвчлалтай судалдаг. Энэ нь эргээд шинэлэг санаа, томъёолол зэргийг шалгахад сайтар хөрс болдог. Энэ ажилд бид тэнцвэрийн нөхцөлд орших уусгагч-уусгагч системийг авч үзнэ. Уусгагчийг эхлээд нэг компонентот ХБ бөөмсөөс тогтох системээр, дараа нь бие биетэйгээ шүргэлцсэн ижил хоёр-компонентот ХБ шугаман молекулаас тогтох системээр тус тус сонгосон. Харин уусгагч нь ХБ шүргэлцэж буй хос ижил-бөмбөлгөөс (атом) тогтох систем болно. Энэхүү системийн хувьд интеграл тэгшитгэлийн (интеграл тэгшитгэл ИТ) аргыг хэрэглэж уусгагч нь бүрэн ууссан үеийн уусгагчийн химийн потенциалыг уусгагчийн нягт болон уусгагчийн шугаман хэмжээснээс хамааруулж тооцоолох нь бидний энэ ажлын зорилго юм. Ингэхдээ бид Перкус-Иевикийн [8] болон Мартынов-Саркисовын [9] ойролцоололд ИТ-ийг бодож, улмаар корреляцийн функцүүдээр илэрхийлэгдэх аналитик илэрхийлэл ашиглаж химийн потенциалыг тооцоолно. Бидний өнөөдрийн мэдэж буйгаар яг энэ бодлогын хувьд химийн потенциалыг энэхүү аналитик илэрхийллээр тооцоолон бодсон ажил байхгүй болохоор энэ нь манай ажлын шинэлэг тал болно. Түүнчлэн гаргаж авсан үр дүнгээ МК аргаар [10-11] болон аналитик илэрхийллээр [10] бодсон үр дүнгүүдтэй харьцуулсан болно.

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Харилцан үйлчлэлийн потенциал: Бид системийн харилцан үйлчлэлийг ХБ потенциалээр сонгосон ба уусагч-уусагчийн (u_{yr}) хувьд энэ нь

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

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

Уусагч-уусагч системийн интеграл тэгшитгэл: Чандлер, Андерсон, Росски, Хирата нар нь нэг ба олон компонентот системийн (хий, шингэн) хувьд бичигдсэн Орнстейн-Зерникийн интеграл тэгшитгэлийн онолыг уусагч-уусагч системийн хувьд өргөтгөн хөгжүүлсэн [3-5]. Энэ онолын хүрээнд холбоост ИТ-ийг уусагч-уусагч систем, уусагч-уусагч систем болон уусагч-уусагч систем тус бүрд бичиж тооцоолон боддог. Уусагч нь бүрэн ууссан (уусагчийн нягт тэг) гэж үзвэл энэхүү холбоост гурван тэгшитгэл нь бодоход харьцангуй хялбар болдог. 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 [3-5]-ээс үзэх боломжтой. Уусагч нь бүрэн ууссан үед ижил хос атомт ХБ уусагчийн ХҮАЗ онолын ИТ-ийг Фурье огторгуйд бичвэл [3-5]:

$$\hat{h}_{rr} = (1 + \hat{\omega}_r)^2 [1 - 2\rho(1 + \hat{\omega}_r)\hat{c}_{rr}]^{-1} \hat{c}_{rr} \quad (2)$$

(энд: ρ - уусагчийн нягт, $\hat{h}_{rr}(\mathbf{k})$ - уусагч-уусагчийн нийт корреляцийн функцийн, $\hat{c}_{rr}(\mathbf{k})$ - уусагч-уусагчийн шууд корреляцийн функцийн, $\hat{\omega}_r$ - корреляцийн функцийн моментын (импульсийн) огторгуйн Фурье дүрүүд) болно.

Харин Фурье огторгуйд уусагч-уусагчийн ИТ нь:

$$\hat{h}_{yr} = \hat{\omega}_y \hat{c}_{yr} \hat{\omega}_r + \rho \hat{\omega}_y \hat{c}_{yr} \hat{h}_{rr} \quad (3)$$

(энд: $\hat{h}_{yr}(\mathbf{k})$ - уусагч-уусагчийн нийт корреляцийн функцийн, $\hat{c}_{yr}(\mathbf{k})$ - уусагчийн корреляцийн функцийн Фурье дүрүүд) болно. $\hat{\omega}_y$ -уусагч молекулын дотоод бүтцийг илэрхийлэх корреляцийн функцийн Фурье дүр. Энд бид эхлээд (2) тэгшитгэлийг бодож, шийд $h_{rr}(\mathbf{r})$ -ийг (3) тэгшитгэл бодоход ашиглана. Энэ ажилд уусагч нь хос ижил-бөмбөлөгт систем болохоор ХҮАЗ онолын ИТ-ийг скаляр хэлбэрээр ((2) тэгшитгэл) нь бичсэн.

Энэ ажилд авч үзэж буй нэг компонентот ХБ уусагчийн хувьд $\hat{\omega}_y = 1$, хос ижил-бөмбөлөгт $\hat{\omega}_y = \sin(kl)/(kl)$ уусагчийн хувьд болно. Энд l - шүргэлцэж буй бөмбөлгийн төвүүдийн хоорондох зай. (2) тэгшитгэлийн $\hat{\omega}_r$ -нь $\hat{\omega}_y$ -тай адил хэлбэртэй

болно. Координатын огторгуйд илэрхийлэгдэх уусагчийн радиал түгэлтийн функц (РТФ) нь $g_{rr}(\mathbf{r}) = h_{rr}(\mathbf{r}) + 1$ бол уусагч орчмын уусагчийн РТФ нь $g_{yr}(\mathbf{r}) = h_{yr}(\mathbf{r}) + 1$ болно.

Хаших харьцаа: Дээрх (2) ба (3) тэгшитгэлүүдэд байх нийт болон шууд корреляцийн функцүүд нь хоёулаа мэдэгдэхгүй болохоор шууд бодож болохгүй. Иймд эдгээрийг бодоходоо өөр нэмэлт (хаших) тэгшитгэлтэй хамтатган тооцоолж олдог. Хаших тэгшитгэл нь уусагч-уусагчийн хувьд

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

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

Гүүр функцийг ерөнхий хэлбэр нь Перкус-Иевикийн (Перкус-Иевикийн ПИ) ойролцоололд [8]

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

бол Мартынов-Саркисовын (Мартынов-Саркисовын МС) ойролцоололд

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

болно [9].

Бид эхлээд (2) тэгшитгэлийг харгалзах хаших (4) тэгшитгэлтэй хослуулан өөртөө зохицох аргаар бодож h_{rr} -ийг олж, түүнийгээ (3) тэгшитгэлд орлуулж, улмаар харгалзах хаших тэгшитгэлтэй нь хослуулан мөн өөртөө зохицох аргаар бодож h_{yr} -ийг олно. Өөрөөр хэлбэл, (2) болон (3) тэгшитгэлүүдийг дэс дараалуулж тус, тусад нь бодно.

Илүүдэл химийн потенциал: Уусагч-уусагч системийн бүтцийг тодорхойлох корреляцийн функцүүдийг олсны дараа уусагчийн илүүдэл (μ) химийн потенциалыг

$$\beta \mu^n = \rho \int \left[\left(\frac{1}{2} h_{yr}^2 - c_{yr} - \frac{1}{2} h_{yr} c_{yr} \right) + \left(1 + \frac{2}{3} h_{yr} \right) B_{yr} \right] dr \quad (7)$$

(энд: $B_{yr}(Y_{yr}) = B$) илэрхийллээр бодно [12-15]. Энэхүү (7) илэрхийллээс харвал уусагч нь бүрэн ууссан үед уусагчийн химийн потенциалыг тооцоолоход зөвхөн уусагч-уусагчийн бүтцийг илэрхийлэх корреляцийн функцүүдийг мэдэхэд хангалттай байна. Түүнчлэн дээр дурьдсанчилан уусалтын процессыг загварчлах гурван ИТ-ийн нэг болох уусагч-уусагчийн ИТ-ийг бодох шаардлагагүй байсан нь харагдаж байгааг тэмдэглэж байна. Илүүдэл химийн потенциалыг тооцоолох энэхүү илэрхийлэл нь системийн бөөмсийн хоорондын потенциалын болон гүүр функцийг хэлбэрээс илээр хамаарахгүй болохоор өөр бусад гүүр функцийг хувьд ч хэрэглэх боломжтой.

ХБ потенциалт харилцан үйлчлэлтэй хоёр-компонентот молекуляр шингэний төлөвийн тэгшитгэлийн илэрхийллээс нэг компонентын нягтыг тэгрүү тэмүүлүүлж, хязгаарын тохиолдолд (экстраполяци) гаргаж авсан илэрхийлэл нь [10]:

$$\beta\mu^n = n \left\{ \frac{3\eta d(1+d-d^2)}{(1-\eta)} + \frac{3\eta d^2}{(1-\eta)^2} + \frac{2\eta d^3}{(1-\eta)^3} - (1-3d^2+2d^3)\ln(1-\eta) \right\} - (n-1) \times \ln \left\{ \frac{[1-(1-d)\eta][2-(2-d)\eta]}{2(1-\eta)^3} \right\} - \left(\frac{n}{2}\right) \times d^2\eta \left\{ \frac{3-\eta(4-\eta)+d[2+\eta(2-\eta)]}{(1-\eta)(2-\eta)} \right\} \quad (8)$$

(энд: $d = \sigma_y/\sigma_r$, уусагч болон уусгагчийн бөөмсийн диаметрийн харьцаа, $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma_r^3$ уусгагчийн

эзлэхүүн нягт, -молекулар уусагчийн бөмбөлгийн (атомын) тоо) болно.

ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Энэ ажилд бид уусгагч бөөмийн диаметртэй харьцангуй хэмжээсээр тооцоог хийсэн. Өөрөөр хэлбэл, тооцоондоо үндсэн бөөмөөр уусгагчийн бөөмийг сонгож авсан. Тооцоог $d=0.5, 1, 1.5$ ба 2 утгуудад хийсэн. (2) ба (3) ИТ-ийг харгалзах хаших тэгшитгэлтэй цутг нь Пикардын итерацийн аргаар хослуулсан бодсон бөгөөд энэ тооцоонд хаших тэгшитгэл нь захын нөхцөл болж өгдөг. Ингэхдээ хаших тэгшитгэлийг координатын огторгуйд, ИТ-ийг Фурье огторгуйд бодно. Улмаар ИТ-ийн шийдээ ашиглан (7) илэрхийллээр илүүдэл химийн потенциаллаа тооцоолсон. ИТ-ийн арга нь статистик механикийн далд арга учраас ИТ-ийг хэрэглэхэд системийг бүрдүүлэгч бөөмсийн тоог авч үздэггүй. Өөрөөр хэлбэл, ИТ-ийг хэрэглэхэд системийн компонент (атом) бүрийн тоогоор интеграл тэгшитгэл бичигддэг. Иймд бидний тооцоонд зөвхөн (2) болон (3) тэгшитгэлийг бодоход хангалттай. Харин ил аргууд, тухайлбал молекулын динамикийн загварчлал эсвэл МК арга нь бөөмсийн тоо болон тэдгээрийн конфигурацийг тооцдог билээ.

Харилцан үйлчлэл зөвхөн зайнаас хамаарсан учраас Фурье дүрийг нэг хэмжээст огторгуйд тооцоолсон. Энд тооцоолол хийж буй мужийн шугаман хэмжээ $L = 32\sigma_r$, торон цэгүүдийн тоо $N = 2^{15}$. Өөртөө зохицох тооцооны нийлэлтийн шалгуурыг дараалсан итерацийн шууд бус (дам) корреляцийн функцүүдийн хувьд

$$\sqrt{\sum_{i=1}^N (\gamma_i^{\text{дараах}} - \gamma_i^{\text{өмнөх}})^2} / N \leq 10^{-6}\sigma_r$$
 гэж тавьсан.

Хүснэгт 1. Нэг атомт ХБ уусагчийн илүүдэл химийн потенциал

d	$\beta\mu^n$			
	ПИ	МС	(8) илэрх.	МК [10]
$\rho^* = 0.2$				
0.5	0.38	0.38	0.381	0.3802
1.0	0.89	0.89	0.887	0.8868
1.5	1.76	1.76	1.700	1.702
2.0	3.06	3.06	2.891	2.897
$\rho^* = 0.4$				
0.5	1.66	1.68	1.686	1.687
1.0	4.51	4.65	4.732	4.749
1.5	9.61	10.0	10.25	10.32
2.0	17.6	18.5	18.98	-
$\rho^* = 0.8$				
0.5	2.87	2.97	2.926	2.931
1.0	8.64	9.13	9.204	9.24
1.5	19.6	20.9	14.79	-
2.0	37.4	40.2	41.20	-
$\rho^* = 0.9$				
0.5	3.80	3.96	3.854	-
1.0	12.3	12.9	12.92	-
1.5	28.8	30.8	30.98	-
2.0	56.5	60.5	61.16	-

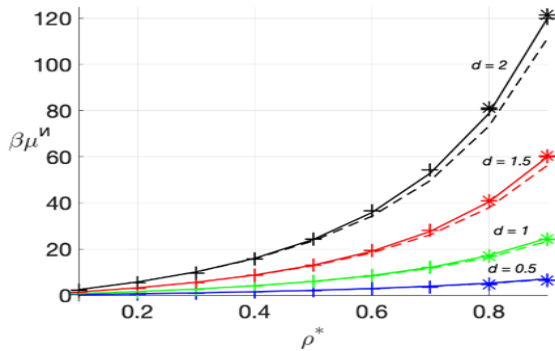
Хүснэгт 1-д уусгагчийн атомын хураангуйлсан тоон нягт $\rho^* = \rho\sigma_r^3$ -ын 0.2, 0.4, 0.8, 0.9 утгуудад нэг компонентот ХБ уусагчийн илүүдэл химийн потенциалыг ПИ, МС ойролцоолуудад (7) илэрхийлэл болон (8) аналитик илэрхийллээр (илэрх.) тооцоолсон үр дүнгээ, МК [10] аргаар тооцоолсон үр дүнтэй харьцуулав. Хос-бөмбөлөгт молекулар уусгагчийн тоон нягт нь энэхүү нягтын хагастай тэнцүү болно.

Хүснэгт 2. Хос ижил атомт ХБ молекулар уусагчийн илүүдэл химийн потенциал

d	$\beta\mu^n$				
	ПИ	МС	(8) илэрх.	МК [10]	МК [11]
$\rho^* = 0.2$					
0.5	0.62	0.62	0.565	0.5606	-
1.0	1.57	1.57	1.496	1.483	-
1.5	3.22	3.22	3.044	3.023	-
2.0	5.74	5.74	5.351	5.321	-
$\rho^* = 0.4$					
0.5	1.52	1.64	1.394	1.387	-
1.0	4.11	4.12	4.024	4.008	3.986
1.5	8.69	8.76	8.641	8.624	-
2.0	15.8	15.9	15.77	15.71	-
$\rho^* = 0.8$					
0.5	5.13	5.56	4.834	4.842	4.738
1.0	16.3	17.2	17.01	16.99	16.929
1.5	37.9	40.4	40.96	-	40.978
2.0	73.2	78.7	80.43	-	81.122
$\rho^* = 0.9$					
0.5	6.89	7.10	6.501	-	6.407
1.0	23.4	24.7	24.20	-	24.31
1.5	56.3	59.9	59.96	-	60.49
2.0	111.2	119.8	120.0	-	121.51

Хүснэгт 2-д ижил-бөмбөлөгт молекулар уусагчийн илүүдэл химийн потенциалыг Хүснэгт 1-д харуулсан шиг үзүүлэв. Хүснэгт 1 ба 2-оос харахад ИТ-ийн аргаар тооцоолсон үр дүн нягт бага үед (8) аналитик илэрхийллээр болон МК [10-11] аргаар

тооцоолсон дүнтэй ерөнхийдөө нийцэж байна. Харин нягт ихсэхэд ПИ ойролцоолол нь багассан үр дүнг өгч байхад МС ойролцоололд бодсон үр дүн нь аналитик илэрхийллээр болон МК аргаар тооцоолсон үр дүнтэй дөхүү байна. Нэг компонентот уусагчийн хувьд (7) илэрхийллийг шууд хэрэглэсэн бол ижил хос атомт уусагчийн хувьд (7) илэрхийллээр тооцоолсон үр дүнгээ 4 дахин авсан болно. Эдгээр хүснэгтүүдээс (Хүснэгт 1 ба 2) харахад молекуляр уусагчийн илүүдэл химийн потенциал нь нэг атомт уусагчийнхаас ойролцоогоор 2 дахин их байх нь гэсэн ерөнхий зүй тогтол харагдаж байгааг тэмдэглэе.



Зураг 1. Хоёр ижил-атомт молекуляр уусагчид ууссан хос-атомт молекуляр уусагчийн илүүдэл химийн потенциал.

Бүтэн шулуун нь МС ойролцооллын, тасархай шулуун нь ПИ ойролцооллын, нэмэх тэмдэг нь (8) илэрхийллээр тооцоолсон, од нь МК [11] аргын үр дүн тус, тус болно.

Хос ижил-бөмбөлөгт молекуляр уусагчийн илүүдэл химийн потенциалыг $d=0.5$ (хөх), 1 (ногоон), 1.5 (улаан), 2 (хар) утгуудад уусагчийн нягтаас хамааруулан Зураг 1-д үзүүлэв. Бүтэн шугам нь МС ойролцоололд бодсон үр дүн, харин тасархай шугам нь ПИ ойролцоололд бодсон үр дүн бол нэмэх тэмдгээр (+) аналитик үр дүн ((8) илэрхийлэл), МК аргын үр дүнг [11] одоор (*) тус, тус үзүүлэв. Нягт их үед ПИ ойролцооллын үр дүн нь МС ойролцооллын үр дүнгээс жаахан зөрж байна. Харин МС ойролцооллын үр дүн нь бусад хоёр үр дүнтэй ерөнхийдөө давхцаж байна. Нэг атомт

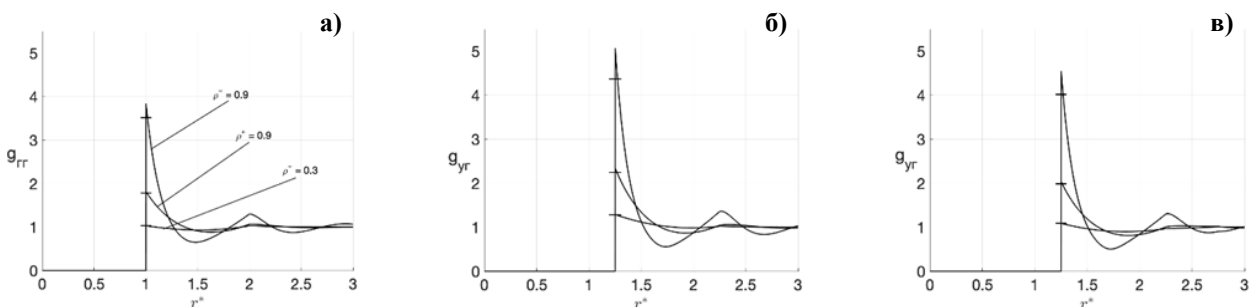
уусагчийн илүүдэл химийн потенциалын уусагчийн нягтаас хамаарах хамаарал нь ерөнхийдөө Зураг 1-д үзүүлсэн дүрслэлтэй ижил ч масштабын хувьд 2 дахин багассан байна. Илүүдэл химийн потенциал нь физик утгаараа системд гаднаас нэг бөөм оруулахад хийгдэх ажлаар тодорхойлогдох болохоор уусагчийн (гаднаас оруулж буй бөөм) шугаман хэмжээ болон уусагчийн нягт ихсэхэд энэхүү ажил ихсэх (тухайлбал, бөөмс хоорондын үрэлтийн улмаас) нь гарцаагүй билээ. Энд бидний тооцоолсон үр дүн (Зураг 1) ч ийм зүй тогтолтой байгаа нь харагдаж байна.

Зураг 2-д $d = 1.5$ үед МС ойролцоололд бодсон РТФ-үүдийг хураангуйлсан нягт $\rho^* = 0.3, 0.6, 0.9$ үед үзүүлэв.

Зургийн (а)-д $g_{ГГ}(r^* = r/\sigma_r)$ -ийг үзүүлсэн бол зургийн (б) болон (в)-д 1- болон 2-атомт уусагчийн хувьд тооцоолсон үр дүнг үзүүлэв. РТФ-үүдийн ерөнхий хэлбэр адил ба $g_{ГГ}(r^*)$ болон $g_{УГ}(r^*)$ нь $r^* = 1$ ба 1.25 дээр хамгийн их утгатай ба нягт бага үед эдгээр нь бараг шулуун бол нягт ихсэхэд бөөмс хоорондын зай багасаж улмаар $r^* < 3$ нь мужид зангилаа (огтлолцох цэг) үүсгэн систем нь шингэн болж буйг үзүүлж байна. Бага нягттай үед МС ойролцооллын үр дүн нь ПИ ойролцооллын үр дүнтэй ((+) тэмдэг) ижил байх ба нягт ихсэх үед зөрүүтэй болж байна. Энэ РТФ-үүдэд ажиглагдсан зөрүүгээс, нягт их үед эдгээр ойролцоолуудад илүүдэл химийн потенциал нь ялгаатай (Зураг 1) байгаа шалтгааныг эдгээр ойролцоолуудад корреляцийн функцүүд нь зөрүүтэй бодогдож байгаатай холбож болно. Өөрөөр хэлбэл, МС ойролцоололд корреляцийн функцүүд нь илүү нарийвчлал сайтайгаар бодогдож байгаа гэсэн үг билээ.

ДҮГНЭЛТ

Энэ ажилд харилцан үйлчлэгч атомын загвар онолд суурилсан интеграл тэгшитгэлийг уусагч нь бүрэн ууссан гэж үзэн уусагч-уусагчийн системд хэрэглэв. Ингэхдээ Перкус-Иевикийн болон Мартынов-Саркисовын хаших тэгшитгэлүүдийг ашиглав. Тооцоондоо уусагч, уусагч бөөмсийн



Зураг 2. $d = 1.5$ үед МС ойролцоололд уусагч-уусагчийн (а), нэг атомт уусагч-хоёр атомт уусагчийн (б) болон хоёр атомт уусагч - хоёр атомт уусагчийн РТФ-үүдийг тус, тус үзүүлэв. Нэмэх тэмдэг нь ПИ ойролцоололд тооцоолсон РТФ-ийн оройн цэгүүд болно.

харилцан үйлчлэлийг хатуу-бөмбөлөг потенциалар сонгосон ба уусагч нь шүргэлцсэн ижил хос-атомт шугаман молекул бол уусагч нь нэг-атомт ба ижил шүргэлцсэн хос-атомт молекуляр системүүд болно. Уусагчийн илүүдэл химийн потенциалыг ИТ-ийн шийд болох корреляцийн функцүүдээр илэрхийлэгдэх аналитик илэрхийлээр тооцоолсон нь энэхүү ажлын шинэлэг тал болохын чацуу энэ илэрхийллээ уусагч-уусагч системийн хувьд хэрэглэж болохыг давхар үзүүлэв. Тооцоолон бодсон үр дүнгээ төлөвийн тэгшитгэлээс гарсан аналитик илэрхийллээр тооцоолсон үр дүн болон Монте-Карло аргын үр дүнтэй харьцуулав. Харьцуулсан үр дүнгээс харвал Мартынов-Саркисовын ойролцоолол нь Перкус-Иевикийн ойролцоололоос давуутай нь харагдаж байна. Энэ ажилд бид зөвхөн шүргэлцэж буй ижилхэн ХБ потенциалт харилцан үйлчлэлтэй системийг сонгож ИТ-ийн онолыг хэрэглэсэн бөгөөд ялгаатай геометр бүхий өөр, өөр ХБ потенциалт системийн хувьд ИТ-ийг ашиглаж тооцоог хийх бүрэн боломжтой бөгөөд энэ чиглэлийн судалгааны ажил үргэлжилж байна [15-16].

ТАЛАРХАЛ

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

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. F.Hirata (2003). *Molecular Theory of Solvation* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
2. D.Chandler, H.C.Andersen (1972). Optimized cluster expansions for classical fluids. II. Theory of molecular liquids. *Journal of Chemical Physics*. 57:1930-1937. <https://doi.org/10.1063/1.1678513>
3. P.J.Rosky, W.D.T.Dale (1980). Generalized recursive solutions to Ornstein–Zernike integral equations. *Journal of Chemical Physics* 73:2457-2464. <https://doi.org/10.1063/1.440397>
4. F.Hirata, P.J.Rosky (1981). An extended RISM equation for molecular polar fluids. *Chemical Physics Letters*. 83:329-334. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(81\)85474-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)85474-7)
5. F.Hirata, P.J. Rossky, B.M.Pettitt (1983). The interionic potential of mean force in a molecular polar solvent from an extended RISM equation. *Journal of Chemical Physics* 78:4133-4144. <https://doi.org/10.1063/1.445090>
6. K.S.Schmeizer, A.Yethiraj (1993). Polymer reference interaction site model theory: New molecular closures for phase separating fluids and alloys. *Journal of Chemical Physics* 93:9053-9079. <https://doi.org/10.1063/1.464465>
7. D.A.McQuarrie (1973). *Statistical mechanics*, Harper & Row, New York.
8. J.K. Percus, G.J.Yevick (1958). Analysis of Classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Physical Review*. 110:1. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.1>
9. G.A.Martynov, G.N.Sarkisov (1983). Exact equations and the theory of liquids. V. *Molecular Physics*. 49:1495-1504. <https://doi.org/10.1080/00268978300102111>
10. D.Ben-Amotz, I.P.Omelyan (2000). Cavity formation energies for diatomic and spherical solutes in a diatomic hard body fluid. *Journal of chemical physics*. 113:4349-4358. <https://doi.org/10.1063/1.1288024>
11. D.Ben-Amotz, I.P.Omelyan (2001). Self-consistent corrections to the equation of state and chemical potentials of hard chain fluid mixtures. *Journal of chemical physics* 114:5735-5744. <https://doi.org/10.1063/1.1352644>
12. Ts.Tsogbayar, T.Luchko (2019). Closure for the Ornstein-Zernike equation with pressure and free energy consistency. *Physical Review*. 99:032130-1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.032130>
13. Ц.Банзрагч, Ц.Цогбаяр, Х.Цоохүү (2021). Леннард-жонс шингэний даралт, химийн потенциал, энтропи. *ШУА Физик технологийн хүрээлэнгийн бүтээл*. 48:64-74.
14. Ц.Банзрагч, Ц.Цогбаяр, Х.Цоохүү (2022). Хос хатуу-бөмбөлөг системд интеграл тэгшитгэлийг хэрэглэх нь. *МУИС Физик сэтгүүл*. 33:30-34. <https://journal.num.edu.mn/physics/article/view/931>
15. Ц.Банзрагч, Ц.Цогбаяр, Х.Цоохүү (2022). Уусагч-уусагч системийн уусагчийн илүүдэл химийн потенциал. *МУИС Физик сэтгүүл*. 34. (илгээсэн)
16. Ц.Банзрагч, Ц.Цогбаяр, Х.Цоохүү (2022). Хоёр атомт молекуляр системд интеграл тэгшитгэлийг хэрэглэх нь. *Үндэсний эрдэм шинжилгээний хурал-2022, Монголын Физикийн нийгэмлэг*, х:7.

Excess chemical potentials for hard atomic and diatomic solutes dissolved in hard-diatomic fluid

Tsednee Banzragch^{1*}, Tsednee Tsogbayar¹, Khinayat Tsookhuu¹

¹Laboratory of Theoretical and High Energy Physics, Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

*E-mail: banzragchts@mas.ac.mn

ORCID: [0000-0003-0881-0713](https://orcid.org/0000-0003-0881-0713)

Submitted: 21.11.2022

Reviewed: 04.12.2022

Accepted: 26.12.2022

Abstract: An integral equation theory combined with Percus Yevick and Martynov-Sarkisov approximations has been applied for hard molecular solution in which the solutes are spherical and a tangent homonuclear diatomic dumbbell particles, and the solvent is a tangent homonuclear dumbbell fluid. At infinite dilution the excess chemical potentials for the solutes have been determined for reduced solvent densities of 0.1 to 0.9, and for diameter ratio values of the spheres of 0.5, 1, 1.5, and 2. Our findings for excess chemical potential have been compared with values obtained with analytical expression and Monte-Carlo data in literature. For the reduced densities less than 0.7, all values are in good agreement, however for higher densities than it the numerically obtained values from Martynov-Sarkisov approximation show better agreements with analytically obtained values and literature data than those from Percus-Yevick approximation.

Keywords: *Percus Yevick, Martynov-Sarkisov, integral equation, Monte-Carlo, sphere, molecular fluid.*

© The Author(s). 2022 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI: <https://doi.org/10.5564/bicct.v10i10.2592>