





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده‌ی علوم پایه

گروه شیمی

پیش بینی رفتار تابع همبستگی مستقیم گازهای نجیب با استفاده از توابع پتانسیل موثر

دانشجو:

سیده فاطمه حکیمی

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

استاد مشاور:

دکتر زهرا کلانتر

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیرماه ۱۳۸۸

«خوشید راستاره درپای ریختن سناوار است،

افسوس کہ دست ما کوتاہ است»

تقدیم بہ:

پدرم

چشان مہربان مادرم

برادران عزیزم کہ راہ تحصیل را بر من ہموار ساختند

خواہر عزیزم

روح پاک عزیزان از دست رفتہ ام.

سپاس و ستایش پروردگاری را که معلم اول است و دانای اعظم و هیچ اثری را امکان وجود نیست مگر به اجازت وجود واجبش. حال که در پرتو عنایات پروردگار موفق به انجام این پروژه شدم بر خود لازم می دانم از تمامی عزیزانی که در این راه مرا یاری نمودند سپاسگزاری نمایم. از استاد گرامی جناب آقای دکتر نیکوفرد به خاطر همکاریهای لازم در کلیه مراحل اجرای پروژه تشکر و قدردانی می کنم. همچنین از استاد عزیز خانم دکتر کلانتر که مشاوره این پروژه را بر عهده داشتند نیز کمال تشکر را دارم. همراهی و لطف بی دریغ دوستان عزیزم را که افتخار دوستی با ایشان از هر افتخاری بالاتر است را می ستایم و سربلندی و سلامتی آنها را از اینزد متعال خواستارم. ذکر نامی از دوستان نشد که مبادا حافظه یاری نکند و غباری بر دل عزیزان نشیند. در پایان در میان آن چه آموختمام هیچ نمی دانم و در مانده ام و نمی دانم چگونه و با چه زبانی از خانواده ام که همواره در طول تحصیل پشتیبانم بوده اند تشکر کنم.

چکیده

توابع توزیع نقش بسیار مهمی در بسط و گسترش نظریه‌های سیال چگال دارند. با محاسبه‌ی این توابع می‌توان بسیاری از خصوصیات ترمودینامیکی سیال چگال را ارزیابی نمود. در این پایان‌نامه سعی بر این است که رفتار تابع همبستگی مستقیم سیالات ساده‌ی تک‌اتمی را با استفاده از نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی اول و بکارگیری تابع پتانسیل موثر در نواحی مختلف ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گیرد.

مطابق مدل ارائه‌شده در این تحقیق تابع همبستگی مستقیم بر اساس روش اختلال مرتبه‌ی اول به دو سهم مغزی و دنباله تقسیم گردید. در این تقسیم‌بندی قسمت مغزی تابع همبستگی مستقیم معادل با تابع همبستگی مستقیم پرکاش-ایویک برای سیال کرات سخت در نظر گرفته شد با این تفاوت که قطر مولکولی کره‌ی سخت به حالت ترمودینامیکی سیستم (دما و چگالی) وابسته است. سهم دنباله‌ی تابع همبستگی مستقیم به صورت نمایی و به شکل تابع  $f$  - مایر فرض شد. هم‌چنین پتانسیل برهم‌کنش سیستم از نوع پتانسیل جفت لنارد-جونز (۶-۱۲) انتخاب گردید.

به منظور بررسی رفتار تابع همبستگی مستقیم سیال در نواحی مختلف ترمودینامیکی پارامترهای بین مولکولی مدل پتانسیل در هر دما و چگالی از حل معادله حالت تراکم‌پذیری بر اساس نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی اول و اطلاعات  $pVT$  سیال چگال محاسبه شد. بدین‌منظور قطر مولکولی موثر سیال در هر همدما برای نواحی چگال ( $\rho \geq 1.8\rho_c$ ) بدست آمد که با مشاهده‌ی روند تغییرات اندک آن با چگالی از وابستگی آن به چگالی صرف‌نظر گردید. عمق چاه پتانسیل موثر نیز با حل معادلات انتگرالی بر اساس مدل ارائه شده برای هر دما و چگالی قابل محاسبه می‌باشد.

بررسی‌ها نشان داد که نتایج مدل ارائه شده در دماهای بالا و چگالی‌های کم و نیز با افزایش چگالی به سمت نقطه‌ی بحرانی از توافق بهتری با داده‌های تجربی برخوردار است. با توجه به تقریب‌های بکاررفته در محاسبه‌ی پارامترهای بین مولکولی موثر و پتانسیل جفت سیستم، مدل ارائه شده در نواحی که تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه و تقریب  $PY$  از اعتبار بیشتری برخوردار است کارایی بهتری را نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: تابع همبستگی مستقیم، تابع پتانسیل موثر، نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی اول، پارامترهای

بین مولکولی

صفحه

فهرست مطالب

## فصل اول:

۱- مقدمه ای بر سیال چگال..... ۱

## فصل دوم: نظریه های سیال چگال

۱-۲- پتانسیل برهم کنش بین مولکولی..... ۱۲

۱-۱-۲- تابع انرژی- پتانسیل بین مولکولی برای مولکول های ساده..... ۱۳

۲-۱-۲- انرژی پیکربندی و جمع ناپذیری پتانسیل..... ۱۵

۲-۲- پتانسیل موثر در مایعات..... ۱۹

۳-۲- تابع توزیع شعاعی ( $RDF$ )..... ۲۰

۴-۲- استخراج خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از تابع  $g(r)$ ..... ۲۷

۵-۲- تابع همبستگی مستقیم ( $DCF$ )..... ۲۹

۶-۲- تقریب های  $PY$  و  $HNC$ ..... ۳۴

۷-۲- تقریب های پرنندچین ( $HNC$ )..... ۳۷

۸-۲- تقریب پرکاش-ایویک ( $PY$ )..... ۳۷

۹-۲- نظریه ی اختلال در سیالات چگال..... ۴۲

۱۰-۲- فاکتور ساختار سیال..... ۴۴

## فصل سوم: بررسی رفتار تابع همبستگی مستقیم سیالات آرگون و زنون با استفاده از تابع پتانسیل موثر

۱-۳- تعریف تابع همبستگی مستقیم بر اساس تئوری اختلالی مرتبه ی اول..... ۴۷

۵۲	.....ارائه‌ی مدل پتانسیل برهم‌کنش سیستم
۵۴	.....۳-۳- محاسبه‌ی پارامترهای بین‌مولکولی موثر
۵۷	.....۱-۳-۳- محاسبه‌ی قطر مولکولی موثر
۶۲	.....۲-۳-۳- روش محاسبه‌ی عمق چاه پتانسیل
۶۴	.....۱-۲-۳-۳- تقریب زدن مساحت به کمک مستطیل‌ها
۶۴	.....۲-۲-۳-۳- مساحت زیر ناحیه‌ی محصور شده
۶۵	.....۳-۲-۳-۳- وجود انتگرال ریمان
۶۸	.....۳-۳-۳- پیش‌بینی رفتار تابع همبستگی مستقیم سیالات آرگون و زنون

#### فصل چهارم:

۷۲	.....بحث و نتیجه‌گیری
۸۶	.....آینده‌نگری
۸۷	.....مراجع

#### فهرست اشکال:

۳	.....شکل ۱-۱- تغییرات انرژی برهم‌کنش دو مولکول فرضی بر حسب فاصله
---	--



شکل-۱-۲- فاکتور تراکم‌پذیری بر حسب چگالی کاهش‌یافته برای همدماهای مختلف بر اساس نظریه‌ی نظریه‌ی لنارد- جونز- دونشایر وقتی که برهم‌کنش مولکول‌ها تا سومین لایه‌ی مولکولی در نظر گرفته شود. .... ۷

شکل-۱-۲- نمایش برهم‌کنش‌های ممکن در یک پیکربندی از ۴ مولکول ..... ۱۶

شکل-۲-۲- تابع توزیع شعاعی برای یک سیال چگال و تناسب آن با لایه‌های تشکیل شده نسبت به مولکول مرکزی..... ۲۳

شکل-۳-۲- تابع توزیع شعاعی  $g(r)$  و تطابق آن با پتانسیل کاهش یافته‌ی میدان متوسط  $\frac{w(r)}{\epsilon}$  برای یک سیال چگال ..... ۲۴

شکل-۴-۲- دیاگرام تابع توزیع شعاعی سیال آرگون با استفاده از داده‌های پراش نوترون در دمای ۸۵ کلوین ..... ۲۵

شکل-۵-۲- رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۵۰۰ ذره گاز لنارد-جونز در  $\frac{kT}{\epsilon} = 0.1$  و  $\rho = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  ..... ۲۶

شکل-۶-۲- رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۵۰۰ ذره سیال لنارد-جونز. در  $\frac{kT}{\epsilon} = 1$  و  $\rho = 0.5 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  ..... ۲۶

شکل-۶-۲- رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۲۰۰۰ ذره کریستال لنارد-جونز در  $\frac{kT}{\epsilon} = 0.5$  و  $\rho = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  ..... ۲۶

شکل-۸-۲- تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آنها بر حسب فاصله‌ی کاهش یافته ..... ۳۲

شکل-۹-۲- تغییرات تابع  $c(r)$  در سیال واقعی بر حسب چگالی کاهش یافته  $(\eta)$  ..... ۳۳

شکل-۱۰-۲- تغییرات تابع  $c(r)$  در سیال واقعی بر حسب دما  $(T)$  ..... ۳۳

شکل-۱۱-۲- تغییرات تابع همبستگی مستقیم  $c_{PY}(r)$  بر حسب فواصل کاهش یافته برای سیال

کرات سخت در چگالی‌های کاهش یافته الف)  $\rho^* = 0.85$  ب)  $\rho^* = 0.65$  ج)  $\rho^* = 0.55$  د)  $\rho^* = 0.45$  ..... ۳۹

شکل-۱۲-۲- نتایج پراش نوترون ساختار سیال آرگون در  $\rho = 12/3 \text{ nm}^{-3}$  و  $T = 350 \text{ K}$  ..... ۴۵

شکل-۳-۱- نمودار تابع همبستگی مستقیم تجربی سیال آرگون در دو حالت ترمودینامیکی متفاوت..... $\frac{\varepsilon}{k}$  ۴۸

شکل-۳-۲- الف: پتانسیل برهم کنش دو اتم ب: تابع  $f$  - مایر آن بر حسب فاصله‌ی دو اتم..... $\frac{\varepsilon}{k}$  ۵۱

شکل-۳-۳- دیاگرام مدل پتانسیل جفت در فواصل کاهش یافته بر اساس نظریه‌ی اختلال ارائه شده در معادلات ۳-۱۴ و ۳-۱۵..... $\frac{\varepsilon}{k}$  ۵۴

شکل-۳-۴- برای تعریف مساحت ناحیه‌ی زیر نمودار  $f$  از  $a$  تا  $b$ ، ناحیه را با مستطیل‌های محاطی تقریب می‌زنیم و مساحت مستطیل‌ها را با هم جمع می‌کنیم..... $\frac{\varepsilon}{k}$  ۶۳

شکل-۳-۵- نمودار تابع  $a(r)$  سیال زنون بر حسب فاصله‌ی کاهش یافته  $(r^* = \frac{r}{a})$  در  $T=320\text{K}$ ..... $\frac{\varepsilon}{k}=219/764$ ,  $\rho=10/662 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$ ,  $a=0/3432 \text{nm}$  ۶۹

شکل-۳-۶- نمودار تابع  $a(r)$  محاسبه شده‌ی سیال آرگون بر حسب فاصله‌ی کاهش یافته  $(r^* = \frac{r}{a})$  در  $T=112\text{K}$ ..... $\frac{\varepsilon}{k}=54/405$ ,  $a=0/2866 \text{nm}$ ,  $\rho=9/1 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  ۶۹

شکل-۴-۱- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه شده‌ی سیال آرگون بر حسب فواصل کاهش یافته در  $T=20\text{K}$ ..... $\frac{\varepsilon}{k}=114/995$  ۷۳

شکل-۴-۲- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه شده‌ی سیال آرگون بر حسب فواصل کاهش یافته در  $T=150\text{K}$ ..... $\frac{\varepsilon}{k}=114/083$ ,  $\rho=19/182 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$ ,  $a=0/2945 \text{nm}$  ۷۳

شکل ۳-۴- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه‌شده‌ی سیال آرگون بر حسب فواصل کاهش یافته در  $\rho=20/981 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  (--- ---)  $\frac{\epsilon}{k}=97/242, T=140\text{K}, a=0/2753\text{nm}$  (—) :

۷۴..... $\frac{\epsilon}{k}=123/652, T=150\text{K}, a=0/2945\text{nm}$

شکل ۴-۴- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه‌شده‌ی سیال زنون بر حسب فواصل

کاهش یافته در  $\rho=7/692 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  (--- ---)  $\frac{\epsilon}{k}=217/069, T=40\text{K}, a=0/3343\text{nm}$  (—) :

۷۴..... $\frac{\epsilon}{k}=163/942, T=290\text{K}, a=0/3441\text{nm}$

شکل ۵-۴- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه‌شده‌ی سیال آرگون با  $C(r)$  تجربی در

۷۶.....مدل  $\frac{\epsilon}{k}=130/939, \rho=19/546 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, a=0/2987\text{nm}, T=163/15\text{K}$  (---) تجربی، (---) مدل :

شکل ۶-۴- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه‌شده‌ی سیال آرگون با  $C(r)$  تجربی در

۷۶.....مدل  $\frac{\epsilon}{k}=99/141, \rho=13/432 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, a=0/2987\text{nm}, T=163/15\text{K}$  (---) تجربی، (---) مدل :

شکل ۷-۴- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه‌شده‌ی سیال آرگون در  $a=0/2987\text{nm}, T=163/15$

۷۷..... $\frac{\epsilon}{k}=130/939, \rho=19/546 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  (---) تجربی، (---) مدل، (---) [۴۲] :

شکل ۸-۴- مقایسه‌ی رفتار تابع  $S(k)$  بر حسب  $k$  محاسبه‌شده‌ی سیال زنون در در منطقه‌ی فوق بحرانی  $(-\bullet-)$  :  $\frac{\epsilon}{k}=163/942, \rho=7/692 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, a=0/3441\text{nm}, T=290\text{K}$  ;  $\frac{\epsilon}{k}=163/942, \rho=7/692 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, a=0/3343\text{nm}, T=40\text{K}$  ; (---) :

۷۸..... $\frac{\epsilon}{k}=217/069, \rho=7/692 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$

شکل ۹-۴- مقایسه‌ی رفتار تابع  $S(k)$  بر حسب  $k$  محاسبه‌شده‌ی سیال زنون در منطقه‌ی فوق

بحرانی و  $T=320\text{K}, a=0/3432\text{nm}, \rho=7/692 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  ;  $\frac{\epsilon}{k}=180/208, \rho=10/662 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  ; (---) :

۷۹..... $\frac{\epsilon}{k}=219/764$

شکل ۱۰-۴- روند تغییرات قطر مولکولی موثر محاسبه‌شده‌ی سیال آرگون بر حسب دما..... ۸۱

شکل ۱۱-۴- روند تغییرات قطر مولکولی موثر محاسبه‌شده‌ی سیال زنون بر حسب دما در ناحیه‌ی

فوق بحرانی..... ۸۱

شکل-۴-۱۲- روند تغییرات عمق چاه پتانسیل موثر محاسبه شده بر حسب دما برای (.....):

سیال آرگون در  $\rho = 13/300 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  (- - -): سیال زنون در  $\rho = 4/188 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  (.....): سیال زنون در

.....  $\rho = 7/692 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  ۸۴

### فهرست جداول:

جدول-۲-۱- تقسیم بندی انواع خوشه‌های مولکولی در بسط دیاگرامی تابع  $c(r)$  ..... ۳۵

جدول-۲-۲- تفاوت‌های بین تقریب‌های  $(HNC)$  و  $(PY)$  ..... ۳۸

- جدول ۳-۱- قطر مولکولی موثر محاسبه شده برای سیال آرگون در ناحیه چگال ..... ۵۸
- جدول ۳-۲- قطر مولکولی موثر محاسبه شده برای سیال زنون در ناحیه چگال ..... ۶۱
- جدول ۳-۳- عمق چاه پتانسیل محاسبه شده برای سیال آرگون ..... ۶۶
- جدول ۳-۴- عمق چاه پتانسیل محاسبه شده برای سیال زنون ..... ۶۷
- جدول ۴-۱- مقایسه‌ی پارامتر بین مولکولی عمق چاه پتانسیل موثر بدست آمده از مدل ارائه شده با پارامترهای محاسبه شده از سایر منابع  $\epsilon^* = \frac{\epsilon}{k}$  ..... ۸۰
- جدول ۴-۲- روند تغییرات قطر مولکولی موثر محاسبه شده‌ی سیال زنون ..... ۸۲
- جدول ۴-۳- روند تغییرات عمق چاه پتانسیل موثر محاسبه شده‌ی سیال آرگون ..... ۸۳
- جدول ۴-۴- روند تغییرات عمق چاه پتانسیل موثر محاسبه شده‌ی سیال زنون ..... ۸۳

## فصل اول

### مقدمه‌ای بر سیال چگال

هدف نهایی در بسیاری از نظریه‌های مربوط به سیال چگال<sup>۱</sup> پیش‌بینی خواص ماکروسکوپی سیستم با استفاده از پتانسیل برهم‌کنش جفت بین ذرات تشکیل دهنده‌ی آن است. بنابراین همواره در صنعت و تکنولوژی شناخت سیالات، بررسی و محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی آنها بسیار مهم می‌باشد. سیالات در علوم مختلف از جمله شیمی، بیوشیمی<sup>۲</sup> و مهندسی شیمی<sup>۳</sup> کاربردهای فراوانی دارند. از جمله روش‌های معمول در مکانیک آماری برای محاسبه‌ی خواص میکروسکوپی مایعات معادلات انتگرالی، نظریه‌های اختلال و شبیه‌سازی کامپیوتری<sup>۴</sup> می‌باشد [۱،۲،۳].

در نخستین تلاش‌هایی که برای شناخت و بررسی کمی مایعات انجام گرفته آنها را به صورت ساختار پیوسته در نظر می‌گیرند. اولین کار موفقیت‌آمیز برای بهبود تقریب پیوستگی و محاسبه‌ی برخی از پدیده‌های ماکروسکوپی مایعات با توجه به برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی آنها توسط لاپلاس انجام شده است. از مدت‌ها پیش معلوم شده که چگالی معین یک مایع نشان دهنده‌ی دافعه‌ی بین مولکول‌های آن در فواصل کوتاه است. از طرفی نیروی چسبندگی بین جامدات نشانه‌ی جاذبه‌ی میان مولکول‌های تشکیل دهنده‌ی آن است. در سال ۱۸۵۰ برتوله نشان داد که در مایعات نیز قدرت جاذبه‌ی معینی وجود دارد، از همین رو ایده‌ی مولکول‌های نفوذناپذیر مطرح شد، به این معنی که یک جفت مولکول قادر نیستند بیش از فاصله‌ی معینی به یکدیگر نزدیک شوند. این فاصله قطر موثر مولکولی نام دارد و در فواصل بیش از آن مولکول‌ها بر یکدیگر نیروی جاذبه اعمال می‌کنند. به واسطه‌ی این نیروی جاذبه مولکول‌های مایع به یکدیگر پیوسته‌اند. (شکل (۱-۱)) [۴]. در بررسی نظری مایعات باید از روش‌هایی که طبیعت چندذره‌ای مایعات را در نظر می‌گیرند استفاده کرد. در این زمینه، روش‌های تقریبی زیادی بر اساس مکانیک آماری وجود دارد [۵].

---

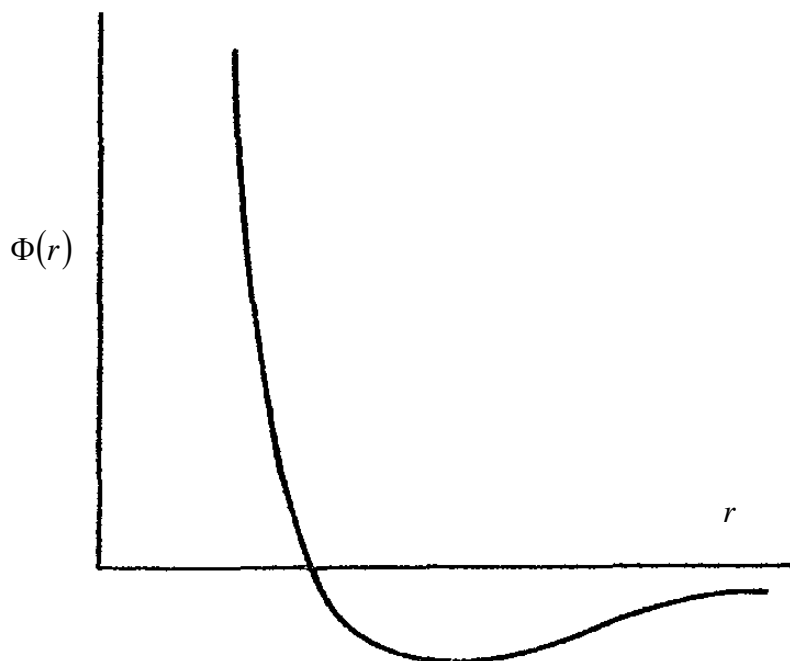
<sup>۱</sup> - Dense Fluids

<sup>۲</sup> - Biochemistry

<sup>۳</sup> - Chemical engineering

<sup>۴</sup> - Computer simulation

به عنوان یک ایده‌ی بنیادی می‌توان خواص توده‌ای ماده را به توابع برهم‌کنش میان مولکول‌های مجزا مرتبط نمود. بعد از نتایج کلاسیکی واندروالس در سال ۱۸۷۳، پیشرفت به سوی نظریه‌ی میکروسکوپی بسیار اندک بود تا این که کرک‌وود<sup>۱</sup> در سال ۱۹۳۵ کار خود را در تصحیح نظریه‌ی گاز کامل شروع کرد و میزان جاذبه‌ی مولکول‌ها و همچنین اندازه‌ی معین آنها را مورد بررسی قرار داد این کار موجب شد تا معادلات حالتی بدست آید که بتوان با آنها شکل نواحی بحرانی و برخی از خواص فاز مایع را که پیش از این با فرض گاز ایده‌آل قابل توصیف نبود پیش‌بینی و تفسیر کرد [۴].



شکل ۱-۱- تغییرات انرژی برهم‌کنش دو مولکول فرضی بر حسب فاصله [۴]

امروزه مطالعه و بررسی سیالات چگال از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا به دلیل ماهیت حدواسطی که این سیالات دارند (حد واسط بین گاز و جامد) محاسبات مربوط به آنها بسیار پیچیده‌تر می‌باشد. در این سیستم‌ها مولکول‌ها آن قدر به هم نزدیک‌اند که نمی‌توان از برهم‌کنش بین آنها صرف‌نظر کرد و خواص ماده دقیقاً به میزان چنین برهم‌کنش‌هایی بستگی دارد. در این سیالات

<sup>۱</sup> - Kirkwood



توزیع ذرات با گازها و هم‌چنین جامدات تفاوت قابل ملاحظه‌ای دارد و همین موضوع باعث شده است که پیشرفت نظریه‌ی سیالات چگال در مقایسه با جامدات و گازها به تاخیر انداخته شود [۵].

می‌دانیم که در گازهای ایده‌آل توزیع ذرات کاملاً تصادفی و مولکول‌ها دارای حرکت انتقالی سریع<sup>۱</sup> هستند. هم‌چنین حجم مولکولی در مقایسه با فاصله‌ی بین ذرات بسیار کوچک است و میزان برهم‌کنش‌ها به سمت صفر میل می‌کند. بررسی این سیستم‌ها به راحتی امکان پذیر است و می‌توان از برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی صرف‌نظر کرد و با استفاده از معادله حالت گاز ایده‌آل ( $pV=nRT$ ) خواص ترمودینامیکی آنها را محاسبه نمود. نقطه‌ی مقابل گازها سیستم‌های بلوری یا جامدات هستند که در آنها توزیع ذرات کاملاً منظم است و اتم‌ها یا مولکول‌ها در اندازه و شکل معین به طور منظم در مکان‌های مشخصی از شبکه توزیع شده‌اند. به دلیل نظم بلندبردی<sup>۲</sup> که در جامدات وجود دارد رفتارشان بر اساس تابع توزیع و فرکانس‌های اصلی قابل تعیین است [۶، ۲]. سیالات چگال روند کاملاً متفاوتی دارند. برای این سیالات هیچ مدل ساده و قابل قبولی وجود ندارد که در شکل‌گیری نظریه این سیالات به عنوان یک تخمین اولیه موثر باشد. در این سیالات حجم متوسط مولکولی حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد بزرگتر از حجم خود مولکول است بنابراین هر مولکول به وسیله‌ی ۸ الی ۱۲ تا از نزدیک‌ترین مولکول‌های همسایه‌اش احاطه می‌شود [۸، ۷].

اگر یک مولکول فرضی را در سیال به عنوان مبنا، مولکول مرکزی در نظر بگیریم مشاهده می‌شود که به دلیل دافعه‌ی شدیدی که میان مولکول‌ها در فواصل کمتر از قطر مولکولی ایجاد می‌شود اولین لایه از مولکول‌ها در فاصله‌ی کمی بزرگتر از قطر مولکولی (منطبق با مینیمم چاه پتانسیل) در اطراف مولکول مرکزی تشکیل می‌شوند اما تعداد این لایه‌ها بسیار محدود است، به طوری که حدوداً پس از سه قطر مولکولی میزان برهم‌کنش‌ها به صفر میل می‌کند و مولکول‌ها دیگر نسبت به مولکول مرکزی دارای نظم نیستند. بنابراین در این سیالات نظم موضعی<sup>۳</sup>، یا کوتاه‌برد، حاکم است.

---

<sup>۱</sup>- Rapid translational motion

<sup>۲</sup>- Long-range ordering

<sup>۳</sup>- Local ordering

از این رو دافعه‌ی بین‌مولکولی نقش اصلی را در ساختار سیالات چگال بر عهده دارند. به دلیل نظم کوتاه برد در مایعات بررسی‌های نظری این سیالات از مهم‌ترین و پیچیده‌ترین مسائل مکانیک آماری است [۵،۷،۹].

در حقیقت پیچیدگی بررسی سیالات چگال عمدتاً به رفتار دسته‌جمعی مولکول‌ها مربوط است تا به خواص مولکول‌های منفرد، زیرا حضور مولکول‌های همسایه در اطراف مولکول مرکزی، خواص آن (مانند توزیع بار الکتریکی) را شدیداً تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱۰].

با وجود تمام این مسائل سیالات چگال از یک سری قاعده‌بندی‌های<sup>۱</sup> کلی تبعیت می‌کنند. با توجه به اینکه رفتار یک سیستم به برهم‌کنش ذرات سازنده‌ی آن ربط دارد، می‌توان نتیجه گرفت که یک پتانسیل برهم‌کنش عمومی بین ذرات سازنده در تمام سیستم‌های چگال وجود دارد. به طور مشخص انتظار می‌رود که برهم‌کنش‌های موثر جفت در تمام سیالات از یک قاعده‌بندی کلی تبعیت کنند. زیرا چنین پتانسیل عمومی منجر به پیروی سیالات چگال از قوانین عام می‌شود. قاعده‌هایی نظیر معادله حالت ایم-سانگ-میسون<sup>۲</sup>، معادله‌ی تیت-مارناگان<sup>۳</sup> وجود نقطه‌ی همرسی در نمودار ضریب کشیدگی بر حسب حجم مولی، معادله حالت نیمه تجربی ویتر<sup>۴</sup>، خط زینو<sup>۵</sup>، معادله حالت نیمه تجربی دیترز<sup>۶</sup>، قاعده‌ی هوانگ و اکانل<sup>۷</sup>، معادله حالت قاعده‌ی همدمای خطی<sup>۸</sup> و معادله حالت عمومی برای سیستم‌های چگال، از این جمله‌اند [۱۱].

برای توصیف ساختار و خواص ترمودینامیکی این سیالات چگال نظریه‌های مختلفی ارائه شده است که نظریه‌ی لنارد-جونز-دونشایر<sup>۹</sup> یا نظریه‌ی شبکه یا نظریه‌ی حجم آزاد و یا

---

<sup>۱</sup> - Regularities

<sup>۲</sup> - Ihm-Song-Mason

<sup>۳</sup> - Tait-Marnagan

<sup>۴</sup> - Vitr

<sup>۵</sup> - Zeno line

<sup>۶</sup> - Deters

<sup>۷</sup> - Huang and Ocanell

<sup>۸</sup> - Linear Isoterm Regularity

<sup>۹</sup> - Lennard-Jones-Devonshire

نظریه‌ی حفره یکی از قدیمی‌ترین آنهاست [۷]. این نظریه که به نظریه‌ی سلول<sup>۱</sup> نیز معروف است، اساساً نظریه‌ی حالت جامد می‌باشد و بکار بردن آن برای مایعات نیازمند استفاده از تقریب‌های اضافی است که بر اساس آنها بتوان حالت مایع را با مدلی از حالت جامد نمایش داد. در این نظریه فرض می‌شود که هر مولکول در سلولی محبوس است که جداره‌ی آن را نزدیک‌ترین همسایه‌های آن تشکیل می‌دهند. چنین فرضی بیشتر برای جامدات واقعیت دارد. هم‌چنین فرض می‌شود که مولکول حبس شده در سلول تحت تاثیر پتانسیل برهم‌کنش با مولکول‌های جداره حرکت می‌کند. از طرفی در یک گاز رقیق، مولکول کاملاً آزاد است تا در تمام حجم ظرف حرکت کند. به دلیل این آزادی اضافی، مولکول‌های گاز دارای آنتروپی اشتراکی هستند که این آنتروپی در بلورها وجود ندارد [۵].

نظریه‌ی لنارد-جونز-دونشایر یک نظریه‌ی کاملاً مولکولی است. ماهیت این نظریه به گونه‌ای است که برای سیالات چگال در دماهای پایین که مایع به جامد بیشتر شبیه است مناسب می‌باشد. این نظریه بعداً برای مواردی تعمیم داده شده است که برهم‌کنش‌های مولکول‌های حبس شده با مولکول‌های دورتر نیز در آن منظور شده است. این نظریه رفتاری را برای سیالات بسیار متراکم پیش‌بینی می‌کند که با واقعیت مطابقت دارد. این واقعیت در شکل (۱-۲) نشان داده شده است. در این شکل با در نظر گرفتن سلول سه جداره برای مولکول حبس شده، فاکتور تراکم پذیری محاسبه و برای دماهای کاهش‌یافته‌ی مختلف رسم شده است. ملاحظه می‌شود که این نمودار یک نقطه‌ی هم‌رسی<sup>۲</sup> را پیش‌بینی می‌کند. چنین نقطه‌ی هم‌رسی برای سیالات چگال فوق‌بحرانی (با دانسیته‌ی بالاتر از مایع معمولی) واقعاً وجود دارد. این پیش‌بینی را می‌توان یک موفقیت برای این نظریه به حساب آورد [۵]. یکی دیگر از نظریه‌هایی که برای سیالات ارائه شده است معادله حالت ویریا<sup>۳</sup> است. در این مدل سیستم  $N$  ذره‌ای را به یک سری خوشه‌های یکتایی، دوتایی، سه‌تایی و ... مستقل تقسیم می‌کنند و سهم هر کدام از خوشه‌ها را در معادله حالت منظور می‌نمایند. واضح است که چنین

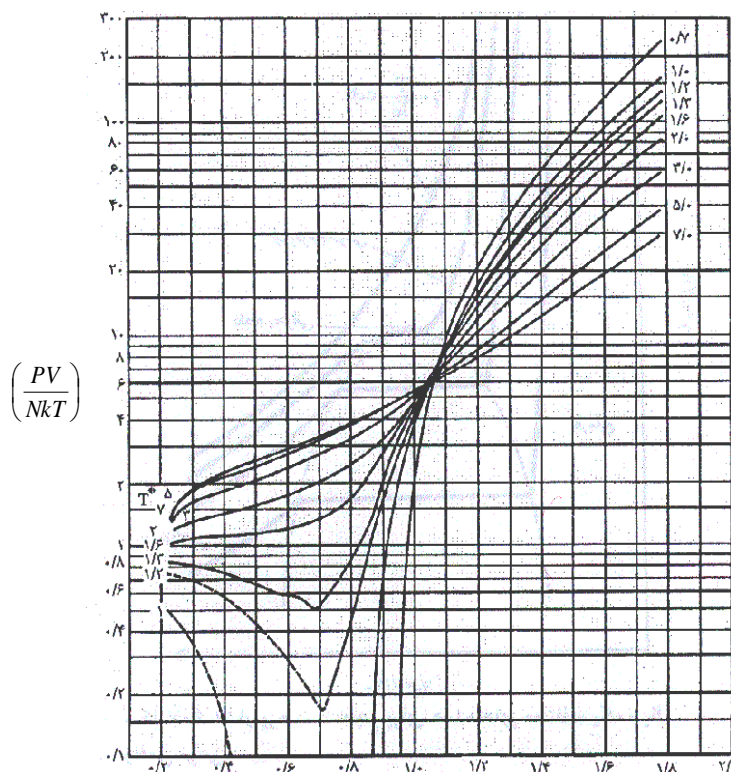
---

<sup>۱</sup>- Cell theory

<sup>۲</sup>- Intersection point

<sup>۳</sup>- Virial state equation

مدلی برای سیالات چگال کارایی چندانی ندارد. این مشکل از آنجا ناشی می‌شود که یافتن خوشه‌های یکتایی، دوتایی، سه‌تایی و مستقل در چنین سیستم‌هایی امکان‌پذیر نیست زیرا هر مولکول همواره با حدود ده مولکول دیگر برهم‌کنش دارد. به همین دلیل لازم است که مدل و نظریه‌های مناسب‌تری برای سیالات چگال ارائه شود [۱۲].



$$\left( \frac{1}{v^*} - \frac{\sigma^*}{v} \right)$$

شکل ۱-۲- فاکتور تراکم‌پذیری بر حسب دانسیته‌ی کاهش‌یافته برای همدم‌های مختلف بر اساس نظریه‌ی نظریه‌ی لنارد-جونز-دونشایر وقتی که برهم‌کنش مولکول‌ها تا سومین لایه‌ی مولکولی در نظر گرفته شود [۱۱].

از مطالعه‌ی ساختار سیالات چگال با استفاده از پراش اشعه‌ی  $X^1$  و پراش نوترون<sup>۲</sup> و پی‌بردن به نظم کوتاه‌برد<sup>۳</sup> در این سیالات، نظریه‌های جدیدی بر اساس توابع توزیع شکل گرفت یکی از این توابع، تابع

<sup>۱</sup>- X-ray scattering  
<sup>۲</sup>- Neutron Scattering  
<sup>۳</sup>- Short-range-ordering

همبستگی جفت<sup>۱</sup> یا تابع توزیع شعاعی جفت<sup>۲</sup> ( $RDF$ )، است [۷،۶]. این تابع اهمیت خاصی در نظریه‌های سیالات چگال دارد زیرا اگر انرژی پتانسیل سیستم  $N$  ذره‌ای از فرض جمع‌پذیر جفت‌گونه<sup>۳</sup> پیروی کند در این صورت می‌توان تمام کمیت‌های ترمودینامیکی سیال را بر حسب این تابع محاسبه کرد [۱۴،۱۳].

تابع همبستگی جفت را می‌توان به طور تجربی از پراش اشعه‌ی  $X$  و پراش نوترون به دست آورد [۱۴،۱۵]. به دلیل اهمیت این تابع تلاش‌هایی در جهت محاسبه‌ی آن از روش‌های نظری نیز انجام شده است، که معادله ایون-بورن-گرین<sup>۴</sup> ( $YBG$ )، کرک‌وود و فیشر-کل<sup>۵</sup> مثال‌هایی از این قبیل هستند [۷]. معادله‌ی ایون-بورن-گرین، با در نظر گرفتن انرژی پیکربندی سیستم<sup>۶</sup> به صورت جمع‌پذیر جفت‌گونه و استفاده از تقریب برهنه‌ی<sup>۷</sup> برای توابع توزیع سه‌تایی و ... به دست آمده است که در حد چگالی‌های پایین اعتبار دارد و ضرایب دوم و سوم ویریا به طور دقیق از آن حاصل می‌شود [۱۶،۱۴]. همچنین تلاش‌هایی برای محاسبه‌ی تابع همبستگی جفت بر اساس مدل پتانسیل برهنه‌کنش صورت گرفته است. یکی از این روش‌ها حل معادله‌ی اورنشتین-زرنیک<sup>۸</sup> ( $OZ$ )، است. اورنشتین و زرنیک تابع همبستگی کل<sup>۹</sup>  $h(r) = g(r) - 1$ ، را به دو سهم مستقیم و غیرمستقیم تقسیم کردند. سهمی از این تابع که به برهنه‌کنش مستقیم یک جفت ذره در سیستم  $N$  ذره‌ای مربوط می‌شود تابع همبستگی مستقیم<sup>۱۰</sup>  $c(r)$  نام دارد [۲،۱۷]. این تابع از طریق آزمایشات اشعه‌ی  $X$  و اشعه‌ی نوترون نیز قابل تعیین است. تابع همبستگی مستقیم در مقایسه با تابع توزیع شعاعی جفت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. اول اینکه تمام خواص ترمودینامیکی سیالات چگال را می‌توان با استفاده از این تابع و بدون در نظر گرفتن فرض جمع‌پذیر جفت‌گونه که در چگالی‌های بالا اعتبار

<sup>۱</sup> - Pair correlation function

<sup>۲</sup> - Radial distribution function

<sup>۳</sup> - Pairwise additive approximation

<sup>۴</sup> - Yven-Born-Green

<sup>۵</sup> - Fisher-Cole

<sup>۶</sup> - Configuration energy

<sup>۷</sup> - Superposition approximation

<sup>۸</sup> - Ornstein and Zernike

<sup>۹</sup> - Total correlation function

<sup>۱۰</sup> - Direct correlation function

ندارد بدست آورد. دوم اینکه تابع همبستگی مستقیم بر خلاف تابع توزیع شعاعی جفت حتی در نقطه‌ی بحرانی<sup>۱</sup> نیز مشاهده می‌شود [۱۷، ۱۸].

با توجه به اهمیتی که تابع همبستگی مستقیم برای سیالات چگال دارد نظریه‌های مختلفی برای تعیین این تابع ارائه شده است. به عنوان مثال تقریب هایپرنتدچین<sup>۲</sup>، یا تقریب HNC<sup>۳</sup>، و تقریب پرکاش-ایویک<sup>۴</sup>، یا تقریب PY<sup>۵</sup>، از این جمله‌اند که در فصل بعدی بطور مبسوط در مورد تابع توزیع شعاعی، تابع همبستگی مستقیم و تقریب‌های ذکر شده در بالا مطالبی ارائه خواهد شد. [۱۹].

در این پروژه آن دسته از سیالات چگال که اصطلاحاً «سیالات ساده»<sup>۶</sup> نامیده می‌شوند مورد بررسی قرار می‌گیرند. در مکانیک آماری تعادلی برای سیالات ساده، ذرات دارای تقارن کروی و نیروها از نوع مرکزی هستند. بهترین مثال سیالات ساده، مایع گازهای نادر<sup>۵</sup> یا سیالات تک اتمی است که دارای برهم‌کنش‌هایی هستند که فقط تابع فاصله می‌باشند.

در این سیالات انرژی پتانسیل پیکربندی سیستم با فرض جمع‌پذیر جفت‌گونه به صورت زیر نشان داده می‌شود:

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

که  $\Phi(1,2,3,\dots,N)$  انرژی پیکربندی  $N$  ذره،  $\phi(ij)$  برهم‌کنش جفت و فاکتور  $\frac{1}{2}$  برای اجتناب از دو بار شمارش برهم‌کنش‌های جفت می‌باشد. واضح است که این تقریب در چگالی‌های بالا قابل قبول نیست چون برهم‌کنش‌های سه‌ذره‌ای به طور مشخص بر انرژی پیکربندی سیستم اثر می‌گذارند. بنابراین در این تحقیق اثر برهم‌کنش‌های سه‌ذره‌ای و بالاتر به صورت ارائه‌ی یک مدل پتانسیل جفت موثر<sup>۶</sup> که در برگیرنده‌ی اثرات محیط در انرژی پیکربندی است، لحاظ شده است. [۲۰، ۶].

<sup>۱</sup>- Critical point

<sup>۲</sup>- Hypernetted-Chain

<sup>۳</sup>- Percus-Yevick

<sup>۴</sup>- Simple fluid

<sup>۵</sup>- Liquid noble gasses

<sup>۶</sup>- Effective pair potential

به منظور پیش‌بینی رفتار تجربی تابع همبستگی مستقیم در حالات مختلف ترمودینامیکی سعی می‌شود پارامترهای بین‌مولکولی با استفاده از نظریه‌ی اختلال و روش‌های نرم‌افزاری بدون نیاز به محاسبات پیچیده، با تعریف مدلی برای پتانسیل جفت موثر و تابع همبستگی مستقیم محاسبه شود. به همین منظور در فصل دوم و سوم توضیحاتی در مورد تابع پتانسیل موثر، توابع توزیع و نظریه‌ی اختلال در سیالات ارائه خواهد شد. نهایتاً در فصل چهارم نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی و همچنین نتایج حاصل از سایر روش‌های نظری که در مراجع قابل دسترس هستند مقایسه خواهد شد.

## فصل دوم

### نظریه های سیال چگال



توابع توزیع دارای نقش کلیدی در ترمودینامیک آماری برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیالات می‌باشند که می‌توان با استفاده از تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه آن را به محاسبه‌ی تابع توزیع جفت (همبستگی شعاعی) و یا همبستگی مستقیم تبدیل نمود. برای محاسبه‌ی تابع همبستگی بین ذرات نیاز به شناخت برهم‌کنش‌های بین ذرات سیستم و بکارگیری یک سری معادلات انتگرالی پیچیده می‌باشد. مطالعات زیادی جهت بدست آوردن تابع پتانسیل کل از طریق در نظر گرفتن سیستم دودره‌ای و در نهایت سه‌ذره‌ای انجام شده است. امروزه سعی می‌شود تا با تعیین پتانسیل جفت موثر بتوان توابع توزیع را جهت محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیستم بدست آورد. در صورت پیش‌بینی رفتار توابع همبستگی سیال چگال می‌توان رفتار تجربی خواص ترمودینامیکی سیستم را پیش‌بینی نمود تا بتوان از این طریق مشکلات ناشی از آزمایشات تجربی پرهزینه و وقت‌گیر را تا اندازه‌ای تعدیل نمود.

از این رو در این فصل نیروهای بین‌مولکولی و انواع مدل‌های پتانسیل بیان می‌شود. سپس در ادامه انواع توابع توزیع و اهمیت آنها در ترمودینامیک آماری معرفی و با تعریف تابع پتانسیل موثر برای مدل‌سازی تابع همبستگی مستقیم، رفتار این تابع با استفاده از وابستگی پارامترهای پتانسیل به دما و چگالی در نواحی مختلف ترمودینامیکی بررسی خواهد شد.

## ۲-۱- پتانسیل برهم‌کنش بین‌مولکولی

برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی عوامل بنیادی در نظریه‌های مدرن و شبیه‌سازی مولکولی<sup>۱</sup> هستند [۲۱]. همه‌ی مواد توسط نیروهای بین‌ذرات نگه‌داشته می‌شوند و قبل از مطالعه‌ی خصوصیات شیمیایی مولکول‌ها بایستی در مورد برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی و انرژی که بر این برهم‌کنش‌ها غلبه می‌کند آگاهی کافی داشته باشیم [۲۲]. در واقع شمار زیادی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد

---

<sup>۱</sup> - Molecular simulation

مانند فاکتور تراکم‌پذیری<sup>۱</sup>، فشار، انرژی شبکه<sup>۲</sup>، فشار بخار<sup>۳</sup>، ضریب ژول-تامسون<sup>۴</sup>، فوگاسیته<sup>۵</sup>، پتانسیل شیمیایی<sup>۶</sup> و ... به پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی آنها وابسته است. تلاش‌های بسیار زیادی برای ایجاد ارتباط بین پتانسیل برهم‌کنش جفت و خواصی که به صورت تجربی قابل اندازه‌گیری هستند مثل ضریب دوم ویریا، خواص انتقالی<sup>۷</sup> و داده‌های پراش نوترون انجام شده است. در حقیقت ارتباط بین خواص ترمودینامیکی (ماکروسکوپی) و برهم‌کنش‌های مولکولی بسیار پیچیده است و معرفی یک تابع منحصر به فرد برای پتانسیل برهم‌کنش‌ها که توافق بسیار خوبی هم با داده‌های تجربی خواص انتقالی و هم با خواص تعادلی<sup>۸</sup> داشته باشد در واقع غیر ممکن است [۲۳].

## ۲-۱-۱- تابع انرژی-پتانسیل بین مولکولی برای مولکول‌های ساده

هر خاصیت ترمودینامیکی برای یک گاز ایده آل  $X^{id}$ ، می‌تواند با صحت قابل قبولی توسط مکانیک آماری محاسبه شود. در سیالات غیر ایده‌آل و جامدات یک سهم اضافی ناشی از حضور نیروهای بین‌مولکولی برای هر خصوصیت  $X$  (اعم از ترمودینامیکی و انتقالی) وجود خواهد داشت که در تمام موارد ارزیابی انتگرال پیکربندی<sup>۹</sup>  $Z$ ، نقش قابل ملاحظه‌ای را دارد. برای هر خاصیت ترمودینامیکی  $X$ ، می‌توان انتگرال پیکربندی، را این چنین بدست آورد. محاسبه این انتگرال شامل دو مرحله است:

(۱) ارزیابی و سنجش انرژی پتانسیل کل  $\Phi$ ، برای تمام جهت‌گیری‌ها و موقعیت‌های ممکن از برهم‌کنش مولکول‌ها

(۲) ارزیابی و محاسبه‌ی  $Z$  با استفاده از نتایج مرحله‌ی ۱

<sup>۱</sup>- Compressibility factor

<sup>۲</sup>- Lattice energy

<sup>۳</sup>- Steam pressure

<sup>۴</sup>- Joel-Thomson coefficient

<sup>۵</sup>- Fugacity

<sup>۶</sup>- Chemical potential

<sup>۷</sup>- Transport properties

<sup>۸</sup>- Equilibrium

<sup>۹</sup>- Configuration integral

انرژی پتانسیل کل  $\Phi$  زمانی که تمام مولکول‌های یک سیستم کاملاً از هم جدا هستند در فواصل بین مولکولی بسیار بزرگ به سمت صفر میل می‌کند. اما اگر فرض کنیم که مولکول‌های سیستم به هم نزدیک شوند مقدار انرژی پتانسیل توسط مشخصات مختلف مولکول‌های تشکیل دهنده‌ی سیستم شامل فاصله‌ی بین‌مولکولی، موقعیت مولکول‌ها و تعداد مولکول‌هایی که با یکدیگر برهم‌کنش دارند تعیین می‌شود. وضعیت خاصی از موقعیت و نحوه‌ی جهت‌گیری مولکول‌ها، کنفیگوراسیون (پیکربندی) سیستم نامیده می‌شود.

همیشه برای ساده‌سازی محاسبات به منظور ارزیابی انرژی پتانسیل کل از فرضیاتی استفاده می‌شود که به قرار زیر است:

- (۱) انرژی پتانسیل بین مولکولی جفت را فقط برای یک جفت منزوی<sup>۱</sup> از مولکول‌ها در نظر بگیریم.
  - (۲) انرژی کنفیگوراسیون یک سیستم متشکل از تعداد زیادی مولکول، جمع همه‌ی انرژی‌های مربوط به جفت‌های منزوی را شامل می‌شود. این فرض به تقریب جمع‌پذیری جفت‌گونه معروف است.
  - (۳) پتانسیل جفت فقط به فاصله‌ی بین مراکز جرم وابسته است.
  - (۴) بکارگیری معادلات تحلیلی شامل یک یا چند خاصیت وابسته به ثابت‌های مولکولی برای تعیین انرژی پتانسیل جفت به صورت تابعی بر حسب فاصله‌ی بین مراکز مولکولی.
- در بین تقریب‌های فوق‌الذکر فرضیات ۱ و ۲ باعث ایجاد خطاهایی در چگالی‌های بالا می‌شوند که معمولاً به علت کوچکی قابل صرف‌نظر کردن است و مشکلی ایجاد نمی‌کند. فرض ۳ تنها برای مولکول‌های تک‌اتمی صدق می‌کند، زیرا در اینگونه مولکول‌ها بارهای الکتریکی به صورت تقارن کروی پخش شده‌اند. صحت فرض ۴ به تعریف معادله‌ی تحلیلی برای پتانسیل جفت منزوی واقعی وابسته است.

دانش و شناخت ما درباره‌ی برخوردهای بین مولکولی از دو منبع نظریه‌ی کوانتوم و آزمایشات تجربی سرچشمه می‌گیرد. محاسبه‌ی مقادیر انرژی بین‌مولکولی از نظریه‌ی کوانتوم نیاز به حل

---

<sup>۱</sup> - Isolate pair

معادله‌ی موج برای یک جفت مولکول دارد که این روش در حال توسعه و پیشرفت می‌باشد. ولی منابع تجربی شامل اندازه‌گیری خواص گاز رقیق (مانند ضریب دوم ویریال، ویسکوزیته و ...)، طیف‌های مولکولی و آزمایشات پراش مولکولی است [۲۰].

## ۲-۱-۲- انرژی پیکربندی و جمع‌ناپذیری پتانسیل

برای محاسبه‌ی انرژی پتانسیل کل  $\Phi$ ، هر نوع پیکربندی با  $N$  مولکول بهتر است  $\Phi$  را به صورت مجموعه‌ای از آرایش‌های مستقل از هم تبدیل کنیم. این جمع‌بندی دربرگیرنده‌ی همه‌ی جفت‌های  $i$  و  $j$ ، سه‌تایی‌های  $i, j, k$  و چهارتایی‌های  $i, j, k, l$  و ... ممکن می‌باشد. به عبارتی برای انرژی پتانسیل خواهیم داشت:

$$\Phi = \sum_{i<j} \phi_{ij} + \sum_{i<j<k} \Delta\phi_{ijk} + \sum_{i<j<k<l} \Delta\phi_{ijkl} + \dots + \Delta\phi_{123\dots N} \quad (1-2)$$

که در معادله‌ی بالا هر یک از پارامترها به صورت زیر معرفی می‌شود:

$\phi_{ij}$ : انرژی پتانسیل بین یک جفت منزوی در موقعیت‌های  $i$  و  $j$  که به صورت مجزا تحت تأثیر مولکول‌های دیگر نمی‌باشند.

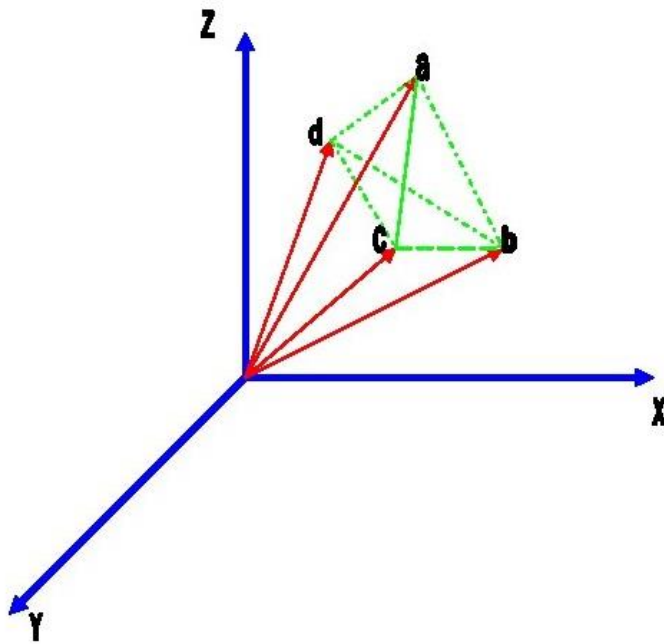
$\Delta\phi_{ijk}$ : انرژی پتانسیل افزایشی متقابل بین ۳ موقعیت  $i, j$  و  $k$  است که ناشی از تغییرات توزیع بار الکترون (تابع موج)، ایجاد شده توسط جفت منزوی در موقعیت  $i$  و  $j$  زمانی که مولکول سوم در نزدیکی موقعیت  $k$  قرار دارد.

$\Delta\phi_{123\dots N}$ : انرژی پتانسیل افزایشی مشخصه‌ی کل سیستم که آرایش‌های قبلی را شامل نمی‌شود.

برای مثال انرژی پتانسیل کل برای سیستمی متشکل از ۴ مولکول ۱، ۲، ۳ و ۴ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Phi_{1234} = \phi_{12} + \phi_{23} + \phi_{34} + \phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{24} + \Delta\phi_{123} + \Delta\phi_{234} + \Delta\phi_{134} + \Delta\phi_{124} + \Delta\phi_{1234} \quad (2-2)$$

پیکربندی خاصی از برهم‌کنش‌های ۴ مولکول در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل ۲-۱- نمایش برهم کنش‌های ممکن در یک پیکربندی از ۴ مولکول [۱۸].

عبارت‌های موجود در معادله‌ی (۲-۲) از لحاظ بزرگی به صورت زیر کاهش می‌یابند:

$$\sum \phi_{ij} > \sum \Delta \phi_{ijk} > \sum \Delta \phi_{ijkl} > \dots > \Delta \phi_{123\dots N} \quad (۳-۲)$$

انرژی پتانسیل  $\Phi$ ، در یک سیستم از مولکول‌ها جمع‌پذیر است زمانی که همه عبارات بالا صفر باشند به استثنای  $\phi_{ij}$ ، که جمع برهم کنش‌های جفت تنها را شامل می‌شود. جمع‌پذیری در این جا به معنی جمع‌پذیر جفت‌گونه است. در سیستم‌های بسیار رقیق نزدیک به گاز ایده‌آل انرژی پیکربندی عملاً جمع انرژی‌های جفت می‌باشد. به هر حال تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه در چگالی‌های بالا همان‌طور که ذکر شد باعث ایجاد خطاهایی می‌شود. بررسی اثرات جمع‌ناپذیری پتانسیل در محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی نیز پیچیده می‌باشد زیرا این اثرات معمولاً کوچک هستند و پتانسیل جفت دقیقاً شناخته شده نمی‌باشد. بنابراین بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده‌ی خصوصیات ترمودینامیکی حاصل از پتانسیل جفت اختلاف وجود خواهد داشت.

نظریه‌ی کوانتوم عبارتی را برای سهم جذبه‌ی آرایش سه‌ذره‌ای ( $\Delta\phi_{ijk}$ )، به دست می‌آورد اما مقدار دافعه‌ی غیرافزایشی به سختی محاسبه و ارزیابی می‌شود. چنین محاسباتی توسط مارگنا<sup>۱</sup> و کستنر<sup>۲</sup> انجام گرفته است. به عنوان مثال محاسبات نشان می‌دهد که سهم جمع‌ناپذیری انرژی داخلی برای سیال آرگون در نقطه‌ی سه‌گانه ۵ تا ۱۰ درصد افزایش می‌یابد [۲۰].

خصوصیات مواد نتیجه‌ای از خصوصیات منحصر به فرد مولکول‌های تشکیل دهنده‌ی آنهاست [۲۲]. نیروهای بین‌مولکولی به وضع قرار گرفتن مولکول‌ها نسبت به یکدیگر و فاصله‌ی بین آنها بستگی دارد و برهم‌کنش‌های مولکولی نتیجه‌ای از اثرات بلندبرد<sup>۳</sup> و کوتاه‌برد<sup>۴</sup> هستند. بررسی برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در سیستم‌های چگال بسیار پیچیده تر از برهم‌کنش‌های جفت منزوی است این پیچیدگی ناشی از سهم جمع‌ناپذیری پتانسیل برای نیروهای سه‌ذره‌ای، چهارذره‌ای و ... می‌باشد [۲۳].

همان‌طور که آشکار است خواص ترمودینامیکی اطلاعات با ارزشی را درباره‌ی نیروهای بین‌مولکولی سیستم ارائه می‌دهند و بالعکس. بنابراین پیدا کردن پتانسیلی که بتواند در ناحیه‌ی وسیعی از حالت‌های ترمودینامیکی مختلف دقیق باشد بسیار مهم است از این رو مدل‌های مختلفی را برای نمایش برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در نظر می‌گیرند. برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی می‌تواند توسط تعدادی از مدل‌های پتانسیل جفت معرفی شوند که عمده‌ترین آنها به شرح زیر می‌باشد.

۱- پتانسیل کرات سخت<sup>۵</sup> ( $HS$ )

۲- پتانسیل چاه مربعی<sup>۶</sup> ( $SW$ )

۳- پتانسیل ساترلند<sup>۷</sup> ( $ST$ )

---

<sup>۱</sup>- Margenau

<sup>۲</sup>- Kestner

<sup>۳</sup>- Long range

<sup>۴</sup>- Short range

<sup>۵</sup>- Hard Sphere

<sup>۶</sup>- Square Well

<sup>۷</sup>- Sutherland

۴- پتانسیل یوکاوا<sup>۱</sup> ( $Yu$ )

۵- پتانسیل لنارد- جونز<sup>۲</sup> ( $LJ$ )

۶- پتانسیل کیهارا<sup>۳</sup>

۷- پتانسیل نمائی<sup>۴</sup> ( $6 - \exp$ )

۸- پتانسیل عزیز و اسلامان<sup>۴</sup>

۹- پتانسیل استوک-مایر<sup>۵</sup>

۱۰- پتانسیل باکینگهام اصلاح شده<sup>۶</sup>

۱۱- اکسی-تلا-موتو<sup>۷</sup> ( $ATM$ ) [۲۴،۲۱]

در میان مدل‌های پتانسیل ذکر شده جفت، مدل پتانسیل لنارد-جونز نسبت به سایر مدل‌ها واقع بینانه‌تر بوده و به اندازه‌ی قابل قبولی نشان‌دهنده‌ی پتانسیل واقعی بین مولکول‌های بدون بار است. پتانسیل کیهارا ضریب دوم ویرال را دقیق‌تر از پتانسیل لنارد-جونز پیش‌بینی می‌کند و بیشترین کاربرد پتانسیل یوکاوا برای سیستم‌های یونی<sup>۸</sup> می‌باشد [۲۵].

از جمله، کاربردهای مدل‌های پتانسیل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

(۱) محاسبه‌ی خصوصیات انتقالی و تعادلی

(۲) تعیین خصوصیات دیاگرام فازها<sup>۹</sup> در سیستم‌های کلاسیکی

(۳) محاسبه‌ی ضرایب ویرال

(۴) بررسی واکنش‌های شیمیایی و رفتار فازهای مایع در مهندسی شیمی [۲۵].

---

<sup>۱</sup> - Yukawa

<sup>۲</sup> - Lenard-Joens

<sup>۳</sup> - Kihara

<sup>۴</sup> - Aziz-Slaman

<sup>۵</sup> - Stoke-mayer

<sup>۶</sup> - Modyfiy Backingham

<sup>۷</sup> - Axilrod-Teller and Muto

<sup>۸</sup> - Ionic system

<sup>۹</sup> - Phase diagrams

از آنجایی که پتانسیل جفت منزوی به تنهایی و بدون در نظر گرفتن سایر برهم کنش ها قادر به توصیف صحیح رفتار سیال چگال نمی باشد به همین منظور در این تحقیق به جای استفاده از پتانسیل جفت منزوی از پتانسیل جفت موثر استفاده شده است که در بخش بعد به توصیف آن می پردازیم.

## ۲-۲- پتانسیل موثر در مایعات

یکی از گسترده ترین کاربردهای پتانسیل موثر مدل سازی برهم کنش های مولکولی جهت محاسبه ی خصوصیات ترمودینامیکی سیالات خالص و محلول ها می باشد.

پتانسیل موثر  $\Phi_{eff}$ ، پتانسیلی است که می تواند خاصیتی نظیر  $X$  از یک سیستم را بازآرایی کند که دقیقاً برابر مقدار  $X$  با استفاده از پتانسیل اصلی سیستم  $\Phi$ ، می باشد. به عبارت دیگر  $\Phi_{eff}$  وابسته به حالت و شرایط ترمودینامیکی است و مقدار آن برای هر خاصیت متفاوت  $X$  از سیستم با پتانسیل  $\Phi$ ، تغییر خواهد کرد.

$$X(\rho, T; \Phi_{eff}) = X(\rho, T; \Phi) \quad (۴-۲)$$

از آنجایی که پتانسیل موثر به حالت و خصوصیات سیستم وابسته است اگر پتانسیل جفت ذره را در اختیار داشته باشیم با محاسبه ی آن برای مجموعه ای از حالت های ترمودینامیکی مختلف می توان پتانسیل موثر را محاسبه کرد. از طرفی اگر شناخت صریح و روشنی از پتانسیل واقعی در سیال واقعی وجود نداشته باشد، اما بتوان خصوصیات ترمودینامیکی را از آزمایش های تجربی برای تعدادی از حالت های ترمودینامیکی به دست آورد می توان با محاسبه ی پتانسیل موثر خصوصیات سیستم را برای گروهی از حالت های مختلف ترمودینامیکی بررسی کرد. ولی باز هم پتانسیل موثر یک فهم کلی و اساسی را از تمام برهم کنش های بین مولکولی موجود در یک سیستم نتیجه نمی دهد [۲۵، ۲۶].



## ۲-۳- تابع توزیع شعاعی (RDF)

تابع توزیع شعاعی در مکانیک آماری و نظریه‌ی حالت مایع سیالات اهمیت بسیار زیادی دارد. در سیالات واقعی تابع توزیع شعاعی می‌تواند توسط آزمایشات پراش اشعه‌ی  $X$  و پراش نوترون به صورت تجربی به دست آید.

به وسیله‌ی تابع توزیع شعاعی می‌توان نقش نیروهای دافعه و جاذبه را از پتانسیل برهم‌کنش جفت در ساختار سیال مطالعه کرد. بنابراین بدست آوردن یک عبارت تحلیلی مناسب برای  $RDF$  در شیمی فیزیک حالت مایع بسیار مهم می‌باشد. به خوبی مشخص شده است که معادلات انتگرالی متنوعی از نظریه‌ی کلاسیکی سیالات تابع توزیع شعاعی را نتیجه می‌دهد. این توابع ضریب دوم و سوم ویریا را اصلاح می‌کنند [۲۷، ۱۴]. نظریه‌های نوینی که در زمینه‌ی سیالات و مخلوط آنها وجود دارد از مفهوم تابع توزیع شعاعی بسیار بهره گرفته‌اند. معمولاً این نظریه‌ها در توصیف مایعات و مخلوط مایعات بسیار موفق هستند، تابع توزیع شعاعی ساختار میانگینی از یک مایع را نشان می‌دهد. این تابع توصیف کننده‌ی افت و خیز چگالی حول اتم یا مولکول مرکزی است. تابع توزیع شعاعی مثالی از یک تابع همبستگی جفت است که بیان می‌کند چگونه، اتم‌ها در یک سیستم به طور متوسط از نظر فاصله در اطراف یک مولکول توزیع می‌شوند. از نظر کمی، تابع توزیع شعاعی ساختار یک مایع را بر حسب احتمال یافتن سایر ذرات در یک فاصله‌ی مشخص از اتم مرکزی نسبت به حالتی که توزیع ذرات یکنواخت است، نشان می‌دهد [۵].

در این قسمت ابتدا تابع توزیع شعاعی سیستم  $N$  ذره‌ای  $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$  را برای یک سیستم بسته که به آن مجموعه‌ی کانونیکال<sup>۱</sup> می‌گوییم تعریف می‌کنیم. در این مجموعه تعداد ذرات  $(N)$  حجم  $(V)$  و دمای سیستم  $(T)$  ثابت فرض شده است. برای هر ذره در یک سیستم  $N$  ذره‌ای تمیزناپذیر در حجم  $V$  و در دمای  $T$  داریم:

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta \Phi_N} dr_1 \dots dr_n \quad (۵-۲)$$

<sup>۱</sup> - Canonical ensemble

که  $Z_N$  انتگرال پیکربندی،  $\Phi_N$  پتانسیل برهم کنش  $N$  ذره و  $\beta = \frac{1}{kT}$  است.

احتمال این که ذره ۱ حول  $r_1$  در المان حجم  $dr_1$  و ذره ۲ حول  $r_2$  در المان حجم  $dr_2$  و به طور کلی ذره  $j$  حول  $r_j$  در المان حجم  $dr_j$  باشد چنین معرفی می شود:

$$P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N = \frac{e^{-\beta\Phi_N}}{Z_N} dr_1 \dots dr_N \quad (6-2)$$

در واقع  $P^{(N)}$  چگالی احتمال است و از انتگرال گیری طرفین معادله (۶-۲) بر روی  $r_{n+1}$  تا  $r_N$  به دست می آید.

احتمال اینکه یکی از ذرات حول  $r_1$  در المان حجم  $dr_1$ ، یکی حول  $r_2$  در المان حجم  $dr_2$ ، ... و یک ذره حول  $r_n$  در المان حجم  $dr_n$  باشد و پیکربندی سایر مولکول ها هر چه که می خواهد باشد به صورت زیر است:

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

در معادله (۷-۲) ضریب  $\frac{N!}{(N-n)!}$  تعداد راه های انتخاب  $n$  ذره از بین  $N$  ذره و توزیع آن بر اساس

آن چه که گفته شد، است مثلاً برای انتخاب اولین ذره  $N$  حق انتخاب و برای دومی  $N-1$  حق انتخاب وجود دارد. اگر  $n$  را در معادله (۷-۲) مساوی یک قرار دهیم تابع  $\rho^{(1)}(r_1)$  که ساده ترین تابع توزیع است به دست می آید.  $\rho^{(1)}(r_1) dr_1$  احتمال حضور هر ذره حول  $r_1$  در المان حجم  $dr_1$  را نشان می دهد [۲۹، ۲۸، ۱۳].

این احتمال برای تمام نقاط درون یک سیال یکسان است. بنابراین برای سیال می توان چنین

نوشت:

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(r_1) dr_1 = \rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho \quad (8-2)$$

به همین ترتیب تابع احتمال  $\rho^{(n)}$  را می توان با استفاده از معادله (۷-۲) به دست آورد.

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_N) = \rho^n g^{(n)}(r_1, \dots, r_N) \quad (9-2)$$

این تابع بیشتر بر اساس قوانین فیزیکی تفسیر می‌شود. اگر فاصله‌ی بین ذرات در سیستم  $N$  ذره ای افزایش یابد، همبستگی بین ذرات کاهش می‌یابد.  $\rho^{(n)}$  اگر چه به خاطر وجود برهم‌کنش‌ها با  $\rho^n$  متناسب است ولی با آن یکسان نمی‌باشد. زمانی که  $|r_i - r_j| \rightarrow \infty$  میل کند انرژی پیکربندی سیستم در این حالت صفر خواهد شد و در این صورت  $\rho^{(n)}$  با  $\rho^n$  برابر خواهد شد که به آن توزیع تصادفی می‌گویند بنابراین فاکتور  $g^{(n)}(r_1, \dots, r_N)$  برای تصحیح توزیع تصادفی و به عبارت دیگر برای نشان دادن میزان وابستگی بین ذرات به کار می‌رود به همین دلیل به تابع همبستگی معروف است.

بر اساس معادلات (۲-۷)، (۲-۸) و (۲-۱۰)، تابع همبستگی چنین تعیین می‌شود:

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_N) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta \Phi_N} dr_{n+1} dr_N}{Z_N} \quad (10-2)$$

اگر در معادله‌ی (۲-۱۱)  $n$  را برابر با ۲ قرار دهیم، تابع همبستگی جفت یا تابع توزیع شعاعی  $g^{(2)}(r_1, r_2)$  به دست می‌آید. در سیالات متشکل از مولکول‌های کروی و متقارن، این تابع به فاصله بین مولکول‌های ۱ و ۲،  $r_{12}$ ، بستگی دارد معمولاً برای سهولت،  $r_{12}$  را با  $r$  و تابع توزیع شعاعی جفت را با  $g(r)$  و یا  $g(r_{12})$  نشان می‌دهیم [۲۹، ۲۸، ۱۳].

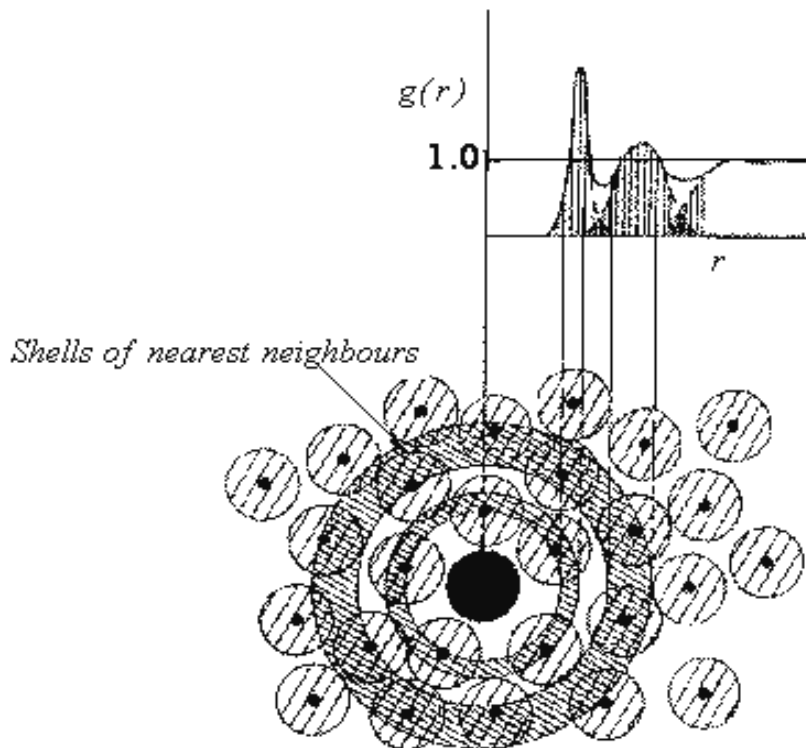
در واقع اگر  $g(r)$  در چگالی  $\rho$  ضرب شود حاصل ضرب  $\rho g(r)$  چگالی موضعی<sup>۱</sup> را در فاصله  $r$  نسبت به مولکول مرکزی نشان می‌دهد. بنابراین تعداد مولکول‌ها حول  $r$  در المان حجم  $dr$  برابر با  $\rho g(r) 4\pi r^2$  است و خواهیم داشت:

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \quad (11-2)$$

زمانی که  $r \rightarrow 0$  میل می‌کند، مولکول‌ها عملاً به صورت کرات سخت عمل می‌کنند. در نتیجه  $g(r) \rightarrow 0$  میل می‌کند. در فاصله‌های زیاد نیز برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی به سمت صفر میل می‌کند، و چگالی موضعی با چگالی متوسط سیستم برابر و  $g(r) = 1$  خواهد شد. در واقع زمانی که  $r \rightarrow \infty$  میل می‌کند، برهم‌کنش موثری بین مولکول مرکزی و سایر مولکول‌ها وجود ندارد. بنابراین

<sup>۱</sup> - Local density

توزیع نسبت به مولکول مرکزی کاملاً تصادفی است [۲۸]. در شکل (۲-۲) تابع توزیع شعاعی برای یک سیال چگال نشان داده شده است [۳۰]. پیک‌هایی که به طور واضح ظاهر شده‌اند، نشان دهنده‌ی این نکته هستند که مولکول‌ها به صورت پوسته‌هایی در اطراف مولکول مرجع (در مبدا) قرار گرفته‌اند. ظهور پیک‌ها در فواصل دورتر نشان دهنده‌ی نظم بیشتر در ساختار ماده است. نوسانات این تابع که با افزایش فاصله میرا می‌شوند، نشان دهنده‌ی نظم کوتاه‌بردی است که در یک مایع تا حدود سه پوسته وجود دارند و بعد از آن، نوسانات حول چگالی میانگین قابل تشخیص نیستند [۵].

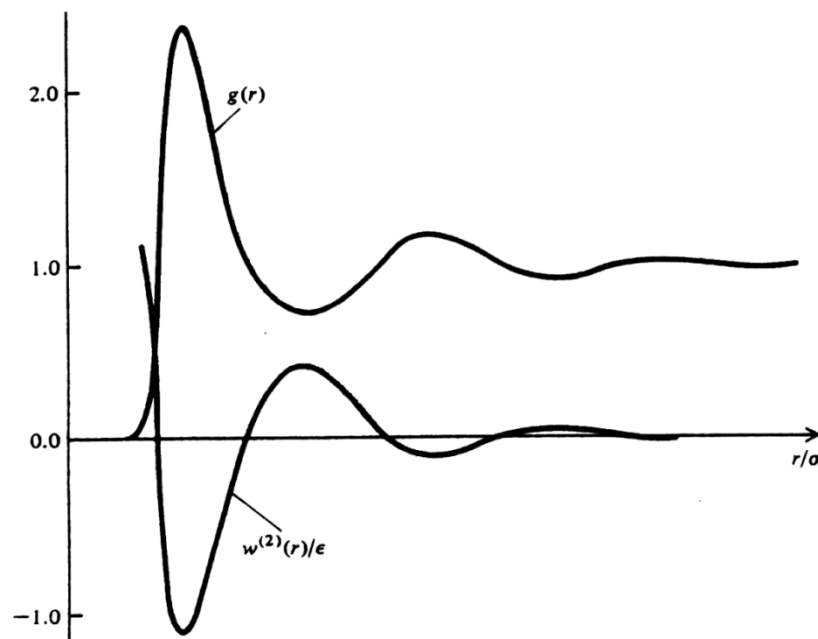


شکل ۲-۲- تابع توزیع شعاعی برای یک سیال چگال و تناسب آن با لایه‌های تشکیل شده نسبت به مولکول مرکزی [۳].

مطابق شکل (۳-۲)  $g(r)$  دارای اولین پیک بلند و تعدادی پیک‌های کوچک‌تر است که با افزایش فاصله، ارتفاع و سطح زیر منحنی پیک‌ها کاهش می‌یابد [۲۸]. موقعیت پیک اول که در حوالی مینیمم چاه پتانسیل  $r_0$ ، قرار دارد، متناسب با مکان هندسی نزدیک‌ترین مولکول‌های همسایه نسبت به مولکول مرکزی است. سطح زیر پیک اول با عدد کئوردیناسیون  $Z_c^1$ ، لایه‌ی اول برابر است با:

$$Z_c = 4\pi \int_0^{r_0} g(r) r^2 dr \quad (۱۲-۲)$$

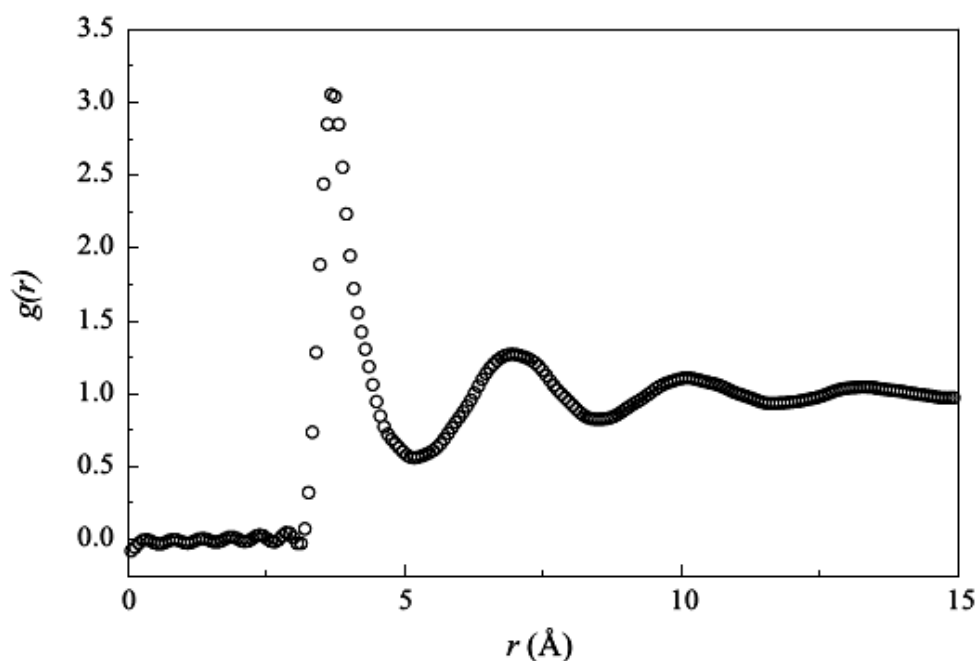
به طور تجربی مشاهده شده است که سطح زیر پیک اول (عدد کئوردیناسیون) با چگالی به طور خطی افزایش می‌یابد، در صورتی که موقعیت آن تغییر چندانی با چگالی ندارد.



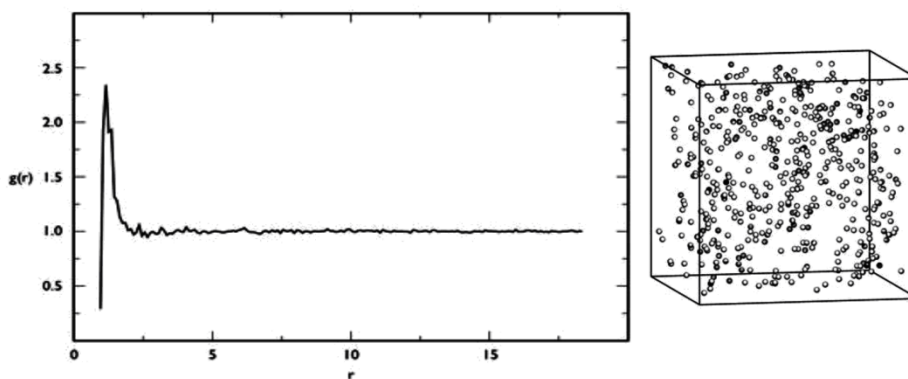
شکل ۳-۲- تابع توزیع شعاعی  $g(r)$  و تطابق آن با پتانسیل کاهش یافته‌ی میدان متوسط  $\frac{w(r)}{\epsilon}$  برای یک سیال چگال [۱۳].

<sup>۱</sup>- Coordination number

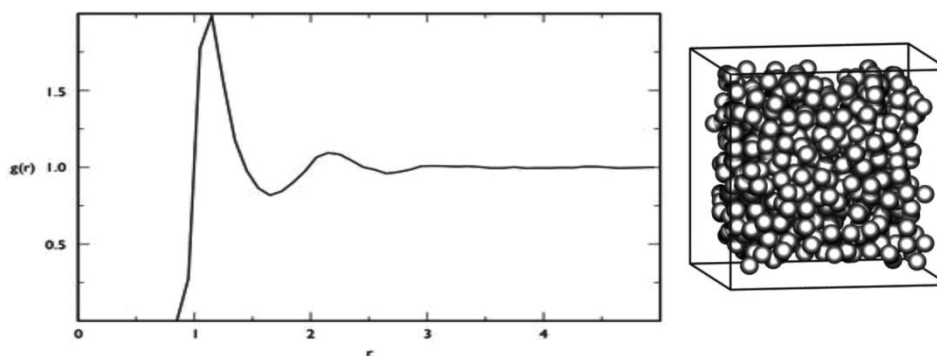
همان‌طور که بیان شد تابع توزیع شعاعی مورد خاصی از توابع توزیع جفت می‌باشد، که می‌تواند علاوه بر روش‌های عددی و آزمایشگاهی از روش‌های شبیه‌سازی نیز با دقت بسیار بالایی به دست آید. در شکل‌های (۲-۴) تا (۲-۷) به ترتیب نمودار تجربی تابع توزیع شعاعی برای سیال تک اتمی آرگون و نیز نمودار تابع توزیع شعاعی همین سیال در سه حالت گاز، مایع و جامد که با استفاده از مطالعات دینامیک مولکولی بدست آمده نشان داده شده است. در شکل‌های (۲-۵) تا (۲-۷) رفتار تابع توزیع شعاعی به خوبی برای سه حالت ماده (جامد، مایع، گاز) بر اساس تراکم مولکولی با هم مقایسه شده است [۳۰].



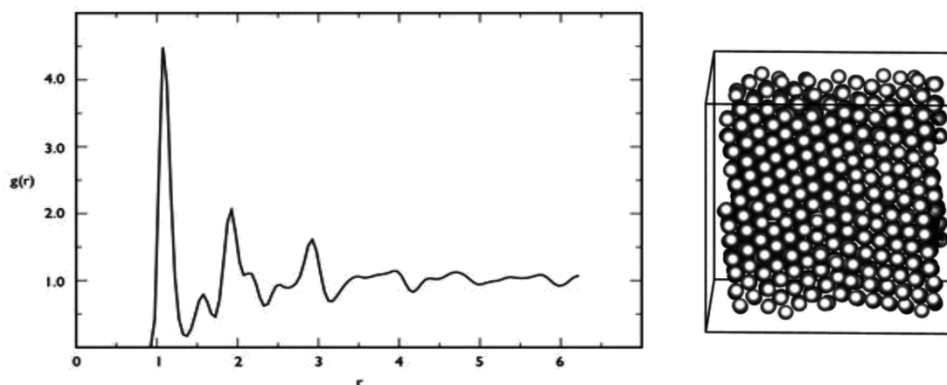
شکل ۲-۴- دیاگرام تابع توزیع شعاعی سیال آرگون با استفاده از داده‌های پراش نوترون در دمای ۸۵ کلوین [۲].



شکل ۲-۵- رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۵۰۰ ذره گاز لنارد- جونز. در  $\frac{kT}{\epsilon} = 1/1$  و  $\rho = 1/1 \frac{mol}{lit}$



شکل ۲-۶- رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۵۰۰ ذره سیال لنارد- جونز. در  $\frac{kT}{\epsilon} = 1/0$  و  $\rho = 0/5 \frac{mol}{lit}$



شکل ۲-۷- رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۲۰۰۰ ذره کریستال لنارد- جونز. در  $\frac{kT}{\epsilon} = 0/5$  و  $\rho = 1/1 \frac{mol}{lit}$

## ۴-۲- استخراج خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از تابع $g(r)$

همان طور که بیان گردید اهمیت محاسبه تابع توزیع شعاعی نمی تواند ناچیز در نظر گرفته شود. در حقیقت اگر بتوان انرژی پیکربندی سیستم  $N$  ذره‌ای،  $\Phi_N$ ، را به صورت تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه در نظر گرفت یعنی:

$$\Phi_N(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \quad (13-2)$$

آن گاه می توان تمام کمیت‌های ترمودینامیکی سیستم مثل انرژی، فشار و پتانسیل شیمیایی را بر حسب تابع همبستگی شعاعی،  $g(r)$ ، بدست آورد. اگر یکی از این توابع ترمودینامیکی محاسبه شود، می توان سایر کمیت‌ها را بر اساس آن تعیین نمود. در این بخش ابتدا ما معادله‌ای را برای انرژی داخلی  $E$ ، استخراج می کنیم، سپس با استفاده از آن معادلاتی را برای سایر کمیت‌های ترمودینامیکی یعنی فشار  $P$ ، و پتانسیل شیمیایی  $\mu$ ، بر حسب  $g(r)$  به دست می آوریم. انرژی داخلی سیستم بر اساس تابع تقسیم کلاسیکی به صورت زیر محاسبه می شود:

$$E = \frac{3}{2} NKT + KT^2 \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (14-2)$$

$$E = \frac{3}{2} NKT + \bar{\Phi} \quad (15-2)$$

جمله‌ی اول معادله‌ی (۱۵-۲) متوسط انرژی جنبشی و جمله‌ی دوم،  $\bar{\Phi}$ ، متوسط انرژی پتانسیل را نشان می دهد که برای آن خواهیم داشت:

$$\bar{\Phi} = \frac{\int \dots \int \Phi e^{-\beta \Phi} dr_1 \dots dr_N}{Z_N} \quad (16-2)$$

حالا با توجه به تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه برای  $\Phi_N$ ، انرژی پتانسیل متوسط به صورت  $\frac{N(N-1)}{2}$  جمله در می آید که شامل انتگرال‌هایی بر روی  $r_1$  تا  $r_N$  است و همگی به نتیجه‌ی یکسانی منجر می شوند. بنابراین می توان نوشت:

$$\bar{\Phi} = \frac{N(N-1)}{2Z_N} \int \dots \int e^{-\beta \Phi} \phi(r_{12}) dr_1 \dots dr_N \quad (17-2)$$



$$\bar{\Phi} = \frac{1}{2} \int \int \phi(r_{12}) \{N(N-1) \frac{\int \dots \int e^{-\beta\Phi} \phi(r_{12}) dr_1 \dots dr_N}{Z_N}\} dr_1 dr_2 \quad (18-2)$$

با توجه به مطالب گفته شده عبارت داخل کروشه در معادله‌ی (۱۸-۲) معادل  $\rho^{(2)}(r_1, r_2)$  است بنابراین خواهیم داشت:

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{2} \int \int \phi(r_{12}) \rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (19-2)$$

با استفاده از معادله‌ی (۹-۲)  $\bar{\Phi}$  به شکل زیر بازآرایی می‌شود:

$$\bar{\Phi} = \frac{\rho}{2} \int_0^\infty \phi(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (20-2)$$

در نتیجه معادلات زیر برای انرژی داخلی  $E$ ، فشار  $P$ ، و پتانسیل شیمیایی  $\mu$ ، سیستم استخراج می‌شود.

$$E = \frac{3}{2} NkT + 2\pi\rho \int_0^\infty g(r) \phi(r) r^2 dr \quad (21-2)$$

$$P = \rho kT - \frac{2\pi\rho^2}{3V} \int_0^\infty r^3 \frac{d\phi(r)}{dr} g(r) dr \quad (22-2)$$

پتانسیل شیمیایی از طریق یک انتگرال دوگانه با  $g(r)$  ارتباط دارد:

$$\mu = kT \ln \rho \Lambda^3 + 4\pi\rho \int_0^\infty \int_0^\infty r^2 \phi(r) g(r; \xi) dr d\xi \quad (23-2)$$

که  $\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{1}{2}}$ ، طول موج گرمایی دوبروی و  $\xi$  پارامتر جفت شدن در سیستم است که بین صفر

و یک تغییر می‌کند [۳۰، ۲۹، ۱۳]. این پارامتر، برهم‌کنش مولکول مرکزی مثلاً، مولکول شماره‌ی ۱ را با

زمین مولکول سیستم به صورت  $\xi \Phi(r_{ij})$  لحاظ می‌کند [۵].

بدین ترتیب می‌توان نشان داد که تمام خواص ترمودینامیکی سیال چگال با استفاده از تابع

توزیع شعاعی جفت قابل تعیین می‌باشد. برای به‌دست آوردن تابع  $g(r)$  نیز روش‌هایی وجود دارد.

اول روش‌های تجربی که مبتنی بر آزمایشات پراکندگی اشعه‌ی  $X$  یا پراش نوترون است. دوم

روش‌های نظری مبتنی بر حل معادلات انتگرالی<sup>۱</sup> و سوم شبیه سازی کامپیوتری است [۳۲،۳]. با وجود همه‌ی این تلاش‌ها هنوز یافتن یک عبارت تحلیلی دقیق برای تابع توزیع شعاعی ممکن نیست اگر چه برای دسته‌ای از سیالات ساده مثل سیال کرات سخت، چاه مربعی و لنارد-جونز عبارت‌های نیمه تجربی ارائه شده است [۱۴]. بنابراین با توجه به محدودیت تعیین تابع توزیع شعاعی، به ویژه در نواحی بحرانی و انتقال فاز و معتبر نبودن فرض جمع‌پذیری پتانسیل پیکربندی در چگالی‌های بالا لازم است برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیالات چگال از توابع توزیع دیگر نیز استفاده شود، تابع همبستگی مستقیم یکی از توابع توزیع است که اهمیت بسیار زیادی در نظریه سیالات چگال دارد و ما در قسمت بعد، آن را معرفی خواهیم کرد.

## ۲-۵- تابع همبستگی مستقیم (DCF)

تابع همبستگی مستقیم،  $c(r)$ ، تابع بسیار مهمی در مطالعه‌ی ساختار سیالات چگال محسوب می‌شود [۱۷] و نقش بسیار مهمی در نظریه‌ی حالت مایع دارد. زیرا اولاً شناخت این تابع به محققین اجازه می‌دهد که تابع همبستگی جفت را به وسیله‌ی ارتباط آن با تابع اورنشترین و زرنیک به دست بیاورند، ثانیاً اطلاعاتی را فراهم می‌آورد که بتوان انرژی آزاد هلتهولمز سیستم را در فشارهای بسیار جزئی و دانسیته‌های متغیر به دست آورد. این تابع را اولین بار اورنشترین و زرنیک (OZ)، در سال ۱۹۱۴ میلادی در پدیده‌ی افت و خیز در ناحیه‌ی بحرانی<sup>۲</sup> معرفی کردند. با شناخت این تابع می‌توان حد پایداری دیاگرام فازهای مختلف را مورد بررسی قرار داد. علی‌رغم این نقش اساسی، در اکثر اوقات محاسبه تابع همبستگی مستقیم توسط روش‌های نظری و یا شبیه سازی کامپیوتری بسیار مشکل است و شناخت بسیار کمی در مورد رفتار این تابع وجود دارد. عمومی‌ترین روش محاسبه‌ی این تابع روش‌های حل عددی و یا نظریه‌ی معادلات انتگرالی می‌باشد [۱،۳۳].

<sup>۱</sup> - Integral equations

<sup>۲</sup> - Critical fluctuation

تابع همبستگی مستقیم به تابع همبستگی کل وابسته است و این موضوع توسط آزمایشات پراش و شبیه‌سازی کامپیوتری تایید شده است. این تابع به عنوان مبنای اساسی برای نظریه‌های مدرن تابع چگالی مورد توجه قرار گرفته است. تابع همبستگی کل  $h(r)$ ، که تأثیر مولکول ۱ را روی مولکول ۲ در فاصله‌ی  $r$  از یکدیگر در سیستم  $N$  ذره‌ای نشان می‌دهد به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1 \quad (25-2)$$

واضح است زمانی که فاصله‌ی بین دو مولکول به  $r \rightarrow \infty$  میل می‌کند چنین همبستگی وجود ندارد و  $h(r) \rightarrow 0$  میل می‌کند. [۲۸، ۳۴] برای سیالات کروی نرمال (سیالاتی که اثرات زاویه‌ای در آن لحاظ نشده است مثل گازهای تک اتمی و سیال متان) هر دو تابع  $c(r)$  و  $h(r)$  تنها به فاصله‌ی بین مولکول‌ها بستگی دارند و توسط معادله‌ی (OZ)، به یکدیگر مربوط می‌شوند. اورنشتین و زرنیک تابع همبستگی کل را به دو سهم جدا تقسیم کردند. سهم اول که تأثیر مستقیم مولکول ۱ بر روی مولکول ۲ را نشان می‌دهد کوتاه‌برد است و آن را تابع همبستگی مستقیم،  $c(r)$  نامیدند. سهم دوم تأثیرات غیرمستقیم مولکول ۱ را روی مولکول ۲ نشان می‌دهد که از برهم‌کنش سایر مولکول‌ها با مولکول اول ناشی می‌شود. بنابراین بر طبق نظریه‌ی (OZ):

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int h(r_{23}) c(r_{13}) dr_3 \quad (26-2)$$

که جمله‌ی اول سهم مستقیم تابع  $c(r)$ ، و جمله‌ی دوم سهم غیر مستقیم تابع  $h(r)$ ، است. برای یک گاز رقیق که  $\rho \rightarrow 0$  همه‌ی اثرات غیرمستقیم به صفر کاهش می‌یابد می‌توان نوشت:

$$h(r_{12}) \rightarrow c(r_{12}) \quad , \quad \rho \rightarrow 0 \quad (27-2)$$

$$g(r_{12}) \rightarrow 1 + c(r_{12}) \quad (28-2)$$

از طرف دیگر در چگالی‌های کم پتانسیل متوسط نیروها با پتانسیل برهم‌کنش جفت برابر می‌گردد. بنابراین با استفاده از معادله‌ی  $g(r) = \exp[-\beta\phi(r)]$  در معادله‌ی (۲۸-۲) خواهیم داشت:

$$c(r_{12}) = \exp\left(-\frac{\phi(r_{12})}{kT}\right) - 1 \quad (29-2)$$

$\phi(r)$ ، کار لازم برای نزدیک کردن دو مولکول از فاصله‌ای که برهم‌کنش میان آنها صفر است تا جایی که فاصله‌ی آنها از یکدیگر  $r$  می‌باشد.

اگر  $kT \gg \phi(r)$  خواهیم داشت:

$$\exp\left(-\frac{\phi(r)}{kT}\right) \rightarrow 1 - \frac{\phi(r)}{kT} + \dots \quad (۳۰-۲)$$

با جایگذاری عبارت بسط (۳۰-۲) در معادله‌ی (۲۹-۲) خواهیم داشت :

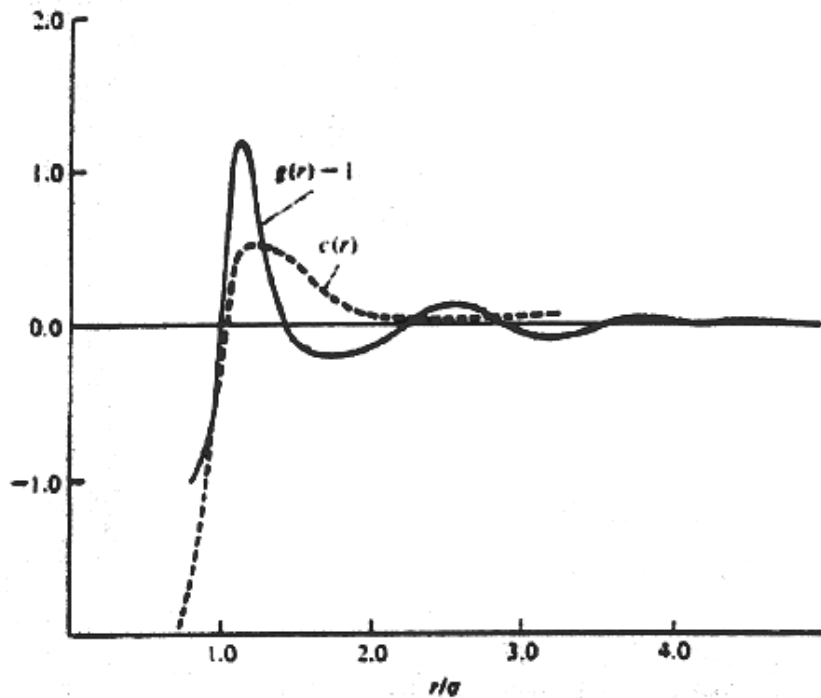
$$-kT\alpha(r) = \phi(r) \quad (۳۱-۲)$$

با توجه به معادله‌ی (۳۱-۲) می‌توان گفت که در چگالی‌های پایین تابع همبستگی مستقیم با پتانسیل برهم‌کنش جفت ارتباط دارد [۲۹،۷].

معادله‌ی (۲۶-۲) فقط یک تعریف ریاضی از  $c(r)$  است و هیچ تفسیر فیزیکی خاصی از تابع همبستگی مستقیم ارائه نمی‌دهد. [۳۵]. ولی با این وجود، این تابع در نظریه‌ی سیالات چگال از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. زیرا این تابع از آزمایشات پراکندگی اشعه‌ی  $X$  و نوترون قابل تعیین است [۳۷]. هم‌چنین می‌توان خواص ترمودینامیکی سیال را با استفاده از این تابع و بدون در نظر گرفتن تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه برای پتانسیل پیکربندی محاسبه کرد، از طرفی مهم‌ترین ویژگی تابع  $c(r)$  کوتاه‌برد بودن آن در مقایسه با تابع  $g(r)$  است [۱۸،۱۷].

کوتاه‌برد بودن  $c(r)$  در مقایسه با  $h(r)$  در شکل (۸-۲) نشان داده شده است. با توجه به این شکل تابع همبستگی مستقیم در فاصله‌های کوچک‌تر از قطر مولکولی  $\sigma$ ، منفی است. در حوالی  $r = \sigma$ ،  $c(r)$  با شیب تندی تغییر علامت می‌دهد و در فاصله‌های بزرگتر از قطر مولکولی رفتاری شبیه تابع  $f$  - مایر دارد (تابع  $f$  - مایر در نظریه‌ی گازهای حقیقی به صورت  $f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1$  معرفی می‌شود) گرچه تا حدی کوچک‌تر از آن است. به عبارت دیگر، سهم تابع  $c(r)$  که در فواصل

کوچک‌تر از  $\sigma$ ، به آن سهم مغزی<sup>۱</sup> تابع  $c(r)$  می‌گویند منفی و سهم تابع  $c(r)$  در فاصله‌ی بزرگ‌تر از  $\sigma$ ، یا سهم دنباله‌ی<sup>۲</sup> آن مثبت است.

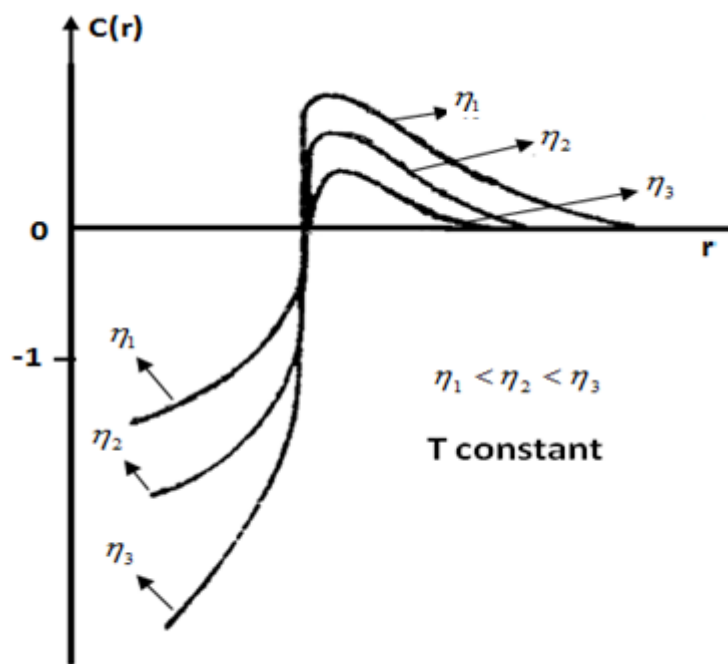


شکل ۲-۸- مقایسه‌ی تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آنها بر حسب فاصله‌ی کاهش یافته [۱۳]

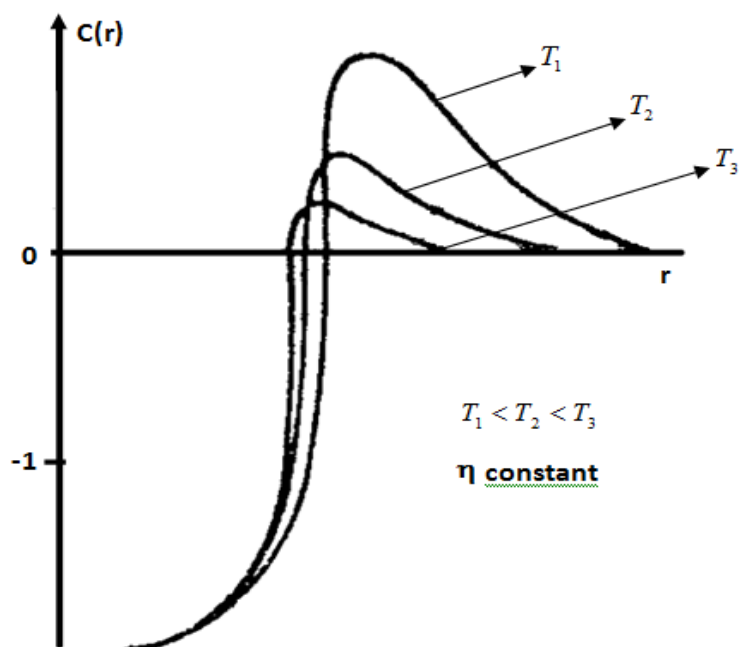
همان‌طور که در شکل‌های (۲-۹) و (۲-۱۰) نشان داده شده است با کاهش دما دنباله‌ی  $c(r)$  افزایش و با افزایش دما سهم مغزی  $c(r)$  زیاد می‌شود. چنین روندی برای چگالی هم مشاهده می‌شود. یعنی هر چه سیستم چگال‌تر شود به سهم مغزی  $c(r)$  افزوده و سهم دنباله‌ی آن کاهش می‌یابد [۷].

<sup>۱</sup> - Core

<sup>۲</sup> - Tail



شکل ۹-۲- تغییرات تابع  $c(r)$  در سیال واقعی بر حسب چگالی کاهش یافته  $[\eta]$ .



شکل ۱۰-۲- تغییرات تابع  $c(r)$  در سیال واقعی بر حسب دما  $(T)$   $[\eta]$ .

با توجه به این که تابع همبستگی مستقیم اهمیت بسیار زیادی در نظریه‌ی سیالات چگال دارد از این رو علاوه بر روش‌های تجربی و شبیه‌سازی برای تعیین  $c(r)$ ، روش‌های نظری مبتنی بر معادلات انتگرالی برای تعیین آن بکار می‌رود. از مهم‌ترین این معادلات می‌توان به تقریب‌های پرکاش-ایویک (PY) و هایپرنتدچین (HNC) اشاره کرد که در قسمت بعدی آنها را شرح می‌دهیم.

## ۲-۶- تقریب‌های PY و HNC

راش بروک<sup>۱</sup> و اسکونیز<sup>۲</sup> نشان دادند که تابع همبستگی مستقیم می‌تواند به صورت بسط چند جمله‌ای<sup>۳</sup> بر حسب چگالی نوشته شود.

$$c(r_{12}) = \sum_{n \geq 1} \alpha_{n+1}(r_{12}) \rho^{n-1} \quad (۳۲-۲)$$

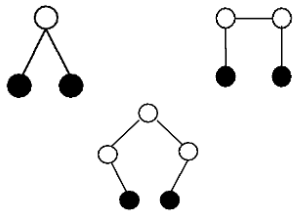
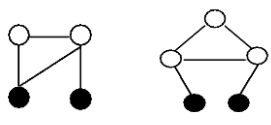
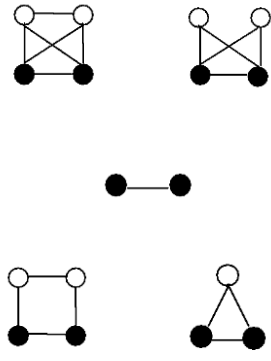
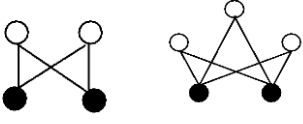
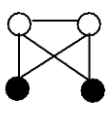
در بسط راش بروک و اسکونیز می‌توان دسته‌ی متفاوتی از دیاگرام‌ها را پیدا کرد که با هم جمع شده و معادله‌ی بسته‌ای را برای توابع همبستگی ایجاد کنند. در صورتی که تقریب‌های PY و HNC فقط طبقه‌ی خاصی از دیاگرام‌ها را که می‌تواند عبارت بسته‌ای را برای تابع  $c(r)$  ایجاد کند در نظر می‌گیرند. طبقه‌بندی دیاگرام‌ها و ویژگی‌های این نمودارها در جدول (۱-۲) آورده شده است. همان‌طور که در جدول (۱-۲) ملاحظه می‌شود در حالت کلی هیچ تمایزی بین نمودارهای زنجیر ساده و شبکه‌ای وجود ندارد.  $C(r)$ ، جمع کل نمودارهای زنجیری از هر دو نوع ساده و شبکه‌ای را شامل می‌شود. نمودارهای  $B(r)$  و  $B'(r)$  با هم تفاوت خواهند داشت ولو اینکه  $B'(r)$  زیر مجموعه‌ای از  $B(r)$  باشد.  $B(r)$  نماینده‌ی جمع کل بر روی همه‌ی نمودارهای مجموعه شامل  $B'(r)$  می‌باشد، درحالی‌که  $B'(r)$  نشان دهنده‌ی جمع بر روی نمودارهای فاقد پیوند یعنی  $f(12)$  است. جمع روی نمودارهای باقیمانده  $E(r)$  نامیده می‌شود که به آن نمودارهای پایه‌ای می‌گویند.

<sup>۱</sup>- Rushbrook

<sup>۲</sup>- Scoinse

<sup>۳</sup>- Polynomial

جدول ۱-۲- تقسیم بندی انواع خوشه‌های مولکولی در بسط دیاگرامی تابع  $c(r)$  [7].

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



بر اساس دیاگرام‌های  $E(r)$ ،  $B(r)$  و  $C(r)$  از جدول (۲-۱)، می‌توان توابع همبستگی  $h(r)$ ،  $c(r)$  و ... را به صورت ترکیب خطی از نمودارهای نامبرده بیان کرد. در نتیجه معادلات زیر را خواهیم داشت:

$$h(r) = C(r) + B(r) + E(r) \quad (۲-۳۳)$$

$$c(r) = B(r) + E(r) \quad (۲-۳۴)$$

$$\frac{\Phi(r) - \phi(r)}{kT} = C(r) + E(r) \quad (۲-۳۵)$$

در نتیجه با استفاده از معادلات ذکر شده می‌توان عبارت تحلیلی را برای تابع همبستگی مستقیم  $c(r)$ ، به دست آورد:

$$c(r) = g_{(2)}(r) - 1 - \ln g_{(2)}(r) - \frac{\phi(r)}{kT} + E(r) \quad (۲-۳۶)$$

معادله‌ی (۲-۳۶) عبارت دقیقی را برای تابع همبستگی مستقیم نشان می‌دهد. با قرار دادن آن در معادله‌ی  $OZ$  می‌توان تابع همبستگی کل را به صورت صحیح تعیین نمود، ولی مشکل اصلی این است که هنوز یک عبارت تحلیلی برای نمودارهای نوع  $E(r)$  به دست نیامده است.

معادله‌ی (۲-۳۴) را می‌توان به صورت زیر هم نوشت:

$$c = B + E = f_{12}(1 + C + B' + E) + B' + E \quad (۲-۳۷)$$

حاصل ضرب تابع  $f$  - مایر، در هر یک از توابع  $C$ ،  $B'$  و  $E$  آنها را به نمودارهای نوع  $B$  تبدیل می‌کند.

$$f(12)C \rightarrow B \quad (۲-۳۸)$$

$$f(12)E \rightarrow B \quad (۲-۳۹)$$

$$f(12)B' \rightarrow B \quad (۲-۴۰)$$

معادله‌ی (۲-۳۷) را بر اساس برد توابع  $f$  و  $f+1$  به صورت ترکیبی از سهم بلندبرد و سهم کوتاه‌برد به شکل زیر می‌توان بازآرایی کرد:

$$c = f(1+C) + (1+f)(B' + E) \quad (41-2)$$

در مورد برهم کنش کرات سخت برای تابع مایر  $f(12)$  که دارای شیب منفی است، سهم مغزی کوتاه برد و سهم دنباله بلندبرد می باشد. برای برهم کنش های واقعی تر سهم کوتاه برد و سهم بلندبرد به طور واضح قابل توصیف نمی باشد. به هر حال معادله ی (41-2) یک معادله ی خوب برای بررسی دو تقریب های  $HNC$  و  $PY$  است.

## 2-7- تقریب های پیرنتدچین ( $HNC$ )

در تقریب  $HNC$  عنصر مشکل زای  $E(r)$  را در عبارت تابع همبستگی مستقیم معادله ی (37-2) در نظر نمی گیرند:

$$c(r) = g_{(2)}(r) - 1 - \ln g_{(2)}(r) - \frac{\phi(r)}{kT} + E(r) \quad (42-2)$$

با قرار دادن معادله ی (42-2) در معادله ی ( $OZ$ ) تابع همبستگی کل  $h_{HNC}(r)$  نتیجه می شود و عبارت زیر باقی می ماند:

$$c_{HNC} = B \quad (43-2)$$

و یا به صورت سهم بلندبرد و کوتاه برد خواهیم داشت:

$$c_{HNC} = f(1+C+E) + (1+f)B' \quad (44-2)$$

بنابراین مشاهده می کنیم که عبارت بدست آمده برای تابع  $c(r)$  با استفاده از تقریب  $HNC$  (معادله ی (44-2)) هم در قسمت مغزی و هم در قسمت دنباله با عبارت اصلی آن معادله ی (41-2) تفاوت دارد.

## 2-8- تقریب پرکاش - ایویک ( $PY$ )

بخشی از تلاش هایی که در مورد محاسبه ی تابع همبستگی مستقیم صورت گرفته است در مورد

سیال کرات سخت می‌باشد این تلاش‌ها با استفاده از تقریب پرکاش-ایویک ( $PY$ )، برای مدل سیال کرات سخت منجر به یک معادله‌ی تحلیلی شده است و در سایر موارد تابع همبستگی مستقیم از طریق روش‌های حل عددی محاسبه می‌شود. بر اساس دیاگرام‌های معرفی شده، در تقریب پرکاش-ایویک ( $PY$ )، از عنصر بلندبرد  $(1+f)(B'+E)$  صرف نظر می‌شود ولی سهم کوتاه‌برد آن باقی می‌ماند:

$$c_{PY} = f(1+C) \quad (۴۵-۲)$$

در جدول (۲-۲) مقایسه‌ای بین تقریب‌های  $HNC$  و  $PY$  انجام شده است.

جدول ۲-۲- تفاوت‌های بین تقریب‌های ( $HNC$ ) و ( $PY$ ) [۷]

نوع تقریب	دیاگرام‌های باقی‌مانده	دیاگرام‌های حذف‌شده
$HNC$	$B$	$E$
$PY$	$f(1+C)$	$(1+f)(B'+E)$
بدون تقریب	$(1+f)(B'+E) + f(1+C)$	

واضح است که  $PY$  تقریب مناسب‌تری در طبقه‌بندی و شمارش دیاگرام‌های حذف شده است.

حل دقیق معادله‌ی  $PY$  (۴۵-۲) برای سیال کره سخت عبارت زیر را نتیجه می‌دهد:

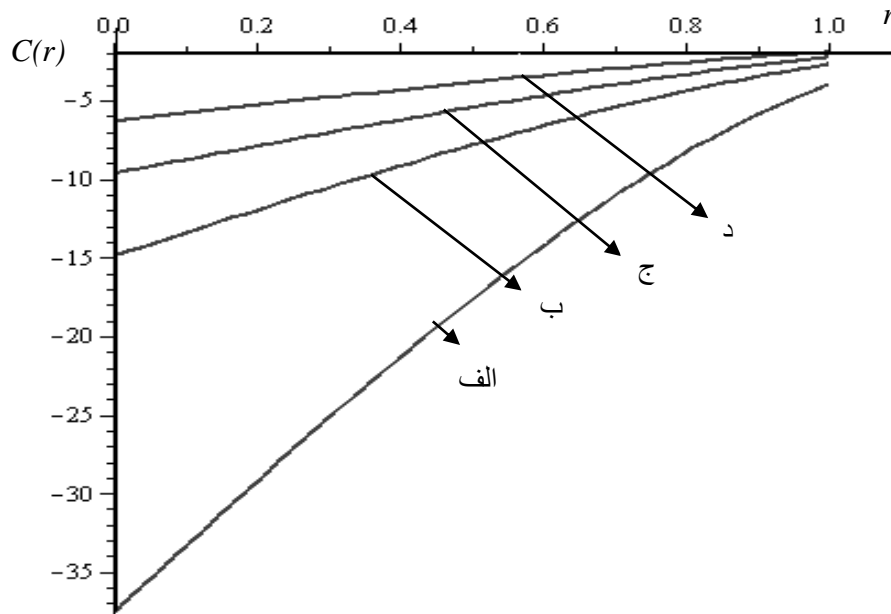
$$c_{PY}(r) = -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} + \frac{6\eta(1+\frac{1}{2}\eta)^2}{(1-\eta)^4} \frac{r}{\sigma} - \frac{\eta(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^3 \quad (۴۶-۲)$$

که  $\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$  است. معادله‌ی (۴۶-۲) نشان می‌دهد که  $c_{PY}(r)$  برای سیال کرات سخت فقط به

چگالی وابسته است به همین دلیل رفتار تابع  $c_{PY}(r)$  در چندین چگالی کاهش یافته سیال

کرات سخت در شکل (۷-۲) نشان داده شده است. مطابق شکل (۱۱-۲) با افزایش چگالی سهم مغزی

تابع  $c_{PY}(r)$  افزایش می‌یابد [7].



شکل ۲-۱۱- تغییرات تابع همبستگی مستقیم  $C_{PY}(r)$  بر حسب فواصل کاهش یافته برای سیال کرات سخت در

$$\text{چگالی‌های کاهش یافته الف) } \rho^* = 0/85 \text{ ب) } \rho^* = 0/65 \text{ ج) } \rho^* = 0/55 \text{ د) } \rho^* = 0/45$$

همان طور که در شکل (۲-۶) نیز نشان داده شده است در دماهای بالا دنباله‌ی  $c(r)$  سیال واقعی ضعیف و قابل صرف نظر کردن است و همدمای سیال واقعی شبیه به سیال کرات سخت می‌شود. در این شرایط، تقریب  $PY$  تابع سیال واقعی را به خوبی می‌تواند توصیف کند. با کاهش دما، دنباله‌ی بلندبرد تابع  $c(r)$  افزایش و سهم آن نسبت به سهم مغزی قابل ملاحظه می‌شود. در دماهای پایین تقریب  $PY$  نمی‌تواند توصیف خوبی از سیالات واقعی را نشان دهد زیرا در آن از سهم نیروهای جاذبه‌ی بلندبرد صرف نظر شده است.

تقریب  $HNC$  نیز به دلیل آن که شکل ناقصی را از سهم کوتاه‌برد و سهم بلندبرد تابع  $c(r)$  شامل می‌شود، هرگز نمی‌تواند خواص ترمودینامیکی ناشی از سهم بلندبرد تابع  $c(r)$  را به طور صحیح نشان دهد. از طرفی چون قسمت مغزی این تابع در تقریب  $HNC$  نیز کامل نمی‌باشد بنابراین هرگز سیستم‌هایی با دما و چگالی بالا را به خوبی توصیف نمی‌کند نتایج تجربی نشان می‌دهند که در دماهای پایین و چگالی‌های متوسط، معادله‌ی  $HNC$  بهتر از معادله‌ی  $PY$  رفتار سیال واقعی را نشان

می‌دهد زیرا در این مناطق، دنباله‌ی بلندبرد تابع  $c(r)$  افزایش و نسبت به سهم مغزی آن قابل ملاحظه می‌گردد [۷].

اهمیت کرات سخت به این دلیل است که نتایج حاصل از محاسبات شبیه سازی و دینامیک مولکولی نشان می‌دهد که ساختار واقعی سیال در چگالی‌های زیاد، به ساختار سیال کرات سخت بسیار شبیه است. به همین دلیل در سال‌های اخیر بررسی سیال کرات سخت بسیار مورد توجه قرار گرفته است زیرا مطالعه‌ی چنین سیستم‌هایی نقش بسیار مهمی در شناخت و درک بهتر از سیالات کلاسیکی ایفا می‌کند و از طرفی سیال کرات سخت به عنوان نقطه‌ی شروع برای توصیف نظریه‌های اختلالی و تفسیر خصوصیات سیال بسیار سودمند است [۳۵،۳۶].

از آنجایی که در سیال کرات سخت فقط نیروهای دافعه وجود دارد، می‌توان نتیجه گرفت که در سیالات واقعی نیروهای دافعه نقش اصلی را در تعیین ساختار سیال به عهده دارند و نیروهای جاذبه در این سیالات فقط موجب می‌شوند تا مولکول‌ها در کنار هم قرار بگیرند و در واقع حجم سیال را مشخص می‌کنند [۹]. انتخاب یک مدل پتانسیل کارآمد که در نهایت سادگی بتواند رفتار واقعی یک سیال چگال را تا حد ممکن خوب نشان بدهد در محاسبات ترمودینامیکی سیالات از اهمیت بالایی برخوردار است. در این قسمت توضیح مختصری در این زمینه ذکر می‌شود. به منظور محاسبه و بررسی توابع همبستگی در سیستم‌های واقعی بهتر است مدل‌های پتانسیل واقعی را در نظر بگیریم. از بین مدل‌های پتانسیل ذکر شده مدل پتانسیل برهم‌کنش جفت چاه مربعی  $\phi_{SW}(r)$  نسبتاً واقعی و ساده است زیرا خصیصه‌ی اصلی یک برهم‌کنش جفت را در سیال واقعی شامل می‌شود و در این مدل هر دو برهم‌کنش‌های جاذبه و دافعه منظور شده‌است. مدل پتانسیل چاه مربعی به صورت زیر معرفی می‌شود.

$$\phi_{SW}(r) = \begin{cases} \infty & \text{if } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{if } \sigma \leq r \leq \lambda r \\ 0 & \text{if } r > \lambda r \end{cases} \quad (۴۷-۲)$$

که در آن  $\sigma$ ، قطر مولکولی،  $\varepsilon$ ، عمق چاه پتانسیل و  $\lambda$ ، متغیری بر حسب قطر مولکولی می‌باشد [۳۷، ۲۷]. در موارد خاصی هم مدل پتانسیل  $SW$  بر مدل  $HS$  برای کرات سخت منطبق می‌شود، در همین زمان می‌توان با استفاده از مدل  $SW$  انتقال فاز مایع-بخار را که برای سیال مغز سخت غیر ممکن است توصیف کرد. بنابراین پتانسیل  $SW$  تقریب بسیار خوبی برای مطالعه طبقه‌ی وسیعی از سیالات واقعی است و برای توصیف سیالات غیرقطبی، سیالات کلئیدی و فلزات مایع به کار می‌رود. مطالعات عددی گسترده‌ای برای سیال  $SW$  توسط حل معادله‌ی انتگرالی  $OZ$  به همراه معادلات  $PY$ ،  $HNC$ ،  $MSA$ <sup>۱</sup> و  $HMSA$ <sup>۲</sup> صورت گرفته است. متأسفانه یک عبارت تحلیلی دقیق برای مدل  $SW$  در بین معادلات انتگرالی وجود ندارد.

عبارات تحلیلی متفاوتی برای تعدادی از خصوصیات ساختاری و ترمودینامیکی سیال  $SW$  توسط روش‌های مختلفی از نظریه‌ی اختلال ترمودینامیکی به دست آمده است [۳۷]. علی‌رغم سادگی مدل چاه مربعی سیال  $SW$ ، برای تست نظریه‌های مایعات بسیار مناسب است زیرا به طور قابل ملاحظه‌ای به خصوصیات محاسبه شده از این سیال حساس است و صحت یک نظریه را می‌توان توسط آن مورد بررسی قرار داد [۳۸]. در بین مدل‌های پتانسیل، لنارد-جونز برهم‌کنش واقعی دو مولکول را نشان می‌دهد. پتانسیل لنارد-جونز حداقل از لحاظ کیفی رفتار واقعی برهم‌کنش دو مولکول کروی را نشان می‌دهد با استفاده از این مدل پتانسیل ضریب دوم ویریا چنین محاسبه می‌شود [۱۱].

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} [\exp\{-\frac{4\varepsilon}{kT}[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^6]\} - 1] 4\pi r^2 dr \quad (۴۸-۲)$$

در چگالی‌های بالا ساختار سیال چگال و سیال کرات سخت بسیار شبیه یکدیگر است اما اختلاف میان این دو سیال را نیز در چگالی‌های پایین باید در نظر گرفت. در سیال کرات سخت نیروهای دافعه شیب نامحدودی دارد در صورتی که در سیال واقعی شیب شاخه‌ی دافعه نامحدود نمی‌باشد. هر چه

<sup>۱</sup> -Mean Spherical Approximation

<sup>۲</sup> -Hybridized Mean Spherical Approximation

قدر که دما و چگالی کاهش می‌یابد اختلاف میان سیال چگال و سیال کره سخت بیشتر می‌گردد و به همین دلیل نتایج حاصل از نظریه های سیال سخت نظیر  $PY$  ضعیف تر می‌شود. بنابراین برای به دست آوردن نتایج بهتر بر اساس نظریات فوق باید تصحیحاتی انجام شود. این موضوع اساس نظریه‌های اختلال<sup>۱</sup> را تشکیل می‌دهد که در قسمت بعد به توصیف آن می‌پردازیم.

## ۲-۹- نظریه‌ی اختلال در سیالات چگال

نظریه‌ی اختلال مایعات در مکانیک آماری مدرن اولین بار توسط زوانزیگ<sup>۲</sup> مطرح شد [۴۰، ۳۹] و اساس این نظریه در ترمودینامیک آماری به نظریه واندروالس ارجاع می‌شود [۴۱]. این نظریه به طور وسیعی برای مطالعه‌ی نقش شاخه‌ی دافعه در مایعات ساده تک‌جزئی مورد استفاده قرار گرفت. نظریه‌ی اختلال یک روش تحلیلی و بسیار موفق در توصیف خصوصیات ترمودینامیکی سیالات در دما و چگالی‌های بالا می‌باشد زیرا همان‌طور که مشخص شده ساختار یک سیال ساده اساساً توسط شاخه دافعه پتانسیل برهم‌کنش توصیف می‌شود و خصوصیات سیال می‌تواند بر اساس توابع توزیع سیال مرجع نسبت به سیال مورد نظر به دست آید [۴۲]. در حقیقت موفقیت انواع روش‌های اختلال در سیالات ناشی از در نظر گرفتن نیروهای دافعه به عنوان عامل اصلی تعیین‌کننده‌ی ساختار سیال است [۳۹]. روش‌های مبتنی بر اختلال کاربرد وسیعی در مدل‌سازی خصوصیات ترمودینامیکی و بررسی تعادل‌های فازی در سیالات ساده و مخلوط‌های مایع دارد [۳۵]. در مطالعات آماری ترمودینامیک سیالات، ساختار یک سیال واقعی می‌تواند به عنوان تقریبی از یک اختلال برای حالت مرجع سیستم که خصوصیات آن شناخته شده است در نظر گرفته شود. در این صورت ارتباط بین خواص در دو حالت ترمودینامیکی مختلف تحت عنوان پارامترهای اختلال تعریف می‌شود [۴۳]. در روش اختلال پتانسیل برهم‌کنش سیال، به دو سهم پتانسیل مرجع و پتانسیل اختلال تقسیم

<sup>۱</sup> - Perturbation

<sup>۲</sup> - Zwanzig

می‌شود. در پتانسیل مرجع سهم شاخه‌ی دافعه منظور می‌گردد. سهم شاخه‌ی جاذبه‌ی پتانسیل و سایر عوامل به عنوان اختلال در سیستم اعمال می‌شود.

$$\phi(r) = \phi_0(r) + \lambda \phi_1(r) \quad (2-49)$$

که  $\lambda$  پارامتر اختلال است و می‌تواند بین صفر و یک تغییر کند [41].

به عنوان مثال نظریه‌های اختلالی ویک-چاندر-اندرسون<sup>۱</sup> ( $WCA$ )، راس<sup>۲</sup> و بارکر-هندرسون<sup>۳</sup> اغلب اوقات برای توصیف خصوصیات سیالات ساده مورد استفاده قرار گرفته است. این نظریه‌ها به شناخت صحیح خصوصیات سیال مرجع که معمولاً سیال کرات سخت است توجه زیادی دارند [42].  $WCA$  که مبتنی بر روش اختلال است، برای بهبود نتایج در نواحی مختلفی از دما و چگالی، سیستم مرجع را اصلاح می‌کند. در این نظریه به جای استفاده از سیال کرات سخت با قطر مولکولی  $\sigma$  برای سیستم مرجع، از سیال کرات سخت با قطر مولکولی معادل  $d$  استفاده می‌کنند. قطر مولکولی  $d$  بر خلاف  $\sigma$  به دما و چگالی بستگی دارد [41]. این تغییر سیستم مرجع موجب می‌شود که دافعه سخت<sup>۴</sup> سیال کرات سخت متناسب با شرایط ترمودینامیکی سیستم تغییر کند (به عبارتی دافعه نرم<sup>۵</sup> می‌شود).

بر اساس عقیده‌ی واندروالس و سایر نظریات مرتبط با سیال چگال مشخص شده است که نیروهای دافعه نقش عمده‌ای را در تعیین ساختار یک سیال چگال بر عهده دارند، بدین معنی که شکل مولکول‌ها همبستگی بین مولکولی را تعیین می‌کند و نیروهای جاذبه، برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی و سایر برهم‌کنش‌های دیگر نقش کمتری را در تعیین ساختار سیال دارند، بنابراین اگر یک سیال چگال از مولکول‌های کروی (یا نزدیک به تقارن کروی) تشکیل شده و دارای تقارن مرکزی باشد ساختار بین‌مولکولی آن بسیار مشابه با یک سیال مغز سخت می‌باشد [9].

حل تحلیلی معادله‌ی  $PY$  برای تابع همبستگی مستقیم سیال کرات سخت پیشرفت‌های نظری

قابل توجهی را در مطالعه‌ی سیالات ساده به وجود آورده است و متأسفانه چنین راه حلی جز برای

<sup>۱</sup>- Week-Chandler-Anderson

<sup>۲</sup>-Ross

<sup>۳</sup>- Barker and Henderson

<sup>۴</sup>- Hard repulsion

<sup>۵</sup>- Soft repulsion

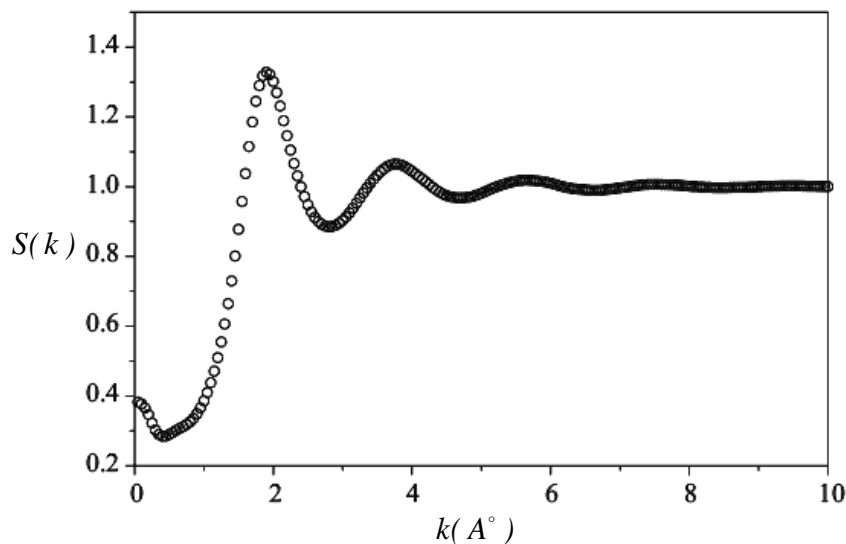


سیال کرات سخت در دسترس نمی‌باشد. در عین حال با توجه به نقش شاخه‌ی دافعه در ساختار سیال چگال واضح و آشکار است که مدل‌های مولکولی با مغز سخت نقش مهمی را در درک و شناخت بهتر مایعات چگال ایفا می‌کنند. هم‌چنین مدل‌های مولکولی با مغز سخت برای شناخت ساختار فیزیکی سایر مواد مانند جامدات، کلویدها و دانه‌های ریز نیز کاربرد بسیار وسیعی دارد [۴۴].

## ۲-۱۰- فاکتور ساختار سیال

در مباحث بلورشناسی و فیزیک ماده چگال فاکتور ساختار استاتیک یک ماده توصیف ریاضی از چگونگی پراکندگی پرتو فرودی بر آن ماده است. فاکتور ساختار ابزار مفیدی در تفسیر تداخل امواج بدست‌آمده از آزمایشات پراش نوترون، الکترون و اشعه‌ی  $X$  می‌باشد. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی در زمینه‌ی توصیف مایعات و فاکتور ساختار سیالات صورت گرفته است. عموماً توصیف نظری رفتار فاکتور ساختار سیالات مولکولی به علت حضور ثابت دی‌الکتریک، گشتاورهای دوقطبی و چهارقطبی در مولکول‌های قطبی بسیار پیچیده می‌باشد [۴۵]. این کمیت به صورت تجربی از پراش تابش الکترومغناطیسی و پراش نوترون تعیین می‌شود از این رو نیاز به شتاب‌دهنده و منبع نوترون دارد که بسیار پرهزینه و وقت‌گیر است [۴۶]. فاکتور ساختار در نزدیکی نقطه سه‌گانه می‌تواند با استفاده از فاکتور ساختار کرات سخت مدل‌سازی شود [۷]. یکی از ویژگی‌های جالب توجه فاکتور ساختار این است که یک معادله ترمودینامیکی شناخته شده بین حد طول موج بلند آن، یعنی  $S(0)$ ، و تراکم‌پذیری همدم،  $k_T$ ، وجود دارد [۴۷]. یکی دیگر از ویژگی‌های فاکتور ساختار سیال در این است که می‌تواند به طور منحصر به فردی، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی سیال ساده را با استفاده از تقریب جمع‌پذیرجفت مشخص سازد. دستیابی به تابع  $S(k)$  چه به صورت نظری و چه به صورت تجربی کار ساده‌ای نیست در واقع صحت برهم‌کنش‌های استخراج شده از توابع  $S(k)$  به عواملی نظیر صحت اطلاعات  $S(k)$ ، ناحیه‌ی  $k$  که در آن  $S(k)$  اندازه‌گیری می‌شود و تقریب‌های به کار رفته در روش بستگی دارد.

در سال‌های اخیر آزمایشات بسیار دقیقی از پراکندگی اشعه‌ی  $X$  و نوترونی برای اندازه‌گیری  $S(k)$  در  $k$  کم تحت عنوان آزمایشات  $SAXS$ <sup>۱</sup> و  $SANS$ <sup>۲</sup> انجام گرفته است [۱۲]. نتایج این آزمایشات می‌توانند برای بررسی و مقایسه‌ی مقادیر محاسبه شده  $S(k)$  از روش‌های نظری مورد استفاده قرار گیرد. هم‌چنین این نتایج برای استخراج و بررسی صحت پتانسیل بین‌مولکولی سیستم به کار می‌رود [۴۸]. در قسمت نتیجه‌گیری و بحث از رفتار تابع  $S(k)$  در مقادیر  $k$  کوچک برای ارزیابی داده‌های به‌دست آمده استفاده خواهد شد. در شکل (۲-۱۲) رفتار تجربی تابع  $S(k)$  سیال آرگون که از آزمایشات پراش نوترون به‌دست آمده نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۲- نتایج پراش نوترون فاکتور ساختار سیال آرگون در  $T=۳۲۰\text{K}$  و  $\rho=۱۲/۳\text{mm}^{-۳}$  [۲].

در فصل بعد با استفاده از نظریه‌ی اختلال مرتبه اول، مدل  $WCA$  و انتخاب پتانسیل سیال کرات سخت به عنوان سیستم مرجع و تعریف پتانسیل لنارد-جونز با پارامترهای بین‌مولکولی موثر سعی می‌شود رفتار تابع همبستگی مستقیم سیالات ساده در نواحی مختلف ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گیرد.

<sup>۱</sup>-Small Angle X-ray Scattering

<sup>۲</sup>-Small Angle Neutron Scattering

## فصل سوم

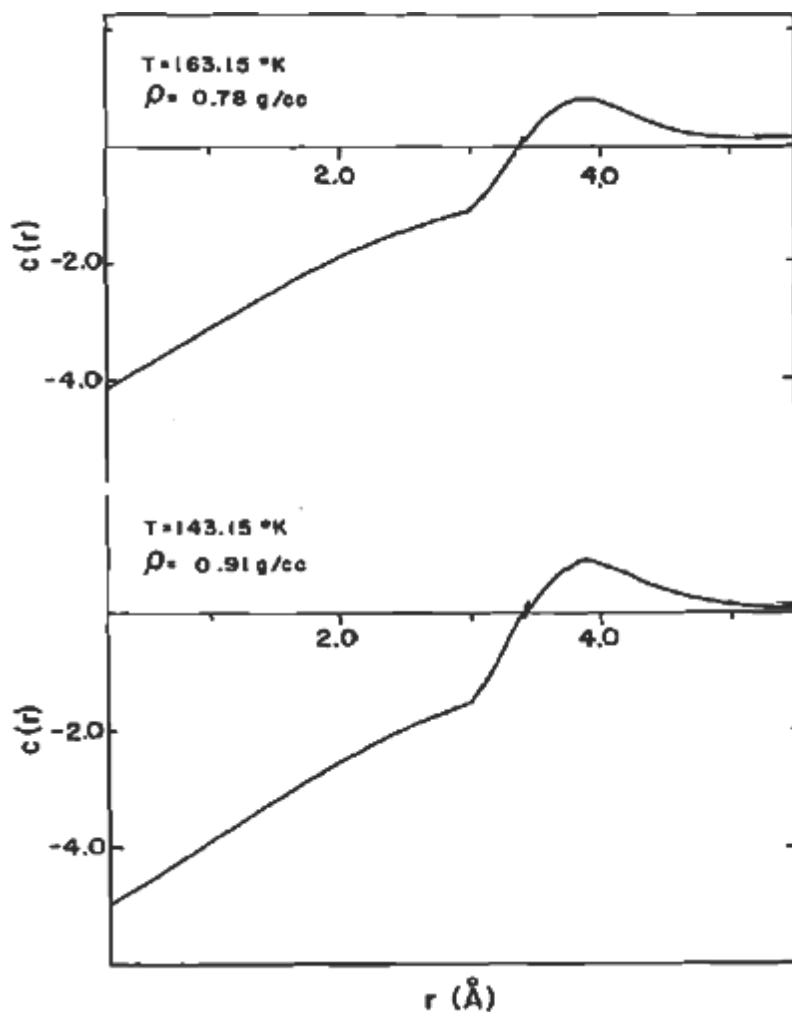
بررسی رفتار تابع همبستگی مستقیم سیالات ساده‌ی تک اتمی

با استفاده از تابع پتانسیل موثر

همان‌طور که در فصل گذشته بیان شد بررسی سیستم‌های چگال به دلیل نظم کوتاه‌بردی که بین ذرات تشکیل دهنده‌ی آنها وجود دارد بسیار پیچیده می‌باشد. در این راستا، تلاش‌های گسترده‌ای بر اساس نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع شکل گرفته است که تابع همبستگی مستقیم، به دلیل نظم کوتاه‌برد خود یکی از مهم‌ترین این توابع می‌باشد. در این پایان‌نامه با ارائه‌ی تابع پتانسیل موثر برای سیالات گازهای نادر، رفتار تابع همبستگی مستقیم آنها بدون نیاز به روش حل معادلات انتگرالی پیچیده بررسی می‌شود. سپس روندی برای وابستگی ترمودینامیکی (دما و چگالی) پارامترهای بین مولکولی پتانسیل در محدوده‌ی وسیعی از دما و چگالی ارائه می‌گردد. در این فصل تابع انرژی پتانسیل و تابع همبستگی مستقیم سیال با استفاده از تئوری اختلالی مرتبه‌ی اول و به کمک مدل  $WCA$ ، به دو سهم جاذبه و سهم دافعه تفکیک می‌شوند. سپس با استفاده از تقریب کرات سخت و اطلاعات  $pVT$ ، در دما و فشارهای بالا، قطر مولکولی موثر در این نواحی محاسبه می‌شود. در ادامه با استفاده از یک نرم افزار محاسبات ریاضی پارامتر بین‌مولکولی عمق چاه پتانسیل در نواحی مختلف ترمودینامیکی بدست می‌آید.

### ۳-۱- تعریف تابع همبستگی مستقیم بر اساس تئوری اختلال مرتبه‌ی اول

در این بخش با استفاده از تعریف تئوری اختلالی مرتبه‌ی اول و مدل  $WCA$ ، تابع همبستگی مستقیم را که نقش بسیار مهمی در مطالعه‌ی ساختار و خواص ترمودینامیکی سیالات دارد به دو سهم جاذبه و دافعه تقسیم‌بندی می‌شود. رفتار تجربی تابع همبستگی مستقیم و تغییرات آن در حالت‌های ترمودینامیکی مختلف از داده‌های تجربی پراش نوترون برای سیال آرگون در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۳-۱) مشخص شده است که سهم دنباله و مغزی تابع همبستگی مستقیم با دما و چگالی تغییر می‌نماید. با افزایش چگالی سهم مغزی تابع  $c(r)$ ، بیشتر می‌شود. هم‌چنین در دماهای پایین سهم دنباله‌ی  $c(r)$ ، قابل توجه است و نمی‌توان در مقابل قسمت مغزی از آن صرف‌نظر کرد.



شکل ۳-۱- نمودار تابع همبستگی مستقیم تجربی سیال آرگون در دو حالت ترمودینامیکی متفاوت [۴۲].

با توجه به رفتار تجربی تابع همبستگی مستقیم می توان این تابع را بر اساس روش اختلال به دو

سهم مرجع،  $c_0(r)$ ، و عامل اختلال،  $c_1(r)$ ، تقسیم بندی نمود:

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

که  $c_0(r)$ ، تابع همبستگی مستقیم سیال مرجع می باشد. از طرفی سیال مرجع یک سیال فرضی با دما و چگالی یکسان با سیال واقعی است که پتانسیل بین مولکولی آن فقط شامل نیروهای دافعه کوتاه برد،  $\phi_0$ ، است بنابراین، تابع همبستگی مستقیم سیال مرجع را مطابق با تابع همبستگی مستقیم

کرات سخت  $c_{HS}^{PY}(r)$  که توسط پرکاش-ایویک، بطور تحلیلی بیان گردید می‌توان در نظر گرفت به عبارتی خواهیم داشت:

$$c_{HS}^{PY}(r) = \begin{cases} -a - br - cr^3 & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (2-3)$$

که  $\sigma$ ، قطر کرات سخت و ضرایب  $a$ ،  $b$  و  $c$  عبارتند از:

$$a = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \quad (3-3)$$

$$b = -6\eta \frac{\left(1 + \frac{\eta}{2}\right)^2}{(1 - \eta)^4} \quad (4-3)$$

$$c = \eta \frac{a}{2} \quad (5-3)$$

که  $\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$ ، کسر فشردگی<sup>۱</sup> سیستم است [۴۹، ۴۱].

تفاوت بیشتر نظریه‌های مبتنی بر روش اختلال در سیالات چگال در انتخاب تابع  $c_1(r)$ ، سهم اختلال در تابع همبستگی مستقیم می‌باشد. در روش‌های معمول مانند *ORPA* و *MSA*، تابع  $c_1(r)$ ، به طور خطی با برهم‌کنش‌های بلندبرد سیستم مربوط هستند به عبارتی:

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

که  $\phi_1(r)$ ، سهم برهم‌کنش‌های بلندبرد سیستم را شامل می‌شود.

در روش‌های دیگر مانند *MHNC* تابع  $c_1(r)$ ، هم به طور خطی و هم به طور غیر خطی (از طریق تابع  $g(r)$ ) با برهم‌کنش‌های سیستم مرتبط می‌باشد. بنابراین در تعریف تابع همبستگی مستقیم قسمت دنباله را به صورت غیرخطی در نظر گرفته شد. همان‌طور که در بخش (۲-۹) نشان داده شد ضریب دوم ویریا به صورت انتگرالی با تابع  $f$ -مایر، که تابعی کوتاه‌برد می‌باشد و بعد از چند قطر مولکولی عملاً صفر می‌شود مرتبط است و این موضوع در شکل (۲-۳) نشان داده شده است.

$$f(r) = \exp(-\beta\phi(r)) - 1 \quad (7-3)$$

<sup>۱</sup> - Packing fraction

در شکل (۲-۳) رفتار کلی تابع  $f$  - مایر نشان داده شده است. چون با افزایش  $r$ ،  $\phi(r) \rightarrow 0$ ، و در

نتیجه  $f(r) \rightarrow 0$ ، میل می کند این تابع بعد از چند قطر مولکولی عملاً صفر می شود [۶].

تابع  $c(r)$  نیز یک تابع کوتاه برد است و با توجه به تغییرات آن با دما و چگالی، شکل های (۲-۶) و

(۳-۱)، در فاصله  $r > \sigma$ ، رفتاری شبیه تابع  $f$  - مایر، دارد که بزرگی آن به شرایط ترمودینامیکی

سیستم وابسته است. از طرفی معادله  $c_1(r) = \exp\left(-\frac{\phi_1(r)}{kT}\right) - 1$ ، نشان می دهد که در حد

چگالی پایین تابع  $c(r)$  به شکل تابع  $f$  - مایر، تغییر می کند. با توجه به موارد گفته شده فرض

می شود که سهم اختلال تابع  $c(r)$  شبیه تابع  $f$  - مایر، است که به صورت غیر خطی با

برهم کنش های سیستم مرتبط می باشد. در نتیجه می توان نوشت:

$$c_1(r) = \exp\left(-\frac{\phi_1(r)}{kT}\right) - 1 \quad (۸-۳)$$

که  $\phi_1(r)$ ، سهم برهم کنش های بلندبرد سیستم را شامل می شود. بنابراین شکل کلی تابع  $c(r)$  را به

صورت زیر برای دو سهم جاذبه و دافعه در نظر می گیریم.

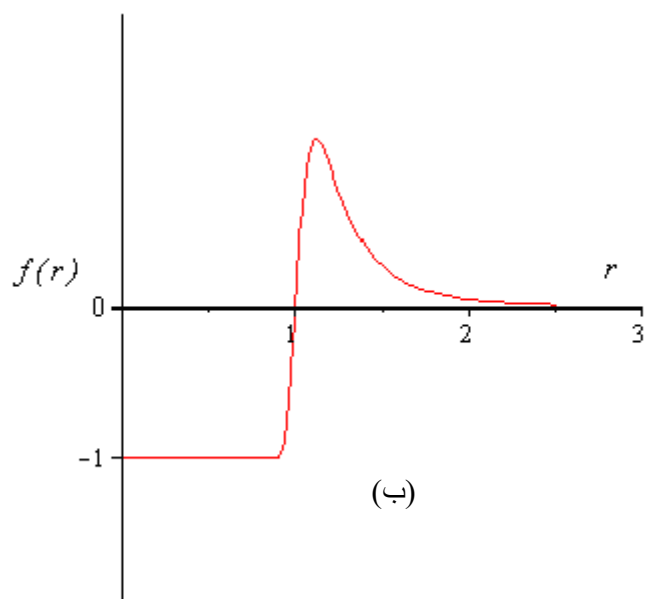
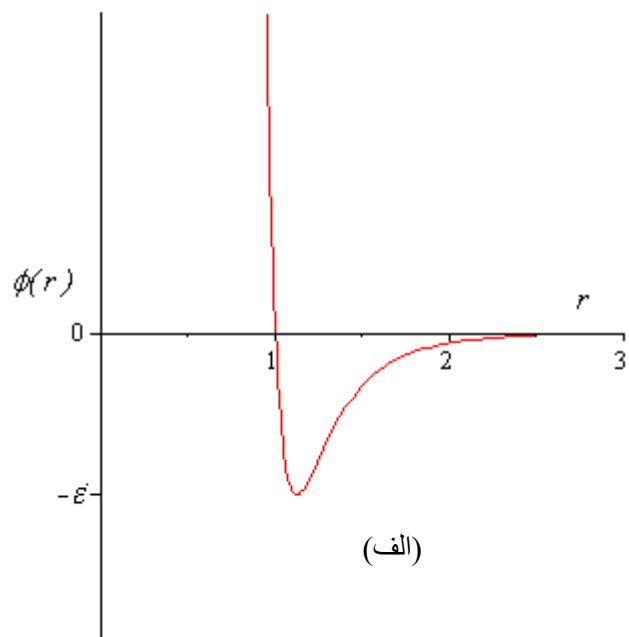
$$c(r) = c_{HS}^{PY}(r) + (\exp(-\beta\phi_1(r)) - 1) \quad (۹-۳)$$

جالب توجه است که تعریف  $c(r)$  مطابق معادله ی بالا با عبارت انرژی آزاد هلتهولمز در واحد حجم

$\alpha$  متناسب است [۴۱].

$$\beta\alpha = \beta\alpha_{HS} + \frac{1}{2}\rho^2 \int [1 - \exp(-\beta\phi(r))] dr^3 \quad (۱۰-۳)$$

که این موضوع می تواند دلیلی بر تائید صحت تعریف بکار رفته برای  $c(r)$ ، معادله ی (۸-۳) باشد.



شکل ۳-۲- الف: پتانسیل برهم کنش دو اتم. ب: تابع  $f$  - مایر آن بر حسب فاصله‌ی دو اتم [۱۱].



## ۳-۲- ارائه‌ی مدل پتانسیل برهم‌کنش سیستم

در این تحقیق توجه خود را بر روی سیالات ساده‌ی گازهای نادر قرار داده و سیالات تک اتمی نظیر آرگون و زنون را که دارای برهم‌کنش‌هایی با تقارن کروی هستند، مورد بررسی قرار می‌دهیم. همان‌طور که گفته شد در بین مدل‌های پتانسیل جفت موجود، مدل لنارد-جونز به علت اینکه واقعی بوده و در آن هر دو پارامتر بین مولکولی لحاظ شده، توسط بسیاری از محققین بکار گرفته می‌شود. هم‌چنین نتایج حاصل از این مدل توافق بسیار نزدیکی با دینامیک مولکولی و روش‌های شبیه‌سازی دارد و به عنوان مدل استاندارد در شبیه‌سازی مولکولی مورد استفاده عملی قرار می‌گیرد. بنابراین مدل برهم‌کنش لنارد-جونز به عنوان مدل پتانسیل جفت منزوی مورد نظر برای محاسبه‌ی تابع همبستگی مستقیم با پارامترهای بین مولکولی موثر در نظر گرفته می‌شود. نیروهای برهم‌کنش بین اتم‌های آرگون و زنون را می‌توان توسط مدل پتانسیل برهم‌کنش لنارد-جونز با پارامترهای وابسته به دما و چگالی به جای استفاده از پارامترهای مولکولی منزوی توصیف کرد. از دیگر مزایای پتانسیل لنارد-جونز پیش بینی و تخمین فازهای تعادلی مایعات و اصلاح دیگرام‌های فاز مایع-بخار در فرایندهای صنعتی و کاربرد گسترده‌ی آن در طراحی سطوح پتانسیل شیمیایی، میزان بازدهی دستگاه‌ها، واحدهای تحقیقاتی و توسعه‌ی صنایع می‌باشد [۴۴]. با توجه به اینکه در قسمت قبل تابع همبستگی مستقیم را بر اساس سهم نیروهای جاذبه و دافعه تعریف شد در این بخش نیز به طور مشخص، پتانسیل برهم‌کنش سیستم به دو سهم نیروهای جاذبه و نیروهای دافعه تقسیم بندی می‌گردد. تقسیم بندی پتانسیل به دو سهم دافعه و سهم جاذبه سبب می‌شود تا بتوانیم به طور صحیح از نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی اول برای تعیین خواص ترمودینامیکی سیال چگال استفاده نمائیم. بنابراین برای سیالات ساده (مثل مایعات گازهای نادر) در یک سیستم  $N$  مولکولی، در حجم  $V$ ، انرژی پتانسیل برهم‌کنش کل  $\Phi_N$ ، با استفاده از تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه می‌تواند به صورت جمع پتانسیل‌های جفت  $\phi_{ij}$ ، نوشته شود.

$$\Phi_N = \sum_{i>j}^N \phi_{ij} \quad (11-3)$$

پتانسیل جفت را مطابق معادله‌ی (۱۲-۳) از نوع پتانسیل لnard-جونز (۶-۱۲). انتخاب می‌کنیم.

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (12-3)$$

بر اساس مدل پیشنهاد شده توسط WCA، می‌توان پتانسیل برهم‌کنش جفت سیستمی را که دارای برهم‌کنش‌های متقارن کروی است به دو سهم نیروهای دافعه و نیروهای جاذبه به صورت زیر تعریف کرد.

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

در این تعریف  $\phi_0(r)$ ، سهم پتانسیل شاخه‌ی دافعه‌ی کوتاه‌برد و  $\phi_1(r)$ ، شامل سهم پتانسیل شاخه‌ی جاذبه‌ی بلندبرد است یعنی:

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

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

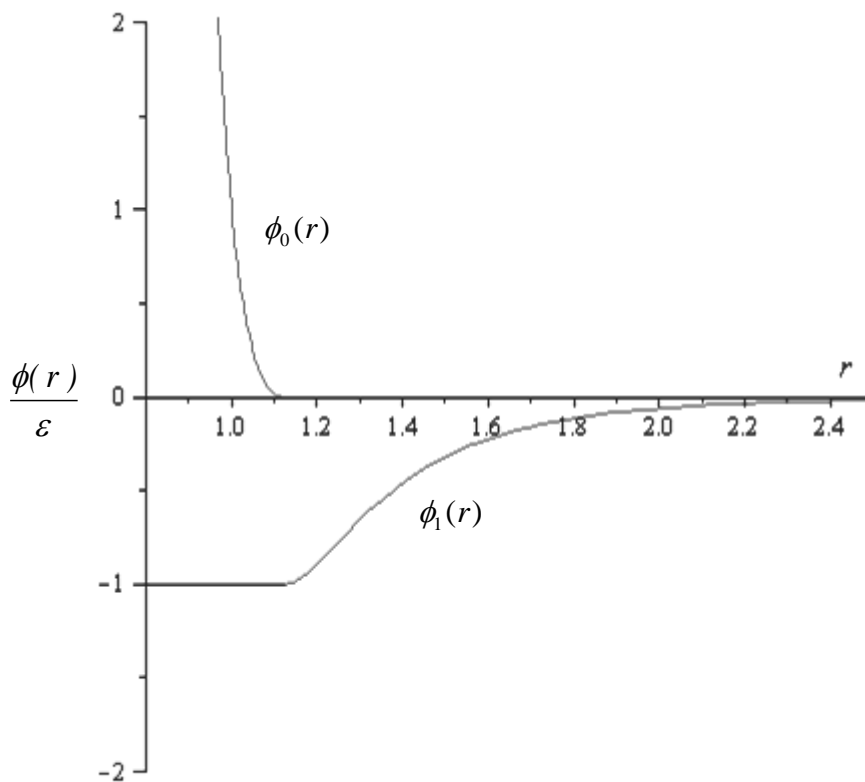
که  $r_0$ ، موقعیت مینیمم چاه پتانسیل است.

با توجه به اینکه پتانسیل جفت منزوی  $\phi(r)$ ، به‌تنهایی و بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های سه تایی و بالاتر قادر به توصیف صحیح رفتار سیال چگال نمی‌باشد در این تحقیق از پتانسیل جفت موثر  $\phi_{eff}(r)$ ، به جای استفاده از پتانسیل جفت تنها  $\phi(r)$ ، برای در نظر گرفتن اثرات محیط و به ویژه سهم برهم‌کنش‌های چندذره‌ای استفاده شده است. یعنی همان مدل پتانسیل لnard-جونز (۶-۱۲) را بدون هیچ تغییری در شکل ریاضی آن فرض کرده، با این تفاوت که پارامترهای بین‌مولکولی مدل ( $\varepsilon$  و  $\sigma$ ) وابسته به دما و چگالی هستند. بنابراین با تعریف پتانسیل موثر برای سیستم خواهیم داشت:

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

که  $\sigma_{eff}$  و  $\varepsilon_{eff}$ ، پارامترهای بین مولکولی موثر سیستم هستند که سهم اثرات محیط و سایر برهم کنش‌ها در آن لحاظ شده است.

در شکل (۳-۳)، نمودار تابع انرژی پتانسیل  $\phi(r)$ ، بر اساس معادلات (۳-۱۳)، (۳-۱۴) و (۳-۱۵) بر حسب فاصله‌ی کاهش یافته  $(\frac{r}{a})$ ، نشان داده شده است.



شکل ۳-۳- دیاگرام مدل پتانسیل جفت در فواصل کاهش یافته بر اساس نظریه‌ی اختلال ارائه شده در معادلات (۳-۱۴) و (۳-۱۵)

### ۳-۳- محاسبه‌ی پارامترهای بین مولکولی موثر

برای پیش بینی رفتار تابع همبستگی مستقیم با استفاده از مدل پتانسیل موثر بایستی ابتدا در شرایط ترمودینامیکی مورد نظر پارامتر قطر موثر مولکولی  $\sigma_{eff}$ ، محاسبه شود. جهت بدست آوردن  $\sigma_{eff}$  ناحیه‌ای از دما و چگالی را در نظر گرفته می‌شود که در آن سیال کاملاً چگال (دما و فشارهای

بالا) است و سهم نیروهای جاذبه‌ی بلندبرد در آن اندک و قابل صرف‌نظر کردن می‌باشد. طبق آزمایشات تجربی این ناحیه برای چگالی‌های  $\rho \geq 1.8\rho_c$  می‌باشد که  $\rho_c$  چگالی نقطه‌ی بحرانی است [۱۱].

ضریب کشیدگی کاهش یافته  $B_r$ ، کمیتی است که اهمیت زیادی در ترمودینامیک آماری دارد و و با تابع همبستگی مستقیم به صورت زیر مرتبط است.

$$B_r \cong 1 - 4\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 c(r) dr \quad (17-3)$$

$$B_r \text{ به صورت } B_r = \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \text{ معرفی می‌شود [۷، ۴۳].}$$

در این تحقیق با استفاده از معادله حالت تراکم‌پذیری و همچنین تقریب کرات سخت پارامترهای بین‌مولکولی در هر دما و چگالی محاسبه، و نتایج بدست‌آمده برای پیش‌بینی رفتار تابع همبستگی مستقیم سیالات ساده با سایر روش‌ها بکار برده شد.

در این قسمت معادلات مورد استفاده برای استخراج پارامترهای بین‌مولکولی و نتایج بدست‌آمده به طور کامل ذکر می‌شود. معادله حالت تراکم‌پذیری به عنوان نقطه‌ی شروع برای انجام محاسبات در نظر گرفته می‌شود. سپس با استفاده از نظریه‌ی اختلال، تابع همبستگی مستقیم به دو سهم مرجع و اختلال تقسیم‌بندی می‌شود و در نهایت با جایگذاری مدل پتانسیل تعریف شده‌ی مورد نظر و تابع  $c(r)$  و نیز تعریف حدود انتگرال در معادله حالت تراکم‌پذیری، معادلات زیر بدست می‌آید که از آنها جهت استخراج پارامترهای بین‌مولکولی و محاسبه‌ی تابع  $c(r)$  در نواحی مختلف ترمودینامیکی استفاده می‌شود.

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 1 - 4\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 c(r) dr \quad (18-3)$$

$$c(r) = c_0(r) + c_1(r) \quad (19-3)$$

$$\phi(r) = \phi_0(r) + \phi_1(r) \quad (20-3)$$

$$\phi_0(r) = \begin{cases} \phi(r) - \phi(r_0) & r \leq r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \quad (21-3)$$

$$\phi_1(r) = \begin{cases} \phi(r_0) = -\varepsilon & r \leq r_0 \\ \phi(r) & r > r_0 \end{cases} \quad (22-3)$$

$$\phi(r) = 4\varepsilon_{eff} \left[ \left( \frac{\sigma_{eff}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{eff}}{r} \right)^6 \right] \quad (23-3)$$

$$c_0(r) = c_{HS}^{PY}(r) \quad (24-3)$$

$$c_1(r) = \exp\left(-\frac{\phi_1(r)}{kT}\right) - 1 \quad (25-3)$$

$$c(r) = c_{HS}^{PY}(r) + (\exp(-\beta\phi_1(r)) - 1) \quad (26-3)$$

جهت تسهیل در نشان دادن روابط از این به بعد قطر مولکولی موثر با نماد  $a$ ، معرفی می‌شود، آن‌گاه خواهیم داشت:

$$\int_0^{\infty} r^2 c(r) dr = \int_0^a r^2 c(r) dr + \int_a^{r_0} r^2 c(r) dr + \int_{r_0}^{\infty} r^2 c(r) dr \quad (27-3)$$

$$\int_0^{\infty} r^2 c(r) dr = \int_0^a r^2 c_0(r) dr + \int_a^{r_0} r^2 c_1(r) dr + \int_{r_0}^{r_{cut}} r^2 c_1(r) dr \quad (28-3)$$

$$(29-3)$$

$$\int_0^{\infty} r^2 c(r) dr = \int_0^a r^2 c_{HS}^{PY}(r) dr + \int_a^{r_0} r^2 [\exp(-\beta\phi_1(r)) - 1] dr + \int_{r_0}^{r_{cut}} r^2 [\exp(-\beta\phi_1(r)) - 1] dr \quad (30-3)$$

$$\int_0^{\infty} r^2 c(r) dr = \int_0^a r^2 c_{HS}^{PY}(r) dr + \int_a^{r_0} r^2 [\exp(\beta\varepsilon) - 1] dr + \int_{r_0}^{r_{cut}} r^2 [\exp(-\beta 4\varepsilon \left[ \left( \frac{a}{r} \right)^{12} - \left( \frac{a}{r} \right)^6 \right]) - 1] dr$$

$$(31-3)$$

$$\int_0^{\infty} r^2 c(r) dr = \int_0^a r^2 c_{HS}^{PY}(r) dr + \int_a^{r_0} r^2 [\exp(\beta\varepsilon) - 1] dr - \int_a^{r_0} r^2 dr +$$

$$\int_{r_0}^{r_{cut}} r^2 [\exp(-\beta 4\varepsilon [(\frac{a}{r})^{12} - (\frac{a}{r})^6]) - 1] dr - \int_a^{r_{cut}} r^2 dr$$

(۳۲-۳)

$$\int_0^{\infty} r^2 c(r) dr = \int_0^a r^2 c_{HS}^{PY}(r) dr + \int_a^{r_0} r^2 [\exp(\beta\varepsilon) - 1] dr - \int_a^{r_{cut}} r^2 dr +$$

$$\int_{r_0}^{r_{cut}} r^2 [\exp(-\beta 4\varepsilon [(\frac{a}{r})^{12} - (\frac{a}{r})^6]) - 1] dr$$

### ۳-۳-۱- محاسبه‌ی قطر مولکولی موثر

پس از تعریف مدل پتانسیل و تابع همبستگی مستقیم (معادلات ۳-۱۹ تا ۳-۲۶) با استفاده از معادله حالت تراکم‌پذیری و اطلاعات تجربی  $pVT$  سیال در ناحیه‌ی چگال و جایگذاری معادله‌ی (۳۲-۲) در طرف دوم معادله‌ی (۲-۱۸) قطر مولکولی موثر در نواحی چگال برای دماهای مختلف محاسبه شد. استفاده از خواص تجربی سیال در ناحیه‌ی چگال منجر به حذف انتگرال دوم، سوم و چهارم در معادله‌ی (۳۲-۳) می‌گردد که نوعی تقریب در محاسبه‌ی قطر مولکولی موثر به حساب می‌آید. نتایج محاسبات فوق به ترتیب برای سیال آرگون و زنون در جداول (۳-۱) و (۳-۲) آورده شده‌است.

ما از تقریب بکار برده شده برای محاسبه‌ی قطر مولکولی نگران نیستیم زیرا همان‌طور که گفته شد در ناحیه چگال نیروهای دافعه نقش اصلی را در تعیین ساختار و خواص ترمودینامیکی سیال دارند و نقش نیروهای جاذبه بسیار ناچیز و قابل صرف نظر کردن می‌باشد.

جدول ۳-۱- قطر مولکولی موثر محاسبه شده برای سیال آرگون در ناحیه چگال

$T(K)$	$p(Mpa)$	$\rho(\frac{mol}{lit})$	$a(nm)$
۱۰۰	۱۵	۳۴/۲۲۴	۰/۲۹۷۳
	۲۰	۳۴/۵۹۰	۰/۲۹۴۷
	۲۵	۳۴/۹۲۸	۰/۲۹۳۸
	۳۰	۳۵/۲۴۳	۰/۲۹۲۹
	۴۰	۳۵/۸۱۷	۰/۲۹۱۳
	۵۰	۳۶/۳۳۱	۰/۲۹۰۰
	۶۰	۳۶/۷۹۹	۰/۲۸۹
۱۰۶	۱۵	۳۳/۳۷۱	۰/۲۹۳۷
	۲۰	۳۳/۷۸۳	۰/۲۹۲۴
	۲۵	۳۴/۱۶۱	۰/۲۹۱۴
	۳۰	۳۴/۵۱۰	۰/۲۹۰۴
	۴۰	۳۵/۱۴۰	۰/۲۸۸۷
	۵۰	۳۵/۷۰۰	۰/۲۸۷۲
	۶۰	۳۶/۲۰۵	۰/۲۸۵۸
۱۱۲	۱۵	۳۲/۴۸۶	۰/۲۹۰۸
	۲۰	۳۲/۹۵۳	۰/۲۸۹۴
	۲۵	۳۳/۳۷۵	۰/۲۸۸۲
	۳۰	۳۳/۷۶۲	۰/۲۸۷۱
	۴۰	۳۴/۴۵۳	۰/۲۸۵۲
	۵۰	۳۵/۰۶۰	۰/۲۸۳۵
	۶۰	۳۵/۶۰۴	۰/۲۸۲۱
۱۲۰	۲۰	۳۱/۸۰۷	۰/۲۸۵۵
	۲۵	۳۲/۲۹۸	۰/۲۸۴۱
	۳۰	۳۲/۷۴۲	۰/۲۸۲۸
	۴۰	۳۳/۵۲۲	۰/۲۸۰۶
	۵۰	۳۴/۱۹۷	۰/۲۷۸۷

ادامه‌ی جدول ۳-۱

$T(K)$	$p(Mpa)$	$\rho(\frac{mol}{lit})$	$a(nm)$
۱۲۶	۲۰	۳۰/۹۱۷	۰/۲۸۵۷
	۲۵	۳۱/۴۶۹	۰/۲۸۴۰
	۳۰	۳۱/۹۶۱	۰/۲۸۲۵
	۴۰	۳۲/۵۱۸	۰/۲۸۰۹۴
	۵۰	۳۳/۵۴۴	۰/۲۷۸۰
	۶۰	۳۴/۱۸۵	۰/۲۷۸۰۴
۱۲۸	۲۰	۳۰/۶۱۴	۰/۲۸۴۶
	۲۵	۳۱/۱۸۸	۰/۲۸۲۸۸
	۳۰	۳۱/۶۹۸	۰/۲۸۱۳۰
	۴۰	۳۲/۵۷۷	۰/۲۷۸۸
	۵۰	۳۳/۳۲۶	۰/۲۷۶۶۵
	۶۰	۳۳/۹۸۲	۰/۲۷۴۹
۱۳۴	۲۵	۳۰/۳۳۴	۰/۲۸۲۵
	۳۰	۳۰/۹۰۰	۰/۲۸۰۷
	۴۰	۳۱/۸۶۲	۰/۲۷۷۹
	۵۰	۳۲/۶۶۹	۰/۲۷۵۶
	۶۰	۳۳/۳۷۰	۰/۲۷۳۷
۱۴۰	۲۵	۲۹/۴۶۰	۰/۲۸۰۲
	۳۰	۳۰/۰۸۹	۰/۲۷۸۳
	۴۰	۳۱/۱۴۲	۰/۲۷۵۱
	۵۰	۳۲/۰۱۲	۰/۲۷۲۵
	۶۰	۳۲/۷۵۹	۰/۲۷۰۵



ادامه‌ی جدول ۱-۳

$T(K)$	$p(Mpa)$	$\rho(\frac{mol}{lit})$	$a(nm)$
۱۴۶	۲۵	۲۸/۵۶۷	۰/۲۷۷۹
	۳۰	۲۹/۲۶۸	۰/۲۷۵۷
	۴۰	۳۰/۴۱۸	۰/۲۷۲۱
	۵۰	۳۱/۳۵۴	۰/۲۶۹۴
	۶۰	۳۲/۱۵۰	۰/۲۶۷۲
۱۵۲	۳۰	۲۸/۴۳۵	۰/۲۷۶۲
	۴۰	۲۹/۶۹۲	۰/۲۷۲۲
	۵۰	۳۰/۶۹۷	۰/۲۶۹۲
	۶۰	۳۱/۵۴۳	۰/۲۶۶۷
۱۵۸	۳۰	۲۷/۵۹۱	۰/۲۷۴۰
	۴۰	۲۸/۹۶۴	۰/۲۶۹۶
	۵۰	۳۰/۰۴۲	۰/۲۶۶۳
	۶۰	۳۰/۹۴۰	۰/۲۶۳۷

جدول ۳-۲- قطر مولکولی موثر محاسبه شده برای سیال زنون در ناحیه چگال و منطقه‌ی فوق بحرانی

$T(K)$	$p(Mpa)$	$\rho(\frac{mol}{lit})$	$a(nm)$
۲۹۰	۲۰۰	۲۳/۲۱۸	۰/۳۴۶۰
	۲۱۰	۲۳/۳۸۱	۰/۳۴۵۲
	۲۲۰	۲۳/۵۳۳	۰/۳۴۴۴
	۲۳۰	۲۳/۶۸۷	۰/۳۴۳۷
	۲۴۰	۲۳/۸۳۲	۰/۳۴۳۰
	۲۵۰	۲۳/۹۷۲	۰/۳۴۲۳
۳۲۰	۲۰۰	۲۰/۳۲۷	۰/۳۵۵۵
	۲۱۰	۲۲/۷۷۱	۰/۳۴۲۳
	۲۲۰	۲۲/۹۳۹	۰/۳۴۱۵
	۲۳۰	۲۳/۱۰۰	۰/۳۴۰۷
	۲۴۰	۲۳/۲۵۵	۰/۳۴
	۲۵۰	۲۳/۴۰۵	۰/۳۳۹۲
۳۶۰	۲۰۰	۲۱/۷۹۸	۰/۳۳۹۸
	۲۱۰	۲۱/۹۹۰	۰/۳۳۸۹
	۲۲۰	۲۲/۱۷۳	۰/۳۳۷۹
	۲۳۰	۲۲/۳۴۸	۰/۳۳۷۱
	۲۴۰	۲۲/۵۱۷	۰/۳۳۶۲
	۲۵۰	۲۲/۶۸۰	۰/۳۳۵۴
۴۰۰	۲۰۰	۲۱/۰۳۸	۰/۳۳۶۹
	۲۱۰	۲۱/۲۴۶	۰/۳۳۵۸
	۲۲۰	۲۱/۴۴۴	۰/۳۳۴۷
	۲۳۰	۲۱/۶۳۲	۰/۳۳۳۸
	۲۴۰	۲۱/۸۱۴	۰/۳۳۲۸
	۲۵۰	۲۱/۹۸۸	۰/۳۳۲۰

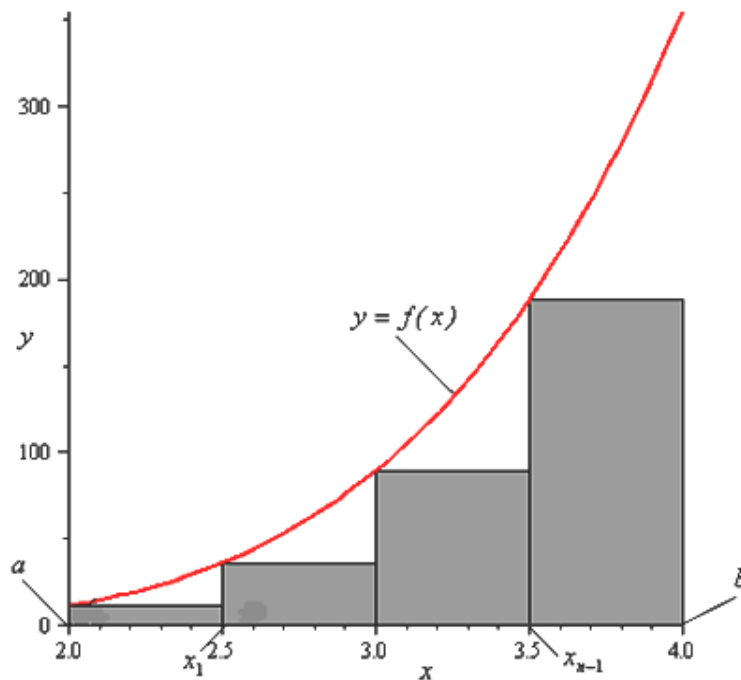
ادامه‌ی جدول ۲-۳

$T(K)$	$p(Mpa)$	$\rho(\frac{mol}{lit})$	$a(nm)$
۴۵۰	۲۰۰	۲۰/۱۴۰	۰/۳۳۳۷
	۲۱۰	۲۰/۳۶۵	۰/۳۳۲۴
	۲۲۰	۲۰/۵۸۱	۰/۳۳۱۳
	۲۳۰	۲۰/۷۸۶	۰/۳۳۰۲
	۲۴۰	۲۰/۹۸۲	۰/۳۲۹۱
	۲۵۰	۲۱/۱۷۰	۰/۳۲۸۲
۵۰۰	۲۰۰	۱۹/۳۹۷	۰/۳۳۰۹
	۲۱۰	۱۹/۵۴۰	۰/۳۲۹۵
	۲۲۰	۱۹/۷۷۱	۰/۳۲۸۲
	۲۳۰	۱۹/۹۹۱	۰/۳۲۷۰
	۲۴۰	۲۰/۲۰۱	۰/۳۲۵۹
	۲۵۰	۲۰/۴۰۲	۰/۳۲۴۸
۶۰۰	۲۰۰	۱۷/۷۷۹	۰/۳۲۶۵
	۲۱۰	۱۸/۰۴۹	۰/۳۲۴۹
	۲۲۰	۱۸/۳۰۶	۰/۳۲۳۴
	۲۳۰	۱۸/۵۴۹	۰/۳۲۲۰
	۲۴۰	۱۸/۷۸۲	۰/۳۲۰۶
	۲۵۰	۱۹/۰۰۴	۰/۳۱۹۴

### ۳-۳-۲- روش محاسبه‌ی عمق چاه پتانسیل موثر

همان‌طور که در بخش (۲-۴) نشان داده شد خواص ترمودینامیکی به صورت انتگرالی با توابع توزیع مرتبط‌اند و برای محاسبه‌ی این خواص سطح زیر انتگرال مهم می‌باشد در این تحقیق برای محاسبه‌ی عمق چاه پتانسیل از همین نکته استفاده شده است. در ادامه توضیح مختصری در مورد ریاضیات روش بکار گرفته شده ذکر می‌شود.

روش کلی که برای این نوع انتگرال گیری اتخاذ می کنیم چنین است که نخست به تعریف ناحیه‌ی محصور بین نمودار یک تابع پیوسته‌ی نامنفی مانند  $y = f(x)$  و بازه‌ای از محور  $x$  مانند  $a \leq x \leq b$  می پردازیم. در آغاز تا آنجا که می توانیم، طبق شکل (۳-۴) ناحیه مورد نظر را با تعداد بیشتری از مستطیل‌های محاطی پر می کنیم مجموع مساحت‌های مستطیل‌ها تقریبی از مساحت ناحیه است. هر چه تعداد مستطیل‌ها بیشتر باشد، تقریب بهتری به دست می آید. بنا به تعریف، مساحت این ناحیه حد مجموع مساحت‌های مستطیل‌ها است وقتی که مستطیل‌ها کوچک و کوچک تر شوند و تعداد آنها به سوی بینهایت میل کند.



شکل ۳-۴- برای تعریف مساحت ناحیه‌ی زیر نمودار  $f$  از  $a$  تا  $b$ ، ناحیه را با مستطیل‌های محاطی تقریب می زنیم و مساحت مستطیل‌ها را با هم جمع می کنیم.

### ۳-۲-۱- تقریب زدن مساحت به کمک مستطیل‌ها

می‌خواهیم مساحت ناحیه‌ی محدود به نمودار  $f(x)$ ، خطوط  $x=a$  و  $x=b$ ، و محدوده‌ی  $x$  را تعریف کنیم. این ناحیه را ناحیه‌ی محصور  $y=f(x)$  از  $x=a$  تا  $x=b$  می‌نامیم. کار را با یک برآورد شروع می‌کنیم. بدین منظور، ناحیه را به کمک خطوط بر محور  $x$  به  $n$  نوار نازک با پهنای یکسان  $\Delta(x) = \frac{(b-a)}{n}$  تقسیم می‌کنیم. این خطوط از نقاط انتهایی  $x=a$  و  $x=b$  و نقاط میانی بسیاری که آنها را با  $x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, x_k, \dots, x_{n-1}$  نشان می‌دهیم می‌گذرند. هر نوار را با مستطیل محاطی تقریب می‌زنیم که از قاعده‌ی پایین نوار که بر محور  $x$  واقع است تا پایین‌ترین نقطه‌ی خم که در بالای این قاعده قرار دارد امتداد می‌یابد. اگر نقطه‌ای باشد که در آن مقدار تابع  $f$  در بازه‌ی  $x_{k-1}$  تا  $x_k$  مینیمم باشد. ارتفاع این مستطیل  $f(c_k)$  است. مساحت این مستطیل، حاصل ضرب ارتفاع در طول قاعده‌ی آن است.

$$f(c_k)(x_k - x_{k-1}) = f(c_k)\Delta x \quad (3-32)$$

بنابراین مساحت اولین مستطیل محاطی  $f(c_1)\Delta x$ ، مساحت مستطیل دوم  $f(c_2)\Delta x$  و به همین ترتیب، مساحت مستطیل  $n$ ام یا آخر  $f(c_n)\Delta x$  است. مجموع این مساحت‌ها یعنی:

$$S_n = f(c_1)\Delta x + f(c_2)\Delta x + \dots + f(c_n)\Delta x \quad (3-33)$$

$S_n$  مقدار تقریبی مساحت ناحیه‌ی محصور  $y=f(x)$  از  $x=a$  تا  $x=b$  را به دست می‌دهد.

### ۳-۲-۲- مساحت زیر ناحیه‌ی محصور

مساحت ناحیه‌ی زیر نمودار تابع پیوسته نامنفی  $f(x)$  در بازه‌ی  $[a, b]$  حد مجموع مساحت‌های مستطیل‌های محاطی با قاعده‌ی مساوی است وقتی که تعداد مستطیل‌ها  $n$ ، به سوی بینهایت میل کند.

$$A = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n f(c_k)\Delta x \quad (3-34)$$

که در آن  $f(c_k)$  کمترین مقدار  $f$  روی بازه‌ی  $[x_{k-1}, x_k]$  است. با توجه به اینکه برای نوشتن برنامه‌ی محاسباتی لازم از سری ریمان استفاده کرده‌ایم در قسمت بعد به معرفی این قضیه می‌پردازیم.

### ۳-۳-۲-۳- وجود انتگرال ریمان

اگر  $f(x)$  روی  $[a, b]$  پیوسته باشد، آنگاه:

$$\int_a^b f(x) dx = \lim \sum f(c_k) \Delta x_k \quad (3-35)$$

وجود دارد و مقدار آن به ازای هر انتخابی از اعداد  $c_k$  یکی است [۵۱].

با بکارگیری روش محاسبه‌ی سطح زیر منحنی و با نوشتن برنامه‌ی محاسبات در یک نرم‌افزار ریاضی مناسب می‌توان بر اساس سری ریمان پارامتر بین مولکولی عمق چاه پتانسیل را در شرایط مختلف ترمودینامیکی محاسبه می‌کنیم. نتایج بدست آمده از محاسبه‌ی عمق چاه پتانسیل در جداول (۳-۳) و (۴-۳) برای سیالات آرگون و زنون گردآوری شده است.

جدول ۳-۳- عمق چاه پتانسیل محاسبه شده برای سیال آرگون،  $T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$ ،  $\rho^* = \rho a^3$

$T(K)$	$\rho(\frac{mol}{lit})$	$T^*$	$\rho^*$
۱۰۰	۸/۴۶۴	۲/۰۶۶	۰/۱۲۷
	۱۲/۳۰۰	۱/۷۸۶	۰/۱۸۵
	۱۵/۶۰۰	۱/۵۶۱	۰/۲۳۴
	۲۰/۹۸۱	۱/۲۳۸	۰/۳۱۵
۱۰۶	۱۲/۳۰۰	۱/۸۰۷	۰/۱۸۰
۱۱۲	۹/۱۰۰	۲/۰۵۸	۰/۱۲۸
۱۲۰	۸/۴۶۴	۲/۱۳۰	۰/۱۱۴
	۹/۱۰۰	۲/۰۸۶	۰/۱۲۳
	۱۳/۳۰۰	۱/۸۰۸	۰/۱۸۰
	۲۰/۹۸۱	۱/۳۵۶	۰/۲۸۴
۱۲۶	۹/۱۰۰	۲/۰۹۲	۰/۱۲۲
۱۴۰	۳/۹۹۴	۲/۴۵۶	۰/۰۵۰
	۸/۴۶۴	۲/۱۷۲	۰/۱۰۶
	۱۳/۳۰۰	۱/۸۷۱	۰/۱۶۷
	۲۰/۹۸۱	۱/۴۳۹	۰/۲۶۳
	۲۳/۶۰۰	۱/۳۱۰	۰/۲۹۶
۱۴۶	۶/۲۹۳	۲/۳۲۲	۰/۰۷۶۶
۱۵۰	۱۹/۱۸۲	۱/۳۱۴	۰/۲۹۵
	۲۰/۹۸۱	۱/۲۱۳	۰/۳۲۲
۲۰۰	۱۱/۲۱۰	۱/۸۸۴	۰/۱۶۴
	۱۳/۳۰۰	۱/۷۳۹	۰/۱۹۵

جدول ۳-۴- عمق چاه پتانسیل محاسبه شده برای سیال زنون

$T(K)$	$\rho(\frac{mol}{lit})$	$T^*$	$\rho^*$
۲۹۰	۴/۱۸۸	۲/۱۹۰	۰/۱۰۲
	۷/۶۹۲	۱/۷۶۸	۰/۱۸۸
	۱۰/۶۶۲	۱/۴۴۷	۰/۲۶۱
۳۲۰	۴/۱۸۸	۲/۱۹۴	۰/۱۰۱
	۷/۶۹۲	۱/۷۷۵	۰/۱۸۷
	۱۰/۶۶۲	۱/۴۵۶	۰/۲۵۹
۳۶۰	۴/۱۸۸	۲/۲۱۹	۰/۰۹۷
	۷/۶۹۲	۱/۸۱۸	۰/۱۷۸
	۹/۱۳۹	۱/۶۶۳	۰/۲۱۱
۴۰۰	۴/۱۸۸	۲/۲۳۳	۰/۰۹۴
	۷/۶۹۲	۱/۸۴۲	۰/۱۷۳
	۹/۱۳۹	۱/۶۹۰	۰/۲۰۵
۴۵۰	۰/۶۴۷	۲/۶۳۶	۰/۰۱۴
	۴/۱۸۸	۲/۲۱۳	۰/۰۹۱
	۶/۸۵۴	۱/۹۵۸	۰/۱۴۹
۵۰۰	۰/۶۴۷	۲/۶۳۸	۰/۰۱۳
	۴/۱۸۸	۲/۲۶۱	۰/۰۸۸
	۶/۸۵۴	۱/۹۷۷	۰/۱۴۵
۶۰۰	۰/۶۴۷	۲/۶۴۱	۰/۰۱۳

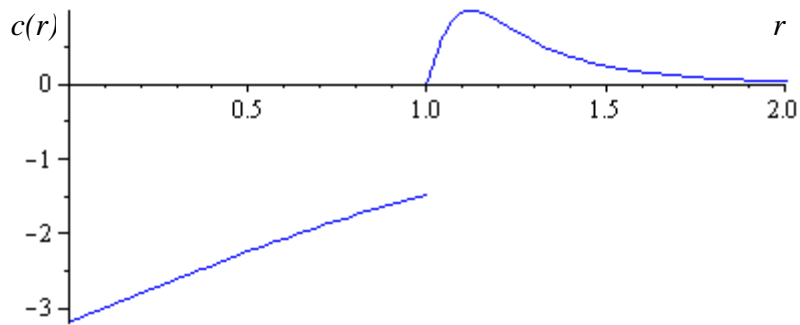
بدین ترتیب توانستیم با ارائه‌ی مدل پتانسیل موثر و تعریف تابع همبستگی مستقیم بر اساس نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی اول پارامترهای بین‌مولکولی مدل پتانسیل را محاسبه‌کنیم تا بتوانیم رفتار تابع همبستگی مستقیم را در شرایط مختلف ترمودینامیکی بررسی کنیم.



### ۳-۳-۳- پیش بینی رفتار تابع همبستگی مستقیم سیالات آرگون و زنون

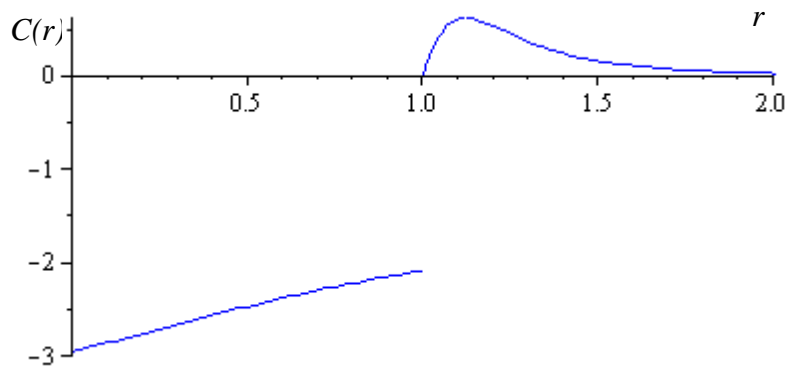
با محاسبه پارامترهای بین مولکولی موثر در نواحی مختلف ترمودینامیکی، مقادیر مربوط به تابع  $c(r)$  از مدل ارائه شده در معادله‌ی (۳-۲۶) جایگزین می‌شوند. بنابراین با مشخص شدن  $a$  و  $\varepsilon$  در هر دما و چگالی می‌توان تابع  $c(r)$  را محاسبه کرد.

جهت بررسی رفتار تابع همبستگی مستقیم در نواحی مختلف ترمودینامیکی تابع  $c(r)$  بر حسب فاصله‌ی کاهش یافته، برای سیال زنون در دمای ۳۲۰ کلوین و چگالی  $(\frac{mol}{lit})$  ۱۰/۶۶۲ و سیال آرگون در دمای ۱۱۲ و چگالی  $(\frac{mol}{lit})$  ۹/۱۰۰ به ترتیب در شکل‌های (۳-۵) و (۳-۶) رسم شده است. در فصل چهارم با توجه به مقادیر محاسبه شده از مدل و مقایسه‌ی آن با نتایج منابع موجود، رفتار تابع همبستگی مستقیم سیالات آرگون و زنون مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.



شکل ۳-۵- نمودار تابع  $c(r)$  محاسبه شده‌ی سیال زنون بر حسب فاصله‌ی کاهش یافته در

$$\frac{\epsilon}{k} = 219/764, \rho = 10/662 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, a = 0/3432 \text{ nm}, T = 320 \text{ K}$$



شکل ۳-۶- نمودار تابع  $c(r)$  محاسبه شده‌ی سیال آرگون بر حسب فاصله‌ی کاهش یافته در

$$\frac{\epsilon}{k} = 54/405, \rho = 9/1 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, a = 0/2876 \text{ nm}, T = 112 \text{ K} \text{ (الف)}$$

## فصل چهارم

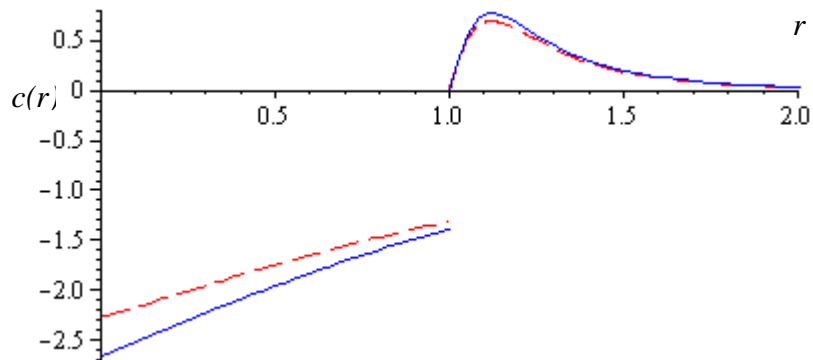
### بحث و نتیجه گیری

همان‌طور که قبلاً اشاره گردید مطالعه‌ی توابع توزیع در سیستم‌های چگال از اهمیت بسیار بالایی در ترمودینامیک آماری برخوردار است. امروزه سعی می‌شود تا با استفاده از این توابع و شناخت پتانسیل برهم‌کنش‌های بین ذرات سیستم، خواص ترمودینامیکی سیالات نظیر خواص تعادلی و خواص انتقالی محاسبه شود. در بررسی سیالات چگال تابع همبستگی مستقیم از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا این تابع برای تمام نواحی ترمودینامیکی کوتاه‌برد باقی می‌ماند. اما تابع همبستگی مستقیم از تفسیر فیزیکی خاصی مانند آنچه برای تابع توزیع شعاعی ارائه می‌گردد، برخوردار نمی‌باشد و بر اساس توزیع مولکول‌ها نمی‌توان آن را توصیف کرد. لذا تاکنون هیچ‌گونه معادله‌ی تحلیلی جامع برای توضیح رفتار تابع همبستگی مستقیم که در تمامی نواحی ترمودینامیکی معتبر باشد ارائه نشده است اما با استفاده از داده‌های حاصل از پراش و آزمایشات تجربی می‌توان رفتار تابع همبستگی مستقیم سیالات ساده‌ی تک‌اتمی را جهت مقایسه با روش‌های نظری مورد بررسی قرار داد. با توجه به شکل (۱-۳) می‌توان گفت که  $DCF$  تجربی سیال آرگون در نواحی مختلف ترمودینامیکی برای فواصل کوچک‌تر از قطر مولکولی دارای مقداری منفی است و در اطراف قطر مولکولی با شیب تندی تغییر علامت می‌دهد و سپس دارای مقادیر مثبت می‌شود. هدف اصلی در این کار پیش‌بینی رفتار نظری تابع همبستگی مستقیم سیالات ساده‌ی تک‌اتمی در نواحی مختلف ترمودینامیکی بدون نیاز به استفاده از آزمایشات تجربی پرهزینه و وقت‌گیر و با بهره‌گیری از روش‌های محاسباتی ساده و ارائه‌ی مدلی برای تابع  $c(r)$  می‌باشد.

به منظور بررسی رفتار تابع همبستگی مستقیم سیالات ساده‌ی تک‌اتمی در نواحی مختلف ترمودینامیکی تابع پتانسیل برهم‌کنش جفت را که از نوع پتانسیل لِنارد-جونز (۶-۱۲) است را به دو سهم نیروهای جاذبه و دافعه تقسیم کردیم. هم‌چنین تابع  $c(r)$  را با استفاده از نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی اول به دو سهم مرجع و اختلال تقسیم نمودیم. سهم مرجع را از نظریه‌ی  $PY$  (معادله‌ی (۲۴-۳)) و سهم اختلال را مطابق پتانسیل ارائه شده (معادله‌ی (۲۵-۳)) جایگذاری کردیم.

سپس برای محاسبه‌ی پارامترهای بین‌مولکولی مدل پتانسیل (قطر مولکولی موثر و عمق چاه پتانسیل موثر) از تابع  $c(r)$  معادله‌ی (۳-۲۶) در معادله حالت تراکم‌پذیری  $(B_r)$ ، و اطلاعات  $pVT$  تجربی سیالات آرگون و زنون استفاده نمودیم.

با محاسبه‌ی پارامترهای بین‌مولکولی مدل پتانسیل و محاسبه‌ی تابع همبستگی مستقیم سیالات آرگون و زنون در نواحی مختلف ترمودینامیکی، رفتار این تابع در شکل‌های (۴-۱) تا (۴-۴) نشان داده شده است.

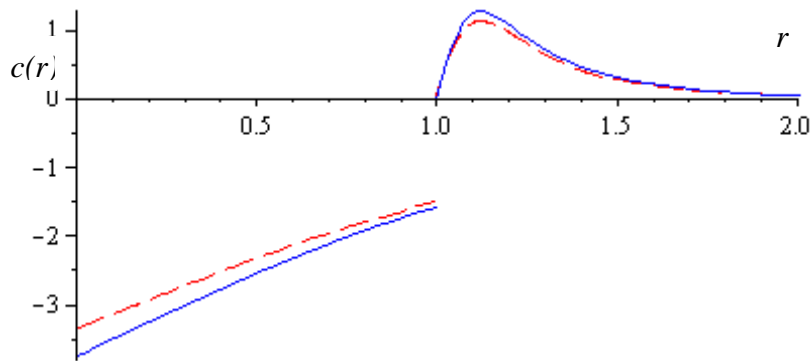


شکل ۴-۱- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه شده‌ی سیال آرگون بر حسب فواصل کاهش یافته

$$a=0.2899 \text{ nm}, T=200 \text{ K}$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 106/126, \rho = 11/21 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} : (---)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 114/990, \rho = 12/3 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} : (—)$$

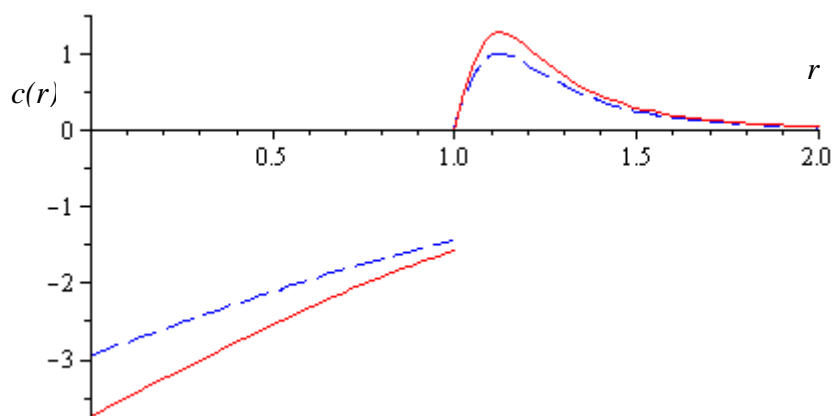


شکل ۴-۲- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه شده‌ی سیال آرگون بر حسب فواصل کاهش یافته

$$a=0.2945 \text{ nm}, T=100 \text{ K}$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 114/0.82, \rho = 19/1.82 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} : (---)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 122/602, \rho = 20/9.81 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} : (—)$$

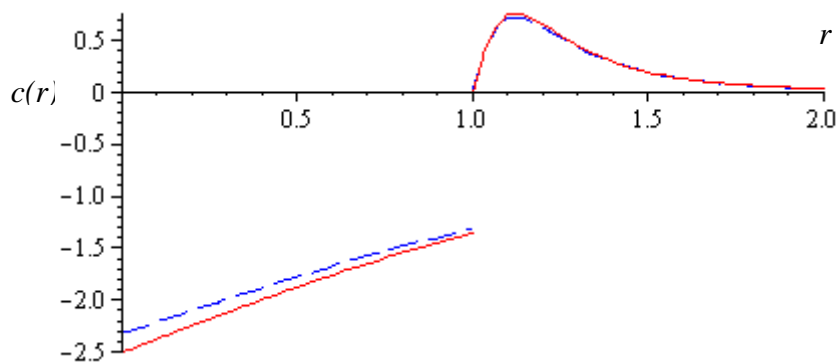


شکل ۴-۳- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه شده‌ی سیال آرگون بر حسب فواصل کاهش یافته

$$\rho = 20/981 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \text{ در}$$

$$\frac{\epsilon}{k} = 97/242, T = 140 \text{ K}, a = 0/2703 \text{ nm} : (--- ---)$$

$$\frac{\epsilon}{k} = 123/602, T = 100 \text{ K}, a = 0/2940 \text{ nm} : (———)$$



شکل ۴-۴- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه شده‌ی سیال نئون بر حسب فواصل کاهش یافته در

$$\rho = 7/692 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$$

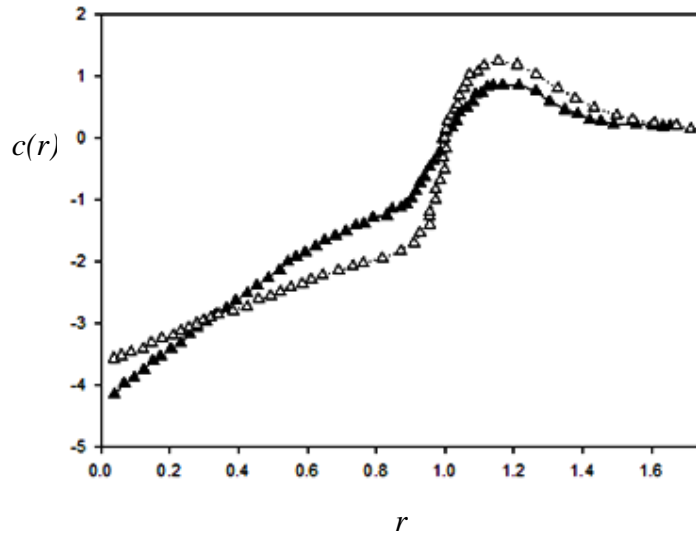
$$\frac{\epsilon}{k} = 217/069, T = 40 \text{ K}, a = 0/3243 \text{ nm} : (--- ---)$$

$$\frac{\epsilon}{k} = 163/942, T = 29 \text{ K}, a = 0/3441 \text{ nm} : (———)$$

همان‌طور که در شکل‌های فوق مشخص است تابع  $c(r)$  در قسمت مرجع که مربوط به سهم برهم‌کنش‌های دافعه‌ی سیستم است دارای مقادیر منفی و سپس در قسمت دنباله تغییر علامت داده و دارای مقادیر مثبت می‌شود که چنین روندی در نمودار تجربی حاصل از داده‌های پراش نیز دیده می‌شود. هم‌چنین ملاحظه می‌شود که با افزایش چگالی سهم شاخه‌ی دافعه‌ی کوتاه‌برد نیز افزایش می‌یابد و با توجه به شرایط ترمودینامیکی مختلف شیب آن تغییر می‌کند. به عبارتی با افزایش چگالی سیستم شیب شاخه‌ی دافعه نیز تندتر می‌شود. با بررسی‌های بیشتر در نواحی مختلف ترمودینامیکی و مقایسه‌ی نتایج حاصل از مدل در شرایط مختلف می‌توان گفت که مدل ارائه شده در نواحی نزدیک به چگالی بحرانی رفتار تابع  $c(r)$  را در قسمت دنباله بهتر نشان می‌دهد.

به منظور مقایسه‌ی رفتار تابع  $c(r)$  با نمودار تجربی حاصل از داده‌های پراش [۴۲] در نواحی مختلف ترمودینامیکی تابع همبستگی مستقیم محاسبه شده از مدل در شکل‌های (۴-۵) و (۴-۶) برای سیال آرگون در دمای ۱۶۳/۱۵ کلوین به ترتیب برای چگالی‌های  $(\frac{mol}{lit})$  ۱۳/۴۳۳ و ۱۹/۵۴۶ رسم شده است. با توجه به این دو شکل می‌توان مشاهده نمود  $DCF$  محاسبه شده از مدل به لحاظ کیفی می‌تواند رفتار تابع  $c(r)$  را مطابق با روند تجربی آن نشان دهد. سهم مرجع تابع  $DCF$  محاسبه شده همانند روند داده‌های تجربی برای فواصل کوچک‌تر از قطر مولکولی به صورت خطی تغییر می‌کند و دارای مقادیر منفی است سپس با شیب تندی تغییر علامت داده، در قسمت دنباله به صورت غیرخطی دارای مقادیر مثبت می‌شود و سپس به سمت صفر میل می‌کند. بر طبق منابع تجربی موجود به نظر می‌رسد که چنین روندی را بتوان برای تابع همبستگی مستقیم سیال تک‌اتمی در تمام نواحی ترمودینامیکی پیش‌بینی نمود اما سهم هر دو قسمت مرجع و دنباله‌ی  $c(r)$  در دما و چگالی‌های مختلف تغییر می‌کند.

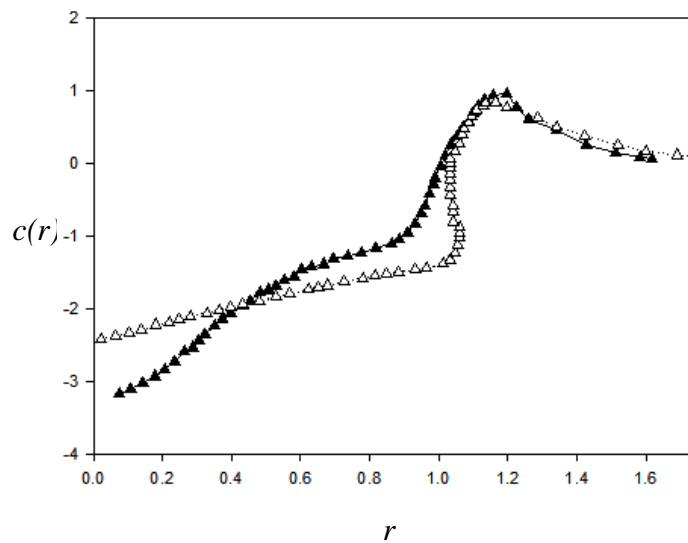




شکل ۴-۵- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه شده‌ی سیال آرگون بر حسب فواصل کاهش یافته با

$$c(r) \text{ تجربی در } T=162/15\text{K}, \rho=19/54 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, a=0/29887\text{nm}, \frac{\epsilon}{k}=130/939$$

(---▼---): تجربی، (.....△.....): مدل



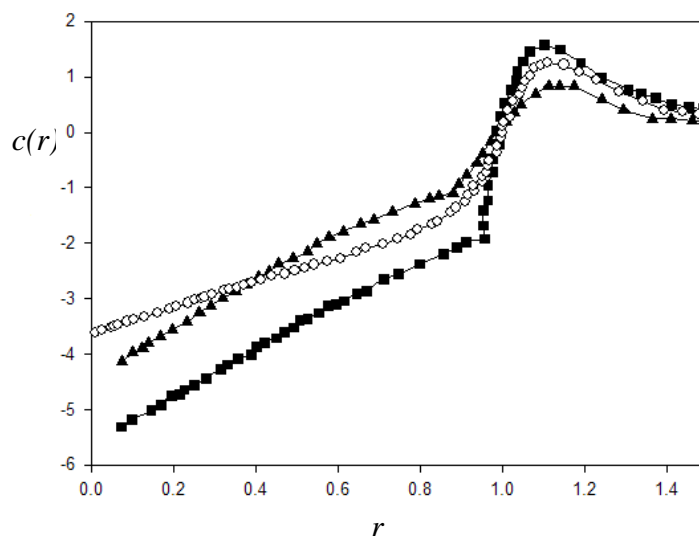
شکل ۴-۶- مقایسه‌ی رفتار تابع همبستگی مستقیم محاسبه شده‌ی سیال آرگون بر حسب فواصل کاهش یافته با

$$c(r) \text{ تجربی در } T=162/15\text{K}, \rho=13/432 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, a=0/29887\text{nm}, \frac{\epsilon}{k}=99/141$$

(---▼---): تجربی، (.....△.....): مدل

همان‌طور که در شکل‌های (۴-۵) و (۴-۶) ملاحظه می‌کنیم سهم مرجع تابع  $DCF$  محاسبه شده برای سیال آرگون با افزایش چگالی در دمای ثابت افزایش می‌یابد. چنین نتیجه‌ای برای قسمت مرجع قابل انتظار است زیرا با افزایش چگالی و افزایش دافعه‌ی برهم‌کنش‌های سیستم سهم مرجع تابع  $c(r)$  نیز زیاد می‌شود. هم‌چنین مقایسه‌ی نتایج حاصل از شکل‌های (۴-۵) و (۴-۶) نشان می‌دهد که قسمت دنباله یا سهم اختلال تابع  $c(r)$  در چگالی‌های کم از توافق بیشتری با رفتار تجربی  $c(r)$  برخوردار است. این نتیجه نیز قابل انتظار است زیرا ما از تقریب جمع‌پذیری جفت‌گونه برای پتانسیل سیال استفاده کرده‌ایم که این تقریب در نواحی با چگالی کم از اعتبار بیشتری برخوردار است.

جهت بررسی بیشتر در شکل (۴-۷) رفتار  $DCF$  ارائه شده از مدل برای سیال آرگون در دمای ۱۶۳/۱۵ کلوین و چگالی  $(\frac{\text{mol}}{\text{lit}})$  ۱۹/۵۴۶ با تابع همبستگی مستقیم تجربی و  $DCF$  محاسبه شده از مدل ارائه شده در مقاله‌ی [۴۲] مقایسه شده است. همان‌طور که در شکل (۴-۷) ملاحظه می‌شود  $DCF$  ارائه شده در این مدل نسبت به  $DCF$  محاسبه شده از مدل مقاله‌ی [۴۲] در هر دو قسمت مرجع و دنباله توافق بیشتری را با نمودار داده‌های تجربی نشان می‌دهد.

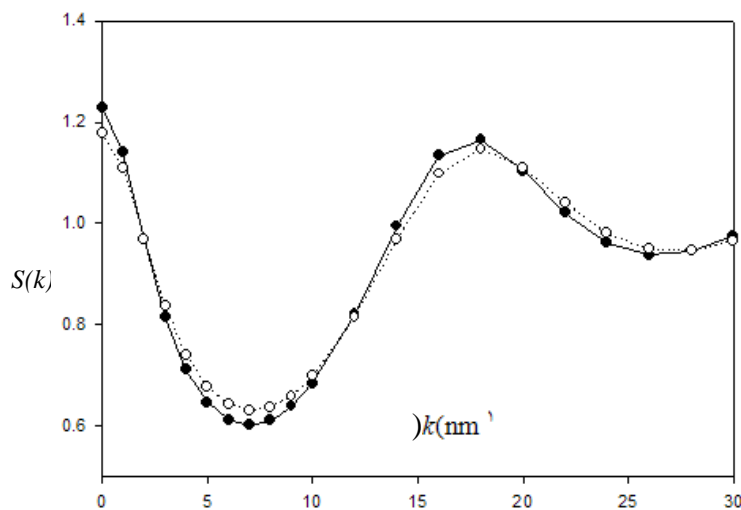


شکل ۴-۷- مقایسه‌ی تابع همبستگی مستقیم سیال آرگون بر حسب فواصل کاهش یافته در  $T=163/15\text{K}$

$$[a=0/2987\text{nm}^3]: (-\blacksquare-) \text{ مدل}; (-\circ-) \text{ تجربی}; (-\blacktriangledown-) \frac{\epsilon}{k}=130/939, \rho=19/546 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$$

با بررسی نتایج بدست آمده از مدل در ناحیه‌ی وسیعی از دما و چگالی مشخص گردید که تابع همبستگی مستقیم محاسبه شده از مدل در دماهای بالا و چگالی‌های کم و نیز با افزایش چگالی حول چگالی بحرانی سیال آرگون از توافق بهتری با داده‌های تجربی برخوردار است. با توجه به تقریب‌های به کاررفته در محاسبه‌ی پارامترهای بین‌مولکولی موثر و پتانسیل جفت سیستم، مدل ارائه شده در نواحی که تقریب جمع‌پذیری جفت‌گونه و تقریب  $PY$  از اعتبار بیشتری برخوردار است کارایی بهتری را نشان می‌دهد.

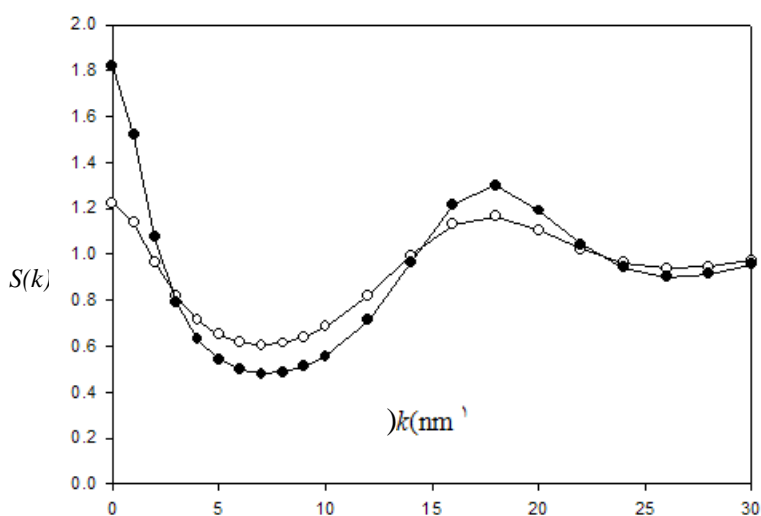
از آنجایی که تابع فاکتور ساختار سیال از رابطه‌ی اورنشتین-زرنیک به تابع همبستگی مستقیم وابسته است به منظور ارزیابی بیشتر نتایج حاصل از مدل، رفتار تابع  $S(k)$  در نواحی مختلف ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نحوه‌ی رابطه‌ی تابع  $S(k)$  با  $c(r)$ ، این تابع به خطاهای کوچک در محاسبه‌ی تابع  $c(r)$  بسیار حساس است. در شکل‌های (۴-۸) و (۴-۹) رفتار تابع  $S(k)$  بر حسب  $k$  برای سیال زنون با استفاده از مقادیر بدست آمده از مدل در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی نشان داده شده است.



شکل ۴-۸- مقایسه‌ی رفتار تابع  $S(k)$  بر حسب  $k$  برای سیال زنون در در منطقه‌ی فوق بحرانی

$$\frac{\varepsilon}{k} = 163/942, \rho = 7/792 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, a = 0/3441 \text{ nm}, T = 290 \text{ K} : (-\bullet-)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 217/079, \rho = 7/792 \left(\frac{\text{mol}}{\text{lit}}\right), a = 0/3243 \text{ nm}, T = 400 \text{ K} : (\cdots\circ\cdots)$$



شکل ۴-۹- مقایسه‌ی رفتار تابع  $S(k)$  بر حسب  $k$  برای سیال زنون در منطقه‌ی فوق بحرانی و

$$a = 0.7472 \text{ nm}, T = 320 \text{ K}$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 180/208, \rho = 7/692 \left( \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \right) : (\circ \cdots \circ)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 219/764, \rho = 10/662 \left( \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \right) : (-\bullet-)$$

همان‌طور که از شکل‌های (۴-۸) و (۴-۹) ملاحظه می‌شود مدل ارائه شده می‌تواند رفتار تابع  $S(k)$  بر حسب  $k$  را بویژه در نواحی  $k$  کم به خوبی پیش‌بینی نماید. وجود مینیمم در ناحیه‌ی  $k$  کم ( $k \leq 10 \text{ nm}^{-1}$ ) که در مطالعات ترمودینامیک آماری از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است دلیلی بر این ادعا است.

علاوه بر نتایج به دست آمده می‌توان پارامترهای بین‌مولکولی موثر محاسبه شده از مدل را برای سیال آرگون با پارامترهای بین‌مولکولی محاسبه شده در سایر مقالات تحقیقی که با روش‌های دیگر بدست آمده‌اند مقایسه نمود. در جدول (۴-۱) پارامترهای به دست آمده از مدل ارائه شده در این پایان‌نامه و مدل ارائه شده در منابع قابل دسترس آورده شده است

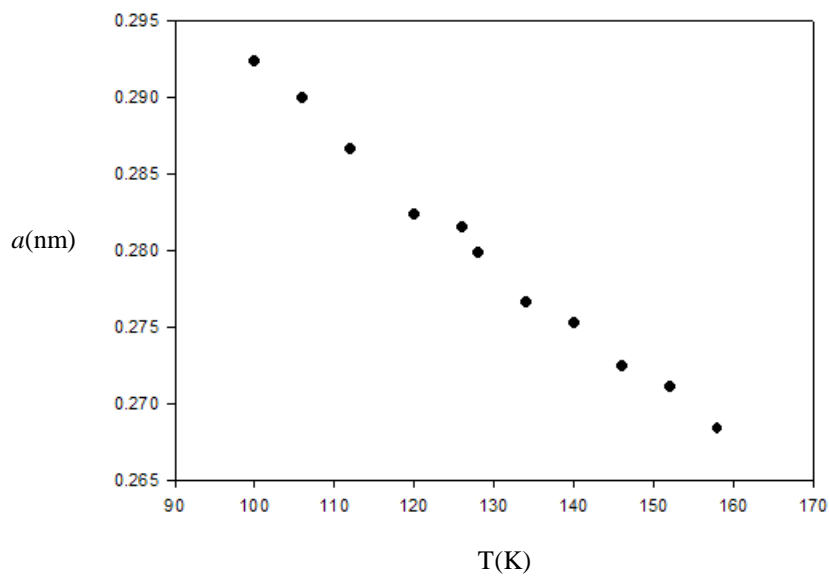
جدول ۴-۱- مقایسه‌ی پارامتر بین مولکولی عمق چاه پتانسیل موثر محاسبه شده از مدل با پارامترهای محاسبه شده از

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon}{k} \text{ سایر منابع}$$

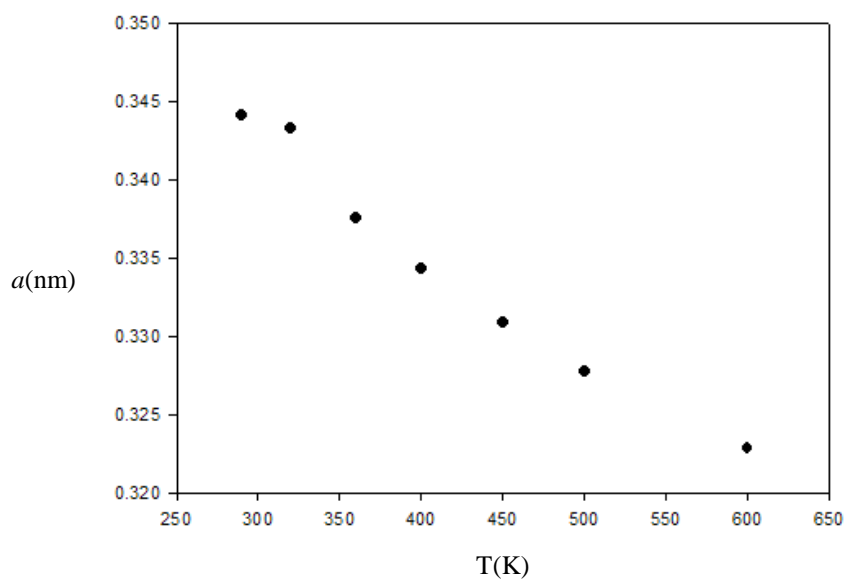
T(K)	$\rho(\frac{\text{mol}}{\text{lit}})$	$\varepsilon^*$	
		Model	Ref
۱۵۰	۱۹/۱۸۲	۱۱۴/۰۸۳	۱۱۷/۱۱۴ [۳]
۱۵۰	۲۰/۹۸۱	۱۲۳/۶۵۲	۱۱۷/۱۱۴ [۳]
۱۶۳/۱۵	۱۳/۴۳۳	۹۹/۱۴۱	۱۰۰/۶۰۰ [۴۲]
۱۶۳/۱۵	۱۹/۵۴۸	۱۳۰/۹۳۹	۹۰/۳۰۰ [۴۲]

همان‌طور که می‌دانیم رفتار واقعی مولکول‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دما مولکول‌ها بیشتر در یک دیگر نفوذ می‌کنند و قطر مولکولی کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش چگالی سیستم نیز مولکول‌ها بیشتر همدیگر را دفع خواهند کرد و قطر مولکولی افزایش می‌یابد [۱۷]. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که قطر مولکولی موثر با افزایش چگالی در دمای ثابت به صورت نامحسوسی کاهش می‌یابد. با توجه به این‌که قطر مولکولی موثر محاسبه شده وابسته به ساختار مولکول است و تاثیر برهم‌کنش‌های بین مولکولی و اثرات حجم بر تغییرات قطر مولکولی متفاوت از یکدیگر می‌باشند چنین کاهشی هر چند نامحسوس منطقی به نظر می‌رسد. از طرفی وابستگی قطر مولکولی موثر به دما نشان می‌دهد که تغییر دما عامل اصلی تغییرات قطر مولکولی است و تقریباً بکار برده شده در محاسبه‌ی قطر مولکولی سیستم بسیار نزدیک به مقادیر آن در سیستم‌های حقیقی می‌باشد. در جدول (۲-۴) روند تغییرات قطر مولکولی موثر محاسبه شده سیال زنون در نواحی مختلف ترمودینامیکی ذکر شده است. همان‌طور که مقادیر جدول (۲-۴) نشان می‌دهد با افزایش دما قطر مولکولی موثر محاسبه شده کاهش می‌یابد. قطر مولکولی حاصل از اطلاعات تجربی برای هر دو سیال آرگون و زنون با دما و چگالی تغییر می‌کند که البته تغییرات آن با چگالی بسیار ناچیز و قابل‌نظر کردن است و عمده‌ی تغییرات آن با دما می‌باشد. در شکل‌های (۴-۱۰) و (۴-۱۱) روند تغییرات قطر مولکولی بر

حسب دما برای سیال آرگون و زنون نشان داده شده است همان طور که مشاهده می کنیم روند تغییرات قطر مولکولی بر حسب دما به صورت خطی و نزولی می باشد.



شکل ۴-۱۰- روند تغییرات قطر مولکولی موثر محاسبه شده سیال آرگون بر حسب دما



شکل ۴-۱۱- روند تغییرات قطر مولکولی موثر محاسبه شده سیال زنون بر حسب دما در ناحیه ی فوق بحرانی

جدول ۴-۲- روند تغییرات قطر مولکولی موثر محاسبه شده‌ی سیال زنون

$T(K)$	$a(nm)$
۲۹۰	۰/۳۴۴۱
۳۲۰	۰/۳۴۳۲
۳۶۰	۰/۳۳۷۵
۴۰۰	۰/۳۳۴۳
۴۵۰	۰/۳۳۰۸
۵۰۰	۰/۳۲۷۷
۶۰۰	۰/۳۲۲۸

پارامتر بین مولکولی محاسبه شده‌ی دیگر در این تحقیق عمق چاه پتانسیل موثر است. ما انتظار داریم که عمق چاه پتانسیل در برهم‌کنش‌های جفت موثر کمتر از جفت منزوی باشد زیرا در برهم‌کنش‌های جفت موثر تاثیر خالص سایر مولکول‌ها در سیستم به صورت دافعه‌ی بین‌مولکولی ظاهر می‌شود [۱۷].

با توجه به نتایج بدست آمده از مدل ارائه شده در محاسبه‌ی عمق چاه پتانسیل موثر مشاهده شد با افزایش دما در چگالی‌های مشابه عمق چاه پتانسیل نیز زیاد می‌شود. در جداول (۳-۴) و (۴-۴) عمق چاه پتانسیل موثر در چندین دما و چگالی برای سیال آرگون و زنون گردآوری شده و روند تغییرات آن بر حسب دما در شکل (۴-۱۲) نشان داده شده است.

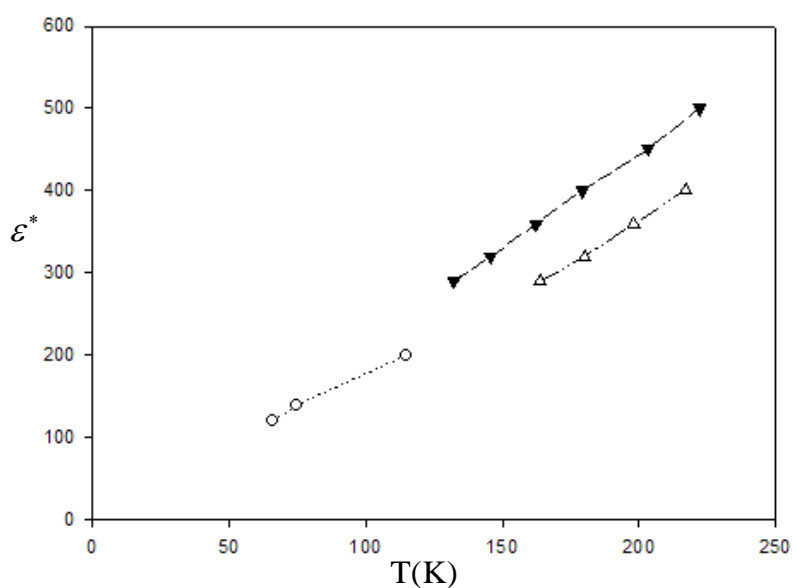
جدول ۴-۳- روند تغییرات عمق چاه پتانسیل موثر محاسبه شده‌ی سیال آرگون  $\varepsilon^* = \frac{\varepsilon}{k}$

$T(K)$	$\rho(\frac{\text{mol}}{\text{lit}})$	$\varepsilon^*$
۱۱۲	۹/۱۰۰	۵۴/۴۰۵
۱۲۰	۹/۱۰۰	۵۷/۵۰۰
۱۲۶	۹/۱۰۰	۶۰/۲۲۰
۱۲۰	۱۳/۳۰۰	۶۶/۳۳۵
۱۴۰	۱۳/۳۰۰	۷۴/۷۹۹
۲۰۰	۱۳/۳۰۰	۱۱۴/۹۹۵

جدول ۴-۴- روند تغییرات عمق چاه پتانسیل موثر محاسبه شده‌ی سیال زنون.

$T(K)$	$\rho(\frac{\text{mol}}{\text{lit}})$	$\varepsilon^*$
۲۹۰	۴/۱۸۸	۱۳۲/۴۰۴
۳۲۰	۴/۱۸۸	۱۴۵/۸۳۴
۳۶۰	۴/۱۸۸	۱۶۲/۲۰۴
۴۰۰	۴/۱۸۸	۱۷۹/۱۰۸
۴۵۰	۴/۱۸۸	۱۷۰/۶۷۰
۵۰۰	۴/۱۸۸	۲۲۲/۱۲۵
۲۹۰	۷/۶۹۲	۱۶۳/۹۴۲
۳۲۰	۷/۶۹۲	۱۸۰/۲۰۸
۳۶۰	۷/۶۹۲	۱۹۷/۹۳۲
۴۰۰	۷/۶۹۲	۲۱۷/۰۶۹





شکل ۴-۱۲- روند تغییرات عمق چاه پتانسیل موثر کاهش یافته محاسبه شده بر حسب دما برای

$$\rho = 12/300 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \text{ در سیال آرگون در } (\dots\circ\dots)$$

$$\rho = 4/188 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \text{ در سیال زنون در } (-\blacktriangledown-)$$

$$\rho = 7/692 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \text{ در سیال زنون در } (\dots\triangle\dots)$$

گرچه تاکنون روند یکسان و واحدی که نشان دهنده‌ی تغییرات پارامترهای بین‌مولکولی در تمام نواحی ترمودینامیکی باشد ارائه نشده است لذا در این تحقیق نیز روند تغییرات قطر مولکولی و عمق چاه پتانسیل با دما و چگالی در نواحی مختلف ترمودینامیکی بویژه نواحی بالاتر و کمتر از نقطه‌ی بحرانی متفاوت می‌باشد. اما از آن جایی که هدف در این کار بررسی رفتار تابع همبستگی مستقیم در نواحی مختلف ترمودینامیکی است پس به جرأت می‌توان گفت که در نواحی ترمودینامیکی که رفتار تابع  $c(r)$  از توافق بهتری با نتایج تجربی برخوردار است مقادیر پارامترهای بین‌مولکولی بدست آمده از صحت بالاتری برخوردار می‌باشند.

## آینده‌نگری

در مکانیک‌آماری شناخت و پیش‌گویی پدیده‌های ماکروسکوپی و محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیستم‌های مولکولی بسیار حائز اهمیت است.

تلاش‌های زیادی در جهت محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی با استفاده از روش‌های مختلف صورت گرفته است. ما در این پایان‌نامه سعی کردیم با استفاده از روش‌های محاسباتی ساده رفتار تابع همبستگی مستقیم را در نواحی مختلف ترمودینامیکی مورد بررسی قرار دهیم.

در این راستا توانستیم پارامترهای بین‌مولکولی مدل پتانسیل لنارد-جونز (۶-۱۲) را به صورت موثر بهینه‌کنیم. این مدل پتانسیل در صنعت به عنوان مدل استاندارد در شبیه‌سازی مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به اینکه در فرایندهای صنعتی پیش‌بینی تعادل فازی سیالات از اهمیت زیادی برخوردار است و یکی از روش‌های مورد استفاده برای این کار شبیه‌سازی مولکولی است، بنابراین اولین قدم برای تخمین دیاگرام فازی سیالات با روش شبیه‌سازی بدست آوردن پارامترهای بین‌مولکولی مدل پتانسیل لنارد-جونز (۶-۱۲) است. از آنجایی که روش‌های شبیه‌سازی در حیطه‌ی کاری ما قرار نمی‌گیرد ما توانستیم با استفاده از مدل ارائه شده و بدون نیاز به روش‌های شبیه‌سازی پارامترهای بین‌مولکولی را محاسبه‌کنیم. امید بر این است که بتوان نتایج حاصل از محاسبه‌ی تابع همبستگی مستقیم نیز جهت بررسی وضعیت دیاگرامی فازهای مختلف در سیالات ساده مورد است.

یکی دیگر از مواردی که امروزه بسیار مورد توجه است محاسبه‌ی فاکتور ساختاری سیالات ساده و پارامتر طول همبستگی در نواحی بحرانی با استفاده از توابع توزیع می‌باشد. می‌توان با ارائه‌ی روش‌های محاسباتی ساده و مدل‌های کارآمد رفتار این توابع بخصوص تابع همبستگی مستقیم را در نواحی مختلف ترمودینامیکی پیش‌بینی نمود و در ارزیابی خواص سیال مورد استفاده قرار داد.

تحقیقات نشان داده است که می‌توان از تابع توزیع شعاعی در بررسی سیستم‌های زیستی و بیولوژیکی و نیز نانوذرات بهره گرفت [۵۲، ۵۳]. از آنجایی که تابع توزیع شعاعی، تابع همبستگی کل و

تابع همبستگی مستقیم به واسطه‌ی معادلات انتگرالی در ارتباطند انتظار داریم که تابع همبستگی مستقیم نیز در مطالعه و بررسی سیستم‌های حیاتی و زنده، هم‌چنین فن‌آوری نانو به صورت نظری استفاده شود. امیدواریم با بهره‌گیری از روش‌های نظری بتوان تا حدی مشکلات ناشی از روش‌های تجربی و آزمایشگاهی را بهبود بخشید.

## منابع

- [1]- Kermanpour.F, Fattahi. M. (2009) "Prediction of the structure factor behavior of monoatomic fluid using HNC approximation and the ISM equation of state" *J.Molecular liquids.*, 148, pp 13-17.
- [2]- Bomont. J. M. (2008) "Recent advances in the fluid of integral equation theories bridge function and application to classical fluid" *Adv. Chem. Phys.*, 139, pp 1-84.
- [3]- Khanpour.M, Parsafar G. A, Najafi.B. (2007) "Calculation of thermodynamic properties of simple fluids using anew derived pair correlation function" *Fluid Phase Equilibria.*, 254, pp 138–143.
- [۴]- غفاری ر، (۱۳۷۶)، پایان نامه کارشناسی ارشد " توسعه‌ی نظریه‌ی جنبشی سیالات چگال"، دانشکده‌ی علوم پایه، دانشگاه تهران.
- [۵]- طبری نیا ف، (۱۳۸۰)، پایان نامه کارشناسی ارشد "تابع همبستگی مستقیم سیالات چگال و ارائه معادله حالت شبه سخت" دانشگاه مازندران.
- [۶]- گوهرشادی. ا، موسوی. م، "ترمودینامیک آماری" دانشگاه فردوسی مشهد.
- [7]- Croxton. C. A. (1975) "Introduction to liquid state physics" *John Wiley & Sons, Inc, New York.*
- [8]- Leach. R. A. (1986) "Molecular Modeling principals and application" *Southampton University press, England.*
- [9]- Andersen. H.C, Chandler. D, Weeks. J.D. (1976) "Role of repulsive and attractive forces in the liquid: the equilibrium theory of classical fluid" *Adv. Chem. phys.*, 34, pp. 105-156.
- [10]- Barocchii. F, Chieux.P, Magiis.R, Reattoll.L, Tau. M. (1993) "Static structure of dense krypton and interatomic interaction" *J. Phys. Cond. Mat.*, 5, pp 4299-4314.

[۱۱]- پارسافر. غ، "ترمودینامیک آماری" دانشگاه صنعتی اصفهان.

[12]- Egelstaff. P. A. (1992) "An introduction to the liquid state" *Oxford Science Publication*.

[13]- McQuarrie D. A. (1973) "Statistical Mechanics" *New York Harper Collins.*, pp 257-270.

[14]- Khanpour.M, Parsafar G. A, Najafi.B. (2004) "Analytic solution to integral equation of liquid state theories for potentials with a hard core at low densities" *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73, pp 1197-1204.

[15]- Feller.W. (1950) "An introduction to probability theory and its application" *John Wiley & Sons, Inc, New York*.

[16]- Wehner. M. F, Wolfer. W. G. (1986) "A new integral equation for the RDF of a hard sphere fluid" *J. Statistical Physics.*, 42, pp 493-508.

[17]- Keshavarzi.E, Parsafar. G. A. (2001) "The direct correlation function and its introduction via the linear isotherm regularity" *J. Phys. Soc Jpn.*, 70, pp 1979-1985.

[18]- Percus. J. K, Yevick. G. L. (1958) "Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates" *Phys.Rev.*, 110, pp 1-13.

[19]- Jakse.N, Bretonnet. J. L. (2003) "Use of state- dependent pair potentials in describing the structural and thermodynamic properties of noble gasses" *J. Phys: Cond-Mat.*, 15 pp 3455-3466.

[20]- Reed. T. M , Gubbins. K.E. (1973) "Applied statistical mechanics" *McGraw-Hill, Inc*, pp 95-97.

[21]- McLure. I.A, Romos. J. E, del rio. F. (1999) "Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids .1 pure noble gasses and their mixture" *J. Phys. Chem. B.*, 103, pp 7019-7030.

[22]- "The forces between molecules" [www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/lec\\_g.html](http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/lec_g.html).

- [23]- Sadus. R. J. "Intermolecular potentials" Centre for Molecular Simulation, Swinburne University of Technology.
- [24]- Parsafar. G, Kermanpour, Najafi. B. (1999) "prediction of the Temperature and Density Dependencies of the Parameters of the Average Effective Pair Potential Using Only the LIR Equation of State" *J. Phys. Chem. B.*, 103, pp 7287-7292.
- [25]- del Rio. F, Guzmán.O, Eloy Ramos.J,Tandi. B. I. (2007) "Effective intermolecular potentials in theoretical thermodynamics of pure substances and solution" *Fluid Phase Equilibria.*, 259, pp. 9-22.
- [26]- Guzmán.O, del Rio. F. (2001) "Theoretical equation of state of dense nonconformal fluids from effective potentials.1.applications to model system" *J. Phys. Chem. B.*, 105, pp. 8220-8229.
- [27]- Yuste. S. B, Santos. A. (1994) "A model for the structure of square-well fluids" *J. Chem. Phys.*, 101. pp, 2355-2364.
- [28]- Zurek. Eva. (2001) "Integral equation of salvation. Calgary" [www. Cobalt. Chem. ucalgary. Ca/ Ziegler/ Chem699.08/Eva.pdf](http://www.Cobalt.Chem.ucalgary.Ca/Ziegler/Chem699.08/Eva.pdf).
- [29]- Hansen. J. P, McDonald. I. R. (1976) "Theory of Simple Liquids" *New York: Academic Press.*, pp 83-103.
- [30]- [WWW.bss.phy.cam.ac.uk/.../amorphous\\_solids.htm](http://WWW.bss.phy.cam.ac.uk/.../amorphous_solids.htm).
- [31]- Frenkel. D, Smit.B. (1996) "Understanding molecular simulation from algorithms to applications" *Academic Press*.
- [32]- Throop. G. j, Bearman. R. J. (1966) "The pair correlation function and thermodynamic properties for the lennard-jones (12-6) potential and the Percus-Yevick equation" *J. Phys* 32, pp 1298-1311.
- [33]- Dennison.M, Mastersa. A. J, Cheung. D. L Michael P. Allen (2009) "Calculation of direct correlation function for hard particles using a virial expansion" *Mol.Phys.*, 107, pp. 375-382.

- [34]- Cruz. A.Vera, Herrera. J.N. (2008) "Static structure factor and thermodynamic properties of a binary Yukawa mixture" *Phys. A.*,387, pp.5696-5706.
- [35]- Chun-Xi Li, Zi-Hao Wang, Yi-Gui Li, Jiu-Fang Lu. (2002) "Two-body integral for hard sphere fluid based on Tang-Lu RDF expression" *Fluid Phase Equilibria.*, 201, pp 37–45.
- [36]- Adda-bedia. M , Katza. E, Vella. D. (2008) "Solution the Percus-Yevick equation for hard hyperspheres, in even dimentions" *J. Chem. Phys.*, 129, pp 144506-144509.
- [37]- Dubinin. N. E., Filippov. V. V, Vatolin. N.A. (2007) "Structure and thermodynamics of the one-and two-component Square-Well fluid" *J. Non-Crystalline Solids.*,353, pp 1798-1801.
- [38]- Largo. J., Solana. J. R. (2004) "First-Order Perturbative Contribution to the Compressibility Factor of Square-Well Fluids from Monte Carlo and Integral Equation Theory" *J. Phys. Chem. B.*, 108, pp 10062-10070.
- [39]- Sillern. P, Hansen. J. P. (2007) "Pertubation theory for systems with strong short-ranged interactions" *Mole. Phys.*, 105. pp. 1803-1811.
- [40]- Verlet.L, Weis. J. J. (1972) "Equilibrium theory of simple liquid" *Physy Rev A.*, 5, pp 939-952.
- [41]- Amots. D. B, Stell. G. (2004) "Reformulation of Week-Chandler-Anderson perturbation theory directly in terma a Hard-Sphere refrence system" *J. Phys. Chem. B.*, 108, pp 6877-6882.
- [42]- Brielvi. S. W, O'connell. J. P. (1972) "Analysis of a First-order Perturbation Theory for the Direct Correlation Function of Dense Fluids" *Canadian J. Chem.*, 50, pp 3135-3143.
- [43]- Betancourt-Cardenas. F. F, l. A. Galicia-Luna, S.I.Sandler. (2008) "Equation of state for the Lennard-Joens fluid based on the perturbation theory" *Fluid Phase Equilibria.*,264, pp 174-183.

[44]- Anikeenko. A.V, Gavrilova. M. L., Medvedev. N. N "Shapes of Delaunay Simplexes and Structural Analysis of Hard Sphere Packings"(2009) *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*,. 158,. pp 13-45

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

[46]- Cruz-Vera.A, Herrera. J. N. (2008) "Static structure factor for a fluid with interaction of hard-spheres plus two Yukawa tails" *Phys. A.* 387 pp 5696–5706.

[47]- Bomont. J. M, Jakse. N, Bretonnet. J. L. (1998) "Structure of liquid krypton using the integral-equation theory for three-body forces " *Phys. Rev. B.* 57, pp 10217–10220.

[48]- Jakse.N, Bomont. J.M, Bretonnet. J.L. (2002) "Effects of three-body interactions on the structure and thermodynamics of liquid krypton" *J. Chem. Phys.*

[49]- Grundke. E. W, Henderson. D. (1975) "Direct correlation function Hard sphere fluid" *J. chem. phys.*, 63, pp 601-607.

[۵۰] - توماس ج، فینی ر، (۱۳۸۵) " حساب دیفرانسیل و انتگرال و هندسه‌ی تحلیلی " جلد اول چاپ هجدهم، مرکز نشر جهاد دانشگاهی، تهران، ص ۲۲۹-۲۳۵.

[51]- Keshavarzi. E, Nikoofard H, Rostami. A. A. (2003) "Prediction of the low- $k$  behavior of  $S(k)$  via a new model for the  $DCF$  in Sub-and Supercritical Regions" *J. phys. Soc. Jpn.*, 72, pp 1983-1988.

[52]- Saulnier. P, Butler. N. M, Buskey. Edward. J. (2004) "Applications of radial distribution functions to natural system" *American J. Phys.*, 72, pp 1247-1250.

[53]- Proffen. T, Page. L.K, Seshadri. R, Cheetham. A. Barbara. UC. S. (2006) "Pair Distribution Function for Nanoparticle Studies" *Los Alamos Science* 30., pp 161-163.



## Abstract

Distribution functions have an important role in the extensive and development the theories of dense fluids. Most of thermodynamic properties of dense fluid can be evaluated with calculation of these functions. In this work have been tried to present a model for direct correlation function, DCF of simple monatomic fluids and interpret its behavior in different thermodynamic regions by using First-order perturbation theory and effective potential function.

According presented model to in this work DCF by using the First order perturbation theory have been divided in to two contribution of core and tail. The core part of DCF has been considered as Percus-Yevick function for the DCF of hard sphere fluid however the molecular diameter of the hard sphere fluid depends on thermodynamic condition (density and temperature). Also, the tail part of DCF has been assumed as nonlinear and in the form of Mayer  $f$ - function type.

The Lenard-Joens (12-6) potential has been used for the average effective pair potential along pair wise additive approximation for the molecular interactions.

In order to found the DCF in different thermodynamic region have been calculated the effective intermolecular parameters in every temperature and density by solving the compressibility equation of state according to First order perturbation theory and pVT data. Hence to calculate the molecular diameter of fluid in the dense region ( $\rho \leq \rho_c$ ) for each isotherm which of observe slight change that with density disregarded of the molecular diameter dependence on density. Also well depth of such an effective pair potential calculates by solving integral equations for each temperature and density.

The result have been shown that the presented model has a better agreement with the experimental data at high temperature and low density and also where increasing the density in the near critical point. We conclude that our model has shown more efficiency in those thermodynamic regions which used approximations in calculating intermolecular parameter with the pair additive approximation and PY approximation validate

**KEYWORDS:** direct correlation function, effective pair potential function, first order perturbation theory, intermolecular parameters.



*Shahrood University of Technology  
Faculty of Chemistry*

*Prediction of behavior of the direct correlation function for noble gasses  
using effective potential function*

*By:  
Seyede Fatemeh Hakimi*

*Supervisor:  
Dr.Hossein Nikoofard*

*Advisor:  
Dr.Zahra Kalantar*

*July 2010*