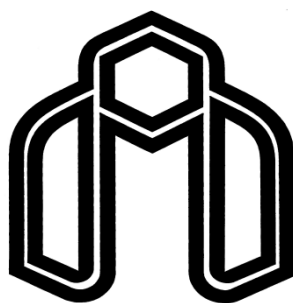


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

کاربرد معادله‌ی حالت LIR برای

محاسبه‌ی فاکتور ساختار سیال زنون

دانشجو:

علیرضا زارع

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

استاد مشاور:

دکتر زهرا کلانتر

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

۱۳۹۱/۶/۲۵

تقدیم به:

پدر و مادرم:

که رسم چگونه نیک زیستن، محبت و انسانیت را به من آموختند و همیشه مشوق و راهنمای من بوده‌اند.

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته تا در سایه‌ی

درخت پر بار وجودشان بیاسایم و از سایه وجودشان

در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم.

پدر و مادری که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی

است بر بودنم چرا

که این دو وجود نازنین پس از پروردگار برایم مهربانترین بوده‌اند و

راه رفتن

را در این وادی پر از فراز و نشیب زندگی به من آموخته‌اند.

تقدیر:

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند.

و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجود نورانی و پر از خیر و برکتشان است؛

بدون شک جایگاه و منزلت استاد، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی‌شائبه‌ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم. اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می‌کند و سلامت امانت‌هایی را که به دست انسان سپرده‌اند را تضمین می‌نماید، از استاد عزیز و شایسته‌ام؛ جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان‌نامه را بر عهده گرفتند و همچنین از استاد صبور و ارزشمند، سرکار خانم دکتر زهرا کلانتر، که زحمت مشاوره‌ی این پایان‌نامه را متقبل شدند و همیشه با روی گشاده پاسخگوی همه‌ی مشکلاتم بوده است، کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

نتایج حاصل از این پایان نامه در سه مقاله با عناوین:

[1]- " محاسبه‌ی فاکتور ساختار سیال زنون با استفاده از معادله حالت LIR
."

[۲]- "محاسبه‌ی ثابت‌های تابع همبستگی مستقیم در ناحیه فوق بحرانی
برای سیال زنون"

[۳]- "استفاده از مدل پتانسیل یوکاوا برای محاسبه‌ی فاکتور ساختار سیال
زنون با دنباله‌ی MSA"

در نوزدهمین سمینار فیزیک ماده‌ی چگال ایران در انستیتوی پژوهش‌های
بنیادی دانشگاه تهران (IPM) ارائه گردید.

دانشجو تأیید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات ، آزمایشات و نو آوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد .

ماه و سال

تابستان ۱۳۹۱

چکیده

ما در این پایان نامه، با محاسبه‌ی فاکتور ساختار، $S(k)$ سیالات تک اتمی با استفاده از مدلی برای تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ ، ساختار سیالات چگال را مورد بررسی قرار داده‌ایم. در این مدل، تابع $c(r)$ بر اساس نظریه‌ی اختلال مرتبه اول به دو سهم مغزی و دنباله تقسیم شده است. برای توصیف سهم مغزی تابع $c(r)$ از معادله‌ی PY استفاده نمودیم که واجد ضرایبی است که وابستگی چگالی دارند. سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ نیز به پتانسیل جفت یوکاوا با مغز سخت (HCY) وابسته است که در آن پارامتر عمق چاه پتانسیل به صورت مؤثر در نظر گرفته شده است و در هر دما و چگالی قابل محاسبه می‌باشد. در این روش از قاعده‌ی همدماهای خطی، LIR، برای محاسبه پارامترهای بین مولکولی استفاده گردید.

ما رفتار تابع فاکتور ساختار سیال زنون را در نواحی مختلف ترمودینامیکی شامل ناحیه‌ی نزدیک به نقطه بحرانی مورد بررسی قرار دادیم. نتایج حاصل از مدل ارائه شده با داده‌های تجربی و مقادیر حاصل از سایر مدل‌های در دسترس مقایسه گردید که از توافق خوبی به ویژه در چگالی-های بالا برخوردار بود. یکی از ویژگی‌های بسیار مهم مدل ارائه شده توانایی آن در نمایش رفتار اورنشتین - زرنیک فاکتور ساختار سیال در k کم می‌باشد. همچنین مدل ارائه شده به خوبی رفتار مجانبی $S(0)$ در ناحیه‌ی نزدیک به نقطه بحرانی را نشان می‌دهد که ناشی از پدیده افت و خیز بحرانی می‌باشد. ما توانستیم با استفاده از تبدیل فوریه‌ی تابع $c(r)$ و بسط تابع $c(k)$ ، مقادیر $S(k)$ در ناحیه‌ی k کم و همچنین پارامتر طول همبستگی، ξ ، را در ناحیه فوق بحرانی پیش‌بینی و محاسبه نمائیم. در انتها، مدل ارائه شده در تعیین اثرات نیروهای بلند برد جاذبه و محاسبه‌ی برهم‌کنش‌های دو ذره‌ای و سه ذره‌ای که به درک صحیح‌تر از پدیده‌های حاکم بر سیالات منتهی می‌شود، به کار برده شد.

کلمات کلیدی: فاکتور ساختار، تابع همبستگی مستقیم، قاعده‌ی همدمای خطی LIR، پتانسیل

یوکاوا

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

فصل اول: مقدمه‌ای بر سیالات چگال

- ۱-۱- حالت‌های فیزیکی ماده ۱
- ۲-۱- پلاسما ۲
- ۳-۱- سیال ۳
- ۴-۱- سیال چگال و بررسی برهم‌کنش‌های آن ۴
- ۵-۱- نیروهای بین مولکولی ۷
- ۶-۱- مطالعه‌ی نیروهای بین مولکولی ۸
- ۱-۶-۱- روش‌های نظری ۸
- ۲-۶-۱- روش‌های تجربی ۸
- ۷-۱- استخراج توابع پتانسیل بین مولکولی جفت با استفاده از داده‌های تجربی ۸
- ۱-۷-۱- روش آزمون و خطا ۹
- ۲-۷-۱- روش وارونگی ۱۱
- ۸-۱- مدل‌های پتانسیل جفت ۱۱
- ۱-۸-۱- پتانسیل کره‌ی سخت ۱۲
- ۲-۸-۱- پتانسیل لنارد-جونز ($n-m$) ۱۳

- ۱۷ ۱-۳-۸-۱- پتانسیل لنارد- جونز بهبود یافته
- ۱۹ ۱-۴-۸-۱- پتانسیل کی هارا
- ۲۰ ۱-۵-۸-۱- پتانسیل باکینگهام
- ۲۲ ۱-۶-۸-۱- پتانسیل استوک مایر
- ۲۴ ۱-۹-۱- معادلات حالت تجربی
- ۲۵ ۱-۱-۹-۱- معادله‌ی دو پارامتری وان در والس
- ۲۶ ۱-۲-۱-۹-۱- معادله‌ی پینگ- رایبسون
- ۲۷ ۱-۳-۱-۹-۱- معادله‌ی ردلیچ- وانگ
- ۲۷ ۱-۴-۱-۹-۱- معادله‌ی بتی- بریچمن
- ۲۷ ۱-۵-۱-۹-۱- معادله‌ی حالت ویریال
- ۲۹ ۱-۶-۱-۹-۱- معادله‌ی تیت
- ۳۰ ۱-۷-۱-۹-۱- معادله‌ی مارناگان
- ۳۰ ۱-۲-۹-۱- معادلات حالت نظری یا نیمه تجربی
- ۳۱ ۱-۱-۲-۹-۱- قاعده‌ی همدمای خطی توسعه یافته
- ۳۱ ۱-۲-۲-۹-۱- قاعده‌ی هوانگ-کانل
- ۳۲ ۱-۳-۲-۹-۱- معادله‌ی حالت عمومی برای سیال چگال
- ۳۲ ۱-۴-۲-۹-۱- قاعده‌ی همدمای خطی (LIR)
- ۳۴ ۱-۱۰-۱- زنون
- ۳۵ ۱-۱-۸-۱- تاریخچه
- ۳۶ ۱-۲-۸-۱- مشخصات
- ۳۷ ۱-۳-۸-۱- تولید
- ۳۸ ۱-۴-۸-۱- کاربردها

فصل دوم: نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع

- ۴۰ ۱-۱-۲- تابع توزیع شعاعی
- ۴۰ ۲-۲- ساختار سیال

۴۱	۳-۲- توابع توزیع و ساختار سیال
۴۶	۴-۲- اهمیت تابع توزیع شعاعی
۴۷	۵-۲- تفسیر فیزیکی تابع همبستگی جفت $g(r)$
۵۰	۶-۲- تابع توزیع شعاعی و تغییرات آن با دما و چگالی
۵۳	۷-۲- استخراج معادله‌ی حالت با استفاده از تابع توزیع شعاعی
۵۷	۸-۲- روشهای محاسبه‌ی تابع توزیع شعاعی
۵۸	۱-۸-۲- روش BGY برای محاسبه‌ی تابع $g(r)$
۶۲	۹-۲- تابع همبستگی مستقیم و کل تغییرات آن با دما و چگالی
۶۶	۱۰-۲- تابع همبستگی مستقیم تغییرات آن با دما و چگالی
۶۷	۱۱-۲- فاکتور ساختار و معادله‌ی O.Z
۷۰	۱۲-۲- محاسبه‌ی ضریب تراکم پذیری همدم
۷۴	۱۳-۲- محاسبه‌ی ضریب کشیدگی همدم
۷۵	۱۴-۲- نظریه‌ی پرکاش - ایویک PY
۷۷	۱۵-۲- نظریه‌ی HNC
۷۹	۱۶-۲- نظریه‌ی HNC اصلاح شده MHNC
۸۰	۱۷-۲- تقریب میانگین کروی MSA
۸۲	۱۸-۲- - تقریب راجر- یانگ
۸۴	۱۹-۲- سیال کرات سخت سه بعدی و اهمیت آن
۸۶	۲۰-۲- محاسبه‌ی تابع توزیع شعاعی سیال کره‌ی سخت
۸۷	۲۱-۲- نظریه‌ی اختلال
۹۱	۲۲-۲- سامانه‌های واقعی و فاکتور ساختار
۹۷	۲۳-۲- پارامتر طول همبستگی
۹۸	۱-۲۳-۲- رابطه‌ی بین $S(k)$ و طول همبستگی ξ
۱۰۰	۲-۲۳-۲- پیش‌بینی رفتار طول همبستگی در ناحیه‌ی بحرانی

فصل سوم: پیش‌بینی رفتار فاکتور ساختار سیالات تک اتمی با استفاده از معادله‌ی حالت

LIR

- ۱-۳- تعریف مدل برای تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ ۱۰۴-۲-۳- روش
- ۱-۲-۳- DCF برای فواصل کوتاه $0 < r < \sigma$ ۱۰۹
- ۲-۲-۳- DCF برای فواصل بلند $\sigma < r < \infty$ ۱۰۹
- ۳-۳- پیش‌بینی رفتار فاکتور ساختار بر اساس مدل ارائه شده ۱۱۲
- ۴-۳- پیش‌بینی پارامتر طول همبستگی بر اساس مدل ارائه شده ۱۱۳

فصل چهارم: محاسبه‌ی فاکتور ساختار و پارامتر طول همبستگی سیالات تک اتمی

آرگون، کریپتون، زنون

- ۱-۴- محاسبه‌ی تابع همبستگی مستقیم و فاکتور ساختار سیالات آرگون، کریپتون، زنون ۱۱۴
- ۲-۴- محاسبه‌ی طول همبستگی برای سیالات آرگون، کریپتون، زنون ۱۳۳

فصل پنجم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۱-۵- پیش‌بینی $S(k)$ برای سیال آرگون و کریپتون و زنون ۱۴۰
- ۲-۵- پیش‌بینی طول همبستگی برای سیال زنون ۱۴۶
- آینده‌نگری ۱۴۹
- منابع و مآخذ ۱۵۱

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): طرح کلی تعیین تابع انرژی پتانسیل بین مولکولی با استفاده از روش‌های گوناگون..... شکل (۱-۱) شکل (۱-۲)
- شکل (۴-۱): تفکیک پتانسیل لنارد- جونز به بخشهای دافعه و جاذبه شکل (۴-۱) شکل (۱-۳)
- شکل (۵-۱): تغییر انرژی یک مولکول با فاصله‌ی اتم‌ها یا گروه‌های ناپیوندی..... شکل (۵-۱) شکل (۱-۴)
- شکل (۶-۱): پتانسیل باکینگهام شکل (۶-۱) شکل (۱-۵)
- شکل (۱-۲): نمای عمومی پتانسیل بین مولکولی لنارد- جونز شکل (۱-۲) شکل (۱-۶)
- شکل (۲-۲): نحوه‌ی عملکرد دستگاه پراکندگی اشعه‌ی X فشار بالا شکل (۲-۲) شکل (۱-۷)
- شکل (۳-۲): نحوه‌ی عملکرد دستگاه پراکندگی اشعه‌ی X و نوترونی شکل (۳-۲) شکل (۱-۸)
- شکل (۴-۲): تابع توزیع شعاعی بدست آمده برای سیال آرگون بوسیله‌ی آزمایش SANS شکل (۴-۲) شکل (۱-۹)
- شکل (۵-۲): الف) $g(r)$ برای یک سیال لنارد جونز ب) $g(r)$ برای سیال کره‌ی سخت شکل (۵-۲) شکل (۱-۱۰)
- شکل (۶-۲): تابع توزیع شعاعی سیال لنارد - جونز در چند دمای مختلف شکل (۶-۲) شکل (۱-۱۱)
- شکل (۷-۲): تابع توزیع شعاعی سیال لنارد- جونز در چند چگالی مختلف شکل (۷-۲) شکل (۱-۱۲)
- شکل (۸-۲): تابع توزیع شعاعی سیال زنون در دمای $298.15K$ و در چند چگالی مختلف شکل (۸-۲) شکل (۱-۱۳)
- شکل (۹-۲): تابع توزیع شعاعی محاسبه شده با تقریب BGY برای سیال کره‌ی سخت شکل (۹-۲) شکل (۱-۱۴)
- شکل (۱۰-۲): شکل عمومی توابع همبستگی مستقیم و غیرمستقیم شکل (۱۰-۲) شکل (۱-۱۵)
- شکل (۱۱-۲): تغییرات تابع $c(r)$ در یک سیال واقعی برای چگالی‌ها و دماهای مختلف شکل (۱۱-۲) شکل (۱-۱۶)
- شکل (۱۲-۲): مقایسه‌ی بین تابع f -مایر در یک سیال واقعی با کره‌ی سخت شکل (۱۲-۲) شکل (۱-۱۷)
- شکل (۱۳-۲): رفتار تابع $S(q)$ بر حسب $q\sigma$ برای یک سیال با متدهای مختلف..... شکل (۱۳-۲) شکل (۱-۱۸)
- شکل (۱۴-۲): رفتار تابع $c(q)$ بر حسب q برای سیال زنون در چگالی‌های مختلف شکل (۱۴-۲) شکل (۱-۱۹)
- شکل (۱۵-۲): مقایسه بین $g(r)$ سیال آرگون، بدست آمده از تقریب PY و شبیه‌سازی MC شکل (۱۵-۲) شکل (۱-۲۰)
- شکل (۱۶-۲): مقایسه‌ی تابع توزیع شعاعی محاسبه شده با روشهای مختلف برای نوعی سیال شکل (۱۶-۲) شکل (۱-۲۱)
- شکل (۱۷-۲): مقایسه بین $Z = PV / RT$ بدست آمده از روشهای مختلف شکل (۱۷-۲) شکل (۱-۲۲)
- شکل (۱۸-۲): تقسیم پتانسیل LJ به دو قسمت مرجع و اختلال..... شکل (۱۸-۲) شکل (۱-۲۳)
- شکل (۱۹-۲): تقسیم پتانسیل LJ به دو قسمت مرجع و اختلال بر مبنای روش WCA و Duh and Haymet شکل (۱۹-۲) شکل (۱-۲۴)
- شکل (۲۰-۲): فاکتور ساختار بدست آمده آزمایشات پراکندگی نوترونی برای Ar در $T = 350K$ شکل (۲۰-۲) شکل (۱-۲۵)
- و $\rho = 12.3 atoms.nm^{-3}$ شکل (۲۰-۲) شکل (۱-۲۶)

- شکل (۲-۲۱): تفاوت آشکار رفتار $S(k)$ در نواحی مختلف دمایی برای نوعی سیال ۹۵
- شکل (۲-۲۲): منحنی O.Z برای سیال فوق بحرانی زنون در دمای $302.0K$ ۹۹
- شکل (۲-۲۳): نمودار $\lambda(k)$ بر حسب k برای آرگون در دمای $138.75K$ بر حسب چگالی ۱۰۲
- شکل (۳-۱): نمودار $c(r)$ بر حسب r برای سیال آرگون در دو حالت ترمودینامیکی مختلف ۱۰۴
- شکل (۳-۲): پتانسیل یوکاوا کره‌ی سخت برای یک سیال در فواصل مختلف ۱۱۰
- شکل (۴-۱): نمودار $(Z - 1 / \rho^2)$ بر حسب ρ^2 به دست آمده از اطلاعات PVT زنون ۱۱۴
- شکل (۴-۲): نمودار تغییرات پارامتر A بر حسب $1/RT$ برای زنون ۱۱۵
- شکل (۴-۳): نمودار تغییرات پارامتر B بر حسب $1/RT$ برای زنون ۱۱۵
- شکل (۴-۴): نمودار تابع $c(r)$ بدست آمده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سیال آرگون در دمای $T = 151K$ و چگالی‌های مختلف ۱۲۴
- شکل (۴-۵): نمودار تابع $c(r)$ بدست آمده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سیال آرگون در چگالی $\rho = 28.138(mol / lit)$ و دماهای مختلف ۱۲۴
- شکل (۴-۶): نمودار تابع $c(r)$ بدست آمده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سیال کریپتون در دمای $T = 210K$ و چگالی‌های مختلف ۱۲۵
- شکل (۴-۷): نمودار تابع $c(r)$ بدست آمده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سیال کریپتون در چگالی $\rho = 21.601(mol / lit)$ و دماهای مختلف ۱۲۵
- شکل (۴-۸): نمودار تابع $c(r)$ بدست آمده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سیال زنون در دمای $T = 290K$ و چگالی‌های مختلف ۱۲۶
- شکل (۴-۹): نمودار تابع $c(r)$ بدست آمده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سیال زنون در چگالی $\rho = 18.461(mol / lit)$ و دماهای مختلف ۱۲۶
- شکل (۴-۱۰): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال آرگون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در چگالی $28.138(mol / lit)$ و دماهای مختلف ۱۲۸
- شکل (۴-۱۱): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال آرگون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در دمای $151K$ و چگالی‌های مختلف ۱۲۸
- شکل (۴-۱۲): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال کریپتون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در چگالی $21.601(mol / lit)$ و دماهای مختلف ۱۲۹

- شکل(۴-۱۳): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال کریپتون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در دمای $210K$ و چگالی‌های مختلف ۱۲۹
- شکل(۴-۱۴): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال زنون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در چگالی $15.239(mol / lit)$ و دماهای مختلف ۱۳۰
- شکل(۴-۱۵): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال زنون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در دمای $290K$ و چگالی‌های مختلف ۱۳۰
- شکل(۴-۱۶): رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال زنون در ناحیه‌ی بحرانی و نواحی نزدیک به آن با استفاده از ϵ_{eff} محاسبه شده به روش تجربی در دمای $290K$ و چگالی‌های مختلف ۱۳۱
- شکل(۴-۱۷): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ در k کم برای سیال زنون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در دمای $290K$ و چگالی‌های مختلف ۱۳۲
- شکل(۴-۱۸): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ در k کم برای سیال زنون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در چگالی $16.032(mol / lit)$ و دماهای مختلف ۱۳۲
- شکل(۴-۱۹): رفتار تابع $\lambda(k)$ بر حسب k برای سیال آرگون در دمای $138.75K$ ۱۳۴
- شکل(۴-۲۰): دیاگرام مقادیر ضریب C_3 برای سیال زنون در دمای $297.6K$ و چگالی‌های مختلف ۱۳۶
- شکل(۵-۱): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال زنون به دست آمده از محاسبات و داده‌های تجربی در دمای $274.7K$ و چگالی $25.747(mol / lit)$ ۱۴۰
- شکل(۵-۲): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال آرگون به دست آمده از محاسبات و داده‌های تجربی در دمای $85K$ ۱۴۱
- شکل(۵-۳): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی برای سیال زنون در چگالی $1.580(mol / lit)$ و دمای $297.6K$ ۱۴۲
- شکل(۵-۴): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی برای سیال زنون در چگالی $2.275(mol / lit)$ و دمای $297.6K$ ۱۴۲
- شکل(۵-۵): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی برای سیال زنون در چگالی $2.806(mol / lit)$ و دمای $297.6K$ ۱۴۳
- شکل(۵-۶): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی برای سیال کریپتون در چگالی $18.765(mol / lit)$ و دمای $199K$ ۱۴۳

شکل (۷-۵): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی برای سیال کریپتون در چگالی

۱۴۴..... 199K و 20.093(mol / lit)

شکل (۸-۵): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی برای سیال کریپتون در چگالی

۱۴۴..... 199K و 24.195(mol / lit)

فهرست جداول

- جدول (۱-۱): مقادیر پارامترهای σ و $\frac{\mathcal{E}}{k}$ پتانسیل لnard-جونز برای اتم گازهای نجیب ۱۴
- جدول (۲-۱): ویژگی‌های فیزیکی سیال زنون ۳۷
- جدول (۱-۴) مشخصات سیالات تک اتمی ۱۱۶
- جدول (۲-۴) ثوابت معادله‌ی LIR برای سیالات تک اتمی ۱۱۶
- جدول (۳-۴) : ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ برای سیال زنون ۱۱۷
- جدول (۴-۴): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ برای سیال کریپتون ۱۱۸
- جدول (۵-۴): B_r و \mathcal{E}_{eff} برای سیال آرگون با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda=1.8$ و $T=151K$ ۱۲۰
- جدول (۶-۴): B_r و \mathcal{E}_{eff} برای سیال کریپتون با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda=1.8$ و $T=210K$ ۱۲۰
- جدول (۷-۴): B_r بدست آمده از روش تجربی و \mathcal{E}_{eff} برای سیال زنون در $\lambda=1.8$ و $T=290K$ ۱۲۱
- جدول (۸-۴): B_r بدست آمده با استفاده از معادله‌ی LIR و \mathcal{E}_{eff} برای Xe در $\lambda=1.8$ و $T=290$ ۱۲۱
- جدول (۹-۴): B_r بدست آمده با استفاده از معادله‌ی LIR و \mathcal{E}_{eff} برای سیال آرگون در $\lambda=1.8$ و چگالی ۱۲۲
- $\rho=28.138(mol / lit)$
- جدول (۱۰-۴) B_r بدست آمده با استفاده از معادله‌ی LIR و \mathcal{E}_{eff} برای سیال کریپتون در $\lambda=1.8$ و چگالی ۱۲۲
- $\rho=21.601(mol / lit)$
- جدول (۱۱-۴): B_r بدست آمده با استفاده از معادله‌ی LIR و \mathcal{E}_{eff} برای سیال زنون در $\lambda=1.8$ و چگالی ۱۲۳
- $\rho=16.633(mol / lit)$
- جدول (۱۲-۴) ضرایب بسط $c(k)$ و پارامتر طول همبستگی برای سیال Xe در همدمای ۲۹۰ کلوین ۱۳۴
- جدول (۱۳-۴) ضرایب بسط $c(k)$ و پارامتر طول همبستگی برای سیال Kr در همدمای ۲۱۰ کلوین ۱۳۵
- جدول (۱۴-۴) مقادیر محاسبه شده‌ی C_6 برای آرگون و کریپتون و زنون ۱۳۶
- جدول (۱-۵) مقایسه‌ی مقادیر $S(0)$ محاسبه شده‌ی مدل با نتایج سایر روشها و مقادیر تجربی ۱۴۵
- جدول (۲-۵): مقایسه‌ی مقادیر طول همبستگی محاسبه شده‌ی مدل با مقادیر تجربی ۱۴۷
- جدول (۳-۵): مقادیر محاسبه شده‌ی $(Jm^6) \times 10^{78} C_6$ برای آرگون و زنون ۱۴

1-1- حالت‌های فیزیکی ماده

ذرات تشکیل‌دهنده‌ی هر ماده (اتم، یون، مولکول) کم و بیش تاثیرات متقابل روی یکدیگر اعمال می‌کنند. انرژی جنبشی ذرات تمایل دارد مولکول‌ها را از یکدیگر دور نگه دارد ولی انرژی چسبندگی بین مولکولی آن‌ها را در کنار هم قرار می‌دهد. تعادل بین این دو نوع انرژی، حالت فیزیکی ماده را تعیین می‌کند. در گازها نیروهای بین مولکولی یا وجود ندارد (گاز ایده‌ال) یا ممکن است جزئی باشد (گاز حقیقی). بنابراین انرژی جنبشی مولکول‌ها همواره بر نیروهای چسبندگی غلبه می‌کند. در نتیجه مولکول‌های تشکیل‌دهنده‌ی گاز تمایل دارند بیشترین فاصله را از یکدیگر داشته باشند. این ویژگی گازها که حجم و شکل معینی ندارند بلکه حجم و شکل ظرفی را دارند که در آن قرار گرفته‌اند، از غلبه انرژی جنبشی بر نیروهای بین مولکولی ناشی می‌شود. با توجه به اینکه انرژی جنبشی ماده مستقیماً به دمای ماده ارتباط دارد با کاهش دما و در نتیجه کاهش انرژی جنبشی، از تحرک مولکول‌ها کاسته شده و به تماس بیشتر مولکول‌ها با هم منجر می‌شود، بنابراین نیروهای بین مولکولی افزایش می‌یابد. با غلبه‌ی نیروهای چسبندگی بر انرژی جنبشی مولکول‌ها گاز به مایع تبدیل می‌شود. در حالت مایع نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولی به حدی است که موجب می‌شود، مولکول‌ها در فاصله‌های بسیار کوتاهی در اطراف هم حرکت کنند. بنابراین، مایع در دمای معینی دارای حجم مشخصی است. ولی این نیروها آن قدر هم زیاد نیستند که مانع از حرکت مولکول‌ها نسبت به هم و لغزش آن‌ها بر روی یکدیگر گردد. مولکول‌ها دائماً به هم می‌چسبند و از هم جدا می‌شوند و یا به عبارتی خوشه‌های مولکولی دائماً تشکیل و از هم پاشیده می‌شوند لذا مایعات شکل معینی ندارند بلکه شکل ظرف را به خود می‌گیرند. معمولاً مولکول‌های مایع از بیست اتم یا کمتر تشکیل شده‌اند. مولکول‌هایی که بزرگتر هستند در اثر نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولی زیاد به حالت جامد وجود دارند. نظم مولکولی در مایعات بینابین نظم حالت گازی و حالت جامد است. زیرا نیروهای بین مولکولی در مایعات نه مانند جامدات آن قدر زیاد است که حجم و شکل معینی به ماده بدهد و نه شبیه به گازها است که ناچیز باشد و موجب گردد گاز،

حجم و شکل مشخصی نداشته باشد [۱]. خواص مایعات از قبیل ویسکوزیته، کشش سطحی و فشار بخار به بزرگی و نوع نیروهای بین مولکولی و همچنین جرم، شکل و اندازه مولکول‌ها بستگی دارد. با کاهش بیشتر دما و کمتر شدن انرژی جنبشی مولکول‌ها، ذرات در محل‌های خاصی قرار می‌گیرند و امکان لغزش ذرات بر روی یکدیگر از بین می‌رود و تنها حرکت مولکول‌ها و اتم‌ها، ارتعاش آن‌ها در محدوده‌ی بسیار کوچکی حول محل اشغال خود و بدون جابجایی نسبت به هم می‌باشد. به همین دلیل جامدات حجم و شکل معینی دارند. بر حسب خواص فیزیکی و شیمیایی، جامدات به دو دسته‌ی کلی، جامدات بلوری و جامدات بی‌شکل تقسیم می‌شوند [۱].

در جامدات بلوری اجزاء تشکیل دهنده با نظم خاصی در کنار هم قرار گرفته‌اند بطوری که دارای آرایش سه‌بعدی تکرارپذیری در شبکه بلوری هستند. اما در جامدات بی‌شکل هیچ گونه آرایش منظمی مشاهده نمی‌شود بلکه اجزاء تشکیل دهنده جامد بطور بی‌نظم و تصادفی توزیع شده‌اند. در جامد ممکن است حدود نود درصد فضای شبکه را خود ذرات اشغال کرده باشند. در مایع این عدد معمولاً بین ده تا بیست درصد کمتر است در حالیکه در گاز درصد فضایی که خود ذرات اشغال می‌کنند شدیداً به دما و فشار بستگی داشته و در مقایسه با مایعات و جامدات بسیار کمتر است [۱].

۱-۲- پلاسما

پلاسما گاز داغ یونیزه شده است، که در دماهای بالا یعنی شرایطی که انرژی شدیداً بالا است تشکیل می‌شود. در این حالت مولکول‌ها اغلب با سرعت بالا حرکت کرده و تنها اتم‌های آزاد وجود دارند. پلاسما انرژی بسیار زیادی دارد که باعث می‌شود الکترون‌های بیرونی‌تر از اتم جدا شده و تشکیل یک گاز با انرژی بالا و یون‌های باردار می‌دهند، زیرا اتم‌ها در پلاسما به شکل یون‌های باردار وجود دارند و پلاسما را از نظر الکتریکی رسانا می‌سازد. از آن جایی که پلاسما متفاوت از گازها رفتار می‌کند بنابراین حالت چهارم ماده را تشکیل می‌دهد [۲،۳].

فرایند جاری شدن در جامدات ناشی از شکسته شدن اولیه پیوندها و مهاجرت قطعات اتم و

نقص‌های شبکه است، مقاومت جامدات در مقابل نیروهای کششی نیز ناشی از پیکربندی شبکه‌ی آنها است. در گازها جاری شدن تماماً در اثر انتقال مولکول‌ها انجام می‌گیرد، ولی در مایعات هم فرآیند انتقال مولکولی و هم تغییر پیکربندی در سیستم اتفاق می‌افتد که بطوری که جاری شدن مایعات، هم در اثر تغییر پیکربندی و هم در اثر انتقال مولکول‌ها صورت می‌گیرد، از این رو مایعات وضعیت بینابین جامدات و گازها را به خود می‌گیرند. [۵،۴].

۱-۳- سیال

یک سیال حاوی ذراتی است که به آسانی حرکت کرده و موقعیت نسبی آنان بدون جدایی جرم تغییر می‌کند و اینکه به آسانی تسلیم فشار شده و قابلیت جاری شدن دارد. در تعریفی دیگر سیال انبوهی از مولکول‌ها با حرکت ثابت است که متوسط مسیر آزاد مولکولی در آنها حدود $0/06$ میلی‌متر می‌باشد [۷،۶].

سیالات به مایعات و گازها تقسیم می‌شوند، مایع در برابر فشار و تراکم شدن مقاوم است. مایع شکل خود را مطابق شکل ظرف با یک سطح آزاد در بالا تغییر می‌دهد. از طرف دیگر گاز به راحتی منقبض و منبسط شده و ظرف اطراف خود را بدون هیچ سطح آزادی پر می‌کند. بنابراین یک مشخصه مهم سیال، تراکم‌پذیری آن می‌باشد. یک جسم جامد کشسان در برابر تنش کششی، فشاری یا برشی از خود مقاومت نشان می‌دهد. در صورتی که یک سیال فقط در برابر تراکم از خود مقاومت نشان می‌دهد. به عبارت دیگر فشار سیال در مقابل تراکم افزایش می‌یابد. این مشخصه تراکم‌پذیری نامیده می‌شود. بطور کلی مایعات، سیالات تراکم‌ناپذیر و گازها سیالات تراکم‌پذیر نامیده می‌شوند [۸].

۱-۴- سیال چگال^۱ و بررسی برهم کنش های آن

سیالات چگال سیالاتی هستند که دارای دو ویژگی مهم می باشند. اول اینکه وجود نیروهای دافعه باعث می شود که تراکم به سختی انجام شود، دوم اینکه به نظر می رسد برهم کنش مؤثر یکسانی بین جفت های تشکیل دهنده سیستم حاکم باشد. بطوری که تمام سیستم ها از قاعده بندی های^۲ یکسانی نظیر معده تیت^۳، معادله مارناگان^۴، معادله کلازیوس- کلاپیرون^۵، قانون قطرهای محدود به خط راست^۶، خط زینو^۷ و قاعده هوانگ و اکانل^۸ تبعیت می کنند. اصولاً بررسی سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی بسیار مشکل است زیرا توزیع ذرات در سیستم نه مانند گاز رقیق بصورت کاملاً تصادفی است و نه مانند جامدات بصورت منظم است. به عبارت دیگر در سیستم های چگال، نه بی نظمی کامل (توزیع تصادفی) و نه نظم سراسری (حالت بلوری) وجود دارد بلکه فقط یک نظم موضعی موجود است.

تا حوالی سال ۱۹۷۰ نقش نیروهای جاذبه و دافعه در ساختار سیالات متراکم مشخص نبود اما در دهه های اخیر استفاده از کامپیوترهای مدرن و تکنیک های شبیه سازی مولکولی^۹ مثل مونت کارلو^{۱۰} (MC) و دینامیک مولکولی^{۱۱} بطور وسیعی برای محاسبه ی خواص ترمودینامیکی و خاص انتقالی سیالات به کار می رود [۹]. این مطالعات نشان داده است که در سیالات چگال، نظم ذرات، موضعی و کوتاه برد است. از این رو نیروهای دافعه بین مولکولی نقش اصلی را در سیالات چگال،

¹ Dense fluid

² Regularities

³ Tait

⁴ Marnagan

⁵ Clasius- Clapeyron

⁶ Low of rectilinear diameter

⁷ Zeno- Line

⁸ Huang and O .canell

⁹ Molecular simulation

¹⁰ Monte Carlo

¹¹ Molecular dynamic

بر عهده دارند [11، 10]. برای تأیید این موضوع، ورلت^۱، فاکتور ساختار^۲ سیال را با استفاده از دینامیک مولکولی و انتخاب برهم‌کنش‌های مولکولی یک سیستم با مدل پتانسیل لِنارد-جونز (۱۲،۶) بررسی کرد و نتیجه گرفت در چگالی‌های بالا، فاکتور ساختار یک سیال واقعی به خوبی با فاکتور ساختار کرات سخت مطابقت دارد. در حقیقت پیچیدگی بررسی سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی را می‌توان به این علت دانست که خواص سیالات چگال عمدتاً به رفتار دسته جمعی مولکول‌ها مربوط است زیرا حضور مولکول‌های همسایه در اطراف مولکول مرکزی، خواص آن نظیر توزیع بار الکتریکی را شدیداً تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۲، ۱۳].

هرچند در سال‌های اخیر تلاش‌های فراوانی برای محاسبه و بررسی خواص سیالات چگال صورت گرفته ولی تحقیقات در این زمینه به توسعه و شناخت بیشتری احتیاج دارد. هدف نهایی از توصیف مکانیک آماری در این زمینه، برقراری ارتباط بین خواص ماکروسکوپی قابل مشاهده با جزئیات بین مولکولی ذرات سیستم است بر این اساس برای توصیف ساختار و خواص ترمودینامیکی این سیالات نظریه‌های مختلفی مانند مانند نظریه لِنارد-جونز-دوناشیر^۳، معادله حالت ویرپال^۴ و ... ارائه شده است [۱۴، ۱۵]. امروزه مطالعه‌ی ساختار سیالات چگال با استفاده از آزمایشات پراکندگی^۵ اشعه‌ی X و نوترونی و پی‌بردن به نظم کوتاه برد در این سیالات موجب ارائه نظریه‌های جدیدی بر اساس توابع توزیع گردیده است. یکی از این توابع، تابع همبستگی جفت^۶ یا تابع توزیع شعاعی^۷ $g(r)$ یا RDF، است. این تابع اهمیت خاصی در نظریه‌ی سیالات چگال دارد زیرا اگر انرژی سیستم N ذره‌ای با تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه^۸ در نظر گرفته شود، در این صورت می‌توان تمام کمیت‌های ترمودینامیکی سیال را بر حسب این تابع به دست آورد.

¹ Verlet

² Structure factor

³ Lennard-Jones-Devonshire

⁴ Virial equation state

⁵ Scattering

⁶ Pair correlation function

⁷ Radial distribution function

⁸ Pairwise additive approximation

تابع همبستگی جفت را می‌توان بطور تجربی از آزمایشات پراکندگی به دست آورد ولی به دلیل محدودیت‌های آزمایشگاهی و هزینه زیاد آن تلاش‌های فراوانی برای محاسبه‌ی این تابع از طریق روش‌های نظری انجام شده است [۱۶-۱۸]. یکی از این روش‌ها، حل معادله‌ی اورنشتین-زرنیک^۱، O.Z، است [۸، ۱۴]. در این روش تابع همبستگی کل^۲، $h(r)=g(r)-1$ ، به دو سهم همبستگی مستقیم و غیرمستقیم شکسته می‌شود. سهمی از این تابع که برهم‌کنش مستقیم یک جفت را در سیستم N ذره‌ای بدون در نظر گرفتن حضور ۲-N ذره باقی مانده نشان می‌دهد، تابع همبستگی مستقیم^۳، $c(r)$ یا DCF نام دارد. تابع همبستگی مستقیم بطور تجربی از اندازه‌گیری فاکتور ساختار سیال، $S(k)$ ، در آزمایشات پراکندگی قابل تعیین است [19]. فاکتور ساختار سیال که با تبدیل فوریه تابع $h(r)$ مربوط است، کمیت اساسی در مشخص کردن برهم‌کنش‌های متقابل بین ذرات در یک سیال است و افت‌وخیزهای چگالی و نظم موضعی سیالات را نشان می‌دهد. هرچند در سال‌های اخیر برخی اندازه‌گیری‌های پراکندگی نوترون در دقت بالا روی سیستم‌های متعددی خصوصاً گازهای نادر انجام گرفته است [20]. اما محدودیت‌های آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری آن در سیالات مختلف، باعث شده است تا امروز تلاش‌های فراوانی برای پیش‌بینی نظری آن صورت می‌گیرد. این کار هم با استفاده از محاسبات شبیه‌سازی و دینامیک مولکولی و هم از محاسبه‌ی توابع همبستگی، به ویژه تابع همبستگی مستقیم، در نظریه‌های نوین سیالات چگال قابل انجام است [۲۰].

با داشتن معادله تحلیلی تابع $c(r)$ و به کمک رابطه اورنشتین-زرنیک می‌توان رفتار $S(k)$ را پیش‌بینی نمود. ما در این تحقیق، توجه خود را روی سیالات آرگون و کریپتون و زنون که جزء سیالات ساده‌اند متمرکز می‌کنیم. سیالات ساده به آن دسته از سیالاتی گفته می‌شود که برهم‌کنش‌های بین مولکولی آن‌ها دارای تقارن کروی بوده و نیروها از نوع مرکزی هستند و از

¹ Pairwise additive approximation

² Ornstein-Zernike

³ Total correlation function

طریق مرکز جرم مولکول اعمال می‌شوند (نیروهایی که فقط به فاصله دو مولکول از یکدیگر بستگی دارد). در این سیالات انرژی پیکربندی سیستم با فرض جمع‌پذیری جفت‌گونه بصورت معادله‌ی (۱-۱) نشان داده می‌شود:

$$\phi(1,2,3,\dots,N) = 1/2 \sum_i^N \sum_j^N \phi(ij) \quad (1-1)$$

که $\phi(1,2,3,\dots,N)$ انرژی پیکربندی سیستم N ذره ای، $\phi(ij)$ برهم‌کنش جفت و فاکتور $1/2$ برای اجتناب از دوبار شمارش برهم‌کنش‌های جفت است [۸، ۱۴]. برای در نظر گرفتن پتانسیل‌های سه ذره‌ای و بالاتر پتانسیل را بصورت پتانسیل جفت مؤثر که در برگیرنده‌ی اثرات محیط در انرژی پیکربندی است، لحاظ کرده‌ایم. شاید بهترین مثال برای سیالات ساده، گازهای نادر باشند که دارای برهم‌کنش‌هایی هستند که فقط تابع فاصله‌ی بین مولکولی هستند [۸].

۵-۱- نیروهای بین مولکولی

نیروهای بین مولکولی در درک خواص دینامیکی و استاتیکی گازها، مایعات و جامدات از اهمیت اساسی برخوردار هستند. پیش‌بینی و تفسیر بسیاری از پدیده‌های دربرگیرنده‌ی اتم‌ها و مولکول‌ها به دانشی از نیروهای بین مولکولی وابسته است. این نیروها همچنین تعیین کننده‌ی خواص تعادلی و غیر تعادلی ماده هستند [۱۲]. این نیروها منشأ الکترومغناطیسی دارند؛ یعنی منبع برهم‌کنش آن‌ها به علت وجود ذرات باردار یا به عبارتی الکترون‌ها و پروتون‌هایی است که تشکیل دهنده‌ی اتم یا مولکول هستند. اندازه و جهت نیروی بین مولکول‌ها به فاصله‌ی بین مولکول‌ها و گاهی به جهت‌گیری نسبی آن‌ها بستگی دارند. نیروهای بین مولکولی از نوع جاذبه یا دافعه هستند و معمولاً به دو دسته تقسیم می‌شوند: نیروهای کوتاه برد و نیروهای بلند برد. نیروهای کوتاه برد، وقتی مؤثر هستند که فاصله‌ی مراکز مولکول‌ها سه آنگستروم یا کمتر باشد؛ نیروهای بلند برد در فواصل دورتر اهمیت دارند [۱۴]. تعیین نیروهای بین مولکولی حتی بین ساده‌ترین مولکول‌ها بسیار مشکل است. اگر چه پتانسیل‌های زیادی در طول سال‌های متمادی برای مولکول‌های مختلف

پیشنهاد شده است، فقط پتانسیل‌هایی که اخیراً با استفاده از روش‌های نوین به دست آمده‌اند از صحت کافی برخوردار هستند [۱۵].

۱-۶- مطالعه‌ی نیروهای بین مولکولی

همان‌گونه که شکل (۱-۱) نشان می‌دهد دو روش اساسی برای به دست آوردن نیروهای بین مولکولی وجود دارد: که عبارتند از روش‌های نظری و روش‌های اندازه‌گیری تجربی که در ادامه به اختصار به شرح آن‌ها پرداخته خواهد شد [۱۶].

۱-۶-۱- روش‌های نظری:

محاسبات نظری برای به دست آوردن نیروهای بین مولکولی به سه بخش تقسیم می‌شوند: محاسبات آغازین^۱ با استفاده از تقریب بورن-اپنهايمر، نظری اختلال و روش‌های نیمه‌تجربی.

۱-۶-۲- روش‌های تجربی:

خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی مشاهده‌پذیر یک ماده به انرژی پتانسیل بین مولکولی آن ماده ارتباط دارد [۱۲]. برخی از منابع تجربی برای به دست آوردن اطلاعات در زمینه‌ی توابع انرژی پتانسیل بین مولکولی عبارتند از: خواص انتقالی، پراکندگی پرتوهای مولکولی و روش‌های طیف‌سنجی.

۱-۷- استخراج توابع پتانسیل بین مولکولی جفت با استفاده از

داده‌های تجربی:

¹ ab-initio calculation

دو روش برای استخراج تابع انرژی پتانسیل از اطلاعات تجربی وجود دارد؛ روش آزمون و خطا^۱ و روش وارونگی^۲.

۱-۷-۱- روش آزمون و خطا:

در این روش مدل پتانسیلی با چند پارامتر تنظیم پذیر انتخاب می شود و این پارامترها آن قدر تغییر داده می شوند تا سازگاری بین داده های حاصل از این مدل پتانسیل با داده های تجربی متناظر حاصل گردد. روش آزمون و خطا دارای نقص های جدی زیر است:

۱- مقادیر بهینه ی پارامترهای مدل پتانسیل به گستره ی دمایی مورد مطالعه بستگی دارد.

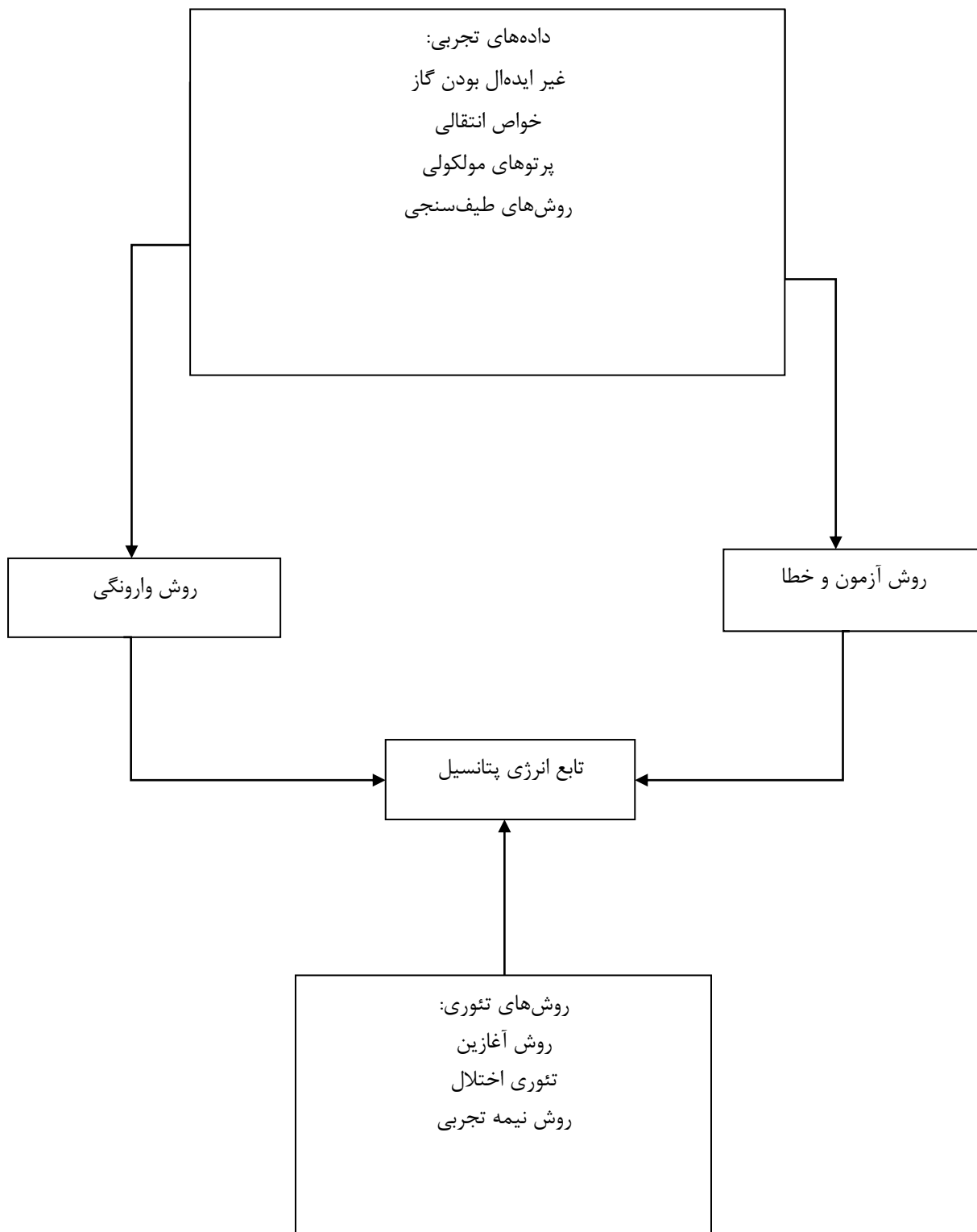
۲- مقدار بهینه ی پارامترهای پتانسیل بسته به نوع خاصیت فیزیکی تغییر می کند.

۳- حتی نوع مدل پتانسیل ممکن است با تغییر خاصیت فیزیکی و گستره ی دمایی تغییر کند.

به هر حال علی رغم این معایب، روش آزمون و خطا امتیازاتی دارد. اول اینکه با استفاده از این روش می توان مدل های پتانسیل نامناسب را سریعاً کنار گذاشت. دوم اینکه، این روش می تواند روش مفیدی برای درونیابی داده های تجربی یک ترکیب خاص باشد. شکل (۱-۱) طرح کلی تعیین تابع انرژی پتانسیل بین مولکولی با استفاده از روش های گوناگون را نشان می دهد.

¹ Fitting procedure

² Inversion method



شکل (۱-۱): طرح کلی تعیین تابع انرژی پتانسیل بین مولکولی با استفاده از روش‌های گوناگون

۱-۷-۲- روش وارونگی:

به دلیل ضعف روش‌های آزمون و خطای مرسوم در تعیین پتانسیل، جستجو برای یافتن روش‌های مستقیم‌تر تعیین پتانسیل از روی داده‌های تجربی مانند خواص انتقالی افزایش یافته است [۱۲]. در این روش تابع پتانسیل از روی داده‌های تجربی مانند خواص انتقالی به دست می‌آید به این صورت که این داده‌ها با یک مدل پتانسیل شامل چند پارامتر تنظیم‌پذیر تطبیق داده می‌شود.

۱-۸- مدل‌های پتانسیل جفت

کلیه‌ی مواد به واسطه‌ی حضور نیروهای بین مولکولی است که حفظ می‌شوند بنابراین ضروری به نظر می‌رسد که قبل از مطالعه‌ی خصوصیات شیمیایی مولکول‌ها در مورد برهم‌کنش‌های بین مولکولی که از عوامل بنیادی در نظریه‌های مدرن و شبیه‌سازی مولکولی هستند [۳۵]، و بسیاری از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد مانند فاکتور تراکم پذیری^۱، فشار، انرژی شبکه^۲، فشار بخار^۳، ضریب - ژول تامسون^۴، فوگاسیته^۵ و پتانسیل شیمیایی^۶... به آنها وابسته‌اند، مطالبی را عنوان نماییم. تلاش‌های بسیار زیادی در ارتباط با پتانسیل برهم‌کنش جفت انجام شده است زیرا معرفی یک تابع منحصر به فرد برای پتانسیل برهم‌کنش‌ها که توافق خوبی با نتایج حاصل از داده‌های تجربی برای خصوصیات انتقالی و خصوصیات تعادلی^۷ داشته باشد بسیار مشکل است و از طرفی پیدا کردن پتانسیلی که بتواند در ناحیه‌ی وسیعی از حالت‌های

¹ Compressibility factor

² Lattice energy

³ Steam pressure

⁴ Jole- Thomson coefficient

⁵ Fugacity

⁶ Chemical potential

⁷ Equilibrium

ترمودینامیکی مختلف دقیق باشد بسیار مهم است. مهمترین مدل‌های پتانسیل جفت به شرح زیر می‌باشند:

۱- پتانسیل کرات سخت^۱ (HS)

۲- پتانسیل کرات نرم^۲ (SS)

۳- پتانسیل چاه مربعی^۳ (SW)

۴- پتانسیل ساترلند^۴ (ST)

۵- پتانسیل یوکاوا^۵ (YU)

۶- پتانسیل لنارد - جونز^۶ (Lj)

۷- پتانسیل کیهارا

۸- پتانسیل نمائی - ۶ (6-exp)

۹- پتانسیل استوک - مایر

۱-۸-۱ - پتانسیل مدل کره‌ی سخت:

ساده‌ترین مدل برای یک اتم، یک کره‌ی صلب و نفوذ ناپذیر است. چنین کره‌ای را می‌توان

با تابع پتانسیل یک پارامتری زیر توصیف کرد: [۳۷،۳۶].

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (۲-۱)$$

در این رابطه σ شعاع کره است. از این پتانسیل در بسیاری از مسایل که نتایج کیفی آن‌ها کافی

است، استفاده می‌شود. به عنوان نمونه، در مطالعه جابه‌جایی اتمی ناشی از تابش دهی جامدها، با

استفاده از پتانسیل اخیر می‌توان مرتبه‌ی بزرگی تعداد اتم‌های جابه‌جا شده و توزیع انرژی آن‌ها را

¹ Hard Sphere

² Soft Sphere

³ Square well

⁴ Sutherland

⁵ Yukawa

⁶ Lennard-Jones

تخمین زد. در چنین مسأله‌ای، می‌توان پارامتر σ را تابعی از انرژی ذره‌هایی در نظر گرفت که جامد را بمباران می‌کنند. این پتانسیل به رغم آن که بسیار آرمان‌گرایانه است، در شبیه‌سازی حالت مایع نیز سودمند است. در بیشتر موارد یک جمله جاذبه‌ای به پتانسیل کره‌ی سخت اضافه می‌شود. ساده‌ترین شکل این نوع تابع، پتانسیل چاه مربعی با عمق ε و پهنا $\sigma(a-1)$ است:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r \leq a\sigma \\ 0 & r > a\sigma \end{cases} \quad (3-1)$$

یک مزیت تابع پتانسیل (3-1) در مقایسه با (2-1) داشتن دو پارامتر a و σ است که انعطاف‌پذیری آن را در فرآیند پارامتری کردن افزایش می‌دهد. [38].

۱-۸-۲- پتانسیل لنارد-جونز ($n-m$):

شاید پرکاربردترین مدل پتانسیلی که برای محاسبات تئوری استفاده شده است مدل پتانسیل لنارد-جونز ($n-m$) باشد که اغلب به عنوان پتانسیل $n-6$ معروف است [38]:

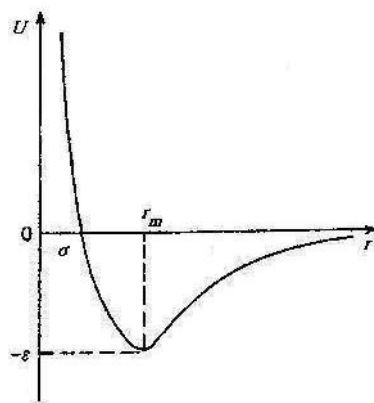
$$U(r) = \varepsilon \left\{ \frac{6}{n-6} \left[\frac{r_m}{r} \right]^n - \frac{n}{n-6} \left[\frac{r_m}{r} \right]^6 \right\} \quad (4-1)$$

شکل عمومی پتانسیل لنارد - جونز بصورت زیر است:

$$U(r) = \frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_m}{r^m} \quad (5-1)$$

این پتانسیل نخستین بار توسط لنارد - جونز برای مطالعه خواص ترمودینامیکی گازهای نجیب، به ویژه ضرایب ویریال آن‌ها پیشنهاد شد، اما بعد از آن برای مطالعه سیستم‌های متنوعی به کار رفته است. پتانسیل (6-12) لنارد - جونز متداول‌ترین شکل این پتانسیل است که بصورت زیر نوشته می‌شود:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6-1)$$



شکل (۲-۱): پتانسیل لنارد - جونز

در رابطه‌ی (۶-۱) ε عمق چاه پتانسیل است که حداقل آن در $r_m = 2^{1/6} \sigma$ واقع شده و σ مقدار r در $U(r) = 0$ است. در شکل (۲-۱) جمله جاذبه‌ای مربوط به برهم‌کنش پراکندگی دوقطبی دوقطبی است. دافعه نیز با جمله توانی مرتبه دوازدهم تقریب می‌شود و در شکل بصورت یک دیواره با شیب مثبت تند در فاصله‌های کم‌تر از σ قابل مشاهده است. هیچ استدلال نظری محکمی برای تأیید دافعه r^{-12} وجود ندارد و بر مبنای محاسبات مکانیک کوانتومی نیز یک شکل نمایی برای جمله انتظار می‌رود [39]. دافعه به شکل r^{-12} برای گازهای نجیب به نسبت قابل قبول است، اما برای سیستم‌های دیگر مانند هیدروکربن‌ها شیب آن بیش از اندازه تند است. با وجود این، در بیشتر شبیه‌سازی‌ها به ویژه برای سیستم‌های بزرگ از پتانسیل لنارد - جونز استفاده می‌شود، زیرا r^{-12} را می‌توان به سرعت از توان دوم جمله r^{-6} محاسبه کرد و r^{-6} نیز به نوبه خود از توان دوم فاصله r^2 و بدون نیاز به عملیات طولانی جذر گرفتن برای محاسبه‌ی r بدست می‌آید.

جدول (۱-۱): مقادیر پارامترهای σ و $\frac{\varepsilon}{k}$ پتانسیل لنارد - جونز برای اتم گازهای نجیب [39]

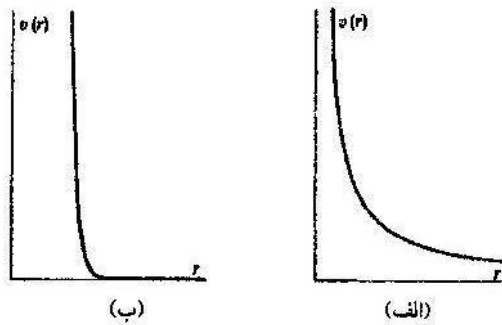
پارامترهای مولکولی	He-He	Ar-Ar	Kr-Kr	Xe-Xe

σ	۲/۵۵۶	۳/۴۰۵	۳/۶۰	۴/۱۰
$\frac{\varepsilon}{k}(k)$	۱۰/۲۲	۱۱۹/۸	۱۷۱	۲۲۱

یک پتانسیل آرمانی که بخش دافعه‌ای آن مشابه پتانسیل لنارد - جونز است، اما مانند پتانسیل کره‌ی سخت بخش جاذبه‌ای ندارد، پتانسیل کره‌ی نرم است:

$$U(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^\nu = ar^{-\nu} \quad (7-1)$$

ν در رابطه‌ی (7-1) پارامتری است که معمولاً بصورت یک عدد صحیح انتخاب می‌شود. پتانسیل کره‌ی نرم با افزایش ν پیوسته، سخت‌تر می‌شود [38].



شکل (۳-۱): پتانسیل کره‌ی نرم الف ($\nu=0$) و ب ($\nu=12$)

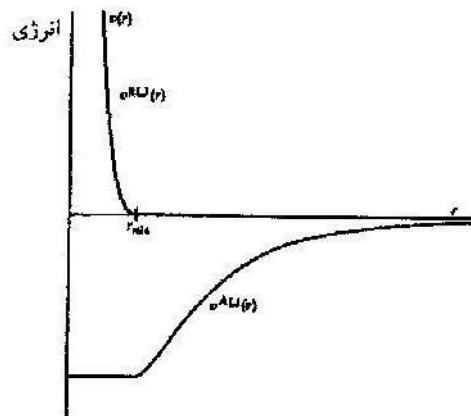
در بیشتر موارد مناسب است که پتانسیل‌های واقعی‌تر را به بخش‌های مجزای جاذبه‌ای و دافعه‌ای تفکیک کنیم. یکی از روش‌های این کار، تفکیک در نقطه‌ی حداقل است. براساس این روش بخش‌های دافعه‌ای و جاذبه‌ای پتانسیل (۶-۱۲) لنارد - جونز به ترتیب عبارتند از:

$$\gamma_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (8-1)$$

$$\tau_{ij} + \frac{\eta}{\mu} \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial t} = \eta \gamma_{ij} \quad (9-1)$$

این تفکیک در شکل (۵-۱) نشان داده شده است. توجه شود که پتانسیل $U^{RLJ}(r)$ بسیار سختتر از پتانسیل کره - نرم با $\nu = 12$ است که گاهی به عنوان بخش دافعه‌ای پتانسیل لنارد - جونز در

نظر گرفته می‌شود.



شکل (۴-۱): تفکیک پتانسیل لنارد - جونز به بخش‌های جاذبه و دافعه

انرژی برهم‌کنش میان مولکول‌ها به سه پارامتر فاصله، جهت‌گیری نسبی و صورتبندی آن‌ها بستگی دارد. معمولاً انرژی برهم‌کنش وان‌دروالسی بین دو مولکول با استفاده از یک مدل جایگاهی^۱ محاسبه می‌شود. در این مدل، برهم‌کنش کلی برابر با مجموع برهم‌کنش بین تمام جفت جایگاه‌های دو مولکول در نظر گرفته می‌شود. جایگاه‌ها اغلب در محل اتم‌ها قرار دارند، اما لزوماً نباید چنین باشد. در سیستم‌های چند اتمی همیشه برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی میان گونه‌های اتمی مختلف نیز باید در نظر گرفته شود. به عنوان مثال، در محاسبه‌ی انرژی برهم‌کنش لنارد - جونز بین دو مولکول کربن تک کسید با استفاده از یک مدل دو جایگاهی، باید پارامترهای وان‌دروالسی را برای هر سه نوع برهم‌کنش C-C، O-O و C-O بدانیم. یک سیستم با N گونه‌ی اتمی مختلف نیازمند محاسبه تعداد $\frac{N(N-1)}{2}$ برهم‌کنش است. تعیین پارامترهای وان‌دروالسی برای این برهم‌کنش‌ها فرایندی دشوار و وقت‌گیر است. معمولاً فرض می‌شود که پارامترهای برهم‌کنش‌های ضربدری^۲ را می‌توان با استفاده از قوانین اختلاط^۱ از پارامترهای اتمی خالص به

^۱ site model

^۲ cross interactions

دست آورد. اغلب از قوانین اختلاط لورنتس - برتوله^۲ استفاده می شود که در آن قطر برخورد^۳ σ_{AB} برای برهم کنش A-B از میانگین حسابی مقادیر دو جزء خالص و عمق چاه آن ε_{AB} نیز از میانگین هندسی مقادیر خالص محاسبه می شود [39].

$$\sigma_{AB} = 1/2(\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \quad (10-1)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA} \varepsilon_{BB}} \quad (11-1)$$

۱-۸-۳- پتانسیل های لنارد - جونز بهبود یافته

الف) پتانسیل (۴-۶-۱۲)

در انرژی برهم کنش پراکندگی سیستم های بدون بار، سهم جمله ی r^{-6} غالب است. برای برهم کنش یون ها با مولکول ها یا اتم های بدون بار، انرژی القایی نیز با اهمیت است. در این مورد، جمله عمده ی انرژی القایی با r^{-4} متناسب است. به همین دلیل، می سن^۴ و شامپ^۵ پتانسیل (۴-۶-۱۲) را پیشنهاد دارند که برهم کنش یون ها و سیستم های بدون بار را بصورت زیر توصیف می کند:

$$U(r) = 2\varepsilon[(1+\gamma)\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - 2\gamma\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - 3(1-\gamma)\left(\frac{\sigma}{r}\right)^4] \quad (12-1)$$

در این رابطه پارامتر γ معیاری از اثر نسبی جمله متناسب با r^{-6} است. اگر $\gamma=1$ باشد، پتانسیل (۴-۶-۱۲) به پتانسیل (۶-۱۲) تبدیل می شود و به ازای $\gamma=0$ به پتانسیل (۴-۱۲) تبدیل می شود [39].

¹ mixing rules
² Lorentz-Berthelot
³ collision diameter
⁴ Mason
⁵ Schamp

ب) پتانسیل (۸-۶-m)

کلین^۱ و هانلی^۲ پیشنهاد دادند که یک جمله دو قطبی - چهار قطبی به پتانسیل لنارد - جونز اضافه شود و مرتبه m در جمله دافعه‌ای به عنوان یک پارامتر متغیر در نظر گرفته شود. در این صورت پتانسیل آن‌ها بصورت زیر است:

$$U(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^6} - \frac{C}{r^8} \quad (۱۳-۱)$$

این پتانسیل دارای چهار پارامتر A، B، C و m است. شکل خاصی از پتانسیل (۱۳-۱) بصورت زیر است:

$$U(r) = \varepsilon \left[\frac{6+2\gamma}{m-6} \left(\frac{r_m}{r}\right)^m - \frac{m-\gamma(m-8)}{m-6} \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 - \gamma \left(\frac{r_m}{r}\right)^8 \right] \quad (۱۴-۱)$$

پارامترهای این رابطه را m، γ، ε و r_m تشکیل می‌دهند. اگر γ=0 باشد، پتانسیل (۱۴-۱) به شکل زیر تبدیل می‌شود:

$$U(r) = \varepsilon \left[\frac{6}{m-6} \left(\frac{r_m}{r}\right)^m - \frac{m}{m-6} \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right] \quad (۱۵-۱)$$

برای m=12 و r_m = 2^{1/6}σ پتانسیل (۱۵-۱) به پتانسیل لنارد - جونز تبدیل می‌شود [39].

میتلند^۱ و اسمیت^۲ پتانسیل (۱۵-۱) را بیشتر بهبود دادند. آن‌ها برای پتانسیل شکلی مشابه با پتانسیل (۱۵-۱) انتخاب کردند، با این تفاوت که توان جمله دافعه‌ای بصورت زیر به Γ بستگی دارد:

¹ Klein

² Hanley

$$m = n + \gamma \left(\frac{r_m}{r} - 1 \right) \quad (۱۶-۱)$$

بررسی‌ها نشان داده‌اند که پتانسیل (۱۶-۱) به اندازه کافی انعطاف دارد که بتوان با استفاده از مجموعه پارامترهای یکسانی، آن را برای توصیف خواص تعادلی و ضرایب تراپردی گازهای تک اتمی مختلف به کار برد. هانلی و کلین به این نتیجه رسیدند که برای گازهای نجیب، $m = 11$ و $\gamma = 3$ پارامترهای بهینه هستند [39].

۱-۸-۴- پتانسیل کی هارا^۳

در برخی مسایل، اندازه مولکول‌ها اهمیت دارد. انباشته شدن مولکول‌ها در یک شبکه بلوری و در یک مایع و معادله حالت کاهش یافته، از جمله این مسایل هستند. کی هارا^۳ به منظور لحاظ کردن اندازه مولکول مورد مطالعه، اصلاحی برای پتانسیل لنارد - جونز پیشنهاد داد. به این صورت که هر مولکول بصورت تقریبی با یک چرخنده صلب محذب نشان داده می‌شود و فاصله مورد استفاده در پتانسیل بین مولکولی برابر فاصله بین سطوح این اجسام است. پتانسیل کی هارا به شکل زیر است: [39]

$$U(\rho) = \varepsilon \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right] \quad (۱۷-۱)$$

که ρ کوچکترین فاصله میان سطوح مولکول‌های برهم‌کنش‌کننده برای یک صورتبندی خاص است. گفتنی است که ρ فاصله‌ی بین نزدیک‌ترین نقاط مولکول‌ها است. بنابراین این پتانسیل، به فاصله‌ی r بین مرکز جرم مولکول‌ها و همچنین اندازه و آرایش نسبی مولکول‌ها بستگی دارد. با میانگین‌گیری روی جهت‌گیری مولکول‌ها خواهیم داشت:

$$\rho = r - 1/2(\bar{l}_a + \bar{l}_b) \quad (۱۸-۱)$$

¹ Maitland

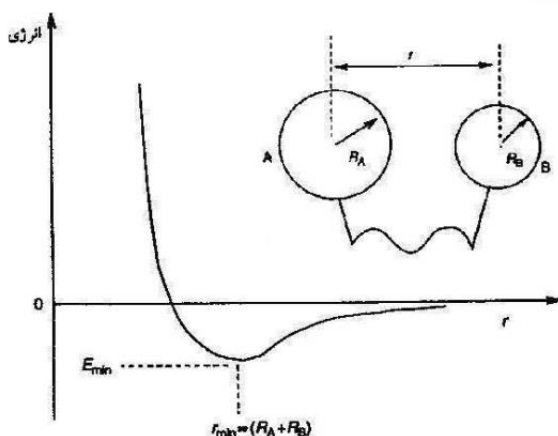
² Smith

³ Kihara

در این رابطه \bar{l}_a و \bar{l}_b قطر میانگین مولکول‌ها هستند که با استفاده از داده‌های تجربی نفوذ یا خواص ترموفیزیکی دیگر محاسبه می‌شوند. پارامتر ρ_0 مربوط به حداقل منحنی پتانسیل است و ε عمق چاه پتانسیل را تعیین می‌کند.

۱-۸-۵- پتانسیل باکینگهام^۱:

پتانسیل (exp-6) باکینگهام^۲ معادل پتانسیل (۶-۱۲) لnard - جونز است، اما توجیه ریاضی بهتری نسبت به آن دارد. با این حال، پتانسیل لnard - جونز به خاطر سادگی فرمول ریاضی آن کاربردهای فیزیکی و شیمیایی بسیار زیادی دارد. برای درک بهتر مبانی نظری این مدل پتانسیل شکل (۵-۱) را در نظر بگیرید.



شکل (۵-۱): تغییر انرژی یک مولکول با فاصله اتم‌ها یا گروه‌های ناپیوندی

اتم‌ها یا گروه‌های A و B که در این شکل نشان داده شده ممکن است در یک مولکول یا مربوط به دو مولکول متفاوت باشند. حداقل انرژی در تماس وان‌دروالسی به وجود می‌آید. برای اتم‌ها یا گروه‌های کوچک، عمق حداقل انرژی فقط KJ/mol است. اما، برهم‌کنش ناپیوندی در فاصله‌های نزدیک ممکن است مولکول را تا چند KJ/mol ناپایدار سازد. در معادله (۱-۱۹) توان n که مربوط به جمله‌ی دافعه است در مسایل مختلف در محدوده ۱۲ تا ۲۵ متغیر است. رابطه‌ی ریاضی این مدل پتانسیل بصورت زیر است [۴۰ و ۴۱]:

¹ Buckingham potential

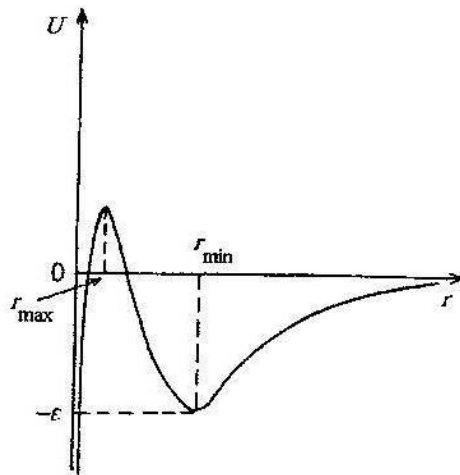
² Buckingham

$$U(r) = \sum \left\{ \frac{G}{a-G} e^{-(r/r_m-1)} - \frac{a}{a-G} \left[\frac{r_m}{r} \right]^G \right\} \quad (19-1)$$

در این مدل پتانسیل علاوه بر ε و r_m ، پارامتر تنظیم پذیر a نیز وجود دارد. اغلب به a مقادیر ۱۲-۱۵ نسبت داده می‌شود و فقط ε و r_m تغییر می‌کند. این پتانسیل به خاطر جمله‌ی نمایی آن، در مقایسه با پتانسیل لِنارد - جونز برای محاسبات عملی دشوارتر است. البته به نظر می‌رسد از نقطه نظر فیزیکی واقعی‌تر باشد. پتانسیل (exp-6) باکینگهام نیز به‌طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد و می‌توان آن را بصورت زیر نوشت:

$$U(r) = \frac{\varepsilon}{1-\frac{6}{\alpha}} \left\{ \frac{6}{\alpha} \left[1 - \frac{r}{r_m} \right] - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right\} \quad (20-1)$$

در این رابطه ε عمق چاه پتانسیل، r_m موقعیت حداقل و α شیب دافعه نمایی را مشخص می‌کند. این پتانسیل در بسیاری از مطالعات مختلف به کار رفته است؛ به عنوان نمونه، در روش‌های پتانسیل اتم - اتم که در آن پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی با مجموعه‌ای از برهم‌کنش‌های اتم - اتم تقریب می‌شود. گفتنی است که پتانسیل باکینگهام را نمی‌توان در r کوچک به کار برد؛ این پتانسیل یک حداکثر نادرست دارد و در حد $r \rightarrow 0$ به سمت $-\infty$ میل می‌کند. با این حال در بیشتر کاربردها، ناحیه r کوچک ضروری نیست [39]. در چنین مواردی می‌توان پتانسیل باکینگهام را به شکل ساده (exp-6) به کار برد.



شکل (۶-۱) : پتانسیل باکینگهام (r_{\min} در معادله‌ها با r_m نشان داده شده است).

۱-۸-۶- پتانسیل استوک مایر^۱

در برهم کنش بین دو مولکول قطبی یک سهم مازاد الکترواستاتیکی در انرژی جاذبه‌ی برد بلند وجود دارد. این سهم اضافی در تابع مدل پتانسیل استوک مایر گنجانده شده است [۴۲]. معادله‌ی ریاضی این پتانسیل عبارتست از:

$$U(r, \theta_1, \theta_2, Q) = 4 \sum \left[\left[\frac{\sigma'}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma'}{r} \right]^6 \right] - \left(\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right) \xi(\theta_1, \theta_2, Q) \quad (21-1)$$

که در آن μ ، گشتاور دوقطبی بوده و $\xi(\theta_1, \theta_2, Q)$ ، از طریق رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\xi(\theta_1, \theta_2, Q) = \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin Q \quad (22-1)$$

θ_1 و θ_2 و Q ، زوایای دو دوقطبی نسبت به خط متصل‌کننده‌ی مراکز جرم دو مولکول می‌باشد. ϵ و σ هم پارامترهای تنظیم‌پذیر هستند.

۱-۸-۷- پتانسیل یوکاوا با مغز سخت (HCY)

این مدل پتانسیل یکی از مدل‌های بسیار پر کاربرد در توصیف برهم کنش‌های سیستم‌های فیزیکی است. معادله‌ی ریاضی این پتانسیل عبارتست از: [۴۳-۴۸].

$$U^{HCY}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\frac{\epsilon}{kT} \frac{\exp[-\lambda(\frac{r}{\sigma}-1)]}{\frac{r}{\sigma}} & r > \sigma \end{cases} \quad (23-1)$$

¹ Stockmayer potential

در اینجا d قطر کره‌ی سخت و k ثابت بولتزمن است. T دمای مطلق و ε انرژی در نقطه‌ی تماس است. λ برد جاذبه‌ی پتانسیل یوکاوا را نشان می‌دهد. این پتانسیل واجد ویژگی‌های زیر است:

۱. چون واجد هر دو جمله‌ی دافعه و جاذبه است، بنحو مطلوبی برهم‌کنش‌های مولکولی را نشان داده و پدیده‌های فیزیکی را توجیه می‌نماید.

۲. برای سیستم‌های مختلف مثل سیالات خنثی ساده، پلیمرها، امولسیون‌ها، پروتئین‌های کروی، سیالات چگال، فلزات مایع، کلویدها، الکترولیت‌های قوی قابل استفاده است.

۳. با تغییر پارامتر λ ، قابلیت انطباق‌پذیری با سیستم‌های گوناگون فیزیکی را دارد و به این ترتیب از پتانسیل‌های منعطف است [47].

پتانسیل کل یوکاوا از چهار جمله تشکیل شده است که عبارتند از:

- لنارد - جونز
- دوقطبی - دوقطبی
- دوقطبی - چهارقطبی
- چهارقطبی - چهارقطبی

این پتانسیل برای بررسی خواص انتقالی در مولکول‌های غیرکروی بعلت اینکه از تقریب زاویه‌ی میانگین استفاده می‌کند مناسب نیست، چرا که خواصی چون ویسکوزیته‌ی آنها در هر راستا مقدار متفاوتی است، اما در بررسی خواص تعادلی چنین مشکلی پیش نمی‌آید. بنابراین با وجود اینکه پتانسیل یوکاوا یک مدل پتانسیل است که تنها پارامتر فاصله را لحاظ می‌کند، اما برای مولکول‌های قطبی نیز قابل استفاده است [45].

۹-۱- معادلات حالت

طراحی فرآیندهای صنعتی و پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی مواد در گستره‌ی وسیعی از دما، فشار و غلظت به روش‌های معتبر و قابل اطمینان نیاز دارد. توسعه‌ی این روش‌ها با توجه به دامنه‌ی وسیع شرایط عملیاتی و نبود داده‌های آزمایشگاهی ضروری است. استفاده از معادله‌های حالت یکی از روش‌های متداول برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی مواد خالص و مخلوط‌ها می‌باشد. معادله‌ی حالت معادله‌ای است که حالت ماده را در شرایط فیزیکی مورد نظر بیان می‌کند. این معادله، رابطه‌ی ریاضی بین دو یا چند متغیر حالت همراه با ماده مثل دما و فشار و حجم را در محدوده‌ی وسیعی از دما و چگالی بیان می‌کند. بطور کلی معادلات حالت به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شوند. معادلات تجربی و معادلات حالت نظری یا نیمه‌تجربی.

۱-۹-۱- معادلات حالت تجربی

این معادلات که بطور تجربی به دست می‌آیند بطور عمده شامل تعداد زیادی پارامتر وابسته به نوع ماده می‌باشند. پارامترهای معادله‌ی حالت تجربی معنای فیزیکی کمی دارند، با این حال با داده‌های تجربی هماهنگی یافته‌اند. از این رو برای سیال مربوطه تحت شرایط مورد نظر با دقت بالایی عمل می‌کنند. محدودیت عمده‌ی این معادلات محدود بودن آن‌ها به یک یا حداکثر چند سیال است. از طرفی در خارج از محدوده‌ای که برای به دست آمدن این معادلات به کار رفته نتایج و پیش‌بینی‌های ضعیفی از این معادلات به دست می‌آید. از میان معادلات حالتی که بطور تجربی یا نیمه تجربی به دست آمده‌اند می‌توان از معادله حالت وان‌دروالس^۱، دیترسی^۲، برتوله^۳، بندیکت - وب - روبین (BWR)^۴، ردلیچ - وانگ^۵ (RK) و بتی - بریجمن^۶ نام برد.

¹ Van der Waals

² Dieterici

³ Bertoole

⁴ Benedict-Web-Rubin

⁵ Redlich-Kwong

⁶ Beattie-Bridgeman

از بین معادلات حالت تجربی ارائه شده، معادله حالت BWR با هشت پارامتر تنظیم‌پذیر و معادله حالت RK با دو پارامتر تنظیم‌پذیر از لحاظ گستره‌ی دمایی و فشار و تنوع ترکیب‌ها موفق‌تر از همه هستند.

۱-۹-۱-۱- معادله‌ی دو پارامتری وان دروالس

وان دروالس یک سیستم گازی متشکل از مولکول‌های کروی سخت، در نظر گرفت و فرض کرد که بین مولکول‌ها نیروی جاذبه‌ی برد بلند و نیروی دافعه‌ی کرات سخت^۱ وجود دارد و برد نیروی جاذبه بیشتر از پویش آزاد متوسط مولکول‌هاست که این عامل، فشار داخلی^۲ منفی را ایجاد می‌کند. برای محاسبه‌ی مقدار فشار درونی وان دروالس از قضیه‌ی ویریاال استفاده می‌شود که کلازیوس در سال ۱۸۷۰ از آن استفاده کرد [۴۹].

$$\left\langle \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum (x_i X_i + y_i Y_i + z_i Z_i) \right\rangle \quad (۲۴-۱)$$

که در آن v_i سرعت مولکولی i ام، (x_i, y_i, z_i) مختصات مولکول i ام و (X_i, Y_i, Z_i) نیروی وارد بر مولکول i ام است. نتیجه‌ی نهایی بصورت زیر است:

$$P_{\text{int}} = \frac{-n^2 a}{v^2} \quad (۲۵-۱)$$

همچنین با در نظر گرفتن فرض کرات سخت برای مولکول‌ها، حجم قابل دسترس برای مولکول‌ها به اندازه‌ی حجم ممنوعه از حجم ظرف کمتر است (حجم ممنوعه، b ، با حجم مولکول‌ها متناسب است) پس اگر v حجم اشغال شده‌ی مولی باشد، $(v - b)$ حجم قابل دسترس مولی است. به این ترتیب، وان دروالس توانست معادله‌ی حالت مشهورش را بصورت زیر ارائه کند:

¹ Hard spheres

² Internal pressure

$$\left(P + \frac{n^2 a}{v^2}\right)(v - nb) = nRT \quad (26-1)$$

پس از ارائه‌ی این معادله، تلاش‌های زیادی برای یافتن شکل‌های اصلاح شده‌ی معادله‌ی وان دروالس صورت گرفت که این معادلات نسبت به خود معادله‌ی وان دروالس دقت بیشتری دارند که در ادامه بطور مختصر مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۱-۹-۱-۲- معادله‌ی پینگ-رابینسون

پینگ و رابینسون با چند هدف معادله‌ی توسعه یافته‌ی دو پارامتری مکعبی^۱ خود را ارائه کردند این اهداف عبارتند از:

- ۱- پارامترها باید بر حسب P_c ، T_c و ω (فاکتور شکل^۲) قابل توصیف باشند.
- ۲- معادله‌ای با کارایی بهتر در مجاور نقطه‌ی بحرانی، بخصوص برای مقادیر Z_c ارائه شود و دانسیته‌ی مایع با تجربه در توافق بهتری باشد.
- ۳- در قانون مخلوط‌ها بیش از یک پارامتر برهم‌کنش به کار برده نشود و این پارامتر مستقل از دما، موقعیت و ترکیب سیستم باشد.
- ۴- معادله‌ی، برای محاسبه‌ی همه‌ی خواص سیال قابل کاربرد باشد. معادله‌ی پیشنهادی آن‌ها بصورت زیر است [۵۰]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (27-1)$$

که پارامتر a عبارتست از:

$$\alpha(T) = \alpha(T_c)\alpha(T_r) \quad (28-1)$$

و کمیت‌های $a(T_c)$ و $\alpha(T_r)$ طبق روابط (۲-۱۲) و (۲-۱۳) به دست می‌آیند.

¹ Cubic

² Acentric factor

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (29-1)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (30-1)$$

پارامتر b نیز بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (31-1)$$

۱-۹-۱-۳- معادله‌ی ردلیچ-وانگ

معادله‌ی ردلیچ-وانگ در سال ۱۹۴۹ ارائه شده است و در مقایسه با سایر معادلات حالت

ساده، از دقت بیشتری برخوردار است [۵۱]:

$$\left(p + \frac{a}{T^{0.5} v(v+b)} \right) (v-b) = RT \quad (32-1)$$

ردلیچ ذکر می‌کند که معادله‌ی آن‌ها هیچ اساس نظری نداشته و فقط اصلاح تجربی معادله‌ی

وان دروالس است. پارامترهای a و b در این معادله بر حسب p_c ، T_c و R (ثابت عمومی گازها)

طبق روابط زیر به دست می‌آید:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (33-1)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (34-1)$$

۱-۹-۱-۴- معادله‌ی بتی - بریجمن

این معادله در کارهای صنعتی برای ناحیه‌ی دانسیته‌های کم بسیار مورد استفاده قرار

می‌گیرد. این معادله‌ی حالت یکی از بهترین نمایش‌های تجربی داده‌های PVT برای گازها است

که فشارهایی از مرتبه‌ی ۳۸۰ اتمسفر را شامل می‌شود. این معادله حالت بصورت زیر است [۵۲]:

$$pv^2 = RT \left(1 - \frac{c}{vT^3} \right) \left(v + B_0 - \frac{bB_0}{v} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right) \quad (35-1)$$

که در آن A_0 ، B_0 ، a ، b و c پارامترهای تنظیم پذیر هستند. این معادله برای دانسیته‌های کمتر از حدود ۰/۸ دانسیته‌ی بحرانی، صحیح است اما این معادله در فشارهای بالا کاربرد ندارد.

۱-۹-۱-۵- معادله‌ی حالت ویریال

معادلات تجربی و نیمه تجربی زیادی به عنوان معادله‌ی حالت گازهای حقیقی معرفی شده‌اند. اساسی‌ترین و دقیق‌ترین معادله‌ی حالت برای گازهای حقیقی و سیالات با دانسیته‌ی کم، معادله‌ی حالت ویریال است. معادله‌ی حالت ویریال اولین بار توسط تیسن^۱ در سال ۱۸۸۵ معرفی شد و سپس کامرلینگ اونس^۲ آنرا بصورت زیر ارائه نمود:

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + B_2(T)\rho + B_3(T)\rho^2 + \dots \quad (36-1)$$

این معادله در واقع انحراف از رفتار ایده‌آل را بصورت یک سری توانی نامحدود برحسب ρ بیان می‌کند که می‌توان آن را به یک سری توانی بر حسب فشار نیز تبدیل کرد. ضرایب $B_2(T)$ و $B_3(T)$ به ترتیب دومین، سومین و ... ضرایب ویریال هستند که به دما و نوع گاز مورد نظر بستگی دارند. حال این سوال مطرح می‌شود که برای یک سیال، میزان اهمیت جملات سری چقدر است و سری تا چند جمله باید ادامه داشته باشد؟

همان طور که می‌دانیم با افزایش دانسیته یا فشار در دمای ثابت نیروهای بین مولکولی اهمیت بیشتری پیدا کرده و انتظار می‌رود که گاز از رفتار ایده‌آلی انحراف بیشتری نشان دهد. به عبارت دیگر سهم جمله‌ی دوم و جملات مرتبه‌ی بالاتر بیشتر می‌شود. همچنین در دانسیته‌های بسیار پایین جمله‌ی دوم سهم کوچکی دارد و سهم بقیه‌ی جملات عملاً صفر است و در واقع معادله‌ی (۱۹-۲) همان رابطه‌ی گاز ایده‌آل است. به این ترتیب برای همگرا شدن سری باید محدوده‌ی

¹ Thisen

² Kamerlingh Onnes

کارآیی معادله‌ی ویریال را مشخص کنیم. این معادله در صورتی کاربرد دارد که سری واگرا نباشد. بنابراین در دانسیته‌های بالا، بخصوص بالاتر از دانسیته بحرانی، در صورتیکه $T < T_c$ باشد و در دماهای بسیار بالا که مولکول‌ها یونیزه می‌شوند و محیط پلاسما ایجاد می‌کنند، سری واگرا است و معادله‌ی ویریال کارآیی نداشته و جواب‌های قابل قبولی نخواهد داد [۵۳].

۱-۹-۱-۶- معادله‌ی تیت^۱

بین سال‌های ۱۸۷۳ تا ۱۸۷۶ تیت ریاضیدان و فیزیکدان اسکاتلندی طی تحقیقات تجربی خود بر روی تراکم‌پذیری شیشه، جیوه و آب دریا، اولین معادله‌ی حالت را برای سیالات چگال ارائه کرد [۵۴]:

$$\frac{v_0 - v}{pv_0} = \frac{-A}{B + p} \quad (۳۷-۱)$$

که v_0 حجم در فشار صفر و A و B پارامترهای وابسته به دما هستند.

بعداً تامان^۲ معادله‌ی فوق را به شکل دیفرانسیلی ارائه داد:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{-A}{B + p} \quad (۳۸-۱)$$

که پس از انتگرال‌گیری بصورت زیر درمی‌آید:

$$v - v_0 = A \ln \left[\frac{B}{B + p} \right] \quad (۳۹-۱)$$

که اغلب بصورت زیر نوشته می‌شود:

^۱ Tait

^۲ Tammann

$$\frac{v-v_0}{v_0} = C \log \left[\frac{B}{B+p} \right] \quad (40-1)$$

در سال ۱۹۷۶ هی‌وارد^۱ از معکوس معادله‌ی تیت یک عبارت خطی برحسب فشار به دست آورد که کارکردن با آن بسیار ساده‌تر است. معکوس معادله‌ی تیت چنین است:

$$\frac{pv_0}{v-v_0} = \frac{B}{A} + \frac{p}{A} \quad (41-1)$$

این معادله، هم‌خوانی بسیار خوبی را با نتایج تجربی، برای جامدات تا فشارهای ۱۰۰۰ مگا پاسکال و برای مایعات تا فشارهای حدود ۲۰۰ مگا پاسکال نشان می‌دهد.

۱-۹-۱-۷- معادله‌ی مارناگان^۲

مارناگان معادله‌ی تیت را بصورت دیفرانسیلی زیر درآورد [۵۵]:

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{\partial \frac{1}{\kappa}}{\partial p} \right]_T = - \left[\frac{\partial \ln \kappa}{\partial \ln \rho} \right]_T = C(T) \quad (42-1)$$

که در آن B ضریب کشیدگی^۳ است و چنین تعریف می‌شود:

$$B = \frac{1}{\kappa_T} = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right) \quad (43-1)$$

با انتگرال‌گیری از معادله‌ی (۴۴-۱) در دمای ثابت خواهیم داشت:

$$B = B_0 + B'_0 p \quad (44-1)$$

که این معادله، به معادله‌ی مارناگان یا تیت - مارناگان موسوم است. در این معادله B_0 مقدار ضریب کشیدگی در فشار صفر و B'_0 مقدار مشتق ضریب کشیدگی نسبت به فشار در فشار صفر است. این معادله برای سیالات متراکم تا زیر دمای بحرانی، تا حدود ۱۰۰ مگا پاسکال و برای

¹ Hiward

² Marnagan

³ Bulk modulus

سیالات چگال فوق بحرانی با دانسیته‌ی بالاتر از دانسیته‌ی بویل، تا حدود ۱۰۰۰ مگا پاسکال صادق است.

۱-۹-۲- معادلات حالت نظری یا نیمه تجربی

معادلات حالتی که بطور نظری و بر مبنای مکانیک آماری به دست می‌آیند دارای تعداد کمی پارامتر وابسته به ماده می‌باشند اما پارامترهای این نوع معادلات دارای معنی فیزیکی هستند. بسته به نظریه‌ی به کار رفته در به دست آوردن این معادلات و محدودیت‌های آن این قبیل معادلات ممکن است در مقایسه با معادلات تجربی صحت کمتری داشته باشند. اما مزیت عمده‌ی آن‌ها کم بودن تعداد پارامترها است که کار کردن با این نوع معادلات را آسان می‌کند. از طرفی این معادلات روند خاصی را با صحت خوبی حتی در خارج از محدوده‌ی آزمایش نیز نتیجه می‌دهند.

بطور کلی یک معادله‌ی حالت خوب بایستی دارای شرایط زیر باشد:

۱- در محدوده‌ی وسیعی از دما و چگالی کاربرد داشته باشد.

۲- تا آنجا که ممکن است تعداد پارامترهای قابل تنظیم در آن کم باشد و از نظر فیزیکی دارای مفهوم باشد.

۳- برای طیف وسیعی از ترکیبات و مخلوط‌های آن‌ها کاربرد داشته باشد.

۱-۹-۲-۱- قاعده‌ی همدم‌های خطی توسعه‌یافته^۱

قاعده‌ی همدم‌های خطی توسعه‌یافته، ELIR، قاعده‌ای است که توسط نجفی و پارسافر در

سال ۱۹۹۷ برای سیالات رقیق ارائه شد [۵۶]:

$$\frac{(Z-1)}{\rho} = \alpha_0 + \alpha_1\rho + \alpha_2\rho^2 + \alpha_3\rho^3 + \alpha_4\rho^4 \quad (۴۵-۱)$$

^۱ Extended linear isotherm regularity

که ضرایب این معادله به دما و دانسیته‌ی بویل ρ_B وابسته‌اند.

۱-۹-۲-۲- قاعده‌ی هوانگ^۱-اکانل^۲

در سال ۱۹۸۷ هوانگ و اکانل متوجه شدند که وقتی معکوس ضریب تراکم‌پذیری کاهش

یافته، $B_T = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$ ، بر حسب حجم مولی برای همدماهای مختلف رسم گردد، همگی از یک

نقطه می‌گذرند که این نقطه، به نقطه‌ی کشیدگی مشترک^۳ معروف است. این دو نفر وجود این

نقطه همرسی مشترک را برای بیش از ۲۵۰ مایع مختلف بطور تجربی تأیید کردند [۵۷].

۱-۹-۲-۳- معادله‌ی حالت عمومی برای سیال چگال

در سال ۱۹۹۴ پارسافر و میسون^۴، یک معادله‌ی حالت عمومی برای جامدات متراکم به شکل

زیر ارائه دادند [۵۸]:

$$p \left(\frac{v}{v_0} \right)^2 = A_0 + A_1 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) + A_2 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 \quad (۴۶-۱)$$

سپس این معادله به سیالات چگال تعمیم داده شد [۵۹]. طبق این معادله، عبارت pv^2 بر حسب

ρ یک تابع درجه‌ی دو است و ضرایب A_i تابعیت دمایی دارند که برای سیالات چگال این تابعیت

دمایی چنین تعریف می‌شود:

$$A_i(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 - d_i \ln T \quad i = 0, 1, 2 \quad (۴۷-۱)$$

در معادله‌ی (۴۷-۱) ثابت‌های a_i ، b_i ، c_i و d_i مستقل از دما و دانسیته هستند و فقط به نوع

جامد بستگی دارند. این معادله‌ی حالت در محدوده‌ی وسیعی از دما یعنی از نقطه‌ی سه‌گانه تا

بالاترین دمایی که اطلاعات تجربی وجود داشته باشد، قابل کاربرد است.

¹ Haung

² Oconnell

³ The common bulk modulus point

⁴ Mason

۱-۹-۲-۴- قاعده‌ی همدمای خطی^۱ (LIR)

تمام سیالات چگال از قاعده‌های تجربی متعددی پیروی می‌کنند. با توجه به اینکه رفتار یک سیستم به برهم‌کنش ذرات سازنده‌ی آن سیستم ربط دارد می‌توان نتیجه گرفت که یک پتانسیل برهم‌کنش عمومی بین ذرات سازنده در تمام سیستم‌های چگال وجود دارد. قاعده‌ی همدمای خطی LIR قاعده‌ای است که برای سیالات متراکم و فوق بحرانی به دست آمده و دارای مبنای نظری است.

طبق این قاعده، کمیت $(Z-1)v^2$ بر حسب ρ^2 برای هر همدمای سیال چگال خطی است، که $\rho=1/v$ دانسیته‌ی مولی می‌باشد. این قاعده در ابتدا بر اساس یک مدل شبکه‌ای برای سیال لنارد-جونز (۶-۱۲) به دست آمد [۶۰] و سپس بر اساس مدل ساده‌ی دیگری توسعه پیدا کرد [۶۱] و وابستگی دمایی پارامترهای شیب و عرض از مبدأ آن به دست آمد. ارائه‌ی این مدل، از رابطه‌ی ترمودینامیکی دقیق زیر شروع می‌شود:

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (۴۸-۱)$$

در این عبارت، جمله‌ی اول، فشار حرارتی و جمله‌ی دوم، فشار داخلی است. در اینجا جمله‌ی فشار داخلی سیستم با استفاده از یک مدل برای انرژی پتانسیل پیکربندی سیستم و سپس مشتق‌گیری از آن نسبت به حجم به دست می‌آید. در این مدل فرض می‌شود که هر مولکول فقط با نزدیکترین همسایگان خود برهم‌کنش دارد و انرژی پتانسیل کل، بصورت حاصل جمع این برهم‌کنش‌های جفت‌گونه با نزدیکترین همسایگان جفت است. این فرض ظاهراً غیرمنطقی است، اما زمانی که فرض می‌شود انرژی پتانسیل کل سیال به برهم‌کنش‌های نزدیکترین همسایه‌ها نسبت داده می‌شود، بدان معناست که برهم‌کنش‌های برد بلند یک جفت با سایر مولکول‌ها که عمدتاً جاذبه‌ای می‌باشند، و اثر محیط سیال بر روی توزیع بار جفت، هر دو در انرژی پتانسیل جفت مجزا گنجانده

^۱ Linear isotherm regularity

شده‌اند. بنابراین چنین پتانسیل جفتی به عنوان متوسط پتانسیل جفت مؤثر^۱ AEPP در نظر گرفته می‌شود [۶۲]. این پتانسیل جفت مؤثر دارای ویژگی‌های زیر است:

الف) از آنجا که تمام برهم‌کنش‌های برد بلند لحاظ شده‌اند، عمق چاه پتانسیل بیش از عمق پتانسیل جفت مجزای مربوطه است.

ب) چون اثر محیط سیال بر روی توزیع بار الکتریکی مولکول‌ها در نظر گرفته شده است، انرژی پتانسیل کل سیال را دقیقاً می‌توان با حاصل جمع تمام متوسط انرژی‌های پتانسیل برهم‌کنش مؤثر برابر گرفت.

ج) از آنجایی که در سیال چگال، یک مولکول، درست مانند یک سیال بسیار رقیق بطور یکنواخت و متقارن توسط سایر مولکول‌ها احاطه می‌شود، لذا شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت مؤثر مانند جفت مجزا بصورت لنارد - جونز در نظر گرفته می‌شود، اما برخلاف پارامترهای تابع پتانسیل مجزا، پارامترهای متوسط پتانسیل جفت مؤثر قطعاً به حالت ترمودینامیکی (ρ, T) سیستم وابسته است.

با استفاده از متوسط پتانسیل جفت مؤثر لنارد - جونز (۶-۱۲) در انرژی پتانسیل پیکربندی مشتق‌گیری نسبت به حجم و سپس انجام چند عملیات ریاضی، نتیجه‌ی نهایی زیر حاصل می‌شود:

$$(Z-1)v^2 = \left[A_0 - \frac{A'}{RT} \right] + \left[B_0 + \frac{B'}{RT} \right] \rho^2 \quad (۴۹-۱)$$

که در آن پارامترهای A و B عبارتند از:

$$A = A_0 - \frac{A'}{RT} \quad (۵۰-۱)$$

$$B = B_0 + \frac{B'}{RT} \quad (۵۱-۱)$$

برای سیالات تک اتمی آرگون، کریپتون و زنون پارامتر B_0 برابر صفر است، بنابراین:

^۱ Average effective pair potential

$$B = \frac{B'}{RT} \quad (52-1)$$

بنابراین مدل فوق نه تنها رفتار خطی $(Z-1)^2$ بر حسب ρ^2 را پیش‌بینی می‌کند، بلکه برای وابستگی دمایی پارامترهای آن نیز رفتار معینی را پیش‌بینی می‌کند، که بطور تجربی تأیید گردیده است. قاعده‌ی همدمای LIR رفتار خطی فوق را در محدوده‌ی $\rho > \rho_B$ و $T < 2T_B$ برای سیالات چگال قطبی و غیرقطبی پیش‌بینی می‌کند که T_B و ρ_B به ترتیب دانسیته و دمای بویل سیال می‌باشد. معادله‌ی LIR نه تنها بسیاری از قواعد تجربی شناخته شده برای سیالات را پیش‌بینی می‌کند بلکه قادر است قواعد جدیدی نظیر نقطه‌ی تراکم‌پذیری مشترک و نقطه‌ی ضریب کشیدگی مشترک را نیز پیش‌بینی کند.

۱-۱۰-۱-زنون

شاید بهترین مثال برای سیالات ساده، گازهای نادر باشند که دارای برهم‌کنش‌هایی هستند که فقط تابع فاصله‌ی بین مولکولی هستند. یکی از این سیالات تک اتمی سیال زنون است که به علت اینکه موضوع اصلی این پایان‌نامه است توضیحاتی پیرامون آن ارائه می‌شود.

۱-۱۰-۱- تاریخچه

زنون در دوازدهم ژولای ۱۸۸۹ کمی بعد از اکتشاف عناصر کریپتون و نئون توسط ویلیام رمسی^۱ و موریس تراورس^۲ در انگلستان کشف شد. آن‌ها زنون را در باقیمانده ترکیبات تبخیر شده‌ی هوای مایع پیدا کردند [۲۱، ۲۲].

در سال ۱۹۰۲ رمسی، سهم زنون در اتمسفر زمین را یک بر بیست میلیون تخمین زد. در سال ۱۹۳۰، هارولد^۳ موفق شد لامپ تشعشعی زنون را که در آن نور با فرستادن جریان الکتریکی مختصری از میان یک لوله پر شده از گاز زنون تولید می‌شود را کشف

¹ William Ramsy

² Morris Travers

³ Harold

کند [۲۳].

طی سال‌های طولانی زنون و سایر گازهای نجیب از نظر شیمیایی کاملاً بی‌اثر در نظر گرفته می‌شدند که قادر به تشکیل ترکیبات شیمیایی نیستند، تا اینکه بارتلت^۱ کشف کرد گاز هگزا فلورید پلاتین که یک عامل اکسنده قوی است می‌تواند گاز اکسیژن را برای تشکیل دی‌اکسید هگزا فلورورو پلاتینات اکسید کند. از آنجا که انرژی اولین یونش گاز اکسیژن و زنون تقریباً شبیه هم است، بارتلت نتیجه گرفت شاید هگزا فلورید پلاتین بتواند گاز زنون را نیز اکسید کند. در مارس ۱۹۶۲ او این دو گاز را با هم مخلوط کرد و اولین ترکیب یک گاز نجیب یعنی زنون هگزا فلورورو و پلاتینات را تولید کرد، و بعد از آن بسیاری از ترکیبات دیگر زنون کشف شدند [۲۴-۲۶].

۱-۱۰-۲- مشخصات

زنون یک عنصر شیمیایی است که با نماد Xe نشان داده می‌شود و عدد اتمی آن ۵۴ است. زنون یک گاز نجیب بی‌رنگ، بی‌بو، بی‌مزه و سنگین است و وقتی در ولتاژهای بالا قرار می‌گیرد بصورت بارقه‌های آبی در می‌آید که به میزان ناچیز در اتمسفر زمین یافت می‌شود. گرچه این گاز بطور کلی از لحاظ شیمیایی فعال نیست اما تحت شرایطی خاص می‌تواند در تعداد کمی از واکنش‌های شیمیایی نظیر تشکیل زنون هگزا فلورورو پلاتین شرکت کند. زنون بطور طبیعی شامل ۹ ایزوتوپ ناپایدار است که بر اثر پرتوزایی از بین می‌روند. در دما و فشار استاندارد گاز زنون خالص چگالی برابر (Kg/m^3) ۵/۷۶ دارد که تقریباً ۴/۵ برابر چگالی این گاز در سطح زمین است. در حالت مایع زنون می‌تواند چگالی بالا تا (g/cm^3) ۳/۱۰۰ داشته باشد. در شرایط یکسان زنون جامد چگالی برابر (g/cm^3) ۳/۶۴۰ دارد که از متوسط چگالی گرانیات، (g/cm^3) ۲/۷۵ بیشتر است، با اعمال فشارهای بالا در حد ۱۴۰ گیگا پاسکال زنون به فاز فلزی تبدیل می‌شود. همچنین ثابت دی الکتریک زنون معادل ۱/۰۰۱۲ است. برخی مشخصات فیزیکی زنون در جدول (۱-۱) آورده شده

¹ Bartelt

جدول (۱-۲): ویژگی‌های فیزیکی زنون [۲۱].

Xe	نشانه شیمیایی
گاز	شکل
۵۴	عدد اتمی
۱۳۱/۲۹۳ گرم بر مول	وزن اتمی
۱۶۱/۴۰ درجه کلون	نقطه ذوب
۱۶۵/۰۳ درجه کلون	نقطه جوش
۱۶۱/۴۰۵ درجه کلون	دمای نقطه سه گانه
۲۸۹/۷۷ درجه کلون	دمای بحرانی
۸۱/۶ کیلو پاسکال	فشار نقطه سه گانه
۵/۸۴۱ مگا پاسکال	فشار بحرانی
۲/۲۷ کیلو ژول بر مول	گرمای ذوب
۱۲/۶۴ کیلوژول بر مول	گرمای تبخیر
۲۰/۷۸۶ ژول بر مول کلون	ظرفیت گرمای ویژه

5S ² .4d ¹⁰ .5P ⁶	آرایش الکترونی
۲/۶ در مقیاس پائولینگ	الکترونگاتیوی
Face-Centered Cubic	ساختار کریستالی
^{۱۳۴} Xe	پایدارترین ایزوتوپ
۷۴۴۰-۶۳۰۳	عدد کاس

۱-۱۰-۳- تولید

زنون گاز کمیابی است که تقریباً به مقدار 0.001 ± 0.00087 قسمت در میلیون در اتمسفر زمین وجود دارد و همچنین در گازهای ساطع شده از برخی مواد معدنی نیز یافت می‌شود. از نظر تجاری زنون از تفکیک هوا به اکسیژن و نیتروژن به دست می‌آید، پس از تفکیک هوا، تقطیر جزء به جزء در دستگاه ستون مضاعف انجام می‌گیرد. اکسیژن مایع حاصل شده حاوی مقدار کمی کریپتون و زنون خواهد بود که با مراحل تقطیر جزء به جزء بیشتر اکسیژن مایع غنی شده و حاوی $0.2-0.1$ مخلوط کریپتون و زنون می‌شود که هر یک از آنها توسط جذب بر روی ژل سلیکا یا توسط تقطیر استخراج می‌شوند [۳۰، ۳۱].

۱-۸-۴- کاربردها

زنون در لامپ‌های تشعشعی، لامپ‌های قوسی و به عنوان داروی بیهوشی و همچنین به عنوان محرک برای پرتاب‌های یونی در فضاپیما استفاده می‌شود. در اولین لیزری که طراحی شد از لامپ تشعشعی زنون به عنوان پمپ استفاده کردند و همچنین دریافتند فعالیت لیزر با اضافه کردن زنون به ماده‌ی فعال آن ارتقاء می‌یابد. لامپ‌های قوسی فشار بالای زنون در شبیه‌سازی‌های خورشیدی استفاده می‌شود و جایگزین لامپ‌های قوسی کربنی در پروژکتورهای سینما شده‌اند. همچنین از زنون در ساختن لوله‌های لومینسانس و لامپ‌های ماشین استفاده می‌شود. مضاعف بر این در مطالعات ردیابی و تکنیک فلئوریمتری از زنون بطور گسترده استفاده می‌شود [۳۲-۳۴].

در فصل دوم به توصیف نظری توابع همبستگی، فاکتور ساختار سیال، طول همبستگی، و سایر موضوعاتی که در این پایان نامه از آنها استفاده شده است خواهیم پرداخت. و در سه فصل آخر توجه خود را به بیان مدل و بحث و نتیجه‌گیری معطوف می‌نمائیم. توضیح ساختار سیالات چگال، درک رفتار آنها و همچنین محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیالات در شیمی، بیوشیمی و مهندسی شیمی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بررسی این رفتار با استفاده از مفاهیم اولیه‌ی ترمودینامیک آماری نظیر توابع تقسیم بسیار مشکل می‌باشد زیرا در سیستم‌های چگال مولکول‌ها آن قدر به هم نزدیک‌اند که برهم‌کنش بین آنها مهم است و اهمیت نیروهای بین مولکولی به گونه‌ای است که نمی‌توان از آنها صرف نظر کرد. مشکل اصلی بررسی سیستم‌های چگال از دیدگاه مولکولی و میکروسکوپی مربوط به حل انتگرال پیکربندی تابع تقسیم این گونه از سیالات است [۶۸،۶۳].

هر چند مایعات اغلب چگالی‌های قابل مقایسه با چگالی جامدات دارند اما حالت مایع فاقد نظم بلند برد تعریف شده در جامدات بلورین است. از سوی دیگر سیالات چگال بی نظمی موجود در گازهای رقیق را نیز نشان نمی‌دهند. حرکت مولکول‌ها در سیال چگال به موقعیت همسایه‌های آن وابسته است که چنین وابستگی منجر به نظم کوتاه برد و موضعی می‌شود [8].

۲-۱- تابع توزیع شعاعی

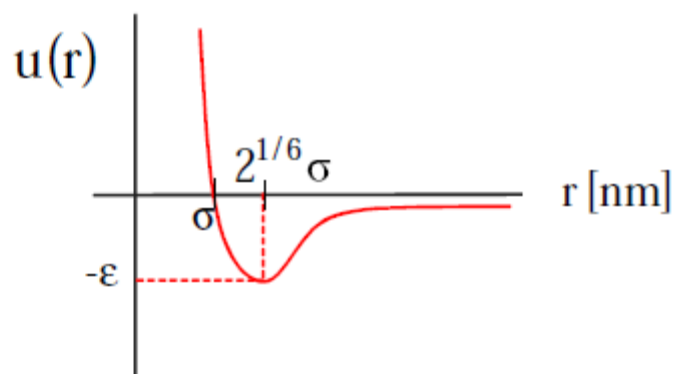
اگر چه ساختار ماکروسکوپی سیالات توده‌ای یکنواخت و همگن به نظر می‌رسد ولی آرایش میکروسکوپی اتم‌های سیال حول یک اتم مرکزی فرضی تا چند برابر قطر ملکولی ناهمگن است و ساختار لایه‌ای دارد. این ساختار ناهمگن به کمک تابع توزیع شعاعی قابل بحث و بررسی است. در این فصل ابتدا ساختار سیال و تابع توزیع شعاعی توضیح داده می‌شود. سپس با استفاده از مفهوم احتمال در مکانیک آماری تابع توزیع شعاعی محاسبه می‌شود. نهایتاً خواص ترمودینامیکی سامانه‌های مختلف بر اساس آن به دست خواهد آمد.

۲-۲- ساختار سیال

اصطلاح ساختار^۱ برای توصیف آرایش مولکول‌ها نسبت به یک مولکول معین در سامانه به کار برده می‌شود. در مایعات چگال ساده‌ای مانند زنون که برهم‌کنش بین مولکول‌های آن را می‌توان با استفاده از پتانسیل لِنارد-جونز توصیف کرد، حجم متوسط مایع معمولاً ۲۰ تا ۳۰ درصد بزرگ‌تر از حجم خود مولکول‌هاست و هر مولکول با حدود ۸ تا ۱۲ مولکول همسایه در بر گرفته شده است.

^۱ structure

نمای عمومی پتانسیل بین مولکولی لnard-جونز در شکل (۱-۲) نشان داده شده است. در این شکل، $U(r)$ پتانسیل بین مولکولی، r فاصله‌ی بین مرکز دو مولکول، σ در حدود قطر مولکولی و r_m فاصله‌ای است که جاذبه‌ی بین مولکول‌ها بیشینه است. همان‌گونه که از شکل استنباط می‌شود دافعه‌ی شدید بین هر جفت مولکول در فاصله‌ی کم‌تر از قطر مولکولی باعث می‌شود که فاصله‌ی بین دو مرکز دو مولکول کمتر از قطر مولکولی نشود. به بیان دیگر، احتمال یافتن یک جفت مولکول در فواصل کمتر از قطر مولکولی بسیار کم است و در فاصله‌های کم که دافعه به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، این احتمال نیز با سرعت به سمت صفر میل می‌کند. از این محدودیت هندسی استنباط می‌شود که اولین لایه‌ی مولکولی حول یک مولکول مرکزی دل‌خواه در فاصله‌ی کمی بزرگ‌تر از قطر مولکول تشکیل می‌شود. به همین ترتیب، لایه‌ی دوم نسبت به لایه‌ی اول، لایه‌ی سوم نسبت به مولکول مرکزی دارای نظم موضعی می‌شوند. البته باید توجه داشت که از دیدگاه مولکول مرکزی، سرعت تبادل مولکولی بین لایه‌هایی که در فاصله‌های دورتر قرار گرفته‌اند بیشتر است. در واقع در فاصله‌های بیشتر از دو یا سه برابر قطر مولکولی پهنای لایه‌ها به شدت افزایش یافته و در نهایت ساختار نسبت به مولکول مرکزی از بین می‌رود. ساختار توصیف شده را می‌توان با استفاده از توابع توزیع بصورت کمی به دست آورد که در بخش بعد به آن پرداخته می‌شود. [۶۹،۶۸].



شکل(۱-۲) : نمای عمومی پتانسیل بین مولکولی لnard-جونز بر حسب فاصله‌ی بین مولکولی [71].

در این شکل، σ قطر مولکول، ε کمینه‌ی چاه پتانسیل و r_m فاصله‌ای است که مقدار پتانسیل بین مولکولی کمینه در آن است.

۲-۳- توابع توزیع و ساختار سیال

سامانه‌ای متشکل از N ذره در حجم V و دمای T را در نظر بگیرید. در مجموعه‌ی کانونیکال^۱، احتمال یافتن همزمان ذره‌ی ۱ حول r_1 در المان حجم dr_1 ، ذره‌ی ۲ حول r_2 در المان حجم dr_2 و بطور کلی ذره‌ی j در المان حجم dr_j با $p^{(N)}(r_1, \dots, r_N)$ نمایش داده شده و بصورت زیر تعریف می‌شود: [۶۹].

$$p^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1, \dots, dr_N = \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} dr_1, \dots, dr_N \quad (۱-۲)$$

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_1, \dots, dr_N \quad (۲-۲)$$

که Z_N انتگرال پیکربندی^۲، U_N پتانسیل برهم‌کنش پیکربندی^۳ برای سامانه‌ی N ذره‌ای، $\beta = 1/kT$ و k ثابت بولتزمن است. احتمال این که ذره‌ی ۱ حول r_1 در المان حجم و ذره‌ی ۲ حول r_2 در المان حجم و بالاخره ذره‌ی n در المان حجم باشد، بدون توجه به این که سایر مولکولهای باقی مانده چه آرایشی را اختیار می‌کنند، عبارت است از:

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{\int \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (۳-۲)$$

در واقع، $\rho^{(n)}$ چگالی احتمالی است که با انتگرال‌گیری از طرفین معادله‌ی (۱-۱) روی r_{n+1} تا r_N به دست آمده است. حال احتمال این که یکی از ذرات، نه لزوماً ذره‌ی شماره ۱، حول r_1 در المان

^۱ canonical ensemble

^۲ configuration integral

^۳ configuration interaction potential

حجم dr_1 ، ذره‌ی دلخواه دیگر حول r_2 در المان حجم dr_2 و ذره‌ی دلخواه بعدی حول r_n در المان حجم dr_n و پیکربندی سایر ذرات دلخواه باشد، برابر است با:

$$g^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (4-2)$$

که ضریب $\frac{N!}{(N-n)!}$ تعداد گزینه‌هایی است که برای انتخاب n ذره‌ی دلخواه از بین کل N ذره، می‌تواند وجود داشته باشد. مثلاً برای انتخاب اولین ذره، N حق انتخاب و برای دومی $N-1$ حق انتخاب وجود دارد. برای یک سامانه‌ی N ذره‌ای، تابع‌های توزیع متفاوتی قابل تعریف است که $\rho^{(1)}(r_1)$ ساده‌ترین آنها است. کمیت $\rho^{(1)}(r_1) dr_1$ احتمال یافتن یک مولکول حول r_1 در المان حجم dr_1 را نشان می‌دهد. این احتمال، برای جامدات یک تابع تناوبی است که برای محل‌های اشغال شبکه، بیشینه‌ی بسیار تیزی دارد. تابع یاد شده برای سیالات ماکروسکوپی، در تمام نقاط مقدار یکسانی که همان چگالی میانگین سیال است را برمی‌گزیند. از این رو، $\rho^{(1)}(r_1)$ برای سیالات ماکروسکوپی مستقل از موقعیت حجمی (r_1) است و با استفاده از معادله‌ی (4-2)، می‌توان نشان داد که:

$$\rho^{(n)}(r_1) = \frac{N!}{(N-1)!} \frac{\int \int e^{-\beta U_N} dr_2 \dots dr_N}{Z_N} \quad (5-2)$$

چون $\rho^{(1)}(r_1)$ مستقل از (r_1) است، با ضرب و تقسیم کردن معادله‌ی (5-2) در dr_1 و انتگرال‌گیری روی آن، نتیجه‌ی زیر به دست خواهد آمد:

$$\rho^{(n)}(r_1) = \frac{N}{V} = \rho \quad (6-2)$$

که ρ چگالی میانگین سامانه‌ی ماکروسکوپی است. به عبارت دیگر، احتمال یافتن یک ذره در واحد حجم سیال، با چگالی سیال برابر است. اگر ذرات یک سیال کاملاً مستقل از هم باشند، احتمال یافتن دو ذره در حجم‌های dr_1 و dr_2 برابر ρ^2 خواهد بود؛ ولی می‌دانیم که در سیالات،

ذرات مستقل از هم نیستند. به بیان دیگر، یک همبستگی^۱ یا ارتباط بین آنها وجود دارد. از این رو، احتمال یافتن ذره، که در موقعیت های r_1 تا r_n قرار گرفته اند را می توان به شکل زیر تعریف کرد:

$$P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \rho^n g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) \quad (7-2)$$

که $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ میزان همبستگی بین ذرات ۱ تا n را نشان می دهد. اگر مولکول ها مستقل از هم باشند، به عبارت دیگر توزیع تصادفی باشد، $g^{(n)}$ با ρ^n برابر خواهد شد؛ به بیان دیگر $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ برابر با یک خواهد شد. بنابراین، عامل $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ برای تصحیح توزیع تصادفی و یا به عبارت دیگر، برای بیان میزان همبستگی یا وابستگی ذرات وارد شده است؛ به همین دلیل، به تابع همبستگی^۲ معروف است. از مقایسه ی معادلات (۶-۲) و (۳-۲) همبستگی بصورت زیر تعریف می شود: [8 ، 69].

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (8-2)$$

در معادله ی (۸-۲) ، n می تواند همه ی مقادیر از ۱ تا N را اختیار کند. با توجه به معادله ی (۸-۲) مشاهده می شود که توابع همبستگی علاوه بر فاصله به دما و چگالی سامانه نیز وابسته اند. از بین تمام توابع توزیع (توابع همبستگی)، یک تابع توزیع از اهمیت ویژه ای برخوردار است که به تابع توزیع شعاعی جفت^۳ و یا تابع همبستگی جفت^۴، $g^{(2)}(r_1, r_2)$ ، معروف است. این تابع، برای سیالات متشکل از مولکول های کروی متقارن تنها به فاصله ی بین مرکز مولکول های ۱ و ۲ یعنی r_{12} بستگی دارد. معمولاً برای سهولت، r_{12} با r نمایش داده می شود و $g^{(2)}(r_1, r_2)$ به سادگی بصورت $g(r)$ نوشته می شود. بطور کلی تابع توزیع شعاعی به سه روش تعیین می شود:

۱- روش های مبتنی بر آزمایشات پراکندگی اشعه ی X یا پراکندگی نوترونی .

¹ correlation

² correlation function

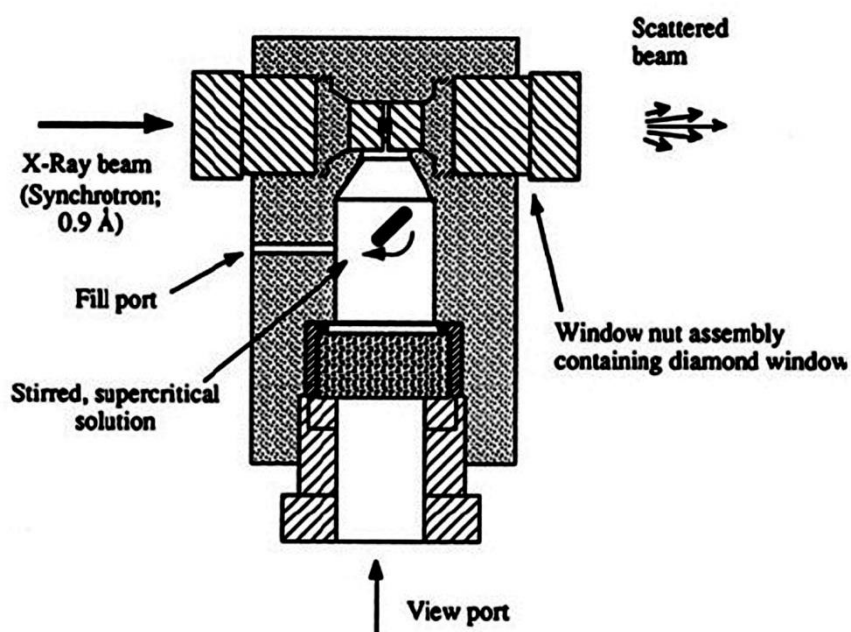
³ pair distribution function

⁴ pair correlation function

۲- روش‌های نظری مبتنی بر حل معادلات انتگرالی.^۱

۳- روش‌های شبیه‌سازی کامپیوتری که عمدتاً شامل روش‌های (دینامیک مولکولی و مونت کارلو) است.

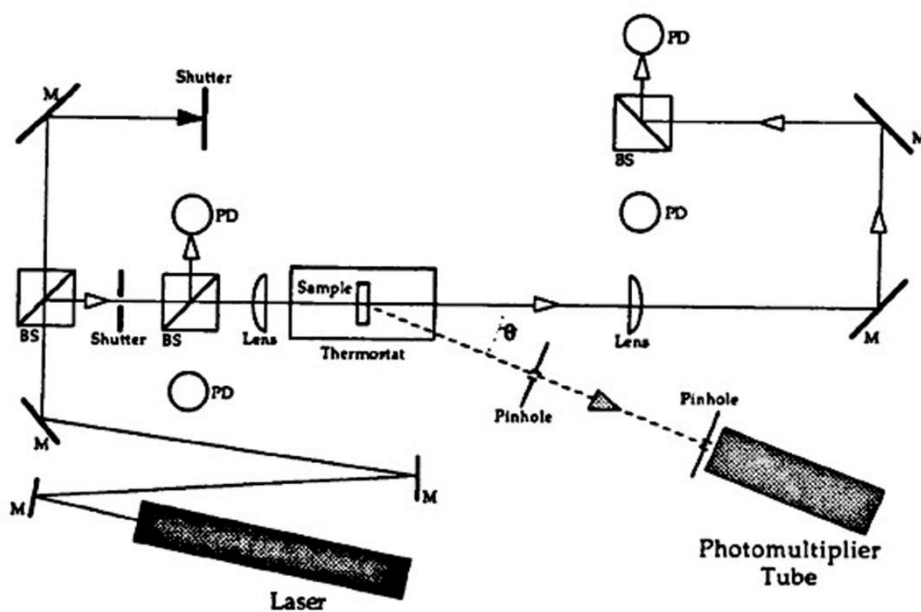
تابع توزیع شعاعی بصورت تجربی با استفاده از آزمایشات پراکندگی اشعه‌ی X و پراکندگی نوترون^۲ اندازه‌گیری می‌شود. شکل‌های (۲-۲) و (۳-۲) دستگاه‌های پراکندگی اشعه‌ی X و پراکندگی نوترون را نشان می‌دهند.



شکل (۲-۲): نحوه‌ی عملکرد دستگاه پراکندگی اشعه‌ی X فشار بالا [72].

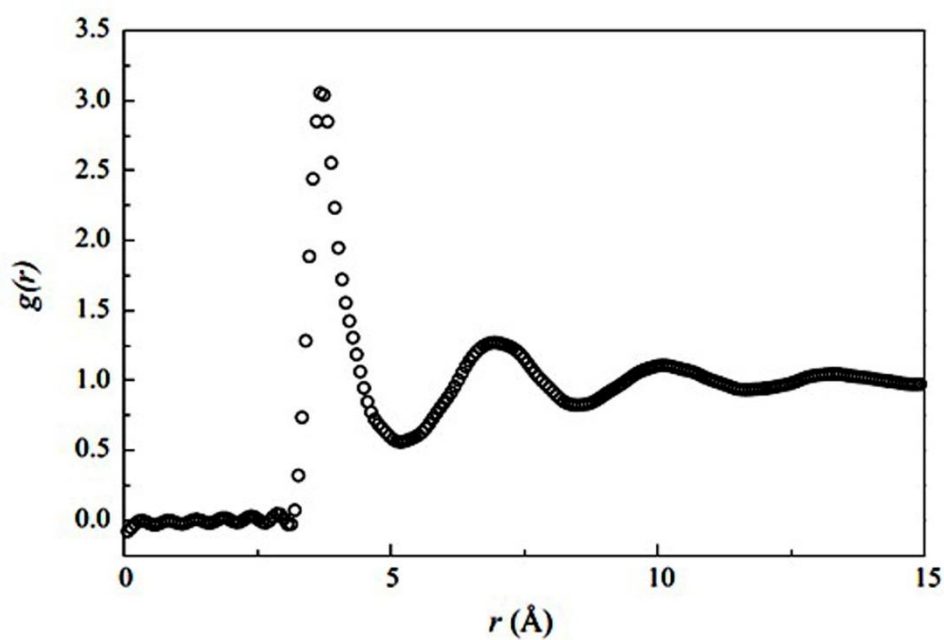
¹ Integral equations.

² X- ray or Neutron diffraction.



شکل (۳-۲) : شکل دستگاه پراکندگی اشعه‌ی X و پراکندگی نوترون [72].

در شکل (۴-۲) تابع توزیع شعاعی بدست آمده با استفاده از آزمایش پراکندگی نوترونی برای سیال آرگون آورده شده است.



شکل (۴-۲) : تابع توزیع شعاعی بدست آمده برای سیال آرگون بوسیله‌ی آزمایش پراکندگی نوترون [70].

در جامدات به خاطر نظم مولکولی، الگوی منظمی از پراش به دست می‌آید اما در مایعات به خاطر عدم استقرار منظم ذرات الگوی پیچیده‌تری حاصل می‌شود. با وجود این، از بررسی این الگوی پیچیده می‌توان به اطلاعات ارزشمندی مثل نظم کوتاه برد در مایعات دست یافت. با توجه به اهمیت این تابع، در ادامه ویژگی‌های منحصر به فرد آن ذکر خواهد شد [۷۱، ۶۹].

۲-۴- اهمیت تابع $g(r)$

مهم‌ترین ویژگی‌های تابع توزیع شعاعی جفت را می‌توان بصورت زیر برشمرد:

۱- اولین و مهم‌ترین ویژگی تابع $g(r)$ آن است که بطور تجربی قابل تعیین است. برای این منظور از پراش اشعه‌ی X استفاده می‌شود. در جامدات به خاطر نظم بلند برد موجود، الگوی منظمی از پراش به دست می‌آید، ولی در مایعات به دلیل بی‌نظمی و یا نظم کوتاه برد حاکم بر سامانه، الگوی پیچیده‌تری حاصل می‌شود.

۲- یکی دیگر از دلایل اهمیت این تابع آن است که با پذیرفتن تقریب جمع پذیر جفت گونه^۱ برای پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی، همه‌ی خواص ترمودینامیکی سامانه برحسب تابع توزیع شعاعی قابل محاسبه است.

۳- با توجه به این واقعیت که در تابع توزیع شعاعی یک سامانه، اطلاعات نیروهای بین مولکولی نیز نهفته است، می‌توان با استفاده از روش‌های وارونه^۲ این اطلاعات را استخراج کرد.

۴- در مواردی که در یک سیال، نوع نیروهای بین مولکولی با تغییر شرایط ترمودینامیکی سامانه تغییر می‌کند، این تابع دستخوش تغییرات اساسی می‌شود که با استفاده از آن می‌توان تبدیل فازها را نیز پیش‌بینی کرد.

۵- این تابع، نقش کلیدی در نظریه‌های مختلف مکانیک آماری سیالات ایفا می‌کند.

¹ Pair wise additivity

² inversion methods

با توجه به اهمیت این تابع، در ادامه ابتدا تفسیر این تابع ارائه شده و سپس خواص ترمودینامیکی بر حسب آن محاسبه خواهد شد.

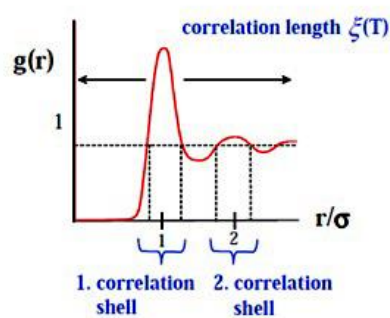
۲-۵- تفسیر فیزیکی تابع همبستگی جفت $g(r)$

در بخش پیشین، تابع همبستگی جفت بر اساس تابع احتمال در مکانیک آماری معرفی شد. در این بخش مفهوم فیزیکی این تابع نیز مورد بحث قرار می‌گیرد. یک سیال خالص با چگالی ρ در دمای T را در نظر بگیرید. تصور کنید که یک ناظر روی مولکول خاصی (مولکول مرکزی) قرار گرفته است و همراه با این مولکول در مایع حرکت می‌کند و در هر لحظه تعداد مولکول‌هایی که در فاصله‌های مختلف نسبت به مولکول مرکزی قرار گرفته‌اند را می‌شمارد. از دیدگاه این ناظر میانگین تعداد مولکول‌هایی که در المان حجم dr در فاصله r از مولکول مرکزی قرار دارد، برابر با حاصل ضرب ρdr نخواهد بود. (ρ چگالی میانگین سیال است). در واقع حضور مولکول مرکزی، محیط اطراف را دچار اغتشاش می‌کند. برای مثال اگر مولکول، یک کره‌ی سخت با قطر σ باشد (یعنی در فاصله‌ی صفر تا σ نیروی دافعه‌ی بی‌نهایت وجود داشته باشد) امکان مشاهده‌ی هیچ مولکولی در فاصله‌های کم‌تر از σ وجود ندارد و اگر پتانسیل بین‌مولکولی از نوع لnard - جونز باشد، تمایل خاصی برای تجمع حول مولکول مرکزی در فاصله‌ی r_m وجود دارد. همان‌گونه که در شکل (۱-۲) دیده می‌شود r_m فاصله‌ای است که مقدار پتانسیل بین مولکولی کمینه است. دافعه در این پتانسیل شیب بی‌نهایت ندارد و جاذبه‌ای قوی در فاصله‌ی $r = r_m$ وجود دارد. گفتنی است که با هر نوع پتانسیلی، در فاصله‌های زیاد نسبت به مولکول مرکزی آرایش خاصی وجود نخواهد داشت. در حالت کلی، تعداد ذرات در المان حجم dr بصورت $\rho(r)dr$ نشان داده می‌شود که $\rho(r)$ چگالی موضعی^۱ یا محلی است. اگر مرکز مختصات روی مرکز یکی از مولکول‌ها در نظر گرفته شود، نسبت $\rho(r)$ به چگالی میانگین سامانه، تابع $g(r)$ نامیده می‌شود.

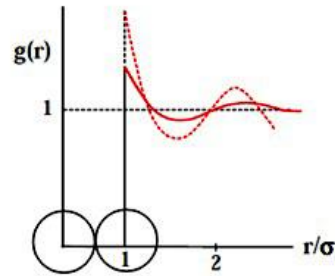
^۱ local density

چون همه‌ی مولکول‌های واقعی بصورت مؤثری در فاصله‌های خیلی کم سخت می‌شوند (دافعه‌ی بی‌نهایت)، بنابراین در چنین فاصله‌هایی تابع $\rho(r)$ برابر با صفر شده و بنابراین $g(r)$ به سمت صفر میل می‌کند. به همین ترتیب، روشن است که در فاصله‌های زیاد $\rho(r)$ با چگالی میانگین سامانه برابر شده و تابع $g(r)$ مقدار یک را اختیار خواهد کرد. در واقع در فاصله‌های زیاد هیچ برهم‌کنش مؤثری بین مولکول مرکزی و سایر مولکول‌ها وجود ندارد و توزیع سایر مولکول مرکزی بی‌ساختار^۱ می‌شوند. اما در فاصله‌های بینابین چه اتفاقی رخ می‌دهد؟ برای سادگی می‌توان فرض کرد که پتانسیل برهم‌کنش جفت بصورت پتانسیل لnard - جونز باشد. همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد احتمال یافتن یک جفت مولکول با فاصله‌ی کم‌تر از σ به سرعت به سمت صفر میل می‌کند. این محدودیت ایجاب می‌کند که در چگالی‌های زیاد اولین لایه‌ی مولکولی در فاصله‌های بزرگ‌تر از σ (معمولاً در فاصله‌ی حدود r_m) حول مولکول مرکزی تشکیل گردد [69]. چون برد مؤثر پتانسیل بین مولکولی حدوداً ۲ تا ۳ برابر قطر مولکولی است احتمال این که مولکول‌هایی در لایه‌های دوم یا سوم نسبت به مولکول مرکزی قرار گیرند نیز وجود دارد. در سامانه‌هایی با چگالی زیاد لایه‌ی دوم مولکولی در فاصله‌ی حدود 2σ و لایه‌ی سوم تقریباً در فاصله‌ی 3σ تشکیل می‌شود. هر چه تعداد لایه‌ها بیشتر شود و یا به عبارتی فاصله‌ی مولکول‌ها از مولکول مرکزی افزایش یابد برهم‌کنش بین مولکول مرکزی و مولکول‌های موجود در این لایه‌ها کم‌تر می‌شود. با توجه به این که از یک سو در همه‌ی لایه‌های مولکولی یکسان است و از سوی دیگر با فاصله گرفتن از مولکول مرکزی، جاذبه بین مولکول مرکزی و سایر مولکول‌ها کاهش می‌یابد، از دیدگاه مولکول مرکزی جنب و جوش مولکولی در لایه‌های دوم و سوم نسبت به لایه‌ی اول بیشتر است. به عبارت دیگر، مولکول‌های لایه‌های دوم و سوم سرعت تعویض زیادتری دارند و در نتیجه این لایه‌ها نسبت به لایه‌ی اول دارای نظم کمتر و هم‌چنین پهنای بیشتری هستند. [8,68]. بطور کلی $g(r)$ به دما، چگالی و نوع مولکول (پتانسیل بین مولکولی) وابسته است [69].

¹ structureless



الف



ب

شکل (2-5): الف) تابع توزیع شعاعی برای یک سیال لنارد جونز بر حسب فاصله و ب) تابع توزیع شعاعی برای

سیال کره‌ی سخت [71].

این تابع که با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی محاسبه شده است، از دقت قابل قبولی برخوردار است. همانطور که در شکل (2-5) نشان داده شده است، در فاصله‌های کم‌تر از قطر مولکولی به علت دافعه‌ی بی‌نهایت، تابع $g(r)$ برابر با صفر است. در این شکل تعداد بیشینه‌ها و موقعیت مکانی آن‌ها در منحنی تابع توزیع شعاعی، تعداد لایه‌های مولکولی و بطور تقریبی موقعیت قرار گرفتن لایه‌ها نسبت به مولکول مرکزی را نشان می‌دهد. همچنین مشاهده می‌شود، مولکول مرکزی در توزیع چند لایه‌ی مجاور خود در سیال نقش دارد و بعد از تقریباً 4 لایه‌ی مولکولی مقدار تابع $g(r)$ برابر با یک شده و به عبارتی توزیع سامانه نسبت به مولکول مرکزی تصادفی است [8,69]. به بیان دیگر، یک نظم منطقه‌ای در ساختار مایع وجود دارد. با این تفاسیر آشکارا می‌توان به یک نظم کوتاه برد در مایعات پی برد. با افزایش دما، نظم منطقه‌ای کاهش می‌یابد و تعداد مولکول‌ها در لایه‌ی اول کم می‌شود (سطح زیر منحنی قله‌ی اول در تابع $g(r)$ با تعداد مولکول‌های لایه‌ی اول متناسب است). در دماهای خیلی زیاد، لایه‌ها پهن‌تر و تعداد آن‌ها کاهش می‌یابد. با افزایش چگالی سیال، سطح زیر منحنی قله‌ی اول افزایش می‌یابد. به بیان دیگر، عدد کئوردیناسیون زیاد می‌شود و تعداد لایه‌هایی که نسبت به مولکول مرکزی دارای نظم می‌شوند

افزایش می‌یابد. در بخش بعدی، تأثیر دما و چگالی بر تابع توزیع شعاعی مورد بحث قرار خواهد گرفت.

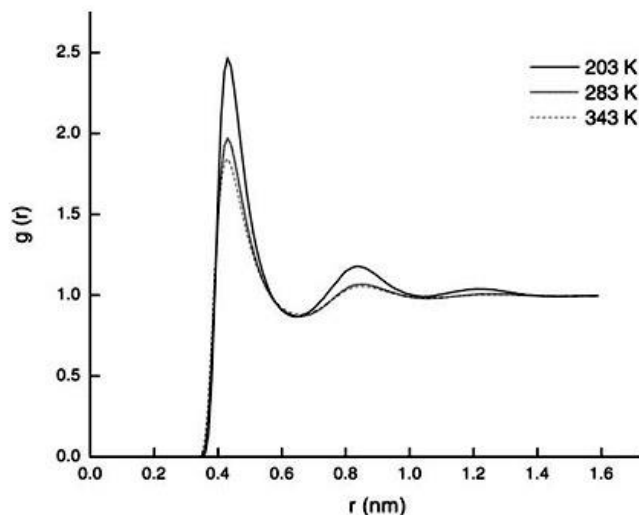
۲-۶- تابع توزیع شعاعی و تغییرات آن با دما و چگالی

حاصلضرب $\rho g(r)$ ، چگالی موضعی در فاصله r نسبت به مولکول واقع در مبدأ مختصات را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، چگالی r در یعنی $\rho(r)$ ، برابر $\rho(r) = \rho g(r)$ است. اگر مولکولی را در مبدأ مختصات تصور کنیم، $\rho g(r)dr$ تعداد مولکول‌هایی را نشان می‌دهد که حول نقطه‌ی r در المان حجم dr وجود دارند. بنابراین در یک سامانه، همواره باید شرط زیر برقرار باشد:

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N \quad (۲-۹)$$

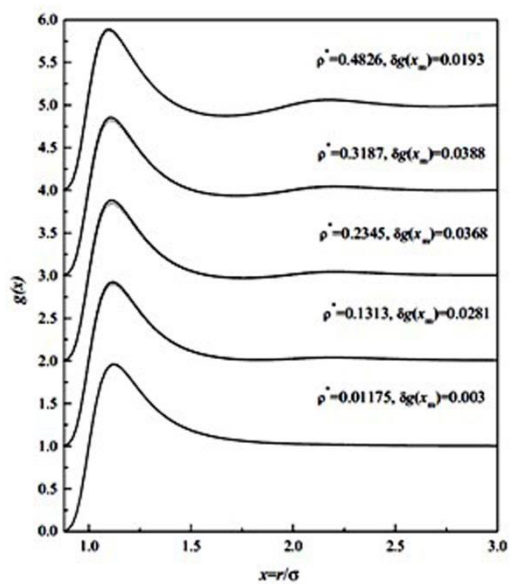
که مقدار بی‌نهایت در حد بالایی انتگرال به معنی ابعاد سامانه است. هنگامی که r به سمت صفر میل می‌کند، مولکول‌ها عملاً بصورت کرات سخت عمل می‌کنند و در نتیجه، پتانسیل برهم‌کنش بین آن‌ها به سمت بی‌نهایت (دافعه) میل خواهد کرد. بنابراین انتظار می‌رود که $\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0$ باشد. در شکل (۲-۶) تابع توزیع شعاعی برای سیال لnard-جونز^۱ بر حسب فاصله (از مرکز مولکول مرجع)، در چند دما رسم شده است. این منحنی‌ها از محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی به دست آمده‌اند و هم‌خوانی بسیار خوبی با نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی دارند. قله‌ی اول مربوط به نزدیک‌ترین همسایه و قله‌های بعدی، همسایه‌های بعدی را نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که مولکول مرجع واقع در مبدأ مختصات $r = 0$ در توزیع چند لایه‌ی مجاور نقش دارد. به بیان دیگر، هر ذره در سیال سبب ایجاد یک نظم منطقه‌ای پیرامون خود می‌شود. هنگامی که فاصله از چند برابر قطر مولکول بیش‌تر شود، این نظم موضعی از بین رفته و $g(r) \rightarrow 1$ است.

^۱ Lennard-Jones

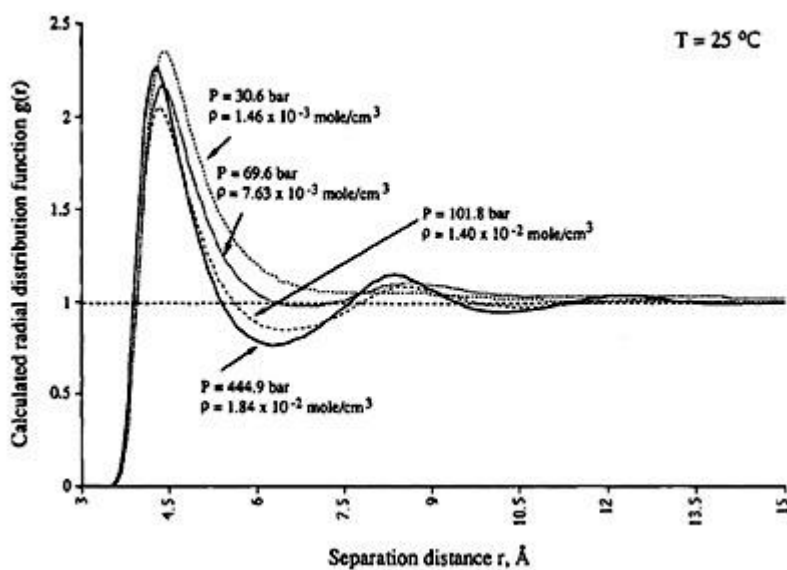


شکل (۲-۶): تابع توزیع شعاعی سیال لنارد - جونز در چند دمای مختلف [73].

همان‌طور که در شکل (۲-۶) دیده می‌شود، با افزایش دما، نظم منطقه‌ای کاهش می‌یابد و تعداد مولکول‌ها در لایه‌ی اول کم می‌شود. تغییرات تابع توزیع شعاعی سیال لنارد-جونز با چگالی در شکل‌های (۲-۷) و (۲-۸) نشان داده شده است. این نتایج با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی به دست آمده‌اند و هم‌خوانی بسیار خوبی با نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی دارند. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش چگالی سطح زیر قله‌ی اول افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، با افزایش چگالی سیال، عدد کئوردیناسیون افزایش خواهد یافت. بطور تجربی مشخص شده که سطح زیر منحنی قله‌ی اول (که به عدد کئوردیناسیون لایه‌ی اول مربوط است)، بطور خطی با چگالی تغییر می‌کند. از این مشاهده‌ی تجربی می‌توان دریافت که ساز و کار انبساط سیالات کاملاً با جامدات متفاوت است. انبساط یک مایع با کاهش عدد کئوردیناسیون همراه است؛ به بیان دیگر، در یک مایع با کاهش چگالی تعدادی از مولکول‌های لایه‌ی اول این منطقه را ترک کرده و در نتیجه به فضای جدیدی نیاز پیدا می‌کنند. در حالی که انبساط در یک جامد به رفتار ناهماهنگ پتانسیل مرتبط است و در اثر انبساط، فاصله‌ی ذرات از یکدیگر افزایش می‌یابد ولی عدد کئوردیناسیون ثابت باقی می‌ماند. در ادامه توضیحات بیشتری درباره‌ی تأثیر چگالی سامانه بر تابع توزیع شعاعی ارائه خواهد شد.



شکل (۷-۲): تابع توزیع شعاعی سیال لنارد- جونز در چند چگالی مختلف [70]



شکل (۸-۲): تابع توزیع شعاعی سیال نون در دمای 298.15K و در چند چگالی مختلف [74]

۷-۲- استخراج معادله‌ی حالت با استفاده از تابع توزیع شعاعی

قبلاً اشاره شد که با استفاده از تابع توزیع شعاعی جفت، $g(r)$ و فرض جمع پذیر جفت گونه می‌توان همه‌ی خواص ترمودینامیکی سامانه را محاسبه کرد. در این راستا در ادامه ابتدا معادله‌ی حالت و یا معادله‌ی فشار سامانه به دست خواهد آمد که با استفاده از آن سایر خواص ترمودینامیکی را نیز می‌توان به راحتی محاسبه کرد. با توجه به رابطه‌های اساسی در مجموعه‌ی کانونیکال می‌توان فشار سامانه را بصورت زیر محاسبه کرد:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (10-2)$$

که در معادله‌ی (۱۰-۲) کمیت های k, T, V, P, Z_N و Q به ترتیب فشار، حجم، دما، ثابت بولتزمن، تعداد ذرات، تابع تقسیم مجموعه‌ی کانونیکال و انتگرال پیکربندی می‌باشند. در حجم‌های بزرگ (سامانه‌ی ماکروسکوپی)، فشار یا هر کمیت ترمودینامیکی دیگر، به شکل ظرف وابسته نیست. در این جا، برای سادگی حجم را مکعبی شکل در نظر می‌گیریم. بنابراین انتگرال پیکربندی را در دستگاه مختصات دکارتی را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (11-2)$$

$$Z_N = \int_0^{V^{1/3}} \dots \int_0^{V^{1/3}} e^{-\beta U_N} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N \quad (12-2)$$

که $\beta = 1/kT$ و U_N پتانسیل پیکربندی است. ابعاد مکعب فرضی هستند که ذرات درون حجم آن قرار گرفته‌اند. پیش از مشتق‌گیری از Z_N نسبت به V ، باید تغییر متغیری انجام گیرد که حدود انتگرال اعداد ثابتی شوند و تابعی از حجم سامانه نباشند. برای این منظور، می‌توان متغیرهای جدید X'_1 تا Z'_N را بصورت زیر تعریف کرد:

$$\begin{aligned} x_k &= v^{1/3} x'_k; dx_k = v^{1/3} dx'_k \\ y_k &= v^{1/3} y'_k; dy_k = v^{1/3} dy'_k \\ z_k &= v^{1/3} z'_k; dz_k = v^{1/3} dz'_k \end{aligned} \quad (13-2)$$

بنابراین Z_N بر حسب متغیرهای جدید، بصورت زیر در خواهد آمد:

$$Z_N = v^N \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U_N} dx'_1 \dots dz'_N \quad (۱۴-۲)$$

و در دستگاه مختصات دکارتی r_{ij} را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$r_{ij} = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2} \quad (۱۵-۲)$$

بر اساس تغییر متغیر انجام شده، r_{ij} عبارت است از:

$$r_{ij} = v^{1/3} [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2} \quad (۱۶-۲)$$

بنابراین مشتق انتگرال پیکربندی نسبت به حجم عبارت خواهد بود از:

$$\left(\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)_{N,T} = NV^{N-1} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U_N} dx'_1 \dots dz'_N - \frac{V^N}{kT} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U_N} \left(\frac{\partial U_N}{\partial V}\right) dx'_1 \dots dz'_N \quad (۱۷-۲)$$

حال اگر پتانسیل پیکربندی سامانه بصورت جمع‌پذیر جفت‌گونه در نظر گرفته شود، یعنی

$$U_N = \sum_{i < j} \phi(r_{ij})$$

در معادله ی (۱۷-۲) مشتق جزئی $\left(\frac{\partial U_N}{\partial V}\right)$ بصورت زیر در خواهد آمد:

$$\left(\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)_{N,T} = \sum_{i < j} \left(\frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}}\right) \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial V}\right) = \sum_{i < j} \left(\frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}}\right) \left(\frac{r_{ij}}{3V}\right) \quad (۱۸-۲)$$

بنابراین:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)_{N,T} &= NV^{N-1} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U_N} dx'_1 \dots dz'_N - \\ &\frac{V^N}{kT} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U_N} \left(\frac{\partial U_N}{\partial V}\right) dx'_1 \dots dz'_N = \sum_{i < j} \left(\frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}}\right) \left(\frac{r_{ij}}{3V}\right) \end{aligned} \quad (۱۹-۲)$$

اکنون زمان برگرداندن متغیرها به متغیرهای اولیه است. بدین منظور، باید هر انتگرال معادله‌ی

(۱۹-۲) را بر $V^{1/3}$ تقسیم کرد که چون انتگرال‌ها $3N$ گانه هستند، معادله بر V^N تقسیم می‌شود.

از آنجا که پتانسیل جفت‌گونه‌های سامانه در نظر گرفته شده، معادله‌ی (۱۹-۲) دارای

$$\frac{N(N-1)}{2}$$

جمله‌ی یکسان خواهد بود:

$$\left(\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{N}{V} \int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_1 \dots dr_N - \frac{N(N-1)}{VkT} \int \dots \int e^{-\beta U_N} \left(\frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{12}}\right) dr_{12} \dots dr_N \quad (20-2)$$

از آنجا که پتانسیل بین مولکولی جفت تنها تابع فاصله‌ی بین ذرات در نظر گرفته شده است، بنابراین حل مسئله در دستگاه مختصات کروی آسان‌تر خواهد بود. به همین دلیل، در معادله‌ی (۲۰-۲) دستگاه مختصات به دستگاه مختصات کروی تبدیل شده است. با تقسیم کردن دو طرف معادله‌ی (۲۰-۲) بر Z_N داریم:

$$\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{N}{V} \int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_1 \dots dr_N - \frac{N(N-1)}{VkT} \int \dots \int e^{-\beta U_N} \left(\frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{12}}\right) dr_{12} \dots dr_N \quad (21-2)$$

که $\rho^{(2)}(r_1, r_2)$ احتمال یافتن همزمان یک ذره در موقعیت r_1 و ذره‌ی دیگری در موقعیت r_2 است که با توجه به رابطه آن با $g(r)$ معادله‌ی زیر حاصل خواهد شد:

$$\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{N}{V} - \frac{\rho^{(2)}}{6kTV} \int \int_{r_2} g(r) \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}}(r_1, r_2) r_{12} dr_1 dr_2 \quad (22-2)$$

بنابراین، در نهایت نتیجه‌ی زیر برای فشار سامانه بر حسب تابع توزیعی شعاعی به دست خواهد آمد:

$$\frac{p}{\rho kT} = 1 - \frac{\rho}{6kT} \int_0^\infty g(r) \phi'(r) 4\pi r^3 dr \quad (23-2)$$

که $\phi'(r) \equiv \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}}$ است. این معادله، معادله‌ی فشار یا معادله‌ی حالت سیالات است. همان‌طور که از معادله‌ی (۲۳-۲) مشخص است، با داشتن $g(r)$ و اطلاع از نوع پتانسیل بین ذره‌ای جفت، فشار در هر شرایط ترمودینامیکی قابل محاسبه است. $g(r)$ را می‌توان بصورت تجربی و یا نظری به دست آورد. همانگونه که مشاهده می‌شود، در معادله‌ی فشار، با مشتق پتانسیل جفت نسبت به فاصله‌ی بین مولکولی سروکار داریم. اگر این مشتق بزرگتر از صفر باشد، $\phi'(r) > 0$ ، فشار سامانه‌ی حقیقی نسبت به فشار سامانه‌ی ایده‌آل کاهش خواهد یافت و اگر $\phi'(r) < 0$ باشد، فشار

سامانه‌ی حقیقی بیشتر از فشار سامانه‌ی ایده‌آل در همان شرایط است. این واقعیت، دقیقاً با اطلاعات ما از شیمی فیزیک، کلاسیک مطابقت دارد که اگر نیروهای جاذبه بر سامانه حاکم باشند، $\phi' < 0$ فشار کمتر از فشار ایده‌آل است و در صورتی که نیروهای دافعه در سامانه حاکم باشند $\phi' > 0$ فشار بیشتر از فشار ایده‌آل خواهد شد. این معادله را می‌توان با استدلال نیز به دست آورد. برای این منظور مناسبتر است که به جای P تابع PV را در نظر گرفت. این حاصل ضرب، یک کمیت مقداری با بُعد انرژی است. رابطه‌ی کلی برای PV عبارت است از:

$$PV = kTV \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial V} \right)_{N,T} = (PV)^{id} + (PV)^{ex} \quad (24-2)$$

که $(PV)^{id} = NKT$ است و سهم باقی مانده، $(PV)^{ex}$ سهم نیروهای بین مولکولی در فشار است. اگر نیروهای حاکم در سامانه از نوع جاذبه باشند، $(PV)^{ex}$ منفی خواهد بود و سبب کاهش PV نسبت به PV سامانه‌ی ایده‌آل خواهند شد. اگر نیروها از نوع دافعه باشند سهم $(PV)^{ex}$ مثبت است. حال اگر مولکول شماره‌ی ۱ در مرکز مختصات فرض شود، احتمال یافتن مولکول دیگری در فاصله‌ی r از مولکول شماره‌ی ۱ در المان حجم dr برابر با $\rho(r)4\pi r^2 dr$ خواهد بود که بین آنها نیرویی برابر با $-\frac{d\phi}{dr}$ حاکم است. نیرویی که از طرف مولکول مرکزی به تمام مولکول‌های موجود در لایه‌ی r وارد می‌شود برابر $-\frac{d\phi}{dr} \rho g(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr$ است. با انتگرال‌گیری روی تمام r ها و ضرب کردن در $N/2$ خواهیم داشت:

$$(PV)^{ex} = \frac{N}{2} \int_0^{\infty} -\frac{d\phi}{dr} \rho g(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \quad (25-2)$$

$$PV = NkT + \frac{2\pi\rho N}{3} \int_0^{\infty} -\frac{d\phi}{dr} g(r) r^3 dr \quad (26-2)$$

$$P = \rho kT + \frac{2\rho^2}{3} \int_0^{\infty} \frac{d\phi}{dr} g(r) r^3 dr \quad (27-2)$$

گفتنی است که برای حالت‌هایی که $\frac{d\phi}{dr} > 0$ است، سهم انتگرال پیکربندی موجب کاهش فشار

نسبت به سامانه‌ی ایده‌آل می‌شود و برعکس هنگامی که $\frac{d\phi}{dr} < 0$ است باشد، سهم این انتگرال

سبب افزایش فشار خواهد شد.

۲-۸- روشهای محاسبه‌ی تابع توزیع شعاعی

در مطالب قبل نشان داده شد که اگر پتانسیل پیکربندی سامانه را بتواند با تقریب، بصورت جمع‌پذیر جفت‌گونه در نظر گرفت، همه‌ی خاصیت‌های ترمودینامیکی را می‌توان را بر حسب تابع توزیع شعاعی و پتانسیل بین مولکولی جفت به دست آورد. برای انجام چنین محاسباتی باید تابع $g(r)$ بر حسب r ، T و ρ شناخته شده باشد. در گازهای رقیق، برای محاسبه‌ی $g(r)$ گاهی آن را بصورت یک سری توانی بر حسب چگالی می‌نویسند که شبیه به بسط ویریا است. روشن است که این روش در چگالی‌های بالا کارایی چندانی ندارد. علاوه بر بسط ویریا تابع $g(r)$ ، نظریه‌های دیگری برای محاسبه‌ی این تابع ارائه شده است که آنها نیز عموماً برای چگالی‌های پایین مطلوب هستند و با افزایش چگالی سامانه، هم‌خوانی داده‌های تجربی و محاسباتی کاهش می‌یابد. معمولاً در همه‌ی این نظریه‌ها، تا چگالی‌های حول و حوش چگالی بحرانی توافق خوبی وجود دارد. در چگالی‌هایی که از چگالی بحرانی نیز بالاتر است معمولاً از روش اختلال برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی استفاده می‌شود که در این روش به تابع $g(r)$ سیال کرات سخت نیاز است. همان‌گونه که اشاره شد، روشهای متفاوتی برای محاسبه‌ی تابع $g(r)$ پیشنهاد شده است که از مهمترین آنها می‌توان به نظریه‌های بورن-گرین-یون، BGY^۱، پرکاش-ایویک، PY^۲ و نظریه‌ی زنجیر فوق مشبک، HNC^۳ اشاره کرد. در تقریب BGY که قدیمیترین این روش‌ها به شمار می‌رود،

¹ Born -Green -Yvon

² Percus- Yevick

³ hypernetted chain

محاسبات بسیار ساده است ولی معمولاً صحت آن از سه روش دیگر کمتر است. در ادامه، هر کدام از این نظریات به تفصیل توضیح داده خواهد شد.

۲-۸-۱- روش BGY برای محاسبه‌ی تابع $g(r)$

با استفاده از مکانیک آماری تابع $g(r)$ بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_N} \int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_3 \dots dr_N \quad (28-2)$$

طبق معادله‌ی (۲۸-۲)، برای بدست آوردن تابع $g(r)$ پس از مشخص کردن پتانسیل پیکربندی سامانه باید یک انتگرال $(N-2)$ گانه را حل کرد که بسیار دشوار به نظر می‌رسد. در روش BGY که یک روش تقریبی برای حل این معادله است، ابتدا تغییرات تابع $g(r)$ نسبت به یکی از مختصات r_1 محاسبه می‌شود:

$$\frac{\partial g(r)}{\partial r} = \frac{N(N-1)}{kT \rho^2 Z_N} \int \dots \int \frac{\partial U_N}{\partial r} e^{-\beta U_N} dr_3 \dots dr_N \quad (29-2)$$

در این روش نیز از تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه استفاده می‌شود. به عبارت دیگر پتانسیل پیکربندی سامانه بصورت مجموع پتانسیل جفت‌گونه‌ها در نظر گرفته می‌شود. در مشتق‌گیری از پتانسیل پیکربندی نسبت به r_1 باید همه‌ی جملاتی که مربوط به برهم‌کنش‌های مولکول ۱ با دیگر مولکول‌ها است در نظر گرفته شود. به عبارت دیگر، تنها پتانسیل جفت‌هایی که تابع r_1 می‌باشند در مشتق‌گیری دارای اهمیت هستند.

$$U_N = \sum_{i < j} \phi_{ij} = \phi_{12} + \sum_{j=3}^N \phi_{1,j} + \sum_{i,j \neq 1} \phi_{ij} \quad (30-2)$$

در این صورت، تنها دو جمله‌ی اول سمت راست تساوی (۳۰-۲) در مشتق‌گیری نسبت به r_1 وارد می‌شوند. بنابراین:

$$\frac{\partial U_N}{\partial r_1} = \frac{\partial \phi_{12}}{\partial r_1} + \sum_{j=3}^N \frac{\partial \phi_{1,j}}{\partial r_1} \quad (31-2)$$

با جای گذاری این معادله در معادله (۲۹-۲) داریم:

$$\frac{\partial g(r)}{\partial r_2} = -\frac{N(N-1)}{kTZ_N \rho^2} \int \dots \int \left[\frac{\partial \phi_{12}}{\partial r_1} + \sum_{j=3}^N \frac{\partial \phi_{1,j}}{\partial r_1} \right] e^{-\beta U_N} dr_3 \dots dr_N \quad (32-2)$$

از آن جا که جمله‌ی در انتگرال معادله‌ی (۳۲-۲) تابع r_3 تا r_N نیست، از انتگرال خارج می‌شود:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(r)}{\partial r_1} &= -\frac{N(N-1)}{kTZ_N \rho^2} \frac{\partial \phi_{12}}{\partial r_1} \int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_3 \dots dr_N - \\ &\frac{N(N-1)}{kTZ_N \rho^2} \int \dots \int \left[\sum_{j=3}^N \frac{\partial \phi_{1,j}}{\partial r_1} \right] e^{-\beta U_N} dr_3 \dots dr_N \end{aligned} \quad (33-2)$$

جمله‌ی دوم سمت راست معادله‌ی (۳۳-۲) متشکل از (N-۲) جمله‌ی یکسان است؛ بنابراین می‌توان نوشت:

$$\frac{\partial g(r)}{\partial r_1} = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \phi_{12}}{\partial r_1} g(r) - \frac{N(N-1)}{kTZ_N \rho^2} (N-2) \int \dots \int \frac{\partial \phi_{13}}{\partial r_1} e^{-\beta U_N} dr_3 \dots dr_N \quad (34-2)$$

با توجه به تعریف تابع همبستگی سه‌تایی، $g^{(3)}$ خواهیم داشت:

$$g^{(3)} = \frac{N(N-1)(N-2)}{\rho^3 Z_N} \int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_4 \dots dr_N \quad (35-2)$$

می‌توان معادله‌ی (۳۵-۲) را بصورت زیر نوشت:

$$\frac{\partial g(r)}{\partial r_2} = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \phi_{12}}{\partial r_1} g(r) - \frac{\rho g^3}{kT} \int \frac{\partial \phi_{13}}{\partial r_1} dr_3 \quad (36-2)$$

معادله‌ی (۳۶-۲) یک معادله‌ی انتگرالی است که از حل آن مقدار $g(r)$ به دست می‌آید. اما ملاحظه می‌شود که برای به دست آوردن تابع $g(r)$ ناگزیر بدانستن $g^{(3)}$ هستیم. محاسبه‌ی $g^{(3)}$ نیز بر طبق این روش مستلزم $g^{(4)}$ داشتن خواهد بود. بنابراین، هر تابع همبستگی n ذره‌ای به تابع همبستگی $(n+1)$ ذره‌ای بستگی پیدا خواهد کرد و ظاهراً در یک حلقه گرفتار شده‌ایم. برای حل این مشکل، می‌توان فرض کرد می‌توان تابع $g^{(3)}$ که مبین همبستگی بین ذرات

۱، ۲ و ۳ بطور همزمان است را مشابه با $g(r)$ بصورت $g^{(3)} = e^{-\beta\psi_{123}}$ نوشت که از رابطه‌ی $g^{(3)} = e^{-\beta\psi_{12}}$ الهام گرفته شده است و در آن، پتانسیل متوسط نیروها در یک سامانه سه ذره‌ای است. اگر فرض جمع‌پذیر جفت‌گونه برای پتانسیل متوسط نیروها صادق باشد، یعنی

$$\psi_{123} = \psi_{12} + \psi_{13} + \psi_{23}$$

به این ترتیب تابع $g^{(3)}$ برابر است با:

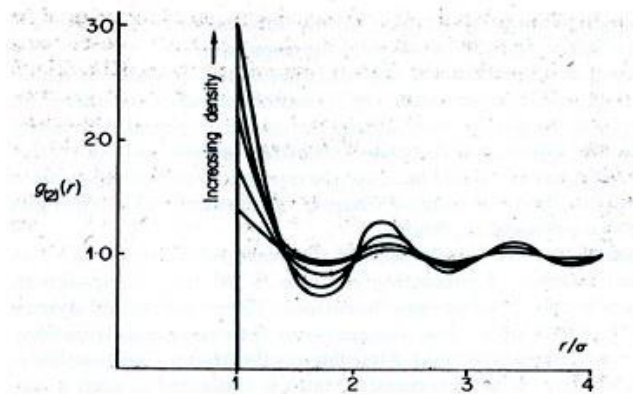
$$g^{(3)} = e^{-\beta(\psi_{12} + \psi_{13} + \psi_{23})} = e^{-\beta\psi_{12}} e^{-\beta\psi_{13}} e^{-\beta\psi_{23}} \quad (37-2)$$

و در نتیجه‌ی آن:

$$g^{(3)} = g(12) + g(13) + g(23) \quad (38-2)$$

بنابراین، با فرض جمع‌پذیر جفت‌گونه برای پتانسیل متوسط نیروها می‌توان $g^{(3)}$ را بر حسب حاصل ضرب توابع همبستگی سه جفت (۱ و ۲)، (۱ و ۳) و (۲ و ۳) نوشت. این روش تقریبی به نام تقریب بر هم نهی^۱ معروف است که اولین بار به وسیله‌ی کیرک وود مطرح شد (در روش کیرک وود که روشی برای محاسبه‌ی تابع $g^{(3)}$ است، معادله‌ی (۲-۳۸) به دست می‌آید که البته روش استخراج آن اندکی با روش گفته شده متفاوت است). در این تقریب، احتمال یافتن جفت ذره‌های ۱ و ۲ در کنار هم کاملاً مستقل از احتمال یافتن دو ذره‌ی ۲ و ۳ در کنار یکدیگر و دو ذره‌ی ۱ و ۳ در مجاورت هم است. بنابراین، احتمال یافتن هم زمان سه ذره در کنار یکدیگر بصورت حاصل ضرب احتمال یافتن ۱۲، ۱۳ و ۲۳ بطور مستقل است. اگر چه روش BGY برای محاسبه‌ی تابع $g(r)$ در چگالی‌های پایین روش مناسبی است، ولی به دلیل وجود تقریب بر هم نهی ناشی از فرض جمع‌پذیر جفت‌گونه برای پتانسیل متوسط نیروها، در چگالی‌های بالا کارآیی مناسبی ندارد. معادله‌ی BGY برای پتانسیل کوهی سخت بطور تحلیلی و برای پتانسیل نارد - جونز بصورت عددی قابل است. بطور کلی، در همه‌ی روش‌های قدیمی، به دلیل استفاده از تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه و تقریب بر هم نهی، معادلات فقط در چگالی‌های پایین معتبراند [8].

¹ supper position approximation



شکل (۹-۲): تابع توزیع شعاعی محاسبه شده با تقریب BGY سیال کره‌ی سخت بعنوان تابعی از دانسیته [8].

۹-۲- تابع همبستگی مستقیم و کل

دومین و شاید مهم‌ترین روش برای تعیین تابع توزیع شعاعی و یا ساختار سیالات، استفاده از مفهوم تابع همبستگی مستقیم و غیرمستقیم است [69]. در واقع، حساسیت معادله‌ی BGY به تقریب بر هم نهی سبب شد که روش دیگری برای حل مسئله‌ی تابع توزیعی شعاعی جفت مطرح شود که در آن از به کار بردن این تقریب پرهیز شود. قبلاً ملاحظه شد که چگونه می‌توان پتانسیل حاصل از متوسط نیروها $\psi(r)$ را بصورت حاصل جمع پتانسیل $\phi(r)$ ، سهم نیروهای بین مولکولی جفت و $w(r)$ ، برای اصلاح اثرات محیط (N-۲ مولکول باقی مانده) نوشت. می‌توان مشابه این روش، تابع همبستگی جفت را به دو سهم مستقیم و غیرمستقیم تقسیم کرد. البته باید توجه داشت که در حالت کلی این تقسیم بندی با تقسیم تابع $\psi(r)$ در $g(r)$ به دو سهم $\phi(r)$ و کاملاً متفاوت است. در نظریه‌هایی که بر اساس تابع همبستگی مستقیم پایه‌گذاری شده‌اند، ابتدا تابع همبستگی کل $h(r)$ ، بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (۳۹-۲)$$

در تعریف این تابع، توزیع تصادفی و یا عدد یک، از تابع توزیع شعاعی کم شده است. بنابراین، تابع همبستگی کل شبیه به تابع $g(r)$ ، کل اثرات مولکول شماره ۲ بر روی مولکول شماره ۱ در فاصله r را اندازه‌گیری می‌کند. این تابع در حد $r \rightarrow \infty$ ، به سمت صفر میل می‌کند. در واقع انحراف این تابع از صفر، نشان دهنده‌ی اثرات مولکول ۲ بر مولکول ۱ است. در حالت کلی، برد تابع $h(r)$ و $g(r)$ نسبت به پتانسیل بین مولکولی جفت، $\phi(r)$ بیشتر است. این رفتار با توجه به رفتار تابع $\psi(r)$ به آسانی قابل توجیه است و در واقع نشان دهنده‌ی اثرات سایر مولکول‌ها بر مولکول ۲ و در نتیجه مولکول ۱ است. تابع همبستگی کل را اولین بار اورنشتین و زرنیک^۱ (O.Z) به دو بخش مستقیم و غیرمستقیم تقسیم کردند. سهم اول، اثر مستقیم ذره ۲ بر ذره ۱ است که کوتاه برد بوده و برد آن مشابه برد پتانسیل جفت است و با $c(r)$ نشان داده می‌شود. سهم دوم، اثرات غیرمستقیم ذره ۲ بر ذره ۱ است که در آن، مولکول ۲ بر یک مولکول فرضی، مثلاً مولکول شماره ۳، اثر می‌گذارد و این اثر بر برهم‌کنش ۱ و ۲ مؤثر است. این اثرات غیرمستقیم از مجموع سهم همه‌ی مولکول‌های دیگر که در حجم کل سامانه میانگین‌گیری می‌شود، به دست می‌آیند:

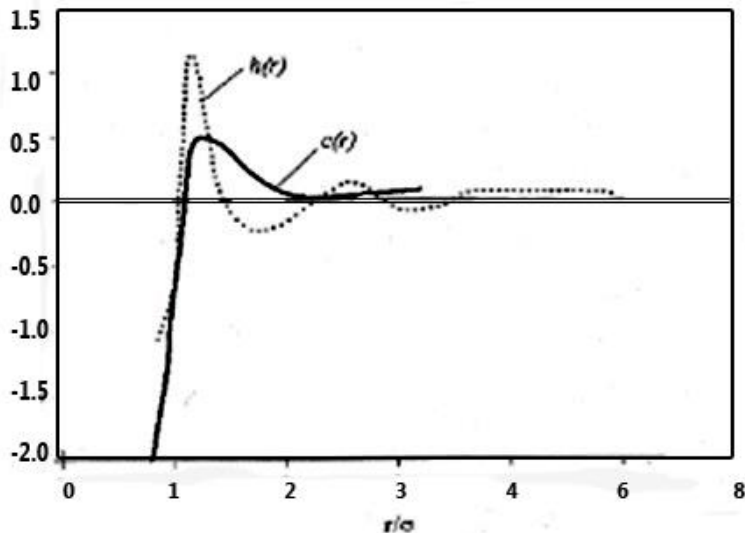
$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int h(r_{23})c(r_{13})dr_3 \quad (40-2)$$

عبارت دوم در سمت راست، معادله‌ی (۴۰-۲) سهم غیرمستقیم همبستگی در $h(r)$ است. بخش غیرمستقیم را نیز می‌توان بر حسب تابع مستقیم نوشت. اگر $h(r_{123})$ در معادله‌ی (۴۰-۲) بر مبنای خود این معادله در انتگرال جایگزین شود، می‌توان تابع $h(r)$ را بر حسب $c(r)$ به شکل زیر نوشت:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{23})c(r_{13})dr_3 + \int \int c(r_{13})c(r_{24})c(r_{34})dr_3dr_4 + \dots \quad (41-2)$$

¹ Ornstein - Zernick

این معادله تنها یک تعریف ریاضی است و برای ارتباط دادن $c(r)$ کاربرد دارد. شکل عمومی توابع همبستگی مستقیم و غیرمستقیم در شکل (۲-۷) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۰): شکل عمومی توابع همبستگی کل و مستقیم [14].

همان گونه که اشاره شد، این تابع در ابتدا توسط O.Z طی مطالعاتی بر روی نقطه‌ی بحرانی پیشنهاد شد. در نقطه‌ی بحرانی، ضریب تراکم پذیری همدمما که ارتباط مستقیمی با تابع $h(r)$ دارد بی‌نهایت می‌شود و ضریب کشیدگی^۱ همدمما در این نقطه برابر با صفر است. آنها تابع $h(r)$ را طوری به دو بخش تقسیم کردند که قسمتی که در ضریب کشیدگی باقی می‌ماند، تنها به $c(r)$ محدود شده و به سمت بی‌نهایت میل نکند. این نکته در ادامه‌ی همین فصل، در به دست آوردن ضریب کشیدگی هم دما بیشتر توضیح داده خواهد شد. ذکر این نکته لازم است که شکست تابع $h(r)$ صرفاً شکست ریاضی یک تابع بود و در آن زمان تفسیر فیزیکی مناسبی برای $c(r)$ ارائه نشد. کراکستون^۲ در کتاب خود چنین می‌گوید: "اگر بخواهیم معادله‌ی (۲-۴۰) را بر حسب پتانسیل متوسط نیروها شرح دهیم، تفسیر فیزیکی آن زیاد روشن نیست. ولی می‌توان تفسیری برای این تابع در چگالی‌های پایین به دست آورد." در چگالی‌های کم، پتانسیل متوسط نیروها به

¹ bulk modulus

² Croxton

سمت پتانسیل جفت منزوی میل می‌کند، و از سوی دیگر، می‌توان از سهم همبستگی غیرمستقیم در معادله‌ی (۲-۴۰) چشم پوشی کرد، و یا به عبارتی در چگالی‌های کم، تابع را برابر با تابع همبستگی کل $h(r)$ ، در نظر گرفت:

$$\rho \rightarrow 0 \Rightarrow c(r) \rightarrow h(r), \psi(r) \rightarrow \phi(r) \quad (۲-۴۲)$$

بنابراین :

$$g(r) = e^{-\beta\psi(r)} \Rightarrow g(r) \rightarrow e^{-\beta\phi(r)} \quad (۲-۴۳)$$

$$c(r) = e^{-\beta\phi(r)} - 1 \quad (۲-۴۴)$$

معادله‌ی (۲-۴۴) نشان می‌دهد که $c(r)$ در چگالی‌های خیلی کم، همان تابع f -مایر است و برد آن با برد پتانسیل جفت یکی است. اگر چه تابع f -مایر در حد چگالی‌های خیلی کم معرف تابع $c(r)$ است، ولی نمی‌توان معادله‌ی مناسبی برحسب پتانسیل برهم‌کنش جفت برای تابع $c(r)$ یافت، اما این تابع در نظریه‌ی سیالات به دلایلی که در زیر به آن پرداخته می‌شود اهمیت به سزایی دارد:

۱. تابع همبستگی مستقیم از داده‌های تجربی و اطلاعات پراش اشعه‌ی X یا پراش نوترونی قابل محاسبه است.

۲. مزیت دیگر این تابع، کوتاه برد بودن آن است. برد این تابع بطور تقریبی برابر با برد پتانسیل جفت است و در مقایسه با $g(r)$ و $h(r)$ دارای برد بسیار کوتاه‌تری است. مزیت کوتاه برد بودن این تابع در نقطه‌ی بحرانی بسیار مهم بوده و اهمیت کاربرد این تابع را در مقایسه با سایر توابع توزیع در نقطه‌ی بحرانی مشخص می‌سازد. در حالی که در ناحیه‌ی بحرانی با برد $g(r)$ و $h(r)$ بسیار زیاد بوده و به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، برد این تابع همچنان کوتاه باقی می‌ماند.

۳. سومین مزیتی که می‌توان برای این تابع ذکر کرد آن است که بدون استفاده از تقریب جمع پذیر جفت گونه، می‌توان توابع ترمودینامیکی را با استفاده از آن محاسبه کرد. حذف این تقریب سبب کارایی این گونه معادلات در چگالی‌های بالا می‌شود.

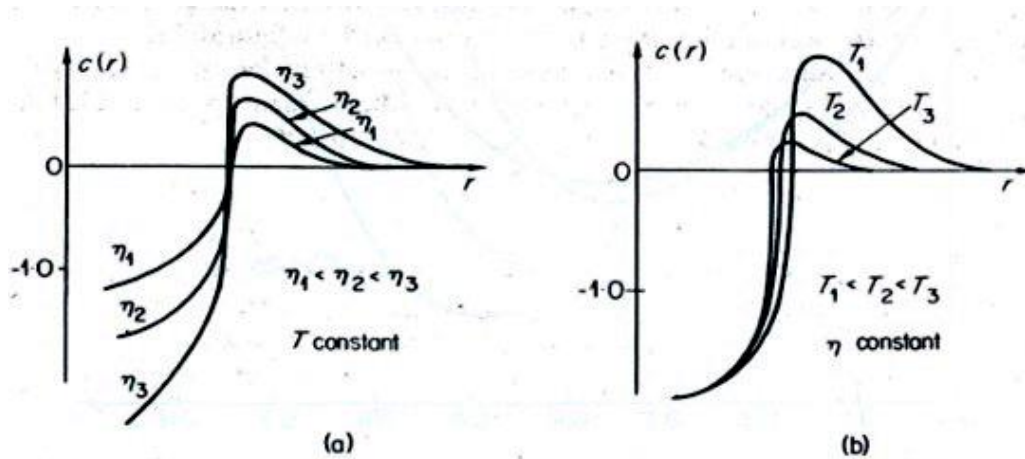
۴. آخرین مزیتی که می‌توان برای تابع $c(r)$ برشمرد این است که تغییرات تابع $c(r)$ بر حسب فاصله، بر خلاف توابع $g(r)$ و $h(r)$ نوسانی نیست؛ بنابراین به دست آوردن معادله‌ی تحلیلی بر حسب r برای آن در مقایسه با توابع همبستگی جفت و کل بسیار آسانتر خواهد بود.

این مزایا اهمیت ویژه‌ی تابع $c(r)$ را در محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی روشن می‌کند. اما با وجود گذشت حدود ۱۰۰ سال از ارائه‌ی این نظریه؛ هنوز تفسیر فیزیکی مناسب و جامعی برای آن ارائه نشده است. فیشر^۱ در این زمینه می‌گوید: "در غیاب یک نظریه‌ی مستقل که امکان محاسبه‌ی $c(r)$ را بر حسب پارامترهای مولکولی بدهد، معادله‌ی (۲-۴۲) صرفاً یک تعریف است و ما مجبوریم با این تعریف سازش کنیم." ولی اورنشتین و زرنیخ اعتقاد داشتند که شاید این تابع همبستگی مستقیم، در مقایسه با سایر توابع همبستگی، ارتباط نزدیکی حتی با نیروهای بین مولکولی داشته باشد. "

۲-۱۰- تابع همبستگی مستقیم و تغییرات آن با دما و چگالی

بررسی‌های مختلفی برای تعیین ساختار و همچنین تابع همبستگی مستقیم روی سیالات انجام شده است. در این بررسی‌ها، با استفاده از نتایج حاصل از پراش اشعه‌ی X، فاکتور ساختار و در نهایت تابع $c(r)$ تعیین شده است. نمایش تغییرات $c(r)$ با دما و چگالی در شکل (۲-۱۱) نشان داده شده است [8].

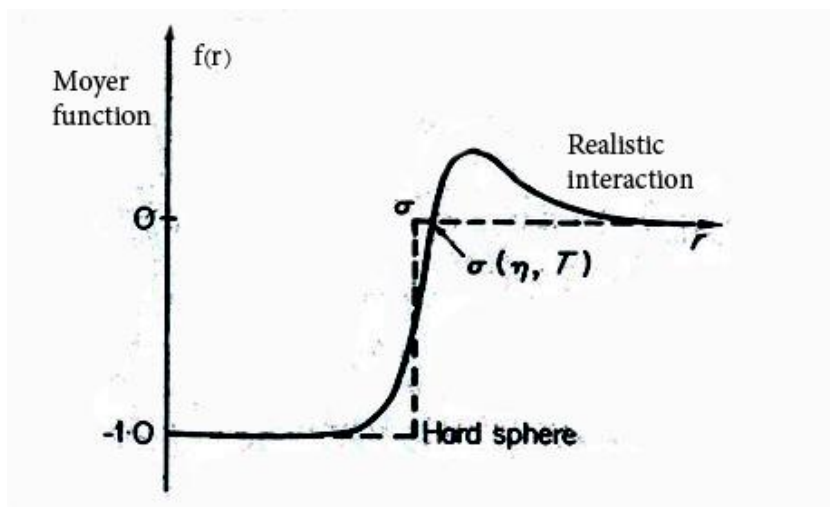
¹ Fisher



شکل (۱۱-۲): تغییرات تابع $c(r)$ در یک سیال واقعی (a) برای چگالی‌های مختلف کاهش یافته، (b) برای

دماهای مختلف [8]

باید توجه کرد که این نمودارها برای سیالات کروی که $c(r)$ آن‌ها تنها به فاصله بستگی دارد قابل قبول است. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، رفتار تابع همبستگی مستقیم در فاصله‌های $r > 0$ بسیار شبیه به رفتار تابع $-f$ مایر است و در چگالی‌های بسیار کم، این تابع به تابع $-f$ مایر تبدیل می‌شود. نمایش تقریبی تابع $-f$ مایر برای یک سیال واقعی و مقایسه‌ی آن با سیال کره‌ی سخت در شکل (۱۲-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱۲-۲): مقایسه‌ی بین تابع $-f$ مایر در یک سیال واقعی با کره‌ی سخت [8]

همه‌ی نتایج تجربی به دست آمده برای این تابع، کوتاه برد بودن آن را تأیید می‌کنند. موقعیت بیشینه‌ی تابع $c(r)$ با افزایش دما و کاهش چگالی به آرامی کاهش می‌یابد. ارتفاع قله نیز با افزایش چگالی افزایش می‌یابد و تأثیر دما بر قله‌ها در محدوده‌ی مورد مطالعه بسیار آرام است [69].

۲-۱۱- فاکتور ساختار و معادله‌ی O.Z

همان‌طور که پیشتر اشاره شد، اطلاعات مربوط به ساختار سیال از پراش اشعه‌ی X و یا پراش نوترونی به دست می‌آید. اصول تعیین ساختار مایع از اطلاعات اشعه‌ی X یا پراکندگی نوترونی همان اصولی است که برای تعیین ساختار بلور از آن استفاده می‌شود. می‌دانیم که اگر طول موج اشعه‌ی X یا طول موج دوبروی نوترون در حدود فاصله بین مولکول‌ها باشد، بین موج‌هایی که از اتم‌های همسایه پراکنده می‌شوند تداخل صورت می‌گیرد و در نهایت امواج تداخلی به وسیله‌ی آشکارساز ثبت می‌شوند. از آنجا که نظم موجود در مایعات کوتاه برد است، طرح پراش حاصل از آن‌ها مانند جامدات تیز نیست. در مایعات، الگوی پراش کاملاً پخش شده است [69]. می‌توان نشان داد که شدت پراش اشعه‌ی X و یا نوترون بدون تغییر در انرژی نور بر حسب θ ، زاویه‌ی پراش بصورت زیر است:

$$I(\theta) \propto \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta) I_0 \left[1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} (g(r) - 1) \sin \frac{kr}{kr} r^2 dr \right] \quad (45-2)$$

که در آن I_0 شدت نور ورودی با طول موج مشخص، $I(\theta)$ نشان دهنده‌ی شدت پراش در زاویه‌ی θ است. نهایتاً می‌توان نشان داد که:

$$\frac{I(S)}{I(M)} = S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} (g(r) - 1) \sin \frac{kr}{kr} r^2 dr \quad (46-2)$$

در معادله‌ی (۲-۴۶) $I(M)$ شدت نور پراکنده شده‌ی ناشی از N ذره‌ی مستقل و $I(S)$ شدت نور پراکنده شده از N ذره است که بین آنها برهم‌کنش وجود دارد و $S(k)$ به فاکتور ساختار موسوم است. همان طور که از این معادله مشخص است، فاکتور ساختار با تبدیل فوریه‌ی تابع توزیع شعاعی ارتباط دارد:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} h(r) \sin \frac{kr}{kr} r^2 dr + \rho h(k) \quad (۲-۴۷)$$

که $h(k)$ تبدیل فوریه‌ی تابع $h(r)$ در فضای k است. رابطه‌ی فاکتور ساختار و $c(k)$ ، که تبدیل فوریه‌ی $c(r)$ است، به آسانی از معادله‌ی O.Z نتیجه می‌شود:

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(r_{23})c(r_{13})dr_3 \quad (۲-۴۸)$$

اگر طرفین معادله بالا را در عبارت $e^{ik(r_2-r_1)}$ ضرب کرده و روی المان حجم انتگرال‌گیری شود، خواهیم داشت:

$$\int \int h(r_{12})e^{ikg(r_{12})}dr_1dr_2 = \int \int c(r_{12})e^{ikg(r_{12})}dr_1dr_2 + \rho \int \int \int c(r_{13})e^{ik(r_2-r_1)}h(r_{23})dr_1dr_2dr_3 \quad (۲-۴۹)$$

بنابراین:

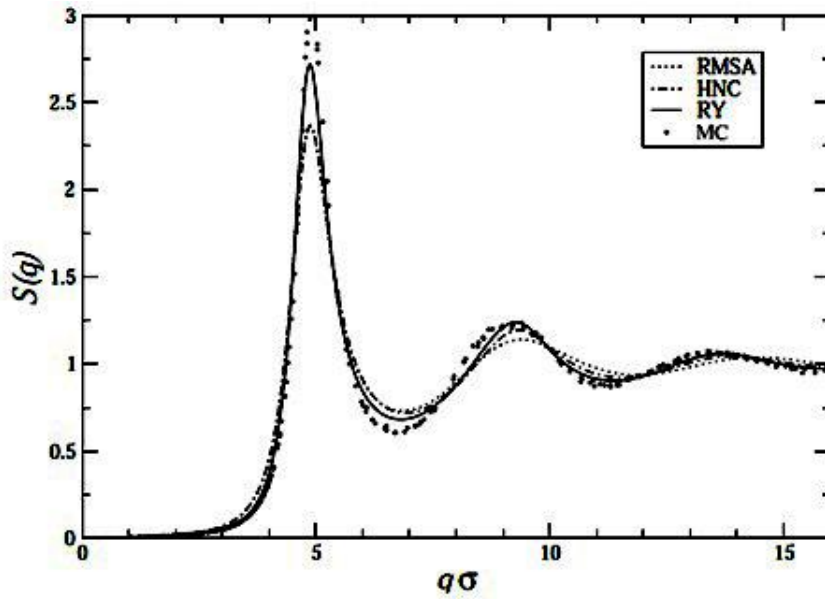
$$h(k) = c(k) + \rho h(k)c(k) \quad (۲-۵۰)$$

و با اندکی محاسبات ریاضی می‌توان نشان داد که:

$$1 + \rho h(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} \quad (۲-۵۱)$$

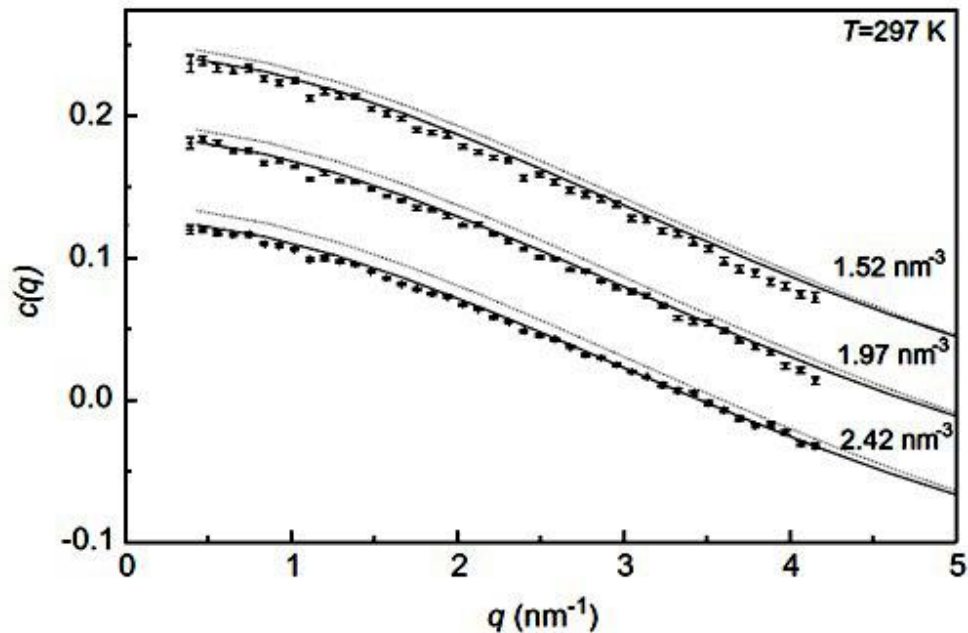
$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} \quad (۲-۵۲):$$

در شکل (۲-۱۳) مقایسه‌ی تابع $S(q)$ محاسبه شده بر حسب q ، که q بردار طول موج است از روشهای مختلف و شبیه‌سازی‌های مولکولی آورده شده است.



شکل (۲-۱۳): رفتار تابع $S(q)$ بر حسب $q\sigma$ برای یک سیال با متدهای مختلف

بنابراین با استفاده از فاکتور ساختار تجربی می‌توان $c(k)$ را محاسبه کرد و با گرفتن تبدیل فوریه‌ی وارون از $c(k)$ می‌توان $c(r)$ را نتیجه گرفت. نمایش تقریبی $c(k)$ برای سیال زنون و همچنین تغییرات آن با چگالی در شکل (۲-۱۴) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۴): رفتار تابع $c(q)$ بر حسب q برای سیال زنون در چگالی‌های مختلف [70].

معادله‌ی (۵۲-۲) چگونگی استفاده از اطلاعات پراش برای به دست آوردن تابع $c(r)$ را نشان می‌دهد. اما همانطور که پیشتر گفته شد یکی دیگر از مزیت‌های تابع $c(r)$ این است که برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی بر حسب آن نیاز به تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه نیست. در ادامه، روش محاسبه‌ی ضریب تراکم‌پذیری همدمما بر حسب تابع توزیع شعاعی بدون تقریب جفت و نهایتاً ضرب کشیدگی همدمما بر حسب تابع $c(r)$ بدون تقریب یاد شده شرح داده خواهد شد.

۱۲-۲- محاسبه‌ی ضریب تراکم‌پذیری همدمما

در ترمودینامیکی کلاسیک ضریب تراکم‌پذیری همدمما κ_T ، چنین تعریف می‌شود [69]:

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (۵۳-۲)$$

به منظور بدون بعد کردن κ_T ، می‌توان آن را در ρkT ضرب کرد که نتیجه‌ی آن بصورت زیر خواهد بود:

$$\kappa_r = kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (۵۴-۲)$$

κ_r در واقع تغییر چگالی سامانه در اثر تغییر فشار در یک دمای ثابت را نشان می‌دهد. بطور کلی چگالی سامانه را می‌توان به دو روش تغییر داد. یکی این که در حجم ثابت، تعداد ذرات سامانه را تغییر دهیم و دیگر آن که حجم سامانه تغییر کند ولی تعداد ذرات ثابت باقی بماند. در این جا موردی را مطالعه می‌کنیم که در آن تغییر در چگالی سامانه به خاطر تغییر در تعداد ذرات باشد.

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{N}{V} \right)}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial N}{\partial PV} \right)_{V,T} \quad (۵۵-۲)$$

از مکانیک آماری می‌دانیم که تابع مشخصه‌ی مجموعه‌ی کانونی بزرگ، PV، با تابع تقسیم بصورت $PV = kT \ln \Xi$ ارتباط دارد که در آن Ξ ، تابع تقسیم در مجموعه‌ی کانونی بزرگ است. در چنین مجموعه‌ای تعداد ذرات ثابت نبوده و \bar{N} و $N^2 - \bar{N}^2$ بصورت زیر حساب می‌شوند:

$$\bar{N} = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T} \quad (56-2)$$

$$N^2 - \bar{N}^2 = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{V,T} \quad (57-2)$$

با جای‌گذاری این روابط در معادله‌ی (2-55) و در نظر گرفتن $\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial N}{\partial \ln \Xi} \right)_{V,T}$ خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial N}{\partial PV} \right)_{V,T} = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial N}{\partial \ln \Xi} \right)_{V,T} \quad (58-2)$$

بنابراین:

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \ln \Xi} = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{V,T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \ln \Xi} \right)_{V,T} = \frac{N^2 - \bar{N}^2}{kT} \frac{kT}{\bar{N}} = \frac{N^2 - \bar{N}^2}{\bar{N}} \quad (59-2)$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{V,T} = \frac{N^2 - \bar{N}^2}{kT \bar{N}} \quad (60-2)$$

و در نهایت خواهیم داشت:

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{N^2 - \bar{N}^2}{kT} \frac{V}{\bar{N}^2} \quad (61-2)$$

$$\kappa_r = \frac{N^2 - \bar{N}^2}{\bar{N}} \quad (62-2)$$

بنابراین با توجه به معادله‌ی (2-62) می‌توان دریافت که ضریب تراکم‌پذیری همدمای کمیته است که با افت و خیز در تعداد ذرات سامانه ارتباط دارد. اکنون با استفاده از یک روش دیگر، وابستگی κ_T به $g(r)$ را نشان می‌دهیم. می‌دانیم که:

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (63-2)$$

با ضرب کردن طرفین معادله‌ی (۶۳-۲) در مجذور چگالی خواهیم داشت:

$$\rho^2 h(r) = \rho^2 (g(r) - 1) = \rho^2 g(r) - \rho^2 = \rho^{(2)} - \rho^2 \quad (۶۴-۲)$$

طرفین معادله‌ی (۶۴-۲) را در $dr_1 dr_2$ ضرب کرده و روی کل فضا انتگرال می‌گیریم:

$$\int \int \rho^2 h(r) dr_1 dr_2 = \int \int \rho^{(2)} dr_1 dr_2 - \int \int \rho^2 dr_1 dr_2 \quad (۶۵-۲)$$

تک تک جملات معادله‌ی (۶۵-۲) را با استفاده از توابع توزیع به دست می‌آوریم:

$$\rho^{(2)} = \frac{N!}{(N-2)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_1 \dots dr_N}{Z_N} \quad (۶۶-۲)$$

با ضرب نمودن $\rho^{(2)}$ در $dr_1 \dots dr_2$ و انتگرال‌گیری روی تمام فضا داریم:

$$\int \int \rho^{(2)} dr_1 dr_2 = N(N-1) \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_1 \dots dr_N}{Z_N} = \bar{N}^2 - \bar{N} \quad (۶۷-۲)$$

و از سوی دیگر می‌دانیم،

$$\int \int \rho^2 dr_1 dr_2 = \frac{\bar{N}^2}{V^2} V^2 = \bar{N}^2 \quad (۶۸-۲)$$

بنابراین:

$$\int \int \rho^2 h(r) dr_1 dr_2 = \frac{\bar{N}^2}{V} \int h(r) 4\pi r^2 dr \quad (۶۹-۲)$$

با قراردادن معادلات (۶۷-۲)، (۶۸-۲) و (۶۹-۲) در معادله‌ی (۶۶-۲) خواهیم داشت:

$$\bar{N}^2 - \bar{N} - \bar{N}^2 = \frac{\bar{N}^2}{V} 4\pi \int h(r) r^2 dr \quad (۷۰-۲)$$

و با استفاده از معادله‌ی (۶۳-۲) می‌توان نوشت:

$$\kappa_T KT \frac{\bar{N}^2}{V} = \bar{N}^2 - \bar{N}^2 \quad (۷۱-۲)$$

طرفین معادله‌ی اخیر را به N تقسیم می‌کنیم:

$$\frac{\bar{N}}{V} 4\pi \int h(r)r^2 dr = \kappa_T kT \frac{\bar{N}}{V} - 1 \quad (72-2)$$

بنابراین داریم:

$$1 + 4\pi\rho \int h(r)r^2 dr = \kappa_T kT \rho \quad (73-2)$$

و نهایتاً وابستگی κ_T به $g(r)$ بصورت زیر به دست خواهد آمد:

$$\kappa_T = 1 + 4\pi\rho \int h(r)r^2 dr = 1 + 4\pi\rho \int (g(r) - 1)r^2 dr \quad (74-2)$$

لازم به ذکر است که در استخراج این معادله از تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه استفاده نشده است و κ_T تنها کمیت ترمودینامیکی است که بطور مستقیم و بدون فرض جمع‌پذیر جفت‌گونه محاسبه می‌شود. به همین علت در بعضی موارد به منظور محاسبه‌ی دقیق فشار، فشار را با انتگرال از ضریب تراکم‌پذیری همدمما به دست می‌آورند. فشاری که از این طریق محاسبه می‌شود، فرض جمع‌پذیر جفت‌گونه ندارد. دقت داشته باشید فشاری که از این روش محاسبه می‌شود با فشاری که قبلاً از طریق تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه و تابع $g(r)$ به دست آمد جز برای گازهای ایده‌آل و یا در حد چگالی صفر متفاوت است. تفاوت این دو کمیت در شرایط ترمودینامیکی متفاوت نشان دهنده‌ی خطای ناشی از فرض جمع‌پذیر جفت‌گونه خواهد بود. از آنجا که در چگالی پایین این تقریب درست است این دو فشار هیچ تفاوتی با یکدیگر ندارد [68,69].

۲-۱۳- محاسبه‌ی ضریب کشیدگی همدمما

کمیتی که بطور مستقیم با تابع همبستگی مستقیم ارتباط دارد ضریب کشیدگی همدمما است.

این کمیت معکوس ضریب تراکم‌پذیری همدمما است [69]:

$$B_r = \frac{1}{\kappa_r} = \frac{1}{1 + 4\pi\rho \int h(r)r^2 dr} \quad (75-2)$$

با استفاده از معادله O.Z برای $h(r)$ و $c(r)$ داریم:

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(r_{23})c(r_{13})dr_3 \quad (76-2)$$

تبدیل فوریه‌ی معادله‌ی (76-2) بصورت زیر است. لازم به یادآوری است که تبدیل فوریه‌ی هر تابع $F(r)$ ، که دارای تقارن کروی نسبت به r باشد، را می‌توان بصورت زیر نیز نوشت:

$$F(k) = 4\pi \int_0^{\infty} F(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr \quad (77-2)$$

$$h(k) = c(k) + \rho h(k)c(k) \quad (78-2)$$

اگر در معادله‌ی (78-2)، مقدار بردار موج k را برابر با صفر قرار دهیم، جمله $\frac{\sin 0}{0}$ ایجاد ابهام خواهد کرد که پس از رفع ابهام این جمله برابر با 1 شده و $F(0)$ بصورت زیر خواهد بود:

$$F(0) = 4\pi \int_0^{\infty} F(r)r^2 dr \quad (79-2)$$

از آنجا که معادله‌ی O.Z برای همه k ها از جمله $k = 0$ صادق است. بنابراین:

$$h(0) = c(0) + \rho h(0)c(0) \quad (80-2)$$

$$h(0) = \frac{c(0)}{1 - \rho c(0)} \quad (81-2)$$

معادله‌ی (75-2) را می‌توان بصورت $\frac{1}{1 + \rho h(k)}$ نوشت که با جایگزین کردن معادله‌ی (79-2) در

آن خواهیم داشت:

$$B_r = \frac{1}{1 + \rho h(k)} = \frac{1}{1 + \frac{\rho c(0)}{1 - \rho c(0)}} = 1 - \rho c(0) \quad (82-2)$$

$$B_r = 1 - 4\pi\rho \int c(r) \frac{\sin 0}{0} r^2 dr = 1 - 4\pi\rho \int c(r)r^2 dr \quad (83-2)$$

در استخراج این معادله نیز از تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه استفاده نشده است و B_r تنها کمیت ترمودینامیکی است که بطور مستقیم و بدون فرض جمع‌پذیر جفت‌گونه محاسبه می‌شود و مقدار آن در نقطه بحرانی برابر با صفر است. این تابع در نزدیکی نقطه بحرانی نیز کوتاه برد باقی می‌ماند.

۱۴-۲- نظریه‌ی پرکاش - ایویک، PY

همانطور که گفته شد تابع همبستگی مستقیم برای نشان دادن میزان همبستگی مستقیم دو ذره در سامانه‌ای که N-2 ذره دیگر نیز حضور دارند پیشنهاد شده است. تابع همبستگی مستقیم را می‌توان بصورت زیر نشان داد [69]:

$$c(r) = g(r) - g_{ind}(r) \quad (۸۴-۲)$$

که در معادله‌ی (۸۴-۲) $g(r)$ تابع همبستگی شعاعی جفت، $\exp[-\beta\psi(r)]$ و $g_{ind}(r)$ تابع همبستگی شعاعی بدون در نظر گرفتن سهم برهم‌کنش مستقیم جفت، $\phi(r)$ ، است.

$$g_{ind}(r) = \exp[-\beta\psi(r) - \phi(r)] \quad (۸۵-۲)$$

اگر معادله‌ی (۸۵-۲) را در معادله‌ی (۸۴-۲) جایگزین کنیم خواهیم داشت:

$$c(r) = \exp[-\beta\psi(r)] - \exp[-\beta\psi(r) - \phi(r)] \quad (۸۶-۲)$$

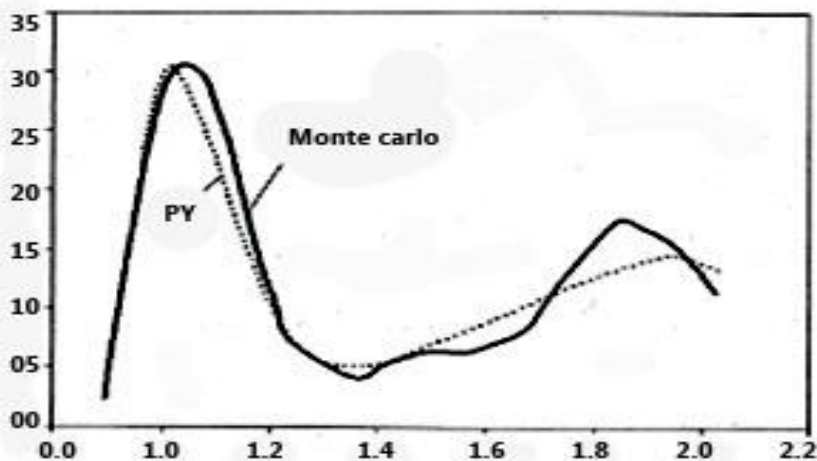
$$y(r) = g(r) \exp[\beta\psi(r)] \quad (۸۷-۲)$$

$$c(r) = g(r) - y(r) = \exp[-\beta\phi(r)] y(r) - y(r) \quad (۸۸-۲)$$

$$c(r) = f(r) y(r) \quad (۸۹-۲)$$

این تقریب برای محاسبه‌ی $c(r)$ به تقریب پرکاش - ایویک، PY معروف است. لازم به ذکر است که این دانشمندان تابع $c(r)$ را از روش ارائه شده در بالا به دست نیاورند و بر اساس مدل نمودار خوشه‌ای معادله‌ی خود را استخراج کردند که نتیجه‌ی آن روش هم معادله‌ی (۸۹-۲) است. این

معادله در واقع رابطه‌ی بین تابع همبستگی مستقیم و تابع توزیع شعاعی را ارائه می‌دهد که اگر با معادله‌ی O.Z بطور همزمان حل شود تابع توزیع شعاعی و یا تابع همبستگی مستقیم قابل محاسبه است. توجه داشته باشید که تابع $c(r)$ ارائه شده از تعریف PY دارای برد کوتاهی مشابه برد تابع f -مایر است [8,69].



شکل (۲-۱۵): مقایسه بین $g(r)$ سیال آرگون، بدست آمده از تقریب PY و شبیه‌سازی مونت کارلو [8].

۲-۱۵- نظریه‌ی HNC

معادله‌ی HNC نیز از روش مشابه PY و با استفاده از بسط برای $g_{ind}(r)$ در

معادله‌ی (2-85) قابل استخراج است [8,69]:

$$c(r) = \exp[-\beta\psi(r)] - [1 - \beta\psi(r) - \phi(r) + \dots] \quad (2-90)$$

$$g(r) - 1 - \ln y(r) = \exp[-\beta\psi(r)] y(r) - 1 - \ln y(r) + y(r) - y(r) \quad (2-91)$$

$$c(r) = f(r)y(r) + g(r) - 1 - \ln y(r) \quad (92-2)$$

با توجه به ترتیب‌های به کار برده شده در محاسبه‌ی تابع $c(r)$ از نظریه‌های HNC و PY که شامل صحیح فرض کردن معادله‌ی (۲-۸۴) و همچنین صرف‌نظر کردن از جملات بالاتر بسط معادله‌ی (۲-۹۲) در تقریب HNC است، می‌توان گفت که استفاده از این نظریات در محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی در بعضی از شرایط باعث ایجاد خطاهای خیلی زیادی می‌گردد. هر دو این نظریات در چگالی‌های بالا دچار مشکل می‌شوند. معمولاً خطا در نظریه‌ی HNC زیادتر است چون از جملات بالاتر بسط نیز صرف‌نظر شده است. بطور کلی HNC در همه‌ی نواحی خطایی بیشتر از PY دارد. قبلاً اشاره کردیم که نظریه‌ی HNC و PY تابع $c(r)$ را به $g(r)$ و پتانسیل بین مولکولی ربط می‌دهند. بنابراین گاهی با استفاده از این تقریب‌ها اطلاعاتی راجع به نیروهای بین مولکولی نیز دست می‌آورند. با جایگذاری معادله‌ی PY در معادله‌ی O.Z خواهیم داشت:

$$g(r_{12}) \exp\left(\frac{\phi(r)}{kT}\right) = 1 + \rho \int (g(r_{23}) - 1) g(r_{13}) [1 - \exp\left(\frac{\phi(r)}{kT}\right)] dr_3 \quad (93-2)$$

با استفاده از نتایج تجربی $g(r)$ و $c(r)$ و معادله‌ی PY می‌توان اطلاعاتی راجع به پتانسیل بین مولکولی به دست آورد. البته در این روش محاسبه، فرض جمع‌پذیر جفت‌گونه برای سامانه نیز در نظر گرفته شده است. فرضهای به کار رفته در استخراج نظریه‌ی PY نیز در قسمت پتانسیل به دست آمده ایجاد مشکل می‌کنند. در واقع اگر تقریبی در این روش وجود نداشت، تابع جفت به دست آمده با استفاده از تابع $c(r)$ نباید وابستگی دمایی و چگالی داشته باشد، اما نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که پتانسیل جفت ماده با دما به مقدار کمی تغییر می‌کند ولی تغییرات آن با چگالی شدید است. عمق چاه پتانسیل با افزایش چگالی کاهش می‌یابد. البته نمی‌توان راجع به منشأ این تغییرات بطور دقیق نظر داد. زیرا این تغییرات می‌تواند به خاطر خطاهای موجود در روش استخراج معادله‌ی PY و یا خطای ناشی از تقریب جمع‌پذیری جفت‌گونه باشد که باعث کاهش عمق چاه پتانسیل می‌شود چرا که سهم جمع ناپذیری در پتانسیل پیکربندی مثبت و یا از نوع دافعه است. می‌دانید که معادلات انتگرالی مختلفی، تابع توزیع شعاعی را به پتانسیل جفت

مرتبط می‌کند که طبیعتاً این انتگرال‌ها را می‌توان وارونه کرده و در نتیجه پتانسیل بین مولکولی را محاسبه کرد. پتانسیل جفت بر اساس نظریه‌های PY و HNC، بصورت زیر قابل محاسبه است:

$$\phi_{PY}(r) = \frac{1}{\beta} (\ln g(r) - c(r) - \ln g(r)) \quad (94-2)$$

$$\phi_{HNC}(r) = \frac{1}{\beta} (\ln g(r) - c(r) - 1 - \ln g(r)) \quad (95-2)$$

یک تقریب که چندان هم مناسب نیست و در زمینه‌ی استفاده از تابع PY و HNC به کار گرفته شده است، به این صورت است که در فاصله‌هایی که تابع همبستگی کل، $h(r)$ ، مقدار غیر صفر دارد، براساس نظریه‌های PY و HNC می‌توان نوشت:

$$c_{PY}(r) = -\exp\left(\frac{\phi(r)}{kT}\right) \quad (96-2)$$

$$c_{HNC}(r) = -\left(\frac{\phi(r)}{kT}\right) \quad (97-2)$$

بنابراین با داشتن تابع $c(r)$ می‌توان بین مولکولی جفت را بدست آورد. در این روش با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ابتدا پتانسیل بین مولکولی برای سامانه تعریف شده است و سپس تابع $c(r)$ آن محاسبه شده است. در نهایت تابع $c(r)$ با استفاده از معادلات (96-2) و (97-2) استخراج شده است. همانطور که واضح است در هیچکدام از این دو نظریه شکل پتانسیل اولیه به دست نیامده است و نتایج وارونگی PY بدتر از HNC است. با استفاده از نتایج وارونگی نامساوی زیر در همه‌ی شرایط وجود خواهد داشت:

$$\phi_{HNC}(r) \geq \phi_{PY}(r) \quad (98-2)$$

توجه کنید که این آزمایش نشان دهنده‌ی این واقعیت نیست که نظریه‌ی HNC بهتر از PY کار می‌کند بلکه این نتایج غیر واقعی به خاطر تقریب‌های به کار رفته در معادلات (85-2) و (92-2)

است [68].

۱۶-۲- نظریه‌ی HNC اصلاح شده^۱ MHNC

می‌دانیم که پتانسیل جفت با استفاده از معادله HNC بصورت زیر قابل محاسبه است:

$$\phi_{HNC}(r) = \frac{1}{\beta} [g(r) - c(r) - 1 - \ln g(r)] \quad (۹۹-۲)$$

همانطور که قبلاً نیز اشاره شده به علت تقریب‌های به کار رفته در استخراج معادله‌ی HNC در بسیاری موارد به ویژه برای استخراج پتانسیل جفت از اطلاعات ساختاری، باید اصلاحاتی انجام شود. یکی از بهترین اصلاحاتی که در این زمینه انجام شده است MHN است که شامل اضافه کردن یک تابع پل $B(r, \eta)$ به معادله HNC است که بصورت زیر می‌باشد [69]:

$$\phi_{HNC}(r) = \frac{1}{\beta} [g(r) - c(r) - 1 - \ln g(r) + B(r, \eta)] \quad (۱۰۰-۲)$$

$B(r, \eta)$ تابع کسر فشردگی^۳ $\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$ و r است. (σ قطر کره‌ی سخت است). از شکل معادله‌ی (۱۰۰-۲) مشخص است که اگر $B(r, \eta) = 0$ باشد، به معادله‌ی HNC می‌رسیم. مهم‌ترین نکته در موفقیت آمیز بودن روش MHNC انتخاب تابع پل مناسب و حل دقیق آن است. براین اساس تاکنون پل‌های مختلفی ارائه شده‌اند که یکی از آنها که براساس تقریب PY کار می‌کند بصورت زیر است:

$$B_{PY}(r, \eta) = \gamma_{HS}(1 - \eta) - 1 - \ln[\gamma_{PY}(r, \eta)] \quad (۱۰۱-۲)$$

روش حدس و خطا یک روش متداول برای به دست آوردن $B(r, \eta)$ است. در این روش تابع پل کره‌ی سخت به عنوان حدس اولیه در نظر گرفته می‌شود سپس برای به دست آوردن قطر کره‌ی سخت در سامانه‌ی واقعی در شرایط ترمودینامیکی متفاوت انرژی سامانه را مینیمم می‌کنند. مینیمم کردن انرژی آزاد سامانه معادل است با:

^۱ Modified hypernetted chain

$$\int [y(r) - \gamma_{HS}(r) \frac{\partial B_{HS}}{\partial \eta}] = 0 \quad (102-2)$$

سپس با معلوم بودن تابع توزیع شعاعی یک پتانسیل اولیه $\phi^1(r)$ دست می‌آید:

$$\phi^1(r) = \frac{1}{\beta} [g(r) - c(r) - 1 - \ln g(r) + B(r, \eta)] \quad (103-2)$$

در مرحله بعد با جایگذاری $\phi^1(r)$ در معادله‌ی نتایج شبیه‌سازی‌های مولکولی می‌توان اولین تابع توزیع شعاعی، $g^1(r)$ را به دست آورد. سپس با استفاده از $g^1(r)$ می‌توان $c^1(r)$ را بدست آورد. در مرحله بعد تابع پل جدید با استفاده از $g^1(r)$ و $c^1(r)$ و $\phi^1(r)$ محاسبه می‌شود:

$$B^1(r) = \beta \phi^1(r) g^1(r) + 1 + c^1(r) \ln g^1(r) \quad (104-2)$$

نکته‌ی مهم در این روش این است که تابع پل $B^1(r)$ به عنوان ورودی برای به دست آوردن پتانسیل جدید $\phi^1(r)$ باید به دقت انتخاب شود، در غیر این صورت معادله واگرا خواهد شد. این عملیات آن قدر تکرار می‌شود تا کمیت $\phi(r)^{i+1} + \phi^i(r)$ به حد قابل قبولی کاهش یابد.

۲-۱۷- تقریب کرات میانگین MSA

این تقریب نیز عبارتی برای تابع همبستگی سامانه ارائه می‌دهد که می‌تواند در حل معادله O.Z به کار برده شود و تابع همبستگی کل با استفاده از آن محاسبه شود. این تقریب توسط لبوویتز و پرکاش ارائه شده است. در این تقریب تابع $h(r)$ در r های کمتر از σ برابر با منفی یک تابع همبستگی مستقیم و در r های بزرگتر از σ را بصورت $-\beta\phi(r)$ در نظر می‌گیرند [68].

$$c(r) = \begin{cases} h(r) = -1 & r < \sigma \\ e^{-\beta\phi(r)} & r > \sigma \end{cases} \quad (105-2)$$

که σ قطر موثر کره‌ی سخت است. اگر از عبارت مربوط به تابع $c(r)$ چگالی، $[e^{-\beta\phi(r)} - 1]$ برای r های بزرگ که مقدار $\phi(r)$ به سمت صفر میل می‌کند صرف نظر کنیم، تقریب MSA برای تابع $c(r)$ به دست می‌آید:

$$c(r) = [e^{-\beta\phi(r)} - 1] = 1 - \beta\phi(r) - 1 = -\beta\phi(r) \quad (106-2)$$

واضح است که این تقریب در r های بزرگ تقریب خوبی است. اما لبوویتز و پرکاش این تابع را برای تمام محدوده‌ی r که پتانسیل بین مولکولی جفت از نوع جاذبه است به کار بردند. در تقریب MSA تابع همبستگی مستقیم در r های بزرگتر از σ ، تابع چگالی نیست. این عدم تابعیت از چگالی باعث می‌شود که بتوان این تقریب را برای گسترش نظریه‌ها در مدل‌های نظری به راحتی به کار برد. برای بسیاری از سامانه‌ها با استفاده از این تقریب می‌توان معادلات تحلیلی برای تابع توزیع شعاعی به دست آورد. نکته‌ی دیگری که توجه به آن ضروری است این تقریب MSA در حد دمای بی‌نهایت به تقریب PY تبدیل می‌شود. از آن جا که خواص ترمودینامیکی سامانه متشکل از کرات سخت تابع دما نیستند، تقریب MSA و PY برای سیال کره سخت جواب‌های کاملاً یکسان می‌دهند. نظریه‌ی HNC را می‌توان مکمل PY دانست، نظریه‌ی MSA ترکیب این دو نظریه است و برای سامانه‌های با پتانسیل جاذبه خوب کار می‌کند [8,69].

۲-۱۸- تقریب راجر-یانگ

در این تقریب تابع $g(r)$ به شکل زیر تعریف می‌شود [68]:

$$g_{RY}(r) = e^{-\beta\phi(r)} \left[1 + \frac{e^{f_{RY}(r)[h(r)-c(r)]} - 1}{f_{RY}(r)} \right] \quad (107-2)$$

$f_{RY}(r)$ تابع با حدود زیر است:

$$f_{RY}(r) = \begin{cases} \lim_{r \rightarrow 0} f_{RY} \rightarrow 0 \\ \lim_{r \rightarrow \infty} f_{RY} \rightarrow 1 \end{cases} \quad (108-2)$$

در حد $r \rightarrow 0$ این تابع همان تقریب PY خواهد بود و در $r \rightarrow \infty$ تقریب HNC را تولید می کند.

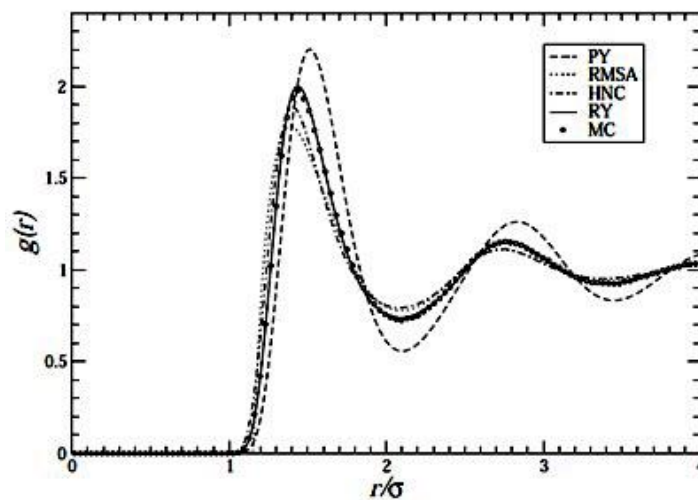
راجر و یانگ معادله‌ی زیر را برای تابع f_{RY} پیشنهاد کردند:

$$f_{RY}(r) = 1 - e^{-\alpha r} \quad (109-2)$$

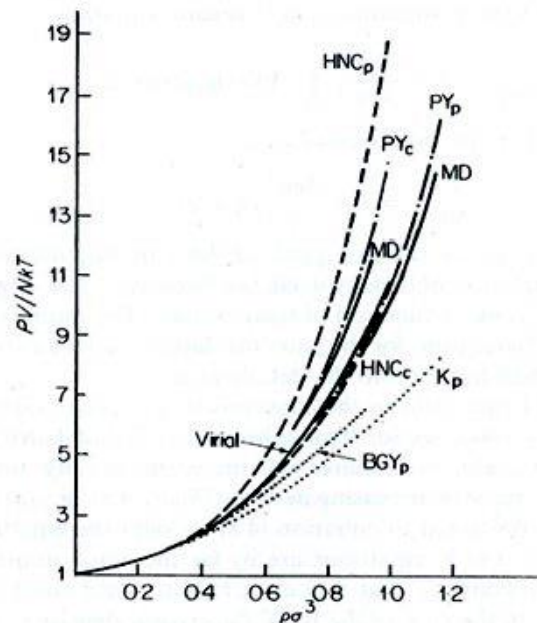
پارامتر α بعنوان پارامتر تطابق ویریالی و تراکم‌پذیری در نظر گرفته می‌شود و طوری تعیین می‌شود که فاکتور تراکم‌پذیری از دو روش ویریالی و معادله‌ی تراکم‌پذیری جواب یکسانی داشته باشند:

$$\frac{2\pi}{3} \rho^2 \int U'(r) g(r) r^3 dr = d \rho [\rho \int c(r, \rho) dr] \quad (110-2)$$

این تقریب برای سیال کره سخت و همچنین سامانه‌های با پتانسیل $1/r^n$ خوب کار می‌کند. می‌دانیم که در سامانه کرات سخت، $Z = PV / RT$ است و ضرایب ویریالی و همچنین آن‌تروپی اضافی همگی به چگالی وابسته بوده و به دما وابستگی ندارد [8].



شکل (۲-۱۶): مقایسه‌ی تابع توزیع شعاعی محاسبه شده با روشهای مختلف برای نوعی سیال



شکل (۲-۱۷): مقایسه بین $Z = PV / RT$ بدست آمده از روشهای مختلف [8].

همانطور که در اشکال (۲-۱۶) و (۲-۱۷) مشخص است، نظریه‌های یاد شده در حد چگالی کم و متوسط منطبق بر هم و همچنین منطبق بر نتایج شبیه‌سازی هستند ولی با افزایش چگالی این تطابق کاهش شدیدی می‌یابد. در حالت کلی می‌توان گفت که تقریب PY و HNC قادر به پیش‌بینی تبدیل فاز نیستند اما در پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی چون فشار و همچنین ضرایب ویرال بهتر عمل می‌کنند. در پایان می‌توان گفت که تمام نظریات گفته شده در چگالی پایین و متوسط خوب کار می‌کنند و عدم توافق در چگالی بالا یعنی محدوده‌ای که سیال مایع است اتفاق می‌افتد. در مقایسه PY و HNC می‌توان گفت که به جز اینکه قادر به پیش‌بینی انتقال فاز جامد به سیال نیستند، بطور کلی بهتر از BGY کار می‌کنند و در بیشتر مواقع PY بهتر از HNC است. در واقع HNC در حد دماهای پایین و چگالی متوسط کارایی بهتری دارد. نظر به اهمیت سیال کرات سخت در توسعه‌ی نظریات یاد شده، در بخش بعدی توضیحاتی پیرامون آن ارائه می‌شود [8,68,69].

۲-۱۹- سیال کرات سخت و اهمیت آن

کرات سخت دارای ویژگی‌ها و رفتارهای ویژه‌ای هستند که آنها را برای بررسی رفتار سیالات چگال مناسب می‌کند برخی از این ویژگی‌ها عبارتند از [8,68,69]:

۱- انتگرال پیکربندی سیالات متشکل از کرات سخت تنها به V, N وابسته است و وابستگی دمایی ندارد. به این ترتیب $g(r)$ و $P / \rho kT$ آن‌ها نیز به دما وابسته نیست.

۲- از آنجا که هیچ‌گونه نیروی جاذبه‌ای در سیالات متشکل از کرات سخت وجود ندارد تنها تبدیل فاز ممکن برای این سامانه‌ها گذار فاز سیال گازی به فاز مایع ایجاد قطره و در حقیقت تجمع مولکول به دور یکدیگر است. رخ دادن این گذار فاز نشان دهنده‌ی چیرگی نیروهای جاذبه بر انرژی جنبشی سامانه است که در سیال کراهی سخت این نیروهای جاذبه وجود ندارد. در حقیقت در سامانه‌ی مایع نیروهای برد بلند جاذبه مولکول را در کنار یکدیگر نگه می‌دارد و سبب می‌شود سیال بصورت پایدار باقی بماند و متلاشی نشود. در حالی که مدل سیال کراهی سخت تنها نیروی دافعه وجود دارد و جاذبه بطور مستقیم هیچ‌گونه سهمی در پتانسیل بین مولکولی ندارد. بنابراین چنین سیالی نمی‌تواند تبدیل فاز گاز به مایع داشته باشد. اما در چگالی‌های زیاد که فاصله‌های بین مولکولی کمتر از دو برابر قطر مولکول است انرژی جنبشی مولکول‌ها و برخوردهای نامتقارن ذرات به یکدیگر نیروی جاذبه‌ی موثری ایجاد می‌کند که منجر به پرتاب شدن دو ذره‌ی مجاور به سمت یکدیگر می‌شود. این جاذبه را می‌توان یک جاذبه‌ی غیرمستقیم نیز دانست که به جاذبه‌ی جنبشی معروف است [68]. در واقع وجود چنین جاذبه‌ای در چگالی بالا است که منجر به انتقال فاز سیال - جامد می‌شود. همین‌جا لازم است اشاره شود سامانه‌های واقعی که واجد چنین جاذبه‌ای باشند نیز وجود دارند، ولی چون جاذبه در مدل پتانسیل سامانه‌ی واقعی وجود دارد، بنابراین نقش جاذبه‌ی جنبشی در انتقالات فاز این سیالات کمتر است.

۳- خواص ترمودینامیکی تعادلی و همچنین خواص انتقالی کرات سخت تنها به مقدار $g(r)$ در نقطه‌ی تماس، $r = \sigma$ وابسته است نیازی به دانستن تابع $g(r)$ بر حسب r برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی نیست.

۴- نظریات مختلفی برای $g(r)$ سیالات کره‌ی سخت در دسترس است. نظریه‌های PY و HNC معادلات ریاضی ساده‌ای را برای $g(r)$ پیشنهاد می‌دهند که حتی در چگالی‌های بالا نیز کارایی دارند.

۵- نتایج حاصل از محاسبات و شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای فراوانی برای $g(r)$ و همچنین خواص ترمودینامیکی این سیالات در محدوده‌ی وسیعی از چگالی در دسترس است.

۶- سیالات واقعی در حد دماهای بالا شبیه به کرات سخت عمل می‌کنند. به عبارت دیگر در چنین دماهایی معادلات حالت سیالات واقعی به سمت معادلات حالت سیال کره‌ی سخت میل می‌کند.

۷- فرض "جمع‌پذیری جفت‌گونه" برای سیال کره‌ی سخت صحیح است. می‌دانیم که نیروی بین یک جفت مولکول برابر با منفی مشتق انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین آنهاست پس:

$$f_{ij} = -\frac{d\phi_{HS}(r_{ij})}{dr_{ij}}, r_{ij} = |r_j - r_i| \quad (111-2)$$

f_{ij} نشان دهنده‌ی نیروی است که از طرف مولکول j بر مولکول i وارد می‌شود. با توجه به نوع پتانسیل بین ذرات تنها در لحظه‌ی برخورد نیروی دافعه‌ی زیادی به یکدیگر اعمال می‌کنند پس:

$$f_{ij} = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (112-2)$$

و در فاصله‌های $r > \sigma$ ذرات حضور یکدیگر را احساس نمی‌کنند. در حقیقت در فاصله‌های $r \leq \sigma$ مقدار نیرو از نظر ریاضی تعریف نشده است ولی از نظر فیزیکی می‌دانیم که این مقدار باید

نامحدود باشد. بنابراین پتانسیل پیکربندی کل یک سامانه‌ی چند ذره‌ای را می‌توان بصورت مجموع پتانسیل جفت مولکول‌های برخورد کننده در نظر گرفت:

$$U_N(r_1 \dots r_N) = \sum_i \sum_{i>j} \phi_{HS}(r_{ij}); r_{ij} = |r_j - r_i| \quad (2-113)$$

این فرض که به فرض جمع‌پذیر جفت‌گونه معروف است برای سیال کره‌ی سخت کاملاً صحیح است [8]. با توجه به موارد ذکر شده مشخص است که این گونه سیالات نقش بسیاری مهمی در پایه‌گذاری مدل‌های نظری و هم‌چنین محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیال واقعی دارند. بنابراین بررسی این سیالات بسیار مهم و ضروری به نظر می‌رسد.

۲-۲۰- محاسبه‌ی تابع توزیع شعاعی سیال کره‌ی سخت

برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیال کره‌ی سخت نیاز به دانستن تابعیت $g(\sigma^+)$ نسبت به چگالی است. چندین نظریه‌ی مکانیک آماری و معادلات تجربی برای بیان این وابستگی به چگالی ارائه شده است که این روش‌ها را بطور کلی به دو دسته‌ی زیر تقسیم می‌کنند [69]:

- ۱- معادلاتی که $g(r)$ را برای تمام فواصل r بر حسب چگالی ارائه می‌دهند، مثل تقریب PY.
- ۳- معادلاتی که $g(r)$ در نقطه‌ی تماس یا بعبارتی در $r = \sigma$ ارائه می‌دهند. معادله‌ی معروف کارناهان-استرلینگ یکی از موارد است. اگرچه برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی کرات سخت تنها دانستن $g(\sigma^+)$ کفایت می‌کند، دانستن $g(r)$ برای تمام مقادیر r در نظریه‌هایی مانند اختلال و وردش که برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیالات حقیقی برحسب سیال کره‌ی سخت ارائه می‌شوند، لازم و ضروری است.

۲-۲۱- نظریه‌ی اختلال

به دلیل کافی نبودن اطلاعات پیرامون ساختار سیالات و نیروهای بین مولکولی و عدم وجود نظریه‌ی دقیق و رضایت بخش برای سیالات چگال (به استثنای حالت‌های خیلی ساده)، روشی متداول شده است که برای برطرف کردن مشکل یاد شده ابتدا توجه خود را به برخی خواص سیال چگال ایده‌آل متمرکز کرده و سپس خواص سیال چگال واقعی را به خواص ایده‌آل مربوط می‌کند. این روش، اساس نظریه‌ی اختلال را تشکیل می‌دهد. پایه‌ی فلسفی نظریه‌ی اختلال خیلی قدیمی است، نظریه‌های اولیه که در کتاب‌های باستانی یونان یافت می‌شود بیان می‌دارند که چون خواص طبیعت به آسانی قابل فهم نیست، می‌توان طبیعتی ایده‌آل برای آن فرض کرد تا خواصش را مشخص کرد. آنگاه تصحیحاتی را ایجاد کنیم که اختلافات بین طبیعت واقعی و ایده‌آل را در برگیرد [۷۵]. بنابراین نظریه‌های اختلال ابزاری بسیار مفید در مطالعه‌ی بسیاری از مباحث فیزیکی هستند. ایده‌ی اصلی این نظری، در نظر گرفتن یک سیستم ساده‌ی شناخته شده به عنوان سیستم مرجع است که اولین بار در سال ۱۹۴۵ توسط زوانزیگ^۱ (کسی که نخستین بار به مطالعه‌ی مایعات در مکانیک آماری مدرن پرداخت)، برای مطالعه‌ی سیستم آرگون مایع با در نظر گرفتن سیال کرات سخت به عنوان سیستم مرجع مطرح شد. در مرحله‌ی بعد، این نظری بیان می‌کند که نیروهای جاذبه به عنوان یک اختلال در سیستم مرجع رفتار می‌کنند. یک نظریه‌ی اختلال خوب باید به دو ویژگی اساسی داشته باشد:

الف) سیستم مرجع تا حد امکان به سیستم واقعی نزدیک بوده و خواص سیستم مبنا بطور دقیق مشخص باشد.

ب) سهم اختلال یا تصحیح به کار رفته کوچک باشد [75,76].

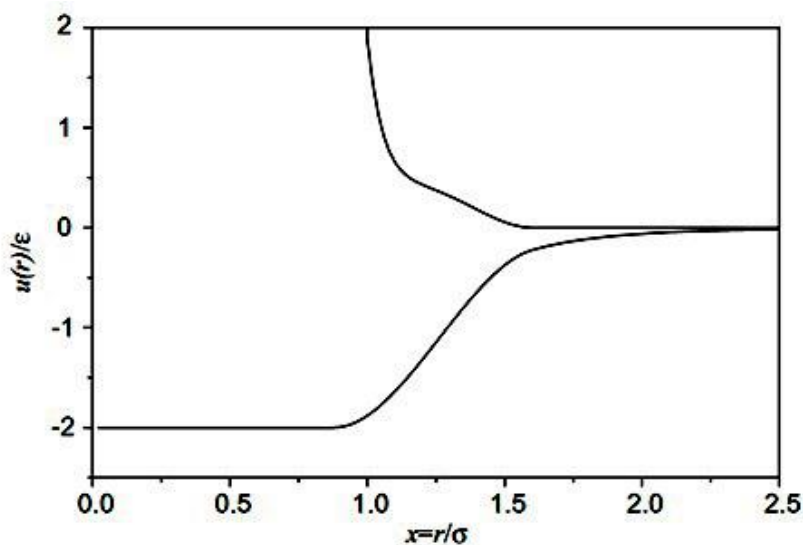
در نظریه‌ی اختلال، پتانسیل بر همکنش سیال $U(r)$ ، به دو بخش پتانسیل مرجع $U_0(r)$ ، و پتانسیل اختلال $U_1(r)$ تقسیم می‌شوند. پتانسیل مرجع سهم دافعه پتانسیل بین مولکولی

¹ - Zwanzing

(نظیر برهم‌کنش‌های کوتاه برد پتانسیل کرات سخت) را نشان می‌دهد و سهم نیروهای جاذبه و سایر عوامل به عنوان عامل اختلال در سیستم اعمال می‌شود یعنی:

$$U(r) = U_0(r) + \lambda U_1(r) \quad (114-2)$$

که λ پارامتر اختلال بوده و بین صفر و یک تغییر می‌کند [77,78]. در شکل (۱۸-۲) تقسیم پتانسیل LJ به دو قسمت مرجع و اختلال نشان داده شده است.



شکل (۱۸-۲): تقسیم پتانسیل LJ به دو قسمت مرجع و اختلال [70]

معادله‌ی انرژی آزاد هلمهولتز برای یک سال را نیز می‌توان بر اساس نظری اختلال بصورت زیر بیان کرد:

$$A = -kT \ln \int e^{-\frac{\phi}{kT}} dr_1 \dots dr_N \quad (115-2)$$

که ϕ انرژی پتانسیل کل سیال و r_1 موقعیت مولکول ۱ و غیره می‌باشد. A بصورت یک سری توانی از پارامتر اختلال در درجه حرارت و چگالی ثابت بصورت زیر بسط داده می‌شود:

$$A = A_0 + A_1 + A_2 + \dots \quad (116-2)$$

$$A_1 = \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} \lambda \quad (117-2)$$

$$A_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} \lambda^2 \quad (118-2)$$

که A_0 انرژی آزاد هلمولتز سیستم مرجع، A_1 انرژی آزاد مرتبه‌ی اول و شامل میانگین اثرات بر هم کنش عامل اختلال $\varphi_1(r)$ روی سیستم مرجع است، A_2 و A_3 و ... به ترتیب انرژی‌های آزاد مرتبه دوم، سوم و غیره هستند [75].

از مثال‌های نظری اختلال می‌توان به مدل واندروالس و معادله‌ی ویریا که یکی از معروف‌ترین نظریه‌های اختلال است اشاره کرد. نظریه‌ی اختلال معادله‌ی ویریا، برای گازهای غیر ایده‌آل در چگالی‌های متوسط است. به این صورت که سیستم مرجع گاز ایده‌آل (سیال ایده‌آل شده) انتخاب می‌شود و ضریب تراکم پذیری، Z بسطی از چگالی حول Z_0 نوشته می‌شود (Z_0 تراکم پذیری سیستم مرجع است).

$$Z = \frac{PV}{\rho RT} = Z_0 + Z_1 + Z_2 + \dots \quad (119-2)$$

که در آن:

$$Z_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{\rho=0} \rho \quad (120-2)$$

$$Z_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_{\rho=0} \rho^2 \quad (121-2)$$

بنابراین:

$$Z_3 = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^3 Z}{\partial \rho^3} \right)_{\rho=0} \rho^3 \quad (122-2)$$

$$Z_4 = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^4 Z}{\partial \rho^4} \right)_{\rho=0} \rho^4 \quad (123-2)$$

که Z_1 جمله اول اختلال بوده و بر ضریب دوم ویریا دلالت دارد، Z_2 بر ضریب سوم ویریا و همین طور تا آخر ادامه دارد. از آنجایی که سیستم مرجع گاز ایده‌آل است، معادله‌ی (123-2) فقط برای گازهایی که از حالت ایده‌آل خیلی دور نباشند مفید است [75]. مثال مشهور دیگر،

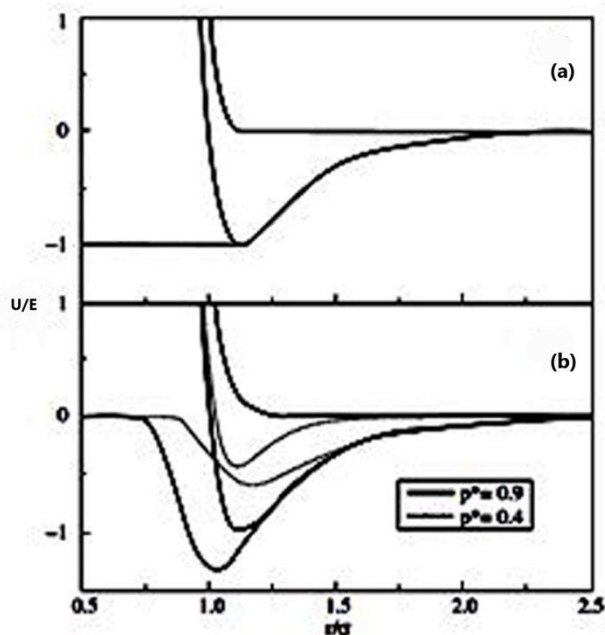
بارکر^۱ و هندرسون است که از سیال کرات سخت به عنوان پتانسیل مرجع در مطالعه‌ی سیستم چاه مربعی استفاده کردند. ویک - چاندر - اندرسون^۲ (WCA) پتانسیل لنارد - جونز را به دو بخش دافعه و جاذبه تقسیم کردند، و برای بهبود نتایج در نواحی مختلف از دما و چگالی، سیستم مرجع را اصلاح کردند. در نظریه‌ی WCA به جای استفاده از سیال کرات سخت با قطر مولکولی σ ثابت، σ به دما و چگالی وابسته است. این تغییر سیستم موجب می‌شود که دافعه‌ی سخت سیال کرات سخت به دافعه‌ی نرم تبدیل شود، یعنی متناسب با شرایط ترمودینامیکی سیستم تغییر می‌کند. همچنین دوه و هایمت پتانسیل لنارد - جونز را به دو بخش دافعه و جاذبه تقسیم کردند و برای بخش اختلال وابستگی دانسیته در نظر گرفتند. توجه فیزیکی روش دوه و هایمت^۳ بر این مبنا استوار است که در دانسیته‌های بالا بخش دافعه‌ی پتانسیل سهم غالب سیستم می‌باشد در حالیکه در دانسیته‌های کم، قسمت جاذبه نقش تعیین کننده و مهم در سیستم مورد مطالعه را ایفا می‌کند [70].

سایر نظریات سیال چگال که مبتنی بر روش اختلال هستند برای بهبود نتایج خود علاوه بر استفاده از سیال مرجع با دافعه‌ی نرم، سهم عبارات بالاتر بسط معادله‌ی (۲-۱۱۶) را در نظر می‌گیرند. یکی از راهکارهای مناسب برای بررسی صحت مدل‌های به کار رفته پیش‌بینی رفتار فاکتور ساختار سیال می‌باشد، از این رو در قسمت بعد به توصیف آن می‌پردازیم.

¹ Barker

² Weeks Chandler Anderson

³ Duh and Haymet



شکل (۲-۱۹): (a) تقسیم پتانسیل LJ به دو قسمت مرجع و اختلال بر مبنای روش WCA

(b) تقسیم پتانسیل LJ به دو قسمت مرجع و اختلال بر مبنای روش Duh and Haymet [70].

۲-۲۲- سامانه‌های واقعی و فاکتور ساختار

ساختار سیالات چگال تحت تاثیر عامل هندسی کسر انباشتگی سامانه و یا در واقع نیروهای کوتاه برد دافعه است و جاذبه بطور کلی تنها در تعیین حجم سیال نقش دارد. بنابراین در سامانه‌های خطی متراکم به جرأت می‌توان گفت که تنها با داشتن $c(r)$ در فاصله‌ی کمتر از قطر مولکول σ یعنی تابع همبستگی مستقیم سامانه کرات سخت می‌توان فاکتور ساختار سیال $S(k)$ را در کل محدوده‌ی k مشخص کرد. نقش مهم نیروهای دافعه در تعیین ساختار سیال از دیرباز مورد بحث محققان بوده است. در واقع نقش نیروهای دافعه و جاذبه در فاکتور ساختار را آسان‌تر از نقش آن‌ها در تابع همبستگی جفت می‌توان تفکیک کرد. طوری که k های بزرگ‌تر و متوسط نیروهای دافعه عامل اصلی مشخص کننده‌ی رفتار کیفی فاکتور ساختار دخالت دارند و محدوده‌ای از k که تحت تاثیر نیروهای جاذبه است نیز با افزایش چگالی کاهش می‌یابد. بطور کلی در چگالی

کاهش یافته‌ی بزرگتر از $\rho\sigma^3 = 0.65$ اثر جاذبه در فاکتور ساختار قابل چشم‌پوشی است. با توجه به این مشاهدات از دیدگاه فیزیکی تفکیک کامل پتانسیل به دو جمله‌ی جاذبه و دافعه قابل توجیه است. در مایعات با چگالی زیاد و همچنین در دمای بالا فاصله متوسط نزدیکترین همسایه‌ها با موقعیت کمینه پتانسیل r_m مطابقت دارد. در چنین شرایط ترمودینامیکی بخشی از پتانسیل که به فاصله‌ی بین r_m و σ مربوط است اهمیت ویژه‌ای پیدا می‌کند. بنابراین طبیعی است که در چنین شرایطی نیروهای دافعه دارای اهمیت باشند و ساختار سیال نیز به وسیله‌ی همین نیروها تعیین می‌شود [8,69]. از شبیه‌سازی‌های که بر روی سامانه‌های مایعات انجام شده است می‌توان نتایج کلیدی زیر را استخراج کرد:

۱- در بردارهای موج بزرگ و متوسط $\sigma \geq \pi k$ ، رفتار کیفی $S(k)$ از نیروی دافعه مشخص می‌شود نیروی جاذبه در k های کم دخالت دارند.

۲- در چگالی بالای $\rho\sigma^3 = 0.65$ رفتار $S(k)$ حتی در k های کوچک حداقل بطور کیفی تنها از نیروی دافعه مشخص می‌شود.

از دیدگاه دیگر فاکتور ساختار را می‌توان به پاسخ سامانه در برابر عامل اغتشاش مربوط دانست. مشخص شده است که نیروهای دافعه عامل اصلی پاسخ به این اغتشاش هستند.

نتایجی که از مطالعات محققان بر روی فاکتور ساختار به دست آمده را می‌توان بصورت زیر آورد:

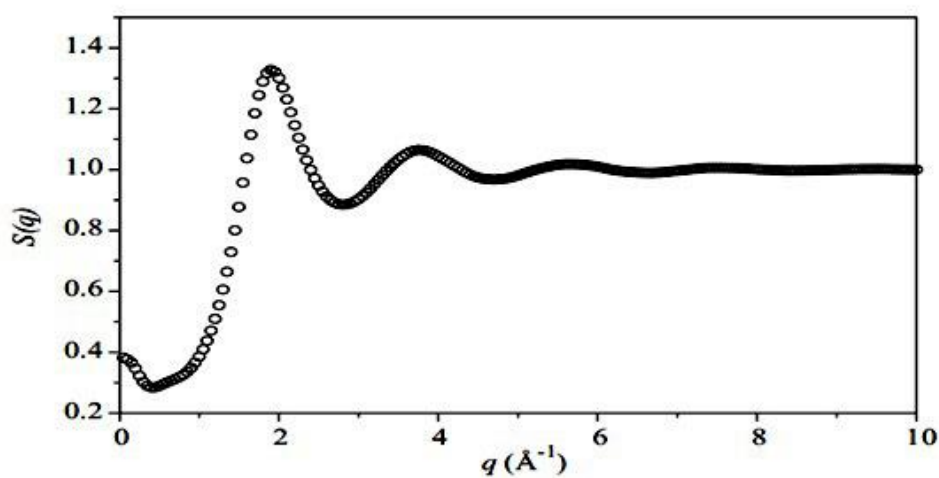
۱- برای مایعات ساده با پتانسیل جمع‌پذیر جفت‌گونه در چگالی متوسط و زیاد، نوشتن پتانسیل بصورت جمع نیروهای جاذبه و دافعه قابل پذیرش است.

۲- در بررسی تاثیر قسمت‌های مختلف پتانسیل جاذبه و دافعه بر ساختار مایع فاکتور ساختار مایع که در واقع تبدیل فوریه‌ی تابع همبستگی جفت است نسبت به خود تابع همبستگی ترجیح داده می‌شود.

۳- برای سیالاتی با چگالی کاهش یافته $\rho\sigma^3 = 0.5$ در گستره‌ی بردار موج $k, \sigma \geq \pi$ ، پتانسیل جاذبه روی فاکتور ساختار سیال تاثیر می‌گذارد و اثر آن با افزایش چگالی کاهش می‌یابد.

۴- در گستره‌ی $k, \sigma \geq \pi$ ، رفتار کیفی $S(k)$ از نیروی دافعه مشخص می‌شود وقتی که چگالی کاهش یافته بیشتر از 0.165 می‌شود رفتار فاکتور ساختار در کل محدوده‌ی k تنها به وسیله‌ی نیروی‌های دافعه تعیین می‌گردد.

بر پایه‌ی آن چه در بالا گفته شد می‌توان نتیجه گرفت که ساختار سیال در دما و چگالی بالا بطور اساسی به وسیله نیروهای کوتاه برد دافعه تعیین می‌شود. بنابراین طبیعی است که در چنین شرایطی بتوان از نظریه‌ی اختلال برای محاسبه خواص ترمودینامیکی سامانه‌های واقعی بهره جست. شکل (۲-۲۰) فاکتور ساختار سیال آرگون را که با استفاده از آزمایشات پراکندگی اشعه‌ی نوترونی به دست آمده نشان می‌دهد.



شکل (۲-۲۰): فاکتور ساختار بدست آمده آزمایشات پراکندگی نوترونی برای Ar در $T = 350K$

$$\text{و } \rho = 12.3 \text{ atoms.nm}^{-3} \text{ [70].}$$

یکی از ویژگی‌های جالب توجه فاکتور ساختار این است که یک معادله‌ی ترمودینامیکی شناخته شده بین حد طول موج بلند آن، یعنی $S(0)$ و تراکم‌پذیری همدم، κ_T ، وجود دارد. همان‌طور که

قبلاً بیان گردید با داشتن تابع توزیع شعاعی جفت یا تابع همبستگی مستقیم می‌توان سایر خواص ترمودینامیکی سیال را به دست آورد. تابع $c(r)$ بصورت زیر با κ_T رابطه دارد [69]:

$$B_r = \frac{1}{KT} \frac{1}{\rho \kappa_T} = 1 - 4\pi\rho \int_0^{\infty} c(r)r^2 dr \quad (124-2)$$

که B_r ضریب کشیدگی کاهش یافته^۱، عکس تراکم‌پذیری همدما، κ_T ، است. از آنجایی که $c(k)$ عبارت است از:

$$c(k) = 4\pi \int c(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr \quad (125-2)$$

بنابراین در $k = 0$ داریم:

$$c(0) = 4\pi \int c(r)r^2 dr \quad (126-2)$$

و با استفاده از معادله‌ی (۱۲۶-۲) در $k = 0$ داریم:

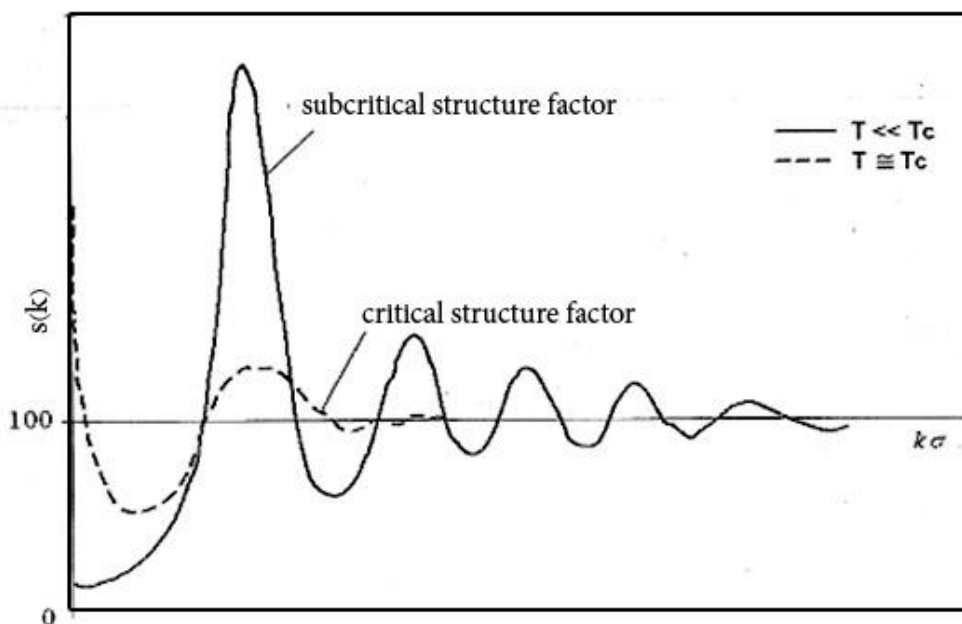
$$S(0) = \frac{1}{1 - \rho c(0)} \quad (127-2)$$

و با جایگذاری معادلات (۱۲۴-۲) و (۱۲۶-۲) در معادله‌ی (۱۲۷-۲) خواهیم داشت:

$$S(0) = kT \rho \kappa_T \quad (128-2)$$

این معادله نشان می‌دهد که $S(k)$ در $k = 0$ معادل یک خاصیت ترمودینامیکی در سیستم است. به دلیل اینکه چگالی سیال با تراکم‌پذیری رابطه‌ی عکس دارد، لذا در چگالی بالا $S(0)$ به سمت صفر می‌رود اما در مناطقی که تراکم‌پذیری بالاست، نظیر نقطه‌ی بحرانی و نواحی انتقال فاز، افزایش غیر منتظره‌ای در مقادیر $S(k)$ در $k \rightarrow 0$ مشاهده می‌شود [79, 82]. شکل (۲۱-۲) تفاوت آشکار رفتار $S(k)$ را در نواحی مختلف دمایی برای نوعی سیال نشان می‌دهد.

¹ Reduced bulk modulus



شکل (۲-۲۱): تفاوت آشکار رفتار $S(k)$ در نواحی مختلف دمایی برای نوعی سیال [83].

همانطور که در شکل مشخص است، با کاهش بردار موج، $k \rightarrow 0$ ، مقدار تابع $S(k)$ به بی‌نهایت میل می‌کند. افزایش $S(0)$ در مجاورت نقطه بحرانی نشان دهنده‌ی افت و خیزهای با طول موج بلند در این ناحیه می‌باشد. یکی دیگر از ویژگی‌های فاکتور ساختار سیال این است که می‌تواند با استفاده از تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه برهم‌کنش‌های بین مولکولی سیال ساده را مشخص کند [84,85] و اگر سیستم چند ذره‌ای باشد بر هم‌کنش مؤثر بین آنها توسط فاکتور ساختار قابل تعیین است. صحت و دقت بر هم‌کنش‌های به دست آمده از توابع $S(k)$ وابسته به پارامترهای زیر است [86]:

الف) صحت اطلاعات $S(k)$ در ناحیه‌ای از k که در آن اندازه‌گیری $S(k)$ انجام می‌شود.

ب) تقریب‌های به کار رفته در روش.

ویک و همکارانش^۱ در سال ۱۹۷۱ نشان دادند که فاکتور ساختار محاسبه شده از روی شاخه‌ی دافعه‌ی پتانسیل بین مولکولی در یک سیال لنارد - جونز (۶، ۱۲) با چگالی بالا، با مقدار محاسبه شده‌ی آن از روی پتانسیل بین مولکولی کل که شامل سهم نیروهای جاذبه نیز می‌شود دارای

¹ Weeks et al

توافق بسیار خوبی است [87]. تابع $S(k)$ در نواحی k کم دارای یک مقدار مینیمم، $S(k_{min})$ است که از معادله‌ی O.Z قابل پیش‌بینی است. نظریه‌ی $ORPA^1$ وجود $S(k_{min})$ در k کم که سهم نیروهای جاذبه در بر هم‌کنش بین مولکولی سیستم را نشان می‌دهد، پیش‌بینی می‌کند [87]. با افزایش چگالی سیال و کاهش سهم نیروهای جاذبه در بر هم‌کنش بین مولکولی، موقعیت $S(k_{min})$ به سمت $k = 0$ میل می‌کند. از آنجایی که برای محاسبه $S(k)$ در k کم نیاز به انتخاب دقیق پتانسیل بر هم‌کنش سیستم داریم اما برای محاسبه آن در k زیاد، استفاده از سهم دافعه پتانسیل بین مولکولی نیز بسنده می‌کند، بنابراین بررسی رفتار $S(k)$ در k کم از اهمیت ویژه‌ای نسبت به بررسی رفتار آن در مقادیر k زیاد برخوردار است.

در سال‌های اخیر آزمایشات بسیار دقیقی از پراکندگی X و نوترونی برای اندازه‌گیری $S(k)$ در k کم تحت عنوان آزمایشات $SAXS^2$ و $SANS^3$ انجام گرفته است. نتایج این نوع آزمایشات می‌توانند برای بررسی و مقایسه‌ی $S(k)$ محاسبه شده از روش‌های نظری، مورد استفاده قرار گیرد. همچنین این نتایج برای استخراج و بررسی صحت پتانسیل بین‌مولکولی سیستم به کار می‌روند [82-88]. از آنجایی که هر گونه خطای ناشی از انتخاب مدل پتانسیل و یا تقریب‌های به کار رفته در فرآیند تبدیل فوریه، یعنی $c(k)$ بزرگتر جلوه می‌کند شایسته است حداکثر دقت را در انتخاب مدل پتانسیل و محدوده‌ی ترمودینامیکی که در آن از تقریب‌ها استفاده می‌کنیم مبذول کنیم. بررسی‌های به عمل آمده نشان می‌دهد که شناسایی ساختار سیالات ساده‌ی تک اتمی با استفاده از روش حل معادلات انتگرالی و انتخاب یک پتانسیل بر هم‌کنش مناسب امکان‌پذیر است. تنها باید توجه کرد که مدل‌های پتانسیل مناسب باید دارای سهم عمده‌ای برای بر هم‌کنش‌های دو تایی (جفت) باشند [89-91].

¹ Optimized Random Phase Approximation

² Small Angle X – ray Scattering

³ Small Angle X – ray Scattering

۲-۲۳- پارامتر طول همبستگی

همان‌طور که قبلاً بیان کردیم همبستگی بین ذرات تشکیل دهنده‌ی یک سیال را می‌توان با توابع همبستگی نشان داد و به این منظور پارامتری تحت عنوان طول همبستگی مطرح می‌شود که تابعیت دما و چگالی دارد. این همبستگی در شرایط فشار و دمای معمولی دارای بردی در حدود ۳ الی ۴ قطر مولکولی است. ولی طول این همبستگی یعنی بیشترین فاصله‌ای که یک مولکول مرکزی بر دورترین اطراف خود اثر می‌گذارد، در ناحیه‌ی بحرانی بطور غیر عادی بسیار بزرگ و در ابعاد حدود 10^3 الی 10^4 قطر مولکولی قرار می‌گیرد. در واقع تشکیل خوشه‌هایی با ابعاد ماکروسکوپی در این ناحیه ناشی از توسعه‌ی قابل ملاحظه برد تابع همبستگی جفت، $g(r)$ در این ناحیه است [8,92,93]. گرچه تابع $g(r)$ یا $h(r)$ بطور عمده با برهم‌کنش‌های جفت مربوط می‌شوند، ولی افزایش غیر قابل انتظار برد تابع $g(r)$ در این ناحیه به نوع پتانسیل برهم‌کنش جفت بستگی ندارد. مقدار تابع $g(r)$ در r های بزرگ به اثرات محیط و حضور سایر ذرات به جز ذره ۱ و ۲ بستگی دارد. به عبارت دیگر طول همبستگی در نزدیکی T_c خیلی بزرگتر از برد پتانسیل جفت است و به نظر می‌رسد که اثرات محیط و رفتار تجمعی مولکول‌ها در این ناحیه مهم‌ترین عامل باشد، بطوری که خواص سیستم مستقل از پتانسیل جفت است. از این رو انتظار می‌رود که رفتار بحرانی سیالات، مغناطیس‌ها و مخلوط‌های مایع در نزدیکی دمای بحرانی یکسان باشد [94].

طول همبستگی پارامتر بسیار مهمی است که با افت و خیز بحرانی متناسب است و از طرفی بطور تجربی نیز از اطلاعات $S(k)$ قابل اندازه‌گیری می‌باشد. جالب توجه است که این پارامتر مانند سایر خواص ترمودینامیکی در امتداد یک هم‌حجم بحرانی وقتی به دمای بحرانی نزدیک می‌شویم به بی‌نهایت میل می‌کند و به نظر می‌رسد که بتوان با استفاده از آن رفتار سایر خواص ترمودینامیکی سیال را در نزدیکی نقطه بحرانی از روی رفتار ξ پیش بینی نمود [95-98].

آزمایشات پراکندگی اشعه‌ی X یا نوترونی در زاویه کوچک، SANS و SAXS، اطلاعاتی را در مورد طول همبستگی سیالات فوق بحرانی ارائه می‌نمایند. ولی از آنجا که آزمایشات یاد شده با محدودیت‌های آزمایشگاهی زیاد روبه‌رو هستند، این اطلاعات بسیار اندک است. به ویژه اینکه این آزمایشات فقط برای تعداد کمی از سیالات که فشار و دمای بحرانی پائینی دارند انجام شده است [96,97]. بنابراین با توجه به اهمیت پارامترهای ξ ، پیش‌بینی رفتار طول همبستگی بصورت نظری بسیار ضروری به نظر می‌رسد. به همین منظور ما در قسمت بعدی، به بیان ارتباط ξ با فاکتور ساختار و نیز تغییرات $S(k)$ در نواحی گوناگون ترمودینامیکی خواهیم پرداخت.

۲-۲۳-۱- رابطه‌ی بین $S(k)$ و طول همبستگی ξ

رفتار مجانبی تراکم‌پذیری هم‌دما در نقطه‌ی بحرانی باعث می‌شود تا فاکتور ساختار سیال در $k = 0$ نیز دارای رفتار مجانبی مشابهی باشد. زیرا $S(0)$ از طریق معادله (۲-۱۲۸) با κ_T مربوط است. چنین رفتار مجانبی برای $S(0)$ در ناحیه بحرانی بطور تجربی نیز قابل مشاهده است [99,100]. با کاهش بردار موج، $k \rightarrow 0$ ، مقدار تابع $S(k)$ به بی‌نهایت میل می‌کند. افزایش $S(0)$ در مجاورت نقطه بحرانی نشان دهنده‌ی افت و خیزهای با طول موج بلند در این ناحیه می‌باشد. افت و خیز زیاد در ضریب شکست سیال در مجاورت دمای بحرانی که باعث شیری رنگ شدن سیال می‌شود کدوری بحرانی^۱ نامیده می‌شود [99,101]. مطابق با نظریه‌ی O.Z، شدت پراکندگی، $I(k)$ در نزدیکی $k = 0$ برای نواحی نزدیک به نقطه‌ی بحرانی عبارت است از:

$$I(k) = \frac{I(0)}{(1 + \xi^2 k^2)} \quad (۲-۱۲۹)$$

که $I(0)$ شدت پراکندگی در $k = 0$ معادله بین $I(k)$ و $S(k)$ نیز عبارت است از:

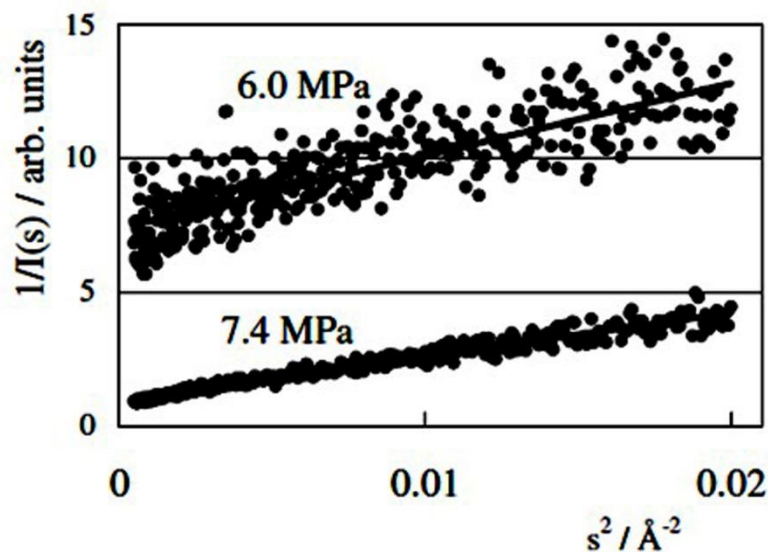
$$I(k) = \rho b^2 S(k) \quad (۲-۱۳۰)$$

^۱ Critical opalescence

که ثابت b طول پراکندگی اشعه‌ی ایکس یا نوترونی برای سیال مورد نظر است [100]. با ترکیب معادلات فوق خواهیم داشت:

$$S(k) = \frac{S(0)}{(1 + \xi^2 k^2)} \quad (2-131)$$

که $S(0)$ از طریق معادله (2-128) با ضرایب تراکم‌پذیری همدم مرتب است. معادله‌ی (2-131) صرفاً یک معادله‌ی تجربی است، که برای ناحیه‌ی فوق بحرانی صادق است. از این رو با رسم منحنی $\frac{1}{S(k)}$ بر حسب k^2 که اصطلاحاً به آن منحنی O.Z می‌گویند، می‌توان طول همبستگی را از شیب منحنی به دست آورد. همچنین این منحنی بصورت تجربی و با آزمایشات پراکندگی اشعه‌ی X و نوترونی قابل تعیین است که برای سیال زنون در شکل (2-22) نشان داده شده است.



شکل (2-22): منحنی O.Z تجربی برای سیال فوق بحرانی زنون در دمای $302.0K$ [102].

معمولاً به دلیل خطا و محدودیت در اندازه‌گیری $S(0)$ مقدار آن را از معادله‌ی (2-128) با استفاده از اطلاعات PVT سیال محاسبه و در معادله‌ی (2-131) جایگزین می‌نمایند [96,98]. همان‌طور که در بخش قبلی نیز بیان شد به دلیل اندک بودن اطلاعات تجربی در مورد طول همبستگی

سیالات مختلف، ما روشی را برای پیش بینی رفتار این پارامتر در ناحیه‌ی بحرانی در بخش بعدی ارائه می‌کنیم.

۲-۲۳-۲- پیش‌بینی رفتار ξ در ناحیه‌ی بحرانی

مشخص شده است که با نزدیک شدن حالت ترمودینامیکی سیال به نقطه بحرانی از هر سو، برد همبستگی بین ذرات سیستم بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد، بطوری که بر هم‌کنش‌های کوتاه برد بین مولکولی تأثیر چندانی بر رفتار سیستم در این ناحیه ندارند. در این شرایط طول همبستگی که ناشی از رفتار تجمعی مولکول‌ها یا اتم‌های سیستم است از تابع $S(k)$ در k کم به دست می‌آید. اما محاسبه $S(k)$ در k کم بصورت نظری برای سیالی که در نزدیکی نقطه بحرانی قرار دارد با مشکلات عمده‌ای روبه‌رو است [93,103].

نخست به دلیل آنکه برد تابع همبستگی جفت، $g(r)$ ، در این ناحیه بسیار زیاد و از ابعاد ماکروسکوپی است، نتایج شبیه‌سازی برای پیش‌بینی رفتار $S(k)$ در k کم که مبتنی بر برون‌یابی قسمت برد بلند تابع $g(r)$ است، ممکن است غیرواقعی به نظر برسند [89,90]. اما همان‌طور که قبلاً نیز اشاره گردید بر خلاف تابع $g(r)$ که در ناحیه‌ی بحرانی برد بلندی دارد تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ همیشه در گستره‌ی وسیعی از حالت‌های ترمودینامیکی حتی در نزدیکی نقطه بحرانی دارای برد کوتاهی است [8]. از این لحاظ ما برای پیش‌بینی تابع $S(k)$ در k کم برای نواحی بحرانی از تعریفی برای تابع $c(r)$ استفاده خواهیم کرد و بعد از پیش‌بینی رفتار $S(k)$ در k کم رفتار طول همبستگی سیال را در این ناحیه بررسی می‌کنیم.

ریتو و تاو بسط تابع $c(k)$ تبدیل فوریه تابع $c(r)$ را در نواحی k کم برای حالت‌های ترمودینامیکی دور از نقطه بحرانی بصورت زیر ارائه نمودند [70]:

$$c(k) = c(0) + c_2 k^2 + c_3 |k^3| + c_4 k^4 \dots \quad (2-132)$$

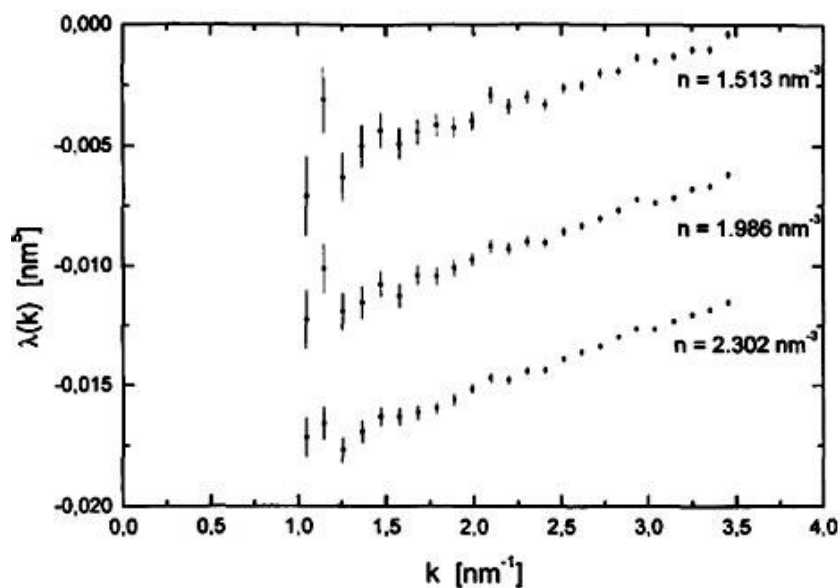
که در این عبارت، ضرایب c_2 و c_3 به ترتیب به بر هم کنش‌های دوتایی و سه تایی مربوط هستند و می‌توان از ضرایب c_4 و بالاتر از آن در k های کم صرف نظر نمود. از آنجایی که تابع $c(r)$ برای نواحی بحرانی نیز کوتاه برد باقی می‌ماند، ما می‌توانیم بسط فوق را در ناحیه بحرانی نیز به کار ببریم. اگر به کمک معادله O.Z معادله‌ی (۲-۵۲) تابع $c(k)$ را از معادله‌ی (۲-۱۳۲) محاسبه نمائیم و آن را در معادله‌ی (۲-۱۳۱) قرار دهیم. آنگاه ضریب c_2 بصورت زیر به دست می‌آید:

$$c_2 = \frac{-\xi^2}{\rho S(0)}; \xi^2 = -\rho c_2 S(0) \quad (2-133)$$

که $S(0)$ از طریق معادله‌ی (۲-۱۲۸) محاسبه می‌شود. بدین ترتیب معادله‌ی اخیر نشان می‌دهد که اگر ضریب c_2 در معادله‌ی (۲-۱۳۳) مشخص شود، آنگاه می‌توان طول همبستگی را محاسبه نمود. برای به دست آوردن ضریب c_2 از معادله‌ی (۲-۱۳۲) می‌توان تابع $\lambda(k)$ را بصورت زیر تعریف کرد:

$$\lambda(k) = \left[\frac{c(k) - c(0)}{k^2} \right] = c_2 + c_3 k + \dots \quad (2-134)$$

همان طور که اشاره شد برای نواحی k کم می‌توان از ضرایب c_4 به بالا صرف نظر کرد و معادله‌ی (۲-۱۳۴) را فقط تا دو جمله در طرف راست آن باقی گذاشت. در مرحله‌ی بعد با رسم منحنی $\lambda(k)$ بر حسب k در مناطقی از k که منحنی فوق خطی است، می‌توان ضرایب c_2 و c_3 را به ترتیب از عرض از مبدأ و شیب خط به دست آورد. برای اطمینان از اینکه ضرایب بالاتر در معادله‌ی نقش تعیین کننده‌ای ندارد، بایستی مقادیری از انتخاب شوند که منحنی بر حسب k خطی باشد. به عبارت دیگر اگر ضرایب بالاتر در تابع $\lambda(k)$ مقادیر قابل ملاحظه‌ای داشته باشند آنگاه معادله بر حسب k خطی نخواهند بود. در نهایت با تعیین c_2 و محاسبه‌ی $S(0)$ می‌توان طول همبستگی را از معادله‌ی (۲-۱۳۳) به دست آورد [70].



شکل (۲-۲۳): نمودار $\lambda(k)$ بر حسب k برای آرگون در دمای $138.75K$ و چگالی‌های مختلف

[70].

بدین ترتیب ما با استفاده از مدل، مقدار $S(k)$ در k کم را برای سیال فوق بحرانی محاسبه و سپس با استفاده از معادله اورنیشتن - زرنیک، $c(k)$ را به دست می‌آوریم:

$$c(k) = \frac{S(k) - 1}{\rho S(k)} \quad (2-135)$$

با توجه به اهمیت حصول فاکتور ساختار در k کم، و همچنین با توجه به ناتوانی بسیاری از مدل‌ها در پیش‌بینی رفتار $S(k)$ در ناحیه‌ی k کم به خصوص زمانی که به منطقه بحرانی و یا انتقال فاز نزدیک می‌شویم، ما در این پایان نامه با استفاده از یک مدل برای تابع همبستگی مستقیم که با برهم‌کنش جفت مؤثر مربوط است، رفتار $S(k)$ را در k کم برای نواحی زیر بحرانی، بحرانی و فوق بحرانی پیش‌بینی می‌نمائیم که در فصل بعدی به تفصیل به آن خواهیم پرداخت.

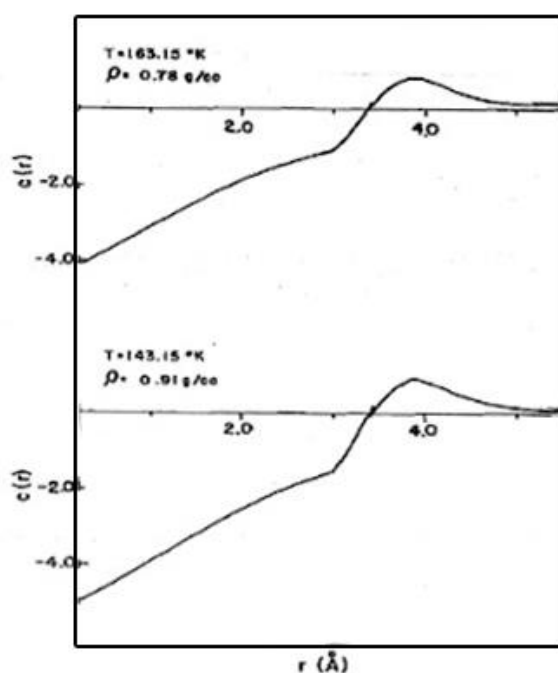
همان‌طور که در قسمت قبلی بیان شد بررسی سیستم‌های چگال به دلیل نظم کوتاه بردی که دارند با مشکل روبرو است. در این راستا تلاش‌های گسترده‌ای بر اساس نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع شکل گرفتند که مهم‌ترین آنها تابع توزیع شعاعی جفت، $g(r)$ است. هر چند این تابع از طریق فاکتور ساختار، $S(k)$ از آزمایشات پراکندگی اشعه‌ی X و نوترونی قابل تعیین است ولی به دلیل آنکه $S(k)$ به دما و چگالی بستگی دارد برای تعیین آن در هر دما و چگالی بایستی یک آزمایش مستقل انجام داد. بنابراین با توجه به محدودیت‌هایی که در این نوع آزمایشات وجود دارد و اینکه انجام آن‌ها در تمام حالت‌های ترمودینامیکی امکان‌پذیر و مقرون به صرفه نیست، طی چند دهه‌ی گذشته تلاش‌های فراوانی برای محاسبه‌ی $S(k)$ به طریق نظری صورت گرفته است که بیشتر این نظریه‌ها مبتنی بر روش حل معادلات انتگرالی می‌باشند که به دلیل تقریب‌های به کار رفته برای حل آن‌ها، برای محدوده‌ی خاصی از دما، فشار و بردار موج k قابل استفاده هستند.

از آنجا که تابع $S(k)$ دارای نوساناتی است که تعداد و عمق این نوسانات متأثر از برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی است که در هر دما تغییر می‌کنند، بنابراین تعیین $S(k)$ به روش نظری احتیاج به محاسبات پیچیده و طولانی دارد. در این میان، محاسبه‌ی $S(k)$ در k کم، $k \sigma < 2\pi$ ، نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. چون شکل صحیح $S(k)$ در این ناحیه از k به انتخاب دقیق پتانسیل برهم‌کنش سیستم بستگی دارد، بنابراین در این تحقیق سعی شده است تا از مدلی استفاده شود که علاوه بر پیش‌بینی صحیح $S(k)$ ساده بوده و همچنین حجم محاسبات در آن کم باشد.

در این فصل ابتدا به معرفی تابع $c(r)$ انتخاب شده و به دست آوردن متغیرهای آن پرداخته و سپس رفتار $S(k)$ را در نواحی مختلف، بالاخص در ناحیه‌ی k کم را بررسی می‌نماییم. در نهایت پارامتر طول همبستگی، ξ را به دست می‌آوریم و ارتباط بین پارامترهای یاد شده را مورد توجه قرار خواهیم داد.

۳-۱- تعریف مدل برای تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$

تابع همبستگی مستقیم یکی از مهم‌ترین توابع توزیع برای مطالعه‌ی ساختار سیالات است که توسط بسیاری از محققین به کار رفته است [۱۰۶، ۱۰۵]. رفتار تجربی تابع همبستگی مستقیم و تغییرات آن در حالت‌های ترمودینامیکی مختلف از داده‌های تجربی پراش نوترونی برای سیال آرگون در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱): نمودار $c(r)$ بر حسب r برای سیال Ar در دو حالت ترمودینامیکی مختلف [107].

با توجه به رفتار تجربی تابع $c(r)$ در شکل (۳-۱) و نیز رفتار نظری آن، که در فصل قبل به آن اشاره شده مشخص گردید که سهم دنباله و مغزی تابع همبستگی مستقیم با دما و چگالی تغییر می‌کند و در شرایط مختلف از دما و فشار اهمیت سهم هر یک نسبت به دیگری تغییر می‌یابد. به عنوان مثال با افزایش دما و چگالی سهم مغزی $c(r)$ افزایش یافته و سهم دنباله در مقایسه با آن

ناچیز می‌گردد. بر این اساس می‌توان تابع $c(r)$ را به روش اختلال به دو سهم مرجع، $c_0(r)$ و عامل اختلال $c_1(r)$ تقسیم‌بندی کرد:

$$c(r) = c_0(r) + c_1(r) \quad (1-3)$$

که $c_0(r)$ تابع همبستگی مستقیم سیال مرجع می‌باشد. سیال مرجع یک سیال فرضی با دما و چگالی یکسان با سیال واقعی است که پتانسیل بین‌مولکولی آن فقط شامل نیروهای دافعه‌ی کوتاه‌برد است. بر این اساس می‌توانیم معادله‌ی حالت تراکم‌پذیری را هم در دو بخش کوتاه‌برد و بلندبرد به صورت زیر نوشت [۱۰۵]:

$$B_r = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 1 - 4\pi\rho \left[\int_0^\sigma c(r)r^2 dr + \int_\sigma^\infty c(r)r^2 dr \right] \quad (2-3)$$

که B_r ضریب کشیدگی کاهش یافته است. انتگرال‌های اول و دوم به ترتیب سهم هسته و دنباله‌ی DCF در B_r را نشان می‌دهند. در دماهای بالا دنباله‌ی مثبت DCF قابل صرف‌نظر بوده و رفتار سیال اساساً به وسیله‌ی اثرات کرات سخت (انتگرال اول معادله‌ی (۲-۳)) تعریف می‌شود. در مقابل در دماهای پایین، دنباله‌ی مثبت تابع همبستگی مستقیم دارای اهمیت شده و برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی نقش مهمی را در تعیین خواص ترمودینامیکی سیال خواهند داشت. با محاسبه‌ی کمیت $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$ از معادله‌ی حالت LIR (۱-۴۹) و B_r بصورت زیر به دست می‌آید:

$$B_r = 1 + 3A''\rho^2 - \frac{3A'}{RT}\rho^2 + \frac{5B'}{RT}\rho^4 \quad (3-3)$$

زمانی که دما خیلی بالا باشد انرژی پتانسیل بین مولکول‌ها نسبت به انرژی جنبشی آنها قابل صرف نظر کردن است و به تبع آن در معادله‌ی (۳-۳) سهم جملات $\frac{3A'}{RT}\rho^2$ در مقایسه با سهم

جمله‌ی $\frac{5B'}{RT}\rho^4$ ناچیز می‌شود و در چنین شرایطی می‌توان نوشت [۱۰۵]:

$$B_r = 1 + 3A''\rho^2 \quad (4-3)$$

از طرف دیگر در چنین شرایطی قسمت مثبت تابع یا همان دنباله خیلی کوچک است و معادله‌ی (۲-۳) بصورت زیر کاهش می‌یابد:

$$B_r = 1 - 4\pi\rho \int_0^{\sigma} c(r)r^2 dr \quad (۵-۳)$$

از مقایسه‌ی معادلات (۴-۳) و (۵-۳) در دماهای خیلی بالا این نتیجه می‌شود که :

$$-\frac{3A''\rho^2}{4\pi} = \int_0^{\sigma} c(r)r^2 dr \quad (۶-۳)$$

طبق معادله‌ی (۶-۳) سهم مغزی تابع DCF با A'' متناسب است و از آنجایی که A'' در LIR به اثرات حجم و هندسه مربوط می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که سهم مغزی تابع همبستگی مستقیم وابسته به حجم مستثنی شده است. این معادله همچنین نشان می‌دهد زمانی که چگالی افزایش می‌یابد، سهم مغزی تابع نیز افزایش می‌یابد [۱۰۵].

از طرفی دیگر می‌توان نشان داد که A'' با b^2 متناسب است که b حجم و اندروالس می‌باشد. بنابراین با افزایش اندازه‌ی مولکولی سهم مغز در تابع افزایش می‌یابد. طبق نظریه‌ی به کار برده شده سهم تابع در کوتاه‌برد به دما و چگالی وابسته است به جز زمانی که رفتار سیستم شبیه کرات سخت می‌شود. اکنون به معادله‌ی (۲-۳) باز می‌گردیم و انتگرال دوم یعنی سهم دنباله را مورد ارزیابی قرار می‌دهیم. در واقع نقطه‌ی تمایز بیشتر نظریه‌های مبتنی بر روش اختلال در سیالات چگال در انتخاب تابع $c_1(r)$ (سهم اختلال) در تابع همبستگی مستقیم می‌باشد.

برای توصیف صحیح‌تر از همبستگی‌ها در سیالات چگال از روش‌های معادلات انتگرالی استفاده می‌شود. که در معروف‌ترین آنها MHNC تابع $c_1(r)$ هم بطور خطی و هم به‌طور غیرمستقیم (از طریق تابع $g(r)$) با برهم‌کنش‌های سیستم مرتبط می‌باشد. ولی در این نظریه هم پیش‌بینی نقطه‌ی بحرانی و فاکتور ساختار سیال در ناحیه‌ی بحرانی و نواحی انتقال فاز بسیار مشکل و حتی امکان ناپذیر است.

بنابراین در تعریف تابع همبستگی مستقیم در این پایان‌نامه، برای سهم اختلال تابع همبستگی مستقیم، یعنی قسمت دنباله، یک تابع خطی در نظر گرفته شد که در ادامه به تفصیل توضیح داده خواهد شد.

تابع $c(r)$ یک تابع کوتاه‌برد است و با توجه به تغییرات آن با دما و چگالی، شکل آن در فاصله‌ی $r > \sigma$ به شرایط ترمودینامیکی سیستم وابسته است. بنابراین در این مدل فرض می‌شود که سهم اختلال تابع $c(r)$ شبیه تابع MSA است، که بصورت خطی با برهم‌کنش‌های سیستم مرتبط است. در هر حال بخش مثبت تابع به برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی مربوط می‌شود و زمانی که دما کاهش می‌یابد دارای اهمیت می‌شود. مقایسه‌ی معادلات (۳-۲) و (۳-۳) نشان می‌دهد که اگر سهم حجم مستثنی شده تنها به برد کوتاه نسبت داده می‌شود دنباله‌ی تابع DCF منحصرأً به پارامترهای پتانسیل وابسته است بنابراین [۱۰۵]:

$$-\frac{3A'}{RT}\rho^2 + \frac{5B'}{RT}\rho^4 = -4\pi\rho \int_{\sigma}^{\infty} c(r)r^2 dr \quad (۷-۳)$$

چنانچه واضح است این سهم، به دما و چگالی وابسته است و می‌توان نشان داد که این وابستگی با افزایش دما و چگالی کاهش می‌یابد.

بنابراین در $r > \sigma$ ، تابع DCF به برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی وابسته است. این برهم‌کنش‌ها در چگالی‌های بالا به واسطه‌ی اثرات محیط حفظ می‌شوند. اما زمانی که چگالی کاهش می‌یابد و به سمت صفر میل می‌کند، این برهم‌کنش‌ها کاهش یافته و از سهم دنباله کاسته می‌شود. بنابراین می‌توان بیان کرد که مغز تابع DCF به اثرات هندسی وابسته است و دنباله‌ی آن مبین برهم‌کنش‌های میان دو مولکول در حضور $N - 2$ مولکول دیگر است. در چگالی‌های بالا سهم مغز تابع همبستگی مستقیم حائز اهمیت است و بنابراین حجم مستثنی شده، فاکتور حاکم در تابع DCF است. در حالی که در دما و چگالی پایین برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی نقش به‌سزایی دارند [۱۰۵].

در چگالی بالا سهم اختلال یک مولکول ورودی چندان زیاد نیست در حالی که اثر حجم سهم مهمی دارد. در چگالی سهم پایین سهم اختلال یک مولکول ورودی زیاد است و نظم مولکول‌های همسایه را تغییر خواهد داد. برای توضیح بیشتر می‌توان تابع DCF یک سیستم را در دما و چگالی ثابت در نظر گرفت که در این حالت یک مولکول را وارد سیالی یکنواخت می‌کنیم، جایگذاری این مولکول به عنوان فاکتور اختلال، برای مولکول‌های همسایه‌اش در نظر گرفته می‌شود. اگر چگالی بالا باشد، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی ناشی از مولکول وارد شده و مولکول‌های همسایه نقش مهمی ندارد، در حالی که اثر حجم مستثنی شده سهم مهمی دارد. بنابراین سهم دنباله خیلی کوچک است و مولکول بطور اساسی به حجم مستثنی شده وابسته است. در مقابل در چگالی‌های خیلی پایین وقتی کوچک است سیستم به اختلال کوچک خیلی حساس است و ورود یک مولکول به آسانی نظم مولکول‌های همسایه را تغییر خواهد داد [8]. در چنین شرایطی پتانسیل کوچک مؤثر، اثر مهمی روی نظم مولکول‌های همسایه‌اش دارد. اما چون حجم سیستم زیاد است حجم مستثنی شده ناچیز می‌شود. بنابراین سهم مغزی در تابع خیلی کوچک و بخش مثبت آن که وابسته به برهم‌کنش‌های بین مولکولی است مهم می‌شود [۱۰۵].

۲-۳- روش محاسبه‌ی DCF

همان‌طور که می‌دانیم تابع DCF را می‌توان بصورت آزمایشگاهی به وسیله‌ی پراکندگی نوترونی یا اشعه‌ی X به دست آورد که بسیار پرهزینه می‌باشد اما در مدل استفاده شده در این پایان‌نامه به آسانی با استفاده از خاصیت ترمودینامیکی موجود مثل ضریب کشیدگی می‌توان DCF را محاسبه نمود. با توجه به اینکه رفتار تابع همبستگی مستقیم از نقطه نظر مولکولی در فاصله‌های کوتاه‌برد بطور اساسی به حجم مربوط می‌شود در حالی که در فاصله‌های بلند، رفتار این تابع به برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی وابسته است، دو عبارت متمایز برای آن، یکی برای $0 < r < \sigma$ و دیگری برای $\sigma < r < \infty$ در نظر گرفته می‌شود که در بخش بعد هر کدام بصورت مجزا مورد تحلیل قرار می‌گیرند.

۳-۲-۱ DCF برای فواصل کوتاه $0 < r < \sigma$

برای بدست آوردن یک عبارت تحلیلی برای تابع DCF در این بازه، از معادله‌ی پرکاش-ایویک استفاده می‌کنیم که بصورت زیر برای فواصل کمتر از قطر مولکولی تعریف می‌شود [8,68]:

$$c_{PY} = -a - b\left(\frac{r}{\sigma}\right) - c\left(\frac{r}{\sigma}\right)^3 \quad (۸-۳)$$

ضرایب a, b, c به کسر انباشتگی $\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$ وابسته‌اند و عبارتند از:

$$a = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \quad (۹-۳)$$

$$b = -6\eta \frac{(1+\frac{\eta}{2})^2}{(1-\eta)^4} \quad (۱۰-۳)$$

$$c = \frac{\eta a}{2} \quad (۱۱-۳)$$

معادله‌ی اخیر واجد ویژگی‌های زیر می‌باشد:

- ۱- در نقاط نزدیک به نقطه‌ی تماس معتبر نیست.
- ۲- برای سامانه‌های فاقد نیروی جاذبه معتبرتر است و بطور کلی تابعی کوتاه برد است.
- ۳- با توجه به معادله‌ی ارائه شده، c_{PY} تابعیت دما و چگالی دارد و با افزایش دما و چگالی مقدار c_{PY} افزایش می‌یابد.

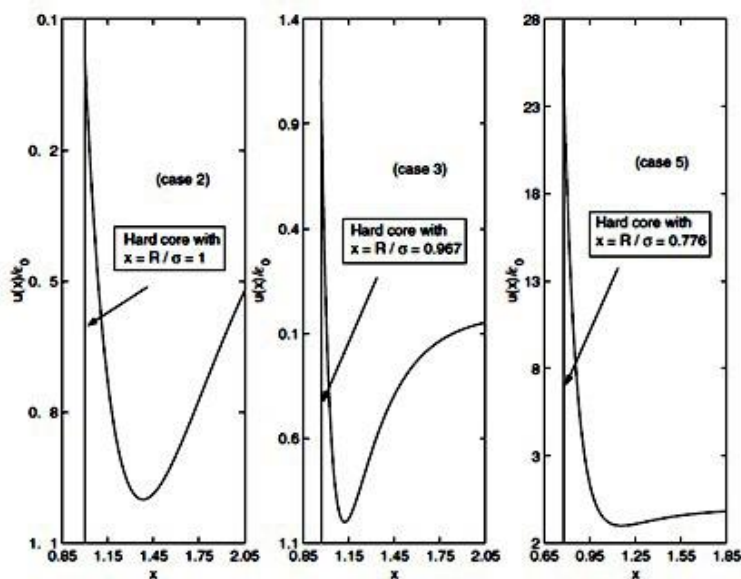
۳-۲-۲ DCF برای فواصل بلند $\sigma < r < \infty$

همان طور که قبلاً بیان شد در فواصل زیاد، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی سهم مهمی در تابع $c(r)$ دارند و زمانی که دما و چگالی پایین باشد قسمت مثبت یا دنباله‌ی تابع $c(r)$ شبیه به تابع MSA رفتار می‌کند با این تفاوت که مقدارش کوچکتر است.

$$c(r) = -\beta U(r) \quad r \geq \sigma \quad (۱۲-۳)$$

بنابراین عبارت ریاضی مشابهی برای تابع در چگالی‌های پایین و بالا در نظر گرفته می‌شود به جز اینکه در فواصل از پتانسیل جفت مؤثر به جای پتانسیل جفت مجزا استفاده می‌کنیم. بطور کلی در این روش فرض شده است که فرم تحلیلی پتانسیل جفت مؤثر مشابه جفت مجزای آن است که در چگالی‌های بالا معقول است چون در چگالی‌های بالا مولکول بطور یکنواخت و متقارن به وسیله‌ی نزدیک‌ترین همسایه‌هایش احاطه می‌شود.

همان‌طور که در فصل اول گفته شد در بین مدل‌های پتانسیل جفت موجود مدل یوکاوا به علت اینکه واقعی بوده و در محدوده‌ی وسیعی از سیالات گوناگون قابل استفاده است توسط بسیاری از محققین به کار گرفته می‌شود. همچنین نتایج حاصل از این مدل توافق بسیار نزدیکی با دینامیک مولکولی و روش‌های شبیه‌سازی دارد و به عنوان یک مدل پتانسیل کارا در شبیه‌سازی مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین مدل برهم‌کنش یوکاوا را به عنوان مدل پتانسیل جفت مورد نظر برای محاسبه تابع همبستگی مستقیم با پارامترهای بین‌مولکولی مؤثر در نظر می‌گیریم. نیروهای برهم‌کنش بین اتم‌های سیالات تک‌اتمی نظیر زنون، آرگون، کریپتون را می‌توان توسط مدل پتانسیل برهم‌کنش یوکاوا با پارامترهای وابسته به دما و چگالی به جای استفاده از پارامترهای مولکولی منزوی توصیف نمود [43 و 44].



شکل (۳-۲): پتانسیل یوکاوا کره‌ی سخت برای یک سیال در فواصل مختلف [108].

با توجه به اینکه پتانسیل جفت منزوی به تنهایی و بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های سه‌تایی و بالاتر قادر به توصیف صحیح رفتار سیال چگال نمی‌باشد، ما از پتانسیل جفت مؤثر بجای استفاده از پتانسیل جفت تنها برای در نظر گرفتن اثرات محیط و به ویژه سهم برهم‌کنش‌های چند ذره‌ای استفاده کرده‌ایم. یعنی همان مدل پتانسیل یوکاوا را بدون هیچ تغییری در شکل ریاضی آن فرض کرده، با این تفاوت که پارامتر بین مولکولی مدل وابسته به دما و چگالی است. بنابراین با تعریف پتانسیل مؤثر برای سیستم خواهیم داشت:

$$U^{HCY}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\frac{\varepsilon}{kT} \frac{\exp[-\lambda(\frac{r}{\sigma}-1)]}{\frac{r}{\sigma}} & r > \sigma \end{cases} \quad (13-3)$$

که ε_{eff} پارامتر بین مولکولی مؤثر سیستم می‌باشد که سهم اثرات محیط و سایر برهم‌کنش‌ها در آن لحاظ شده است.

به دلیل اینکه تابع $c(r)$ سیال واقعی در حالت‌های ترمودینامیکی مختلف شیب تندی را در $r \approx \sigma$ نشان می‌دهد و نتایج نشان می‌دهد که موقعیت این شیب تند با شرایط ترمودینامیکی سیستم، تغییر چندانی نمی‌کند [۸]، بنابراین فرض می‌کنیم که σ تابعیت دما و چگالی ندارد، پس در واقع $\sigma_{eff} = \sigma$ است. بنابراین تنها یک کمیت ناشناخته در معادله (۱۳-۳) وجود دارد که همان عمق چاه پتانسیل مؤثر است که برای به دست آوردن آن از ضریب کشیدگی که به وسیله‌ی معادله‌ی LIR به دست می‌آید، یعنی معادلات (۲-۳) و (۳-۳) و (۷-۳) استفاده می‌کنیم بنابراین:

$$B_r = 1 + 3A''\rho^2 - \frac{3A'}{RT}\rho^2 + \frac{5B'}{RT}\rho^4 = 1 - 4\pi\rho \left[\int_0^\sigma c_{PY}(r)r^2 dr + \int_\sigma^\infty [-\beta U^{HCY}(r)]r^2 dr \right] \quad (14-3)$$

با حل معادله‌ی (۱۴-۳) می‌توان برای هر حالت ترمودینامیکی ε_{eff} را به دست آورد و در نهایت شکلی کلی بصورت زیر بیان می‌شود:

$$c(r) = \begin{cases} -a - b\left(\frac{r}{\sigma}\right) - c\left(\frac{r}{\sigma}\right)^3 & r < \sigma \\ -\beta U_{eff}^{HCY}(r) & r \geq \sigma \end{cases} \quad (14-3)$$

در این تحقیق ما چنین محاسباتی را برای سیالات زنون، کریپتون، آرگون انجام دادیم. در هر حالت ترمودینامیکی ضریب کشیدگی را بصورت تجربی با استفاده از داده‌های سیال و همچنین بصورت نظری با استفاده از معادله حالت LIR به دست آورده‌ایم و با استفاده از مقادیر محاسبه شده‌ی سهم مغزی تابع همبستگی مستقیم، مقدار ε_{eff} که تنها کمیت نامعلوم در قسمت دنباله‌ی معادله‌ی (۱۴-۳) است را محاسبه می‌نماییم و بدین ترتیب قادر به محاسبه‌ی سهم دنباله‌ی تابع همبستگی مستقیم در هر حالت ترمودینامیکی خواهیم شد. در نهایت مقادیر به دست آمده برای سهم مغزی و دنباله را برای به دست آوردن $c(r)$ در هر حالت ترمودینامیکی در معادلات (۹-۳) و (۱۰-۳) جایگذاری می‌نمائیم.

۳-۳- پیش‌بینی رفتار فاکتور ساختار بر اساس مدل ارائه شده

برای محاسبه‌ی $S(k)$ بایستی برای تمام حالات ترمودینامیکی سیستم ابتدا تابع همبستگی مستقیم را از معادله‌ی (۱۴-۳) محاسبه نماییم و سپس تبدیل فوریه‌ی تابع همبستگی مستقیم که $c(k)$ است را بدست خواهیم آورد. پس از آن از طریق معادله‌ی $O.Z$ مقدار $S(k)$ را به دست می‌آوریم. نکته‌ی قابل توجه در محاسبه‌ی $c(r)$ این است که بایستی پارامتر بین‌مولکولی پتانسیل مؤثر و ضرایب معادله در هر دما و چگالی مشخص شوند. لازم به یادآوری است که σ در مدل ما قطر ایزوله در نظر گرفته شده است. بنابراین با مشخص شدن پارامترهای بین‌مولکولی مؤثر در هر دما و چگالی می‌توان تابع $c(r)$ و بعد تبدیل فوریه‌ی آن، $c(k)$ را محاسبه و در نهایت با استفاده از معادله‌ی $O.Z$ و یک نرم افزار مناسب تابع $S(k)$ را محاسبه نمود. همان‌طور که قبلاً خاطرنشان کردیم ویژگی توابع تبدیل فوریه در این است که اگر خطاهای کوچکی در به دست آوردن تابع از مدل ارائه شده وجود داشته باشد، این خطاها در تبدیل فوریه‌ی تابع $c(r)$ یعنی

$c(k)$ و به تبع آن در $S(k)$ بزرگتر جلوه می‌کنند [8]. بنابراین با بررسی تابع $S(k)$ در نواحی مختلف ترمودینامیکی می‌توانیم صحت مدل خود را ارزیابی نمائیم.

۳-۴- پیش‌بینی پارامتر طول همبستگی بر اساس مدل ارائه شده

همان‌طور که در فصل دوم بیان شد با نزدیک شدن حالت ترمودینامیکی سیال به نقطه بحرانی از هر سو، برد همبستگی بین ذرات سیستم بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد بطوری که برهم-کنش بین مولکولی برد کوتاه تاثیر چندانی بر رفتار سیستم در این ناحیه ندارند. در این شرایط، که طول همبستگی که ناشی از رفتار تجمعی اجزای تشکیل دهنده‌ی سیستم است از تابع $S(k)$ در k کم به دست می‌آید. بنابراین برای به دست آوردن این کمیت با توجه به معادله‌ی (۲-۱۳۳) متوجه می‌شویم ابتدا بایستی ضرایب c_2 و $S(0)$ را به دست آوریم تا بتوانیم پارامتر طول همبستگی را تعیین کنیم. به همین منظور با توجه به معادله‌ی (۲-۱۳۴) منحنی $\lambda(k)$ برحسب k را رسم کرده سپس با استفاده از مناطقی که در منحنی فوق خطی است می‌توان ضرایب c_2 و c_3 را به ترتیب از عرض از مبدأ و شیب خط به دست آورد. برای به دست آوردن $S(0)$ هم می‌توان از $S(0)$ تجربی استفاده کرد (معادله‌ی (۲-۱۲۸) و هم می‌توان از معادله‌ی (۲-۵۲) آن را بصورت نظری تعیین کرد. در نهایت با در اختیار داشتن این دو کمیت طول همبستگی محاسبه می‌شود. یکی از ویژگی‌های برجسته‌ی مدل حاضر محاسبه‌ی ضریب c_3 است. ضریب c_3 پارامتر بسیار مهمی در تعیین برهم‌کنش‌های بلند برد جاذبه بخصوص برهم‌کنش‌های دو ذره‌ای و سه ذره‌ای است که با تعیین آن از این مدل و مقایسه با نتایج تجربی و سایر مدل‌ها می‌توانیم صحت مدل را ارزیابی نمائیم [70,109].

در فصل بعدی نتایج مدل ارائه شده در نواحی مختلف ترمودینامیکی برای سیال زنون، آرگون، کریپتون آورده خواهد شد.

۴-۱- محاسبه‌ی تابع همبستگی مستقیم و فاکتور ساختار سیال

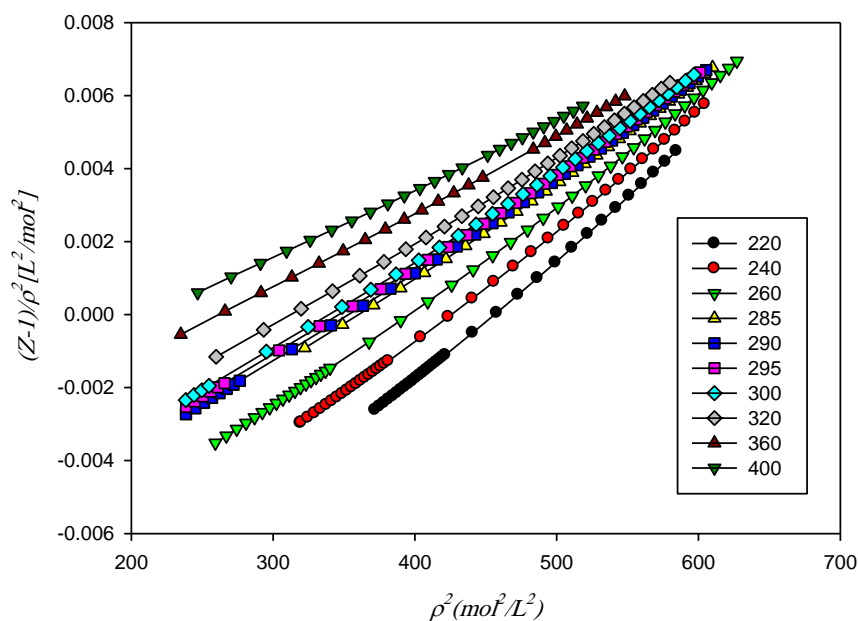
پس از بیان روند محاسبات در فصل گذشته حال می‌خواهیم برای سیال زنون، آرگون، کریپتون پارامترهای بین‌مولکولی تابع همبستگی مستقیم را گزارش کرده و تابع $c(r)$ را محاسبه کنیم. بنابراین بایستی مبادرت به محاسبه‌ی B_r از روی ثابت‌های معادله‌ی LIR بنماییم. طبق این قاعده، کمیت $(Z-1)\rho^2$ بر حسب ρ^2 برای هر همدمای سیال چگال خطی است. در مرحله‌ی بعد مبادرت به تعیین وابستگی دمایی پارامترهای شیب و عرض از مبدأ این معادله می‌نماییم. سپس با رسم نمودار A و B بر حسب $(1/RT)$ ثوابت A', A'', B' بصورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$(Z-1)/\rho^2 = A + B\rho^2 \quad (1-4)$$

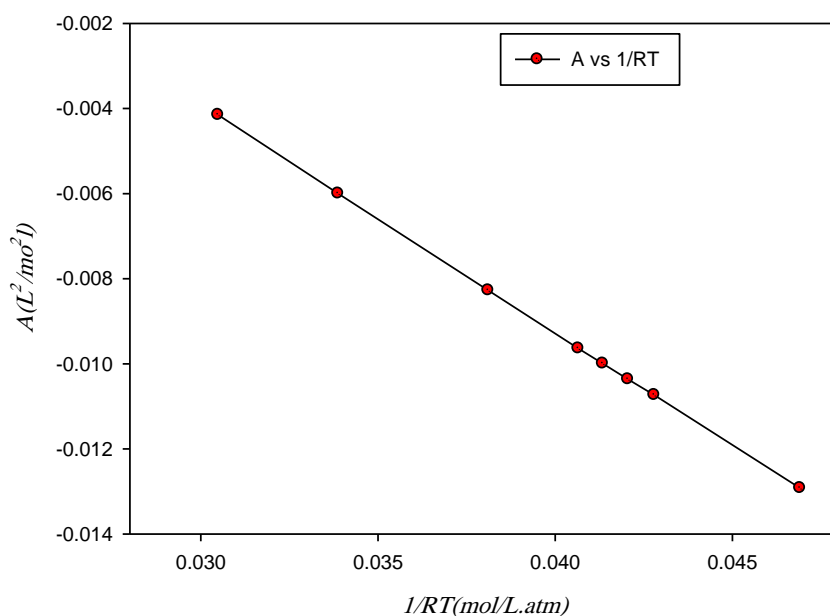
$$A = A'' - \frac{A'}{RT} \quad (2-4)$$

$$B = \frac{B'}{RT} \quad (3-4)$$

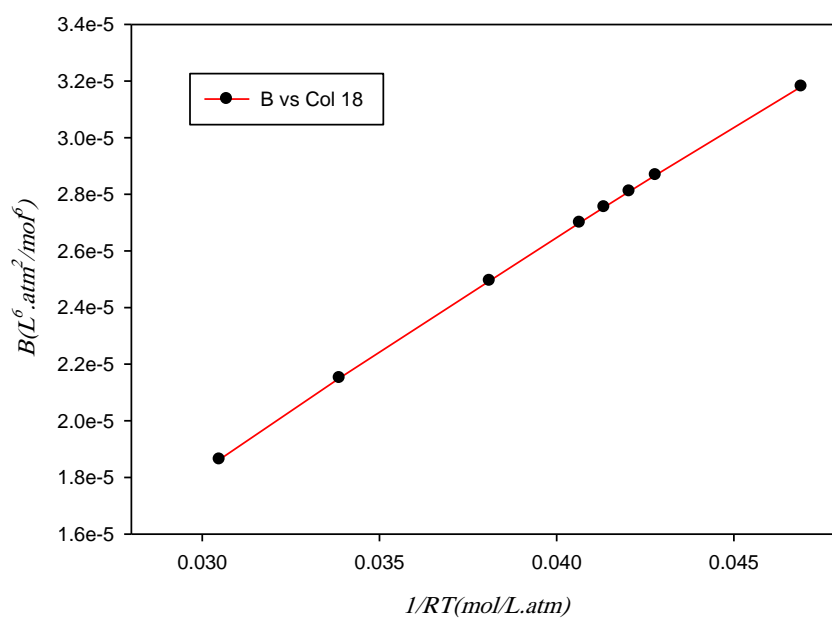
این مراحل برای سیال زنون به ترتیب در شکل‌های (۱-۴) و (۲-۴) و (۳-۴) نشان داده می‌شود.



شکل (۱-۴): نمودار $(Z-1)/\rho^2$ بر حسب ρ^2 به دست آمده از اطلاعات PVT زنون



شکل (۴-۲): نمودار تغییرات پارامتر A بر حسب $1/RT$ برای زنون



شکل (۴-۳): نمودار تغییرات پارامتر B بر حسب $1/RT$ برای زنون

نتایج محاسبه شده برای ثابت‌های معادله‌ی LIR در جداول (۴-۱) و (۴-۲) منعکس شده است.

جدول (۴-۱): مشخصات سیالات تک اتمی مورد مطالعه

سیال	$T_c (K)$	$T_B (K)$	$\rho_c (mol / lit)$	$\rho_B (mol / lit)$	$\sigma (\text{Å})$
Ar	۱۵۱/۸۶	۴۱۴,۵۷۷	۱۳/۴۱۰	۲۴,۱۳۸	۳/۴۰۰
Kr	۲۰۹/۴۸	۵۶۹/۶۱	۱۰/۸۴۷	۱۹/۵۲۵	۳/۸۲۷
Xe	۲۸۹/۷۶۵	۷۹۲/۸۱	۸/۴۷۷	۱۵/۲۵۸	۴/۰۹۹

جدول (۴-۲): ثوابت محاسبه شده‌ی معادله‌ی LIR برای سیالات تک اتمی مورد مطالعه

سیال	$A'(L^3 atm / mol^3)10^{-2}$	$A''(L^2 / mol^2)10^{-3}$	$B'(L^5 atm / mol^{-5})10^{-5}$	R^2
Ar	۸/۸۲۱	۳/۴۲۲	۴/۷۸۰	۰/۹۹۸
Kr	۲۰/۰۳	۶/۷۰۵	۱۵/۱۰	۰/۹۹۹
Xe	۶۷/۸	۱۹/۶۰	۴/۷۶۰	۰/۹۹۹

در مرحله‌ی بعد بر اساس مدلی که برای تابع همبستگی مستقیم در فصل گذشته ذکر گردید، مبادرت به محاسبه‌ی سهم مغزی و دنباله‌ی تابع $c(r)$ می‌نماییم. بر این اساس ابتدا ثوابت قسمت مغزی تابع $c(r)$ که بر اساس معادله‌ی PY توصیف شده است محاسبه شده و نتایج این محاسبات را برای سیال کریپتون و زنون در محدوده‌ی چگالی‌های مختلف در جداول (۳-۳) و (۴-۳) آورده می‌شود.

جدول (۳-۴) : ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ برای سیال زنون

$\rho(\text{mol / lit})$	a	b	c
۱۱/۴۳۴	۷/۰۱۶۰	-۵/۸۹۶۰	۰/۸۷۰۸
۱۲/۴۳۱	۸/۳۴۹۰	-۷/۳۴۶۰	۱/۱۲۷
۱۳/۰۵۸	۹/۳۲۳۰	-۸/۴۲۰۱	۱/۳۲۳
۱۳/۷۶۸	۱۰/۵۷۳	-۹/۸۱۴۰	۱/۵۸۱
۱۴/۶۲۹	۱۲/۳۳۷	-۱۱/۸۰۸	۱/۹۶۰
۱۴/۹۴۱	۱۳/۰۵۲	-۱۲/۶۲۲	۲/۱۷۰
۱۵/۲۱۰	۱۳/۷۰۸	-۱۳/۳۷۳	۲/۲۶۴
۱۵/۴۴۷	۱۴/۳۱۱	-۱۴/۰۶۷	۲/۴۰۰
۱۵/۶۶۰	۱۴/۸۷۷	-۱۴/۷۲۱	۲/۵۳۰
۱۵/۸۵۳	۱۵/۴۲۱	-۱۵/۳۴۹	۲/۶۵۴
۱۶/۰۳۲	۱۵/۹۳۰	-۱۵/۹۴۰	۲/۷۷۲
۱۶/۱۹۷	۱۶/۴۲۶	-۱۶/۵۱۷	۲/۸۸۶
۱۶/۳۵۲	۱۶/۹۱۰	-۱۷/۰۸۱	۳/۰۰۲
۱۶/۶۳۳	۱۷/۸۱۳	-۱۸/۱۳۶	۳/۲۱۷
۱۷/۷۰۰	۲۱/۷۷۰	-۲۲/۸۱۰	۴/۱۸۳
۱۸/۴۶۱	۲۵/۱۹۴	-۲۶/۹۰۰	۵/۰۵۰
۲۱/۰۳۹	۴۲/۰۹۷	-۴۷/۵۵۰	۹/۶۱۷

جدول (۴-۴) : ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ برای سیال کریپتون

$\rho(\text{mol / lit})$	a	b	c
۱۱/۴۳۴	۷/۰۱۵۲	-۵/۷۹۳	۰/۸۵۷۱
۱۲/۴۳۱	۸/۲۶۷۵	-۷/۱۲۴۵	۱/۰۴۵۶
۱۳/۷۶۸	۱۰/۳۲۷	-۹/۵۹۴	۱/۴۲۸
۱۴/۹۴۱	۱۲/۹۸۶	-۱۲/۵۳۴	۲/۰۷۲
۱۵/۶۶۰	۱۴/۷۸۹	-۱۴/۶۸۵	۲/۴۹۸
۱۶/۳۵۳	۱۶/۸۷۹	-۱۷/۰۷۶	۲/۹۹۷
۱۷/۷۰۰	۲۱/۷۶۵	-۲۲/۷۸۸	۴/۱۷۹
۱۸/۴۶۱	۲۵/۱۸۶	-۲۶/۸۷۴	۵/۰۴۷
۲۱/۸۳۸	۴۹/۴۹۸	-۵۶/۷۵۱	۱۱/۷۲۵

از بررسی نتایج منعکس شده در جداول بالا این نکات قابل استنتاج است:

۱. مقدار سهم مغزی تابع $c(r)$ با افزایش چگالی افزایش می‌یابد.

۲. مقدار سهم مغزی تابع $c(r)$ با تغییرات دما تغییر نمی‌نماید.

در مرحله‌ی بعد میبایستی قسمت دنباله‌ی تابع $c(r)$ در نواحی مختلف ترمودینامیکی محاسبه شود. در این راستا لازم است ε_{eff} بدقت تعیین شود. همان‌طور که از معادله‌ی (۳-۱۳) مشخص است برای تعیین ε_{eff} ضروری است که ضریب کشیدگی کاهش یافته را بر اساس ثوابت LIR محاسبه نمائیم. برای این کار دو راه پیش رو داریم:

محاسبه از طریق تجربی: در این روش با استفاده از اطلاعات PVT گاز، نمودار فشار بر حسب چگالی را رسم کرده طبق معادله‌ی زیر شیب را تعیین و با استفاده از آن ضریب کشیدگی محاسبه می‌شود. اما شیب منحنی فشار بر حسب چگالی در هر محدوده از چگالی متفاوت خواهد بود، بنابراین انتخاب محدوده‌ی صحیح برای تعیین شیب دشوار بوده و بایستی از شیب متوسط استفاده کرد.

$$B_r = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \quad (4-4)$$

محاسبه از طریق نظری: اما روش دوم محاسبه که روش ساده‌تری به نظر می‌رسد محاسبه به روش نظری است. بدین منظور بایستی از معادله حالت گاز بهره گرفته، عبارت $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$ را محاسبه نموده در معادله‌ی (۲-۴) قرار می‌دهیم تا ضریب کشیدگی کاهش یافته تعیین شود. مزیت روش دوم در این است که می‌توان در هر چگالی شیب را محاسبه نمود و نیازی به استفاده از شیب متوسط نیست، بنابراین از صحت و دقت بیشتری برخوردار است.

ما در بررسی سیال زنون، B_r را هم بطور تجربی (در نواحی ترمودینامیکی که معادله‌ی LIR پاسخگو نبود) و هم به صورت نظری محاسبه نموده و از آنجا با به کار بردن یک برنامه‌ی نرم افزاری مناسب ε_{eff} را محاسبه نمودیم، برای نتایجی که در جدول (۷-۴) گزارش شده است از ضریب کشیدگی کاهش یافته‌ی تجربی استفاده کردیم. بدین منظور فشار بر حسب حجم را رسم نموده با یک معادله خط نمای تطبیق دادیم. همچنین شیب را با مشتق‌گیری از $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$ محاسبه کرده و با جایگذاری در معادله‌ی (۲-۴) نتایج زیر برای B_r به دست آمد. اما برای سیال کریپتون و آرگون محاسبه را منحصراً بر اساس روش نظری انجام دادیم. نتایج برای آرگون و کریپتون و زنون در جداول (۵-۴) و (۶-۴) و (۷-۴) و (۸-۴) ذکر خواهد شد.

جدول (۴-۵): B_r و ε_{eff} برای سیال آرگون با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda = 1.8$ و $T = 151K$

$\rho(\text{mol / lit})$	B_r	$\varepsilon_{eff} (J)$
۲۴/۲۳۲	۱/۶۲۶	-۱/۰۸
۲۵/۵۵۵	۲/۵۱۵	-۱/۱۸
۲۶/۰۹۴	۲/۹۴۱	-۱/۲۶
۲۶/۳۷۵	۳/۱۷۸	-۱/۳۳
۲۷/۰۳۵	۳/۷۸۰	-۱/۳۸
۲۸/۱۳۸	۴/۹۳۱	-۱/۴۵
۲۸/۶۷۵	۵/۵۶۰	-۱/۵۴
۲۹/۲۹۵	۶/۳۴۳	-۱/۶۴
۲۹/۵۷۴	۶/۷۱۸	-۱/۶۶
۳۰/۶۷۶	۸/۳۴۲	-۱/۷۴

جدول (۴-۶): B_r و ε_{eff} برای سیال کریپتون با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda = 1.8$ و $T = 210K$

$\rho(\text{mol / lit})$	B_r	$\varepsilon_{eff} (J)$
۱۵/۸۰۰	۰/۰۳۷۰	-۱/۰۱
۱۶/۰۹۴	۰/۱۰۶	-۱/۰۷
۱۷/۰۶۳	۰/۳۹۹	-۱/۲۷
۱۸/۱۳۴	۰/۸۵۷	-۱/۳۵
۱۹/۶۷۶	۱/۸۰۷	-۱/۵۵
۲۰/۱۰۰	۲/۱۳۶	-۱/۶۶
۲۱/۶۰۱	۳/۵۷۵	-۱/۷۵
۲۴/۶۷۹	۸/۱۱۰	-۱/۹۹
۲۶/۶۶۹	۱۲/۴۴۴	-۲/۰۵

جدول (۷-۴): بدست آمده از روش تجربی و ϵ_{eff} برای سیال زنون در $\lambda = 1.8$ و $T = 290K$

$\rho(\text{mol / lit})$	B_r	$\epsilon_{eff} (J)$
۱۴/۶۲۹	۰/۲۴۹	-۱/۸۶۷
۱۵/۴۴۷	۰/۳۱۸	-۱/۹۸۵
۱۶/۳۵۲	۰/۴۱۸	-۲/۱۳۲
۱۷/۷۰۰	۰/۶۲۷	-۲/۳۹۸
۱۸/۴۶۱	۰/۷۸۸	-۲/۵۸۲
۲۱/۰۳۹	۱/۷۱۳	-۳/۴۹۳

جدول (۸-۴): بدست آمده با استفاده از معادله‌ی LIR و ϵ_{eff} برای سیال زنون در $\lambda = 1.8$ و $T = 290$

$\rho(\text{mol / lit})$	B_r	$\epsilon_{eff} (J)$
۱۴/۹۴۱	۰/۲۱۳	-۱/۹۱
۱۵/۲۱۰	۰/۳۷۰	-۱/۹۴۰
۱۵/۴۴۷	۰/۵۲۱	-۱/۹۸۵
۱۵/۶۶۰	۰/۶۶۸	-۲/۰۱۸
۱۵/۸۵۳	۰/۸۱۱	-۲/۰۴۸
۱۶/۰۳۲	۰/۹۵۱	-۲/۰۷۸
۱۶/۱۹۷	۱/۰۸۸	-۲/۱۱۰
۱۶/۳۵۲	۱/۲۲۳	-۲/۱۳۲
۱۶/۶۳۳	۱/۵۱۳	-۲/۱۹۰
۱۷/۷۶۱	۲/۷۶۰	-۲/۴۱۲
۱۸/۴۶۱	۳/۷۵۰	-۲/۵۸۲
۱۹/۲۵۲	۵/۰۸۷	-۲/۸۰۷
۲۱/۰۳۶۱	۹/۰۲۶	-۳/۴۹۳

به منظور بررسی تغییرات پارامترهای B_r و ε_{eff} در محدوده‌ی دما، در یک چگالی ثابت مبادرت به محاسبه‌ی پارامترهای مورد نظر کرده و نتایج را برای سیال آرگون و کریپتون و زنون در جدول (۹-۴) و (۱۰-۴) و (۱۱-۴) ارائه می‌نماییم.

جدول (۹-۴): B_r بدست آمده با استفاده از معادله‌ی LIR و ε_{eff} برای سیال آرگون

در $\lambda = 1.8$ و چگالی $\rho = 28.138 (mol / lit)$

$T (K)$	B_r	$\varepsilon_{eff} (J)$
۸۵	۱/۷۰۷	-۲/۰۵
۱۰۰	۲/۸۱۲	-۱/۹۴
۱۴۵	۴/۷۵۶	-۱/۵۶
۱۵۱	۴/۹۳۰	-۱/۴۵
۱۶۰	۵/۱۶۱	-۱/۲۵
۱۸۰	۶/۰۰۰	-۱/۰۵

جدول (۱۰-۴): B_r بدست آمده با استفاده از معادله‌ی LIR و ε_{eff} برای سیال کریپتون

در $\lambda = 1.8$ و چگالی $\rho = 21.601 (mol / lit)$

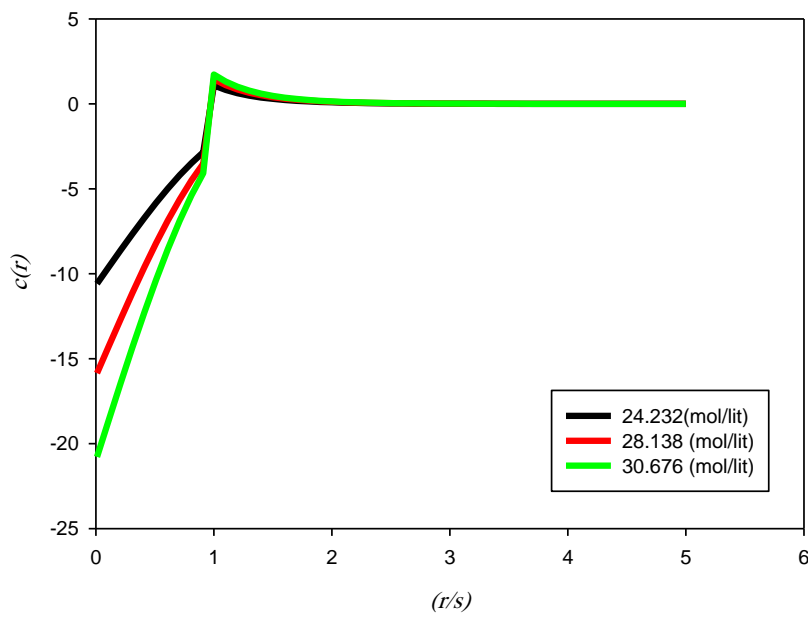
$T (K)$	B_r	$\varepsilon_{eff} (J)$
۱۵۰	۰/۸۵۰	-۲/۰۳
۲۱۰	۳/۵۷۵	-۱/۷۵
۲۴۰	۴/۴۲۶	-۱/۳۷
۲۸۰	۵/۲۷۷	-۱/۱۷

جدول (۱۱-۴): بدست آمده با استفاده از معادله‌ی LIR و ε_{eff} برای سیال زنون

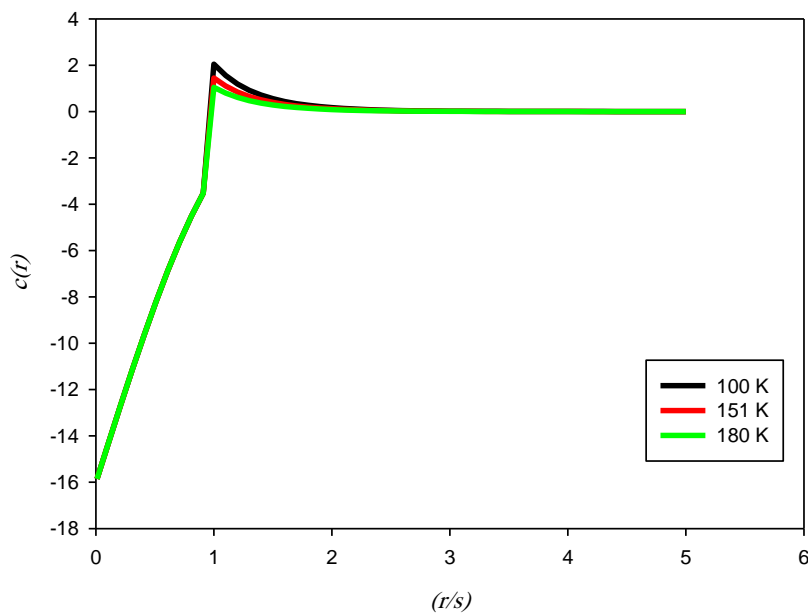
در $\lambda = 1.8$ و چگالی $\rho = 16.633 \text{ (mol / lit)}$

$T \text{ (K)}$	B_r	$\varepsilon_{eff} \text{ (J)}$
۲۸۵	۱/۲۱۰	-۲/۲۲
۲۹۰	۱/۴۸۳	-۲/۱۸۲
۲۹۵	۱/۷۵۰	-۲/۱۵۱
۳۶۰	۴/۵۵۰	-۱/۷۷۰
۴۶۰	۷/۳۱۷	-۱/۴۳۰

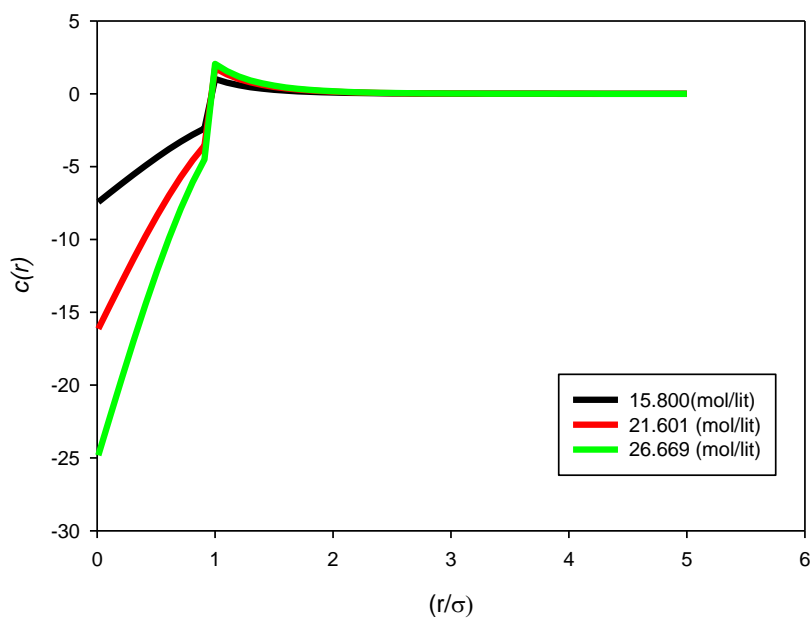
اشکال (۴-۴) تا (۹-۴) نشان‌دهنده‌ی تابع $c(r)$ محاسبه شده بوسیله‌ی مدل ارائه شده برای آرگون و کریپتون و زنون در شرایط مختلف ترمودینامیکی هستند. برای تبیین نقش پارامترهای ترمودینامیکی دما و چگالی در تغییرات تابع همبستگی مستقیم، دو سری محاسبه یکی در دمای ثابت و دیگری در چگالی ثابت انجام شد.



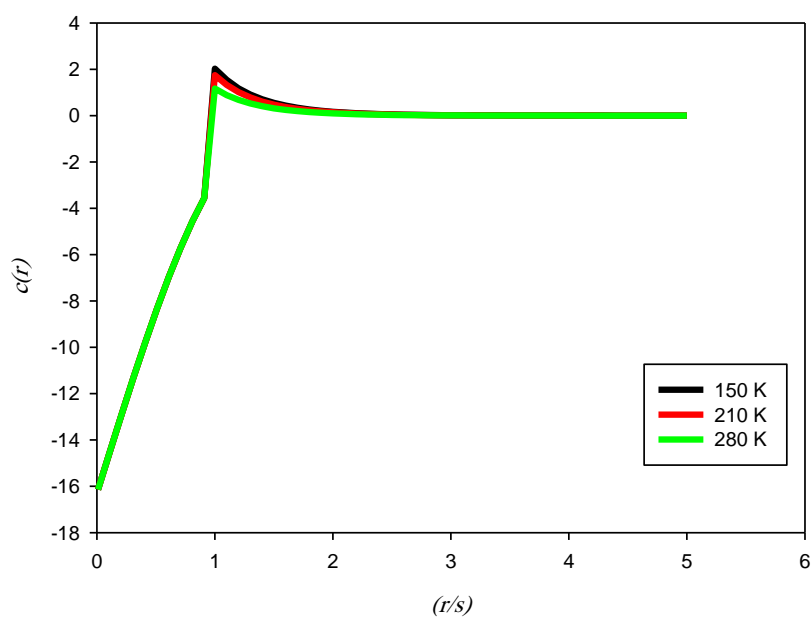
شکل (۴-۴): نمودار تابع $c(r)$ بدست آمده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سیال آرگون در دمای $T = 151K$ و چگالی‌های مختلف



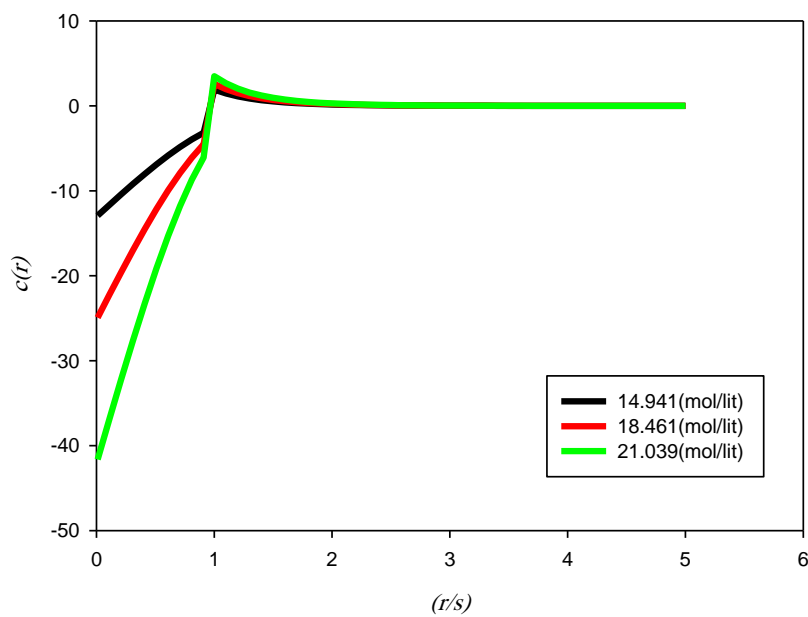
شکل (۴-۵): نمودار تابع $c(r)$ بدست آمده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سیال آرگون در چگالی $\rho = 28.138(mol / lit)$ و دماهای مختلف



شکل (۴-۶): نمودار تابع $c(r)$ بدست آمده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سیال کریپتون در دمای $T = 210\text{K}$ و چگالی‌های مختلف

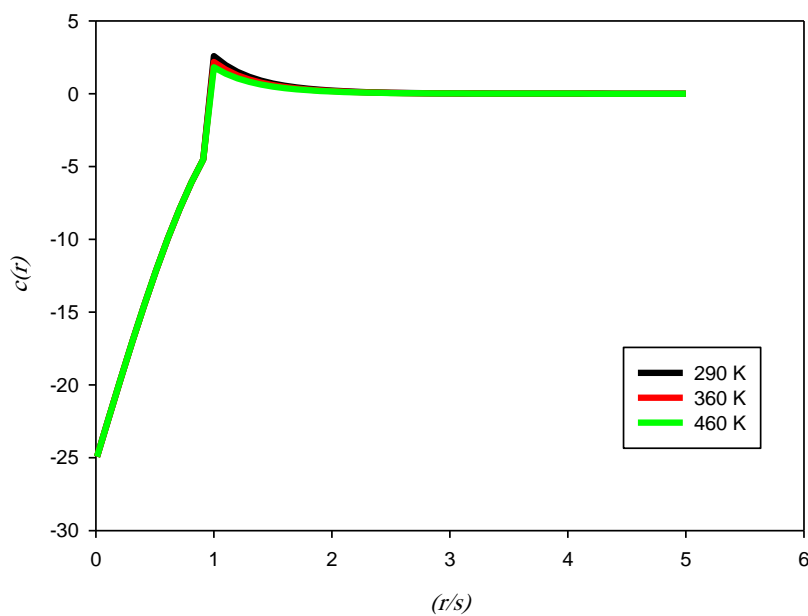


شکل (۴-۷): نمودار تابع $c(r)$ بدست آمده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سیال کریپتون در چگالی $\rho = 21.601\text{ mol/lit}$ و دماهای مختلف



شکل (۴-۸): نمودار تابع $c(r)$ بدست آمده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سیال زنون در دمای

$T = 290K$ و چگالی‌های مختلف

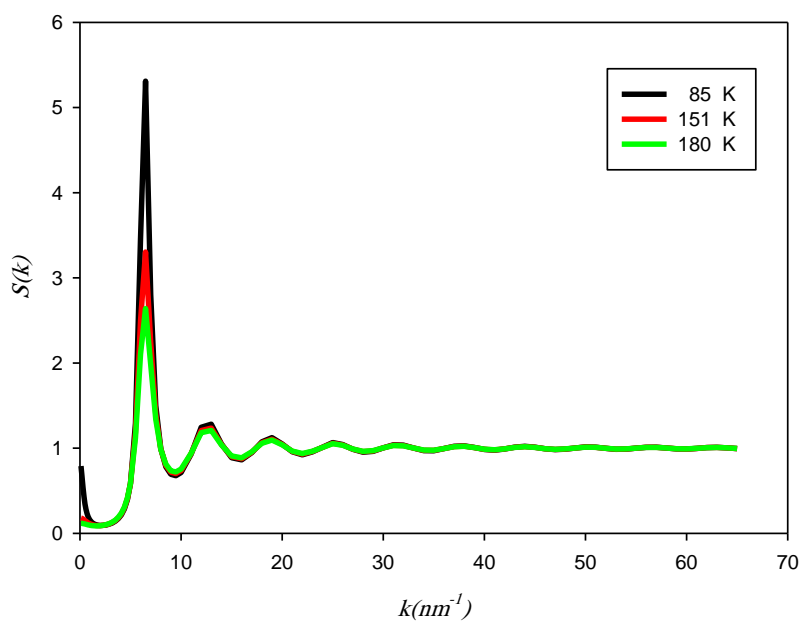


شکل (۴-۹): نمودار تابع $c(r)$ بدست آمده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سیال زنون در چگالی

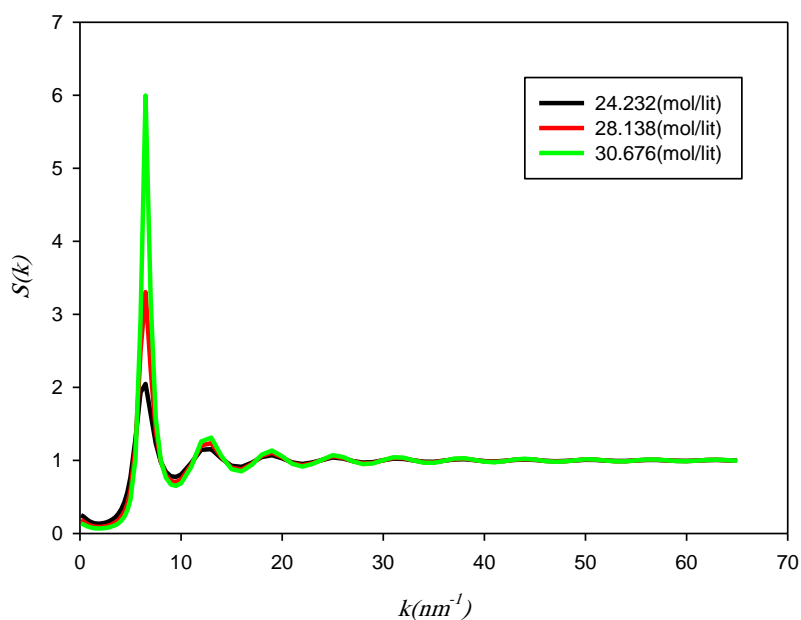
$\rho = 18.461(mol / lit)$ و دماهای مختلف

از بررسی اشکال فوق نتایج زیر قابل استنباط است:

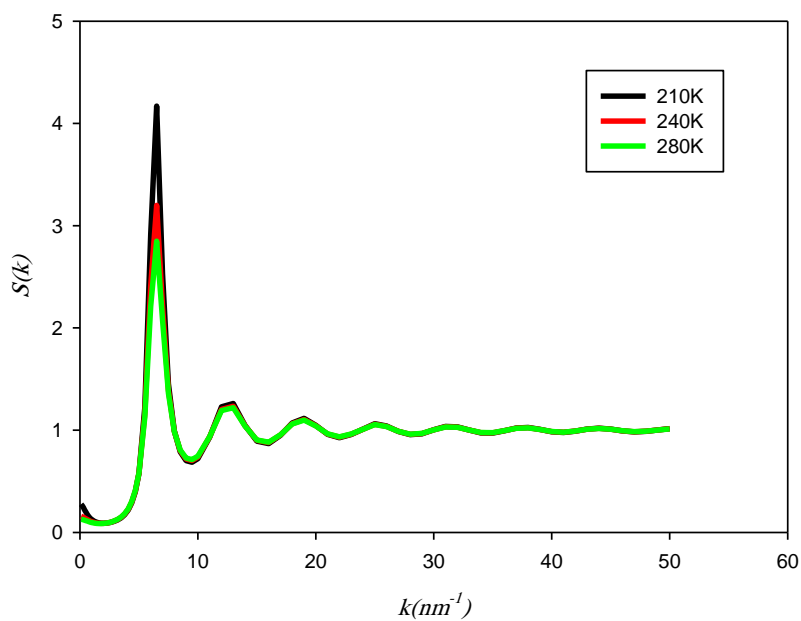
- در چگالی ثابت، تغییرات دما منجر به تغییر قابل توجهی در قسمت مغزی تابع $c(r)$ نمی‌شود که با توجه به معادله‌ی تعریف شده برای آن امری بدیهی است.
 - در دمای ثابت، با افزایش چگالی، شیب قسمت منفی تابع $c(r)$ که مربوط به بخش مغزی تابع است تندتر شده و موقعیت بیشینه‌ی پیک در قسمت مثبت تابع $c(r)$ که مربوط به بخش دنباله‌ی تابع است بسمت مقادیر بیشتر میل می‌کند.
- بنابراین همانطور که مشاهده شد، مدل مورد استفاده قادر است تا رفتار تابع همبستگی مستقیم را برای سیالات تک‌اتمی به خوبی نشان دهد. این تابع در قسمت مغزی $r < \sigma$ دارای یک قسمت منفی است که در $r = \sigma$ با شیب تندی تغییر علامت می‌دهد و سپس در فاصله‌ی $r \geq \sigma$ به شکل تابع MSA تا حدود دو قطر مولکولی به صفر میل می‌کند. بنابراین رفتاری که در تابع محاسبه شده توسط مدل مشاهده می‌شود با رفتار این تابع در سیالات واقعی که در شکل (۳-۱) نمایش داده شده است تطابق دارد.
- در ادامه، با توجه به مطالب عنوان شده در فصول قبل و اهمیت محاسبه‌ی فاکتور ساختار سیالات، با استفاده از تابع همبستگی محاسبه شده و طی کردن مراحل محاسباتی لازم که به تفصیل در فصل دوم عنوان شد، صحت مدل خود را با پیش بینی $S(k)$ بر حسب k در نواحی گسترده‌ای از بردار طول موج نشان می‌دهیم. اشکال (۴-۱۰) تا (۴-۱۶) نمودارهای $S(k)$ را برای سیال آرگون و کریپتون و زنون نشان می‌دهند.



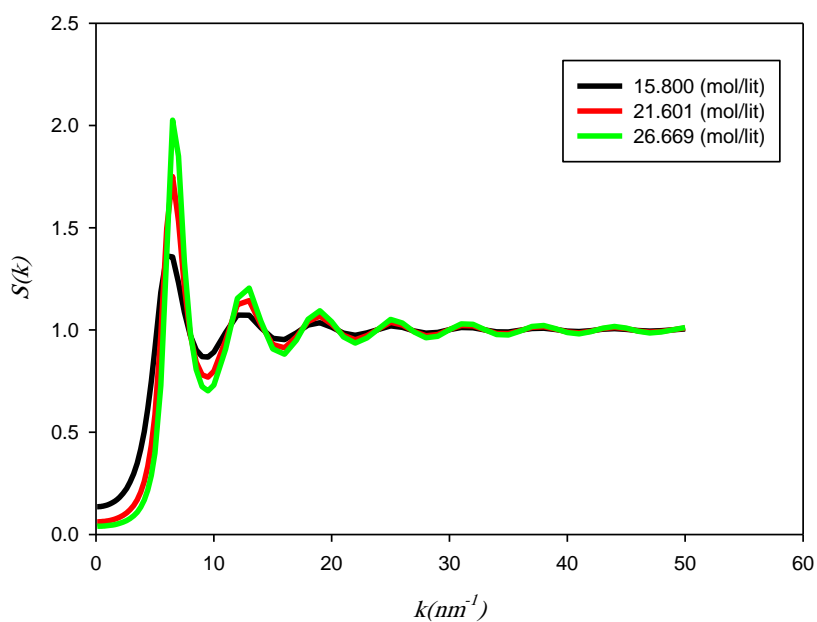
شکل (۴-۱۰): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال آرگون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در چگالی $28.138(\text{mol / lit})$ و دماهای مختلف



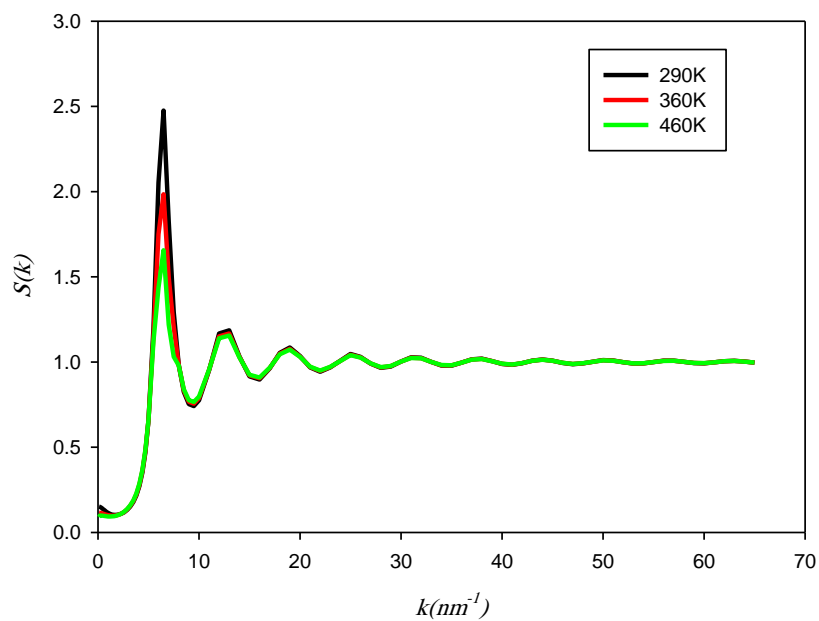
شکل (۴-۱۱): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال آرگون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در دمای $151K$ و چگالی‌های مختلف



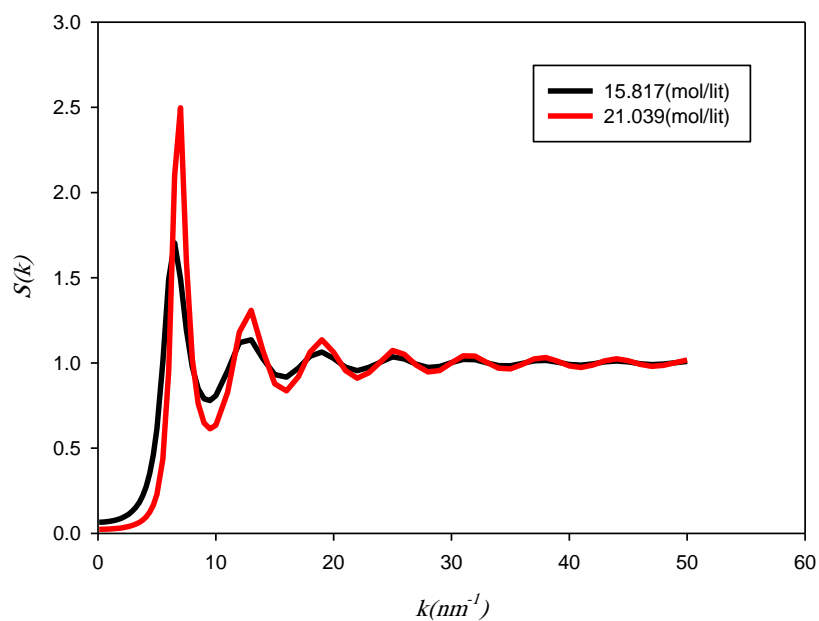
شکل (۴-۱۲): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال کریپتون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در چگالی $27.601(\text{mol} / \text{lit})$ و دماهای مختلف



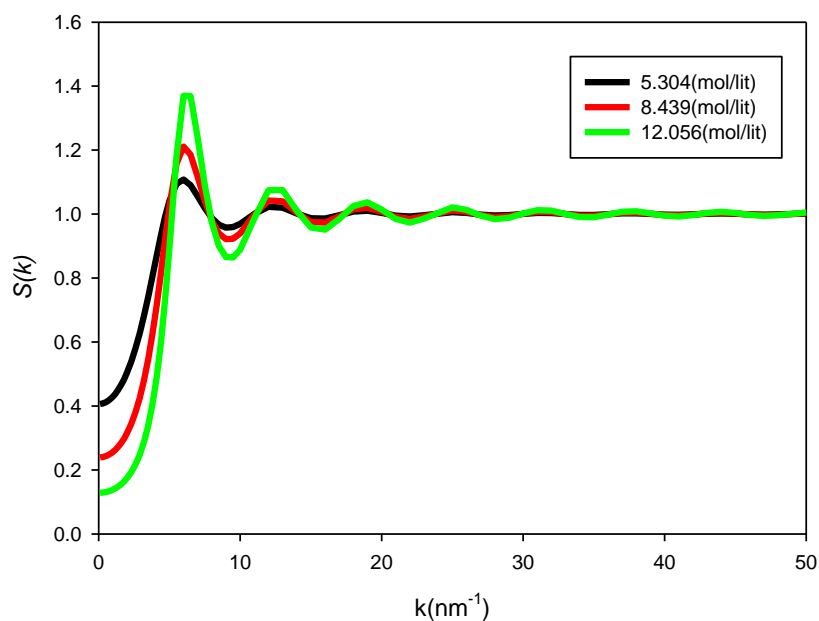
شکل (۴-۱۳): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال کریپتون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در دمای $210K$ و چگالی‌های مختلف



شکل(۴-۱۴): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال زنون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در چگالی $15.239(\text{mol / lit})$ و دماهای مختلف



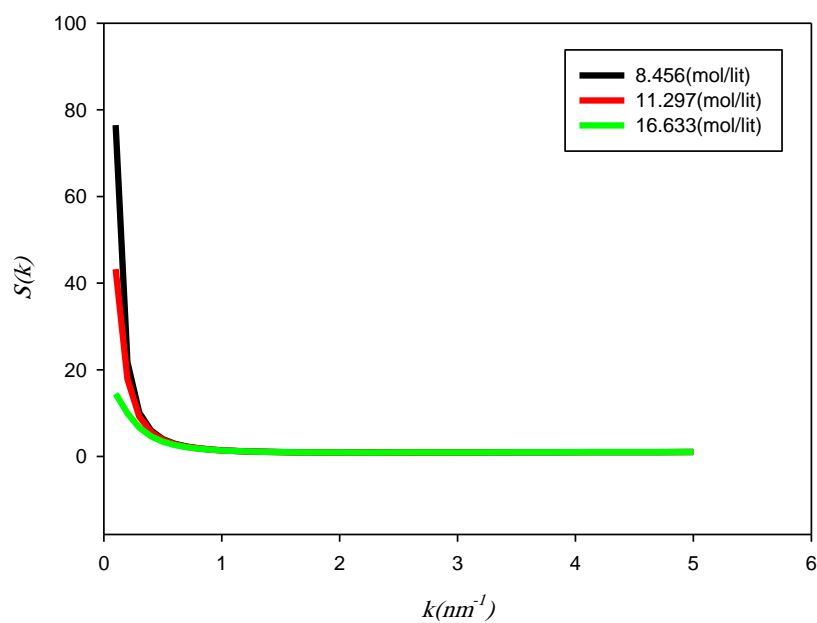
شکل(۴-۱۵): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال زنون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در دمای $290K$ و چگالی‌های مختلف



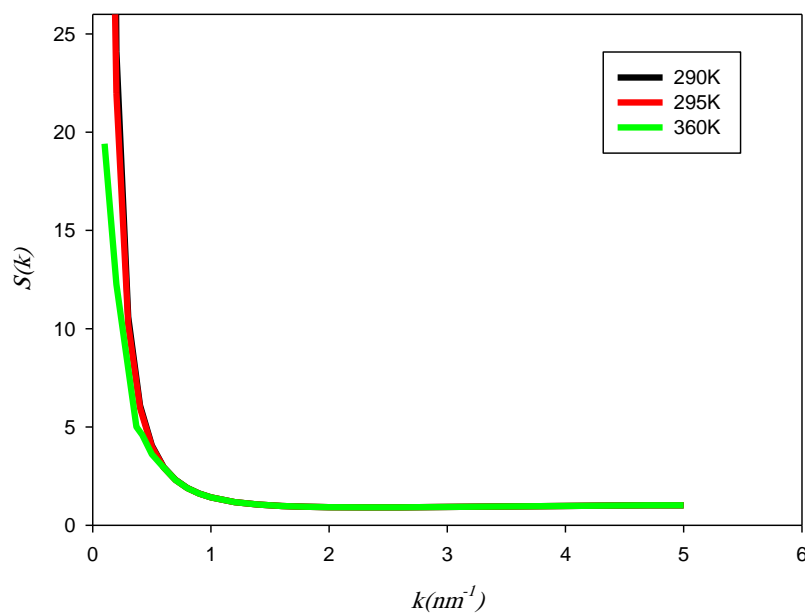
شکل (۴-۱۶): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال زنون در ناحیه‌ی بحرانی و نواحی نزدیک به آن با

استفاده از ϵ_{eff} محاسبه شده به روش تجربی در دمای $290K$ و چگالی‌های مختلف

در ادامه، صحت مدل خود را با پیش‌بینی $S(k)$ بر حسب k در مقادیر کم k نشان می‌دهیم، زیرا همانطور که اشاره شد چنانچه خطای کوچکی در به دست آوردن تابع از مدل ارائه شده وجود داشته باشد این خطاها در $S(k)$ در k کم بزرگتر جلوه می‌کند. اشکال (۴-۱۷) و (۴-۱۸) رفتار $S(k)$ در k کم را برای سیال زنون در نواحی دور و مجاور نقطه‌ی بحرانی نشان می‌دهند.



شکل (۴-۱۷): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ در k کم برای سیال زنون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در دمای $290K$ و چگالی‌های مختلف



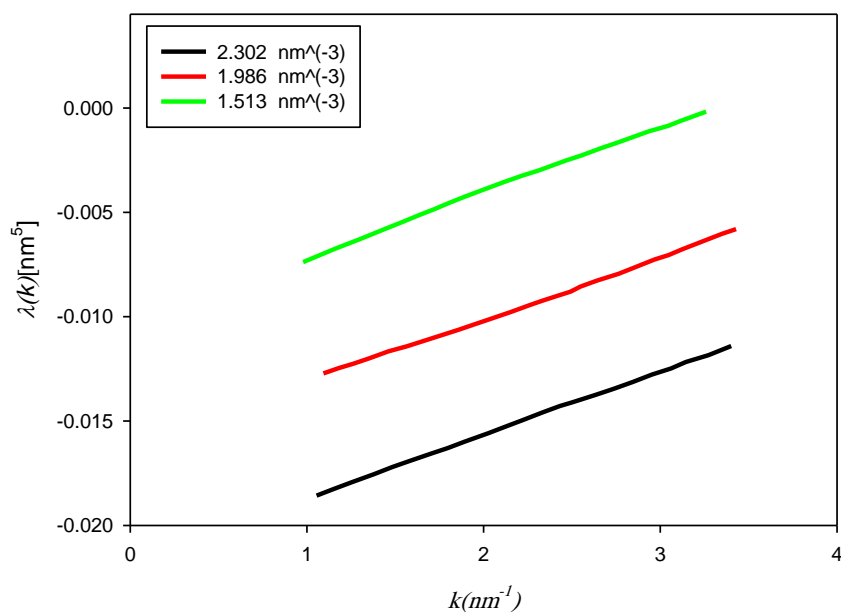
شکل (۴-۱۸): دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ در k کم برای سیال زنون با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در چگالی $16.032(mol / lit)$ و دماهای مختلف

همان طور که از بررسی شکل‌ها مشخص است وجود مینیمم در تابع $S(k)$ مبین رفتار صحیح معادله‌ی O.Z برای $S(k)$ است. لذا تابع $c(r)$ ارائه شده به درستی رفتار سیال را پیش‌بینی می‌کند. همچنین شکل‌های (۴-۱۶) و (۴-۱۷) به خوبی رفتار به بی نهایت میل کردن فاکتور ساختار را در نزدیکی نقطه‌ی بحرانی نشان می‌دهد. به عبارت دیگر این مدل قادر است رفتار مجانبی $S(0)$ را در نواحی فوق بحرانی به خوبی نشان دهد. این موضوع از آنجا حائز اهمیت است که $S(0)$ یک خاصیت ترمودینامیکی مهم برای سیالات فوق بحرانی است که با افت و خیز در ناحیه‌ی بحرانی متناسب است [8]. همچنین در شکل‌های (۴-۱۷) و (۴-۱۸) ملاحظه می‌شود مدل ارائه شده قادر به نشان دادن تغییرات $S(k)$ در k کم می‌باشد که روند تغییرات $S(k)$ مشاهده شده منطبق با روند قابل انتظار بوده و با افزایش چگالی در دمای ثابت، قله‌ی نمودارها به سمت مقادیر بالاتر و مینیمم نمودارها به سمت مقادیر کمتر جابه‌جا می‌شود. دلیل این روند را می‌توان این طور تشریح کرد که در k های کوچکتر نیروهای جاذبه نقش اصلی را ایفا می‌کنند و نیروهای دافعه با افزایش چگالی دارای اهمیت بیشتری می‌شوند. بنابراین مقادیر فاکتور ساختار سیال متناسب با افزایش چگالی و کاهش نقش نیروهای جاذبه کاهش می‌یابد [68].

در آن نواحی ترمودینامیکی که مدل ارائه شده از اعتبار بیشتری برخوردار است انحرافات ناشی از تقریب‌های بکار برده شده در مدل کمتر است. به دلیل استفاده از معادله‌ی حالت LIR، مدل ارائه شده در چگالی‌های بالا از نتایج قابل استنادی برخوردار است ولی هر چه میزان چگالی سیال کاهش می‌یابد میزان انحراف در مقادیر کمی نتایج افزایش می‌یابد.

۴-۲- محاسبه‌ی طول همبستگی برای سیالات آرگون، کریپتون، زنون

در مرحله‌ی بعد ما مبادرت به محاسبه‌ی پارامتر طول همبستگی می‌نماییم. بدین منظور ابتدا نمودار $\lambda(k)$ بر حسب k را رسم کردیم تا ضرایب c_2 و c_3 محاسبه شود. شکل (۴-۱۹) در این رابطه برای سیال آرگون رسم شده است.



شکل (۴-۱۹): دیاگرام رفتار تابع $\lambda(k)$ بر حسب k برای سیال آرگون در دمای $138.75K$ و چگالی‌های مختلف

جداول (۴-۱۲) و (۴-۱۳) ضرایب c_2 ، c_3 و طول همبستگی محاسبه شده را برای زنون و کریپتون نشان می‌دهند.

جدول (۴-۱۲): ضرایب بسط $c(k)$ و پارامتر طول همبستگی برای سیال زنون در همدمای ۲۹۰ کلوین

$\rho(\text{mol} / \text{lit})$	$c_2(\text{\AA}^5)$	$c_3(\text{\AA}^6)$	$\xi(\text{\AA})$
۱۰/۱۳۵	-۳۰۰۹۶	۳۰۷۶۵/۲	۷۸/۴۳۲
۱۲/۴۶۳	-۴۸۶۱/۳	۶۱۱۶/۵	۱۹/۲۰۳
۱۳/۷۶۷	-۵۴۸۷/۲	۷۰۰۴/۳	۱۶/۳۶۹
۱۴/۹۳۵	-۵۸۶۲/۳	۷۴۷۹/۲	۱۴/۷۸۹
۱۵/۸۴۲	-۶۱۴۵/۱	۷۸۴۸/۹	۱۳/۹۰۳
۱۸/۳۷۶	-۶۸۱۲/۵	۸۷۲۵/۲	۹/۸۳۲
۲۱/۷۶۵	-۷۳۳۵/۶	۹۴۸۹/۴	۶/۶۷۹

جدول (۴-۱۳): ضرایب بسط $c(k)$ و پارامتر طول همبستگی برای سیال کریپتون در همدمای ۲۱۰ کلوین

$\rho(\text{mol / lit})$	$c_2(\text{\AA}^5)$	$c_3(\text{\AA}^6)$	$\xi(\text{\AA})$
۱۱/۸۱۱	-۷۸۴۵/۵	۸۷۶۲/۳	۲۵۳/۱۰۴
۱۲/۲۵۸	-۱۳۹۸۴/۲	۱۴۵۳۱/۳	۲۱۷/۳۴۱
۱۶/۰۹۴	-۳۰۴۱/۴	۳۵۶۴/۷	۹/۵۷۹
۱۹/۶۷۶	-۳۲۵۶/۱	۴۱۱۱/۵	۴/۷۳۰
۲۲/۵۲۳	-۲۶۴۸/۲	۳۶۰۴/۲	۲/۹۳۳
۲۴/۶۷۹	-۱۷۳۳/۷	۲۶۸۸/۹	۱/۸۲۳

از روی نتایج بدست آمده کاملاً مشخص است که طول همبستگی در نقاط نزدیک به چگالی بحرانی سیالات آرگون کریپتون و زنون به نحوه چشمگیری افزایش می‌یابد که ناشی از اثرات محیط و رفتار تجمعی مولکول‌ها در این ناحیه است. بنابراین روند مشاهده شده قابل انتظار بوده و بیانگر کارایی مدل ارائه شده در پیش‌بینی صحیح تغییرات طول همبستگی در نواحی مختلف ترمودینامیکی می‌باشد.

در ادامه، صحت مدل خود را با بررسی اثرات نیروهای بلند برد جاذبه و نیروهای واندروالس و ارتباط آنها با برهم‌کنش‌های دو ذره‌ای و سه ذره‌ای، نشان می‌دهیم. برای این منظور لازم است ضریب c_3 را در دانسیته‌های پایین، که نیروهای بلند برد جاذبه نقش غالب را در سیستم دارند، تعیین نماییم. لذا میبایست ضریب c_3 که در ارتباط با نیروهای بلند برد جاذبه است، از رابطه‌ی زیر محاسبه شود [110]:

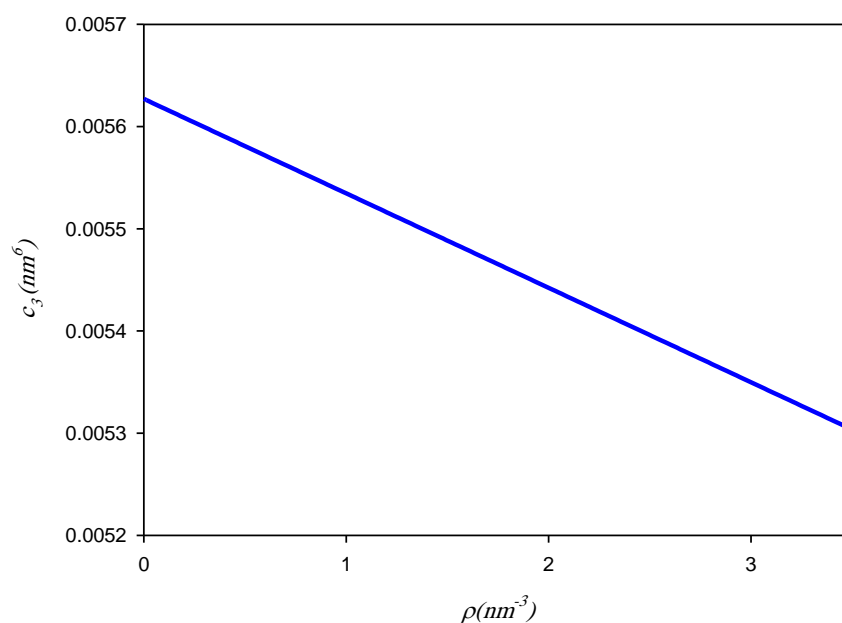
$$c_3 = \beta \left(\frac{\pi^2}{12} \right) \left[c_6 - \left(\frac{8\pi}{3} \right) \rho v \right]; \beta = 1 / KT \quad (۵-۴)$$

ضرایب c_6 و v وابسته به شدت برهم‌کنش‌های دو ذره‌ای و سه ذره‌ای می‌باشند. نتایج محاسبات مذکور در جدول (۴-۱۴) ارائه می‌گردد.

جدول (۴-۱۴) مقادیر محاسبه شده ی c_6 برای آرگون و کریپتون و زنون (بر مبنای مقیاس اتمی)

سیال	c_6 مدل	c_6 FROM REF.[109]
Ar-Ar	۶/۰۷	۶/۳۶
Kr-Kr	۰/۸۹	۱/۲۴
Xe-Xe	۲/۳۱	۲/۷۲

ملاحظه می شود نتایج ما در توافق خوبی با نتایج تجربی منعکس شده در مرجع [109] است. بنابراین مدل ارائه شده در تعیین اثرات نیروهای بلند برد جاذبه و محاسبه ی برهم کنش های دو ذره ای و سه ذره ای که به درک صحیحتر از سیستم سیال منتهی می شود، دقت تحسین برانگیزی دارد که با توجه به ناتوانی بسیاری از مدل های ارائه شده در تعیین این برهم کنش ها ، از اهمیت بسیاری برخوردار است. مقادیر ضریب c_3 و متعاقب آن c_6 وابسته به دما و چگالی می باشد. از اینرو در مرحله ی بعد بررسی تغییرات ضریب c_3 با دانسیته در یک دمای ثابت را برای سیال زنون محاسبه نموده و نتایج را در شکل (۴-۲۰) منعکس کرده ایم.



شکل (۴-۲۰): دیاگرام مقادیر ضریب c_3 برای سیال زنون در دمای $297.6K$ و چگالی های مختلف

ما در فصل بعدی ضمن و مقایسه نتایج مدل ارائه شده با مقادیر تجربی قابل دسترس و همچنین با نتایج سایر مدل‌های دیگر و شبیه‌سازیهای مولکولی به ارزیابی نهایی مدل ارائه شده خواهیم پرداخت.

مطالعه‌ی سیستم‌های چگال از اهمیت ویژه‌ای در ترمودینامیک آماری برخوردار است. ساختار سیالات چگال بطور عمده از نیروهای دافعه‌ی کوتاه‌برد تعیین می‌شوند، این در حالی است که نقش نیروهای جاذبه در تعیین ساختار سیستم در مقایسه با آن کمتر است. یکی از مهم‌ترین توابعی که با استفاده از آن برهم‌کنش‌های سیال قابل بررسی است فاکتور ساختار سیال است که به‌طور غیرمستقیم همبستگی بین ذرات موجود در سیال را نشان می‌دهد. فاکتور ساختار بطور تجربی با استفاده از پراکندگی اشعه‌ی X و نوترون قابل اندازه‌گیری است. امروزه تلاش‌های فراوانی برای به دست آوردن این کمیت بصورت نظری انجام می‌شود که در این راستا توجه ویژه‌ای به تابع همبستگی مستقیم وجود دارد زیرا این تابع شکل ریاضی ساده‌ای داشته و برای تمام نواحی ترمودینامیکی به‌صورت کوتاه‌برد باقی می‌ماند.

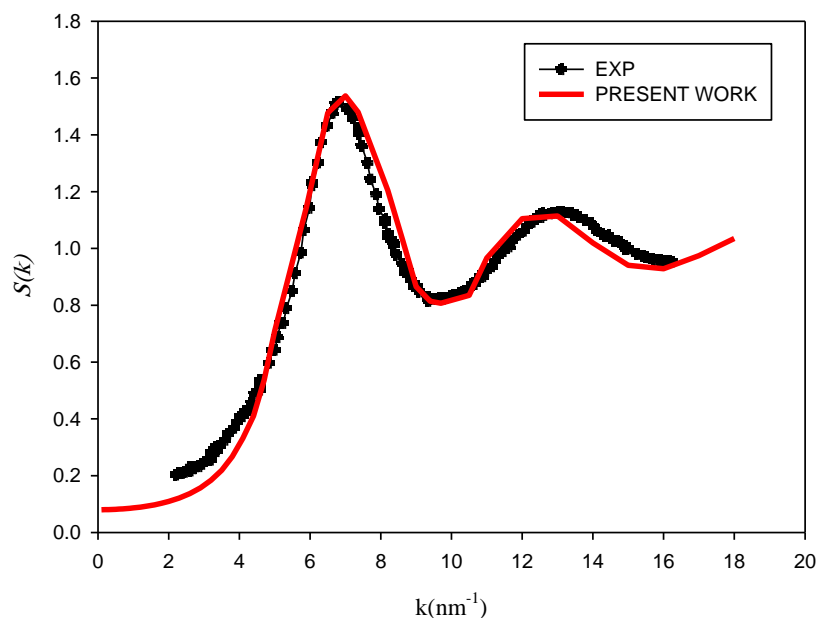
ما در کار حاضر از یک مدل برای تابع همبستگی مستقیم استفاده کرده و ثابت‌های آن را در شرایط ترمودینامیکی مختلف به‌دست آوردیم. برای در نظر گرفتن اثرات محیطی شامل برهم‌کنش‌های سه ذره‌ای و بالاتر، از پتانسیل جفت مؤثر به جای پتانسیل جفت منزوی استفاده نمودیم. تاثیر محیط در پارامتر بین مولکولی عمق چاه پتانسیل مؤثر لحاظ شده و با استفاده از نرم افزار مناسب و اطلاعات سیال، در هر دما و چگالی قابل محاسبه است. از آنجا که می‌دانیم سهم مغزی تابع همبستگی مستقیم وابسته به قطر مولکولی است لذا با توجه به شکل‌های (۴-۴) تا (۹-۴) سهم مغزی تابع $c(r)$ در حالت‌های ترمودینامیکی مختلف از تغییر قابل ملاحظه‌ای برخوردار نمی‌باشد. بنابراین در این مدل قطر مولکولی را در حالات ترمودینامیکی مختلف برابر قطر مولکولی منزوی در نظر می‌گیریم [111].

ما با استفاده از روش ارائه شده برای محاسبه تابع $c(r)$ فاکتور ساختار سیال را در دما و چگالی‌های مختلف به ویژه در ناحیه نزدیک به دمای بحرانی محاسبه نموده و رفتار فاکتور ساختار را در k کم مورد بررسی قرار دادیم. به دلیل آنکه فاکتور ساختار سیال به خطاهای کوچک در تابع $c(r)$ بسیار حساس است، پیش‌بینی رفتار صحیح آن در ناحیه‌ی k کم قابل توجه است.

همچنین از آنجا که این مدل رفتار مجانبی $S(k)$ در k کم را در در ناحیه‌ی نزدیک به نقطه بحرانی سیال به خوبی نشان می‌دهد، پارامتر طول همبستگی را در هر حالت ترمودینامیکی محاسبه نمودیم. در نهایت با بررسی رفتار طول همبستگی در نواحی مختلف ترمودینامیکی (بخصوص نزدیک به نقطه بحرانی) می‌توان تغییرات پارامترهای برهم‌کنش بین مولکولی را در هر دما و چگالی محاسبه نمود. همچنین ما برای بررسی اثرات نیروهای بلند برد جاذبه و ارتباط آنها با برهم‌کنش‌های دو ذره‌ای و سه ذره‌ای، ضریب c_3 را در دانسیته‌های پایین برای سیالات آرگون و زنون محاسبه نمودیم و با مقادیر تجربی گزارش شده در منابع معتبر مقایسه نمودیم.

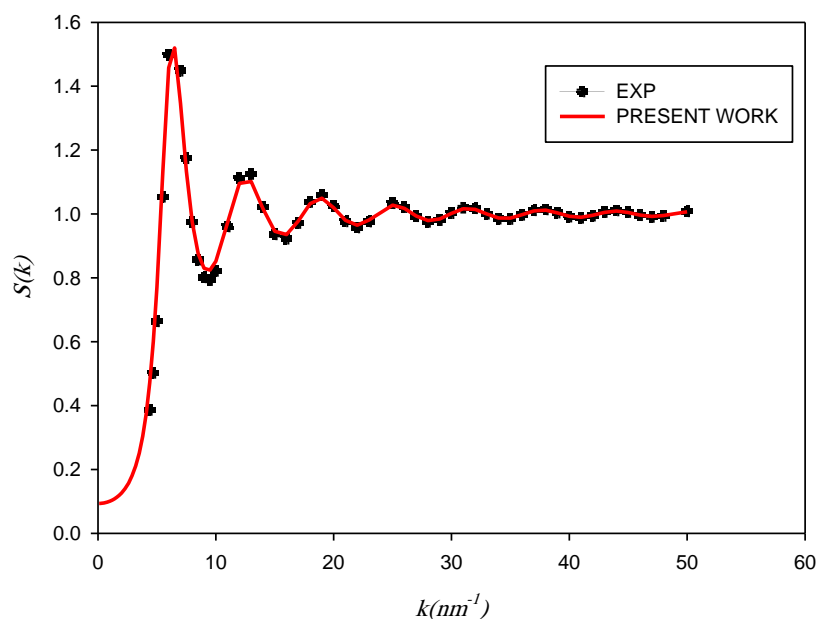
۵-۱- پیش‌بینی $S(k)$ برای سیال آرگون و کریپتون و زنون

همان‌طور که در فصل قبل در شکل‌های (۴-۱۰) تا (۴-۱۶) نشان داده شد فاکتور ساختار محاسبه شده از مدل برای سیالات آرگون، کریپتون و زنون به خوبی روند تغییرات فاکتور ساختار، به ویژه مقادیر و موقعیت مینیمم‌ها و قله‌ها را نشان می‌دهند. محاسبات انجام شده برای نواحی مختلف ترمودینامیکی نشان می‌دهد که نتایج حاصل از مدل و داده‌های تجربی از توافق بسیار خوبی برخوردار است. این تطابق خصوصاً در ناحیه k کم که اهمیت ویژه‌ای دارد، بخوبی دیده می‌شود که این موضوع می‌تواند بعنوان شاهدهی بر کارایی روش ارائه شده باشد. در شکل (۵-۱) و (۵-۲) رفتار فاکتور ساختار سیال زنون و آرگون محاسبه شده توسط مدل با داده‌های تجربی در گستره‌ی وسیعی از k مقایسه گردیده است که روند تغییرات مشاهده شده، مبین توافق بسیار خوب نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی در ناحیه‌ی وسیعی از k است.



شکل (۵-۱) مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال زنون به دست آمده از مدل و داده‌های تجربی

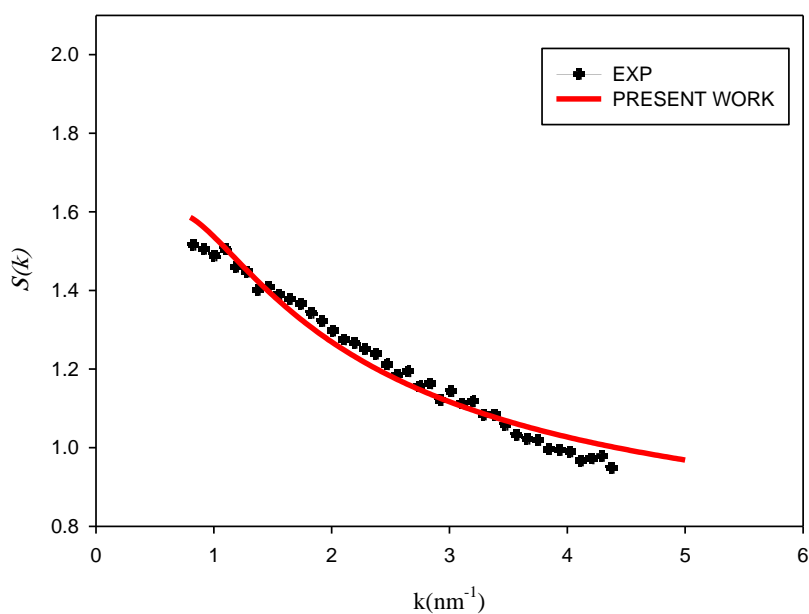
[112] در دمای $274.7K$ و چگالی $25.747(mol / lit)$.



شکل (۲-۵) مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k برای سیال آرگون به دست آمده از مدل و داده‌های

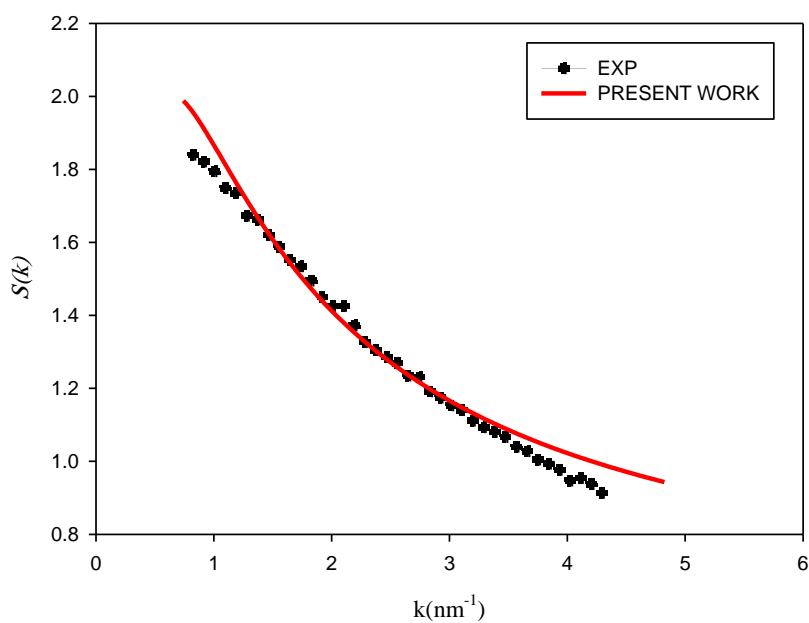
تجربی [113] در دمای $85K$.

مدل ارائه شده قادر به نشان دادن تغییرات $S(k)$ در k کم می‌باشد که روند تغییرات $S(k)$ مشاهده شده منطبق با روند قابل انتظار بوده و قادر به پیش بینی صحیح رفتار مجانبی $S(0)$ در ناحیه‌ی بحرانی و در گستره‌ی وسیعی از دانسیته است. این روند برای سیال زنون در دانسیته‌های کم و برای سیال کریپتون در دانسیته‌های زیاد، در اشکال (۳-۵) تا (۸-۵) آورده و با مقادیر بدست آمده از آزمایشات تجربی که در مراجع معتبر گزارش شده است مقایسه شده است.



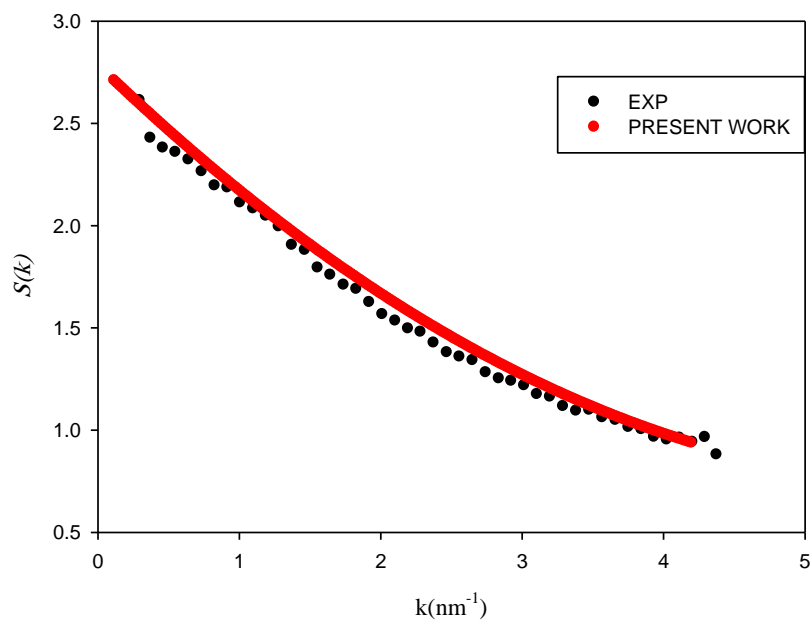
شکل (۳-۵): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی [114] برای سیال زنون در

چگالی $1.580(\text{mol} / \text{lit})$ و دمای $297.6K$



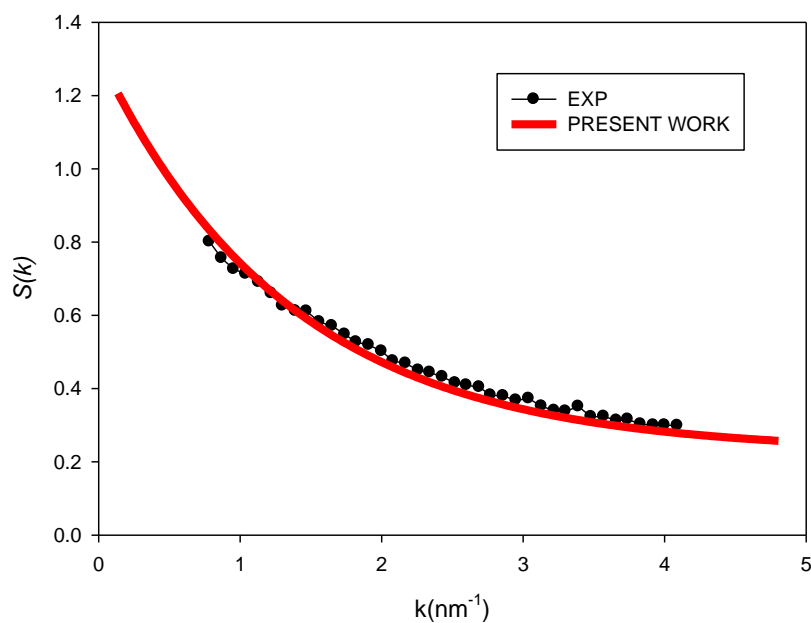
شکل (۴-۵): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی [114] برای سیال زنون در

چگالی $2.275(\text{mol} / \text{lit})$ و دمای $297.6K$



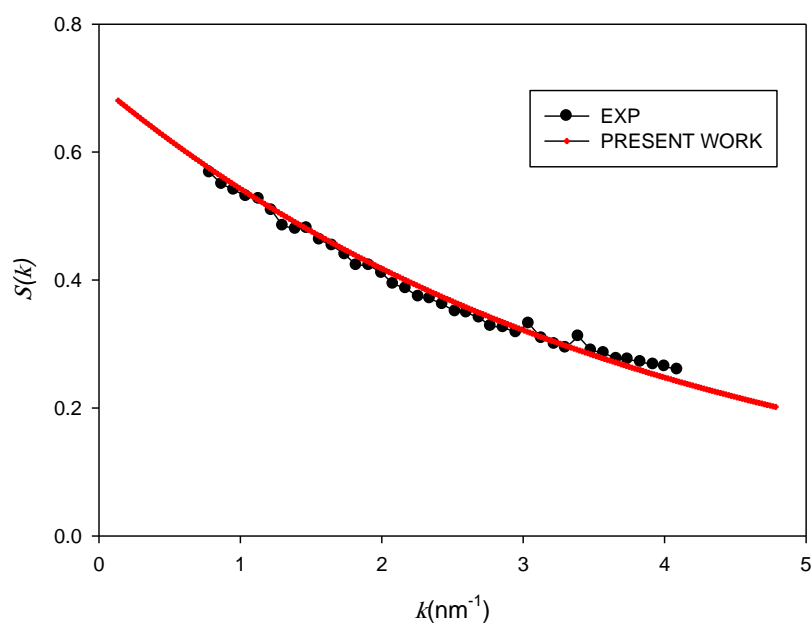
شکل (۵-۵): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی [114] برای سیال زنون در

چگالی $2.806(\text{mol} / \text{lit})$ و دمای $297.6K$



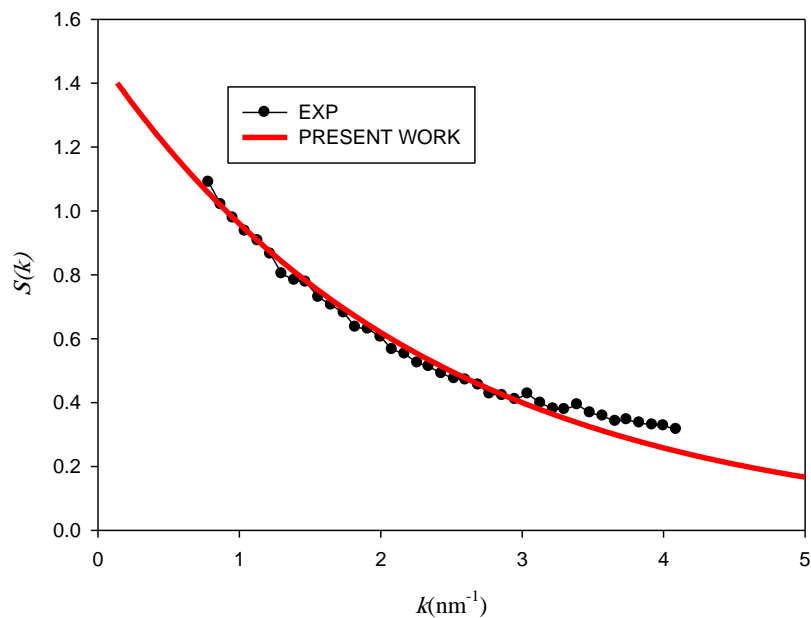
شکل (۶-۵): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی [114] برای سیال کریپتون در

چگالی $18.765(\text{mol} / \text{lit})$ و دمای $199K$



شکل (۷-۵): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی [114] برای سیال کریپتون در

چگالی $20.093(\text{mol} / \text{lit})$ و دمای 199K



شکل (۸-۵): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی [114] برای سیال کریپتون در

چگالی $24.195(\text{mol} / \text{lit})$ و دمای 199K

از بررسی اشکال (۳-۵) تا (۸-۵) نتایج زیر قابل استنتاج است:

- برای یک هم حجم فوق بحرانی با نزدیک شدن به دمای بحرانی مقدار $S(0)$ بسیار زیاد می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم خواص ترمودینامیکی سیالات در نقطه بحرانی رفتار غیر عادی از خود نشان می‌دهند. از این رو تابع $S(k)$ در $k = 0$ نیز در این ناحیه به بی‌نهایت میل می‌کند.

- مطابقت نتایج مدل با مقادیر تجربی با افزایش دانسیته افزایش می‌یابد. این واقعیت به ویژگی‌های معادله‌ی حالت انتخاب شده برای مدل بر می‌گردد که در دانسیته‌های بالا از نتایج قابل استنادتری برخوردار است.

تابع $S(k)$ در $k = 0$ فقط دارای یک مفهوم ریاضی محض نیست بلکه این پارامتر با خاصیت ترمودینامیکی تراکم‌پذیری هم‌دما مربوط می‌شود و همچنین یک خاصیت ترمودینامیکی مهم برای سیالات فوق بحرانی است که با افت و خیز ناحیه‌ی بحرانی متناسب است [115].

از آنجا که مدل ارائه شده قادر به پیش‌بینی صحیح رفتار مجانبی $S(0)$ در ناحیه‌ی بحرانی و در گستره‌ی وسیعی از دانسیته است، در مرحله‌ی بعد مقادیر کمی $S(0)$ محاسبه شده از مدل با نتایج سایر روشها و همچنین مقادیر تجربی مقایسه شده است که نتایج در جدول (۱-۵) منعکس شده است.

جدول (۱-۵): مقایسه‌ی مقادیر $S(0)$ محاسبه شده‌ی مدل با نتایج سایر روشها و مقادیر تجربی [116].

سیال	T(K)	SRPA (k=0)	SEPPA (k=0)	SLIR (k=0)	S _{Exp} (k=0)
Ar	۸۵	۰/۰۲۲	۰/۰۳۷	۰/۰۴۸	۰/۰۵۰
Kr	۱۱۶	۰/۰۳۳	۰/۰۳۴	۰/۰۴۷	۰/۰۴۹

ملاحظه می‌شود که نتایج محاسبه شده‌ی مدل با نتایج تجربی در توافق بسیار خوبی است و در قیاس با سایر روشها نتایج بسیار نزدیکی با مقادیر تجربی ارائه می‌دهد که مهر تاییدی دیگری بر صحت و کارایی مدل حاضر در پیش‌بینی صحیح رفتار سیالات تک اتمی است. این ویژگی ممتاز به لحاظ اهمیت $S(0)$ و با توجه به اینکه $S(0)$ یک خاصیت ترمودینامیکی مهم برای سیالات فوق بحرانی است بسیار قابل توجه است.

۲-۵- پیش‌بینی طول همبستگی برای سیال زنون

همان طور که در فصول قبل بیان شد با نزدیک شدن حالت ترمودینامیکی سیال به نقطه بحرانی از هر سو، برد همبستگی بین ذرات سیستم بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد بطوری که برهم‌کنش بین مولکولی برد کوتاه تاثیر چندانی بر رفتار سیستم در این ناحیه ندارند. در این شرایط، که طول همبستگی که ناشی از رفتار تجمعی اجزای تشکیل دهنده‌ی سیستم است از تابع $S(k)$ در k کم به دست می‌آید. در فصل قبل مشاهده نمودیم که مدل فوق ذکر قادر به محاسبه‌ی طول همبستگی سیالات می‌باشد. از اینرو در مرحله‌ی بعد مقادیر کمی طول همبستگی محاسبه شده برای سیال زنون از مدل با مقادیر تجربی مقایسه شده است که نتایج در جدول (۲-۵) منعکس شده است.

جدول (۲-۵): مقایسه‌ی مقادیر ξ محاسبه شده‌ی مدل برای سیال زنون با مقادیر تجربی [117].

T(K)	P(bar)	طول همبستگی تجربی $\xi(\text{Å})$	طول همبستگی مدل $\xi(\text{Å})$
۳۰۱/۶۵	۱۱۸/۷	$۱۱/۸۸ \pm ۰/۳۹$	۱۱/۳۴
۳۰۱/۶۵	۱۰۰/۷	$۱۳/۸۸ \pm ۰/۲۷$	۱۳/۲۹
۳۱۸/۱۵	۸۰/۲	$۱۶/۹۸ \pm ۰/۱۹$	۱۵/۲۷
۳۱۸/۱۵	۲۰۰/۲	$۹/۲۲ \pm ۰/۴۹$	۸/۹۴

مشاهده می‌شود مدل ارائه شده قادر به پیش‌بینی صحیح طول همبستگی سیال زنون بوده که این واقعیت شاهده‌ی دیگر بر صحت مدل یاد شده می‌باشد.

یکی دیگر از ویژگی‌های برجسته‌ی مدل مذکور کارایی آن در تعیین اثرات نیروهای بلند برد جاذبه و محاسبه‌ی برهم‌کنش‌های دو ذره‌ای و سه ذره‌ای است. این ویژگی به درک صحیح‌تر از سیستم سیال منتهی می‌شود که با توجه به ناتوانی بسیاری از مدل‌های ارائه شده در تعیین این برهم‌کنش‌ها، از اهمیت بسیاری برخوردار است و تاییدی دیگر در صحت و کارایی مدل مذکور در بررسی پدیده‌های حاکم بر سیالات است. جدول (۳-۵) نتایج محاسبه شده ضریب c_6 توسط مدل و مقایسه‌ی آن با مقادیر محاسبه شده در مرجع [109] را نشان می‌دهد.

جدول (۳-۵): مقادیر محاسبه شده‌ی $c_6 \times 10^{78} (Jm^6)$ برای آرگون و زنون

سیال	مدل c_6	c_6 From Ref.[109]
Ar	۵/۶۳	$۶/۴۳ \pm ۰/۳۴$
Xe	۲۷/۴۳	$۲۸/۶ \pm ۲/۵$

مشاهده می‌شود مدل ارائه شده قادر به پیش‌بینی صحیح مقادیر ضریب c_6 بوده که این خود شاهدهی دیگر بر صحت مدل ارائه شده می‌باشد. این موضوع از آنجا حائز اهمیت است که با بررسی مقادیر ضریب c_6 که مرتبط با نیروهای واندروالس و برهم‌کنش‌های دو ذره‌ای و سه ذره‌ای است، می‌توان اطلاعات ارزشمندی راجع به نوع و ماهیت نیروهای غالب در سیستم سیال در هر حالت ترمودینامیکی بدست آورد و در نتیجه در محاسبه و پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی سیستم موفقتر عمل نمود.

آینده‌نگری:

ما در این پایان‌نامه تلاش کردیم تا با محاسبه‌ی فاکتور ساختار که کمیت اساسی در تعیین همبستگی و آرایش ذرات تشکیل دهنده‌ی یک سیال است، رابطه‌ای برای مطالعه و بررسی برهم‌کنش‌های سیالات تک اتمی ساده ارائه نماییم. بدین منظور از مدل پتانسیل برهم‌کنش جفت یوکاوا با مغز سخت با پارامتر عمق چاه پتانسیل مؤثر استفاده نمودیم که در آن پارامتر قطر مولکولی را فارغ از تغییرات دما و چگالی، بصورت ایزوله در نظر گرفتیم که با محاسبات بیشتر این پارامتر را نیز می‌توان بصورت قطر مؤثر در نظر گرفت و بدین ترتیب به بهبود نتایج بدست آمده از مدل کمک کرد. بعنوان ایده‌ی بعدی، می‌توان از مدل‌های پتانسیل دیگر، نظیر یوکاوا با دو دنباله و کلین هانلی و لنارد جونز توسعه یافته که سهم جاذبه در آنها تصحیح شده برای توصیف برهم‌کنش‌های سیستم استفاده کرد و نتایج دقیق‌تری را بدست آورد. بهره‌گیری از معادلات حالت معتبر دیگر که در محدوده‌ی گسترده‌تری از دما و دانسیته معتبر هستند مانند Dense System Equation of State (DSEOS)، می‌تواند راهکار دیگری باشد که با استفاده از آن بتوان در محدوده‌ی گسترده‌تری به مطالعه‌ی سیالات پرداخت. استفاده از روش‌های محاسباتی و تقریب‌های جدیدتر نظیر Self-Consistent Ornstein-Zernike Approximation (SCOZA) و همچنین نظریه‌ی Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)، بجای نظریه‌ی اختلال، می‌تواند ایده‌ی دیگری برای بررسی واقع‌بینانه‌تر پدیده‌های حاکم بر سیالات باشد و منجر به حصول نتایج موثق‌تر باشد. به لحاظ اهمیت مطالعه‌ی سامانه‌های بیولوژیکی، می‌توان در تحقیقات بعدی مولکول‌های زیستی نظیر آنزیم‌ها که در ساز و کارهای زیستی نقش محوری دارند را مورد بررسی قرار داد و به توسعه و پیشبرد علوم زیستی کمک نمود. امید است در آینده با تبیین هر چه بیشتر پدیده‌های حاکم بر سیستم سیالات که متأثر از توزیع ذرات تشکیل دهنده‌ی سیال و نیروهای حاکم بر آنهاست، بتوان طول همبستگی را در محدوده‌ی ترمودینامیکی گسترده‌تری مورد بررسی قرار داد و از نتایج آن در فناوری صنعتی بخصوص در صنایع پالایش نفت استفاده نمود.

منابع و مأخذ

References:

- [1] پارسافر غ.م.، باقرزاده م.و تفضلی م (۱۳۸۴) "شیمی عمومی یک با نگرش مولکولی" چاپ دوم، دفتر نشر معانی، تهران، ص ۲۹۳.
- [2] http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=120
- [3] G.Murthy et al. (1997), "Super fluids and Super solids on Frustrated Two Dimensional Lattices" *Phys. Rew. B*, 55, pp. 3104-3121.
- [4] D. Tabor. (1975), " Gas Liquids and Solids", Cambridge University press, England.
- [5] T.M.Reed, K. E. Gubbins. (1975), "Applied statistical mechanics", John Wiley &sons, New York.
- [6] - ناکایامای، بوچرر. ف، (۱۳۸۲) "مقدمه‌ای بر مکانیک سیالات"، شجاعی فرد. م. ح، احمدی بویاغچی. ف، نورپور هشترودی. ع، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ص ۹.
- [7] - نازگویی م، (۱۳۷۰) "روش نوین در حل مسایل مکانیک آماری" انتشارات ارکان اصفهان، اصفهان، ص ۱۸.
- [8] C. A. Croxton. (1978), " Introduction to Liquid state", John Wiley &sons, New York.
- [9] L. A. F. Coelho, J. V.Deoliveira, F. W. Tavares, M. A. Matthews. (2002), "Role of attractive forces in self- diffusion and mutual diffusion in dense simple fluids and real substances", *Fluid phase Equilibria*, 194 - 197, pp. 1131 - 1140.
- [10] A. R. Leach (1986), "Molecular modeling principls and application", Southampton University press, England.
- [11] F.Barocchi, P. Chieux, R. Magli, L.Reatto, M.Tau. (1993) "Static structure of dense Krypton and inter atomoc interaction", *J. phys. conds. Matter*, 5, pp. 4299 - 4314.
- [12] D. Pini, Ge. Jialin, A. Parola, L. Reatto (2000) " Enhanced density fluctuations in fluid systems with competing interactions", *Chem. Phys. Lett*, 327, pp. 209 - 215.
- [13] E. K. Goharshadi, A. Morsali, G. A.Mansoori (2007) "Amolecular dynamics study on the role of attractive and repulsive forces in internal energy, internal pressure and structure of dense fluids" *Chem. Phys*, 331, pp. 332 - 338 .
- [14] D. A. McQuarri. (1975), " Statistical Mechanics", Hrper and Row, New York America.
- [15] A. Munster. (1974) "Statistical Thermodynamics" Vol 2, Harcourt Brace Jovanovich, New York.

- [16] R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross. (1980) "Physical Chemistry", John Wiley, New York.
- [17] E. Matteoli, G. A. Mansoori. (1995) " A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures", *J.Chem. Phys*, 103, pp. 4672 - 4678.
- [18] A. Teitsma, P. A. Egelstaff. (1980) " Three - body-potential contribution to the structure of krypton gas", *Phys. Rev. A*, 21, pp. 367 - 378.
- [19] F.Barocchi, P. Chieux, R. Fontana, R. Magli, A. Meroni, L.Reatto, M.Tau. (1997) "The pair correlation function of krypton in the critical region: Theory and experiment", *J. phys. conds. Matter*, 9, pp. 8449 - 8871.
- [20] L. Reich. (1998), " Physical Chemistry", John Wiley, New York.
- [21] <http://en.wikipedia.org/wiki/Xenon>.
- [22] W. Ramsay, M. W. Travers. (1898) "On the extraction from air of the companions of argon, and neon", Report of the Meeting of the British Association for the Advancement of Science: 828.
- [23] W. Ramsay, (1902) "An Attempt to Estimate the Relative Amounts of Krypton and of Xenon in Atmospheric Air", Proceedings of the Royal society of London, 71, pp.421 - 426.
- [24] N. Bartlett, D. H. Lohmann. (1962) "Dioxygenyl hexafluoroplatinate (V), $O_2^+[PtF_6]^-$ " Proceedings of the Chemical Society (London: Chemical Society) 3, pp.115 - 123
- [25] N. Bartlett. (1962) "Xenon hexafluoroplatinate (V), $Xe^+[PtF_6]^-$ " Proceedings of the Chemical Society (London: Chemical Society) 6, pp.218 - 224.
- [26] N. Bartlett. (2003) "The Nobel Gases" Chemical &Engineering News (American Chemical Society), 81, pp.36 - 39.
- [27] S. M. Weston. (2007) " Nuclear Reactor Physics", Wiley-VCH, New York America, p.213.
- [28] E. Aprile, A. E. Blotnikov, T. Doke, A. I. Bolozdynya. (2006), " Noble Gas Detectors", Wiley-VCH, New York America, pp.8-9.
- [29] W. A. Caldwell, J. H. Nguyen, B. Pfrommer, S. Louie, R. Jeanloz. (1997) " Structure, bonding and geochemistry of xenon at high pressure", *Science*, 277, pp.930 - 933.

- [30] S. Hwang, R. D. Lein, D. A. Morgan. (2005) "Noble Gases", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (5 Th ed.), John Wiley&Sons Inc.
- [31] F. G. Kerry. (2007) "Industrial Gas Handbook: Gas Separation and purification", CRC Press, pp.101 - 103.
- [32] J. Burke. (2003) "Twin Tracks: The Unexpected Origins of the Modern World", Oxford University Press, England, p.33.
- [33] R. D. Standers, M. Daqing, M. Maze. (2005) "Xenon: elemental anaesthesia in critical practice", British Medical Bulletin, 71, 1, pp. 115 - 135.
- [34] E. Toyserkani, A. Khajepour, S. Corbin. (2004), "Laser Gladding", CRC Press, p. 48.
- [35]- L. Reich. (1998), "A modern core in statistical physics", John Wiley&Sons, New York.
- [36] H. Touba, G. A. Mansoori.(1997), "An Analytic Expression for the first shell of the Radial distribution function", *Int. j Thermodyn*, 18, pp. 1217 - 1234.
- [37] H. Touba, G. A. Mansoori, E. Matteoli (1998) "Subcritical and supercritical water Radial distribution function", *Int. J. Thermophys*, 19, pp.1447 - 1471.
- [38] پارسا فرخ، (۱۳۸۰) "ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها" انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.
- [۳۹] جلیلی س، (۱۳۸۶) "شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای (دینامیک مولکولی و منت کارلو)" انتشارات دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران.
- [40] Buckingham R. A. (1938) "Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon" Proc. Roy. Soc., **168**, pp. 264.
- [41] Mason E. A. and Rice W.E. (1956) "The Intermolecular Potentials for some Simple Nonpolar Molecules" *Chem. Phys*, 22, pp. 843.
- [42] Stockmayer W.H. (1941) "Second Virial Coefficients of Polar Gases", *Chem. Phys*, 9, pp 398.
- [43] Xiao.Yan wang, Y. C. Chiew. (2001) "Thermodynamic and structural properties of Yukawa hard chains", *J. Chem. Phys*, 115, 4376.
- [44] Eun-Young Kim, Soon-Chul Kim, and Baek-Seok Seong (2011) "structure and Thermodynamic of hard core Yukawa fluids: Thermodynamic **perturbation** approaches", *J. Chem. Phys*, 135, 034505.
- [45] Gustavo A.Chapela, Fernando del Rio, Ana Laura Benavides, and Jose Alejandro (2010) "Discrete perturbation theory applied to Lennard - Jones and Yukawa potentials ", *J. Chem. Phys*, 133, 234107.

- [46] Nahid Farzi, Sedighe Hoseini. (2011) “Study of some known regularities for the hard core one Yukawa and hard core double Yukawa fluids”, *Chem. Phys.*, 384, 9 - 18.
- [47] Hossein Farrokhpour, Elham Satarinezhad. (2008) “ A new analytical perturbed equation of state for hard chain fluids with attractive potential of variable range”, *Chem. Phys.*, 348, 1 - 10.
- [48] D.Pini, G. Stell, and N. B. Wilding. (2001) “ Liquid - Gas phase behavior of an argon - like fluid modelled by the hard-core two – Yukawa potential ”, *J. Chem. Phys.*, 115, 2702.
- [49] Cyril D. (1996) “**The Critical Point**”, Taylor & Francis.
- [50] Peng D. Y., Robinson D. B. (1976) “ A New two Constant Equation of State”*Ind. Eng. Fundam.*, 15, pp 59.
- [51] Reid A. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K. (1987) “ The Properties of Gases and Liquids” Mc Graw-Hill, New York.
- [52] Beattie J. A., Bridgeman O. C. (1927) “ A New Equation of State for Fluids. Application to Gaseous Ethyl Ether and Carbon Dioxide” *J. Am. Chem. Soc.*, 49, pp 1665.
- [53] McQuarrie D. A. (1976) “ Statistical Mechanics” John Wiley, New York.
- [54] McDonald R. (1969) “Experimental and Analytical Equation of State” *J. Rev. Modern. Phys.*, 41, 2, pp 316.
- [55] Caswell B., Song Y., Mason E. A. (1991) “Compressibility of Liquids: Theoretical Basis for a Century of Empiricism”*Int. J. Thermophys.*, 12, 5.
- [56] Najafi B., Parsafar G. A.(1997) “Extension of Linear Isotherm Regularity to Lower Density Ranges” *J. Sci. I. R. Iran*, 8, 4, pp 236.
- [57] Huang Y. H., O Connell J. P. (1987) “ Corresponding States Correlation for the Volumetric Properties of Compressed Liquids and Liquid Mixtures”*Fluid Phase Equilibria*, 37, pp 75.
- [58] Parsafar G. A., Mason E. A. (1994) “Universal Equation of State for Compressed Solids” *Phys. Rev. B*, 49, pp 3049.
- [59] Parsafar G. A, Farzi N, Najafi, B. (1997) “ A General Equation of State for Dense Fluids” *Int. J. Thermophys.*, 18, 5, pp 1198.
- [60] Parsafar G. A.(1991) “Derivation the Equation of State for Liquids and Extension of the Principle of Corresponding States” *J. Sci. I. R. Iran*, 2, pp. 111.

[61] Parsafar G. A., Mason E. A. (1993) "Linear Isotherms for Dense Fluids: a New Regularity" *J. Phys. Chem.*, **97**, pp 9048.

[62] Parsafar G. A., Kermanpour F., Najafi B. (1999) "Prediction of the Temperature and Density Dependencies of the Parameters of the average Effective Pair Potential using only the LIR Equation of State" *J. Phys. Volume*, **103**, pp 7278.

[63] G. Parsafar (1991) "An Accurate Solution for Two-Dimensional Model of Albite Using Statistical Mechanics" *J. Sci. I. R. Iran*, **2**, pp .111 - 123.

[64] B. Najafi, G. Parsafar, S. Alavi. (1995) "Investigation of some regularities for dense fluids using a simple equation of state of State", *J. Phys. Chem*, **99**, pp. 1421 - 1428.

[65] پارسافر. غ، نوریان ر، (۱۳۸۰) "نقاط همرسی در سیالات چگال با استفاده از معادله‌ی حالت"، مجله‌ی پژوهش فیزیک ایران، ۲، ص. ۳۰۱-۳۱۰.

[67] A. Ben-Naim. (1992) "Statistical Thermodynamics for Chemical and Biochemist", plenum press, New York.

[68] N. H. March, M. P. Tosi (2002) "Introduction to Liquid State Physic", Oxford University, UK.

[69] کشاورزی. ع، (۱۳۸۹) "ترمودینامیک آماری سیالات ماکروسکوپی و محدود شده در فضای نانو"، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.

[70] J. M. Bomont (2008) "Recent advances in the feild of integral equation theories: Bridge Functions and Applications to Classical Fluids", *Advances in Chemical Physics*, Volume 139, John Wiley&Sons, New York.

[71] J.Mroz, K. Dolinski (2004) "Amas lecture notes", Institute of Fundamental Technological Research Polish Academy of Sciences.

[72] R. W.Gammon, "Critical Fluid Light Scattering", Institute for Physical and Technology University of Maryland.

[73] M. Moosavi, E. K.Goharshadi (2008) "Molecular dynamic simulations of some thermodynamic properties of mixtures of argon with neon, krypton, and xenon using two-body and three-body interaction potentials", *Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad 91779, Iran*.

[۷۴] D. M. Pfund, T. S. Zemanian, J.C. Linehan, J. L. Fulton, and C. R. Yonker. (1994) "Fluid Structure in Supercritical Xenon by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Small Angle X-ray Scattering", *J. Phys.Chem*, 98, pp. 11846 - 11857.

[۷۵] پراوسنیتس. ج، (۱۳۷۹) "ترمودینامیک مولکولی تعادلهای فازی سیال"، وفایی سفتی. م، دفتر نشر آثار علمی دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

[۷6] C. M. Bride (2006) "Computers and liquid state statistical mechanics", CSIC, Spain.

[۷7] D. B. Amots, G. Stell (2004) "Reformulation of Week-Chandler-Anderson perturbation theory direct in ters a Hard-Sphere refrence system s", *J. Phys. Chem. B*, 108, pp. 6877 - 6882.

[۷8] Lioyd Li, Lee (1998) "Molecular thermodynamics of non ideal fluids", Butter worth publisher, Oklhama.

[۷۹] J. H. Nixon, M. Silbert (1982) "On the long-wave length behavior of structure factor of classical fluids and its derivatives: a few general results", *J. Phys. C: solid state phys*, 15, pp. L165 - 169.

[۸۰] Y. Waseda (1980) "The structure of Neon-crystalline materials", Mc-Graw-Hill, New York.

[۸۱]-I. L. Mclughlin, M. Silbert, W. H. Young (1981) "Low angle structure factor of liquidaluminium in the mean density approximation", *Phys. lett*, 84, pp.332-334.

[۸۲] R. Evans, W. Schirmacher (1978), "The long wavelength limit of liquid structure factor- a theory for the compressibility of liquid rare gases and metals", *J. Phys. C: solid state phys*, 11, pp. 2437-2452.

[۸3] G. F. Mazenko (2006) "Non equilibrium statistical Mechanics", WILY -VCH, Germany.

[۸۴] J. M. Bomont, N. Jakse, J. L. Bretonnet (1998) "Structure of fluid Krypton using the integral-equation theoryfor three body forces", *J. Phys. Rev B*: 57, pp. 10217 - 10220.

[۸۵] N. Jakse, J. L. Bretonnet (1998) "Analysis of two integral equations for simple liquids", *J. Phys. Rev B*: 46, pp. 5717 - 5720.

- [Λϵ] J. Hurter, J. S. Rowlinson (1968) “ Simple dense fluid”, edited by H. L. Frischand, Z. W. Salsberg, Academic, New York.
- [Λ7] R. Evans , T. J. Sluckin (1981) “ The role of attractive forces in the **structure** of simple liquids: a theory for small angle scattering”, *J. Phys. C: solid state phys*, 14, pp. 2569 - 2580.
- [Λ8] I. L. Mclaughilin, W. H. Young (1982) “Low-angle structure factor calculations for some monoatomic liquids away from their triple points”, *J. Phys. C: solid state phys*, 15, pp. 1121 - 1128.
- [Λ9] E. Guarini, R. Magli, M. Tau, F. Barocchi, G. Casanova, L. Reatto. (2001) “ Many - body interaction effects on the low-k structure of liquid Kr”, *J. Phys. Rev E*: 63, pp. 052201 - 052205.
- [90] F. Formisano, R. Magli, F. Barocchi. (1998) “Long-range interactions in Xenon”, *J. Phys. Rev E*: 58, pp. 2648 - 2651.
- [91] E. Guarini, F. Barocchi, G. Casanova, U. Bafile (1999) “ Structure of gaseous Kr in the low $-q$ region by neutron scattering and interaction potential”, *J. Phys. Rev E*: 60, pp. 6682 - 6690.
- [9ϳ] T. Morita, K. Nishikawa, M. Takematsua, H. Iida, S. Furutaka (1997), “ Structure study of CO₂ near Higher-Order Phase Transition Line by X-ray Diffraction”, *J. Phys. Chem. B*, 101, pp. 7158 - 7162.
- [93] F. Barocchi, P. Chieux, R. Magli, M. Tau, L. Reatto (1993) “ Neutron diffraction study of liquid Krypton and the atomic interaction ”, *Phys. Rev. let*, 70, pp. 947 - 950.
- [94] Michel H. J. Koch, Patrice Vachette and Dmitri I. Svergun, (2003) “Small-angle scattering : a view on the properties, structures and structural changes biological macromolecules insolution”, *Quarterly Reviews of Biophysics* 36, 2, pp. 147 – 227.
- [9Δ]- B. Otto, J. Schroeder, J. Troe (1984) “Photolytic cage effect and atom recombination of iodine in compressed gases and liquids : Experiments and simple models”, *J. Chem. Phys* , 81, pp. 202 - 214.
- [9Ϙ] K. Nishikawa, I. Tanaka, Y. Amemmiya (1996) “ Small-angle X-ray scattering study of supercritical Carbon Dioxide”, *J. Phys. Chem*, 100, pp. 418 - 421.

- [97] C. G. Gray, S. Goldman, B. Tomberli, W. Li (1997) “Comment on Correlation lengths and density fluctuations in supercritical state of carbon”, *Chem. Phys. Lett.* 271, pp. 185 - 187.
- [98] T. Morita, K. Nishikawa (1997) “Small-angle X-ray scattering study of supercritical Trifluoromethane”, *J. Phys. Chem. B*, 101, pp. 1413-1418.
- [99] D. M. Sullivan, G. W. Neilson, H. E. Fischer. (2000) “Small-angle Neutron scattering from D_2O in critical region”, *J. Phys: Conds. Matter*, 12, pp. 3531 - 3542.
- [100] J. D. Londono, V. M. Shah, G. D. Wignall, H. D. Cochran, P. R. Bienkowski (1993) “ Small-angle Neutron scattering studies of dilute supercritical solutions. I. Pure supercritical neon”, *J. Chem. Phys*, 99, pp. 466 - 469.
- [101] J. H. Lunacek , D. S. Cannell (1971), “Long- range correlation length and isothermal compressibility of carbon Dioxide near the critical point”, *Phys. Rev. Lett.* 27, pp. 841 - 844.
- [102] T. Morita, K. Nishikawa (2000) “ SAXS measurement of supercritical xenon”, *J. Chem. Phys.*, 112, 4203.
- [103] R. Ishii, S. Okasaki, L. Okada , M. Furusaka, N. Watanabe, M. Misawa, T. Fukanaga (1996) “ Density dependence of structure of supercritical carbon dioxide along an isotherm”, *J. Chem. Phys*, 105, pp. 7011 - 7022.
- [104] T. Morita, K. Nishikawa, M. Takematsua, H. Iida, S. Furutaka (1997) “ Structure study of CO_2 near Higher-Order Phase Transition Line by X-ray Diffraction”, *J. Phys. Chem. B*, 101, pp. 7158 - 7162.
- [105] E. Keshavarzi, G. A. Parsafar (2001) “ The direct correlation function and its interpretation via the linear isotherm regularity”, *J. Phys. Soc. Jpn*, 70, pp. 1979 - 1985.
- [106] S. Kambayashi, Y. Hiwatari. (1993) “ Molecular dynamics study of static and dynamical properties of supercooled soft-sphere fluids n”, *J. Non-Cryst. Solids*, 156 - 158, pp. 80-84.
- [107] T. Morita, K. Nishikawa, M. Takematsua, H. Iida, S. Furutaka (1997) “ Structure study of CO_2 near Higher-Order Phase Transition Line by X-ray Diffraction”, *J. Phys. Chem. B*, 101, pp. 7158 - 7162.
- [108] Jiuxun Sun (2004) “Analytic equations of state for the double Yukawa fluids with and without Hard-core repulsion based on the Ross and Barker-Henderson perturbation theories”, *Chemical Physics*, 302, pp. 203 - 215.

[10۹] J. M. Standard, P. R. Certain (1985) "Bounds to two-and three-body long-range interaction coefficients for S-state atoms", *J. Chem. Phys.* 83, 3002.

[110]- F. Formisano, R. Magli, F. Barocchi (1998) "Two and three-body long-range forces in argon and xenon by means of SANS", *J. Phys. B*: 241-243, pp. 958 - 960.

[۱۱۱] اسماعیلی ب، (۱۳۸۹) پایان نامه ارشد: "مطالعه‌ی برهم‌کنش‌های بین مولکولی سیال زنون با استفاده از داده‌های آزمایشات پراش اشعه‌ی نوترونی در زاویه‌ی کوچک"، دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[112] R. Magli, M. Magli (1997) "The static structure factor of liquid xenon and its isothermal density derivative through a neutron scattering experiment", *J. Phys. B*: 234-236, pp. 316 - 318.

[11۳] Y.L. Yarnell, M. Y. Katz, R. G. Wenzel (1973) *Phys. Rev. A*. 7. 2130.

[۱۱۴] نیکوفرد ح، (۱۳۸۲) پایان نامه دکتری: "پیش بینی فاکتور ساختار، در بردار موج کم برای سیالات فوق بحرانی و طول همبستگی برد بلند در نزدیکی ناحیه‌ی بحرانی"، دانشکده‌ی علوم پایه، دانشگاه مازندران.

[۱۱۵] E. Keshvarzi, H. Nikoofard, Abbas A. Rostami (2003) "Prediction of the Low- k via a New Model for the DCF in Sub – and Supercritical Regions", *J. Phys. Soc. Jpn*, 72, pp. 1983 - 1988.

[۱۱۶] R. Evans, W. Schirmacker (1973) *J. Phys. C Solid State Phys.* 11.2437.

[۱۱7] D. M. Pfund, T. S. Zemanian, J. C. Linehan, J. L. Fulton, and C. R. Yonker. (1994) "Fluid Structure in Supercritical Xenon by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Small Angle X-ray Scattering", *J. Phys. Chem* 98, pp. 11846-11857.

