به نام آن که هستی نام از او یافت

دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان‌نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی فیزیک

ساختار سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده درون نانوحفره‌های شیاری با استفاده از نظریه‌ی مقادیر بنیادین

استاد راهنما: دکتر محمد کمالوند

استاد مشاور: دکتر حسین محمدی منش

پژوهش و نگارش: حدیثه گلستانه

مهرماه ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه یزد است و هرگونه استفاده از نتایج علمی و عملی از این پایان‌نامه برای تولید دانش فنی، ثبت اختراع، ثبت اثر بدیع هنری، همچنین چاپ و تکثیر، نسخه‌برداری، ترجمه و اقتباس و ارائه مقاله در سمینارها و مجلات علمی از این پایان‌نامه منوط به موافقت کتبی دانشگاه یزد است.

سپاس خداوند یکتای عزتمندی را که رحمت و دانش او در سراسر گیتی گسترده شده، آسمان‌ها و زمین همه از آن اوست و علم و دانش حقیقی را بر هر که بخواهد موهبت می‌فرماید. رحمت و لطف او را بی‌نهایت سپاس می‌گویم چرا که فهم و درک مطالب این پژوهش را بر من ارزانی داشت و مرا به این اصل رساند که علم و ایمان دو بال یک پروازند. توفیق تلاش به من داد و هر بار که خطا کردم فرصتی دوباره، تا با امید، تلاشی تازه را آغاز کنم و به خواست او به نتیجه‌ی مطلوب نائل آیم. به‌راستی که همه‌چیز از آن اوست و همه‌چیز به خواست اوست.

بر خود لازم می‌دانم که از زحمات و لطف بی‌پایان استاد ارجمندم آقای دکتر محمد کمالوند تشکر نمایم. در طول این دوره، ایشان نه تنها یک راهنمای بی‌نظیر، بلکه دوست، یاور و حامی واقعی بنده بودند. سخنان و محبت‌های ایشان همواره امید به ادامه کار را در من تقویت می‌نمود. بدون دلسوزی و حمایت‌های معنوی گرانقدرشان، به پایان رساندن این پژوهش برای بنده امکان‌پذیر نبود. آن چه که بنده از ایشان فرا گرفتم محدود به پژوهش حاضر نیست، بلکه مرا با آموزه‌هایشان در درک درست زندگی رهنمون ساختند. در پایان از دوست عزیزم مینا حسینی که با یادش لبخندی از محبت بر دلم می‌نشیند، صمیمانه سپاسگزارم.

تقدیم به

مادر و همسر عزیزم

و همه‌ی کسانی که درست اندیشیدن را به من آموختند.

چکیده

از خواص مورد توجه در مطالعات نظری سیالات محدودشده، می‌توان به توزیع چگالی مولکول‌ها اشاره کرد. توزیع چگالی مولکول‌های اطراف مولکول مرکزی، در سامانه‌های درشت‌نمود، دارای تقارن کروی بوده و بنابراین $\rho(r)$، فقط تابع فاصله‌ی بین مولکولی، r است و در نتیجه $\rho(\mathbf{r})=\rho(r)$ خواهد بود. در سیال محدودشده مانند سیال محبوس‌شده درون حفره‌ای که اندازه‌ی حداقل یکی از ابعاد آن کمتر از صد نانومتر باشد (نانوحفره‌ی شیاری)، توزیع چگالی درراستای دیواره‌ها تغییر می‌کند، بنابراین در نانوحفره $\rho(\mathbf{r})=\rho(z)$ است؛ که z فاصله‌ی عمودی از یکی از دیواره‌هاست. با مطالعه و شناخت برهم‌کنش‌های بین مولکولی می‌توان تمام خواص میانگین ترمودینامیکی را به کمک توزیع چگالی به دست آورد. بعضی از خواص ترمودینامیکی، رفتار موضعی داشته و برای محاسبه‌ی چنین خواصی نیاز به توزیع چگالی سه بعدی سیال محدودشده در نانوحفره داریم. برای محاسبه‌ی ساختار سه بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده در نانوحفره از نظریه‌ی مقادیر بنیادین که یکی از قدرتمندترین رویکردهای نظریه‌ی تابعی چگالی می‌باشد استفاده شده است. طی بررسی‌های انجام شده اگر موقعیت مولکول مورد مطالعه در مرکز نانوحفره، ثابت نگه داشته شود و فاصله‌ی دیواره‌ها کاهش یابد افزایش ناهمگنی در ساختار را خواهیم داشت. هم‌چنین با تغییر موقعیت مولکول مورد مطالعه در نانوحفره‌ی شیاری نحوه‌ی توزیع چگالی پیرامون آن تغییر می‌کند. اثر چگالی بر این سامانه به این صورت است که با افزایش چگالی، میزان ناهمگنی نیز افزایش می‌یابد. در چگالی‌های پایین نوسانات توزیع چگالی کم شده و بنابراین چگالی موضعی در هر نقطه کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده، توزیع چگالی سیال محدودشده در نانوحفره، رفتار نامتقارنی داشته و در چگالی‌های مختلف و اندازه‌های مختلف نانوحفره متفاوت است.

فهرست

عنوان **صفحه**

فصل اول ۱

مقدمه ۳

۱-۱) ساختار سیال ۴

۱-۱-۱) ویژگی‌های تابع $g(r)$ ۷

۱-۱-۲) تفسیر فیزیکی تابع هم‌بستگی جفت، $g(r)$ ۷

۱-۲) تابع توزیع شعاعی سامانه‌های مختلف ۸

۱-۲-۱) تابع توزیع شعاعی گاز ایده‌آل ۹

۱-۳) سیال ۹

۱-۳-۱) برهم‌کنش‌ها در سیالات ۱۰

۱-۳-۱-۱) گاز کامل (ذرات بدون برهم‌کنش) ۱۰

۱-۳-۱-۲) الگوی پتانسیل کره‌ی سخت ۱۱

۱-۴) نانوترمودینامیک ۱۲

۱-۴-۱) سیال‌های محدودشده در فضای نانو ۱۲

۱-۵) تفاوت‌های سیال محدودشده و درشت‌نمود ۱۳

۱-۶) ساختار سیال محدودشده ۱۴

۱-۷) معادلات اساسی سیالات محدودشده ۱۵

فصل دوم ۲۱

۲-۱) مقدمه ۲۳

۲-۲) تاریخچه ۲۳

۲-۳) مبانی ۲۴

۲-۴-۱) مبانی نظریه تابعی چگالی برای گاز کامل ۲۷

۲-۴-۲) مبانی نظریه تابعی چگالی برای سامانه‌ی ناهمگن به همراه برهم‌کنش..... ۲۹
۲-۵) معادله‌ی اویلر- لاگرانژ برای گاز کامل..... ۳۲
۲-۶) نظریه‌ی تابعی چگالی موضعی(LDA)..... ۳۴
۲-۷) نظریه تابعی چگالی غیرموضعی..... ۳۶
۲-۸) تقریب چگالی وزن‌دار..... ۳۸
۲-۹) نظریه‌ی مقادیر بنیادین،FMT..... ۴۱
۲-۱۰) نظریه‌ی اختلال..... ۴۵
۲-۱۱) بررسی ساختار یک سیال کره‌ی سخت..... ۴۶
فصل سوم..... ۵۳
۳-۱) مقدمه..... ۵۵
۳-۲) معادلات و شیوه‌ی محاسبه‌ی آن‌ها در مختصات استوانه‌ای..... ۵۷
۳-۲-۱) محاسبه‌ی $n_2(r)$..... ۵۷
۳-۲-۲) محاسبه‌ی$n_3(r)$..... ۶۲
۳-۲-۳) محاسبه‌ی$\mathbf{n}_2(r)$..... ۶۵
۳-۳) توزیع شعاعی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده در نانوحفره‌ی شیاری..... ۷۰
۳-۳) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده در نانوحفره شیاری..... ۷۴
۳-۴) بررسی تأثیر عوامل مختلف بر ساختار سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده در نانو حفره‌ی شیاری..... ۷۷
۳-۴-۱) تأثیر اندازه‌ی حفره..... ۷۷
۳-۴-۲) تأثیر تغییر موقعیت مولکول مرکزی..... ۸۲
۳-۴-۳) بررسی اثر چگالی..... ۸۷
۳-۵) نتیجه‌گیری..... ۹۰
مراجع..... ۹۲

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل(۱-۱) نمونه‌ای از سیال محدودشده ۱۲

شکل(۱-۲) الف- نانوحفره‌ی شیاری باز در شرایط T، P، μ ثابت، ب- نانوحفره‌ی شیاری بسته در شرایط T، P، N ثابت ۱۳

شکل(۲-۱) تابع توزیع شعاعی به دست آمده از MFMT در مقایسه با شبیه سازی دینامیک مولکولی[۷] ۵۱

شکل (۳-۱) نانوحفره‌ی شیاری محدودشده در راستای z بعدهای x و y در حد درشت‌نمود است. ۵۵

شکل (۳-۲) الف) عنصر حجم در دستگاه مختصات استوانه‌ای ب) دستگاه مختصات استوانه‌ای ۵۶

شکل (۳-۳) بردارهای کمینه و بیشینه R_2 در حالتی که طول بردار R_1 کم‌تر از $\sigma/2$ باشد. ۶۰

شکل (۳-۴) بردارهای کمینه و بیشینه R_2 در حالتی که طول بردار R_1 بیش‌تر از $\sigma/2$ باشد. ۶۱

شکل (۳-۵) منحنی $\boldsymbol{n_2(r)}$ کاهش‌یافته در سه زاویه‌ی ۰، ۴۵ و ۹۰ درجه برای سیال با چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۵ ..... ۶۲

شکل (۳-۶) منحنی $n_3(\mathbf{r})$ کاهش‌یافته در سه زاویه‌ی ۰، ۴۵ و ۹۰ درجه برای سیال کره‌ی سخت با چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۵ ..... ۶۴

شکل (۳-۷) منحنی $\vec{\mathbf{n}}_2(\mathbf{r})$ در سه زاویه‌ی ۰ و۴۵ و ۹۰ درجه برای سیال کره‌ی سخت با چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۵ ..... ۶۹

شکل (۳-۸) توزیع شعاعی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۳ و گام مکانی ۰/۰۱ ..... ۷۱

شکل (۳-۹) توزیع شعاعی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی با استفاده از روش MFMT در سه راستای$R=0$،$z=0$ و ۴۵ درجه در مقایسه با تابع توزیع شعاعی یک‌بعدی و چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۳ ..... ۷۱

شکل (۳-۱۰) توزیع شعاعی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی با استفاده از روش MFMT با چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۳ الف) گام ۰/۰۲σ ب) گام ۰/۰۵σ ۷۲

شکل (۳-۱۱) منحنی افت‌وخیز نخستین فاصله‌ای که پتانسیل خارجی صفر می‌شود($\sqrt{R^2+z^2}\geq 1$) در سه گام مختلف ۷۴

شکل (۳-۱۲) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۶ و $H_1 = ۳/۵\sigma$ و $H_1 = ۴/۵\sigma$ ۷۵

شکل (۳-۱۳) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در راستای z و $R=0$ با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۶ و $H_1 = ۳/۵\sigma$ و $H_1 = ۴/۵\sigma$ ۷۶

شکل (۳-۱۴) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در راستای R و $z=0$ با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۶ و $H_1 = ۳/۵\sigma$ و $H_1 = ۴/۵\sigma$ ۷۷

شکل (۳-۱۵) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در $H = ۶\sigma$ ۷۸

شکل (۳-۱۶) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۳ و $H = ۵\sigma$ ۷۸

شکل (۳-۱۷) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۳ و $H_1 = 4\sigma$ ۷۹

شکل (۳-۱۸) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۳ و $H_1 = 3\sigma$ ۷۹

شکل (۳-۱۹) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۳ و $H_1 = 2\sigma$ ۸۰

شکل (۳-۲۰) مقایسه‌ی توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در راستای z و $R=0$ با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۳ ..... ۸۱

شکل (۳-۲۱) مقایسه‌ی توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در راستای R و $z=0$ با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۳ ..... ۸۱

شکل (۳-۲۲) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۶ و $H_1 = 4\sigma, H_2 = 4\sigma$ ۸۲

شکل (۳-۲۳) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۶ و $H_1 = 3/5\sigma, H_2 = 4/5\sigma$ ۸۳

شکل (۳-۲۴) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری با استفاده از روش MFMT در چگالی ۰/۶ و $H_1 = 3\sigma, H_2 = 5\sigma$ ۸۳

شکل (۳-۲۵) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی درنانوحفره‌ی شیاری با استفاده از روش MFMT در چگالی ۰/۶ و $H_1 = 2/5\sigma, H_2 = 5/5\sigma$ ... ۸۴

شکل (۳-۲۶) مقایسه‌ی توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در راستای z و $R=0$ در فواصل مختلف نسبت به دیواره با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۶ ..... ۸۵

شکل (۳-۲۷) بررسی حضور مولکول در فاصله‌ی بین مولکول مرکزی و دیواره در سیال کره‌ی سخت محدود شده توسط روشMFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۶ ..... ۸۶

شکل (۳-۲۸) مقایسه‌ی توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در راستای R و $z=0$ در فواصل مختلف نسبت به دیواره با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۶ را نشان می‌دهد. در شکل (۳-۲۹) در راستای R، عدم وابستگی توزیع چگالی به دیواره دیده می‌شود. ۸۶

شکل (۳-۲۹) مقایسه‌ی توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در راستای R و $z=0$ در فواصل مختلف نسبت به دیواره با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۶ ..... ۸۷

شکل (۳-۳۰) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۶ و $H = 8\sigma$ ۸۸

شکل (۳-۳۱) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۵ و $H = 8\sigma$ ۸۸

شکل (۳-۳۲) توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری با استفاده از روش MFMT در چگالی کاهش‌یافته‌ی ۰/۳ و $H = 8\sigma$ ۸۹

شکل (۳-۳۳) مقایسه‌ی توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در راستای z درچگالی‌های کاهش‌یافته‌ی مختلف با استفاده از روش MFMT در $H = 8\sigma$ ۸۹