

به نام خدا

دانشگاه یزد
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه
برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
شیمی فیزیک

بررسی ساختار سه بعدی سیال کره‌ی سخت محدود شده درون
نانوحفره‌های شیاری با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی

استاد راهنما: دکتر محمد کمالوند

استاد مشاور: دکتر محمدرضا نوربالا

پژوهش و نگارش: آذین شاهسوار

مهر ماه 1390

تقدیر و تشکر

اینک که به یاری و عنایت خداوند توفیق انجام این رساله را یافتم، بر خود

لازم می دانم که از استاد عالی قدر جناب آقای دکتر محمدکمالوند و دکتر محمد

نوربالا صمیمانه تشکر نمایم.

چکیده

یکی از خواص مورد علاقه در مطالعات تئوری سیالات محدودشده، توزیع چگالی مولکول‌ها است. در سامانه‌های ماکروسکوپی، توزیع چگالی مولکول‌های اطراف مولکول مرکزی دارای تقارن کروی بوده و بنابراین $\rho(r)$ ، تنها تابع فاصله‌ی بین مولکولی، r ، است و در نتیجه $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$. در سیال محدودشده مانند سیالی که بین دو دیواره‌ی موازی محدود شده باشد (نانوحفره‌ی شیاری)، توزیع چگالی در راستای دیواره‌ها تغییر می‌کند. بنابراین در نانوحفره $\rho(\mathbf{r}) = \rho(z)$ است؛ که z فاصله‌ی عمودی از یکی از دیواره‌هاست. نکته‌ی قابل توجه این است که اگر برهم‌کنش‌های بین مولکولی شناخته شده باشند، تمام خواص میانگین ترمودینامیکی می‌تواند به کمک توزیع چگالی به دست آید. اگرچه بعضی از خواص ترمودینامیکی، رفتار موضعی داشته و برای محاسبه‌ی چنین خواصی نیاز به توزیع چگالی سه‌بعدی سیال محدودشده در نانوحفره داریم. برای محاسبه‌ی ساختار سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده در نانوحفره از یکی از بهترین تقریب‌های نظریه‌ی تابعی چگالی را به نام روش تارازونا استفاده کرده‌ایم که رویکرد بسیار قدرتمندی برای مطالعه‌ی ساختار و رفتار فازی سیال‌های محدودشده در نانوحفره است. نتایج نشان می‌دهد که توزیع چگالی در سیال محدودشده در نانوحفره رفتار نامتقارنی داشته و در چگالی‌های مختلف و اندازه‌های مختلف نانوحفره متفاوت است.

صفحه	عنوان
1	فصل اول: مقدمه
2	1-1 مقدمه
4	2-1 سیال
4	3-1 برهم کنش‌های بین مولکولی در سیال‌ها
5	4-1 گاز کامل: ذرات بدون برهم کنش
5	5-1 الگوی پتانسیل کره‌ی سخت
6	6-1 الگوی پتانسیل لنارد-جونز
7	7-1 ساختار سیال
11	8-1 سیال کره‌ی سخت
14	9-1 ساختار سیال محدودشده
14	10-1 نانو حفره‌ی شیلی
15	11-1 تفاوت‌های سیالات محدودشده و درشت‌نمود
16	12-1 سیالات محدودشده
17	13-1 خواص ترمودینامیکی سیالات محدودشده
17	14-1 معادلات اساسی ترمودینامیک برای سیالات محدودشده
22	15-1 روش‌های مختلف بررسی سیالات محدودشده
22	فصل دوم: نظریه‌ی تابعی چگالی
25	1-2 نظریه‌ی تابعی چگالی
25	2-2 تاریخچه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی
26	3-2 مبانی نظریه‌ی تابعی چگالی
29	4-2 نظریه‌ی تابعی چگالی برای گاز کامل
31	5-2 انرژی آزاد هلمهولتز برای سامانه‌ی ناهمگن با برهم کنش

- 6-2 معادله‌ی اویلر-لاگرانژ برای گاز کامل 33
- 7-2 نظریه‌ی تابعی چگالی موضعی 35
- 9-2 تاریخچه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی 37
- 10-2 تقریب چگالی وزن دار 39
- 11-2 روش تارازونا 42
- فصل سوم: محاسبه‌ی توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت در نانوحفره‌ی شیار با**
- استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی 52
- 1-3 ارزیابی نسخه‌های مختلف DFT 56
- 1-1-3 بررسی تابع هم‌بستگی جفت سیال کره‌ی سخت با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی موضعی 53
- 2-1-3 محاسبه‌ی تابع هم‌بستگی جفت سیال کره‌ی سخت با استفاده از تقریب چگالی وزن دار 56
- 2-3 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیار 62
- 1-2-3 محاسبه‌ی توزیع چگالی اطراف مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیار با استفاده از روش تارازونا 62
- 2-2-3 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده در نانوحفره‌ی شیار 67
- 3-3 بررسی تأثیر عامل‌های مختلف بر ساختار سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت محدودشده در نانوحفره‌ی شیار 71
- 1-3-3 تأثیر اندازه‌ی حفره بر توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیار 71
- 2-3-3 بررسی تأثیر تغییر موقعیت مولکول مرکزی بر توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت در نانوحفره‌ی شیار 77
- 3-3-3 بررسی اثر چگالی بر توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت در نانوحفره‌ی شیار ... 80
- 1-3-3-3 بررسی اثر چگالی در سامانه‌ای با $H=5\sigma$ 80
- 2-3-3-3 بررسی اثر چگالی در سامانه‌ای با $H=3/5\sigma$ 84

4-3-3 بررسی تأثیر جنس مولکول مرکزی بر توزیع چگالی سه‌بعدی سیال محدودشده در

88 نانوحفره‌ی شیاری

90 4-3 نتیجه‌گیری

92 مراجع

صفحه	عنوان
12	شکل 1-1 تابع توزیع شعاعی سیال کره‌ی سخت در چند چگالی مختلف. این نتیجه‌ها با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی به‌دست آمده است
47	شکل 1-2 توابع W_0 ، W_1 و W_2 برای سیال کره‌ی سخت با قطر σ . همان‌طور که مشاهده می‌شود، این توابع تنها به قطر کره‌ی سخت وابسته‌اند
47	شکل 2-2 تابع وزن معرفی شده توسط روش ترازونا برای سیال کره‌ی سخت با قطر σ روش ترازونا. این تابع، در سه چگالی مختلف نشان داده شده است
48	شکل 3-2 تابع هم‌بستگی مستقیم برای سیال کره‌ی سخت با قطر σ که با استفاده از معادله‌ی PY به‌دست آمده است. این تابع، در سه چگالی مختلف نشان داده شده است
55	شکل 1-3 تابع هم‌بستگی جفت مولکول‌های کره‌ی سخت در چگالی $0/7$ ؛ این نتیجه با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی موضعی به‌دست آمده و با نتیجه‌ی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی [39] مقایسه شده است
58	شکل 2-3 دستگاه مختصات کروی
61	شکل 3-3 تابع هم‌بستگی جفت مولکول‌های کره‌ی سخت در چگالی $0/7$ ؛ این نتیجه‌ها با استفاده از تقریب چگالی وزن‌دار به‌دست آمده و با نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی [39] مقایسه شده است
62	شکل 4-3 نانوحفره‌ای که بعد z آن محدود شده و بعدهای x و y ماکروسکوپی است
63	شکل 5-3 دستگاه مختصات استوانه‌ای
68	شکل 6-3 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/6$ و $H = 8\sigma$
70	شکل 7-3 توزیع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیلی در راستای z با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/6$ و $H = 8\sigma$

شکل 3-8 توزیع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در راستای

71..... R با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/6$ و $H = 8\sigma$

شکل 3-9 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری

72..... با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/6$ و $H = 6\sigma$

شکل 3-10 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری

73..... با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/6$ و $H = 5\sigma$

شکل 3-11 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری

73..... با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/6$ و $H = 4\sigma$

شکل 3-12 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری

74..... با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/6$ و $H = 3\sigma$

شکل 3-13 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری

74..... با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/6$ و $H = 2\sigma$

شکل 3-14 مقایسه‌ی توزیع تابع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی

75..... شیاری در راستای z در H های مختلف با استفاده از روش ترازونا با چگالی $0/6$

شکل 3-15 مقایسه‌ی توزیع تابع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی

76... شیاری در راستای R و $z=0$ در H های مختلف با استفاده از روش ترازونا با چگالی $0/6$

شکل 3-16 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری

77..... با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/5$ و $H = 5\sigma$ و $(H_1 = 3\sigma$ و $H_2 = 2\sigma)$

شکل 3-17 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری

78..... با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/5$ و $H = 5\sigma$ و $(H_1 = 2\sigma$ و $H_2 = 3\sigma)$

شکل 3-18 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری

78..... با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/5$ و $H = 5\sigma$ و $(H_1 = 1\sigma$ و $H_2 = 4\sigma)$

شکل 3-19 مقایسه‌ی توزیع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی

شیاری در راستای z و $R=0$ (هنگامی که مولکول مرکزی در فواصل مختلف

نسبت به دیواره قرار دارد) با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/5$ و $H=5\sigma$79

شکل 3-20 مقایسه‌ی توزیع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی

شیاری در راستای R و $z=0$ (هنگامی که مولکول مرکزی در فواصل مختلف نسبت به

دیواره قرار دارد) با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/5$ و $H=5\sigma$80

شکل 3-21 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری

با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/7$ و $H=5\sigma$81

شکل 3-22 توزیع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در

راستای z با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/5$ و $H=5\sigma$81

شکل 3-23 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری

با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/3$ و $H=5\sigma$82

شکل 3-24 مقایسه‌ی توزیع تابع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی

شیاری در راستای z در چگالی‌های مختلف با استفاده از روش ترازونا در $H=5\sigma$83

شکل 3-25 مقایسه‌ی توزیع تابع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی

شیاری در راستای R در چگالی‌های مختلف با استفاده از روش ترازونا در $H=5\sigma$83

شکل 3-26 مقایسه‌ی توزیع تابع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی

شیاری در راستای R در چگالی‌های مختلف با استفاده از روش ترازونا در $H=5\sigma$84

شکل 3-27 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری

با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/7$ و $H=5\sigma$85

شکل 3-28 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری

با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/5$ و $H=3/5\sigma$85

شکل 3-29 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی

شیاری با استفاده از روش ترازونا در چگالی $0/3$ و $H=3/5\sigma$86

شکل 3-30 مقایسه‌ی توزیع تابع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی

شیاری در راستای z در چگالی‌های مختلف با استفاده از روش ترازونا در $H=3/5\sigma$ 87

شکل 3-31 توزیع چگالی سه‌بعدی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی

شیاری (در صورتی که جنس مولکول مرکزی نرم باشد) با استفاده از روش ترازونا

در چگالی $0/6$ و $H=5\sigma$ 88

شکل 3-32 مقایسه‌ی توزیع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی با تغییر جنس

مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در راستای z با استفاده از روش ترازونا در

چگالی $0/6$ و $H=5\sigma$ 89

شکل 3-33 مقایسه‌ی توزیع چگالی سیال کره‌ی سخت حول مولکول مرکزی با تغییر جنس

مولکول مرکزی در نانوحفره‌ی شیاری در راستای R با استفاده از روش ترازونا در

چگالی $0/6$ و $H=5\sigma$ 90

فصل اول

مقدمه

مکانیک آماری علمی است که به کمک آن می‌توان خواص ترمودینامیکی سامانه‌ها را به‌دست آورد [2,1]. یکی از سامانه‌های بسیار با اهمیت، سیالات چگال هستند؛ از جمله سیالات چگالی که مطالعه‌ی آن‌ها امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته، سیالاتی است که درون ریزحفره‌های میکرو و نانومتری گیر افتاده‌اند [3]. نمونه‌های فراوانی از این سامانه‌ها در طبیعت یافت می‌شود، برای نمونه، آب و مایعات حبس‌شده در سنگ‌های معدنی، ژئولیت‌ها، هیدروژل‌های بیولوژیکی و یا آب درون کانال‌های دیواره‌ی سلول‌ها را می‌توان نام برد [4-6]. این سیالات کاربردهای صنعتی فراوانی نیز که از آن جمله می‌توان به خاصیت روان‌کنندگی لایه‌های بسیار نازک روغن‌ها، پایدار کردن محلول‌های کلوییدی مثل رنگ‌ها، یا کاربرد در نانوکامپوزیت‌ها اشاره کرد، دارند [7,8]. امروزه سیالات یادشده، با نام عمومی "سیالات محدودشده"¹ شناخته‌شده هستند. سیال محدودشده سیالی است که به‌وسیله‌ی تعدادی دیواره محدود شده باشد، به‌طوری که فاصله‌ی دیواره‌ها از هم بیشتر از صد نانومتر نباشد [8]. این دیواره‌ها می‌توانند هر شکلی داشته باشند و سامانه‌ی مورد بحث می‌تواند در یک تا سه بعد توسط دیواره‌ها محدود شود. همچنین این سامانه‌ها می‌توانند باز یا بسته باشند و تعداد ذراتی که توسط دیواره‌ها محدود می‌شود می‌تواند از چند مولکول تا حد بسیار زیاد و درشت‌نمود² تغییر کند. مسلماً در سامانه‌های با تعداد مولکول‌های کم، احتمال بزرگ بودن افت‌وخیزها زیاد است و باید در استفاده از روابط ترمودینامیکی احتیاط کرد. بررسی‌های تجربی و نظری نشان می‌دهند که ساختار و خواص ترمودینامیکی سیالات محدودشده تفاوت بسیاری با سیالات درشت‌نمود و توده‌ای³ دارد [3]. سیال درشت‌نمود سیالی است که ابعاد آن بسیار بزرگ بوده و تعداد مولکول‌های محبوس شده بین دیواره‌ها بسیار زیاد است؛ سیال توده‌ای دارای ویژگی‌های سیال درشت‌نمود است اما دیواره برای آن در نظر گرفته نمی‌شود. در کل تفاوت بین سیال محدودشده و درشت‌نمود در این است که در سیال درشت‌نمود تأثیر دیواره‌ها نادیده گرفته

¹ Confined fluids

² Macroscopic

³ Bulk

می‌شود [9]. البته باید توجه کرد که یکی از مهم‌ترین تأثیرهای دیواره‌ها، برهم‌کنش بین دیواره و مولکول‌های سیال است، اما در سیال درشت‌نمود با توجه به این که مقدار این نیرو به نسبت نیروهای بین‌مولکولی ناچیز است، از این برهم‌کنش‌ها چشم‌پوشی می‌شود. اگرچه می‌توان گفت سامانه‌های درشت‌نمود و محدودشده با هم تفاوت بنیادی ندارند و سامانه‌ی درشت‌نمود را می‌توان حالت حدی سامانه‌ی محدودشده دانست، اما به دلیل تفاوت‌های بسیار زیاد این دو سامانه، نمی‌توان از دانش مربوط به سیالات درشت‌نمود برای سیالات محدودشده بهره جست [10,11]. بنابراین باید به دنبال راهی برای مطالعه‌ی این سامانه‌ها بود. اولین گزینه، بررسی تجربی این سیالات است، اما اندازه‌گیری تجربی خواص سیالات محدودشده در عمل دشوار است، چرا که کوچک بودن اندازه‌ی این سامانه‌ها هرگونه اندازه‌گیری را روی سامانه بسیار دشوار می‌کند [12]. از این رو باید از نتایج روش‌های نظری سود جست. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی [14] بهترین روش نظری برای بررسی این سامانه‌ها است، اما با وجود دقت و صحت مطلوب نتایج شبیه‌سازی، وقت‌گیر بودن محاسبات یکی از معضلات اساسی این روش محسوب می‌شود و همواره دانشمندان به دنبال راه‌های سریع‌تر برای بررسی خواص ترمودینامیکی سیالات هستند. روش دیگر، استفاده از معادلات انتگرالی است که به دلیل دشواری حل معادلات، پیچیدگی ذاتی و نتایج نادقیق باید در استفاده از این معادلات برای مطالعه‌ی این سامانه‌ها احتیاط کرد [14]. اما امروزه، نظریه‌ی تابعی چگالی توانایی خود را برای مطالعه‌ی کمی و کیفی سیالات محدودشده و درشت‌نمود به اثبات رسانده است [3]. نظریه‌ی تابعی چگالی بعد از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، بهترین روش برای مطالعه‌ی نظری سیالات محدودشده است. این نظریه برای بعضی سامانه‌ها نتایجی هم‌ارز با نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ارائه می‌دهد. به همین دلیل در این پایان‌نامه از این نظریه برای بررسی سیالات محدودشده استفاده می‌شود.

در ادامه‌ی این فصل ابتدا اندکی در مورد مفاهیم بنیادی سیالات چگال و سپس ویژگی‌های سیال محدودشده توضیح داده می‌شود.

2-1 سیال

سیال یعنی جاری و روان [15] و برای هر ماده‌ای که قابلیت جاری شدن داشته باشد، به کار می‌رود. از نظر علمی به هر ماده‌ای که بعد از اعمال تنش برشی در سیمای آن تغییر ایجاد شود، سیال می‌گویند. مایع و گاز دو شکل شناخته‌شده‌ی سیال هستند. با نگاهی دقیق‌تر می‌توان گفت هر سیال از تعداد زیادی ذره تشکیل شده که به‌صورت تقریباً نامنظم در کنار هم قرار گرفته‌اند. یکی از بهترین راه‌های دسته‌بندی سیال‌ها، دسته‌بندی بر اساس برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی است که درباره‌ی این مفهوم در بخش بعدی توضیح داده خواهد شد.

3-1 برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در سیال‌ها

ذرات موجود در یک سامانه همواره با هم برهم‌کنش دارند؛ دلیل اصلی این برهم‌کنش‌ها نیروی الکتروستاتیکی بین ذرات است؛ که این نیروها از جنس دافعه یا جاذبه هستند [16]. وجود نیروهای بین‌مولکولی را می‌توان با مشاهدات روزمره اثبات کرد. مثلاً در تبدیل فاز گاز-مایع که مولکول‌ها تمایل به گردهم آمدن در کنار یکدیگر و تشکیل فاز چگال دارند، می‌توان در نظر گرفت. نیروی جاذبه نشان‌دهنده‌ی تمایل مولکول‌ها برای گردهم آمدن در کنار یکدیگر است. همچنین، در همین فاز چگال، وقتی مولکول‌ها به اندازه‌ی کافی از هم دور هستند، در مقابل فشردگی بیشتر مقاومت می‌کنند. از این رو باید نیروی دافعه‌ای وجود داشته باشد که از این فشردگی جلوگیری کند. گونه، اندازه و جهت‌گیری این نیروها، باعث به‌وجود آمدن خواص گوناگون مواد می‌شود؛ اغلب این برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی را با استفاده از یک الگوی¹ پتانسیل نشان می‌دهند [16]. در ادامه چند الگوی پتانسیل بین‌مولکولی که بیشترین کاربرد را دارند، توضیح داده می‌شود.

¹ Model

1-4 گاز کامل: ذرات بدون برهم کنش

هیچ دو ذره‌ای در طبیعت وجود ندارند که به هم نیرو وارد نکنند. اگر از هرگونه نیروی ناشی از ذرات تشکیل دهنده‌ی اتم‌ها چشم‌پوشی شود؛ در این حالت یک سیال به دست می‌آید که ذرات آن به هم نیرو وارد نمی‌کنند. در ساده‌ترین حالت، اگر از حجم مولکول‌ها چشم‌پوشی شود، سیالی به دست می‌آید که مولکول‌های آن هیچ نیرویی به هم وارد نمی‌کنند، حجمی را اشغال نمی‌کنند و احتمال برخورد بین آن‌ها بسیار کم است. این سیال را یک گاز کامل می‌نامند. با توجه به این که هیچ نیرویی در سیال گاز کامل وجود ندارد، انرژی درونی آن به خاطر انرژی جنبشی مولکول‌هاست و تمامی خواص ترمودینامیکی این سیال را می‌توان از معادله‌ی حالت گاز کامل به دست آورد [17]:

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

که p فشار، V حجم، T دما، n تعداد مول‌های سیال و R ثابت جهانی گازها است. می‌دانیم که سیال‌های واقعی به دلیل حجم مولکولی، با گاز کامل متفاوت هستند. در قسمت‌های بعدی الگوهای پتانسیل مولکولی واقعی‌تری برای سیال معرفی می‌شود.

1-5 الگوی پتانسیل کره‌ی سخت

همان‌طور که در بخش قبل بیان شد، الگوی گاز کامل، یک الگوی بسیار ساده برای توصیف سامانه‌های واقعی است. اگر بخواهیم از گاز کامل به سمت سیالات واقعی نزدیک‌تر شویم، اولین فرضی که باید در نظر بگیریم آن است که مولکول‌ها حجمی را اشغال کنند، در این صورت مولکول‌ها را مانند گوی‌های سختی در نظر می‌گیرند که به همدیگر نیرو وارد نمی‌کنند و قدرت نفوذ در یکدیگر را ندارند. بنابراین در این صورت تنها حالت انحراف از حالت ایده‌آل، حجم نفوذناپذیر مولکولی است. به بیان ریاضی می‌توان نوشت [18]:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (2-1)$$

در این جا $U(r)$ پتانسیل بین مولکولی، r فاصله‌ی مرکز دو مولکول از هم و σ قطر مولکول‌ها است. همان‌طور که در معادله‌ی (1-2) دیده می‌شود، زمانی که مولکول‌ها بخواهند در هم نفوذ کنند با یک سد پتانسیل بی‌نهایت روبه‌رو می‌شوند که مانع نفوذ آن‌ها در یکدیگر می‌شود و هنگامی که فاصله‌ی دو مولکول بیشتر از قطر مولکول باشد مولکول‌ها هیچ نیرویی حس نمی‌کنند. بنابراین اگر حجم مولکولی در یک سیال کره‌ی سخت صفر شود، سیال به گاز کامل تبدیل می‌شود، همچنین با توجه به این واقعیت که همه‌ی مولکول‌ها دارای الکترون و پروتون هستند، بنابراین در برخی فاصله‌های بین مولکولی علاوه بر دافعه، جاذبه نیز وجود دارد. از آن جا که نیروی جاذبه کوتاه‌برد نیست و معمولاً تا چند برابر قطر مولکول غیرقابل چشم‌پوشی است، بنابراین به یک الگوی پتانسیل واقع‌بینانه که جاذبه و دافعه‌ی بین مولکولی را در نظر بگیرد، نیاز است. پتانسیل بین مولکولی لنارد-جونز¹ که در بخش بعدی توضیح داده می‌شود، یکی از الگوهایی است که این ویژگی‌ها را دارا است.

6-1 الگوی پتانسیل لنارد-جونز

اصولاً نیروهای بین مولکولی در فواصل کمتر از قطر مولکول، از نوع دافعه و در فواصل دوربرد از نوع جاذبه است و با یک پتانسیل بین مولکولی می‌توان این نیروها را توصیف کرد، که این پتانسیل به فاصله و جهت‌گیری مولکول‌ها نسبت به یکدیگر بستگی دارد. در مولکول‌های کروی، به دلیل تقارن، پتانسیل بین مولکولی تنها به فاصله‌ی بین مولکولی بستگی دارد. پتانسیل بین مولکولی لنارد-جونز که از شناخته‌شده‌ترین پتانسیل‌های کروی است، برای بسیاری از سیالات استفاده می‌شود و به صورت زیر تعریف می‌شود [19]:

$$U(r) = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \varepsilon \left[\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m\right) \right] \quad (3-1)$$

که n نمای شاخه‌ی دافعه، m نمای شاخه‌ی جاذبه‌ی پتانسیل، σ قطر مولکول، ε عمق چاه پتانسیل و r فاصله‌ی خطی مرکزهای دو مولکول کروی است. در الگوی پتانسیل لنارد-جونز همیشه

¹Lennard-Jones(LJ)

$n > m$ است. در کل می توان گفت همه ی خواص ترمودینامیکی یک سیال به نیروهای بین مولکولی سامانه بستگی دارد و ساختار سیال توسط همین نیروها تعیین می شود. بنابراین در بخش بعدی اندکی درباره ی ساختار سیال و مفهوم آن توضیح داده می شود.

7-1 ساختار سیال

نحوه ی آرایش مولکول ها نسبت به یکدیگر همان ساختار سیال است که در اصطلاح علمی به آن توزیع مولکولی گفته می شود. در مجموعه ی بندادی¹ و برای سامانه ای متشکل از N ذره با حجم V و دمای T ، احتمال یافتن هم زمان ذره ی 1 حول \mathbf{r}_1 در عنصر حجمی $d\mathbf{r}_1$ و ذره ی 2 حول \mathbf{r}_2 در عنصر حجمی $d\mathbf{r}_2$ و به طور کلی ذره ی j حول \mathbf{r}_j در عنصر حجمی $d\mathbf{r}_j$ با $P^{(N)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$ نمایش داده می شود [1]:

$$P^{(N)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4-1)$$

$$Z_N = \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (5-1)$$

که Z_N انتگرال پیکربندی²، U_N پتانسیل برهم کنش پیکربندی برای سامانه ی N ذره ای و $\beta = 1/kT$ و k ثابت بولتزمن است. حال احتمال اینکه ذره ی 1 حول \mathbf{r}_1 در عنصر حجم $d\mathbf{r}_1$ و ذره ی 2 حول \mathbf{r}_2 در عنصر حجم $d\mathbf{r}_2$ و ... در کل ذره ی n حول \mathbf{r}_n در عنصر حجمی $d\mathbf{r}_n$ باشد، بدون در نظر گرفتن آرایش سایر $(N-n)$ مولکول باقی مانده [1]:

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = \int \dots \int \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N \quad (6-1)$$

که $P^{(n)}$ چگالی احتمال است و با انتگرال گیری از طرفین معادله ی (4-1) روی \mathbf{r}_{n+1} تا \mathbf{r}_N به دست آمده است. حال، احتمال اینکه یکی از ذرات، نه حتماً ذره ی شماره ی 1، حول \mathbf{r}_1 در عنصر حجمی $d\mathbf{r}_1$ و ذره ی دل خواه بعدی حول \mathbf{r}_2 در عنصر حجمی $d\mathbf{r}_2$ ، ... و ذره ی دل خواه بعدی حول \mathbf{r}_n در عنصر حجمی $d\mathbf{r}_n$ و پیکربندی سایر ذرات باقی مانده به هر صورتی باشد، برابر است با [1]:

¹Canonical ensemble

²Configuration integral

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \quad (7-1)$$

در این جا ضریب $\frac{N!}{(N-n)!}$ تعداد حالت‌هایی است که برای n ذره‌ی دل‌خواه از بین N ذره، حول عنصر حجم می‌تواند وجود داشته باشد. مثلاً برای اولین ذره، N و برای دومین ذره، $N-1$ حق انتخاب وجود دارد [1]. برای یک سامانه‌ی N ذره‌ای، توابع توزیع متفاوتی قابل تعریف است که $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ ساده‌ترین آن‌هاست. کمیت $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$ احتمال یافتن یک مولکول حول \mathbf{r}_1 در عنصر حجم $d\mathbf{r}_1$ را نشان می‌دهد. این تابع، $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ ، برای سیالات درشت‌نمود، در تمامی نقاط مقداری یکسان، که همان چگالی میانگین سیال است، انتخاب می‌کند. بنابراین $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ برای سیال درشت‌نمود مستقل از موقعیت حجمی \mathbf{r}_1 است و با استفاده از معادله‌ی (7-1)، می‌توان نشان داد که [1]:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \frac{N!}{(N-1)!} \int \dots \int \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (8-1)$$

چون $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ مستقل از \mathbf{r}_1 است، با ضرب و تقسیم کردن معادله‌ی بالا در $d\mathbf{r}_1$ و انتگرال‌گیری روی آن داریم [1]:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \frac{N}{V} = \rho \quad (9-1)$$

که ρ چگالی میانگین سامانه‌ی درشت‌نمود است. یعنی احتمال یافتن یک ذره در واحد حجم سیال، با چگالی سیال برابر است. اگر ذرات یک سیال، مستقل از یکدیگر باشند، احتمال یافتن هم‌زمان دو ذره در حجم‌های $d\mathbf{r}_1$ و $d\mathbf{r}_2$ برابر با ρ^2 است. همان‌طور که می‌دانیم در سیالات، ذرات مستقل از یکدیگر نیستند یعنی یک ارتباط یا هم‌بستگی¹ بین ذرات وجود دارد، به همین دلیل احتمال یافتن n ذره در موقعیت‌های \mathbf{r}_1 تا \mathbf{r}_n را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد [1]:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \quad (10-1)$$

که $g^{(n)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n)$ میزان هم‌بستگی بین ذرات 1 تا n را نشان می‌دهد. اگر مولکول‌ها مستقل از هم باشند، به عبارت دیگر توزیع تصادفی باشد، $\rho^{(n)}$ و ρ^n برابر و $g^{(n)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = 1$ است. بنابراین عامل $g^{(n)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n)$ برای تصحیح توزیع تصادفی و یا برای بیان میزان هم‌بستگی ذرات تعریف شده به همین دلیل به آن تابع هم‌بستگی² می‌گویند که از مقایسه (7-1) و (10-1) به‌صورت زیر تعریف می‌شود [1]:

¹Correlation

²Correlation function

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \quad (11-1)$$

در معادله‌ی بالا، n می‌تواند همگی مقادیر 1 تا N را اختیار کند. با توجه به این معادله مشاهده می‌شود که توابع هم‌بستگی به فاصله‌ی مولکولی، دما و چگالی سامانه وابسته‌اند. از میان تمامی توابع هم‌بستگی، یک تابع توزیع از بقیه مهم‌تر است که به آن تابع توزیع شعاعی جفت¹ یا تابع توزیع هم‌بستگی جفت² می‌گویند که برای اختصار به جای $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ آن را به صورت $g(r)$ می‌نویسند [1]. تابع $g(r)$ یکی از مهم‌ترین توابع برای ارزیابی ساختار سیالات است که می‌توان آن را به صورت تجربی با پراش اشعه‌ی X نیز اندازه‌گیری کرد. یکی از روش‌های محاسبه‌ی تابع $g(r)$ استفاده از معادلات انتگرالی است. در معادلات انتگرالی یک تابع ریاضی کوتاه‌برد بر حسب $g(r)$ با نام تابع هم‌بستگی کل³، $h(r)$ ، تعریف می‌شود که به صورت زیر است:

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (12-1)$$

در تعریف این تابع، توزیع تصادفی و یا عدد یک، از تابع توزیع شعاعی کم شده است. بنابراین، تابع هم‌بستگی کل شبیه به تابع $g(r)$ ، کل اثرات مولکول شماره‌ی 2 روی مولکول شماره‌ی 1 در فاصله‌ی r را اندازه‌گیری می‌کند. این تابع در حد $r \rightarrow \infty$ ، به سمت صفر میل می‌کند. در واقع انحراف این تابع از صفر، نشان‌دهنده‌ی اثرات مولکول 2 بر مولکول 1 است. تابع هم‌بستگی کل را اولین بار اورنشتین و زرنیک⁴ به دو بخش مستقیم و غیرمستقیم تقسیم کردند. سهم اول، اثر مستقیم ذره‌ی 2 بر ذره‌ی 1 است که کوتاه‌برد بوده و با $C(r)$ نشان داده می‌شود و تابع هم‌بستگی مستقیم⁵ نامیده می‌شود. سهم دوم، اثرات غیرمستقیم ذره‌ی 2 بر ذره‌ی 1 است که در آن، مولکول 2 بر یک مولکول فرضی، مثلاً مولکول شماره‌ی 3، اثر می‌گذارد و این اثر بر برهم‌کنش ذرات 1 و 2 مؤثر است. این اثرات غیرمستقیم از مجموع سهم همگی مولکول‌های دیگر که در حجم کل سامانه میانگین‌گیری می‌شود، به دست می‌آیند:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int h(r_{23}) c(r_{13}) d\mathbf{r}_3 \quad (13-1)$$

¹ Pairradial distribution function

² Pair correlation function

³ Total pair correlation function

⁴ Ornstein-Zernick

⁵ Direct correlation function