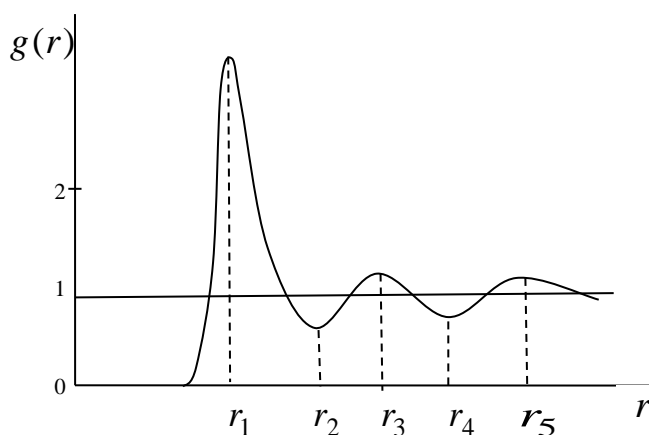


## Лекция №7. Жүйенің микроскопиялық құрылымын сипаттайтын бөлшектің таралуының радиалды функциясы

Газдардағы бөлшек кеңістік бойынша бейтарап таралады, соның есебінен газ құрылымсыз түзіліс ретінде мысал бола алады. Оған керісінше, мысал ретінде қатты денені алуға болады, оның атомдары кристалл тор түйіндері деп аталатын кеңістіктің тек белгілі орындарында ғана бола алады. Кристаллды қатты денелердің тек белгілі анықталған құрылымы болады. Ал сұйықтарда ше? Сұйықтардың құрылымы қатты денелердегі сияқты өте айқын емес, бірақ газдар құрылымынан айырмашылығы бар. Сұйықтардың ішкі құрылымы газдар мен қатты денелер арасындағы аралық орынды алады. Сұйықтардың қасиеттерін сипаттау кезінде корреляциялық функциялар үлкен мағынаға ие, соның ішінде радиалды таралу функциясы. Оны білу тек сұйықтардың термодинамикалық қасиеттерін сипаттап қана қоймай, сонымен қатар оның ықтималдылық қасиеті бойынша сұйықтардың құрылымы, яғни жүйедегі бөлшектердің өзара орналасуы туралы білуге болады.

1-суретте сұйықтардағы бөлшектердің радиалды таралу функциясының  $g(r)$  жалпы түрі көрсетілген. Радиалды таралу функциясы  $g(r)$  бастапқы бөлшекке қарағанда басқа бөлшектің  $r$  ара қашықтықта табылу ықтималдылығын сипаттайды.



Сурет 1 - Сұйықтарда бөлшектердің радиалды таралу функциясының  $g(r)$  жалпы түрі

Суреттегі  $g(r) \approx 0$  болатын координат басы айналасындағы аймақ өзінің өлшемі бойынша бөлшектің эффективті диаметріне сәйкес келеді. Бұл аймақтың өлшемдері сұйықтыққа түсірілетін қысым шамасына тәуелді. Әрі қарай бірнеше молекулалық диаметрге тең арақашықтыққа дейін  $g(r)$

функциясы бірнеше біртіндеп өшетін осцилляцияны құрайды. Әр максимум сұйықтықтардағы бөлшектер арасындағы арақашықтыққа сәйкес келеді. Одан да үлкен арақашықтықта  $g(r) \approx 1$  тең, ол алыс арақашықтықта бөлшектердің өзара орналасуы тең ықтималдықпен болатынын көрсетеді. Сұйықтың тығыздығы мен температурасы өзгерген жағдайда,  $g(r)$  функциясының түрі біршама өзгереді - төменгі температура мен жоғары тығыздықта осцилляциялар тіктеу келеді. Бірақ  $g(r)$  жалпы түрі сұйықтардағы сияқты тығыз газдар күйлерінде де өзгеріссіз қалады.

Радиалды таралу функциясын  $g(r)$  есептеу үшін алдын-ала марков тізбегінің тепе-теңдік бөлігінен барлық мағлұматтарды (бөлшектің координаталарын, барлық конфигурациялар үшін бөлшектердің энергияларын және т.б) компьютердің сыртқы жадысына сақтау керек. Белгілі жолмен таңдап алынған бөлшектің маңындағы кеңістік радиусы  $\Delta r$  ( $0 < \Delta r < L/2$ ) тең болатын сфералық қабаттарға бөлініп, әр қабаттағы бөлшектердің саны  $\Delta N(r)$  есептеледі, мұндағы  $L$  – негізгі ұяшықтың қабырғасы. Алынған нәтижелер нақты конфигурациядағы және марков тізбегіндегі әртүрлі конфигурациялардағы бөлшектер саны бойынша орташаланады:

$$\Delta \bar{N}(R) = \sum_{i=1}^M \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\Delta N)_{ij} \exp\left\{-\frac{\bar{U}_i}{k_B T}\right\} \quad (1)$$

мұндағы  $M$  – марков тізбегінің тепе-теңдік бөлігіндегі жалпы конфигурациялар саны;  $\bar{U}_i$  – конфигурацияның орташа потенциалдық энергиясы. Бұл жағдайда бір конфигурацияның ішінде бөлшектер санының арифметикалық ортасы алынады, ал жеке конфигурациялар үшін больцман факторына көбейтіледі. Нәтижесінде радиалды таралу функциясы мына формуламен есептеледі:

$$g(r) = \frac{\nu}{4\pi R^2} \cdot \frac{\Delta \bar{N}(R)}{\Delta R}, \quad (2)$$

мұндағы  $\nu = V/N$  - меншікті көлем.

Басқа жұмыстармен салыстыру үшін кеңінен қолданылатын Леннард-Джонс потенциалы қолданылды

$$\Phi(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3)$$

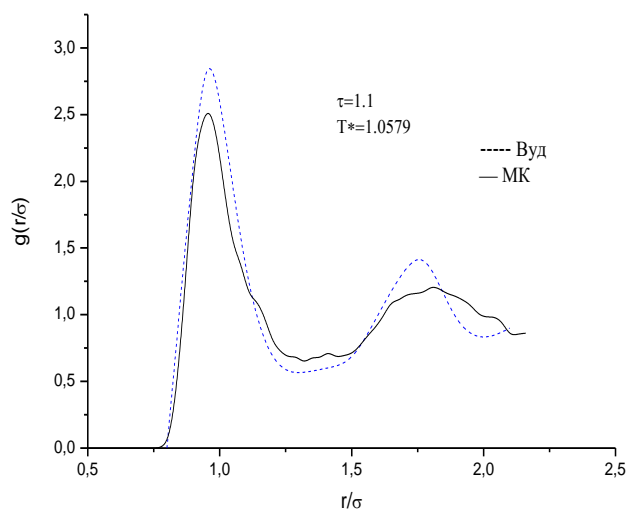
мұндағы  $\varepsilon$  және  $\sigma$  - энергия мен ұзындық өлшеміндегі тұрақтылар. Келесі түрдегі өлшемсіз шамалар қолданылады:

$$\tau = \frac{V}{V^*}; \quad V^* = \frac{N\sigma^3}{\sqrt{2}}; \quad T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}, \quad (4)$$

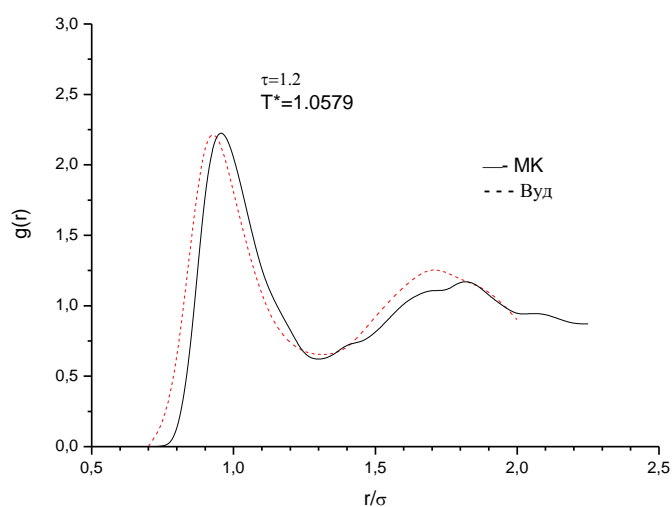
$N$  - бөлшектер саны,  $V^* = 23.79 \text{ см}^3 / \text{моль}$ ,  $\frac{\varepsilon}{k_B} = 119,76 \text{ K}$ .  $T^* = 1.0579$  мәні

аргонның үштік ( $83.8 \text{ K}$ ) және критикалық  $150.9 \text{ K}$  нүктелері арасындағы  $T = 126.7 \text{ K}$  температурасына сәйкес келеді. Олай болса, осы изотермада қатты-сұйық және сұйық-бу фазалық ауысулары табылуы керек.

2- суретте осы компьютерлік жұмыста алынған әртүрлі тығыздықтағы  $\tau = 1.1$  және  $\tau = 1.2$  радиалды таралу функциясы көрсетілген. Сонымен қатар, сұйық-қатты фазалық ауысу тұсындағы 126.7 К-дегі Вудпен [1] Монте-Карло әдісімен есептелінген сұйық аргонның радиалды таралу функциясы көрсетілген. Вуд бұл есептеуді  $N = 32$  үшін жүргізген және бұл мәндер [4] жұмыстың мәліметінен алынған.



а) – қатты фаза,  $\tau = 1.1$ ;



б) – сұйық фаза,  $\tau = 1.2$ ;

Сурет.2. Сұйық-қатты дене фазалық ауысу тұсындағы 126 К –дегі сұйық аргонның радиалды таралу функциясы.