

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

مطالعه فاکتور ساختار فلزات قلیایی مایع به روش معادلات انتگرالی و قاعده همدمای خطی

LIR

دانشجو:

لیلا حاجی اشرفی

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

استاد مشاور:

دکتر زهرا کلانتر

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

تقدیم به پدر و مادرم

و

یکانه خواهرم

که از نگاهشان صلابت

از رفتارشان محبت

و از صبرشان ایستادگی را آموختم

سپاس بی کران پروردگار کیلنگار که هستیم بخشد و به طریق علم و دانش را بنمونم شاد و به بنشین رهروان علم مفتخرم نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را در زیم ساخت. به
مقتضای ربوبیتش مراد دلمان پر مهر پدر و مادی دلسوز پرورش داد و روح و فکر مراد را در مسیر کمال رشد داد. و دوستانی فراهم کرد که در کنارشان نشاط و تازگی را احساس کرده و در
سیمودن میر احساس تنهایی نکنم. پس زینده هر حمد و ستایش اوست.

بر خود واجب می دانم از همه عزیزانی که مراد مراحل مختلف این پیمان نامه یاری کردند، قدر دانی نمایم.

مراتب سپاس خود را از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد به پاس زحمت بی دریغ و بردباری بی نظیرشان و نیز راهبانی های ایشان در سیمودن این مسیر ابرازی

کنم. همچنین از خانم دکتر کلاستر که زحمت مشاوره پیمان نامه را بر عهده داشتند و همواره مرا مورد حمایت و راهبانی خویش قرار دادند کمال تشکر را دارم.

از دوستان عزیزم، به ویژه خانم بابسونش کیا و منصوره فلاحتکار صمیمانه سپاسگزارم و برای این عزیزان آرزوی موفقیت دارم.

تعهد نامه

اینجانب **لیلا حاجی اشرفی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با عنوان "**مطالعه فاکتور ساختارفلزات قلیایی مایع به روش معادلات انتگرالی و قاعده همدمای خطی LIR**" تحت راهنمایی **دکتر حسین نیکوفرد** متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان نامه، ساختار فلزات قلیایی مایع به روش محاسبه‌ی فاکتور ساختار سیال، $S(k)$ ، مورد مطالعه قرار گرفته است. در این روش، مدلی برای تابع همبستگی مستقیم سیال، $c(r)$ ، ارائه شده است که بر اساس آن، تابع $c(r)$ مطابق نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی اول به دو سهم مغزی و دنباله تقسیم شده است. برای توصیف سهم مغزی تابع $c(r)$ از معادله‌ی ورلت-ویس استفاده شده است که در آن، قطر مولکولی سیال کره‌ی سخت طبق روش بارکر-هندرسون در هر دما محاسبه می‌گردد. سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ نیز به صورت خطی با پتانسیل جفت یوکاوا 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 همدمای خطی، برای محاسبه‌ی پارامترهای بین مولکولی استفاده شده است. با استفاده از مدل ارائه شده، رفتار تابع فاکتور ساختار روبیدیم و سزیم مایع در نواحی مختلف ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج محاسبه شده با داده‌های تجربی در دسترس مقایسه گردید که از توافق خوبی به ویژه در چگالی‌های بالا برخوردار بودند. یکی از ویژگی‌های مهم مدل ارائه شده توانایی آن در نمایش رفتار اورنشترین-زرنیک فاکتور ساختار سیال در ناحیه k کم می‌باشد. هم‌چنین مدل ارائه شده به خوبی قادر به محاسبه‌ی مقادیر $S(0)$ در نواحی ترمودینامیکی مورد مطالعه می‌باشد.

کلمات کلیدی: فلزات قلیایی مایع، قاعده همدمای خطی LIR، فاکتور ساختار، تابع همبستگی مستقیم.

مقالات مستخرج شده از پایان نامه:

Calculation of the direct correlation function for the rubidium in liquid state via the linear isotherm regularity (LIR).

شانزدهمین همایش شیمی فیزیک ایران، دانشگاه مازندران، بابلسر، آبان ۱۳۹۲.

Prediction of the structure factor, $S(k)$, for liquid rubidium using the linear isotherm regularity (LIR) equation of state.

شانزدهمین همایش شیمی فیزیک ایران، دانشگاه مازندران، بابلسر، آبان ۱۳۹۲.

فهرست مطالب

فصل اول: نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع

- ۱-۱- حالت‌های ماده..... ۳
- ۲-۱- سیال..... ۵
- ۳-۱- سیال چگال و برهم‌کنش‌های آن..... ۵
- ۴-۱- مدل‌های پتانسیل جفت..... ۹
- ۱-۴-۱- پتانسیل کرات سخت..... ۱۰
- ۲-۴-۱- پتانسیل کرات نرم..... ۱۱
- ۳-۴-۱- پتانسیل چاه مربعی..... ۱۱
- ۴-۴-۱- پتانسیل ساترلند..... ۱۱
- ۵-۴-۱- پتانسیل لنارد-جونز..... ۱۲
- ۶-۴-۱- پتانسیل کی‌هارا..... ۱۲
- ۷-۴-۱- پتانسیل یوکاوا..... ۱۳
- ۵-۱- معادلات حالت مایع..... ۱۴
- ۱-۵-۱- معادلات حالت تجربی..... ۱۴
- ۲-۵-۱- معادلات حالت نظری..... ۱۴
- ۳-۵-۱- معادلات حالت نیمه تجربی..... ۱۵
- ۶-۱- قاعده همدماهای خطی (LIR)..... ۱۵
- ۷-۱- ساختار سیال..... ۱۷
- ۸-۱- توابع توزیع..... ۱۸
- ۱-۸-۱- تابع توزیع شعاعی $g(r)$ ۲۱
- ۱-۱-۸-۱- تابع توزیع شعاعی گاز ایده‌آل..... ۲۱
- ۲-۱-۸-۱- تابع توزیع شعاعی در گازهای بسیار رقیق..... ۲۲

- ۲۳.....۳-۱-۸-۱- تابع توزیع شعاعی گاز با چگالی متوسط.....
- ۲۵.....۴-۱-۸-۱- تابع توزیع شعاعی ذرات لنارد- جونز با چگالی نسبتاً زیاد.....
- ۲۷.....۵-۱-۸-۱- ویژگی‌های حایز اهمیت تابع توزیع شعاعی $g(r)$
- ۳۰.....۲-۸-۱- تابع همبستگی مستقیم و غیر مستقیم.....
- ۳۵.....۹-۱- تقریب‌های اساسی در نظریه‌ی ساختار سیال چگال.....
- ۳۹.....۱-۹-۱- تقریب هایپرنتدچین HNC.....
- ۴۰.....۲-۹-۱- تقریب پرکاش- ایویک PY.....
- ۴۳.....۳-۹-۱- تقریب کرات میانگین (MSA).....
- ۴۴.....۱۰-۱- سیال کرات سخت.....
- ۴۵.....۱۱-۱- نظریه‌ی اختلال.....
- ۴۸.....۱۲-۱- روش بارکر- هندرسون.....
- ۵۰.....۱۳-۱- فاکتور ساختار سیال.....
- ۵۶.....۱۴-۱- فلزات قلیایی مایع.....

فصل دوم: ارائه‌ی مدل برای محاسبه‌ی فاکتور ساختار

- ۶۴.....۱-۲- مدل تابع همبستگی مستقیم فلزات قلیایی.....
- ۶۷.....۱-۱-۲- مدل تابع $c(r)$ برای فاصله‌های بین مولکولی کوتاه برد.....
- ۶۸.....۲-۲-۲- مدل تابع $c(r)$ برای فاصله‌های بین مولکولی بلند برد.....
- ۷۰.....۳-۲- پیش بینی رفتار فاکتور ساختار بر اساس مدل ارائه شده.....

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۷۳.....۱-۳- محاسبه‌ی ثابت‌های معادله LIR برای فلزات روبیدیم و سزیم.....
- ۸۴.....۲-۳- محاسبه تابع $c(r)$ برای فلزات روبیدیم و سزیم مایع.....
- ۸۷.....۳-۳- محاسبه فاکتور ساختار فلزات روبیدیم و سزیم.....
- ۹۰.....۴-۳- محاسبه فاکتور ساختار فلزات قلیایی روبیدیم و سزیم. در ناحیه‌ی k کم.....

- ۳-۵- مقایسه‌ی رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده از مدل با داده‌های تجربی..... ۹۲
- ۳-۶- پیش‌بینی مقادیر $S(0)$ محاسبه شده از مدل ارائه شده..... ۹۷
- ۳-۷- تعیین وابستگی پارامتر قطر مولکولی به دما..... ۹۸
- ۳-۸- وابستگی پارامتر بین مولکولی ϵ_{eff} به دما و چگالی..... ۹۵
- ۳-۹- نتیجه گیری..... ۱۰۳
- ۳-۱۰- آینده نگری..... ۱۰۴
- منابع..... ۱۰۵

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): نمای عمومی پتانسیل بین مولکولی لنارد- جونز بر حسب فاصله‌ی بین مولکولی..... ۱۸
- شکل (۲-۱): وابستگی $g(r)$ به چگالی برای سیال لنارد- جونز در یک دمای ثابت..... ۲۶
- شکل (۳-۱): تابع $g(r)$ برای یک سیال نوعی در دما و چگالی مشخص..... ۲۹
- شکل (۴-۱): تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آن‌ها بر اساس فاصله کاهش یافته..... ۳۳
- شکل (۵-۱): تغییرات تابع همبستگی مستقیم برای یک سیال در چگالی‌های کاهش یافته مختلف..... ۳۴
- شکل (۶-۱): تغییرات تابع همبستگی مستقیم برای یک سیال در دماهای مختلف..... ۳۵
- شکل (۷-۱): مقایسه‌ی بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب HNC و شبیه‌سازی مونت کارلو..... ۴۱
- شکل (۸-۱): مقایسه‌ی بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب PY و شبیه‌سازی مونت کارلو..... ۴۲
- شکل (۹-۱): فاکتور ساختار به دست آمده از آزمایشات پراکندگی نوترونی برای سیال Ar در دمای ۳۵۰k و چگالی $12.3 \cdot \text{atms.nm}^{-3}$ ۵۳
- شکل (۱۰-۱): تفاوت آشکار رفتار فاکتور ساختار در نواحی مختلف دمایی برای نوعی سیال..... ۵۵
- شکل (۱-۲): رفتار تابع $c(r)$ بر حسب r برای سیال Ar در دو حالت ترمودینامیکی متفاوت..... ۶۴
- شکل (۱-۳): نمودار $(Z - 1)/\rho^2$ بر حسب ρ^2 به دست آمده از اطلاعات pVT روبیدیم در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین و چگالی ۱۳/۴۱۶ تا ۱۷/۸۸۸ مول بر لیتر..... ۷۳
- شکل (۲-۳): نمودار تغییرات ضریب A بر حسب $1/RT$ فلز روبیدیم مایع در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین..... ۷۴
- شکل (۳-۳): نمودار تغییرات ضریب B بر حسب $1/RT$ فلز روبیدیم مایع در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین..... ۷۴
- شکل (۴-۳): رفتار تابع $c(r)$ به دست آمده از مدل بر حسب فاصله‌ی کاهش یافته برای روبیدیم در $\rho^* = 0.1745$ ۸۵

- شکل (۳-۵): رفتار تابع $c(r)$ محاسبه شده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای روبیدیم مایع در همدمای K و 900 و چگالی‌های مختلف..... ۸۵
- شکل (۳-۶): رفتار تابع $c(r)$ محاسبه شده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سزیم $\rho^* = 0.113$ و دماهای مختلف..... ۸۶
- شکل (۳-۷): رفتار تابع $c(r)$ محاسبه شده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سزیم در همدمای K و 500 و چگالی‌های مختلف..... ۸۶
- شکل (۳-۸): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روبیدیم در $T = 350 K$ و $\rho^* = 0.113$ ۸۷
- شکل (۳-۹): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روبیدیم در $T = 1400 K$ و $\rho^* = 0.328$ ۸۸
- شکل (۳-۱۰): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سزیم در $T = 500 K$ و $\rho^* = 0.163$ ۸۹
- شکل (۳-۱۱): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سزیم در $T = 900 K$ و $\rho^* = 0.1659$ ۸۹
- شکل (۳-۱۲): رفتار $S(k)$ محاسبه شده در k کم برای روبیدیم مایع در دمای $T = 350 K$ و چگالی‌های مختلف..... ۹۰
- شکل (۳-۱۳): رفتار $S(k)$ محاسبه شده در k کم برای روبیدیم مایع در چگالی $\rho = 14/571 \text{ (mol/lit)}$ و دماهای مختلف..... ۹۱
- شکل (۳-۱۴): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k محاسبه شده از مدل برای روبیدیم مایع با داده‌های تجربی [۷۶] در دمای $313 K$ و چگالی $17/50 \text{ (mol/lit)}$ ۹۲
- شکل (۳-۱۵): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k محاسبه شده از مدل برای سزیم مایع با داده‌های تجربی [۳۶] در دمای $303 K$ و چگالی $14/10 \text{ (mol/lit)}$ ۹۳
- شکل (۳-۱۶): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم برای روبیدیم مایع با داده‌های تجربی [۷۷] در دمای $900 K$ و چگالی $13/10 \text{ (mol/lit)}$ ۹۴
- شکل (۳-۱۷): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی [۷۷] برای روبیدیم در دمای $900 K$ و $14/20 \text{ (mol/lit)}$ ۹۴
- شکل (۳-۱۸): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی [۷۷] برای سزیم در دمای K و 773 و چگالی $11/81 \text{ (mol/lit)}$ ۹۶
- شکل (۳-۱۹): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده‌های تجربی [۷۷] برای سزیم در دمای $773 K$ و چگالی $12/26 \text{ (mol/lit)}$ ۹۶

شکل (۳-۲۰): نمودار تغییرات پارامتر قطر مولکولی روبیدیم مایع محاسبه شده از روش بارکر- هندرسون در چگالی (mol/lit) ۱۷/۰۷ و محدوده دمایی ۹۰۰ تا ۹۴۰ کلوین..... ۹۸

شکل (۳-۲۱): نمودار تغییرات پارامتر قطر مولکولی سزیم مایع محاسبه شده از روش بارکر- هندرسون در محدوده دمایی ۵۱۰ تا ۵۵۰ کلوین و چگالی (mol/lit) ۱۴/۱۰..... ۹۹

شکل (۳-۲۲): نمودار تغییرات پارامتر بین مولکولی ϵ_{eff} روبیدیم مایع در همدمای K ۳۵۰ و محدوده چگالی ۱۶/۲۴۶ تا ۱۷/۲۳۰ مول بر لیتر..... ۱۰۰

شکل (۳-۲۳): نمودار تغییرات پارامتر بین مولکولی ϵ_{eff} روبیدیم مایع در همدمای K ۹۰۰ و محدوده چگالی ۱۴/۵۳۳ تا ۱۵/۵۸۰ مول بر لیتر..... ۱۰۰

شکل (۳-۲۴): نمودار تغییرات پارامتر بین مولکولی ϵ_{eff} سزیم مایع در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۹۰۰ کلوین و محدوده چگالی ۱۲/۵۳۱ تا ۱۳/۰۷۹ مول بر لیتر..... ۱۰۱

شکل (۳-۲۵): نمودار تغییرات پارامتر بین مولکولی ϵ_{eff} روبیدیم در چگالی (mol/lit) ۱۷/۰۷ و محدوده دمایی ۹۰۰ تا ۹۴۰ کلوین..... ۱۰۲

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱): تقسیم‌بندی انواع خوشه‌های مولکولی در بسط دیاگرامی تابع $c(r)$ [۴۳] ۳۸
- جدول (۲-۱) مشخصات فلزات مورد مطالعه..... ۵۸
- جدول (۳-۱): ویژگی‌های فیزیکی روبیدیم ۵۹
- جدول (۴-۱): ویژگی‌های فیزیکی سزیم ۶۰
- جدول (۱-۳): ثابت‌های محاسبه شده‌ی معادله‌ی LIR برای روبیدیم و سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین و چگالی ۱۱/۰۸۰ تا ۱۳/۸۸۸۸ مول بر لیتر..... ۷۵
- جدول (۲-۳): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ ، برای روبیدیم مایع در دمای $T=۳۵۰\text{K}$ و قطر مولکولی $d=۴/۴۰\text{ \AA}$ ۷۶
- جدول (۳-۳): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ ، برای روبیدیم مایع در دمای $T=۹۰۰\text{K}$ و قطر مولکولی $d=۴/۲۷\text{ \AA}$ ۷۶
- جدول (۴-۳): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ ، برای روبیدیم مایع در دمای $T=۱۴۰۰\text{K}$ و قطر مولکولی $d=۳/۶۴\text{ \AA}$ ۷۷
- جدول (۵-۳): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ ، برای سزیم مایع در دمای $T=۵۰۰\text{K}$ و قطر مولکولی $d=۴/۷۳۰\text{ \AA}$ ۷۷
- جدول (۶-۳): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ ، برای سزیم مایع در دمای $T=۷۰۰\text{K}$ و قطر مولکولی $d=۴/۶۰\text{ \AA}$ ۷۸
- جدول (۷-۳): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ ، برای سزیم مایع در دمای $T=۹۰۰\text{K}$ و قطر مولکولی $d=۴/۴۵\text{ \AA}$ ۷۸
- جدول (۸-۳): مقادیر B_r و ϵ_{eff} برای روبیدیم مایع با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda=1/8$ و $T=۳۵۰\text{K}$ و قطر مولکولی $d=۴/۴۰\text{ \AA}$ ۸۰

جدول (۹-۳): مقادیر B_r و ϵ_{eff} برای سزیم مایع با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda = 1/8$ و $T = 900\text{ K}$ و قطر مولکولی

۸۰ $d = 4/27 \text{ \AA}$

جدول (۱۰-۳): مقادیر B_r و ϵ_{eff} برای سزیم مایع با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda = 1/8$ و $T = 500\text{ K}$ و قطر مولکولی

۸۱ $d = 4/73 \text{ \AA}$

جدول (۱۱-۳): مقادیر B_r و ϵ_{eff} برای سزیم مایع با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda = 1/8$ و $T = 700\text{ K}$ قطر مولکولی

۸۱ $d = 4/60 \text{ \AA}$

جدول (۱۲-۳): مقادیر B_r و ϵ_{eff} برای سزیم مایع با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda = 1/8$ و $T = 900\text{ K}$ و قطر مولکولی

۸۲ $d = 4/45 \text{ \AA}$

جدول (۱۳-۳): مقادیر B_r و ϵ_{eff} برای روبیدیم مایع محاسبه شده از روش تجربی در $\lambda = 1/8$ و $T = 1400\text{ K}$ و

۸۲ قطر مولکولی $d = 3/65 \text{ \AA}$

جدول (۱۴-۳): مقادیر ϵ_{eff} و d محاسبه شده برای سزیم مایع در $\lambda = 1/8$ و $13/079 \text{ (mol/lit)}$ ۸۳

جدول (۱۵-۳): مقادیر ϵ_{eff} و d محاسبه شده برای روبیدیم مایع در $\lambda = 1/8$ و $15/16 \text{ (mol/lit)}$ ۸۳

جدول (۱۶-۳): مقایسه‌ی مقادیر محاسبه شده‌ی $S(0)$ به دست آمده از مدل با نتایج سایر روش‌ها و مقادیر

تجربی [۳۶] ۹۷

فصل اول

نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع

مقدمه

مواد در حالت‌های مختلف دارای ویژگی‌ها و کاربردهای متفاوتی می‌باشند. به طوری که در صنایع پتروشیمی، پزشکی، داروسازی، ساخت تسلیحات و ... دانش خصوصیات و ویژگی‌های حالت‌های خاص مواد بسیار مورد توجه است. حالت‌های ماده شکل‌های مشخصی هستند که فازهای متفاوت یک ماده به خود می‌گیرد. تمایز بین حالت‌های ماده بر اساس تفاوت‌های کیفی در خواص توده آن استوار است. حالت‌های ماده هم‌چنین ممکن است تحت عنوان انتقالات فازی تعریف شوند، یک انتقال فاز تغییر در ساختار را نشان می‌دهد و به وسیله‌ی یک تغییر ناگهانی در خواص مشخص می‌شود. برای درک حالت‌های مختلف ماده باید به انرژی جنبشی آن‌ها توجه کنیم. به عبارت دیگر مولکول‌ها و اتم‌ها به طور پیوسته حرکت می‌کنند و هرچه انرژی ماده بیشتر باشد این حرکات شدت بیشتری خواهند داشت و برهم‌کنش‌های بین مولکولی را تحت تأثیر قرار می‌دهند به طوری که رقابت بین برهم‌کنش‌های دافعه و جاذبه بین مولکول‌ها، حالت‌های مختلف ماده را ایجاد می‌کند [۱-۳].

۱-۱- حالت‌های ماده

زمانی که اتم‌های یک ماده انرژی جنبشی کمی دارند و شدیداً یکدیگر را جذب می‌کنند تولید یک ماده سخت می‌نمایند که جامد نامیده می‌شود. به عبارت دیگر، هرگاه نیروهای جاذبه‌ی بین مولکول‌ها بیشتر از نیروی دافعه‌ی بین آن‌ها باشد، جامد تشکیل می‌شود. در این حالت برهم‌کنش‌های بین مولکولی قوی است و مولکول‌ها در موقعیت‌های خود ثابت شده و نمی‌توانند حرکت آزادانه داشته باشند در نتیجه حرکت آن‌ها فقط محدود به ارتعاشات حول نقطه‌ی تعادل آن‌ها می‌باشد. بنابراین جامدات شکل و حجم مشخصی دارند [۱،۴].

زمانی که انرژی سیستم افزایش می‌یابد و ساختار سخت جامد شکسته می‌شود، مایع تشکیل می‌گردد. در مایع مولکول‌ها می‌توانند حرکت کرده و به یکدیگر برخورد کنند هرچند آن‌ها هم مانند

جامدات نسبتاً نزدیک به یکدیگر باقی مانده و برهم‌کنش‌های بین مولکولی دارای اهمیت هستند. مایعات حجم معینی دارند اما شکل مشخصی نداشته و شکل ظرفی که در آن قرار گرفته‌اند را به خود می‌گیرند. همان‌طور که دما افزایش می‌یابد حرکت مولکول‌ها نیز بیشتر شده و در نتیجه مایعات جاری می‌شوند اما آن‌ها به آسانی متراکم نمی‌شوند چون مولکول‌ها هنوز به یکدیگر نزدیک هستند [۵، ۱].

زمانی که انرژی جنبشی سیستم به حدی بالا باشد که بر نیروهای جاذبه‌ی بین مولکول‌ها غلبه کند گاز تشکیل می‌گردد. گازها شکل و حجم مشخصی ندارند و کل فضای را که در اختیار دارند اشغال می‌کنند. گازها چگالی پایینی دارند چون مولکول‌ها در حد وسیعی جدا از هم هستند بنابراین مولکول‌ها اثر کمی روی یکدیگر داشته و برهم‌کنش‌های بین مولکولی ضعیفی بین آن‌ها حاکم است. در این حالت مولکول‌ها آزادانه و به سرعت در جهت‌های مختلف و در فاصله‌های دور از یکدیگر حرکت می‌کنند. یعنی دارای حرکت انتقالی سریع بوده و از آن‌جا که فاصله‌ی بین مولکول‌ها در مقایسه با حجم آن‌ها زیاد است، توزیع ذرات کاملاً تصادفی است و گازها به راحتی متراکم می‌شوند. در یک گاز ایده‌ال، به عنوان یک مدل ساده، می‌توان از برهم‌کنش‌های بین مولکولی صرف نظر کرد و با توجه به معادله حالت گاز ایده‌آل خواص ترمودینامیکی آن‌ها را به دست آورد [۱، ۶، ۷].

پلازما 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. پلازما انرژی بسیار زیادی دارد که باعث می‌شود الکترون‌های بیرونی‌تر از اتم جدا شده و تشکیل یک گاز با انرژی بالا و یون‌های باردار می‌دهد. اتم‌ها در پلازما به شکل یون‌های باردار وجود دارند و پلازما را از نظر الکتریکی رسانا می‌سازند و از آنجایی که پلازما متفاوت از گازها رفتار می‌کند بنابراین حالت چهارم ماده را تشکیل می‌دهد [۸، ۱].

۱-۲- سیال

یک سیال حاوی ذراتی است که به آسانی حرکت کرده و موقعیت نسبی آنان بدون جدایی جرم تغییر می‌کند و سیالات 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 [۹، ۱۰]. سیالات به مایعات و گازها تقسیم می‌شوند که مایع در برابر فشار و متراکم شدن مقاوم است و شکل خود را مطابق شکل ظرف با یک سطح آزاد در بالا تغییر می‌دهد. بر خلاف مایع، گاز به راحتی منقبض و منبسط شده و ظرف اطراف خود را بدون هیچ سطح آزادی پر می‌کند. بنابراین یک مشخصه‌ی مهم سیال، تراکم‌پذیری آن می‌باشد. یک جسم جامد کشسان در برابر تنش کششی، فشاری یا برشی از خود مقاومت نشان می‌دهد ولی یک سیال فقط در برابر تراکم از خود مقاومت نشان می‌دهد. به عبارت دیگر فشار سیال در مقابل تراکم افزایش می‌یابد که این مشخصه تراکم‌پذیری نامیده می‌شود و به طور کلی مایعات، سیالات تراکم ناپذیر و گازها سیالات تراکم‌پذیر نامیده می‌شوند [۶].

۱-۳- سیال چگال^۱ و برهم‌کنش‌های آن

سیالات چگال سیالاتی هستند که دارای دو ویژگی مهم می‌باشند. اول این‌که وجود نیروهای دافعه باعث می‌شود که تراکم به سختی انجام شود و دوم این‌که به نظر می‌رسد برهم‌کنش مؤثر یکسانی بین جفت‌های تشکیل دهنده سیستم حاکم باشد. به طوری که تمام سیستم‌ها از قاعده‌بندی‌های^۲ یکسانی نظیر معادله تیت^۳، معادله مارناگان^۴، معادله کلازیوس-کلاپیرون^۵، قانون قطرهای محدود به خط راست^۶، خط زینو^۱ و قاعده هوانگ و اکانل^۲ تبعیت می‌کنند. اصولاً بررسی سیالات چگال از نقطه

^۱ Dense fluid

^۲ Regularities

^۳ Tait

^۴ Marnagan

^۵ Clasius- Clapeyron

^۶ Low of rectilinear diameter

نظر مولکولی بسیار مشکل است زیرا توزیع ذرات در سیستم نه مانند گاز رقیق به صورت کاملاً تصادفی است و نه مانند جامدات به صورت منظم است. به عبارت دیگر در سیستم‌های چگال، نه بی‌نظمی کامل (توزیع تصادفی) و نه نظم سراسری (حالت بلوری) وجود دارد و فقط یک نظم موضعی موجود است [۶].

تا حوالی سال ۱۹۷۰ نقش نیروهای جاذبه و دافعه در ساختار سیالات متراکم مشخص نبود اما در دهه‌های اخیر استفاده از کامپیوترهای مدرن و تکنیک‌های شبیه سازی مولکولی^۳ مثل مونت کارلو^۴ (MC) و دینامیک مولکولی^۵ (MD) به طور وسیعی برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی و خواص انتقالی سیالات به کار می‌روند [۱۱]. این مطالعات نشان داده است که در سیالات چگال، نظم ذرات، موضعی و کوتاه‌برد است و از این‌رو نیروهای دافعه بین مولکولی نقش اصلی را در سیالات چگال، بر عهده دارند [۱۲-۱۴]. برای تأیید این موضوع، ورلت^۶، فاکتور ساختار^۷ سیال را با استفاده از دینامیک مولکولی و انتخاب برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی یک سیستم با مدل پتانسیل لنارد-جونز [۱۲ و ۱۶] 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. هرچند در سال‌های اخیر تلاش‌های فراوانی برای محاسبه و بررسی خواص سیالات چگال صورت گرفته است 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

^۱ Zeno- Line

^۲ Huang and O .canell

^۳ Molecular simulation

^۴ Monte Carlo

^۵ Molecular dynamic

^۶ Verlet

^۷ Structure factor

ساختار و خواص ترمودینامیکی این سیالات نظریه‌های مختلفی مانند نظریه‌ی لنارد-جونز-دوناشیر^۱، معادله حالت ویریال^۲ و ... ارائه شده است [۱۶،۱۵]. امروزه مطالعه‌ی ساختار سیالات چگال با استفاده از آزمایشات پراکندگی^۳ اشعه‌ی X و نوترونی و پی‌بردن به نظم کوتاه برد در این سیالات موجب ارائه نظریه‌های جدیدی بر اساس توابع توزیع گردیده است که یکی از این توابع، تابع همبستگی جفت^۴ یا تابع توزیع شعاعی^۵، RDF، است که با $g(r)$ نشان داده می‌شود. این تابع اهمیت خاصی در نظریه‌ی سیالات چگال دارد زیرا اگر انرژی سیستم N ذره‌ای با تقریب جمع‌پذیر جفت گونه^۶ در نظر گرفته شود، در این صورت می‌توان تمام کمیت‌های ترمودینامیکی سیال را بر حسب این تابع به دست آورد.

تابع همبستگی جفت را می‌توان به طور تجربی از آزمایشات پراکندگی به دست آورد ولی به دلیل محدودیت‌های آزمایشگاهی و هزینه زیاد آن تلاش‌های فراوانی برای محاسبه این تابع از طریق روش‌های نظری انجام شده است [۱۷-۱۹]. یکی از این روش‌ها، حل معادله‌ی اورنشتین-زرنیک^۷، OZ، است [۱۵،۶]. در این روش، تابع همبستگی کل^۸، $h(r)=g(r)-1$ ، 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 $N-2$ ذره باقی مانده نشان می‌دهد، تابع همبستگی مستقیم^۹، DCF، نام دارد که با $c(r)$ نشان داده می‌شود. تابع همبستگی مستقیم به طور تجربی از اندازه‌گیری فاکتور ساختار سیال، $S(k)$ ، در آزمایشات پراکندگی قابل تعیین است [۲۰]. 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 افت و خیزهای چگالی و نظم موضعی سیالات را نشان می‌دهد. هرچند در سال‌های اخیر برخی اندازه‌گیری‌های پراکندگی نوترون در دقت بالا روی سیستم‌های متعدد به ویژه

^۱ Lennard-Jones-Devonshire

^۲ Virial equation state

^۳ Scattering

^۴ Pair correlation function

^۵ Radial distribution function

^۶ Pairwise additive approximation

^۷ Ornstein-Zernike

^۸ Total correlation function

^۹ Direct correlation function

گازهای نادر انجام گرفته است [۲۱]. اما محدودیت‌های آزمایشگاهی برای $S(k)$ اندازه‌گیری در سیالات مختلف، باعث شده است تا امروزه تلاش‌های فراوانی برای پیش‌بینی نظری آن صورت گیرد. 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 [۲۲].

با داشتن معادله‌ی تحلیلی تابع $c(r)$ و به کمک رابطه‌ی اورنشتین-زرنیک می‌توان رفتار $S(k)$ را پیش‌بینی نمود. ما در این پایان نامه، توجه خود را روی سیال فلزات قلیایی روبیدیم و سزیم، متمرکز می‌کنیم. در این سیالات انرژی پیکربندی سیستم با فرض جمع‌پذیری جفت گونه به صورت زیر نشان داده می‌شود:

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

که $\phi(1,2,3 \dots, N)$ ، انرژی پیکربندی سیستم N ذره‌ای، $\phi(ij)$ برهم‌کنش جفت و فاکتور $\frac{1}{2}$ برای اجتناب از دوبار شمارش برهم‌کنش‌های جفت است [۶، ۱۵]. از آنجایی که در نظر گرفتن پتانسیل‌های سه ذره‌ای به مقدار زیادی محاسبات مربوط به انرژی پیکربندی سیستم را دشوار می‌کند. از این‌رو، در این پایان نامه اثر برهم‌کنش‌های سه ذره‌ای و بالاتر را به صورت ارائه‌ی یک پتانسیل جفت مؤثر^۱ که در برگیرنده‌ی اثرات محیط در انرژی پیکربندی است لحاظ شده است. استفاده از مدل‌های ساده برهم‌کنش جفت موجب می‌شود تا مسائل پیچیده‌ی ریاضی، شامل انتگرال‌های چندگانه‌ی انرژی پیکربندی به طور دقیق و یا با حداقل تقریب حل گردد. به عنوان مثال تعدادی از این مدل‌های پتانسیل به اختصار معرفی شده است.

^۱ Effective pair potential

۱-۴- مدل‌های پتانسیل جفت

ساختار کلیه‌ی مواد به واسطه‌ی حضور نیروهای بین‌مولکولی است که حفظ می‌شوند. بنابراین، ضروری به نظر می‌رسد که قبل از مطالعه‌ی خصوصیات شیمیایی مولکول‌ها در مورد برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی و انرژی که بر این برهم‌کنش‌ها غلبه می‌کند اطلاعات کافی کسب کنیم. زیرا برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی عوامل از بنیادی در نظریه‌های مدرن و شبیه‌سازی مولکولی هستند [۲۲] 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 و ... به پتانسیل برهم‌کنش بین‌مولکولی آن‌ها وابسته است. 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 طرف دیگر پیدا کردن پتانسیلی که بتواند در ناحیه‌ی وسیعی از حالت‌های ترمودینامیکی مختلف دقیق باشد بسیار مهم است. به همین دلیل مدل‌های مختلفی برای نمایش برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی ارائه شده است. عمده‌ترین مدل‌های پتانسیل جفت به شرح زیر می‌باشند:

۱- پتانسیل کرات سخت^۸ (HS)

۲- پتانسیل کرات نرم^۹ (SS)

۳- پتانسیل چاه مربعی^{۱۰} (SW)

۴- پتانسیل ساترلند^{۱۱} (ST)

^۱ Compressibility factor

^۲ Lattice energy

^۳ Steam pressure

^۴ Jole- Thomson coefficient

^۵ Fugacity

^۶ Chemical potential

^۷ Equilibrium

^۸ Hard Sphere

^۹ Soft Sphere

^{۱۰} Square well

^{۱۱} Sutherland

۵- پتانسیل یوکاوا^۱ (YU)

۶- پتانسیل لنارد-جونز^۲ (LJ)

۷- پتانسیل کی هارا^۳

۸- پتانسیل نمائی^۴ (exp-۶)

۹- پتانسیل عزیز واسلامان^۴

۱۰- پتانسیل استوک-مایر^۵

۱۱- اکسیلرد-تلا و موتو^۶ (ATM).

در قسمت بعدی، پتانسیل‌هایی که کاربردهای بیشتری دارند به اختصار توضیح داده شده است.

۱-۴-۱- پتانسیل کرات سخت

مدل پتانسیل کرات سخت عبارت است از:

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

که σ قطر مولکولی است. بر اساس این مدل، دو مولکول تا زمانی که بر هم مماس نشوند انرژی برهم‌کنش ندارند ولی به محض تماس آن دو، پتانسیل با شیب نامحدود افزایش می‌یابد. در این پتانسیل سهمی برای نیروهای جاذبه وجود ندارد و رفتار دافعه‌ی آن شبیه مولکول‌های واقعی است، ولی شیب تندتری دارد. این مدل ساده در فهم نظری فرایندهای مربوط به پیکربندی سیستم کمک بزرگی می‌نماید. به طوری که با حل انتگرال پیکربندی سیستم می‌توان تمام خواص ترمودینامیکی سیال چگال را محاسبه نمود [۲۳].

^۱ Yukawa

^۲ Lennard-jones

^۳ Kihara

^۴ Aziz-slaman

^۵ Stock-mayer

^۶ Axilrod-Teller and Muto

۱-۴-۲- پتانسیل کرات نرم

یک تصحیح ساده برای پتانسیل کرات سخت، منجر به مدل پتانسیل کرات نرم می‌شود. در این مدل پتانسیل نیز سهمی برای جاذبه وجود ندارد ولی شیب تند دافعه مدل پتانسیل کرات سخت تعدیل شده است. از لحاظ ریاضی مدل پتانسیل کرات نرم به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$u(r) = \frac{K}{r^n} = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \quad n > 3 \quad (3-1)$$

که ε عمق چاه پتانسیل و K یک ثابت است [۲۳].

۱-۴-۳- پتانسیل چاه مربعی

پتانسیل چاه مربعی که مدل واقع بینانه‌تری است به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (4-1)$$

که λ عرض چاه پتانسیل است. در این مدل سهم نیروهای جاذبه نیز در نظر گرفته شده است. برد برهم‌کنش، λ ، اغلب به اندازه یک یا دو قطر مولکولی است که از طریق تطبیق معادله‌ی (۴-۱) با اطلاعات تجربی خواص ترمودینامیکی سیال تعیین می‌شود [۲۳].

۱-۴-۴- پتانسیل ساترلند

در مدل ساترلند یا مدل کرات سخت همراه جاذبه، برای فاصله‌های بین مولکولی $r < \sigma$ مانند مدل پتانسیل کرات سخت، دافعه‌ی نامحدود وجود دارد ولی برای فاصله‌های بین مولکولی $r \geq \sigma$ سهم جاذبه به تدریج و به طور پیوسته با افزایش r کاهش می‌یابد. این مدل پتانسیل به صورت زیر نمایش داده می‌شود [۲۳]:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m & r \geq \sigma \end{cases} \quad (5-1)$$

۱-۴-۵- پتانسیل لنارد-جونز

مدل پتانسیل لنارد-جونز، نمایی واقعی از برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی سیستم را نشان می‌دهد. در این مدل سهم برهم‌کنش‌های جاذبه و دافعه به خوبی نشان داده شده است.

مدل پتانسیل لنارد-جونز نوع (۶ و ۱۲) به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (۶-۱)$$

که ε عمق چاه پتانسیل است و حداقل آن در $r_m = 2^{1/6}\sigma$ است. استفاده از این مدل واقع بینانه در کنار مدل‌های برهم‌کنش ساده نظیر آنچه در بالا ذکر کردیم در مطالعه‌ی سیستم‌های چگال ضروری است. به طوری که خواص ترمودینامیکی محاسبه شده از آن با مقادیر سیستم‌های واقعی بسیار نزدیک است [۲۳].

۱-۴-۶- پتانسیل کی‌هارا

در برخی مسایل، اندازه مولکول‌ها اهمیت بیشتری دارد. انباشته شدن مولکول‌ها در یک شبکه بلوری و در یک مایع و معادله حالت کاهش یافته، از جمله این مسایل هستند. کی‌هارا به منظور لحاظ کردن اندازه مولکول مورد مطالعه، اصلاحی برای پتانسیل لنارد-جونز پیشنهاد داد. به این صورت که هر مولکول به صورت تقریبی با یک چرخنده صلب محدب نشان داده می‌شود و فاصله مورد استفاده در پتانسیل بین‌مولکولی برابر فاصله بین سطوح این مولکول‌ها است. پتانسیل کی‌هارا به شکل زیر نمایش داده می‌شود [۲۴]:

$$u(\rho) = \varepsilon \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{12} - 2\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^6 \right] \quad (۷-۱)$$

که ρ کوچک‌ترین فاصله میان سطوح مولکول‌های برهم‌کنش کننده 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

میانگین گیری روی جهت گیری مولکول‌ها خواهیم داشت:

$$\rho = r - 1/2(l_a^- + l_b^-) \quad (۸-۱)$$

در این رابطه l_a^- و l_b^- قطر میانگین مولکول‌ها هستند که با استفاده از داده‌های تجربی یا خواص ترموفیزیکی دیگر محاسبه می‌شوند. پارامتر ρ_0 مربوط به حداقل منحنی پتانسیل است و ε عمق چاه پتانسیل را تعیین می‌کند.

۷-۴-۱- پتانسیل یوکاوا

این مدل پتانسیل یکی از مدل‌های پرکاربرد در توصیف برهم‌کنش‌های سیستم‌های فیزیکی است. معادله ریاضی این پتانسیل عبارتست از:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ \frac{-\varepsilon}{r} \exp[-\lambda(\frac{r}{\sigma} - 1)] & r > \sigma \end{cases} \quad (۹-۱)$$

در این جا 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، به نحو مطلوبی برهم‌کنش‌های مولکولی را نشان داده و پدیده‌های فیزیکی را توجیه می‌نماید.
۲. برای سیستم‌های مختلف مثل سیالات 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 [۲۵].

این پتانسیل به علت این که از تقریب زاویه‌ای میانگین استفاده می‌کند، برای بررسی خواص انتقالی در مولکول‌های غیر کروی مناسب نیست، زیرا خواصی مانند ویسکوزیته، در مولکول‌های غیر کروی در هر راستا مقدار متفاوتی است، اما در بررسی خواص تعادلی چنین مشکلی پیش نمی‌آید.

۱-۵- معادلات حالت مایع

حالت تعادلی یک ماده با مشخص کردن فشار، حجم یا چگالی، و دمای آن تعیین می‌شود. برای هر ماده‌ی حقیقی ارتباطی بین فشار، حجم، و دما وجود دارد که معادله‌ی حالت نامیده می‌شود. معادلات حالت علاوه بر مواد خالص برای مخلوط‌ها نیز به کار می‌روند. در طول دهه‌های اخیر معادلات حالت، ابزاری ارزشمند برای ارتباط و پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی سیالات بوده است، بنابراین مقالات متعددی با توسعه و اصلاح معادلات حالت ارتباط دارند. به طور کلی سه دسته معادله‌ی حالت برای مایعات وجود دارد:

۱-۵-۱- معادلات حالت تجربی

معادلات حالت تجربی شامل تعداد زیادی پارامتر وابسته به نوع ماده می‌باشند که معمولاً این پارامترها مفهوم فیزیکی ندارند و فقط با داده‌های تجربی برازش می‌شوند. این معادلات برای یک سیال یا گروه کوچکی از سیالات به کار می‌روند و خواص ترمودینامیکی سیالات مورد نظر در گستره‌ای از فشار و دما که پارامترهای معادله‌ی حالت برازش شده‌اند، خیلی دقیق هستند، اما برای سیالات دیگر یا خارج از گستره‌ی دما و فشار قابل استفاده نمی‌باشند. معادله‌ی حالت مشهور تیت^۱ و معادله‌ی حالت بندیک-وب-روبین^۲ با هشت پارامتر تنظیم‌پذیر از جمله معادلات حالت تجربی هستند.

۱-۵-۲- معادله حالت نظری

معادلات حالت نظری دارای پارامترهای وابسته به دما هستند که این پارامترها مفهوم فیزیکی خاص دارند. به دلیل محدودیت‌های نظری، چنین معادلاتی از دقت کمتری برخوردارند، اما می‌توانند هر خاصیت مورد نظر را خارج از محدوده‌ی تعریف شده نیز محاسبه کنند. معادله‌های حالت نظری عموماً بر اساس مکانیک آماری و با استفاده از مفهوم تابع توزیع شعاعی و یا نظریه‌های اختلال به

^۱ Tait

^۲ Benedict-Webb-Rubin(BWR)

دست می‌آیند. سانگ^۱ و میسون^۲ با استفاده از مفهوم مکانیک آماری یک معادله‌ی حالت تحلیلی نظری برای مایعات مولکولی معرفی کردند.

۱-۵-۳- معادله حالت نیمه تجربی

این معادلات بر خلاف معادلات حالت تجربی به داده‌های تجربی کمتری نیاز دارند و بر اساس اصول نظری به دست می‌آیند. پارامترهای این نوع معادلات دارای مفهوم فیزیکی می‌باشند. بسته به نظریه‌ی به کار رفته در به دست آوردن این معادلات و محدودیت‌های آن این 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 نتیجه می‌دهند. در حقیقت این معادلات حالت ترکیبی از مشخصات معادلات حالت تجربی و نظری را دارا هستند. معادله‌ی حالت قاعده‌ی همدمای خطی^۳ که توسط پارساfer و میسون [۲۷] معرفی شد یک معادله حالت نیمه تجربی است که در ادامه در مورد آن توضیحاتی ارائه داده شده است.

۱-۶- قاعده همدمای خطی (LIR)

همان‌طور که قبلاً اشاره کردیم تمام سیالات چگال از قاعده‌بندی‌های تجربی متعددی نظیر قاعده‌ی تیت، مارناگان و ... پیروی می‌کنند. با توجه به اینکه رفتار یک سیستم به برهم‌کنش ذرات سازنده‌ی آن سیستم ربط دارد. می‌توان نتیجه گرفت که پتانسیل برهم‌کنش عمومی بین ذرات سازنده در تمام سیستم‌های چگال وجود دارد. به طور مشخص‌تر انتظار می‌رود که برهم‌کنش مؤثر جفت‌ها در تمام سیالات چگال از یک قاعده‌بندی کلی تبعیت کنند، زیرا چنین قاعده‌بندی عمومی منجر به پیروی سیالات چگال از قوانین عام می‌شود. در این صورت باید تابع عامی را برای پتانسیل برهم‌کنش

^۱ Song

^۲ Mason

^۳ Linear Isotherm Regularity

جفت مؤثر بیابیم. این کار ابتدا با استفاده از پتانسیل لنارد- جونز (۶،۱۲) و یک مدل شبکه‌ای ساده انجام شده و نتیجه‌ی به دست آمده حاکی از آن است که همدم‌های سیال چگال از قاعده‌ی زیر تبعیت می‌کنند :

$$(Z - 1)V^2 = A + B\rho^2 \quad (10-1)$$

که Z ضریب تراکم‌پذیری، V حجم، ρ چگالی و A و B ثابت‌های معادله هستند. معادله‌ی (۱۰-۱) قاعده همدمای خطی نامیده می‌شود که به اختصار با LIR نمایش داده می‌شود. بر اساس این معادله لازم است $(Z - 1)V^2$ همدم‌های یک سیال بر حسب ρ^2 به صورت خطی تغییر کند.

سیالات تک اتمی، دو اتمی، ترکیبات قطبی، غیر قطبی، موادی با پیوند هیدروژنی قوی و سیال کوانتومی همه از قاعده‌ی همدمای خطی پیروی می‌کنند. قاعده همدمای LIR رفتار خطی را در محدوده‌ی $\rho > \rho_B$ و $T < 2T_B$ پیش بینی می‌کند که T_B و ρ_B به ترتیب دانسیته و دمای بویل سیال می‌باشند.

وابستگی دمایی ثابت‌های معادله‌ی LIR، A و B ، به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$A = A'' - \frac{A'}{RT} \quad (11-1)$$

$$B = B'' + \frac{B'}{RT} \quad (12-1)$$

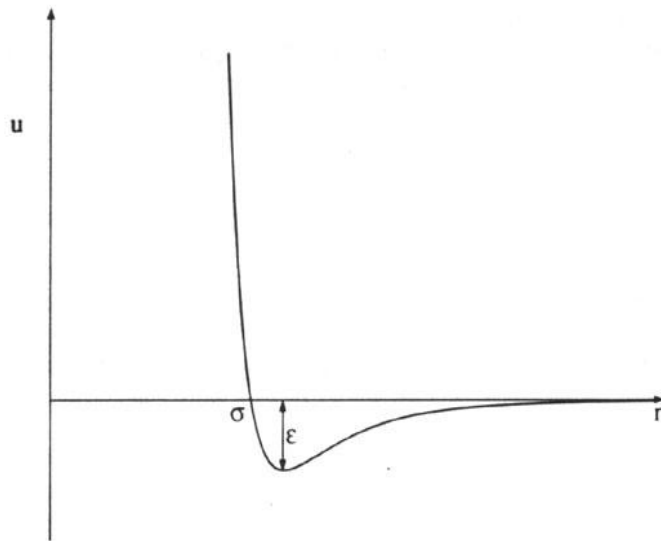
هر دو ضریب با $\frac{1}{T}$ به صورت خطی تغییر می‌کنند عرض از مبدأ B'' در سیالات ساده برابر صفر است در حالی که برای فلزات قلیایی و مخلوط‌ها عرض از مبدأ مخالف صفر می‌باشد. A' و B' به ترتیب به جاذبه و دافعه‌ی بین‌مولکولی در سیال و A'' به سهم غیر ایده‌ال فشار گرمایی مربوط می‌شود. معادله‌ی حالت LIR نه تنها بسیاری از قواعد تجربی شناخته شده را برای سیالات پیش بینی می‌کند بلکه قادر است قواعد جدیدی نظیر نقطه‌ی تراکم‌پذیری مشترک و نقطه‌ی ضریب کشیدگی مشترک را نیز پیش‌بینی کند [۲۸-۲۳].

از آنجایی که در این پایان نامه، سعی شده است رفتار فاکتور ساختار فلزات قلیایی و مطالعه

برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی آن‌ها مورد بررسی قرار گیرد، به همین منظور در ادامه به توصیف نظری توابع همبستگی و فاکتور ساختار پرداخته شده است.

۱-۷- ساختار سیال

اصطلاح ساختار برای توصیف آرایش مولکول‌ها نسبت به یک مولکول معین در سیستم به کار برده می‌شود. در مایعات چگال ساده که برهم‌کنش بین مولکول‌های آن را می‌توان با استفاده از پتانسیل لنارد-جونز توصیف کرد، حجم متوسط مایع معمولاً ۲۰ تا ۳۰ درصد بزرگ‌تر از حجم خود مولکول است و هر مولکول با حدود ۸ تا ۱۲ مولکول همسایه در بر گرفته شده است. نمای عمومی پتانسیل بین‌مولکولی لنارد-جونز در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. در این شکل $u(r)$ پتانسیل بین مولکولی، r فاصله‌ی بین مرکز دو مولکول، σ قطر مولکولی و r_m فاصله‌ای است که جاذبه‌ی بین مولکول‌ها بیشینه است. همان‌گونه که از این شکل استنباط می‌شود دافعه‌ی شدید بین هر جفت مولکول در فاصله‌های کمتر از قطر مولکولی، باعث می‌شود که فاصله‌ی بین مرکز دو مولکول کمتر از قطر مولکولی نشود. به بیان دیگر، احتمال یافتن یک جفت مولکول در فاصله‌ی کمتر از قطر مولکولی بسیار کم است و در فاصله‌های کم که دافعه به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، این احتمال 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 مولکولی 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 خواهد رفت [۲۹]. ساختار توصیف شده را می‌توان با استفاده از توابع توزیع به‌صورت کمی به دست آورد که در بخش بعدی به توضیح آن پرداخته شده است.



شکل (۱-۱): نمای عمومی پتانسیل بین مولکولی لnard-جونز بر حسب فاصله‌ی بین مولکولی [۳۰].

۱-۸- توابع توزیع

مجموعه کانونیکال^۱ متشکل از N ذره در حجم V و دمای T را در نظر بگیرید. احتمال این که ذره‌ی ۱ حول r_1 در المان حجم dr_1 ، ذره‌ی ۲ حول r_2 در المان حجم dr_2 و به‌طور کلی ذره‌ی j حول r_j در المان حجم dr_j باشد با $P^{(N)}(r_1, \dots, r_N)$ نمایش داده شده و عبارت است از [۲۹]:

$$P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N = \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} dr_1 \dots dr_N \quad (۱۳-۱)$$

که Z_N انتگرال پیکربندی^۲ و U_N پتانسیل برهم‌کنش N ذره است. احتمال این که ذره ۱ حول r_1 در المان حجم dr_1 و ذره n حول r_n در المان حجم dr_n باشد، بدون توجه به این که سایر مولکول‌های باقی مانده چه آرایشی را اختیار می‌کنند عبارت است از:

$$P^{(n)}_N(r_1, \dots, r_n) = \int \dots \int \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} dr_{N+1} \dots dr_N \quad (۱۴-۱)$$

^۱ Canonical ensemble
^۲ Configuration integral

در واقع $P^{(n)}$ دانسیته‌ی احتمال است و از انتگرال‌گیری از طرفین معادله‌ی (۱۳-۱) بر روی r_{N+1} تا r_N به دست می‌آید. احتمال این‌که یکی از ذرات حول r_1 در المان حجم dr_1 ، یکی حول r_2 در المان حجم dr_2 و ... یک ذره حول r_n در المان حجم dr_n باشد و پیکربندی سایر مولکول‌ها هر چه که خواهد باشد، به قرار زیر است:

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) \quad (15-1)$$

که ضریب $\frac{N!}{(N-n)!}$ تعداد راه‌های انتخاب n ذره از بین N ذره است و با توزیع آن بر اساس آنچه بیان شد مثلاً برای انتخاب اولین ذره N حق انتخاب و برای دومی $N-1$ حق انتخاب وجود دارد. تابع $\rho^{(1)}(r_1)$ ساده‌ترین تابع توزیع 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 تابع متناوبی است که برای محل‌های اشغال، بیشینه‌ی بسیار تیزی دارد. اما این احتمال برای تمام نقاط درون سیال یکسان است و $\rho^{(1)}(r_1)$ مستقل از موقعیت حجمی r_1 است. بنابراین برای سیال می‌توان چنین نوشت:

$$\int \rho^{(1)}(r_1)dr_1 = \rho^{(1)} \int dr_1 = \rho^{(1)}V \quad (16-1)$$

اما بر اساس معادله‌ی (۱۵-۱)

$$\rho^{(1)} = NP^{(1)}(r_1) \quad (17-1)$$

و بر اساس معادله‌ی (۱۴-۱)

$$P^{(n)}(r_1) = \int \dots \int \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} dr_2 \dots dr_N \quad (18-1)$$

چون $P^{(1)}(r_1)$ هم مستقل از r_1 است، معادله‌ی (۱۸-۱) را می‌توان چنین نوشت:

$$\rho^{(1)}(r_1) = \frac{1}{V} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_1 \dots dr_N}{Z_N} = \frac{1}{V} \quad (19-1)$$

با قرار دادن $P^{(1)}(r_1)$ از معادله‌ی (۱۹-۱) در معادله‌ی (۱۷-۱) نتیجه می‌گیریم که:

$$\rho^{(1)} = \frac{N}{V} \quad (۲۰-۱)$$

به عبارت دیگر احتمال یافتن یک ذره در واحد حجم سیال، با چگالی برابر است.

حالا تابع همبستگی $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ را برای n ذره چنین تعریف می‌کنیم:

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n)}{\rho^n} \quad (۲۱-۱)$$

اگر مولکول‌ها مستقل از یکدیگر باشند (توزیع تصادفی) $\rho^{(n)}$ برابر ρ^n خواهد شد و تابع همبستگی برابر یک خواهد شد. بنابراین فاکتور $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ برای تصحیح توزیع تصادفی و به عبارت دیگر برای میزان وابستگی یا همبستگی بین ذرات به کار می‌رود و به همین دلیل به تابع همبستگی^۱ معروف است. بر این اساس تابع همبستگی چنین تعریف می‌شود:

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{N+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (۲۲-۱)$$

در معادله‌ی (۲۲-۱)، n می‌تواند همه‌ی مقادیر ۱ تا N را اختیار کند. با توجه معادله‌ی (۲۲-۱)، مشاهده می‌شود که توابع همبستگی علاوه بر فاصله به دما و چگالی سیستم نیز وابسته‌اند. از بین تمام توابع توزیع (توابع همبستگی)، یک تابع توزیع از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که به تابع توزیع شعاعی جفت و یا تابع همبستگی جفت، $g(r)$ معروف است. این تابع، برای سیالات متشکل از مولکول‌های کروی متقارن تنها به فاصله‌ی بین مولکول‌ها بستگی دارد. این تابع از ویژگی‌های منحصر به فردی برخوردار است و در حل بسیاری از مسایل مربوط به محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیستم در مکانیک آماری به کار گرفته می‌شود.

^۱Correlation Function

۱-۸-۱- تابع توزیع شعاعی، $g(r)$

شکل عمومی تابع توزیع شعاعی برای یک سیستم متشکل از ذرات کروی تابع فاصله‌ی بین مولکول‌ها است و جهت‌گیری مولکول در آن اثری ندارد. با توجه به معادله‌ی (۱-۲۲)، تابع توزیع شعاعی به صورت زیر خواهد بود:

$$g^{(2)}(r_{12}) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{N+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (۲۳-۱)$$

اگرچه این معادله‌ی عمومی برای بررسی رفتار $g(r)$ در سیستم‌های ساده مفید است ولی شکل مفیدتر آن بسط تابع $g(r)$ بر حسب چگالی است. با استفاده از مکانیک آماری نشان داده می‌شود که همه‌ی توابع توزیع را می‌توان با استفاده از مجموعه‌ی کانونیکال بزرگ^۱ به صورت یک بسط بر حسب چگالی سیستم، به صورت زیر نوشت [۲۹]:

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} (1 + B(r)\rho + C(r)\rho^2 + \dots) \quad (۲۴-۱)$$

۱-۱-۸-۱- تابع توزیع شعاعی گاز ایده‌آل

تابع توزیع شعاعی گاز ایده‌آل، با استفاده از معادله‌ی (۱-۲۳) که در آن U_N برای همه پیکربندی‌ها برابر با صفر است، به صورت زیر در می‌آید:

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_3 \dots dr_N}{Z_N} = \frac{N(N-1)V^{N-2}}{\rho^2 V^N} = 1 - \frac{1}{N} \quad (۲۵-۱)$$

در این رابطه، عبارت $\frac{1}{N}$ عدد ثابتی است که در حد ترمودینامیکی $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ مقدار آن نسبت به یک قابل چشم پوشی است. $g(r)$ گاز ایده‌آل برای همه‌ی r ها برابر با یک است. این مثال از رفتار $g(r)$

^۱Grand canonical ensemble

آشکارا نشان می‌دهد که در غیاب نیروهای بین‌مولکولی، هیچ هم‌بستگی بین ذرات سیستم وجود ندارد [۲۹].

۱-۸-۱-۲- تابع توزیع شعاعی در گازهای بسیار رقیق

در سیستم‌های خیلی رقیق که چگالی به سمت صفر میل می‌کند می‌توان از سهم جملات طرف راست معادله‌ی (۱-۲۴) نسبت به جمله‌ی اول چشم پوشی کرد در این صورت معادله‌ی زیر حاصل خواهد شد:

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} \quad (۱-۲۶)$$

معادله‌ی (۱-۲۶)، در واقع همان تابع توزیع بولتزمن است. به عبارت دیگر در چگالی‌های کم، یعنی نواحی از سیال که به طور هم‌زمان بیش از دو ذره یافت شوند کم هستند، تابع توزیع جفت با پتانسیل جفت منزوی ارتباط نزدیکی دارد.

روش دیگر برای به دست آوردن معادله‌ی (۱-۲۶) استفاده از تعریف معادله‌ی (۱-۲۳) با در نظر گرفتن حالتی است که در سیستم تنها دو ذره وجود دارد یعنی $N=2$.

$$g(r) = \frac{2}{\rho^2} \times \frac{e^{-\beta u_2}}{Z_2} \quad (۱-۲۷)$$

که Z_2 انتگرال پیکربندی برای سیستم دو ذره‌ای است. در r های خیلی زیاد که فاصله‌ی بین دو مولکول به اندازه‌ای است که $u(r)$ به سمت صفر میل می‌کند می‌توان نوشت:

$$g(r) = \frac{2}{\rho^2 Z_2} \equiv g(\infty) \quad (۱-۲۸)$$

$$\frac{g(r)}{g(\infty)} = e^{-\beta u(r)}$$

از طرفی دیگر، چون طبق تعریف تابع توزیع شعاعی، مقدار $g(\infty)$ برابر یک است رابطه‌ی زیر به دست

می آید:

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} \quad (29-1)$$

که همان معادله‌ی (۲۶-۱) می‌باشد. نکته‌ی قابل توجه آن است که معادلات (۲۹-۱) و (۲۶-۱) از دو روش مختلف، برای حالتی که چگالی به سمت صفر میل می‌کند به دست آمده‌اند. یکسانی نتایج به دست آمده برای تابع $g(r)$ از دو روش مختلف تأییدی بر این ادعا می‌باشد که در چگالی‌های بسیار کم، برهم‌کنش جفت در تعیین رفتار $g(r)$ نقش کلیدی دارد [۲۹].

۳-۱-۸-۱- تابع توزیع شعاعی گاز با چگالی متوسط

گاز با چگالی متوسط، گازی است که بتوان تابع $g(r)$ آن را تنها با در نظر گرفتن دو جمله‌ی اول بسط $g(r)$ بر حسب چگالی، معادله‌ی (۲۴-۱)، نشان داد. در چنین سیستم‌هایی، فرض می‌شود احتمال یافتن بیش از سه ذره در نزدیک به یک دیگر وجود ندارد:

$$g(r) = \frac{6}{\rho^2} \frac{\int e^{-\beta u_3(r)} dr}{Z_3} \quad (30-1)$$

که Z_3 انتگرال پیکربندی برای یک سیستم سه ذره‌ای است. با فرض درست بودن تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه برای پتانسیل پیکر بندی، u_3 را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:

$$u_3 = U_{12} + U_{13} + U_{23} \quad (31-1)$$

که با جایگذاری معادله (۳۱-۱) در معادله‌ی (۳۰-۱) و با توجه به اینکه $e^{-\beta U(r_i, r_j)}$ برابر با $f(r_i, r_j) + 1$ است، تابع توزیع شعاعی به صورت زیر در خواهد آمد:

$$g(r) = \frac{6}{\rho^2} e^{-\beta u(r)} \frac{\int [(f(r_1, r_3)f(r_3, r_2) + f(r_1, r_3) + f(r_2, r_3) + 1)] dr_3}{Z_3} \quad (32-1)$$

برای حالتی که فاصله‌ی بین ذرات ۱ و ۲ به سمت بی‌نهایت میل کند، $u(r)$ برابر صفر می‌شود و در این حالت، می‌توان مقدار تابع توزیع شعاعی در فاصله‌ی بی‌نهایت، $g(\infty)$ ، را از معادله‌ی (۳۷-۱) به دست آورد. از طرفی دیگر، $g(\infty)$ باید برابر یک باشد، بنابراین می‌توان نوشت:

$$\frac{g(r)}{g(\infty)} = e^{-\beta u(r)} \frac{\int (f(r_1, r_3) f(r_3, r_2) dr_3 + 2 \int f(r_1, r_3) dr_3 + v)}{\lim_{r \rightarrow \infty} [\int (f(r_1, r_3) f(r_3, r_2) dr_2 + 2 \int f(r_1, r_3) dr_3 + v)]} \quad (33-1)$$

در معادله‌ی (۳۳-۱) انتگرال‌های $f(r_1, r_3)$ و $f(r_2, r_3)$ بایکدیگر برابر و مستقل از فاصله‌ی بین مولکولی، r ، هستند که برای اختصار با C نمایش داده می‌شوند:

$$C \equiv \int (f(r_1, r_3) dr_3) = \int (f(r_2, r_3) dr_3) \quad (34-1)$$

از آن‌جا که $f(r)$ یک تابع کوتاه برد نسبت به r است، انتگرال معادله‌ی (۳۴-۱) وابسته به حجم نیست. زیرا تابع $f(r_2, r_3)$ در فاصله‌های دو یا سه برابر قطر مولکولی که بسیار کمتر از حجم ماکروسکوپی سیستم است به سمت صفر میل می‌کند. در واقع حد انتگرال تا محدوده‌ای که تابع $f(r_2, r_3)$ مقدار دارد تعیین می‌شود. از سوی دیگر، در حد r به سمت بی‌نهایت تابع زیر برابر صفر می‌شود:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \int (f(r_1, r_3) f(r_2, r_3) dr_3) = 0 \quad (35-1)$$

در واقع این انتگرال تنها در صورتی دارای مقدار است که r_3 به اندازه‌ی کافی به r_1 و r_2 نزدیک باشد و از آن‌جا که فاصله‌ی $|r_1 - r_2|$ به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، چنین شرطی قابل دسترس نیست. بنابراین، با استفاده از معادلات (۳۴-۱) و (۳۵-۱)، معادله‌ی (۳۳-۱) را می‌توان به شکل معادله‌ی (۳۶-۱) نوشت:

$$\frac{g(r)}{g(\infty)} = e^{-\beta u(r)} \frac{B + 2C + V}{2C + V} \quad (36-1)$$

$$B(r_1, r_2) \equiv \int f(r_1, r_3) f(r_2, r_3) dr_3 \quad (37-1)$$

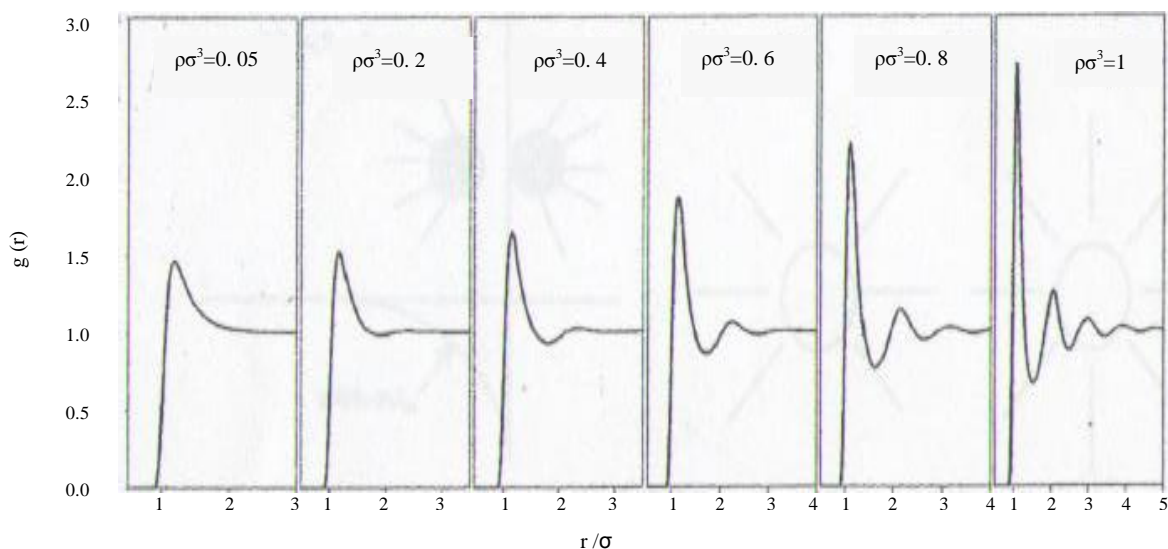
C در معادله‌ی (۳۶-۱) تنها وابسته به دما بوده و در یک دمای معین عدد ثابتی است که در مقایسه با V قابل چشم پوشی است، به این ترتیب، با فرض این که $g(\infty) = 1$ است می‌توان معادله‌ی (۳۶-۱) را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$g(r) = e^{-\beta U_r} \left[1 + \frac{1}{V} B(r_1, r_2) \right] \quad (38-1)$$

پس از جایگزین کردن عبارت $\frac{1}{V}$ با ρ در معادله‌ی (۳۸-۱)، می‌توان این معادله را با بسط تابع $g(r)$ بر حسب چگالی مقایسه کرد. مشخص است که در این روش نیز تابع $g(r)$ از بسط چگالی تا جمله‌ی دوم به دست آمده است. همچنین آشکار است که منشأ ضریب $B(r_1, r_2)$ برهم‌کنش هم‌زمان سه ذره است. این در واقع همان مفهوم اصطلاح "گاز با چگالی متوسط" است، در حالی که در سیستم‌های رقیق، تنها برهم‌کنش‌های دو تایی در نظر گرفته شد. تابع $B(r)$ برای پتانسیل‌های واقعی مانند لنارد-جونز باید به صورت عددی حل شود ولی می‌توان آن را برای سیستم کروی سخت به صورت تحلیلی حل کرد [۲۹].

۱-۸-۱-۴- تابع توزیع شعاعی ذرات لنارد-جونز با چگالی نسبتاً زیاد

پتانسیل لنارد-جونز به عنوان نمونه‌ای از رفتار واقعی ذرات کروی ساده، مانند آرگون در نظر گرفته می‌شود. در شکل (۲-۱) رفتار تابع $g(r)$ برای سیستم‌های که برهم‌کنش‌های بین مولکولی این پتانسیل پیروی می‌کنند، نشان داده شده است. انتگرال $g(r)$ برای سیال با پتانسیل بین مولکولی لنارد-جونز به طور تحلیلی قابل حل نیست. همان‌طور که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. در چگالی‌های بسیار کم، تنها یک قله برای $g(r)$ وجود دارد که موقعیت بیشینه‌ی آن مطابق با کمینه‌ی تابع پتانسیل بین مولکولی است.



شکل (۲-۱): وابستگی $g(r)$ به چگالی برای سیال لنارد-جونز در یک دمای ثابت [۲۹].

در چگالی‌های بیش‌تر، قله‌های جدیدی پدید می‌آیند که با افزایش چگالی، ارتفاع آن‌ها افزایش می‌یابد. مقایسه‌ی این توابع توزیع نشان می‌دهد که موقعیت قله‌ی اول با تغییر چگالی تغییر نمی‌کند. به نظر می‌رسد که موقعیت این قله با موقعیت کمینه‌ی چاه پتانسیل ارتباط دارد و تا زمانی که پتانسیل بین ذرات از مدل نوعی لنارد-جونز پیروی می‌کند این موقعیت ثابت باقی می‌ماند. در واقع با افزایش چگالی تعداد لایه‌های مولکولی منظم نسبت به مولکول مرکزی بیش‌تر شده و سطح زیر هر کدام از قله‌ها، که متناسب با تعداد مولکول‌ها در هر لایه است، افزایش می‌یابد. بنابراین موقعیت قله‌ی اول ارتباط نزدیکی با پتانسیل بین مولکولی جفت دارد. این در حالی است که قله‌های بعدی که در چگالی‌های بالاتر ظاهر می‌شوند را به سادگی نمی‌توان به پتانسیل جفت منزوی نسبت داد؛ از طرفی دیگر، تشکیل لایه‌های بعدی نیز به گونه‌ای با پتانسیلی با جاذبه و دافعه‌های موضعی در ارتباط می‌باشد. حال که با مفهوم تابع توزیع شعاعی و چگونگی آن در سیستم‌های مختلف آشنا شدیم در ادامه ویژگی‌های منحصر به فرد این تابع ذکر خواهد شد.

۱-۸-۱-۵- ویژگی‌های حایز اهمیت تابع $g(r)$

مهم‌ترین ویژگی‌های تابع توزیع شعاعی جفت را می‌توان به صورت زیر بر شمرد:

- اولین و مهم‌ترین ویژگی تابع $g(r)$ آن است که به‌طور تجربی قابل تعیین است. 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 سیستم، الگوی پیچیده‌تری حاصل می‌شود.
 - یکی دیگر از دلایل اهمیت این تابع آن است که با پذیرفتن تقریب جمع پذیر جفت گونه برای پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی، همه‌ی خواص ترمودینامیکی سیستم بر حسب تابع توزیع شعاعی قابل محاسبه است.
 - با توجه به این واقعیت که در تابع توزیع شعاعی یک سیستم، اطلاعات نیروهای بین مولکولی نیز نهفته است، می‌توان با استفاده از روش‌های وارونه^۱ این اطلاعات را استخراج کرد.
 - در مواردی که در یک سیال، نوع نیروهای بین مولکولی با تغییر شرایط ترمودینامیکی سیستم تغییر می‌کند، این تابع دست‌خوش تغییرات اساسی می‌شود که با استفاده از آن می‌توان تبدیل فازها را پیش بینی نمود.
 - این تابع، نقش کلیدی در نظریه‌های مختلف مکانیک آماری سیالات ایفا می‌کند.
- با توجه به اهمیت این تابع، تفسیر فیزیکی آن نیز حائز اهمیت است. برای این منظور، با توجه به عبارت به دست آمده برای تابع توزیع شعاعی معادله‌ی (۱-۲۲)، می‌توان. یک سیال خالص با چگالی ρ در دمای T را طوری در نظر گرفت که یک ناظر فرضی 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 گرفته اند را می‌شمارد. از دیدگاه این ناظر میانگین تعداد مولکول‌هایی که در المان حجم dr در فاصله‌ی r از مولکول مرکزی با حاصل ضرب ρdr برابر

¹ Inversion methods

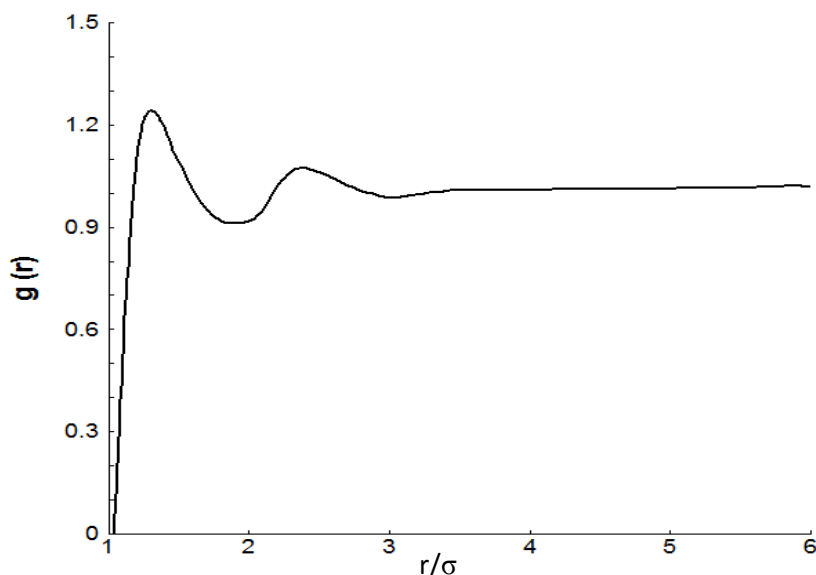
نخواهد بود (ρ چگالی میانگین سیال است). در واقع حضور مولکول مرکزی، محیط اطراف را دچار اغتشاش می‌کند. برای مثال اگر مولکول، یک کره ی سخت با قطر σ باشد (یعنی در فاصله ی صفر تا σ دافعه ی بی نهایت وجود داشته باشد) امکان مشاهده ی هیچ مولکولی در فاصله‌های کمتر از σ وجود ندارد و اگر پتانسیل بین مولکولی از نوع لnard-جونز باشد، تمایل خاصی برای تجمع حول مولکول مرکزی در فاصله ی r_m وجود دارد. همان‌گونه که در شکل (۱-۱) دیده می‌شود r_m فاصله‌ای است که مقدار پتانسیل بین مولکولی کمینه است. دافعه در این پتانسیل شیب بی نهایت ندارد و جاذبه‌ای قوی در $r = r_m$ 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 به صورت $\rho(r) dr$ نشان داده می‌شود که $\rho(r)$ چگالی موضعی^۱ یا محلی است. اگر مرکز مختصات روی یکی از مولکول‌ها در نظر گرفته شود، نسبت $\rho(r)$ به چگالی میانگین سامانه، $g(r)$ نامیده می‌شود. چون همه‌ی مولکول‌های واقعی به صورت موثری در فاصله‌های خیلی کم سخت می‌شوند، بنابراین در چنین فاصله‌هایی تابع $\rho(r)$ برابر 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 موثری بین مولکول مرکزی و سایر مولکول‌ها وجود ندارد و توزیع سایر مولکول‌ها نسبت به مولکول مرکزی بی‌ساختار^۲ می‌شوند. اما در فاصله‌های بینابین چه اتفاقی رخ می‌دهد؟ برای سادگی می‌توان فرض کرد که پتانسیل برهم‌کنش جفت به صورت پتانسیل لnard-جونز باشد. همان‌گونه که بیشتر گفته شد احتمال یافتن یک جفت مولکول با فاصله‌ی کمتر از σ به سرعت به سمت صفر میل می‌کند و این محدودیت ایجاب می‌کند که در چگالی‌های زیاد اولین لایه‌ی مولکولی در فاصله‌های بزرگتر از σ (معمولاً در فاصله‌ی حدود $r = r_m$) حول مولکول مرکزی تشکیل گردد [۳۰]. چون برد موثر پتانسیل بین مولکولی حدوداً ۲ تا ۳ برابر قطر مولکولی است احتمال اینکه مولکول‌ها در لایه‌ی دوم یا سوم نسبت به مولکول مرکزی

¹ Local density

² Structureless

قرار گیرند نیز وجود دارد. در سیستم‌هایی 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 لایه‌ها کم‌تر می‌شود. با توجه به این که از یک سو دما 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 لایه‌ی دوم و سوم سرعت تعویض بیشتری دارند و در نتیجه این لایه‌ها نسبت به لایه‌ی اول دارای نظم کم‌تر و هم‌چنین پهنای بیشتری هستند [۶].

به‌طور کلی $g(r)$ به دما، چگالی و نوع مولکول (پتانسیل بین مولکولی) وابسته است [۳۰].



شکل (۳-۱): تابع $g(r)$ برای یک سیال نوعی در دما و چگالی مشخص [۳۱].

همان‌طور که در شکل (۳-۱) نشان داده شده است، در فاصله‌های کم‌تر از قطر مولکولی به علت دافعه‌ی بی‌نهایت، تابع $g(r)$ برابر با صفر است. تعداد بیشینه‌ها و موقعیت مکانی آن‌ها در منحنی تابع توزیع شعاعی، تعداد لایه‌های مولکولی و به‌طور 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 ۴ لایه‌ی مولکولی مقدار تابع $g(r)$ برابر با یک شده و به عبارتی توزیع

سیستم نسبت به مولکول مرکزی تصادفی است [۶، ۳۰]. 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 لایه اول متناسب است). در دماهای خیلی زیاد، لایه‌ها پهن‌تر و تعداد آن‌ها کاهش می‌یابد. با افزایش چگالی، 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 ادامه روش‌های تعیین تابع توزیع شعاعی آورده شده است که عبارتند از:

۱- روش‌های مبتنی بر آزمایشات پراکندگی اشعه-X یا پراکندگی نوترونی (روش‌های تجربی).

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

۳- روش‌های مختلف شبیه‌سازی کامپیوتری (دینامیک مولکولی و مونت کارلو).

از آنجائی که تابع $g(r)$ به دما و چگالی وابسته است، برای محاسبه به روش تجربی باید در هر دما و چگالی آزمایش مستقلی انجام داد که مقرون به صرفه نیست، از طرفی روش‌های شبیه‌سازی نیز به دلیل حجم زیاد محاسبات به زمان طولانی نیاز دارند. ولی روش‌های مبتنی بر حل معادلات انتگرالی سریع‌ترین روش برای تابع توزیع شعاعی هستند [۳۲، ۳۳].

۱-۸-۲- تابع همبستگی مستقیم و غیرمستقیم

تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ نقش کلیدی و مهمی را در ساختار سیالات چگال دارا می‌باشد به همین دلیل این تابع به طور جدی توسط بسیاری از دانشمندان نظیر ورتل، هندرسون^۲ و ایوانس^۳ و

^۱Integral equations

^۲Henderson

^۳Evans

استل^۱ مورد مطالعه قرار گرفت [۳۶-۳۴، ۶]. علاوه بر این، گزارشات متعددی از این تابع به وسیله‌ی اندازه‌گیری‌های تجربی و شبیه‌سازی منتشر شده است. هم‌چنین تئوری‌های مختلفی نظیر PY^۲ و HNC^۳ برای تابع همبستگی مستقیم تعریف شدند. برای اولین بار تابع همبستگی مستقیم بوسیله‌ی اورنشتین-زرنیک در سال ۱۹۱۴ در بررسی پدیده‌ی افت و خیز حالت بحرانی^۴ معرفی شد [۳۷].

در اواخر دهه‌ی ۱۹۵۰، دسته‌ی جدیدی از معادلات انتگرالی با استفاده از تابع همبستگی مستقیم بسط داده شدند که برای این منظور، تابع همبستگی دیگری به نام تابع همبستگی کل، $h(r)$ ، که تأثیر مولکول ۱ را روی مولکول ۲ که در فاصله‌ی r از هم قرار گرفته‌اند نشان می‌دهد، به صورت زیر معرفی گردید.

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (۳۹-۱)$$

رفتار تابع همبستگی کل مشابه رفتار تابع $g(r)$ است. زمانی که فاصله‌ی بین دو ذره به بی‌نهایت میل می‌کند همبستگی بین آن‌ها ناپدید گشته و $g(r)$ به سمت ۱ میل می‌کند یعنی توزیع ذرات کاملاً تصادفی است. این بدان معنی است که طبق تعریف معادله‌ی (۳۹-۱) تابع $h(r)$ به سمت صفر میل می‌کند [۳۸]. اورنشتین-زرنیک تابع همبستگی کل را به دو سهم تقسیم کردند:

۱- تأثیر مستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ که کوتاه‌برد است و به عنوان تابع همبستگی مستقیم $c(r)$ معرفی می‌شود.

۲- تأثیر غیر مستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ که از برهم‌کنش سایر مولکول‌ها با مولکول ۱ ناشی می‌شود [۳۸].

^۱Stell
^۲Percus-Yevick
^۳Hypernetted chain
^۴Critical fluctuation

مولکول ۱ با ۲ از طریق همبستگی مستقیم به یکدیگر مربوط هستند و همچنین مولکول ۱ بر یک مولکول فرضی، مثلاً مولکول ۳ اثر می‌گذارد و در نتیجه مولکول ۳ به طور غیر مستقیم با مولکول ۲ وابسته است. بنابراین طبق نظریه‌ی OZ:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{32})dr_3 \quad (40-1)$$

معادله‌ی (۴۰-۱) تعریف دقیق تابع همبستگی مستقیم $c(r)$ بر حسب تابع همبستگی کل، $h(r)$ است که جمله‌ی اول سهم مستقیم همبستگی و جمله‌ی دوم سهم غیر مستقیم همبستگی تابع $h(r)$ می‌باشد. با جایگذاری مکرر تابع $h(r)$ در عبارت انتگرال معادله‌ی (۴۰-۱) خواهیم داشت:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{32})dr_3 + \rho^2 \iint c(r_{13})c(r_{34})c(r_{42})dr_3 dr_4 \quad (41-1) \\ + \dots$$

برای یک گاز رقیق همه‌ی اثرات غیرمستقیم به صفر کاهش می‌یابد و داریم:

$$h(r) = c(r) = \exp(-\beta u(r)) - 1 \quad (42-1)$$

همان‌طور که گفته شد تابع همبستگی مستقیم از اهمیت ویژه‌ای در نظریه‌ی سیالات چگال برخوردار است، که دلیل این امر را می‌توان با مزایای این تابع مرتبط دانست. بنابراین به برخی برتری‌های تابع $c(r)$ اشاره شده است:

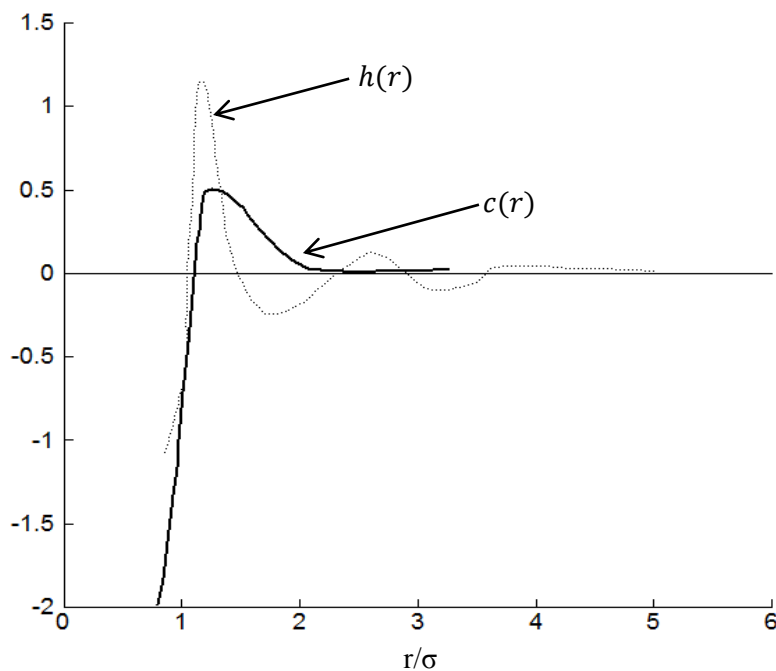
۱- تابع همبستگی مستقیم همیشه کوتاه برد است حتی در ناحیه‌ی بحرانی که $h(r)$ یک تابع بلندبرداست. شکل (۴-۱) کوتاه‌برد بودن $c(r)$ را نشان می‌دهد.

۲- از آنجایی که تابع همبستگی مستقیم در مقایسه با $h(r)$ یک تابع کوتاه‌برد است در نتیجه تئوری مایعات بر اساس چنین تابعی به دقت تقریب‌های به کار رفته حساس نیست. همچنین می‌توان خواص

ترمودینامیکی سیال را با دقت بیشتر و بدون در نظر گرفتن تقریب جمع‌پذیری جفت‌گونه برای پتانسیل پیکربندی که تقریب اصلی در تئوری تابع همبستگی است، محاسبه نمود [۳۹،۳۸،۳۴].

۳- تابع همبستگی مستقیم از آزمایشات پراکندگی اشعه X و نوترونی به طور تجربی قابل اندازه‌گیری است.

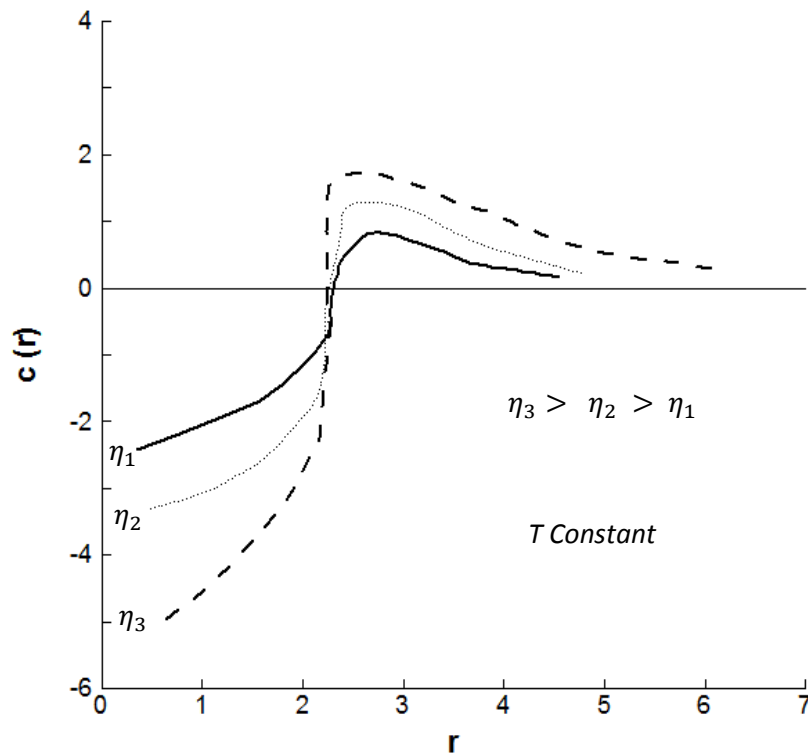
۴- بر خلاف توابع $g(r)$ و $h(r)$ تغییرات $c(r)$ بر حسب فاصله نوسانی نیست، بنابراین به دست آوردن معادله‌ی تحلیلی بر حسب r برای آن در مقایسه با توابع همبستگی جفت و کل بسیار آسانتر خواهد بود.



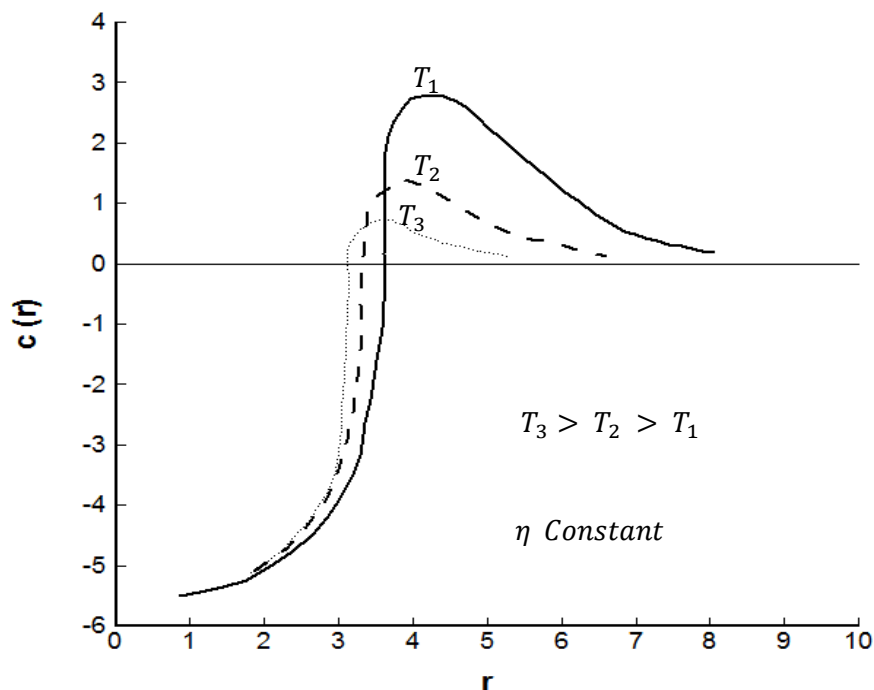
شکل (۱-۴): تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آن‌ها بر اساس فاصله کاهش یافته [۱۵].

بر خلاف مزایای ذکر شده، تابع همبستگی مستقیم تنها به صورت یک تعریف ارائه شده و هیچ تفسیر فیزیکی از آن بر حسب مفاهیم احتمال بیان نمی‌شود. حتی با وجود این که وقتی $r \rightarrow \infty$ میل می‌کند $c(r)$ به سمت صفر می‌رود اما رفتار این تابع وقتی r به سمت صفر میل می‌کند ناشناخته است [۳۸،۶].

مشخص شده است که در سیال واقعی، $c(r)$ در فاصله‌های $r < \sigma$ و $r > \sigma$ دو روند متفاوت از خود نشان می‌دهد. در فاصله‌های کوچک‌تر از قطر مولکولی $c(r)$ منفی است سپس در اطراف σ تابع با شیب تندی صعود کرده و تغییر علامت می‌دهد و در انتها در فاصله‌های بیشتر از قطر مولکولی شبیه تابع f -مایر به نظر می‌رسد گرچه تا حدی کوچک‌تر از آن است. زمانی که دما پایین باشد قسمت مثبت $c(r)$ یعنی دنباله‌ی تابع دارای اهمیت است. در حالی که در دماهای بالا قسمت منفی $c(r)$ ، یعنی قسمت مغزی، به دلیل افزایش نیروهای دافعه بیشترین سهم را دارد. مشابه این روند برای تغییرات چگالی نیز مشاهده می‌شود، یعنی زمانی که چگالی افزایش می‌یابد سهم مغزی $c(r)$ افزایش می‌یابد. برای درک بیشتر موضوع، تغییرات تابع $c(r)$ بر حسب کسر انباشتگی، $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3$ و همچنین بر حسب دما در شکل‌های (۵-۱) و (۶-۱) به ترتیب نشان داده شده است



شکل (۵-۱): تغییرات تابع همبستگی مستقیم برای یک سیال در چگالی‌های کاهش یافته مختلف [۶].



شکل (۶-۱): تغییرات تابع همبستگی مستقیم برای یک سیال در دماهای مختلف [۶].

قابل توجه است که با تعیین معادله‌ی $c(r)$ و با استفاده از معادله‌ی OZ، تعیین ساختار و خواص ترمودینامیکی سیال امکان‌پذیر است. از این‌رو، علاوه بر روش‌های تجربی و شبیه‌سازی برای تعیین $c(r)$ روش‌های نظری مبتنی بر معادلات انتگرالی OZ برای تعیین آن به کار می‌رود [۶، ۴۰، ۴۱]. برخی از این معادلات در قسمت بعدی شرح داده شده است.

۹-۱- تقریب‌های اساسی در نظریه ساختار سیال چگال

از جمله نظریه‌های مشهور در بررسی سیالات چگال تقریب‌های PY و HNC هستند. در این تقریب‌ها راش بروک^۱ و اسکوینز^۲ نشان دادند که تابع همبستگی مستقیم می‌تواند به صورت بسط چند جمله‌ای بر حسب چگالی نوشته شود [۶].

$$c(r_{12}) = \sum_{n \geq 1} \alpha_{n+1}(r_{12}) \rho^{n-1} \quad (۴۳-۲)$$

که ضرایب بسط $\alpha_{n+1}(r_{12})$ عبارتند از:

^۱ Rush Brooke
^۲ Scoin

$$\alpha_{n+1}(r_{12}) = \frac{1}{(n-1)!} \int \cdots \int \sum_{i>j}^N \Pi f(ij) dr_3 \cdots dr_{N-1} \quad (44-2)$$

ضریب α_2 که تابع f - مایر، $\alpha_2(r_{12}) = f(r_{12})$ ، است جمله‌ی اصلی را در بسط فوق تشکیل می‌دهد. می‌توان بسط راش بروک و اسکوینز را به صورت نموداری نیز نشان داد. که در این حالت ممکن است جملاتی در بسط وجود داشته باشند که با یکدیگر جمع شده و معادله بسته‌ای را برای توابع همبستگی ایجاد کنند. به همین دلیل تقریب‌های PY و HNC در بسط نموداری فقط شامل آن دسته از جملاتی می‌شوند که بتوانند عبارت بسته‌ای را برای تابع $c(r)$ ارائه دهند. طبقه بندی اصلی و ویژگی‌های این نوع نمودارها در جدول (۱-۱) آورده شده است. با اینکه $B'(r)$ زیر مجموعه‌ای از $B(r)$ است اما نمودارهای $B(r)$ و $B'(r)$ با یکدیگر متفاوت هستند $B(r)$ نماینده‌ی جمع کل بر روی همه‌ی نمودارهای مجموعه که شامل $B'(r)$ نیز می‌شود، می‌باشد. در حالی که $B'(r)$ نشان‌دهنده‌ی جمع بر روی نمودارهای فاقد پیوند یعنی $f(12)$ است همچنین جمع روی نمودارهای باقیمانده $E(r)$ نامیده می‌شود که به آن نمودارهای پایه‌ای نیز گفته می‌شود. مطابق با جدول (۱-۱) می‌توان توابع همبستگی مختلف (نظیر $h(r)$ ، $c(r)$ و ...) را مستقیماً به صورت ترکیب خطی از نمودارهای موجود در بسط معادله‌ی (۴۳-۱) بیان کرد [۶].

$$h(r) = C(r) + B(r) + E(r) \quad (45-1)$$

$$c(r) = B(r) + E(r) \quad (46-1)$$

$$\frac{\Phi(r) - \phi(r)}{kT} = C(r) + E(r) \quad (47-1)$$

با ترکیب روابط فوق می‌توان عبارت تحلیلی برای تابع همبستگی مستقیم به صورت زیر ارائه کرد:

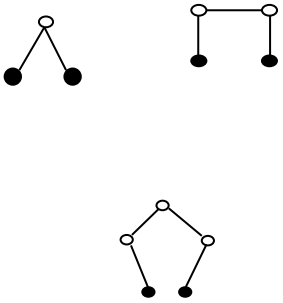
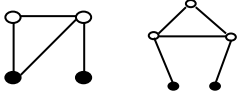
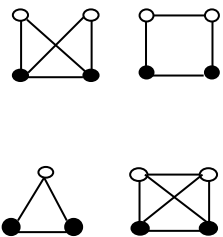
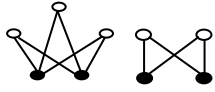
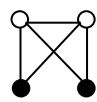
$$c(r) = g_{(2)}(r) - 1 - \ln g_{(2)}(r) - \frac{\phi(r)}{kT} + E(r) \quad (48-1)$$

معادله (۴۸-۱) عبارت دقیقی را برای تابع همبستگی مستقیم نشان می‌دهد. با قرار دادن آن در معادله OZ می‌توان تابع همبستگی کل را به صورت صحیح تعیین نمود، ولی مشکل اصلی این است که هنوز یک عبارت تحلیلی برای نمودارهای نوع $E(r)$ به دست نیامده است. هم‌چنین می‌توان تابع $c(r)$ را به صورت ترکیبی از سهم بلندبرد و کوتاه‌برد به شکل زیر در نظر گرفت:

$$c(r) = f(1 + C) + (1 + f)(B' + E) \quad (۴۹-۱)$$

که جمله‌ی اول نشان دهنده‌ی سهم کوتاه‌برد (سهم مغزی تابع همبستگی مستقیم) و جمله‌ی دوم سهم بلندبرد (سهم دنباله‌ی تابع همبستگی مستقیم) را نشان می‌دهند [۶].

جدول (۱-۱): تقسیم‌بندی انواع خوشه‌های مولکولی در بسط دیاگرامی تابع $c(r)$ [۴۲].

	<p>زنجیرهای C: خوشه‌هایی با حداقل یک نقطه گرهی زنجیر ساده: نمودارهایی که با برداشتن هر نقطه گرهی از آن به دو قسمت که هر کدام دارای یکی از دو ذره ۱ و ۲ است تقسیم می‌شود.</p>
	<p>زنجیر شبکه‌ای با بیش از یک اتصال عرضی</p>
	<p>مجموعه‌های $B(r)$: خوشه‌هایی که دارای مجموعه اتصال‌های موازی بین ذره ۱ و ۲ هستند.</p>
	<p>خوشه‌های $B'(r)$: گروهی از مجموعه‌های $B(r)$ که اتصال مستقیم بین دو ذره ۱ و ۲ وجود ندارد.</p>
	<p>خوشه‌های پایه‌ای $E(r)$: نمودارهایی که نه زنجیری هستند و نه به صورت مجموعه‌های $B(r)$ می‌باشند.</p>

۱-۹-۱- تقریب هایپرنندچین HNC

در مورد تقریب هایپرنندچین، صورت کلی معادله‌ی انتگرالی زنجیر فوق مشبک عبارت است از:

$$\text{Lny}(r_{12}) = \rho \left[\int (h(r_{13}) - \text{Ln } g(r_{13}) - \frac{\phi(r_{13})}{kT} [g(r_{23}) - 1]) dr_3 \right] \quad (50-1)$$

که $y(r) = g(r)e^{\beta\phi(r)}$ است [۴۲]. اگر بخواهیم این تقریب را با در نظر گرفتن نمودارهای موجود در جدول (۱-۱) بررسی کنیم، بایستی در تقریب HNC، عنصر مشکل‌زای $E(r)$ را در عبارت تابع همبستگی مستقیم معادله‌ی (۴۸-۱) در نظر نگیریم:

با قرار دادن معادله‌ی (۵۰-۲) در معادله OZ تابع همبستگی کل $h_{HNC}(r)$ نتیجه می‌شود و عبارت زیر باقی می‌ماند:

$$C_{HCN} = B \quad (51-1)$$

و یا به صورت سهم بلندبرد و کوتاه‌برد خواهیم داشت:

$$C_{HCN} = f(1 + C + E) + (1 + f)B' \quad (52-2)$$

از مقایسه معادله‌ی فوق با رابطه‌ی ارائه شده برای $c(r)$ در معادله‌ی (۴۹-۱) می‌توان نتیجه گرفت که تقریب HNC برای تابع همبستگی مستقیم هم در قسمت مغزی و هم در قسمت دنباله با عبارت اصلی، آن یعنی معادله‌ی (۴۹-۱) تفاوت دارد. بنابراین از آنجائی که تقریب HNC شکل صحیحی از سهم مغزی و دنباله‌ی تابع $c(r)$ را نشان نمی‌دهد، نمی‌توان از آن برای سیستم‌های با دما و چگالی بالا و همچنین پیش‌بینی صحیح خواص ترمودینامیکی استفاده نمود. قابل ذکر است که تقریب HNC به طور تحلیلی قابل حل نیست [۶].

۱-۹-۲- تقریب پرکاش - ایویک (PY)

صورت کلی معادله‌ی انتگرالی پرکاش - ایویک را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$y(r_{12}) = 1 + \rho \int h(r_{23})f(r_{13})y(r_{13}) dr_3 \quad (۵۳-۱)$$

که $f(r) = e^{-\beta\phi(r)}$ می‌باشد [۴۲].

در تقریب PY برای تابع $c(r)$ از مؤلفه‌ی بلندبرد، $(I+f)(B+E)$ صرف‌نظر می‌شود ولی سهم کوتاه‌برد آن باقی می‌ماند:

$$c_{PY} = f(1 + C) \quad (۵۴-۱)$$

این معادله به صورت تحلیلی برای سیستم کرات سخت قابل حل است که منجر به رابطه‌ی زیر می‌شود:

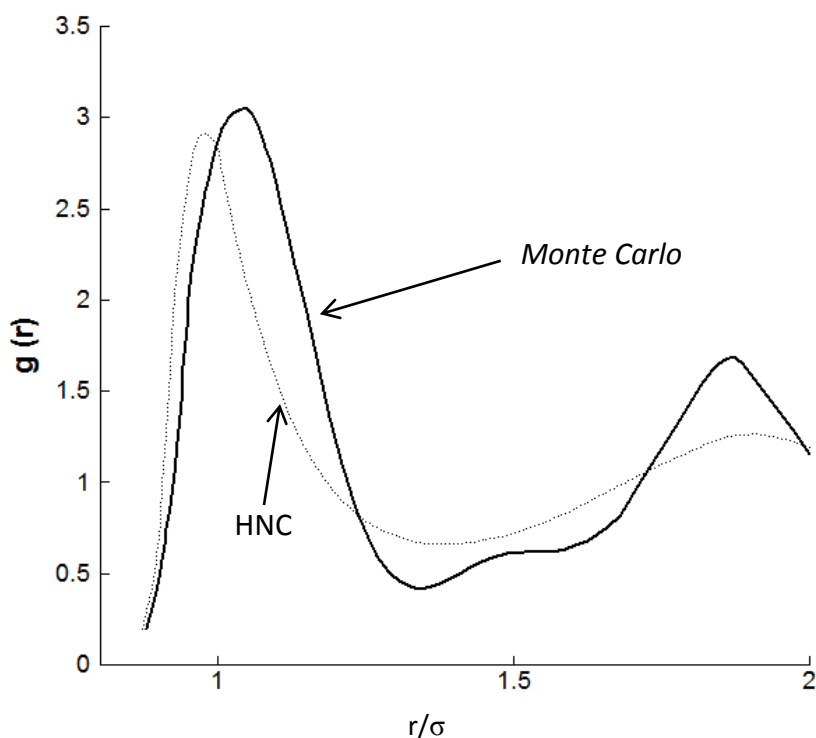
$$c_{PY}(r) = -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-4\eta)^4} + \frac{6\eta(1+\frac{1}{2}\eta)^2 r}{(1-\eta)^4 \sigma} - \frac{\eta(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^3 \quad (۵۵-۱)$$

که $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3$ است. معادله‌ی فوق نشان می‌دهد که $c_{PY}(r)$ برای سیال کرات سخت فقط به چگالی وابسته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد تابع $c_{PY}(r)$ برای سیال کرات سخت فقط دارای سهم مغزی است که با افزایش چگالی، مقدار آن افزایش می‌یابد.

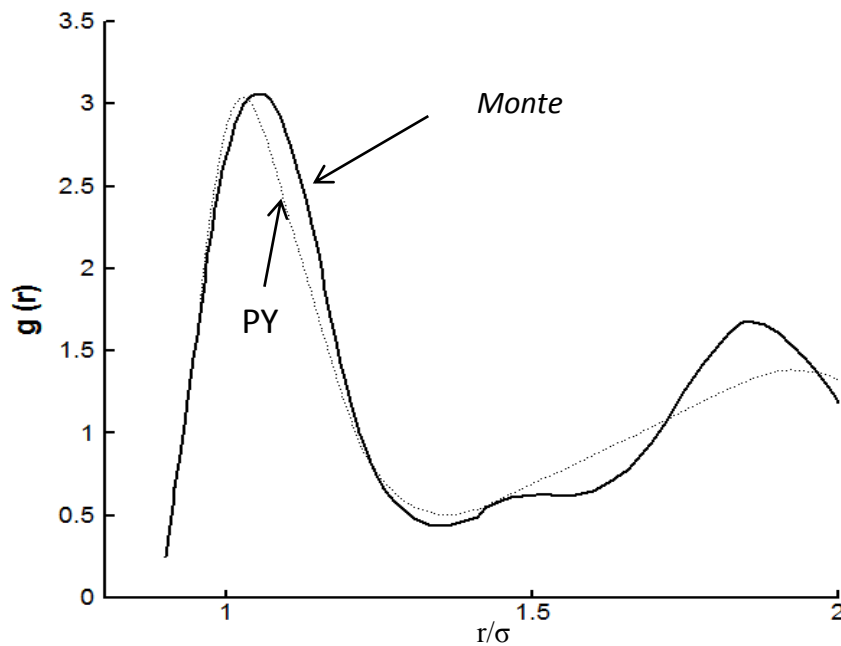
شاید اهمیت سیال کرات سخت از آنجا ناشی می‌شود که نتایج حاصل از محاسبات شبیه‌سازی و دینامیک مولکولی نشان می‌دهد ساختار سیال واقعی در چگالی‌های بالا به ساختار سیال کرات سخت بسیار شبیه است [۴۳]. به همین دلیل در سال‌های اخیر بررسی سیال کرات سخت بسیار مورد توجه قرار گرفته است زیرا مطالعه چنین سیستم‌هایی نقش بسیار مهمی در شناخت و درک بهتر از سیالات

کلاسیکی ایفا می کند و از طرفی سیال کرات سخت به عنوان نقطه شروع برای نظریه های اختلالی و تفسیر خصوصیات سیال بسیار سودمند است [۴۴].

تقریب PY در دماهای بالا توصیف خوبی از تابع $c(r)$ و معادله حالت سیال واقعی نشان می دهد. اما با کاهش دما که سهم دنباله در تابع $c(r)$ سیال واقعی دارای اهمیت شده و نمی توان مانند تقریب PY از سهم نیروهای جاذبه ی بلندبرد در آن صرف نظر کرد، این تقریب نمی تواند توصیف خوبی از سیالات واقعی نشان دهد، در این حالت معادله ی HNC رفتار سیال واقعی را بهتر از معادله ی PY نشان می دهد [۴۵-۴۹،۶]. در شکل (۷-۱) و (۸-۱) تابع توزیع شعاعی حاصل از تقریب HNC و PY با نتایج حاصل از شبیه سازی برای سیال آرگون مقایسه شده است، شکل ها حاکی از توافق بهتر تقریب PY با نتایج حاصل از شبیه سازی هستند.



شکل (۷-۱): مقایسه ی بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب HNC و شبیه سازی مونت کارلو [۶].



شکل (۸-۱): مقایسه‌ی بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب PY و شبیه‌سازی مونت کارلو [۶].

نکته‌ای که توجه به آن ضروری به نظر می‌رسد این است که هر چند در چگالی‌های بالا ساختار سیال چگال و سیال کرات سخت بسیار شبیه یکدیگر است اما اختلاف میان این دو سیال را نیز باید مد نظر داشت. در سیال کرات سخت نیروهای دافعه شیب نامحدودی دارد در صورتی که در سیال واقعی شیب شاخه‌ی دافعه نامحدود نمی‌باشد. هر چقدر که دما و چگالی کاهش می‌یابد اختلاف میان سیال چگال و سیال کرات سخت بیشتر می‌گردد و به همین دلیل نتایج حاصل از نظریه‌های سیال کرات سخت نظیر PY ضعیف‌تر می‌شود.

۱-۹-۳- تقریب میانگین کروی^۱ (MSA)

این تقریب نیز عبارتی برای تابع همبستگی مستقیم سیستم ارائه می‌دهد که می‌تواند در حل معادله OZ به کار برده شود و تابع همبستگی کل با استفاده از آن محاسبه شود. این تقریب توسط

^۱Mean spherical approximation(MSA)

لبوویتز^۱ و پرکاش ارائه شده است. این تقریب تابع همبستگی مستقیم را در r های بزرگتر از σ به صورت $c(r) = \beta u(r) - 1$ در نظر می‌گیرد.

اگر عبارت مربوط به تابع $c(r)$ در حد چگالی کم، $[e^{-\beta u(r)} - 1]$ ، را برای r های بزرگ که مقدار $u(r)$ به سمت صفر میل می‌کند بسط دهیم و از جملات دوم به بعد صرف نظر کنیم، تقریب MSA برای تابع $c(r)$ به دست می‌آید:

$$c(r) = [e^{-\beta u(r)} - 1] = 1 - \beta u(r) - 1 = -\beta u(r) \quad (۵۶-۱)$$

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 سیستم‌ها با استفاده از این تقریب می‌توان معادلات تحلیلی برای تابع توزیع شعاعی به دست آورد. نکته‌ی دیگر که توجه به آن ضروری است این تقریب MSA در حد دمای بی‌نهایت به PY تبدیل می‌شود. از آن جا که خواص ترمودینامیکی سیستم 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 که برای سیستم‌هایی با پتانسیل جاذبه خوب کار می‌کند [۶،۲۹] نظر به اهمیت سیال کرات سخت در توسعه‌ی نظریه‌های فوق، در بخش بعدی توضیحاتی پیرامون آن ارائه داده می‌شود.

^۱Lebowitz

۱-۱۰- سیال کرات سخت

کرات سخت دارای خواص و رفتارهای ویژه‌ای هستند که آنها را برای بررسی رفتار سیالات چگال مناسب می‌کند برخی از این ویژگی‌ها عبارتند از [۲۹،۶]:

۱- انتگرال پیکربندی سیالات متشکل از کرات سخت تنها به N و V 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 سیستم‌ها 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 سیستم است که در سیال کراهی سخت این نیروهای جاذبه وجود ندارد. در حقیقت در سیستم‌های مایع نیروهای برد بلند جاذبه مولکول را در کنار یکدیگر نگه می‌دارد و سبب می‌شود سیال به صورت پایدار باقی بماند و متلاشی نشود. در حالی که مدل سیال کراهی سخت تنها نیروی دافعه وجود دارد و جاذبه به طور 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 جاذبه-ی مؤثری ایجاد می‌کند که منجر به پرتاب شدن دو ذره‌ی مجاور به سمت یکدیگر می‌شود. این جاذبه‌ی غیر مستقیم به جاذبه‌ی جنبشی معروف است [۲۹]. در واقع وجود چنین جاذبه‌ای در چگالی بالا است که منجر به انتقال فاز سیال-جامد می‌شود. همین‌جا لازم است اشاره شود سیستم‌های واقعی که دارای چنین جاذبه‌ای باشند نیز وجود دارد، ولی چون جاذبه در مدل پتانسیل سیستم واقعی وجود دارد، بنابراین نقش جاذبه‌ی جنبشی در انتقالات فاز این سیالات کم است.

۳- خواص ترمودینامیکی تعادلی و هم‌چنین خواص انتقالی کرات سخت تنها به مقدار $g(r)$ در نقطه‌ی تماس، $r = \sigma$ وابسته است بنابراین 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 و به عبارت دیگر در چنین دماهایی معادلات حالت سیالات واقعی به سمت معادلات حالت سیال کره‌ی سخت میل می‌کند.

۷- فرض "جمع پذیر جفت گونه" برای سیال کره‌ی سخت صحیح است.

۱۱-۱- نظریه‌ی اختلال

به دلیل کافی نبودن اطلاعات پیرامون ساختار سیالات و نیروهای بین‌مولکولی 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 ایده آل متمرکز کرده و سپس خواص سیال چگال واقعی را به خواص ایده آل 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 ایده آل برای آن فرض کرد تا خواصش را مشخص کرد. آنگاه تصحیحاتی را ایجاد می‌کنند که اختلافات بین طبیعت واقعی و ایده آل را در بر

گیرد [۴۷]. بنابراین تئوری‌های اختلال ابزاری بسیار مفید در مطالعه‌ی بسیاری از مباحث فیزیکی هستند. ایده‌ی اصلی این تئوری، 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 که این تئوری بیان می‌کند نیروهای جاذبه به عنوان یک اختلال در سیستم مرجع رفتار می‌کنند. یک نظریه‌ی اختلال خوب باید دو ویژگی اساسی داشته باشد [۵۰]:

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

ب) سهم اختلال یا تصحیح به کار رفته کوچک باشد.

در نظریه‌ی اختلال، پتانسیل برهم‌کنش سیال $u(r)$ ، به دو بخش پتانسیل مرجع $u_0(r)$ و پتانسیل اختلال $u_1(r)$ تقسیم می‌شوند. پتانسیل مرجع سهم دافعه پتانسیل بین‌مولکولی (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:

$$u(r) = u_0(r) + \lambda u_1(r) \quad (۵۷-۱)$$

که λ پارامتر اختلال بوده و بین صفر و یک تغییر می‌کند [۵۱، ۵۲].

معادله‌ی انرژی آزاد هلمهولتز برای یک سیال را نیز می‌توان بر اساس تئوری اختلال به صورت زیر بیان کرد:

^۱Zwanzing

$$A = -KT \ln \int e^{\frac{-u(r)}{KT}} dr_1 \dots dr_N \quad (58-1)$$

r_1 موقعیت مولکول ۱ و غیره می‌باشد. A به صورت یک سری توانی از پارامتر اختلال در درجه حرارت و چگالی ثابت به صورت زیر بسط داده می‌شود:

$$A_\lambda = A_0 + A_1 + A_2 + \dots \quad (59-1)$$

$$A_1 = \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} \quad (60-1)$$

$$A_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} \lambda^2 \quad (61-1)$$

A_0 انرژی آزاد هلمولتز سیستم مرجع، A_1 انرژی آزاد مرتبه‌ی اول و شامل میانگین اثرات برهم‌کنش عامل اختلال $u_1(r)$ روی سیستم مرجع است، A_2 و A_3 و ... به ترتیب انرژی‌های آزاد مرتبه دوم، سوم و غیره هستند.

از مثال‌های تئوری 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).

$$Z = \frac{P}{\rho KT} = Z_0 + Z_1 + Z_2 + \dots \quad (62-1)$$

که در آن:

$$Z_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{\rho=0} \rho \quad (63-1)$$

$$Z_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_{\rho=0} \rho^2 \quad (64-1)$$

$$Z_3 = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^3 Z}{\partial \rho^3} \right)_{\rho=0} \rho^3 \quad (۶۵-۱)$$

$$Z_4 = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^4 Z}{\partial \rho^4} \right)_{\rho=0} \rho^4 \quad (۶۶-۱)$$

که Z_1 جمله اول اختلال بوده و بر ضریب دوم ویریا دلالت دارد، Z_2 بر ضریب سوم ویریا و همینطور تا آخر ادامه دارد. از آنجایی که سیستم مرجع گاز ایده آل است معادله‌ی (۶۲-۱) فقط برای گازهایی که از حالت ایده‌آل خیلی دور نباشند مفید است [۴۷].

مثال مشهور دیگر ویک - چاندر - اندرسون^۱ (WCA) است که پتانسیل لنارد-جونز را به دو بخش دافعه و جاذبه تقسیم کردند، در نظریه‌ی WCA به جای استفاده از سیال کرات سخت با قطر مولکولی σ برای سیستم مرجع از سیال کره‌ی سخت با قطر مولکولی معادل، d استفاده می‌کنند که قطر مولکولی d بر خلاف σ به دما و چگالی وابسته است و این تغییر سیستم موجب می‌شود که دافعه‌ی سخت سیال کرات سخت به دافعه‌ی نرم تبدیل شود. یعنی متناسب با شرایط ترمودینامیکی سیستم تغییر کند. 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 (۶۲-۱) را در نظر می‌گیرند. یکی از راهکارهای مناسب برای بررسی صحت مدل‌های به کار رفته پیش‌بینی رفتار فاکتور ساختار سیال می‌باشد، از این‌رو در قسمت‌های بعدی به توصیف آن پرداخته شده است.

۱-۱۲- روش بارکر-هندرسون

می‌دانیم که بر اساس نظریه‌ی اختلال زوانزیگ پتانسیل جاذبه به عنوان اختلال در نظر گرفته می‌شود و پتانسیل مرجع همان پتانسیل ناشی از کرات سخت است. اگرچه شیب پتانسیل دافعه‌ی سیستم‌های واقعی بسیار تند است، ولی مانند سیال کره‌ی سخت بی‌نهایت نیست. هم‌چنین در روش اختلال از یک بسط دمایی (بسطی بر حسب $\frac{1}{T}$) استفاده می‌شود که معمولاً تا جمله‌ی دوم یا سوم

^۱Anderson- Chandler -Weeks

بیشتر در نظر گرفته نمی‌شود. بنابراین، این نظریه برای درجه حالت‌های بالا مناسب است و در دماها و چگالی‌هایی که حالت سیال مایع است خوب کار نمی‌کند. این عدم تطابق در درجه حرارت‌های پایین می‌تواند به رفتار نیروهای جاذبه در عامل اختلال و یا رفتار نیروی دافعه با شیب بسیار زیاد (ولی مخالف بی‌نهایت) مربوط باشد. بنابراین، نظریه‌هایی برای اصلاح این دو مشکل ارائه شده است که در این نظریه‌ها نیروی جاذبه، علاوه بر آن که به عنوان اختلال عمل می‌کند، سبب نرم شدن نیروهای دافعه نیز می‌شود. می‌دانیم که بر اساس مدل واندروالس، کل پتانسیل دافعه به عنوان قسمت دافعه مرجع در نظر گرفته می‌شود و قسمت اختلال ناشی از پتانسیل جاذبه‌ی جفت است. با توجه به توضیحاتی که ارائه شد، معمولاً برای توصیف بهتر سیستم مرجع، آن را یک سیال کره سخت با قطر مؤثر در نظر می‌گیرند که مقدار عددی این قطر تابع شرایط ترمودینامیکی سیستم است. بر اساس روش بارکر-هندرسون، پتانسیل جفت سیستم به صورت معادله‌ی (۶۷-۱) شکسته می‌شود:

$$\varphi^{(0)} = \begin{cases} \varphi(r) & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (۶۷-۱)$$

$$\varphi^{(1)} = \begin{cases} 0 & r \leq \sigma \\ \varphi(r) & r > \sigma \end{cases} \quad (۶۸-۱)$$

اگرچه تفاوت $\varphi^{(0)}$ در سیستم مورد بررسی با پتانسیل دافعه‌ی سخت بسیار زیاد است ولی این اختلاف در تابع f -مایر آن‌ها بسیار کوچک است، که این اختلاف به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$\Delta f = f^{(0)} - f_d \quad (۶۹-۱)$$

تابع Δf بر حسب r یک تابع زنگوله‌ای است که تنها در ناحیه‌ی محدودی از فضا مقدار غیر صفر دارد. تفاوت f -مایر این دو سیال (سیستم مرجع و کره‌ی سخت)، به تفاوت دو سطح مثبت و منفی بر می‌گردد که این مقادیر می‌تواند با تغییر d تغییر کند. در واقع، در این تقریب با انتخاب d مناسب، این دو سطح با یکدیگر برابر شده و می‌توان به جای تابع f -مایر سیال مرجع از تابع f -مایر سیال کره‌ی سخت با قطر d استفاده کرد. در این روش، قطر مؤثر سیال کره سخت، d ، تابع دماست. به طور

خلاصه در این تقریب پتانسیل دافعه‌ی نرم (سیال مورد نظر) با پتانسیل دافعه‌ی کره‌ی سخت با قطر مؤثر جای‌گزین می‌شود. برای به دست آوردن این قطر بایستی تفاوت سطح دو تابع f -مایلر برابر با صفر باشد یعنی:

$$\int_0^{\infty} \Delta f \pi r^2 dr = 0 \quad (70-1)$$

و یا:

$$d(T) = \int_0^{\infty} (1 - e^{-\beta\varphi(r)}) dr \quad (71-1)$$

در تقریب بارکر-هندرسون، قطر کره‌ی سخت تابع دمای سیستم است و به چگالی سیستم بستگی ندارد. در روش بارکر-هندرسون، در معادلات اختلال به جای تابع f_0 تابع f_a و به جای $g_0(r)$ ، $g_a(r)$ جای‌گزین می‌شود [۲۹].

۱-۱۳- فاکتور ساختار سیال

فاکتور ساختار تابعی ریاضی است که دامنه و فاز یک موج پراکنده شده از سطح شبکه‌ی کریستال را که به وسیله‌ی شاخص‌های میلر^۱ مشخص می‌شود، توصیف می‌کند [۵۳]. در تعریفی دیگر فاکتور ساختار استاتیک در بحث فیزیک ماده‌ی چگال، توصیف ریاضی از چگونگی پراکندگی پرتو فرودی بر آن ماده است [۵۴]. فاکتور ساختار ابزار بسیار مفیدی در تفسیر تداخل امواج به دست آمده از آزمایشات پراش نوترون، الکترون و اشعه‌ی X می‌باشد [۵۵]. در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری در زمینه توصیف مایعات و فاکتور ساختار سیالات و اندازه‌گیری آن به وسیله‌ی روش پراکندگی نوترونی در دقت‌های بالا برای سیستم‌های متعددی به‌ویژه گازهای نجیب انجام شده است. به طور کلی توصیف رفتار فاکتور ساختار سیالات مولکولی به دلیل حضور ثابت دی‌الکتریک، گشتاور دو قطبی و چهار قطبی در مولکول‌های قطبی بسیار پیچیده می‌باشد و همان‌طور که ذکر شد، این کمیت به

^۱Miller

صورت تجربی از پراش تابش الکترومغناطیس و پراش نوترون تعیین می‌شود که به شتاب‌دهنده و منبع نوترون نیاز دارد، بنابراین هزینه‌بر و وقت‌گیر است [۵۶-۵۴]. فاکتور ساختار کمیت اساسی در تعیین همبستگی و نحوه‌ی توزیع بین ذرات تشکیل دهنده یک مایع یا به عبارتی ساختار سیال است، در مایعات به دلیل بی‌نظمی موضعی ذرات الگوی پیچیده‌ای از پراش حاصل می‌شود. هر چند بررسی این الگو به نظم کوتاه‌برد در مایعات اشاره دارد [۵۷،۵۸].

در آزمایشات اندازه‌گیری فاکتور ساختار، امواج پراکنده شده از ذرات مختلف هم می‌توانند با یکدیگر تداخل نمایند. بنابراین توزیع شدت پراکندگی در فواصل دور از مرکز پراش دارای دو سهم کاملاً متمایز است. یکی پراکندگی مستقل از N ذره که با شدت پراکندگی زمینه، I_0 مشخص می‌شود و دیگری اثرات تداخلی بین امواج پراکنده شده است. امواج تداخلی به پیکربندی ذرات سازنده سیستم وابسته است که شدت پراکندگی زمینه، I_0 را تعدیل می‌کنند. شدت امواج مدوله شده پارامتر بسیار مهمی است که با اندازه‌گیری و تبدیل آن به ساختار مولکولی سیستم، تابع توزیع ذرات، اساس نظریه‌های مربوط به ساختار سیال چگال را تشکیل می‌دهند [۵۷،۵۸]. شدت پراکندگی کل به شکل زیر نمایش داده می‌شود:

$$I(\theta) = I_0 \left\{ 1 + 4\pi\rho \int_0^R [g(r) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr \right\} \quad (72-1)$$

که θ زاویه‌ی شکست و k بردار موج است. جمله‌ی دوم در سمت راست معادله‌ی (۷۲-۱)، نشان دهنده‌ی افت و خیز حول شدت پراکندگی زمینه، I_0 ، است که به عوامل دستگامی، طبیعت ذرات و ... بستگی دارد. هنگامی که حد بالای انتگرال معادله‌ی بالا به بی‌نهایت میل می‌کند، افت و خیز در شدت پراکندگی با تبدیل فوریه‌ی $h(k)$ مربوط می‌شود [۶]:

$$I(\theta) \propto 4\pi\rho \int_0^\infty h(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr = h(k) \quad (73-1)$$

که $h(k)$ تبدیل فوریه‌ی تابع $h(r)$ است. طبق تعریف، فاکتور ساختار، $S(k)$ ، پارامتری است که از طریق معادله‌ی زیر با تبدیل فوریه‌ی تابع همبستگی کل، $h(k)$ مربوط است [۶]:

$$\begin{aligned} S(k) &= 1 + 4\pi\rho \int_0^R [g(r) - 1] \frac{\text{Sinkr}}{kr} r^2 dr \quad (۷۴-۱) \\ &= 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(r) \frac{\text{Sinkr}}{kr} r^2 dr = 1 + \rho h(k) \end{aligned}$$

بنابراین می‌توان تبدیل فوریه‌ی معادله‌ی اورنشتین-زرنیک را به صورت زیر نوشت:

$$c(k) = \frac{h(k)}{1 + \rho h(k)} = \frac{S(k) - 1}{\rho S(k)} \quad (۷۵-۱)$$

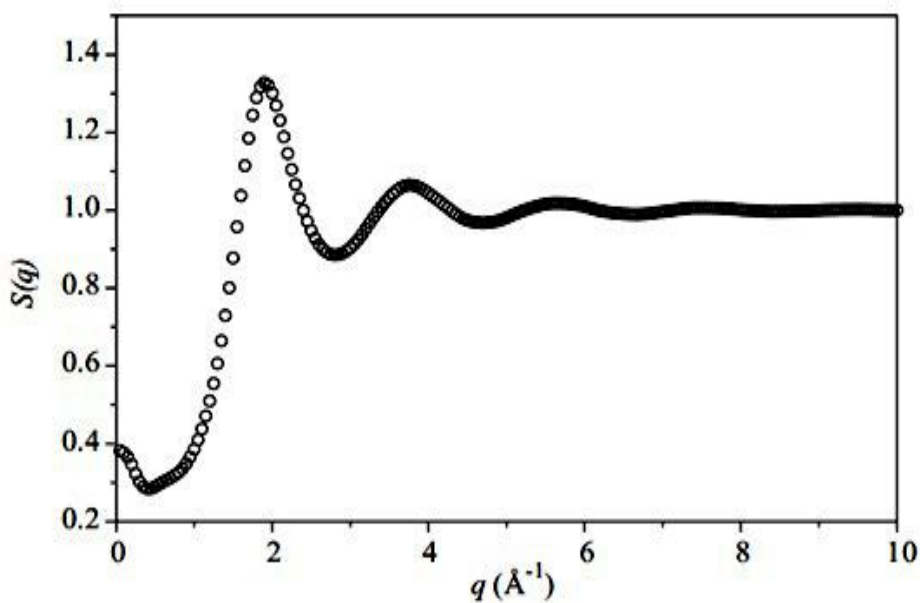
که $c(k)$ تبدیل فوریه‌ی تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ می‌باشد. به عبارت دیگر رابطه‌ی (۷۵-۱) نشان می‌دهد که تابع $c(r)$ از طریق تجربی به وسیله‌ی تابع پراکندگی $S(k)$ قابل تعیین است:

$$c(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho} \int_0^\infty \left[\frac{S(k) - 1}{S(k)} \right] \frac{\text{sinkr}}{kr} k^2 dk \quad (۷۶-۱)$$

و در نهایت فاکتور سیال به صورت زیر به دست می‌آید:

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} \quad (۷۷-۱)$$

شکل (۹-۱) فاکتور ساختار سیال آرگون را که با استفاده از آزمایشات پراکندگی اشعه‌ی نوترونی به دست آمده نشان می‌دهد.



شکل (۹-۱): فاکتور ساختار به دست آمده از آزمایشات پراکندگی نوترونی برای سیال Ar در دمای ۳۵۰ K و چگالی $12.30 \text{ atms.nm}^{-3}$ [۴۵].

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 تراکم پذیری 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 $c(r)$ به صورت زیر با κ_T رابطه دارد [۶].

$$B_r = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty c(r)r^2 dr = \frac{1}{kT\rho} \frac{1}{\kappa_T} \quad (78-1)$$

$$= 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty c(r)r^2 dr$$

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

$$c(k) = 4\pi \int_0^\infty c(r) \frac{\text{Sinkr}}{kr} r^2 dr \quad (79-1)$$

^۱Reduced bulk modulus

بنابراین در $k=0$ داریم:

$$c(0) = 4\pi \int c(r)r^2 dr \quad (۸۰-۱)$$

که برابر با عبارت انتگرالی سمت راست معادله‌ی (۷۵-۱) است.

و با استفاده از معادله‌ی (۷۷-۱) در $k=0$ داریم:

$$S(0) = \frac{1}{1 - \rho c(0)} \quad (۸۱-۱)$$

و با جایگذاری معادلات (۸۰-۱) و (۸۱-۱) در معادله‌ی (۷۷-۱) خواهیم داشت:

$$S(0) = kT\rho\kappa_T \quad (۸۲-۱)$$

این معادله نشان می‌دهد که $S(k)$ در $k=0$ معادل یک خاصیت ترمودینامیکی در سیستم است.

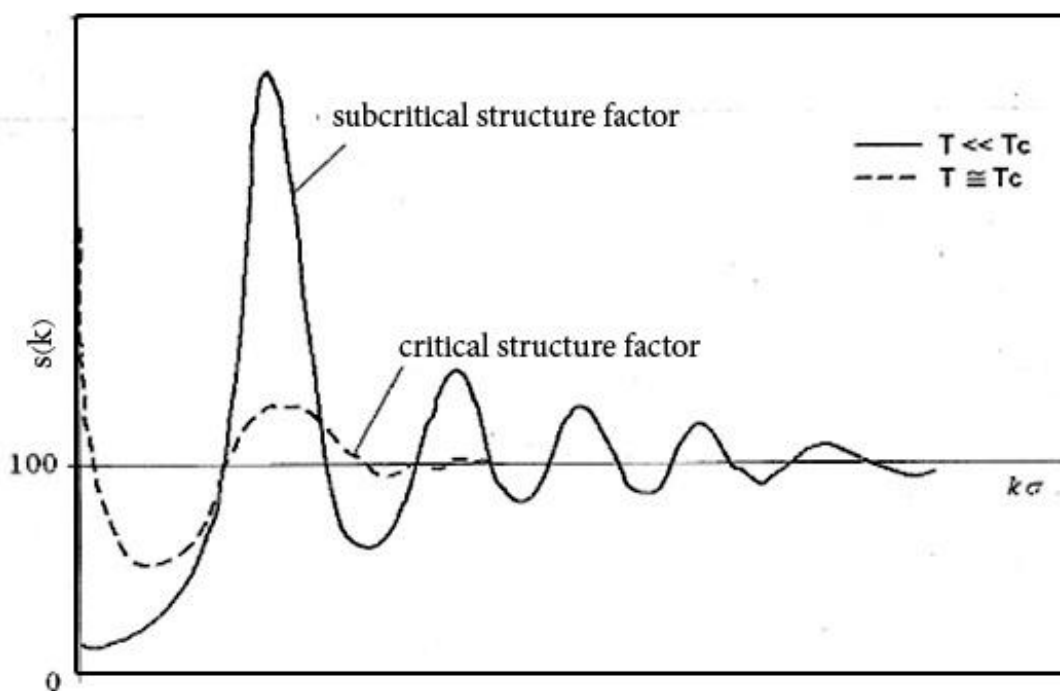
به دلیل اینکه چگالی سیال با تراکم پذیری رابطه‌ی عکس دارد، لذا در چگالی بالا $S(0)$ به سمت صفر می‌رود اما در مناطقی که تراکم‌پذیری بالاست، نظیر نقطه‌ی بحرانی و نواحی انتقال فاز افزایش غیر منتظره‌ای در مقادیر $S(k)$ در $k \rightarrow 0$ مشاهده می‌شود [۶۲-۵۹]. شکل (۱۰-۱) تفاوت آشکار رفتار $S(k)$ را در نواحی مختلف دمایی برای سیال نوعی نشان می‌دهد.

یکی دیگر از ویژگی‌های فاکتور ساختار سیال این است که می‌تواند با استفاده از تقریب جمع‌پذیر جفت گونه برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی سیال ساده را مشخص کند [۶۳، ۶۴]. و اگر سیستم چند ذره‌ای باشد برهم‌کنش مؤثر بین آن‌ها توسط فاکتور ساختار قابل تعیین است. صحت برهم‌کنش‌های به دست آمده از توابع $S(k)$ وابسته به پارامترهای زیر است:

الف) به صحت اطلاعات $S(k)$ در ناحیه‌ی k که در آن اندازه‌گیری $S(k)$ انجام می‌شود.

ب) تقریب‌های به کار رفته در روش [۶۵].

ویک و همکارانش^۱ در سال ۱۹۷۱ نشان دادند که فاکتور ساختار محاسبه شده از روی شاخه‌ی دافعه‌ی پتانسیل بین‌مولکولی در یک سیال لنارد - جونز (۶ و ۱۲) با چگالی بالا، با مقدار محاسبه شده‌ی آن از روی پتانسیل بین‌مولکولی کل که شامل سهم نیروهای جاذبه نیز می‌شود دارای توافق بسیار خوبی است [۶۶].



شکل (۱۰-۱): نمودار رفتار فاکتور ساختار بر حسب بردار موج در دماهای مختلف [۶].

تابع $S(k)$ در نواحی k کم دارای یک مقدار مینیمم، $S(k_{min})$ است که از معادله‌ی OZ قابل پیش‌بینی است. نظریه‌ی $ORPA^2$ وجود $S(k_{min})$ در k کم که سهم نیروهای جاذبه در برهم‌کنش بین‌مولکولی سیستم را نشان می‌دهد، پیش‌بینی می‌کند [۶۶]. با افزایش چگالی سیال و کاهش سهم نیروهای جاذبه در برهم‌کنش بین‌مولکولی، 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 برهم‌کنش سیستم داریم اما برای محاسبه آن در

^۱ Weeks et al

^۲ Optimized Random Phase Approximation

k زیاد، استفاده از سهم دافعه پتانسیل بین مولکولی نیز بسنده می کند. بنابراین رفتار $S(k)$ در k کم از اهمیت ویژه‌ای نسبت به رفتار آن در مقادیر k زیاد برخوردار است.

در سال‌های اخیر آزمایشات بسیار دقیقی از پراکندگی X و نوترونی برای اندازه گیری $S(k)$ در k کم تحت عنوان آزمایشات SAXS^۱ و SANS^۲ 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 بین مولکولی سیستم به کار می‌روند [۶۳-۶۷]. از آنجایی که هر گونه خطای ناشی از انتخاب مدل پتانسیل و یا تقریب‌های به کار رفته در فرایند 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 تک اتمی با استفاده از روش حل معادلات انتگرالی و انتخاب یک پتانسیل برهم‌کنش مناسب امکان‌پذیر است و فقط باید توجه کرد که مدل‌های پتانسیل مناسب باید دارای سهم عمده‌ای برای برهم‌کنش‌های دو تایی (جفت) باشند [۶۸-۷۰].

با توجه به اهمیت حصول فاکتور ساختار به ویژه در ناحیه‌ی k کم، و هم‌چنین ناتوانی بسیاری از مدل‌ها در پیش‌بینی رفتار $S(k)$ در ناحیه‌ی k کم، در این پایان نامه با استفاده از یک مدل برای تابع همبستگی مستقیم فلزات قلیایی مایع، رفتار $S(k)$ برای فلزات قلیایی در نواحی مختلف ترمودینامیکی پیش‌بینی شده است. بنابراین در ادامه در مورد فلزات قلیایی اطلاعاتی بیان شده است.

۱-۱۴- فلزات قلیایی مایع

فلزات قلیایی به عناصر گروه اول جدول تناوبی گفته می‌شود که شامل فلزهای لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم می‌باشد. از ویژگی این فلزات می‌توان به این که در لایه‌ی ظرفیت الکترونی خود فقط دارای یک الکترون می‌باشند، نقره فام رنگ، بسیار نرم و سطح درخشانی دارند

^۱ Small Angle X – ray Scattering

^۲ Small Angle Neutron Scattering

اشاره کرد. فلزات قلیایی در معرض هوا به علت اکسیداسیون کدر می‌شوند. زیرا این عناصر به شدت واکنش‌پذیر می‌باشند.

از لحاظ خواص فیزیکی، این فلزات از چند جهت با سایر فلزات تفاوت دارند، دارای نقطه‌ی ذوب و جوش پایینی می‌باشند، چگالی پایینی دارند، همچنین آنتالپی استاندارد ذوب و تبخیر کمتری نسبت به سایر فلزات دارند و به علت داشتن یک الکترون در لایه‌ی ظرفیت خود معمولاً پیوندهای ضعیفی ایجاد می‌کنند، شعاع یونی در این فلزات در مقایسه با شعاع اتمی آنها خیلی کم‌تر می‌باشد.

از لحاظ شیمیایی این فلزات عامل کاهنده‌ی قوی محسوب می‌شوند، پتانسیل الکتروود منفی آنها، نشان‌دهنده‌ی میل شدید فلزات قلیایی برای از دست دادن الکترون برای تبدیل به کاتیون در محلول است. این فلزات در اثر واکنش با اکسیژن هوا اکسید شده و تیره می‌شوند، به همین جهت این فلزات را اغلب در زیر نفت نگه‌داری می‌کنند. به علت واکنش با آب و تولید هیدروژن و هیدروکسید قلیایی نگه‌داری آنها در آب ممکن نیست.

فلزات قلیایی به خصوص فلزات قلیایی مایع، به خاطر خواص ترمودینامیکی شناخته شده‌ای که دارند، بسیار مفید می‌باشند. این فلزات در حالت مایع، سیالات خوب انتقال حرارت در راکتورها می‌باشند، همچنین رسانای خوب جریان الکتریکی نیز هستند، این نوع از مایعات در علم مدرن و تکنولوژی پیشرفته نظیر انرژی هسته‌ای، نشر الکترونی، پزشکی و زمینه‌های دیگر دارای کاربرد گسترده‌ای می‌باشند. به عنوان مثال در استخراج مواد به خصوص استخراج فلزات گران‌بها از سنگ معدن و ضایعات کاربرد دارند و همچنین این فلزات مایع به عنوان خنک‌کننده در نیروگاه‌های هسته‌ای نیز مورد استفاده می‌باشند.

فلزات قلیایی مایع از لحاظ ترمودینامیکی مانند سیالات چگال رفتار می‌کنند ولی برهم‌کنش‌های بین اتمی در این سیالات به حالت ترمودینامیکی سیستم وابسته است. بدین معنی که در فلزات قلیایی

مایع برخلاف سیالات مولکولی مانند آرگون و زنون که در حالت مایع، بخار و گاز برهم‌کنش مشابه‌ای دارند، ماهیت این نیروها در هر فاز متفاوت می‌باشد. به طور مثال، ساختار فلزات قلیایی در حالت جامد، به شکل مجموعه‌ای از یون‌ها می‌باشد که تشکیل یک شبکه‌ی یونی می‌دهند و در این حالت در سیستم برهم‌کنش‌های یون-یون، الکترون-یون و الکترون-الکترون وجود دارد. در حالت مایع در دانسیته‌های نزدیک به نقطه‌ی ذوب برهم‌کنش‌ها مشابه حالت جامد می‌باشد. ولی با کاهش دانسیته به خصوص نزدیک به نقطه‌ی بحرانی، سیال شامل اتم‌های خنثی، مولکول‌ها و بسیاری از کلاسترهای کوچک می‌شود که در این حالت الکترون‌ها نیز توانایی انتقال حرکت خود را از دست می‌دهند و خواص فلزی به تدریج تغییر می‌کند و فلز به نافلز تبدیل می‌شود. با کاهش بیشتر دانسیته در فاز گازی، سیال به شکل اتمی می‌باشد و برهم‌کنش بین اتم‌ها از نوع نیروهای وان‌دروالس می‌باشد و توسط پتانسیل لِنارد-جونز توصیف می‌شود. بنابراین بررسی برهم‌کنش‌های بین مولکولی در دانسیته‌های متوسط در فلزات قلیایی مایع مشکل و پیچیده می‌باشد. ولی خوشبختانه امروزه، با مطالعه بر روی فاکتور ساختار فلزات قلیایی می‌توان، اطلاعاتی در مورد برهم‌کنش‌های بین مولکولی این فلزات به دست آورد. زیرا همان‌طور که گفته شد فاکتور ساختار در k کم به پتانسیل برهم‌کنش حساس می‌باشد [۷۱]. در این پایان‌نامه، رفتار فاکتور ساختار روبیدیم و سزیم مایع در نواحی گسترده‌ای از بردار موج بررسی شده است. بنابراین برخی از مشخصات فیزیکی فلزات مورد مطالعه در جدول‌های (۱-۲) و (۱-۳) و (۱-۴) خلاصه شده است.

جدول (۱-۲): مشخصات فلزات روبیدیم و سزیم [۷۲].

سیال	$T_C(K)$	$T_B(K)$	$T_m(k)$	ρ_c (mol/lit)	ρ_B (mol/lit)	ρ_m (mol/lit)
<i>Rb</i>	۲۱۰۰	۹۵۹	۳۱۲/۷۰	۴/۰۹۵	۱۳/۷۷۴	۱۷/۳۲۷
<i>Cs</i>	۲۰۵۰	۹۴۳	۳۰۱/۶۰۰	۳/۲۳۵	۱۱/۰۶۷	۱۳/۸۲۱

جدول (۳-۱): ویژگی‌های فیزیکی روبیدیم [۷۳].

Rb	نشانه شیمیایی
جامد	حالت
۳۷	عدد اتمی
۸۵/۴۶۷ گرم بر مول	جرم اتمی
۲/۹ کیلوژول بر مول	گرمای ذوب
۷۵/۷۷ کیلوژول بر مول	گرمای تبخیر
۳۱/۰۶۰ ژول بر مول کلوین	ظرفیت گرمای ویژه
$5S^1$	آرایش الکترونی
مکعبی مرکز پر	ساختار کریستالی

جدول (۴-۱): ویژگی‌های فیزیکی سزیم [۷۳].

Cs	نشانه شیمیایی
جامد	حالت
۵۵	عدد اتمی
۱۳۲/۹۰۵ گرم بر مول	جرم اتمی
۶۳/۹۰ کیلوژول بر مول	گرمای تبخیر
۳۲/۲۱۰ ژول بر مول کلوین	ظرفیت گرمای ویژه
$6S^1$	آرایش الکترونی
مکعبی مرکز پر	ساختار کریستالی

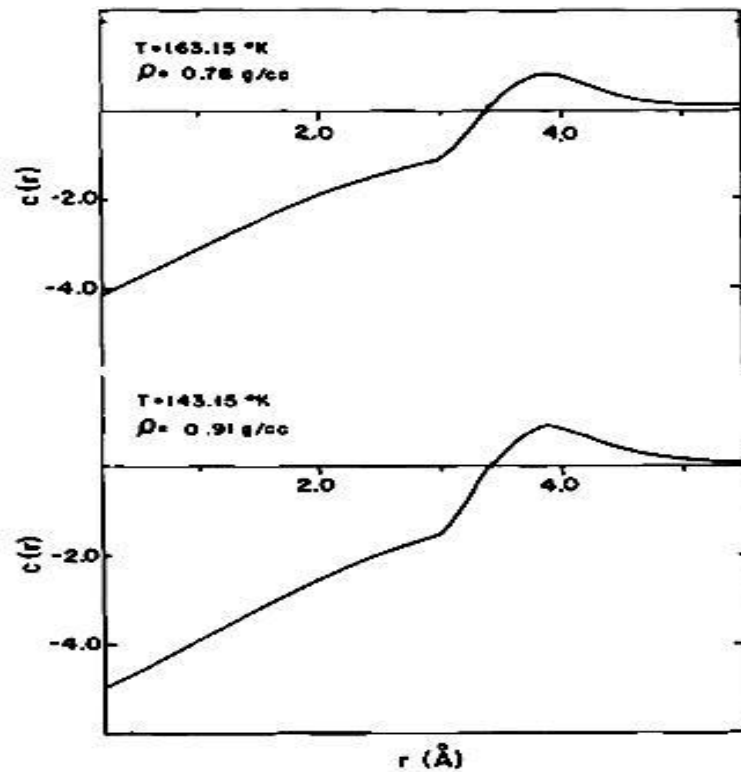
فصل دوم

ارائه‌ی مدل برای محاسبه‌ی فاکتور ساختار

همان‌طور که در بخش (۱-۳) اشاره گردید بررسی سیستم‌های چگال به دلیل نظم کوتاه‌بردی که بین ذرات تشکیل دهنده‌ی آن وجود دارد پیچیده و مشکل می‌باشد. در این راستا، تلاش‌های گسترده‌ای بر اساس نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع شکل گرفته‌اند 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 پراش 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 همچنین 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. 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 و 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 $k\sigma < 2\pi$ ، نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. چون شکل صحیح $S(k)$ در این ناحیه از k به انتخاب دقیق پتانسیل برهم‌کنش سیستم بستگی دارد. لذا در این تحقیق سعی شده است برای محاسبه‌ی $S(k)$ از مدلی استفاده شود که علاوه بر پیش‌بینی صحیح مقدار $S(k)$ ، ساده بوده و همچنین حجم محاسبات آن نیز کم باشد. در این فصل، به معرفی تابع $c(r)$ انتخاب شده برای محاسبه‌ی $S(k)$ در فلزات قلیایی و همچنین روش به دست آوردن پارامترهای بین‌مولکولی آن پرداخته شده است.

۲-۱- مدل تابع همبستگی مستقیم فلزات قلیایی مایع

همان‌طور که در بخش (۱-۸-۲)، اشاره گردید تابع $c(r)$ یکی از مهم‌ترین توابع توزیع برای مطالعه‌ی ساختار سیالات می‌باشد. رفتار تجربی این تابع برای سیال آرگون در دو حالت ترمودینامیکی مختلف در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲): رفتار تابع $c(r)$ بر حسب r برای سیال Ar در دو حالت ترمودینامیکی متفاوت [۳۹].

نتایج مطالعه رفتار نظری بخش (۱-۸-۲) و رفتار تجربی تابع $c(r)$ در شکل (۱-۲) نشان می‌دهد که سهم مغزی و دنباله تابع همبستگی مستقیم با دما و چگالی تغییر می‌کند. با افزایش دما و چگالی، سهم مغزی تابع $c(r)$ افزایش یافته است. بر این اساس، می‌توان تابع $c(r)$ را به روش اختلال ترمودینامیکی به دو سهم مرجع، $c_0(r)$ و عامل اختلال، $c_1(r)$ ، تقسیم نمود [۷۴]:

$$c(r) = c_0(r) + c_1(r) \quad (1-2)$$

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 بین مولکولی آن فقط شامل نیروهای دافعه‌ی کوتاه‌برد است. به روش مشابه، می‌توان معادله حالت تراکم‌پذیری را نیز به دو بخش کوتاه‌برد و بلند‌برد به صورت زیر تقسیم نمود:

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

که B_r ضریب کشیدگی کاهش یافته است. در طرف راست معادله‌ی (۲-۲)، انتگرال‌های اول و دوم به ترتیب سهم مغزی و دنباله‌ی تابع $c(r)$ را در B_r نشان می‌دهند. در دماهای بالا، سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ در معادله‌ی (۲-۲) قابل صرف‌نظر می‌باشد و رفتار سیال اساساً به وسیله‌ی اثرات کرات سخت (انتگرال اول معادله‌ی (۲-۲)) تعریف می‌شود. در مقابل، در دماهای پایین، دنباله‌ی تابع $c(r)$ از اهمیت بیش‌تری برخوردار است و برهم‌کنش‌های بین مولکولی بلند‌برد نقش مهمی را در تعیین خواص ترمودینامیکی سیال خواهند داشت. معادله‌ی تراکم‌پذیری (۲-۲) با استفاده از معادله حالت LIR، معادله‌ی (۱-۱) به صورت زیر به دست می‌آید:

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

در حالت‌های ترمودینامیکی با دمای بالا، سهم جملات $\frac{3A'}{RT}\rho^2$ و $\frac{5B'}{RT}\rho^4$ در معادله‌ی (۳-۲) نسبت به جملات $3A''\rho^2$ و $5B''\rho^4$ ناچیز می‌شود و معادله‌ی (۳-۲) به معادله‌ی زیر کاهش می‌یابد:

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

از طرف دیگر، در شرایط دمای بالا، سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ در مقایسه با سهم مغزی آن قابل صرف‌نظر است و معادله‌ی (۲-۲) به صورت زیر کاهش می‌یابد:

$$B_r = 1 - 4\pi\rho \int_0^\sigma c(r)r^2 dr \quad (5-2)$$

با جایگذاری معادله (۴-۲) در معادله (۵-۲) خواهیم داشت:

$$\frac{-3A''\rho}{4\pi} - \frac{5B''\rho^3}{4\pi} = \int_0^\sigma c(r)r^2 dr \quad (6-2)$$

طبق معادله‌ی (۶-۲) سهم مغزی تابع $c(r)$ با پارامتر A'' متناسب است و از آن جایی که A'' در معادله‌ی LIR به اثرات حجم و هندسه‌ی مولکول‌ها مربوط است، می‌توان نتیجه گرفت که سهم مغزی تابع همبستگی مستقیم وابسته به حجم مستثنی شده مولکول‌های سیستم است. این معادله، هم‌چنین نشان می‌دهد که سهم مغزی تابع $c(r)$ با افزایش چگالی سیستم افزایش می‌یابد.

همان‌طور که می‌دانیم تفاوت اغلب نظریه‌های مبتنی بر روش اختلال در سیالات چگال، مربوط به سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ یا سهم اختلال می‌باشد. در مهم‌ترین روش‌های معادلات انتگرالی، برای توصیف صحیح همبستگی ذرات سیستم، تابع $c_1(r)$ هم به‌طور خطی و هم به‌طور غیر خطی با برهم‌کنش‌های سیستم مرتبط است. سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ در حالت‌های ترمودینامیکی با دما و چگالی پایین که نیروهای جاذبه بلند برد از اهمیت بیش‌تری برخوردار هستند، افزایش می‌یابد. بنابراین با مقایسه‌ی معادلات (۲-۲)، (۳-۲) و (۶-۲)، سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ بر حسب پارامترهای معادله حالت LIR به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{-3A'}{RT}\rho^2 + \frac{5B'}{RT}\rho^4 = -4\pi\rho \int_\sigma^\infty c(r)r^2 dr \quad (7-2)$$

از معادله (۷-۲) مشخص است که سهم دنباله تابع $c(r)$ در فواصل بیش‌تر از قطر مولکولی، σ ، وابسته به دما و چگالی سیستم است. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که، قسمت مغزی تابع $c(r)$ به اثرات هندسی مولکول‌ها وابسته است و دنباله‌ی آن مبین برهم‌کنش‌های میان دو مولکول در حضور $N-2$ مولکول دیگر است. در حالت‌هایی با چگالی بالا، سهم اختلال ناشی از ورود یک مولکول به سیستم

چگال چندان زیاد نیست در حالی که اثر حجم مولکول ورودی، سهم مهم‌تری از برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی ناشی از آن دارد. در صورتی که در حالت‌هایی با چگالی پایین، حجم مولکول ورودی به سیستم در مقایسه با حجم سیستم قابل نظر است و عامل ناشی از برهم‌کنش بین مولکول‌ها از سهم بیش‌تری برخوردار است.

با توجه به توضیحات داده شده در خصوص وابستگی تابع $c(r)$ به دما و چگالی و هم‌چنین با توجه به معادله‌ی (۱-۲)، می‌توان دو عبارت متمایز برای تابع $c(r)$ ، در فاصله‌های بین مولکولی کوتاه برد، $0 < r < \sigma$ و برای فاصله‌های بین مولکولی بلند برد، $\sigma < r < \infty$ ، در نظر گرفت.

۲-۱-۱- مدل تابع $c(r)$ برای فاصله‌های بین‌مولکولی کوتاه برد

در این پایان‌نامه، از معادله‌ی ورلت-ویس برای محاسبه‌ی سهم مغزی تابع $c(r)$ در فواصل بین مولکولی کمتر از قطر مولکولی استفاده می‌شود [۷۶، ۷۵]:

$$c(r) = c_0(r)(1 - 0.127\rho^2 d^6) \quad r < d \quad (۸-۲)$$

در این معادله، ρ و d به ترتیب چگالی و قطر مولکولی مؤثر می‌باشند. $c_0(r)$ تابع همبستگی مستقیم سیال کرات سخت است و از رابطه‌ی PY به صورت زیر به دست می‌آید:

$$c_0(r) = -a - b\left(\frac{r}{d}\right) - c\left(\frac{r}{d}\right)^3 \quad r < d \quad (۹-۲)$$

که ثابت‌های a ، b و c عبارتند از:

$$a = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - 4\eta)^4} \quad (۱۰-۲)$$

$$b = -6\eta \frac{(1 + \eta/2)^2}{(1 - \eta)^4} \quad (۱۱-۲)$$

$$c = \frac{a\eta}{2} \quad (12-2)$$

در عبارات فوق η کسر انباشتگی می باشد که برابر با $\eta = \frac{\pi}{6} \rho d^3$ است.

همان طور که از معادله‌ی (۸-۲) تا (۱۲-۲) مشخص است تابع $c(r)$ در فاصله‌ی بین مولکولی کوتاه برد تابعیت چگالی دارد.

۲-۱-۲- مدل تابع $c(r)$ برای فاصله‌های بین مولکولی بلند برد

همان طور که قبلاً توضیح داده شد، در فاصله‌های بین مولکولی زیاد، برهم کنش‌های جاذبه، سهم مهمی در تابع $c(r)$ دارند و در حالت‌های ترمودینامیکی با دما و چگالی پایین، دنباله‌ی تابع $c(r)$ از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار است. برای فلزات قلیایی مایع می‌توان سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ را به طریق مشابه با نظریه‌ی MSA، به صورت خطی وابسته به پتانسیل جفت سیستم، $u(r)$ در نظر گرفت.

$$c(r) = -\beta u_{eff}(r) \quad r \geq d \quad (13-2)$$

در این معادله، برای در نظر گرفتن اثر مولکول‌های همسایه از پتانسیل جفت مؤثر، $u_{eff}(r)$ ، به جای پتانسیل جفت منزوی، $u(r)$ ، استفاده شده است.

مدل پتانسیل یوکاوا به علت این که یک مدل برهم کنش 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 پتانسیل 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، می‌توان نیروهای بین مولکولی فلزات قلیایی مایع نظیر روبیدیم و سزیم را با استفاده پارامترهای وابسته به دما و چگالی مدل پتانسیل یوکاوا توصیف نمود. بر این اساس با تعریف پتانسیل یوکاوا مؤثر خواهیم داشت:

$$u_{eff}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq d \\ -\varepsilon_{eff} \frac{\exp[-\lambda(\frac{r}{d}-1)]}{\frac{r}{d}} & r > d \end{cases} \quad (14-2)$$

در این معادله، ε_{eff} و d پارامترهای بین مولکولی مؤثر سیستم می‌باشند که سهم اثرات محیط و سایر برهم‌کنش‌ها در آن لحاظ شده است. پارامتر بین مولکولی λ برد جاذبه‌ی پتانسیل یوکاوا را نشان می‌دهد که در مرجع [۷۷، ۷۸] با در نظر گرفتن پارامتر λ برابر با مقدار $1/8$ در پتانسیل یوکاوا، نشان داده شده است که خواص ترمودینامیکی محاسبه شده‌ی سیال و مقایسه‌ی آن با نتایج شبیه سازی از بیش‌ترین توافق برخوردار بوده است. بنابراین در مدل ارائه شده در این پایان نامه نیز این پارامتر به صورت منزوی و برابر با مقدار $1/8$ در نظر گرفته شده است. برای محاسبه‌ی قطر مولکولی مؤثر، d ، از روش بارکر- هندرسون که در بخش (۱-۱۲) شرح داده شد، استفاده می‌شود. در این روش، قطر مولکولی تابع دمای سیستم است و مستقل از چگالی می‌باشد.

$$d = \int_0^\sigma [1 - \exp(-\beta u(r))] dr \quad (15-2)$$

برای محاسبه‌ی عمق چاه پتانسیل مؤثر، ε_{eff} ، از ضریب کشیدگی کاهش یافته که به وسیله‌ی معادله‌ی LIR به دست می‌آید، معادله‌ی (۲-۲)، استفاده می‌شود. بنابراین:

$$\begin{aligned} B_r &= 1 + 3A''\rho^2 - \frac{3A'}{RT}\rho^2 + 5B''\rho^4 + \frac{5B'}{RT}\rho^4 \\ &= 1 - 4\pi\rho \left[\int_0^\sigma c_0(r)r^2 dr + \int_\sigma^\infty [-\beta U_{eff}(r)]r^2 dr \right] \end{aligned} \quad (16-2)$$

با حل معادله‌ی (۱۶-۲) می‌توان ε_{eff} را برای هر حالت ترمودینامیکی به دست آورد و در نهایت شکل کلی تابع $c(r)$ به صورت زیر نمایش داد:

$$c(r) = \begin{cases} c_0(r)(1 - 0.127\rho^2 d^6) & r < d \\ -\beta U_{eff}(r) & r \geq d \end{cases} \quad (17-2)$$

در این پایان نامه، ابتدا d برای فلزات رویدیم و سزیم از معادله‌ی (۲-۱۵) به دست می‌آید و سپس سهم مغزی تابع همبستگی مستقیم محاسبه می‌گردد. ضریب کشیدگی سیال در هر حالت ترمودینامیکی، هم از طریق تجربی با استفاده از داده‌های pVT سیال و هم از طریق نظری با استفاده از معادله‌ی حالت LIR به دست می‌آید. با استفاده از مقادیر محاسبه شده‌ی سهم مغزی تابع همبستگی مستقیم، مقدار ε_{eff} که یکی از کمیت‌های نامعلوم در قسمت دنباله‌ی معادله (۲-۱۷) است، محاسبه می‌گردد و بدین ترتیب سهم دنباله‌ی تابع همبستگی مستقیم نیز در هر حالت ترمودینامیکی مشخص می‌گردد.

۲-۳- پیش بینی رفتار فاکتور ساختار بر اساس مدل ارائه شده

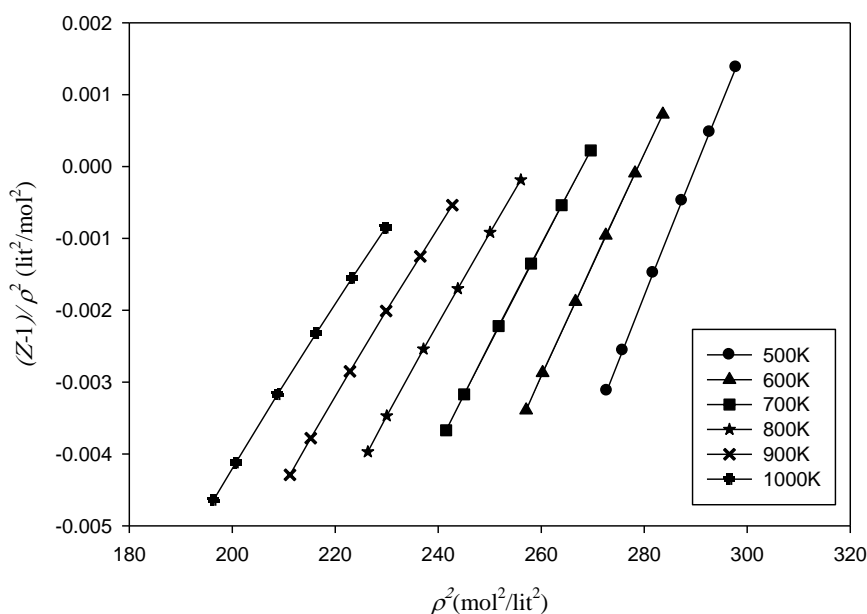
برای محاسبه‌ی $S(k)$ ، می‌بایست ابتدا تابع همبستگی مستقیم را از معادله‌ی (۲-۱۷) محاسبه نمود و سپس تبدیل فوریه‌ی تابع همبستگی مستقیم، $c(k)$ ، را به دست آورد. پس از آن، از طریق معادله‌ی OZ، معادله‌ی (۱-۷۵)، مقدار $S(k)$ به دست می‌آید. همان‌طور که قبلاً نیز ذکر گردید ویژگی توابع تبدیل فوریه در این است که اگر خطاهای کوچکی در به دست آوردن تابع $c(r)$ 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. در فصل بعد، نتایج حاصل از مدل ارائه شده برای محاسبه فاکتور ساختار فلزات رویدیم و سزیم در نواحی مختلف ترمودینامیکی و همچنین نواحی مختلف بردار موج، k ، مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۱-۳- محاسبه‌ی ثابت‌های معادله LIR برای فلزات روبیدیم و سزیم

به منظور محاسبه‌ی ثابت‌های معادله‌ی LIR برای فلز روبیدیم مایع، رفتار قاعده هم‌دمای خطی روبیدیم در محدوده‌ی دمای ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین و چگالی ۱۳/۴۱۶ تا ۱۷/۸۸۸ مول بر لیتر با استفاده از داده‌های تجربی pVT روبیدیم در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.

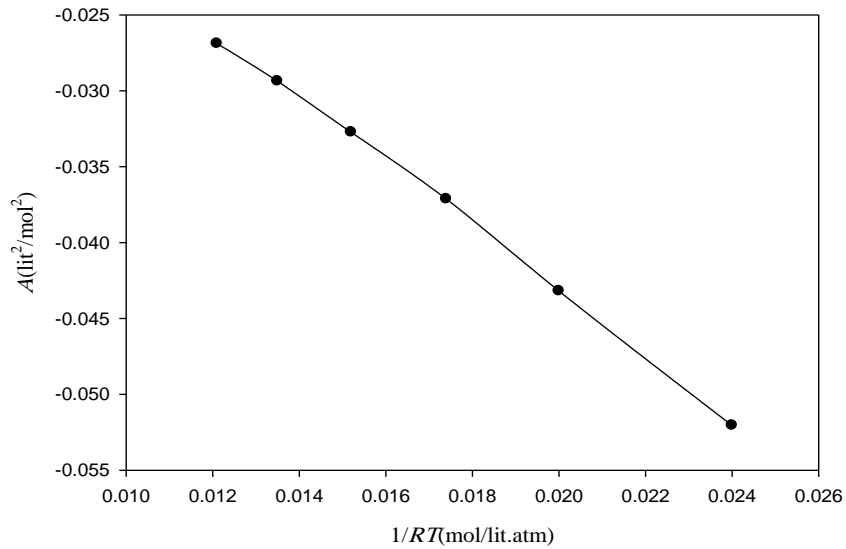


شکل (۱-۳): نمودار $(Z - 1)/\rho^2$ بر حسب ρ^2 به دست آمده از اطلاعات pVT روبیدیم در محدوده‌ی دمایی

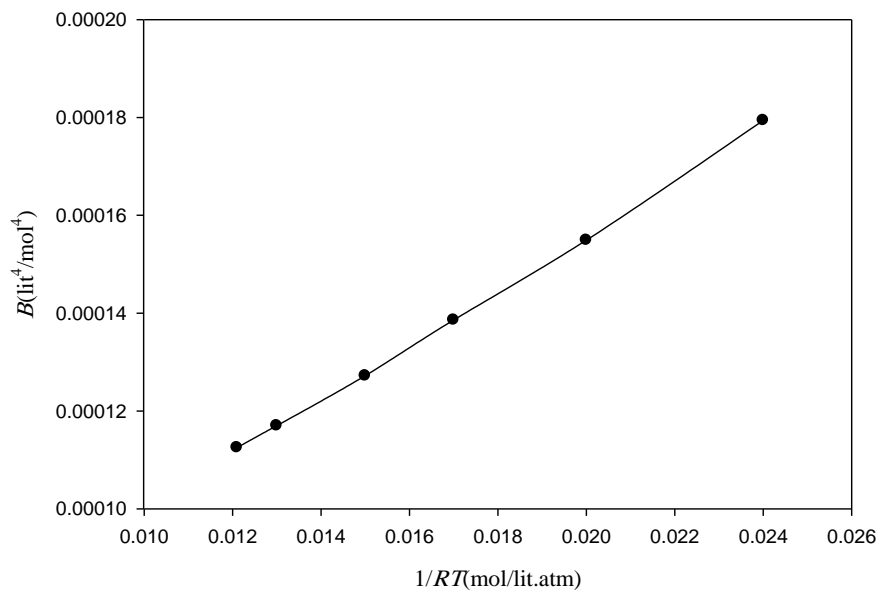
۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین و چگالی ۱۳/۴۱۶ تا ۱۷/۸۸۸ مول بر لیتر.

نمودارهای $(Z - 1)/\rho^2$ بر حسب ρ^2 در شکل (۱-۳) رفتار خطی را با ضریب همبستگی $R^2 = 0.999$ نشان می‌دهند. رفتار خطی نمودارهای رسم شده در شکل (۱-۳) نمایانگر محدوده‌ای از حالت‌های ترمودینامیکی می‌باشد که در این محدوده معادله‌ی حالت LIR برای روبیدیم معتبر است. با استفاده از نمودارهای $(Z - 1)/\rho^2$ بر حسب ρ^2 برای هر همدمای روبیدیم در شکل (۱-۳) می‌توان مقادیر عرض از مبدأ، A ، و شیب، B ، را برای آن همدمای به دست آورد. سپس از رسم مقادیر A و B به دست آمده برای همدمای مختلف سیال روبیدیم بر حسب $1/T$ ، می‌توان ثابت‌های A''

A' و B' را بر اساس اساس معادلات (۱۱-۱) و (۱۲-۱) تعیین نمود. نمودارهای A و B بر حسب $1/T$ برای سیال روبیدیم در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین به ترتیب در شکل‌های (۲-۳) و (۳-۳) نشان داده شده است.



شکل (۲-۳): نمودار تغییرات ضریب A بر حسب $1/RT$ فلز روبیدیم مایع در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین.



شکل (۳-۳): نمودار تغییرات ضریب B بر حسب $1/RT$ فلز روبیدیم مایع در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین.

شکل‌های (۲-۳) و (۳-۳) نشان می‌دهند که ثابت‌های معادله‌ی LIR به صورت خطی و با ضریب همبستگی $R^2 = 0.998$ با تغییر می‌کنند. هم چنین به منظور به دست آوردن ثابت‌های معادله حالت LIR برای سزیم، نمودارهای (۱-۳) و (۲-۳) و (۳-۳) برای سزیم مایع نیز در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین و چگالی ۱۱/۰۸۰ تا ۱۲/۵۲۹ مول بر لیتر با استفاده از داده‌های pVT فلز سزیم رسم گردید. نتایج به دست آمده برای ثابت‌های معادله حالت LIR فلزات روبیدیم و سزیم در جدول (۱-۳) خلاصه شده است.

جدول (۱-۳): ثابت‌های محاسبه شده‌ی معادله‌ی LIR برای روبیدیم و سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی

۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین و چگالی ۱۱/۰۸۰ تا ۱۳/۸۸۸ مول بر لیتر.

سیال	$A''(\text{lit}^2/\text{mol}^2)10^{-4}$	$A'(\text{lit}^3\text{atm}/\text{mol}^3)$	$B'(\text{lit}^5\text{atm}/\text{mol}^5)10^{-3}$	$B''(\text{lit}^4/\text{mol}^4)10^{-5}$
Rb	-۶۲/۶۰	۲/۱۲۹	۵/۸۰۶	۴/۸۷۳
Cs	-۱۱۲/۸	۲/۸۶۴	۹/۸۴۰	۱۶/۸

از نتایج به دست آمده برای پارامترهای معادله حالت LIR روبیدیم و سزیم، می‌توان برای محاسبه‌ی تابع همبستگی مستقیم $c(r)$ در محدوده‌ی دما و چگالی مورد مطالعه استفاده نمود. محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه به گونه‌ای انتخاب شده است که اولاً فلزات روبیدیم و سزیم در حالت چگال هستند و ثانیاً اطلاعات تجربی این فلزات در محدوده‌ی اعتبار معادله‌ی حالت LIR قابل دسترس باشد. نتایج حاصل از محاسبات برای ثابت‌های قسمت مغزی تابع همبستگی مستقیم فلزات روبیدیم و سزیم که در بخش (۱-۱-۲) شرح داده شد، در شرایط مختلف ترمودینامیکی در جدول‌های (۲-۳) تا (۷-۳) آورده شده است. بررسی مقادیر ثابت‌های a ، b و c سهم مغزی تابع $c(r)$ نشان می‌دهد که سهم مغزی تابع $c(r)$ تابعیت چگالی دارد.

جدول (۲-۳): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ ، برای روبیدیم مایع در دمای $T=۳۵۰\text{K}$ و قطر مولکولی

$$.d=۴/۴۰ \text{ \AA}$$

ρ (mol/lit)	a	b	c
۱۶/۲۴۶	۳۶/۶۸۴	-۳۸/۴۱۶	۷/۵۶۳
۱۶/۶۷۵	۳۸/۶۰۲	-۴۳/۲۳۱	۸/۶۴۰
۱۶/۹۴۹	۴۱/۳۵۳	-۴۶/۱۶۲	۹/۴۰۸
۱۷/۰۷۰	۴۲/۶۰۰	-۴۸/۱۷۲	۹/۷۵۸
۱۷/۲۳۰	۴۴/۳۲۸	-۵۰/۳۱۶	۱۰/۲۴۷

جدول (۳-۳): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ ، برای روبیدیم مایع در دمای $T=۹۰۰\text{K}$ و قطر مولکولی

$$.d=۴/۲۷ \text{ \AA}$$

ρ (mol/lit)	a	b	c
۱۴/۵۳۳	۱۷/۱۲۳	-۱۷/۳۲۹	۳/۰۵۲
۱۴/۶۷۱	۱۷/۵۹۰	-۱۷/۸۷۵	۳/۱۶۳
۱۴/۹۲۸	۱۸/۵۶۶	-۱۹/۰۲۰	۳/۳۹۷
۱۵/۱۶۲	۱۹/۵۱۳	-۲۰/۱۳۶	۳/۶۲۷
۱۵/۳۷۹	۲۰/۵۱۴	-۲۱/۳۱۸	۳/۸۷۲
۱۵/۵۸۰	۲۱/۳۷۵	-۲۲/۳۳۶	۴/۰۸۵

جدول (۳-۴): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ ، برای روبیدیم مایع در دمای $T=140 \text{ K}$ و قطر مولکولی $d=3/64 \text{ \AA}$.

ρ (mol/lit)	a	b	c
۱۲/۰۲۱	۴/۱۷۹	-۲/۹۲۷	۰/۳۸۱
۱۲/۴۶۳	۴/۳۹۰	-۳/۱۴۰	۰/۴۱۴
۱۲/۸۴۰	۴/۵۹۲	-۳/۳۴۷	۰/۴۴۷
۱۲/۹۳۰	۴/۶۴۹	-۳/۴۰۶	۰/۴۵۶
۱۳/۱۷۰	۴/۷۸۵	-۳/۵۴۵	۰/۴۷۸
۱۳/۴۶۵	۴/۹۶۶	-۳/۷۳۱	۰/۵۰۸

جدول (۳-۵): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ ، برای سزیم مایع در دمای $T=50 \text{ K}$ و قطر مولکولی

$$d=4/73 \text{ \AA}$$

ρ (mol/lit)	a	b	c
۱۳/۰۷۹	۳۲/۱۱۴	-۳۵/۲۷۶	۶/۸۹۶
۱۳/۱۸۱	۳۳/۲۱۱	-۳۶/۶۱۵	۷/۱۴۶
۱۳/۳۷۳	۳۵/۰۲۱	-۳۸/۸۲۹	۷/۶۵۵
۱۳/۵۴۸	۳۶/۹۴۲	-۴۱/۱۸۷	۸/۱۸۲
۱۳/۷۱۱	۳۸/۹۸۲	-۴۳/۶۹۹	۸/۷۴۶
۱۳/۷۴۵	۳۹/۳۶۶	-۴۴/۱۷۳	۸/۸۵۳

جدول (۳-۶): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ ، برای سزیم مایع در دمای $T=700\text{ K}$ و قطر مولکولی

$$d=4160 \text{ \AA}$$

ρ (mol/lit)	a	b	c
۱۲/۲۶۶	۲۰/۲۳۵	-۲۰/۹۸۹	۳/۸۰۳
۱۲/۳۹۱	۲۰/۹۷۸	-۲۱/۸۷۹	۳/۹۸۹
۱۲/۶۲۱	۲۲/۲۷۶	-۲۳/۴۱۰	۴/۳۰۹
۱۲/۸۲۹	۲۳/۵۴۳	-۲۴/۹۲۱	۴/۶۲۸
۱۳/۰۲۵	۲۴/۸۹۰	-۲۶/۵۳۵	۴/۹۷۱
۱۳/۱۹۶	۲۶/۰۷۹	-۲۷/۹۶۳	۵/۲۷۷

جدول (۳-۷): ثابت‌های سهم مغزی تابع $c(r)$ ، برای سزیم مایع در دمای $T=900\text{ K}$ و قطر مولکولی

$$d=445 \text{ \AA}$$

ρ (mol/lit)	a	b	c
۱۱/۴۲۴	۱۲/۳۰۰	-۱۱/۷۶۵	۱/۹۵۱
۱۱/۵۷۸	۱۲/۹۶۰	-۱۲/۵۱۸	۲/۰۹۶
۱۱/۸۵۷	۱۳/۵۹۹	-۱۳/۲۴۹	۲/۲۳۹
۱۲/۱۰۴	۱۴/۳۹۹	-۱۴/۱۶۹	۲/۴۲۰
۱۲/۳۲۸	۱۵/۱۸۳	-۱۵/۵۷۴	۲/۵۹۹
۱۲/۵۳۱	۱۵/۸۷۲	-۱۵/۸۷۳	۲/۷۵۹

برای تعیین قسمت دنباله‌ی تابع $c(r)$ در نواحی مختلف ترمودینامیکی می‌بایست پارامتر بین مولکولی ϵ_{eff} محاسبه گردد. همان‌طور که از معادله‌ی (۲-۱۶) مشخص است برای تعیین ϵ_{eff} ضروری است که ضریب کشیدگی کاهش یافته سیال در هر دما و چگالی محاسبه شود. مقادیر B_r به دو صورت تجربی و نظری قابل محاسبه می‌باشند. در روش تجربی، مقادیر ضریب کشیدگی کاهش یافته با استفاده از داده‌های تجربی pVT فلز بر اساس معادله‌ی تراکم پذیری (۲-۲) به دست می‌آید. در روش نظری، با استفاده از معادله‌ی حالت LIR، می‌توان مقادیر ضریب کشیدگی کاهش یافته را تعیین کرد. برای روبیدیم، مقادیر B_r از طریق نظری، یعنی (معادله‌ی LIR)، محاسبه گردید. سپس بر اساس یک برنامه‌ی نرم افزاری مناسب، مقادیر ϵ_{eff} استخراج شد. مقادیر B_r برای سزیم مایع نیز بر اساس روش نظری در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی که شرایط معادله‌ی LIR برقرار است محاسبه گردید. نتایج حاصل برای مقادیر B_r و ϵ_{eff} به دست آمده از روش نظری برای روبیدیم و سزیم مایع در جدول‌های (۳-۸) تا (۳-۱۲) آورده شده است. هم‌چنین برای روبیدیم مقادیر B_r از طریق تجربی در دمای ۱۴۰۰ کلوین که شرایط معادله‌ی حالت LIR برقرار نیست، محاسبه گردید که نتایج این بررسی در جدول (۳-۱۳) گزارش شده است.

جدول (۸-۳): مقادیر B_r و ϵ_{eff} برای روبیدیم مایع با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda = 1/\mu$ و $T = 350 \text{ K}$ و قطر مولکولی $d = 4/40 \text{ \AA}$

ρ (mol/lit)	B_r	ϵ_{eff}
۱۶/۲۴۶	۲۴/۹۴۷	-۰/۹۴۸
۱۶/۶۷۵	۳۰/۹۱۵	-۰/۶۷۳
۱۶/۹۴۹	۳۴/۹۹۱	-۰/۵۰۰
۱۷/۰۷۰	۳۶/۸۹۷	-۰/۴۱۷
۱۷/۲۳۰	۳۹/۴۹۹	-۰/۳۰۸

جدول (۹-۳): مقادیر B_r و ϵ_{eff} برای روبیدیم با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda = 1/\mu$ و $T = 90 \text{ K}$ و قطر مولکولی $d = 4/27 \text{ \AA}$

ρ (mol/lit)	B_r	ϵ_{eff}
۱۴/۵۳۳	۹/۰۵۴	-۱/۰۵۷
۱۴/۶۷۱	۹/۷۲۵	-۱/۰۱۸
۱۴/۹۲۸	۱۱/۰۳۹	-۰/۹۵۱
۱۵/۱۶۲	۱۲/۳۱۷	-۰/۸۸۹
۱۵/۳۷۹	۱۳/۵۷۴	-۰/۸۳۷
۱۵/۵۸۰	۱۴/۸۰۲	-۰/۷۷۶

جدول (۳-۱۰): مقادیر B_r و ε_{eff} برای سزیم مایع با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda = 1/8$ و $T = 500\text{ K}$ و قطر مولکولی $d = 4/73 \text{ \AA}$

ρ (mol/lit)	B_r	ε_{eff}
۱۳/۰۷۹	۲۱/۱۶۸	-۱/۱۲۲
۱۳/۱۸۱	۲۲/۳۸۱	-۱/۰۹۲
۱۳/۳۷۳	۲۴/۷۶۷	-۱/۰۰۱
۱۳/۵۴۸	۲۷/۰۶۰	-۰/۹۳۳
۱۳/۷۱۱	۲۹/۳۰۲	-۰/۸۸۳
۱۳/۷۴۵	۲۹/۷۸۳	-۰/۸۶۸

جدول (۳-۱۱): مقادیر B_r و ε_{eff} برای سزیم مایع با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda = 1/8$ و $T = 700\text{ K}$ و قطر مولکولی $d = 4/60 \text{ \AA}$

ρ (mol/lit)	B_r	ε_{eff}
۱۲/۲۶۶	۱۳/۳۷۸	-۰/۸۳۲
۱۲/۳۹۱	۱۴/۳۹۷	-۰/۷۸۵
۱۲/۶۲۱	۱۶/۳۸۰	-۰/۶۷۷
۱۲/۸۲۹	۱۸/۳۰۲	-۰/۵۷۲
۱۳/۰۲۵	۲۰/۲۲۵	-۰/۴۹۲
۱۳/۱۹۶	۲۱/۹۹۶	-۰/۴۰۹

جدول (۳-۱۲): مقادیر B_r و ϵ_{eff} برای سزیم مایع با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda = 1/8$ و $T = 900 \text{ K}$ و قطر مولکولی $d = 4/45 \text{ \AA}$

ρ (mol/lit)	B_r	ϵ_{eff}
۱۱/۴۲۴	۸/۲۷۴	-۰/۵۹۴
۱۱/۵۷۸	۹/۱۵۸	-۰/۵۱۸
۱۱/۸۵۷	۱۰/۸۸۴	-۰/۳۷۶
۱۲/۱۰۴	۱۲/۵۵۲	-۰/۲۴۰
۱۲/۳۲۸	۱۴/۱۸۵	-۰/۱۱۳
۱۲/۵۳۱	۱۵/۷۶۸	-۰/۰۱۳

جدول (۳-۱۳): مقادیر B_r و ϵ_{eff} برای روبیدیم با استفاده از معادله‌ی LIR در $\lambda = 1/8$ و $T = 1400 \text{ K}$ و قطر مولکولی $d = 3/65 \text{ \AA}$

ρ (mol/lit)	B_r	ϵ_{eff}
۱۲/۰۲۱	۳/۰۶۲	-۰/۲۹۴
۱۲/۴۶۳	۳/۵۰۰	-۰/۲۲۵
۱۲/۸۴۰	۴/۲۸۰	-۰/۰۷۶
۱۲/۹۳۰	۴/۶۱۵	-۰/۰۰۷
۱۳/۱۷۰	۴/۷۵۰	-۰/۰۰۶

به منظور بررسی تغییرات پارامترهای بین مولکولی تابع $c(r)$ با دما، مقادیر پارامترهای ϵ_{eff} و d با دما، در چگالی ثابت $13/079$ و $15/162$ مول بر لیتر به ترتیب برای سزیم و روبیدیم مایع در جدول‌های (۱۴-۳) و (۱۵-۳) آورده شده است.

جدول (۱۴-۳): مقادیر ϵ_{eff} و d محاسبه شده برای سزیم مایع در $\lambda = 1/8$ و $13/079$ (mol/lit).

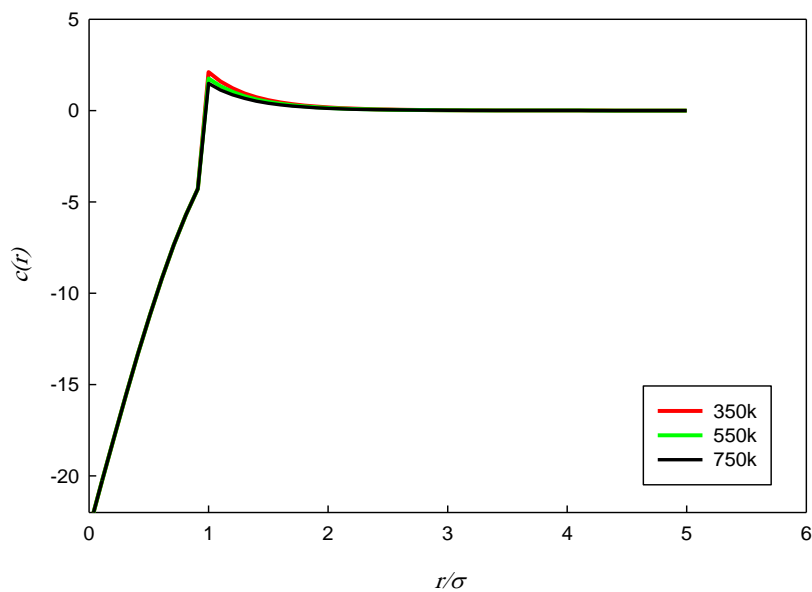
$T(K)$	d	ϵ_{eff}
۵۰۰	۴/۷۴	-۱/۴۴۹
۵۲۰	۴/۶۶	-۰/۹۸۲
۵۵۰	۴/۵۷	-۰/۳۶۸
۵۸۰	۴/۴۹	-۰/۰۲۰

جدول (۱۵-۳): مقادیر ϵ_{eff} و d محاسبه شده برای روبیدیم مایع در $\lambda = 1/8$ و $15/162$ (mol/lit).

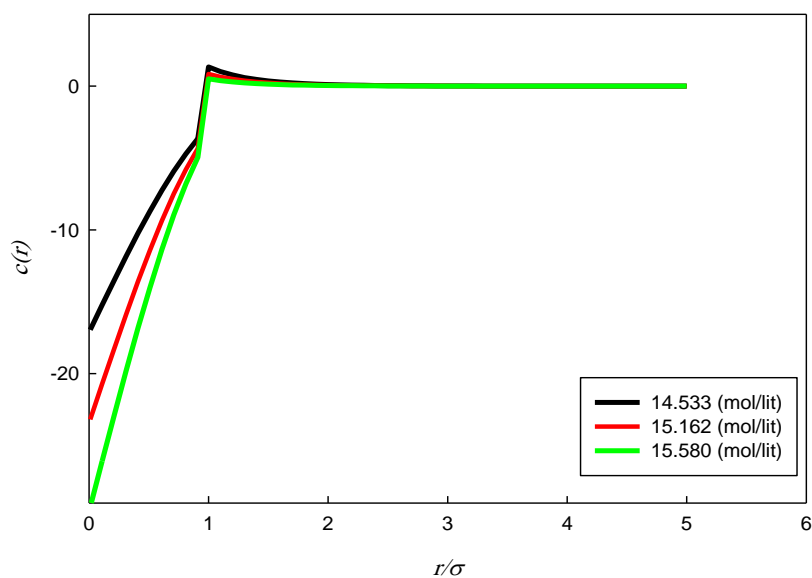
$T(K)$	d	ϵ_{eff}
۹۰۰	۴/۲۷۳	۰-/۸۹۰
۹۱۰	۴/۲۵۷	-۰/۷۹۴
۹۲۰	۴/۲۴۱	-۰/۷۴۷
۹۳۰	۴/۲۲۵	-۰/۶۶۳
۹۴۰	۴/۲۰۹	-۰/۵۷۳

۲-۳- محاسبه تابع $c(r)$ برای فلزات روبیدیم و سزیم مایع

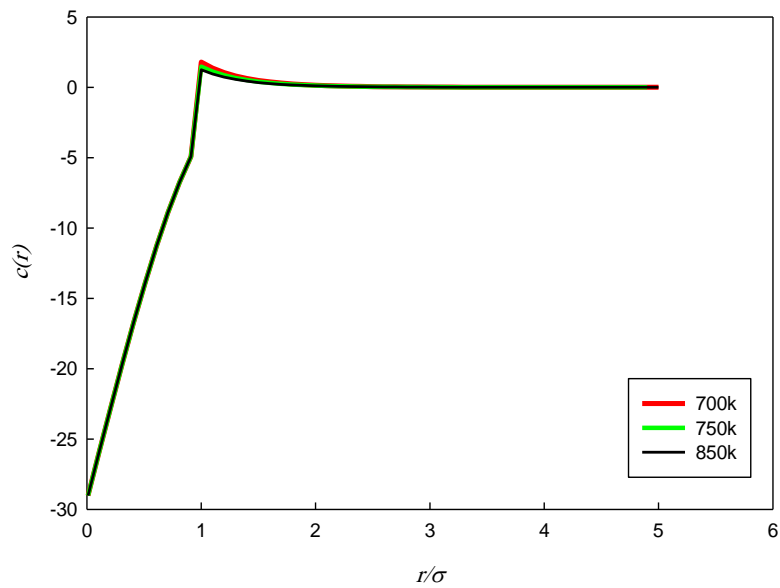
با تعیین مقادیر پارامتر ε_{eff} در هر حالت ترمودینامیکی، سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ به دست می‌آید. با داشتن سهم مغزی و دنباله‌ی تابع $c(r)$ می‌توان تابع $c(r)$ را به وسیله‌ی مدل ارائه شده محاسبه نمود. در شکل‌های (۳-۴) و (۳-۵)، به ترتیب تابع $c(r)$ بر حسب فاصله‌ی کاهش یافته، برای روبیدیم مایع در چگالی کاهش یافته $\rho^* = 0.745$ و همدمای 900K نشان داده شده است. همان‌طور که از نتایج شکل‌های (۳-۴) و (۳-۵) مشخص است مدل مورد استفاده برای محاسبه‌ی تابع $c(r)$ قادر است رفتار تابع همبستگی مستقیم را برای فلزات قلیایی مایع به خوبی نشان دهد. این تابع در فاصله‌ی $r < \sigma$ دارای یک قسمت منفی با رفتار خطی است که در $r = \sigma$ با شیب تندی تغییر علامت می‌دهد و سپس در فاصله‌ی $r > \sigma$ دارای یک دنباله‌ی مثبت به شکل تابع f -میر است. بنابراین رفتار تابع $c(r)$ محاسبه شده با رفتار این تابع در اندازه‌گیری‌های تجربی که نمونه‌ای از آن در شکل (۲-۱) نمایش داده شده است، تطابق دارد. همچنین بر اساس شکل (۳-۴) مشاهده می‌شود که در چگالی ثابت، تغییرات دما منجر به تغییر قابل ملاحظه‌ای در قسمت مغزی تابع $c(r)$ نمی‌شود که این نتیجه با معادله‌ی ولت-ویس برای قسمت مغزی تابع $c(r)$ در تطابق است. همچنین سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ با افزایش دما در چگالی ثابت، کاهش یافته است. سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ متأثر از برهم‌کنش‌های بلند برد در سیستم است که با افزایش دما، برهم‌کنش‌های بلند برد در سیستم کاهش می‌یابند و به تبع آن سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ نیز کاهش می‌یابد. بر اساس شکل (۳-۵) مشاهده می‌شود که در دمای ثابت، با افزایش چگالی، شیب منفی تابع $c(r)$ که مربوط به بخش مغزی تابع است بیش‌تر می‌شود و سهم دنباله تابع $c(r)$ با افزایش چگالی به دلیل کاهش سهم برهم‌کنش‌های بلند برد در سیستم، کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج حاصل از شکل‌های (۳-۴) و (۳-۵) می‌توان نتیجه گرفت که مدل ارائه شده قادر است رفتار تابع $c(r)$ را برای فلزات قلیایی مایع به خوبی پیش‌بینی نماید. با روش مشابه، تابع $c(r)$ برای سزیم مایع نیز محاسبه گردید که نتایج آن در شکل‌های (۳-۶) و (۳-۷) به ترتیب در چگالی کاهش یافته $\rho^* = 0.813$ و در همدمای 500 کلوین نشان داده شده است.



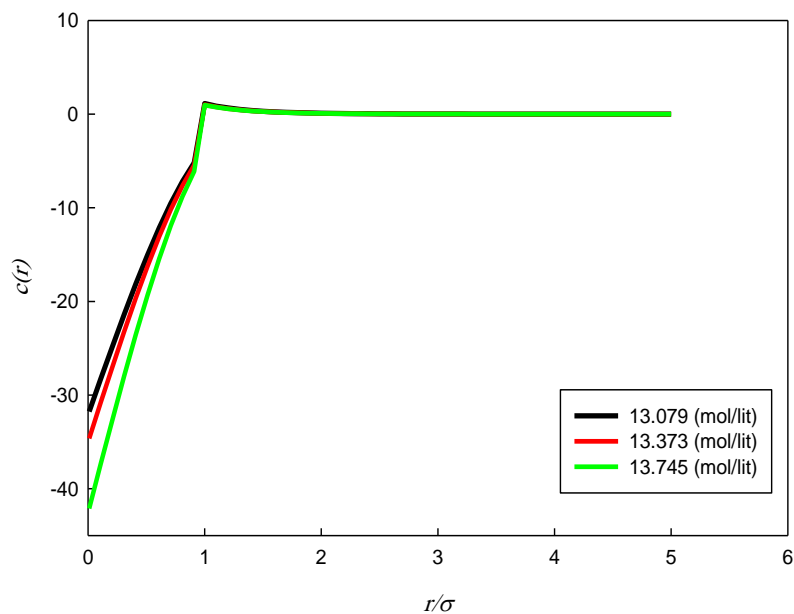
شکل (۳-۴): رفتار تابع $c(r)$ محاسبه شده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای روییدیم در $\rho^* = 0.745$ و دماهای مختلف.



شکل (۳-۵): رفتار تابع $c(r)$ محاسبه شده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای روییدیم مایع در همدمای K ۹۰۰ و چگالی‌های مختلف.



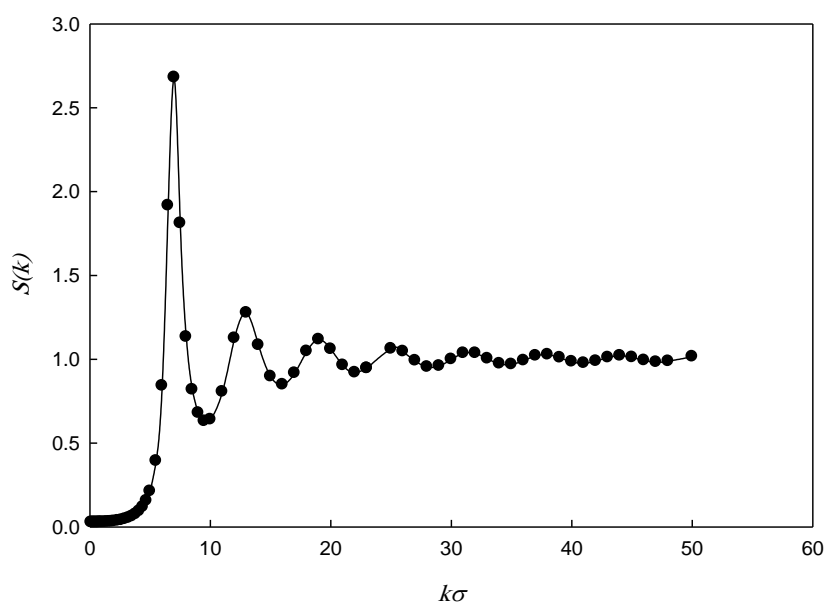
شکل (۳-۶): رفتار تابع $c(r)$ محاسبه شده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سزیم در $\rho^* = 0.113$ و دماهای مختلف.



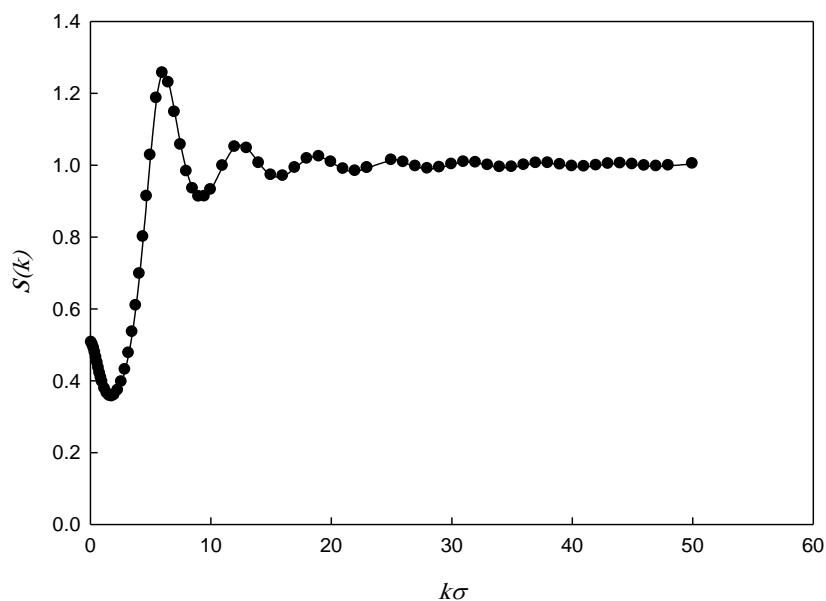
شکل (۳-۷): رفتار تابع $c(r)$ محاسبه شده از مدل برحسب فاصله‌ی کاهش یافته برای سزیم در دماهای ۵۰۰ K و چگالی‌های مختلف.

۳-۳- محاسبه‌ی فاکتور ساختار فلزات روبیدیم و سزیم

در ادامه، با استفاده از تابع همبستگی مستقیم محاسبه شده و از رابطه‌ی OZ، می‌توان تابع فاکتور ساختار سیال را محاسبه نمود. از این طریق می‌توان هم صحت مدل ارائه شده برای تابع $c(r)$ را بررسی نمود و هم مقادیر $S(k)$ بر حسب k در نواحی گسترده‌ای از بردار موج را پیش بینی نمود. شکل‌های (۸-۳) و (۹-۳)، فاکتور ساختار $S(k)$ روبیدیم مایع در دمای ۳۵۰ K و ۱۴۰۰ K و چگالی کاهش یافته‌ی $\rho^* = 0.113$ و $\rho^* = 0.328$ به ترتیب در شکل‌های (۸-۳) و (۹-۳) نشان داده شده است.

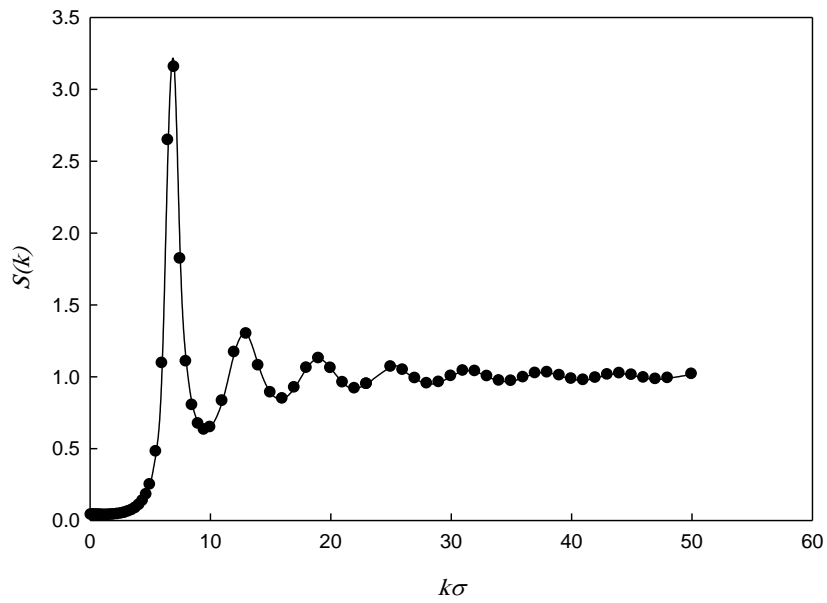


شکل (۸-۳): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روبیدیم در $T=350\text{ K}$ و $\rho^*=0.113$.

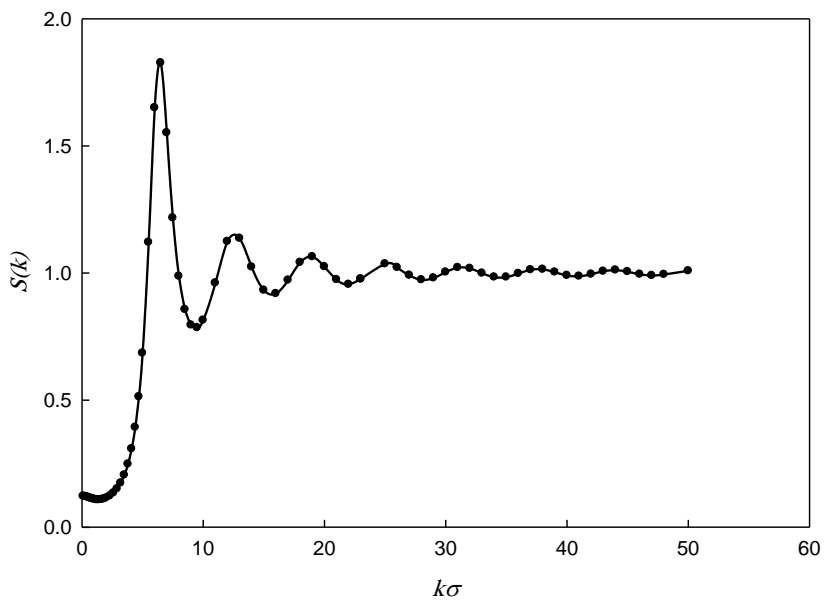


شکل (۹-۳): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روبیدیم در $T=1400\text{K}$ و $\rho^*=0.328$.

شکل‌های (۸-۳) و (۹-۳) نشان می‌دهند که رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده از مدل ارائه شده برای روبیدیم مایع، به خوبی مقادیر و موقعیت قله‌ها و مینیمم‌ها را در فاکتور ساختار روبیدیم مایع نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً نیز اشاره گردید اگر خطاهای کوچکی در به دست آوردن تابع $c(r)$ 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. بنابراین با نتایج مشاهده شده در شکل (۸-۳) و (۹-۳) می‌توان بیان کرد که مدل ارائه شده قادر به پیش‌بینی صحیح رفتار فاکتور ساختار برای فلزات قلیایی مایع در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه می‌باشد. بر این اساس، فاکتور ساختار $S(k)$ برای سزیم مایع نیز در دمای 500K و 900K و چگالی‌های کاهش یافته‌ی $\rho^*=0.183$ و $\rho^*=0.1659$ به ترتیب در شکل (۱۰-۳) و (۱۱-۳) نشان داده شده است.



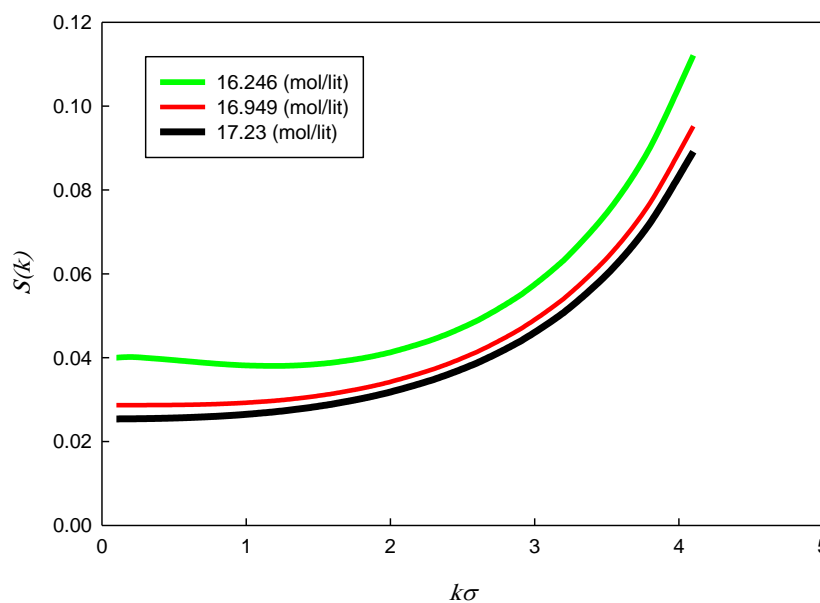
شکل (۳-۱۰): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سزیم در $T=500\text{K}$ و $\rho^*=0.1863$.



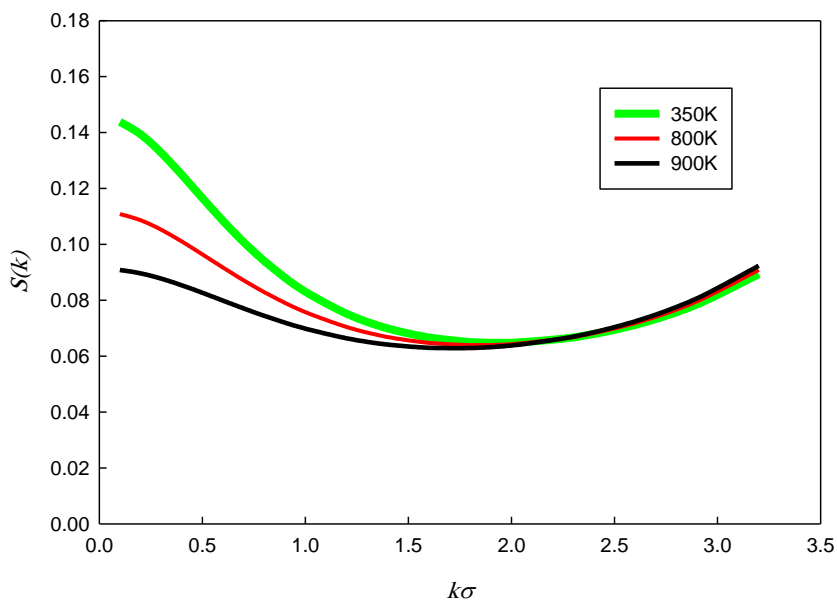
شکل (۳-۱۱): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سزیم در $T=900\text{K}$ و $\rho^*=0.1659$.

۳-۴- محاسبه‌ی فاکتور ساختار فلزات قلیایی روبیدیم و سزیم در ناحیه‌ی k کم

در ادامه فاکتور ساختار فلزات قلیایی مایع در ناحیه‌ی k کم مورد بررسی قرار گرفته است. زیرا برای محاسبه‌ی $S(k)$ در k کم نیاز به انتخاب دقیق پتانسیل برهم‌کنش سیستم می‌باشد ولی برای محاسبه‌ی آن در k بالا، استفاده از سهم دافعه پتانسیل بین مولکولی کفایت می‌کند. بنابراین رفتار $S(k)$ در k کم از اهمیت ویژه‌ای نسبت به رفتار آن در مقادیر k زیاد برخوردار است. به همین دلیل رفتار $S(k)$ در k کم برای روبیدیم مایع در دمای 350 K و چگالی $14/571\text{ (mol/lit)}$ به ترتیب در شکل‌های (۳-۱۲) و (۳-۱۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۲): رفتار $S(k)$ محاسبه شده در k کم برای روبیدیم مایع در دمای $T=350\text{ K}$ و چگالی‌های مختلف.

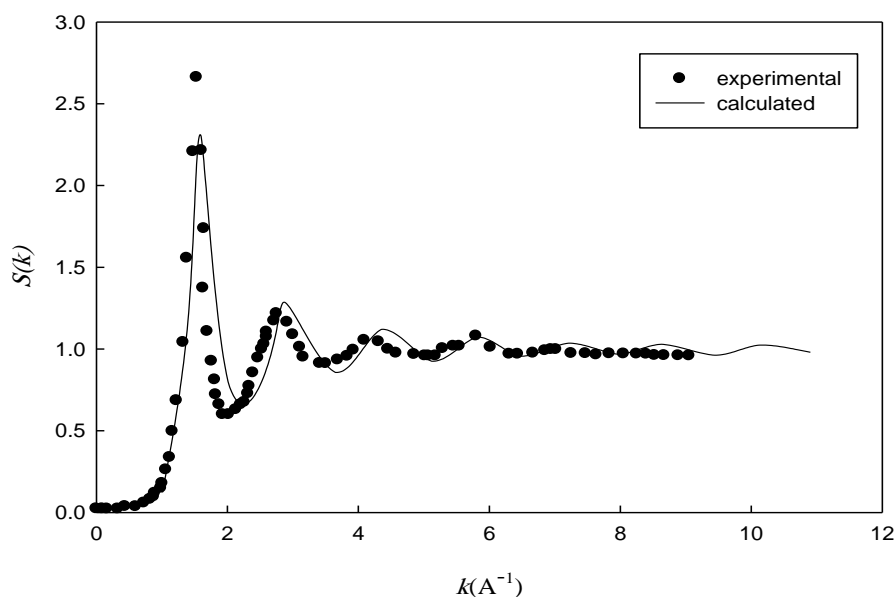


شکل (۳-۱۳): رفتار $S(k)$ محاسبه شده در k کم برای روبیدیم مایع در چگالی $\rho = 14/571$ (mol/lit) و دماهای مختلف.

وجود مینیمم در تابع $S(k)$ در k کم در شکل (۳-۱۳) نشان دهنده رفتار صحیح معادله‌ی OZ برای $S(k)$ است. هم‌چنین مشاهده می‌شود که روند تغییرات $S(k)$ در ناحیه‌ی k کم منطبق با روند قابل انتظار بوده است. همان‌طور که از شکل (۳-۱۲) مشاهده می‌شود، با کاهش چگالی در یک دمای ثابت، به دلیل افزایش نیروهای جاذبه مینیمم در تابع $S(k)$ در k کم مشاهده می‌شود. به علاوه در شکل (۳-۱۳) مشاهده می‌شود که با افزایش دما در یک چگالی ثابت، مینیمم نمودارهای $S(k)$ در k کم به سمت مقادیر کم‌تر جابه‌جا می‌شود. زیرا وجود مینیمم در تابع $S(k)$ در k کم، سهم نیروهای جاذبه در برهم‌کنش بین مولکولی سیستم را نشان می‌دهد و با افزایش دما سیستم سهم نیروهای جاذبه کاهش می‌یابد و بنابراین مینیمم $S(k)$ به سمت مقادیر کم‌تر میل می‌کند.

۳-۵- مقایسه‌ی رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده از مدل با داده‌های تجربی

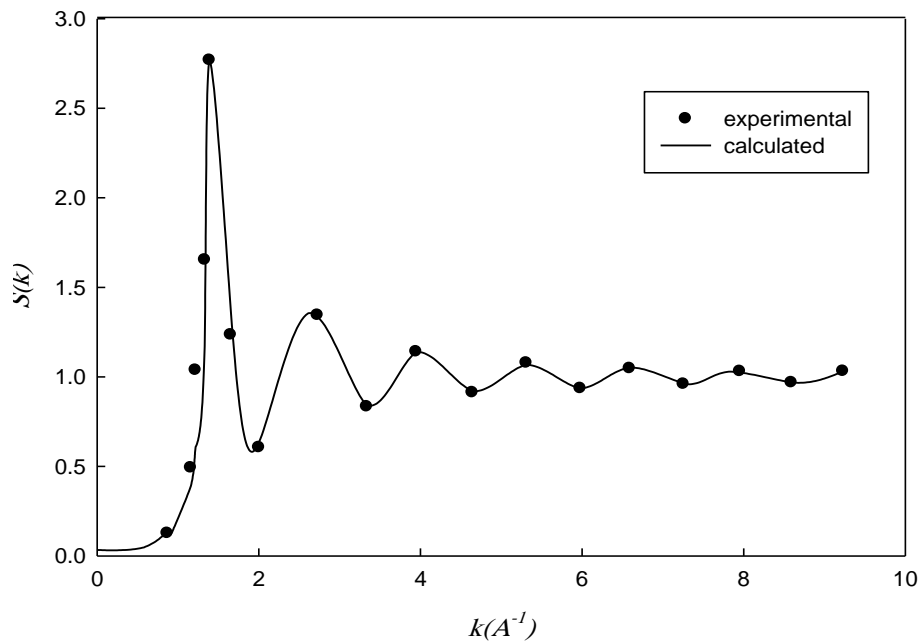
همان‌طور که در شکل‌های (۳-۸) تا (۳-۱۱) نشان داده شد، مدل ارائه شده به خوبی می‌تواند رفتار فاکتور ساختار فلزات قلیایی روبیدیم و سزیم را در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه پیش‌بینی نماید. بنابراین در شکل (۳-۱۴) مقادیر محاسبه شده‌ی فاکتور ساختار روبیدیم مایع در دمای ۳۱۳K و چگالی ۱۷/۵۰ (mol/lit) با مقادیر تجربی $S(k)$ گزارش شده در مرجع [۷۶] مقایسه شده است.



شکل (۳-۱۴): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k محاسبه شده از مدل برای روبیدیم مایع با داده‌های تجربی [۷۹] در دمای ۳۱۳K و چگالی ۱۷/۵۰ (mol/lit).

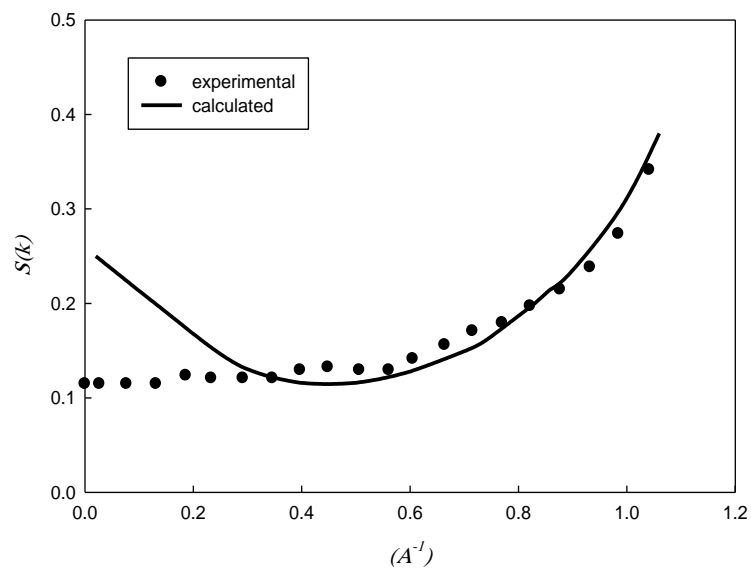
همان‌طور که از شکل (۳-۱۴) مشاهده می‌شود فاکتور ساختار محاسبه شده روبیدیم مایع با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۷۶] در نواحی گسترده‌ای از بردار موج به ویژه در ناحیه‌ی k کم از توافق بسیار خوبی برخوردار است. نتیجه‌ی به دست آمده از شکل (۳-۱۴) نشان دهنده‌ی صحت مدل ارائه شده برای فلزات قلیایی مایع می‌باشد. در شکل (۳-۱۵)، رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده

برای سزیم نیز در دمای 303 K و چگالی $14/10\text{ (mol/lit)}$ با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۳۶] مقایسه شده است. همان گونه که از شکل (۳-۱۵) مشخص است، فاکتور ساختار محاسبه شده‌ی سزیم مایع نیز در تمام نواحی بردار موج با مقادیر تجربی دارای توافق بسیار خوبی است که نشان تأیید دیگری بر صحت مدل ارائه شده می‌باشد.

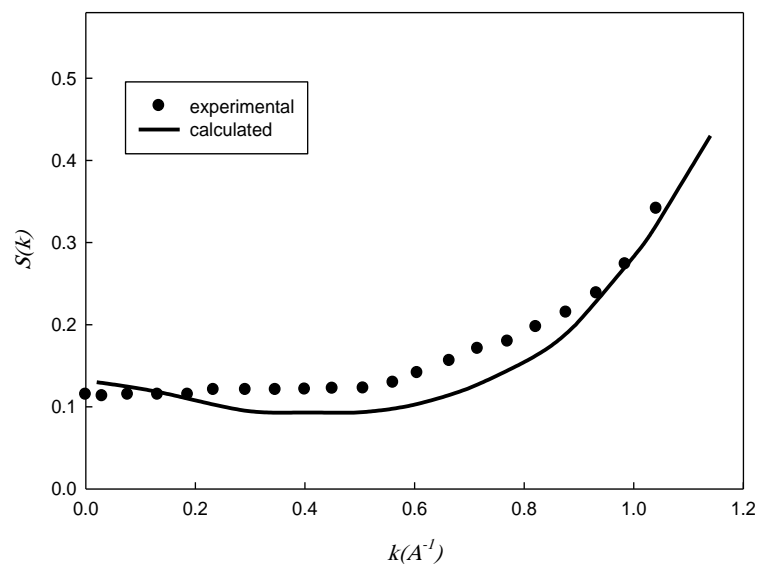


شکل (۳-۱۵): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k محاسبه شده از مدل برای سزیم مایع با داده‌های تجربی [۳۶] در دمای 303 K و چگالی $14/10\text{ (mol/lit)}$.

در ادامه، با توجه به اهمیت رفتار $S(k)$ در k کم، این روند برای فلز روییدیم در همدمای 900 K و چگالی‌های $13/10\text{ (mol/lit)}$ و $14/20\text{ (mol/lit)}$ به ترتیب در شکل‌های (۳-۱۶) و (۳-۱۷) نشان داده شده است و با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۸۰] مقایسه شده است.

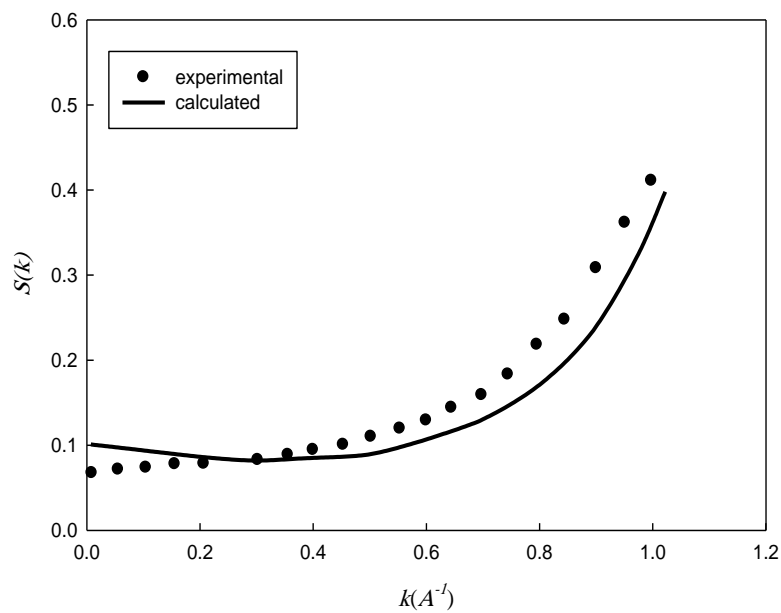


شکل (۳-۱۶): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم برای روبیدیم مایع با داده های تجربی [۸۰] در دمای ۹۰۰K و چگالی $۰.۱۳/۱.۰$ (mol/lit).

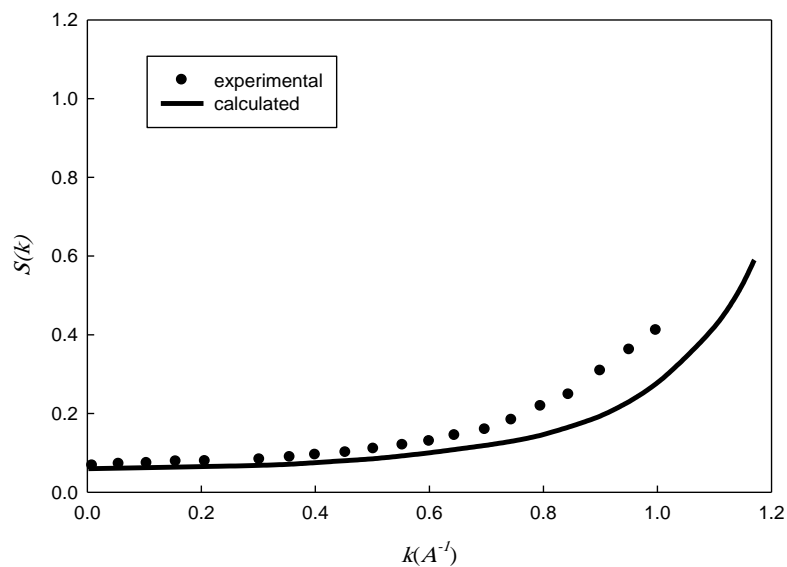


شکل (۳-۱۷): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده های تجربی [۸۰] برای روبیدیم در دمای ۹۰۰K و $۰.۱۴/۲.۰$ (mol/lit).

از بررسی شکل‌های (۱۶-۳) و (۱۷-۳) مشاهده می‌شود که رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده‌ی روبیدیم مایع در ناحیه‌ی k کم با داده‌های تجربی دارای توافق خوبی است. و از آنجایی که $S(k)$ در k کم به چگونگی برهم‌کنش‌های بین مولکولی بلند برد در مدل بستگی دارد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نیروهای بین مولکولی در فلزات قلیایی مایع نظیر روبیدیم را می‌توان در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه با استفاده از مدل پتانسیل یوکاوا توصیف نمود. هم‌چنین از شکل‌های (۱۶-۳) و (۱۷-۳) مشاهده می‌شود که در ناحیه‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه، هر چه چگالی سیال افزایش می‌یابد مطابقت مقادیر $S(k)$ محاسبه شده روبیدیم در ناحیه k کم با مقادیر تجربی افزایش می‌یابد. به دلیل آن‌که در مدل ارائه شده از معادله حالت LIR استفاده شده است که این معادله‌ی در چگالی‌های بالا از نتایج قابل قبول‌تری برخوردار است. رفتار فاکتور ساختار $S(k)$ در k کم برای سزیم مایع در همدمای ۷۷۳ K و چگالی‌های $1/81$ (mol/lit) و $12/26$ (mol/lit) به ترتیب در شکل‌های (۱۸-۳) و (۱۹-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۸): مقایسه ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده های تجربی $[80]$ برای سزیم در دمای 773 K و چگالی $0.11/0.11\text{ (mol/lit)}$.



شکل (۳-۱۹): مقایسه ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم با داده های تجربی $[80]$ برای سزیم در دمای 773 K و چگالی $0.12/0.26\text{ (mol/lit)}$.

۳-۶- پیش‌بینی مقادیر $S(0)$ محاسبه شده از مدل ارائه شده

همان‌طور که می‌دانیم فاکتور ساختار $S(k)$ در $k=0$ معادل خاصیت ترمودینامیکی ضریب تراکم پذیری همدمما در سیستم می‌باشد. بنابراین $S(0)$ یک خاصیت ترمودینامیکی مهم برای سیالات است. یکی از ویژگی‌های مهم مدل ارائه شده توانایی پیش‌بینی صحیح رفتار $S(0)$ برای فلزات روئیدیم و سزیم در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد بررسی می‌باشد. بنابراین مقادیر کمی $S(0)$ محاسبه شده برای فلزات روئیدیم و سزیم در مقایسه با $S(0)$ محاسبه شده از سایر روش‌ها و مقادیر تجربی در دمای ۳۱۲ و ۳۰۳ کلوین در جدول (۳-۱۶) آورده شده است.

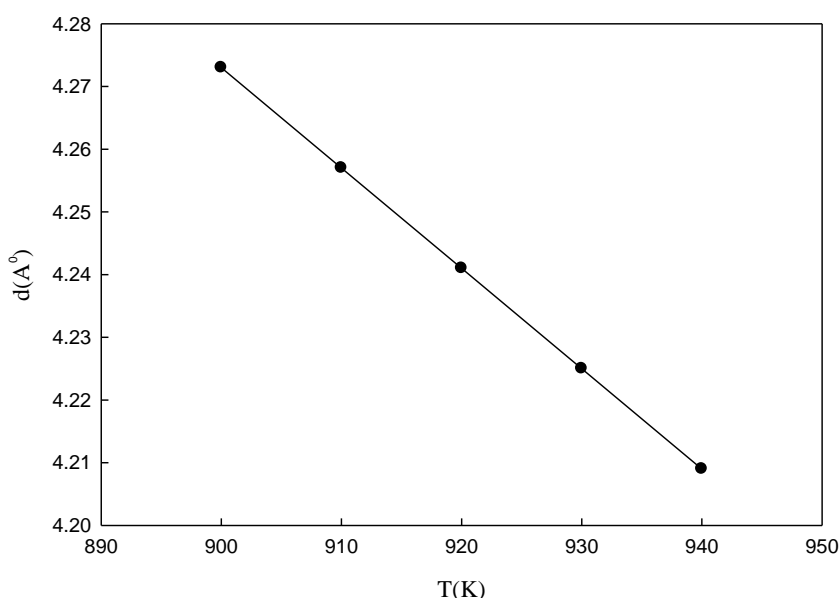
جدول (۳-۱۶): مقایسه‌ی مقادیر محاسبه شده‌ی $S(0)$ به دست آمده از مدل با نتایج سایر روش‌ها و مقادیر تجربی [۳۶].

فلزات مایع	T(K)	$S_{RPA}(k=0)$	$S_{ERPA}(k=0)$	$S_{LIR}(k=0)$	$S_{EXP}(k=0)$
Rb	۳۱۲	۰/۰۲۷	۰/۰۲۸	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲
Cs	۳۰۳	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸	۰/۰۲۵	۰/۰۲۴

از بررسی نتایج جدول (۳-۱۶) ملاحظه می‌شود که مقادیر $S(0)$ محاسبه از مدل با نتایج تجربی در توافق بسیار خوبی است و در مقایسه با سایر روش‌ها نتایج بسیار نزدیک‌تری با مقادیر تجربی ارائه می‌دهد که این ویژگی ممتاز به لحاظ اهمیت $S(0)$ بسیار قابل توجه است و هم‌چنین نشان دهنده‌ی درستی و کارایی مدل ارائه شده در پیش‌بینی رفتار فاکتور ساختار فلزات قلیایی است.

۳-۷- وابستگی پارامتر قطر مولکولی به دما

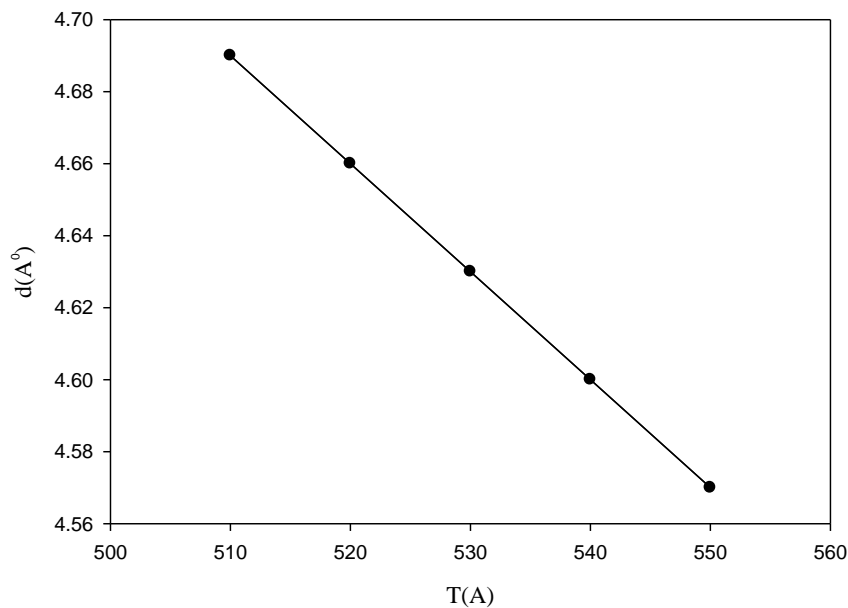
همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، پارامتر قطر مولکولی سزیم و روبیدیم مایع در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد بررسی، در هر دما به روش بارکر-هندرسون محاسبه گردید. به منظور بررسی اثر دما بر روی پارامتر قطر مولکولی، نمودار تغییرات قطر مولکولی روبیدیم مایع در محدوده‌ی دمایی ۹۰۰ تا ۹۴۰ کلوین و چگالی ثابت $17/07 \text{ (mol/lit)}$ در شکل (۳-۲۰) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۰): نمودار تغییرات پارامتر قطر مولکولی روبیدیم مایع محاسبه شده از روش بارکر-هندرسون در چگالی $17/07 \text{ (mol/lit)}$ و محدوده‌ی دمایی ۹۰۰ تا ۹۴۰ کلوین.

همان‌طور که در شکل (۳-۲۰)، مشاهده می‌شود با افزایش دما پارامتر قطر مولکولی روبیدیم کاهش می‌یابد. زیرا در مولکول‌های واقعی بخش بیرونی مولکول دانسیته‌ی الکترونی کمی دارند، لذا تا حدی نرم هستند و بخش مرکزی مولکول با تراکم الکترونی زیاد رفتار نسبتاً سختی دارند، در این صورت انتظار داریم که مولکول‌ها بتوانند تا حدی در هم فرو روند به خصوص در دماهای بالا که مولکول‌ها به سرعت به هم نزدیک می‌شوند. بنابراین قطر یک مولکول ثابت نیست بلکه با افزایش دما کاهش می‌یابد. بنابراین روند کاهشی مشاهده شده در شکل (۳-۲۰) برای قطر مولکولی محاسبه شده

رویدیم مایع، در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد بررسی مطابق با روند مورد انتظار است. به روش مشابه، وابستگی پارامتر قطر مولکولی محاسبه شده سزیم مایع با دما در محدوده‌ی دمایی ۵۱۰ تا ۵۵۰ کلوین و چگالی ثابت (mol/lit) ۱۴/۱۰ در شکل (۳-۲۱) نشان داده شده است.

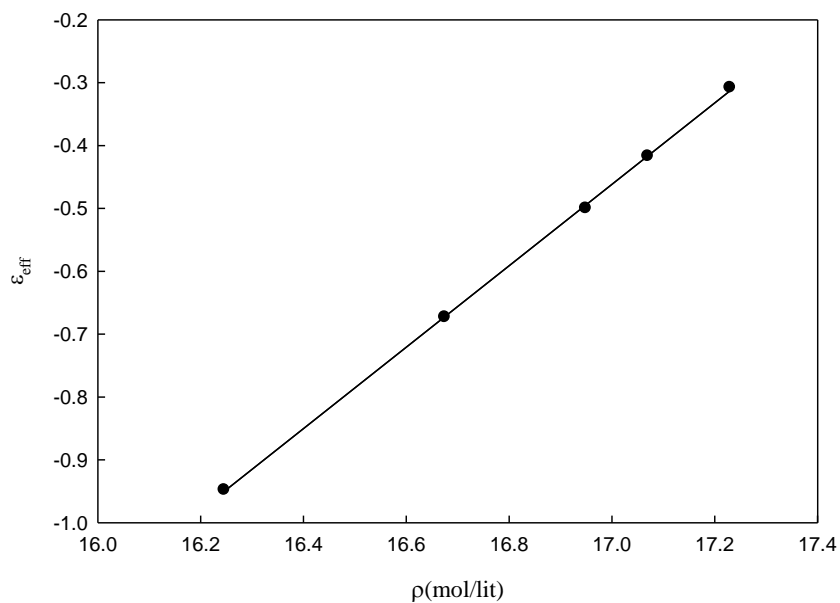


شکل (۳-۲۱): نمودار تغییرات پارامتر قطر مولکولی سزیم مایع محاسبه شده از روش بارکر-هندرسون در محدوده‌ی دمایی ۵۱۰ تا ۵۵۰ کلوین و چگالی (mol/lit) ۱۴/۱۰.

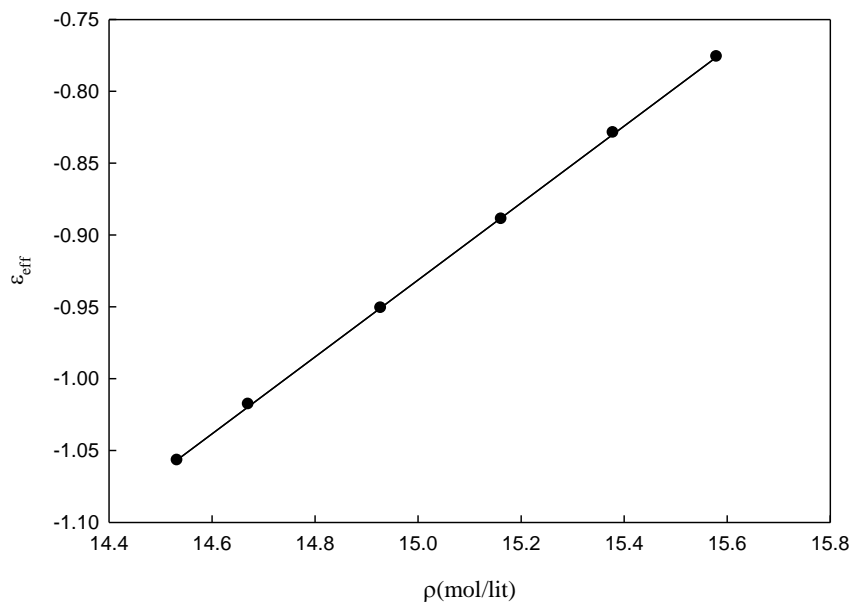
همان‌طور که در شکل (۳-۲۱) مشاهده می‌شود، پارامتر قطر مولکولی محاسبه شده‌ی سزیم مایع نیز در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد بررسی با افزایش دما کاهش می‌یابد.

۳-۸- وابستگی پارامتر بین مولکولی ϵ_{eff} به دما و چگالی

به منظور بررسی اثر چگالی بر روی پارامتر بین مولکولی ϵ_{eff} ، تغییرات ϵ_{eff} رویدیم در همدمای ۳۵۰ و ۹۰۰ کلوین در محدوده‌ی چگالی ۱۴/۵۳۳ تا ۱۷/۲۳۰ مول بر لیتر به ترتیب در شکل‌های (۳-۲۲) و (۳-۲۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۲): نمودار تغییرات پارامتر بین مولکولی ϵ_{eff} روبیدیم مایع در همدمای 350 K و محدوه‌ی چگالی $16/246$ تا $17/230$ مول بر لیتر.



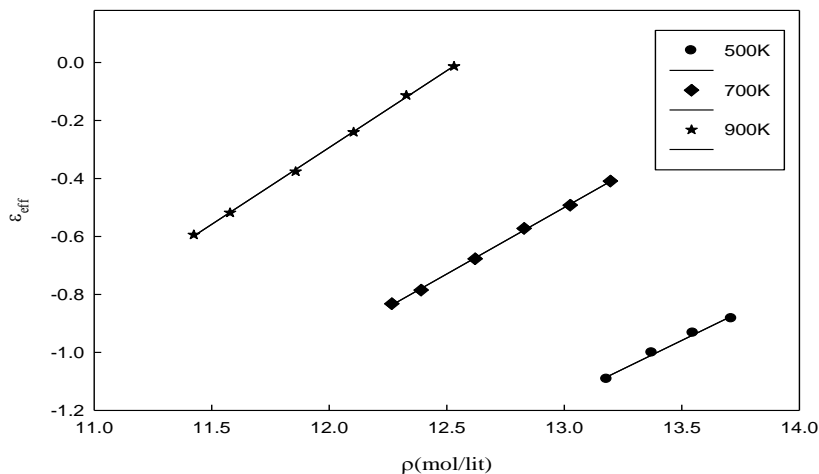
شکل (۳-۲۳): نمودار تغییرات پارامتر بین مولکولی ϵ_{eff} روبیدیم مایع در همدمای 900 K و محدوه‌ی چگالی $14/533$ تا $15/580$ مول بر لیتر.

همان‌طور که در شکل‌های (۲۲-۳) و (۲۳-۳) مشاهده می‌شود با افزایش چگالی، مقدار پارامتر بین مولکولی ε_{eff} (مقدار منفی) کاهش می‌یابد. عمق چاه پتانسیل یوکاوا را نشان می‌دهد و به سهم برهم‌کنش‌های بلند برد در سیستم بستگی دارد و از آنجایی که با افزایش چگالی سهم نیروهای جاذبه در سیستم کم می‌شود، عمق چاه پتانسیل نیز کاهش می‌یابد. هم‌چنین از شکل‌های (۲۲-۳) و (۲۳-۳) مشاهده می‌شود که در همدمای ۳۵۰ و ۹۰۰ کلوین در محدوده‌ی چگالی مورد مطالعه، ε_{eff} با چگالی به طور خطی با ضریب همبستگی $R^2 = 0.998$ تغییر می‌کند. بنابراین با تعیین بهترین معادله برای تغییرات ε_{eff} رویدیم بر حسب چگالی می‌توان عمق چاه پتانسیل را برای رویدیم در همدمای ۳۵۰ و ۹۰۰ کلوین و چگالی‌های مختلف محاسبه نمود. معادلات نمودارهای همدمای ۳۵۰ و ۹۰۰ کلوین برای رویدیم به ترتیب عبارتند از:

$$\varepsilon_{eff} = -1.147 + 0.647\rho \quad (1-3)$$

$$\varepsilon_{eff} = -4.948 + 0.267\rho \quad (2-3)$$

هم‌چنین نمودار تغییرات ε_{eff} سزیم با چگالی در همدمای ۵۰۰ و ۷۰۰ و ۹۰۰ کلوین در محدوده‌ی چگالی ۱۲/۵۳۱ تا ۱۳/۰۷۹ مول بر لیتر در شکل (۲۴-۳) آورده شده است.



شکل (۲۴-۳): نمودار تغییرات پارامتر بین مولکولی ε_{eff} سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۹۰۰ کلوین و

محدوده‌ی چگالی ۱۲/۵۳۱ تا ۱۳/۰۷۹ مول بر لیتر.

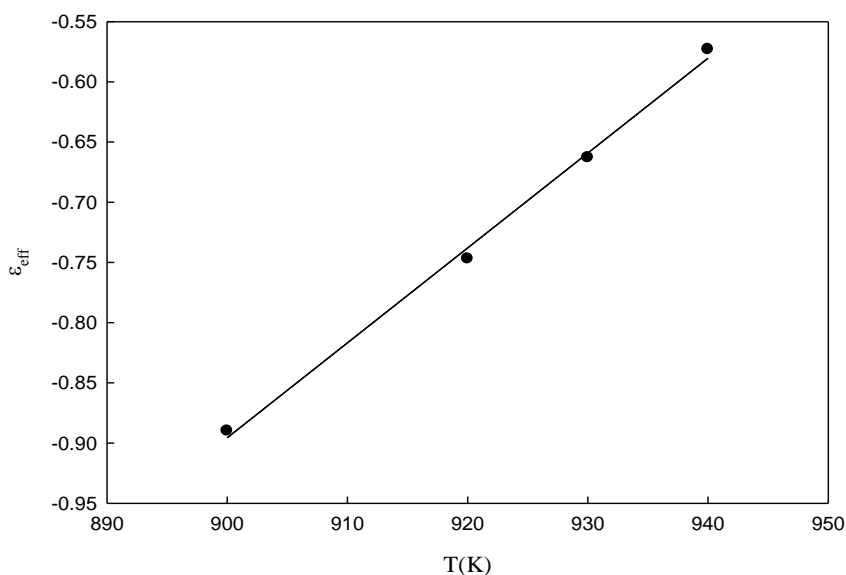
از شکل (۳-۲۴) نیز مشاهده می‌شود که تغییرات ε_{eff} سزیم در نمودارهای همدمای مورد بررسی، با چگالی همگی به صورت خطی با ضریب همبستگی بزرگتر از ۰/۹۹۱ تغییر می‌کنند. بنابراین با تعیین بهترین معادله‌ی خط می‌توان ε_{eff} سزیم نیز را در همدماهای مورد بررسی در چگالی‌های مختلف محاسبه کرد. معادلات خط نمودارهای همدمای ۵۰۰ و ۷۰۰ و ۹۰۰ کلوین به ترتیب برای سزیم عبارتند از:

$$\varepsilon_{eff} = -6.293 + 0.395\rho \quad (۳-۳)$$

$$\varepsilon_{eff} = -6.467 + 0.459\rho \quad (۴-۳)$$

$$\varepsilon_{eff} = -6.665 + 0.530\rho \quad (۵-۳)$$

به منظور بررسی اثر دما بر روی پارامتر بین مولکولی ε_{eff} ، در شکل (۳-۲۵) تغییرات ε_{eff} برای روبیدیم در چگالی ثابت (mol/lit) ۱۵/۱۶۲ و محدوده‌ی دمایی ۹۰۰ تا ۹۴۰ کلوین نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۵): نمودار تغییرات پارامتر بین مولکولی ε_{eff} روبیدیم در چگالی (mol/lit) ۱۷/۰۷ و محدوده‌ی دمایی ۹۰۰ تا ۹۴۰ کلوین.

در شکل (۳-۲۵) نیز مشاهده می‌شود که در یک چگالی ثابت با افزایش دما، مقدار ε_{eff} (مقدار منفی) کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش دما نیز سهم نیروهای جاذبه کاهش می‌یابد و بنابراین عمق چاه پتانسیل یوکاوا کم می‌شود. هم‌چنین ε_{eff} روبیدیم در چگالی ثابت با دما در محدوده‌ی مورد بررسی، به صورت خطی با ضریب همبستگی $R^2 = 0.998$ تغییر می‌کند. بنابراین با تعیین معادله خط برای تغییرات ε_{eff} بر حسب T می‌توان عمق چاه پتانسیل روبیدیم را در چگالی (mol/lit) $17/07$ و دماهای مختلف محاسبه نمود. این معادله برای روبیدیم در چگالی ثابت (mol/lit) $17/07$ و محدوده‌ی دمایی 900 تا 940 کلوین عبارت است:

$$\varepsilon_{eff} = -7.985 + (7.877)10^{-3}T \quad (3-6)$$

۳-۹- نتیجه گیری:

در این پایان نامه، ساختار فلزات قلیایی روبیدیم و سزیم مایع به روش محاسبه‌ی فاکتور ساختاریال، $S(k)$ ، با استفاده از مدل تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ ، مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نظریه اختلال مرتبه‌ی اول تابع $c(r)$ ، به دوسهم مغزی و دنباله تقسیم شد. سهم مغزی تابع $c(r)$ با استفاده از معادله‌ی ورلت-ویس توصیف شد که در آن قطر مولکولی سیال کروی سخت در هر دما محاسبه گردید. سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ نیز به صورت خطی به پتانسیل جفت یوکاوا وابسته است. تابع $c(r)$ برای روبیدیم و سزیم مایع با استفاده از مدل ارائه شده محاسبه گردید که نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که مدل ارائه شده قادر است به خوبی رفتار تابع $c(r)$ فلزات قلیایی مایع، را در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه پیش بینی نماید.

فاکتور ساختار روبیدیم و سزیم مایع بر حسب k در نواحی گسترده‌ای از بردار موج با استفاده از مدل ارائه شده محاسبه گردید و با مقادیر تجربی $S(k)$ مقایسه شد که روند تغییرات مشاهده شده، مبین توافق بسیار خوب نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی است. هم‌چنین از ویژگی‌های قابل ملاحظه مدل ارائه شده توانایی آن در نمایش رفتار اورنشتین-زرنیک تابع $S(k)$ در k کم می‌باشد. تابع

$S(k)$ در k کم برای روبیدیم و سزیم مایع محاسبه شد و با مقادیر تجربی $S(k)$ مقایسه گردید که دارای توافق بسیار خوبی به ویژه در حالت‌هایی که چگالی سیال بالا است، می‌باشد. بنابراین با توجه به اهمیت تابع $S(k)$ در k کم و توافق آن با مقادیر تجربی نشان داده شد که می‌توان نیروهای بین مولکولی واقعی در فلزات قلیایی مایع نظیر روبیدیم و سزیم را با استفاده از مدل پتانسیل یوکاوا توصیف نمود.

یکی دیگر از ویژگی‌های ممتاز مدل ارائه شده پیش بینی مقادیر $S(0)$ روبیدیم و سزیم مایع در ناحیه‌ی ترمودینامیکی مورد بررسی می‌باشد. مقادیر $S(0)$ محاسبه شده از مدل در مقایسه با سایر روش‌ها نتایج بسیار نزدیک‌تری با مقادیر تجربی ارائه می‌دهد.

در محاسبات انجام شده قطر مولکولی روبیدیم و سزیم با استفاده از روش بارکر-هندرسون به صورت مؤثر در نظر گرفته شد و تغییرات آن با دما بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان دادند با افزایش دما قطر مولکولی سیال کاهش می‌یابد. همچنین وابستگی پارامتر عمق چاه پتانسیل به دما و چگالی نشان داده شد و بر اساس آن رابطه‌ای ساده برای محاسبه‌ی عمق چاه پتانسیل در ناحیه ترمودینامیکی مورد بررسی برای فلزات روبیدیم و سزیم ارائه گردید.

۳-۱۰- آینده‌نگری

- در نظر گرفتن اثر تغییرات چگالی بر روی پارامتر قطر مولکولی.
- بهره‌گیری از معادلات حالت دیگر که در محدوده‌ی گسترده‌تری از دما و دانسیته معتبر هستند.
- بررسی ساختار فلزات دیگر نظیر فلزات قلیایی خاکی.
- بررسی مولکول‌های زیستی نظیر آنزیم‌ها و یون‌های حیاتی که در ساز و کارهای زیستی نقش دارند.
- امکان بهبود نتایج با استفاده از مدل‌های پتانسیل دیگر، نظیر یوکاوا با دو دنباله.

- [1]- http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=120
- [2]- D. L. Goodstein. (1985) “**States of matter**”, Dover phoenix, America
- [3]- A. P. Sotton. (1993) “**Electronic Structure of Materials**”, Oxford Science Publications, pp. 10-12.
- [4]- M. A. Wahab. (2005) “**Solid State Physics: Structure and Properties of Materils**”, Alpha Science, Oxford United kingdom, pp.1-3.
- [5]- F. White. (2003) “**Fluid Mechanics**”, Mcgraw-Hill, New York, pp.4.
- [6]- C. A. Croxton. (1978) “**Introduction to liquid state**”, John Wiely & Sons, NewYork.
- [7]- G. Turrell. (1997) “**Gas Dynamics: Theory and Applications**”, John Wiley & Sons, New York, pp.3-50.
- [8]- G. Murthly (1997) “**Super fluids and Super solids on Frustrated Two Dimensional Lattices**”, *Phys. Rev. B*, **55**, pp. 3104-3121.
- [۹]- ناکامایا ی، 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.
- [۱۰]- نازگوئی م، (۱۳۷۰) "روش نوین در حل مسائل مکانیک آماری"، انتشارات ارکان اصفهان، اصفهان، ص ۱۸.
- [11]- L. A. F. Coelho, J. V. Deoliveria, 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**, pp. 1131-1140.
- [12]- A. R. Leach. (1986) “**Molecular modeling principals and application**”, Southampton Uneversity press, England.
- [13]- F. Barocchi, P. Chieux, R. Magli, L. Reatto, M. Tau. (1993) “**Static structure of dense Krypton and inter atomic intraction**”, *J. Phys: Conds. Matter*, **5**, pp. 4299-4314.

[14]- 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.

[15]- D. A Mcquari. (1975) “ **Statistical Mechanics**” Hyoer and Row, NewYork America.

[16]- A. Munster. (1974) “ **Statistical Thermodynamics**”, 2, Harcourt Brace Jovanovich, New York.

[17]- R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross. (1980) “ **physical chemistry**”, John Wiley, NewYork.

[18]- E. Matteoli, G. A. Mansoori. (1995) “ A simple expression for radial distribution function of pure fluids and mixtures” , *J. Chem Phys*, **103**, pp. 4672-4678.

[19]- H. Touba, G. A. Mnsoori. (1997) “ An Analytic Expression for the first shell of the Radial distribution function”, *Int. J. thermodyn*, **18**, pp. 1217-1234.

[20]- A. Teisma, P. A. Egelsaff. (1980) “ Three-body-potential contribution to the structure of krypton gas”, *Phy. Rev. A*, **21**, pp. 367-378.

[21]- F. Barocchi, P. Chieux, R. Fantana, R. Magli, A. Parola, L. Reatto, M. Tau. (1997) “The pair correlation function of krpton in the critical region:Theory and experiment”, *J. Phys: conds matter*, **9**, pp. 8849-8871.

[22]- L. Reich. (1998) “ **A modern core in stactical physics**”, John Wiley & sons, NewYork.

[۲۳]- پارسافر غ، (۱۳۸۰)، “ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها”، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.

[۲۴]- جلیلی س، (۱۳۸۶)، “شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای (دینامیک مولکولی و مونت کارلو” انتشارات دانشگاه

صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران.

[25]- H. Farrokhpour, E. Satarinezhad. (2008) “ A new analytical perturbed equation of state for hard chain fluids with attractive potential of variable range”, *Chem. Phys*, **348**, pp. 1-10.

[26]- M. Benedict, G. W. Webb, L. C. Rubin. (1940) “ An Empirical Equation for

thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane”, *J. Chem. Phys.* **8**, pp. 334.

[27]- G. Parsafar, E. A. Mason. (1993) “ Linear Isotherms for Dense Fluids: A new Regularity”, *J. Phys Chem* **97**, pp. 9048.

[28]- B. Najafi, G. Parsafar, S. Alavi. (1995) “ Investigation of some regularities for dense fluids using a simple equation of state”, *J. Phys. Chem*, **99** , pp. 9248-9252.

[29] - کشاورزی ع، (۱۳۸۹) “ترمودینامیک آماری سیالات ماکروسکوپی و محدود شده در فضای نانو”، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.

[30]- M. Zoppi, U. Bafile, E. Guarini, F. Barocchi, R. Magli, M. Neumann. (1995) “Microscopic structure and intermolecular potential in liquid Deuterium”, *Phy. Rev. Lett*, **75**, pp. 1779-1782.

[31]- R. Chandra Singh, J. Ram. (1996) “ Thermodynamic self- consistent integral equation theory for pair- correlation functions of molecular fluids”, *Phy. Rev. E*, **54** , pp. 980-997.

[32]- G. J. Throp, R. J. Bearman. (1966) “ The pair correlation function and thermodynamic properties for the Lennard- Joens (۶.۱۲) potential and the Percus- Yevick equation”, *Physica*, **32** , pp. 1298-1311.

[33]- R. O. Watts. (1969) “ Percus- Yevic approximation for the truncated Lennard- Jones (6.12) Potential applied to Argon” *J. chem. Phys*, **50**, pp. 984-988.

[34]- O. Vazquez, J. N. Herrera, L. Blum. (2003) “Static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukawa mixture” *Physica A*, **325**, pp. 319-332.

[35]- F. Kermanpour, M. Fattahi. (2009) “ Prediction of structure factor behavior of mono atomic fluids using the HNC approximation and the ISM equation of state”, *J. molecular liquids*, **148**, pp. 13-17.

[36]- N. Farzi, R. Safari. (2005) “ Derivation of structure factor S(Q),and direct correlation function of liquid alkali metals and simple fluids using the LIR”, *Fluid Phase Equilibria*, **236**, pp. 212-221.

[37]- P. G. Mikolaj, C. J. Pings. (1967) “ Structure of liquids.IV. Direct correlation

function of liquid Argon”, *J. Chem. Phys.*, **46**, pp. 1412-1420.

[38]- 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.

[39]- S. W. Brelvi, J. Pings. (1972) “Analysis of a first- order perturbation theory for the direct correlation function of dense fluids”, *Can. J. Chem*, **50**, pp. 3135-3143.

[40]- D. Henderson, S.J. Davison. (1967) “**Statistical mechanics**”, New York.

[41]- J. K. Percus, G. J. Yevic. (1985) “Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates”, *phys. Rev*, **11**, pp. 1-13.

[۴۲]- گوهرشادی الف، موسوی م، (۱۳۸۶)، “ترمودینامیک آماری”، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد.

[43]- X. L. Chun, Z. H Wang, Y.G. Li, J. F. Lu. (2002) “ Two- body integral for hard sphere fluid based on Tang-Lu RDF expression” *Fluid Phase Equilibria*, **201**, pp. 37-45.

[44]- M. A. Bedia, E. Katza, D. Valla. (2008) “ Solution the Percus- Yevick equation for hard hyperspheres, in even dimensions”, *J. Chem. Phys.*, **129**, pp. 1-11.

[45]- J. M. Bomont. (2008) “ **Recent advances in the field of integral equation theories: bridge functions and applications to classical fluids**”, John Wiley & sons, New York.

[46]- S.K. Sinha. (2005) “ **Introduction to statistical mechanics**”, Alpha Science, India.

[۴۷]- پراوسنیتیس ج، (۱۳۷۹)، “ترمودینامیک مولکولی تعادل‌های فازی سیال”، جلد دوم، وفایی سفتی م، دفتر نشر آثار علمی دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

[48]- D. Henderson. (1975) “ Direct correlation function: hard sphere fluid”, *J. chem. Phys.*, **63**, pp. 601-606.

[49]- K. Katsov, J. D. Weeks. (2000) “ Determining liquid structure from the tail of the direct correlation function”, *J. Statistical. Phys.*, **100**, pp. 107-134.

[50]- C. M. Bride. (2006) “ **Computers and liquid state statistical mechanics**”, CSIC, Spain.

[51]- D. B. Atoms, G. Stell. (2004) “ Reformulation of Week-Chander-Anderson perturbation theory direct in terms a Hard-Sphere reference system” *J. phys. Chem. B*, **108**, pp. 6877-6882.

[52]- L. Lloyd, (1998), “ **Molecular thermodynamics of non ideal fluids**”, Butter worth publisher, Okhama.

[53]- <http://www.Answers.com./topic/structure-factor-1>.

- [54]- M. Kaliadoss, S. Ravi. (2002) “ New method of determining the structure factor of real liquids and their mixtures using ultrasonic velocity” *Physica A*, **312**, pp. 59-69.
- [55]- G. F. Mazenko. (2006) “ **Non equilibrium statistical mechanics**”, WILEY-VCH, Germany.
- [56]- A. V. Cruz, J. N. Herrera. (2008) “ Static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukawa mixture”, *physica A*, **387**, PP. 5696-5706.
- [57]- R. Winter, C. Pilgrim, E. Hensel (1991) “The static and dynamic Structure factor of expanded liquid alkali metals”, *Physique I*, 1, pp. 45-49.
- [58]- P. A. Egelstaff. (1967) “**An Introduction to liquid state**”, Academic London, England, pp. 21-22.
- [59]- J. H. Nixon, M. Silbert. (1982) “ On the long-wavelength behavior of structure factor of classical fluids and its derivatives: a few general results”, *J. Phys. C*, **15**, pp. 165-169.
- [60]- Y. Wased. (1980), “ **The structure of Neon-crystalline materials**”, Mc- Graw-Hill, New York.
- [61]- I. L. McLaughlin, M. Silbert, W. H. Young. (1981), “ Low angle structure factors of liquid aluminium in the mean density approximation”, *Phys.lett.* **84A**, PP. 332-334.
- [62]- 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*, **11**, pp. 2437-2452.
- [63]- J. M. Bomont, N. Jakse, J. L. Bretonnet. (1998) “ Structure of fluid Krypton using the integral- equation theory for three body” *Phys, Rev B*, **57**, pp. 1027-10220.
- [64]- L. Bretonnet, N. Jakse. (1998) “ Analysis of two integral equations for simple liquids” *Phys. Rev B*, **46**, pp. 5717-5720.
- [65]- J. Hurter, J. S. Rowlinson. (1968) “ **Simple dense fluid**”, edited H. L. Frischand, Z. W. Salaberg, Academic, New York.
- [66]- R. Evans, T.J. Sluckin. (1981) “ The role of attractive forces in the structure of simple liquid: a theory for small angle scattering”, *J. Phys. C*, **14** , pp. 2559-2580.
- [67]- I. L. McLaughlin, W. H. Yough. (1982) “ Low-angle Structure factor calculations for some monoatomic liquids away from their triple”, *J. Phys.*, **15**, pp. 1121-1128.
- [68]- E. Guarini, R. Magli, M. Tau, F. Barocchi, G. Casanova, L. Reatto. (2001) “Many-body interaction effects on the the low-k structure of liquid Kr”, *Phys. Rev. E*, **63**, pp. 522201-52205.

- [69]- F. Formisano, F. Barocchi, R. Magli. (1998) “ Long- range interactions in Xenon”, *Phys. Rev. E*, **58**, pp. 2648-2651.
- [70]- E. Guarini, G. Casanova, U. Bafile, F. Barocchi. (1999) “ Structure of gaseous Kr in the low-q region by neutron scattering and interaction”, *Phys. Rev. E*, pp. 6682-6690.
- [71]- M. Moosavi, SH. Sabzevari. (2012) “ A new regularity and an equation of state alkali metals over the whole liquid range”, *Fluid Phase Equilibria*, 329, pp. 63-70.
- [72]- R. W. Ohse', J. F. Babelot', J. Magill, M. Tetenbaum (1985) “ An Assessment of the Melting, Boiling, and Critical point data of the alkali”, *Pure & App. Chem*, **5**, 10, pp. 1407-1426.
- [73]- [http:// en. Wikipedia. Org / Wiki/ rubidium](http://en.wikipedia.org/wiki/rubidium).
- [74]- H. Nikoofard, B. A. Esmaili (2013) “ Determination of the structure factor for the rare gas fluids based on the ORPA theory and LIR equation of state” *Mol.Phys.***111**, pp. 992.
- [75]- D. Henderson, E. W. Grundke (1975) “Direct correlation function: Hard sphere fluid” *J. Chem. Phys*, **63**, pp. 602-607.
- [76]- H. Nikoofard, T. Rezaye. A. H. Amin (1975) “ The static structure factor of monatomic liquids using an analytical expression for hard-sphere correlation function” *Phys. Chem. An India*. **8(4)**. pp. 126-131.
- [77]- D. Pini, G. Stell, N.B. Wilding (1998) “A liquid – state theory that remains successful in the critical region” *Mol. Phys*, **95**, pp. 483
- [78]- H. Nikoofard, A. H. Amin (2013) “Use of the Attractive Hard-Core Yukawa Interaction for Predicting of the Small- k Behavior of the Structure Factor for Simple Fluids” *J.Phys.Soc. Jap*, **82**, pp. 084602.
- [79]- J. N. Herrera, P. T. Cummings, H. Ruaiz-estrada (1999) “Static structure factor for simple liquid metals” *Molecular Phys*, 96, **5**, pp. 835-847.
- [80]- E. Keshavarzi, M. Kamalvand (2004) “ Prediction of the Small- k Behavior of the Structure Factor ($S(k)$) for Rubidium and Cesium via a New Model for the Direct Correlation Function and Evaluation of Some Reported Effective Pair Potentials” *J. Phys. ChemB*, **108**, pp. 11073-11079.

Abstract

In the this work, structure of liquid alkali metals has been studied using of calculations of structure factor, $S(k)$. In the presented model, direct correlation function, $c(r)$, has been considered into core and tail contributions via the first thermodynamic perturbation theory. The Verlet-Weis equation of hard-sphere fluid was used to describe of core part of $c(r)$ in which the molecular diameter parameter obtains by Barker-Henderson method at any temperature. Tail part of $c(r)$ related to a Yukawa pair potential via a linear form which well depth parameter considered to be effective and can be calculated at any temperature and density. We have used the linear isotherm regularity equation of state, LIR, to calculate inter molecular parameters. Using of presented model we have calculated behavior of $S(k)$, for the liquid rubidium and also the liquid cesium in wide range of thermodynamic states. Calculation results showed a good agreement with experimental data which are available in the literatures. This agreement was better in high densities region of fluids. It is considerable that our model can be show the Ornstein-Zernik behavior of $S(k)$ in small- k region, which is one of advantage of model. Also, the model can is capable to be predict the values of $S(0)$ in different thermodynamic region.

Key words: Liquid alkali metals, Linear isotherm regularity equation of state, Structure factor, Direct correlation function.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

Study of the structure factor for liquid alkali metals by integral equations method with the Linear Isothermal Regularities (LIR)

Leila Haji ashrafi

Supervisor(s):

Dr. Hossein Nikoofard

Advisor:

Dr. Zahra Kalantar

February 2014

