



دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی فیزیک

بررسی تابع همبستگی مستقیم (DCF) براساس ضرایب توسعه یافته‌ی قانون نظم هم‌دمای خطی سیالات چگال آرگون، کریپتون

مؤلف:

مریم اسعدی

استاد راهنما:

دکتر وحید معینی

شهریور ۱۳۸۹

دانشگاه پیام نور

گروه شیمی

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی فیزیک

بررسی تابع همبستگی مستقیم (DCF) براساس ضرایب توسعه یافته‌ی قانون نظم هم‌دمای خطی سیالات چگال آرگون، کریپتون

مؤلف:

مریم اسعدی

استاد راهنما:

دکتر وحید معینی

استاد مشاور:

دکتر فریدون اشرفی

شهریور ۱۳۸۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

«من علمنی حرفاً» فقد صیرنی عبداً»

حضرت علی (ع)

سپاس بیکران خدای را که بی او هیچ است و با او همه چیز. حال که با عنایت خداوند مهربان موفق به تنظیم و تدوین این پایان نامه شده ام، وظیفه‌ی خود می‌دانم از زحمات مستمر اساتید ارجمند در طی دوره‌ی کارشناسی‌ارشد صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم.

این کار به‌عنوان پایان‌نامه‌ی کارشناس‌ارشد شیمی (گرایش شیمی فیزیک) زیر نظر اساتید محترم آقایان، دکتر وحید معینی (استاد راهنما) و دکتر فریدون اشرفی (استاد مشاور) و دکتر بابانژاد (استاد داور) ارائه شده‌است.

از استاد راهنمای گرامی جناب آقای دکتر وحید معینی که با راهنمایی‌های ارزشمند و همکاری‌های صمیمانه خویش راه‌گشای این تحقیق بوده‌اند، تشکر و قدردانی می‌کنم. از مساعدت استاد مشاور محترم جناب آقای دکتر اشرفی نیز نهایت تشکر و سپاس را دارم. از جناب دکتر بابانژاد که زحمت و ویرایش و تصحیح پایان‌نامه را بر عهده گرفتند نیز صمیمانه سپاس‌گزاری می‌کنم. در پایان از همسر گرامیم که در طول این دوره مشوق من بود و با هم‌فکری و مساعدت صبورانه خویش من را همراهی نمود، و از دختر عزیزم مبینا به‌خاطر صبوری‌اش صمیمانه تشکر می‌کنم.

فصل اول: برهم کنش‌های بین مولکولی و اثر آن‌ها روی توابع توزیع

۱ مقدمه (۱-۱)
۳ نظریه‌ی مایعات چگال (۲-۱)
۴ نقش برهم کنش‌های بین مولکولی سیالات چگال (۳-۱)
۷ نیروهای دافعه و سیال کره‌ی سخت (۱-۳-۱)
۱۰ نقش نیروهای جاذبه در مایعات (۲-۳-۱)
۱۱ پتانسیل‌های بین مولکولی بین دو ذره (۴-۱)
۱۱ پتانسیل کره‌ی سخت (۱-۴-۱)
۱۲ پتانسیل چاه مربعی (۲-۴-۱)
۱۳ پتانسیل کره‌ی نرم (۳-۴-۱)
۱۳ پتانسیل لnard-جونز (۴-۴-۱)
۱۴ توابع توزیع (۵-۱)
۱۵ تابع توزیع شعاعی یا تابع همبستگی جفت (RDF) (۱-۵-۱)
۱۸ تابع همبستگی کل $h(r)$ (۲-۵-۱)
۲۰ تابع همبستگی مستقیم (DCF) و مدل مایع ارنستاین-زرنیک (OZ) (۳-۵-۱)
۲۳ روش‌های مختلف به دست آوردن تابع (DCF) (۶-۱)
۲۳ تعیین $C(r)$ از طریق داده‌های تجربی (۱-۶-۱)
۲۶ معادلات انتگرالی (۲-۶-۱)
۳۲ نظریه‌ی اختلال (۳-۶-۱)
۳۷ نظریه‌های اختلالی ترمودینامیکی (۴-۶-۱)
۳۸ روش‌های شبیه‌سازی کامپیوتری مایعات (۵-۶-۱)
۴۲ عامل ساختار مایعات $S(k)$ (۷-۱)
۴۲ راه‌های تعیین عامل ساختار (۸-۱)
۴۲ تعیین عامل ساختار با استفاده از آزمایش‌های پراش پرتو X و پراکندگی نوترون (۱-۸-۱)
۴۴ تعیین عامل ساختار از طریق تابع توزیع شعاعی $g(r)$ (۲-۸-۱)
۴۵ تعیین عامل ساختار از طریق معادله‌ی پرسوس-یویک برای تابع همبستگی مستقیم (۳-۸-۱)
۴۵ ویژگی‌های عامل ساختار مایع (۹-۱)
۴۵ تعیین $S(k)$ در $k = 0$ (۱-۹-۱)
۴۶ تعیین $S(k)$ در $k = k_{max}$ (۲-۹-۱)
۴۶ بررسی ارتفاع-مکان و عرض قله‌ی اصلی $S(k)$ مایعات چگال تک‌اتمی (۳-۹-۱)

فهرست مطالب:

فصل دوم: استخراج تابع DCF بر اساس ضرایب توسعه یافته‌ی قاعده‌ی نظم هم‌مای خطی

۴۹ مقدمه (۱-۲)
۵۰ محاسبه‌ی DCF از طریق روش‌های اختلال (۱-۱-۲)
۵۳ محاسبه‌ی DCF با استفاده از ضرایب توسعه یافته‌ی قاعده‌ی نظم هم‌مای خطی (۲-۲)
۵۶ محاسبه‌ی $c(k)$ (۳-۲)
۵۹ محاسبه‌ی $S(k)$ (۴-۲)
۶۰ محاسبه‌ی $c(k)$ از طریق $c(r)$ به دست آمده از پارامترهای توسعه یافته (۴-۲)

فصل سوم: بررسی تابع DCF در سیالات چگال آرگون، کریپتون و بنزن

۶۳ آرگون (۱-۳)
۹۱ کریپتون (۲-۳)
۱۰۸ بنزن (۳-۳)
۱۲۰ بحث و نتیجه‌گیری (۵-۳)
۱۲۲ مراجع

چکیده‌ی انگلیسی

فهرست علائم:

ρ چگالی
σ قطر مولکولی
k_{β} ثابت بولتزمن
k_T تراکم پذیری هم‌دما
k عدد موج
T دما
ε انرژی

فهرست اشکال:

صفحه	شماره‌ی شکل
۳	۱-۱ a الگوی پراش یک بلور. b الگوی پراش یک مایع.
۶	۲-۱ دیاگرام فاز برای یک سیال لنارد-جونز.
۸	۳-۱ تابع $f - f$ مایر برای پتانسیل $(f_R(r), f_d(r))$ تابع کره‌ی سخت با پتانسیل $(f_d(r), f_R(r))$ اختلاف بین (۱) و (۲)، (۴) تابع بلیپ.
۱۲	۴-۱ پتانسیل بین مولکولی کره‌ی سخت.
۱۳	۵-۱ پتانسیل چاه مربعی.
۱۳	۶-۱ پتانسیل بین مولکولی کره‌ی نرم.
۱۴	۷-۱ پتانسیل بین مولکولی لنارد - جونز برای Ar .
۱۶	۸-۱ تابع توزیع شعاعی
۱۸	۹-۱ تابع توزیع شعاعی g بر حسب r/σ برای یک ذره با چگالی $\rho a^3 = 10/9$.
۲۰	۱۰-۱ تابع همبستگی کل $h(r)$ بر حسب تابعی از r در $T = 13$ و $\rho = 0.3$.
۲۴	۱۱-۱ تابع همبستگی مستقیم برای آرگون در $\rho = 0.536$ گرم بر سانتیمتر مکعب.
۲۴	۱۲-۱ تابع همبستگی مستقیم برای آرگون در $t = -125$ درجه سانتیگراد و چگالی‌های مختلف.
۲۸	۱۳-۱ $y(r)$ یک کره‌ی سخت در $\rho d^3 = 0/9$.
۲۸	۱۴-۱ تابع همبستگی کره‌ی سخت در $\rho d^3 = 0/9$.
۳۵	۱۵-۱ تفکیک پتانسیل لنارد-جونز.
۳۹	۱۶-۱ تابع توزیع شعاعی $g(r)$ بر حسب r برای $T = 146$ و $\rho = 0.4$.
۴۰	۱۷-۱ تابع همبستگی $h(r)$ بر حسب تابعی از r در $T = 0.88$ و $\rho = 0.85$.
۴۱	۱۸-۱ همبستگی $c(r)$ ضرب در r بر حسب تابعی از فاصله برای $T = 1.50$ و $\rho = 0.75$.
۴۱	۱۹-۱ توابع همبستگی مستقیم در دماهای متفاوت.
۴۲	۲۰-۱ پراکندگی θ و بردار موج k به صورت اختلاف بین بردار موج اولیه k_i و بردار موج نهایی k_f از یک ردیاب پراش.
۴۳	۲۱-۱ تابع شدتی $I(k)$ آرگون در دمای 130 - درجه سانتیگراد.
۴۵	۲۲-۱ عامل ساختار سدیم مایع در 100 درجه سانتیگراد.
۵۲	۱-۲ DCF محاسبه شده بر حسب r را برای آرگون در دمای $143.15 K$ و چگالی 24.58 mol.L^{-1} .
۶۷	۱-۳ نمودار $c(r)$ بر حسب r در دمای $T = 84 K$ برای آرگون.
۶۸	۲-۳ نمودار $c(r)$ بر حسب r در دمای $T = 100 K$ برای آرگون.
۶۹	۳-۳ نمودار $c(r)$ بر حسب r در دمای $T = 140 K$ برای آرگون.
۷۰	۴-۳ نمودار $c(r)$ بر حسب r در دمای $T = 148 K$ برای آرگون.
۷۱	۵-۳ نمودار $c(r)$ بر حسب r در دمای $T = 160 K$ برای آرگون.
۷۲	۶-۳ نمودار $c(r)$ بر حسب r برای آرگون در دماهای مختلف.
۸۰	۷-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 84 K$ و چگالی $35.510 \text{ mol.L}^{-1}$ برای آرگون.

شماره‌ی شکل

- ۸-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 100 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 32,93 \text{ mol.L}^{-1}$ برای آرگون.
- ۹-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 100 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 35,817 \text{ mol.L}^{-1}$ برای آرگون.
- ۱۰-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 140 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 26,668 \text{ mol.L}^{-1}$ برای آرگون.
- ۱۱-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 140 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 38,586 \text{ mol.L}^{-1}$ برای آرگون.
- ۱۲-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 148 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 27,394 \text{ mol.L}^{-1}$ برای آرگون.
- ۱۳-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 148 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 39,397 \text{ mol.L}^{-1}$ برای آرگون.
- ۱۴-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 160 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 28,721 \text{ mol.L}^{-1}$ برای آرگون.
- ۱۵-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 160 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 40,890 \text{ mol.L}^{-1}$ برای آرگون.
- ۱۶-۳ نمودار $S(k)$ برای آرگون در دمای 85 کلوین با استفاده از پراش پرتو ایکس با زاویه‌ی کوچک.
- ۱۷-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k برای آرگون در دماها و چگالی‌های مختلف.
- ۱۸-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k برای آرگون در دمای یکسان و چگالی مختلف.
- ۱۹-۳ نمودار $C(r)$ بر حسب r در دمای $T = 116 \text{ K}$ برای کریپتون.
- ۲۰-۳ نمودار $C(r)$ بر حسب r در دمای $T = 120 \text{ K}$ برای کریپتون.
- ۲۱-۳ نمودار $C(r)$ بر حسب r در دمای $T = 200 \text{ K}$ برای کریپتون.
- ۲۲-۳ نمودار $C(r)$ بر حسب r در دمای $T = 210 \text{ K}$ برای کریپتون.
- ۲۳-۳ نمودار $C(r)$ بر حسب r برای کریپتون در دماهای مختلف.
- ۲۴-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 116 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 29,178 \text{ mol.L}^{-1}$ برای کریپتون.
- ۲۵-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 120 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 28,800 \text{ mol.L}^{-1}$ برای کریپتون.
- ۲۶-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 200 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 20,000 \text{ mol.L}^{-1}$ برای کریپتون.
- ۲۷-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 200 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 28,745 \text{ mol.L}^{-1}$ برای کریپتون.
- ۲۸-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 210 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 19,676 \text{ mol.L}^{-1}$ برای کریپتون.
- ۲۹-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 210 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 30,901 \text{ mol.L}^{-1}$ برای کریپتون.
- ۳۰-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k برای کریپتون در دماها و چگالی‌های مختلف.
- ۳۱-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k برای کریپتون در دمای یکسان و چگالی مختلف.
- ۳۲-۳ نمودار $C(r)$ بر حسب r در دمای $T = 300 \text{ K}$ برای بنزن.
- ۳۳-۳ نمودار $C(r)$ بر حسب r در دمای $T = 540 \text{ K}$ برای بنزن.
- ۳۴-۳ نمودار $C(r)$ بر حسب r در دمای $T = 600 \text{ K}$ برای بنزن.
- ۳۵-۳ نمودار $C(r)$ بر حسب r برای بنزن در دماهای مختلف.
- ۳۶-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 300 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 11,1661 \text{ mol.L}^{-1}$ برای بنزن.
- ۳۷-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 540 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 9,2697 \text{ mol.L}^{-1}$ برای بنزن.
- ۳۸-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k در دمای $T = 600 \text{ K}$ و چگالی $\rho = 9,4105 \text{ mol.L}^{-1}$ برای بنزن.
- ۳۹-۳ نمودار تغییرات $S(k)$ بر حسب k برای بنزن در دماها و چگالی‌های مختلف.

فهرست جداول:

صفحه	شماره‌ی جدول
۲۵	۱-۱ داده‌های تجربی تابع همبستگی مستقیم آرگون.
۶۶	۱-۳ مقادیر A و B معادله‌ی حالت LIR در دماهای مختلف برای آرگون.
۶۷	۲-۳ مقادیر $c(r)$ در دمای $T = ۸۴$ K برای آرگون.
۶۸	۳-۳ مقادیر $c(r)$ در دمای $T = ۱۰۰$ K برای آرگون.
۶۹	۴-۳ مقادیر $c(r)$ در دمای $T = ۱۴۰$ K برای آرگون.
۷۰	۵-۳ مقادیر $c(r)$ در دمای $T = ۱۴۸$ K برای آرگون.
۷۱	۶-۳ مقادیر $c(r)$ در دمای $T = ۱۶۰$ K برای آرگون.
۷۴	۷-۳ مقادیر $c(k)$ در دمای $T = ۸۴$ K برای آرگون.
۷۵	۸-۳ مقادیر $c(k)$ در دمای $T = ۱۰۰$ K برای آرگون.
۷۶	۹-۳ مقادیر $c(k)$ در دمای $T = ۱۴۰$ K برای آرگون.
۷۷	۱۰-۳ مقادیر $c(k)$ در دمای $T = ۱۴۸$ K برای آرگون.
۷۸	۱۱-۳ مقادیر $c(k)$ در دمای $T = ۱۶۰$ K برای آرگون.
۸۰	۱۲-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۸۴$ K و چگالی $\rho = ۵۱۰$ mol.L ^{-۱} برای آرگون.
۸۱	۱۳-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۱۰۰$ K و چگالی $\rho = ۳۲۹۳$ mol.L ^{-۱} برای آرگون.
۸۲	۱۴-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۱۰۰$ K و چگالی $\rho = ۸۱۷$ mol.L ^{-۱} برای آرگون.
۸۳	۱۵-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۱۴۰$ K و چگالی $\rho = ۲۶۶۶۸$ mol.L ^{-۱} برای آرگون.
۸۴	۱۶-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۱۴۰$ K و چگالی $\rho = ۵۸۶$ mol.L ^{-۱} برای آرگون.
۸۵	۱۷-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۱۴۸$ K و چگالی $\rho = ۲۷۳۹۴$ mol.L ^{-۱} برای آرگون.
۸۶	۱۸-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۱۴۸$ K و چگالی $\rho = ۳۹۷$ mol.L ^{-۱} برای آرگون.
۸۷	۱۹-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۱۶۰$ K و چگالی $\rho = ۲۸۷۲۱$ mol.L ^{-۱} برای آرگون.
۸۸	۲۰-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۱۶۰$ K و چگالی $\rho = ۸۹۰$ mol.L ^{-۱} برای آرگون.
۹۱	۲۱-۳ مقادیر A و B معادله حالت LIR در دماهای مختلف برای کریپتون.
۹۲	۲۲-۳ مقادیر $c(r)$ در دمای $T = ۱۱۶$ K برای کریپتون.
۹۳	۲۳-۳ مقادیر $c(r)$ در دمای $T = ۱۲۰$ K برای کریپتون.
۹۴	۲۴-۳ مقادیر $c(r)$ در دمای $T = ۲۰۰$ K برای کریپتون.
۹۵	۲۵-۳ مقادیر $c(r)$ در دمای $T = ۲۱۰$ K برای کریپتون.
۹۷	۲۶-۳ مقادیر $c(k)$ در دمای $T = ۱۱۶$ K برای کریپتون.

صفحه

شماره‌ی جدول

۹۸	۲۷-۳ مقادیر $c(k)$ در دمای $T = ۱۲۰$ K برای کریپتون.
۹۹	۲۸-۳ مقادیر $c(k)$ در دمای $T = ۲۰۰$ K برای کریپتون.
۱۰۰	۲۹-۳ مقادیر $c(k)$ در دمای $T = ۲۱۰$ K برای کریپتون.
۱۰۱	۳۰-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۱۱۶$ K و چگالی $\rho = ۲۹,۱۷۸$ mol.L ⁻¹ برای کریپتون.
۱۰۲	۳۱-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۱۲۰$ K و چگالی $\rho = ۲۸,۸۰۰$ mol.L ⁻¹ برای کریپتون.
۱۰۳	۳۲-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۲۰۰$ K و چگالی $\rho = ۲۰,۰۰۰$ mol.L ⁻¹ برای کریپتون.
۱۰۴	۳۳-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۲۰۰$ K و چگالی $\rho = ۲۸,۷۴۵$ mol.L ⁻¹ برای کریپتون.
۱۰۵	۳۴-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۲۱۰$ K و چگالی $\rho = ۱۹,۶۷۶$ mol.L ⁻¹ برای کریپتون.
۱۰۶	۳۵-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۲۱۰$ K و چگالی $\rho = ۳۰,۹۰۱$ mol.L ⁻¹ برای کریپتون.
۱۰۸	۳۶-۳ مقادیر A و B معادله حالت LIR در دماهای مختلف برای بنزن.
۱۰۹	۳۷-۳ مقادیر $c(r)$ در دمای $T = ۳۰۰$ K برای بنزن.
۱۱۰	۳۸-۳ مقادیر $c(r)$ در دمای $T = ۵۴۰$ K برای بنزن.
۱۱۱	۳۹-۳ مقادیر $c(r)$ در دمای $T = ۶۰۰$ K برای بنزن.
۱۱۳	۴۰-۳ مقادیر $c(k)$ در دمای $T = ۳۰۰$ K برای بنزن.
۱۱۴	۴۱-۳ مقادیر $c(k)$ در دمای $T = ۵۴۰$ K برای بنزن.
۱۱۵	۴۲-۳ مقادیر $c(k)$ در دمای $T = ۶۰۰$ K برای بنزن.
۱۱۶	۴۳-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۳۰۰$ K و چگالی $\rho = ۱۱,۱۶۶$ mol.L ⁻¹ برای بنزن.
۱۱۷	۴۴-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۵۴۰$ K و چگالی $\rho = ۹,۲۶۹$ mol.L ⁻¹ برای بنزن.
۱۱۸	۴۵-۳ مقادیر $S(k)$ در دمای $T = ۶۰۰$ K و چگالی $\rho = ۹,۴۱۰$ mol.L ⁻¹ برای بنزن.

چکیده

ساختار سیالات چگال از نیروهای دافعه بین مولکولی تعیین می‌شود و نیروهای جاذبه حجم سیال را تعیین می‌کنند. در چنین شرایطی رفتار سیال شبیه رفتار کره‌ی سخت است. اکنون با وجود دانش وسیع در این زمینه، پیشگویی کمی از هر خاصیت مایع نیازمند یک برآورد صحیح از همبستگی‌های تعادلی موجود در آن است. یکی از مهم‌ترین توابع در این زمینه، تابع همبستگی مستقیم است. با استفاده از این تابع می‌توان همه خواص ترمودینامیکی را بدون استفاده از تقریب جمع‌پذیری جفت‌گونه به‌دست آورد.

در این پایان‌نامه ما به بررسی تابع همبستگی مستقیم با استفاده از ضرایب توسعه یافته‌ی قاعده‌ی هم‌دمای خطی پرداخته و یک شرح تحلیلی برای تابع همبستگی مستقیم به‌دست آورده‌ایم. استخراج این تابع بر اساس رابطه‌ی شناخته‌شده‌ی مکانیک آماری بین ضریب کشیدگی و تابع همبستگی مستقیم است. ضریب کشیدگی نیز بر اساس ضرایب توسعه یافته‌ی قاعده‌ی هم‌دمای خطی استخراج شده است. در این کار ما از هیچ تقریبی برای به‌دست آوردن تابع همبستگی مستقیم استفاده نکرده‌ایم. ما هم‌چنین نشان داده‌ایم که رفتار تابع فوق از پتانسیل لnard-جونز (۶-۱۲) پیروی می‌کند. برای اثبات این ادعا نشان داده‌ایم که عامل ساختار سیال، به‌عنوان یک تابع کلیدی در نظریه‌ی مایعات، با استفاده از تابع به‌دست آمده به‌روش ما قابل محاسبه است و با داده‌های تجربی توافق دارد. در این مطالعه ما رفتار تابع همبستگی مستقیم و عامل ساختار را در دماها و چگالی‌های مختلف بررسی کرده و نشان داده‌ایم که هر دو وابسته به این دما و چگالی هستند. هم‌چنین نشان داده‌ایم که تابع همبستگی به‌دست آمده نه تنها برای سیالات تک‌اتمی بلکه برای سیالات چنداتمی هم قابل استفاده می‌باشد.

فصل اول : برهم کنش‌های بین مولکولی و اثر آن‌ها روی توابع توزیع

۱-۱ مقدمه

مایع در قسمت نسبتاً کوچکی از گستره‌ی وسیع دما و فشار در جهان وجود دارد. یک قرن از تلاش دانشمندانی مثل واندروالس که منجر به فهم کامل خواص شیمیایی و فیزیکی دینامیک و استاتیک مایعات شد، می‌گذرد. پیشرفت‌های مکانیک آماری (فرمول‌های اساسی گیبس و بولتزمن، معادلات انتگرال، نظریه‌های اختلال^۱، شبیه‌سازی کامپیوتری) در زمینه نیروهای بین مولکولی و در تکنیک‌های تجربی، سهم زیادی در فهم خواص مایعات داشته‌اند.

واندروالس به‌خوبی حالت‌های مایع و گاز را نشان داد. در دماهای پایین‌تر از دمای بحرانی، دو فاز سیال در حال تعادل باهم هستند. فاز چگال‌تر مایع نامیده می‌شود و فاز با چگالی کم‌تر گاز نام دارد. اختلاف بین مایع و گاز اساساً به‌علت اختلاف در چگالی است.

هدف از بیان فیزیکی مایعات فهم این مطلب است که چرا فازهای ویژه در گستره‌های ویژه‌ی دما و چگالی پایدار می‌شوند. بررسی پایداری، ساختار، خواص دینامیکی فازهای یک سیال از نظر اندازه و شکل اتم‌ها، مولکول‌ها یا یون‌ها و طبیعت نیروهای بین آن‌ها از دیگر اهداف این بیان می‌باشد [۲۳]. چند نظریه‌ی ساده درباره‌ی مایعات وجود دارد. اولین نظریه، نظریه‌ی ساختمان‌های با معنی^۲ است. در این نظریه یک مایع از لحاظ ساختمانی، حد واسط بین یک گاز و یک جامد شناخته می‌شود. نظریه‌ی دیگر نظریه‌ی لنارد-جونز-دونشایر^۳ است که به نظریه‌ی سلول معروف است. این نظریه فرض می‌کند که هر مولکولی در سلولی محبوس است که جداره‌های آن را نزدیک‌ترین همسایه‌های آن تشکیل می‌دهند، چنین فرضی بیش‌تر برای جامدات واقعیت دارد.

1- Perturbation theory
2- Significant structure theory
3- Lennard-Jones Devonshire

هم چنین فرض می شود که مولکول حبس شده در سلول تحت تأثیر پتانسیل برهم کنش با مولکول های جداره حرکت می کند. این نظریه کاملاً مولکولی است. ماهیت این نظریه به گونه ای است که برای سیالات چگال در دماهای پائین که مایع به جامد بیش تر شبیه است، مناسب است [۳].

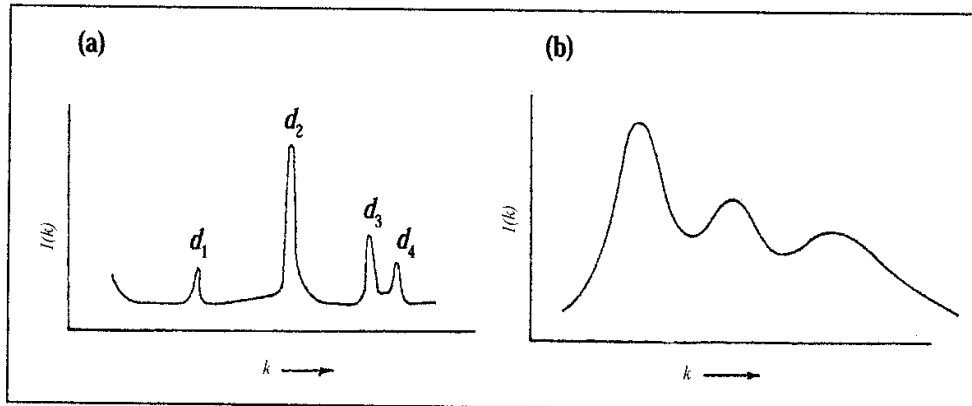
نظریه ی دیگر، معادله ی حالت ویریا^۱ است. در این مدل، سامانه ی N ذره ای به تعدادی خوشه های یکتایی، دوتایی، سه تایی و ... مستقل تقسیم می شود و سهم هر کدام را در معادله ی حالت منظور می نماید. چنین مدلی برای مایعات چگال کارآیی ندارد. چون یافتن خوشه های یکتایی - دوتایی و سه تایی و ... مستقل در چنین سامانه هایی امکان پذیر نیست و هر مولکول همواره با حدود ۱۰ مولکول برهم کنش دارد [۳].

مایعات نه مانند جامدات ساختار منظم بلندبرد^۲ دارند و نه مانند گازها دارای انرژی های برهم کنش بین مولکولی کوچک می باشند. بنابراین بررسی نظری آنها از جامدات و گازها پیچیده تر است. اثرات پراش که از پراکندگی پرتو X به وسیله مایعات ناشی می شود، نشان می دهد که مایعات نظم کوتاه برد^۳ دارند. شدت پرتو X پراشیده شده بر حسب تابعی از زاویه، برعکس جامدات که بیشینه های تیزی دارند، بیشینه های پهنی را نشان می دهند [۱].

زرنیک و پرینس^۴ پراش پرتو X مایعات را بررسی کردند و الگوی پراش مایعات را با جامدات مقایسه نمودند. شکل a , b در زیر به ترتیب نشان دهنده ی الگوی پراش در جامدات و مایعات است. در الگوی پراش یک جامد، شدت پراش قله به توان پراکندگی اتم ها و روشی که آنها در کریستال منظم می شوند وابسته است و همان طور که در شکل دیده می شود وجود تعداد زیادی

1- Equation of State-Virial
 2- Long - Range
 3- Short- Range
 4- Zernicke- Prins

قله‌ی تیز و مشخص، از ویژگی‌های جامدات می‌باشد. بر خلاف جامدات، الگوی پراش یک مایع شامل تعداد کمی قله‌ی پهن است. این نشان می‌دهد که اتم‌ها در یک مایع نمی‌توانند یک الگوی منظم همانند یک کریستال داشته باشند [۲].



شکل ۱-۱: شکل *a* الگوی پراش یک بلور. شکل *b* الگوی پراش یک مایع.

۲-۱ نظریه‌ی مایعات چگال

بررسی سامانه‌هایی که بین ذرات تشکیل دهنده‌ی آن برهم‌کنش وجود ندارد نسبتاً ساده است. به سامانه‌هایی که برهم‌کنش بین ذرات در آن‌ها اهمیت فراوانی دارد و بسیاری از خواص سامانه به این برهم‌کنش‌ها وابسته است، سامانه‌های چگال گفته می‌شود. در سیالات چگال نه بی‌نظمی کامل (توزیع تصادفی^۱) و نه نظم سراسری (حالت بلوری) وجود دارد. توزیع ذرات در چنین سامانه‌هایی از تابع همبستگی جفت^۲ یا تابع توزیع شعاعی^۳ که به‌طور تجربی از پراش پرتو X قابل حصول است بررسی می‌شود [۲].

-
- 1- Random distribution
 - 2- Pair correlation function
 - 3- Radial distribution function

در سیالات چگال حجم متوسط مولکولی تقریباً ۲۰ تا ۳۰ درصد بزرگتر از حجم خود مولکول است. بنابراین هر مولکول به وسیله ۸ تا ۱۲ مولکول از مولکول های همسایه اش احاطه می شود. اگر یک مولکول فرضی را در سیال به عنوان مبنا، مولکول مرکزی، در نظر بگیریم مشاهده می شود که به دلیل دافعه شدید موجود بین مولکول ها در فواصل کم تر از قطر مولکولی (σ)، اولین لایه از مولکول ها در فاصله ی کمی بزرگ تر از قطر مولکولی (منطبق با کمینه چاه پتانسیل) و در اطراف مولکول مرکزی تشکیل می شود و به همین ترتیب سایر مولکول ها نسبت به مولکول مرکزی قرار می گیرند. اما تعداد این لایه ها بسیار محدود است به طوری که پس از ۳ قطر مولکولی میزان برهم کنش ها به سمت صفر میل می کند و مولکول ها نسبت به مولکول مرکزی بی نظم می شوند. به عبارت دیگر در این سیالات نظم موضعی کوتاه برد است [۱].

۳-۱ نقش برهم کنش های بین مولکولی سیالات چگال

در یک سیال چگال نیروهای دافعه ی سخت که با برهم کنش کره های سخت تقریب زده می شوند، بر ساختار مایع حاکم هستند. توانایی های شکل مولکول ها، همبستگی های بین مولکولی را تعیین می کند. نیروهای جاذبه، برهم کنش های دوقطبی- دوقطبی و برهم کنش های ضعیف دیگر نقش کوچکی در ساختار دارند و اثر آنها روی خواص ترمودینامیکی یک سیال نیازمند یک زمینه ی پتانسیلی است.

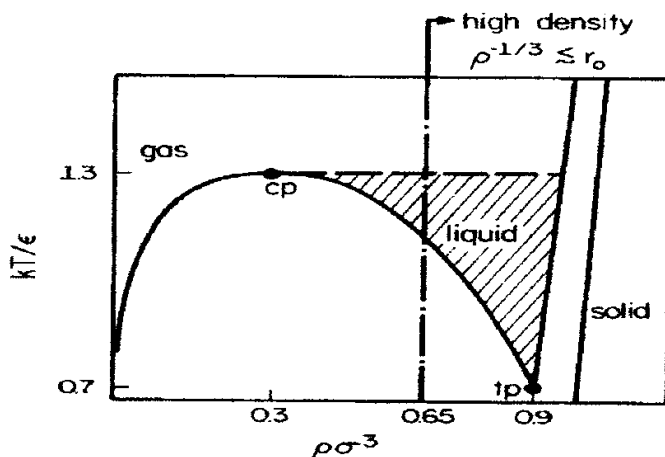
اگر یک مایع چگال از مولکول های کروی یا تقریباً کروی تشکیل شود، ساختار بین مولکولی باید خیلی شبیه به سیال ساخته شده از کره های سخت^۱ باشد. در سال های اخیر کاربرد مهمی از ایده ی تاریخی واندروالس موسوم به نظریه ی انجماد^۲، توسط لانگویت - هیگنس - ویدام^۳ [۴]

1- Hard sphere
2- Theory of freezing
3- Longuet- Higgens- Widom

توسعه داده شده است. در همان زمان رایس^۱ [۵] براساس این نظریه نتیجه گرفت که در یک مایع، حجم و چگالی به وسیله قسمت نرم پتانسیل بین مولکولی (جاذبه) تعیین می‌شود. قبل از این وقتی مایع به صورت سیال کره‌ی سخت در نظر گرفته می‌شد، این حجم ثابت فرض می‌شد [۶].

دیاگرام فاز برای یک سیال لnard - جونز در شکل (۱-۲) نشان داده شده است. چگالی بالا متناظر با حالت‌های ترمودینامیکی در $\rho^{-1/3} \leq r_0$ است که در این جا ρ میانگین چگالی ذره است و r_0 مکان کمینه در پتانسیل زوج بین مولکولی است. در ناحیه‌ی چگالی بالا، چگالی یک ذره تقریباً دو مرتبه از چگالی بحرانی، ρ_c ، بزرگ‌تر است.

در این دیاگرام فاز دیده می‌شود که چگالی بالا اغلب نشان‌دهنده‌ی این است که فاز مایع خارج از ناحیه‌ی بحرانی است. توجه شود که $\rho^{-1/3}$ یک برآورد از میانگین تفکیک بین نزدیک‌ترین همسایه‌ها است. بنابراین در یک سیال چگال، نزدیک‌ترین همسایه‌ها به شدت نزدیک به یکدیگر فشرده می‌شوند. هر تغییر مکان یک ذره سبب یک تغییر بزرگ در انرژی مربوط به دافعه‌های بین ذره‌ای خواهد شد. تغییر در انرژی مربوط به جاذبه‌ها نسبتاً کوچک است، زیرا این برهم‌کنش‌ها جدایی بین ذره‌ای توابع را به سرعت تغییر نمی‌دهند. پس اساساً، ساختار چگالی بالا به وسیله‌ی نیروهای دافعه تعیین می‌شود.



شکل ۱-۲: دیاگرام فاز برای یک سیال لئارد- جونز. چگالی در نقطه‌ی بحرانی، cp ، تقریباً $1/3$ چگالی در نقطه‌ی سه‌گانه، tp ، و دمای بحرانی دو برابر دمای سه‌گانه است.

چنانچه نیروهای جاذبه قوی باشند و به‌سرعت تغییر کنند، آن‌ها باید نقش مهمی در ساختار مایع داشته باشند. در آب مایع، عقیده‌ی واندروالس مشهود است. برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب به‌سرعت نیروهای دافعه را تغییر می‌دهند. بنابراین پیوند هیدروژنی نقش مهمی در تعیین نوآرایی چهار وجهی مولکول‌های آب دارد. خوشبختانه، ایده‌ی واندروالس برای همه پیوندهای غیر هیدروژنی سیالات چگال صحیح است. به‌منظور تشریح صحت کمی، محاسبه‌ی همبستگی‌های بین‌مولکولی که با برهم‌کنش‌های دافعه تولید می‌شوند، لازم و ضروری است. نظریه‌ی تابع بلیپ^۱ این برهم‌کنش‌ها را بررسی می‌کند [۶]. در چگالی‌های متوسط مولکول‌ها در یک سیال خیلی به‌یکدیگر نزدیک نیستند و نیروهای جاذبه نقش مهمی در ساختار مولکولی دارد. نظریه‌ی مایر- کلاستر^۲ این نیروها را بررسی می‌کند. نیروهای جاذبه خواص ترمودینامیکی مانند حجم، انرژی آزاد و ... را تعیین می‌کنند [۶].

1- Blip function theory
2- Mayer cluster theory

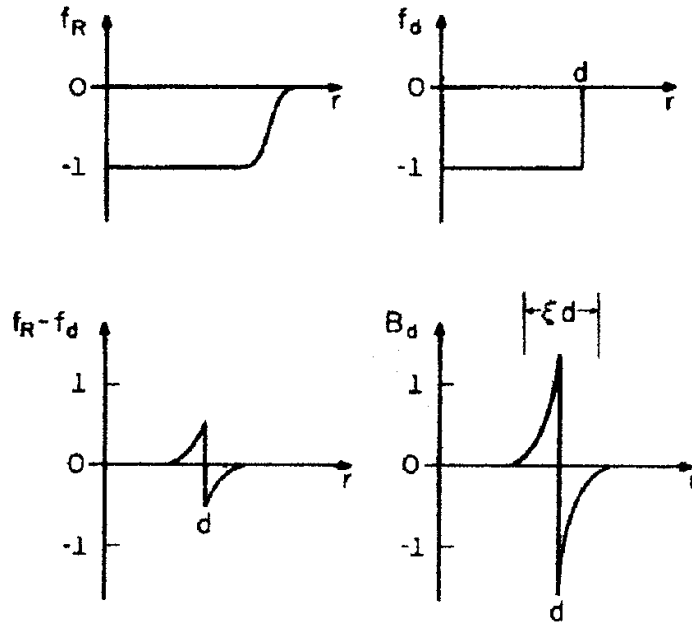
۱-۳-۱ نیروهای دافعه و سیال کره‌ی سخت

گرچه تعداد زیادی از محققین در زمان واندروالس به اهمیت نیروهای دافعه در تعیین ساختار یک سیال چگال پی بردند ولی این بینش منجر به یک نظریه‌ی کمی برای مایعات نشد. به دست آوردن یک توصیف ساده برای یک سامانه‌ی نیروی دافعه‌ی سیال کره‌ی سخت خیلی مشکل بود. دینامیک مولکولی و نتایج کامپیوتری مونت-کارلو^۱ روی سیال کره‌ی سخت و حل معادله‌ی پرسوس-یویک^۲ برای سیال کره‌ی سخت مشکل بود. آن‌ها برای اولین بار ساختار صحیح و داده‌های ترمودینامیکی یک سیال کره‌ی سخت را ارائه دادند. حالت‌های مایع از حالت گاز یا جامد کم‌تر تشخیص داده می‌شد. اگر نتایج کره‌ی سخت مفید برای محاسبات کمی سیالات واقعی باشند، ما باید خواص سیال کره‌ی سخت را از طریق تغییرات نیروهای دافعه به سیالات واقعی مربوط کنیم.

نیروهای دافعه در سیال با پتانسیل‌های جفت^۳ کره‌ی نرم^۴ $u_R(r)$ نمایش داده می‌شوند که فقط به فاصله‌ی اسکالر r بین جفت مولکول‌ها وابسته است. پتانسیل نرم $u_R(r)$ می‌تواند خیلی متفاوت از پتانسیل کره‌ی سخت ناپیوسته $u_d(r)$ باشد که برای $d < r$ صفر و برای $r > d$ نامحدود است. خواص ساختاری و ترمودینامیکی هر دو سامانه‌ی کره‌ی سخت و کره‌ی نرم با توابع مایر-کلاستر $f_d(r) = e^{-\beta u_d(r)} - 1$ و $f_R(r) = e^{-\beta u_R(r)} - 1$ به ترتیب، تعیین می‌شوند. به علاوه برای یک انتخاب قابل قبول از قطر کره‌ی سخت d ، اگر $u_R(r)$ به سختی پتانسیل دافعه باشد توابع f با یکدیگر در یک ناحیه‌ی کوچکی از فضا اختلاف دارند. در این جا $\beta = 1/k_B T$ ، T دما، k_B

-
- 1- Monte Carlo
 - 2- Percus- Yevick
 - 3- Pair potential
 - 4- Soft sphere

ثابت بولتزمن^۱، زیرنویس R نشان دهنده نیروی دافعهی سامانهی کره‌ی نرم و d نشان‌دهندهی سامانهی کره‌ی سخت با قطر d است [۶]. شکل (۳-۱) پتانسیل کره‌ی نرم و کره‌ی سخت و تغییرات تدریجی از سامانهی کره‌ی نرم به کره‌ی سخت را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱: شکل‌ها به ترتیب از طرف چپ عبارت هستند از: (۱) تابع $f - \bar{f}$ مایر برای پتانسیل دافعهی کره‌ی نرم ($f_R(r)$)، (۲) تابع کره‌ی سخت با پتانسیل ($f_d(r)$)، (۳) اختلاف بین (۱) و (۲)، (۴) تابع بلیپ.

برای روشن شدن این موضوع یک سامانهی آزمایشی در نظر می‌گیریم به طوری که تابع $f_\mu(r)$ به تدریج از سامانهی کره‌ی سخت به سامانهی کره‌ی نرم با پارامتر جفت شدن μ تغییر می‌کند.

$$f_\mu(r) = f_d(r) + \mu \Delta f(r) \quad 0 \leq \mu \leq 1 \quad (1-1)$$

$$\Delta f(r) = f_R(r) - f_d(r) \quad (2-1)$$