

CẤU TRÚC GẮN ĐỊNH XỬ TRONG CÁC CHẤT LỎNG ĐƠN GIẢN

Dặng Ứng Vận

Trong bài báo trước đây [1] chúng tôi đã trình bày một phương pháp mới xác định cấu trúc gắn định xử trong trạng thái lỏng dựa trên việc giải phương trình

$$Z(R, \rho) = \int_{v_{\min}}^{\infty} \bar{Z}(R, \bar{v}, \rho) \bar{n}(v, \rho) dv \quad (1)$$

với

$$Z = \int_1^R 4\pi R^2 \rho g_s(R, \rho) dR \quad (2)$$

Ở đây Z là số phối trí trung bình trong lớp cầu phối trí có kích thước $1-R$, ρ là mật độ của hệ, g_s là hàm phân bố xuyên tâm gắn trung bình như là một hàm số của R và mật độ, \bar{Z} là số phối trí gắn định xử phụ thuộc vào kích thước lớp phối trí, thể tích định xử v và mật độ của hệ, \bar{n} là hàm mật độ xác suất, $v_{\min} = 2^{-1/2}$ là thể tích của đa diện phân tử trong cấu hình xếp khít lập phương tâm mặt. Để giải phương trình (1) cần phải biết dạng hàm g_s và \bar{n} . Các giá trị của Z nhận được dưới dạng đa thức của $x = v_{\min}/v$. Trong phương trình (1) khoảng cách và thể tích đều được viết dưới dạng rút gọn với quy ước đường kính hạt cầu là đơn vị.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày các kết quả thu được khi nghiên cứu cấu trúc gắn định xử trong các chất lỏng đơn giản có thể tương tác cặp $L-J$ 6-12 (vd. các chất lỏng của khí trơ). Những nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ [2] đã được rất nhiều tác giả tiến hành cũng như các số liệu về phương trình trạng thái đều đã được kiểm chứng đầy đủ. Ngoài ra với các hệ này chúng ta còn có một bộ các số liệu về hàm phân bố xuyên tâm trung bình $g(R)$ và phương trình trạng thái thu được từ phương pháp mô phỏng trên máy tính điện tử [3]. Sử dụng những số liệu này chắc chắn sẽ tránh khỏi được các sai số ngẫu nhiên trên các dụng cụ đo.

I. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH

Để giải phương trình (1) cần biết dạng giải tích của $g_s(R, \rho)$. Theo lý thuyết hàm phân bố của chất lỏng hàm phân bố xuyên tâm $g(R, \rho)$ có thể được viết dưới dạng [4]

$$g(R, \rho) = y(R, \rho) \exp(-\beta u(R)) \quad (3)$$

với $y(R, \rho)$ có thể được viết dưới dạng khai triển theo mật độ

$$y(R, \rho) = \sum \rho^n y_n(R) \quad (4)$$

Khi viết (2) cho hàm phân bố gắn chúng ta chỉ việc thêm ký hiệu s cho các hàm g và y . Nếu chúng ta chấp nhận phép gần đúng cho rằng có thể thay biểu thức

của $y_s(R, \rho)$ trong phương trình (3) bằng giá trị tương ứng của hệ cầu cứng ở cùng mật độ thì có thể sử dụng dạng hàm của y_s trong công trình của Kerley [5]. Trong trường hợp đơn giản hơn chúng tôi sử dụng phép gần đúng không phụ thuộc mật độ đối với $g_s(R, \rho)$ như sau

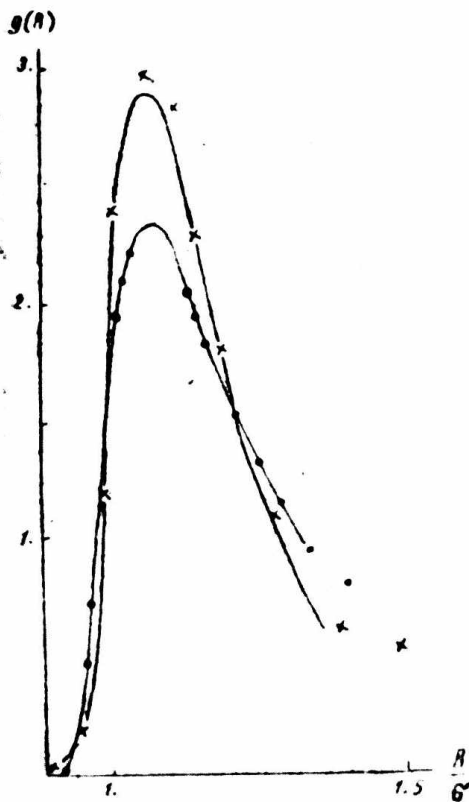
$$g_s(R, \rho) = R^{-3} \exp(-\beta u(R)) B \quad (5)$$

với $u(R)$ là thế tương tác cặp. B là thừa số chuẩn hóa

$$B = \int_0^\infty R^{-3} \exp(-\beta u(R)) dR \quad (6)$$

Trên hình 1 chúng tôi biểu diễn các kết quả tính toán $g_s(R)$ dựa vào cách gần đúng (5). Có thể dễ dàng thấy rằng sai số giữa tính toán và thực nghiệm nằm trong phạm vi cho phép và không ảnh hưởng nhiều đến kết quả thảo luận cấu trúc sau này.

Hàm phân bố mật độ sắc xuất $\bar{n}(v)$ theo các công trình nghiên cứu trước đây của chúng tôi có dạng tổng quát [6]



Hình 1. Hàm phân bố xuyên tâm $g(R)$ của chất lỏng LJ6-12

... Phương pháp Động lực phân tử

$$T^* = 1.095 \quad \rho^* = 0.6257$$

xxx Phương pháp Động lực phân tử

$$T^* = 0.719 \quad \rho^* = 0.85$$

Tính theo phương trình (5) của $g_s(R)$. Sự sai khác của đường cong tính toán với số liệu Động lực phân tử ở vùng khoảng cách lớn là do lớp cầu phối trí thứ hai không được tính đến trong g_s .

$$\bar{n}(v) = \frac{\exp(-(v - v_{\min})^{-1} - 1 P^* v - \beta E(v))}{\int_{v_{\min}}^{\infty} \exp(-(v - v_{\min})^{-1} - P^* v - \beta E(v)) dv} \quad (7)$$

với v_{\min} là thể tích của đa diện phân tử trong cấu hình xếp khít lập phương tâm mặt. P^* là áp suất rút gọn và $E(v)$ là thế năng tương tác của phân tử bên trong thể tích định xứ v với các phân tử khác. Việc sử dụng (7) cho các hệ tương tác yếu như hệ LJ6-12 đòi hỏi phải xác định được $E(v)$ và ở những vùng có P^* nhỏ tích phân trong (7) chậm hội tụ phải xác định thể tích định xứ cực đại v_{\max} . Sử dụng kết quả nghiên cứu với hệ cầu cứng trong bài báo trước đây [1] chúng tôi đưa ra phương pháp tính $E(v)$ như sau: Dựa vào những nghiên cứu lý thuyết chất lỏng bằng phương pháp nhiễu loạn hệ tương tác yếu vẫn thường được

xem như hệ cầu cứng **nhúng** trong một nền tương tác âm đồng nhất. Trong trường hợp xét đến sự **thăng giáng thể tích định xứ** chúng ta hoàn toàn có lý **khả** cho rằng nền tương tác âm này cũng **thăng giáng** theo. Vì vậy chúng ta có thể tính thể tương tác $E(\mathbf{v})$ của hệ tương tác yếu dựa vào sự **phân bố phân tử** trong các lớp phối trí của hệ cầu cứng tương ứng. Như vậy ta có

$$E(\mathbf{v}) = T \bar{Z}_{hs}(\bar{R}_i, \bar{R}_{i \pm 1}, \mathbf{v}) \cdot u' \left(\frac{\bar{R}_{i-1} - \bar{R}_{i+1}}{2} \right) \quad (8)$$

với \bar{Z} là số phối trí định xứ trong hệ cầu cứng tương ứng có cùng mật độ, Z phụ thuộc vào kích thước lớp phối trí và thể tích định xứ \mathbf{v} . u' là thể cặp hiệu dụng được sử dụng thay cho thể cặp vi tổng trong (8) chỉ được lấy theo tất cả các số phối trí gần. Phần góp của các lớp phối trí tiếp theo được lí tưởng hóa bằng phần góp của những phân tử xa đến năng lượng tương tác cặp trong tinh thể, tức là

$$u'(R) = 4 \varepsilon^* (C_{12} R^{-12} - C_6 R^{-6}) \quad (9)$$

với ε^* là thông số năng lượng của tương tác cặp, $C_{12} = 1.01 C_6 = 1.205$ là các thông số của mạng lập phương tâm mặt. Cách tính u' của chúng tôi tương tự với cách tính của Kerley [5]. Để kiểm tra tính đúng đắn của phương pháp tính $E(\mathbf{v})$, chúng tôi đã dựa vào hàm phân bố $\bar{n}(\mathbf{v})$ để tính phương trình trạng thái của chất lỏng LJ6-12 ở một số mật độ khác nhau. Giá trị mật độ được chọn sao cho P^* đủ lớn, tích phân trong (7) hội tụ nhanh và việc chọn v_{max} trở nên không cần thiết. Bảng 1 ghi những kết quả tính ρ^* của hệ LJ6-12 dựa vào phương trình

$$\rho^{-1} = \langle v \rangle = \int_{v_{min}}^{\infty} v \bar{n}(v) dv \quad (10)$$

với dạng (7) của \bar{n} và dạng (8) của $E(\mathbf{v})$. Các số liệu \bar{Z} của hệ cầu cứng đã công bố trong bài báo trước đây [1] được sử dụng để tính E . Dễ dàng nhận thấy rằng với P^* không nhỏ quá 0.5 và điều kiện hội tụ của tích phân trong (1) là

$$v_i \bar{n}_i(v_i) \leq \sum_j v_j \bar{n}(v_j) \cdot 10^{-5}$$

(theo phương pháp tích phân Simson có $\Delta v = 0.1$) giá trị mật độ tính được sai khác cỡ 1% so với thực nghiệm.

Bảng 1. Mật độ của các chất lỏng K-J6-12

T^*	P^*	S_{MD}^*	S_{II}^*	T^*	P^*	S_{MD}^*	S_{II}^*
0.72	1.44	0.90	0.93	1.35	6.0	0.95	0.94
	0.21	0.85	0.87		2.86	0.85	0.85
1.00	3.14	0.90	0.91	1.30	0.75	0.75	
	1.90	0.85	0.86	1.52	0.65	0.65	
	0.36	0.75	0.75	1.15	0.5	0.40	

Để giải phương trình (1) chúng tôi cũng biểu diễn \bar{Z} dưới dạng đa thức:

$$\bar{Z}(l, \bar{R}, \mathbf{v}, \rho) = ax^3 + bx^2 + cx + d \quad (11)$$

với $x = v_{\min}/v$. Phương trình (11) viết cho từng lớp cầu phối trí có kích thước R_1, R_2 . Trong trường hợp $v = v_{\min}$ chỉ lớp cầu tiếp xúc là có thể bắt gặp các phân tử phối trí nên với những lớp cầu nằm ngoài lớp này điều kiện của (11) là

$$a + b + c + d = 0 \quad (12)$$

Như vậy để xác định các hằng số trong biểu thức của \bar{Z} cần 3 giá trị của Z ở ba mật độ khác nhau. Hệ các phương trình tuyến tính được giải theo các phương pháp thông thường. Kết quả được biểu diễn trên bảng 2 dưới dạng giá trị của c (a các thông số) của đa thức (11) và bảng 3 dưới dạng giá trị của \bar{Z} ứng với các lớp cầu phối trí khác nhau.

Bảng 2. Giá trị của các thông số xác định \bar{Z}

\bar{R}	0,95 ÷ 1,05	1,05 ÷ 1,15	1,15 ÷ 1,25	1,25 ÷ 1,35	1,35 ÷ 1,45	1,45 ÷ 1,55
a	78,65	-73,90	-55,86	-11,55	-32,62	-27,37
b	-81,94	123,79	92,42	68,83	53,98	45,38
c	40,41	-58,44	-43,62	-32,53	-25,48	21,49

Bảng 3. Số phối trí gần định xứ trong chất lỏng 1J6 - 12 ở $T^* = 1,00$ và $\rho^* = 0,9 \div 0,75$

$\bar{R}_1 \bar{R}_2 \backslash v_{\min}/v$	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4
0,95 ÷ 1,05	7,63	4,80	3,13	2,30	1,93	1,69
1,05 ÷ 1,15	2,60	3,63	3,55	2,80	1,83	1,10
1,15 ÷ 1,25	1,94	2,71	2,65	2,09	1,37	0,82
1,25 ÷ 1,35	1,44	2,01	1,96	1,54	1,01	0,60
1,35 ÷ 1,45	1,13	1,58	1,55	1,22	0,80	0,48
1,45 ÷ 1,55	0,94	1,32	1,29	1,01	0,68	0,39
$T^* = 0,72 \rho^* = 0,9 \div 0,75$						
0,95 ÷ 1,05	7,13	4,39	3,05	2,53	2,34	1,88
1,05 ÷ 1,15	2,88	4,14	4,18	3,43	2,28	1,16
1,15 ÷ 1,25	1,99	2,85	2,88	2,36	1,57	0,80
1,25 ÷ 1,35	1,35	1,94	1,96	1,61	1,07	0,54
1,35 ÷ 1,45	0,99	1,43	1,45	1,19	0,79	0,40
1,45 ÷ 1,55	0,79	1,14	1,15	0,91	0,63	0,32

Từ những số liệu ở bảng 3 chúng tôi có nhận xét sau:

1. Số phối trí trong lớp cầu có bán kính nhỏ hơn 1,15 luôn luôn là lớn nhất so với những lớp cầu ở xa hơn. Đặc tính này phân biệt hệ có tương tác yếu với hệ cầu cứng mà chúng tôi đã trình bày ở bài báo trước [1]. Với hệ cầu cứng khi thể tích định

xử tăng thì sự sắp xếp phối trí chuyển dần sang những lớp cầu ở xa hơn. Sự khác biệt này hoàn toàn có thể được giải thích bằng vai trò của lực hút giữa các phân tử

2. Khi thể tích định xứ tăng sẽ phối trí giảm nhiều nhất ở lớp tiếp xúc và ít hơn ở những lớp xa.

3. Sự tăng thể tích của chất lỏng so với tinh thể tương ứng khi nóng chảy không thể được giải thích đơn thuần bằng sự tạo lỗ trống như trong các thuyết lỗ trống, hoặc bằng sự dãn nở của mạng lưới tinh thể kèm theo sự tăng cường của các chuyển động nhiệt như trong thuyết hộp hoặc mẫu giả mạng lưới đã giả thiết. Chúng tôi cho rằng sự tạo lỗ chỉ có ở những vùng giá trị nhỏ của thể tích định xứ mà những thể tích này lại có mật độ sản xuất nhỏ so với những thể tích định xứ trung bình (có thể tính được từ hàm phân bố rằng các thể tích có mật độ lớn nhất nằm trong khoảng từ 1,1 đến 1,3 tương ứng với các giá trị của v_{\min}/v là $0,7 \pm 0,5$) tại đó đặc trưng hình học của sự phối trí về cơ bản khác với tinh thể.

4. Khi nhiệt độ tăng từ $T^* = 0,72$ đến $1,00$ đặc trưng của cấu trúc gần định xứ không thay đổi về cơ bản. Sự sắp xếp các hạt trên lớp cầu phối trí có xu hướng làm giảm số phối trí của lớp $1,05 - 1,15$ và tăng lên ở những lớp cầu khác cả ở vùng khoảng cách lớn hơn và nhỏ hơn nó. Điều này có thể được giải thích bằng ảnh hưởng của chuyển động nhiệt tới cấu trúc gần định xứ của chất lỏng. Khi chuyển động nhiệt tăng sự phân bố hạt có xu hướng mất trật tự hơn, các hạt có xu hướng dàn đều trên các khoảng cách khác nhau từ phân tử đã chọn làm gốc tọa độ

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đặng ứng Vận. Tạp chí Hóa học (sẽ in)
2. C. J. Pings *Physics of simple liquids* Wiley New York 1968
3. L. Verlet *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968)
4. J. A. Barker, D. Henderson *Rev. Mod. Phys.* **48** 587 (1976)
5. G. I. Kerley *J. Chem. Phys.* **73** 469 (1980)
6. Đặng ứng Vận, Vũ ngọc Trấn, Nguyễn văn Tuế. Tạp chí Hóa học **T₂₁ N₄ Tr. 19** (1983)

Данг Ынг Ван.

БЛИЗКО – ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА В ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

Близко – локальная структура в L – J 6 – 1 жидкостях определяется от функции радиального распределения и уравнении состояния при температуре $T^* = 0,72$ и $1,00$ и плотности $\rho^* = 0,85$ и $0,75$. Результаты показывают: в отличие систем жёстких сфер, максимум координационного числа не имеют тенденцию двигаться к более далёким слоям

Đặng ứng Vận

LOCAL SHORT – RANGE STRUCTURE OF SIMPLE LIQUIDS

The local short – range structure of L – J 6 – 12 liquids has been derived from the data of radial distribution functions and equation of state at reduced temperatures $T^* = 0,72$ and $1,00$ and at reduced densities $0,9$, $0,85$ and $0,75$, respectively. The results show that in L – J 6 – 12 liquids in spite of the hard – sphere system, the local coordination maxima are not displaced to the long distances.

Khoa hóa

Nhận bài ngày 4-4-1986

Trường Đại học Tổng hợp Hà nội