



Метан, этаны холимог системд интеграл тэгшитгэлийн онолыг хэрэглэх нь

Цэднээ Банзрагч^{1,2*}, Цэднээ Цогбаяр^{1,3}, Хинаят Цоохүү¹

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

²Физикийн тэнхим, Шинжлэх Ухааны Сургууль, МУИС, Улаанбаатар 14201, Монгол улс

³Химийн тэнхим, Хойд Дакотагийн Их Сургууль, Гранд Форк, Хойд Дакота, 58202, АНУ

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

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

Хүлээн авсан: 24.10.2023

Хяналтад: 05.11.2023

Хэвлэлтэд авсан: 05.12.2023

Хураангуй: Метан, этан төсөөт молекулууд тэдгээрийн хольцыг хос корреляци тооцоолсон интеграл аргын хүрээнд судлав. Молекуляр харилцан үйлчлэлийг Леннард-Жонс потенциалар загварчилсан бөгөөд гүүр функцийг байгуулахдаа Перкус-Иевикийн болон Мартынов-Саркисовын ойролцоолуудыг ашигласан. Хураангуйлсан температурын 2.5 болон 5.15 утгуудад метан, этан төсөөт молекулууд болон эдгээрийн холимог системийн хувьд, метан төсөөт молекулын молийн хувь 0.25, 0.5 болон 0.75 байхад, системийн дотоод энергийг хураангуйлсан нягтаас хамааруулж тооцоолов. Нягтын утга 0.6-ээс бага байхад эдгээр хоёр ойролцооллын үр дүн хоорондоо ялгагдахгүй байсан бол, нягт нь 0.6-аас их үед зөрүү ажиглагдаж байв. Ижил хэмжээтэй хольцын хувьд, нягт нь 0.8 хүртэлх утгуудын хувьд, дотоод энергийн утгыг нарийвчлал сайтай молекулын динамикийн загварчлалын үр дүнтэй харьцуулахад зөрүү нь 2%-аас хэтрэхгүй байв. Түүнчлэн холимог системийн бүтцийг дүрсэлж молекулын динамикийн загварчлалын үр дүнтэй харьцуулахад ерөнхийдөө сайн таарч байв.

Түлхүүр үг: метан, этан, интеграл тэгшитгэл, дотоод энерги

ОРШИЛ

Классик хий, шингэний онолын судалгаанд интеграл тэгшитгэлийн (ИТ) онол нь Монте-Карло арга болон молекулын динамикийн загварчлал зэрэг аргуудтай зэрэгцэн түгээмэл ашиглагддаг [1]. ИТ аргын хувьд энэ дурдсан аргуудаас үндсэн ялгаа нь судалж буй системийг бүрдүүлэгч бөөмсийн тооноос үл хамаардагт оршино. Иймд тооцоолон бодох хугацаа бага шаарддаг. Нэг компонентот системийн хувьд Орнстейн-Зерникийн (ОЗ) [1] ИТ онолыг ашигладаг, олон компонентот системийн хувьд өргөтгөсөн ОЗ ИТ [2] онолыг ашигладаг. Түүнчлэн молекуляр (молекулаас тогтох) системийн хувьд тухайн молекулын доторх атом хоорондын харилцан үйлчлэл болон өөр, өөр молекулын атомууд хоорондын харилцан үйлчлэлийг тодорхойлох ИТ онолыг судлаачид хөгжүүлсэн бөгөөд үүнийг өргөтгөсөн атом-атомын (АА) ОЗ ИТ гэж нэрлэдэг [3]. Олон компонентот молекуляр системийг голчлон 2 тохиолдолд загварчлан авч үздэг. Эдгээр нь нэгдсэн атомт [2,4] ба бүх атомт [5] загварууд юм. Нэгдсэн атомт загвард олон атомт молекулын хувьд устөрөгчийн атомыг далд маягаар тооцож, түүнтэй холбоотой олон электронт атомыг үндсэн атомоор сонгодог. Тухайлбал, нэгдсэн атомт загварт метан төсөөт молекулыг дан ганц нүүрстөрөгчийн атомоос, харин этан төсөөт молекулыг холбоост нүүрстөрөгчийн 2 атомт молекул гэж үзнэ. Харин бүх

атомт загвард устөрөгчийн атомын холбоосыг илээр авч үздэг, өөрөөр хэлбэл, бүх атомын харилцан үйлчлэлийг тооцдог [5]. Түүнчлэн өргөтгөсөн ОЗ ИТ онолыг энэ дурдсан хоёр загварын аль нэгтэй нь хослуулан хэрэглэдэг.

Энэ ажлын зорилго нь ИТ онолыг нэгдсэн атомт загвартай хослуулж метан, этан болон эдгээрийн холимог системд хэрэглэж, эдгээр системийн бүтцийг тодорхойлох радиал түгэлтийн функцийг дүрсэлж, улмаар системийн дотоод энергийг нь тооцоолох явдал юм. Интеграл тэгшитгэлээ тооцоолохдоо Перкус-Иевикийн (ПИ) [6] болон Мартынов-Саркисовын (МС) [7] гүүр функцийг ашиглана. Эдгээр системүүдийн хувьд өмнө нь зөвхөн ПИ ойролцооллыг [4] ашигласан бол, бид энэ удаа МС ойролцооллыг ашигласан нь энэ ажлын шинэлэг тал юм. Түүнчлэн, бидний өмнөх туршлагаас [9] харахад, хатуу бөмбөлөг потенциалт системийн хувьд МС гүүр функц нь ПИ гүүр функцээс давуу байдлыг үзүүлж байсан болохоор энэ удаа Леннард-Жонсын потенциалт системийн хувьд МС гүүр функц нь мөн давуу байх эсэхийг энэ ажлаар харахыг хичээв. Тооцоолсон үр дүнгээ бусад судлаачдын тооцоолсон нарийвчлал сайтай молекулын динамикийн (МД) загварчлалын [8] үр дүнтэй харьцуулна. Өгүүлэл нь оршил, онолын хэсэг, үр дүн ба хэлэлцүүлэг болон дүгнэлт гэсэн үндсэн хэсгүүдтэй.

ОНОЛЫН ХЭСЭГ

Харилцан үйлчлэлийн потенциал: Өргөтгөсөн ОЗ ИТ онолд [2] 1 ба 2 молекулын хоорондох харилцан үйлчлэл нь эдгээр молекулуудын атом хоорондын харилцан үйлчлэлийн нийлбэрээр тодорхойлогддог:

$$u(1,2) = \sum_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta}(r) \tag{1}$$

энд $u_{\alpha\beta}(r)$ нь нэг молекулын α атом ба нөгөө молекулын β атом хоорондын харилцан үйлчлэл. Энэ ажилд $u_{\alpha\beta}(r)$ бид -ийн хувьд Леннард-Жонсийн (ЛЖ) потенциал

$$u_{\alpha\beta}(r) = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right] \tag{2}$$

сонгож авсан.

ЛЖ потенциал (2)-д ба $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2$ ба $\epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_\alpha \epsilon_\beta}$ гэж илэрхийлэгдэнэ. Энд σ_α (σ_β) нь α (β) атомын диаметр, ϵ_α (ϵ_β) нь α (β) -н харилцан үйлчлэлийг тодорхойлох параметрууд юм. Өөр, өөр молекулын атом хоорондын нийт корреляцийг илэрхийлэх бүрэн корреляцийн функц $h_{\alpha\beta}(r)$ болон тухайлсан хоёр атомын хоорондын корреляцийг тооцсон шууд корреляцийн функц $c_{\alpha\beta}(r)$ -ийг холбосон харьцааг ААОЗ интеграл тэгшитгэл гэж нэрлэх бөгөөд үүнийг Фурье (k) огторгуйд бичвэл [2-5]:

$$\hat{h}(k) = \hat{\omega}(k)\hat{c}(k)\hat{\omega}(k) + \hat{\omega}(k)\hat{c}(k)R\hat{h}(k) \tag{3}$$

хэлбэртэй болно.

Тэгшитгэл (3)-ийн $\hat{h}(k)$ ба $\hat{c}(k)$ нь $\hat{h}_{\alpha\beta}(k)$ ба $\hat{c}_{\alpha\beta}(k)$ элементүүдтэй матрицууд, R нь системийн нягт бүхий диагональ матриц.

$\hat{\omega}(k)$ нь $\hat{\omega}_{\alpha\beta}(k) = \sin(kl_{\alpha\beta})/(kl_{\alpha\beta})$ элементтэй матриц бөгөөд үүнийг молекулын доторх корреляцийн функц гэж нэрлэх ба $l_{\alpha\beta}$ нь α, β атомууд хоорондох зай. Өөрөөр хэлбэл энэ нь зөвхөн тухайн молекулын доторх атом хоорондын корреляцийг илэрхийлнэ. Малгай (^) нь Фурье дүрийг илэрхийлнэ. Бүрэн корреляцийн функц нь радиал түгэлтийн функцтэй $g_{\alpha\beta}(r) = h_{\alpha\beta}(r) + 1$ гэж холбогддог. Интеграл тэгшитгэл (3)-д байх бүрэн болон шууд корреляцийн функцүүд нь мэдэгдэхгүй. Иймд энэ тэгшитгэлийг шууд бодох боломжгүй бөгөөд үүнийг бодохын тулд өөр нэг туслах тэгшитгэлийг оруулж ирдэг бөгөөд түүнийг хаших тэгшитгэл гэж нэрлэдэг. Хаших тэгшитгэл нь

$$h_{\alpha\beta}(r) = \exp[-u_{\alpha\beta}(r)/k_B T + \gamma_{\alpha\beta}(r) + V_{\alpha\beta}(r)] - 1 \tag{4}$$

хэлбэртэй болно. Хаших тэгшитгэлд байх $u_{\alpha\beta}$ нь атом хоорондын харилцан үйлчлэлийн потенциал, $\gamma_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta} - c_{\alpha\beta}$ нь шууд бус корреляцийн функц, харин $V_{\alpha\beta}$ -ийг гүүр функц гэж нэрлэнэ.

k_B нь Больцманы тогтмол бол T нь системийн температур.

Онолын тооцоололд гүүр функцийг тооцоолон бодох нь хугацаа шаардсан ажил байдаг болохоор

ихэнхдээ туршилтын маягаар сонгож тооцоололдоо хэрэглэнэ. Энэ ажилд бидний хэрэглэх Перкус-Иевикийн болон Мартынов-Саркисовын гүүр функцүүд нь

$$V_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \log(1 + \gamma_{\alpha\beta}) - \gamma_{\alpha\beta} & \text{(ПИ)} \\ \left((1 + 2\gamma_{\alpha\beta})^{1/2} - \gamma_{\alpha\beta} - 1 \right) & \text{(МС)} \end{cases} \tag{5}$$

хэлбэртэй байдаг. ААОЗ ИТ онолд интеграл тэгшитгэл (3)-ийг хаших тэгшитгэл (4)-тэй хамтад нь тооцоолон бодох өөртэй зохицох аргаар бие, биетэй нь хослуулан бодно. Ингэхдээ интеграл тэгшитгэлийг Фурье огторгуйд, харин хаших тэгшитгэлийг координатын огторгуйд тус, тус бодно. Интеграл тэгшитгэлийг тооцоходоо анхны дөхөлтийг голдуу шууд корреляцийн функцээр сонгодог бөгөөд нэг болон олон компонентот системийн хувьд энэхүү интеграл тэгшитгэлийг бодсон жишээ болон кодуудыг [10] гитхаб хуудаснаас үзэх боломжтой.

Интеграл тэгшитгэлийн шийд болох бүрэн корреляцийн функцийг олсны дараа, түүнийг ашиглан N бөөмсөөс тогтох системийн нэг бөөмд харгалзах дотоод энерги U -ийг

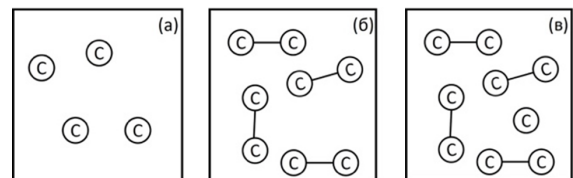
$$\frac{U}{N} = \frac{\rho}{2} \sum_{ij} x_i x_j \sum_{\alpha\beta} \int u_{\alpha\beta}(r) g_{\alpha\beta}(r) dr \tag{6}$$

илэрхийллээр тооцоолон бодно.

Энэ (6) томъёонд ρ нь нийт тоон нягт бол x_i нь i - дүгээр компонентын молийн хувь ($\sum x_i = 1$).

ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Нэгдсэн-атомын загвар ёсоор бидний энд авч үзэж буй метан, этан болон эдгээрийн холимог системийн хувьд атом нь бүгд адил нүүрстөрөгчийн (C) атом болно. Метан нь дан C атомоос, этан нь холбоост $2 C$ атомоос, харин эдгээрийн холимог нь хоорондоо харилцан үйлчлэх $3 C$ атомоос тогтоно. Зураг 1-д нэгдсэн атомын загвард эдгээр системийг дүрслэв.



Зураг 1. Нэгдсэн-атомын ойролцоололд метан-төсөөт (а), этан-төсөөт (б) болон эдгээрийн хольцыг (в) дүрслэв.

Энэ нүүрстөрөгчийн атомын хувьд бид $\sigma = 3.5 \text{ \AA}$ болон этан-төсөөт молекулын $C-C$ холбоосын урт $l = 1.54 \text{ \AA}$ гэж сонгож авсан. Эдгээр нь өмнөх судлаачдын ажил [4, 8]-д ашигласан утгууд болно. Энэ загвард метан төсөөт системийн хувьд (3) интеграл тэгшитгэл нь Орнстейн-Зерникийн тэгшитгэлд шилжинэ.

Этан төсөөт системийн хувьд матрицан тэгшитгэл

нь дан скаляр тэгшитгэлд шилжих бөгөөд хоёр нүүрстөрөгчийн атомын хоорондын корреляцийн функц нь $\hat{w}(k) = \sin(kl)/(kl)$ хэлбэртэй болно.

Харин эдгээрийн холимог системийн хувьд (3) интеграл тэгшитгэл нь 3×3 гэсэн матрицан тэгшитгэлд шилжинэ. Бид эдгээр интеграл тэгшитгэлүүдийг Пикардын итерацийн арга ашиглан бодсон. Координатыг хуваасан торон цэгүүдийн тоо нь $N = 2048$ бол, үүний урт нь 16σ болно. Өөртөө зохицох тооцоог хийхдээ нийлэлтийн шалгуурыг дараалсан итерацийн шууд бус корреляцийн функцэд

$$\sqrt{\sum_{i=1}^N (\gamma_i^{\text{дараах}} - \gamma_i^{\text{өмнөх}})^2 / N} \leq 10^{-5} \sigma$$

гэж тавьсан. Бидний тооцоолон бодсон үр дүн эдгээр параметруудийн (координатыг хуваасан торон цэгийн тоо, координатын урт) утгаас үл хамаарсан гэдгийг тэмдэглэе.

Авч үзэж буй системүүд бүгд ижилхэн атомоос тогтох тул $\epsilon_\alpha = \epsilon_\beta = \epsilon$, $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_\alpha = \sigma_\beta = \sigma$ болно. Систем бүрийн нэгж бөөмд ноогдох дотоод энергийг (6) томъёогоор хураангуйлсан температур $T^* = k_B T / \epsilon$ -ийн 2.5 болон 5.15 гэсэн утгуудад, хураангуйлсан нягт $\rho^* = \rho \sigma^3$ -ээс хамааруулж тооцоолсон. Температурын энэ хоёр утгыг өмнөх [6, 8] ажлуудад ашигласан бөгөөд $T^* = 2.5$ утга нь цэвэр метан болон этан төсөөт системүүдийн хувьд хийн төлөвөөс шингэн төлөвт шилжих фазын шилжилтийн критик утгад ойр ба, харин шингэн төлөвөөс хатуу төлөвт (кристалжих) шилжих фазын шилжилт явагдах критик утгаас нэлээд хол (их) болно [8]. Харин $T^* = 5.15$ нь эдгээрийн хувьд шингэн төлөвөөс хатуу төлөвт шилжих критик утгад ойр болно [8]. Метан-төсөөт систем нь нэг-компонентот ОЗ тэгшитгэлээр хялбархан бодогдох болохоор бид тооцоолон бодсон дотоод энергийн утгыг хүснэгтээр үзүүлсэнгүй. Хүснэгт 1-д ПИ, МС ойролцооллуудад этан төсөөт молекулын дотоод энергийг (6) томъёогоор тооцоолж, МД [8] үр дүнтэй харьцуулав. Энэ харьцуулалтаас харахад нягт их үед МС ойролцооллын үр дүн нь МД тооцооны үр дүнтэй илүү ойр байна.

Хүснэгт 1. Этан төсөөт молекулын дотоод энерги

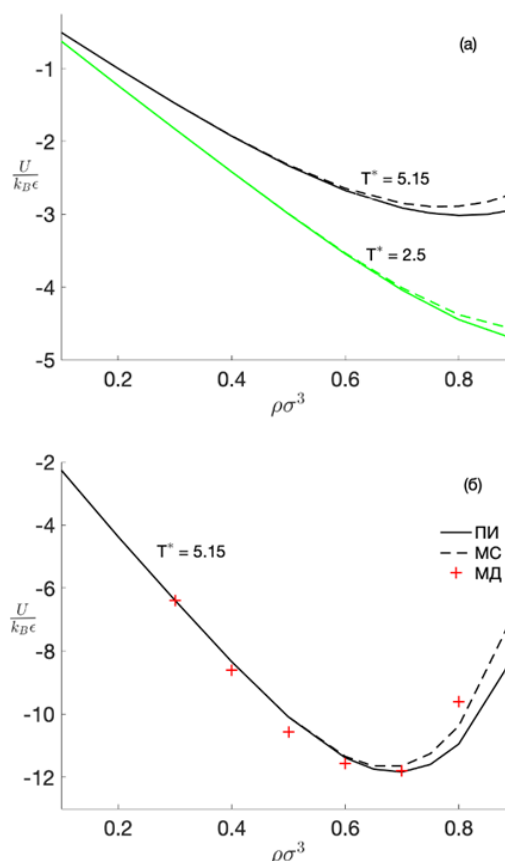
T^*	ρ^*	ПИ	МС	МД [8]
2.5	0.5	-12.21	-12.21	-12.28
	0.7	-15.89	-15.77	-15.64
5.15	0.5	-10.09	-10.09	-10.56
	0.8	-10.95	-10.37	-9.60

Хүснэгт 2-д ижил хэмжээтэй метан (м), этаны (э) холимог системийн дотоод энергийг тооцоолж, МД [8] үр дүнтэй харьцуулав. $T^*=5.15$ ба $\rho^*=0.8$ байхад ПИ болон МС ойролцооллуудын үр дүн нь МД тооцооны үр дүнгээс харгалзан 2.2 болон 1.3%-ийн зөрүүтэй байна.

Хүснэгт 2. Ижил хэмжээтэй ($x_m = x_s = 0.5$) метан-этан хольцын дотоод энерги

T^*	ρ^*	ПИ	МС	МД [8]
2.5	0.6	-8.11	-8.10	-8.14
	0.7	-9.15	-9.10	-9.20
5.15	0.6	-6.39	-6.36	-6.64
	0.8	-6.97	-6.73	-6.82

Зураг 2а-д метан төсөөт системийн хувьд $T^* = 2.5$ ба 5.15 үед дотоод энергийг үзүүлэв. Энэ ажлын зургуудад графикийг дүрслэхдээ тасархай шугамаар МС үр дүнг, бүтэн шулуунаар ПИ үр дүнг үзүүлсэн болно. Зураг 2б-д этан төсөөт системийн хувьд $T^* = 5.15$ үед дотоод энергийг үзүүлэв.

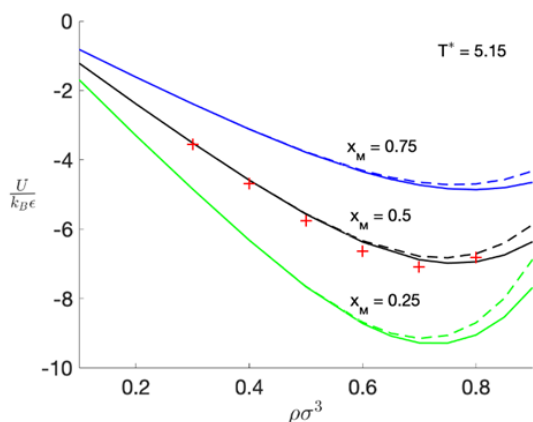


Зураг 2. Метан төсөөт (а) болон этан төсөөт (б) системийн дотоод энерги

Зураг 3-д метан-этан төсөөт холимог системийн хувьд дотоод энергийг метан төсөөт компонентын молийн хувийн $x_m=0.75$ (хөх шулуун), 0.5 (хар шулуун) болон 0.25 (ногоон шулуун) үед үзүүлэв. Зураг 2-3-аас харахад нягт нь 0.7-аас их үед ПИ болон МС гүүр функцүүдийн ялгаа нь мэдэгдэхүйц болж эхэлж байна. Зураг 2б ба 3-д улаан чагтаар МД [8] загварчлалын үр дүнг үзүүлэв. Нягт нь 0.7-аас их үед ПИ болон МС үр дүнгүүд нь МД тооцооны үр дүнгээс зөрүүтэй болж эхэлж байгаа ч, ерөнхий зүй тогтлыг хадгалж байна.

Зураг 2б ба 3-аас $T^*=5.15$ үед дотоод энергийн муруйнууд нь $0.6 \leq \rho^* \leq 0.8$ мужид буураад ихсэж байгаа, өөрөөр хэлбэл минимумтэй байгаа ерөнхий зүй тогтол байгааг харж болно. Энэ нь эдгээр

системүүдэд нягт ихсэж, улмаар нэг талаас бөөмс (атом) хоорондын зай багасаж, харилцан үйлчлэл энерги ихсэж, нөгөө талаас хий төлөвөөс шингэн төлөвт шилжиж буй фазын шилжилт явагдаж буйтай холбоотой болно.

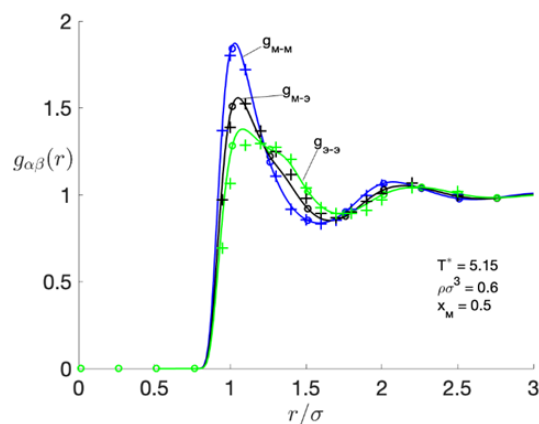


Зураг 3. Метан-этан төсөөт холимог системийн дотоод энерги

Харин $T^*=2.5$ үед тухайлбал метан төсөөт системийн хувьд дотоод энерги нягт ихсэхэд ч буурч байгаа (Зураг 2а) нь өмнө дурдсан ёсоор шингэн төлөвөөс хатуу (кристалжих) төлөвт шилжих фазын шилжилт явагдах муж руу дөхсөнтэй холбоотой болно. Түүнчлэн нягт бага $T^*=2.5$ үед этан-төсөөт болон метан-этан төсөөт холимог системүүдийн хувьд ИТ-ийн шийдүүд олдохгүй болохоор бид энэ үеийн үр дүнгээ Хүснэгт 1 болон 2-д үзүүлснээр хязгаарласан болно. ИТ онол нь (зарим системийн хувьд) фазын шилжилт явагдах мужид нийлсэн шийд өгдөггүй бөгөөд энэ нь эмперик маягаар сонгож авсан гүүр функцийг шинжтэй холбоотой байдаг [11]. Иймд бидний хэрэглэж буй ПИ болон МС гүүр функцүүд нь шингэн төлөвөөс хатуу төлөвт шилжих критик утгын мужид нийлсэн шийдгүй болно. Харин $T^*=2.5$ үеийн МД загварчлалын үр дүнг ном зүй [8]-ээс дэлгэрэнгүй харж болно.

Түүнчлэн бид $T^*=2.5$ ба, $\rho^*=0.8$, ($x_M=0.75$, $x_S=0.25$) үед ПИ ойролцооллод дотоод энергийн -9.40 утга гаргаж авсан нь МД [8] загварчлалын утга -9.34 тэй дүйцэхүйц байв. Зураг 3-д үзүүлсэн $T^*=5.15$ үед $x_M=0.25$ болон 0.75 үед хольцын дотоод энергийн муруйнуудаас харахад метан-төсөөт системийн молийн хувь ихсэхэд (цэнхэр муруй) энергийн муруй нь Зураг 2а-д үзүүлсэн хар муруй руу дөхөж, харин этан төсөөт системийн хэмжээ ихсэхэд ногоон муруй ($x_S=0.75$) нь Зураг 2б-д үзүүлсэн муруй руу дөхөж байгаа зүй тогтлууд харагдаж байна. Хүснэгт 2-д үзүүлсэн харьцуулалтад үндэслэн Зураг 3-д хөх, ногоон шулуунаар үзүүлсэн бидний үр дүн нь $\rho^*\leq 0.8$ үед нарийвчлал сайтай үр дүнгээс $\sim 2\%$ ийн зөрүүтэй байна гэж итгэж байна. Тооцооны сүүлийн хэсэгт бид холимог системийн бүтцийн хувьд ПИ болон МС ойролцооллод радиал

түгэлтийн функцийг тооцоолов. Энэ хоёр ойролцооллод тооцоолсон түгэлтийн функцүүд нь хоорондоо бараг ялгагдахгүй болохоор, бид зөвхөн МС ойролцооллод бодсон түгэлтийн функцийг Зураг 4-д үзүүлэв.



Зураг 4. Метан-этан төсөөт холимог системийн радиал түгэлтийн функц

Харин ПИ ойролцооллод тооцоолсон радиал-түгэлтийн функцийг зарим утгыг дугуйгаар дүрслэв. Метан-метан радиал түгэлтийн функцийг цэнхрээр, метан-этан радиал түгэлтийн функцийг хараар, этан-этан түгэлтийн функцийг ногооноор дүрслэв. Харгалзах өнгөт чагтаар МД загварчлалын [8] үр дүнг үзүүлэв. Ерөнхийдөө ИТ үр дүн МД загварчлалын үр дүнг дагасан зүй тогтолтой байна. Радиал түгэлтийн функцүүдийн хувьд метан-метан радиал түгэлтийн функц (РТФ) өндөр утгатай байгаа нь метан төсөөт молекул бие биетэйгээ хялбархан дөхөж чадаж байна гэсэн үг. Метан-этан РТФ үүнээс арай бага утгатай байна. Харин этан-этан РТФ харьцангуй өргөн ба хамгийн бага утгатай байгаа нь этан төсөөт молекулын атомууд молекулын холбоосын улмаас бие биесээ олж харах магадлал бага байгаа гэсэн үг юм. Түүнчлэн этан-этан РТФ-д доголорхуу мөр байгаа нь түүний холбоосыг давхар илтгэнэ.

ДҮГНЭЛТ

Энэ ажилд интеграл тэгшитгэлийн онолыг нэгдсэн атомын загвартай хослуулан метан төсөөт, этан төсөөт болон эдгээрийн холимог системийн хувьд хэрэглэв. Интеграл тэгшитгэлээ бодохдоо Перкус-Иебекийн болон Мартынов-Саркисовын гүүр функцийг хэрэглэв. Эдгээр системийн дотоод энергийг тооцоолж нарийвчлал сайтай молекулын динамикийн загварчлалын үр дүнтэй харьцуулав. Харьцуулалтаас харахад ПИ болон МС үр дүнгүүд нь $\rho^*\leq 0.8$ үед МД загварчлалын үр дүнгээс хамгийн ихдээ $\sim 2\%$ -ийн зөрүүтэй болж байна. Түүнчлэн, эдгээр системүүдийн хувьд энэ 2 гүүр функц нь биесээсээ илэрхий давуу байдлыг үзүүлж чадахгүй байна. Эцэст нь энэ ажлыг бүх атомт загварын хувьд өргөтгөх бүрэн боломжтойг тэмдэглэв.

ТАЛАРХАЛ

Энэхүү судалгааны ажлыг санхүүжүүлсэн ШУТСан (Төслийн дугаар ШУТБИХХЗГ-2022/167)-д талархсанаа илэрхийлье. Зохиогчдын зүгээс нягт нямбай шүүмж ирүүлсэн шүүмжлэгч нарт талархал 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, p.1930-1937. <https://doi.org/10.1063/1.1678513>
3. F. Hirata, P.J. Rossky. (1981) An extended rism equation for molecular polar fluids. *Chemical Physics Letters*. 83, p.329-334. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(81\)85474-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)85474-7)
4. R.S. Wu, L.L. Lee, J.J. Harwell. (1989) Solution of reference interaction site model for mixtures of short-chain polyatomic molecules. *Journal of Chemical Physics*. 91, p.4245-4264. <https://doi.org/10.1063/1.456805>
5. Q. Cui, V.H. Smith. (2000) Analysis of solvation structure and thermodynamics of methane in water by reference interaction site model theory using an all-atom model. *Journal of Chemical Physics*. 113, p.10240-10245. <https://doi.org/10.1063/1.1313788>
6. J.K. Percus, G.J. Yevick. (1958) Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Physical Review*. 110, p.1. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.1>
7. G.A. Martynov, G.N. Sarkisov. (1983) Exact equations and the theory of liquids. V. *Molecular Physics*. 49, p.1495-1504. <https://doi.org/10.1080/00268978300102111>
8. C. Massobrio, J.M. Haile, L.L. Lee. (1988) Group contribution methods for molecular mixtures. II. Computer simulation results. *Fluid Phase Equilibria*. 44, p.145-173. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(88\)80109-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(88)80109-2)
9. Ts. Banzragch, Ts. Tsogbayar, Kh. Tsookhuu. (2022) Excess chemical potentials for hard atomic and diatomic solutes dissolved in hard-diatom fluid. *Bulletin of the Institute of Chemistry and Chemical Technology*. 10, p.34-39. <https://doi.org/10.5564/bicct.v10i10.2592>
10. <https://github.com/Tstsoq>.
11. S. Amokrane, A. Ayadim, J.G. Malherbe. (2006) Ornstein-Zernike equations for highly asymmetric mixtures: confronting the no-solution challenge. *Molecular Physics*. 104, p.3419-3424. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268970600988449>

Application of the reference interaction site model theory for methane-ethane-like mixture

Tsednee Banzragch^{1,2*}, Tsednee Tsogbayar^{1,3}, Khinayat Tsookhuu¹

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

²Department of Physics, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, 14200, Mongolia

³Department of Chemistry, University of North Dakota, Grand Forks, ND, 58202, USA

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

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

Submitted: 24.10.2023

Reviewed: 05.11.2023

Accepted: 05.12.2023

Abstract: The reference interaction site model (RISM) theory has been applied for methane-like, ethane-like molecules and methane-ethane-like mixture. The Lennard-Jones potential is used to describe a molecular interaction. The Percus-Yevick and Martynov-Sarkisov bridge functions have been employed. For reduced temperatures of 2.5 and 5.15, the configurational internal energy for the systems has been computed as a function of a reduced number density. A mole fractions of the methane-like molecule for mixture are 0.25, 0.5 and 0.75. For the densities less than 0.6, results obtained from both bridge functions are almost indistinguishable, and for densities from 0.6 to 0.9, a minor discrepancy has been shown up. For equimolar mixture, and for density of 0.1 to 0.8 the computed findings have been compared with accurate ones obtained with a molecular dynamics (MD) simulation and a maximum deviation is 2%. Moreover, the structure for the mixture computed with the RISM equation presents good agreement with that from the MD simulation.

Keywords: methane, ethane, integral equation, and internal energy

© The Author(s). 2023 **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.v11i11.3282>