

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

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

**LIR**

دانشجو:

لیلا حاجی اشرفی

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

استاد مشاور:

دکتر زهرا کلانتر

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

تقدیم بہ پدر و مادر

و

یکانہ خواہرم

کہ از نگاہشان صلابت

از رفتارشان محبت

و از صبرشان ایستادگی را آموختم

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

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

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

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

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

# تعهد نامه

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

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

## تاریخ

## امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

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

## چکیده

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

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

مقالات مستخرج شده از پایان نامه:

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

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

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

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

## فهرست مطالب

### فصل اول: نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع

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



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

## فصل دوم: ارائه‌ی مدل برای محاسبه‌ی فاکتور ساختار

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

## فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

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

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

## فهرست شکل‌ها

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

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

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

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

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

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

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

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

## فهرست جدول‌ها

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

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

۸۰ .....  $d = 4/27 \text{ \AA}$

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

۸۱ .....  $d = 4/73 \text{ \AA}$

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

۸۱ .....  $d = 4/60 \text{ \AA}$

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

۸۲ .....  $d = 4/45 \text{ \AA}$

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

۸۲ ..... قطر مولکولی  $d = 3/65 \text{ \AA}$

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

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

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

تجربی [۳۶] ..... ۹۷

## فصل اول

نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع



## مقدمه

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

### ۱-۱- حالت‌های ماده

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

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

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

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

پلازما گاز داغ یونیزه شده است که در دماهای بالا یعنی شرایطی که انرژی شدیداً بالا است تشکیل می‌شود. در این حالت، مولکول‌ها اغلب با سرعت بالا حرکت کرده و تنها اتم‌های آزاد وجود دارند. پلازما انرژی بسیار زیادی دارد که باعث می‌شود الکترون‌های بیرونی‌تر از اتم جدا شده و تشکیل یک گاز با انرژی بالا و یون‌های باردار می‌دهد. اتم‌ها در پلازما به شکل یون‌های باردار وجود دارند و پلازما را از نظر الکتریکی رسانا می‌سازند و از آنجایی که پلازما متفاوت از گازها رفتار می‌کند بنابر این حالت چهارم ماده را تشکیل می‌دهد [۸، ۱].

## ۱-۲- سیال

یک سیال حاوی ذراتی است که به آسانی حرکت کرده و موقعیت نسبی آنان بدون جدایی جرم تغییر می‌کند و سیالات به آسانی تسلیم فشار شده و قابلیت جاری شدن دارد. در تعریفی دیگر، سیال انبوهی از مولکول‌ها با حرکت ثابت است که متوسط مسیر آزاد مولکولی در آن‌ها حدود  $0.06$  میلی‌متر می‌باشد [۹، ۱۰]. سیالات به مایعات و گازها تقسیم می‌شوند که مایع در برابر فشار و متراکم شدن مقاوم است و شکل خود را مطابق شکل ظرف با یک سطح آزاد در بالا تغییر می‌دهد. بر خلاف مایع، گاز به راحتی منقبض و منبسط شده و ظرف اطراف خود را بدون هیچ سطح آزادی پر می‌کند. بنابراین یک مشخصه‌ی مهم سیال، تراکم‌پذیری آن می‌باشد. یک جسم جامد کشسان در برابر تنش کششی، فشاری یا برشی از خود مقاومت نشان می‌دهد ولی یک سیال فقط در برابر تراکم از خود مقاومت نشان می‌دهد. به عبارت دیگر فشار سیال در مقابل تراکم افزایش می‌یابد که این مشخصه تراکم‌پذیری نامیده می‌شود و به طور کلی مایعات، سیالات تراکم ناپذیر و گازها سیالات تراکم‌پذیر نامیده می‌شوند [۶].

## ۱-۳- سیال چگال<sup>۱</sup> و برهم‌کنش‌های آن

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

<sup>۱</sup> Dense fluid

<sup>۲</sup> Regularities

<sup>۳</sup> Tait

<sup>۴</sup> Marnagan

<sup>۵</sup> Clasius- Clapeyron

<sup>۶</sup> Low of rectilinear diameter

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

تا حوالی سال ۱۹۷۰ نقش نیروهای جاذبه و دافعه در ساختار سیالات متراکم مشخص نبود اما در دهه‌های اخیر استفاده از کامپیوترهای مدرن و تکنیک‌های شبیه سازی مولکولی<sup>۳</sup> مثل مونت کارلو<sup>۴</sup> (MC) و دینامیک مولکولی<sup>۵</sup> (MD) به طور وسیعی برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی و خواص انتقالی سیالات به کار می‌روند [۱۱]. این مطالعات نشان داده است که در سیالات چگال، نظم ذرات، موضعی و کوتاه‌برد است و از این‌رو نیروهای دافعه بین مولکولی نقش اصلی را در سیالات چگال، بر عهده دارند [۱۲-۱۴]. برای تأیید این موضوع، ورلت<sup>۶</sup>، فاکتور ساختار<sup>۷</sup> سیال را با استفاده از دینامیک مولکولی و انتخاب برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی یک سیستم با مدل پتانسیل لنارد-جونز [۱۲ و ۱۶] بررسی کرد و نتیجه گرفت در چگالی‌های بالا، فاکتور ساختار یک سیال واقعی به خوبی با فاکتور ساختار کرات سخت مطابقت دارد. در حقیقت پیچیدگی بررسی سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی را می‌توان به این علت دانست که خواص سیالات چگال عمدتاً به رفتار دسته جمعی مولکول‌ها مربوط است زیرا حضور مولکول‌های همسایه در اطراف مولکول مرکزی، خواص آن نظیر توزیع بار الکتریکی را شدیداً تحت تأثیر قرار می‌دهد. هرچند در سال‌های اخیر تلاش‌های فراوانی برای محاسبه و بررسی خواص سیالات چگال صورت گرفته است ولی تحقیقات در این زمینه به توسعه و شناخت بیشتری احتیاج دارد، هدف نهایی از توصیف مکانیک آماری در این زمینه، برقراری ارتباط بین خواص ماکروسکوپی قابل مشاهده با جزئیات بین مولکولی ذرات سیستم است. بر این اساس برای توصیف

---

<sup>۱</sup> Zeno- Line

<sup>۲</sup> Huang and O .canell

<sup>۳</sup> Molecular simulation

<sup>۴</sup> Monte Carlo

<sup>۵</sup> Molecular dynamic

<sup>۶</sup> Verlet

<sup>۷</sup> Structure factor