





دانشکده علوم

پایان نامه دکتری در رشته فیزیک (ماده‌ی چگال)

بررسی خواص ترمودینامیکی و ساختاری مایعات با مولکولهای کروی
و غیر کروی در دو و سه بعد

توسط:

فردین تقی زاده

استاد راهنما:

دکتر محمود مرادی

۱۱ / ۶ / ۱۳۸۸

اطلاعات مدرک علمی بنام
تعمیر مرکز

تیر ۱۳۸۸

۱۱۶۱۵۲

اظہار نامہ

اینجانب فردین تقی زاده به شماره دانشجویی (۸۳۰۰۰۶) دانشجوی رشته فیزیک گرایش ماده چگال دانشکده علوم اظہار می‌کنم که این پایان نامہ حاصل پژوهش خودم بوده و در جاهایی که از منابع دیگران استفاده کرده‌ام، نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشته‌ام. همچنین اظہار می‌کنم که تحقیق و موضوع پایان نامہ ام تکراری نیست و تعهد می‌نمایم که بدون مجوز دانشگاه دستاوردهای آن را منتشر ننموده و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیه حقوق این اثر مطابق با آیین نامہ مالکیت فکری و معنوی متعلق به دانشگاه شیراز است.

نام و نام خانوادگی: فردین تقی زاده

تاریخ و امضاء
۱۳۸۶/۴/۲۸

به نام خدا

بررسی خواص ترمودینامیکی و ساختاری مایعات با مولکولهای کروی و غیر کروی در
دو و سه بعد

به وسیله‌ی:

فردین تقی زاده

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیتهای تحصیلی لازم برای اخذ درجه دکترا

در رشته‌ی:

فیزیک

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر محمود مرادی، استاد بخش فیزیک (رئیس کمیته)

دکتر محمود براتی خواجویی، استاد بخش فیزیک

دکتر غلامحسین بردبار، استاد بخش فیزیک

دکتر حمید نادگران، دانشیار بخش فیزیک

دکتر حبیب الله شهری، استادیار بخش فیزیک

دکتر ناصر شاه طهماسبی، استاد فیزیک (دانشگاه فردوسی مشهد)

تیر ماه ۱۳۸۸

تقدیم بہ:

پدر و مادر مہربانم

سپاسگزاری

خداوند بزرگ و مهربان را شکر می‌گویم که چون همیشه منت نهاد و با الطاف بی‌پایانش در انجام و به پایان رساندن این رساله مرا یاری نمود.

بر خود واجب می‌دانم که مراتب سپاسگزاری خویش را از تمامی اساتید بزرگوار بخش فیزیک دانشگاه شیراز، که افتخار شاگردی ایشان را داشته‌ام، بیان نمایم. از استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمود مرادی که هدایت این رساله را به عهده داشتند و با رهنمودهای ارزشمند خود مرا در انجام این رساله یاری کردند تشکر می‌نمایم. از اعضای محترم کمیته‌ی پایان نامه، آقایان دکتر محمود براتی، دکتر حمید نادگران، دکتر غلامحسین بردبار، دکتر حبیب‌الله شهری همچنین جناب آقای دکتر ناصر شاه طهماسبی از دانشگاه مشهد سپاسگزاری می‌نمایم. از آقای دکتر افشین منتخب نماینده محترم تحصیلات تکمیلی تشکر می‌کنم. در پایان از پدر و مادر فداکارم که همیشه مدیون آنها هستم، تشکر و سپاسگزاری می‌کنم، امیدوارم که قدردان زحمات این عزیزان باشم.

چکیده

بررسی خواص ترمودینامیکی و ساختاری مایعات با مولکولهای کروی و غیر کروی در

دو و سه بعد

به وسیله ی:

فردین تقی زاده

نظریه تابعی چگالی برای مطالعه سیالات مولکولی مورد استفاده قرار گرفته است. در اینجا تقریب تابعی چگالی بر پایه بسط پتانسیل بزرگ حول چگالی کپه ای پایه ریزی شده است. این فرمالیسم به منظور محاسبه پروفیل چگالی بیضی های سخت محدود شده بین دو دیوار به کار رفته است که برای این کار به تابع همبسته مستقیم بیضی های سخت با تقریب PY و HNC به ترتیب برای چگالی های کم و زیاد نیاز است. برای محاسبه پروفیل چگالی از مدل ROM و تعمیم یافته آن استفاده شده است. عموماً چگالی عددی به دست آمده مربوط به بیضی های سختی که محور آنها تقریباً موازی دیوارهاست از چگالی بقیه جهتها بیشتر است. مجموع چگالی جهت‌های مختلف در بین دیوارها با چگالی کپه برابر است. همچنین در اینجا نظریه تابعی چگالی برای مطالعه ساختار سیال یک بعدی بیضی های سخت مورد استفاده قرار گرفته است. در این مدل بیضی های سخت بین دو دیوار طوری محدود شده اند که مرکز جرم آنها فقط در یک بعد می تواند حرکت کند اما محور طولی آنها آزادی عمل دوران کامل در صفحه دارند. برای مطالعه چنین سیستمی به تابع همبسته مستقیم سیستم یک بعدی نیاز است که در این جا با استفاده از تقریب های PY و HNC این کمیت محاسبه شده است. در این مدل قاعده جمع و فشار جهتی مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین متوسط پروفیل چگالی در تمام جهت ها بین دو دیوار محاسبه شده و با نتایج شبیه سازی کامپیوتری مقایسه شده که نتایج از سازگاری خوبی برخوردار اند. همچنین نیروی حلالیت بین ذرات معلق در سیال بیضی سخت بررسی شده است. اندازه ذرات کلونیدی بسیار بزرگتر از مولکولهای سیال است، بنابراین فرض شده است که سطح ذرات کلونیدی همانند یک دیوار سخت عمل می کند. نیروی برهمکنش بین ذرات بر حسب فاصله از دیوار نوسانی است. در پایان نظریه تابعی چگالی وزنی معرفی و از آن برای مطالعه سیالات سخت غیرهمگن استفاده شده است. پروفیل چگالی دیسک سخت حول ذرات دیسک سخت بزرگتر و پروفیل چگالی کره های سخت حول ذرات کروی بزرگتر محاسبه شده است و در نهایت بوسیله پروفیل های چگالی به دست آمده تابع توزیع شعاعی چنین سیستم هایی محاسبه شده و با نتایج شبیه سازی کامپیوتری مقایسه شده است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۲	۱-۲- شبیه سازی کامپیوتری
۳	۱-۳- نظریه معادلات انتگرالی
۴	۱-۳-۱- معادله اورنستین زرنیک
۶	۱-۴- نظریه تابعی چگالی
۸	۱-۵- خلاصه فصل های آینده
	فصل دوم: مکانیک آماری و کاربرد آن در نظریه تابعی چگالی
۱۲	۲-۱- مقدمه
۱۳	۲-۲- مفاهیم مهم مکانیک آماری
۱۳	۲-۲-۱- مسیر نقطه فاز
۱۳	۲-۲-۲- تابع چگالی احتمال
۱۴	۲-۲-۳- میانگین هنگردی
۱۴	۲-۲-۴- تابع توزیع احتمال
۱۵	۲-۲-۵- تابع پارش
۱۵	۲-۳- فرضیه و قضایای مهم مکانیک آماری
۱۵	۲-۳-۱- فرضیه ارگودیک
۱۶	۲-۳-۲- قضیه لیوول
۱۷	۲-۳-۳- قضیه ویريال
۱۷	۲-۳-۴- قضیه تقسیم مساوی انرژی
۱۸	۲-۴- انواع هنگردهای آماری

۱۹	۲-۴-۱- هنگرد میکروکانونی یا NVE- ثابت
۲۰	۲-۴-۲- هنگرد کانونیکال یا NVT- ثابت
۲۱	۲-۴-۳- هنگرد همدم- هم فشار یا NPT- ثابت
۲۲	۲-۴-۴- هنگرد کانونیکال بزرگ یا μVT - ثابت
۲۳	۲-۵- تابع توزیع شعاعی
۲۵	۲-۵-۱- ویژگیهای تابع توزیع شعاعی
۲۸	۲-۶- کاربرد تابع توزیع شعاعی در بررسی خواص ترمودینامیکی یک سیستم
۳۰	۲-۷- کاربرد نظریه تابعی چگالی کلاسیکی در محاسبه چگالی تعادلی

فصل سوم: پتانسیلهای بین ذره ای و سیالات چگال

۳۳	۳-۱- مقدمه
۳۳	۳-۲- برهمکنش بین ذرات تشکیل دهنده یک سیستم
۳۴	۳-۳- برهم کنشهای دو و سه ذره ای
۳۷	۳-۴- انواع مدل‌های پتانسیل
۳۷	۳-۴-۱- مدل پتانسیل کره سخت
۳۸	۳-۴-۲- مدل پتانسیل کره نرم
۴۰	۳-۴-۳- مدل پتانسیل چاه مربعی
۴۰	۳-۴-۴- مدل پتانسیل چاه مثلثی
۴۰	۳-۴-۵- مدل پتانسیل ساترلند
۴۱	۳-۴-۶- مدل پتانسیل چاه دوزنقه ای
۴۱	۳-۴-۷- مدل پتانسیل چاه مربعی همراه با پتانسیل ساترلند
۴۱	۳-۴-۸- مدل پتانسیل لنارد- جونز (LJ)
۴۳	۳-۴-۹- مدل پتانسیل گی برن
۴۵	۳-۵- نقش نیروهای جاذبه و دافعه در ساختار سیال متراکم
۴۸	۳-۶- نظریه اختلال برای مایعات

فصل چهارم: مطالعه و بررسی خواص ساختاری سیالات بیضی شکل با

استفاده از نظریه تابعی چگالی

۵۳	۴-۱- مقدمه
۵۴	۴-۲- حالات مختلف بلورهای مایع

۵۶	۳-۴- تاریخچه بلورهای مایع
۵۸	۴-۴- کاربرد نظریه تابعی چگالی در بررسی خواص ساختاری سیالات مولکولی
۶۰	۵-۴- تابعی انرژی پتانسیل بزرگ سیالات مولکولی دو بعدی
۶۲	۶-۴- معرفی مدل ROM در دو بعد
۶۴	۷-۴- پروفیل چگالی بیضی‌های سخت محدود شده بین دو دیوار
۶۷	۸-۴- معرفی بستارها برای حل معادله اورنستین - رزنیک (OZ)
۶۷	۱-۸-۴- بستار HNC
۶۷	۸-۴- بستار PY
۶۷	۳-۸-۴- بستار SMSA
۶۸	۴-۸-۴- بستار ZH
۶۹	۹-۴- معرفی تابع کوتاه‌ترین فاصله و ارتباط آن با پتانسیل برهمکنشی
۶۹	۱-۹-۴- رابطه بین پتانسیل برهمکنشی و پارامتر کوتاه‌ترین فاصله تماس
۷۰	۲-۹-۴- روشهای مختلف محاسبه کوتاه‌ترین فاصله بین دو بیضی سخت
۷۰	۲-۹-۴- الف: روش تبدیل و انتقال
۷۴	۲-۹-۴- ب: محاسبه کوتاه‌ترین فاصله بین دو بیضی (روش استفاده از خط واصل)
۷۷	۲-۹-۴- ج: محاسبه کوتاه‌ترین فاصله بین دو بیضی به روش تابع تماس
۷۸	۲-۹-۴- د: محاسبه کوتاه‌ترین فاصله بین دو بیضی به روش ریکیزن
۷۹	۱۰-۴- محاسبه توابع همبسته مستقیم بیضی‌های سخت
۸۳	۱۱-۴- کاربرد ضرایب توابع همبسته در محاسبه کمیتهای ترمودینامیکی
۸۵	۱۲-۴- بحث و نتیجه گیری

فصل پنجم: نیروی حلالیت و مطالعه فشار وارد بر دیواره از طرف سیال مجاور آن

۹۹	۱-۵- مقدمه
۱۰۰	۲-۵- نیروی حلالیت
۱۰۳	۳-۵- محاسبه فشار جهتی مایعات مولکولی بیضی شکل بین دو دیوار موازی با استفاده از نظریه تابعی چگالی
۱۰۸	۴-۵- محاسبه فشار مولکولهای بیضی شکل محدود شده بین دو دیوار سخت با استفاده از پروفیل چگالی
۱۰۸	۵-۵- بحث و نتیجه گیری

فصل ششم: بررسی خواص ساختاری سیستم یک بعدی از مولکولهای بیضی
شکل که آزادی عمل در صفحه دارند

- ۱۱۵ ۱-۶- مقدمه
۱۱۷ ۲-۶- فرمالیسم نظریه تابعی چگالی یک بعدی
۱۲۰ ۳-۶- قانون جمع، فشار و چگالی متوسط نزدیک دیوار برای سیستم یک بعدی
۱۲۱ ۴-۶- معادلات انتگرالی HNC و PY در یک بعد
۱۲۴ ۵-۶- بحث و نتیجه گیری

فصل هفتم: معرفی نظریه تابعی چگالی وزنی و کاربرد آن در بررسی خواص
ترمودینامیکی سیالات

- ۱۳۶ ۱-۷- مقدمه
۱۳۸ ۲-۷- معرفی نظریه تابعی چگالی وزنی
۱۴۳ ۳-۷- محاسبه پروفیل چگالی سیال دیسک سخت حول ذره دیسک سخت با استفاده
از نظریه تابعی چگالی
۱۴۶ ۴-۷- پروفیل چگالی سیال کره سخت حول ذره سخت کروی شکل
۱۴۷ ۵-۷- بحث و نتیجه گیری

فصل هشتم: مروری بر نتایج و پیشنهادات

- ۱۵۵ ۱-۸- مروری بر نتایج
۱۵۷ ۲-۸- پیشنهادات
۱۵۸ ۳-۸- خلاصه کارهای انجام شده به صورت نمودار

۱۵۹ مراجع

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲۶	شکل (۱-۲): تابع توزیع شعاعی برای سیالی که مولکولهای آن بر اساس پتانسیل لnard جونز ((۱۲و۶) LJ) برهمکنش دارند. این منحنی از نتایج محاسبات دینامیک مولکولی ترسیم شده است. $T^* = kT / \varepsilon$ و $\rho^* = \sigma^3 \rho$ می باشد.
۲۷	شکل (۲-۲): نتایج حاصل از محاسبات دینامیک مولکولی برای سیال لnard جونز. وابستگی تابع توزیع شعاعی (الف) به دانسیته در $T^* = 2$ و (ب) به دما در چگالی ثابت.
۳۵	شکل (۱-۳): (الف) سه ذره با یکدیگر در حال تعادلند. (ب) و (پ) وضعیت نامتعادل سه ذره را نشان می دهد.
۳۶	شکل (۲-۳): قرارداد جهت بردارهای \vec{r}_{ij} , \vec{r}_{jk} و \vec{r}_{ik} که سه ذره را دو به دو وصل می کند.
۳۹	شکل (۳-۳): پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل‌های مختلف (الف) کره سخت، (ب) کره نرم، (ج) چاه مربعی، (د) چاه مثلثی، (ه) کره سخت همراه با جاذبه (پتانسیل ساترلند)، (و) چاه ذوزنقه ای، (ز) چاه مربعی همراه با پتانسیل ساترلند و (ح) پتانسیل لnard-جونز.
۴۲	شکل (۴-۳): پتانسیل لnard-جونز بر هم کنش بین دو مولکول کروی ساده.
۴۵	شکل (۵-۳): تابع توزیع شعاعی برای مدل کرات سخت برای سیال متراکم در چگالی نزدیک به نقطه انجماد.
۴۶	شکل (۶-۳): تابع توزیع شعاعی (منحنیهای توپر) و تابع رابطه (۱-۳) (منحنیهای خط چین) برای سیال کره سخت برای سیال متراکم در چگالی های معین
۴۷	شکل (۷-۳): عامل ساختار به صورت تابعی از بردار موج $k\sigma$. دایره‌ها مربوط به نتایجی

است که از محاسبات دینامیک مولکولی به دست آمده است. نقاط + داده های تجربی است که از پراش نوترونی حاصل شده است. منحنیهای توپر به سیال کرات سخت با قطر موثر مربوط است. (الف) برای دمای $T^*(kT/\varepsilon) = 1.326$ و دانسیته $\rho^*(\rho\sigma^2) = 0.5426$ و (ب) برای $T^* = 0.827$ و $\rho^* = 0.75$.

۵۷ شکل (۱-۴): فازهای مختلف بلورمایع: (الف) فاز جامد بلورین- (ب) فاز بلورسمکتیک - (ج) فاز بلورنماتیک- (د) فاز مایع همسانگرد.

۷۲ شکل (۲-۴): دو بیضی که در یک نقطه با هم مماسند. \hat{n}_1 و \hat{n}_2 به ترتیب بردار یکه در جهت محور طولی بیضی ۱ و ۲.

۷۲ شکل (۳-۴): با اعمال ماتریس \bar{T} روی بیضی های E_1 و E_2 دایره C_1 و بیضی E_2' حاصل می شود.

۸۸ شکل (۴-۴): چندین ضریب بسط تابع همبسته مستقیم بیضی های سخت بر حسب فاصله کاهش یافته به ازای $k = \frac{a}{b} = 3$ و $\rho^* = 4\rho b^2 = 0.212$ منحنی خط پر، و نقطه چین به ترتیب نتایج تقریب HNC و PY می باشند.

۸۹ شکل (۵-۴): همانند شکل (۴-۴) اما برای $\rho^* = 0.233$.

۹۰ شکل (۶-۴): ضریب c^{00} بر حسب فاصله کاهش یافته در مقایسه با کار دیگران برای $\rho^* = 0.15$ و $k = 4$. نقاط خط چین مربوط به مرجع [۱۱۳] می باشد.

۹۰ شکل (۷-۴): همانند شکل (۶-۴) برای ضریب c^{-22} .

۹۱ شکل (۸-۴): فشار کاهش یافته سیستم متشکل از بیضی های سخت بر حسب چگالی ρ^* برای $k = 2$. خط پیوسته نتایج کار ما و نقاط نتایج مربوط به مرجع [۱۷۲] می باشد.

۹۱ شکل (۹-۴): همانند شکل (۸-۴) اما برای $k = 4$.

۹۲ شکل (۱۰-۴): همانند شکل (۸-۴) اما برای $k = 6$.

۹۲ شکل (۱۱-۴): تراکم پذیری همدمای سیستم متشکل از بیضی های سخت بر حسب چگالی ρ^* برای $k = 2$.

۹۳ شکل (۱۲-۴): همانند شکل (۱۱-۴) اما برای $k = 4$.

- ۹۳ شکل (۱۳-۴): همانند شکل (۱۱-۴) اما برای $k = 6$.
- ۹۴ شکل (۱۴-۴): پروفیل چگالی مربوط به بیضی های محدود بین دو دیوار که محور طولی آنها عمود بر دیوارهاست. برای $k = 2$ ، $\rho^* = 0.6$ و $h = 30b$.
- ۹۴ شکل (۱۵-۴): همانند شکل (۱۴-۴) اما برای پروفیل چگالی مربوط به بیضی هایی که محور طولی آنها موازی دیوارهاست.
- ۹۵ شکل (۱۶-۴): پروفیل چگالی مربوط به بیضی های محدود بین دو دیوار. منحنی پیوسته مربوط به بیضی هایی که محور طولی آنها موازی و نقطه چین مربوط به آنهایی که محور طولیشان عمود بر دیوارهاست. برای حالت $N=4$ ، $k = 4$ ، $\rho^* = 0.16$ و $h = 48b$.
- ۹۵ شکل (۱۷-۴): پروفیل چگالی مربوط به بیضی های محدود بین دو دیوار برای حالت $N=12$. منحنی پیوسته، خط منقطع، خط-نقطه و نقطه چین به ترتیب برای $\theta = 0$ ، $\theta = \pi/6$ ، $\theta = \pi/3$ و $\theta = \pi/2$ برای $k = 4$ ، $\rho^* = 0.16$ و $h = 48b$ رسم شده است.
- ۹۶ شکل (۱۸-۴): همانند شکل (۱۷-۴) اما برای $N=12$ و $h = 40b$. منحنی پیوسته، خط منقطع، و نقطه چین به ترتیب برای $\theta = 0$ ، $\theta = 2\pi/9$ و $\theta = \pi/2$ رسم شده است.
- ۹۶ شکل (۱۹-۴): همانند شکل (۱۸-۴) اما برای $h = 28b$.
- ۹۷ شکل (۲۰-۴): پروفیلها چگالی جهت های انتخابی برای $k = 4$ ، $h = 60b$ ، $\rho^* = 0.16$ و $N=26$ در مقایسه با نتایج شبیه سازی کامپیوتری.
- ۹۹ شکل (۱-۵): ذرات مایع به تله افتاده بین دو ذره کلوئیدی.
- ۱۰۰ شکل (۲-۵): حجم بین دو بین دو کلوئید که بوسیله مایع اشغال شده است.
- ۱۱۰ شکل (۳-۵): نیروی حالیت بر حسب فاصله جدایی دیوارها برای $\eta = 0.54$ و $k = 4$.
- ۱۱۱ شکل (۴-۵): همانند شکل (۳-۵) اما برای $\eta = 0.50$ و $k = 3$.
- ۱۱۲ شکل (۵-۵): پتانسیل برهمکنشی بر حسب فاصله جدایی دیوارها. منحنی خط چین چگونگی میرایی پتانسیل را نشان می دهد.
- ۱۱۳ شکل (۶-۵): منحنی خط چین مربوط به متوسط پروفیل های چگالی تمام جهت ها و نقاط مربوط به فشار کاهش یافته حاصله از شبیه سازی کامپیوتری است [۱۱۲].

شکل (۱-۶): دو ضریب انتخابی بسط تابع همبسته مستقیم یک بعدی بر حسب فاصله

$$\text{بین دو ذره برای } \eta = 2b\rho = 0.762 \text{ و } k = \frac{a}{b} = 3.$$

شکل (۲-۶): مشابه شکل (۱-۶).

شکل (۳-۶): متوسط پروفیل چگالی بر حسب فاصله از دیوار برای

$$P^* = 2\beta P b = 0.5 \text{ و } k = 2. \text{ خط پیوسته نتایج کار ما و نقاط}$$

نتایج حاصله از شبیه سازی کامپیوتری [۱۶۴] می باشد.

شکل (۴-۶): مشابه شکل (۳-۶) اما برای $k = 3$.

شکل (۵-۶): مشابه شکل (۳-۶) اما برای $k = 5$.

شکل (۶-۶): متوسط پروفیل چگالی بر حسب فاصله از دیوار برای $P^* = 1.0$ و

$$k = 2. \text{ خط پیوسته نتایج کار ما و نقاط نتایج حاصله از شبیه}$$

سازی کامپیوتری [۱۶۴] می باشد.

شکل (۷-۶): مشابه شکل (۶-۶) اما برای $k = 5$.

شکل (۸-۶): متوسط پروفیل چگالی بر حسب فاصله از دیوار برای $P^* = 2.0$ و $k = 2$.

$$k = 2. \text{ خط پیوسته نتایج کار ما و نقاط نتایج حاصله از شبیه سازی}$$

کامپیوتری [۱۶۴] می باشد.

شکل (۹-۶): مشابه شکل (۸-۶) اما برای $k = 3$.

شکل (۱۰-۶): مشابه شکل (۸-۶) اما برای $k = 5$.

شکل (۱۱-۶): متوسط پروفیل چگالی بر حسب فاصله از دیوار برای $P^* = 4.0$ و

$$k = 2. \text{ خط پیوسته نتایج کار ما و نقاط نتایج حاصله از شبیه}$$

سازی کامپیوتری [۱۶۴] می باشد.

شکل (۱۲-۶): مشابه شکل (۱۱-۶) اما برای $k = 3$.

شکل (۱۳-۶): مشابه شکل (۱۱-۶) اما برای $k = 5$.

شکل (۱۴-۶): پروفیل چگالی مربوط به چند جهت اختیاری برای سیستم بیضی های

$$\text{سخت یک بعدی محدود شده بین دو دیوار برای } k = 2 \text{ و } h = 60b.$$

شکل (۱۵-۶): فشار کاهش یافته سیستم متشکل از بیضی های یک بعدی بر حسب

$$\text{کسر به هم پکیدگی } (\eta = 2b\rho) \text{ برای } k = 2. \text{ خط پیوسته}$$

نتایج کار ما و نقاط نتایج حاصله از شبیه سازی کامپیوتری [۱۶۴]

می باشد.

۱۳۴ شکل(۶-۱۶): مشابه شکل (۶-۱۵) اما برای $k = 5$.

۱۴۹ شکل(۷-۱): تابع توزیع شعاعی دیسک سخت بر حسب فاصله کاهش یافته $r^* = \frac{r}{\sigma}$.

برای $0.4 = \frac{\rho_0}{\eta_0} = \rho^* = \left(\frac{2}{\sqrt{3}\sigma^2}\right) \eta_0$. خط ممتد نتایج WDF و نقاط

نتایج شبیه سازی کامپیوتری است.

۱۵۰ شکل(۷-۲): همانند شکل(۷-۱) اما برای $\rho^* = 0.5$.

۱۵۱ شکل(۷-۳): همانند شکل(۷-۱) اما برای $\rho^* = 0.6$.

۱۵۲ شکل(۷-۴): تابع توزیع شعاعی کره های سخت بر حسب فاصله از سطح کره ها، برای

$\eta = 0.386$. خط ممتد نتایج WDF و نقاط نتایج شبیه سازی

کامپیوتری است.

۱۵۳ شکل(۷-۵): پروفیل چگالی کاهش یافته کره های سخت بر حسب فاصله کاهش یافته

$r^* = \frac{r}{\sigma}$ (فاصله از سطح کره بزرگتر). خط ممتد نتایج WDF و نقاط

نتایج شبیه سازی کامپیوتری دگرو و هندرسون است، برای

$R = 5.882\sigma$ و $\eta = 0.3$.

فهرست جدول

صفحه

عنوان

جدول(۴-۱): کوتاه ترین فاصله بین دو بیضی با استفاده از روشهای مختلف برای $a=2$ و ۷۹

$b=2$ و a به ترتیب نیم قطرهای بزرگ و کوچک بیضی است).

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

در چند دهه اخیر پیشرفت های زیادی در مطالعه و بررسی دقیق ساختار مایعات مولکولی انجام گرفته است. برای مطالعه و بررسی خواص ترمودینامیکی مایعات مولکولی روشهای متعددی از جمله معادلات انتگرالی^۱، شبیه سازی کامپیوتری^۲ و نظریه تابعی چگالی^۳ (DFT) به کار گرفته شده است. در ادامه این روشها را مورد بررسی قرار می دهیم.

۱-۲- شبیه سازی کامپیوتری

یکی از روشهای مؤثر جهت بررسی ساختار و خواص مواد مختلف استفاده از روش شبیه سازی کامپیوتری است [۱-۳]. روشهای شبیه سازی از لحاظ کم هزینه بودن، کنترل پذیر بودن و برخی مزایای دیگر نسبت به روشهای آزمایشگاهی برترند. اغلب روشهای محاسباتی وابسته به کاربرد اعداد تصادفی را روش مونت کارلو^۴ می نامند. لغت مونت کارلو توسط نیکولاس متروپولیس در سال ۱۹۴۹ انتخاب شد. روشهای مونت کارلو از ابتدا برای حل مسائل و شبیه سازیهای فیزیک و شیمی توسعه پیدا نکردند، بلکه از آنها به عنوان روشهایی برای تخمین انتگرالهای غیر قابل حل با روشهای دیگر استفاده می شد. این شیوه روش مناسبی برای حل انتگرال توابع بدرفتار و انتگرال در فضای چند بعدی به کمک اعداد تصادفی است. با توجه به وجود انتگرالهای چند بعدی در مکانیک آماری این شیوه می تواند برای حل مسائل موجود در فیزیک و شیمی مورد استفاده قرار گیرد. از انتگرالهای مهم در مکانیک آماری میانگین هنگردی کمیتی مثل $A(\xi)$ است که به صورت زیر بیان می شود:

$$\langle A \rangle = \int A(\xi) f(\xi) d\xi \quad (1-1)$$

^۱- Integral Equations

^۲- Computer Simulation

^۳- Density Functional Theory

^۴- Monte Carlo

که در آن $f(\xi)$ تابع توزیع احتمال هنگردی در فضای متغیر ξ است. با استفاده از روشهای مونت کارلو می توان برای چنین میانگینهایی در دستگاههای مورد مطالعه تخمین خوبی زد. به طور خلاصه در یک شبیه سازی مونت کارلو با تغییر تصادفی موقعیت ذرات موجود در دستگاه همراه با تغییر در جهت گیری و انجام حرکات داخلی، پیکربندیهای متعددی از دستگاه بس ذره ای تولید می شود که میانگین گیری روی آنها اساس کار را تشکیل می دهند. الگوریتمهای رایانه ای زیادی تحت عنوان نمونه برداری تصادفی در شبیه سازیهای مونت کارلو توسعه پیدا کرده، ولی معمولاً عنوان مونت کارلو در شبیه سازیهای مولکولی به الگوریتمهایی بر می گردد که در آنها از نمونه برداری با اهمیت استفاده می شود. محاسبات مونت کارلو نقش بسیار مهمی را در بررسی رفتار مایعات همسانگرد و بلورهای مایع بازی می کند [۴].

۱-۳- نظریه معادلات انتگرالی

یکی از روشهای متداول و مفید برای بررسی خواص ترمودینامیکی و ساختاری مایعات مولکولی که از قدمت بیشتری برخوردار است و در چند دهه اخیر نیز گسترش پیدا کرده است روش معادلات انتگرالی است. اساس این روش استفاده از مجموعه معادلات معروف BBGKY^۵ می باشد. همچنین برای محاسبه خواص ساختاری و ترمودینامیکی با استفاده از چگالی تعادلی با در نظر گرفتن تقریب های مناسب بر حسب چگالی N ذره ای یا توابع توزیع، مجموعه معادلات دیگری موسوم به معادلات YBG^۶ معرفی شدند. با به کار بردن تابع توزیع دو ذره ای این دسته معادلات به معادلات دیفرانسیلی - انتگرالی BG^۷ تبدیل می شوند. در بررسی کلاسیکی این معادله را می توان برای هر نوع پتانسیل بر همکنش دوتایی معین به صورت عددی حل کرده و از روی آن خواص ترمودینامیکی سیستم را بررسی کرد.

در یک شاره، ذرات تشکیل دهنده به راحتی در داخل شاره حرکت می کنند و جابجا می شوند. بنابراین برای بررسی آن از مکانیک آماری کلاسیکی که همبستگی بین ذرات را شامل می شود کمک می گیریم و در نتیجه ارتباطی بین مکانیک آماری کلاسیکی و ترمودینامیک برقرار می کنیم. در مطالعه خواص ساختاری و ترمودینامیکی شاره ها از دیدگاه مکانیک آماری لازم است که حرکت دائمی و موقعیت مولکولها را نسبت به هم در نظر بگیریم و

^۵ - Bogolyubow-Born-Green-Kirkwood-Yvon

^۶ - Yvon -Born-Green

^۷ - Born-Green

از توابع همبسته دوتایی و یا مستقیم (DCF) و توابع توزیع چند تایی که قادرند موقعیت مولکولها را در آن واحد نسبت به هم ارزیابی کنند استفاده می کنیم.

۱-۳-۱- معادله اورنستین^۸ - زرنیک^۹ (OZ)

این معادله برای اولین بار در سال ۱۹۱۴ توسط اورنستین و زرنیک ارائه گردید [۶] و به معادله OZ معروف شد. در این معادله انتگرالی همبستگی کل ذرات به دو قسمت تقسیم گردید، یکی همبستگی مستقیم و دیگری همبستگی غیر مستقیم.

امروزه این معادله انتگرالی یکی از معادلات اساسی در نظریه مایعات به حساب می آید. حل این معادله برای سیستمهای با برهمکنش های مختلف بسیار مورد توجه می باشد. این معادله در زمان ارائه بیشتر به صورت یک رابطه بین توابع همبستگی معرفی گردید، زیرا دو تابع مجهول توزیع دوتایی و همبستگی مستقیم را به هم ارتباط می داد و بعدها با معرفی یک سری روابط کمکی (روابط بستاری^{۱۰}) به معادله قابل حل تبدیل شد.

معادله OZ برای شاره همگن به صورت زیر می باشد:

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 1 = c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho \int c(\vec{r}_1, \vec{r}_3) [g(\vec{r}_2, \vec{r}_3) - 1] d\vec{r}_3 \quad (۲-۱)$$

در رابطه بالا $c(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ تابع همبسته مستقیم و $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ تابع توزیع دوتایی است و با رابطه زیر به تابع همبسته کل $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ مربوط می شود:

$$h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 1 \quad (۳-۱)$$

با قرار دادن رابطه (۳-۱) در رابطه (۲-۱) معادله OZ به صورت زیر درمی آید:

$$h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho \int c(\vec{r}_1, \vec{r}_3) h(\vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3 \quad (۴-۱)$$

در رابطه بالا قسمت سمت راست شامل دو جمله است یکی همبستگی مستقیم و دیگری همبستگی غیر مستقیم.

معادله OZ برای هر یک از توابع مورد نظر یک معادله انتگرالی غیر خطی است و در حالت کلی حل تحلیلی این معادله ممکن نیست و تنها برای سیستم کره سخت با بستار مشخص به صورت تحلیلی حل شده است [۷]. حل این معادله عموماً به صورت عددی و با کامپیوتر انجام می گیرد.

^۸ - Ornstein

^۹ - Zernike

^{۱۰} - Closure Relations