



دانشکده شیمی گروه شیمی فیزیک

پایاننامه کارشناسی ارشد

پیش بینی فاکتور ساختار فلزات قلیایی مایع به روش تقریب متوسط کروی با استفاده از مدل برهمکنش مغزی سخت یوکاوا

کبری سینگ

استاد راهنما: دکتر حسین نیکوفرد

بهمن ۱۳۹۴

تقديم به:

خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید:

به استوارترین تکیه گاهم،دستان پرمهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم،چشمان مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بکوشم قطره ای از دریای بی کران مهربانیتان را سپاس نتوانم بگویم. امروز هستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما

وبه خواهر و بردارهایم، همراهان همیشگی و پشتوانه های زندگیم

که در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می دوزیم.قلبم لبریز از عشق به شماست و خوشبختی تان منتهای آرزویم.

ره آوردی گران سنگ تر از این ارزان نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم،باشد که حاصل تلاشم لایق ذرمای از مهر به پایانتان باشد.

سپاس:

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره ای ساخت

تا وسعت آن را از دریچه اندیشه های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه سار بنده

نوازی هایش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به

جا آورم که اگر دست یاریگرشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی رسید. از استاد گرانقدرم جناب

آقای دکتر نیکوفرد به پاس زحمات بی دریغ و بردباری بینظیرشان و نیز راهنماییهای ایشان در پیمودن

این مسیر کمال سپاس را دارم. همچنین از تمام دوستانم به خصوص همراه تک تک لحظات تلخ و شیرینم خانم

حديث نوروزي، كه با تكيه بر دوستي و محبتشان توانستم اين پروژه را به پايان برسانم كمال تشكر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب کبری سینگ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه پیش بینی فاکتور ساختار فلزات قلیایی مایع به روش تقریب متوسط کروی با استفاده از مدل برهمکنش مغزی سخت یوکاوا تحت راهنمائی جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد به عنوان استاد راهنما متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه / رساله توسط اینجانب انجام شده و از صحت و اصا لت برخوردار است.
 - در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.

مطالب مندرج در پایان نامه / رساله تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیج نوع مدر کی یا امتیازی
 در هیج 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 افراد که در به دست آوردن نتایج اصلی پایان نامه / رساله تاثیر گذار بوده اند در مقالات
 مستخرج از پایان نامه / رساله رعایت شده است.

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه / رساله ، 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 / رساله ، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا
 استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

تاريخ:

امضای دانشجو

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

در این پایاننامه، ساختار سزیم مایع با استفاده از محاسبهی فاکتور ساختار، S(k) مورد بررسی قرار گرفته است. برای محاسبه S(k) از عبارت تحلیلی به دست آمده توسط هررا برای تبدیل فوریه ی تابع همبستگی مستقیم، (c(k)، سیال مغزی سخت یوکاوا (H-Y)، استفاده شد. این عبارت تحلیلی از حل معادلهی اورنیشتن-زرنیک با استفاده از تقریب متوسط کروی (MSA)، به دست آمد. در این کار، پتانسیل مغزی سخت یوکاوا به صورت موثر در نظر گرفته شد. بدین منظور، برای محاسبهی پارامتر عمق چاه پتانسیل یوکاوا از معادلهی حالت قطعی-بهادری در گسترهی وسیعی از دما و چگالی برای فلز سزیم مایع استفاده شد. همچنین قطر مولکولی H-Y نیز طبق روش بارکر-هندرسون در هر دما محاسبه گردید. با استفاده از مدل ارائه شده، رفتار تابع فاکتور ساختار سزیم مایع در گسترهی وسیعی از دما و چگالی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده با دادههای تجربی قابل دسترس مقایسه گردید و تطابق قابل قبولی به ویژه در چگالیهای بالا مشاهده شد. همچنین مشخص گردید که مدل ارائه شده می تواند مقادیر S(0) را در حالتهای چگال بهتر پیشبینی کند. وابستگی عمق چاه یتانسیل به دما و چگالی در دو ناحیه از همدماها شامل ۴۰۰ تا ۹۰۰ کلوین و ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین بررسی گردید. معادلاتی برای عمق چاه پتانسیل یوکاوا برای نواحی ترمودینامیکی T=۶۰۰–۹۰۰K و T=۱۲۰۰-۱۸۰۰K بر حسب دما و چگالی ارائه شد. معادلات به دست آمده توسط پیشبینی فاکتور ساختار برای فلزات قلیایی دیگر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده توافق خوبی را با داده-های تجربی نشان میدهد.

کلمات کلیدی: فلزات قلیایی مایع، فاکتور ساختار، سیال مغزی سخت یوکاوا، تقریب متوسط کروی، تابع همبستگی مستقیم.

مقالات مستخرج شده از پایاننامه:

Structure factor for liquid Rubidium metal on the mean spherical approximation (MSA) using hard-core Yukawa interaction (H-Y)

هیجدهمین کنگره شیمی ایران، دانشگاه سمنان، سمنان، شهریور ۱۳۹۴.

An effective Lennard-Jones potential for prediction of structure factor of liquid cesium metal.

هیجدهمین کنگره شیمی ایران، دانشگاه سمنان، سمنان، شهریور ۱۳۹۴.

مطالب	ھر ست	ف
•	~~~	

چگال	سيالات	ای بر	مقدمه	اول:	فصل

۲	۱–۱– مقدمه
۲	۲-۱- حالت های ماده
٣	۱-۲-۱ جامد
٣	۲-۲-۱ مایع
٣	۲-۲-۱ گاز
۴	۴-۲-۱- پلاسما
۵	۱–۳– سیالات چگال
٨	۱–۴- برهم کنش های بین مولکولی
۱۰	۱–۴–۱ پتانسیل لنارد-جونز
۱۱	۱-۴-۲ پتانسیل مغزی سخت یوکاوا(H-Y)
۱۲	۵-۱- معادلهی حالت
۱۳	۱-۶- معادلات حالت سیالات چگال
۱۴	۱-۶-۱ قاعده ی همدمای خطی(LIR)
۱۵	۱–۶–۲– معادلهی حالت قطعی-بهادری
١۶	١-٧- توابع توزيع
١۶	۱−۷−۱ تابع توزیع شعاعی، g(r)
۱۷	۱-۷-۱ -۱- تابع توزیع شعاعی در گازهای بسیار رقیق

۱۸	۱-۷-۱-۲- تابع توزیع شعاعی گاز با چگالی متوسط
۲۰	۱-۷-۱-۳- تابع توزیع شعاعی ذرات لنارد-جونز با چگالی نسبتاً زیاد
۲۲	-۴−۱−۷−۱ اهمیت تابعg(r) ی
۲۶	۱–۷–۲ تابع همبستگی مستقیم و غیرمستقیم
٣٠	۸-۱ –تقریب های اساسی در نظریه ی ساختار سیالات چگال
۳۴	۱-۹- فاكتور ساختار سيال
۴۱	۱۰-۱- فلزات قلیایی مایع
	فصل دوم: ارائهی مدل برای محاسبهی فاکتور ساختار فلزات قلیایی مایع
¥9	۲-۱-۱ ارائه عبارت تحلیلی برای فاکتور ساختار سیال مغزی سخت یوکاوا(H-Y)
	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۵۲	۳-۱- محاسبه ی فاکتور ساختار فلز سزیم
۶۰	۳-۲- بررسی رفتار فاکتور ساختار سزیم
۶۱	۳-۳- محاسبه ی فاکتور ساختار سزیم در ناحیه ی k کم
۶۳	۴-۳- مقایسه ی مقادیر محاسبه شده با داده های تجربی
۶۷	۳–۵ <i>–</i> پیش بینی مقادیر (<i>S</i> (0)
۶۸	۳-۶- وابستگی پارامتر قطر مولکولی به دما
۶٩	۲-۳- وابستگی پارامتر K _{eff} به دما و چگالی
٧٩	۳-۸- پیش بینی فاکتور ساختار سایر فلزات قلیایی مایع
٨٢	۳-۹- نتیجه گیری:

٨٣	-۱۰ - آینده نگری	٣
٨٩		منابع

فهرست اشكال

شکل ۱-۱: وابستگی $g(r)$ به چگالی برای سیال لنارد- جونز در یک دمای ثابت $g(r)$
شکل ۱-۲: تابع g(r) برای یک سیال نوعی در دما و چگالی مشخص
شکل ۱-۳: تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آنها براساس فاصله کاهش یافته
۲۸
شکل ۱-۴: تغییرات تابع همبستگی مستقیم برای یک سیال در چگالیهای کاهش یافته مختلف ۲۹
شکل ۱-۵: تغییرات تابع همبستگی مستقیم برای یک سیال در دماهای مختلف۳۰
شکل ۱-۶ : نمای عمومی پتانسیل بینمولکولی لنارد-جونز بر حسب فاصلهی بینمولکولی۳۴
شکل ۱-۷ : فاکتور ساختار حاصل از آزمایشات پراکندگی نوترونی برای سیال آرگون، در دمای ۳۵۰K
و چگالی ۱۲,۳۰ <i>atms.nm</i> ⁻³
شکل ۱-۸: نمودار رفتار فاکتور ساختار بر حسب بردار موج در دماهای مختلف۳۹
شکل ۲-۳: نمودار $Z - 1) ho^2$ بر حسب $1/ ho$ به دست آمده از ا طلاعات PVT سزیم در محدودهی
دمایی ۸۰۰ تا ۱۸۰۰ کلوین و چگالی ۶/۳۳۵ تا ۱۲/۴۴۵ مول بر لیتر
۵۸ شکل ۲-۳: رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سزیم در T = ۵۰۰ K و ۶۲۶– $p^*=+0.05$
شکل ۳-۳: رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سزیم در $T=180 \cdot K$ و $P^*=0/10^*$
شکل ۳-۴: رفتار (S(k) برای سزیم در در T=۱۷۰۰K و چگالیهای کاهش یافتهی مختلف
شکل ۳-۵: رفتار $S(k)$ برای سزیم در در چگالی کاهش یافتهی ۶۹/۶۲۶ و دماهای مختلف۶۱
شکل ۲-۴: رفتار $S(k)$ محاسبه شده در k کم برای سزیم مایع در دمای K رفتار $S(k)$
کاهش یافتهی مختلف
$p^*= \cdot/۶$ ۱۲ فتار ($s(k)$ محاسبه شده در k کم برای سزیم مایع درچگالی کاهش یافتهی $\rho^*= \cdot/۶$ و
دماهای مختلف.

شکل ۳-۸: مقایسهی رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k محاسبه شده از مدل برای سزیم در محدودهی
دمایی پایین تر از نقطهی جوش با دادههای تجربی
شکل ۳-۹: مقایسهی رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k محاسبه شده از مدل برای سزیم در دماهای بالاتر
از نقطه جوش با دادههای تجربی
شکل ۳-۱۰: مقایسهی رفتار تابع (<i>S</i> (<i>k</i>) محاسبه شده در <i>k</i> کم برای سزیم در محدودهی دمایی پایین تر
از نقطهی جوش با دادههای تجربی
شکل ۳-۱۱: مقایسهی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده در k کم برای سزیم در محدودهی دمایی بالاتر از
نقطهی جوش با دادههای تجربی
شکل ۳-۱۲: مقایسهی مقادیر <i>(S</i> (0) به دست آمده ازمدل برای سزیم با مقادیر به دست آمده از داده-
های تجربی <i>PVT</i>
شکل ۳-۱۳: نمودار تغییرات قطر مولکولی موثر سزیم محاسبه شده از روش بارکر- هندرسون در
محدومی دمایی ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین
شکل ۳-۱۴: نمودار تغییرات پارامتر بینمولکولی K _{eff} سزیم در همدماهایی در محدودهی دمایی
۴۰۰ تا ۹۰۰ کلوین
شکل ۳-۱۵: نمودار تغییرات پارامتر بین مولکولی K _{eff} سزیم در همدماهایی در محدودهی دمایی
۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین.
شکل ۳-۱۶: نمودار تغییرات پارامتر ثابت C نسبت به دما در محدودهی دمایی ۴۰۰ تا ۹۰۰ کلوین.
۷۱
شکل ۳-۱۷: نمودار تغییرات پارامتر ثابت D نسبت به دما در محدودهی دمایی ۴۰۰ تا ۹۰۰ کلوین.
۷۱

شکل ۲-۱۸: نمودار مربوط به معادلهی به دست آمده برای ثابت C بر حسب 1/ <i>T</i> در محدودهی
دمایی ۶۰۰ تا ۹۰۰ کلوین.
شکل ۳-۱۹: نمودار مربوط به معادلهی به دست آمده برای ثابت D بر حسب 1/ <i>T</i> در محدودهی
دمایی ۶۰۰ تا ۹۰۰ کلوین.
شکل ۳-۲۰ : نمودار تغییرات پارامتر ثابت C نسبت به دما در محدودهی دمایی ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰
كلوين
شکل ۳-۲۱: نمودار تغییرات پارامتر ثابت D نسبت به دما در محدودهی دمایی ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰
کلوین
شکل ۲-۲۲: نمودار مربوط به معادلهی به دست آمده برای ثابت C بر حسب 1/ <i>T</i> در محدودهی
دمایی ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ کلوین
شکل ۳-۲۳: نمودار مربوط به معادلهی به دست آمده برای ثابت D بر حسب 1/ <i>T</i> در محدودهی
دمایی ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ کلوین
شکل ۳-۲۴: نمودار تغییرات پارامتر بینمولکولی K _{eff} بر حسب چگالی و دما، در محدودهی
دمایی ۴۰۰ K تا ۲۰۵۰ و محدوهی چگالی ۴/۳۹۴ تا (mol lit ⁻¹). ۱۳/۶۵۵
شکل ۳-۲۵: نمودار مربوط به محدودهی ۴۰۰ تا K ۱۱۰۰ و محدودهی چگالی ۱۰/۷۹۶ تا
۷۸
شکل ۳-۲۶: نمودار مربوط به محدودهی دمایی ۱۱۵۰ تا K ۱۹۰۰ و محدودهی چگالی ۶/۹۷۹ تا
$V\lambda$
شکل ۳-۲۷: مقایسهی رفتار تابع (<i>S</i> (<i>k</i>) محاسبه شده از مدل برای سدیم مایع با دادههای تجربی در
دمای ۴۷۳ K و چگالی کاهش یافتهی ۰/۸۱۰

از مدل برای پتاسیم مایع با دادههای تجربی در	شکل ۳-۲۸: مقایسهی رفتار تابع (<i>S</i> (<i>k</i>) محاسبه شده
λ۰	دمای ۴۰۸ K و چگالی کاهش یافتهی ۰/۷۶۱ و
محاسبه شده از مدل برای روبیدیم در دمای	شکل ۳-۲۹: مقایسهی رفتار تابع (<i>S</i> (<i>k</i>) بر حسب <i>k</i>
۸۱ با دادههای تجربی ρ^* =۰/ l	۹۰۰K و ۶۶۶= [*] ۹۰ و همچنین دمای K ۱۴۰۰ و ۵۵۵

فهرست جداول

جدول ۱-۱: تقسیمبندی انواع خوشههای مولکولی در بسط دیاگرامی تابع(c(r)
جدول ۱-۲: مشخصات فلز سزیم
جدول ۳-۱ : ضرایب محاسبه شدهی معادله حالت قطعی-بهادری برای فلز سزیم
جدول ۲-۲: مقادیر σ_{eff} و ε_{eff} برای سزیم با استفاده از معادلهی قطعی-بهادری در محدودهی دمایی
۴۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین و چگالی ۱۳/۹۵۰ تا ۱/۴۲۲ مول بر لیتر
جدول ۳-۳: مقادیر d و K_{eff} برای سزیم در $\lambda=1/\Lambda$ و محدودهی دمایی ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین و
چگالی ۱۳/۹۵۰ تا ۱/۴۲۲ مول بر لیتر
مدول ۳-۳: مقادیر d و $K_{e\!f\!f}$ برای سزیم در $\lambda=1/٨$ و چگالیهای کاهش یافتهی ثابت ۵۷
جدول ۳-۵: مقادیر پارامترهای مورد استفاده برای محاسبهی فاکتور ساختار فلزات مایع سدیم،
پتاسیم و روبیدیم

فصل اول

مقدمهای بر سیالات چگال

۱–۱–مقدمه

توصیف ساختار سیالات چگال^۱، درک رفتار آنها و همچنین محاسبهی خواص ترمودینامیکی سیالات در شیمی، بیوشیمی و مهندسی شیمی از اهمیت ویژهای برخوردار است. بررسی این رفتار با استفاده از مفاهیم اولیهی ترمودینامیک آماری^۲ نظیر توابع تقسیم^۳ بسیار مشکل میباشد زیرا در سیستمهای چگال مولکولها آن قدر به هم نزدیکاند که برهمکنش بین آنها مهم است و اهمیت نیروهای بینمولکولی به گونهای است که نمیتوان از آنها صرف نظر کرد. مشکل اصلی بررسی سیستمهای چگال از دیدگاه مولکولی و میکروسکوپی مربوط به حل انتگرال پیکربندی تابع تقسیم این گونه از سیالات است [۲٫۱].

حرکت مولکولها در سیال چگال به موقعیت همسایههای آن وابسته است که چنین وابستگیهایی منجر به نظم کوتاه برد و موضعی میشود. بنابراین انتگرال پیکربندی^۴ به سادگی قابل حل نیست. اما با استفاده از توابع توزیع جفت^۵ و به کارگیری تقریب جمعپذیر جفتگونه^۶ برای پتانسیل پیکربندی سیستم میتوان خواص ترمودینامیکی سیالات را بر حسب توابع توزیع جفت محاسبه کرد[۳].

۲-۱- حالتهای ماده

ذرات تشکیلدهنده یهر ماده (اتم، یون، مولکول) کم و بیش تاثیرات متقابل روی یکدیگر اعمال میکنند. انرژی جنبشی ذرات تمایل دارد مولکولها را از یکدیگر دور نگه دارد ولی انرژی چسبندگی

[\] Dense fluid

^r Statistical Thermodynamics

^r Division functions

[†] Integral configuration

^a Pair distribution function

⁵ Pairwise additive approximation

بینمولکولی آنها را در کنار هم قرار میدهد. تعادل بین این دو نوع انرژی، حالت فیزیکی ماده را تعیین میکند.

۱-۲-۱ جامد

در حالت جامد، نیروهای بین مولکولی، به قدری قویتر از انرژی جنبشی آنها هستند که باعث سخت شدن جسم و در نتیجه عدم جاری شدن آن می گردند. در جامدات فاصلهی مولکولها کمتر از فاصلهی آنها در مایعات است. مولکولهای مادهی جامد نمیتوانند آزادانه به اطراف حرکت کنند. بلکه، در مکانهای خاصی قرار می گیرند و فقط میتوانند در اطراف این مکانها حرکت نوسانی رفت و برگشتی بسیار کوچک انجام دهند. این حرکت نوسانی، به خصوص در جامدات بلورین، کاربردهای صنعتی و علمی زیادی را برای این دسته از مواد به دنبال دارد [۵،۴].

1-۲-۲-مايع

در حالت مایع، مولکولها به هم نزدیک بوده، به طوری که نیروهای بینمولکولی قویتر از انرژی جنبشی آنها میباشد. البته این نیروها آن قدر قوی نیستند که قادر به ممانعت از حرکت مولکولها گردند. مایعات حجم معین و شکل نامعینی دارند. فاصلهی مولکولها در مایعات در مقایسه با گازها بسیار کم است. در مایعات، مولکولها به اطراف خود حرکت میکنند و به سهولت روی هم میلغزند و راحت جریان (شارش^۱) پیدا میکنند. مواد مایع با قابلیت شکلپذیری و جریان یافتن، کاربردهای زیادی در صنعت پیدا کردهاند [۵،۴] .

۲-۲-۳-گاز

زمانی که انرژی جنبشی سیستم به حدی بالا باشد که بر نیروهای جاذبهی بین مولکولها غلبه کند گاز تشکیل می گردد. گازها شکل و حجم مشخصی ندارند و کل فضایی را که در اختیار دارند

' Flow

اشغال می کنند. گازها چگالی پایینی دارند چون مولکولها در حد وسیعی جدا از هم هستند بنابراین مولکولها اثر کمی روی یکدیگر داشته و برهم کنشهای 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 می کنند. در این حالت، مولکولها 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 می شوند. در یک قارها به راحتی مولکولها در مقایسه با حجم آنها زیاد است، توزیع ذرات کاملاً تصادفی است و گازها به راحتی متراکم می شوند. در یک گاز ایدهآل، به عنوان یک مدل ساده، می توان از برهم کنشهای بینمولکولی متراکم می شوند. در یک گاز ایدهآل، به عنوان یک مدل ساده، می توان از برهم کنشهای بینمولکولی مرف نظر کرد و با توجه به معادلهی حالت گاز ایدهآل خواص ترمودینامیکی آنها را به دست آورد [۸-۶].

1–۲–۴–پلاسما

پلاسما به مفهوم سیستمی بی شکل است که می تواند توسط نیروهای خارجی شکل مشخصی پیدا کند و قالب بپذیرد. اگر به حالت گازی یک عنصر آن قدر انرژی داده شود تا الکترونهای آن از هسته کنده شده و اتم به صورت یون ^{+۸} درآید، در این صورت ماده از حالت سوم خود (گاز) وارد حالت چهارم (پلاسما) می شود. البته باید به این نکته توجه داشت که در حالت پلاسما انرژی زیادی به مولکولهای گاز داده شده است و تمام پیوندهای موجود در بین اتمهای آن شکسته شده است. پلاسما بسیاری از خواص گاز را دارا می باشد. می توان گفت پلاسما دو ویژگی عمده دارد که آن را از

- در پلاسما، الکترونها از هسته جدا بوده و به صورت مستقل عمل می کنند، پس هسته اتم در دریایی از الکترونها شناور شده و به دلیل وجود الکترونهای غیر مستقر، پلاسما رسانای جریان الکتریسیته می شود در صورتی که گازها عایق برای جریان الکتریسیته اند.
- ۲) در پلاسما، الکترونها و هسته و اتمها مستقل از هم هستند. این یونها و الکترونها میتوانند
 ۲) با نیروهای الکتریکی، مغناطیسی و الکترومغناطیسی هماهنگ شده و به حرکت درآیند و

برهم نیرو وارد کنند، ولی طبق نظریهی جنبشی گازها، مولکولهای گاز بر هم نیروی ناچیزی وارد میکنند.

۱–۳–سیالات چگال

یک سیال حاوی ذراتی است که به آسانی حرکت کرده و موقعیت نسبی ذرات بدون جدایی جرم تغییر میکند و همچنین، سیال 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 ۰/۰۶ میلیمتر میباشد [۱۱،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 می دهد. از طرف دیگر گاز به راحتی منقبض و منبسط شده و ظرف اطراف خود را بدون هیچ سطح آزادی پر می کند. بنابراین یک مشخصهی مهم سیال، تراکم پذیری آن است. یک جسم جامد کشسان در برابر تنش کششی، فشاری یا برشی از خود مقاومت نشان می دهد ولی یک سیال فقط در برابر تراکم از خود مقاومت نشان می دهد. به عبارت دیگر فشار سیال در مقابل تراکم افزایش می یابد که این مشخصه، تراکم ناپذیری نامیده می شود و به طور کلی مایعات، سیالات تراکم نازها سیالات تراکم پذیر نامیده می شوند [7].

سیالات چگال سیالاتی هستند که دارای دو ویژگی مهم میباشند. اول این که وجود نیروهای دافعه باعث میشودکه تراکم به سختی انجام شود و دوم این که به نظر میرسد برهمکنش مؤثر یکسانی بین جفتهای تشکیل دهندهی سیستم حاکم باشد. به طوری که تمام سیستمهای چگال از قاعدهبندیهای ' یکسانی نظیر معادلهی تیت '، معادلهی مارناگان ' ، معادلهی کلازیوس – کلایپرون '،

^{&#}x27; Regularities

[°] Tait

قانون قطرهای محدود به خط راست^۳، خط زینو^۴ و قاعده هوانگ و اکانل^۵ تبعیت میکنند. اصولاً بررسی سیالات چگال از نقطه 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 سال ۱۹۷۰ نقش نیروهای جاذبه و دافعه در ساختار سیالات متراکم مشخص نبود اما در دهههای اخیر از کامپیوترهای مدرن و تکنیکهای شبیه سازی مولکولی^۶ شامل مونت کارلو^۷ (MC) و دینامیک مولکولی^۸ (MD) به طور وسیعی برای محاسبهی خواص ترمودینامیکی و خواص انتقالی سیالات استفاده شده است [۱۲]. این مطالعات نشان داده است که در سیالات چگال، نظم ذرات، موضعی و کوتاهبرد است و از اینرو نیروهای دافعه بینمولکولی نقش اصلی را در سیالات چگال، نظم موضعی و کوتاهبرد است و از اینرو نیروهای دافعه بینمولکولی نقش اصلی را در سیالات چگال، بر مولکولی و انتخاب برهم کنشهای بینمولکولی یک سیستم با مدل پتانسیل لنارد–جونز (۶–۱۲) 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

^{&#}x27; Marnagan

[°] Clausius- Clapeyron

^{*} Law of rectilinear diameter

⁶ Zeno- Line

[°] Huang and O'Connell

[`] Molecular simulation

^v Monte Carlo

[^] Molecular dynamic

۱ Verlet

[`] Structure factor

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 بینمولکولی ذرات سیستم است. بر این اساس برای توصیف ساختار و خواص ترمودینامیکی این سیالات نظریههای مختلفی مانند نظریهی لنارد-جونز-دونشایر¹ ، معادلهی حالت ویریال^۲ و ... ارائه شده است [۱۶،۳]. امروزه مطالعهی ساختار سیالات چگال با استفاده از آزمایشات پراکندگی^۳ اشعهی X و نوترونی و پیبردن به نظم کوتاهبرد در این سیالات موجب ارائه نظریههای جدیدی بر اساس توابع توزیع گردیده است که یکی از این توابع، تابع همبستگی جفت⁴ یا تابع توزیع شعاعی⁶(RDF)، (r)g، است. این تابع اهمیت خاصی در نظریهی سیالات چگال دارد زیرا اگر انرژی سیستم N ذرهای با تقریب جمعپذیر جفتگونه 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 هزینهی زیاد آن، تلاشهای فراوانی برای محاسبهی این تابع از طریق روشهای نظری انجام شده است [۹۹–۱۷]. یکی از این روشها، حل معادلهی اورنشتین –زرنیک³, روشهای نظری انجام شده است [۹۹–۱۷]. یکی از این روشها، حل معادلهی اورنشتین ورزیک³, OZ، است [۶،۳]. در این روش، تابع همبستگی کل⁹، h(r)=g(r), به دو سهم همبستگی مستقیم و غیرمستقیم و میستگی مستقیم و معادلهی اورنشتین –زرنیک³, مستقیم و معیر این روش، تابع همبستگی کل⁹، h(r)=g(r), به دو سهم همبستگی مستقیم و غیرمستقیم شکسته میشود. سهمی از این تابع که برهمکنش مستقیم یک جفت را در سیستم *N* فرمای بدون در نظر گرفتن حضور N ذرهای باقی مانده نشان میدهد، تابع همبستگی مستقیم به طور تجربی از اندازه گیری فاکتور ساختار مستال، (S(k), c(r))، در آزمایشات پراکندگی قابل تعیین است [۲۰]. فاکتور ساختار سیال که با تبدیل فوریه

- Lennard-Jones-Devonshire
- Virial equation state
- ^r Scattering
- ⁴ Pair correlation function
- ^a Radial distribution function
- ¹ Ornetein-Zernike
- ^v Total correlation function
- [^] Direct correlation function

تابع (*h*(*r*) مربوط است، کمیت اساسی در مشخص کردن برهم کنشهای متقابل بین ذرات در یک سیال است و افت و خیزهای چگالی و نظم موضعی سیالات را نشان میدهد. هر چند در سالهای اخیر برخی اندازه گیریهای پراکندگی نوترون در دقت بالا روی سیستمهای متعددی به ویژه گازهای نادر انجام گرفته است [۲۱]. اما محدودیتهای آزمایشگاهی برای اندازه گیری آن در سیالات مختلف، باعث شده است تا امروزه تلاشهای فراوانی برای پیش بینی نظری آن صورت گیرد. این کار هم باعث استفاده از محاسبات مورت گیرد. این کار هم باعث شده است تا امروزه تلاشهای فراوانی برای پیش بینی نظری آن صورت گیرد. این کار هم با محنواده است استفاده از محاسبات شیه می فراوانی برای پیش بینی نظری آن صورت گیرد. این کار هم با استفاده از محاسبات شیه می از می مولکولی و هم از محاسبه موابع همبستگی، به ویژه تابع همبستگی مستقیم، در نظریههای نوین سیالات چگال قابل انجام است [۲۲].

در سیالات چگال انرژی پیکربندی سیستم با فرض جمع پذیری جفت گونه بهصورت زیر نشان داده می شود:

$$\phi(1,2,3...,N) = \frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{N} \phi(ij)$$
(1-1)

که (1,2,3,...,N) بانرژی پیکربندی سیستم N ذره ای، (ij) ϕ برهم کنش جفت و فاکتور $\frac{1}{2}$ برای اجتناب از دوبار شمارش برهم کنشهای جفت است [۶،۳]. از آن جایی که در نظر گرفتن پتانسیلهای سه ذرهای به مقدار زیادی محاسبات مربوط به انرژی پیکربندی سیستم را دشوار می کند. لذا، ما در این پایان نامه اثر برهم کنشهای سه ذرهای و بالاتر به صورت ارائهی یک پتانسیل جفت مؤثر ^{(۲}) که در برگیرندهی اثرات محیط در انرژی پیکربندی است.

۱-۴-برهم کنشهای بین مولکولی

نیروهای بین مولکولی در درک خواص دینامیکی و استاتیکی گازها، مایعات و جامدات از اهمیت اساسی برخوردار هستند. پیشبینی و تفسیر بسیاری از پدیدههای دربرگیرندهی اتمها و مولکولها به

^{&#}x27;Effective pair potential

دانشی از نیروهای بینمولکولی وابسته است. این نیروها همچنین تعیین کنندهی خواص تعادلی و غیر تعادلی ماده هستند [1۵]. این نیروها منشأ الکترومغناطیسی دارند؛ یعنی منبع برهمکنش آنها به علت وجود ذرات باردار یا همان الکترونها و پروتونهایی است که تشکیل دهندهی اتم یا مولکول هستند. اندازه و جهت نیروی بین مولکولها به فاصلهی بین مولکولها و گاهی به جهتگیری نسبی آنها بستگی دارند. نیروهای بین مولکولی از نوع دافعه یا جاذبه هستند و معمولاً به دو دستهی نیروهای کوتاهبرد و نیروهای بلندبرد تقسیم میشوند. نیروهای کوتاهبرد، وقتی مؤثر هستند که فاصلهی مراکز مولکولها سه آنگستروم یا کمتر باشد؛ نیروهای بلند برد در فواصل دورتر اهمیت دارند [۳].

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 برهم کنشهای بین مولکولی و انرژی که بر این برهم کنشها غلبه می کند اطلاعات کافی کسب کنیم. زیرا برهم کنشهای بینمولکولی عاملی بنیادی در نظریههای مدرن و شبیه سازی 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^۵و پتانسیل شیمیایی^۶ به پتانسیل برهم کنش بینمولکولی آنها وابسته است.

تلاشهای بسیار زیادی در ارتباط با پتانسیل برهم *ک*نش جفت انجام شده است زیرا معرفی یک تابع منحصر به فرد برای پتانسیل برهم *ک*نش که توافق خوبی با نتایج حاصل از دادههای تجربی برای خصوصیات انتقالی و خصوصیات تعادلی^۷ داشته باشد بسیار مشکل است. از طرفی پیدا کردن

^v Equilibrium

^{&#}x27; Compressiblity factor

^{*} Lattice energy

^r Steam pressure

⁴ Jole- Thomson coefficient

[°] Fugacity

[°] Chemical potential

پتانسیلی که بتواند در ناحیهی وسیعی از حالتهای ترمودینامیکی مختلف دقیق باشد بسیار مهم است. از این رو مدلهای مختلفی برای نمایش برهم کنشهای بینمولکولی ارائه شده است. در قسمت بعدی، برخی از این مدلها شرح داده می شود.

۱-۴-۱-پتانسیل لنارد-جونز

مدل پتانسیل لنارد- جونز، نمایی واقعی از برهم کنشهای بینمولکولی سیستم را نشان میدهد. در این مدل سهم برهم کنشهای جاذبه و دافعه به خوبی نشان داده شده است [۱]. مدل پتانسیل لنارد-جونز در شکل کلی به صورت زیر نمایش داده می شود:

$$u(r) = A\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^m - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \right]$$
(1-1)

که A یک مقدار ثابت , \mathfrak{s} عمق چاه پتانسیل است. معادله (۱–۱) از شرایط مرزی زیر پیروی می کند:

$$r_m = \left(\frac{m}{n}\right)^{1/(m-n)} \sigma \quad , \quad A = \left(\frac{m}{m-n}\right) \left(\frac{m}{n}\right)^{n/(m-n)} \tag{(Y-1)}$$

پتانسیل لنارد-جونز(۶-۱۲) متداول ترین شکل این پتانسیل است که به صورت زیر نوشته می شود:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \tag{(7-1)}$$

با این حال، در برخی از سیالات چگال معمولی، لنارد-جونز (۶–۱۲) به دلیل معرفی دافعه ی سخت غیر واقعی کاربردش را از دست میدهد. در حقیقت در این سیالها برهم کنشهای کولنی قابل توجهی بروز می کند که باعث یک برهم کنش جاذبه بلندبرد می شود که اگر این برهم کنش با عکس توان ششم فاصله متوسط بینمولکولی سنجیده شود بسیار ناچیز خواهد شد. در واقع این برهم کنش بلندبرد در فاصلههای نسبتاً دورتری هم سهم مهمی دارد که باید به حساب آورده شود. انرژی الکترواستاتیک برهم کنش دو مولکول که چگالی بار الکتریکی نامتقارنی بر روی آنها توزیع شده، از

^{&#}x27; Lennard-Jones

نوع برهم کنش بین گشتاورهای دو قطبی دو مولکول است که با ^{۲۰}۶ متناسب میباشد به طوری که سهم این برهم کنشها در انرژی منفی است.

قطعی و بهادری در سال ۲۰۰۱ پتانسیل جفت موثر (۳-۶) را معرفی کردند که بسیاری از خواص سیستمهای چگال یونی و فلزی (به ویژه سزیم مایع) را که در آنها جاذبه بلند بردنقش پر رنگی دارد به خوبی پیشبینی میکند و به صورت رابطهی زیر نوشته می شود [۲۳]:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^3 \right] \tag{(f-1)}$$

H-Y)-۲-۴-۱-پتانسیل مغزی سخت یوکاوا⁽(H-Y))

این مدل پتانسیل یکی از مدلهای پرکاربرد در توصیف برهم کنشهای سیستمهای فیزیکی است. معادلهی ریاضی این پتانسیل به صورت زیر میباشد [۲۶-۲۴]:

$$u(y) = \begin{cases} \infty & y \le 1 \\ \frac{-K}{y} \exp[-z(y-1)] & y > 1 \end{cases}$$
 (Δ-1)

 λ در اینجا $y = r/\sigma$ که σ قطر مولکولی کرهی سخت است و K عمق چاه پتانسیل است. $z = \lambda \sigma$ که yبرد جاذبهی پتانسیل یوکاوا را نشان میدهد . این پتانسیل دارای ویژگیهای زیر است:

- جون دارای هر دو جمله دافعه و جاذبه است، به نحو مطلوبی برهم کنش های مولکولی را نشان داده و پدیده های فیزیکی را توجیه می نماید.
- ۲. برای سیستمهای مختلف مثل سیالات ساده، پلیمرها، امولسیونها، پروتیینهای کروی، سیالات چگال، فلزات مایع، کلوییدها، الکترولیتهای قوی قابل استفاده است.
- ۳. با تغییر پارامتر λ، قابلیت انطباق پذیری با سیستمهای گوناگون فیزیکی را دارد و به این ترتیب از پتانسیلهای منعطف است [۲۶].

این پتانسیل برای بررسی خواص انتقالی در مولکولهای غیرکروی به علت این که از تقریب زاویهای

[\]Hard-core Yukawa

میانگین استفاده می کند مناسب نیست، زیرا که خواصی مانند ویسکوزیتهی در هر راستا مقدار متفاوتی است، اما در بررسی خواص تعادلی چنین مشکلی پیش نمی آید [۲۵].

۱-۵-معادلهی حالت

حالت فیزیکی یک جسم با خواص فیزیکی آن تعریف می شود. به عنوان مثال حالت یک گاز با مشخص کردن حجم، دما، فشار و تعداد مول های ماده مشخص می شود. برای هر ماده ی حقیقی ارتباطی بین فشار، حجم و دما وجود دارد که معادله ی حالت نامیده می شود. معادلات حالت علاوه بر مواد خالص برای مخلوط ها نیز به کار می روند. در طول دهه های اخیر معادلات حالت، ابزاری ارز شمند برای ارتباط و پیش بینی خواص ترمودینامیکی سیالات بوده است. معادلات حالت از رفتار تجربی

(الف)– معادله حالت تجربی: این معادلات شامل تعداد زیادی پارامتر تنظیم پذیر وابسته به نوع ماده می باشند که معمولاً این پارامترها مفهوم فیزیکی ندارند و فقط با دادههای تجربی به دست می آیند. این معادلات برای یک سیال یا گروهی از سیالات در محدودهی شرایط ترمودینامیکی که پارامترهای معادله تعیین می شوند، معتبر هستند. معادله ی حالت مشهور تیت^۱، یک معادله ی حالت تجربی است و از دیگر معادلههای تجربی می توان معادله ی حالت بندیک-وب-روبین^۲ (BWR) [۲۷]

(ب)- معادلهی 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، حتی خارج از محدودهایی که دادههای

[`] Tait

[°] Bendict-Webb-Rubin

تجربی وجود ندارند نیز محاسبه کنند. معادلههای حالت نظری عموماً بر اساس مکانیک آماری، با استفاده از مفاهیم تابع توزیع شعاعی و یا نظریههای اختلال به دست میآیند. سانگ^۱ و میسون^۲ با استفاده از مفاهیم مکانیک آماری یک معادلهی حالت تحلیلی نظری برای مایعات مولکولی معرفی کردند [۲۸].

(ج)- معادله حالت نیمه تجربی: این معادلات حالت، ترکیبی از مشخصات معادلات حالت تجربی و نظری را دارا هستند. این معادلات بر خلاف معادلهی حالت تجربی به دادههای تجربی کمتری نیاز دارند، بر اساس اصول نظری به دست میآیند و پارامترهای این نوع معادلات دارای مفهوم فیزیکی هستند. 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 پارامترهاست که کار کردن با این نوع معادلات را آسان میکند. از طرفی این معادلات روند خاصی را با دقت خوبی حتی در خارج از محدودهی آزمایش نتیجه میدهند.

۱–۶–معادلات حالت سیالات چگال

همان گونه که قبلا نیز اشاره شد بررسی سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی مشکل است. زیرا در سیستمهای چگال فقط یک نظم موضعی وجود دارد و توزیع ذرات در چنین سیستمهایی از تابع همبستگی جفت بررسی می شود. سیالات چگال از دو ویژگی مهم برخوردارند: اول این که نیروهای دافعهی بین مولکولی نقش اصلی را در ساختار سیال به عهده دارند و وجود چنین دافعهای باعث می شود که تراکم به سختی انجام شود. دوم این که می توان یک تابع برای برهم کنش موثر بین جفتهای تشکیل دهنده در سیستم تصور کرد. با توجه به چنین ویژگیهایی می توان معادلهی حالت

' Song

^v Mason

سیالات چگال را به دست آورد. تمام سیالات چگال از یک سری قواعد کلی تبعیت میکنند. در این بخش یک قاعده بندی و یک معادله حالت مربوط به سیال چگال معرفی شده است.

(LIR)-۹-۱-قاعدهی همدمای خطی^۱(LIR)

این قاعده با استفاده از پتانسیل لنارد- جونز (۶–۱۲) و یک مدل شبکهای ساده توسط پارسافر و میسون[۲۹] ارائه شده و نتیجهی به دست آمده حاکی از آن است که برای هر همدمای سیال چگال نمودار $Z - 1)V^2$ بر حسب ρ^2 خطی است.

$$(Z - 1)V^2 = A + B\rho^2 \tag{(9-1)}$$

که Z ضریب تراکمپذیری، V حجم، ho چگالی و A و B ثابت هستند. معادلهی (۱–۶) قاعده همدمای خطی نامیده می شود که به اختصار با LIR نمایش داده می شود.

سیالات تک اتمی، دو اتمی، هیدروکربورهای اشباع و غیر اشباع، 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
$$ho =
ho =
ho$$
 و $T < 2T_B$ پیش بینی میکند که ho_B
قاعده به ترتیب دانسیته و دمای بویل سیال میباشند.

$$A = A'' - \frac{A'}{RT} \tag{Y-1}$$

$$B = \frac{B'}{RT} \tag{A-1}$$

هر دو ضریب با $\frac{1}{T}$ به صورت خطی تغییر میکنند، با این تفاوت که عرض از مبدأ برای B در سیالات ساده برابر صفر است. هر چند این ضریب در فلزات قلیایی و مخلوطها، عرض از مبدایی برابر B''نشان

^{&#}x27; Linear Isotherm Regularity

میدهد. ^A و ^B به ترتیب به جاذبه و دافعهی بینمولکولی در سیال و ^A به سهم غیر ایدهآل فشار حرارتی مربوط میشود. معادلهی حالت LIR نه تنها بسیاری از قواعد تجربی شناخته شده را برای سیالات پیشبینی می کند بلکه قادر است قواعد جدیدی نظیر نقطهی تراکمپذیری مشترک و نقطهی ضریب کشیدگی مشترک را نیز پیشبینی کند [۳۰،۱].

۱-۶-۲-معادلهی حالت قطعی-بهادری

در سال ۲۰۰۱ قطعی و بهادری پتانسیل لنارد-جونز(۳-۶) را به عنوان پتانسیل جفت موثر برای استخراج یک معادلهی حالت مناسب در نظر گرفتند. استدلال آنها برای این شکل پتانسیل براساس برهم کنش جفت موثری است که برای سیستمهایی با برهم کنش با برد بسیار بلند مانند سزیم مایع پیشنهاد شده است. با استفاده از این پتانسیل و مشتق گیری از V و جای گذاری در معادله (۱-۹)، معادلهی حالتی به شکل نهایی معادله (۱۰-۱) خواهیم داشت .

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{9-1}$$

که V حجم مولی، T دمای مطلق و E انرژی کل شامل انرژی پتانسیل و انرژی سنتیکی میباشد.

$$(Z-1)V^2 = C + \frac{B}{\rho} \tag{1.1}$$

به طوری که
$$\frac{C_1}{T} + \frac{C_2}{T} = C_2 + \frac{C_1}{T}$$
 است و به ترتیب با بخش دافعه و جاذبه تابع پتانسیل ارتباط
دارند که این معادله حالت توافق خوبی را برای سزیم مایع و بسیاری از جامدات و مایعات یونی و فلزی
ارائه میدهد [۳۱،۲۳].

پارامترهای بینمولکولی با استفاده از مقدار عددی شیب B و عرض از مبدأ C برای هر ایزوترم معادله حالت، به صورت زیر محاسبه می شوند [۳۱]:

$$\varepsilon_{eff} = \left(\frac{-K_{bbc}^3}{2}\frac{C}{B}\right)^{1/3} , \quad \sigma_{eff} = \frac{RTB^2}{NC}$$
(11-1)

که Kbcc مشخصهای از واحد سلولی سزیم (مکعب مرکز پر') میباشد و برابر است با $^{1/3}(N\sqrt{3}/4N)$ و Kbcc ممان عدد کئوردیناسیون^۲ است که طبق مرجع [۳۱]، برای سزیم دارای یک رابطهی خطی با چگالی به شکل زیر میباشد:

$$C.N = N = 0.0043\rho + 0.3478, \quad \rho \text{ in } (Kg/m^3)$$
 (17-1)

باید توجه شود که این رابطه برای چگالیهای مربوط به محدودهی فشار ۶۰۰-۵۰ بار صادق است.

۱–۷–توابع توزيع

هدف اصلی در ترمودینامیک آماری محاسبه خواص ماکروسکوپی با استفاده از اطلاعات میکروسکوپی است. برای این منظور کمیتی به نام تابع تقسیم معرفی می شود که متوسط تعداد حالتهای قابل دسترس برای سیستم را نشان می دهد. برای محاسبه ی تابع تقسیم به ترازهای انرژی مجاز به دست آمده از حل معادله-ی شرودینگر نیاز است [۱]. برای اجتناب از حل معادله ی شرودینگر و به دست آوردن ترازهای انرژی، می توان از روش های دیگری برای محاسبه ی خواص ماکروسکوپی از جمله توابع توزیع استفاده کرد که در ادامه به تفصیل بیان خواهد شد.

g(r) -۷-۱–تابع توزیع شعاعی، g(r)

شکل عمومی تابع توزیع شعاعی برای یک سیستم متشکل از ذرات کروی فقط تابع فاصلهی بین مولکولها است و جهت گیری مولکول در آن اثری ندارد. براساس روابط بیان شده در مرجع [۳۲]، تابع توزیع شعاعی به صورت زیر خواهد بود:

$$g^{(2)}(r_{12}) = \frac{N(N-1)\int \cdots \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \cdots dr_N}{\rho^2 Z_N}$$
(1)\mathbf{T}-1)

body center cubic

^r Coordination Number

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 می شود که همهی توابع توزیع را می توان با استفاده از مجموعهی کانونیکال بزرگ^۱ به صورت یک بسط بر حسب چگالی سیستم، به صورت زیر نوشت [۳۲]:

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} (1 + B(r)\rho + C(r)\rho^2 + \dots)$$
(14-1)

که در این جا B(r) و C(r) و ... ضرایب بسط و تابعی از r هستند.

۱–۷–۱–۱–تابع توزیع شعاعی در گازهای بسیار رقیق

در سیستمهای خیلی رقیق که چگالی به سمت صفر میل می کند می توان از سهم جملات طرف راست معادلهی (۱–۱۴) نسبت به جملهی اول چشم پوشی کرد در این صورت معادلهی زیر حاصل خواهد شد:

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} \tag{10-1}$$

معادلهی (۱–۱۵)، در واقع همان تابع توزیع بولتزمن است. در چگالیهای کم، نواحی از سیال که به طور همزمان بیش از دو ذره یافت شوند کم هستند و تابع توزیع جفت با پتانسیل جفت منزوی ارتباط نزدیکی دارد.

روش دیگر برای بهدست آوردن معادلهی (۱–۱۵) استفاده از تعریف معادلهی (۱–۱۳) با در نظر گرفتن حالتی است که درسیستم تنها دو ذره وجود دارد یعنی N=2.

$$g(r) = \frac{2}{\rho^2} \times \frac{e^{-\beta u_2}}{Z_2} \tag{19-1}$$

^{&#}x27;Grand canonical ensemble

که Z_2 انتگرال پیکربندی برای سیستم دو ذرهای است. در rهای خیلی زیاد که فاصلهی بین دو مولکول به اندازهای است که u(r) به سمت صفر میل می کند می توان نوشت:

$$g(r) = \frac{2}{\rho^2 z_2} \equiv g(\infty)$$

$$\frac{g(r)}{g(\infty)} = e^{-\beta u(r)}$$
(1Y-1)

با توجه به این که در فواصل دور یعنی $x = \infty$ $u_2 = 0$ است لذا مقدار $g(\infty)$ برابر یک شده و رابطهی زیر بهدست میآید:

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} \tag{1A-1}$$

که همان معادلهی (۱–۱۵) میباشد. نکتهی قابل توجه آن است که معادلات (۱–۱۸) و (۱–۱۵) از دو روش مختلف، برای حالتی که چگالی به سمت صفر میل میکند به دست آمدهاند. یکسانی نتایج به دست آمده برای تابع (r) از دو روش مختلف تأییدی بر این ادعا میباشد که در چگالیهای بسیار کم، فقط برهمکنش جفت در تعیین رفتار (r) نقش کلیدی دارد [۳۲].

۱-۷-۱-۲- 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 (۱۴–۱۴)، نشان داد. در چنین سیستمهایی، فرض می شود احتمال یافتن بیش از سه ذره نزدیک به یک دیگر وجود ندارد:

$$g(r) = \frac{6}{\rho^2} \frac{\int e^{-\beta u_3(r)} dr}{Z_3}$$
(19-1)

که Z_3 انتگرال پیکربندی برای یک سیستم سه ذرهای است. با فرض درست بودن تقریب جمعپذیر جمع بخیر جمع بندی جمع بذیر جفت گونه برای پتانسیل پیکر بندی، u_3 را می توان به صورت زیر در نطر گرفت:

$$u_3(r_1, r_2, r_3) \cong u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{23})$$
(Y--1)

که با جایگذاری معادله (۱–۲۰) در معادلهی (۱–۱۹) و با توجه به اینکه
$$e^{-eta u(r_i,r_j)}$$
 برابر با $f(r_i,r_j)+1$

$$g(r) = \frac{6}{\rho^2} e^{-\beta u(r)} \frac{\int [(f(r_1, r_3)f(r_3, r_2) + f(r_1, r_3) + f(r_2, r_3) + 1)]dr_3}{z_3}$$
(71-1)

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

در معادلهی (۱–۲۲) انتگرالهای
$$f(r_1,r_3)$$
 و $f(r_2,r_3)$ با یکدیگر برابر و مستقل از فاصلهی بین
مولکولی، r، هستند که برای اختصار با C نمایش داده می شوند:

$$C \equiv \int (f(r_1, r_3) dr_3) = \int (f(r_2, r_3) dr_3)$$
(7)⁽⁷⁾

از آنجا که f(r) یک تابع کوتاه برد نسبت به r است، انتگرال معادلهی (۱–۲۳) 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:

$$\lim_{r \to \infty} \int (f(r_1, r_3) f(r_2, r_3) dr_3 = 0$$
(۲۴-1)
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 می کند، چنین شرطی قابل دسترس نیست.

بنابراین، با استفاده از معادلات (۱–۲۳) و (۱–۲۴)، معادلهی (۱–۲۲) را میتوان به شکل معادلهی (۱–۲۵) نوشت:

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

$$B(r_1, r_2) \equiv \int f(r_1, r_3) f(r_2, r_3) dr_3$$
(Y9-1)

در معادلهی (۱–۲۵) تنها وابسته به دما بوده و در یک دمای معین عدد ثابتی است که در مقایسه با C در معادلهی (۱–۲۵) تنها وابسته به این ترتیب، با فرض اینک $1 = (\infty) g$ است میتوان معادلهی (۱–۲۵) را V قابل چشم پوشی است به این ترتیب، با فرض اینک $1 = (\infty) g$

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

پس از جایگزین کردن عبارت $\frac{1}{v}$ با q در معادلهی (۱–۲۷)، 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 $B(r_1, r_2)$ برهم کنش همزمان سه ذره است. این در واقع همان مفهوم اصطلاح "گاز با چگالی متوسط" است، در حالی که در سیستمهای رقیق، تنها برهم کنشهای دو تایی در نظر گرفته شد. تابع g(r) برای پتانسیلهای واقعی مانند لنارد-جونز باید به صورت عددی حل شود ولی میتوان آن را برای سیستم کرهی سخت به صورت تحلیلی حل کرد [۳۲].

۱-۷-۱-۳- 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 (۱-۱) رفتار تابع (g(r) برای سیستمهای که برهم کنشهای بین مولکولی از این پتانسیل پیروی می کنند، نشان داده شده است. انتگرال (g(r) برای سیال با پتانسیل بینمولکولی
لنارد-جونز به طور تحلیلی قابل حل نیست. همانطور که در شکل (۱–۱) 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 بینمولکولی است.



شکل ۱-۱: وابستگی g(r) به چگالی برای سیال لنارد- جونز در یک دمای ثابت [۳۲].

در چگالیهای بیشتر، قلههای جدیدی پدید میآیند که با افزایش چگالی، ارتفاع آنها افزایش می-یابد. مقایسهی این توابع توزیع نشان میدهد که موقعیت قلهی اول با تغییر چگالی تغییر نمی کند. 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 می کند این موقعیت ثابت باقی میماند. در واقع با افزایش چگالی تعداد لایههای مولکولی که نسبت به مولکول مرکزی دارای نظم میشوند بیشتر شده وسطح زیر هر کدام از قلهها، که متناسب با تعداد مولکولها در هر لایه است، افزایش میابد. 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 است. 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.

g(r) اهمیت تابعg(r)

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

- اولین و مهم ترین ویژگی تابع g(r) آن است که به طور تجربی قابل تعیین است. در جامدات به خاطر نظم بلندبرد موجود، الگوی منظمی از پراش به دست میآید، ولی در مایعات به دلیل بی نظمی و یا نظم کوتاه برد حاکم بر سیستم، الگوی پیچیده تری حاصل می شود.
- یکی دیگر از دلایل اهمیت این تابع آن است که با پذیرفتن تقریب جمع پذیر جفت گونه برای پتانسیل برهم کنش بینمولکولی، 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 بینمولکولی
 نیز نهفته است، می توان با استفاده از روشهای معکوس⁽ این اطلاعات را استخراج کرد.
- در مواردی که در یک سیال، نوع نیروهای بینمولکولی با تغییر شرایط ترمودینامیکی سیستم تغییر میکند، این تابع دستخوش تغییرات اساسی می شود که با استفاده از آن می توان تبدیل فازها را پیش بینی نمود.
 - این تابع، نقش کلیدی در نظریههای مختلف مکانیک آماری سیالات ایفا می کند.

با توجه به اهمیت این تابع، تفسیر فیزیکی آن نیز حائز اهمیت است. برای این منظور، با توجه به ho عبارت به دست آمده برای تابع توزیع شعاعی معادلهی (۱–۱۳)، میتوان یک سیال خالص با چگالی ho در دمای T را طوری در نظر گرفت که یک ناظر فرضی روی مولکول خاصی (مولکول مرکزی) قرار

^{&#}x27; Inversion methods

گرفته است و همراه با این مولکول در مایع حرکت میکند و در هر لحظه تعداد مولکولهایی که در فاصله های مختلف نسبت به مولکول مرکزی قرار گرفته اند را می شمارد. از دیدگاه این ناظر میانگین تعداد مولکول هایی که در المان حجم dr در فاصله r از مولکول مرکزی با حاصل ضرب ho dr برابر نخواهد بود (ho چگالی میانگین سیال است). در واقع حضور مولکول مرکزی ، محیط اطراف را دچار اغتشاش می کند. برای مثال اگر مولکول، یک کره ی سخت با قطر σ باشد (یعنی در فاصله ی صفر تا دافعهی بینهایت وجود داشته باشد) امکان مشاهدهی هیچ مولکولی در فاصلههای کمتر از σ وجود σ ندارد و اگر پتانسیل بین مولکولی از نوع لنارد-جونز باشد، تمایل خاصی برای تجمع حول مولکول مرکزی در فاصلهی r_m وجود دارد. r_m فاصلهای است که مقدار پتانسیل بینمولکولی کمینه است. دافعه در این پتانسیل شیب بینهایت ندارد و جاذبهای قوی در $r = r_m$ وجود دارد. قابل ذکر 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 $ho(r) \, dr$ نشان داده می شود که $ho(r) \, arphi$ چگالی موضعی $^{\prime}$ یا محلی است. اگر مرکز مختصات روی یکی از مولکولها در نظر گرفته شود، نسبت $ho({
m r})$ به چگالی میانگین سیستم، g(r) نامیده میشود. چون همهی مولکولهای واقعی به صورت موثری در فاصلههای خیلی کم سخت می شوند، بنابراین در چنین فاصلههایی تابع ho(r) برابر صفر شده و بنابراین به سمت صفر میل می کند. به همین ترتیب، روشن است که در فاصلههای زیاد $\rho(r)$ با چگالی g(r)میانگین سیستم برابر شده و تابع(g(r) مقدار یک را اختیار خواهد کرد. در واقع در فاصلههای زیاد هیچ برهم کنش موثری بینمولکول 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 مي توان فرض كرد كه پتانسيل برهم كنش جفت به صورت پتانسيل لنارد-جونز باشد. همان گونه كه پیشتر گفته شد احتمال یافتن یک جفت مولکول با فاصله ی کمتر از σ به سرعت به سمت صفر میل

^{&#}x27; Local density

^r Structureless

میکند و این محدودیت ایجاب میکند که در چگالیهای زیاد اولین لایهی مولکولی در فاصلههای بزرگتر از σ (معمولاً در فاصلهی حدود r = r) حول مولکولی است احتمال اینکه مولکولها در لایهی موثر پتانسیل بین مولکولی حدوداً ۲ تا ۳ برابر قطر مولکولی است احتمال اینکه مولکولها در لایهی دوم یا سوم نسبت به مولکول مرکزی قرار گیرند نیز وجود دارد. در سیستمهایی با چگالی زیاد لایهی دوم مولکولی در فاصلهی حدود σ ۲ و لایهی سوم تقریبا در فاصلهی σ تشکیل میشود. هر چه تعداد لایهها بیشتر شود و یا به عبارتی فاصلهی مولکولها از مولکول مرکزی افزایش یابد برهم کنش 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 سولمولهای 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 سرعت تعویض بیشتری دارند و در نتیجه این لایهها نسبت به عبارت دیگر، مولکول هرکزی باذیه دوم و سوم سرعت تعویض بیشتری دارند و در نتیجه این لایهها نسبت به یایه یاول دارای نظم کمتر و همچنین پهنای بیشتری هستند [۶] بهطور کلی (g) به دما، چگالی ونوع مولکول (پتانسیل بین مولکولی) پهنای بیشتری هستند [۶] بهطور کلی (g) به دما، چگالی ونوع مولکول (پتانسیل بین مولکولی)



همان طور که درشکل (۲-۱) نشان داده شده است، در فاصلههای کمتر از قطر مولکولی به علت دافعه ی بینهایت، تابع (r) یرابر با صفر است. تعداد بیشینه و موقعیت مکانی آن ها در منحنی تابع توزیع شعاعی، تعداد لایه های مولکولی و به طور تقریبی موقعیت قرار گرفتن لایه ها نسبت به مولکول مرکزی را نشان می دهد. هم چنین مشاهده می شود، مولکول مرکزی در توزیع چند لایه ی مجاور خود در سیال نقش دارد و بعد از تقریباً ۴ لایه ی مولکولی مقدار تابع (r) یرابر با یک شده و به عبارتی توزیع سیستم نسبت به مولکول مرکزی تصادفی است [۳۳،۶]. به بیان دیگر، یک نظم منطقه ی در ساختار سیستم نسبت به مولکول مرکزی تصادفی است [۳۳،۶]. به بیان دیگر، یک نظم منطقه ی در ساختار مایع وجود دارد. با این تفاسیر آشکارا می توان به یک نظم کوتاه برد در مایعات پی برد. با افزایش دما، نظم منطقه ای کاهش می یابد و تعداد مولکول ها در لایه ی اول کم می شود (سطح زیر منحنی قله ی اول در تابع (r) یا تعداد مولکول های لایه اول متناسب است). در دماهای خیلی زیاد، لایه ها په تر و تعداد آن ها کاهش می یابد. با افزایش چگالی، سطح زیر منحنی قله ی اول افزایش می یابد. به بیان دیگر، عدد کئوردیناسیون زیاد می شود و تعداد لایه هایی که نسبت به مولکول مرکزی دارای نظم می شوند افزایش می یابد. روش های تعیین تابع توزیع شعاعی که نسبت به مولکول مرکزی دارای نظم

۱- روشهای تجربی مبتنی بر آزمایشات پراکندگی اشعه-X یا پراکندگی نوترونی.
 ۲- روشهای نظری مبتنی بر حل معادلات انتگرالی^۱
 ۳- روشهای مختلف شبیه سازی 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 تعیین تابع توزیع شعاعی هستند [۳۶٬۳۵].

^{&#}x27;Integral equations

۱-۷-۲ تابع همبستگی مستقیم و غیرمستقیم

تابع همبستگی مستقیم، (*c*(*r*)، نقش کلیدی و مهمی را در ساختار سیالات چگال داراست به همین دلیل این تابع به طور جدی توسط بسیاری از دانشمندان نظیر ورلت، هندرسون^۱ و ایوانس^۲ و استل^۳ مورد مطالعه قرار گرفته است [۳۹،۶–۳۷]. علاوه بر این، گزارشات متعددی از این تابع به وسیلهی اندازه گیریهای تجربی و شبیه سازی منتشر شده است. همچنین تئوریهای مختلفی نظیر پرکاش–ایویک^۴ (PY)، هایپرنتدچین^۵ (HNC) و ... برای تابع همبستگی مستقیم تعریف شدند. تابع همبستگی مستقیم برای اولین بار به وسیلهی اورنشتین– زرنیک (OZ) در سال ۱۹۱۴ در بررسی پدیده افت و خیز حالت بحرانی^۶ معرفی شد [۴۰].

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) معرفی شد. این تابع که تأثیر مولکول ۱ را روی مولکول ۲ که در فاصلهی r از هم قرار گرفتهاند را نشان میدهد، به صورت زیر بیان میشود:

$$h(r) = g(r) - 1 \tag{YA-1}$$

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 میکند همبستگی بین آنها ناپدید گشته و g(r) به سمت ۱ میل میکند یعنی توزیع . تصادفی است. در نتیجه طبق تعریف معادلهی (۱–۲۸) تابع h(r) به سمت صفر میل میکند [۴۱].

اورنشتین- زرنیک تابع همبستگی کل را به دو سهم تقسیم کردند:

¹Henderson ¹Evans ¹Stell ¹Percus-Yevick ²Hyper Netted Chain ²Critical fluctuation

- ۱- تأثیر مستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ که کوتاهبرد است و به عنوان تابع همبستگی مستقیم c(r) معرفی می شود.
- ۲- تأثیر غیر مستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ که از برهم کنش سایر مولکولها با مولکول ۱ ناشی
 می شود [۴۱].

ایدهی اصلی این است که مولکول ۱ با ۲ و همچنین ۱ با ۳ از طریق همبستگی مستقیم به یکدیگر مربوط هستند و در نتیجه مولکول ۳ به صورت مستقیم یا از طریق سایر ذرات به طور غیر مستقیم با مولکول ۲ وابسته است. بنابراین طبق نظریهی OZ،

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{32})dr_3 \tag{(Y9-1)}$$

معادلهی (۱–۲۹) تعریف دقیق تابع همبستگی مستقیم c(r) بر حسب تابع همبستگی کل، h(r)، است h(r) معادلهی 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 (۱–۲۹) خواهیم داشت:

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

$$+ \rho^2 \iint c(r_{13})c(r_{34})c(r_{42})dr_3 dr_4 + \cdots$$
("`-`)

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

$$h(r) = c(r) = \exp(-\beta u(r)) - 1 \tag{(1-1)}$$

همان طور 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) در زیر اشاره میکنیم:

- ا- تابع همبستگی مستقیم همیشه کوتاه برد است حتی در ناحیهی بحرانی که h(r) یک تابع بندبرد است. شکل (n(r) 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 می توان خواص ترمودینامیکی سیال را با دقت بیشتر و بدون در نظر گرفتن تقریب می توان خواص ترمودینامیکی سیال را با دقت بیشتر و مدون در تئوری تابع همبستگی جمع پذیری جفت گونه برای پتانسیل پیکربندی که تقریب اصلی در تئوری تابع همبستگی است، محاسبه نمود [۴۲،۴۱،۳۷].
- ۳- تابع همبستگی مستقیم از آزمایشات پراکندگی اشعه X ونوترونی به طور تجربی قابل اندازه
 گیری است.
- ج بر خلاف توابع g(r) و h(r) تغییرات c(r) برحسب فاصله نوسانی نیست، بنابراین به دست f وردن معادلهی تحلیلی برحسب r برای آن در مقایسه با توابع همبستگی جفت و کل بسیار آسانتر خواهد بود.



شکل ۱-۳: تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آنها براساس فاصله کاهش یافته [۳].

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 نمی شود. حتی با وجود این که وقتی $\infty \leftarrow r$ میل می کند (r(r) به سمت صفر می رود اما رفتار این تابع وقتی r به سمت صفر میل می کند ناشناخته است [۴۱،۶].

مشخص شده است که در سیال واقعی، تابع همبشتگی مستقیم در فاصلههای $\sigma > r < \sigma$ و $\sigma < r$ دو روند متفاوت از خود نشان میدهد. در فاصلههای کوچکتر از قطر مولکولی (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 بهنظر میرسد گرچه تا حدی کوچکتر از آن است. زمانی که دما پایین باشد قسمت مثبت (r) یعنی دنبالهی تابع دارای اهمیت است. در حالی که در دماهای بالا قسمت منفی (r) یعنی قسمت مغزی آن بیشترین سهم را دارد. مشابه این روند برای تغییرات چگالی نیز مشاهده میشود، یعنی زمانی که چگالی افزایش مییابد سهم دنباله یا همان قسمت مثبت تابع کوچکتر شده در حالی که سهم مغزی (r) افزایش مییابد. برای درک بیشتر موضوع، تغییرات تابع (r) بر حسب η و همچنین بر حسب دما در شکلهای (r) و (r) به ترتیب نشان داده شده



شکل ۱-۴: تغییرات تابع همبستگی مستقیم برای یک سیال در چگالیهای کاهش یافته 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 (r)، روشهای نظری میتنی بر معادلات انتگرالی OZ برای تعیین آن به کار میرود [۴۴،۴۳،۶]. برخی از این معادلات را در قسمت بعدی شرح میدهیم.

۱-۸- تقریبهای اساسی در نظریهی ساختار سیالات چگال

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

$$c(r_{12}) = \sum_{n \ge 1} \alpha_{n+1}(r_{12})\rho^{n-1}$$
 (TT-T)

[°] Rush Brooke [°]Scoinse

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

$$\alpha_{n+1}(r_{12}) = \frac{1}{(n-1)!} \int \cdots \int \sum_{i>j}^{N} \Pi f(ij) dr_3 \cdots dr_{N-1}$$
(٣٣-٢)

ضریب $_{2}a$ که تابع f - aایر، $(r_{12}) = f(r_{12})$ ، است جمله یا صلی را در بسط فوق تشکیل می دهد. می توان 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 بسته ای را برای توابع همبستگی ایجاد کنند. به همین دلیل تقریبهای PY و PNL در بسط نموداری فقط شامل آن دسته از جملاتی می شوند که بتوانند عبارت بسته ای را برای تابع (r) ارائه دهند. طبقه بندی اصلی و ویژگیهای این نوع نمودارها در جدول (۱–۱) آورده شده است. با اینکه (r)' زیر مجموعه ای از ویژگی های این نوع نمودارها در جدول (۱–۱) آورده شده است. با اینکه (r)' نیز مجموعه ای از (r) B است اما نمودارهای <math>(r) B (r) با یکدیگر متفاوت هستند. (r) نماینده جمع کل بر روی همه ینمودارهای مجموعه که شامل (r)' B نیز می شود، می باشد. در حالی که <math>(r)' B'نشاندهنده می مودارهای مجموعه که شامل (r)' B نیز می شود، می باشد. در حالی که (r)نشاندهنده (r) نامیده می شود که به آن نمودارهای پایه ای نیز گفته می شود. مطابق با جدول (۱–۱)نمودارهای می توان توابع همبستگی مختلف (نظیر <math>(r) (r) و (r) ماینده ای ای خود روی نمودارهای نمودارهای می شود. مطابق با جدول (۱–۱)

$$h(r) = C(r) + B(r) + E(r) \tag{(TF-1)}$$

$$c(r) = B(r) + E(r) \tag{7a-1}$$

$$\frac{\phi(r) - \phi(r)}{kT} = C(r) + E(r) \tag{(7.7)}$$

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

$$c(r) = g_{(2)}(r) - 1 - lng_{(2)}(r) - \frac{\phi(r)}{kT} + E(r)$$
(^TY-1)

معادله (۱–۳۷) 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 تحیلی برای نمودارهای نوع E(r) به دست نیامده است که در تقریب های PY و HNC این مشکل با استفاده از تقریبهای در نظر گرفته شده حل میشود و عبارتی برای تابع همبستگی مستقیم ارائه میشود. همچنین میتوان تابع r(r) را به صورت ترکیبی از سهم بلندبرد و کوتاهبرد به شکل زیر در نظر گرفته:

$$c(r) = f(1+C) + (1+f)(B'+E)$$
(\mathcal{K}-1)

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].

از دیگر نظریههای مشهور در بررسی سیالات چگال میتوان به تقریب متوسط کروی^۱ که توسط لروی^۲ که توسط و در در این تقریب اگر عبارت مربوط به تابع c(r) در حد لبوویتز^۲ و پرکاش ارائه شده است، اشاره کرد. در این تقریب اگر عبارت مربوط به تابع c(r) در حد چگالی کم، $[e^{-\beta u(r)}-1]$ ، را برای rهای بزرگ که مقدار u(r) به سمت صفر میل میکند بسط دهیم و از جملات دوم به بعد صرفنظر کنیم، تقریب MSA برای تابع c(r) به دست میآید:

$$c(r) = [e^{-\beta u(r)} - 1] = 1 - \beta u(r) - 1 = -\beta u(r)$$
((*9-1))

واضح است که این تقریب در *r*های بزرگ تقریب خوبی است. اما لبوویتز و پر کاش این تابع را برای تمام محدودهی *r* که پتانسیل بینمولکولی جفت از نوع جاذبه است به کار بردند [۶].

¹ Mean spherical approximation(MSA)

^r Lebowitz

جدول ۱-۱: تقسیمبندی انواع خوشههای مولکولی در بسط دیاگرامی تابع*(c(r)* [۴۵].

× 1	زنجیرهای C: خوشههایی با حداقل یک نقطه گرهی
	زنجیر ساده: نمودارهایی که با برداشتن هر نقطه گرهی از آن
A	به دو قسمت که هر کدام دارای یکی از دو ذره ۱ و ۲ است
	تقسیم میشود.
	زنجیر شبکهای با بیش از یک اتصال عرضی
	مجموعههای (B(r: خوشههایی که دارای مجموعه اتصالهای موازی بین ذره ۱ و ۲ هستند.
	خوشههای (r) B' : گروهی از مجموعههای (B(r که اتصال مستقیم بین دو ذره ۱ و ۲ وجود ندارد.
	خوشههای پایهای (E(r) : نمودارهایی که نه زنجیری هستند و نه به صورت مجموعههای (B(r میباشند.

۹-۱-فاکتور ساختار سیال

اصطلاح ساختار برای توصیف آرایش مولکولها نسبت به یک مولکول معین در سیستم به کار برده می شود. در مایعات چگال ساده که برهم کنش بین مولکولهای آن را می توان با استفاده از پتانسیل لنارد- جونز توصیف کرد، حجم متوسط مایع معمولاً ۲۰ تا ۳۰ درصد بزرگ تر از حجم خود مولکول است و هر مولکول با حدود ۸ تا ۱۲ مولکول همسایه در برگرفته شده است. نمای عمومی پتانسیل بینمولکولی لنارد-جونز در شکل (۱–۶) نشان داده شده است.



شکل ۱-۶: نمای عمومی پتانسیل بینمولکولی لنارد-جونز بر حسب فاصلهی بینمولکولی [۳۰]

در این شکل (r)u, پتانسیل بینمولکولی، r فاصلهی بین مرکز دو مولکول، σ قطر مولکولی و m فاصلهای است که جاذبهی بین مولکولها بیشینه است. همان گونه که از این شکل استنباط می شود دافعه ی شدید بین هر جفت مولکول در فاصلههای کمتر از قطر مولکولی، باعث می شود که فاصله ی بین مرکز دو مولکول کمتر از قطر مولکولی نشود. به بیان دیگر، احتمال یافتن یک جفت مولکول در فاصله ی کمتر از قطر مولکولی بسیار کم است و در فاصلههای کم که دافعه به سمت بی نهایت می شود می کند، این احتمال با سرعت به سمت صفر میل می کند. از این محدودیت هندسی استنباط می شود 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 و 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 گرفته اند 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 [۳۲].

فاکتور ساختار تابعی ریاضی است که دامنه و فاز یک موج پراکنده شده از سطح شبکهی کریستال را که به وسیلهی شاخص های میلر ⁽مشخص می شود، توصیف می کند [۴۷]. در تعریفی دیگر فاکتور ساختار استاتیک در بحث فیزیک مادهی چگال، توصیف ریاضی از چگونگی پراکندگی پرتو فرودی بر آن ماده است [۴۸]. فاکتور ساختار ابزار بسیار مفیدی در تفسیر تداخل امواج به دست آمده از آزمایشات پراش نوترون، الکترون و اشعهی X میباشد [۴۹]. در سالهای اخیر تلاشهای بسیاری در زمینه توصیف مایعات و فاکتور ساختار سیالات و اندازه گیری 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 دی الکتریک، گشتاور دو قطبی و چهار قطبی در مولکولهای قطبی بسیار پیچیده است و همان طور که ذکر شد، این کمیت به صورت تجربی از پراش تابش الکترومغناطیس یا پراش نوترون تعیین میشود که به شتابدهنده و منبع نوترون نیاز دارد، بنابراین هزینهبر و وقت گیر است [۵۰-۴۷]. 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 کوتاه-برد در مایعات اشاره دارد [۵۲،۵۱].

'Miller

در آزمایشات اندازه گیری 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* 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* را تعدیل میکنند. شدت امواج مدوله شده پارامتر بسیار مهمی است که با اندازه گیری و تبدیل آن به ساختار مولکولی سیستم، تابع توزیع ذرات، اساس نظریههای مربوط به ساختار سیال چگال را تشکیل میدهند [۵۰،۵۱]. شدت پراکندگی کل به شکل زیر نمایش داده میشود:

$$I(\Theta) = I_0 \{1 + 4\pi\rho \int_0^R [g(r) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr\}$$
((*-1))

که θ زاویه ی شکست و k بردار موج است. جمله ی دوم در سمت راست معادله ی (۲-۴۰)، نشان دهنده ی افت و خیز حول شدت پراکندگی زمینه، I_0 ، است که به عوامل دستگاهی و طبیعت ذرات بستگی دارد. هنگامی که حد بالای انتگرال معادله ی بالا به بینهایت میل می کند، افت و خیز در شدت پراکندگی با تبدیل فوریه ی h(k) مربوط می شود [۶]:

$$I(\Theta) \alpha 4\pi \rho \int_0^\infty h(r) \frac{Sinkr}{kr} r^2 dr = h(k)$$
(*1-1)

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^R [g(r) - 1] \frac{Sinkr}{kr} r^2 dr \}$$

$$= 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(r) \frac{Sinkr}{kr} r^2 dr = 1 + \rho h(k)$$
(*Y-1)

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

$$c(k) = \frac{h(k)}{1 + \rho h(k)} = \frac{S(k) - 1}{\rho S(k)}$$
(47-1)

که c(k) تبدیل فوریهی تابع همبستگی مستقیم، c(r) میباشد. به عبارت دیگر رابطهی (۱–۴۳) نشان c(k) میدهد که تابع c(r) از طریق تجربی به وسیلهی تابع پراکندگی S(k) قابل تعیین است:

$$c(r) = \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^\infty \left[\frac{s(k) - 1}{s(k)}\right] \frac{sinkr}{kr} k^2 dk$$
 (ff-1)

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

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} \tag{fa-1}$$

شکل (۱-۷) فاکتور ساختار سیال آرگون را که با استفاده از آزمایشات پراکندگی اشعهی نوترونی به دست آمده نشان میدهد.



یکی از ویژگیهای جالب توجه فاکتور ساختار این است که یک معادله یترمودینامیکی شناخته شده بین حد طول موج بلند آن، یعنی S(0) و تراکم پذیری همدما، κ_T ، وجود دارد. همان طور 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 [8].

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

$$= 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty c(r)r^2 dr k$$
(*9-1)

c(k) که B_{T} ضریب کشیدگی کاهش یافته'، عکس تراکم پذیری همدما، κ_{T} ، است. از آنجاییکه c(k) عبارت است از:

$$c(k) = 4\pi \int_0^\infty c(r) \frac{Sinkr}{kr} r^2 dr$$
(47-1)

بنابراین در k=0 داریم:

$$c(0) = 4\pi \int c(r)r^2 dr \tag{$A-1$}$$

$$S(0) = \frac{1}{1 - \rho(0)}$$
(f9-1)

و با جایگذاری معادلات (۱-۴۸) و (۱-۴۹) در معادلهی (۱-۴۵) خواهیم داشت:

$$S(0) = KT\rho\kappa_T \tag{(\Delta * -1)}$$

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

^{&#}x27;Reduced bulk modulus

به دلیل این که 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 (k) در $0 \to k$ مشاهده میشود [26–۵۳]. شکل (۱–۸) تفاوت آشکار رفتار S(k) را درنواحی مختلف دمایی برای سیال نوعی نشان میدهد.



شکل ۱-۸: نمودار رفتار فاکتور ساختار بر حسب بردار موج در دماهای مختلف [۶].

یکی دیگر از ویژگیهای فاکتور ساختار سیال این است که میتواند با استفاده از تقریب جمعپذیر جفت گونه، برهم کنشهای بین مولکولی سیال ساده را مشخص کند [۵۸،۵۷]. هم چنین اگر سیستم چند ذرهای باشد برهم کنش مؤثر بین آنها توسط فاکتور ساختار قابل تعیین است. صحت برهم کنشهای به دست آمده از توابع (*S*(*k*) وابسته به پارامترهای زیر است:

> الف) صحت اطلاعات S(k) در ناحیه ای از k که در آن اندازه گیری S(k) انجام می شود. ب) تقریبهای به کار رفته در روش [۵۹].

ویک و همکارانش ^۱در سال ۱۹۷۱ نشان دادند که فاکتور ساختار محاسبه شده از روی شاخهی دافعهی پتانسیل بینمولکولی در یک سیال لنارد _ جونز (۶–۱۲) با چگالی بالا، با مقدار محاسبه شدهی آن از روی پتانیسل بین مولکولی کل که شامل سهم نیروهای جاذبه نیز میشود دارای توافق بسیار خوبی است [۶۰].

تابع (S(k) در نواحی k کم دارای یک مقدار مینیمم، ($S(k_{min})$ است که از معادلهی OZ قابل پیشبینی است. نظریهی ORPA^۲ وجود (R_{min} در k کم که سهم نیروهای جاذبه در برهمکنش بینمولکولی سیستم را نشان میدهد، پیشبینی میکند [F•]. با افزایش چگالی سیال و کاهش سهم نیروهای جاذبه در برهمکنش بینمولکولی، موقعیت ($S(k_{min})$ به سمت m= 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 k زیاد، استفاده از سهم دافعه پتانسیل بینمولکولی نیز کافی است. لذا 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 اشعهی پراکندگی X و اشعهی پراکندگی نوترونی برای اندازه گیری S(k) در k کم تحت عنوان آزمایشات SAXS^T وSANS^F انجام گرفته است. نتایج این نوع آزمایشات میتوانند برای بررسی و مقایسهی S(k) محاسبه شده از روشهای نظری، مورد استفاده قرار گیرد. همچنین این نتایج برای استخراج و بررسی صحت پتانسیل بینمولکولی سیستم به کار میروند [۲۹–۵۷]. از آنجایی که هر گونه خطای ناشی از انتخاب مدل پتانسیل و یا تقریبهای به کار رفته د در انتخاب مدل پتانسیل و یا تقریبهای به کار میروند (۲۹–۵۷]. از آنجایی که هر گونه خطای ناشی از انتخاب مدل پتانسیل و یا تقریبهای به کار میروند (۲۹–۵۷]. از آنجایی که هر گونه خطای ناشی از انتخاب مدل پتانسیل و یا تقریبهای به کار می میروند و محدودهی ترمودینامیکی که در آن از تقریبها استفاده میشود مبذول شود. بررسیهای به عمل آمده نشان میدهد که شناسایی ساختار سیالات تک اتمی با استفاده از روش حل معادلات

^{&#}x27; Weeks et al

^v Optimized Random Phase Approximation

^r Small Angle X – ray Scattering

[†]Small Angle Neutron Scattering

انتگرالی و انتخاب یک پتانسیل برهم کنش مناسب امکان پذیر است و فقط باید توجه کرد که مدلهای پتانسیل مناسب باید دارای سهم عمدهای برای برهم کنشهای دو تایی (جفت) باشند [۶۴-۶۲].

۱-۱۰-فلزات قلیایی مایع

فلزات قلیایی به عناصر گروه اول جدول تناوبی گفته میشود که شامل فلزهای لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم میباشد. درگذشته انسان به این نکته پی برده که اگر خاکستر باقی مانده از سوختن چوب را با آب مخلوط کند، محلولی به دست میآید که میتواند چربیها را در خود حل کند. آنها این محلول را قلیا نامیدند. امروزه میدانیم که در خاکستر چوب برخی از ترکیبهای عنصرهای گروه اول جدول تناوبی وجود دارد به همین دلیل عناصر این گروه را فلزهای قلیایی نامیدند.

از ویژگی این فلزات می توان به این که در لایه ی ظرفیت خود فقط دارای یک الکترون می باشند، نقره فام هستند به غیر از سزیم که زرد طلایی است، بسیار نرم و سطح درخشانی دارند اشاره کرد. فلزات قلیایی در معرض هوا به علت اکسیداسیون کدر می شوند. این عناصر به شدت واکنش پذیر و واکنش پذیری آن ها از بالا به پایین گروه یعنی از Li به Cs افزایش می یابد که از این لحاظ شبیه عناصر سایر گروه ها هستند.

از لحاظ خواص فیزیکی، این فلزات از چند جهت با سایر فلزات تفاوت دارند. دارای نقطهی ذوب و جوش پایینی هستند. چگالی پایینی دارند. 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 می شوند، پتانسیل الکترود 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 دلیل این فلزات را اغلب در زیر نفت نگه داری 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 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 از این فلزات مایع به عنوان خنک کننده در نیروگاههای هستهای نیز استفاده میشود [۶۵].

فلزات قلیایی مایع از لحاظ ترمودینامیکی مانند سیالات چگال رفتار می کنند ولی برهم کنشهای بین اتمی در این سیالات به حالت ترمودینایکی سیستم وابسته است. بدین معنی که در فلزات قلیایی مایع برخلاف سیالات مولکولی مانند آرگون و زنون که در حالت مایع، بخار و گاز برهم کنش مشابهای دارند، ماهیت این نیروها در هر فاز متفاوت می باشد. به طور مثال، ساختار فلزات قلیایی در حالت جامد، به شکل مجموعهای از یونها می باشد که تشکیل یک شبکه یونی می دهند و در این حالت در سیستم برهم کنشهای یون –یون، الکترون –یون و الکترون –الکترون وجود دارد. در حالت مایع در سیستم برهم کنشهای یون –یون، الکترون –یون و الکترون –الکترون وجود دارد. در حالت مایع در دانسیته های نزدیک به نقطه ی ذوب برهم کنشها مشابه حالت جامد می باشد. ولی با کاهش دانسیته به خصوص نزدیک به نقطه ی دوب برهم کنشها مشابه حالت جامد می باشد. ولی با کاهش دانسیته نویزی به تدریج تغییر می کند و فلز به نافلز تبدیل می شود. باکاهش بیشتر دانسیته در فاز گازی، سیال فلزی به تدریج تغییر می کند و فلز به نافلز تبدیل می شود. باکاهش بیشتر دانسیته در فاز گازی، سیال به شکل اتمی درآمده و برهم کنش بین اترهها از نوع نیروهای وان دروالس می باشد که توسط پتانسیل فلزات قلیایی مایع مشکل و پیچیده میباشد. ولی خوشبختانه امروزه، با مطالعه بر روی فاکتور ساختار فلزات قلیایی میتوان، اطلاعاتی در مورد برهمکنشهای بینمولکولی این فلزات بهدست آورد [۶۸-۶۹]. برخی از مشخصات فیزیکی فلز سزیم که در این پایاننامه مطالعه شده در جدول (۱-۲) خلاصه شده است.

ویژگیهای کلی						
سزیم، Cs، ۵۵	نام، نماد، عدد					
۱۳۲/۹۰۵ گرم بر مول	جرم اتمی					
$6s^1$	آرايش الكتروني					
مکعبی مرکز پر	ساختار کریستالی					
فیزیکی	ویژگیهای					
۲/۰۹ کیلوژول بر مول	گرمای ذوب					
۶۳/۹ کیلوژول بر مول	گرمای تبخیر					
۳۲/۲۱۰ ژول برمول کلوین	ظرفیت گرمایی ویژه					
۳/۲۳۵ مول بر لیتر	چگالی در نقطه بحرانی(p _c)					
۱۱/۰۶۷ مول برلیتر	چگالی در نقطه جوش(φ _B)					
۱۳/۸۲۱ مول بر لیتر	چگالی در نقطه ذوب(p _m)					
۱۹۳۸ کلوين	نقطه بحرانی(T _c)					
۹۴۳ کلوین	نقطه جوش(T _B)					
۳۰۱/۶۰۰ کلوین	نقطه ذوب(T_m)					

جدول ۱-۲: مشخصات فلز سزیم[۶۹، ۷۰]

همان طور که در بخش (۱-۹) اشاره گردید یکی از خواص مهم توصیف ساختار مایع، فاکتور ساختار، (*S*(*k*)، است که شامل معیاری از همبستگی بین ذرات در فضای مختصات سیال است. آگاهی دقیق از این کمیت برای مطالعهی خواص ترمودینامیکی و انتقالی سیستم چگال بسیار مهم میباشد. در این راستا، رابطهی بین پتانسیل بیناتمی و فاکتور ساختار فلزات مایع همیشه یک موضوع مورد علاقه پژوهشگران بوده است. هر چند (S(k) از آزمایشات پراکندگی اشعهی X و پراش نوترونی قابل تعیین است ولی با توجه به اینکه در این نوع آزمایشات محدودیتهایی وجود دارد و همچنین انجام آنها در تمام حالتهای ترمودینامیکی امکان پذیر و مقرون به صرفه نیست، طی چند دهه ی گذشته تلاشهای فراوانی برای محاسبه S(k) به طریق نظری صورت گرفته است. اغلب روشهای نظری مبتنی بر روش حل معادلات انتگرالی میباشند. تابع همبستگی مستقیم، c(r)، نقش مهمی در این تئوریها مربوط به سیال چگال دارد. به همین دلیل تئوریهای مختلفی همچون PY و HNC برای (r) ارائه شدهاند. علاوه بر این، گزارشهای مختلفی برای تعیین (c(r) از طریق اندازه گیریهای تجربی و شبيهسازي منتشر شده است [٧٢،٧١]. (c(r) سيالات واقعى معمولاً با استفاده از مدل كرات سخت (HS) به عنوان یک سیستم مرجع عمومی مورد بررسی قرار می گیرد. با این حال، یک سیستم مرجع عمومی تر نیز معرفی شده که در آن، سیال مغزی سخت یوکاوا (H-Y) در تقریب متوسط کروی توسط وایسمن ([۷۳]، هایتر ۲ و پنفولد ۳[۷۴] حل شده است. مزیت اصلی H-Y نسبت به HS علاوه بر در نظر گرفتن قطر مولکولی موثر، تبدیل دافعهی سخت به دافعهی نرم است. لذا در این تحقیق از یک S(k) معادلهی تحلیلی ارائه شده برای تبدیل فوریهی تابع همبستگی مستقیم، c(k)، جهت محاسبهی فلز قلیایی سزیم استفاده شده که در این معادله، به جای استفاده از سیال HS از سیال H-Y به عنوان

- '-Waisman
- ^r -Hayter
- ^{*v*} -Penfold

سیستم مرجع استفاده شده است. همچنین روش به دست آوردن پارامترهای بینمولکولی نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل دوم

ارائهی مدل برای محاسبهی فاکتور ساختار فلزات قلیایی مایع

H-Y-ارائه عبارت تحلیلی برای فاکتور ساختار سیال مغزی سخت یوکاوا (H-Y)

همان طور که در بخش (۱–۹) اشاره گردید S(k) کمیت اساسی در تعیین ساختار سیال است که از طریق معادله یOZ با تبدیل فوریه ی تابع همبستگی مستقیم مربوط است. بنابراین محاسبه یS(k)نیازمند محاسبه یO(k) و به تبع آن محاسبه یc(r) است. در فصل قبل دیدیم که تابع c(r) توسط معادله یOZ به صورت زیر تعریف می شود:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{32})dr_3 \tag{1-7}$$

همان گونه که در بخش (۱–۸) ذکر شد یکی از تقریبهای اساسی در حل معادلهی (۲–۱)، تقریب MSA است که به صورت زیر تعریف شده است [۷۵]:

$$g(\mathbf{r}) = 0, \qquad \mathbf{r} < \sigma \tag{Y-Y}$$

$$c(r) = u(r)/k_BT, \quad r > \sigma$$

که k_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق ، σ قطر کرهی سخت و (r) پتانسیل جفت است. از آنجایی که پتانسیل مغزی سخت یوکاوا همان طور که در بخش (۱–۴–۲) تعریف شد، یک مدل برهم کنش واقعی بوده و در محدودهی وسیعی از سیالات گوناگون قابل استفاده است، در این کار به عنوان پتانسیل جفت به کار گرفته شده است. همچنین نتایج حاصل از این مدل پتانسیل توافق بسیار نزدیکی با دینامیک مولکولی و روشهای شبیه سازی دارد و به عنوان یک مدل پتانسیل کارا در شبیه سازی مولکولی مورد استفاده قرار می گیرد.

$$1 - \frac{6\eta}{\pi}c(k) = Q(k)Q(-k) \tag{(7-7)}$$

در عبارت فوق
$$\eta$$
 کسر انباشتگی و برابر با $\eta = rac{\pi}{6}
ho \sigma^3$ است، که ho چگالی میباشد. k عدد موج بر
حسب Λ^{-1} است و (k) ، فاکتور تابع همبستگی در فضای فوریه میباشد که به صورت زیر تعریف
میشود:

$$Q(k) = 1 - \frac{6\eta}{\pi} \int_0^\infty Q(y) e^{iky} dy$$
(f-7)

عبارت تحلیلی برای فاکتور تابع همبستگی، (Q(y)، برای سیالاتی که از مدل برهم کنش H-Y پیروی میکنند توسط گینوزا^۲ به صورت زیر ارائه شده است [۷۶]:

$$\frac{Q(y)}{\pi\sigma^2} = \begin{cases} Ay(y-1) + B(y-1) + C(e^{(-zy)} - e^{(-z)}) + De^{(-zy)}, y < 1\\ De^{(-zy)}, y > 1 \end{cases}$$
(\Delta-\text{T})

که پارامترهای به کار رفته در این معادله عبارتند از:

$$A = \frac{1}{(1-\eta)} \left(\frac{1+2\eta}{1-\eta} (2+4\gamma) + 4z\gamma(1+\gamma) \right)$$
(9-Y)

$$B = \frac{1}{1-\eta} \left(1 - 2\gamma \left[1 + 2\gamma + \left(\frac{1+2\eta}{1-\eta} \right) \frac{2}{z} \right] \right) \tag{Y-Y}$$

$$C = \frac{\gamma}{3\eta} \left[(e^z \zeta_1 + (1 - \alpha_1)z)\gamma + e^z \zeta_0 - \alpha_0 \right] \tag{A-Y}$$

$$D = \frac{\gamma e^z}{3\eta} (\zeta_1 \gamma + \zeta_0) \tag{9-7}$$

در معادلات (۲-۶) تا (۲-۹) داریم:

$$\alpha_0 = \frac{6\eta}{z^2(1-\eta)^2} [(2+\eta)z + 2(1+2)] \tag{1.17}$$

$$\alpha_1 = \frac{6\eta}{z^2(1-\eta)} [z+2]$$
(11-7)

۲ Ginoza

^{&#}x27;-Factor Correlation Function

$$\zeta_0 = z \left[1 + \frac{3\eta}{1 - \eta} \varphi_0(z) - \frac{12\eta}{1 - \eta} \psi_1(z) \left(1 + \frac{z}{2} + \frac{3\eta}{1 - \eta} \right) \right]$$
(1) (1) (1)

$$\zeta_1 = z^2 \left[\varphi_0(z) - \frac{12\eta}{1-\eta} \psi_1(z) \right] \tag{17-7}$$

با:

$$\varphi_0(z) = \frac{1 - e^{-z}}{z} \tag{14-1}$$

$$\psi_1(z) = \left[1 - \frac{z}{2} - \left(1 + \frac{z}{2}\right)e^{-z}\right]/z^3$$
(1Δ-Y)

در معادلات فوق، پارامتر γ از حل معادلهی چند جملهای مرتبه چهارم (۲–۱۶) به دست میآید که توسط گینوزا [۷۸،۷۷] و از حل پتانسیل H-Y در تقریب MSA محاسبه شده است:

$$\gamma(\gamma+1)(\zeta_1\gamma+\zeta_0)^2 = -6\eta(K/k_BT) \tag{19-1}$$

با جایگذاری معادله (۲-۲) در معادله (۲-۴) و با توجه به تعریف (c(k) توسط معادله (۲-۳)، عبارتی تحلیلی برای تابع همبستگی مستقیم در فضای فوریه، c(k) به صورت زیر بیان می شود:

$$c(k) = \frac{\pi}{6\eta} (1 - |Q(k)|^2)$$
(1Y-Y)

که:

$$|Q(k)|^2 = [1 - 6\eta Z_1(k)]^2 + 36\eta^2 Z_2^2(k)$$
(1A-Y)

که پارامترهای Z₁(k) و Z₂(k) به کار رفته در این رابطه به صورت معادلات زیر تعریف میشوند:

$$Z_1(k) = \frac{1}{k^2} \left[(a - B) + (a + B)\cos(k) - \frac{2a}{k}\sin(k) \right] + zR(k)$$
(19-7)

$$Z_2(k) = \frac{1}{k^2} \Big[(k^2 C e^{-z} + 2a) \frac{\cos(k) - 1}{k} - Bk + (a + B) \sin(k) \Big] + kR(k)$$
 (Y - Y)

با:

با داشتن عبارت تحلیلی (۲–۱۷) برای c(k)، میتوان فاکتور ساختار را به کمک معادلهی (۲–۲۲) محاسبه نمود:

$$S(k) = 1 + \rho h(k) = [Q(k)Q(-k)]^{-1} = \frac{1}{|Q(k)|^2}$$
(77-7)

که با جای گذاری عبارت (۲-۱۸) خواهیم داشت [۷۹]:

$$S(k) = ([1 - 6\eta Z_1(k)]^2 + 36\eta^2 Z_2^2(k))^{-1}$$
(YT-Y)

همچنین با جایگذاری Q(k=0) نیز فاکتور ساختار در حد طول موج بلند، S(0) به صورت زیر حاصل می شود [۷۹]:

$$[S(k = 0)]^{-1} = 1 - \frac{6\eta}{\pi}c(k = 0)$$

$$= 2\eta a \left(1 + \frac{\eta}{2}a + 6\eta b + 6\eta c - 6\eta d\right)$$

$$+ 12\eta b (1 + 3\eta b + 6\eta c - 6\eta d)$$

$$+ 12\eta c (1 + 3\eta c - 6\eta d) + (1 - 6\eta d)^{2}$$
((YF-Y))

که c ،b ،a و d در معادلهی (۲-۲۴) عبارتند از:

 $a = A/2 \tag{Ya-Y}$

$$b = B/2 \tag{(YP-Y)}$$

$$c = Ce^{-z} \left(1 + \frac{1}{z} \right) \tag{(YV-Y)}$$

$$d = \frac{1}{z}(C+D) \tag{YA-Y}$$

در این معادلات، برای در نظر گرفتن اثر مولکولهای همسایه در هر دما و چگالی مورد نظر از پتانسیل جفت مؤثر، u(y) به جای پتانسیل جفت منزوی، u(y)، استفاده شده است. بنابراین، میتوان نیروهای بین مولکولی فلزات قلیایی مایع نظیر سزیم را با استفاده از پارامترهای وابسته به دما و چگالی مدل پتانسیل موثر مغزی سخت یوکاوا توصیف نمود. بنابراین با تعریف پتانسیل موثر مغزی سخت یوکاوا خواهیم داشت:

$$u_{eff}(y) = \begin{cases} \infty & y \le 1 \\ -K_{eff} \frac{\exp[-z(y-1)]}{y} & y > 1 \end{cases}$$
(۲۹-۲)

در این معادله، y=r/d و y=r/d و K_{eff} و K_{eff} و y=r/d محیط و سایر برهم *ک*نشها در آن لحاظ شده است. در مدل ارائه شده پارامتر λ برابر با مقدار ثابت محیط و سایر برهم *ک*نشها در آن لحاظ شده است. در مدل ارائه شده پارامتر λ برابر با مقدار ثابت ۱/۸ در نظر گرفته می شود زیرا با در نظر گرفتن ۱/۸= λ برای پتانسیل H-Y، خواص ترمودینامیکی سیال با نتایج شبیه سازی از بیش ترین توافق برخوردار بوده است [۸۰]. برای محاسبه محلو مولکولی مؤثر، *b* در هر همدما از روش بارکر هندرسون [۲۰] استفاده می شود. در این روش طبق معادله ی مؤثر، *b* در هر همدما از روش بارکر هندرسون [۲۰] استفاده می شود. در این روش طبق معادله ی مؤثر، *b* در هر همدما از روش بارکر الا منازع الات الاتفاده می شود. در این در محاسبه در مولکولی مؤثر، *b* در هر همدما از روش بارکر الات الاتفاده می شود. در این دوش طبق معادله ی

$$d = \int_0^\infty [1 - \exp(-\beta u(y))] dr \tag{(Y'-Y)}$$

در این تحقیق، برای به دست آوردن *K*eff در هر دما و چگالی از برازش پتانسیل H-Y دارای قطر مولکولی موثر *b* با پتانسیل لنارد-جونز استفاده می *گ*ردد. برای این منظور، از پتانسیل لنارد-جونز مدل (۶-۳)، که پارامترهای بین مولکولی آن به وسیلهی معادلهی حالت قطعی و بهادری (بخش (۱-۶-۲)) به دست می آید، استفاده می شود.

براساس روش ارائه شده و با به دست آوردن پارامترهای بینمولکولی پتانسیل H-Y در هر حالت ترمودینامیکی، تابع فاکتور ساختار برای فلز سزیم مایع در نواحی مختلف بردار موج، *k، مورد بررسی* قرار می گیرد که در فصل بعد نتایج حاصل از آن، در گسترهی وسیعی از دما و دانسیته مورد بحث و بررسی قرار می گیرد.

فصل سوم

بحث و نتيجه گيرى

۳-۱- محاسبهی فاکتور ساختار فلز سزیم

طبق مدل ارائه شده در فصل ۲، برای محاسبهی فاکتور ساختار سیال، ابتدا باید پارامترهای بین مولکولی D و K_{eff} محاسبه شود. بدین منظور، با استفاده از معادلهی حالت قطعی-بهادری برای فلز سزیم ثابتهای این معادله محاسبه گردید. جهت به دست آوردن این ثابتها، رفتار خطی $p^2 - (Z - 1)/\rho^2$ بر حسب $1/\rho$ برای همدماهای سزیم در محدودهی دمای ۲۰۰ تا ۱۸۰۰ کلوین و چگالی ۲۰۳۵ تا ۱۸۰۰ مول بر لیتر با استفاده از دادههای تجربی PVT سزیم مورد بررسی قرار گرفت. این نمودار در شکل (۲–۱) نشان داده شده است.



شکل ۲۳-۱: نمودار $2/
ho^2$ بر حسب 1/
ho به دست آمده از ۱ طلاعات PVT سزیم در محدودهی دمایی ($Z-1)/
ho^2$ مودار ۸۰۰ تا ۱۸۰۰ کلوین و چگالی ۶/۳۳۵ تا ۱۲/۴۴۵ مول بر لیتر.

رفتار خطی نمودارهای رسم شده در شکل (۳–۱) نمایانگر محدودهای از حالتهای ترمودینامیکی است که در این محدوده، معادلهی حالت قطعی-بهادری برای سزیم معتبر است. با استفاده از منحنی مربوط به هرهمدما در شکل (۳–۱) میتوان مقادیر عرض از مبدأ C و شیب B را برای آن همدما به دست آورد. این مقادیر در دماهای مختلف برای فلز سزیم به دست آمده و در جدول (۳–۱) خلاصه

شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می کنید نمودارهای $(Z-1)/\rho^2$ بر حسب $1/\rho$ در شکل (۳–۱) رفتار خطی را با ضریب همبستگی $R^2 = 1$ نشان می دهند.

Т	B imes)• "	$C imes$). $^{ m v}$		ΔP	$\Delta \rho$
(K)	(m ³ mol ⁻¹)	(m ⁶ mol ⁻²)	R ²	(bar)	(mol lit ⁻¹)
4	- 2/6 • 3	1/76.	١	۵۰-۶۰۰	17/448-17/90.
۵۰۰	$-1/\lambda\lambda Y$	١/٣٩۵	١	۵۰-۶۰۰	13/11/-18/084
۶	-1/480	۱/۱۰۵	١	۵•-۶۰ •	17/292-18/198
٧٠٠	-1/515	•/٩٣٣	١	۵۰-۶۰۰	17/187-17/871
٨٠٠	- 1 / • ۵ 1	•/822	١	۵۰-۶۰۰	11/740-17/440
٩٠٠	-•/97۴	•/٧۴٣	١	۵۰-۶۰۰	11/874-17/•89
1	$-\cdot/\lambda$) ۵	•/889	١	۵۰-۶۰۰	۱۰/۸۸۰-۱۱/۶۹۳
۱۰۵۰	-•/Y&W	• /884	١	۵۰-۶۰۰	1•/804-11/489
11	-•/Y\X	• / ۶ • ۲	١	۵۰-۶۰۰	1•/471-11/7718
1100	-•/۶V۵	•/۵Y۲	١	۵۰-۶۰۰	\ • / \ YT- \ \ / \ T \
17	-•/ ۶ ۳۸	•/548	١	۵•-۶۰۰	9/989-1•/94•
1800	-•/ ۶ • \	۰/۵۲۰	١	۵۰-۶۰۰	9/814-1•/454
17	-•/۵۶۹	•/۴۹٧	١	۵۰-۶۰۰	9/420-10/084
1800	-•/۵۳V	•/477	١	۵۰-۶۰۰	٩/١٧٩-١٠/٣٨٣
14	-•/ ∆ •٩	•/401	١	۵۰-۶۰۰	$\Lambda/\Lambda Y $) –) • /) $\Lambda \Lambda$
140.	-•/۴۸۱	•/471	١	۵۰-۶۰۰	٨/۶۶٠-١٠/٠٠٧
10	-•/۴۵۸	•/414	١	۵۰-۶۰۰	٨/٢٨۴-٩/٨١٩
100.	-•/۴۳۶	•/٣٩٧	١	۵۰-۶۰۰	٨/١١١-٩/٦٣١
18	-•/۴۱۶	• /٣٨ ١	١	۵۰-۶۰۰	V/۵۹۹-۹/۴۵·
1800	<u> </u> • /٣٩٩	•/٣٧•	١	۵۰-۶۰۰	٧/٤٧٩-٩/٢۵۵
۱۲۰۰	-•/٣٩•	• /٣۶۵	١	1 • • - 8 • •	V/TF1-9/•VF
۱۷۵۰	-•/٣٧۶	•/۳۵۷	١	۱۰۰-۶۰۰	<i>ዮ</i> /٩۶۷–۸/۸۷۱
۱۸۰۰	-•/ ٣ ۶٣	•/٣۴٧	١	۱۰۰-۶۰۰	8/44V-V/8VL
۱۸۵۰	-•/٣۵٣	•/٣۴٢	١	1 • • - 8 • •	۶/۱۰۲–۸/۴۸۰
19	-•/٣۴ λ	•/٣۴٢	•/٩٩٩	۱۰۰-۶۰۰	$\Delta/\Upsilon \Lambda q - \Lambda/\Upsilon V V$
1900	-•/٣۵۵	•/٣۶•	•/٩٩٩	16	۴/۹۲۸-۸/•۶۶
7	_•/۴۸۵	•/۵۵A	•/१९१	۲۰۰-۶۰۰	1/422-1/182

جدول ۳-۱: ضرایب محاسبه شدهی معادله حالت قطعی-بهادری برای فلز سزیم.

از نتایج به دست آمده برای پارامترهای معادلهی حالت قطعی-بهادری برای سزیم، میتوان برای محاسبهی پارامترهای بینمولکولی *ε_{eff} و σ_{eff} پ*تانسیل لنارد-جونز (۳–۶)، با توجه به معادلات (۱–۱۱) و (۱–۱۲)، در محدودهی دما و چگالی مورد مطالعه استفاده نمود. محدودهی ترمودینامیکی مورد مطالعه استفاده نمود. محدودهی ترمودینامیکی مورد مطالعه ای و (۱–۱۲)، در محدودهی دما و چگالی مورد مطالعه استفاده نمود. محدودهی ترمودینامیکی مورد مطالعه ای و (۱–۱۲) و (۱–۲۲)، در محدودهی دما و چگالی مورد مطالعه استفاده نمود. محدودهی ترمودینامیکی مورد مطالعه استفاده نمود. محدودهی ترمودینامیکی مورد مطالعه ای و (۱–۱۲)، در محدودهی دما و چگالی مورد مطالعه استفاده نمود. محدودهی ترمودینامیکی مورد مطالعه به گونهای انتخاب شده است که فلز سزیم دارای حالت چگال باشد و از طرفی اطلاعات تجربی آن برای فلز سزیم در دسترس باشد. نتایج حاصل از محاسبات برای پارامترهای بینمولکولی پتانسیل لنارد-جونز (۳–۶) فلز سزیم در شرایط مختلف ترمودینامیکی در جدول (۳–۲) آورده شده است.

دول ۲-۳: مقادیر σ_{eff} و ε_{eff} برای سزیم با استفاده از معادلهی قطعی-بهادری در محدودهی دمایی ۴۰۰ تا ۲۰۰۰	Ş
کلوین و چگالی ۱/۴۲۲ تا ۱۳/۹۵۰ مول بر لیتر.	

T	σ)		٢		٣		۴	
(K)	(A)	ρ (mol lit ⁻¹)	Eeff	ρ (mol lit ⁻¹)	Eeff	ρ (mol lit ⁻¹)	E _{eff}	ρ (mol lit ⁻¹)	\mathcal{E}_{eff}
4	4/202	18/448	4/141	۱۳/۵۸۹	41.99	१٣/४८९	41.41	۱۳/۹۵۰	%/99V
۵۰۰	4/3.4	۱۳/۰۱۷	٣/٢٨٠	۱۳/۱۸۲	٣/٢۴.	13/777	۳/۱۹۵	۱۳/۵۷۴	٣/١۵١
۶۰۰	۴/۳۳۳	١٢/۵٩۵	۲/۵۷۵	۱۲/۷۶۸	2/262	١٢/٩٨٧	۲/۵۰۱	١٣/١٩٧	7/483
٧٠٠	4/383	17/188	۲/۱۵۸	17/887	۲/۱۲۵	17/808	۲/• ۸۶	17/881	۲/•۵۲
٨٠٠	4/394	۱۱/۷۴۵	١/٨٩٣	11/948	١/٨٦٢	17/708	۱/۸۲۵	17/444	١/٧٩٢
٩٠٠	4/478	11/878	١/۶٨۶	11/282	1/801	11/818	١/۶١٩	17/089	1/022
۱۰۰۰	۴/۴۵۸	۱ • /۸۸ •	۱/۵۱۱	11/118	١/۴٨١	11/404	1/440	11/89٣	1/411
11	۴/۴۸۹	1./421	١/٣۵٩	۱۰/۶۷۷	۱/۳۲۸	۱۱/۰۰۸	١/٢٩١	11/818	1/201
17	۴/۵۲۰	१/१٣٩	١/٣٣٧	1./26.	١/٢٠٣	۱۰/۶۰۲	1/884	1./94.	١/١٣٠
17	4/269	٩/۴۲٠	١/١٣٨	९/४८९	١/• ٩٧	۱۰/۱۸۸	۱/۰۵۷	1./084	1/• 5 1
14	4/218	٨/٨٧١	۱/•۵۸	۹/۳۳۰	۱/۰۰۹	٩/٧٧۴	•/988	۱۰/۱۸۸	•/979
10	4/808	۸/۲۸۴	•/९९९	۸/۸۴۱	•/94•	٩/٣۶٠	٠/٨٩١	٩/٨١٩	•/٨۵٢
18	4/878	V/∆٩٩	•/٩۶۶	۸/۳۳۷	۰/ ۸ ۸۶	٨/٩٣١	• /۸۳۱	٩/۴۵۰	•/YAA
17	4/880	٧/٢٦١	•/974	٨/١٧١	•/٨٢٨	እ/ ዮ እ۷	•/४१९	٩/٠٧۴	۰/۷۵۱
۱۸۰۰	4/891	۶/۴۴۸	•/9۴1	۷/۶۷۵	۰/ ۸ ۰۱	٨/٠٢٨	•/४۶٩	٨/۶٨٣	•/٧١۴
۱۹۰۰	4/174	۵/۲۸۹	1/• 49	٧/١٧٨	۰/۷۹۵	۷/۵۵۴	• /Y۵A	٨/٢٧٧	•/۶٩۶
۲۰۰۰	۴/۹۸۸	1/422	37/837	۵/۹۵۹	1/17٣	٧/٠٧٣	•/٩۶•	٧/٨٦٣	• /AY 1

بررسی مقادیر \mathcal{F}_{eff} و \mathcal{F}_{eff} محاسبه شده نشان میدهد که عمق چاه پتانسیل موثر \mathcal{F}_{eff} ، تابعی از دما و چگالی است و قطر مولکولی موثر \mathcal{F}_{eff} ، فقط تابعیت دمایی دارد. برای تعیین فاکتور ساختار در نواحی مختلف ترمودینامیکی، طبق مدل ارائه شده در فصل دوم، باید پارامتر بینمولکولی K_{eff} نیز مشخص گردد. همان طور که در بخش (۲–۱) بیان شد برای تعیین K_{eff} از برازش منحنی پتانسیل مغزی سخت یوکاوا با پتانسیل لنارد-جونز (۳–۶) در هر دما و چگالی استفاده می شود. لازمهی این کار داشتن منحنی پتانسیل لنارد-جونز موثر (۳–۶) در هر دما و چگالی استفاده می شود.

d با استفاده از یک برنامه ی محاسباتی مناسب، پتانسیل مغزی سخت یو کاوا با قطر مولکولی موثر b (به دست آمده با روش بارکر-هندرسون)، با پتانسیل لنارد-جونز (۳–۶) برازش شد و از این طریق K_{eff} مقادیر K_{eff} و K_{eff} مقادیر K_{eff} مقادیر K_{eff} مقادیر آمده برای مقادیر b و معین گردید. نتایج به دست آمده برای مقادیر d و مقادیر سزیم در جدول (۳–۳) آورده شده است.

		١	۲ ۳			۴			
Т (К)	d (Å)	ρ (mol lit ⁻¹)	K _{eff}						
4	4/184	18/448	- 2/222	۱۳/۵۸۹	-7/218	१٣/४८१	-7/491	۱۳/۹۵۰	-7/474
۵۰۰	4/241	13/11	-1/877	١٣/١٨٢	-1/8•9	13/377	-1/228	17/274	-1/588
۶	4/371	۱۲/۵۹۵	-1/1•۴	17/788	-1/•٩•	١٢/٩٨٧	-1/•7٣	۱۳/۱۹۷	-1/•08
٧٠٠	۴/۳۷۳	17/187	-•/828	17/387	۳۱۸/۰_	17/808	-•/Y٩A	17/871	-•/YA۵
٨٠٠	4/411	11/240	-•/۶۵۲	11/948	-•/941	17/708	-•/۶۲۹	17/447	-•/۶ ١ ٧
٩٠٠	4/441	11/878	-•/۵۲·	11/585	-•/۵۱۱	11/117	-•/Δ·•	17/+89	-•/۴٩•
۱۰۰۰	4/454	۱ • /۸۸ •	-•/۴۱۱	11/117	-•/۴•٣	11/404	-•/٣٩٣	11/898	-•/٣٨۴
11	۴/۴۸۳	1.4471	-•/٣١٧	۱۰/۶۷۷	-•/٣١•	۱۱/۰۰۸	-•/٣•١	11/818	-•/۲۹۳
17	4/499	१/१٣٩	-•/۵۲·	1./26.	-•/۵•۶	1.18.5	-•/۴٩•	1./94.	-•/۴V۵
17	4/213	٩/47 •	-•/۴۹۸	٩/٧٨٩	-•/۴٨•	۱۰/۱۸۸	-•/۴۶۲	1./084	-•/۴۴۷
14	4/074	٨/٨٧١	-•/۴۷۹	٩/٣٣٠	-•/۴۵۷	٩/٧٧۴	-•/۴۳۷	۱۰/۱۸۸	-•/47•
۱۵۰۰	4/524	۸/۲۸۴	-•/۴۶۶	٨/٨٤١	-•/۴۳۹	٩/٣۶٠	-•/۴1۶	٩/٨١٩	-•/٣٩V
18	4/542	V/ ∆ ঀঀ	-•/۴۶۳	۸/۳۳۷	-•/۴۲۴	٨/٩٣١	-•/٣٩X	٩/۴۵۰	-•/٣٧٨
17	۴/۵۵۰	٧/٢٦١	-•/481	٨/١٧١	-•/۴۱۳	۸/۴۸۷	-•/٣٩ λ	१/•४۴	-•/٣٧۴
۱۸۰۰	۴/۵۵۷	8/441	-•/۴٨٣	٧/۶۷۵	-•/۴۱۲	۸/۰۲۸	-•/٣٩۵	٨/۶٨٣	-•/٣۶٧
۱۹۰۰	4/098	۵/۲۸۹	-•/۵۵λ	٧/ ١٧٨	-•/۴۲۳	٧/۵۵۴	-•/۴•۳	٨/٢٧٧	-•/٣٧•
7	4/089	1/422	-2/160	۵/۹۵۹	_•/۶۶۳	٧/٠٧٣	-•/۵۶V	٧/٨٦٣	-•/۵۱۴

جدول ۳-۳: مقادیر d و K_{eff} برای سزیم در ۱/۸ $\lambda = 1$ و محدودهی دمایی ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین و چگالی ۱/۴۲۲ تا K_{eff} مقادیر d بر K_{eff} مقادیر d بر ایتر.

به منظور بررسی تغییرات تابع S(k) با دما، تغییرات مقادیر پارامترهای بینمولکولی K_{eff} و b با دما، در چگالیهای کاهش یافتهی $ho^{*}=
ho\sigma^{3}$ ، در جدول (۳–۴) آورده شده است.
$ ho^*$	<i>T</i> (K)	d(Å)	K_{eff}
•/979	۵۰۰	4/241	-1/383
	۶	۴/۳۲۱	- \/• Å \
	٧٠٠	۴/۳۷۳	_•/Λ•٩
	٨٠٠	4/411	-•/۶۳۳
•/814	٧٠٠	۴/۳۷۳	-•/\\T۶
	٨٠٠	4/411	-•/۶۴V
	٩٠٠	4/441	-•/Δ•Λ
	١	4/484	-•/٣٩٢
•/۵٨٣	١	4/484	-•/۴۱۱
	11	۴/۴۸۳	
	17	१/१११	
	۱۳۰۰	4/012	_•/۴۴۸
۰/۵۶۵	11	۴/۴۸۳	-•/٣١٧
	17	१/१११	<i>−•</i> /Δ•٣
	۱۳۰۰	۴/۵۱۳	-•/۴۶١
	16	4/224	-•/۴۲۳
•/F9F	16	4/224	<u></u> _•/१४१
	۱۵۰۰	4/224	-•/۴۴•
	18	4/542	_•/ ۴ •۶
	١٢٠٠	۴/۵۵۰	- • /٣٨¥
•/۴١٢	١٢٠٠	۴/۵۵۰	-•/۴۶١
	۱۸۰۰	۴/۵۵۷	_•/۴۳۵
	19	4/082	-•/471
	۲۰۰۰	4/289	_•/Δ۶•

جدول ۲-۳: مقادیر d و $K_{e\!f\!f}$ برای سزیم در ۱/۸ $\lambda=$ و چگالیهای کاهش یافتهی ثابت.

با تعیین مقادیر پارامترهای d و K_{eff} در هر حالت ترمودینامیکی، با استفاده از معادلهی تحلیلی (۲–۲۲)، میتوان تابع فاکتور ساختار سیال را محاسبه نمود. از این طریق میتوان هم صحت معادلهی تحلیلی ارائه شده برای تابع همبستگی مستقیم در فضای فوریه (k)، را بررسی نمود و هم مقادیر تحلیلی ارائه شده برای تابع همبستگی مستقیم در فضای فوریه (k)، را بررسی نمود و هم مقادیر S(k) برحسب k در نواحی گستردهای از بردار موج را پیش بینی نمود. فاکتور ساختار S(k) سزیم در دمای ۵۰۰ و ۱۶۰۰ کلوین و چگالیهای کاهش یافتهی $\rho^*=-1/۶۲۶$ و ۱۶۰ $\gamma=-1/۶$ به ترتیب در شکلهای (۳–۳) و (۳–۳) نشان داده شده است.



 $ho^*=$ ۰/۶۲۶ و T= ۵۰۰ K و T= ۵۰۰ K و S(k) محاسبه شده برای سزیم در S(k)



 $ho^*=$ ۰/۴۲۹ و T=۱۶۰۰K شکل ۳-۳: رفتار تابع S(k) محاسبه شده برای سزیم در T=۱۶۰۰K و

همانطور که از شکلهای (۳–۲) و (۳–۳) مشاهده می شود، تابع S(k) محاسبه شده از معادله ی ارائه شده برای سزیم، تابعی میرا و با مقادیر مثبت است. همچنین ارتفاع پیک اول به طور قابل توجهی بیشتر از سایر پیکها است. بنابراین S(k) محاسبه شده به خوبی قادر به پیش بینی مقادیر و موقعیت قلهها و مینیممها در فاکتور ساختار سزیم می باشد. قبلاً نیز اشاره گردید اگر خطاهای کوچکی در به دست آوردن تابع (r) وجود داشته باشد، این خطاها در (k) و به تبع آن در S(k)بزرگتر جلوه می کنند. بنابراین با نتایج مشاهده شده در شکل (۳–۲) و (۳–۳) می توان بیان کرد که مدل ارائه شده قادر به پیش بینی صحیح رفتار فاکتور ساختار برای فلزات قلیایی در محدوده ی ترمودینامیکی مورد مطالعه می باشد.

۲-۲-بررسی رفتار فاکتور ساختار سزیم

جهت بررسی بیشتر نتایج مدل ارائه شده برای فاکتور ساختار فلز سزیم، رفتار S(k) در نواحی مختلفی از بردار موج، نسبت به تغییرات دما و چگالی، ارزیابی گردید. رفتار فاکتور ساختار سزیم نسبت به تغییرات چگالی در دمای ۱۷۰۰ کلوین در شکل (۳–۴) نشان داده شده است. همچنین تغییرات دما در چگالی کاهش یافتهی $\rho^*=0/8$ ۲۶ در شکل (۳–۵) نشان داده شده است.



شکل ۲-۴: رفتار S(k) برای سزیم در در T=۱۷۰۰K و چگالیهای کاهش یافتهی مختلف.

همان گونه که در شکل(۳–۴) مشاهده میشود، با افزایش چگالی در دمای ثابت قلهی نمودارها به سمت مقادیر بیشتر و مینیمم نمودارها به سمت مقادیر کمتر جابهجا میشود. دلیل این روند را میتوان این طور تشریح کرد که در kهای بزرگتر، نیروهای دافعه نقش اصلی را ایفا می کنند و با افزایش چگالی دارای اهمیت بیشتری میشوند. همچنین رفتار (k) نسبت به تغییرات دما در چگالی کاهش یافتهی ۶/۶۲۰ می در شکل (۳–۵)، با افزایش دما کاهش یافتهی نمودار به سمت مقادیر کمتر و هم مکان قلهی نمودار دا در تعاد را تفاع قلهی نمودار به سمت مقادیر کمتر رفتار (k)



شکل ۵-۳: رفتار S(k) برای سزیم در در چگالی کاهش یافتهی ۶۲۶ $ho^*=0/8$ و دماهای مختلف.

با توجه به مطالب ذکر شده، ملاحظه می شود که مدل ارائه شده قادر به نشان دادن روند تغییرات S(k) نسبت به تغییرات چگالی و دما است و این روند مشاهده شده برای S(k)، مطابق با روند قابل S(k) انتظار بوده است.

محاسبهی فاکتور ساختار سزیم در ناحیهی k کمk

برای محاسبهی S(k) در k کم نیاز به انتخاب دقیق پتانسیل برهم کنش سیستم است ولی برای محاسبهی آن در k بالا، استفاده از سهم دافعهی پتانسیل بینمولکولی کافیست. بنابراین رفتار S(k) در k کم از اهمیت ویژهای نسبت به رفتار آن در مقادیر k زیاد برخوردار است. رفتار S(k) در k کم برای سزیم مایع در همدمای ۹۰۰ کلوین و چگالی کاهش یافتهی ۶۱/۶۱۲ م به ترتیب در شکلهای (۶–۶) و (۲–۷) نشان داده شده است.



و چگالیهای کاهش یافتهی T=۹۰۰ K رفتار S(k) محاسبه شده در k کم برای سزیم مایع در دمای S(k) و جگالیهای کاهش یافتهی مختلف.



شکل ۲-۳: رفتار S(k) محاسبه شده در k کم برای سزیم مایع درچگالی کاهش یافتهی S(k) و دماهای $p^{*}=\cdot/8$

مختلف.

مشاهده می شود که روند تغییرات S(k) در ناحیه k کم منطبق با روند قابل انتظار بوده است و S(k) مشاهده می شود، با افزایش چگالی در یک دمای ثابت، نمودارهای S(k)

در k کم به سمت مقادیر کمتر جابهجا میشود. زیرا در تابع (k) در k کم، نیروهای جاذبه در برهم کنش بینمولکولی سیستم نقش اصلی را ایفا می کنند. با افزایش چگالی سیستم، سهم نیروهای جاذبه کاهش مییابد و بنابراین (k) به سمت مقادیر کمتر میل می کند. مشاهده نشدن مینیمم در k جاذبه کاهش مییابد و بنابراین (k) به سمت مقادیر کمتر میل می کند. مشاهده نشدن مینیمم در k مر در شکلهای (7-8) و (7-7) قابل انتظار است. زیرا (k)های نشان داده شده در ناحیه یچگال فلز سزیم قرار دارند. محاسبات (k) در k کم، در نواحی با چگالیهای پایین (نیروهای جاذبه ی زیاد) نیز اسزیم قرار دارند. محاسبات (k) در k کم، در نواحی با چگالیهای پایین (نیروهای جاذبه ی زیاد) نیز انجام شد، و برخلاف آنچه انتظار می میمم مشاهده نگردید و این حاکی از ناتوانی معادله ی انجام شد، و برخلاف آنچه انتظار می در k کم می باشد. ولی باید توجه شود، فلز سزیم، فلزی با حالی ی ارائه شده در نشان دادن مینیمم در k کم می باشد. ولی باید توجه شود، فلز سزیم، فلزی با مایع می باشد. ولی بایه مود، ملز سزیم، فلزی با مایع می باشد.

۳–۴– مقایسهی مقادیر محاسبه شده با دادههای تجربی

همانطور که در بخشهای (۳–۱) تا (۳–۳) بیان شد، مدل ارائه شده به خوبی میتواند رفتار فاکتور ساختار فلز قلیایی سزیم مایع را در محدودهی ترمودینامیکی مورد مطالعه پیشبینی نماید. در شکل (۳–۸) مقادیر محاسبه شدهی فاکتور ساختار فلز سزیم در محدودهی دمایی پایینتر از نقطه جوش با مقادیر تجربی (*S*(*k*) گزارش شده درمرجع [۸۱] مقایسه شده است.

همان طور که از شکل (۳–۸) مشاهده می شود فاکتور ساختار محاسبه شده سزیم در دماهای نشان داده شده، با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۸۱] در نواحی گستردهای از بردار موج به ویژه در ناحیه ای لم کم از توافق بسیار خوبی برخوردار است. نتیجه ای به دست آمده از شکل (۳–۸) نشان دهنده صحت مدل ارائه شده برای فلز سزیم مایع می باشد. در شکل (۳–۹)، رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده برای سزیم در دماهای بالاتر از نقطه ی جوش با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۸۱] مقایسه شده است.



شکل ۳-۸: مقایسهی رفتار تابع S(k) بر حسب k محاسبه شده از مدل (-) برای سزیم در محدودهی دمایی S(k) برای سزیم در محدودهی دمایی شکل ۳-۸: مقایسه و این تر از نقطه و با دادههای تجربی ($[\Lambda 1]$



شکل ۳-۹: مقایسهی رفتار تابع S(k) بر حسب k محاسبه شده از مدل (\longrightarrow برای سزیم در دماهای بالاتر از نقطه جوگ ۳-۹: مقایسهی رفتار تابع S(k) .

همان گونه که از شکل (۳–۹) مشخص است، فاکتور ساختار محاسبه شده یسزیم، در نزدیکی نقطه ی جوش با مقادیر تجربی دارای توافق خوبی است. هر چه از نقطه ی جوش به سمت دمای بحرانی می رویم از میزان این توافق، به ویژه در k کم کاسته می شود. نکته ی مهمی که در شکلهای (۳–۸) و (۳–۹) ملاحظه می گردد و توجه به آن ضروری است، پیش بینی بسیار خوب مکان پیکها در تمام محدوده ی ترمودینامیکی مورد بررسی است، که نشان تأیید دیگری بر صحت مدل ارائه شده است. در ادامه، با توجه به ای کم کاسته می شود. نکته ی مهمی که در شکلهای (۳–۸) و (۳–۹) ملاحظه می گردد و توجه به آن ضروری است، پیش بینی بسیار خوب مکان پیکها در تمام محدوده ی ترمودینامیکی مورد بررسی است، که نشان تأیید دیگری بر صحت مدل ارائه شده تمام محدوده ی ترمودینامیکی مورد برامی است، که نشان تأیید دیگری بر محت مدل ارائه شده می محدوده ی ترمودینامیکی مورد برامی است، که نشان تأیید دیگری بر محت مدل ارائه شده مرام محدوده ی ترمودینامیکی مورد برامی است، که نشان تأیید دیگری مر محت مدل ارائه شده مدم محدوده ی ترمودینامیکی مورد براسی است، که نشان تأیید دیگری می در درماهای مختلف در شکلهای (۳–۱۰) و (۳–۱۰) نشان داده شده است و با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۸۱،۶۷] مقایسه شده است.

از بررسی شکلهای (۳–۱۰) و (۳–۱۱) مشاهده می شود که رفتار تابع (S(k) محاسبه شده سزیم در ناحیه k کم، در چگالیهای بالا، با داده های تجربی دارای توافق خوبی است و هر چه چگالی سیال کاهش می یابد مطابقت مقادیر (S(k) محاسبه شده سزیم در ناحیه k کم با مقادیر تجربی کاهش می یابد. همان گونه که در بخش (۳–۳) بیان شد، این عدم توافق به ناتوانی معادله ی تحلیلی ارائه شده برای (S(k) در نشان دادن مقادیر (π –۳) بیان شد، این عدم توافق به ناتوانی معادله ی تحلیلی ارائه شده می یابد. همان گونه که در بخش (π –۳) بیان شد، این عدم توافق به ناتوانی معادله ی تحلیلی ارائه شده برای (S(k) در نشان دادن مقادیر مینیمم در k کم مربوط می شود. هم چنین از شکل (π –۱۱) مشاهده می شود، در چگالیهای پایین مطابقت مقادیر (S(k) محاسبه شده سزیم در ناحیه k کم با مقادیر تجربی در kهای کوچکتر از (N) بسیار کاهش می یابد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که مدل ارائه شده برای (S(k) در چگالیهای پایین قادر به پیش بینی مقادیر (S(k) در kهای کوچکتر از (N) نمی باشد ولی مقادیر (S(k) را در kهای بایین قادر به پیش بینی مقادیر (S(k) در kهای کوچکتر از (N) معی باشد ولی مقادیر (S(k) را در kهای بزرگتر از (N) برای چگالیهای پایین و در تمام ناحیهی k برای چگالیهای بالا به خوبی پیش بینی می کند.



شکل ۳-۱۰: مقایسه یرفتار تابع S(k) محاسبه شده (—) در k کم برای سزیم در محدوده ی دمایی پایین تر از نقطه-ی جوش با دادههای تجربی (۞ [۸۱] .



شکل ۳-۱۱: مقایسهی رفتار تابع S(k) محاسبه شده (-) در k کم برای سزیم در محدودهی دمایی بالاتر از نقطهی جوال ۳-۱۱: مقایسه می رفتار تابع S(k) محاسبه شده (-) (-

S(0) -۵-پیشبینی مقادیر



PVT شکل ۲۳-۱۲: مقایسهی مقادیر S(O) به دست آمده ازمدل برای سزیم با مقادیر به دست آمده از دادههای تجربی *I*۲-۳ [۸۲].

در شکل (۳–۱۲) ملاحظه می گردد، روند تغییرات S(0) در هر دو نمودار مشابه میباشد. هم چنین مشاهده می شود که مقادیر محاسبه شده از مدل در چگالی های بالا، به مقادیر S(0) محاسبه شده از دادههای تجربی PVT نزدیک تر است. اما با کاهش چگالی اختلاف بین این مقادیر افزایش مییابد. زیرا در مدل ارائه شده از معادلهی حالت قطعی-بهادری استفاده شده است که در ناحیهی مایع فلز سزیم از نتایج قابل قبول تری برخوردار هستند. بنابراین میتوان نتیجه گرفت که معادلهی تحلیلی ارائه شده، برای پیش بینی مقادیر (0) در چگالی های بالا مناسب است. اما باید توجه کرد که کاربرد این دسته از فلزات نیز بیش تر به صورت مایع چگال است تا به صورت گاز یا مایع رقیق. در نتیجه مدل ارائه شده، مدلی کارا و مناسب برای فلز سزیم مایع است.

۳-۶-وابستگی پارامتر قطر مولکولی به دما

همان طور که قبلاً نیز اشاره شد پارامتر قطر مولکولی موثر سزیم *b*، در محدودهی ترمودینامیکی مورد بررسی، در هر همدما به روش بارکر-هندرسون محاسبه گردید. در شکل (۳–۱۳) اثر دما بر روی تغییرات پارامتر قطر مولکولی موثر سزیم، در محدودهی دمایی ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۳: نمودار تغییرات قطر مولکولی موثر سزیم محاسبه شده از روش بارکر – هندرسون در محدوهی دمایی ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین.

همان طور که در شکل (۳–۱۳)، مشاهده می شود با افزایش دما قطر مولکولی موثر سزیم افزایش می ابد. همان طور که مشخص شده است بخش بیرونی مولکول ها دارای دانسیته الکترونی کمی هستند، لذا به صورت مولکول های نرم در نظر گرفته می شوند ولی بخش مرکزی مولکول ها با تراکم الکترونی زیاد رفتار نسبتاً سختی دارند، در این صورت انتظار داریم که مولکول ها بتوانند تا حدی در هم فرو روند. هر چه تراکم مولکولی بیش تر باشد مولکول ها بیش تر در هم فرو می روند. از طرفی با افزایش دما، انرژی جنبشی و احتمال برخورد مولکولی افزایش می یابد. نتیجه ی افزایش برخورد مولکولی موجب افزایش برهم کنش های دافعه می شود. بنابراین قطر یک مولکول ثابت نیست بلکه با افزایش دما افزایش می یابد.

ابستگی پارامتر K_{eff} به دما و چگالی -۷-۳

به منظور بررسی اثر چگالی بر روی پارامتر بینمولکولی *K_{eff}،* تغییرات *K_{eff} سزیم* نسبت به چگالی در همدماهای مربوط به دو گسترهی دمایی پایین تر از دمای جوش (۴۰۰ تا ۹۰۰ کلوین)و بالاتر از دمای جوش (۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین) این فلز به ترتیب در شکلهای (۳–۱۴) و (۳–۱۵) نشان داده شده است.



۹۰۰ تا ۴۰۰: نمودار تغییرات پارامتر بین مولکولی K_{eff} سزیم در همدماهایی در محدودهی دمایی ۴۰۰ تا ۹۰۰



شکل ۳-18: نمودار تغییرات پارامتر بین مولکولی K_{eff} سزیم در همدماهایی در محدودهی دمایی ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین.

همانطور که در شکلهای (۳–۱۴) و (۳–۱۵) مشاهده میشود با افزایش چگالی، مقدار مطلق پارامتر بینمولکولی *Keff ک*اهش مییابد (کاهش مقادیر منفی). در حقیقت، *Keff ع*مق 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 درسیستم کم میشود، عمق چاه پتانسیل نیز کاهش مییابد. قابل توجه است که در همدماهای شکلهای (۳–۱۴) و (۳–۱۵) در محدودهی چگالی مورد مطالعه، *Keff با* چگالی به طور خطی تغییر میکند و از معادلهی خطی زیر با ضریب همبستگی میانگین ۶۹۹۶–²۳

$$K_{eff} = C + D\rho \tag{1-7}$$

همچنین از شکلهای (۳–۱۴) و (۳–۱۵) مشاهده میشود که با افزایش دما، مقدار *Keff ک*اهش می ابد (به غیر از بینظمیهای مشاهده شده در نزدیکی دماهای ۱۹۰۰ و ۱۹۰۰ کلوین). زیرا با افزایش دما نیز سهم نیروهای جاذبه کاهش می ابد و بنابراین عمق چاه پتانسیل یوکاوا کم می شود. در افزایش دما نیز سهم نیروهای ماد بر *Keff*، وابستگی دمایی ثابتهای معادلهی (۳–۱۰)، C و C، در محدودهی ترمودینامیکی مورد مطالعه، مورد بررسی قرار گرفته است. در این راستا، وابستگی دمایی

ثابتهای C و D، در محدودهی دمایی ۴۰۰ تا ۹۰۰ کلوین به ترتیب در شکلهای (۳–۱۶) و (۳–۱۷) نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۶: نمودار تغییرات پارامتر ثابت ${
m C}$ نسبت به دما در محدودهی دمایی ۴۰۰ تا ۹۰۰ کلوین.



شکل ۳-۱۷: نمودار تغییرات پارامتر ثابت ${
m D}$ نسبت به دما در محدودهی دمایی ۴۰۰ تا ۹۰۰ کلوین.

در شکل (۳–۱۶) مشاهده می شود که C با دما در محدودههای دمایی ۶۰۰ تا ۹۰۰ کلوین و ۴۰۰ تا ۵۰۰ کلوین با شیب ملایم تغییر می کند اما در حد فاصل این نواحی، یعنی در محدودهی دمایی ۵۰۰ تا ۶۰۰ کلوین تغییرات C با دما دارای شیب قابل ملاحظهای می باشد. مشاهدهای مشابه در شکل (۳– ۱۷) برای تغییرات D نسبت به دما نیز دیده شده است. از آنجایی که برای سزیم، انتقالی از حالت فلز به نافلز در T=0.4 گزارش شده است (۸۵]، به نظر می رسد شیب تند مشاهده شده در شکلهای (۳–۱۶) و (۳–۱۷) ناشی از انتقال فلز-نافلز در محدودهی دمایی ۲۰۰ تا ۶۰۰ کلوین می باشد. همچنین با توجه به شکلهای(۳–۱۹) و (۳–۱۷)، با تعیین بهترین معادله برای تغییرات ثابتهای C و رسب دما و جای گذاری مقادیر به دست آمده از این معادلات در معادلهی (۳–۱) می توان *K* را برای سزیم در محدودهی دمایی ۲۰۰ تا ۹۰۰ کلوین به دست آورد. معادلات به دست آمده برای تابتهای C و را برای می در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۲۰۰ کلوین می باشد.

$$C = 1.2147 - (1.977 \times 10^3) \frac{1}{T}$$
, $T = 600 - 900K$, $R^2 = 0.999$ (Y-W)

$$D = -0.0366 + 69.433 \frac{1}{T}$$
, $T = 600 - 900K$, $R^2 = 0.999$ ($(-\tau)$)



۹۰۰ تا ۲۰۳: نمودار مربوط به معادلهی به دست آمده برای ثابت C بر حسب 1/*T* در محدودهی دمایی ۶۰۰ تا ۹۰۰ کلوین.



۳۰۰ شکل ۳-۱۹: نمودار مربوط به معادلهی به دست آمده برای ثابت D بر حسب 1/T در محدودهی دمایی ۶۰۰ تا ۹۰۰ کلوین.

تغییرات دمایی ثابتهای C و D، در محدودهی دمایی ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین به ترتیب در شکلهای (۳-۲۰) و (۳-۲۱) نشان داده شده است.



شکل ۲۰۰۳: نمودار تغییرات پارامتر ثابت C نسبت به دما در محدودهی دمایی ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین.



شکل ۲۰۲۳: نمودار تغییرات پارامتر ثابت D نسبت به دما در محدودهی دمایی ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین.

همان طور که در نمودارهای نشان داده شده در شکلهای (۳–۲۰) و (۳–۲۱) و همچنین (۳–۱۵) مشاهده می شود، این نمودارها در دو ناحیه تغییر رفتار شدید نشان می دهند. اولین تغییر در محدودهی دمایی ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰ کلوین مشاهده می گردد که احتمال می دهیم به تغییر خواص الکتریکی سیال سزیم مربوط باشد. تغییر دوم در محدودهی دمایی ۱۹۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین اتفاق میافتد که به نظر میرسد مربوط به گذر از رفتار مجانبی خواص در دمای بحرانی سزیم در میباشد. همچنین دو تغییر ملایمتر نیز در شکلهای (۲–۲۰) و (۲–۲۱)، در T_c =۱۹۲۴K محدودههای دمایی ۱۶۰۰ تا ۱۷۰۰ کلوین و ۱۳۰۰ تا ۱۴۰۰ کلوین مشاهده می شود که به نظر می رسد ناشی از انتقال فلز-نافلز به ترتیب در T=۱۶۵۰ K و T=۱۳۵۰ K می باشد. در شکلهای (۳-۲۰) و (۲–۲۱) مشاهده می شود، در محدوده ی دمایی ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ کلوین، ثابتهای C و D با دما، تقریباً با شیب ملایم تغییر میکنند مگر در نواحی ذکر شده برای انتقال فلز-نافلزکه دو شکست پهن و ملایم دیده شده است. بنابراین، همان گونه که پیشتر از این برای محدودهی دمایی ۶۰۰ تا ۹۰۰ توضيح داده شد، مي توان با تعيين بهترين معادله براي تغييرات ثابتهاي C و D بر حسب دما، و جایگذاری مقادیر به دست آمده از این معادلات در معادلهی (۲–۱)، *K_{eff} ر*ا برای سزیم در محدودهی دمایی ۱۲۰۰ تا K ۱۸۰۰ به دست آورد. معادلات به دست آمده برای ثابتهای C و C در این محدودهی دمایی به ترتیب عبارتند از:

$$C = -0.177 - (0.290 \times 10^{-2})T + (2.725 \times 10^{-6})T^{2}$$

$$- (7.417 \times 10^{-10})T^{3}, \quad T = 1200 - 1800 K$$
(*-*)

$$D = -0.125 + (0.400 \times 10^{-3})T - (2.967 \times 10^{-7})T^{2} + (7.500 \times 10^{-11})T^{3}, \quad T = 1200 - 1800 K$$
(Δ - Υ)

این معادلات و همچنین نمودارهای مربوط به آنها که در شکلهای (۳–۲۲) و (۳–۲۳) نمایش داده شده است، نشان میدهند که تغییرات ثابتهای C و D نسبت به T از روابط درجه سوم با ضریب همبستگی R^2 =۰/۹۹۸، پیروی می کنند.



شکل ۲۳-۲۲: نمودار مربوط به معادلهی به دست آمده برای ثابت C بر حسب 1/*T* در محدودهی دمایی ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ کلوین.



شکل ۲۳-۳ نمودار مربوط به معادلهی به دست آمده برای ثابت D بر حسب 1/T در محدودهی دمایی ۱۲۰۰ تا ا

به منظور بررسی بیشتر اثر دما و چگالی بر روی پارامتر بینمولکولی *Keff*، تغییرات *Keff* برای سزیم در محدودهی چگالی ۴۰۰۴ تا ۱۳/۶۵۵ مول بر لیتر و محدودهی دمایی ۴۰۰ تا ۲۰۵۰ کلوین در شکل سه بعدی (۳–۲۴) نشان داده شده است.



شکل ۲۴-۳ نمودار تغییرات پارامتر بین مولکولی *K_{eff}* بر حسب چگالی و دما، در محدودهی دمایی ۴۰۰ K تا ۲۰۵۰K و محدوهی چگالی ۴/۳۹۴ تا (۱۳۰۰ ۱۳/۶۵۵ (mol lit⁻¹).

در شکل (۳–۲۴) مشاهده می شود که تغییرات *Keff* نسبت به دما و دانسیته یک روند مشخص را طی می کند، اما همان طور که ملاحظه می گردد این روند در دو ناحیه یعلامت گذاری شده شکسته می شود. شکست اول در محدوده ی دمایی ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰ کلوین رخ داده است و همان طور که پیش تر از این شرح داده شد، احتمال می دهیم به دلیل تغییر خواص الکتریکی سیال سزیم باشد. شکست دوم نیز در محدوده ی دمایی ۱۹۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین دیده می شود و طبق آن چه قبلاً ذکر شد، به نظر می رسد مربوط به گذر از رفتار مجانبی خواص در دمای بحرانی سیال سزیم می باشد. به منظور بررسی دقیق تر تغییرات K_{eff} نسبت به دما و دانسیته، این تغییرات در دو محدودهی دمایی کوچک تر در شکلهای (۳–۲۵) و (۳–۲۶) نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۵: نمودار مربوط به محدودهی ۴۰۰ تا ۱۱۰۰K و محدودهی چگالی ۱۰/۷۹۶ تا (۱۳/۶۵۵(mol lit⁻¹).



شکل ۳-۲۶: نمودار مربوط به محدودهی دمایی ۱۱۵۰ تا ۱۹۰۰K و محدودهی چگالی ۶/۹۷۹ تا (۶/۹۷۱ Ilt⁻¹).

همان گونه که در شکل (۳–۲۵) مشاهده می شود، در محدودهی دمایی ۵۰۰ تا ۶۰۰ کلوین یک خمیدگی (تغییر شیب) در نمودار دیده می شود. همچنین در شکل (۳–۲۶) نیز خمیدگی (تغییر شیب) در نمودار در گسترهی دمایی ۱۶۰۰ تا ۱۷۰۰ کلوین مشاهده می شود. که مطابق با آن چه قبلا در این باره بیان شد، به نظر می رسد به علت انتقالات فلز –نافلز در دماهای ۵۹۰ و ۱۶۵۰ کلوین می باشد. بنابراین ملاحظه می شود که نتایج شکل های (۳–۲۰) تا (۳–۲۲)، در توافق با نتایج قبلی در رابطه با تغییرات *K*eff نسبت به دما و دانسیته و هم چنین بی نظمی های دیده شده می باشند.

۳-۸-پیشبینی فاکتور ساختار سایر فلزات قلیایی مایع

با مشخص شدن معادلهی تغییر پارامتر *K*_{eff} در هر حالت ترمودینامیکی، استفاده از آنها جهت پیشبینی فاکتور ساختار سایر فلزات قلیایی مایع نظیر سدیم، پتاسیم و روبیدیم مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر پارامترهای مورد استفاده برای محاسبهی فاکتور ساختار این فلزات مایع در جدول (۳-۵) آورده شده است. همچنین در شکلهای (۳–۲۷) تا (۳–۲۹)، به ترتیب تابع (*S*(*k*) محاسبه شده برای سدیم، پتاسیم و روبیدیم، با مقادیر تجربی گزارش شده در مراجع[۸۴٬۸۳] مقایسه شده است.

فلزات مايع	T(K)	$oldsymbol{ ho}^*$	$\sigma(A)$	K _{eff}
Na	۴۷۳	•/ \ \•	٣/٢۴٨	-•/•۲۱۲
K	4.1	۰/ ۷ ۶۱	37/935	-•/٢۶٣٧
Rb	٩٠٠	• 999	۴/۲۷۰	-•/ * • ۶ •
	14	•/۵۵۵	4/32 1	-•/Y۵X۶

جدول ۲-۵: مقادیر پارامترهای مورد استفاده برای محاسبهی فاکتور ساختار فلزات مایع سدیم، پتاسیم و روبیدیم



شکل ۳-۲۷: مقایسهی رفتار تابع S(k) محاسبه شده از مدل برای سدیم مایع با دادههای تجربی[۸۳] در دمای $\rho^*=\cdot/$ ۸۱۰ و چگالی کاهش یافتهی $\rho^*=\cdot/$ ۸۱۰ و چگالی کاهش یافته و ج



شکل ۲۸-۳ مقایسه ی رفتار تابع S(k) محاسبه شده از مدل برای پتاسیم مایع با دادههای تجربی[۸۳] در دمای $f = - f^{*} - \gamma$. فر افته کاهش یافته ی $\rho^{*} = - \gamma \gamma \gamma$.



شکل ۳-۲۹: مقایسه ی رفتار تابع S(k) بر حسب k محاسبه شده از مدل (\longrightarrow برای روبیدیم در دمای ۹۰۰K و $p^*=0.95$ و $p^*=0.958$ با دادههای تجربی (δ [Λ ۴] .

همان طورکه در شکلهای (۳–۲۷) تا (۳–۲۹) مشاهده می شود، فاکتور ساختار محاسبه شده برای فلزات مایع سدیم، پتاسیم و روبیدیم با مقادیر تجربی گزارش شده در مراجع[۸۴٬۸۳] در نواحی گستردهای از k، از توافق خوبی برخوردار هستند. نتایج به دست آمده از شکلهای (۳–۲۹) تا (۳–۲۹) نشان دهندهی صحت مدل ارائه شده برای فلزات قلیایی مایع است. همچنین نشان می دهد که از معادلات به دست آمدهی برای محاسبه می معادلات به دست آمدهی برای محاسبه می می توان به عنوان معادلات عمومی برای محاسبه سایر فلزات قلیایی مایع است. همچنین نشان می دهد که از معادلات به دست آمده از شکلهای (۳–۲۹) تا (۳–۲۹) برای معادلات به دست آمدهی (۳–۲۱) تا (۳–۲۹) می توان به عنوان معادلات عمومی برای محاسبه محاسبه معادلات به دست آمدهی (۳–۲۰) تا (۳–۲۰) می توان به عنوان معادلات مومی برای محاسبه می برای محاسبه می برای محاسبه در برای محاسبه معادلات مودی (۳–۲۱) به طور ویژه سایر فلزات قلیایی استفاده کرد. البته با به دست آوردن ضرایب معادلات (۳–۱) تا (۳–۷) به طور ویژه برای هر فلز قلیایی، می توان نتایج مشاهده شده را بهبود بخشید.

۳-۹-نتیجه گیری:

در این پایان نامه، ساختار فلزات قلیایی مایع به روش محاسبه یفاکتور ساختارسیال، S(k)، با استفاده از معادله یتحلیلی ارائه شده برای تبدیل فوریه یتابع همبستگی مستقیم، S(k)، مورد بررسی قرار گرفت. معادله یتحلیلی S(k) از حل معادله یاورنیشتن-زرنیک برای سیال مغزی سخت یوکاوا و در تقریب متوسط کروی به دست آمد. پتانسیل مغزی سخت یوکاوا به صورت موثر در نظر گرفته شد که در آن قطر مولکولی در هر دما با روش بارکر-هندرسون محاسبه گردید. همچنین عمق چاه پتانسیل با استفاده از معادله ی حالت قطعی-بهادری محاسبه گردید. تابع S(k) برای سزیم مایع با استفاده از مدل ارائه شده محاسبه گردید که نتایج به دست آمده نشان دادند که مدل ارائه شده قادر استفاده از مدل ارائه شده محاسبه گردید که نتایج به دست آمده نشان دادند که مدل ارائه شده قادر

فاکتور ساختار سزیم مایع بر حسب k در نواحی گستردهای از بردار موج با استفاده از مدل ارائه شده محاسبه گردید و با مقادیر تجربی (k) مقایسه شد که روند تغییرات مشاهده شده، مبین توافق بسیار خوب نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی است. تابع (k) در k کم برای سزیم مایع محاسبه شد و با مقادیر تجربی (k) مقایسه گردید که دارای توافق بسیار خوبی در حالتهایی که چگالی سیال بالا است، میباشد. بنابراین با توجه به اهمیت تابع (k) در k کم و توافق آن با مقادیر تجربی نشان داده شد که میتوان نیروهای بینمولکولی واقعی در فلزات قلیایی مایع نظیر سزیم را با استفاده از مدل پتانسیل یوکاوا توصیف نمود.

یکی دیگر از ویژگیهای مدل ارائه شده، پیشبینی مقادیر (S(O) با استفاده از معادلهی تحلیلی است. مقادیر (S(O) محاسبه شده از معادلهی تحلیلی در چگالیهای بالاتر به مقادیر تجربی نزدیکتر هستند ولی با کاهش چگالی اختلاف بین مقادیر محاسبه شده و مقادیر تجربی افزایش مییابد.

در محاسبات انجام شده قطر مولکولی سزیم 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 افزایش مییابد. همچنین وابستگی پارامتر عمق چاه پتانسیل به دما و چگالی بررسی شد و ملاحظه گردید که این پارامتر بینمولکولی محاسبه شده از مدل، قادر است به خوبی انتقالات فاز سزیم مایع را نشان دهد. علاوه بر این، بر اساس تغییرات عمق چاه پتانسیل با دما و چگالی روابط سادهای برای محاسبهی آن در ناحیه ترمودینامیکی مورد بررسی برای فلزات قلیایی ارائه گردید.

در پایان، S(k) برای سایر فلزات قلیایی شامل سدیم، پتاسیم و روبیدیم با استفاده از مدل ارائه شده و روابط به دست آمده برای عمق چاه پتانسیل محاسبه شد و با مقادیر تجربی S(k) مقایسه گردید، که توافق خوبی بین نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی مشاهده شد.

۳–۱۰–آیندهنگری

- استفاده از نتایج معادله ی تحلیلی ارائه شده برای پارامترهای بینمولکولی جهت محاسبه ی سایر خواص ترمودینامیکی و خواص سطحی فلزات قلیایی مایع.
 - پیشبینی ساختار سایر فلزات نظیر فلزات قلیایی مایع و همچنین فلزات قلیایی خاکی.
- بهبود معادله ی تحلیلی ارائه شده برای (c(k) با استفاده از مدل های پتانسیل دیگر، نظیر یو کاوا
 با دو دنباله و پتانسیل لنارد-جونز توسعه یافته.

[2]- A. Ben-Naim. (1992) "Statistical Thermodynamics for chemist anb Biochemist", plenum press, New York.

[3]- D. A Mcquari. (1975) "Statistical Mechanics" Hyoer and Row, NewYork America.

[4]- http://www.atoom.ir/؛ شش حالت ماده كدامند html . شش

[6]- C. A. Croxton. (1978) "Introduction to liquid state", John Wiely & Sons, NewYork.

[7]- http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=\r.

[8]- G. Turrell. (1997) "Gas Dynamics: Theory and Applications", John Wiley & Sons, New York, pp. 3-50

[۹]- بن نوا پلاسما، (۱۳۷۴)، "حالت چهار ماده"، دانش م، انتشارات لادن، تهران.

[۱۱]-ناز گوئی م، (۱۳۷۰) **"روش نوین در حل مسائل مکانیک آماری"،** انتشارات ارکان اصفهان، اصفهان، ص ۱۸.

[12]- 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.

[13]- A. R. Leach. (**1986**), "**Molecular modeling principals and application**", Southampton Uneversity press, England.

[14]- F. Barocchi, P. Chieux, R. Magli, L. Reatto, M. Tau. (**1993**) "Static structure of dense Krypton and inter atomic intrection", *J. Phys: conds. Matter*, **5**, pp. 4299-4314.

[15]- 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.

[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", *International Journal of thermodynamics*, **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.P hys: conds matter*, **9**, pp. 8849-8871.

[22]- L. Reich. (1998) "A modern core in statical physics", John Wiley & sons, NewYork.

[23]- M. H. Ghatee, M. Bahadori. (2001) "New thermodynamic regularity for cesium over the whole liquid range", *J. Phys. Chem. B*, 105, pp.11256-11263.

[24]- Eun-Young Kim, Soon-Chul Kim, and Baek-Seok Seong (**2011**), "Structure and thermodynamic of hard core Yukawa fluids: Thermodynamic perturbation approaches", *J. Chem. Phys*, **135**, 034505.

[25]- G. A. Chapela, F. Del Rio, A. L. Benavides, & J. Alejandre. (2010) "Discrete perturbation theory applied to Lennard-Jones and Yukawa potentials", *J. Chem. Phys*, 133, 234107.

[26]- 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.

[27]- M. Benedict, G. W. Webb, L.C. Rubin. (1940) "An Empirical Equation for thermodynamic Orooerties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane", *J. Chem. Phys*, 8, pp. 334.

[28]- Y.Song, E. A. Mason. (**1989**) "Statistical-mechanical theory of a new analytical equation of state", *J. Phys Chem*, **91**, pp. 7840-7853.

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

[30]- 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.

[31]- M. H. Ghatee, M Bahadori. (2005) "Characterizing phase transitions in liquid cesium by a soft-core and large-attraction equation of state", *Fluid phase equilibria*, 233, pp. 151-156.

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

[33]- 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.

[34]- R. Chandra Singh, J. Ram. (**1996**) "Thermodynamic self- consistent integral equation theory for pair- correlation functions of molecular fluids", *Phy. Rev. E*, **54**, pp. 977-980.

[35]- G. J. Throp, R. J. Bearman. (**1966**) "The pair correlation fuction and thermodynamic properties for the Lennard- Joens (12-6) potential and the Percus-Yevick equation", *Physia*, **32**, pp. 1298–1311.

[36]- R. O. Watts. (**1969**) "Percus- Yevic approximation for the truncated Lennard-Jones (12-6) Potential applied to Argon" *J. chem. Phys*, **50**, pp, 984–988.

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

[38]- 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.

[39]- 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.

[40]- P. G. Mikolaj, C. J. Pings. (**1967**) "Structure of liquids.IV. Direct correlation function of liquid Argon", *J.chem.phys*, **46**, pp. 1412–1420.

[41]- 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.

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

[43]- D. Henderson, S.J. Davision. (1967) "Statistical mechanics", edited H. Eyring Academic, New York.

[44]- J. K. Percus, G. J. Yevic. (**1985**) "Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates", *phys. Rev*, **110**, pp. 1-13.

[۴۵]-گوهرشادی الف، موسوی م، (۱۳۸۶)، "ترمودینامیک آماری"، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد.

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

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

[48]- M. Kaliadoss, S. Ravi. (**2002**) "New method of determining the structure factor of real liquids and their mixtures using ulterasonic velocity", *Physica A*, **312**, pp. 59–69.

[49]- G. F. Mazennko. (2006) "Non equilibrium statistical mechanics", WILEY-VCH, Germany.

[50]- A. V. Cruz, J. N. Herrera. (**2008**) "Static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukawa mixture", *physica A*, **387**, pp. 5696–5706.

[51]- R. Winter, C. Pilgrim, E. Hensel (**1991**) "The static and dynamicStructure factor of expanded liquid alkali metals", *Physique I*, **1**, pp. 45-49.

[52]- P. A. Egelstaff. (1967) "An Introduction to liquid state", Academic London, England, pp. 21-22.

[53]- J. H. Nixon, M. Silbert. (**1982**) "On the long-wage length behavior of structure factor of classical fluida and its derivatives: a few general results", *J. phys. C: solid state phys*, **15**, pp. 165-169.

[54]- Y. Wased. (**1980**), "**The structure of Neon-crystalline materials**", Mc- Graw-Hill, NewYork.

[55]- I. L. Mclughlin, M. Silbert, W. H. Young. (**1981**), "Low angle structure factors of liquid aluminium in the mean density approximation", *phys.lett A*. **84**, pp. 332–334

[56]- R.Evans, W. Schirmacher. (**1978**) "The long wavelength limit of liquid structure factor a theory for the compressibility of liquid rare gases and metals", *J.phys. C: Solid State Phys*, **11**, pp. 2437-2452.

[57]- J. M. Bomont, N.Jakse, J. L.Bretonnet. (**1998**) "Strusture of fluid Krypton using the integral- equation theory for three body" *phys, Rev B*, **57**, pp. 10217–10220.

[58]- L. Bertonnet, N .Jakse. (1998) "Analysis of two integral equqations for simple liquids" *Phys. Rev B*, 46, pp. 5717-5720.

[59]- J. Hurter, J. S. Rowlinson. (1968) "Simple dense fluid", edited H. L. Frischand,Z. W. Salaberg, Academic, New York.

[60]- 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: Solid State Phys*, **14**, pp. 2559–2580.

[61]- I. L. Mclaughilin, W. H. Yough. (**1982**) "Low-angle Structure factor calculations for some monoatomic liquids away from their triple", *J.phys. C: Solid State Phys*, **15**, pp. 1121–1128.

[62]- E. Guarini, R. Magli, M. Tau, F. Barocchi, G. Casanova, L. Reatto. (2001)
"Many-body interaction effects on the the low-k strycture of liquid Kr", *Phys. Rev. E*, 63, pp. 52201-52205.

[63]- F. Formisano, F. Barocchi, R. Magli. (1998) "Long- range interactions in Xenon", *Phys. Rev. E*, 58, pp. 2648-2651.

[64]- E. Guarini, G. Casanova, U. Bafile, F. Barocchi. (**1999**) "Structure of gaseous Kr in the low-q region by netron scattering and interaction", *Phys. Rev. E*, **66**, pp. 6682-6690.

[65]- F.Yousefi, H. Karimi, Z. Gandomkar, (**2014**) "Equation of state and artificial neural network to predict the thermodynamic properties of pure and mixture of liquid alkali metals", *Fluid Phase Equilibria*, **370**, pp. 43-49.

[66]- 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.

[67]- 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. Chem B*, 108, pp. 11073–11079.

[68]- H. Nikoofard, L. Hajiashrafi. (**2016**) "Studying structural properties of rubidium and cesium liquid metals using an effective hard-core Yukawa potential" *Fluid Phase Equilibria*, **409**, pp. 113-118.

[69]- 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.

[70]- <u>https://en.wikipedia.org/wiki/Cs.</u>...

[71]- J. L. Lebowitz (**1964**) "Exact solution of generalized Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres", *Phys. Rev*, **133**, pp. 895.

[72]- M. S. Wertheim (**1963**) "Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres", *Phys. Rev. Lett*, **10**, pp. 321.

[73]- E. Waisman (**1973**) "The radial distribution function for a fluid of hard spheres at high densities: mean spherical integral equation approach", *Mol. Phys*, **25**, pp. 45-48.

[74]- J. B. Hayter, J. Penfold (**1981**) "An analytic structure factor for macroion solutions", *Mol. Phy*, **42**, pp. 109-118.

[75]- N. H. March, M. P. Tosi. (2002) "Introduction to liquid state physics", Oxford University, UK.

[76]- M. Ginoza (**1990**) "Simple MSA solution and thermodynamic theory in a hard-sphere Yukawa system", *Mol. Phys*, **71**, pp. 145-156.

[77]- L. Blum, J. S. Høye (**1978**) "Solution of the Ornstein-Zernike equation with Yukawa closure for a mixture", *J. Stat. Phys*, **19**, pp. 317-324.

[78]- M. Ginoza (**1986**) "Solution of Ornstein-Zernike equation for a mixture of hard spheres with Yukawa closure: The case of factorizable coefficients", *J. Phys. Soc. Japan*, **55**, pp. 95-101.

[79]- J. N. Herrera, P. T. Cummings, H. Ruaiz-estrada (1999) "Static structure factor for simple liquid metals" *Mol. Phys*, 96, **5**, pp. 835–847

[80]- D. Henderson, E. W. Grundke (**1975**) "Direct correlation function: Hard sphere fluid" *J. Chem. Phys*, **63**, pp. 601-607.

[81]- M. Iwamatsu (**1993**) "Calculation of the structure factor of expanded liquid cesium using the random phase approximation with one-component-plasma reference", *Physica B*, **183**, pp. 419-427.

[82]- N. B. Vargaftik, E. B. Gelman, V. F. Kozhevnikov, S. P. Naursakov (1990)
"Equation of state and critical point of cesium", *International journal of thermophysics*, 11, pp. 467-476.

[83]- H. B. Singh, A. Holz (1983) "Structure factor of liquid alkali metals", *Phys. Rev.* A, 28, pp. 1108.

[84]- G. Franz, W. Freyland, W. Gläser, F. Hensel, E. Schneider (1980) "Structure of expanded liquid rubidium by neutron diffraction", *Le Journal de Physique Colloques*, 41, pp. 194.

[85]- L. A. Blagonravov, S. N. Skovorod'ko, A. S. Krylov, L. A. Orlov, V. A. Alekseev,
E. E. Shpilrain (2000) "Phase transition in liquid cesium near 590 K", *J. non-cryst. Solids*, 277, pp.182-187.

Abstract

In this work, the structure of alkali liquid Cesium was by using structure factor S(k)calculations. An analytical expression for Fourier transform direct correlation function, c(k), which obtained by Herrera for hard-core Yukawa fluid (H-Y), used to calculate of S(k). This analytical expression obtained from the Ornstein-Zernike equation in the mean spherical approximation (MSA). In this work, hard-core Yukawa potential considered as an effective potential. For this purpose, the equation of state of Ghatee-Bahadori was used to calculate the Yukawa potential well depth parameters at a wide range of temperature and density. Besides, molecular diameter of H-Y was calculated by Barker-Henderson method in every temperature. Using the presented model, the behavior of structure factor of alkali liquid Cesium has been carried out in a wide range of thermodynamic states. Obtained results were compared with evaluable experimental values. Which shown a reasonable agreement especially in high densities. In addition, it was indicated that the proposed model can be predict S(0) values accurately in the dense states. Investigated the temperature and density dependency of Yukawa potential well depth in two ranges of isotherms including 400-900 K and 1000-2000 K. An equation for Yukawa potential well depth parameter was presented for T=600-900 K and T=1200-1800 K thermodynamic regions vs. temperature and density. The capability of equations obtained was investigated by predicting the structure factor of other alkali liquid metals. Results obtained show a well agreement with the experimental data.

Keywords: Liquid alkali metals, Structure factor, Hard-core Yukawa fluid, Mean spherical approximation, Direct correlation function.


Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

Prediction of static structure factor for liquid alkali metals based on the mean spherical approximation (MSA) using hard-core Yukawa interaction (H-Y)

Kobra Singh

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

February 2016