

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۸۷/۱/۱۰۸۹۰۹  
M/۱۳۱



دانشگاه تربیت مدرس  
دانشکده علوم پایه

## رساله دوره دکتری شیمی (فیزیک)

مطالعه خواص سطح برای سیالات تجمعی و محلولهای الکترولیتی  
با استفاده از نظریات آماری سیالات تجمعی، تابعی چگالی و گرادیان چگالی

نگارش:

محسن نجفی

استاد راهنما:

دکتر علی مقاری

استاد مشاور:

دکتر غلامعباس پارسافر

بهمن ۱۳۸۷

۱۱۳۳۵۲


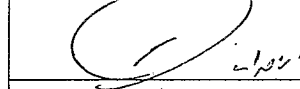

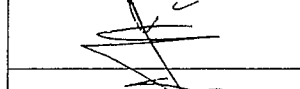



اطلاعات درون جلد  
توسط  
۱۳۸۸ / ۱ / ۱۴

بسمه تعالی

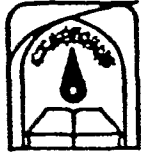
تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای محسن نجفی رساله واحدی خود را با عنوان: «مطالعه خواص سطح برای سیالات تجمعی و محلولهای الکترولیتی با استفاده از نظریات آماری سیالات تجمعی تابعی چگالی و گرادیان چگالی» در تاریخ ۸۷/۱۱/۱۳ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کند.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیات داوران
	استاد	آقای دکتر علی مقاری	۱- استاد راهنما
	استاد	آقای دکتر غلامعباس پارسافر	۲- استاد مشاور
	استادیار	خانم دکتر سهیلا جوادیان	۳- استاد ناظر داخلی
	دانشیار	آقای دکتر محمدرضا ابوالحسنی	۴- استاد ناظر داخلی
	استاد	آقای دکتر حمید مدرس	۵- استاد ناظر خارجی
	استاد	آقای دکتر محسن تفضلی	۶- استاد ناظر خارجی
	استادیار	خانم دکتر سهیلا جوادیان	۷- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی

ایشان در جلسه حضور ندارند



بسمه تعالی

## آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:  
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته علمی است که در سال ۱۳۸۷ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر ... ، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر ... و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر ... از آن دفاع شده است.»

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵ دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب حسن حبیبی دانشجوی رشته علمی (فلسفه) مقطع (ارشد) تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: حسن حبیبی

تاریخ و امضا:

۱۳۸۷/۱۱/۲۶

# آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی

## دانشگاه تربیت مدرس

### مقدمه:

با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می‌باشد ولی حقوق معنوی پدیدآورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجوی مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می‌باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب و یا نرم‌افزار و یا آثار ویژه حاصل از نتایج پایان‌نامه / رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده‌ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده‌ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی، صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت‌رئیس دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

ریج زحدهی علما  
و عملا و الحقنی بالصالحین

به یاد پدرم  
تقدیر از مادرم

## تقدیم به همسرم

شکر و سپاس خداوند بزرگ را که در تمام مراحل زندگی یاریم نمود و یادش روشنگر راه زندگی بود. این رساله حاصل تحقیقات مختلفی است که در حوزه شیمی فیزیک به عمل آمده است و نتیجه راهنماییهای ارزشمند استاد گرامی جناب آقای دکتر مقاری می باشد. استادی که نه تنها در جنبه های مختلف علمی بلکه در اخلاق و عمل از نمونه های بارز یک استاد متعهد است. لذا ضمن تشکر و قدردانی از آن شخصیت گرامی، از جناب دکتر پارسا فر که استاد مشاور اینجانب بوده و پیشنهادات سودمندی در راستای انجام بهتر رساله ارائه نمودند و از کلیه اساتید و معلمین خود و همچنین از آقایان دکتر مدرس، دکتر تفضلی، دکتر ابولحسنی و سرکار خانم دکتر جوادیان که زحمت مطالعه و داوری رساله را تقبل نمودند کمال تشکر را دارم. از تمامی دوستان و آشنایان و همکلاسیهای خوبم که همواره مشوق این حقیر بوده اند صمیمانه سپاسگزارم. اینجانب موفقیت خود را مدیون دعاها، نصایح و یاوریهای صادقانه و دلسوزانه پدر و مادرم میدانم، اما همواره در ادای دین خود ناتوان بوده ام و لذا چاره ای جز تقاضای بخشش از ساحت آنها ندارم. و در آخر، سپاس صادقانه و صمیمانه خود را نثار همسر بسیار گرامیم میکنم که اگر فداکاریها، شکیبائیها و کمکههای این عزیز همراه نبود، کار این رساله به سرانجام نمی رسید. توفیق روز افزون همگی آنها را از خداوند متعال خواستارم.

## چکیده

شناخت جزئیات خواص فیزیکی و ساختاری سیالات از دیدگاه نظری و کاربردی دارای اهمیت اساسی است. در این بین رفتار لایه میان فازی سیالات کاربردهای عملی مهمی در علوم مواد دارد. برای مثال سطح مایع درگیر فرایندهایی نظیر استخراج و تقطیر و محصولات مثل روکش‌ها، شوینده‌ها و ... می باشد. به این دلیل مطالعات گسترده‌ای روی خواص لایه میان فازی هم از نظر اخذ داده‌های تجربی و هم ایجاد یک چارچوب نظری و منطقی، به ویژه طی نیم قرن اخیر، انجام شده است.

در این رساله، خواص لایه میان فازی سیالات اعم از پروفیل چگالی، ضخامت سطح، خواص ترموفیزیکی اضافی سطح مثل انتروپی و آنتالپی و مهمتر از همه کشش سطحی با بهره گیری از برخی روشهای مکانیک آماری تحت مطالعه قرار گرفته و تلاش شده این خواص را در چارچوب میکروسکپی و مولکولی مورد بحث قرار دهد. در این راستا، در فصل اول اشاراتی به مفاهیم اصلی ترمودینامیک آماری سیالات شده و به معادلات حالت و نظریه آماری سیالات تجمعی و قاعده‌مندی‌های سیالات چگال پرداخته شده است.

در فصل دوم، ترمودینامیک سطح مورد بررسی قرار گرفته و در آن نظریه تابعی چگالی و روش SAFT-DFT معرفی شده اند. در فصل سوم خواص سیالات چاه‌مربعی به تفصیل بررسی شده‌اند. در این فصل خواص توده ای و خواص سطح این سیالات با استفاده از تقریب چگالی موضعی و تقریب میدان میانگین در محدوده وسیعی از برد نیروهای جاذبه محاسبه شده اند. همچنین در این فصل سیال جدیدی تحت عنوان سیال چاه‌مربعی - جسم محدب سخت تعریف شده و خواص توده‌ای و خواص سطح آن به تفصیل بررسی و در این بین قاعده‌مندی‌ها و معادلات جدیدی نیز ارائه شده اند.

فصل چهارم اختصاص به پروفیل چگالی و ضخامت لایه میان فازی دارد. در این فصل ضخامت لایه میان فازی سیالات با توجه به دیدگاه مولکولی محاسبه شده است. در این راستا، دو روش جدید

تحت عنوان روش وارونگی و روش همرسی مشترک برای محاسبه ضخامت سطح مشترک انواع سیالات اعم غیرقطبی، قطبی، تجمعی و محلولهای الکترولیتی پیشنهاد شده است. در فصل پنجم نیز با استفاده از معادله جدید ارائه شده در فصل چهارم، کشش سطحی سیالات مختلف بررسی شده و همبستگیهای جدیدی برای کشش سطحی سیالات پیشنهاد شده اند. در این فصل نظریه گرادیان چگالی نیز به عنوان روشی دیگر در مطالعه خواص لایه میان فازی مد نظر قرار می گیرد.

### کلید واژه:

ترمودینامیک آماری سیالات، معادله حالت، سیال چاه مربعی، سیال چاه مربعی - جسم محدب سخت، پروفیل چگالی، ضخامت لایه میان فازی، کشش سطحی، نظریه آماری سیالات تجمعی، نظریه گرادیان چگالی، نظریه تابعی چگالی، سیالات غیر قطبی، قطبی، تجمعی و محلولهای الکترولیتی



## فهرست مطالب

### چکیده

### فصل اول : ترمودینامیک سیالات

۲	۱-۱) مفاهیم
۱۳	۲-۱) معادله حالت
۱۸	۳-۱) نظریه آماری سیالات تجمعی، SAFT
۲۳	الف) ORIGINAL SAFT
۲۶	ب) MODIFIED SAFT-BACK
۲۸	۴-۱) قاعده مندی‌ها در سیالات چگال
۲۸	قاعده تیت - مارناگان
۲۸	قاعده هوانگ - اکانل
۲۹	معادله کلاپیرون - کلازیوس
۲۹	قاعده قطرهای خطی
۲۹	قاعده خط زینو
۳۰	قاعده همدماهای خطی

### فصل دوم: خواص سطح

۳۲	۱-۲) مفاهیم اساسی
۳۴	الف) پروفیل چگالی ، $\rho(z)$
۳۷	ب) ضخامت لایه میان فازی ، $\delta(T)$
۳۷	روش ضخامت "۹۰-۱۰"
۳۷	روش دیفرانسیلی
۳۸	روش پتانسیل شیمیایی
۳۹	۲-۲) ترمودینامیک سطح
۴۵	۳-۲) نظریه تابعی چگالی ، DFT
۵۱	۴-۲) روش SAFT - DFT

### فصل سوم: خواص توده‌ای و خواص سطح در سیال چاه مربعی

۵۵	۱-۳) انرژی پتانسیل برهمکنش بین مولکولی
۶۱	۲-۳) سیال چاه مربعی ، SW FLUID

- ۶۵ ..... الف) خواص توده‌ای سیال چاه مربعی
- ۷۶ ..... ب) خواص سطح سیال چاه مربعی
- ۸۶ ..... ۳-۲) سیال چاه مربعی - جسم محدب سخت ، SW-HCB FLUID
- ۸۸ ..... الف) خواص توده‌ای سیال چاه مربعی - جسم محدب سخت
- ۹۵ ..... ب) خواص سطح سیال چاه مربعی - جسم محدب سخت

### فصل چهارم: پروفیل چگالی و ضخامت لایه میان فازی

- ۱۰۴ ..... ۱-۴) روش وارونگی ، IM
- ۱۰۶ ..... الف) سیالات غیر قطبی
- ۱۱۳ ..... ب) سیالات قطبی
- ۱۱۵ ..... ج) سیالات تجمعی
- ۱۲۰ ..... ۲-۴) روش همرسی مشترک ، CIM
- ۱۳۴ ..... ۳-۴) قاعده مندی رفتار خطی ضخامت سطح مشترک
- ۱۳۸ ..... ۴-۴) محلول‌های الکترولیتی

### فصل پنجم: کشش سطحی سیالات

- ۱۵۳ ..... ۱-۵) مروری اجمالی بر روش‌های نظری تعیین کشش سطحی سیالات
- ۱۵۹ ..... ۲-۵) محاسبه کشش سطحی سیالات با استفاده از  $\delta_{CIM}$
- ۱۶۰ ..... الف) سیالات غیر قطبی
- ۱۶۱ ..... ب) سیال قطبی
- ۱۶۱ ..... ج) سیال تجمعی
- ۱۶۲ ..... ۳-۵) مدل همبستگی در کشش سطحی سیالات
- ۱۶۵ ..... ۴-۵) محاسبه خواص سطح از طریق معادله همبستگی
- ۱۶۸ ..... ۵-۵) نظریه گرادیان چگالی ، DGT
- ۱۷۳ ..... جمع بندی
- ۱۷۷ ..... مراجع

# فصل اول

## ترمودینامیک سیالات

## ۱-۱) مفاهیم

در یک سیستم ترمودینامیکی، نسبت  $p / \rho kT$  به عنوان فاکتور تراکم پذیری  $Z$  شناخته می شود

$$Z = \frac{p}{\rho kT} \quad (1-1)$$

که در آن  $\rho = N/V$  است. به سادگی نشان داده می شود که در سیستمی شامل اتمها یا مولکولهای فاقد برهمکنش و در غیاب قیود کوانتومکانیکی، مقدار  $Z$  مستقل از خصوصیات تفصیلی ذرات سیستم است و داریم:

$$Z = 1 \quad (2-1)$$

در چنین سیستمی که آن را گاز ایده آل می نامند، ذرات جایگزیده نیستند و بطور آزادانه و بدون محدودیت و تنها با برخوردهای کاملاً الاستیک در سیستم حرکت کرده و از هیچ نظم مشخصی پیروی نمی کنند. لذا در این سیستم توزیع ذرات کاملاً تصادفی و به عبارتی یکنواخت است. اما در طبیعت، با وجود برهم کنش های مختلف بین ذرات، وجود یک گاز ایده آل دور از ذهن به نظر می رسد. چرا که در اثر این برهم کنش ها، خواص ترمودینامیکی نسبت به حالت ایده آل بسیار تغییر خواهد کرد. در این وضعیت دو حالت کلی را می توان فرض نمود

در حالت اول سیستم ترمودینامیکی به صورت یک جامد یا بلور خواهد بود که مولکولهای موجود در آن دارای حرکت های ارتعاشی بوده و فاقد حرکت های انتقالی یا چرخشی هستند. در این حالت

ذرات جایگزیده بوده و به لحاظ آماری، توزیع ذرات منظم و به عبارت بهتر تقریباً یک نظم سراسری حاکم است. یکی از مهمترین ویژگی‌های این سیستم تمییزپذیر بودن ذرات آن میباشد. حرکت‌های ارتعاشی در این سیستم را می‌توان هماهنگ ساده فرض نمود و چنانچه تابع پتانسیل بر حسب مختصات نرمال نوشته شود، مسئله  $N$ -ذره‌ای به  $3N$  نوسانگر هماهنگ ساده تبدیل شده و از آنجا می‌توان تابع تقسیم ارتعاشی، انرژی سیستم و ظرفیت گرمایی آن را محاسبه کرد (مدل انشتین). یا اینکه جامد را بصورت یک محیط الاستیک پیوسته که تمامی مدهای ارتعاشی آن از طول موج بلند تبعیت می‌کنند در نظر گرفت. در این حالت با محاسبه تعداد امواج ایستا و فرکانس ماکزیمم شبکه، در نهایت ظرفیت گرمایی بلور بدست خواهد آمد (مدل دبی). [1]

اما حالت دوم در سیالات رخ میدهد. در سیالات، برهم کنش‌های بین ذرات در سیستم به اندازه‌ای نیستند که موجب جایگزیده شدن ذرات شده و یا محدود به حرکت‌های ارتعاشی شوند. در واقع وجود برهم کنش میان ذرات این سیستم به اندازه‌ای است که ذرات نه آنقدر آزاد هستند که حرکت‌های انتقالی، چرخشی و ارتعاشی خود را بدون محدودیت انجام دهند و نه آنقدر محدود می‌باشند که نتوانند انتقال یابند و یا حتی بچرخند. در این حالت سیستم را سیال غیرایده‌ال یا بطور خلاصه سیال می‌گویند. مبحث ترمودینامیک سیالات در حقیقت بحث در مورد سیستم مذکور است یعنی سیستمی که نه گاز ایده‌آل است و نه جامد. در سیالات نه بی‌نظمی کامل حاکم است نه نظم سراسری. نکته اساسی در بررسی ترمودینامیک سیالات، درک درست از نوع برهم کنش‌های ذرات موجود در آن است. این درک باعث می‌شود که در سطح میکروسکوپی و یا به عبارت بهتر در سطح ترمودینامیک مولکولی، روابط ترمودینامیکی حاکم بر سیستم منطبق با واقعیت نوشته شده و نتایج ماکروسکوپی حاصل از آن با داده‌های تجربی همخوان باشند. این روش همانی است که از آن تحت عنوان ترمودینامیک آماری سیالات یاد می‌شود. در ترمودینامیک آماری سیالات، خواص ماکروسکوپی با استفاده از اطلاعات میکروسکوپی محاسبه می‌شود. در این زمینه تابعی که نقش محوری را بازی

می‌کند تابع تقسیم یک سیستم  $N$ -ذره‌ای است که می‌توان آن را در مجموعه کانونی کلاسیکی مطابق زیر نمایش داد. [1]

$$Q = \frac{1}{N! h^{sN}} \int \dots \int e^{-\beta H(p,q)} dp dq \quad (3-1)$$

که در آن  $p$  و  $q$  به ترتیب اندازه حرکت و مختصات تعمیم یافته،  $H(p, q)$  هامیلتونی سیستم،  $s$  تعداد درجه آزادی ذرات و

$$dp dq = \prod_{i=1}^{sN} dp_i dq_i \quad (4-1)$$

عنصر حجم در فضای فاز می‌باشد. هامیلتونی سیستم را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^N \left( \frac{p_{ij}^2}{2m} + U(\{q_{ij}\}) \right) \quad (5-1)$$

که در آن  $U$  انرژی برهم کنش بین ذرات است. حال اگر ذرات را تک اتمی گرفته و  $s = 3$  باشد در این حالت با انتگرال‌گیری بر روی اندازه حرکت‌های خطی، معادله (3-1) بصورت زیر ساده می‌شود

$$Q = \frac{Z_N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (6-1)$$

که در آن

$$\Lambda = \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{1/2} \quad (7-1)$$

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta U(q_1, \dots, q_N)} dq_1 \dots dq_N \quad (8-1)$$

$\Lambda$  طول موج حرارتی دوپرووی و  $Z_N$  انتگرال پیکری بندی سیستم است. در حقیقت  $Z_N$  تنها وابسته به دما و نحوه برهم کنش بین مولکولی است. محاسبه  $Z_N$  نقطه آغاز بسیاری از محاسبات در مکانیک آماری تعادلی سیالات است. معادلات (6-1) و (8-1) را باید معادلات اساسی در مطالعات

سیالاتی دانست که رفتار کلاسیکی آنها مورد توجه می‌باشد. در حالت ساده گازایده‌آل که  $U=0$  است  $Z_N = T^{-N}$  خواهد بود.

همانطور که قبلاً بیان شد، سیالات به ویژه سیالات چگال نه مانند سیالات ایده‌آل یا گازهای بسیار رقیق دارای بی‌نظمی کامل می‌باشند و نه مانند جامدات دارای نظم سراسری. آنچه در مورد سیالات مطرح است نظم موضعی است. اما این نظم موضعی چگونه پدید آمده است. در عبارت «نظم موضعی» دو مفهوم مستتر است. اول آنکه زمانی نظم موضعی برقرار می‌شود که ذرات در کنار یکدیگر باشند نه دور از هم. دوم آنکه وجود نظم در موضعی مشخص نشانگر یک ساختار روشن در آن موضع است. نیروهای جاذبه وظیفه اجرای مفهوم اول یعنی در کنار هم قرار دادن ذرات را در یک سیال بر عهده دارند و نیروهای دافعه به اجرای مفهوم دوم یعنی به‌ایجاد یک ساختار در موضعی مشخص مشغول هستند [2]. نظم موضعی نشانگر آن است که تابع توزیع در سیستم نه کاملاً مبین توزیع تصادفی همانند گازایده‌آل یا گاز بسیار رقیق است و نه کاملاً مبین توزیعی مشخص و ثابت از ذرات در سراسر سیال همانند جامد می‌باشد.

به لحاظ ریاضی می‌توان مفاهیم مزبور را با تعریف تابع همبستگی  $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$  برای یک سیستم  $N$  ذره‌ای به صورت زیر ارائه داد:

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

در اینجا  $\rho^{(n)}$  نشان دهنده احتمال وجود یک ذره حول  $r_1$  در عنصر حجمی  $dr_1$ ، ذره دیگر حول  $r_2$  در عنصر حجمی  $dr_2$  و ... و حول  $r_n$  در عنصر حجمی  $dr_n$  بوده و بقیه ذرات  $(N-n)$  در هر کجا که می‌خواهند باشند. در حقیقت عبارت مذکور تکلیف  $n$  ذره را در یک سیستم  $N$ -ذره‌ای روشن می‌سازد و نشانگر آن است که می‌توان  $n$  ذره را در کل سیستم با نظم موضعی ویژه‌ای نمایش داد.  $\rho^{(n)}$  به صورت زیر تعریف می‌شود [2]:

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int \dots \int \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} dr_{n+1} \dots dr_N \quad (10-1)$$

به سادگی می‌توان نشان داد چنانچه بین ذرات سیستم هیچ برهم کنشی نباشد یعنی  $U_N = 0$ ،  
 آنگاه

$$\rho^{(n)} \approx \left(\frac{N}{V}\right)^n = \rho^n \quad (11-1)$$

به عبارت دیگر با توجه به معادله (9-1) و (11-1)، در یک سیستم بدون برهم کنش بین ذرات آن  $g^{(n)} = 1$  خواهد بود. بدین سبب است که  $g^{(n)}$  را تابع همبستگی می‌نامند. چرا که اگر برابر با یک باشد نشانگر آن است که توزیع ذرات مستقل از یکدیگر بوده و بین آنها همبستگی وجود ندارد و اگر مخالف یک باشد نشان دهنده همبستگی بین ذرات یا توزیع مشترک آنها خواهد بود. از ترکیب معادلات (9-1) و (10-1) می‌توان  $g^{(n)}$  را بدین صورت نشان داد

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{\rho^n (N-n)!} \int \dots \int \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} dr_{n+1} \dots dr_N \quad (12-1)$$

ساده‌ترین حالت در یک سیستم که بیشترین مطالعات در مورد آن انجام شده است همبستگی بین دو ذره است.

$$g^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \int \dots \int \frac{e^{-\beta U_N(r_1, r_2)}}{Z_N} dr_3 \dots dr_N \quad (13-1)$$

$g^{(2)}(r_1, r_2)$  به تابع توزیع شعاعی معروف است که برای سیالات متشکل از مولکول‌های کروی متقارن، فقط به فاصله بین مولکول‌های ۱ و ۲ یعنی  $r_{12}$  بستگی دارد و معمولاً آن را به صورت  $g(r)$  می‌نویسند. در این حالت با توجه به معادله (9-1) می‌توان نوشت:

$$\rho g(r) = \frac{\rho^{(2)}(r)}{\rho} \quad (14-1)$$



$\rho g(r)$  را به عنوان چگالی منطقه‌ای می‌شناسند. در این حالت اگر مولکولی در مبدأ تصور شود،

$\rho g(r) dr$  تعداد مولکولهایی را نشان می‌دهد که حول  $r$  در عنصر حجمی  $dr$  از مبدأ وجود دارد. لذا

لازم است:

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \cong N \quad (15-1)$$

البته باید در نظر داشت که تابع توزیع شعاعی علاوه بر وابستگی به فاصله، تابع دما و چگالی نیز

می‌باشد. در حقیقت  $g = g(\rho, T, r)$  است. با توجه به موارد مذکور روشن می‌شود که تابع همبستگی

$g^{(n)}$  و یا تابع توزیع شعاعی  $g(r)$  اطلاعات وسیعی را در مورد ساختار ماده در اختیار می‌گذارد. در این

حالت چهار حالت قابل تصور است: تابع توزیع شعاعی گازایده‌آل، سیال در چگالی پائین (گاز

حقیقی)، سیال چگال (گاز در چگالی بالا و مایعات) و جامدات. شکل (۱-۱) چهار حالت مذکور را به

روشنی نشان می‌دهد. مشخص است که گازایده‌آل فاقد هرگونه نظم بوده و توزیع ذرات در آن کاملاً

تصادفی و یکنواخت است و در جامد نیز نظم سراسری حکم فرما است. آنچه که محل بحث است

سیال در چگالی پائین (گازهای حقیقی) و سیال چگال (گاز در چگالی بالا و مایعات) می‌باشد بدیهی

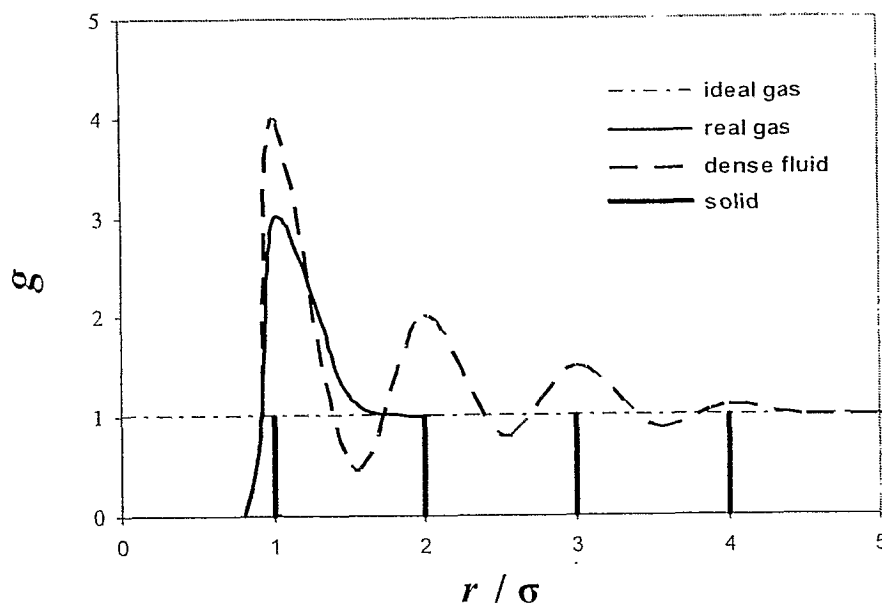
است سطح زیر منحنی‌های گاز حقیقی و سیال چگال نشان دهنده تعداد ذرات در فاصله مشخص از

ذره مرکزی خواهد بود. در این حالت در منحنی سیال چگال، سطح زیر پیک اول نمایشگر تعداد ذرات

در پوسته اول (عدد کوردیناسیون اول)، سطح زیر پیک دوم نشان دهنده عدد کوردیناسیون دوم و ..

می‌باشد. پس بطور کلی سطح زیر منحنی تابع توزیع شعاعی، مشخص کننده عدد کوردیناسیون

است.



شکل ۱-۱: تغییرات تابع توزیع شعاعی در مواد مختلف در فاصله  $r$  از یک ذره در سیستم

نشان داده می‌شود که افزایش دما سطح زیر منحنی‌ها را کاهش و افزایش چگالی سطح زیر منحنیها را افزایش می‌دهد [2]. این مسئله نشان می‌دهد که انبساط در یک سیال در اثر افزایش دما، به دلیل کاهش عدد کوردیناسیون می‌باشد. به عبارت بهتر در یک مایع با افزایش دما تعدادی از ذرات در کوردیناسیون اول این منطقه را ترک کرده و به فضای جدیدی نیاز پیدا می‌کنند لذا حجم افزایش خواهد یافت. در حقیقت با افزایش دما نظم منطقه‌ای در سیال کاهش می‌یابد. در صورتیکه انبساط در جامد مربوطه به رفتار ناهماهنگ پتانسیل بر هم کنش بوده که در اثر آن فاصله ذرات از یکدیگر افزایش یافته ولی نظم سراسری جامد از بین نمی‌رود، مگر آنکه ساختار جامد متلاشی شود [2]. بدیهی است در موقعیت  $r=0$ ،  $g(r)=0$  بوده و این بدین مفهوم است که در مبدأ هیچ ذره دیگری یافت نمی‌شود.

با داشتن تابع توزیع شعاعی  $g(r)$  می‌توان تمامی کمیت‌های ترمودینامیکی را محاسبه نمود. عبارتهای زیر برای انرژی و فشار سیستم استخراج می‌شوند که به تابع توزیع شعاعی مربوط هستند [2]

$$E = \frac{3}{2} NkT + \frac{N}{2} \int_0^{\infty} u(r) \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (16-1)$$

$$p = \rho kT - \frac{\rho}{6} \int_0^{\infty} \left( r \frac{du(r)}{dr} \right) \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (17-1)$$

که در آنها  $u(r)$  تابع پتانسیل بر هم کنش یک جفت را نشان می‌دهد. بطور کلی می‌توان تمامی کمیت‌های ترمودینامیکی مقداری را با داشتن تابع توزیع شعاعی  $g(r)$  از رابطه زیر محاسبه نمود:

$$\bar{M} = \frac{N}{2} \int M(r) \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (18-1)$$

بیان گردید که  $\rho g(r)$  نشانگر چگالی منطقه‌ای است که زمانی برابر با  $\rho$  خواهد بود که  $g(r)=1$  باشد و این بدین مفهوم است که در سیستم تحت بررسی، چگالی منطقه‌ای وابسته به  $r$  نبوده و در همه جا یکسان است. به عبارت بهتر توزیع یکنواخت بوده و این زمانی است که یا سیال ایده‌آل باشد یا واجد چگالی‌های بسیار پائین بدون بر هم کنش‌های ویژه بین ذرات گردد. از این نقطه نظر انحراف  $\rho g(r)$  از  $\rho$  نشانگر میزان انحراف یک سیال دارای توزیع غیر یکنواخت از توزیع یکنواخت است، لذا می‌توان نوشت [3]:

$$\text{میزان انحراف} \equiv \rho g(r) - \rho = \rho(g(r) - 1) \quad (19-1)$$

میزان انحراف را با  $h(r)$  نمایش می‌دهند. در این خصوص  $h(r)$  را تابع همبستگی کل می‌نامند.

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

از شکل (۱-۱) مشخص شد که:

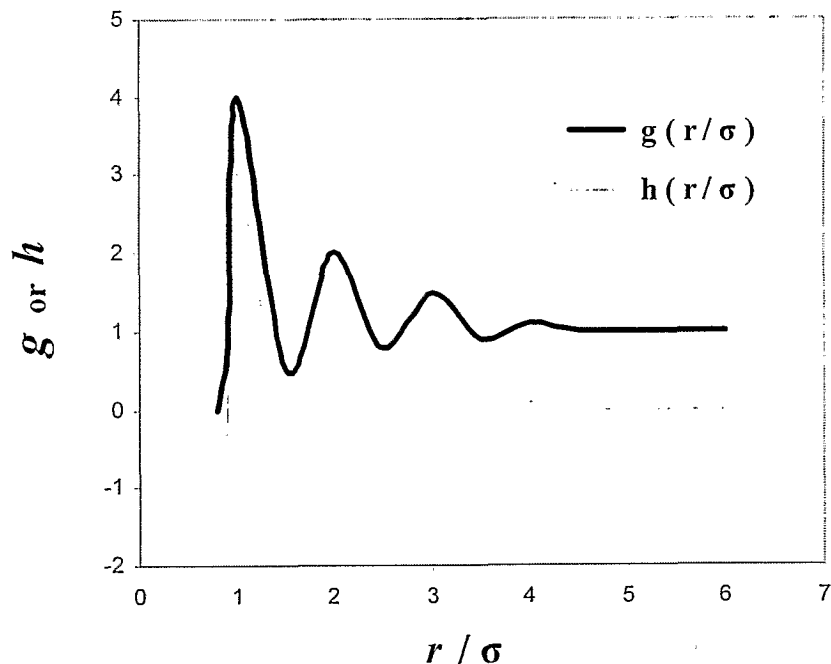
$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (21-1)$$

بنابراین مطابق عبارت (۲۰-۱) زمانیکه  $r$  به اندازه کافی بزرگ باشد،

$$\lim_{r \rightarrow \infty} h(r) = 0 \quad (22-1)$$

در نتیجه انحراف  $h(r)$  از مقدار صفر نشانگر همبستگی بین ذرات خواهد بود. در شکل (۲-۱)

تغییرات  $h(r)$  و  $g(r)$  در مقایسه با یکدیگر نمایش داده شده است.



شکل ۱-۲: تغییرات  $g(r)$  و  $h(r)$  در فاصله  $r$  از یک ذره در سیستم

اما نکته قابل توجه آن است که ذرات یک سیال با اینکه یک توزیع غیر یکنواختی را ایجاد می‌کنند در عین حال در حرکت بوده و تحت تاثیر نیروهای وارد شده از طرف ذرات دیگر می‌باشند. آیا رابطه‌ای بین تابع توزیع شعاعی که ساختار یک سیال را مشخص می‌کند با این نیروها وجود دارد؟ در پاسخ می‌توان تابع توزیع شعاعی  $g(r)$  را از طریق روش بولتزمن به یک تابع پتانسیل برهمکنش از طریق زیر مربوط کرد [3]

$$g(r) = e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} \quad (۲۳-۱)$$

یا

$$\Phi(r) = -kT \ln g(r) \quad (۲۴-۱)$$

با تعریف  $\Phi(r)$  می‌توان نیروی نسبی میانگین را که موجب حرکت ذرات در سیستم می‌شود بدین صورت تعریف نمود:

$$\langle F(r) \rangle = -\frac{\partial}{\partial r} \Phi(r) \quad (۲۵-۱)$$