

دانشگاه صنعتی شاهرود

وزارت علوم تحقیقات و فناوری  
دانشگاه صنعتی شاهرود  
حوزه معاونت پژوهشی و فناوری

گزارش پایانی طرح پژوهشی:

مطالعه ساختار سیالات تک اتمی با استفاده از نظریه اختلال  
ترمودینامیکی برای پتانسیل جفت مؤثر

کد طرح ۲۲۰۲۱

حسین نیکوفرد  
استادیار دانشکده شیمی

مجری:

دانشگاه صنعتی شاهرود

محل اجرای طرح:

"این طرح با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است و تاریخ های

تصویب و خاتمه آن به ترتیب ۸۵/۲/۳ و ۸۶/۲/۲۳ می باشد"

# تشر و قدردانی

این پژوهش با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گردیده است و از تمام عزیزانی که در انجام این پروژه یاری نموده‌اند کمال تشکر و امتنان می‌گردد. به ویژه حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود:

جناب آقای دکتر شریعتی، معاونت محترم پژوهشی دانشگاه  
جناب آقای دکتر هراتی زاده مدیر محترم امور پژوهش دانشگاه  
داوران محترم طرح  
همکاران محترم دانشکده شیمی  
و سر کار خانم آزادخواه در حوزه مدیریت پژوهشی

## فهرست مطالب :

ث	چکیده
ج	عنوان شکل‌ها
ح	عنوان علائم و اختصارات
۱	مقدمه
۴	۱- نظریه های سیال چگال
۴	۱-۱- نظریه لنارد - جونز - دونشر
۷	۱-۲- نظریه توابع توزیع
۷	۱-۲-۱- تابع همبستگی جفت $g(r)$
۱۲	۱-۲-۲- محاسبه خواص ترمودینامیکی با استفاده از تابع $g(r)$
۱۴	۱-۲-۳- تابع همبستگی مستقیم $c(r)$
۱۷	۱-۳- نظریه اختلال ترمودینامیکی
۱۸	۲- تابع فاکتور ساختار سیال $S(k)$
۱۸	۲-۱- روش های اندازه گیری فاکتور ساختار سیال
۲۳	۲-۲- اهمیت فاکتور ساختار در ناحیه $k$ - کم
۲۷	۳- ارائه یک مدل نظری برای مطالعه ساختار سیالات تک اتمی
۲۸	۳-۱- یک تعریف جدید برای تابع $c(r)$
۳۲	۳-۲- انتخاب مدل پتانسیل بر همکنش سیستم
۳۴	۳-۳- محاسبه فاکتور ساختار در $k$ - کم با استفاده از تعریف جدید تابع $c(r)$
۳۶	۴- پیش بینی رفتار $S(k)$ در $k$ - کم در نواحی مختلف ترمودینامیکی

۳۶	۴-۱- سیالات تک اتمی
۳۸	۴-۲- سیال لنارد - جونز
۴۱	۴-۳- سیال کرات سخت
۴۲	۴-۴- سیال یوکاوا
۴۴	۵ - نتیجه گیری
۴۶	۶ - منابع

## مطالعه ساختار سیالات تک اتمی با استفاده از نظریه اختلال ترمودینامیکی برای پتانسیل جفت مؤثر

### چکیده:

پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی و ساختار سیالات چگال نیاز به فهم صحیح پتانسیل برهمکنش بین اتمی دارد. اغلب مدل‌های برهمکنش واقعی از بررسی فاکتور ساختار سیال، ناشی از مشاهدات تجربی پراش اشعه نوترونی و اشعه-X به دست آمده‌اند. این کمیت که رابطه بسیار نزدیکی با چگالی افت و خیز دارد سهم برهمکنش‌های برد کوتاه و برهمکنش‌های برد بلند را مشخص می‌سازد. امروزه، محاسبه نظری فاکتور ساختار سیال از طریق نظریه‌های توسعه‌یافته سیالات چگال، معیاری از سنجش و ارزیابی مدل پتانسیل ارائه شده است. در این طرح، پتانسیل برهمکنش سیال تک اتمی با استفاده از تقریب جفت، به صورت پتانسیل‌های جفت مؤثر در نظر گرفته می‌شود. پارامترهای مولکولی مؤثر وابسته به دما و فشار هستند که سهم پتانسیل سه ذره‌ای را در بر می‌گیرد. پتانسیل برهمکنش سیال به روش نظریه اختلال به دو سهم مرجع و اختلال تقسیم می‌شود. دافعه برد کوتاه سیالات کرات سخت از تقریب پرکاس-ایویک برای سهم مرجع و نیروهای برد بلند پتانسیل‌های واقعی نظیر پتانسیل لnard - جونز و یوکاوا برای سهم دنباله (عامل اختلال) در نظر گرفته می‌شود. با به کارگیری نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع و روش معادلات انتگرالی، فاکتور ساختار برای سیالات تک اتمی در محدوده دما و فشار سیال چگال محاسبه می‌گردد. در انتها به منظور ارزیابی مدل و دقت محاسبات، نتایج به دست آمده آن با مقادیر تجربی و مقادیر سایر مدل‌های قابل دسترس مقایسه شده‌اند.

## عنوان شکل‌ها:

شکل (۱-۱) تابع توزیع شعاعی نوعی برای سیال آرگون در دما و چگالی معین [۶].

شکل (۲-۱) تابع همبستگی کل،  $h(12)$ ، تابع همبستگی مستقیم،  $c(12)$ ، و تفاوت این دو بر حسب فاصله  $r$  [۴].

شکل (۱-۲) الگوی پراش نور برای الف) یخ بلوری، ب) آب مایع [۴].

شکل (۲-۲) فاکتور ساختار بر حسب بردار موج برای سیال آرگون در دمای 85K و چگالی  $35.29 \text{ mol.L}^{-1}$  [۴].

شکل (۳-۲): فاکتور ساختار سیال در مجاورت نقطه بحرانی و کمتر از نقطه بحرانی [۴].

شکل (۴-۲) اکتور ساختار بر حسب بردار موج کاهش یافته: (۰۰۰) نتایج محاسبات دینامیک مولکولی برای سیال لنارد-جونز، (+++) داده‌های تجربی و (—) نتایج مربوط به سیال کره سخت با قطر مؤثر در الف)  $T^* = 0/827$ ،  $\rho^* = 0/75$  و ب)  $T^* = 1/326$ ،  $\rho^* = 0/5242$  [۳۱].

شکل (۵-۲) مقایسه رفتار تجربی  $S(k)$  در  $k$  کم (نقاط) با نتایج حاصل از محاسبات MHNC با پتانسیل جفت AS و پتانسیل سه‌تایی (خط پر) و بدون پتانسیل سه‌تایی (خط چین) در الف) ۱۶۹ کلوین، ب) ۱۹۹ کلوین [۳۶].

شکل (۱-۳) تابع همبستگی مستقیم نئون مایع ( $\sigma = 2/9 \text{ \AA}$ ) در دمای ۳۵/۰۵ K و چگالی‌های (-.-)  $\text{nm}^{-3}$  ۳۴/۶۹، (—)  $\text{nm}^{-3}$  ۳۳/۳۸ و (---)  $\text{nm}^{-3}$  ۳۱/۶۹ [۴۵].

شکل (۲-۳) تقسیم بندی پتانسیل لنارد-جونز (۱۲-۶) به سهم‌های جاذبه و دافعه بر اساس نظریه اختلال.

شکل (۱-۴) نمایش تابع  $c(r)$  برای کریپتون مایع در دمای ۱۹۹ K و چگالی  $12/10 \text{ nm}^{-3}$  ( $r^* = \frac{r}{d_{eff}}$ ).

شکل (۲-۴) نمایش تابع  $c(r)$  برای آرگون مایع در دمای  $140\text{ K}$  و چگالی  $14/25\text{ nm}^{-3}$  ( $r^* = \frac{r}{d_{eff}}$ ).

شکل (۳-۴) رفتار  $S(k)$  در  $k$  کم برای سیال لnard جونز در  $T^* = 0/75$  و  $\rho^* = 0/9$ : (—) RPA, (---)

MDA و  $MC [50]$  و محاسبه شده از مدل .

شکل (۴-۴) مشابه با شکل (۳-۴) برای  $T^* = 1/6$  و  $\rho^* = 0/6$ .

شکل (۵-۴) رفتار  $S(k)$  در  $k$  کم برای سیال کرات سخت با حالت ترمودینامیکی  $T^* = 1/6$  و  $\rho^* = 0/6$ .

شکل (۶-۴): رفتار  $S(k)$  در  $k$  کم محاسبه شده بر اساس مدل برهمکنش یوکاوا برای سیال کریپتون در

$$T = 227.5\text{ K} \text{ و } \rho = 7.25\text{ nm}^{-3} [52].$$

## علائم و اختصارات:

$T (T^*)$	دما (دمای کاهش یافته)
$V (V^*)$	حجم (حجم کاهش یافته)
$\rho (\rho^*)$	چگالی (چگالی کاهش یافته)
$N$	تعداد ذرات
$r$	شعاع مولکول
$nm^{-3}$	واحد چگالی، (نانومتر) <sup>-3</sup>
$eff$	موثر
$\sigma$	قطر مولکولی منفرد
$\varepsilon$	عمق چاه پتانسیل
$d$	قطر مولکولی سیال کره سخت
$\phi (r)$	پتانسیل بر همکنش جفت
$g (r)$	تابع همبستگی جفت (شعاعی)
$c (r)$	تابع همبستگی مستقیم
$k$	بردار موج
$c(k)$	تبدیل فوریه تابع همبستگی مستقیم
$S(k)$	فاکتور ساختار سیال
$S(0)$	فاکتور ساختار سیال در $k = 0$
$OZ$	اورنشتین - زرنیک
$PY$	پرکاس - ایویک
$MC$	مونته کارلو
$MDA$	تقریب چگالی میانگین
$L - J$	لنارد - جونز



## مقدمه

اصولاً بررسی سیستم های چگال از نقطه نظر مولکولی بسیار مشکل است زیرا توزیع ذرات در این سیستم ها نه مانند گازهای رقیق به صورت تصادفی است و نه مانند جامدات، مولکولها در کل شبکه به صورت منظم توزیع شده اند. به عبارت دیگر در سیستم های چگال نه بی نظمی کامل (توزیع تصادفی) و نه نظم سراسری (حالت بلوری) وجود دارد بلکه فقط یک نظم موضعی<sup>۱</sup> وجود دارد. در ابتدا تصور می شد که برای توصیف حالت مایع می توان از گازهای چگال و یا جامدات بی نظم در دمای بالا کمک گرفت. از اینرو در گذشته تلاش های زیادی برای مطالعه سیستم های مایع با استفاده از این نظریه ها انجام گرفته است. اکنون کاملاً واضح است که در نظر گرفتن مایعات به صورت شبه جامد و یا گاز متراکم نگرش سطحی بیش نیست، هر چند که مایعات در شرایط حدی رفتار هر دو فاز (جامد و گاز) را نشان می دهند [۱-۳].

---

<sup>۱</sup> - local ordering

در سیالات چگال نمی توان از برهمکنشهای بین مولکولی صرف نظر کرد (مانند گازها) ولی به دلیل نظم کوتاه برد در آنها با جامدات هم قابل مقایسه نیستند. در مایعات، حجم متوسط قابل دسترس برای هر مولکول فقط حدود ۲۰ الی ۳۰ درصد بزرگتر از حجم یک مولکول است. بنابر این هر مولکول تقریباً با ۸ الی ۱۲ تا از نزدیکترین مولکولهای همسایه احاطه می شود. اگر یک مولکول فرضی را در سیال به عنوان مبنا، مولکول مرکزی، در نظر بگیریم به دلیل دافعه شدیدی که میان مولکولها در فواصل کمتر از قطر مولکولی ایجاد می شود، نزدیکترین مولکولهای همسایه یا اولین لایه در فاصله کمی بزرگتر از قطر مولکولی (متناسب با فاصله مینیمم چاه پتانسیل) در اطراف مولکول مرکزی قرار می گیرند و به همین ترتیب دومین لایه در فاصله بزرگتر از دو برابر قطر مولکولی تشکیل می شود. تعداد این لایه های مولکولی بسیار محدود است (۲ الی ۳ لایه) به طوری که حدوداً پس از سه قطر مولکولی میزان برهمکنشها به سمت صفر میل میکند و مولکولها دیگر نسبت به مولکول مرکزی دارای نظم نیستند. بنابر این در سیالات چگال، نظم ذرات موضعی و کوتاه برد است از اینرو نیروهای دافعه بین مولکولی نقش اصلی را در ساختار سیالات چگال بر عهده دارند.

هدف نهایی از توصیف مکانیک آماری در سیالات چگال، برقراری ارتباط بین خواص میکروسکوپی قابل مشاهده با جزئیات بین مولکولی ذرات سیستم است. بر این اساس برای توصیف ساختار و خواص ترمودینامیکی این سیالات، نظریه های مختلفی ارائه شده است که نظریه لnard-Jones-Devonshire<sup>1</sup> یکی از قدیمی ترین آنها است. یکی دیگر از نظریه هایی که برای سیالات ارائه شده است معادله حالت ویریال است. در این نظریه، یک سیستم  $N$  ذره ای را به یک مجموعه خوشه های یکتایی، دو تایی، سه تایی و ... مستقل تقسیم می کنند و سهم هر کدام را در معادله حالت منظور می نمایند. واضح است که چنین مدلی برای سیالات چگال کارایی چندانی ندارد. این مشکل از آنجا ناشی می شود که یافتن خوشه های یکتایی، دو تایی و ... مستقل در چنین سیستمهایی امکان پذیر نیست. زیرا هر مولکول همواره با حدود ۱۰ مولکول برهمکنش دارد.

مطالعه ساختار سیالات چگال با استفاده از آزمایشات پراکندگی اشعه  $X$  و تابش نوترونی و پی بردن به نظم کوتاه برد در این سیالات موجب ارائه نظریه های جدیدی بر اساس توابع توزیع گردیده است. یکی از

<sup>1</sup> - Lennard-Jones-Devonshire

این توابع، تابع همبستگی جفت<sup>۱</sup> یا تابع توزیع شعاعی<sup>۲</sup>،  $g(r)$ ، است. این تابع اهمیت خاصی در نظریه سیالات چگال دارد زیرا اگر انرژی سیستم  $N$  ذره‌ای به صورت تقریب جمع پذیر جفت گونه<sup>۳</sup> در نظر گرفته شود، در این صورت می توان تمام کمیت‌های ترمودینامیکی سیال را بر حسب این تابع به دست آورد. تابع همبستگی جفت را می توان به طور تجربی از آزمایشات پراکندگی به دست آورد ولی به دلیل محدودیت‌های آزمایشگاهی، تلاش های فراوانی برای محاسبه این تابع از طریق روش های نظری انجام شده است.

همچنین فاکتور ساختار سیال<sup>۴</sup>،  $S(k)$ ، که با تبدیل فوریه تابع  $g(r)$  مربوط است کمیّت بنیادی مهمی است که افت و خیزهای چگالی و نظم موضعی سیالات چگال را نشان می دهد. این پارامتر در سیالات ساده به طور منحصر به فردی قادر است برهمکنش بین مولکولی سیستم را مشخص سازد. با توجه به اهمیت فاکتور ساختار سیال و محدودیت‌های آزمایشگاهی برای اندازه گیری آن در سیالات مختلف، امروزه تلاش‌های فراوانی برای پیش بینی نظری آن صورت می گیرد. این کار، هم با استفاده از محاسبات شبیه سازی و دینامیک مولکولی و هم از محاسبه توابع همبستگی، به ویژه تابع همبستگی مستقیم، در نظریه های نوین سیالات چگال قابل انجام است.

ما در فصل اول و دوم این گزارش، با نظریه های سیال چگال شامل نظریه مقدماتی لنارد - جونز - دونشایر و نظریه نوین توابع توزیع شامل تابع توزیع شعاعی و تابع همبستگی مستقیم آشنا خواهیم شد. سپس با بیان نظریه اختلال و معرفی تابع فاکتور ساختار سیال به اهمیت این توابع در ترمودینامیک سیالات چگال آشنا می شویم. در فصل سوم گزارش، یک مدل جدید برای تابع همبستگی مستقیم ارائه و به کمک آن ساختار سیالات تک اتمی را مطالعه می نماییم. در نهایت در فصل چهارم با تجزیه و تحلیل نتایج مدل در سیالات مختلف، نتایج آن را با داده های تجربی و نتایج سایر مدل های دیگر که در منابع علمی قابل دسترس هستند مقایسه و ارزیابی می نماییم.

<sup>1</sup> - pair correlation function

<sup>2</sup> - radial distribution function

<sup>3</sup> - pairwise additivity approximation

<sup>4</sup> - structure factor

## ۱- نظریه های سیال چگال

### ۱-۱- نظریه لنارد - جونز - دونشایر

نظریه لنارد - جونز - دونشایر به نظریه سلول معروف است [۱]. در این نظریه فرض میشود که هر مولکول در سلولی محبوس است که جداره های آن را نزدیکترین همسایه ها تشکیل می دهد. بنابر این چنین فرضی بیشتر برای جامدات واقعیت دارد، اما فرض میشود که مولکول حبس شده در سلول تحت تاثیر پتانسیل برهمکنش با مولکولهای جداره حرکت می کند. این فرض با رفتار جامد متفاوت است، زیرا در جامد مولکول حول محل اشغال خود ارتعاش می کند. حجم موثر یا آزادی که مولکول حبس شده در آن حرکت می کند از این قرار است:

$$V_f = \int_{\Delta} e^{-[\phi(r)-\phi(0)]/kT} dr \quad (1-1)$$

که  $\phi(r)$  پتانسیل برهمکنش مولکول حبس شده با تمام مولکولهای جداره است وقتی که مولکول به فاصله  $r$  از مرکز سلول قرار گرفته باشد و  $\phi(0)$  مقدار آن است وقتی که مولکول در مرکز سلول باشد.  $\Delta$  حجم سلول را نشان می دهد. در واقع فاکتور بولتسمن  $\exp[-\{\phi(r)-\phi(0)\}/kT]$  را برای این منظور به کار رفته است که به مناطقی از سلول با پتانسیل برهمکنش پایین (حوالی مرکز سلول) بهای بیشتری و به مناطقی با پتانسیل برهمکنش بالا (حوالی جداره سلول) بهای کمتری داده شود. به عبارت دیگر مولکول حبس شده بیشتر وقت خود را در حوالی نقطه تعادل (مرکز سلول) می گذارند. احتمال یافتن آن در نزدیکی جداره بسیار کم است.

یک مولکول حبس شده را می توان یک مولکول گاز ایده آل فرض کرد که در حجم  $V_f$  (نه حجم ظرف) به طور آزاد حرکت می کند و در نتیجه تابع تقسیم آن عبارت است از:

$$q = \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} V_f \quad (2-1)$$

از آنجایی که هر مولکول حبس شده به پیرامون مکان اشغال خود محدود است،  $N$  مولکول سیال تمیز پذیرند و در نتیجه تابع تقسیم کل سیستم از این قرار است:

$$Q = e^{-N\phi(0)/2kT} \left[ \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} V_f \right]^N \quad (3-1)$$

صفر انرژی برای حالتی در نظر گرفته شده است که تمام مولکولها کاملاً از یکدیگر جدا شده باشند. چون انرژی یک مولکول در موقعیت تعادلش (مرکز سلول) برابر با  $\phi(0)$  است، انرژی کل سیستم در حالت تعادل ظاهراً برابر با  $N\phi(0)$  است. چون انرژی برهمکنش هر مولکول را دوبار به حساب آورده شده است انرژی کل سیستم در حالت تعادل برابر با  $N\phi(0)/2$  است. معادله (3-1) شبیه تابع تقسیم جامد براساس نظریه انیشتاین است. به عبارت دیگر معادله (3-1) اساساً تابع تقسیم کلاسیکی یک جامد است، با این تفاوت که مولکولها به جای ارتعاش حول محل اشغال خود، در حجم  $V_f$  در پیرامون خود حرکت می کنند.

برای اینکه نظریه سلول بیشتر برای سیال قابل کاربرد باشد لازم است معادله (3-1) را با استفاده از تقریب دیگری تصحیح کنیم که بیشتر به خواص سیال مربوط شود. حرکت یک مولکول در جامد به پیرامون محل اشغال خود محدود است و هرگز مجاز نیست از این محل زیاد دور شود. در حالی که در یک گاز هر مولکول مجاز است در سرتاسر حجم ظرف حرکت کند. در نتیجه انتروپی گاز بیش از انتروپی جامد است. به چنین انتروپی اضافی انتروپی اشتراکی<sup>1</sup> گویند [3-1].

محاسبات نشان داده اند که انتروپی گاز به اندازه  $Nk$  بیش از انتروپی جامد است. از این رو  $Nk$  انتروپی اشتراکی گاز نامیده می شود. مقدار انتروپی اشتراکی مایع بینابین مقدار مربوط به جامد و گاز است و انتظار داریم مقدار آن با دما افزایش یابد. واضح نیست تغییرات آن بین نقطه ذوب و نقطه جوش (از لحاظ کمی) چگونه است. در نظریه سلول فرض می شود که مقدار انتروپی اشتراکی مایع با مقدار مربوط به گاز (یعنی  $Nk$ ) برابر است. برای ایجاد چنین انتروپی اضافی باید طرف راست معادله (3-1) را در فاکتور  $e^N$  ضرب کنیم. در این صورت تابع تقسیم سیال متراکم بر اساس نظریه لنارد - جونز - دونشر عبارت است از:

$$Q = e^{-N\phi(0)/2kT} \left[ \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} V_f e \right]^N \quad (4-1)$$

توجه کنید که  $V_f$  تابع دانسیته و دماست و  $\phi(0)$  فقط به دانسیته بستگی دارد.

<sup>1</sup> - communal entropy

با محاسبه پتانسیل  $\phi(r) - \phi(0)$  می‌توان  $V_f$  را محاسبه کرد و با جاگذاری  $V_f$  به دست آمده در معادله (۱۱-۲) تابع تقسیم  $Q$  به دست می‌آید. با داشتن  $Q$  به سهولت معادله حالت و سایر کمیت‌های ترمودینامیکی قابل محاسبه هستند. معادله حالت چنین به دست می‌آید:

$$\frac{PV}{kT} = 1 - \frac{2C\varepsilon}{kT} \left[ \left[ \frac{V^*}{V} \right]^2 - \left[ \frac{V^*}{V} \right]^4 \right] + \frac{4C\varepsilon}{kT} \left[ \left[ \frac{V^*}{V} \right]^4 \frac{g_1}{g} - \left[ \frac{V^*}{V} \right]^2 \frac{g_m}{g} \right] \quad (5-1)$$

$g$ ،  $g_1$  و  $g_m$  انتگرال‌های پیچیده‌ای هستند که باید آنها را به صورت عددی برحسب حجم کاهش یافته  $V/V^*$  و دمای کاهش یافته  $T^* = kT/\varepsilon$  محاسبه کرد. این توابع به طور وسیعی در نوشتارهای علمی جدول‌بندی شده‌اند. همچنین توابع ترمودینامیکی محاسبه شده از نظریه لنارد-جونز-دونشر نیز در مراجع مختلف وجود دارد (کتاب هرشفلدر، کرتیس و برد [۳]).

معادله (۵-۱) معادله حالت لنارد-جونز-دونشر است. چون این معادله برحسب حجم کاهش یافته  $V/V^*$  و دمای کاهش یافته  $T^* = kT/\varepsilon$  کلی است و به نوع ماده بستگی ندارد اصل حالت‌های متناظر را پیش‌بینی می‌کند. این معادله حالت نقطه بحرانی را نیز پیش‌بینی می‌کند. برای همدماهای پایین‌تر از دمای بحرانی و در منطقه تبدیل فاز، منحنی‌ها به شکل حرف  $k$  هستند. این رفتار غیر واقعی به خاطر تقریب‌های است که در نظریه از آنها استفاده شده است. این رفتار شبیه رفتاری است که معادله واندروالس پیش‌بینی می‌کند. معادله لنارد-جونز-دونشر به طور وسیعی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی سیالات به کار رفته است.

نظریه لنارد-جونز-دونشر یک نظریه کاملاً مولکولی است و پارامترهای مولکولی آنرا می‌توان از مکانیک کوانتومی به دست آورد. ماهیت این نظریه طوری است که برای سیال چگالتر و برای دماهای پایین‌تر مناسبتر است. این نظریه برای مواردی تعمیم داده شده است که برهمکنش‌های مولکول حبس شده با مولکول‌های دورتر نیز در آن منظور شده است. نتایج به دست آمده با نتایجی که در اینجا ارائه شد تفاوت عمده‌ای ندارد. جالب است که این نظریه رفتاری را برای سیالات بسیار متراکم پیش‌بینی میکند که با واقعیت مطابقت دارد.

## ۱-۲- نظریه توابع توزیع

### ۱-۲-۱- تابع همبستگی جفت

سیستمی متشکل از  $N$  ذره را در حجم  $V$  و در دمای  $T$  در نظر می‌گیریم. احتمال این که ذره ۱ حول  $r_1$  در المان حجم  $dr_1$ ، ذره ۲ حول  $r_2$  در المان حجم  $dr_2$  و به طور کلی ذره  $j$ ام حول  $r_j$  در المان حجم  $dr_j$  باشد با در نظر گرفتن مجموعه کانونیکال<sup>۱</sup>، چنین معین می‌شود [۴]:

$$P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N = \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} dr_1 \dots dr_N \quad (6-1)$$

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_1 \dots dr_N \quad (7-1)$$

که  $Z_N$  انتگرال پیکربندی،  $U_N$  پتانسیل پیکربندی و  $\beta = \frac{1}{kT}$  است.

احتمال این که ذره ۱ حول  $r_1$  در المان  $dr_1$ ، ... و ذره  $N$  حول  $r_N$  در المان  $dr_N$  باشد و پیکربندی سایر ذرات هر چه که می‌خواهد باشد، عبارت است از:

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

در واقع  $P^{(n)}$  چگالی احتمال است و از انتگرال گیری طرفین معادله ۶-۱ بر روی  $r_{n+1}$  تا  $r_N$  به دست می‌آید. احتمال این که 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:

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) \quad (9-1)$$

که ضریب  $\frac{N!}{(N-n)!}$  تعداد راه‌های انتخاب  $n$  ذره از بین  $N$  ذره و توزیع آن بر اساس آن چه که گفته شد، است. مثلاً برای انتخاب اولین ذره  $N$  حق انتخاب و برای دومی  $N-1$  حق انتخاب وجود دارد. اگر  $n$  را در معادله ۹-۱ برابر با یک قرار دهیم تابع  $\rho^{(1)}(r_1)$  که ساده‌ترین تابع توزیع است به دست می‌آید.  $\rho^{(1)}(r_1) dr_1$  یافتن یک مولکول حول  $r_1$  در المان حجم  $dr_1$  را نشان می‌دهد. این احتمال در جامدات تابع متناوبی است که برای محل‌های اشغال شبکه ماکزیمم بسیاری تیزی دارد و در بقیه نقاط صفر است. در

<sup>۱</sup> - canonical ensemble

سیالات، این احتمال برای تمام نقاط درون سیال یکسان است یعنی  $\rho^{(1)}(r_1)$  مستقل از موقعیت حجمی  $r_1$  است. بنابراین برای سیالات می توان چنین نوشت :

$$\int \rho^{(1)} dr_1 = \rho^{(1)} \int dr_1 = \rho^{(1)} V \quad (10-1)$$

اما براساس معادله ۹-۱ ،

$$\rho^{(1)} = NP^{(1)}(r_1) \quad (11-1)$$

و براساس معادله ۸-۱،

$$P^{(1)}(r_1) = \int \dots \int \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} dr_2 \dots dr_N \quad (12-1)$$

که چون  $P^{(1)}(r_1)$  هم مستقل از  $r_1$  است، معادله ۱۲-۱ را می توان چنین نوشت :

$$P^{(1)}(r_1) = \frac{1}{V} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_1 \dots dr_N}{Z_N} = \frac{1}{V} \quad (13-1)$$

با قرار دادن  $P^{(1)}(r_1)$  از معادله ۱۳-۱ در معادله ۱۱-۱ نتیجه می گیریم که :

$$\rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho \quad (14-1)$$

به عبارت دیگر احتمال یافتن یک ذره در واحد حجم سیال با چگالی سیال برابر است. به همین ترتیب تابع احتمال  $\rho^{(n)}$  را می توان با استفاده از معادله ۸-۱ به دست آورد . البته واضح است که  $\rho^{(n)}$  به خاطر وجود برهمکنشها اگر چه با  $\rho^n$  متناسب است ولی با آن یکسان نیست . این تناسب را می توان با تعریف تابع همبستگی  $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$  برای  $n$  ذره چنین نوشت :

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \rho^n g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) \quad (15-1)$$

که اگر مولکولها مستقل از یکدیگر باشند  $U_N$  در معادله ۸-۱ برابر با صفر می شود و  $\rho^{(n)}$  با  $\rho^n$  برابر خواهد شد که به آن توزیع تصادفی می گویند. بنابراین فاکتور  $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$  برای تصحیح توزیع تصادفی و به عبارت دیگر برای نشان دادن میزان وابستگی یا همبستگی بین ذرات به کار می رود و به همین دلیل به تابع همبستگی معروف است. براساس معادلات ۸-۱ ، ۹-۱ و ۱۵-۱ تابع همبستگی چنین معین می شود :

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (16-1)$$



اگر در معادله ۱-۱۶،  $n$  را برابر با ۲ قرار دهیم، تابع همبستگی جفت یا تابع توزیع شعاعی جفت  $g^{(2)}(r_1, r_2)$ ، به دست می آید. این تابع برای سیالات متشکل از مولکولهای کروی متقارن، به فاصله بین مولکولهای ۱ و ۲،  $r_{12}$ ، بستگی دارد. معمولاً برای سهولت  $r_{12}$  را با  $r$  و تابع توزیع شعاعی جفت را به صورت  $g(r)$  می نویسیم:

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (17-1)$$

در مورد گازهای ایده‌ال،  $U_N = 0$  خواهد بود و معادله ۱-۱۷ به صورت زیر در می آید:

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \dots \int dr_3 \dots dr_N}{\int \dots \int dr_1 \dots dr_N} = \frac{N(N-1)V^{N-2}}{\rho^2} \quad (18-1)$$

$$g(r) = 1 - \frac{1}{N} \approx 1$$

معادله ۱-۱۸ نشان می دهد که در غیاب نیروهای بین مولکولی، هر مولکول با احتمال یکسان در هر جایی از سیستم نسبت به مولکول مرکزی یافت می شود. به عبارت دیگر احتمال یافتن یک مولکول در فاصله  $r$  از مرکز مولکول دیگر با چگالی سیستم برابر است. در این صورت اصطلاحاً گفته می شود که سیستم بدون ساختار<sup>۱</sup> است. در هر توزیع تصادفی که نمایانگر عدم وجود برهمکنش های بین مولکولی است،  $g(r) = 1$  است. ولی در سیال واقعی با پتانسیل برهمکنش بین مولکولی، احتمال اینکه مولکولی در واحد حجم در فاصله  $r$  از مرکز مولکول مرجع، با چگالی سیستم برابر نیست. اگر در دمای  $T$  و چگالی  $\rho$ ، مولکولی را در مرکز مختصات در نظر بگیریم،  $g(r)$  احتمال یافتن یک مولکول در فاصله بین  $r$  و  $r + dr$  از مولکول مرکزی است. بنابراین تعداد مولکولهای حول  $r$  در المان  $dr$  برابر با  $\rho g(r) dr$  است و خواهیم داشت که

$$\int_0^\infty \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N \quad (19-1)$$

در واقع می توان تصور کرد حاصلضرب  $\rho g(r)$  چگالی موضعی<sup>۲</sup> را در فاصله  $r$  نسبت به مولکول مرکزی نشان می دهد. به عبارت دیگر چگالی در فاصله  $r$ ،  $\rho(r)$ ، چنین تعریف می شود:

$$\rho(r) = \rho g(r) \quad (20-1)$$

<sup>۱</sup> -structureless

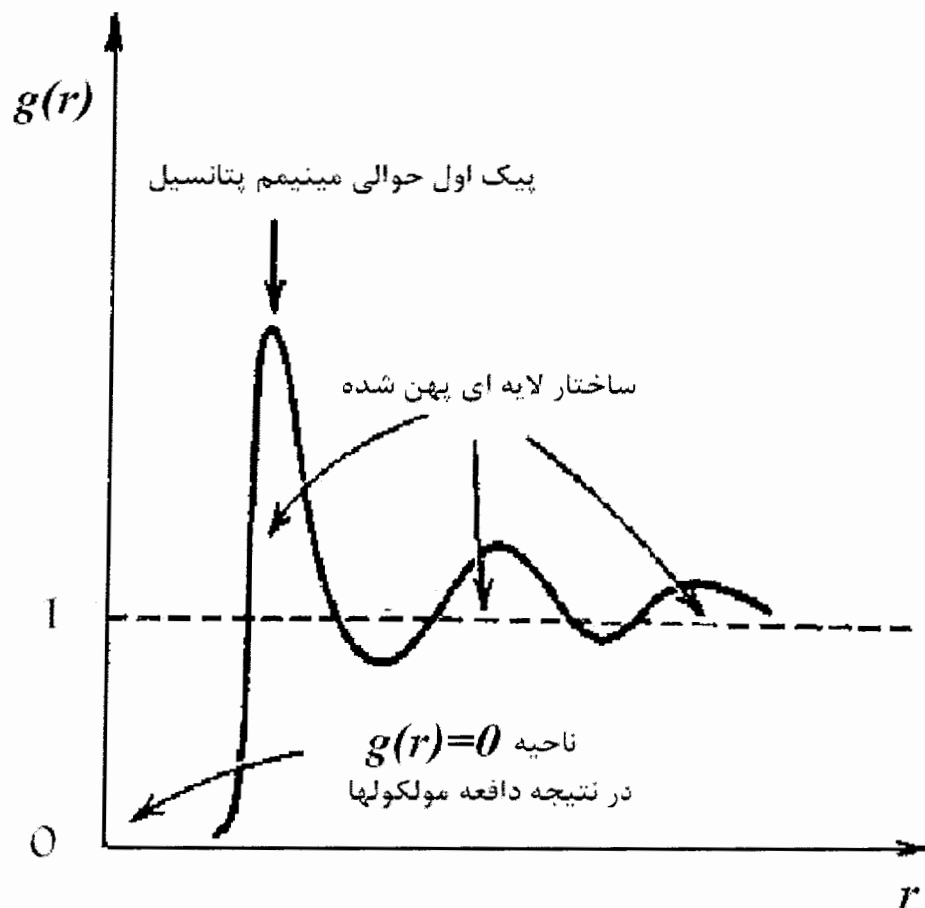
<sup>۲</sup> - local density

وقتی که  $r \rightarrow 0$  میل می کند ، مولکول ها عملاً به صورت کرات سخت عمل می کنند و در نتیجه پتانسیل برهمکنش به سمت بینهایت میل می کند و بنابراین برای فواصل کمتر از قطر مولکولی انتظار داریم که

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) \rightarrow \infty \quad (1-1)$$

در فاصله های زیاد نیز، چون بر همکنشهای بین مولکولی به سمت صفر میل می کنند چگالی موضعی با چگالی متوسط سیستم برابر و  $g(r) = 1$  خواهد شد . در واقع در فاصله های زیاد، برهمکنش مؤثری بین مولکول مرکزی و سایر مولکولها وجود ندارد. بنابراین توزیع نسبت به مولکول مرکزی کاملاً تصادفی است [۵].

در شکل (۱-۱) تابع  $g(r)$  آرگون در دما و چگالی معین نشان داده شده است [۶].



شکل (۱-۱) تابع توزیع شعاعی نوعی برای سیال آرگون در دما و چگالی معین [۶].

مطابق شکل (۱-۱) تابع  $g(r)$  دارای یک پیک بلند و تعدادی نوسانات میرا با دامنه کمتر حول مقدار واحد است. موقعیت پیک اول که در حوالی مینیمم چاه پتانسیل ،  $r_0$  ، قرار دارد ، متناسب با مکان هندسی

نزدیکترین مولکول های همسایه نسبت به مولکول مرکزی است. سطح زیر پیک اول با عدد کئوردیناسیون<sup>۱</sup>  $Z_c$ ، لایه اول برابر است :

$$Z_c = 4\pi \int_0^r g(r)r^2 dr \quad (22-1)$$

به عبارت دیگر در مایعات اولین لایه مولکولی در فاصله کمی بزرگتر از قطر مولکولی، مولکول مرکزی را احاطه می کنند. چون برد پتانسیل بر همکنش بین مولکولی حدوداً ۲ الی ۳ برابر قطر مولکولی است، احتمال اینکه مولکولهایی در لایه دوم و سوم نسبت به مولکول مرکزی دارای نظم باشند نیز وجود دارد. با افزایش فاصله از مولکول مرکزی، بر همکنش بین مولکولی (جاذبه بین مولکولی) کاهش می یابد. بنابراین ارتفاع و سطح زیر پیکهای بعدی کم می شوند. به طوری که بعد از چند قطر مولکولی دیگر پیکی مشاهده نمی شود. به عبارت دیگر، مولکول مرکزی در توزیع مولکولها تا چندین لایه مجاور خود نقش دارد و در فاصله های بیشتر، هیچگونه همبستگی بین مولکول مرکزی و مولکولهای دیگر وجود ندارد (توزیع تصادفی). به این فاصله، یعنی بیشترین فاصله ای که یک مولکول بر مولکول دیگر تاثیر می گذارد، اصطلاحاً طول همبستگی<sup>۲</sup> می گویند. در فواصل بیش از طول همبستگی، ساختار سیال مستقل از موقعیت مولکول مرکزی است،  $g(r) = 1$  [۹-۷].

تابع همبستگی جفت علاوه بر فاصله به حالت ترمودینامیکی سیستم نیز بستگی دارد [۴]. در یک دمای ثابت، هرچه فاصله از مولکول مرکزی بیشتر می شود نسبت انرژی جنبشی به پتانسیل بیشتر شده در نتیجه مولکولهای لایه دوم و سوم با سرعت بیشتری مبادله شده و پهنای لایه ها مرتباً افزایش می یابد. به طور تجربی مشخص شده است که سطح زیر پیک اول (عدد کئوردیناسیون) با چگالی به طور خطی افزایش می یابد، در صورتی که موقعیت آن تغییر چندانی با چگالی ندارد [۴، ۱۰]. ارتفاع و پهنای پیکهای تابع  $g(r)$  به دما نیز بستگی دارد. همان طور که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است با افزایش دما، نظم منطقه ای کاهش می یابد و تعداد مولکولها در لایه اول کم می شود.

با توجه به توضیحات ارائه شده برای تابع  $g(r)$  فیزیک مسئله بسیار روشن به نظر می رسد. اکنون لازم می دانیم که اهمیت تابع  $g(r)$  را در سیالات چگال شرح دهیم. از آن جا که این تابع به طور تجربی قابل تعیین است و همچنین با استفاده از تقریب جمع پذیری جفت گونه می توان تمام خواص ترمودینامیکی سیال را از

<sup>۱</sup> - coordination number

<sup>۲</sup> - correlation length

روی آن مشخص کرد، این تابع جایگاه خاصی در ترمودینامیک آماری دارد. به عنوان نمونه در بخش بعدی، چند خاصیت ترمودینامیکی را با استفاده از تابع  $g(r)$  به دست می آوریم.

### ۲-۲-۱- محاسبه خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از تابع $g(r)$

اگر انرژی پتانسیل پیکربندی سیستم  $N$  ذره‌ای،  $U_N$ ، را بتوان به صورت تقریب جمع پذیر جفت گونه نوشت، آنگاه هر ذره با  $N-1$  ذره دیگر، بر همکنش خواهد داشت. بنابراین تعداد جفتهای موجود در سیستم  $\frac{1}{2}N(N-1)$  خواهد بود که در واقع از جمع پتانسیل بر همکنش جفتهای، پتانسیل پیکربندی محاسبه می شود. این فرض برای سیالات واقعی در حد چگالی های پایین قابل قبول است. چون می توان از بر همکنش های سه ذره ای به بالا صرف نظر کرد [۱۱،۴،۱].

اگر این فرض را بپذیریم آنگاه تمام کمیت‌های ترمودینامیکی سیال را می توان بر حسب تابع همبستگی جفت بدست آورد. به عنوان اولین مثال انرژی داخلی،  $E$ ، را به دست می آوریم. با استفاده از تابع تقسیم کلاسیکی سیستم تک اتمی،  $Q_N = \frac{Z_N}{N!\Lambda^{3N}}$ ، (که  $Q_N$  تابع تقسیم سیستم  $N$  ذره‌ای و  $\Lambda$  طول موج دو بروی حرارتی است) در مجموعه کانونیکال می توان انرژی داخلی را محاسبه نمود:

$$E = \frac{3}{2}NkT + kT^2 \left[ \frac{\partial Z_N}{\partial T} \right]_{N/V}$$

$$= \frac{3}{2}NkT + \frac{\int \dots \int U e^{-\beta U} dr_1 \dots dr_N}{Z_N} \quad (۲۳-۱)$$

جمله دوم سمت راست معادله ۲۳-۱، متوسط انرژی پتانسیل،  $\bar{U}$ ، را نشان می دهد لذا می توان نوشت:

$$E = \frac{3}{2}NkT + \bar{U} \quad (۲۴-۱)$$

در معادله ۲۴-۱ جمله اول متوسط انرژی جنبشی و جمله دوم متوسط انرژی پتانسیل را بر روی تمام پیکربندی های مولکولی سیستم نشان می دهد. با استفاده از تقریب جمع پذیری جفت گونه برای  $U_N$ ، انرژی پتانسیل متوسط به صورت  $\frac{N(N-1)}{2}$  جمله در می آید که شامل انتگرالهایی بر روی  $r_1$  تا  $r_N$  است و همگی به نتیجه یکسانی منجر می شوند. بنابراین می توان نوشت:

که عبارت  $(g(r)-1)$ ، تابع همبستگی کل،  $h(r)$ ، نامیده می شود. بدیهی است که در گازهای ایده‌آل که

$$g(r) = 1 \text{ است، معادله ۱-۳۱ به تراکم پذیری همدمای گاز ایده‌آل تبدیل می‌شود (} \kappa_T = \frac{1}{\rho kT} \text{) [۴].}$$

بدین ترتیب می توان نشان داد که تمام خواص ترمودینامیکی سیال چگال با استفاده از تابع توزیع شعاعی جفت قابل تعیین هستند. تابع  $g(r)$  نیز خود به سه روش تعیین می شود. اول روشهای تجربی مبتنی بر آزمایشات پراکندگی اشعه X یا پراکندگی نوترونی، دوم روش های نظری مبتنی بر حل معادلات انتگرالی و سوم روشهای مختلف شبیه سازی است. به دلیل آنکه این تابع به دما و چگالی وابسته است برای محاسبه خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از روش تجربی، باید در هر دما و چگالی آزمایش مستقلی انجام داد که مقرون به صرفه نیست. از طرفی روشهای شبیه سازی تعیین  $g(r)$  به دلیل حجم زیاد محاسبات به زمان طولانی نیاز دارند. ولی روشهای مبتنی بر حل معادلات انتگرالی سریعترین روش برای  $g(r)$  هستند [۱۳،۱۲]. در واقع، داشتن عبارت تحلیلی برای تابع توزیع شعاعی، تا حد زیادی از پیچیدگی های این روش می کاهد. هر چند ارائه معادله تحلیلی برای تابع  $g(r)$  کار ساده‌ای نیست ولی تلاش‌های زیادی در این زمینه انجام گرفته است [۱۳،۱۲]. البته به توجه به محدودیت تعیین تابع همبستگی، به ویژه در نواحی بحرانی و انتقال فاز، و معتبر نبودن فرض جمع پذیری پتانسیل پیکربندی در چگالی های بالا لازم است برای محاسبه خواص ترمودینامیکی سیالات چگال از تابع توزیع دیگر نیز استفاده شود. به عنوان مثال، استفاده از تابع همبستگی مستقیم این امکان را فراهم می سازد. این تابع در نظریه سیالات چگال اهمیت خاصی دارد و ما در قسمت بعدی آن را به طور کامل معرفی می کنیم.

### ۱-۲-۳- تابع همبستگی مستقیم

تابع همبستگی مستقیم،  $c(r)$ ، تابع کلیدی و مهمی در ساختار سیالات چگال محسوب می شود [۱۵،۱۴،۴]. این تابع را اولین بار اورنشتین و زرنیک<sup>۱</sup>، O.Z، در سال ۱۹۱۴ میلادی در مطالعه پدیده افت و خیز در ناحیه بحرانی<sup>۲</sup> معرفی کردند [۱۶]. می دانیم که تابع همبستگی کل، تاثیرات مولکول ۱ را روی مولکول ۲ در فاصله  $r$  در سیستم  $N$  ذره ای نشان می دهد. تابع  $h(r)$  به صورت زیر بیان می شود:

<sup>۱</sup> - Ornstein-Zernik

<sup>۲</sup> - Critical fluctuation

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (۳۲-۱)$$

رفتار تابع همبستگی کل مشابه تابع  $g(r)$  است با این تفاوت که این تابع حول صفر نوسان می کند. در واقع این تابع از تفریق سهم توزیع تصادفی یا مقدار یک از تابع  $g(r)$  به دست می آید. اورنشستین و زرنیک این تابع را به دو سهم تقسیم کردند. سهم اول که تاثیر مستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ را نشان می دهد کوتاه برد است و به عنوان تابع همبستگی مستقیم،  $c(r)$ ، معرفی می شود. سهم دوم تاثیرات غیر مستقیم مولکول ۱ را روی مولکول ۲ نشان می دهد که از برهمکنش سایر مولکولها با مولکول اول ناشی می شود. بنابراین بر طبق نظریه OZ:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int h(r_{23})c(r_{13})dr_3 \quad (۳۳-۱)$$

که جمله اول سهم مستقیم،  $c(r)$ ، و جمله دوم سهم غیر مستقیم تابع  $h(r)$  می باشد. جمله دوم را می توان به صورت سهم همبستگی مستقیم میان مولکول اول و دوم، دوم و سوم و ... نوشت. با جایگذاری مکرر تابع  $h(r)$  از معادله ۳۳-۱ در عبارت انتگرال معادله ۳۳-۱ خواهیم داشت:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})c(r_{23})dr_3 + \rho^2 \iint c(r_{23})c(r_{34})c(r_{24})dr_4 + \dots \quad (۳۴-۱)$$

بدیهی است که اگر چگالی سیستم کوچک باشد تمام اثرات غیر مستقیم به سمت صفر میل می کنند بنا بر این،

$$h(r_{12}) \rightarrow c(r_{12}) \quad , \quad \rho \rightarrow 0$$

یا

$$g(r_{12}) \rightarrow 1 + c(r_{12}) \quad (۳۵-۱)$$

تحت این شرایط، چگالی کم، پتانسیل متوسط نیروها با پتانسیل برهمکنش جفت برابر می گردد. بنابراین خواهیم داشت:

$$\exp\left(-\frac{\phi(r_{12})}{kT}\right) \rightarrow 1 + c(r_{12}) \quad (۳۶-۱)$$

یا

$$c(r_{12}) = \exp\left(-\frac{\Phi(r_{12})}{kT}\right) - 1 \quad (۳۷-۱)$$

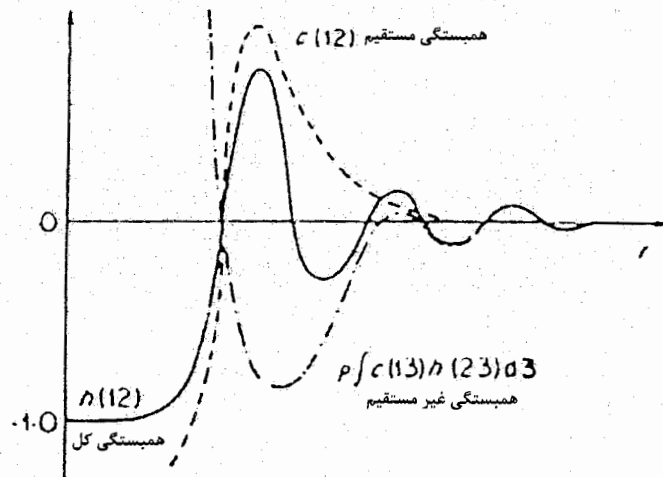
اگر  $kT \gg \phi(r)$  باشد خواهیم داشت:

$$\exp\left(-\frac{\phi(r)}{kT}\right) \rightarrow 1 - \frac{\phi(r)}{kT} + \dots \quad (38-1)$$

با جایگذاری عبارت بسط 38-1 در معادله 37-1 خواهیم داشت :

$$-kTc(r) = \phi(r) \quad (39-1)$$

با توجه به معادله 39-1 می توان گفت که در چگالی های پائین تابع همبستگی مستقیم با پتانسیل برهمکنش جفت ارتباط دارد. اما در واقع معادله 33-1 که تعریف دقیق تابع  $c(r)$  می باشد، صرفاً یک تعریف است و هیچ تفسیری از  $c(r)$  برحسب مفاهیم احتمال بیان نمی کند [10,4]. علی رغم نبودن تفسیر فیزیکی خاصی برای تابع همبستگی مستقیم، این تابع در نظریه سیالات چگال از اهمیت ویژه ای برخوردار است. زیرا اولاً این تابع از آزمایشات پراکندگی اشعه X و نوترونی به طور تجربی قابل تعیین است [14-17]. ثانیاً خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از این تابع و بدون در نظر گرفتن تقریب جمع پذیری جفت گونه برای پتانسیل پیکربندی قابل محاسبه است. ثالثاً شاید مهمترین ویژگی تابع  $c(r)$  این است که در مقایسه با تابع  $g(r)$  کوتاه برد است و این ویژگی حتی در نقطه بحرانی نیز حفظ می شود [10]. کوتاه برد بودن تابع  $c(r)$  در مقایسه با تابع  $h(r) = g(r) - 1$  در شکل (3-2) نشان داده شده است [4].



شکل (2-1) تابع همبستگی کل،  $h(12)$ ، تابع همبستگی مستقیم،  $c(12)$ ، و تفاوت این دو بر حسب فاصله

[4] r.

همان طور که قبلاً ذکر شد،  $c(r)$  در نظریه سیالات چگال اهمیت به سزایی دارد. به طوری که با تعیین معادله  $c(r)$  و با استفاده از معادله O.Z، (۳-۲۸)، تعیین ساختار و خواص ترمودینامیکی سیال امکان پذیر است. از اینرو، علاوه بر روشهای تجربی و شبیه سازی برای تعیین  $c(r)$ ، روشهای نظری مبتنی بر معادلات انتگرالی برای تعیین آن به کار می رود [۱۹، ۱۸].

### ۱-۳- نظریه اختلال در سیالات چگال

نظریه اختلال اولین بار توسط زوانزینگ<sup>۱</sup> در سال ۱۹۵۴ برای مایعات ارائه شد [۲۰]. در این نظریه، پتانسیل بر همکنش سیال،  $\Phi(r)$ ، به دو سهم پتانسیل مرجع،  $\Phi_0(r)$ ، و پتانسیل اختلال،  $\Phi_1(r)$ ، تقسیم می شود. پتانسیل مرجع می تواند برهمکنش های کوتاه برد نظیر پتانسیل کرات سخت و یا سهم دافعه سایر پتانسیل های حقیقی در نظر گرفته شود. سایر عوامل نظیر نیروهای جاذبه، قطبیت و ... به عنوان عامل اختلال در این سیستم ها اعمال می شود. همچنین می توان سهم عامل اختلال را بتدریج روی پتانسیل مرجع اعمال کرد یعنی،

$$\Phi(r, \lambda) = \Phi_0(r) + \lambda \Phi_1(r) \quad (40-1)$$

که  $\lambda$  متغیری بین صفر و یک است. در این روش تابع تقسیم سیستم  $N$  ذره ای به صورت زیر نوشته می شود:

$$Q_N(\lambda) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp(-\beta \sum_{ij} (\Phi_0(r_{ij}) + \lambda \Phi_1(r_{ij}))) \quad (41-1)$$

معادله انرژی آزاد هلمهولتز سیستم،  $F$ ، را نیز می توان بر حسب  $\lambda$  بسط داد:

$$\begin{aligned} F(\lambda) &= -kT \ln Q_N(\lambda) \\ &= F(0) + \lambda \frac{\partial F(0)}{\partial \lambda} + \dots \\ &= F_0 + F_1 + F_2 + \dots \end{aligned} \quad (42-1)$$

که  $F_0$  انرژی آزاد هلمهولتز سیستم مرجع،  $F_1$  و  $F_2$  و ... به ترتیب انرژی های آزاد مرتبه اول، دوم و ... هستند. در معادله ۴۲-۱، مشتق مرتبه اول در عبارت بسط شامل میانگین اثرات بر همکنش عامل اختلال،  $\Phi_1(r)$ ، روی سیستم مرجع است. جملات بعدی در عبارت بسط، شامل میانگین افت و خیزها نسبت به

<sup>۱</sup> - Zwanzing



متوسط انرژی اختلال است که تعیین آنها بسیار مشکل است و از نظریه های مختلفی در مکانیک آماری برای تعیین آنها استفاده می شود [۲۰]. یکی از راه کارهایی که برای بررسی صحت مدل های به کار رفته مورد استفاده قرار می گیرد پیش بینی رفتار فاکتور ساختار سیال می باشد. از اینرو برای توصیف نظریه های فوق نیاز به توصیف فاکتور ساختار سیال ،  $S(k)$  ، داریم که در قسمت بعدی به آن اشاره می کنیم.

## ۲- تابع فاکتور ساختار سیال

### ۲-۱- روش های اندازه گیری فاکتور ساختار سیال

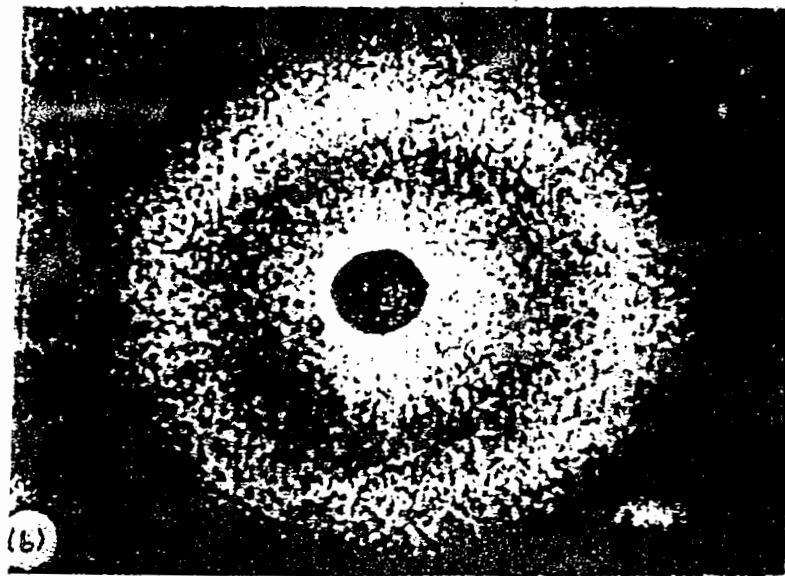
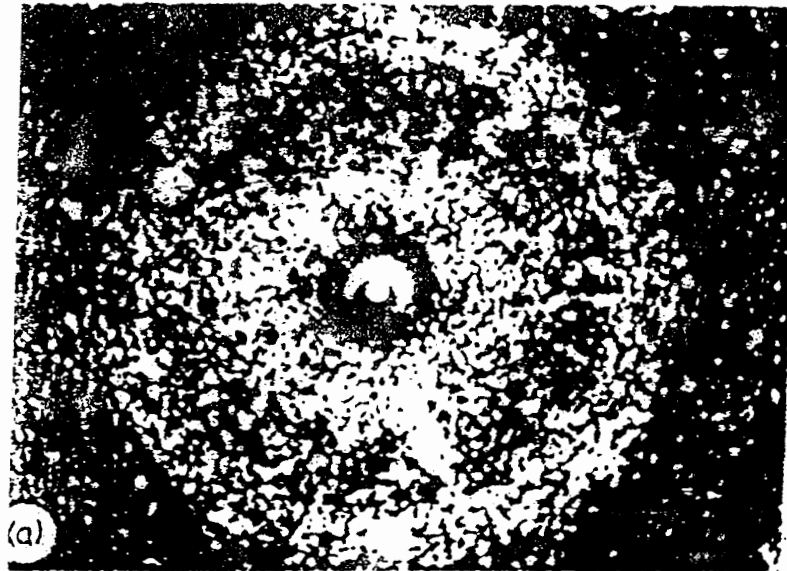
نحوه توزیع ذرات تشکیل دهنده مایع یا به عبارتی ساختار مایع به طور تجربی از آزمایشات پراکندگی (پراش) اشعه X و پراکندگی نوترونی مشخص می شود. این آزمایشات اطلاعات ساختاری مستقیمی در مورد نظم و نحوه آرایشی مولکولی در سیالات ارائه می کنند [۴]. همان طور که از شکل ۱-۲ ملاحظه می شود الگوی پراش<sup>۱</sup> مایعات یک یا چند حلقه<sup>۲</sup> (هاله) متحدالمرکز را نشان می دهد. در صورتی که الگوی پراش در جامدات یک منطقه وسیع<sup>۳</sup> منظم را شامل می شود. الگوی پراش در گازها نیز یک هاله پهن و بدون نظم است. اگر چه در مایعات به دلیل بی نظمی موضعی ذرات، الگوی پیچیده ای از پراش حاصل می شود ولی از بررسی این الگو می توان به نظم کوتاه برد در مایعات پی برد. برگرداندن الگوی پراش به تابع توزیع ذرات سیستم با هر دو روش پراکندگی اشعه X و پراکندگی نوترونی ، متداول است هر چند جزئیات آزمایش و اطلاعاتی که استنتاج می شود متفاوت است اما اصول هر دو روش یکسان است [۶].

---

<sup>۱</sup> - Diffraction

<sup>۲</sup> - Difuse rings (halos)

<sup>۳</sup> - Braod



شکل (۱-۲) الگوی پراش نور برای الف) یخ بلوری، ب) آب مایع [۴].

طبق تعریف، فاکتور ساختار،  $S(k)$ ، پارامتری است که از طریق معادله زیر با تبدیل فوریه تابع همبستگی کل،  $h(k)$ ، مربوط است (شکل ۲-۲):

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

$$= 1 + \rho h(k) \quad (1-2)$$

بنابر این می توان تبدیل فوریه معادله اورنشتین - زرینک ، معادله ۱-۳۳، را به صورت زیر نوشت.

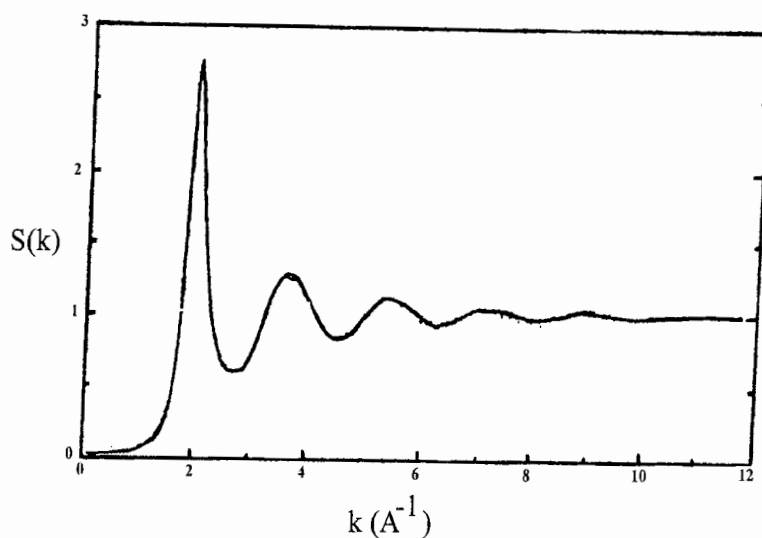
$$h(k) = c(k) + \rho c(k)h(k) \quad (2-2)$$

و یا

$$c(k) = \frac{c(k)}{1 + \rho h(k)} = \frac{S(k) - 1}{\rho S(k)} \quad (3-2)$$

که  $c(k)$  تبدیل فوریه تابع همبستگی مستقیم ،  $c(k)$  می باشد. به عبارت دیگر رابطه ۲-۳، نشان می دهد که تابع  $c(r)$  از طریق تجربی به وسیله تابع پراکندگی  $S(k)$  قابل تعیین است:

$$c(r) = \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^\infty \left[ \frac{S(k) - 1}{S(k)} \right] \frac{\sin kr}{kr} k^2 dk \quad (4-2)$$



شکل (۲-۲) فاکتور ساختار بر حسب بردار موج برای سیال آرگون در دمای 85K و چگالی  $35.29 \text{ mol.L}^{-1}$

[۴]

یکی از ویژگی های جالب توجه فاکتور ساختار این است که یک معادله ترمودینامیکی شناخته شده بین حد طول موج بلند آن ، یعنی  $S(0)$  ، و تراکم پذیری همدم ،  $\kappa_T$  ، وجود دارد . همان طور که قبلاً بیان گردید

با داشتن تابع توزیع شعاعی جفت یا تابع همبستگی مستقیم می توان سایر خواص ترمودینامیکی سیال را به دست آورد. همان گونه که تابع  $g(r)$  با  $\kappa_T$  طبق معادله ۳۳-۱ مربوط است، تابع  $c(r)$  نیز به صورت زیر با تراکم پذیری همدمما مربوط است:

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

$$= \frac{1}{kT\rho} \frac{1}{\kappa_T} = 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty c(r)r^2 dr \quad (۶-۲)$$

که  $B_r$  ضریب کشیدگی کاهش یافته<sup>۱</sup>، عکس  $\kappa_T$  است. عبارت انتگرالی سمت راست معادله ۳-۲ برابر تابع  $c(k)$  در  $k=0$  است. به عبارت دیگر چون  $c(k)$  عبارت است از

$$c(k) = 4\pi \int_0^\infty c(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr \quad (۷-۲)$$

بنابر این در  $k=0$  خواهیم داشت:

$$c(0) = 4\pi \int_0^\infty c(r)r^2 dr \quad (۸-۲)$$

و با استفاده معادله ۵-۲ در  $k=0$ ،

$$S(0) = \frac{1}{1 - \rho c(0)} \quad (۹-۲)$$

که با جایگذاری معادلات ۸-۲ و ۹-۲ در معادله ۶-۲ خواهیم داشت:

$$S(0) = kT\rho\kappa_T \quad (۱۰-۲)$$

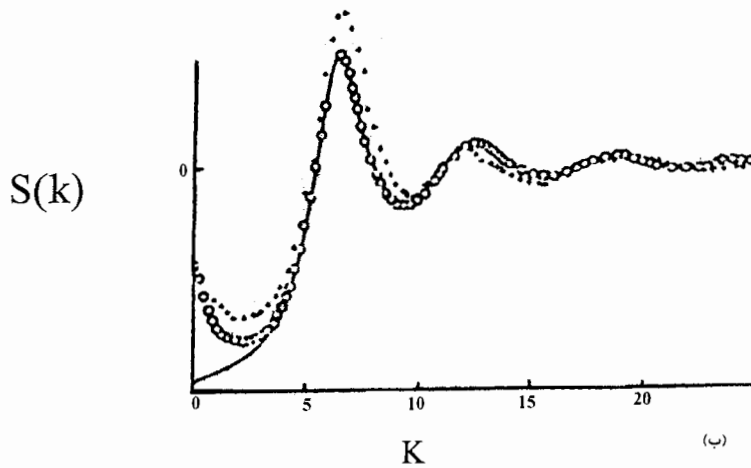
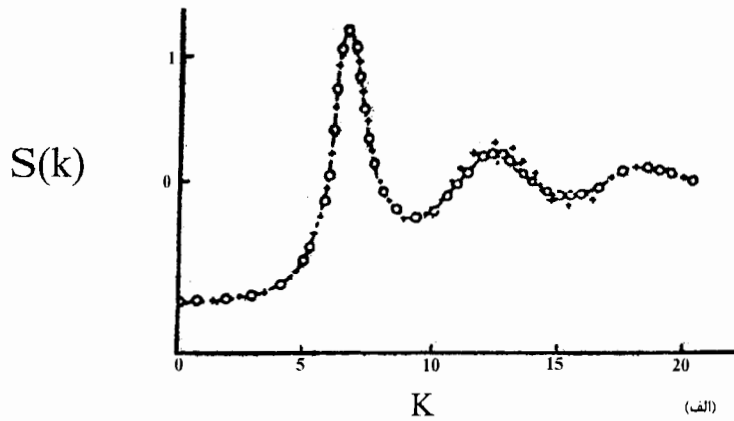
ویژگی مهم معادله ۱۰-۲ در این است که نشان می دهد  $S(k)$  در  $k=0$  فقط دارای یک مفهوم ریاضی محض نیست بلکه برابر یک خاصیت ترمودینامیکی در سیستم است.

از آنجا که با افزایش چگالی سیال، تراکم پذیری آن کاهش می یابد، در حد چگالی های بالا،  $S(0)$  به سمت صفر میل می کند. در مجاورت نقطه بحرانی و همچنین در نواحی انتقال فاز که تراکم پذیری بسیار بالاست، افزایش غیر طبیعی در مقادیر  $S(k)$  در  $k$  کم مشاهده می شود [۲۱-۲۳]. شکل ۳-۲، رفتار  $S(k)$  را برای یک سیال نوعی در دمای نزدیک به بحرانی و دور از دمای بحرانی نشان می دهد. البته افزایش

<sup>۱</sup> - Reduced bulk modulus

ایوانز و چرماچر<sup>۱</sup> نیز نشان دادند که رفتار  $S(k)$  در  $k \rightarrow 0$  به طور قابل ملاحظه ای به شکل نیروهای جاذبه برد بلند در پتانسیل سیال بستگی دارد [۳۳].

محاسبات دینامیک مولکولی متعددی نیز توسط ورلت<sup>۲</sup> برای پیش بینی رفتار  $S(k)$  انجام شده است. یک نمونه از نتایج وی در شکل ۲-۴ آورده شده است [۳۱].



شکل (۲-۴) فاکتور ساختار برحسب بردار موج کاهش یافته: (ooo) نتایج محاسبات دینامیک مولکولی برای سیال لنارد-جونز، (+++) داده‌های تجربی و (—) نتایج مربوط به سیال کره سخت با قطر مؤثر در الف)  $\rho^* = 0/75$ ،  $T^* = 0/827$  (ب)  $\rho^* = 0/5242$ ،  $T^* = 1/326$  [۳۱].

<sup>1</sup> - Evanse and Schirmacher

<sup>2</sup> - Verlet

در این شکل نقاط مربوط به نتایجی است که از محاسبه دینامیک مولکولی سیال واقعی (با پتانسیل لnard - جونز ۶-۱۲) به دست آمده است و منحنی‌ها مربوط به سیال کرات سختی است که قطر مؤثر آن به دما و چگالی بستگی دارد. نکته مهمی که از شکل ۲-۴ (الف) به نظر می‌رسد این است که فاکتور ساختار سیال واقعی و سیال کرات سخت در چگالی‌های بالا در گستره وسیعی از  $k$  بر هم منطبق هستند. ولی با کاهش چگالی سیال در شکل ۲-۴ (ب) ملاحظه می‌شود که در ناحیه  $k$  کم ( $k\sigma < 4$ ) اختلاف بین  $S(k)$  سیال واقعی و سیال کرات سخت افزایش می‌یابد. این اختلاف را می‌توان به سهم بر همکنشهای جاذبه نسبت داد که در سیال کرات سخت وجود ندارد. ولی از انطباق نتایج در مقادیر بالاتر  $k$  می‌توان نتیجه گرفت که نیروهای دافعه کوتاه برد نقش اصلی را در ساختار سیال چگال دارند و نقش نیروهای جاذبه در ساختار سیستم اندک است [۳۴-۳۵].

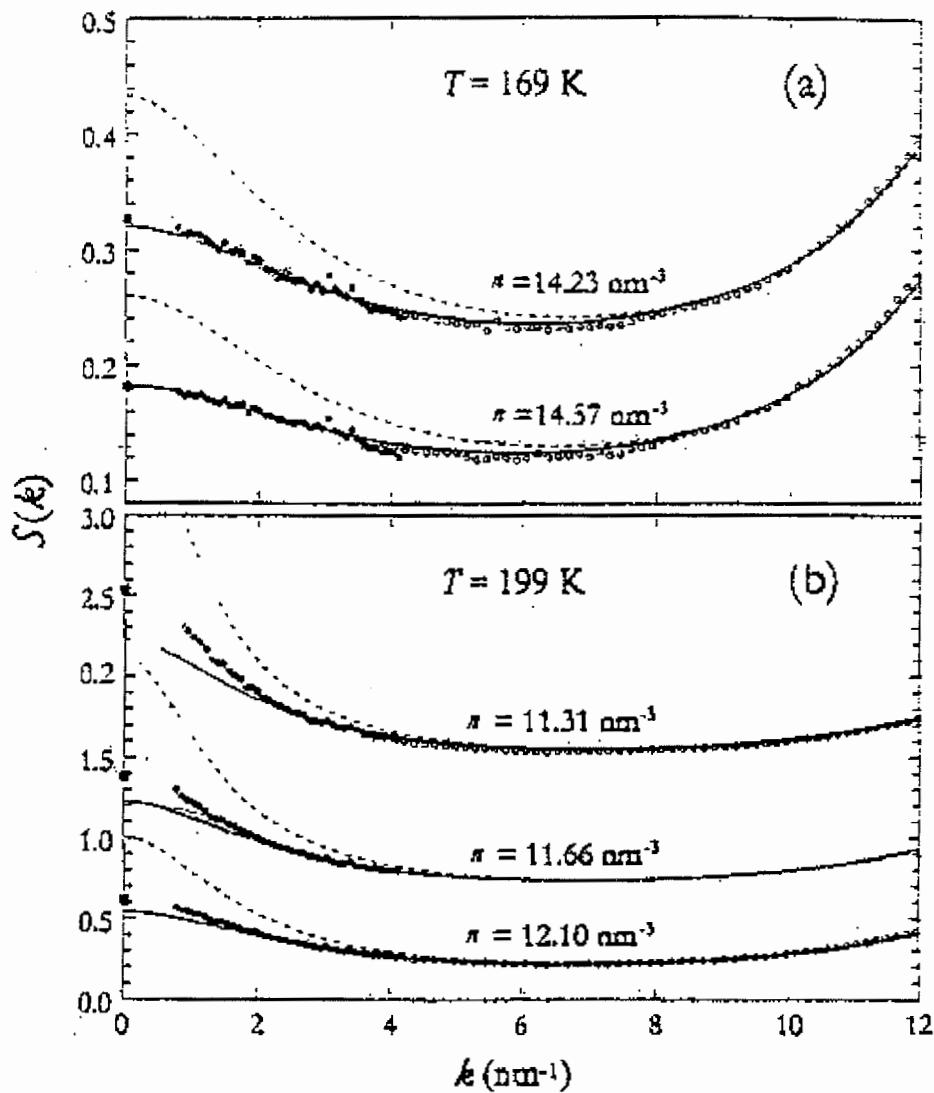
با توجه به مطالب فوق مشخص می‌شود که رفتار  $S(k)$  در  $k$  کم از اهمیت ویژه‌ای نسبت به رفتار آن در مقادیر  $k$  زیاد برخوردار است. زیرا برای محاسبه  $S(k)$  در  $k$  کم نیاز به انتخاب دقیق پتانسیل بر همکنش سیستم است ولی برای محاسبه آن در  $k$  زیاد، استفاده از سهم دافعه پتانسیل بین مولکولی نیز کفایت می‌کند.

بررسی‌های به عمل آمده برای ساختار مولکولی سیستمهای تک اتمی نظیر کریپتون،  $Kr$ ، در شرایط ترمودینامیکی مختلف نشان می‌دهد که شناسایی ساختار این سیالات با استفاده از روش حل معادلات انتگرالی و انتخاب یک پتانسیل بر همکنش مناسب امکانپذیر است. مدل‌های پتانسیل مناسب باید دارای سهم عمده‌ای برای بر همکنش‌های دوتایی (جفت) باشند. اگر چه پتانسیل‌های سه ذره‌ای تاثیر کوچکی در همبستگی‌های کوتاه برد دارند ولی حضور آنها برای تعیین صحیح خواص ترمودینامیکی سیستم ضروری است [۳۶-۳۹].

به طریق مشابه، گوارینی<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۱ میلادی، تابع  $S(k)$  را برای سیال کریپتون در دو همدمای ۱۶۹ و ۱۹۹ کلوین محاسبه نمودند [۳۶]. در شکل ۲-۵، مقادیر محاسبه شده  $S(k)$  از

<sup>۱</sup> - Guarini

روش MHNC<sup>۱</sup> با استفاده از پتانسیل بر همکنش واقعی عزیز - اسلامان<sup>۲</sup>، AS [۴۰]، با و بدون سهم پتانسیل سه‌تایی AT<sup>۳</sup> نشان داده شده است [۴۲].



شکل (۵-۲) مقایسه رفتار تجربی  $S(k)$  در  $k$  کم (نقاط) با نتایج حاصل از محاسبات MHNC با پتانسیل جفت AS و پتانسیل سه‌تایی (خط پر) و بدون پتانسیل سه‌تایی (خط چین) در الف) ۱۶۹ کلین، ب) ۱۹۹ کلین [۳۶].

<sup>۱</sup> - Modified Hyper Netted Chain

<sup>۲</sup> - Aziz - Slamman

<sup>۳</sup> - Axilord - Teller

مطابق شکل ۲-۵ بیشترین اختلاف بین مقادیر تجربی و نظری  $S(k)$  در  $k$  های کوچک ملاحظه می‌شود، جایی که پتانسیل بر همکنش جفت به تنهایی قادر به پیشگویی رفتار  $S(k)$  در  $k$  کم نیست. این اختلاف با افزایش چگالی و متراکم شدن سیال کمتر شده و به سمت  $k = 0$  میل می‌کند و به سختی قابل مشاهده است. در نظر گرفتن سهم بر همکنش سه تایی برد بلند به ویژه در دماهای پائین، این اختلاف را به طور قابل ملاحظه ای کمتر می‌کند. همچنین نتایج نشان می‌دهند که اختلاف بین  $S(k)$  محاسبه شده از روش MHNC با مقادیر تجربی با افزایش دما با نزدیک شدن به ناحیه تعادل فاز بخار - مایع رو به افزایش است. همانطور که از شکل ۲-۵ مشخص است مقادیر نظری  $S(k)$  در  $k$  های بزرگ توافق خوبی با مقادیر تجربی دارند به طوری که این توافق به نوع پتانسیل بر همکنش انتخاب شده در معادله بستگی ندارد (یعنی اینکه چه بر همکنش سه تایی در عبارت پتانسیل کل در نظر گرفته شود یا از سهم آن صرف نظر شود).

### ۳- ارائه یک مدل نظری برای مطالعه ساختار سیالات تک

#### اتمی

همانطور که در قسمت قبلی بیان شد بررسی سیستم های چگال به دلیل نظم کوتاه بردی که دارند با مشکل روبرو است. در این راستا، تلاش‌های گسترده ای بر اساس نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع شکل گرفتند که مهمترین آنها تابع توزیع شعاعی جفت،  $g(r)$  است. هر چند این تابع از طریق فاکتور ساختار،  $S(k)$ ، از آزمایشات پراگندگی اشعه X و نوترونی قابل تعیین است ولی به دلیل آنکه  $S(k)$  به دما و چگالی بستگی دارد برای تعیین آن در هر دما و چگالی بایستی یک آزمایش مستقل انجام داد. بنابر این با توجه به محدودیت هایی که در این نوع آزمایشات وجود دارد، انجام آنها در تمام حالت‌های ترمودینامیکی امکان پذیر و مقرون به صرفه نیست. همچنین در چند دهه گذشته تلاش های فراوانی برای محاسبه  $S(k)$  به طریق نظری صورت گرفته است که بیشتر این نظریه ها مبتنی بر روش حل معادلات انتگرالی می باشند که به دلیل تقریب های به کار رفته برای حل آنها، برای محدوده خاصی از دما و فشار و همچنین بردار موج،  $k$ ، قابل استفاده هستند.

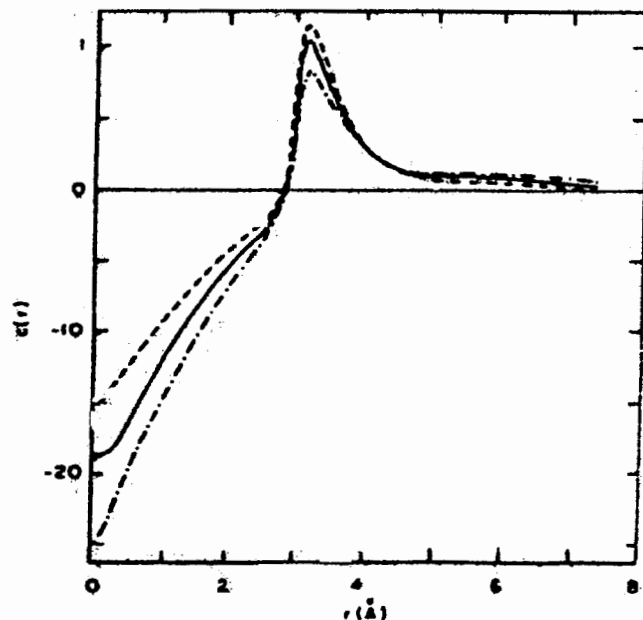


از آنجا که تابع  $S(k)$  دارای نوساناتی است که تعداد و عمق این نوسانات متأثر از بر همکنش‌های بین مولکولی است که در هر دما تغییر می‌کنند، بنابراین تعیین  $S(k)$  به روش نظری احتیاج به محاسبات پیچیده و طولانی دارد. در این میان، محاسبه  $S(k)$  در  $k$  کم،  $k\sigma < 2\pi$ ، نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. چون شکل صحیح  $S(k)$  در این ناحیه از  $k$  به انتخاب دقیق پتانسیل بر همکنش سیستم بستگی دارد. هدف ما نیز ارائه یک مدل برای پیش رفتار  $S(k)$  در  $k$  کم است که از لحاظ سادگی و حجم کم محاسبات با سایر روش‌های نظری قابل رقابت باشد. این مدل بر اساس تعریف جدیدی از تابع  $c(r)$  مطابق ذیل شکل گرفته است.

### ۳-۱- یک تعریف جدید برای تابع $c(r)$

همانطور که اشاره شد تابع همبستگی مستقیم یکی از مهمترین توابع توزیع برای مطالعه ساختار سیالات است که توسط بسیاری از محققین به کار رفته است [۳۶-۳۸]. در شکل ۳-۱ رفتار تجربی تابع  $c(r)$  برای سیال نئون در چندین حالت ترمودینامیکی مختلف نشان داده شده است [۴۵]. با توجه به رفتار تجربی تابع  $c(r)$  در شکل ۳-۱ و نیز رفتار نظری آن [۴۰]، مشخص می‌شود که دنباله<sup>۱</sup> و مغز<sup>۲</sup> تابع همبستگی مستقیم با دما و چگالی تغییر می‌کند. در دما و چگالی‌های بالا سهم دنباله  $c(r)$  کوچک است و هر قدر دما و چگالی افزایش می‌یابد این سهم کوچکتر شده و مغز  $c(r)$  اهمیت بیشتری می‌یابد. بر عکس در دماهای پایین سهم دنباله  $c(r)$  قابل توجه است و نمی‌توان در مقابل قسمت مغزی از آن صرف نظر نمود.

<sup>۱</sup> - tail  
<sup>۲</sup> - core



شکل (۱-۳) تابع همبستگی مستقیم نئون مایع ( $\sigma = 2/9 \text{ \AA}$ ) در دمای  $35/05 \text{ K}$  و چگالی‌های  $\text{nm}^{-3}$  ۳۳/۳۸ (—)، ۳۱/۶۹ (---) و ۳۴/۶۹ (-.-). [۴۵].

کشاورزی و پارسافر بر اساس معادله حالت قاعده همدمای خطی، LIR<sup>۱</sup>، نشان دادند که دنباله  $c(r)$  به نیروهای بین مولکولی مربوط می‌شود که در چگالی‌های پائین حائز اهمیت است در حالی که با افزایش دما و چگالی عاملی که اهمیت بیشتری می‌یابد حجم مستثنی شده<sup>۲</sup> مولکول‌های سیستم است [۴۶]. از آنجا که با افزایش دما و چگالی، مغز  $c(r)$  افزایش می‌یابد و سهم دنباله آن ناچیز می‌گردد مشخص شده است که مغز  $c(r)$  باید به حجم مستثنی شده مربوط باشد. بر این اساس می‌توان تابع  $c(r)$  را به روش اختلال به دو سهم مرجع،  $c_o(r)$ ، و عامل اختلال،  $c_1(r)$ ، تقسیم بندی نمود:

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

که  $c_o(r)$  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 دافعه برد کوتاه،  $\phi$ ، است. بنابراین می‌توان تابع همبستگی مستقیم سیال مرجع را برابر با تابع همبستگی سیال کرات سخت،  $c_{HS}(r)$ ،

<sup>1</sup> - Linear Isotherm Regularity

<sup>2</sup> - excluded volume

در نظر گرفت که می‌توان دافعه سخت آن را، مطابق تقریب ویک - چندلر- اندرسون، WCA<sup>۱</sup>، با تابع بلیپ<sup>۲</sup>،  $B(r)$ ، نرم نمود [۴۷]:

$$c_o(r) = c_{HS}(r) + B(r) \quad (۲-۳)$$

تابع بلیپ که اختلاف بین همبستگی مستقیم سیال مرجع با بر همکنش دافعه کوتاه برد،  $\phi_o$ ، و سیال کرات سخت با پتانسیل  $\phi_{HS}(r)$  و با قطر مولکولی  $\sigma$  را نشان می‌دهد می‌توان با استفاده از تقریب WCA برای یک سیال کره سخت با قطر مولکولی  $d$ ، به نحوی تعریف کرد که شرط زیر برقرار باشد [۴۱]:

$$S_o(o) = S_{HS}(o) \quad (۳-۳)$$

$$B(k=0) = 4\pi \int B(r)r^2 dr = 0 \quad \text{یا}$$

پارامتر قطر مولکولی  $d$  وابسته به دما و چگالی است و همواره طوری تعیین می‌شود که شرط (۳-۳) برقرار باشد.

از طرفی با توجه به شکل تابع بلیپ [۴۷]، این تابع فقط در نزدیکی  $d$  دارای مقدار کوچکی است و در خارج از این فاصله و نیز در  $r = d$  برابر صفر است. بنابراین می‌توان از سهم آن در تابع همبستگی مستقیم مرجع به صورت زیر صرف‌نظر کرد:

$$c_o(r) = \begin{cases} c_{HS}(r) & r < d \\ 0 & r \geq d \end{cases} \quad (۴-۳)$$

با استفاده از عبارت تحلیلی PY برای تابع همبستگی مستقیم کرات سخت، خواهیم داشت:

$$c_{HS}(r) = \begin{cases} -a - b\left(\frac{r}{d}\right) - c\left(\frac{r}{d}\right)^2 & r < d \\ 0 & r \geq d \end{cases} \quad (۵-۳)$$

که ضرایب  $a$  و  $b$  و  $c$  عبارتند از  $a = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$  و  $b = \frac{-6\eta(1+1/2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$ ،  $c = \eta a/2$

$\eta = \frac{\pi\rho d^3}{6}$  پارامتر فشردگی<sup>۳</sup> سیستم است.

<sup>۱</sup> - Weeks - Chandler - Andersen

<sup>۲</sup> - Blip function

<sup>۳</sup> - packing parameter

شاید بیشتر نظریه های مبتنی بر روش اختلال در سیالات چگال در انتخاب تابع  $c_1(r)$ ، سهم اختلال در تابع همبستگی مستقیم، با یکدیگر اختلاف دارند. در روش های متداول نظیر ORPA و MSA<sup>1</sup>، تابع  $c_1(r)$  به طور خطی با بر همکنش های برد بلند مربوط هستند یعنی:

$$c_1(r) \propto \frac{\phi_1(r)}{kT} \quad (6-3)$$

که  $\phi_1(r)$  بر همکنش های برد بلند را شامل می شود.

از طرفی، رفتار تابع  $f$ -مایر،  $f(r) = \exp(-\beta\phi(r)) - 1$ ، برای پتانسیل جفت لنارد - جونز (۶-۱۲) نشان می دهد که با افزایش فاصله  $r$ ،  $\phi(r)$  به سمت صفر میل می کند در نتیجه  $f(r) \rightarrow 0$  میل می کند. به عبارت دیگر تابع  $f$ -مایر یک تابع برد کوتاه است که بعد از چند قطر مولکولی عملاً صفر می شود. تابع  $c(r)$  نیز یک تابع برد کوتاه است که با توجه به تغییرات آن با دما و چگالی، شکل ۳-۱، در فاصله  $r > \sigma$  رفتاری شبیه تابع  $f$ -مایر دارد که بزرگی آن به شرایط ترمودینامیکی سیستم بستگی دارد. همچنین در حد چگالی کم تابع  $c(r)$  به شکل تابع  $f$ -مایر تغییر می کند. بنابراین با توجه به دلایل فوق ما فرض می کنیم که سهم اختلال تابع  $c(r)$  شبیه تابع  $f$ -مایر باشد [۴۹،۵۰]:

$$c_1(r) = \exp(-\beta\phi_1(r)) - 1 \quad (7-3)$$

که  $\phi_1(r)$  سهم بر همکنش های برد بلند سیستم است. همچنین فرض می کنیم که در چگالی های بالا تابع  $c_1(r)$  از معادله ۳-۷ پیروی می کند با این تفاوت که به جای بر همکنش جفت منزوی از بر همکنش جفت مؤثر (شامل اثرات محیط) استفاده می کنیم که به طور مسبوط در قسمت بعد بیان می گردد. در دماهای بالا و با افزایش نیروهای کوتاه برد دافعه در مقایسه با نیروهای بلند برد جاذبه، می توان طرف راست معادله ۳-۷ را بسط داد:

$$\exp(-\beta\phi_1(r)) \cong 1 - \beta\phi_1(r) \quad (8-3)$$

که با جایگذاری معادله ۳-۷ در معادله ۳-۸ خواهیم داشت:

$$c_1(r) = -\beta\phi_1(r) \quad (9-3)$$

که نتیجه ۳-۹ با تقریب به کار رفته برای  $c_1(r)$  در نظریه ORPA، معادله ۳-۶، برابر است با ترکیب معادلات ۳-۷، ۳-۴ و ۳-۱، شکل کلی تابع  $c(r)$  به صورت زیر تعریف می شود:

<sup>1</sup> - Mean Spherical Approximation

$$c(r) = c_{HS}(r) + \exp(-\beta\phi_1(r)) - 1 \quad (10-3)$$

جالب توجه است که تعریف  $c(r)$  مطابق معادله ۳-۱۰ با عبارت انرژی آزاد هلمهولتز در واحد حجم  $\alpha$ ، متناسب است:

$$\beta\alpha = \beta\alpha_{HS} + \frac{1}{2}\rho^2 \int [1 - \exp(-\beta\phi(r))] dr^3 \quad (11-3)$$

که  $\alpha_{HS}$ ، انرژی آزاد هلمهولتز در واحد حجم سیال کرات سخت است [۳۸-۴۳]. همچنین معادله ۳-۱۱ قادر است مقدار مشخصی<sup>۱</sup> برای  $B_2(T_c)$  ارائه نماید که با نتایج حاصل از شبیه سازی تفاوت چندانی ندارد. بنابر این موضوع فوق می تواند تائید دیگری برای صحت تعریف به کار رفته برای تابع  $c(r)$ ، معادله ۳-۱۰ باشد.

### ۳-۲- انتخاب مدل پتانسیل بر همکنش سیستم

همانطور که می دانیم در تمام نظریه های مربوط به سیالات چگال، نیروهای دافعه کوتاه برد نقش اصلی را در تعیین ساختار سیال دارند [۲۶-۳۰]. ما نیز به طور مشخص، پتانسیل سیستم بر همکنش سیستم را به دو سهم نیروهای دافعه و نیروهای جاذبه تقسیم بندی می نمائیم. البته این نوع تقسیم بندی با تقسیم بندی که در آن پتانسیل بر همکنش را به دو قسمت منفی و مثبت جدا می کنند و در اغلب روش های اختلال به کار می رود، تفاوت دارد. تقسیم بندی پتانسیل به دو سهم نیروهای دافعه و جاذبه سبب می شود تا بتوانیم به طور صحیح از نظریه اختلال مرتبه اول برای تعیین خواص ترمودینامیکی سیال چگال استفاده نمائیم. بنابر این برای سیالات ساده ( نظیر مایعات گازهای نادر ) در یک سیستم  $N$  مولکولی در حجم  $V$ ، انرژی پتانسیل بر همکنش کل،  $\Phi_N$ ، را با استفاده از تقریب جمع پذیری جفت گونه به صورت جمع پتانسیل های جفت،  $\phi_{ij}$ ، می نویسیم:

$$\Phi_N = \sum_{i>j}^N \phi_{ij} \quad (12-3)$$

پتانسیل جفت را از نوع پتانسیل لنارد - جونز (۶-۱۲) انتخاب می کنیم. با توجه به تقسیم بندی پتانسیل بر همکنش، می توان پتانسیل  $\phi(r)$  را نیز براساس روش اختلال مرتبه اول به صورت زیر نشان داد:

$$\phi(r) = \phi_0(r) + \phi_1(r) \quad (13-3)$$

<sup>۱</sup> - unic

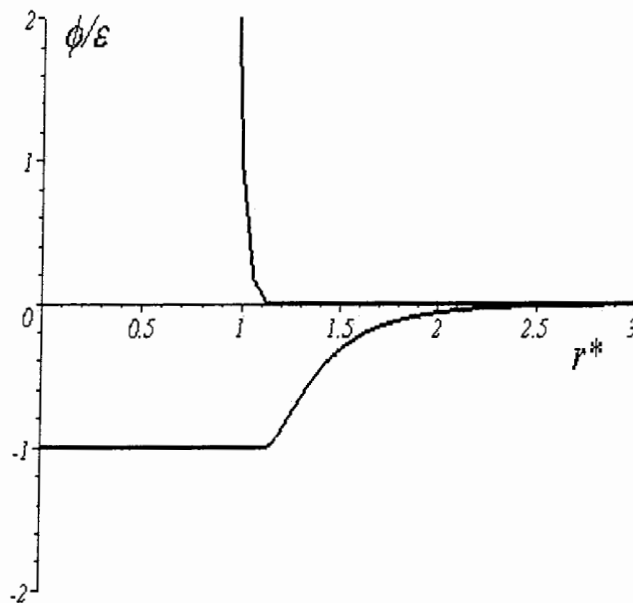
که در این تقسیم بندی،  $\phi_0(r)$ ، شامل سهم پتانسیل نیروهای دافعه کوتاه برد و  $\phi_1(r)$  شامل سهم پتانسیل تمام نیروهای جاذبه بلند برد است یعنی :

$$\phi_0(r) = \begin{cases} \phi(r) - \phi(r_0) & r \leq r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \quad (14-3)$$

و

$$\phi_1(r) = \begin{cases} \phi(r_0) & r \leq r_0 \\ \phi(r) & r > r_0 \end{cases} \quad (15-3)$$

که  $r_0$  موقعیت مینیمم چاه پتانسیل  $\phi(r)$  است. نمودار تابع پتانسیل  $\phi(r)$  بر اساس معادلات ۳-۱۳ الی ۳-۱۵ در گستره‌ای از فاصله کاهش یافته،  $\frac{r}{\sigma}$ ، در شکل (۲-۳) نشان داده شده است.



شکل (۲-۳) تقسیم بندی پتانسیل لنارد-جونز (۶-۱۲) به سهم‌های جاذبه و دافعه بر اساس نظریه اختلال.

اما همانطور که قبلاً بیان شد پتانسیل جفت منزوی،  $\phi(r)$ ، به تنهایی و بدون در نظر گرفتن بر همکنش‌های سه‌تایی قادر به توصیف صحیح رفتار سیال چگال نیست. ما در این طرح برای در نظر گرفتن اثرات محیط و به ویژه سهم بر همکنش‌های چند ذره‌ای از پتانسیل جفت مؤثر،  $\phi_{eff}(r)$ ، به جای  $\phi(r)$  استفاده می‌کنیم، در این روش فرض کردیم که شکل ریاضی پتانسیل جفت مؤثر شبیه جفت منزوی است

و فقط پارامترهای آن وابستگی چگالی و دمایی دارند. با در نظر گرفتن شکل ریاضی معادله پتانسیل لنارد - جونر (۱۲-۶) خواهیم داشت:

$$\phi_{eff}(r) = 4\epsilon_{eff} \left[ \left( \frac{\sigma_{eff}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{eff}}{r} \right)^6 \right] \quad (16-3)$$

که پارامترهای پتانسیل بین مولکولی مؤثر،  $\epsilon_{eff}$  و  $\sigma_{eff}$ ، به دما و چگالی بستگی دارند و در واقع اثرات محیط را وارد پتانسیل می کنند. با جایگذاری معادله ۱۶-۳ در معادله ۱۰-۳ خواهیم داشت:

$$c(r) = c_{HS}(r) + \exp(-\beta\phi_{eff}(r)) - 1 \quad (17-3)$$

بنابراین ما با استفاده از مدل تابع  $c(r)$ ، معادله ۱۷-۳، می توانیم تابع  $S(k)$  در  $k$  کم را در هر دما و چگالی محاسبه نمائیم که جزئیات آن در بخش بعدی ارائه می گردد.

### ۳-۳- محاسبه فاکتور ساختار در $k$ -کم با استفاده از تعریف جدید تابع $c(r)$

برای محاسبه  $S(k)$  در  $k$  کم، بایستی برای تمام موارد ابتدا تابع  $c(r)$  را از معادله ۱۷-۳ محاسبه و سپس آنرا به  $c(k)$ ، تبدیل فوریه  $c(r)$  تبدیل نمائیم:

$$c(k) = 4\pi \int c(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr \quad (18-3)$$

سپس از طریق رابطه O.Z، معادله ۱۹-۳، مقدار  $S(k)$  را به دست آوریم:

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} \quad (19-3)$$

ولی برای محاسبه  $c(r)$  باید پارامترهای بین مولکولی پتانسیل مؤثر در هر دما چگالی مشخص شوند. این پارامترها شامل  $\epsilon_{eff}$ ،  $\sigma_{eff}$  و  $d_{eff}$  می باشند. لازم به یادآوری است که پارامتر قطر مؤثر مولکولی سیال کره سخت،  $d_{eff}$ ، با قطر مولکولی کره سخت،  $d$ ، در نظریه WCA تفاوت دارد زیرا  $d_{eff}$  در مدل ما از روی پتانسیل بر همکنش جفت مؤثر مشخص می شود ولی  $d$  در مدل WCA از روی پتانسیل جفت منزوی تعیین می گردد.

به دلیل آنکه تابع  $c(r)$  سیال واقعی در حالت‌های ترمودینامیکی مختلف شیب تندی را در  $r \approx \sigma$  نشان می دهد (شکل ۱-۳)، نتایج نشان می دهند که موقعیت این شیب تند با شرایط ترمودینامیکی سیستم، تغییر چندانی نمی کند [۵۰]، بنابر این به عنوان دومین تقریب فرض می شود که  $\sigma$  تابعیت دما و

چگالی نداشته باشد و در واقع  $\sigma_{eff} = \sigma$  است. البته این تقریب تاثیر چندانی ندارد چون تاثیر ناشی از تغییرات  $\sigma$  در  $S(k)$  در پارامتر  $d_{eff}$  نیز وارد می‌شود. اما برای تعیین همزمان عمق مؤثر چاه پتانسیل،  $\varepsilon_{eff}$  و قطر مؤثر کرات سخت،  $d_{eff}$  (یا  $\frac{d_{eff}}{\sigma}$ ) در هر دما و چگالی به دو معادله مستقل نیاز داریم. برای این منظور، ما از شرط معادله ۳-۳ و رابطه زیر،

$$B_r = \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_r = 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty c(r)r^2 dr \quad (20-3)$$

که معادله ضریب تراکم پذیری همدم (یا ضریب کشیدگی کاهش یافته) را با  $c(r)$  نشان می‌دهد به طور همزمان استفاده می‌کنیم. البته مقادیر مربوط به ضریب تراکم پذیری همدم از روی اطلاعات  $pVT$  هر سیال مشخص می‌گردد و مقادیر مربوط تابع  $c(r)$  از مدل ارائه شده در معادله ۳-۱۷ جایگزین می‌شوند. قابل ذکر است که حل همزمان دستگاه دو معادله با دو مجهول ( $d_{eff}$  و  $\varepsilon_{eff}$ ) فوق ساده به نظر نمی‌رسد چون اولاً معادلات فوق، معادلات انتگرالی هستند که حل آنها طولانی و پیچیده است ثانیاً مقادیر هر یک پارامترهای فوق ( $d_{eff}$  و  $\varepsilon_{eff}$ ) بر روی دیگری مؤثرند. ولی با استفاده از یک نرم افزار مناسب و به روش تسلسل<sup>۱</sup> حل این معادلات امکانپذیر می‌گردد. بنابر این با مشخص شدن پارامترهای بین مولکولی مؤثر در هر دما و چگالی می‌توان تابع  $c(r)$  یا  $c(k)$  را محاسبه و سپس با استفاده از معادله O.Z و نوشتن یک برنامه محاسباتی توسط یک نرم افزار مناسب می‌توان تابع  $S(k)$  را به محاسبه نمود.

همانطور که قبلاً نیز بیان شد ویژگی توابع تبدیل فوریه در ریاضیات این است که اگر خطاهای کوچکی در به دست آوردن تابع  $c(r)$  از مدل ارائه شده وجود داشته باشد، این خطاها در تبدیل فوریه تابع  $c(r)$ ، یعنی  $c(k)$ ، و به تبع آن در  $S(k)$  بزرگتر<sup>۲</sup> جلوه می‌کنند. بنابر این با بررسی تابع  $S(k)$  می‌توانیم صحت مدل خود را ارزیابی نمائیم.

<sup>۱</sup> - iterative  
<sup>۲</sup> - exaggerate

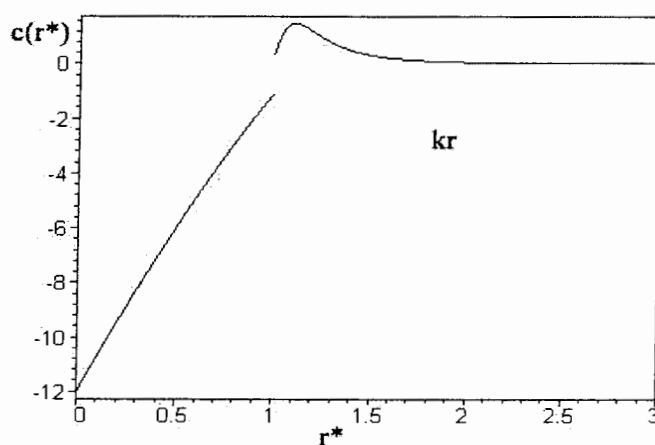


## ۴- پیش بینی رفتار $S(k)$ در $k$ - کم در نواحی مختلف

### ترمودینامیکی

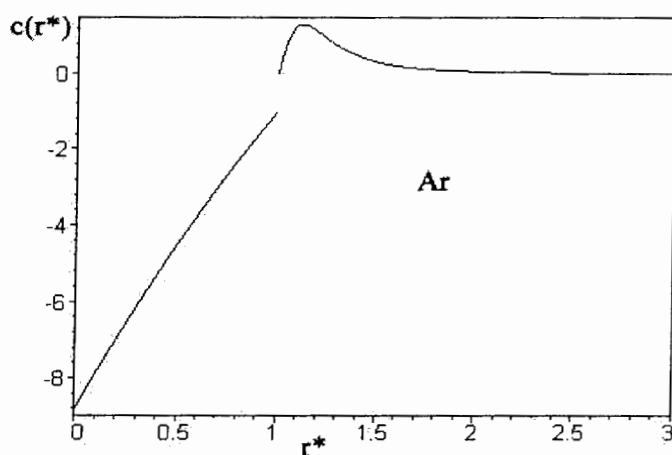
#### ۴-۱- سیالات تک اتمی

با توجه به مراحل فوق ، ما تابع همبستگی مستقیم مایع کریپتون را در دمای ۱۹۹ کلوین و چگالی  $12/10 \text{ nm}^{-3}$  در شکل ۴-۱ نشان داده ایم. برای رسم تابع فوق ابتدا با استفاده از اطلاعات  $pVT$  سیال کریپتون [۵۱] و به کمک حل همزمان معادلات ۲-۶ و ۳-۳ پارامترهای بین مولکولی مؤثر را محاسبه کردیم،  $\frac{\epsilon_{eff}}{k} = 174/61 \text{ K}$  و  $\frac{d_{eff}}{\sigma} = 1/0.103$ ، و سپس از طریق حل معادلات ۳-۵ و ۳-۱۶ و ۳-۱۷ تابع  $c(r)$  را برحسب فاصله کاهش یافته ،  $\frac{r}{d_{eff}}$  ، رسم نمودیم. این مراحل عیناً برای هر دما و چگالی دیگر قابل انجام است.



شکل (۴-۱) نمایش تابع  $c(r)$  برای کریپتون مایع در دمای ۱۹۹ K و چگالی  $12/10 \text{ nm}^{-3}$  ( $r^* = \frac{r}{d_{eff}}$ ).

همچنین می توان به طور مشابه ، تابع  $c(r)$  را برای هر سیال دیگر که اطلاعات  $pVT$  آن قابل دسترس باشد به دست آورد. برای مثال این تابع برای مایع آرگون در دمای ۱۴۰ کلوین و چگالی  $116/4 \text{ nm}^{-3}$  با  $\frac{\epsilon_{eff}}{k} = 116/4 \text{ K}$  و  $\frac{d_{eff}}{\sigma} = 1/0.08$  در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. همانطور که از شکل های ۱-۴ و ۲-۴ مشخص است مدل ما قادر است که رفتار تابع همبستگی مستقیم را برای سیالات تک اتمی به خوبی نشان دهد. این تابع در قسمت مغزی  $r < d_{eff}$  دارای یک قسمت منفی است که در  $r = d_{eff}$  با شیب تندی تغییر علامت می دهد و سپس در فاصله  $r > d_{eff}$  به شکل تابع  $f$  - مایر تا حدود دو قطر مولکولی مؤثر به صفر میل می کند. رفتار فوق مشابه رفتار تابع  $c(r)$  در سیالات واقعی ، شکل (۱-۳) می باشد.



شکل (۲-۴) نمایش تابع  $c(r)$  برای آرگون مایع در دمای ۱۴۰ K و چگالی  $116/4 \text{ nm}^{-3}$  ( $r^* = \frac{r}{d_{eff}}$ ).

## ۴-۲- سیال لنارد - جونز

ما در ادامه، صحت مدل خود را با پیش بینی  $S(k)$  در  $k$  کم و مقایسه آن با مقادیر شبیه سازی، مقادیر تجربی و نتایج سایر روش های نظری دیگر که قابل دسترس هستند، مورد ارزیابی قرار می دهیم. بولز و سیلبرت<sup>۱</sup> با روش نظری MDA<sup>۲</sup>، که در آن سهم دنباله تابع  $c(r)$  به صورت مشتق مرتبه دوم از تابع  $g(r)$  در نظر گرفته می شود [۵۲]، توانستند به روش اختلال مرتبه دوم، تابع  $S(k)$  در  $k$  کم را برای سیال لنارد - جونز محاسبه نمایند و نتایج آن را با نتایج حاصل از شبیه سازی مونت کارلو<sup>۳</sup>، MC، و نظریه RPA مقایسه نمایند. در این مقایسه، محاسبات براساس کمیت های بدون بُعد نظیر چگالی کاهش یافته  $\rho^* = \rho\sigma^3$ ، و دمای کاهش یافته  $T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$ ، و بردار موج کاهش یافته  $K = k\sigma$ ، انجام گردید.

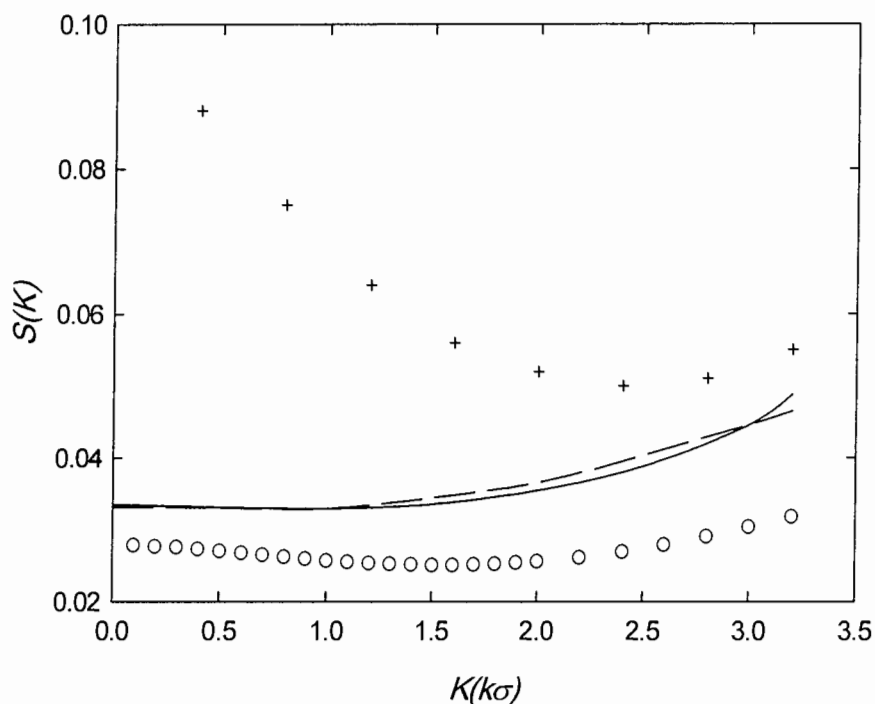
به طریق مشابه، ما نیز تابع  $S(K)$  در  $K$  کم را برای حالت  $\rho^* = 0.19$  و  $T^* = 0.175$  محاسبه و آن را با نتایج روش های MC و MDA و RPA در شکل ۴-۳ مقایسه نمودیم. مطابق با شکل ۴-۳، پیش بینی رفتار  $S(k)$  از مدل ما و نتایج حاصل از مدل های MDA و RPA مشابه است هر چند که مدل ما در حالت ترمودینامیکی فوق، مقدار کمتری را برای  $S(k)$  پیش بینی می نماید ولی این اختلاف در  $K \rightarrow 0$  کاهش می یابد.

همچنین وجود مینیمم در تابع  $S(k)$  در  $k$  کم که نشانه رفتار صحیح معادله O.Z برای  $S(k)$  است در هر سه مدل RPA، MDA و مدل ما به ترتیب در  $K$  معادل ۰/۹، ۰/۶ و ۱/۶ پهن و گسترده است. در این حالت ترمودینامیکی، هر سه مدل دارای اختلاف زیادی با نتایج شبیه سازی MC هستند به طوری که نقطه مینیمم  $S(k)$  در این روش در ۲/۴ مشاهده می شود.

<sup>۱</sup> - Bolse and Silbert

<sup>۲</sup> - Mean Density Approximation

<sup>۳</sup> - Monte Carlo



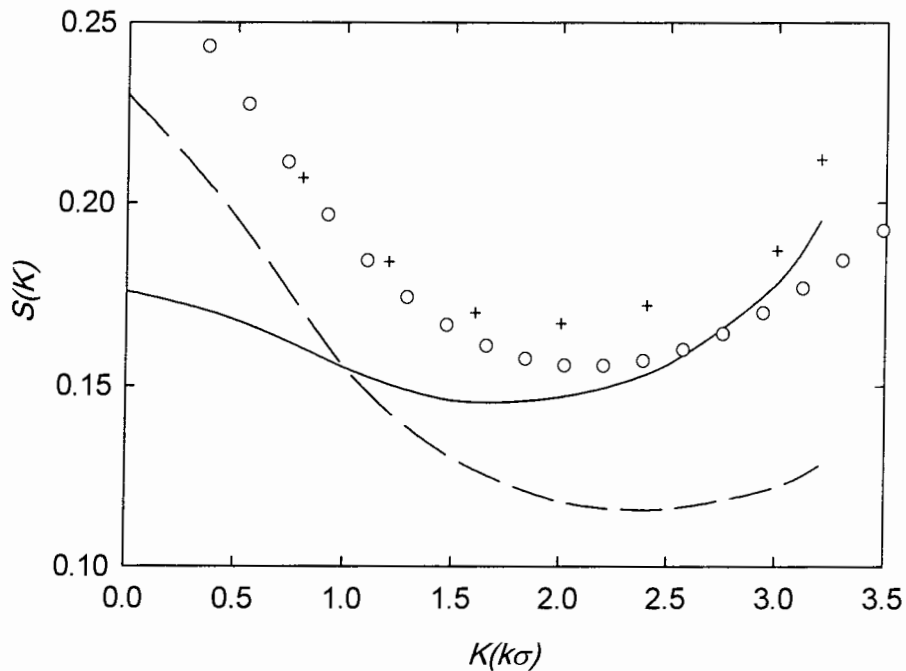
شکل (۳-۴) رفتار  $S(k)$  در  $k$  کم برای سیال لnard جونز در  $T^* = 0/75$  و  $\rho^* = 0/9$ : (—) RPA, (---) MDA و (++) MC [۵۲] و (ooo) محاسبه شده از مدل .

البته نتایج فوق قابل انتظار است چون سیال در این حالت ترمودینامیکی ( $\rho^* = 0/9$ ) بسیار متراکم و در نزدیکی نقطه سه گانه‌اش قرار دارد [۵۲]. بنابراین ساختار آن به طور قابل ملاحظه ای تحت تاثیر نیروهای دافعه کوتاه برد قرار دارد. در این حالت سهم بر همکنش های سه تایی و بالاتر بسیار با اهمیت و غیر قابل صرف نظر است و اثر خالص<sup>۱</sup> آنها نیز به صورت دافعه ظاهر می شود. بنابر این سهم نیروهای دافعه کوتاه برد سیال مرجع در هیچ یک از مدل های فوق به خوبی منظور نشده است چون همگی آنها از پتانسیل جفت کرات سخت برای سیال مرجع استفاده کرده اند. از طرفی چون اختلاف سه مدل فوق در سهم اختلال

<sup>۱</sup> - net effect

تابع  $c(r)$  ، یعنی  $c_1(r)$  ، است و  $c_1(r)$  در این چگالی متراکم در مقایسه با  $c_0(r)$  قابل صرفنظر است. اختلاف قابل ملاحظه ای در نتایج این سه مدل دیده نمی شود.

ولی با کاهش چگالی سیستم و نزدیک شدن آن به چگالی های متوسط وضعیت به گونه دیگری است. در شکل (۴-۴) ، مشابه با مراحل شکل (۳-۴) ، رفتار  $S(k)$  در  $k$  کم برای چگالی  $\rho^* = 0.16$  و  $T^* = 1/6$  نشان داده شده است.



شکل (۴-۴) مشابه با شکل (۳-۴) برای  $T^* = 1/6$  و  $\rho^* = 0/6$ .

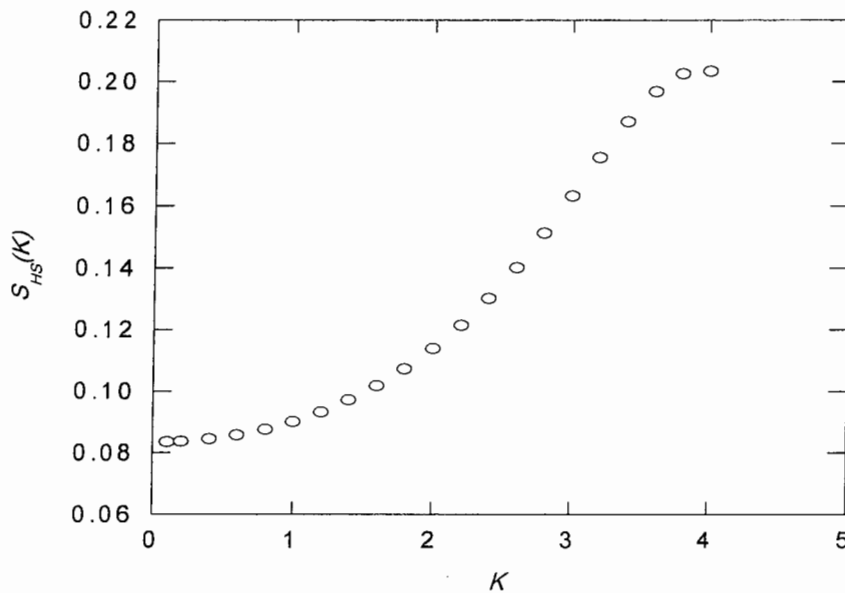
همان طور که از شکل (۴-۴) ملاحظه می شود با کاهش چگالی سیال و دور شدن از نقطه سه گانه ، نتایج حاصل از مدل ما نسبت به نتایج حاصل از تقریب های RPA و MDA بهبود قابل ملاحظه ای یافته است. در این شرایط ، رفتار O.Z تابع  $S(k)$  بهتر از مدل های دیگر مشاهده می شود و بسیار به مقادیر حاصل از محاسبات شبیه سازی MC نزدیک است. اگر چه محاسبات MC همیشه مقدار بیشتری را برای  $S(k)$  پیش بینی می نمایند [۵۲] ولی موقعیت  $S(k_{min})$  در هر دو روش، مدل ما و محاسبات MC ، به طور یکسان در  $K \cong 2$  قرار دارد.

البته باید به یاد داشت که محاسبات شبیه سازی برای رفتار  $S(k)$  در کم  $k$  بر اساس برونمایی تابع  $g(r)$  می‌باشد و به دلیل این که این تابع در نواحی ترمودینامیکی که سهم نیروهای جاذبه برد بلند از اهمیت قابل ملاحظه ای برخوردار است بسیار برد بلند است. بنابراین برونمایی  $g(r)$  دارای دقت کمتری است. از اینرو نتایج محاسبات شبیه سازی در ناحیه کم  $k$  به دقت نتایج آن در ناحیه کم  $k$  زیاد نیست [۵۲]. در هر صورت نتایج شکل های ۳-۴ و ۴-۴ نشان می دهند که نواحی ترمودینامیکی که مدل ما نتایج بهتری را برای  $S(k)$  در کم  $k$  پیش بینی می نماید با افزایش دما و کاهش چگالی گسترش می یابد.

### ۳-۴ - سیال کرات سخت

ما همچنین رفتار  $S(k)$  در کم  $k$  را برای سیال کرات سخت در حالت ترمودینامیکی یکسان با سیال

لنارد - جونز در شکل (۲-۴)،  $\rho^* = 0.16$  و  $T^* = 1/6$ ، در شکل (۵-۴) نشان داده‌ایم.



شکل (۵-۴): رفتار  $S(k)$  در کم  $k$  برای سیال کرات سخت با حالت ترمودینامیکی  $T^* = 1/6$  و  $\rho^* = 0/6$ .

همانطور که در بخش ۲ نیز اشاره گردید وجود  $S(k_{\min})$  در ناحیه  $k$ -کم به سهم نیروهای جاذبه در بر همکنش بین مولکولی سیستم بر می گردد. با افزایش تراکم سیال و کاهش سهم نیروهای جاذبه در بر همکنش بین مولکولی، موقعیت  $S(k_{\min})$  به سمت  $k=0$  میل می کند، به طوری که ممکن است نقطه مینیمی برای  $S(k)$  در  $k$  های کم مشاهده نشود. در واقع،  $S(k)$  محاسبه شده برای سیال کرات سخت، شکل (۴-۵)، هیچ گونه مینیمی در  $k$  کم نشان نمی دهد زیرا پتانسیل بر همکنش این سیالات فقط دارای سهم نیروهای دافعه است.

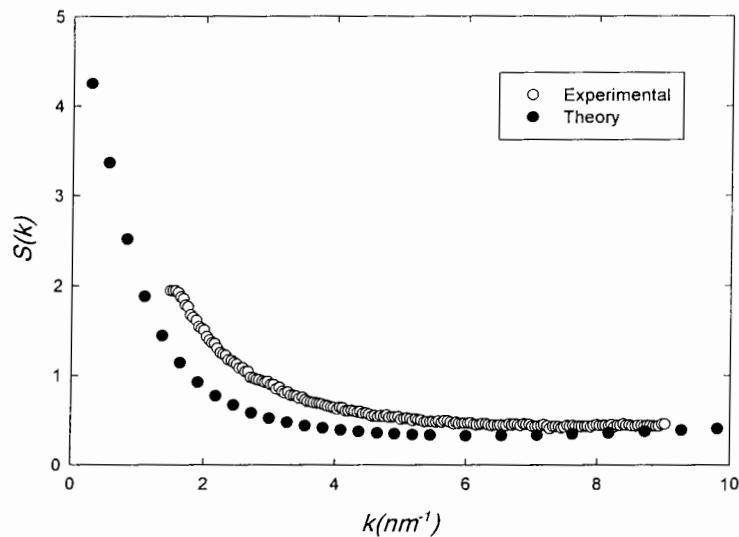
#### ۴-۴- سیال یوکاوا

اخیراً ارائه تقریب میدان خودسازگار اورنشتین - زرنیک برای سیالات چگال از صحت بالایی برای شرایط حالت مایع تا تا شرایط نقطه بحرانی برخوردار است [۵۳]. به طوری که دمای بحرانی محاسبه شده با استفاده از این نظریه برای سیالات مدل یوکاوا با مغز سخت تنها ۰/۲ درصد با مقدار آن از طریق محاسبات شبیه سازی کامپیوتری تفاوت دارد [۵۳].

ما تابع DCF ارائه شده را برای سیالات ساده با مدل برهمکنش یوکاوا با مغز سخت توسعه دادیم. انتظار می رود علاوه بر توسعه مدل DCF، پیش بینی  $S(k)$  در مقایسه با مقادیر تجربی از موفقیت بیشتری در برخی نواحی ترمودینامیکی به ویژه نزدیکی نقطه بحرانی برخوردار باشد. بر این اساس، قسمت دنباله تابع DCF، یعنی  $c_1(r)$ ، به صورت زیر انتخاب گردید:

$$c_1(r) \approx c_{HS}^{Yu}(r) + k(\rho, T)w(r) \quad (۱-۴)$$

بدین ترتیب شکل تابع  $c_1(r)$ ، خارج از دافعه مغزی به صورت یک تابع پتانسیل یوکاوا منفرد،  $w(r)$ ، است. در شکل ۴-۶، رفتار  $S(k)$  در  $k$  کم برای سیال فوق بحرانی کریپتون در دمای  $227/5 \text{ K}$  و چگالی  $\text{nm}^{-3}$  ۷/۲۵ بر اساس مدل برهمکنش یوکاوا محاسبه و با مقادیر تجربی [۵۴] مقایسه شده است.



شکل (۴-۶): رفتار  $S(k)$  در  $k$  کم محاسبه شده بر اساس مدل برهمکنش یوکاوا برای سیال کریپتون در

$$T = 227.5 K \text{ و } \rho = 7.25 \text{ nm}^{-3} \text{ [۵۴].}$$

همانطور که از شکل ۴-۶ مشخص است نتایج حاصل از مدل می‌تواند رفتار  $S(k)$  در  $k$  کم را مطابق رفتار تجربی به خوبی نشان دهد و اختلاف مشاهده شده بسیار اندک است. همچنین بسیار قابل توجه است که مقادیر  $S(k)$  محاسبه شده به خوبی قادر است رفتار مجانبی  $S(0)$  را هنگامی که به نقطه بحرانی نزدیک می‌شویم نشان دهد. بنابر این با استفاده از نتایج مدل در نزدیکی نقطه بحرانی سیال می‌توان پدیده افت وخیز بحرانی را نیز مورد مطالعه و بررسی قرار داد.



## ۵- نتیجه گیری

ما در این پروژه مدلی برای محاسبه رفتار  $S(k)$  در  $k$  کم برای سیالات ساده ارائه دادیم. این مدل بر اساس تعریف جدیدی از تابع همبستگی مستقیم شکل گرفته است که در آن تابع  $c(r)$  به روش اختلال به دو سهم مرجع و اختلال تقسیم شده است. قسمت مرجع تابع  $c(r)$  برابر با تابع همبستگی مستقیم سیال کره سخت در نظر گرفته شد که برای نرم شدن دافعه سخت آن از مفهوم قطر مؤثر کرات سخت استفاده گردید. عبارت تحلیلی پرکاس - ایویک برای تابع همبستگی مستقیم سیال کرات سخت برای نشان دادن قسمت مرجع تابع  $c(r)$  انتخاب گردید.

چون تابع  $c(r)$  یک تابع کوتاه برد است و تغییرات آن با دما و چگالی در فاصله بزرگتر از قطر مولکول رفتاری شبیه تابع  $f$  - مایر دارد، ما سهم اختلال تابع  $c(r)$  را به صورت تابع  $f$  - مایر فرض کردیم. البته روابط ترمودینامیک آماری نیز نشان می‌دهند که در حد چگالی کم تابع  $c(r)$  به شکل تابع  $f$  - مایر تغییر می‌کند. در این تقریب سهم اختلال تابع  $c(r)$  به صورت غیر خطی با برهم کنش‌های برد بلند مربوط است.

در این مدل، پتانسیل بر همکنش سیستم را با تقریب جمع پذیری جفت گونه برابر مجموع پتانسیل های جفت لنارد - جونز (۶-۱۲) انتخاب کردیم، که بر اساس روش اختلال به دو سهم نیروهای دافعه کوتاه برد و نیروهای جاذبه بلند برد قابل تفکیک هستند. برای در نظر گرفتن اثرات محیط شامل برهم کنش‌های سه ذره ای و بالاتر از پتانسیل جفت مؤثر به جای پتانسیل جفت منزوی استفاده نمودیم که پارامترهای بین مولکولی آن وابسته به دما و چگالی هستند. البته تغییرات تابع  $c(r)$  در دما و چگالی های مختلف نیز نشان می‌دهد که پتانسیل بر همکنش سیستم وابسته به دما و چگالی است. از آنجا که رفتار تابع  $c(r)$  در حالت‌های ترمودینامیکی مختلف تقریباً یکسان است فرض می‌کنیم که  $\sigma$  تابعیت دما و چگالی ندارد. بنابراین تأثیر محیط را تنها در دو پارامتر بین مولکولی عمق چاه پتانسیل مؤثر و قطر مؤثر کره سخت لحاظ نمودیم. این دو پارامتر نیز با یک نرم افزار مناسب از روی اطلاعات  $pVT$  سیال در هر دما و چگالی قابل محاسبه هستند.

نتایج حاصل از مدل فوق بر اساس پیش بینی  $S(k)$  در  $k$  کم برای برخی از نواحی ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل آن که فاکتور ساختار سیال به خطاهای کوچک در تابع  $c(r)$  بسیار حساس

است پیش بینی رفتار صحیح آن در ناحیه  $k$  کم قابل توجه است. مقایسه نتایج حاصل از مدل ارائه شده با مقادیر تجربی و نتایج حاصل از سایر روش های نظری دیگر نشان داد که مدل فوق برای نواحی بحرانی نیز از توافق خوبی با مقادیر تجربی برخوردار است. با توجه به اینکه در این نواحی نیروهای جاذبه برد بلند دارای اهمیت بیشتری هستند به نظر می رسد که سهم نیروهای جاذبه برد بلند در تابع  $c(r)$  (مدل ارائه شده) به خوبی لحاظ شده است. لازم به ذکر است که بیشترین تفاوت در نظریه های مربوط به ساختار سیالات چگال نیز در سهم اختلال تابع  $c(r)$  یا وابستگی این تابع به نیروهای جاذبه برد بلند است. بنابر این مدل ما در نواحی با چگالی پایین و دمای بالا که فرض جمع پذیری جفت گونه از اعتبار بیشتری برخوردار است و نیروهای جاذبه سیستم نیز قابل ملاحظه هستند دارای دقت بیشتری است.

یکی دیگر از ویژگی های مهم این مدل، پیش بینی صحیح رفتار مجانبی  $S(0)$  در ناحیه بحرانی سیال است. همانطور که می دانیم خواص ترمودینامیکی سیال در نقطه بحرانی رفتار غیر عادی از خود نشان می دهند از اینرو تابع  $S(k)$  در  $k=0$  نیز در این ناحیه به بینهایت میل می کند. البته تابع  $S(k)$  در  $k=0$  فقط دارای یک مفهوم ریاضی محض نیست بلکه این پارامتر با خاصیت ترمودینامیکی تراکم پذیری همدمما مربوط است.

## ٦- منابع

- [1] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper Collins Publishers, 1976.
- [2] T.L. Hill, *Statistical Mechanics*, Dover Publications inc. New York ,1987.
- [3] J.O. Hirschfelder, C.F.Curtiss and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, NewYork, Wiley, 1954.
- [4] C. A. Croxton: *Introduction to Liquid State Physics*, John Wiley, New York, 1978.
- [5] G.A. Parsafar, *Statistical Mechanics*, IUT Publishers, 1997.
- [6] J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel, *Phys. Rev. A*, **7** (1973) 2130.
- [7] E. Matteoli and G. A. Mansoori, *J. Chem. Phys.*, **103**, (1995) 4672.
- [8] H. Touba and G. A. Mansoori, *Int. J. Thermophys.*, **18**, (1997) 1217.
- [9] H. Touba, G. A. Mansoori, E. Matteoli, *Int. J. Thermophys.*, **19**, (1998) 1447.
- [10] E. Keshavarzi, G. A. Parsafar, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, (2001) 1979.
- [11] A. Ben-Naim, *Statistical Thermodynamics for Chemist and Biochemist*, Plenum Press, New York, 1992.
- [12] G. J. Throop and R. J. N. Bearman, *Physica* , **32** (1996) 1298.
- [13] W. W. Wood and F. R. Parker, *J. Chem. Phys.*, **27**, (1957) 720.
- [14] O. Vazquez, J. N. Herrera, L. Blum, *Physica A*, **325** (2003) 319.
- [15] D. Henderson and E. W. Groundke, *J. Chem. Phys.*, **63**, (1975) 601.
- [16] A. S. Ornstein and F. Zernick, *Proc.Akad. Sci.*, **17**, (1914) 793.
- [17] M. Zoppi, U. Bafile, E. Guarini, F. Barocchi, R. Magli, M. Neumann, *Phys. Rev. Lett.*, **75** (1995) 1779.
- [18] D. Henderson and S. J. Davison, *Statistical Mechanics*, edited H. Eyring Academic, New York, Chap. 7 (1967).
- [19] J. K. Percus and G. L. Yevick, *Phys. Rev.*, **110** (1958) 1.
- [20] R. W. Zawzing, *J. Chem. Phys.*, **22**, (1954) 1420.
- [21] J. H. Nixon and M. Silbert, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15**, (1982) L165.
- [22] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [23] I. L. McLaughlin, M. Silbert, W. H. Young, *Phys. Lett.*, **84A** (1981) 332.
- [24] J. M. Bomont, N. Jakse, J. L. Bretonnet, *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 10217.
- [25] L. Bretonnet and N. Jakse, *Phys. Rev. B*, **46**, (1998) 5717.
- [26] R. Evans and T. J. Sluckin, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **14** (1982) 2569.
- [27] H. C. Andersen, D. Chandler, J. D. Weeks, *Adv. Chem. Phys.*, **34** (1976) 105.
- [28] J. A. Barker and D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.*, **48** (1967) 587.
- [29] A. Meroni, L. Reatto, M. Tau, *Mol. Phys.* , **80**, (1993) 997.

- [30] L. Reatto and M. Tau, *J. Phys.: Conds. Matter*, **9**, (1997) 8849.
- [31] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **165** (1968) 201.
- [32] J. A. Barker and D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 4714.
- [33] R. Evans and W. Schirmacher, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **11** (1978) 2437.
- [34] G. Stell and J. J. Weis, *Phys. Rev. A*, **21** (1980) 645.
- [35] L. Verlet and J. J. Weis, *Phys. Rev. A*, **5** (1972) 939.
- [36] E. Guarini, R. Magli, M. Tau, F. Barocchi, G. Casanova, L. Reatto, *Phys. Rev. E*, **63** (2001) 052201.
- [37] F. Barocchi, P. Chieux, R. Fontana, R. Magli, A. Meroni, A. Parola, L. Reatto, M. Tau, *J. Phys.: Conds. Matter*, **9** (1997) 8849.
- [38] F. Formisano, F. Barocchi, R. Magli, *Phys. Rev. E*, **58** (1998) 2648.
- [39] E. Guarini, G. Casanova, U. Bafile, F. Barocchi, *Phys. Rev. E*, **60** (1999) 6682.
- [40] R. A. Aziz and M. J. Slamman, *Mol. Phys.*, **58** (1986) 679.
- [41] B. M. Axilrod and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **11** (1943) 299.
- [42] S. Kambayashi and Y. Hiwatari, *J. Non-Cryst. Solids.*, **156-158** (1993) 80.
- [43] T. M. Reed and K. E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [44] F. Zernick, *Proc. Akad. Sci.*, **18** (1916) 1520.
- [45] L. A. DE Graaf and B. Mozer, *J. Chem. Phys.*, **99**, (1971) 4967.
- [46] E. Keshavarzi, G. A. Parsafar, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, (2001) 1979.
- [47] J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **54** (1971) 5237.
- [48] E. Keshavarzi, H. Nikoofard, A.A. Rostami, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**, (2003) 1983.
- [49] E. Keshavarzi, H. Nikoofard, A.A. Rostami, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, (2004) 374.
- [50] J. P. Hansen and I. R. Mc Donald, *Theory of Simple Liquids*, London Academic Press, 1976.
- [51] W. B. Strreett, L. A. K. Staveley, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 2495.
- [52] R. J. Bowles and M. Silbert, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17** (1984) 207.
- [53] C. Caccamo, G. Giunta, G. Malescio, *Mol. Phys.*, **84** (1998) 483.
- [54] F. Barocchi, P. Chieux, R. Fontana, R. Magli, A. Meroni, A. Parola, L. Reatto, M. Tau, *J. Phys.: Conds. Matter*, **9** (1997) 8849.