

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تهران  
پردیس علوم - دانشکده شیمی

عنوان:  
خواص میان فازی و محاسبه ضرایب نفوذ در نانوکanal ها

نگارنده:  
میثم پورعلی

استاد راهنما:  
دکتر علی مقاری

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد  
نانوشیمی

بهمن ۱۳۸۷

## چکیده

در این کار تحقیقی ضخامت سطح مشترک فازهای مایع - بخار و ارتباط آن بادما، با استفاده از روش های SAFT - DFT و CIM و کاربرد آن در محاسبه کشش سطحی بررسی شد. ضخامت سطح مشترک در دماهای نزدیک به نقطه جوش نرمال سیالات در حد چند قطر مولکولی است و با افزایش دما ضخامت آن افزایش یافته و در نقطه یحرانی به بی نهایت میل می کند. ضخامت این سطح و ارتباط آن بادما با روش CIM محاسبه شد و با استفاده از مقادیر محاسبه شده، کشش سطحی راز روش SAFT-DFT بدست آوردیم. مقادیر کشش سطحی محاسبه شده با این روش انطباق خوبی با مقادیر تجربی دارد. همچنین با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی تعادلی و غیر تعادلی ضرایب نفوذ سیالات در نانوکanal شکافی، نانولوله های کربنی و نانوکanal های با سطح مقطع متغیر مورد بررسی قرار گرفت. وقتی سیالات در محیط هایی با ابعاد نانومتری نفوذ می کنند رفتارهای متفاوتی راز خود نشان می دهند و وقتی ابعاد قابل مقایسه با قطر مولکولی باشد روابط و معادلاتی که برای حالت ماکروسکوپی صادق اند، اعتبار خود را از دست می دهند. برای چنین بررسی هایی باید از شکل اصلاح شده این روابط استفاده کرد. با استفاده از نتایج شبیه سازی نشان داده ایم که دما باعث تغییر رفتار نفوذ سیالات در نانوکanal ها می شود. شبیه سازی دینامیک مولکولی غیر تعادلی نشان داد که ضریب نفوذ در نانوکanal های با سطح مقطع متغیر به سطح مقطع وابسته بوده و با افزایش سطح مقطع مقدار ضریب نفوذ کاهش می یابد.

## فهرست مطالب

۱	فصل اول	محاسبه ضخامت لایه میان فازی و خواص آن با استفاده از مدل CIM و SAFT-DFT
۲	۱-۱	مقدمه
۲	۲-۱	توابع توزیع
۵	۳-۱	مجموعه کانونی بزرگ
۷	۴-۱	رفتار سیال در حضور یک پتانسیل خارجی
۱۱	۵-۱	کاربرد روش DFT برای سطح مشترک مایع و بخار
۱۳	۶-۱	معادلات حالت
۱۳	۱-۶-۱	معادله حالت برای مولکول های ساده
۱۴	۲-۶-۱	معادله حالت برای مولکول های زنجیری
۲۳	۷-۱	پروفایل چگالی در نزدیکی سطح
۲۹	۸-۱	روش CIM در محاسبه ضخامت لایه میان فازی
۳۱	۹-۱	روش محاسبه ضخامت سطح مشترک مایع - بخار
۳۲	۱۰-۱	محاسبه ضخامت از طریق روش DFT
۳۴	۱۱-۱	نتیجه گیری
۴۰	فصل دوم	مروری بر شبیه سازی های رایانه ای دینامیک مولکولی و مونت کارلو
۴۱	۱-۲	پیشینه شبیه سازی
۴۲	۲-۲	برهمکنش های بین ذرات
۴۵	۳-۲	شبیه سازی مونت کارلو
۴۷	۴-۲	شبیه سازی دینامیک مولکولی
۵۰	۱-۴-۲	آغاز شبیه سازی
۵۰	۲-۴-۲	شرایط مرزی دوره ای
۵۲	۳-۴-۲	محاسبه انرژی پتانسیل
۵۳	۴-۴-۲	تصحیح پتانسیل یا تصحیح برد بلند
۵۵	۵-۴-۲	معادلات حرکت

۵۵	۱-۵-۴-۲ معادله حرکت نیوتن
۵۵	۲-۵-۴-۲ معادله حرکت لاگرانژ
۵۶	۳-۵-۴-۲ معادلات حرکت هامیلتون
۵۷	۶-۴-۲ روش اختلاف معین
۵۹	۷-۴-۲ الگوریتم ورلت از دیدگاه مکانیک آماری
۶۲	۸-۴-۲ محاسبه خواص سیستم با داده های شبیه سازی
۶۲	۱-۸-۴-۲ میانگین گیری زمانی ومجموعه ای
۶۳	۲-۸-۴-۲ افت وخیز
۶۴	۳-۸-۴-۲ استفاده از تابع توزیع شعاعی برای محاسبه خواص سیستم
۶۵	۴-۸-۴-۲ توابع همبستگی زمانی
۶۶	۹-۴-۲ ترموستات ها وكوپل دمایی
۶۸	فصل سوم فرایند های نفوذ
۶۹	۱-۳ مقدمه
۶۹	۲-۳ حرکت براونی
۷۲	۳-۳ انواع نفوذ
۷۲	۳-۳-۱ نفوذ انتقالی
۷۳	۳-۳-۲ نفوذ خود نفوذی
۷۴	۴-۳ نفوذ در نانوکانال ها
۷۷	۵-۳ نفوذ آرگون درنانوکانال های شکافی
۷۷	۳-۵-۱ شبیه سازی
۷۹	۳-۵-۲ نتایج
۸۳	۶-۳ بررسی اثر دما برنفوذ آرگون درنانو کانال های شکافی
۸۳	۳-۶-۱ شبیه سازی
۸۳	۳-۶-۲ نتایج
۹۰	۷-۳ نفوذ اکسیژن ومونوکسید کربن در نانولوله های کربنی
۹۰	۳-۷-۱ شبیه سازی
۹۲	۳-۷-۲ نتایج

فصل چهارم جداسازی اکسیژن از مخلوط اکسیژن و مونوکسید کربن با استفاده

۹۶	از Y-Junction کربنی
۹۷	۱-۴ مقدمه
۹۷	۲-۴ بررسی اثر بار روی نانولوله کربنی در برهمکنش با مونوکسید کربن
۹۷	۱-۲-۴ شبیه سازی
۹۷	۱-۴-۲ نتایج
۱۰۳	۳-۴ جداسازی اکسیژن از مخلوط اکسیژن و مونوکسید کربن
۱۰۳	۱-۳-۴ شبیه سازی
۱۰۳	۲-۳-۴ Y-Junction کربنی
۱۰۴	۳-۳-۴ نتایج
۱۰۸	فصل پنجم نفوذ سیالات خالص در نانوکanal های با سطح مقطع متغیر
۱۰۸	۱-۵ نفوذ سیالات در نانوکanal های با سطح مقطع متغیر
۱۱۱	۲-۵ شبیه سازی
۱۱۳	۳-۵ نتایج
۱۱۶	منابع
۱۲۳	پیوست

فصل

اول

محاسبه ضخامت  
لایه میان فازی  
و خواص آن با استفاده از  
مدل CIM و DFT

## ۱-۱ مقدمه

بررسی خواص بین سطحی<sup>۱</sup> از اهمیت زیادی در زمینه های مختلف علوم کاربردی و مهندسی برخوردار است. آگاهی از کشش سطحی، پروفایل های بین سطحی و ضخامت لایه تشکیل شده بین دو فاز و جذب گیس در بین سایر خواص از اهمیت بیشتری برخوردارند و می توانند به عنوان پارامترهایی برای طراحی فرایندهای جداسازی، کاتالیستی، انتقالی و در صنایع مختلفی مانند صنایع نفتی، شوینده ها، رنگ و... استفاده شوند. امروزه یکی از مهمترین روش های بررسی خواص سطحی و بین سطحی دیدگاه SAFT-DFT است. هدف از این بخش ارائه روشی برای محاسبه ضخامت سطح مشترک فازهای مایع - بخار و همچنین ارتباط آن با مدل استفاده از روش های CIM و SAFT-DFT است. سطح مشترک فازهای مایع و بخار، سطحی است با ضخامتی در اندازه نانومتری که در مجاورت دو فاز مایع - بخار تشکیل می شود و تعیین ضخامت آن اهمیت زیادی دارد. ابتداء روش SAFT-DFT و کاربرد آن در بررسی سطح مشترک مایع - بخار و سپس روش CIM و محاسبه ضخامت سطح مشترک ارائه می شود.

## ۲-۱ توابع توزیع<sup>۲</sup>

سیستمی متشکل از  $N$ -ذره در حجم  $V$  و دمای  $T$  را در نظر بگیرید، احتمال اینکه ذره ۱ حول  $r_1$  در عنصر حجمی  $dr_1$ ، ذره ۲ حول  $r_2$  در عنصر حجمی  $dr_2$  و به همین ترتیب ذره  $N$  حول  $r_N$  در عنصر حجمی  $dr_N$  باشد چنین تعیین می شود [۱]

$$(1-1)$$

<sup>۱</sup> Interfacial properties

<sup>۲</sup> Distribution Functions



$P^{(N)}$  چگالی احتمالی،  $V_N$  انرژی پتانسیل برهمکنش،  $\beta = k_B T$ ،  $k_B$  ثابت بولتزمن و  $Z_N$  انتگرال پیکربندی هستند، انتگرال پیکربندی به صورت زیر تعریف می شود:

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta V_N} dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (2-1)$$

احتمال اینکه ذره ۱ حول  $r_1$  در عنصر حجمی  $dr_1$ ، ذره ۲ حول  $r_2$  در عنصر حجمی  $dr_2$  و به همین ترتیب ذره  $n$  حول  $r_n$  در عنصر حجمی  $dr_n$  باشد ( $n < N$ ) بدون توجه به پیکربندی سایر ذرات عبارت است از:

$$P^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_1 dr_2 \dots dr_N = \int \dots \int \frac{e^{-\beta V_N}}{Z_N} dr_{n+1} dr_{n+2} \dots dr_N \quad (3-1)$$

از طرف دیگر، احتمال اینکه در عنصر  $dr_1$  حول  $r_1$  یک ذره وجود داشته باشد (هرمولکول از بین  $n$  مولکول می تواند باشد) به همین ترتیب در عنصر  $dr_n$  نیز یک ذره باشد برابر است با:

$$\rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (4-1)$$

تفاوت عبارت های (۳-۱) و (۴-۱) این است که در عبارت (۳-۱)، در عنصر  $dr_1$  ذره ۱ وجود دارد در حالیکه در عبارت (۴-۱) در عنصر  $dr_1$  جایگشت  $n$  ذره از  $N$ -ذره است.

رابطه  $\rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$  را به طور خلاصه با  $\rho^{(n)}(r^n)$  نمایش می دهیم که به آن تابع توزیع می گویند.  $\rho^{(n)}(r^n) dr^n$  احتمال پیدا کردن  $n$  ذره از سیستم در عنصر حجمی  $dr^n$  بدون توجه به موقعیت سایر ذرات است. این توابع نقش مهمی در تعیین ساختار سیال دارند.  $\rho_N^{(1)}(r)$  و  $\rho_N^{(2)}(r_1, r_2)$  رابطه ترتیب چگالی تک ذره<sup>۱</sup> و چگالی دوزره یا چگالی جفتی<sup>۲</sup> گویند که در بین سایر توابع توزیع نقش مهمی را در بررسی سیالات چگال ایفا می کنند. با استفاده از عبارت های (۳-۱) و (۴-۱) برای داریم:

$$(5-1)$$

<sup>۱</sup> Single-Particle density

<sup>۲</sup> Pair-density

شکل خلاصه شده  $dr_{n+1}dr_{n+2}...dr_N$  است. انتگرال گیری از کل حجم برابر است با:

$$\int \rho^{(n)}(r^n) dr^n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (۶-۱)$$

برای  $\rho_N^{(1)}(r)$  عبارت (۶-۱) می شود:

$$\rho_N^{(1)}(r) = N \frac{1}{Z_N} \int e^{-\beta V_N} dr^2 \dots dr^N \quad (۷-۱)$$

$\rho_N^{(1)}(r)$  ساده ترین تابع توزیع می باشد و عبارت  $\rho^{(1)}(r_1) dr_1$  احتمال پیدا کردن یک ذره در عنصر حجم  $dr_1$  است. برای یک سیال همگن و یکنواخت که پتانسیل خارجی بر آن اعمال نمی شود  $\rho_N^{(1)}(r)$  مستقل از  $r$  است :

$$\int \rho^{(1)}(r) dr = N \rightarrow \rho^{(1)} \int (r) dr = N \rightarrow \rho^{(1)} V = N \quad (۸-۱)$$

همانطور که عبارت (۸-۱) نشان می دهد  $\rho_N^{(1)}(r)$  برای یک سیال همگن همان تعریف چگالی را دارد.

در حالت کلی  $\rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$  بر اساس عبارت زیر به توابع توزیع تک ذره مربوط می شود:

$$\rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \rho^n g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (۹-۱)$$

در عبارت بالا  $g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$  را تابع همبستگی<sup>۱</sup> گویند. این تابع ارتباط و بستگی ذرات به همدیگر را تعیین می کند. اگر ذرات مستقل از هم باشند، آنگاه

$$g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = 1 \quad \text{و} \quad \rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \rho^n \quad (۱۰-۱)$$

مهمترین تابع همبسته که از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است  $g^{(2)}(r_1, r_2)$  که آنرا به طور خلاصه

با نشان می دهند و به آن تابع توزیع شعاعی<sup>۲</sup> گویند. [۲۱]

در برخی از موارد مناسب است چگالی را بر اساس تابع دلتای دیراک بیان کنیم: [۲]

<sup>۱</sup> Correlation Function

<sup>۲</sup> Radial Distribution Function (RDF)

$$\langle \delta(r - r_1) \rangle = \frac{1}{Z_N} \int \delta(r - r_1) \exp[-\beta V_N(r_1, r_2, \dots, r_N)] dr^N \quad (11-1)$$

$$= \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp[-\beta V_N(r, r_2, \dots, r_N)] dr_2 \dots dr^N$$

از آنجایی که در عبارت بالا، میانگین مجموعه ای تابع  $r$  و مستقل از شماره ذره است، داریم:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \right\rangle = N \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp[-\beta V_N(r, r_2, \dots, r_N)] dr_2 \dots dr^N \quad (12-1)$$

بمقایسه (۷-۱) و (۱۲-۱) به این نتیجه زیر می رسیم که

$$\rho_N^{(1)}(r) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \right\rangle \quad (13-1)$$

چگالی میکروسکوپی یا موضعی نیز به صورت زیر تعریف می شود [۲]

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \quad (14-1)$$

### ۱-۳ مجموعه کانونی بزرگ<sup>۱</sup>

از دیدگاه مکانیک آماری برای بررسی سیستم های باز<sup>۲</sup> یعنی سیستم هایی که با محیط خود مبادله جرم می کنند از مجموعه آماری کانونی بزرگ استفاده می شود که برای توصیف حالت ترمودینامیکی این سیستم ها از متغیر های  $V, \mu$  و  $T$  استفاده می کنند. پتانسیل ترمودینامیکی<sup>۳</sup> این مجموعه  $\Omega$  است که به عنوان تابع مشخصه با تابع تقسیم<sup>۴</sup>،  $\Xi$ ، طبق رابطه زیر ارتباط دارد [۲۱]

$$\Omega = -kT \ln \Xi \quad (15-1)$$

پتانسیل ترمودینامیکی تابعی از متغیر های مستقل سیستم است که در تعادل، کمترین مقدار خود را دارد.

<sup>۱</sup> Grand Canonical Ensemble

<sup>۲</sup> Open system

<sup>۳</sup> Thermodynamic Potential

<sup>۴</sup> Partition Function

تابع تقسیم مجموعه کانونی بزرگ،  $\Xi$ ، به صورت زیر تعریف می شود:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(e^{\beta\mu})^N}{h^{3N} N!} \iint e^{-\beta H} dr^N dp^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N \quad (16-1)$$

$z$  فعالیت مطلق<sup>۱</sup> و برابر است با:

$$z = \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \quad (17-1)$$

$\Lambda$  طول موج دو بروی<sup>۲</sup> حرارتی است که با عبارت زیر تعریف می شود:

$$\Lambda = \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18-1)$$

$h$  ثابت پلانک،  $m$  جرم ذره و  $k_B$  ثابت بولتزمن هستند.

در عبارت (۱۶-۱)،  $H$  هامیلتونی سیستم است که در غیاب پتانسیل خارجی برابر است با:

$$H = K_N(p^N) + V_N(r^N) \quad (19-1)$$

جمله  $K(p)$  سهم جملات مستقل در هامیلتونی رانشان می دهد که همان جمله انرژی جنبشی و جمله

دوم هم انرژی پتانسیل است (به بخش دوم مراجعه شود).

$\Omega$  تبدیل لژاندر<sup>۳</sup> انرژی هلمهولتز است که مطابق زیر می باشد:

$$\Omega = F - \mu N \quad (20-1)$$

با استفاده از تعریف تابع هلمهولتز

$$F = U - TS \quad (21-1)$$

$$(22-1)$$

و جایگذاری معادلات (۲۱-۱) و (۲۲-۱) در (۲۰-۱) برای پتانسیل کانونی بزرگ داریم:

<sup>۱</sup> Absolute Activity

<sup>۲</sup> de Broglie thermal wavelength

<sup>۳</sup> Legendre Transformation

$$\Omega = -PV \quad (23-1)$$

تغییر در  $\Omega$  در اثر تغییر در متغیرهای مستقل برابر است با :

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (24-1)$$

تعریف  $\rho^{(n)}(r^n)$  در مجموعه کانونی بزرگ به صورت زیر است

$$\rho^{(n)}(r^n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{Z_N}{(N-n)!} \int e^{-\beta V_N} dr^{N-n} \quad (25-1)$$

#### ۴-۱ رفتار سیال در حضور یک پتانسیل خارجی

در بخش قبل روابط مربوط به مجموعه کانونی بزرگ مطرح شد. هنگامی که سیالات در معرض یک پتانسیل خارجی قرار می گیرند که به صورت نامتقارن به سیال وارد می شود مانند قرار گرفتن در مجاورت یک دیوار که اتم های (یا مولکول های) دیوار با سیال برهمکنش دارند، یا مجاورت دو فاز در کنار هم دیگر مانند دو فاز مایع و بخار، رفتار سیال در توده<sup>۱</sup> با سیال در مجاورت دیوار یا فاز متفاوت خواهد بود، یعنی تقارن سیال از بین می رود و سیال رفتار ناهمگن خواهد داشت. ناهمگنی را بر اساس انحراف چگالی تک

ذره،  $\delta\rho^{(1)}(r)$ ، از مقدارش در حالت همگن (یا توده سیال) تعریف می کنند [۲]

$$\delta\rho^{(1)}(r) = \rho^{(1)}(r) - \rho_0 \quad (26-1)$$

برای بررسی سیستم های ناهمگن باید روابط بیان شده رابه چنین سیستم هایی تعمیم داد. کلید حل این مساله فرمول بندی دوباره پتانسیل کانونی بزرگ است.

همپلتونی یک سیستم در حضور پتانسیل خارجی برابر است با :

$$(27-1)$$

<sup>۱</sup> Bulk

اگر پتانسیل خارجی را به تک تک ذرات ارتباط دهیم، داریم [۲]

$$\Phi_N(r^N) = \sum_{i=1}^N \phi(r_i) = \int \rho(r) \phi(r) dr \quad (28-1)$$

که  $\rho(r)$  چگالی موضعی است. میانگین چگالی در نقطه  $r$  برابر است با

$$\langle \rho(r) \rangle = \rho^{(1)}(r) \quad (29-1)$$

$\rho^{(1)}(r)$  چگالی تک ذره یا پروفایل چگالی است. با استفاده از عبارات های (۲۸-۱) و (۲۹-۱)، عبارت زیر

را خواهیم داشت:

$$\langle \Phi_N \rangle = \int \rho^{(1)}(r) \phi(r) dr \quad (30-1)$$

نوسان در چگالی موضعی حول مقدار میانگین توسط تابع همبستگی چگالی - چگالی  $H^{(2)}(r, r')$  بیان

می شود [۳ و ۲]

$$H^{(2)}(r, r') = \langle [\rho(r) - \langle \rho(r) \rangle][\rho'(r') - \langle \rho'(r') \rangle] \rangle \quad (31-1)$$

باشامل کردن جمله پتانسیل خارجی در هامیلتونی، تابع تقسیم مجموعه کانونی بزرگ خواهد شد:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int e^{(-\beta V_N)} \left( \prod_{i=1}^N z e^{(-\beta \phi(r_i))} \right) dr^N \quad (32-1)$$

با جایگزین کردن مقدار فعالیت مطلق، (۱۷-۱)، در (۳۲-۱) داریم:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{(-\beta V_N)} \left( \prod_{i=1}^N \frac{1}{\Lambda^3} e^{[\beta(\mu - \phi(r_i))]} \right) dr_1 \dots dr_N \quad (33-1)$$

عبارت  $\mu$  پتانسیل شیمیایی ذاتی<sup>۲</sup> گویند: [۳ و ۲]

$$(34-1)$$

با جایگزینی مشابه ای را برای، عبارت (۵-۱)، توابع توزیع در حضور پتانسیل خارجی به دست

<sup>۱</sup> Density-density correlation function

<sup>۲</sup> Intrinsic chemical potential

می آید :

$$\rho^{(n)}(r^n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int e^{(-\beta V_N)} \left( \prod_{i=1}^N e^{(-\beta \phi(r_i))} \right) dr^N \quad (35-1)$$

با عملیات مشابه ای که روی تابع تقسیم انجام شد می توان عبارتی بر حسب  $\psi(r)$  برای  $\rho^{(n)}(r^n)$  بدست آورد.

فرض کنید تعریف  $\phi(r)$ ، شامل پتانسیل محدود کننده باشد، مانند برهمکنش بین ذرات و دیوار ظرف، بنابراین متغیر ترمودینامیکی حجم رامی توان با  $\phi(r)$  جایگزین کرد که در این صورت حجم قابل دسترس ذرات فضایی است که پتانسیل مقداری معین باشد. با این جایگزینی داریم:

$$\delta U = T \delta S + \int \rho^{(1)}(r) \delta \phi(r) dr + \mu \delta N \quad (36-1)$$

برای تابع هلمهولتز،  $F = U - TS$ ، داریم:

$$\delta F = -S \delta T + \int \rho^{(1)}(r) \delta \phi(r) dr + \mu \delta N \quad (37-1)$$

همانند عبارت (۳۴-۱) برای پتانسیل شیمیایی ذاتی، انرژی آزاد ذاتی<sup>۱</sup>،  $F_i$ ، نیز چنین تعریف می شود

$$F_i = F - \int \rho^{(1)}(r) \phi(r) dr \quad (38-1)$$

توجه شود که اگر پتانسیل خارجی وجود نداشته باشد انرژی آزاد ذاتی همان انرژی آزاد است. با استفاده از معادلات (۳۷-۱) و (۳۸-۱) داریم

$$\delta F_i = -S \delta T + \int \delta \rho^{(1)}(r) \phi(r) dr + \mu \delta N \quad (39-1)$$

با استفاده از معادله (۳۹-۱) به عبارت زیر تبدیل می شود:

$$(40-1)$$

<sup>۱</sup> Intrinsic Free Energy

همانطور که از (۳۸-۱) مشخص است  $\psi(r)$  به عنوان متغیر میدان مزدوج با  $\rho^{(1)}(r)$  است. همچنین این عبارت نشان می دهد که  $\rho^{(1)}(r)$  متغیر  $F_i$  می باشد. بالاخره پتانسیل کانونی بزرگ  $\Omega = F - \mu N$  با استفاده از عبارت (۳۸-۱) با عبارت زیره  $F_i$  مربوط می شود

$$\begin{aligned}\Omega &= F_i + \int \rho^{(1)}(r)\phi(r)dr - \mu N \\ &= F_i - \int \rho^{(1)}(r)[\mu - \phi(r)]dr \\ &= F_i - \int \rho^{(1)}(r)\psi(r)dr\end{aligned}\quad (۴۱-۱)$$

با دیفرانسیل گیری از طرفین عبارت (۴۰-۱) داریم

$$\begin{aligned}\delta\Omega &= -S \delta T + \int \rho^{(1)}(r)\delta\phi(r)dr - N \delta\mu \\ &= -S \delta T + \int \rho^{(1)}(r)\delta\psi(r)dr\end{aligned}\quad (۴۲-۱)$$

روابط (۴۰-۱) و (۴۲-۱) نشان می دهند که  $F_i$  و  $\Omega$  تابع دما و به ترتیب تابعی از  $\rho^{(1)}(r)$  و  $\psi(r)$  هستند. اگرچه  $\Omega$  به صورت تابعی از  $\psi(r)$  است ولی با توجه به ارتباط  $\rho^{(1)}(r)$  و  $\psi(r)$  (عبارت (۳۵-۱)) بهتر است که  $\Omega$  رانیز به صورت تابعی از  $\rho^{(1)}(r)$  بنویسیم. بنابراین تغییر، به طور مثال، در  $F_i$  بر اثر تغییر در  $\rho^{(1)}(r)$  به صورت مشتق تابعی است. نظریه تابعی چگالی (DFT) بر اساس فانکشنال پتانسیل کانونی بزرگ استوار است. (برای آگاهی بیشتر درباره تابعی ها به پیوست مراجعه شود)

(با توجه به آنچه پیوست آمده است) اگر  $F$  تابعی از تابع  $u(x)$  باشد، تغییر  $F$  به دلیل تغییر کوچک در تابع  $u(x)$  برابر است با:

$$(۴۳-۱)$$

با استفاده از عبارت های (۴۰-۱) و (۴۲-۱) و اعمال روش مشتق تابعی، (۴۳-۱)، داریم:

$$(۴۴-۱)$$



بهترین تخمین برای  $\rho^{(1)}(r)$  و  $\Omega$  از کمینه کردن  $\Omega$  نسبت به  $\rho^{(1)}(r)$  بدست می آید. برای کمینه کردن تابعی هایی مانند  $\Omega$  باید معادله دیفرانسیلی بنام معادله اولر یا اولر- لاگرانژ حل شود. به چنین طرح محاسباتی نظریه تابعی چگالی<sup>۱</sup> گفته می شود. [۲]

### ۵-۱ کاربرد روش DFT برای سطح مشترک مایع و بخار

همانطور که گفته شد روش DFT بر اساس تابع پتانسیل کانونی بزرگ است که به صورت زیر تعریف شد:

$$\Omega[\rho(r)] = F_i[\rho(r)] + \int \rho(r)[\phi(r) - \mu] dr \quad (45-1)$$

با استفاده از تقریب چگالی موضعی<sup>۲</sup>، LDA، تابع انرژی هلمهولتز رامی توان به صورت زیر نوشت: [۴ و ۲]

$$F_i[\rho(r)] = \int f[\rho(r)] dr \quad (46-1)$$

که در آن  $f$  بیانگر چگالی انرژی هلمهولتز است:

$$f[\rho(r)] = \frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta[\rho(r)]} = \frac{F[\rho(r)]}{V} \quad (47-1)$$

در غیاب پتانسیل خارجی،  $\phi(r) = 0$ ، و استفاده از تقریب LDA عبارت (۴۵-۱) به شکل زیر درمی آید:

$$\Omega[\rho(r)] = \int [f[\rho(r)] - \rho(r)\mu] dr \quad (48-1)$$

اگر معادله (۴۸-۱) کمینه شود،  $\frac{\delta \Omega[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = 0$ ، برای پتانسیل شیمیایی خواهیم داشت:

$$\mu = \frac{\delta f[\rho_0(r)]}{\delta \rho_0(r)} \quad (49-1)$$

با تعمیم عبارت (۲۴-۱) به تغییر در حالت ترمودینامیکی سیستم هایی که دارای مرز مشترک اند، داریم:

$$(50-1)$$

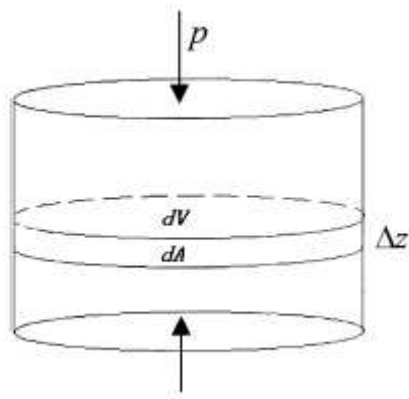
<sup>۱</sup> Density Functional Theory

<sup>۲</sup> Local Density Approximation

$\gamma$  کشش سطحی است و به کاری که برای افزایش سطح به میزان یک واحد بکار می رود، اطلاق می شود و برای تمام سیالات خالص مقدار مثبت است که نشان می دهد که نیروهای ترمودینامیکی تمایل دارند سطح خود را کاهش دهند،  $dA$  نیز تغییر سطح است. در لحظه تعادل و در دمای ثابت تابع پتانسیل کانونی بزرگ به شکل زیر درمی آید:

$$d\Omega = \gamma dA - PdV \quad (51-1)$$

$P$  فشار بخار تعادلی در دمای مربوطه است.



شکل (۱-۱) بخشی از مرز مشترک مایع و بخار که به لایه هایی با اندازه  $\Delta z$  تقسیم شده است

اگر سطح مایع را به تعداد زیادی لایه با اندازه  $\Delta z$  تقسیم کنیم (شکل (۱-۱))، کشش سطحی در لایه  $i$  ام برابر است با: [۴]

$$(52-1)$$

چگالی عددی در تعادل،  $A$  نیز مساحت سطح است. کشش سطحی کل برابر است با:

$$(53-1)$$

که  $n$  تعداد لایه هاست. بامشتق گیری از عبارت (۴۸-۱) نسبت به حجم داریم:

$$\frac{d\Omega[\rho_0(z)]}{dV} = f[\rho_0(z)] - \rho_0(z)\mu \quad (۵۴-۱)$$

باجایگزینی (۵۴-۱) در (۵۳-۱) برای کشش سطحی خواهیم داشت:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [f[\rho_0(z)] - \rho_0(z)\mu + P] dz \quad (۵۵-۱)$$

و در نهایت کشش سطحی با استفاده از عبارت ترمودینامیکی  $\frac{\mu}{Nk_B T} = \frac{F}{Nk_B T} + \frac{P[\rho_0(z)]}{\rho_0(z)k_B T}$  به صورت

زیرتعریف می شود [۴]

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [P - P[\rho_0(z)]] dz \quad (۵۶-۱)$$

برای محاسبه کشش سطحی از یک طرف به ارتباط بین فشار و چگالی و از طرف دیگر به عبارتی برای پروفایل چگالی در نزدیکی سطح نیازمندیم. با استفاده از معادلات حالت می توان ارتباط بین فشار و چگالی را پیدا کرد، در ادامه به معادله حالت می پردازیم و سپس روشی برای بدست آوردن پروفایل چگالی ارائه خواهیم داد.

## ۶-۱ معادلات حالت

### ۶-۱-۱ معادله حالت برای مولکول های ساده

معادلات حالت نقش مهمی در مطالعه سیالات مانند تعادل فازی سیالات و مخلوط آنها ایفا می کنند. معادلات حالت زیادی برای بررسی سیالات ارائه شده است، معادله حالت واندروالس اولین معادله حالتی بود که برای پیش بینی تعادل مایع-بخار ارائه شد:

$$(۵۷-۱)$$

در عبارت (۵۷-۱) فشار  $p$ ، دما  $T$  و حجم سیال هستند، پارامتر های  $a$  و  $b$  به ترتیب معیاری از برهمکنش های جاذبه بین مولکولی و اندازه مولکول ها (جمله جسم سخت)<sup>۱</sup> می باشند. این دو پارامتر ازداده های بحرانی سیال بدست می آیند. معادله واندروالس به صورت جمله های دافعه (کره سخت) بعلاوه جاذبه تلقی می شود.

این معادله توصیفی کیفی از فازهای مایع و بخار و انتقال فاز ارائه می دهد ولی از نظر دقت در محاسبه خواص بحرانی و تعادل فازی ضعیف می باشد. معادلات حالت زیادی براساس معادله حالت واندروالس و با تغییر جمله دافعه و جاذبه یا هردو ارائه شد. جدول های (۱-۱) - (۳-۱) برخی از این تغییرات را نشان می دهند.

#### ۱-۶-۲ معادله حالت برای مولکول های زنجیری

در سال ۱۹۵۷ پریگوژین<sup>۲</sup> [۵] نظریه ای برای بررسی خواص مولکول های زنجیری ارائه داد. نظریه وی براین اساس استوار بود که حرکت های چرخشی و ارتعاشی مولکول ها تابعی از چگالی است بنابراین بر معادله حالت و دیگر خواص اثر می گذارند. در سال ۱۹۶۵ فلوری<sup>۳</sup> نظریه ای برای پلیمرها ارائه داد که شبیه کار پریگوژین بود. [۶] محدودیت هردو نظریه این بود که فقط در چگالی های بالا (حالت مایع) معتبر بودند. اما کارهای بعدی در زمینه معادله حالت برای مولکول های پیچیده تر براساس نظریه اختلال<sup>۴</sup> بود [۲ و ۱]. نظریه اختلال براین فرض استوار است که ساختار یک سیال توسط نیروهای برد کوتاه تعیین می شود و سپس این ساختار توسط نیروهای برد بلند جاذبه تعدیل می گردد. در این نظریه پتانسیل به دو جمله تفکیک می شود جمله مربوط به یک سیستم مرجع (مثلا گونه ای که برهمکنش بین آنها فقط دافعه است) و جمله مربوط به اختلال (جمله جاذبه).

<sup>۱</sup> Hard Body Term

<sup>۲</sup> Prigogin

<sup>۳</sup> Flory

<sup>۴</sup> Perturbation Theory