

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

پیش بینی فاکتور ساختار مخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع به روش
تقریب متوسط کروی با استفاده از مدل برهمکنش مغزی سخت یوکاوا

نگارنده: پگاه جعفری

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

تیر ۱۴۰۰

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً

توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تایید کند.

تقدیم اثر:

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم میکنم:

به استوارترین تیکه گاهم، دستان پر مهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بگویم قطره‌ای از دریای بی‌کران
مهربانی‌تان را سپاس نتوانم بگویم.

امروز هستی‌ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شماست

ره‌آوردی گرانقدرتر از این ارزان نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که حاصل
تلاشم نسیم گونه غبار خستگی‌تان را بزداید.

بوسه بر دستان پر مهرتان.

تشکر و قدردانی

نخستین سپاس از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بی کران اندیشه، قطره ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه سار بنده نوازی هایش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، برخود واجب می دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که مرا در تمامی مراحل این پایان نامه یاری نمودند.

از استاد راهنمای گرامی جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و بدون شک انجام این پایان نامه بدون راهنمایی های ارزنده ایشان امکان پذیر نبوده است.

از پدر و مادر عزیزم... این دو معلم بزرگوارم که همواره بر کوتاهی و درشتی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمامی عرصه های زندگی یار و یآوری بی چشم داشت برای من بوده اند. تشکر می کنم و دستان گرم آنها را میبوسم.

و در آخر از دوستان عزیزم که در طول انجام این پروژه مرا یاری کرده اند، کمال تشکر و قدردانی را ابراز می نمایم.

تعهد نامه

اینجانب پگاه جعفری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه پیش بینی فاکتور ساختارمخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع به روش تقریب متوسط کروی با استفاده از مدل برهمکنش مغزی سخت یوکاوا تحت راهنمایی دکتر حسین نیکوفرد متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

امضای دانشجو

تاریخ

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

در این پایان نامه، تابع فاکتور ساختار، $S(k)$ ، مخلوط فلزات قلیایی مایع به روش نظری مورد مطالعه قرار گرفته است. برای محاسبه فاکتور ساختار این دسته از مواد از یک عبارت تحلیلی برای تبدیل فوریه تابع همبستگی مستقیم، $c(k)$ ، استفاده شد. در این مدل، برهم کنش های بین مولکولی سیال به صورت یک پتانسیل دو ذره ای مغزی سخت یوکاوا در نظر گرفته شد که شامل اثر مولکول های همسایه به صورت کمیت های بین مولکولی مؤثر وابسته به دما و چگالی است. برای محاسبه کمیت های بین مولکولی مؤثر از معادله حالت قطعی-بهادری در گستره وسیعی از چگالی و دما استفاده گردید. با استفاده از مدل ارائه شده، رفتار فاکتور ساختار سیال برای سدیم و روبیدیم به صورت خالص و همچنین مخلوط دوتایی Cs-Rb و Na-Cs مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده با داده های تجربی قابل دسترس مقایسه گردید که از تطابق خوبی برخوردار بودند. برای محاسبه فاکتور ساختار مخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع از قواعد اختلاط و ترکیب مخلوط ها استفاده گردید. اثر ترکیب مخلوط دوتایی بر رفتار فاکتور ساختار سیستم مخلوط دوتایی Cs-Rb و Na-Cs مورد مطالعه قرار گرفت و با نتایج به دست آمده مقایسه گردید. در پایان، وابستگی کمیت های بین مولکولی مؤثر شامل قطر مولکولی و عمق چاه پتانسیل مخلوط دوتایی Cs-Rb به چگالی و دما بررسی شد و معادله ای برای نشان دادن تغییرات عمق چاه پتانسیل مؤثر در نواحی مختلف ترمودینامیکی به دست آمد.

کلمات کلیدی: پتانسیل دودره ای مغزی سخت یوکاوا، مخلوط دوتایی، قواعد اختلاط و ترکیب، معادله حالت قطعی-بهادری، اثر ترکیب مخلوط دوتایی، تابع همبستگی مستقیم

فہرست مطالب

فصل اول: مبانی نظری -----۱

۱-۱- حالت فیزیکی ماده -----۲

۱-۲- سیال -----۳

۱-۳- برهم کنش های بین مولکولی -----۴

۱-۳-۱- پتانسیل کرات سخت -----۵

۱-۳-۲- پتانسیل کرات نرم -----۶

۱-۳-۳- پتانسیل چاه مربعی -----۷

۱-۳-۴- پتانسیل ساترلند -----۸

۱-۳-۵- پتانسیل لنارد-جونز -----۹

۱-۳-۶- پتانسیل مغزی سخت یوکاوا -----۱۰

۱-۴- نظریه سیال چگال -----۱۱

۱-۴-۱- تابع توزیع شعاعی -----۱۳

۱-۴-۱-۱- روش های تعیین تابع توزیع شعاعی -----۱۷

۱-۴-۲- تابع همبستگی مستقیم و غیرمستقیم -----۱۸

۱-۴-۳- فاکتور ساختار سیال -----۲۱

۱-۴-۴- تقریب متوسط کرووی (MSA) -----۲۴

۱-۵- معادلات حالت مربوط به سیالات چگال -----۲۵

۱-۵-۱- معادله تیت -----۲۵

۱-۵-۲- معادله مارناگان -----۲۶

۱-۵-۳- قاعده بندی هوانگ و اکانل -----۲۷

۱-۵-۴- قاعده همدمای خطی (LIR) -----۲۷

۱-۵-۵- معادله ی حالت قطعی_بهادری -----۲۸

۱-۶- مخلوط های چگال -----۳۰

۱-۷- قواعد اختلاط و ترکیب -----۳۱

۱-۷-۱- قواعد اختلاط -----۳۲

۱-۷-۲- قواعد ترکیب -----۳۲

۱-۸- فلزات قلیایی مایع -----۳۴

۱-۹- مروری بر کارهای گذشته -----۳۵

فصل دوم: روش محاسبات -----۳۷

۱-۲- ارائه عبارت تحلیلی برای محاسبه فاکتور ساختار -----۳۸

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری -----۴۳

۳-۱-	محاسبه‌ی ثابت‌های معادله‌ی حالت قطعی-بهادری برای مایع سدیم	۴۴
۳-۲-	محاسبه‌ی کمیت‌های بین‌مولکولی پتانسیل (۳-۶) LJ برای مایع سدیم	۴۶
۳-۳-	محاسبه فاکتور ساختار مایع سدیم	۴۷
۳-۴-	بررسی رفتار فاکتور ساختار سدیم نسبت به تغییرات دما و چگالی	۵۱
۳-۵-	مقایسه‌ی رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده با داده‌های تجربی	۵۳
۳-۶-	محاسبه‌ی فاکتور ساختار مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$	۵۵
۳-۷-	بررسی رفتار فاکتور ساختار مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ نسبت به دما و چگالی	۶۱
۳-۸-	مقایسه‌ی رفتار فاکتور ساختار مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ محاسبه شده با داده‌های تجربی	۶۳
۳-۹-	بررسی رفتار فاکتور ساختار مخلوط دوتایی در کسر مولی‌های مختلف	۶۵
۳-۱۰-	وابستگی کمیت عمق چاه پتانسیل مؤثر مخلوط به چگالی و دما	۷۰
۳-۱۱-	وابستگی کمیت قطر مولکولی مؤثر مخلوط به دما	۷۳
۳-۱۲-	نتیجه گیری	۷۵
۳-۱۳-	آینده نگری	۷۶
	پیوست	۷۷
	منابع	۸۳

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): نمایشی از رفتار ذرات در چهار فاز (جامد، مایع، گاز، پلاسما). ----- ۳
- شکل (۲-۱): تابع انرژی پتانسیل جفت کرات سخت [۹]. ----- ۶
- شکل (۳-۱): تابع انرژی پتانسیل چاه مربعی [۹]. ----- ۷
- شکل (۴-۱): تابع انرژی پتانسیل جفت ساترلند [۹]. ----- ۸
- شکل (۵-۱): تابع انرژی پتانسیل لنارد جونز (۶-۱۲) [۱۱]. ----- ۹
- شکل (۶-۱): تابع انرژی پتانسیل یوکاوا برای λ های متفاوت [۱۱]. ----- ۱۱
- شکل (۷-۱): تغییرات تابع $g(r)$ بر حسب فاصله r کاهش یافته $\frac{r}{\sigma}$ برای یک سیال نوعی در دما و چگالی مشخص. --- ۱۷
- شکل (۸-۱): تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آن‌ها بر اساس فاصله کاهش یافته [۲۱]. ---- ۲۰
- شکل (۹-۱): فاکتور ساختار حاصل از آزمایشات پراکندگی نوترونی برای سیال آرگون، در دمای ۳۵۰ K و چگالی atms.nm^{-3} [۴۴]. ----- ۲۳
- شکل (۱-۳): نمودارهای هم‌دمای $(Z-1)/\rho^2$ بر حسب $\frac{1}{\rho}$ به دست آمده از اطلاعات PVT سدیم در گستره‌ی دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰ K. ----- ۴۴
- شکل (۲-۳): نمودار پتانسیل لنارد-جونز (۶-۳) کاهش یافته برای سدیم در دمای ۱۲۰۰ K و چگالی mol L^{-1} ۳۲/۴۱۴. ----- ۴۷
- شکل (۳-۳): نمودار پتانسیل مغزی سخت یوکاوا کاهش یافته برای سدیم در دمای ۱۲۰۰ K و چگالی mol L^{-1} ۳۲/۴۱۴. ----- ۴۹
- شکل (۴-۳): نمودار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سدیم در $T = ۷۰۰ \text{ K}$ و $\rho^* = ۰/۶۶۴$. ----- ۵۰
- شکل (۵-۳): نمودار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سدیم در $T = ۱۵۰۰ \text{ K}$ و $\rho^* = ۰/۵۸۱$. ----- ۵۰
- شکل (۶-۳): نمودار $S(k)$ برای سدیم در چگالی کاهش یافته $\rho^* = ۰/۶۵۷$ و دماهای مختلف. ----- ۵۲
- شکل (۷-۳): نمودار $S(k)$ برای سدیم در دمای ۱۶۰۰ کلین و چگالی‌های کاهش یافته مختلف. ----- ۵۲
- شکل (۸-۳): مقایسه رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سدیم در دمای ۳۷۳ K و چگالی $۴۰/۳۶۷ \text{ mol L}^{-1}$ با داده‌های تجربی [۷۵]. ----- ۵۴
- شکل (۹-۳): مقایسه رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سدیم در دمای ۴۷۳ K و چگالی $۳۹/۲۷۹ \text{ mol L}^{-1}$ با داده‌های تجربی [۷۵]. ----- ۵۴
- شکل (۱۰-۳): نمودار پتانسیل مؤثر لنارد-جونز (۶-۳) برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در دمای ۸۰۰ K و چگالی mol L^{-1} ۶/۸۲۰. ----- ۵۸
- شکل (۱۱-۳): نمودار پتانسیل مؤثر مغزی سخت یوکاوا برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در دمای ۸۰۰ K و چگالی mol L^{-1} ۶/۸۲۰. ----- ۵۸
- شکل (۱۲-۳): نمودار تابع $S(k)$ برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در $T = ۹۰۰ \text{ K}$ و $\rho^* = ۰/۳۳۲$. ----- ۶۰
- شکل (۱۳-۳): نمودار تابع $S(k)$ برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در $T = ۱۲۰۰ \text{ K}$ و $\rho^* = ۰/۳۱۳$. ----- ۶۰
- شکل (۱۴-۳): نمودار تابع $S(k)$ برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در $T = ۱۰۰۰ \text{ K}$ و چگالی‌های کاهش یافته متفاوت. --- ۶۲

- شکل (۳-۱۵): نمودار تابع $S(k)$ برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در $\rho^* = 0.5$ و دماهای متفاوت. ----- ۶۲
- شکل (۳-۱۶): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای مخلوط $\text{Na}_{0.5}\text{-Cs}_{0.5}$ در دمای 373 K با داده‌های تجربی [۷۷]. ----- ۶۴
- شکل (۳-۱۷): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای مخلوط $\text{Na}_{0.5}\text{-Cs}_{0.5}$ در دمای 423 K و چگالی mol/L^{-1} با داده‌های تجربی [۷۷]. ----- ۶۴
- شکل (۳-۱۸): نمودار تابع $S(k)$ مخلوط $\text{Cs}_x\text{-Rb}_{x-1}$ در سه ترکیب (کسر مولی) مختلف در دمای 1000 K و چگالی کاهش یافته‌ی $\rho^* = 0.5$. ----- ۶۶
- شکل (۳-۱۹): نمودار تابع $S(k)$ مخلوط $\text{Na}_x\text{-Cs}_{x-1}$ در سه ترکیب مختلف در دمای 800 K و چگالی کاهش یافته‌ی $\rho^* = 0.5$. ----- ۷۰
- شکل (۳-۲۰): مقایسه نمودار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای مخلوط $\text{Na}_{0.1}\text{-Cs}_{0.9}$ در دمای 373 K با داده‌های تجربی [۷۷]. ----- ۶۹
- شکل (۳-۲۱): مقایسه نمودار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای مخلوط سیال $\text{Na}_{0.3}\text{-Cs}_{0.7}$ در دمای 373 K با داده‌های تجربی [۷۷]. ----- ۶۹
- شکل (۳-۲۲): نمودار تغییرات کمیت بین مولکولی K_{Mix} مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در محدوده‌ی دمایی $500\text{--}1600\text{ K}$. ----- ۷۰
- شکل (۳-۲۳): نمودار تغییرات ثابت A نسبت به دما در گستره‌ی دمایی $500\text{--}1600\text{ K}$. ----- ۷۲
- شکل (۳-۲۴): نمودار تغییرات ثابت B نسبت به دما در گستره‌ی دمایی $500\text{--}1600\text{ K}$. ----- ۷۲
- شکل (۳-۲۵): نمودار تغییرات قطر مولکولی مؤثر مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در گستره‌ی دمایی $500\text{--}1600\text{ K}$. ----- ۷۴
- شکل (پ-۱): نمودار $(Z-1)/\rho^2$ بر حسب $\frac{1}{\rho}$ به دست آمده از اطلاعات PVT روییدیم در گستره‌ی دمایی 500 تا 1600 کلوین و چگالی $10/462$ تا $16/950$ مول بر لیتر. ----- ۷۷
- شکل (پ-۲): مقایسه رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روییدیم در دمای 609 K و چگالی $12/870\text{ mol/L}^{-1}$ با داده‌های تجربی [۷۶]. ----- ۷۷
- شکل (پ-۳): مقایسه رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روییدیم در دمای 1142 K و چگالی $12/870\text{ mol/L}^{-1}$ با داده‌های تجربی [۷۶]. ----- ۷۸

فهرست جداول

- جدول (۱-۳): ضرایب محاسبه شده‌ی معادله‌ی حالت قطعی-بهداری برای مایع سدیم ----- ۴۵
- جدول (۲-۳): مقادیر σ_{eff} و ε_{eff} کاهش یافته برای سدیم در گستره‌ی دمایی K ۱۶۰۰-۵۰۰ و چگالی mol L^{-1} ----- ۴۶
- جدول (۳-۳): مقادیر d و K_{eff} برای سدیم در محدوده‌ی دمایی K ۱۶۰۰-۵۰۰ و چگالی mol L^{-1} ----- ۴۸
- جدول (۴-۳): مقادیر ε_{Mix} و σ_{Mix} برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ ب در محدوده‌ی دمایی K ۱۶۰۰-۵۰۰ و چگالی mol L^{-1} ----- ۵۶
- جدول (۵-۳): مقادیر d_{Mix} و K_{Mix} برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در محدوده‌ی دمایی K ۱۶۰۰-۵۰۰ و چگالی mol L^{-1} ----- ۵۷
- جدول (۶-۳): مقادیر d_{Mix} و K_{Mix} مخلوط $\text{Cs}_x\text{-Rb}_{x-1}$ برای مقادیر مختلف x در دمای ۱۰۰۰ K و چگالی کاهش یافته‌ی $\rho^*=0/5$ ----- ۶۵
- جدول (۷-۳): مقادیر d_{Mix} و K_{Mix} مخلوط $\text{Na}_x\text{-Cs}_{x-1}$ برای مقادیر مختلف x در دمای ۸۰۰ K و چگالی کاهش یافته‌ی $\rho^*=0/5$ ----- ۶۵
- جدول (پ-۱): ضرایب محاسبه شده‌ی معادله‌ی حالت قطعی-بهداری برای مایع روبیدیم ----- ۷۹
- جدول (پ-۲): مقادیر σ_{eff} و ε_{eff} برای روبیدیم در گستره‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین و چگالی ۱۰/۴۶۲ تا ۱۶/۹۵۰ مول بر لیتر ----- ۸۰
- جدول (پ-۳): مقادیر d و K_{eff} برای روبیدیم در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین و چگالی ۱۰/۴۶۲ تا ۱۶/۹۵۰ مول بر لیتر ----- ۸۱
- جدول (پ-۴): مقادیر کمیت‌های ثابت‌های A و B در گستره‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین ----- ۸۲

فصل اول: مبانی نظری

۱-۱- حالت فیزیکی ماده

ذرات تشکیل دهنده‌ی هر ماده (مولکول، یون، اتم) قابلیت تاثیر متقابل روی یکدیگر دارند. انرژی جنبشی ذرات تمایل به دور نگه داشتن مولکول‌ها دارد اما انرژی چسبندگی بین مولکولی آنها را در کنار هم قرار می‌دهد. تعادل بین این دو انرژی، حالت فیزیکی ماده را مشخص می‌کند. تمایز بین حالات مختلف ماده بر پایه تفاوت‌های کیفی در خواص توده‌ی آن استوار است. براین اساس در حالت جامد، نیروهای جاذبه بین ذرات تشکیل دهنده‌ی ماده (یون‌ها، اتم‌ها، مولکول‌ها) بیشتر از نیروی دافعه بین آنها است که موجب سخت شدن جسم و مانع جاری شدن ذرات جامد می‌گردند. جامدات بر حسب خواص فیزیکی و شیمیایی به دو دسته‌ی بلوری و آمورف تقسیم می‌شوند. جامدات بلوری، دارای ساختاری منظم و با قاعده هستند. اما در جامدات آمورف، هیچ آرایش منظمی دیده نمی‌شود بلکه دارای ساختاری بی‌نظم و بی‌قاعده هستند. مولکول‌های ماده جامد آزادانه به اطراف خود حرکت نمی‌کنند بلکه، در مکان‌های خاصی قرار می‌گیرند و فقط می‌توانند در اطراف این مکان‌ها حرکت نوسانی رفت و برگشتی بسیار کوچک انجام دهند. این حرکت نوسانی، به ویژه در جامدات بلوری، کاربردهای علمی و صنعتی زیادی را برای این حالت از مواد به همراه دارد [۱].

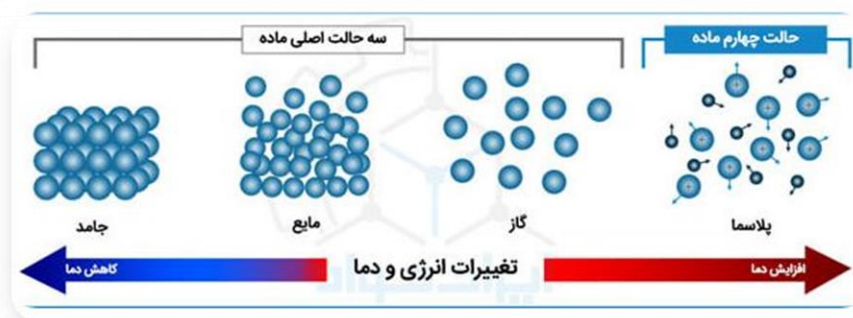
در حالت مایع، نیروهای جاذبه بین مولکول‌ها غالب بر انرژی جنبشی بین مولکول‌ها است که موجب حرکت مولکول‌ها در فواصل بسیار نزدیک در اطراف هم می‌گردد. بنابراین، مایع در دمای معین از حجم مشخصی برخوردار است. مولکول‌های مایع به آسانی در پیرامون خود حرکت می‌کنند و به سهولت جریان (شارش) پیدا می‌کنند. لذا مایعات شکل ظرف خود را می‌گیرند و شکل معینی ندارند. فاصله مولکول‌های مایع در مقایسه با مولکول‌های گاز خیلی کم بوده لذا برهم‌کنش‌های بین مولکولی در مایعات مهم است [۲].

در حالت گازی، انرژی جنبشی بین مولکول‌ها به حدی بالا است که بر نیروهای بلند برد بین مولکولی غلبه می‌کند. گازها ساختار و حجم معینی ندارند و کل محیط اطراف خود را اشغال می‌کنند. چون

^۱Flow

مولکول‌های گازی بیشترین فاصله را از یکدیگر دارند از چگالی پائینی برخوردار هستند. لذا مولکول‌ها بر یکدیگر اثر کمی داشته و برهم‌کنش‌های ضعیفی بین مولکول‌های گازی حاکم است. مولکول‌های گازی به سرعت حرکت می‌کنند و توزیع ذرات در گازها کاملاً تصادفی و بی‌نظم است، چون حجم گازها در مقایسه با فاصله بین مولکول‌ها کوچک است. در یک گاز ایده‌آل، به عنوان یک مدل ساده، می‌توان از برهم‌کنش‌های بین مولکولی صرف نظر کرد و با توجه به معادله‌ی حالت گاز ایده‌آل خواص ترمودینامیکی آن‌ها را به دست آورد [۳،۲].

پلازما یا به عبارت دیگر گاز داغ یونیزه شده، در دماهای بالا یعنی شرایطی که انرژی به شدت بالا است تشکیل می‌شود. پلازما از انرژی بسیار زیادی برخوردار است که باعث می‌شود الکترون‌های خارجی از اتم جدا شده و تشکیل یک گاز با انرژی بالا و یون‌های باردار را می‌دهد. این یون‌های باردار پلازما را از نظر الکتریکی رسانا کرده و به واسطه رفتار متفاوت پلازما با گازها، پلازما به عنوان حالت چهارم ماده در نظر گرفته می‌شود [۴].



شکل (۱-۱): نمایشی از رفتار ذرات در چهار فاز (جامد، مایع، گاز، پلازما).

۱-۲- سیال

سیال انبوهی از مولکول‌ها با حرکت ثابت است که متوسط مسیر آزاد مولکولی در آنها حدود 0.06 میلی‌متر می‌باشد. در تعریفی دیگر، سیال شامل ذراتی است که به آسانی حرکت کرده و موقعیت نسبی ذرات بدون جدایی جرم تغییر می‌کند و علاوه بر این، سیال در برابر فشار مقاوم نبوده و به راحتی جاری می‌شود [۵،۶].

سیالات شامل مایعات و گازها می شوند که مایعات از مقاومت خوبی در مقابل فشار و متراکم شدن برخوردارند و شکل خود را مطابق شکل ظرف با یک سطح آزاد در بالا تغییر می دهند. بر خلاف مایعات، گازها در مقابل فشار و متراکم شدن مقاوم نبوده و ظرف پیرامون خود را بدون هیچ سطح آزادی پر می کنند. لذا تراکم پذیری یک ویژگی مهم سیال به شمار می آید. یک جسم جامد کشسان در مقابل تنش برشی، کششی و فشاری از خود مقاومت نشان می دهد ولی یک سیال تنها در برابر فشرده شدن مقاومت می کند. به بیان دیگر در مقابل تراکم، فشار سیال افزایش می یابد که این ویژگی به تراکم ناپذیری موسوم است و به طور کلی مایعات به سیالات تراکم ناپذیر و گازها به سیالات تراکم پذیر موسوم هستند [۲].

۱-۳- برهم کنش های بین مولکولی

فهم نیروهای بین مولکولی برای درک خواص استاتیکی و دینامیکی مایعات، جامدات و گازها از اهمیت بسزایی برخوردارند. پیش بینی و شرح خیلی از پدیده های در برگیرنده ی مولکول ها و اتم ها به دانشی از نیروهای بین مولکولی بستگی دارد. همچنین این نیروها مشخص کننده ی خواص تعادلی و غیرتعادلی هستند [۷]. جهت و اندازه نیروهای بین مولکولی به فاصله ی بین مولکول ها و گاهی جهت گیری نسبی آن ها بستگی دارند. نیروهای بین مولکولی از نوع دافعه یا جاذبه هستند و معمولاً به دودسته تقسیم می شوند: نیروهای بلند برد و نیروهای کوتاه برد. نیروهای کوتاه برد زمانی مؤثر هستند که ابرهای الکترونی دو مولکول تا حدی به یکدیگر نزدیک شده و هم پوشانی بین آن ها اتفاق بیافتد. آنگاه اصل طرد پائولی^۱ از اشغال ناحیه هم پوشانی توسط دیگر الکترون ها جلوگیری کرده و چگالی الکترونی در این محدوده کاهش می یابد. در نتیجه یک نیروی دافعه شدید بین این مولکول ها برقرار می شود. اما نیروهای بلندبرد زمانی که هم پوشانی الکترونی کم باشد اهمیت پیدا می کنند [۸].

^۱Pauli exclusion principal

ساختار همه‌ی مواد به واسطه‌ی وجود نیروهای بین‌مولکولی حفظ می‌شوند لذا لازم است در مورد برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی که عامل اساسی در نظریه‌های شبیه‌سازی مولکولی و مدرن هستند [۹]، و بسیاری از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ماده به آن‌ها وابسته‌اند توضیحات بیشتری ارائه گردد.

تلاش‌های متعددی در ارتباط با مدل پتانسیل برهم‌کنش دوتایی (جفت) انجام شده است از این رو معرفی یک تابع معین برای پتانسیل برهم‌کنش که با نتایج به دست آمده از داده‌های تجربی برای خصوصیات تعادلی^۱ و خصوصیات انتقالی توافق خوبی داشته باشد بسیار دشوار است هم‌چنین پیدا کردن پتانسیلی که در ناحیه‌ی گسترده‌ای از حالات ترمودینامیکی متفاوت دقیق باشد خیلی مهم است. از این جهت مدل‌های مختلفی برای نمایش برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی پیشنهاد شده است. مهم‌ترین این توابع پتانسیل برهم‌کنش عبارتند از: پتانسیل کرات نرم^۲ (SS)، پتانسیل کرات سخت^۳ (HS)، پتانسیل لنارد-جونز^۴ (LJ)، پتانسیل چاه مربعی^۵ (SW)، پتانسیل یوکاوا^۶ (Yu)، پتانسیل ساترلند^۷ (ST) و ... در بخش بعدی برخی از این مدل‌های پتانسیل جفت که برای مطالعات ساختاری و محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیالات به کار می‌روند به اختصار شرح داده می‌شود.

۱-۳-۱- پتانسیل کرات سخت

ساده‌ترین مدل پتانسیل معرفی شده برای شرح برهم‌کنش میان ذرات مدل پتانسیل کرات سخت است. طبق این مدل پتانسیل، تا وقتی که دو مولکول با هم هیچ‌گونه تماسی نداشته باشند انرژی برهم‌کنشی میان آنها

¹ Equilibrium

² Soft-Sphere

³ Hard-Sphere

⁴ Lennard-Jones

⁵ Square-Well

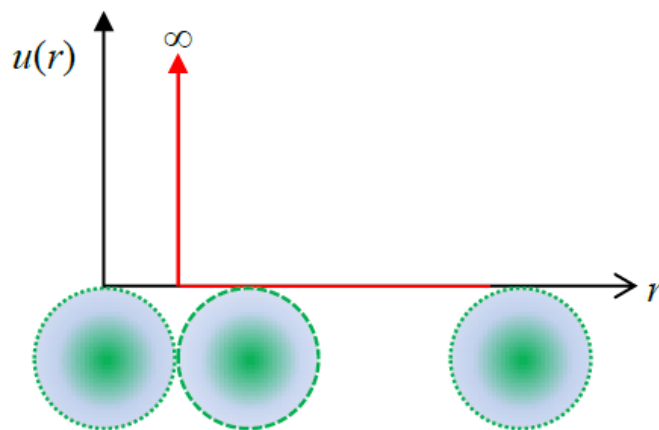
⁶ Yukawa

⁷ Sutherland

وجود نخواهد داشت اما با کوچکترین تماس دو مولکول با یکدیگر، پتانسیل با شیب تندی افزایش می‌یابد. مدل پتانسیل کرات سخت از دیدگاه ریاضی به صورت زیر است:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (۱-۱)$$

که σ قطر مولکولی^۱ برخورد است. همان‌طور که مشخص است در این مدل پتانسیل سهمی برای جاذبه بین‌مولکولی در نظر گرفته نشده و فقط اثرات دافعه‌ی شدید با شیب تندتری نسبت به مولکول‌های واقعی وجود دارد. دانشمندان نظری از این مدل پتانسیل غالباً برای فهم عمومی مطالب بهره می‌برند [۹].



شکل (۲-۱): تابع انرژی پتانسیل جفت کرات سخت [۸].

۱-۳-۲- پتانسیل کرات نرم

یک اصلاح ساده در پتانسیل کرات سخت، آن را به مدل پتانسیل کرات نرم تبدیل می‌کند. در پتانسیل کرات نرم همانند پتانسیل کرات سخت سهمی برای جاذبه بین‌مولکولی وجود ندارد اما از شیب تند دافعه مدل پتانسیل کرات سخت کاسته شده است. عبارت ریاضی این پتانسیل به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$u(r) = \frac{K}{r^n} = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad n > 3 \quad (۲-۱)$$

^۱Molecular diameter

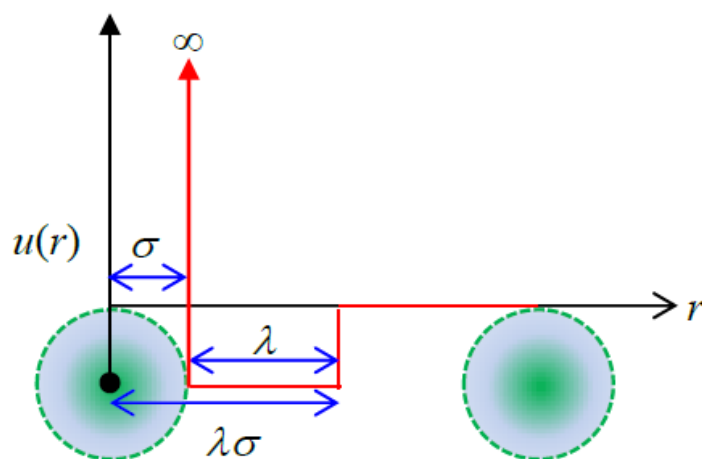
که ε عمق چاه پتانسیل^۱ و K یک ثابت است [۱۰].

۳-۳-۱- پتانسیل چاه مربعی

پتانسیل چاه مربعی ساده‌ترین مدلی است که هم سهم نیروهای جاذبه و هم سهم نیروهای دافعه به خوبی در آن لحاظ شده است. عبارت ریاضی برای بیان این مدل پتانسیل به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (3-1)$$

در معادله (۳-۱)، λ عرض چاه پتانسیل^۲ است. این پتانسیل در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌کنیم که در این مدل پتانسیل در فواصل کوچکتر از قطر مولکولی و بزرگتر از چند قطر مولکولی رفتاری شبیه پتانسیل کرات سخت دارد اما در محدوده فواصل بزرگتر از قطر مولکولی و کوچکتر از چند قطر مولکولی رفتاری متفاوت از کرات سخت دارد. این مدل پتانسیل برای توضیح مولکول‌های پیچیده و محاسبه‌ی خواص انتقالی به کار برده می‌شود [۸].



شکل (۳-۱): تابع انرژی پتانسیل چاه مربعی [۸].

^۱Width of the potential well

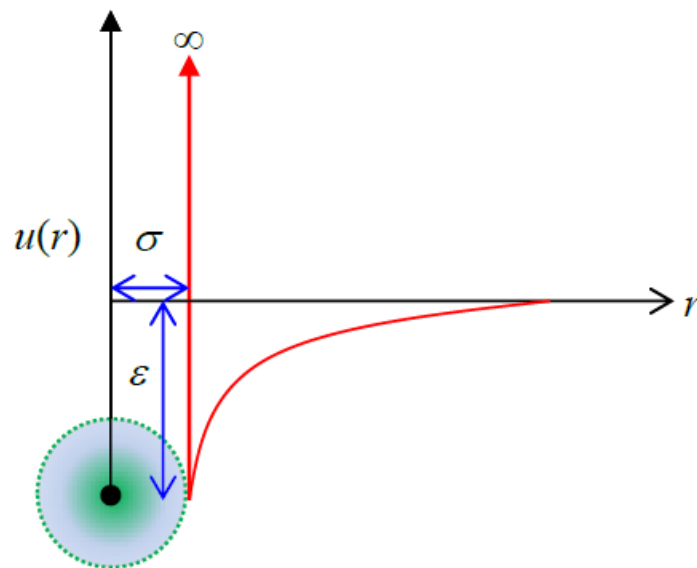
^۲Well-depth

۱-۳-۴- پتانسیل ساترلند

در مدل پتانسیل ساترلند یا مدل کرات سخت همراه جاذبه، برای فواصل کوچکتر از قطر مولکولی همانند مدل پتانسیل کرات سخت، دافعه‌ی بی‌نهایتی وجود دارد اما برای فواصل مساوی و بزرگتر از قطر مولکولی سهم جاذبه به آهستگی و به طور پیوسته با افزایش r کاهش می‌یابد. عبارت ریاضی این مدل پتانسیل به صورت زیر بیان می‌شود [۱۰]:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m & r \geq \sigma \end{cases} \quad (۴-۱)$$

که در این مدل پتانسیل، m عدد صحیحی است و معمولاً مقدار آن برابر ۶ انتخاب می‌شود [۱۰].



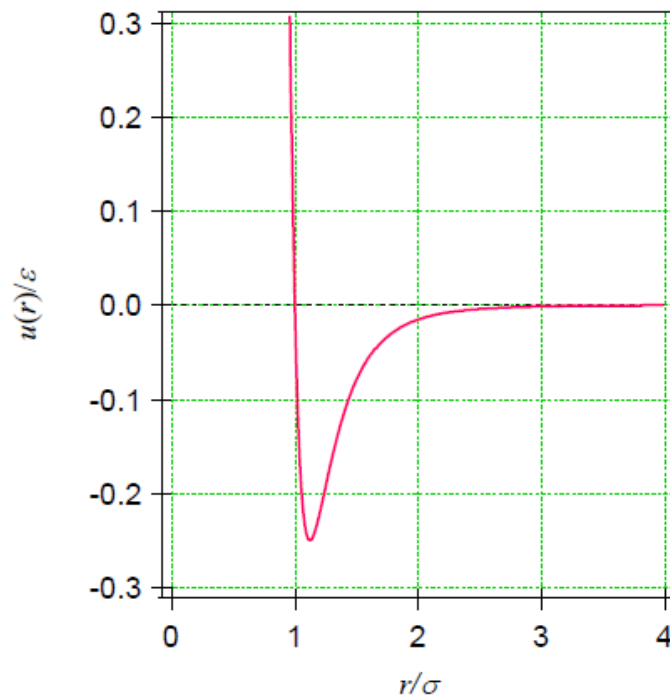
شکل (۴-۱): تابع انرژی پتانسیل جفت ساترلند [۸].

۱-۳-۵- پتانسیل لنارد-جونز

پتانسیل لنارد-جونز، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی سیستم را به خوبی نشان می‌دهد، به طوری که خواص ترمودینامیکی محاسبه شده از آن با مقادیر سیستم‌های واقعی بسیار نزدیک است. در این مدل سهم برهم‌کنش‌های جاذبه و دافعه به خوبی لحاظ شده است. پتانسیل لنارد-جونز (۶-۱۲) که متداول‌ترین شکل این پتانسیل است به صورت زیر نمایش داده می‌شود [۱۰]:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (۵-۱)$$

که در این معادله، r فاصله‌ی بین دو ذره می‌باشد. لازم به ذکر است استفاده از این مدل واقع بینانه در کنار مدل‌های برهم‌کنش ساده نظیر آنچه بالا ذکر کردیم در مطالعه‌ی سیستم‌های چگال ضروری است. در شکل (۵-۱) تابع پتانسیل لنارد-جونز (۶-۱۲) کاهش یافته $(u(r)/\varepsilon)$ بر حسب فاصله‌ی کاهش یافته (r/σ) نشان داده شده است [۱۱].



شکل (۵-۱): تابع انرژی پتانسیل لنارد جونز (۶-۱۲) [۱۱].

۱-۳-۶- پتانسیل مغزی سخت یوکاوا

این پتانسیل یکی از پرکاربردترین مدل‌ها در توصیف برهم‌کنش‌های سیستم‌های فیزیکی است. عبارت ریاضی این مدل به صورت زیر نمایش داده می‌شود [۱۴-۱۲]:

$$u(y) = \begin{cases} \infty & y \leq 1 \\ -\varepsilon \frac{[-\lambda(y-1)]}{y} & y > 1 \end{cases} \quad (۶-۱)$$

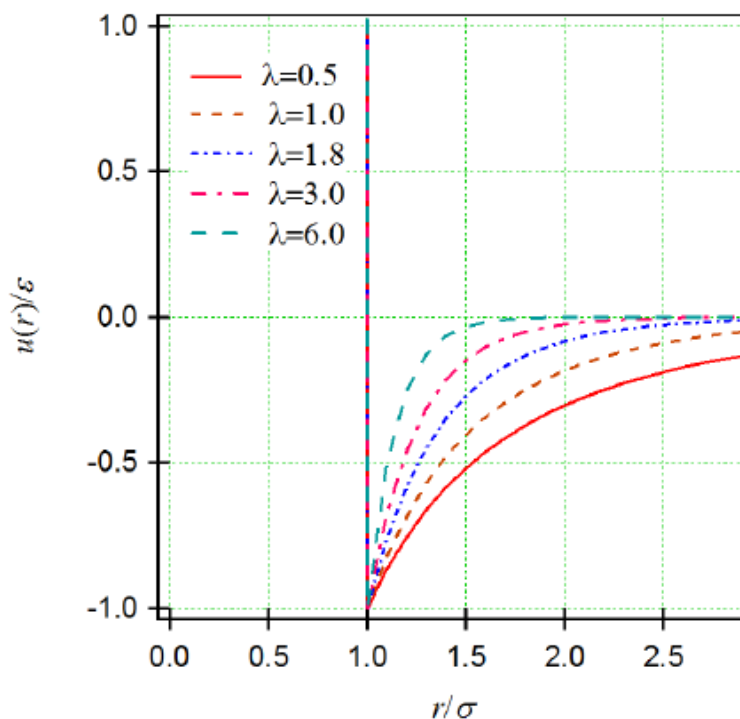
در این رابطه، $y = \frac{r}{\sigma}$ است و λ جاذبه‌ی پتانسیل یوکاوا را نشان می‌دهد. این مدل پتانسیل از ویژگی‌های زیر برخوردار است:

- با تغییر پارامتر λ ، قادر است برهم‌کنش بین مولکولی سیستم‌های مختلف فیزیکی را توصیف کند و بدین ترتیب از پتانسیل‌های انعطاف‌پذیر است [۱۴].
- برای سامانه‌های مختلف مانند پلیمرها، سیالات ساده، سیالات چگال، امولسیون‌ها، فلزات مایع، پروتئین‌های کروی، الکترولیت‌های قوی و کلویدها قابل استفاده است.
- از آنجایی که از هر دو جمله‌ی جاذبه و دافعه برخوردار است، به نحو مطلوبی برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی را نشان داده و پدیده‌های فیزیکی را توضیح می‌دهد.
- از دیدگاه تئوری، مهم‌ترین ویژگی پتانسیل یوکاوا مغزی سخت آن است که در چارچوب نظریه‌ی تقریب میانگین کروی، دارای حل تحلیلی است [۱۵] که برای اولین بار توسط وایسمن^۱ ارائه شد [۱۶].

لازم به یادآوری است که پتانسیل یوکاوا زمانی که λ به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، به پتانسیل کره سخت تبدیل می‌شود. این مطلب در شکل (۶-۱) به تصویر کشیده شده است. همان‌طور که از شکل (۶-۱) مشخص

^۱Waisman

است با افزایش λ ، جاذبه‌ی بین ذره‌ای کاهش یافته و پتانسیل یوکاوا تقریباً شکل پتانسیل کره‌ی سخت را به خود می‌گیرد.



شکل (۶-۱): تابع انرژی پتانسیل یوکاوا برای λ های متفاوت [۱۱].

۴-۱- نظریه سیال چگال^۱

مایعات یا سیالات چگال از دو مشخصه مهم برخوردار هستند. که این دو مشخصه عبارتند از:

- ۱- غالب بودن نیروهای دافعه‌ی کوتاه برد بر نیروهای جاذبه بلند برد که موجب می‌شود تراکم به سختی انجام شود.

^۱Dense Fluid

۲- وجود برهم‌کنش یکسان بین جفت‌های تشکیل دهنده سیستم که منشأ آن اثر ضعیف نیروهای بلند برد ضعیف است.

مطالعه و بررسی رفتار ترمودینامیکی سیال‌های چگال، به دلیل پیچیدگی برهم‌کنش بین مولکول‌های بسیار دشوار است اما به طور تجربی مشاهده شده است که سیالات چگال از یکسری قاعده‌بندی‌های^۱ سازمان یافته‌ای مانند معادله مارناگان^۲، معادله تیت^۳، خط زینو^۴، قاعده هوانگ و اکانل^۵ و قانون قطرهای محدود به خط راست^۶ پیروی می‌کنند. اساساً بررسی و مطالعه سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی بسیار دشوار است چراکه توزیع ذرات در سامانه نه مثل جامدات به صورت منظم و نه مثل گاز رقیق به صورت کاملاً بی‌نظم است. به عبارتی در سیستم‌های چگال، نه نظم سراسری (حالت بلوری) و نه بی‌نظمی کامل (توزیع تصادفی) وجود دارد و فقط یک نظم موضعی حاکم است [۱۰].

نقش نیروهای دافعه و جاذبه در ساختار سیال‌های متراکم تا حوالی سال ۱۹۷۰ مشخص نبود اما در سال‌های گذشته از کامپیوترهای پیشرفته و روش‌های شبیه سازی مولکولی^۷ مانند دینامیک مولکولی^۸ (MD) و مونت کارلو^۹ (MC) به طور گسترده‌ای برای محاسبه‌ی خواص انتقالی و ترمودینامیکی سیالات استفاده شده است [۱۷]. براساس این مطالعات در سیالات چگال، نظم ذرات، موضعی و کوتاه برد است و بدین ترتیب نیروهای کوتاه برد بین مولکولی در سیالات چگال نقش اصلی را برعهده دارند [۱۹، ۱۸]. برای اثبات این موضوع ورلت^{۱۰}

^۱Regularities

^۲Marnagan

^۳Tait

^۴Zeno-Line

^۵Huang and O. connell

^۶Law of restilinear diameter

^۷Molecular simulation

^۸Molecular dynamic

^۹Monte Carlo

^{۱۰}Verlet

فاکتور ساختار^۱ سیال را با استفاده از دینامیک مولکولی و انتخاب مدل پتانسیل لنارد-جونز (۶-۱۲) برای برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی یک سیستم مطالعه کرد و نتیجه گرفت در چگالی‌های بالا، فاکتور ساختار یک سیال واقعی به خوبی با فاکتور ساختار کرات سخت مطابقت دارد. در واقع علت پیچیدگی بررسی سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی این است که خواص سیالات چگال عمدتاً به رفتار دسته جمعی مولکول‌ها مربوط است زیرا حضور مولکول‌های همسایه در اطراف مولکول مرکزی، خواص آن نظیر توزیع بار الکتریکی را شدیداً تحت تاثیر قرار می‌دهد [۲۰، ۱۹]. هر چند در سال‌های گذشته تلاش‌های بسیاری برای محاسبه و مطالعه‌ی خواص ترمودینامیکی و ترموفیزیکی سیالات چگال صورت گرفته ولی مطالعات در این زمینه به شناخت و توسعه بیشتری احتیاج دارد. هدف اصلی از شرح مکانیک آماری^۲ در این زمینه، برقراری پیوستگی بین خواص ماکروسکوپی قابل مشاهده با جزئیات بین مولکولی ذرات سیستم است. بنابراین برای تعریف خواص ترمودینامیکی و ساختار این سیالات نظریه‌های متفاوتی مانند معادله حالت ویرال^۳ و نظریه لنارد-جونز-دونشایر^۴ و ... پیشنهاد شده است [۲۲، ۲۱]. امروزه بررسی ساختار سیال‌های چگال با استفاده از آزمایشات پراکندگی^۵ نوترونی و اشعه‌ی X- و پی بردن به نظم کوتاه برد در این سیالات سبب ارائه نظریه‌های جدیدی بر اساس توابع توزیع گردیده است.

۱-۴-۱- تابع توزیع شعاعی^۶

یکی از روش‌های جدید مطالعه سیالات به کارگیری توابع توزیع است. تابع همبستگی جفت^۷ یا تابع توزیع شعاعی (*RDF*) مهم‌ترین تابع توزیعی است که برای مطالعه سیالات چگال به کار برده می‌شود. این تابع از

^۱Structure factor

^۲Statistical mechanics

^۳Virial equation state

^۴Lennard-Jones-Devonshire

^۵Scattering

^۶Radial distribution function

^۷Pair correlation function

اهمیت خاصی در نظریه سیالات چگال برخوردار است زیرا اگر انرژی سیستم N ذره‌ای با تقریب جمع پذیر جفت گونه^۱ در نظر گرفته شود، در این صورت می‌توان تمام پارامترهای ترمودینامیکی سیال را برحسب این تابع محاسبه کرد. تابع توزیع شعاعی، $g(r)$ ، در واقع پل ارتباطی اساسی میان خواص ترمودینامیکی ماکروسکوپی و برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی سیالات می‌باشد و احتمال یافتن یک مولکول در فاصله‌ی تعیین‌شده، r ، از مولکول مرکزی (مرجع) در توزیع یکنواختی از مولکول‌ها را نشان می‌دهد. در عمل می‌توان چنین گفت که این تابع نمایانگر چگالی موضعی مولکول‌ها در تعادل و در فاصله r از مولکول مرکزی است. تابع همبستگی برای n ذره به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$g^n(r_1, \dots, r_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{\beta U_N(r)} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (۷-۱)$$

در این معادله $\beta = 1/k_B T$ ، k_B ثابت بولتزمن، $U_N(r)$ پتانسیل برهم‌کنش N ذره، Z_N انتگرال پیکربندی، V حجم و T دما است. چنانچه در معادله‌ی (۷-۱)، n برابر ۲ باشد، تابع توزیع شعاعی جفت $g^2(r_1, r_2)$ به دست می‌آید. در سیالات تشکیل شده از مولکول‌های متقارن کروی، تابع توزیع شعاعی جفت به فاصله‌ی بین مولکول‌های ۱ و ۲، r_{12} ، وابسته است. به طور معمول برای سادگی r_{12} را r و تابع توزیع شعاعی را به جای $g^2(r_1, r_2)$ با $g(r)$ نشان می‌دهند [۱۰].

در فاصله‌های بین‌مولکولی زیاد انتظار می‌رود که وابستگی‌های ساختاری از بین بروند، بدین معنی که ساختار سیال مشابه ساختار گاز ایده‌ال می‌شود. در این حالت $U_N(r) = 0$ خواهد بود و معادله‌ی (۷-۱) به صورت زیر درخواهد آمد:

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \dots \int dr_3 \dots dr_N}{\int \dots \int dr_1 \dots dr_N} = \frac{N(N-1)V^{N-2}}{\rho^2 V^N} \quad (۸-۱)$$

$$g(r) = 1 - \frac{1}{N} \approx 1$$

^۱Pairwise additive approximation

معادله‌ی (۸-۱) نشان می‌دهد در غیاب نیروهای بین‌مولکولی، هر مولکول با احتمال یکسان در هرجایی از سیستم نسبت به مولکول مرکزی یافت می‌شود. به عبارت دیگر احتمال یافتن یک مولکول در فاصله r از مرکز مولکول دیگر با چگالی سیستم برابر است. در این صورت اصطلاحاً گفته می‌شود که سیستم بدون ساختار^۱ است.

در هر توزیع تصادفی که نشان‌دهنده‌ی عدم وجود برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی است، یعنی زمانی که r به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، $g(r)$ برابر یک است. ولی در سیال واقعی با پتانسیل برهم‌کنش بین‌مولکولی، احتمال یافتن مولکولی در واحد حجم در فاصله‌ی r از مرکز مولکول مرجع، با چگالی سیستم برابر نیست [۲۳].

مهم‌ترین ویژگی‌های تابع توزیع شعاعی جفت را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

۱- تابع $g(r)$ به طور تجربی با استفاده از روش‌های پراش اشعه-X و پراش نوترون قابل تعیین است که از مهم‌ترین ویژگی‌های تابع $g(r)$ به شمار می‌رود. در جامدات به خاطر نظم بلند برد موجود، الگوی منظمی از پراش حاصل می‌شود، اما در مایعات به دلیل نظم کوتاه برد یا بی‌نظمی موجود در سیستم، الگوی پیچیده‌تری به دست می‌آید.

۲- از ویژگی‌های دیگر تابع توزیع شعاعی پذیرفتن تقریب جمع پذیر جفت گونه برای پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی می‌باشد. که می‌توان تمامی خواص ترمودینامیکی سیستم مانند فشار، انرژی و... را بر حسب تابع توزیع شعاعی محاسبه کرد.

۳- با به کار بردن روش‌های معکوس^۲ می‌توان اطلاعات نیروهای بین‌مولکولی نهفته در این تابع را استخراج کرد.

^۱Structureless

^۲Inversion methods

۴- زمانی که در یک سیال، نوع نیروهای بین مولکولی با تغییر شرایط ترمودینامیکی سیستم تغییر می‌کند، تابع توزیع شعاعی تغییر اساسی می‌کند که با بهره بردن از آن می‌توان تبدیل فازها را پیش بینی نمود.

۵- این تابع، نقش مهمی در پیشرفت نظریه‌های مختلف مکانیک آماری سیالات چگال ایفا می‌کند.

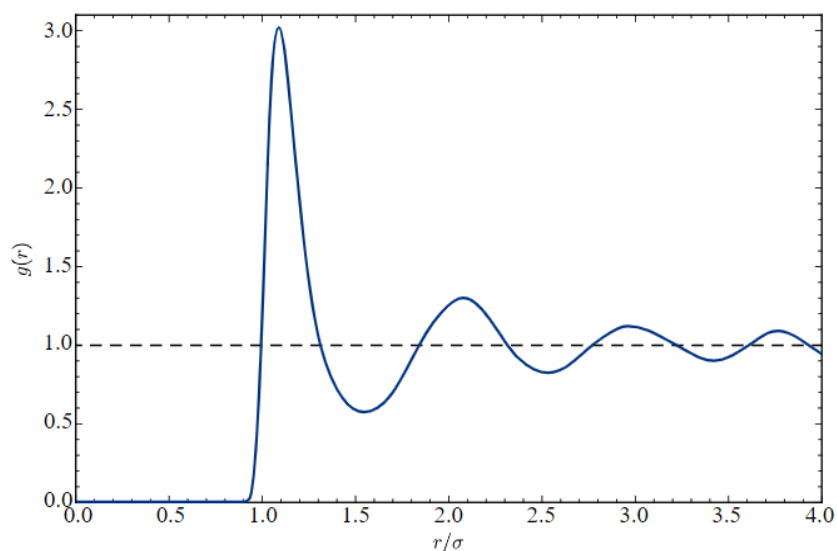
تابع توزیع شعاعی یک سیال چگال در دما و چگالی مشخص در شکل (۷-۱) نشان داده شده است. قله‌های ظاهر شده در این شکل، نشان‌دهنده‌ی این مطلب هستند که مولکول‌ها به صورت لایه‌هایی در اطراف مولکول مرکزی قرار گرفته‌اند. قله‌های ظاهر شده در فاصله‌های دورتر نظم بیشتری در ساختار ماده را نشان می‌دهند. با افزایش فاصله نوسانات این تابع میرا می‌شود، که نشان‌دهنده‌ی نظم کوتاه بردی است که در مایعات تا حدود سه لایه وجود دارد [۲۴]. همان‌طور که در شکل (۷-۱) هم به تصویر کشیده شده است تابع توزیع شعاعی دارای یک قله‌ی بلند و تعدادی نوسانات میرا با دامنه‌ی کم‌تر حول مقدار $g(r)=1$ هستند. قله‌ی اول که در اطراف کمینه‌ی چاه پتانسیل، r_0 ، قرار دارد مربوط به اولین لایه نسبت به مولکول مرکزی است و سطح زیر قله‌ی اصلی با عدد کئوردیناسیون^۱ N ، برابر است:

$$N = 4\pi \int_0^{r_0} g(r)r^2 dr \quad (9-1)$$

و قله‌های بعدی لایه‌های همسایه بعدی نسبت به مولکول مرکزی را نشان می‌دهند. مشاهده می‌کنید که مولکول مرکزی در نحوه‌ی چیدمان چندلایه‌ای مجاور نقش دارد و به عبارت دیگر نظم منطقه‌ای ایجاد می‌کند. با افزایش فاصله از مولکول مرکزی جاذبه بین مولکولی کاهش یافته و پهنای پیک اول و ارتفاع پیک‌های بعدی کم شده، به طوری که نظمی مشاهده نمی‌شود و همبستگی بین مولکول مرکزی و مولکول‌های دیگر وجود ندارد. به این فاصله، یعنی بیش‌ترین فاصله‌ای که یک مولکول بر مولکول دیگر تأثیر می‌گذارد اصطلاحاً طول همبستگی^۲ می‌گویند [۲۶، ۲۵، ۱۰].

^۱ Coordination number

^۲Correlation length



شکل (۷-۱): تغییرات تابع $g(r)$ بر حسب فاصله‌ی کاهش یافته $\frac{r}{\sigma}$ برای یک سیال نوعی در دما و چگالی مشخص.

۱-۴-۱-۱ روش‌های تعیین تابع توزیع شعاعی

اصولاً تابع توزیع شعاعی به سه روش تعیین می‌شود:

۱- روش‌های تجربی مبتنی بر آزمایشات پراکندگی اشعه‌ی X و پراکندگی نوترونی.

۲- روش‌های نظری مبتنی بر حل معادلات انتگرالی که خود به دو روش تقسیم می‌شود:

الف) روش‌های مبتنی بر تقریب انطباق^۱

ب) روش‌های مبتنی بر تابع همبستگی مستقیم^۲ و حل معادلات اورنشتن-زرنیک^۳

۳- روش‌های متفاوت شبیه سازی کامپیوتری (مونت کارلو و دینامیک مولکولی).

با توجه به اینکه تابع توزیع شعاعی به چگالی و دما وابسته است، برای اندازه‌گیری به روش تجربی باید آزمایش‌های مستقلی در هر چگالی و دما انجام داد بنابراین مقرون به صرفه نیست. از طرفی روش‌های

^۱ Superposition approximation

^۲ Direct correlation function

^۳ Ornstein-Zernike

شبیه سازی نیز به علت پیچیدگی محاسبات به زمان طولانی نیاز دارند. اما روش‌های مبتنی بر حل معادلات انتگرالی سریع‌ترین روش برای تعیین تابع توزیع شعاعی هستند [۲۸،۲۷].

۱-۴-۲- تابع همبستگی مستقیم و غیرمستقیم

دومین روش برای تعیین تابع توزیع شعاعی، استفاده از تابع همبستگی مستقیم و غیر مستقیم است. تابع همبستگی مستقیم، DCF، تابعی کلیدی و مهمی در تئوری ساختار مایعات است که بسیاری از محققین نظیر هندرسون^۱، ورلت، استل^۲ و ایوانس^۳ به مطالعه در مورد آن پرداخته‌اند [۲۹-۳۱،۲]. همچنین نظریه‌های مختلفی مانند هایپرنتدچین (HNC)^۴، پرکاش-ایویک (PY)^۵ و ... برای تابع همبستگی مستقیم معرفی شده‌اند. تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ ، برای اولین بار توسط اورنشتین و زرنیک (OZ) در سال ۱۹۱۴ در مطالعه پدیده‌ی افت‌وخیز حالت بحرانی ارائه شد [۳۲]. تابع همبستگی مستقیم، با تابع همبستگی کل، $h(r)$ ، در ارتباط است. این تابع اثر مولکول ۱ را بر روی مولکول ۲ که با فاصله‌ی r از یکدیگر قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد، تابع همبستگی کل به صورت زیر بیان می‌شود:

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (۱۰-۱)$$

تابع همبستگی کل از رفتاری همانند تابع توزیع شعاعی برخوردار است. با این تفاوت که برخلاف تابع $g(r)$ زمانی که فاصله‌ی بین دو ذره به سمت بی‌نهایت میل می‌کند تابع $h(r)$ ، به سمت صفر میل می‌کند.

اورنشتین و زرنیک تابع همبستگی کل را به دو سهم تقسیم کردند:

^۱ Henderson

^۲ Stell

^۳ Evans

^۴ Hyper-Netted Chain

^۵ Percus-Yevick

^۶ Critical fluctuation

۱- سهم تأثیر مستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ که کوتاه برد است و به عنوان تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ معرفی می شود.

۲- سهم تأثیر غیرمستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ که از برهم کنش سایر مولکول ها با مولکول ۱ نشأت می گیرد [۳۳].

معادله OZ به صورت زیر تعریف می شود:

$$h(r) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{32})dr_3 \quad (11-1)$$

معادله (۱۱-۱)، تعریف تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ ، بر حسب تابع همبستگی کل، $h(r)$ ، است که جمله اول سهم همبستگی مستقیم و جمله دوم سهم همبستگی غیرمستقیم تابع، $h(r)$ را نشان می دهد. با جای گذاری پیاپی تابع $h(r)$ در عبارت انتگرالی معادله (۱۱-۱)، می توان به معادله (۱۲-۱) رسید:

$$(12-1)$$

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{23})dr_3 + \rho^2 \int \int c(r_{13})c(r_{34})c(r_{42})dr_3dr_4 + \dots$$

برای یک گاز رقیق همه ی اثرات غیرمستقیم به صفر کاهش یافته و $h(r)$ به صورت زیر نشان داده می شود:

$$h(r) = c(r) = \exp(-\beta u(r)) - 1 \quad (13-1)$$

همان طور که پیش تر گفته شد تابع، $c(r)$ ، از اهمیت خاصی در تئوری سیالات چگال برخوردار است، که علت این مسأله را می توان با مزیت های این تابع مرتبط دانست. از جمله آن ها می توان به موارد زیر اشاره نمود:

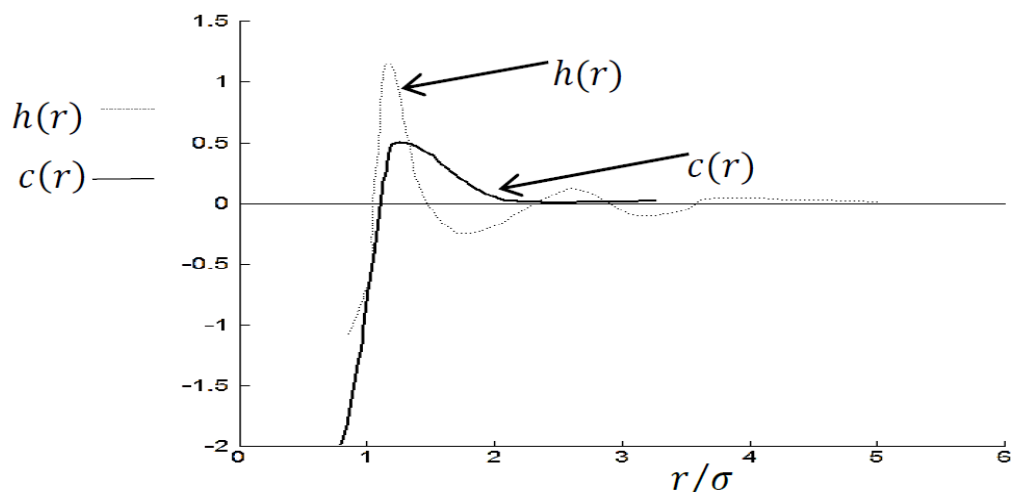
- تابع همبستگی مستقیم همیشه کوتاه برد است. شکل (۸-۱)، کوتاه برد بودن $c(r)$ را نشان می دهد.
- با توجه به اینکه تابع همبستگی مستقیم در قیاس با $h(r)$ یک تابع کوتاه برد است بنابراین، نظریه مایعات بر پایه این تابع به دقت تقریب های به کار برده حساس نیست. علاوه بر این می توان خواص ترمودینامیکی

سیال را با دقت بیشتر و بدون در نظر گرفتن تقریب جمع‌پذیری جفت گونه برای پتانسیل پیکربندی که

تقریب اصلی در تئوری تابع همبستگی است، محاسبه نمود [۳۴،۳۳،۲۹].

- تابع همبستگی مستقیم با استفاده از داده‌های تجربی از آزمایشات پراکندگی اشعه-X و نوترونی قابل محاسبه است.

- برعکس توابع $g(r)$ و $h(r)$ ، تغییرات $c(r)$ بر حسب فاصله، نوسانی نیست در نتیجه به دست آوردن عبارت تحلیلی بر حسب r برای آن در قیاس با توابع همبستگی کل و جفت بسیار راحت‌تر خواهد بود.



شکل (۸-۱): تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آن‌ها بر اساس فاصله کاهش یافته [۲۱].

در تابع $c(r)$ وقتی r به سمت بی‌نهایت میل می‌کند $c(r)$ به سمت صفر میل می‌رود اما رفتار این تابع وقتی r به سمت صفر میل می‌کند مجهول است [۳۳،۲]. همچنین به طور تجربی معلوم شده است که در سیال واقعی، $c(r)$ ، در فاصله‌های $r < \sigma$ و $r > \sigma$ دو رفتار متمایز از خود نشان می‌دهد. در فاصله‌های کمتر از قطر مولکولی، σ ، $c(r)$ منفی است سپس در اطراف σ تابع با شیب تیزی صعود کرده و تغییر علامت می‌دهد و در آخر، در فاصله‌های بیشتر از قطر مولکولی شبیه رفتار تابع f -مایر به نظر می‌رسد اگر چه تا حدی کوچک‌تر از آن است. زمانی که دما پایین باشد قسمت مثبت $c(r)$ ، یعنی دنباله‌ی تابع حائز اهمیت است. درحالی‌که در

دماهای بالا قسمت منفی $c(r)$ ، یعنی قسمت مغزی آن اهمیت بیشتری را دارد. همانند این روند برای تغییرات دانسیته هم مشاهده می‌شود، یعنی وقتی که دانسیته افزایش می‌یابد سهم دنباله یا همان قسمت مثبت تابع کوچک‌تر شده درحالی‌که سهم مغزی $c(r)$ افزایش می‌یابد. از این رو با تعیین عبارت تحلیلی $c(r)$ و با استفاده از معادله‌ی OZ، تعیین ساختار و خواص ترمودینامیکی سیال به صورت نظری امکان‌پذیر است [۳۶،۳۵،۲].

۱-۴-۳- فاکتور ساختار سیال

فاکتور ساختار استاتیک یک ماده در موضوعات بلورشناسی و فیزیک ماده چگال، وضعیت پراکندگی پرتو فرودی بر آن ماده را توصیف می‌کند [۳۷]. فاکتور ساختار، ابزار مفیدی در شرح تداخل امواج به دست آمده در آزمایشات پراش نوترون، الکترون و اشعه‌ی X می‌باشد [۳۸]. در سال‌های گذشته تلاش‌های متعددی در زمینه توصیف مایعات و فاکتور ساختار سیالات و اندازه‌گیری آن به وسیله‌ی روش پراکندگی نوترونی در دقت‌های بالا برای سیستم‌های متعددی به خصوص گازهای نجیب انجام شده است. به صورت کلی توصیف رفتار ساختار سیالات مولکولی به علت حضور گشتاور دو قطبی و چهار قطبی در مولکول‌های قطبی، ثابت دی‌الکتریک بسیار مشکل است و همان‌طور که ذکر شد، این کمیت به صورت تجربی از پراش تابش‌های نوترون و الکترومغناطیس تعیین می‌شود که به منبع نوترون و شتاب‌دهنده نیاز دارد، لذا اندازه‌گیری فاکتور ساختار کاری زمان بر است [۳۷-۳۹]. فاکتور ساختار کمیتی اساسی در تعیین همبستگی و نحوه‌ی توزیع بین ذرات تشکیل‌دهنده‌ی یک مایع یا به عبارتی ساختار سیال است. در مایعات به علت وجود بی‌نظمی موضعی ذرات، الگوی پیچیده‌ای از پراش به دست می‌آید. هرچند بررسی این الگو به نظم کوتاه برد در مایعات اشاره دارد [۴۱،۴۰].

در آزمایشات اندازه‌گیری فاکتور ساختار، امواج پراکنده شده از ذرات متفاوت هم قادر به تداخل باهم هستند. لذا توزیع شدت پراکندگی در فواصل دور از مرکز پراش دارای دو سهم کاملاً متفاوت است. یکی پراکندگی مستقل از N ذره که با شدت پراکندگی زمینه، I_0 مشخص می‌شود و سهم دوم اثرات داخلی بین امواج پراکنده

شده است. امواج تداخلی به پیکربندی ذرات سازنده سیستم وابسته است که شدت پراکندگی زمینه، I_0 را متعادل می‌کنند. شدت امواج مدوله شده کمیت بسیار مهمی است که با اندازه‌گیری و تبدیل آن به ساختار مولکولی سیستم، تابع توزیع ذرات، پایه نظریه‌های مربوط به ساختار سیال چگال را تشکیل می‌دهند [۴۳، ۴۲].

فرمول ریاضی شدت پراکندگی کل به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$I(\theta) = I_0 \left\{ 1 + 4\pi\rho \int_0^R [g(r) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr \right\} \quad (۱۴-۱)$$

در معادله (۱۴-۱)، θ زاویه‌ی شکست و k بردار موج است. عبارت انتگرال در معادله‌ی (۱۴-۱)، نشان دهنده‌ی افت و خیز حول شدت پراکندگی زمینه، I_0 ، است که به عوامل دستگاهی و طبیعت ذرات و ... وابسته است. زمانی که حد بالای انتگرال معادله‌ی (۱۴-۱) به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، افت و خیز در شدت پراکندگی با تبدیل فوریه‌ی $h(k)$ مرتبط می‌شود:

$$I(\theta) \propto 4\pi\rho \int_0^\infty h(r) \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr = h(k) \quad (۱۵-۱)$$

که $h(k)$ تبدیل فوریه‌ی تابع $h(r)$ است. طبق تعریف، فاکتور ساختار، $S(k)$ ، کمیتی است که از طریق معادله‌ی زیر با تبدیل فوریه‌ی تابع همبستگی کل، $h(k)$ مرتبط است [۲]:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^R [g(r) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr \quad (۱۶-۱)$$

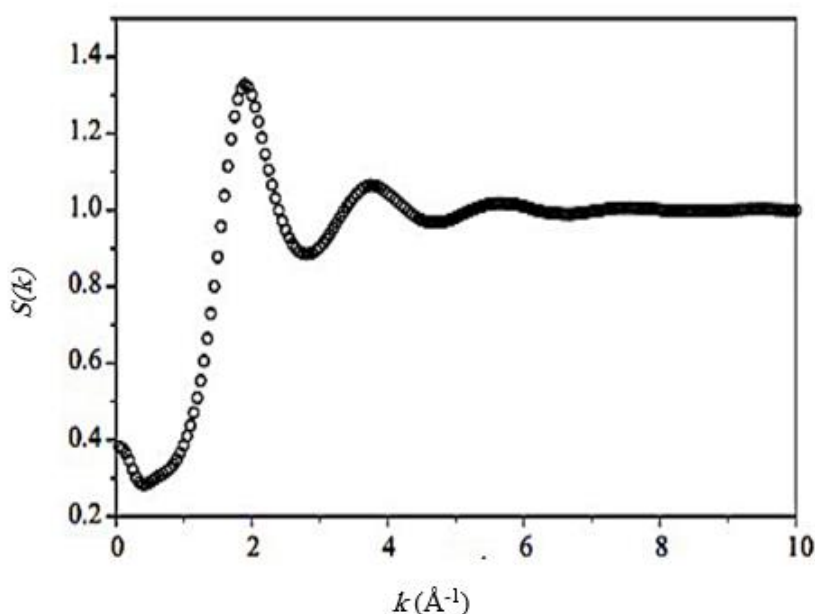
$$= 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(r) \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr = 1 + \rho h(k)$$

رابطه‌ی بین فاکتور ساختار و تبدیل فوریه تابع همبستگی مستقیم، $c(k)$ ، به راحتی از معادله OZ نتیجه می‌شود بنابراین می‌توان تبدیل فوریه‌ی معادله‌ی اورنشتین-زرنیک را به صورت زیر نوشت:

$$c(k) = \frac{h(k)}{1+\rho h(k)} = \frac{S(k)-1}{\rho S(k)} \quad (17-1)$$

که $c(k)$ تبدیل فوری به تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ می باشد. و در آخر فاکتور سیال به صورت زیر قابل تعیین است:

$$S(k) = \frac{1}{1-\rho c(k)} \quad (18-1)$$



شکل (۹-۱): فاکتور ساختار حاصل از آزمایشات پراکندگی نوترونی برای سیال آرگون، در دمای ۳۵۰ K و چگالی

[۴۴] $12/30 \text{ atms.nm}^{-3}$

از ویژگی‌های فاکتور ساختار سیال می‌توان به این مورد اشاره کرد که با استفاده از تقریب جمع پذیر جفت گونه، می‌تواند برهم‌کنش‌های بین مولکولی سیال ساده را مشخص کند. به علاوه اگر سیستم چند ذره‌ای باشد برهم‌کنش مؤثر بین آن‌ها توسط فاکتور ساختار سیال قابل تعیین است [۴۶، ۴۵]. در واقع صحت برهم‌کنش‌های استخراج شده از توابع $S(k)$ به عواملی نظیر صحت اطلاعات $S(k)$ در ناحیه‌ای از k که در آن $S(k)$ اندازه‌گیری می‌شود و تقریب‌های به کار رفته در روش بستگی دارد [۴۷].

نتایج آزمایشات اشعه‌های پراکندگی نوترونی و پراکندگی X- برای اندازه‌گیری $S(k)$ در k کم تحت عنوان آزمایشات SAXS^۱ و SANS^۲ می‌توانند برای مطالعه و مقایسه $S(k)$ محاسبه شده از روش‌های تئوری، مورد استفاده قرار گیرد. به علاوه این نتایج برای استخراج و بررسی صحت پتانسیل بین‌مولکولی سیستم به کار می‌روند. از آنجایی که هرگونه خطای ناشی از انتخاب مدل پتانسیل و یا تقریب‌های به کار رفته در حین محاسبات تبدیل فوریه تابع همبستگی مستقیم، $c(k)$ ، بزرگتر جلوه می‌کند باید در انتخاب مدل پتانسیل و محدوده‌ی ترمودینامیکی که در آن از تقریب‌ها استفاده می‌شود دقت بالایی مبذول داشت. بررسی‌های به عمل آمده نشان می‌دهد که شناسایی ساختار سیالات تک اتمی با استفاده از روش حل معادلات انتگرالی و انتخاب یک پتانسیل برهم‌کنش مناسب امکان پذیر است و فقط باید توجه کرد که مدل‌های پتانسیل مناسب باید دارای سهم عمده‌ای برای برهم‌کنش‌های دو تایی (جفت) باشند [۵۲-۵۰].

۱-۴-۴- تقریب متوسط کروی (MSA)

تقریب متوسط کروی که توسط لیبوویتز^۴ و پرکاش ارائه شد عبارتی را برای تابع همبستگی سیستم ارائه می‌دهد، که در حل معادله OZ و محاسبه تابع همبستگی کل به کار برده می‌شود. این تقریب تابع همبستگی کل را در r های کمتر از σ مساوی با منفی یک و تابع همبستگی مستقیم را در r های بزرگتر از σ به صورت $\beta u(r)$ - در نظر می‌گیرد:

$$h(r) = -1 \quad r \leq \sigma \quad (۱۹-۱)$$

$$c(r) = e^{-\beta u(r)} \quad r > \sigma$$

^۱Small Angle X-ray Scattering

^۲Small Angle Neutron Scattering

^۳Mean spherical approximation

^۴Lebowitz

که σ قطر مؤثر کره سخت است. در این تقریب اگر عبارت مربوط به تابع همبستگی مستقیم در چگالی کم، $[e^{-\beta u(r)} - 1]$ ، برای r های بزرگ که $u(r)$ به سمت صفر میل می کند بسط دهیم و از جملات دوم به بعد صرف نظر کنیم، تقریب MSA برای تابع $c(r)$ به صورت زیر به دست می آید:

$$c(r) = [e^{-\beta u(r)} - 1] = 1 - \beta u(r) - 1 = -\beta u(r) \quad (20-1)$$

مشخص است که این تقریب در r های بزرگ تقریب خوبی است. لبوویتز و پرکاش این تقریب را در تمام محدوده r که پتانسیل جفت از نوع جاذبه است به کار بردند. برای بسیاری از سیستم ها می توان با استفاده از این تقریب معادلات تحلیلی برای تابع توزیع شعاعی به دست آورد [۲].

۱-۵- معادلات حالت مربوط به سیالات چگال

براساس یافته های تجربی PVT سیالات و همچنین مطالعات نظری بر پایه مدل های برهم کنش بین مولکولی، معادلات حالت مختلفی برای سیالات چگال ارائه شده است. که در زیر به تعدادی از آن ها اشاره شده است.

۱-۵-۱- معادله تیت

اولین معادله حالت برای سیالات چگال توسط تیت، فیزیکدان و ریاضیدان اسکاتلندی در سال ۱۸۸۸ میلادی ارائه گردید [۵۳]. این معادله به صورت زیر است:

$$\frac{V_0 - V}{PV_0} = \frac{-A}{B + P} \quad (21-1)$$

که V_0 حجم در فشار صفر و A و B پارامترهای وابسته به دما هستند. بعداً تامان 'معادله ی فوق را به شکل دیفرانسیلی ارائه داد:

$$\frac{\partial V}{\partial P} = \frac{-A}{B + P} \quad (22-1)$$

تأمان پس از انتگرال گیری معادله ی (۱-۲۴)، آن را به صورت زیر نشان داد:

$$V - V_0 = A \ln \left[\frac{B}{B+P} \right] \quad (۱-۲۳)$$

که اغلب به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{V-V_0}{V_0} = c \log \left[\frac{B}{B+P} \right] \quad (۱-۲۴)$$

در سال ۱۹۷۶ هی وارد^۱ از وارونه معادله ی تیت یک عبارت جدید برحسب فشار پیشنهاد داد که کارکردن با آن بسیار ساده تر است. وارونه معادله ی تیت به صورت زیر است :

$$\frac{V_0-V}{PV_0} = \frac{B}{A} + \frac{B}{A} \quad (۱-۲۵)$$

این معادله، هماهنگی بسیار خوبی را با نتایج تجربی، برای جامدات تا فشارهای ۱۰۰۰ MPa و برای مایعات تا فشارهای حدود ۲۰۰ MPa نشان می دهد.

۱-۵-۲- معادله مارناگان

مارناگان معادله ی تیت را به شکل دیفرانسیلی به صورت زیر پیشنهاد کرد [۵۴]:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T = C(T) \quad (۱-۲۶)$$

در این معادله B ضریب کشیدگی است و به صورت زیر تعریف می شود:

$$B = \frac{1}{k_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (۱-۲۷)$$

^۱Hiwaurd

^{*}Bulk modulus

از انتگرال گیری معادله ی (۲۶-۱) در دمای ثابت، معادله ی (۲۸-۱)، به دست می آید که به معادله ی مارناگان یا تیت-مارناگان موسوم است:

$$B = B_0 + B'_0 P \quad (28-1)$$

در این معادله B_0 مقدار ضریب کشیدگی در فشار صفر و B'_0 مقدار مشتق ضریب کشیدگی نسبت به فشار در فشار صفر است. این معادله برای سیالات متراکم تا زیر دمای بحرانی، تا حدود ۱۰۰ MPa و برای سیالات چگال فوق بحرانی با دانسیته بالاتر از دانسیته بویل، تا حدود ۱۰۰۰ MPa کاربرد دارد.

۱-۵-۳-قاعده بندی هوانگ و اکانل

در سال ۱۹۸۷ هوانگ و اکانل به این مسأله پی بردند زمانی که معکوس ضریب تراکم پذیری کاهش یافته:

$$B_r = \frac{1}{K_T} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (29-1)$$

بر حسب حجم مولی برای هم دماهای مختلف رسم شود، همه ی هم دماها از یک نقطه می گذرند که این نقطه، به نقطه کشیدگی مشترک^۱ موسوم است. این دو محقق وجود این نقطه کشیدگی مشترک را برای مایعات مختلف به طور تجربی تایید کردند [۱۰].

۱-۵-۴-قاعده همدمای خطی^۲ (LIR)

این قاعده با به کار بردن پتانسیل لنارد-جونز (۶-۱۲) و یک مدل شبکه ای ساده توسط پارسافر و میسون [۵۵] معرفی شده است. براساس این قاعده نمودار $(Z-1)v^2$ بر حسب ρ^2 خطی است. قاعده همدمای خطی که به اختصار با LIR نمایش داده می شود به صورت زیر است:

$$(Z-1)v^2 = A + B\rho^2 \quad (30-1)$$

^۱The common bulk modulus point

^۲Linear Isotherm Regularity

که v حجم، Z ضریب تراکم‌پذیری، ρ چگالی و A و B ثابت‌های این معادله هستند. هیدروکربورهای اشباع، هیدروکربورهای غیراشباع، سیالات تک اتمی، سیالات دو اتمی، ترکیبات قطبی، ترکیبات غیرقطبی و ... همه از قاعده‌ی LIR پیروی می‌کنند. معادله حالت LIR در محدوده‌ی $\rho > \rho_B$ و $T < 2T_B$ رفتار خطی را پیش بینی می‌کند که ρ_B و T_B به ترتیب دانسیته و دمای بویل سیال می‌باشند.

وابستگی دمایی ثابت‌های معادله LIR، A و B ، به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$A = A'' - \frac{A'}{RT} \quad (31-1)$$

$$B = \frac{B'}{RT} \quad (32-1)$$

A' و B' به ترتیب به دافعه و جاذبه‌ی بین مولکولی در سیال و A'' به سهم غیر ایده‌آل فشار حرارتی مربوط می‌شود. هر دو ثابت A و B با $\frac{1}{T}$ به صورت خطی تغییر می‌کند، با این تفاوت که عرض از مبدأ برای ثابت B در سیالات ساده برابر صفر است. این ضریب در فلزات قلیایی و مخلوط‌ها، عرض از مبدایی برابر B'' نشان می‌دهد. ضرایب ثابت معادله حالت LIR در مخلوط‌ها علاوه بر نوع سیالات مخلوط، به کسر مولی آن‌ها نیز وابسته است. معادله حالت LIR می‌تواند قواعد جدیدی مانند نقطه‌ی تراکم‌پذیری مشترک و نقطه ضریب کشیدگی مشترک را نیز پیش‌بینی کند [۵۶،۱۰].

۱-۵-۵- معادله‌ی حالت قطعی-بهادری

قطعی-بهادری در سال ۲۰۰۱ با در نظر گرفتن پتانسیل لنارد-جونز (۳-۶) به عنوان پتانسیل جفت مؤثر، یک معادله حالت مناسب برای سیستم‌هایی با برهم‌کنش بلند برد ارائه دادند. با استفاده از معادله ترمودینامیکی دقیق (۱-۳۳):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (33-1)$$

که در آن E انرژی کل (مجموع انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل)، V حجم مولی و T دمای مطلق است و مشتق گیری از پتانسیل لنارد-جونز (۳-۶) نسبت به حجم و جایگذاری در عبارت (۱-۳۳)، معادله حالت قطعی-بهداری چنین به دست می‌آید.

$$(Z-1)v^2 = C + \frac{B}{\rho} \quad (۳۴-۱)$$

که در آن B و C پارامترهای معادله حالت بوده و به ترتیب با بخش جاذبه و دافعه تابع پتانسیل مرتبط هستند. وابستگی دمایی پارامترهای B و C به صورت $B = \frac{-B_1}{T}$ و $C = C_2 + \frac{C_1}{T}$ است. طبق این معادله نمودار $(Z-1)v^2$ بر حسب $1/\rho$ برای هر ایزوترم این سیالات خطی بوده و دارای شیب B و عرض از مبدأ C است. این معادله حالت برای پیش بینی خواص ترمودینامیکی بسیاری از جامدات، فلزات قلیایی مایع و مایعات فلزی و یونی کارایی خوبی دارد [۵۷، ۵۸].

با استفاده از مقدار عددی شیب B و عرض از مبدأ C برای هر ایزوترم کمیت‌های بین‌مولکولی به صورت زیر محاسبه می‌شوند [۵۸]:

$$r_m = 2^{\frac{1}{3}} \left(\frac{-K_{bbc}^3}{2} \frac{C}{B} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad \sigma_{eff} = 2^{-\frac{1}{3}} r_m \quad (۳۵-۱)$$

$$\varepsilon_{eff} = \frac{RT}{N \cdot CN} \frac{B^2}{C} \quad (۳۶-۱)$$

که K_{bbc} در معادله (۳۵-۱) خصوصیتی از واحد سلولی سزیم (مکعب مرکز پر) بوده و برابر با $\left(\frac{3\sqrt{3}}{4N}\right)^{\frac{1}{3}}$ است، N همان عدد کئوردیناسیون^۲ است. و CN در فلزات قلیایی دارای یک رابطه‌ی خطی با چگالی، به صورت زیر می‌باشد:

^۱Body center cubic

^۲Coordination Number

$$CN = 0.0043\rho + 0.3478$$

(۳۷-۱)

این رابطه برای چگالی‌های مربوط در محدوده‌ی فشار ۵۰-۶۰۰ bar کاربرد دارد.

۱-۶- مخلوط‌های چگال

در بررسی مخلوط‌های چگال، اثرات برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. در دهه‌های اخیر موضوع تغییر خواص ترمودینامیکی همراه با تشکیل مخلوط مایع از اجزاء آن مورد بحث واقع شده و برای مرتبط کردن این تغییر خواص با فرآیندهای مولکولی تلاش‌های متعددی انجام شده است. اما با وجود این تلاش‌ها همچنان از دستیابی به یک نظریه‌ی مشخص برای مخلوط‌های چگال دور هستیم. نظریه‌های متنوعی برای مخلوط سیالات ارائه شده است که پس از بررسی آنها مشخص شد که هیچکدام از آنها نمی‌توانند برای همه‌ی مخلوط سیالات تعمیم داده شوند. در نتیجه به جای اینکه یک نظریه‌ی عمومی برای همه‌ی مخلوط سیالات وجود داشته باشد، نظریه‌ها و مدل‌های گوناگونی وجود دارد که هرکدام از آنها برای نوع خاصی از مخلوط‌ها به کار می‌رود [۵۹]. با توجه به این‌که برهم‌کنش‌ها در مخلوط شامل برهم‌کنش‌های همسان و ناهمسان است بررسی چنین سیستم‌هایی پیچیده‌تر از سیالات خالص است [۶۰]. ولی با این وجود از بررسی مخلوط‌های چگال اطلاعات مفیدی در ارتباط با برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی، ذرات ناهمسان می‌توان بدست آورد.

نقطه شروع بسیاری از نظریه‌های مخلوط‌ها استفاده از تابع تقسیم مجموعه کانونیکال است [۶۱]. تابع تقسیم مجموعه کانونیکال برای یک مخلوط دوتایی تشکیل شده از N_A مولکول A و N_B مولکول B در ترمودینامیک آماری کلاسیک به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$Q(T.V.N_A.N_B) = \frac{1}{N_A!N_B!h^{3(N_A+N_B)}} \int \dots \int \text{Exp} \left[-\frac{1}{kT} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U \right) \right] \Pi_i dP_i dq_i =$$

$$\frac{1}{N_A!N_B!} \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{\frac{3N_A}{2}} \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{\frac{3N_B}{2}} \int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} dx_1 \dots dz_N \quad (38-1)$$

که انتگرال سمت راست معادله (۳۸-۱)، انتگرال پیکربندی سیستم بوده و محاسبه آن بسیار دشوار است. زیرا انرژی پتانسیل سیستم به موقعیت مولکول‌ها در سیستم بستگی دارد که این توزیع به اختلاف انرژی برهم‌کنش گونه‌های مختلف و دما ربط دارد [۱۰].

۷-۱- قواعد اختلاط و ترکیب

عمده تلاش‌های انجام شده برای مطالعه سیستم‌های مخلوط بر این اصل استوار است که می‌توان معادله حالت سیال خالص را برای مخلوط‌ها تعمیم داد. معادلات حالت و تعمیم آنها به مخلوط‌ها با استفاده از قواعد ترکیب^۱ و اختلاط^۲ برای تخمین خواص $P-V-T$ سیالات، مرتبط کردن داده‌های تعادل فازی در طراحی فرایند جداسازی و ... استفاده شده است. به دلیل عدم وجود یک نظریه جامع و کامل در مورد سیالات اغلب از تقریب‌هایی استفاده می‌شود. یکی از این تقریب‌ها اصل حالت‌های متناظر^۳ برای مخلوط‌ها است. که بر اساس آن برهم‌کنش بین دو مولکول ناجور با میانگین پتانسیل‌های برهم‌کنش جفت‌های جور برابر است [۱۰]:

$$u_{AB} = \frac{1}{2} (u_{AA} + u_{BB}) \quad (39-1)$$

در تقریب اختلاط تصادفی فرض می‌شود که مولکول‌ها در مخلوط به طور تصادفی توزیع می‌شوند. این تقریب برای مولکول‌های مشابه و در دماهای بالاتر مناسب‌تر است بر اساس این تقریب انرژی پتانسیل موثر جفت چنین معرفی می‌شود [۱۰]:

$$\bar{u} = \sum_i \sum_j x_i x_j u_{ij} \quad (40-1)$$

^۱Combining rule

^۲Mixing rule

^۳Corresponding state principle

که x نشان دهنده کسرمولی است و u_{ij} انرژی برهم‌کنش جفت ij را نشان می‌دهد. این تقریب برای مخلوطی از کرات سخت مناسب است که اندازه آنها تفاوت زیادی نداشته باشند. برای آگاه شدن از اهمیت قواعد ترکیب و اختلاط در ابتدا باید به دو سوال پاسخ داده شود:

- ۱- چگونه می‌توان خواص $P-V-T$ سیالات مخلوط را به خواص اجزاء سیال خالص ربط داد؟
 - ۲- از آنجایی که در سیالات مخلوط برهم‌کنش‌های متفاوتی بین اجزاء همسان و ناهمسان وجود دارد چگونه می‌توان این مدل برهم‌کنش‌های زیادی را تفسیر کرد؟
- برای پاسخ به این سوالات می‌توان از قواعد اختلاط و ترکیب استفاده کرد [۶۰].

۱-۷-۱- قواعد ترکیب

همان‌طور که در بخش‌های قبل بیان شده است، به علت وجود برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی متفاوت میان اجزاء سازنده یک سیستم مخلوط، آگاهی از ارتباط میان کمیت‌های بین‌مولکولی نظیر σ و ϵ حائز اهمیت است. یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای بدست آوردن این کمیت‌ها، استفاده از قواعد ترکیب برای سیستم‌های مخلوط است. طبق تعریف، قواعد ترکیب، مجموعه‌ای از قواعد هستند که پارامترهای برهم‌کنش دو گونه متمایز را به پارامترهای برهم‌کنش اجزاء سازنده در یک سیستم مخلوط ربط می‌دهد [۶۲]. از قدیمی‌ترین این قواعد می‌توان به قاعده نیمه تجربی لورنتز^۱ اشاره کرد که در سال ۱۸۸۱ برای ارتباط میان قطر مولکولی دو جزء نامتمایز مخلوط و قطر مولکولی اجزاء سازنده مخلوط به صورت زیر پیشنهاد شده است [۶۳]:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (۴۱-۱)$$

^۱Lorentz

از دیگر قاعده‌های پیشنهاد شده برای سیستم‌های مخلوط قاعده‌ی تقریب متوسط هندسی^۱ (MGA) است که در سال ۱۸۹۸ توسط برتولت^۲ معرفی شد. این قاعده ارتباط میان عمق چاه پتانسیل مخلوط را با عمق چاه پتانسیل اجزاء مخلوط نشان می‌دهد. که براساس آن [۶۳]:

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (۴۲-۱)$$

قواعد معرفی شده مربوط به معادلات (۴۱-۱) و (۴۲-۱) که به تقریب لورنتز-برتولت موسوم است.

۱-۷-۲- قواعد اختلاط

قواعد اختلاط مجموعه قواعدی هستند که با استفاده از آنها می‌توان معادلات حالت مربوط به سیالات خالص را برای مخلوط آن سیالات بسط داد. برای بسط معادلات حالت سیال خالص به مخلوط سیالات بهتر آن است که از معروف‌ترین قاعده اختلاط موسوم به قاعده‌ی اختلاط تک سیال^۳ پیشنهاد شده توسط واندروالس استفاده شود. در نظریه تک سیالی فرض می‌شود هر معادله حالتی که برای سیال خالص کارآیی دارد عیناً می‌تواند برای مخلوط سیالات به کار برود با این تفاوت که کمیت‌های معادله حالت تابعی از کسر مولی سیستم هم خواهد شد. بر پایه اصول مکانیک آماری می‌توان نشان داد پارامترهای معادله واندروالس به صورت توابع درجه دوم به ترکیب مخلوط بستگی دارد [۶۲]:

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad (۴۳-۱ \text{ الف})$$

$$b_{mix} = \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j \quad (۴۳-۱ \text{ ب})$$

^۱Mean geometric approximation rule

^۲Berthelot

^۳One-fluid mixing rule

۸-۱- فلزات قلیایی مایع

به عناصر گروه اول جدول تناوبی که شامل فلزات لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم هستند. فلزات قلیایی گفته می‌شود. این فلزات یک الکترون ظرفیتی در بیرونی‌ترین لایه‌ی خود دارند که ترجیح می‌دهند آن‌را از دست بدهند تا پوسته‌ی خارجی کاملی داشته باشند. این همان چیزی است که سبب می‌شود این فلزات از واکنش پذیری بالایی برخوردار باشند. این فلزات وقتی در معرض هوا قرار می‌گیرند به علت اکسیداسیون لک پیدا می‌کنند. در طبیعت به صورت یک عنصر آزاد وجود ندارند اما معمولاً به صورت نمک یافت می‌شوند. رسانای خوب الکتریسیته و گرما هستند. نقره‌گون هستند به جز سزیم که زرد طلایی است. فلزات قلیایی هرگاه در معرض تابش قرار گیرند، الکترون گسیل می‌کنند (اثر فوتوالکتریک). در بین فلزات قلیایی، از سزیم که به آسانی الکترون از دست می‌دهد در ساخت فوتوسل استفاده می‌شود. فوتوسل علائم نوری را به علائم الکتریکی تبدیل می‌کند و در نورسنجی و چشم الکتریکی به کار می‌رود.

از لحاظ خواص فیزیکی، این فلزات دارای نقطه ذوب و جوش پایینی هستند. همچنین از چگالی پایینی برخوردارند به طوری که دانسیته سدیم، لیتیم و پتاسیم از دانسیته آب نیز پایین‌تر است. آنتالپی استاندارد تبخیر و ذوب کم‌تری نسبت به بقیه فلزات دارند. از آنجایی که یک الکترون در لایه‌ی ظرفیت خود دارند معمولاً پیوندهای ضعیفی ایجاد می‌کنند. شعاع یونی در این فلزات در مقایسه با شعاع اتمی آن‌ها خیلی کم‌تر است. از لحاظ شیمیایی این فلزات عامل کاهنده‌ی قوی محسوب می‌شوند. پتانسیل الکترودی منفی آن‌ها، نشان‌دهنده‌ی میل شدید فلزات قلیایی برای از دست دادن الکترون و تبدیل به کاتیون در محلول است. فلزات قلیایی را معمولاً در زیر نفت نگهداری می‌کنند. زیرا در اثر واکنش با اکسیژن هوا، تیره و اکسید می‌شوند. بعلاوه به علت واکنش با آب و تولید هیدروژن و هیدروکسید قلیایی نمی‌توان آن‌ها را در زیر آب نگهداری کرد.

فلزات قلیایی به خصوص فلزات قلیایی مایع، به خاطر خواص ترمودینامیکی شناخته شده‌ای که دارند، بسیار مورد توجه هستند. این فلزات در حالت مایع، سیالات خوب انتقال حرارت در راکتورها هستند. این نوع از

مایعات در تکنولوژی پیشرفته و علم نوین مانند پزشکی، انرژی هسته‌ای و زمینه‌های دیگر دارای کاربرد زیادی هستند. به عنوان مثال در استخراج مواد به خصوص استخراج فلزات گران بها از سنگ معدن و ضایعات کاربرد دارند و همچنین از این فلزات مایع به عنوان خنک کننده در نیروگاه‌های هسته‌ای استفاده می‌شود [۶۵]. فلزات قلیایی مایع از لحاظ ترمودینامیکی مانند سیالات چگال رفتار می‌کنند ولی برهم‌کنش‌های بین‌اتمی در این سیالات به حالت فیزیکی سیستم وابسته است. بدین معنی که در فلزات قلیایی مایع برخلاف سیالات مولکولی مانند آرگون و زنون که در حالت مایع، بخار و گاز برهم‌کنش مشابه‌ای دارند، ماهیت این نیروها در هر فاز متفاوت است. به طور مثال، ساختار فلزات قلیایی در حالت جامد، به شکل مجموعه‌ای از یون‌ها است که در این حالت در سامانه برهم‌کنش‌های الکترون- الکترون، یون-یون، الکترون-یون وجود دارد. در حالت مایع در چگالی‌های نزدیک به نقطه ذوب برهم‌کنش‌ها همانند حالت جامد است. اما با کاهش چگالی به خصوص نزدیک به نقطه بحرانی، سیال شامل اتم‌های خنثی، مولکول‌ها می‌شود. در این حالت الکترون‌ها توانایی انتقال حرکت خود را از دست می‌دهند و خواص فلزی به تدریج تغییر می‌کند و فلز به نافلز تبدیل می‌شود. با کاهش بیشتر دانسیته در فاز گازی، سیال به شکل اتمی در آمده و برهم‌کنش بین اتم‌ها از نوع نیروهای واندروالس است که توسط پتانسیل لِنارد-جونز توصیف می‌شود. لذا مطالعه برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در چگالی‌های متوسط در فلزات قلیایی مایع پیچیده و مشکل است. ولی خوشبختانه امروزه با مطالعه بر روی فاکتور ساختار فلزات قلیایی می‌توان اطلاعاتی در مورد برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی فلزات به دست آورد [۶۶-۶۸].

۹-۱- مروری بر کارهای گذشته

طی دهه‌های گذشته تلاش‌های فراوانی برای محاسبه فاکتور ساختار سیال خالص انجام شده که به دو مورد از این کارها اشاره می‌کنیم. هررا^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۹، از عبارت تحلیلی ارائه شده توسط گینوزا^۲ برای محاسبه فاکتور ساختار طیفی از سیالات فلز مایع نظیر Na, K, Al استفاده کردند، که نتایج به دست آمده

^۱Herrera

^۲Ginoza

توافق خوبی با داده‌های تجربی داشت [۶۹]. در سال (۲۰۱۷) سینگ با استفاده از یک عبارت تحلیلی فاکتور ساختار فلزات قلیایی مایع نظیر (Cs,Rb) را محاسبه نمود، که نتایج حاصل از این کار توافق خوبی با داده‌های تجربی داشت [۷۰].

همچنین هررا و همکارانش در سال ۲۰۰۳ با استفاده از یک عبارت تحلیلی براساس تقریب متوسط کروی (MSA)، برای طیفی از مخلوط دوتایی سیالات با مدل برهمکنش یوکاوا، فاکتور ساختار مخلوط دو تایی آرگون و کریپتون را محاسبه نمودند و نتایج حاصل توافق خوبی با داده‌های تجربی موجود داشت [۷۱]. همان‌طور که قبلاً اشاره شد فاکتور ساختار سیال از طریق آزمایشات پراکندگی اشعه-X و پراش نوترونی قابل تعیین است اما محدودیت‌های روش‌های تجربی و همچنین نیاز به فناوری پیشرفته در طیف گسترده‌ای از دما، اندازه‌گیری فاکتور ساختار سیال و سیستم مخلوط دوتایی سیالات با مشکلات عدیده‌ای همراه است. لذا ما در این پایان نامه با استفاده از پتانسیل مغزی سخت یوکاوا و قواعد مخلوط‌های چگال، فاکتور ساختار سیستم مخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع را در محدوده‌ی گسترده‌ای از دما و چگالی محاسبه و مورد مطالعه قرار می‌دهیم. که در فصل بعدی به تفصیل آن خواهیم پرداخت.

فصل دوم: روش محاسبات

۲-۱- ارائه عبارت تحلیلی برای محاسبه فاکتور ساختار

برای محاسبه‌ی $S(k)$ در این پایان نامه از فرمول بندی تقریب متوسط کروی (MSA)، که یکی از نظریه‌های معروف در مطالعه سیالات چگال می‌باشد، استفاده کردیم براساس این نظریه:

$$h(r) = -1 \quad r \leq \sigma \quad (۱-۲)$$

$$c(r) = -\beta u(r) \quad r > \sigma$$

در این پایان نامه مدل برهم‌کنش جفت برای سیال فلزات قلیایی مایع به صورت مدل مغزی سخت یوکاوا (معادله ۱-۶) در نظر گرفته شد. مدل پتانسیل مغزی سخت یوکاوا همان‌طور که در بخش (۱-۳-۶) شرح داده شد به علت اینکه یک مدل برهم‌کنش واقعی بوده و در محدوده‌ی وسیعی از سیالات گوناگون قابل استفاده است توسط بسیاری از محققین به کار گرفته شده است. همچنین نتایج حاصل از این مدل پتانسیل توافق بسیار نزدیکی با دینامیک مولکولی و روش‌های شبیه سازی دارد. در این پایان‌نامه برای در نظر گرفتن اثر برهم‌کنش‌های چندتایی و اثر مولکول‌های همسایه (محیط) در هر دما و چگالی، به جای پتانسیل جفت منزوی $u(r)$ از پتانسیل جفت مؤثر، $u_{eff}(y)$ ، استفاده می‌کنیم. بر این اساس با تعریف پتانسیل مغزی سخت یوکاوا مؤثر به صورت زیر خواهیم داشت:

$$u_{eff}(y) = \begin{cases} \infty & y \leq 1 \\ -K_{eff} \frac{\exp[-\lambda(y-1)]}{y} & y > 1 \end{cases} \quad (۲-۲)$$

که در این معادله، $y = \frac{r}{d}$ و K_{eff} و d کمیت‌های بین مولکولی مؤثر سامانه می‌باشند که سهم سایر برهم‌کنش‌ها و اثرات محیط در آن لحاظ شده است. از آنجایی که در تحقیقات گذشته مشخص شد که با قرار دادن $\lambda = 1/8$ برای پتانسیل (H-Y)، خواص ترمودینامیکی محاسبه شده برای سیال با نتایج شبیه سازی از توافق بسیار خوبی برخوردار است [۷۲] بنابراین در این پایان‌نامه نیز این پارامتر برابر با مقدار بهینه $1/8$ در نظر گرفته شد. برای محاسبه‌ی قطر مولکولی مؤثر d ، در هر دما از روش بارکر-هندرسون استفاده گردید.

$$d = \int_0^{\infty} [1 - \exp(-\beta u(r))] dr \quad (3-2)$$

برای محاسبه‌ی عمق چاه پتانسیل مؤثر K_{eff} در هر حالت ترمودینامیکی سیال از روش برازش پتانسیل $u_{eff}(y)$ با مدل پتانسیل مؤثر لnard-جونز (۶-۳) استفاده کردیم که کمیت‌های بین‌مولکولی آن به وسیله‌ی معادله‌ی حالت قطعی-بهداری بخش (۵-۵-۱) قابل محاسبه است.

از آنجا که برای محاسبه‌ی $S(k)$ نیازمند تابع $c(k)$ هستیم این تابع را می‌توان براساس تبدیل فوریه معادله OZ به صورت زیر به دست آورد:

$$1 - \frac{6\eta}{\pi} c(k) = Q(k) Q(-k) \quad (4-2)$$

که در معادله فوق η ، کسر انباشتگی و برابر با $\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$ است و $Q(k)$ فاکتور تابع همبستگی^۱ در فضای فوریه می‌باشد که به صورت زیر است:

$$Q(k) = 1 - \frac{6\eta}{\pi} \int_0^{\infty} Q(y) e^{iky} dy \quad (5-2)$$

عبارت تحلیلی برای فاکتور تابع همبستگی $Q(y)$ ، برای سیالاتی که از مدل برهمکنش $(H-Y)$ تبعیت می‌کنند به صورت زیر است [۷۳]:

$$\frac{Q(y)}{\pi \sigma^2} = \begin{cases} Ey(y-1) + F(y-1) + G(e^{-zy}) - e^{-z} + He^{-zy} & y < 1 \\ He^{-zy} & y > 1 \end{cases} \quad (6-2)$$

که کمیت‌های به کار رفته در این معادله عبارتند از:

$$z = \lambda \sigma \quad (7-2)$$

$$F = \frac{1}{(1-\eta)} \left(\frac{1+2\eta}{1-\eta} (2 + 4\gamma) + 4z\gamma(1-\gamma) \right) \quad (8-2)$$

^۱Factor Correlation Function

$$G = \frac{1}{1-\eta} \left(1 - 2\gamma \left[1 + \gamma + \left(\frac{1+2\eta}{1-\eta} \right) \frac{2}{z} \right] \right) \quad (9-2)$$

$$H = \frac{\gamma}{3\eta} [(e^z \zeta_1 + (1 - \alpha_1)z)\gamma + e^z \zeta_0 - \alpha_0] \quad (10-2)$$

$$I = \frac{-\gamma e^{(z)}}{3\eta} (\zeta_1 \gamma + \zeta_0) \quad (11-2)$$

در معادلات (۱۰-۲) و (۱۱-۲) داریم:

$$\alpha_0 = \frac{6\eta}{z^2(1-\eta)^2} [(2 + \eta)z + 2(1 + 2\eta)] \quad (12-2)$$

$$\alpha_1 = \frac{6\eta}{z^2(1-\eta)} [z + 2] \quad (13-2)$$

$$\zeta_0(z) = z \left[1 - \frac{3\eta}{1-\eta} \varphi_0(z) \frac{12\eta}{1-\eta} \varphi_1(z) \left(1 + \frac{z}{2} + \frac{3\eta}{1-\eta} \right) \right] \quad (14-2)$$

$$\zeta_1(z) = z^2 \left[\varphi_0(z) - \frac{12\eta}{1-\eta} \varphi_1(z) \right] \quad (15-2)$$

$$\varphi_0(z) = \frac{1-e^{-z}}{z} \quad (16-2)$$

$$\varphi_1(z) = \frac{\left[1 - \frac{z}{2} - \left(1 + \frac{z}{2} \right) e^{(-z)^2} \right]}{z^3} \quad (17-2)$$

پارامتر γ در معادلات فوق از حل معادله‌ی چند جمله‌ای مرتبه چهارم (۱۸-۲) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\gamma(\gamma + 1)(\zeta_1 \gamma + \zeta_0)^2 = -6\eta \left(\frac{k}{k_B T} \right) \quad (18-2)$$

با جایگذاری معادله (۶-۲) در معادله (۵-۲) و با توجه به تعریف تابع $c(k)$ ، عبارت تحلیلی برای تابع همبستگی

مستقیم در فضای فوریه، $c(k)$ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$c(k) = \frac{\pi}{6\eta}(1 - |Q(k)|^2) \quad (۱۹-۲)$$

معادله تحلیلی وابسته به رابطه (۱۹-۲) عبارتست از:

$$|Q(k)|^2 = [1 - 6\eta D_1(k)]^2 + 36\eta^2 D_2^2(k) \quad (۲۰-۲)$$

که پارامترهای $D_1(k)$ و $D_2(k)$ به کار رفته در این رابطه عبارتند از:

$$D_1(k) = \frac{1}{k^2} \left[(f - G) + (f + G) \cos(k) - \frac{-2f}{k} \sin(k) \right] + zR(k) \quad (۲۱-۲)$$

$$D_2(k) = \frac{1}{k^2} \left[(kH^2 e^{-z} + 2f) \frac{\cos(k)-1}{k} - Gk + (f + G) \sin(k) \right] + kR(k) \quad (۲۲-۲)$$

$$R(k) = \frac{z}{k^2 z^2} \left[\frac{H+I}{z} + H e^{-z} \left(\frac{\cos(k)}{z} \frac{\sin(k)}{k} \right) \right] \quad (۲۳-۲)$$

و در نهایت با داشتن معادله تحلیلی (۱۹-۲) برای $c(k)$ ، می‌توان فاکتور ساختار را به کمک معادله‌ی زیر محاسبه نمود:

$$S(k) = 1 - \rho h(k) = [Q(k)Q(-k)]^{-1} = \frac{1}{|Q(k)|^2} \quad (۲۴-۲)$$

یا:

$$S(k) = [(1 - 6\eta D_1(k))^2 + 6\eta^2 D_2^2(k)]^{-1} \quad (۲۵-۲)$$

بدین ترتیب ما در این پایان‌نامه، عبارت فوق را برای محاسبه فاکتور ساختار سیالات قلیایی مایع شامل Na و Rb، همچنین برای مخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع نظیر (Cs-Rb) و (Na-Cs) که دارای برهم‌کنش‌های مؤثر $u_{eff}(y)$ هستند به کار بردیم. در مورد مخلوط دوتایی از قواعد ترکیب برای پارامترهای بین‌مولکولی مؤثر به صورت زیر استفاده کردیم [۷۱]:

$$\varepsilon_{Mix} = (\varepsilon_j \varepsilon_i x_j x_i)^{\frac{1}{2}} \quad (27-2)$$

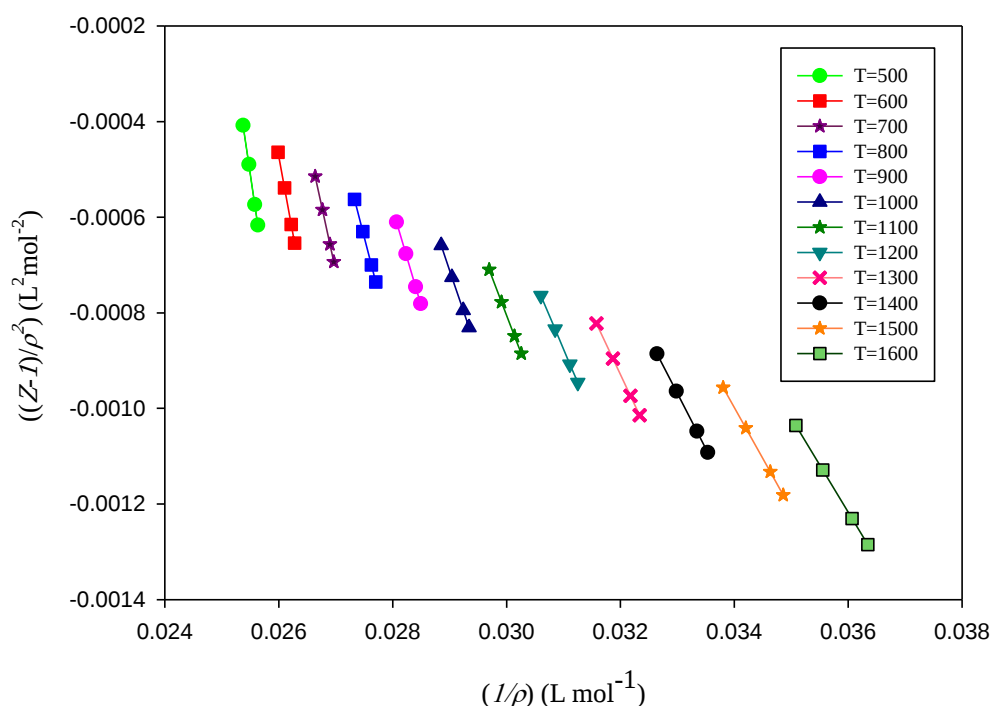
$$\sigma_{Mix} = \frac{(\sigma_i x_i + \sigma_j x_j)}{2} \quad (28-2)$$

در فصل سوم نتایج به دست آمده از مدل پیشنهاد شده برای فاکتور ساختار سیالات و مخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع در نواحی مختلف ترمودینامیکی مورد مطالعه قرار گرفته است.

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳-۱- محاسبه‌ی ثابت‌های معادله‌ی حالت قطعی-بهادری برای مایع سدیم

بر اساس مدل ارائه شده در فصل دوم برای محاسبه‌ی فاکتور ساختار سیال، ابتدا باید کمیت‌های بین‌مولکولی d و K_{eff} سیال محاسبه گردد. برای به دست آوردن ثابت‌های معادله‌ی حالت قطعی-بهادری مایع فلز سدیم رفتار خطی عبارت $(Z-1)/\rho^2$ بر حسب $1/\rho$ برای همدماهای سدیم در گستره‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین و چگالی ۲۷/۵۱۳ تا ۳۹/۴۱۱ مول بر لیتر با استفاده از داده‌های تجربی PVT مورد بررسی قرار گرفت. این نمودارها در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱): نمودارهای همدمای $(Z-1)/\rho^2$ بر حسب $1/\rho$ به دست آمده از اطلاعات PVT سدیم در گستره‌ی دمایی K ۵۰۰-۱۶۰۰.

میزان خطی بودن منحنی‌های شکل (۳-۱) براساس شاخص ضریب همبستگی (R^2) برابر ۰/۹۹۹ به دست آمد. به عبارت دیگر، رفتار خطی همدماهای شکل (۳-۱) نشان دهنده‌ی محدوده‌ای از حالت‌های ترمودینامیکی است که در این محدوده، کاربرد معادله حالت قطعی-بهادری برای مایع سدیم صدق می‌کند. با استفاده از

منحنی مربوط به هر همدما می‌توان مقادیر شیب B و عرض از مبدأ C را برای آن همدما به دست آورد. این مقادیر در دماهای مختلف برای مایع سدیم در جدول (۱-۳) خلاصه شده است.

جدول (۱-۳): ضرایب محاسبه شده‌ی معادله‌ی حالت قطعی-بهادری برای سدیم

T (K)	ΔP (bar)	$\Delta \rho$ (mol L ⁻¹)	$B * 10^{-3}$ (m ³ mol ⁻¹)	$C * 10^{-7}$ (m ⁶ mol ⁻²)	R^2
۵۰۰	۵۰-۶۰۰	۳۹/۰۱۵ - ۳۹/۴۱۱	-۰/۸۰۹	۰/۲۰۱	۰/۹۹۹
۶۰۰	۵۰-۶۰۰	۳۸/۰۵۵ - ۳۸/۴۸۰	-۰/۶۵۵	۰/۱۶۵	۰/۹۹۹
۷۰۰	۵۰-۶۰۰	۳۸/۰۸۲ - ۳۷/۵۳۹	-۰/۵۴۵	۰/۱۴۰	۰/۹۹۹
۸۰۰	۵۰-۶۰۰	۳۶/۰۹۷ - ۳۶/۵۹۰	-۰/۴۶۳	۰/۱۲۱	۰/۹۹۹
۹۰۰	۵۰-۶۰۰	۳۵/۰۹۷ - ۳۵/۶۳۰	-۰/۴۰۰	۰/۱۰۶	۰/۹۹۹
۱۰۰۰	۵۰-۶۰۰	۳۴/۰۸۲ - ۳۴/۶۵۹	-۰/۳۵۱	۰/۰۹۴	۰/۹۹۹
۱۱۰۰	۵۰-۶۰۰	۳۳/۰۴۹ - ۳۳/۶۷۶	-۰/۳۱۱	۰/۰۸۵	۰/۹۹۹
۱۲۰۰	۵۰-۶۰۰	۳۱/۹۹۶ - ۳۲/۶۷۹	-۰/۲۷۹	۰/۰۷۷	۰/۹۹۹
۱۳۰۰	۵۰-۶۰۰	۳۰/۹۲۱ - ۳۱/۶۶۵	-۰/۲۵۳	۰/۰۷۱	۰/۹۹۹
۱۴۰۰	۵۰-۶۰۰	۲۹/۸۱۹ - ۳۰/۶۳۳	-۰/۲۳۱	۰/۰۶۶	۰/۹۹۹
۱۵۰۰	۵۰-۶۰۰	۲۸/۶۸۳ - ۲۹/۵۸۱	-۰/۲۱۲	۰/۰۶۲	۰/۹۹۹
۱۶۰۰	۵۰-۶۰۰	۲۷/۵۱۳ - ۲۸/۵۰۴	-۰/۱۹۷	۰/۰۵۸	۰/۹۹۹

به منظور به دست آوردن ثابت‌های معادله‌ی حالت قطعی-بهادری برای مایع فلز روبیدیم، نمودارهایی مشابه شکل (۱-۳) و جدولی مشابه جدول (۱-۳) در گستره‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین و چگالی ۱۰/۴۶۲ تا ۱۶/۹۵۰ مول بر لیتر به دست آمد که نتایج آن در شکل (پ-۱) و جدول (پ-۲) نشان داده شده است.

۳-۲- محاسبه‌ی کمیت‌های بین‌مولکولی پتانسیل (۳-۶) LJ برای مایع سدیم

از نتایج به دست آمده‌ی ثابت‌های معادله حالت قطعی-بهداری برای مایع فلز سدیم و با در نظر گرفتن معادلات (۳۵-۱) و (۳۶-۱) در گستره‌ی دما و چگالی مورد مطالعه می‌توان کمیت‌های بین‌مولکولی σ_{eff} و ε_{eff} پتانسیل لنارد-جونز (۳-۶) را برای مایع سدیم محاسبه نمود. نتایج به دست آمده برای کمیت‌های بین‌مولکولی پتانسیل LJ (۳-۶) مایع سدیم در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی در جدول (۳-۲) خلاصه شده است.

جدول (۳-۲): مقادیر σ_{eff} و ε_{eff} کاهش یافته برای سدیم در گستره‌ی دمایی K ۵۰۰-۱۶۰۰ و چگالی

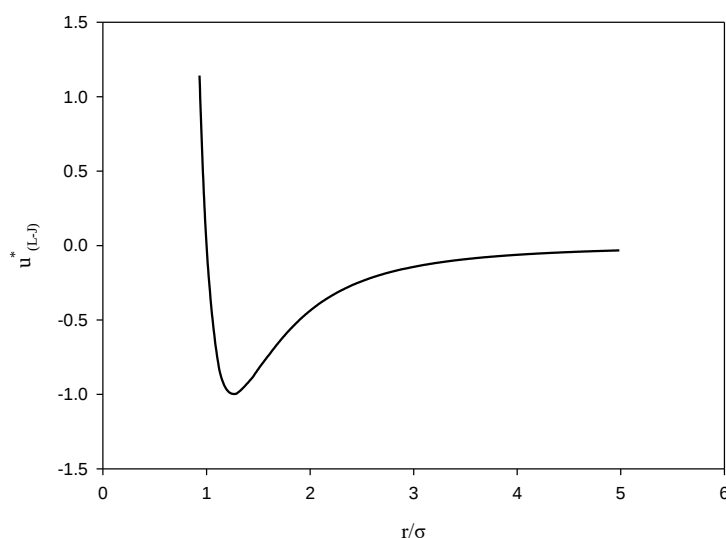
$$27/513 - 39/411 \text{ mol L}^{-1}$$

T (K)	σ_{eff} (Å)	۱		۲		۳		۴	
		ρ (mol L ⁻¹)	ε_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	ε_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	ε_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	ε_{eff}
۵۰۰	۲/۹۹۲	۳۹/۰۱۵	۷/۷۴۸	۳۹/۰۹۶	۷/۷۳۳	۳۹/۲۵۶	۷/۷۰۴	۳۹/۴۱۱	۷/۶۷۶
۶۰۰	۳/۰۰۹	۳۸/۰۵۵	۶/۳۱۱	۳۸/۱۴۲	۶/۲۹۸	۳۸/۳۱۲	۶/۲۷۲	۳۸/۴۸۰	۶/۲۴۷
۷۰۰	۳/۰۲۶	۳۷/۰۸۲	۵/۲۸۶	۳۷/۱۷۶	۵/۲۷۴	۳۷/۳۶۰	۵/۲۵۰	۳۷/۵۳۹	۵/۲۲۷
۸۰۰	۳/۰۴۲	۳۶/۰۹۷	۴/۵۳۳	۳۶/۱۹۸	۴/۵۲۲	۳۶/۳۹۷	۴/۴۹۹	۳۶/۵۹۰	۴/۴۷۵
۹۰۰	۳/۰۵۹	۳۵/۰۹۷	۳/۹۵۲	۳۵/۲۰۷	۳/۹۴۱	۳۵/۴۲۲	۳/۹۱۹	۳۵/۶۳۰	۳/۸۹۹
۱۰۰۰	۳/۰۷۵	۳۴/۰۸۲	۳/۵۰۲	۳۴/۲۰۱	۳/۴۹۱	۳۴/۴۳۴	۳/۴۶۹	۳۴/۶۵۹	۳/۴۴۹
۱۱۰۰	۳/۰۹۱	۳۳/۰۴۹	۳/۱۴۸	۳۳/۱۷۹	۳/۱۳۳	۳۳/۴۳۲	۳/۱۱۲	۳۳/۶۷۶	۳/۰۹۱
۱۲۰۰	۳/۱۰۸	۳۱/۹۹۶	۲/۸۵۶	۳۲/۱۳۸	۲/۸۴۴	۳۲/۴۱۴	۲/۸۲۲	۳۲/۶۷۹	۲/۸۰۲
۱۳۰۰	۳/۱۲۶	۳۰/۹۲۱	۲/۶۲۲	۳۱/۰۷۷	۲/۶۱۰	۳۱/۳۷۷	۲/۵۸۷	۳۱/۶۶۵	۲/۵۶۶
۱۴۰۰	۳/۱۴۲	۲۹/۸۱۹	۲/۴۳۷	۲۹/۹۹۰	۲/۴۲۴	۳۰/۳۱۹	۲/۴۰۰	۳۰/۶۳۳	۲/۳۷۸
۱۵۰۰	۳/۱۶۰	۲۸/۶۸۵	۲/۲۸۳	۲۸/۸۷۴	۲/۲۶۹	۲۹/۲۳۷	۲/۲۴۴	۲۹/۵۸۱	۲/۲۲۱
۱۶۰۰	۳/۱۸۰	۲۷/۵۱۳	۲/۱۵۵	۲۷/۷۲۴	۲/۱۴۱	۲۸/۱۲۶	۲/۱۱۴	۲۸/۵۰۴	۲/۰۸۹

بررسی مقادیر σ_{eff} و ε_{eff} در جدول (۲-۳) نشان می‌دهد که قطر مولکولی مؤثر با دما، افزایش می‌یابد. زیرا همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش دما، انرژی جنبشی مولکولی و همچنین نیروی دافعه بین ذرات افزایش می‌یابد. ولی کمیت عمق چاه پتانسیل تابعی از هر دو متغیر دما و چگالی است. به طور مشابه برای روبیدیم نیز کمیت‌های σ_{eff} و ε_{eff} پتانسیل لنارد-جونز در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی محاسبه گردید و نتایج آن در جدول (۲-پ) خلاصه شده است.

۳-۳- محاسبه فاکتور ساختار مایع فلز سدیم

همان‌طور که در فصل دوم اشاره شد برای به دست آوردن فاکتور ساختار در نواحی مختلف ترمودینامیکی، باید کمیت بین‌مولکولی K_{eff} محاسبه شود. برای تعیین K_{eff} از برازش منحنی پتانسیل لنارد-جونز (۶-۳) با پتانسیل مغزی سخت یوکاوا در هر چگالی و دما استفاده می‌شود. برای این منظور، منحنی پتانسیل لنارد-جونز مؤثر (۶-۳) با استفاده از مقادیر σ_{eff} و ε_{eff} موجود در جدول (۲-۳) برای هر دما و چگالی معین رسم گردید. در شکل (۲-۳)، نمونه‌ای از پتانسیل لنارد-جونز برای دمای ۱۲۰۰ K و چگالی $32/414 \text{ mol L}^{-1}$ نشان داده شده است.



شکل (۲-۳): نمودار پتانسیل لنارد-جونز (۶-۳) کاهش یافته برای سدیم در دمای ۱۲۰۰ K و چگالی $32/414 \text{ mol L}^{-1}$.

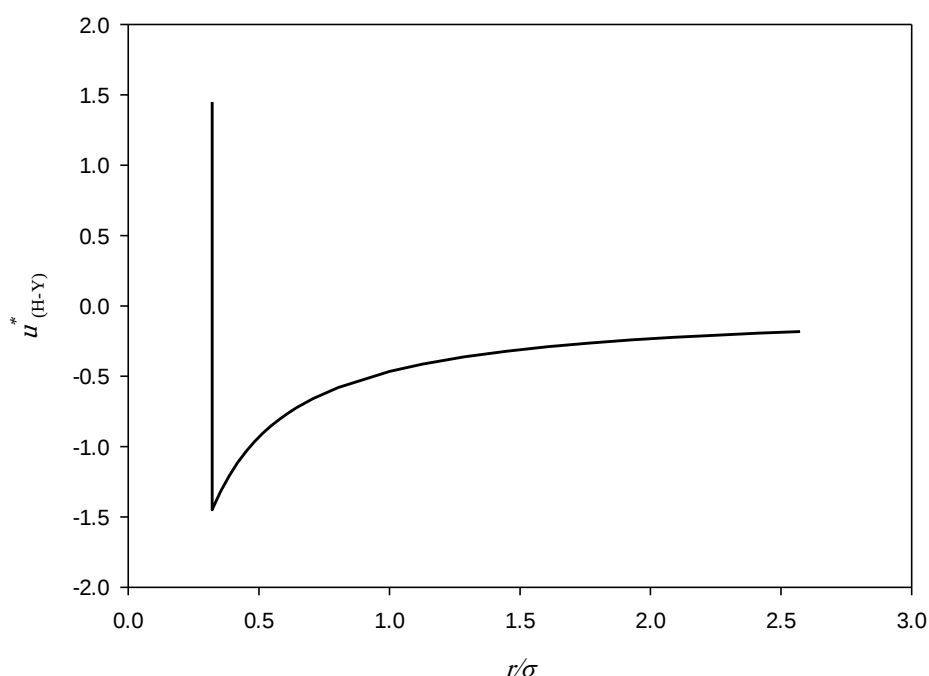
در این مرحله و با استفاده از یک برنامه محاسباتی مناسب می‌توان منحنی پتانسیل لنارد-جونز را با معادله پتانسیل مغزی سخت یوکاوا برازش نمود و مقدار K_{eff} را در هر حالت ترمودینامیکی تعیین کرد. نتایج به دست آمده برای مقادیر d و K_{eff} سدیم در جدول (۳-۳) آورده شده است.

جدول (۳-۳): مقادیر d و K_{eff} برای سدیم در محدوده‌ی دمایی K ۱۶۰۰-۵۰۰ و چگالی

$$27/513 - 39/411 \text{ mol L}^{-1}$$

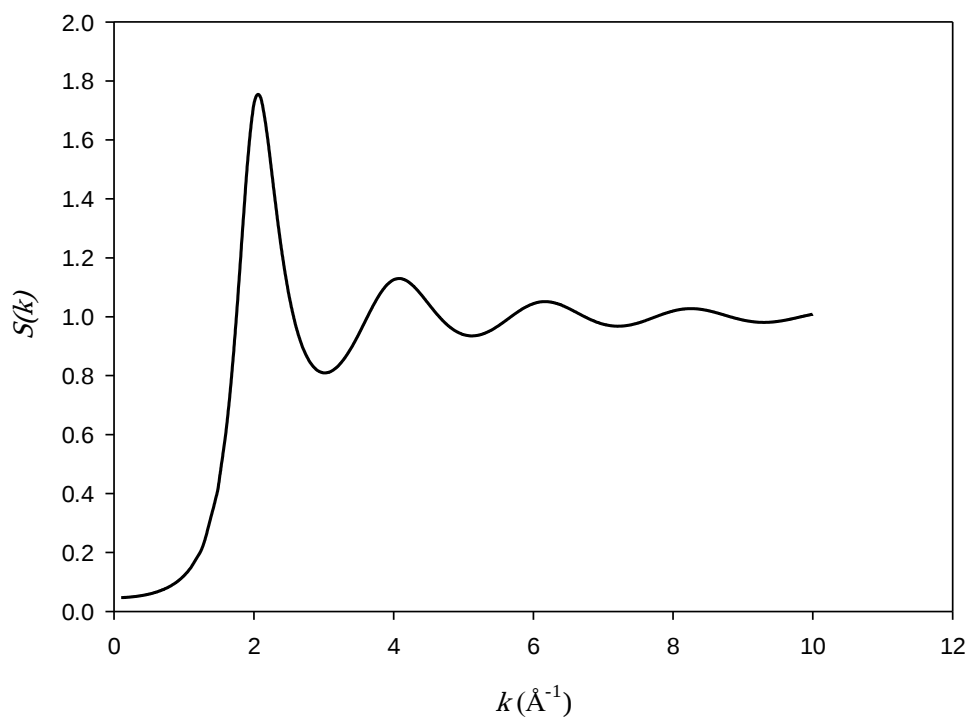
T (K)	d (Å)	۱		۲		۳		۴	
		ρ (mol L ⁻¹)	K_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	K_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	K_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	K_{eff}
۵۰۰	۳/۰۰۰	۳۹/۰۱۵	-۳/۳۰۸	۳۹/۰۹۶	-۳/۳۰۱	۳۹/۲۵۶	-۳/۲۸۹	۳۹/۴۱۱	-۳/۲۷۷
۶۰۰	۳/۰۵۴	۳۸/۰۵۵	-۲/۵۴۶	۳۸/۱۴۲	-۲/۵۴۱	۳۸/۳۱۲	-۲/۵۳۱	۳۸/۴۸۰	-۲/۵۲۰
۷۰۰	۳/۰۹۱	۳۷/۰۸۲	-۲/۰۸۲	۳۷/۱۷۶	-۲/۰۷۷	۳۷/۳۶۰	-۲/۰۶۸	۳۷/۵۳۹	-۲/۰۵۹
۸۰۰	۳/۱۱۹	۳۶/۰۹۷	-۱/۷۷۳	۳۶/۱۹۸	-۱/۷۶۸	۳۶/۳۹۷	-۱/۷۵۹	۳۶/۵۹۰	-۱/۷۵۰
۹۰۰	۳/۱۴۰	۳۵/۰۹۷	-۱/۵۵۷	۳۵/۲۰۷	-۱/۵۵۳	۳۵/۴۲۲	-۱/۵۴۴	۳۵/۶۳۰	-۱/۵۳۶
۱۰۰۰	۳/۱۵۷	۳۴/۰۸۲	-۱/۳۹۹	۳۴/۲۰۱	-۱/۳۹۵	۳۴/۴۳۴	-۱/۳۸۶	۳۴/۶۵۹	-۱/۳۷۸
۱۱۰۰	۳/۱۷۱	۳۳/۰۴۹	-۱/۲۷۸	۳۳/۱۷۹	-۱/۲۷۴	۳۳/۴۳۲	-۱/۲۶۵	۳۳/۶۷۶	-۱/۲۵۷
۱۲۰۰	۳/۱۸۲	۳۱/۹۹۶	-۱/۱۹۰	۳۲/۱۳۸	-۱/۱۸۵	۳۲/۴۱۴	-۱/۱۷۶	۳۲/۶۷۹	-۱/۱۶۸
۱۳۰۰	۳/۱۹۲	۳۰/۹۲۱	-۱/۱۲۴	۳۱/۰۷۷	-۱/۱۱۹	۳۱/۳۷۷	-۱/۱۰۹	۳۱/۶۶۵	-۱/۱۰۰
۱۴۰۰	۳/۲۰۰	۲۹/۸۱۹	-۱/۰۶۹	۲۹/۹۹۰	-۱/۰۶۴	۳۰/۳۱۹	-۱/۰۵۴	۳۰/۶۳۳	-۱/۰۴۴
۱۵۰۰	۳/۲۰۷	۲۸/۶۸۵	-۱/۰۳۲	۲۸/۸۷۴	-۱/۰۲۶	۲۹/۲۳۷	-۱/۰۱۴	۲۹/۵۸۱	-۱/۰۰۴
۱۶۰۰	۳/۲۱۴	۲۷/۵۱۳	-۱/۰۰۵	۲۷/۷۲۴	-۰/۹۹۸	۲۸/۱۲۶	-۰/۹۸۶	۲۸/۵۰۴	-۰/۹۷۴

بررسی مقادیر d و K_{eff} به دست آمده در جدول (۳-۳) نشان می‌دهد که قطر مولکولی مؤثر با افزایش دما، افزایش می‌یابد و عمق چاه پتانسیل یوکاوا تابعی از هر دو متغیر دما و چگالی است. برای مایع روبیدیم نیز کمیت‌های d و K_{eff} در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی محاسبه گردید که نتایج آن در جدول (پ-۳) خلاصه شده است. در شکل (۴-۳) پتانسیل مؤثر یوکاوا برای مایع سدیم در دمای ۱۲۰۰ K و چگالی $۳۲/۴۱۴۲ \text{ mol L}^{-1}$ رسم شده است.

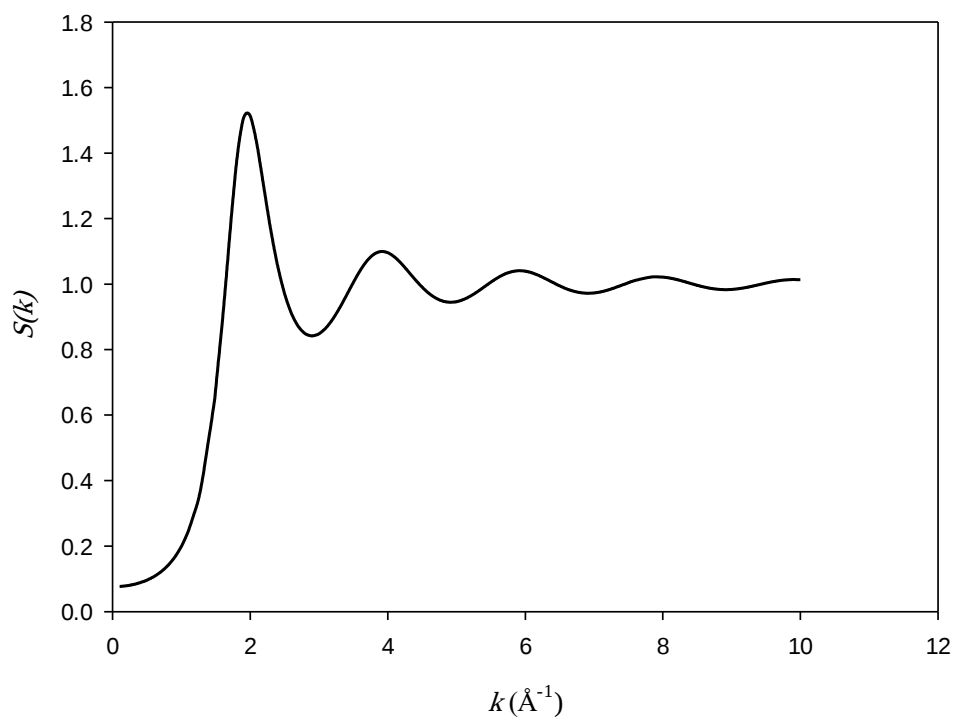


شکل (۳-۳): نمودار پتانسیل مغزی سخت یوکاوا کاهش یافته برای سدیم در دمای ۱۲۰۰ K و چگالی $۳۲/۴۱۴ \text{ mol L}^{-1}$.

با به دست آوردن مقادیر کمیت‌های d و K_{eff} در هر حالت ترمودینامیکی، می‌توان با استفاده از عبارات تحلیلی مربوطه در فصل دوم، فاکتور ساختار سیال را محاسبه نمود. رفتار فاکتور ساختار $S(k)$ سدیم در دمای ۷۰۰ و ۱۵۰۰ کلوین و چگالی‌های کاهش یافته‌ی $\rho^* = ۰/۶۶۴$ و $\rho^* = ۰/۵۸۱$ به ترتیب در اشکال (۴-۳) و (۵-۳) آورده شده است.



شکل (۳-۴): نمودار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سدیم در $T = 700$ K و $\rho^* = 0.664$.

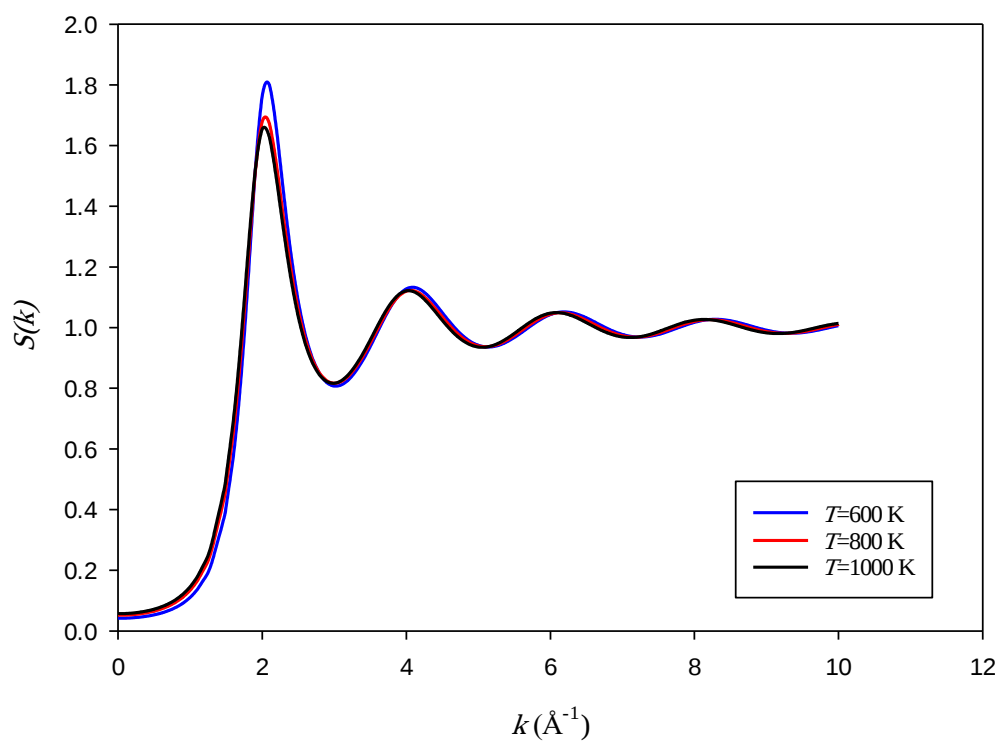


شکل (۳-۵): نمودار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سدیم در $T = 1500$ K و $\rho^* = 0.581$.

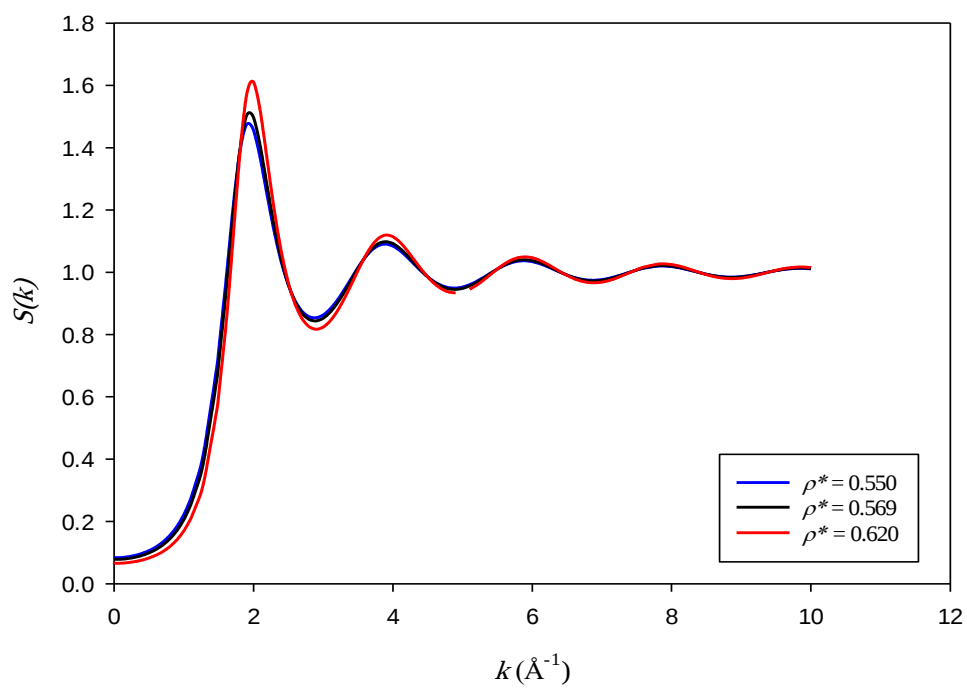
همان‌طور که از شکل‌های (۳-۴) و (۳-۵) مشاهده می‌شود، فاکتور ساختار محاسبه شده تابعی میرا و دارای مقادیر مثبت بوده و ارتفاع پیک اول به طور چشمگیری بیشتر از سایر پیک‌ها است. نمودارهای تابع $S(k)$ محاسبه شده برای مایع سدیم نشان می‌دهد که مدل ارائه شده قادر به پیش‌بینی رفتار این تابع می‌باشد. بنابراین از این طریق هم می‌توان صحت معادله تحلیلی تابع همبستگی مستقیم در فضای فوریه، $c(k)$ ، را تایید نمود و هم مقادیر $S(k)$ را در نواحی گسترده‌ای از بردار موج پیش‌بینی نمود. قبلاً نیز اشاره گردید اگر خطاهای کوچکی در به دست آوردن تابع $c(r)$ وجود داشته باشد، این خطاها در محاسبه $c(k)$ و به تبع آن در محاسبه $S(k)$ بزرگتر جلوه می‌کنند. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که مدل ارائه شده قادر به پیش‌بینی رفتار فاکتور ساختار فلزات قلیایی مایع در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه می‌باشد.

۳-۴- بررسی رفتار فاکتور ساختار مایع سدیم نسبت به تغییرات دما و چگالی

جهت ارزیابی بیشتر نتایج مدل ارائه شده، رفتار $S(k)$ برحسب بردار موج برای سدیم در دما و چگالی‌های مختلف، بررسی گردید. نمودار فاکتور ساختار سدیم نسبت به تغییرات دما در چگالی کاهش یافته‌ی $\rho^* = 0.657$ و همچنین نمودار آن برحسب چگالی در دمای ۱۶۰۰ کلوین به ترتیب در شکل‌های (۳-۶) و (۳-۷) نشان شده است.



شکل (۳-۶): نمودار $S(k)$ برای سدیم در چگالی کاهش یافته‌ی $\rho^* = 0.657$ و دماهای مختلف.

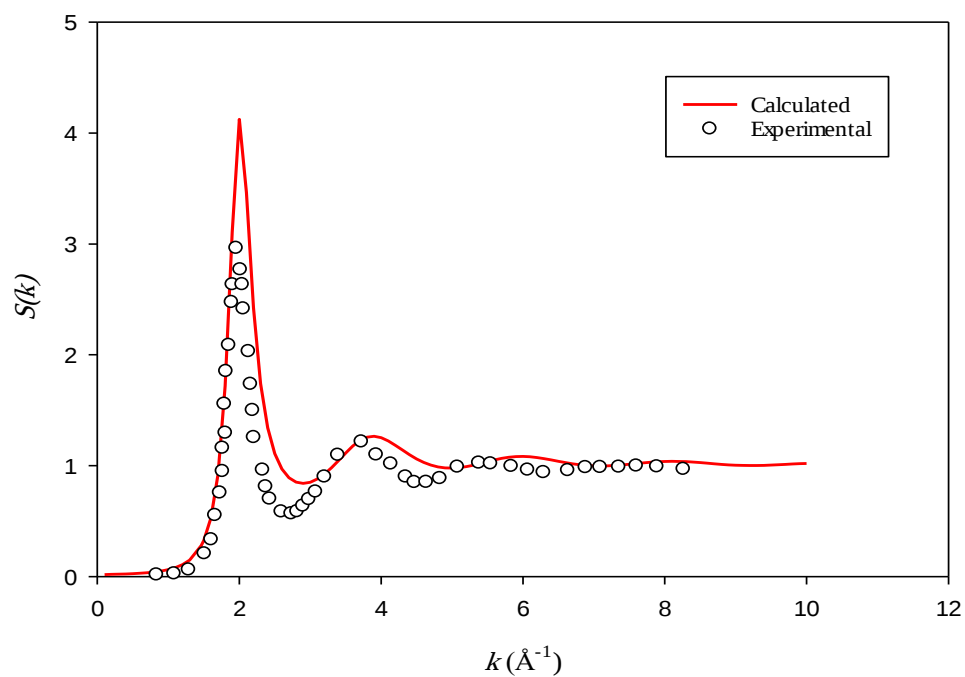


شکل (۳-۷): نمودار $S(k)$ برای سدیم در دمای ۱۶۰۰ کلوین و چگالی‌های کاهش یافته‌ی مختلف.

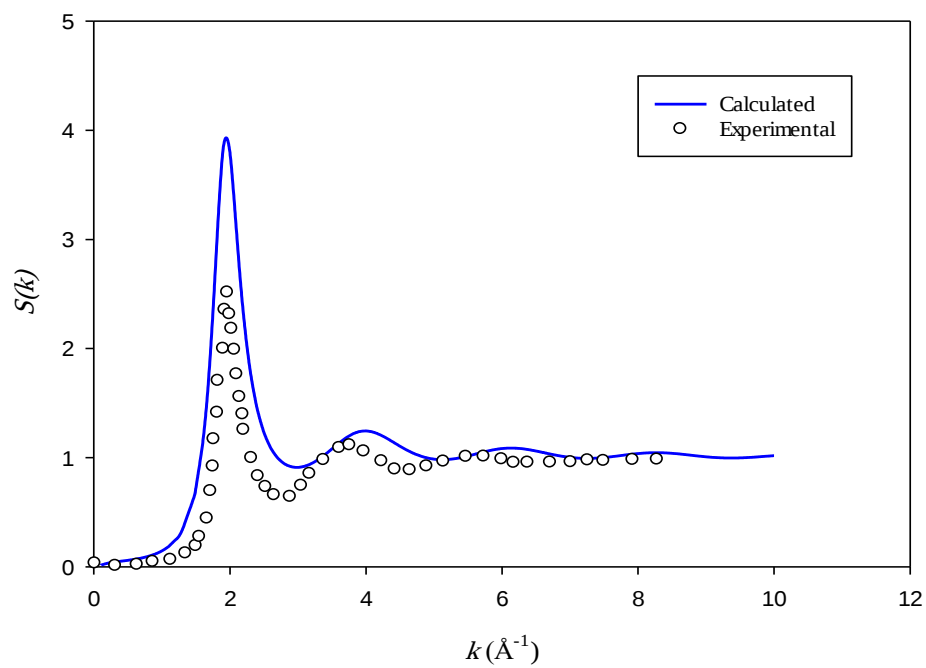
با توجه به رفتار تابع $S(k)$ در شکل (۳-۶)، با افزایش دما در چگالی ثابت، ارتفاع پیک اول کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش دما، نظم منطقه‌ای مولکول‌ها کم شده و تعداد مولکول‌ها در اولین لایه‌ی و همین‌طور ارتفاع پیک اول کاهش می‌یابد. همان‌طور که از شکل (۳-۷) نیز مشاهده می‌شود، با افزایش چگالی در دمای ثابت، ارتفاع پیک اول افزایش می‌یابد. چرا که با افزایش چگالی احتمال حضور مولکول‌ها در اولین لایه‌ی اطراف مولکول مرکزی افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده، ملاحظه می‌شود که مدل ارائه شده برای فلزات قلیایی مایع قادر به نشان دادن روند تغییرات $S(k)$ نسبت به دما و چگالی می‌باشد و روند مشاهده شده برای $S(k)$ مطابق با روند قابل انتظار است.

۳-۵- مقایسه‌ی رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده با داده‌های تجربی

همان‌طور که در بخش (۳-۳) اشاره شد، مدل ارائه شده قادر است رفتار صحیحی از فاکتور ساختار فلز مایع سدیم در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه پیش‌بینی نماید. برای بررسی بیشتر، مقادیر محاسبه شده فاکتور ساختار سدیم در دماهای ۳۷۳ و ۴۷۳ کلوین با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۷۵] به ترتیب در شکل‌های (۳-۸) و (۳-۹) مقایسه شده است.



شکل (۳-۸): مقایسه رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سدیم در دمای ۳۷۳ K و چگالی ۴۰/۳۶۷ mol L⁻¹ با داده‌های تجربی [۷۵].



شکل (۳-۹): مقایسه رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سدیم در دمای ۴۷۳ K و چگالی ۳۹/۲۷۹ mol L⁻¹ با داده‌های تجربی [۷۵].

همان‌طور که از شکل‌های (۳-۸) و (۳-۹) مشاهده می‌شود مقادیر فاکتور ساختار محاسبه شده‌ی سدیم با داده‌های تجربی گزارش شده [۷۵] در گستره‌ی وسیعی از بردار موج از توافق خوبی برخوردار است. نکته‌ی قابل ملاحظه در این شکل‌ها پیش‌بینی بسیار خوب مکان پیک‌های تابع $S(k)$ به ویژه پیک اصلی می‌باشد که این موضوع، نشانه‌ی دیگری بر درستی مدل ارائه شده است. به طور مشابه برای فلز مایع روبیدیم نیز مقادیر محاسبه شده فاکتور ساختار در دماهای ۶۰۹ و ۱۱۴۲ کلوین با مقادیر تجربی $S(k)$ گزارش شده [۷۶] مقایسه شده است و نتایج آن به ترتیب در شکل‌های (پ-۲) و (پ-۳) نشان داده شده است.

۳-۶- محاسبه‌ی فاکتور ساختار مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$

همان‌طور که در بخش (۱-۸-۲) اشاره شد با استفاده از قواعد ترکیب می‌توان کمیت‌های برهم‌کنش دو گونه متمایز را در سیستم مخلوط به کمیت‌های برهم‌کنش اجزاء سازنده آن‌ها ربط داد. بنابراین با استفاده از معادلات (۲-۲۷) و (۲-۲۸)، کمیت‌های بین‌مولکولی ϵ_{Mix} و σ_{Mix} پتانسیل لنارد-جونز (۳-۶) و به تبع آن کمیت‌های بین مولکولی d_{Mix} و K_{Mix} پتانسیل مغزی سخت یوکاوا مخلوط قابل محاسبه هستند. نتایج حاصل از این محاسبات در شرایط مختلف ترمودینامیکی برای مخلوط دوتایی سزیم و روبیدیم با نسبت کسر مولی برابر (۰/۵-۰/۵) در جدول‌های (۳-۴) و (۳-۵) آورده شده است.

جدول (۴-۳): مقادیر σ_{Mix} و ε_{Mix} برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در محدوده دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰ K و چگالی

$4/538 - 7/529 \text{ mol L}^{-1}$.

T (K)	σ_{eff} (Å)	۱		۲		۳		۴	
		ρ (mol L ⁻¹)	ε_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	ε_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	ε_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	ε_{eff}
۵۰۰	۴/۱۴۵	۷/۲۹۸	۱/۹۳۱	۷/۳۴۸	۱/۹۱۹	۷/۴۴۲	۱/۸۹۷	۷/۵۲۹	۱/۸۷۶
۶۰۰	۴/۱۷۷	۷/۰۷۸	۱/۶۸۱	۷/۱۳۴	۱/۶۶۹	۷/۲۳۷	۱/۶۶۴	۷/۳۳۱	۱/۶۲۶
۷۰۰	۴/۲۱۰	۶/۸۵۵	۱/۴۸۵	۶/۹۱۶	۱/۴۷۸	۷/۰۲۹	۱/۴۵۱	۷/۱۳۲	۱/۴۳۱
۸۰۰	۴/۲۴۴	۶/۶۲۸	۱/۳۲۹	۶/۶۹۵	۱/۳۱۷	۶/۸۲۰	۱/۲۹۴	۶/۹۳۲	۱/۲۷۵
۹۰۰	۴/۲۷۹	۶/۳۹۶	۱/۲۰۱	۶/۴۷۱	۱/۱۸۸	۶/۶۰۸	۱/۱۶۰	۶/۳۷۱	۱/۱۴۶
۱۰۰۰	۴/۳۱۶	۶/۱۵۹	۱/۰۹۴	۶/۲۴۳	۱/۰۸۱	۶/۳۹۴	۱/۰۵۱	۶/۵۲۸	۱/۰۳۷
۱۱۰۰	۴/۳۵۲	۵/۹۱۶	۱/۰۰۳	۶/۰۱۰	۰/۹۸۹	۶/۱۷۷	۰/۹۶۴	۶/۳۲۴	۰/۹۴۳
۱۲۰۰	۴/۳۹۳	۵/۶۶۶	۰/۹۲۷	۵/۷۷۱	۰/۹۱۱	۵/۹۵۷	۰/۸۸۵	۶/۱۱۸	۰/۸۶۳
۱۳۰۰	۴/۴۳۶	۵/۴۱۰	۰/۸۶۶	۵/۵۲۶	۰/۸۴۹	۵/۷۳۳	۰/۸۲۱	۵/۹۱۰	۰/۷۹۸
۱۴۰۰	۴/۴۷۸	۵/۱۳۴	۰/۸۰۱	۵/۵۰۵	۰/۷۸۱	۵/۵۰۵	۰/۷۵۱	۵/۶۹۹	۰/۷۲۷
۱۵۰۰	۴/۵۲۷	۴/۸۴۶	۰/۷۴۷	۵/۲۷۳	۰/۷۲۵	۵/۲۷۳	۰/۶۹۲	۵/۴۸۷	۰/۶۶۷
۱۶۰۰	۴/۵۷۶	۴/۵۳۸	۰/۷۰۲	۵/۰۳۶	۰/۶۷۵	۵/۰۳۶	۰/۶۳۸	۵/۲۷۳	۰/۶۱۲

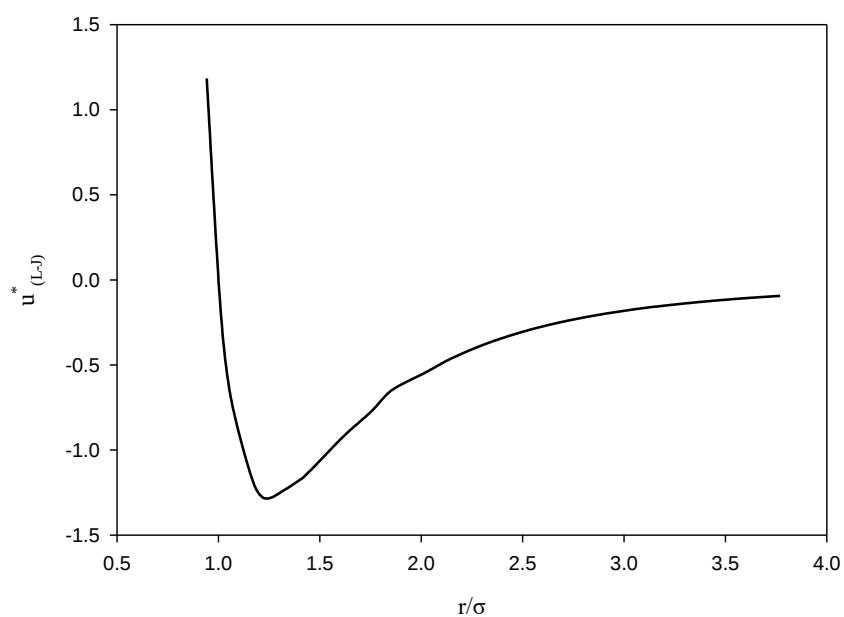
جدول (۳-۵): مقادیر d_{Mix} و K_{Mix} برای مخلوط $CS_{0.5}-Rb_{0.5}$ در محدوده دمایی K ۱۶۰۰-۵۰۰ و چگالی

$$.۴/۵۳۸ - ۷/۵۲۹ \text{ mol L}^{-1}$$

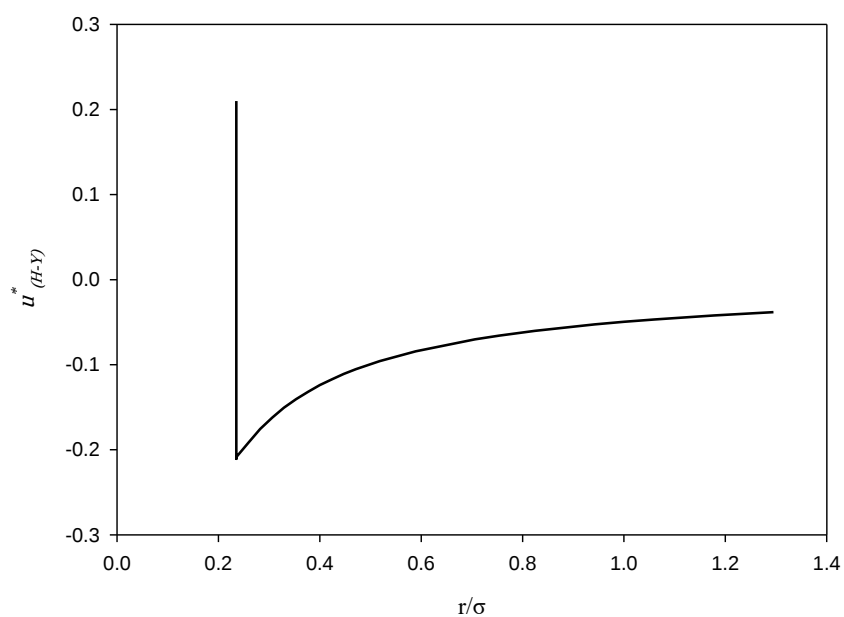
T (K)	d_{Mix} (Å)	۱		۲		۳		۴	
		ρ (mol L ⁻¹)	K_{Mix}	ρ (mol L ⁻¹)	K_{Mix}	ρ (mol L ⁻¹)	K_{Mix}	ρ (mol L ⁻¹)	K_{Mix}
۵۰۰	۴/۱۶۹	۷/۲۹۸	-۰/۸۸۶	۷/۳۴۸	-۰/۸۸۰	۷/۴۴۲	-۰/۸۷۰	۷/۵۲۹	-۰/۸۶۱
۶۰۰	۴/۲۳۶	۷/۰۷۸	-۰/۷۳۰	۷/۱۳۴	-۰/۷۲۵	۷/۲۳۷	-۰/۷۱۵	۷/۳۳۱	-۰/۷۰۷
۷۰۰	۴/۲۸۴	۶/۸۵۵	-۰/۶۳۲	۶/۹۱۶	-۰/۶۲۹	۷/۰۲۹	-۰/۶۲۱	۷/۱۳۲	-۰/۶۱۳
۸۰۰	۴/۳۱۹	۶/۶۲۸	-۰/۴۸۳	۶/۶۹۵	-۰/۴۷۹	۶/۸۲۰	-۰/۴۷۱	۶/۹۳۲	-۰/۴۶۴
۹۰۰	۴/۳۴۶	۶/۳۹۶	-۰/۴۵۵	۶/۴۷۱	-۰/۴۵۰	۶/۶۰۸	-۰/۴۴۱	۶/۳۷۱	-۰/۴۳۴
۱۰۰۰	۴/۳۶۸	۶/۱۵۹	-۰/۴۳۴	۶/۲۴۳	-۰/۴۲۸	۶/۳۹۴	-۰/۴۱۹	۶/۵۲۸	-۰/۴۱۱
۱۱۰۰	۴/۳۸۵	۵/۹۱۶	-۰/۴۱۶	۶/۰۱۰	-۰/۴۱۲	۶/۱۷۷	-۰/۳۹۹	۶/۳۲۴	-۰/۳۹۱
۱۲۰۰	۴/۴۰۰	۵/۶۶۶	-۰/۳۴۵	۵/۷۷۱	-۰/۳۳۹	۵/۹۵۷	-۰/۳۲۹	۶/۱۱۸	-۰/۳۲۱
۱۳۰۰	۴/۴۱۲	۵/۴۱۰	-۰/۳۶۲	۵/۵۲۶	-۰/۳۵۵	۵/۷۳۳	-۰/۳۴۳	۵/۹۱۰	-۰/۳۳۳
۱۴۰۰	۴/۴۲۳	۵/۱۳۴	-۰/۳۷۲	۵/۵۰۵	-۰/۳۶۴	۵/۵۰۵	-۰/۳۵۰	۵/۶۹۹	-۰/۳۳۹
۱۵۰۰	۴/۴۳۲	۴/۸۴۶	-۰/۳۱۷	۵/۲۷۳	-۰/۳۰۷	۵/۲۷۳	-۰/۲۹۳	۵/۴۸۷	-۰/۲۸۳
۱۶۰۰	۴/۴۴۰	۴/۵۳۸	-۰/۳۴۰	۴/۷۳۳	-۰/۳۲۸	۵/۰۳۶	-۰/۳۱۰	۵/۲۷۳	-۰/۲۹۷

همان‌طور که از نتایج جدول‌های (۳-۴) و (۳-۵) مشاهده می‌شود کمیت‌های σ_{Mix} و d_{Mix} با افزایش دما، افزایش پیدا می‌کنند. دلیل این روند را می‌توان این‌طور بیان کرد که با افزایش دما، انرژی جنبشی بین مولکول‌ها افزایش یافته به طوری که برخوردهای پرانرژی‌تری اتفاق می‌افتد در نتیجه قطر مولکولی مؤثر مخلوط‌ها افزایش می‌یابد. این نتایج سازگار با نتایج به دست آمده در مایعات خالص می‌باشد. کمیت‌های ε_{Mix} و K_{Mix} نیز تابعی از هر دو متغیر دما و چگالی هستند که وابستگی این کمیت به دما و چگالی در بخش (۳-۱۰) بررسی شده

است. نمودارهای پتانسیل لنارد-جونز (۳-۶) و پتانسیل مغزی سخت یوکاوا برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در دمای ۸۰۰ کلوین و چگالی ۶/۸۲۰ مول بر لیتر به ترتیب در شکل‌های (۳-۱۰) و (۳-۱۱) رسم شده‌اند.

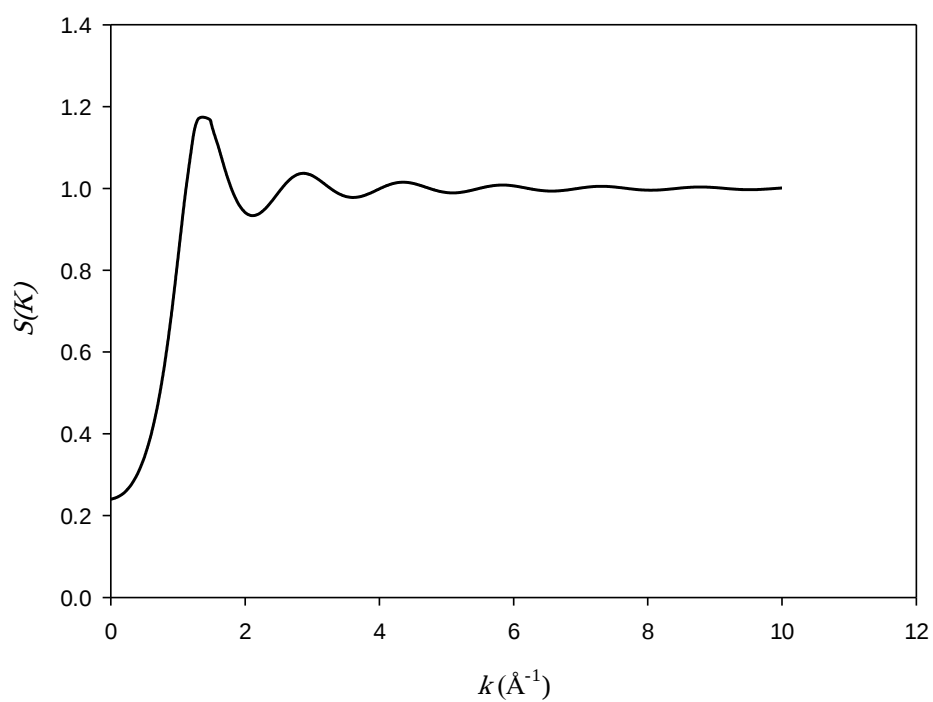


شکل (۳-۱۰): نمودار پتانسیل لنارد-جونز (۳-۶) برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در دمای ۸۰۰ K و چگالی ۶/۸۲۰ mol L⁻¹.

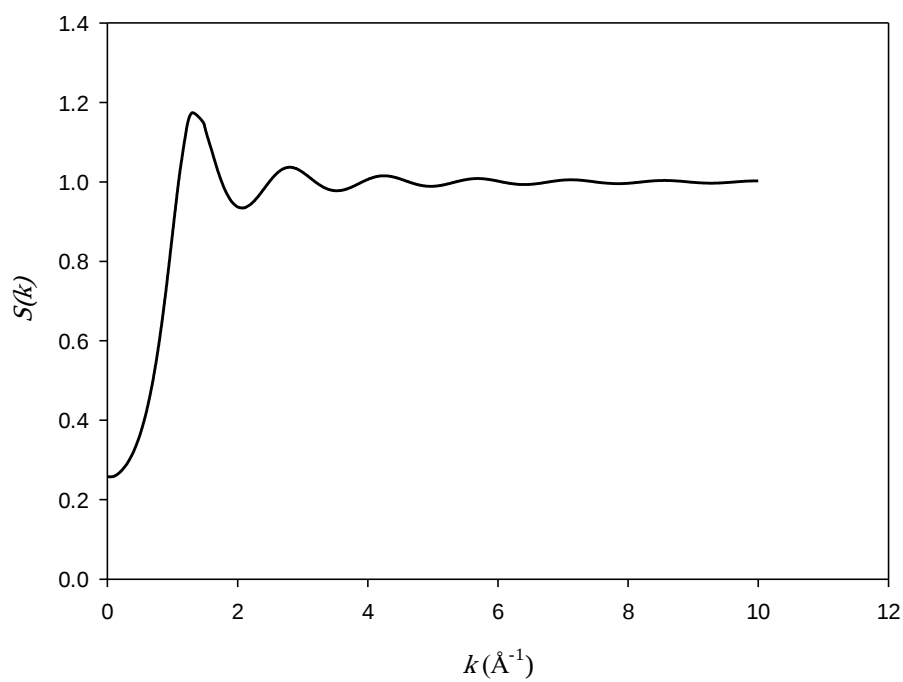


شکل (۳-۱۱): نمودار پتانسیل مغزی سخت یوکاوا برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در دمای ۸۰۰ K و چگالی ۶/۸۲۰ mol L⁻¹.

به طور مشابه برای نمونه خالص، با تعیین مقادیر d_{Mix} و K_{Mix} در هر حالت ترمودینامیکی و با استفاده از معادلات تحلیلی مربوطه در فصل دوم و جایگذاری کمیت‌های بین‌مولکولی مخلوط به جای کمیت‌های بین مولکولی خالص می‌توان تابع فاکتور ساختار مخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع را در گستره‌ای از بردار موج محاسبه نمود. از این مسیر می‌توان صحت روش ارائه شده برای محاسبه فاکتور ساختار مخلوط دوتایی سیالات را نیز بررسی نمود. فاکتور ساختار $S(k)$ ، مخلوط دوتایی $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در دمای ۹۰۰ و ۱۲۰۰ کلوین و چگالی‌های کاهش یافته $\rho^* = 0.332$ و $\rho^* = 0.313$ در شکل‌های (۳-۱۲) و (۳-۱۳) آورده شده است.



شکل (۳-۱۲): نمودار تابع $S(k)$ برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در $T=900\text{ K}$ و $\rho^* = 0.332$.

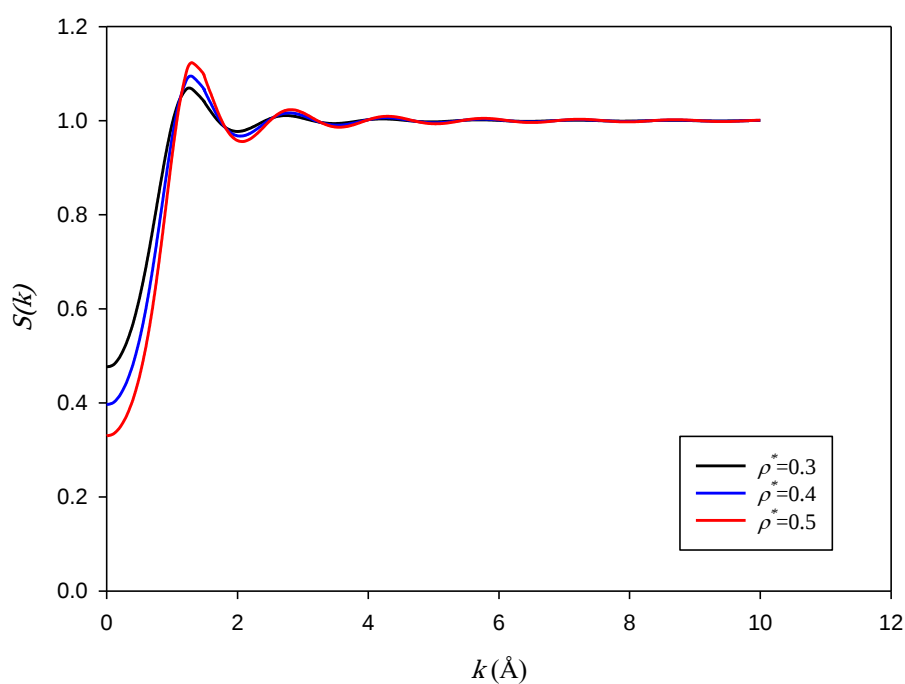


شکل (۳-۱۳): نمودار تابع $S(k)$ برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در $T=1200\text{ K}$ و $\rho^* = 0.313$.

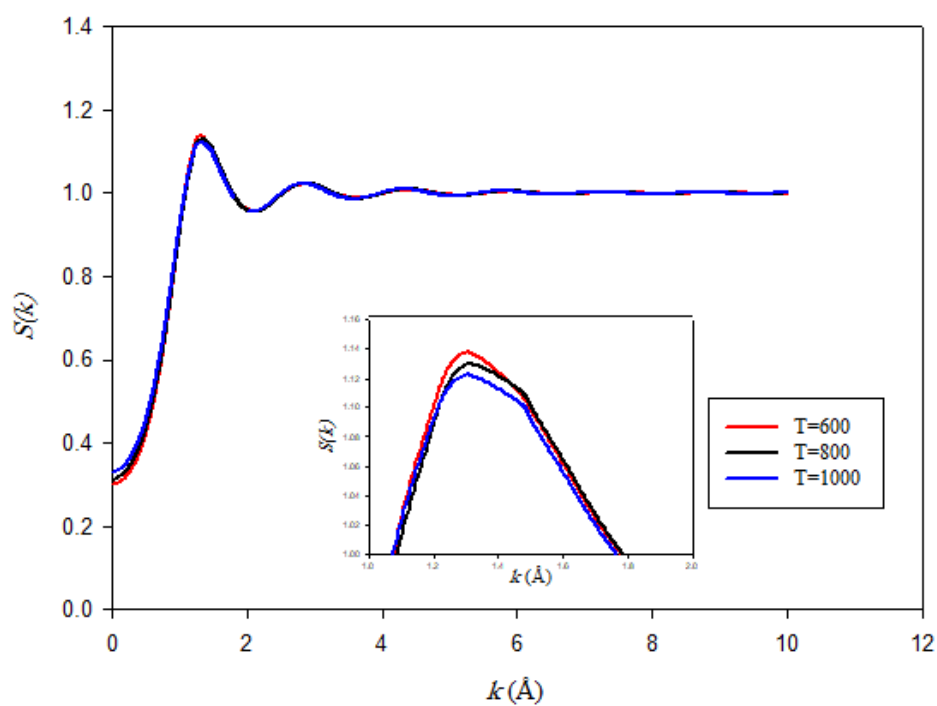
شکل‌های (۱۲-۳) و (۱۳-۳) نشان می‌دهند که رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده با استفاده از مدل ارائه شده برای مخلوط دوتایی سزیم و روبیدیم با نسبت کسر مولی برابر (۰/۵-۰/۵) قادر به پیش‌بینی مقادیر و موقعیت قله‌ها در فاکتور ساختار مخلوط دوتایی این مایعات می‌باشد. شکل‌های (۱۲-۳) و (۱۳-۳) گواه بر این موضوع است که فاکتور ساختار مخلوط همانند فاکتور ساختار سیال خالص تابعی میرا و دارای مقادیر مثبت است و همچنین ارتفاع پیک اصلی به طور قابل توجهی بیشتر از سایر پیک‌ها می‌باشد. که در فرایند استخراج خواص ترمودینامیکی سیستم از فاکتور ساختار، پیک اول از اهمیت بیشتری برخوردار است.

۳-۷- بررسی رفتار فاکتور ساختار مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ نسبت به دما و چگالی

جهت مطالعه بیشتر نتایج مدل پیشنهاد شده برای فاکتور ساختار سیستم مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ ، رفتار $S(k)$ مخلوط نسبت به تغییرات چگالی و دما ارزیابی گردید. در شکل (۱۴-۳) رفتار فاکتور ساختار مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ نسبت به تغییرات چگالی در دمای 1000 K نشان داده شده است. علاوه بر این تغییرات دما در چگالی کاهش یافته‌ی $\rho^* = 0/5$ در شکل (۱۵-۳) نشان داده شده است



شکل (۳-۱۴): نمودار تابع $S(k)$ برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در $T = 1000 \text{ K}$ و چگالی‌های کاهشی یافته‌ی متفاوت.



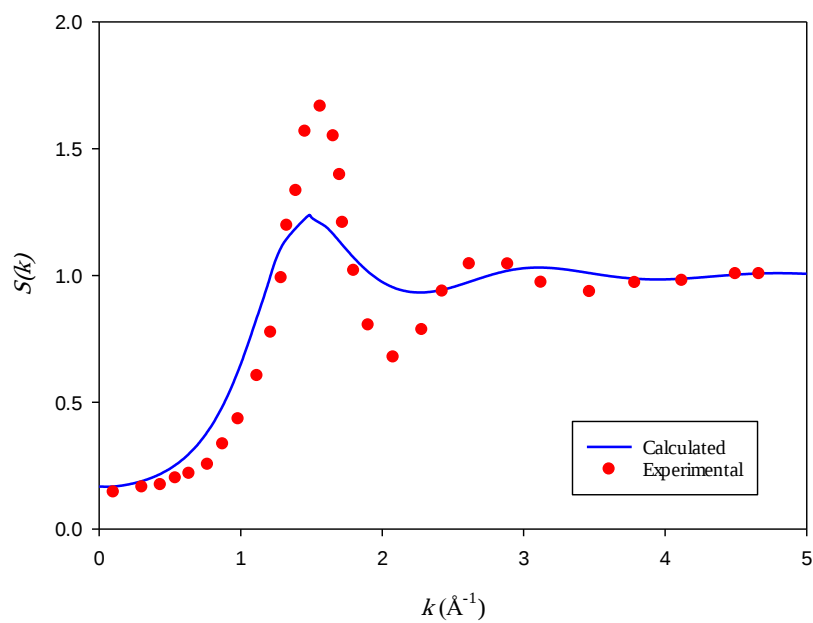
شکل (۳-۱۵): نمودار تابع $S(k)$ برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در $\rho^* = 0.5$ و دماهای متفاوت.

با توجه به رفتار تابع $S(k)$ برای مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در شکل (۳-۱۴)، با افزایش چگالی در دمای ثابت ارتفاع پیک اصلی نمودارها افزایش می‌یابد. همان‌طور که در شکل (۳-۱۵) مشاهده می‌شود با افزایش دما در چگالی ثابت، ارتفاع پیک اصلی نمودارها کاهش می‌یابد، زیرا با افزایش دما نظم منطقه‌ای کم می‌شود و برهم‌کنش‌ها از نوع دافعه بین‌مولکولی که نقش اصلی در ساختار مایعات دارند کاهش می‌یابد. رفتار مشاهده شده فاکتور ساختار سیال مخلوط مشابه رفتار آن در سیالات خالص است و تفاوت‌های مشاهده شده ناشی از تفاوت در برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی سیال مخلوط با سیال خالص است.

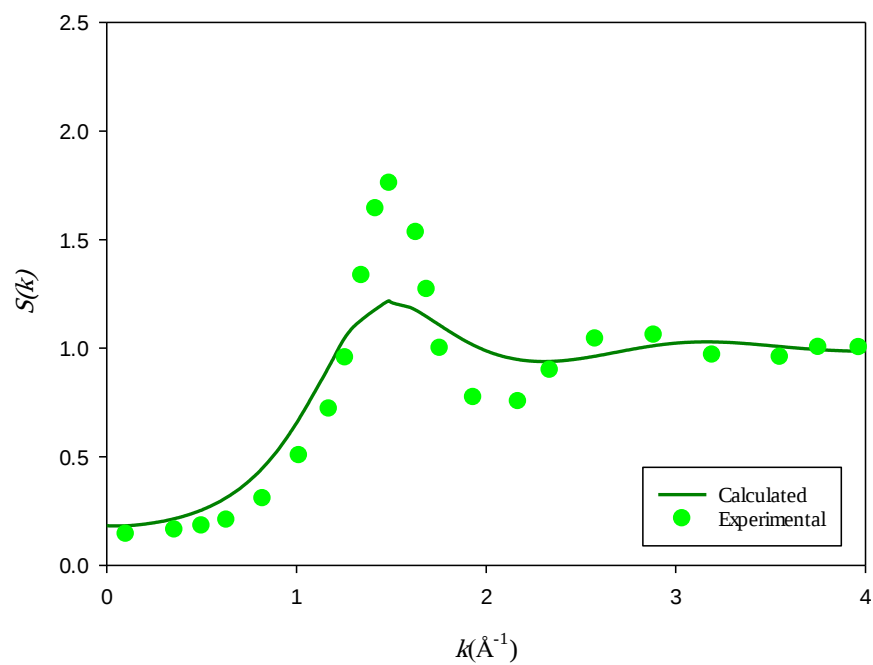
۳-۸- مقایسه‌ی رفتار فاکتور ساختار مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ محاسبه شده با داده‌های

تجربی

برای بررسی بیشتر نتایج حاصل از مدل ارائه شده برای پیش‌بینی رفتار فاکتور ساختار مخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع، مقادیر محاسبه شده فاکتور ساختار مخلوط دوتایی $\text{Na}_{0.5}\text{-Cs}_{0.5}$ در گستره دمایی ۳۲۳ و ۴۲۳ کلوین با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۷۷] به ترتیب در شکل‌های (۳-۱۶) و (۳-۱۷) مقایسه شده است.



شکل (۳-۱۶): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای مخلوط $\text{Na}_{0.5}\text{-Cs}_{0.5}$ در دمای 373 K و چگالی $10/105\text{ mol/L}^{-1}$ با داده‌های تجربی [۷۷].



شکل (۳-۱۷): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای مخلوط $\text{Na}_{0.5}\text{-Cs}_{0.5}$ در دمای 373 K و چگالی $10/135\text{ mol/L}^{-1}$ با داده‌های تجربی [۷۷].

مطابق نتایج به دست آمده از شکل‌های (۳-۱۶) و (۳-۱۷) مشاهده می‌شود فاکتور ساختار محاسبه شده برای مخلوط $\text{Na}_{0.5}\text{-Cs}_{0.5}$ از توافق خوبی با مقادیر تجربی برخوردار است. زیرا همان‌طور که قبلاً اشاره گردید اگر خطاهای کوچکی در به دست آوردن تابع، $c(r)$ ، وجود داشته باشد این خطاها در نتایج تابع $c(k)$ و به تبع آن در $S(k)$ بزرگتر جلوه می‌کند. لذا با توجه به نتایج مشاهده شده از شکل‌های مذکور می‌توان نتیجه گرفت که مدل پیشنهاد شده از نظر کیفی قادر به پیش بینی صحیح رفتار فاکتور ساختار مخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع در گستره‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه می‌باشد.

۳-۹- بررسی رفتار فاکتور ساختار مخلوط دوتایی در کسر مولی‌های مختلف

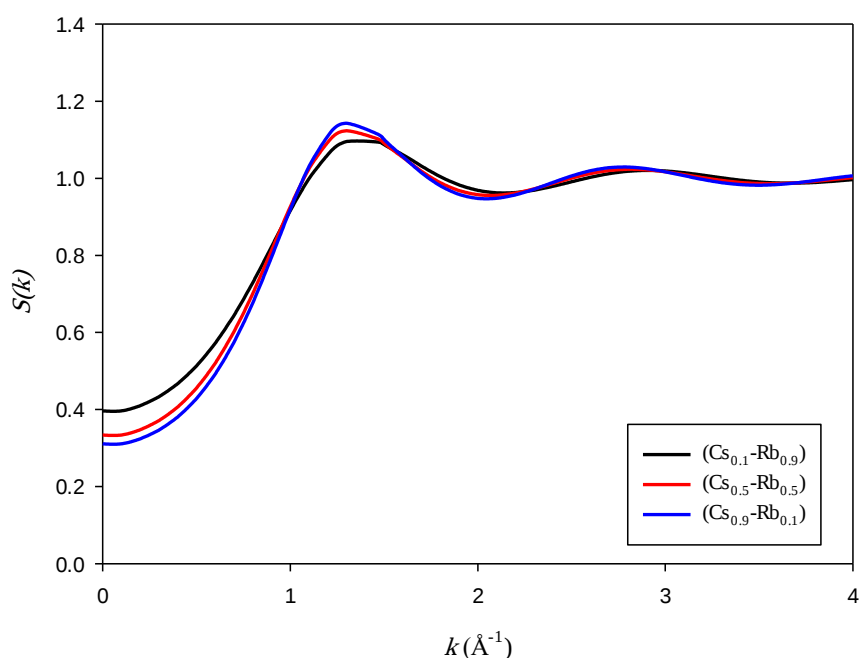
به منظور بررسی اثر ترکیب مخلوط بر فاکتور ساختار سیال، ابتدا کمیت‌های بین‌مولکولی مخلوط دوتایی $\text{Cs}_x\text{-Rb}_{x-1}$ در ۹ حالت مختلف کسر مولی x محاسبه گردید. نتایج حاصل از محاسبات در دمای 1000 K و چگالی کاهش یافته‌ی $\rho^* = 0.5$ در جدول (۳-۶) آورده شده است.

جدول (۳-۶): مقادیر d_{Mix} و K_{Mix} مخلوط $\text{Cs}_x\text{-Rb}_{x-1}$ برای مقادیر مختلف x در دمای 1000 K و چگالی کاهش یافته‌ی

$$\rho^* = 0.5$$

$\text{Cs}_x\text{-Rb}_{x-1}$	d_{Mix} (Å)	K_{Mix}
$\text{Cs}_{0.1}\text{-Rb}_{0.9}$	۴/۱۸۵	-۰/۳۱۸
$\text{Cs}_{0.2}\text{-Rb}_{0.8}$	۴/۲۳۱	-۰/۴۲۵
$\text{Cs}_{0.3}\text{-Rb}_{0.7}$	۴/۲۷۶	-۰/۴۸۷
$\text{Cs}_{0.4}\text{-Rb}_{0.6}$	۴/۳۲۲	-۰/۵۲۰
$\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$	۴/۳۶۸	-۰/۵۳۱
$\text{Cs}_{0.6}\text{-Rb}_{0.4}$	۴/۴۱۳	-۰/۵۲۰
$\text{Cs}_{0.7}\text{-Rb}_{0.3}$	۴/۴۵۹	-۰/۴۸۷
$\text{Cs}_{0.8}\text{-Rb}_{0.2}$	۴/۵۰۵	-۰/۴۲۵
$\text{Cs}_{0.9}\text{-Rb}_{0.1}$	۴/۵۵۰	-۰/۳۱۸

همان‌طور که در جدول (۳-۶) مشاهده می‌شود در مخلوط‌هایی با ترکیب عددی یکسان نظیر $\text{Cs}_{0.3}\text{-Rb}_{0.7}$ و $\text{Cs}_{0.7}\text{-Rb}_{0.3}$ مقادیر کمیت K_{Mix} بر اساس معادله (۲-۲۷) یکسان است زیرا در دما و چگالی معین مقادیر کمیت‌های جزء K_{Cs} و K_{Rb} ثابت است. جهت سهولت مقایسه رفتار $S(k)$ مخلوط $\text{Cs}_x\text{-Rb}_{x-1}$ در ترکیب اجزاء مختلف، نمودار $S(k)$ مخلوط $\text{Cs}_x\text{-Rb}_{x-1}$ در سه ترکیب مختلف در دمای ۱۰۰۰ K و چگالی کاهش یافته $\rho^* = 0.5$ در شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است.



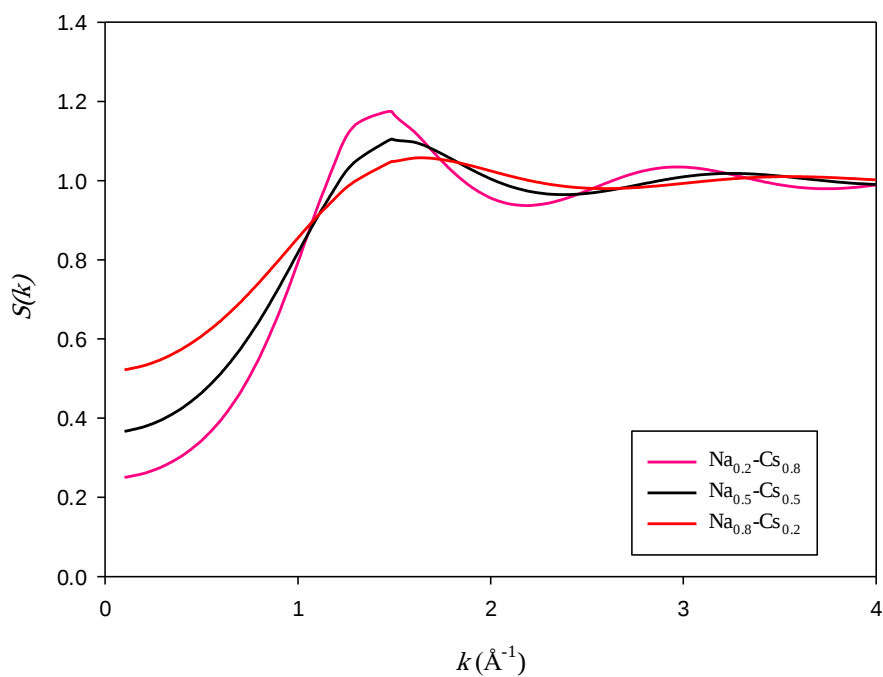
شکل (۳-۱۸): نمودار تابع $S(k)$ مخلوط $\text{Cs}_x\text{-Rb}_{x-1}$ در سه ترکیب مختلف در دمای ۱۰۰۰ K و چگالی کاهش یافته $\rho^* = 0.5$. همان‌طور که در شکل (۳-۱۸) مشاهده می‌شود با تغییرات کسر مولی مخلوط سیال در دما و چگالی ثابت، موقعیت و ارتفاع قله‌ی نمودارهای $S(k)$ تغییر می‌کنند. روند کلی تغییرات منحنی $S(k)$ تحت تاثیر مقدار جزء سزیم می‌باشد به طوری که با افزایش مقدار آن در مخلوط، تابع $S(k)$ افزایش می‌یابد و برعکس با کاهش مقدار آن، تابع $S(k)$ کاهش می‌یابد. همان‌طور که مشخص شده است قطر مولکولی مخلوط وابسته به قطر مولکولی اجزاء تشکیل دهنده آن است. در این مخلوط، قطر مولکولی سزیم $\sigma = 4.48$ بیشتر از قطر مولکولی روبیدیم $\sigma = 4.183$ است. در نتیجه با توجه به نتایج جدول (۳-۶) و مشاهدات شکل (۳-۱۸) می‌توان دلیل این تغییرات

را این طور تشریح کرد که فاکتور ساختار در کسر مولی های مختلف تحت تأثیر جزئی است که از قطر مولکولی مؤثر بیشتری برخوردار است. در ادامه، به طور مشابه اثر ترکیب مخلوط دوتایی $\text{Na}_x\text{-Cs}_{x-1}$ بر فاکتور ساختار بررسی شد که نتایج آن به ترتیب در جدول (۷-۳) و شکل (۱۹-۳) آورده شده است.

جدول (۷-۳): مقادیر d_{Mix} و K_{Mix} مخلوط $\text{Na}_x\text{-Cs}_{x-1}$ برای مقادیر مختلف x در دمای 800 K و چگالی کاهش یافته ی

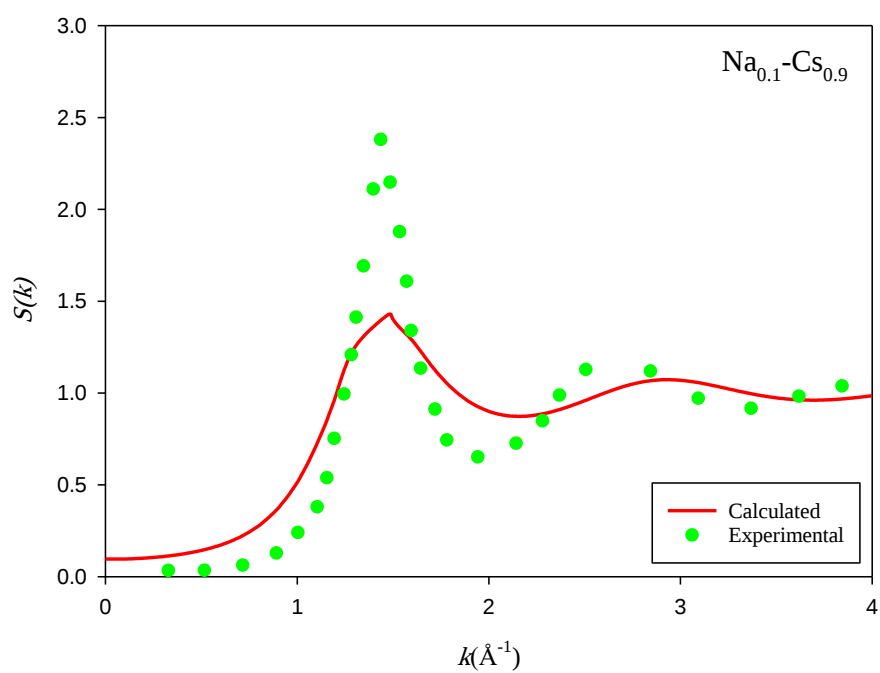
$$\rho^* = 0.5.$$

$\text{Na}_x\text{-Cs}_{x-1}$	d_{Mix} (Å)	K_{Mix}
$\text{Na}_{0.1}\text{-Cs}_{0.9}$	۴/۳۹۹	-۰/۳۸۰
$\text{Na}_{0.2}\text{-Cs}_{0.8}$	۴/۲۵۷	-۰/۵۰۷
$\text{Na}_{0.3}\text{-Cs}_{0.7}$	۴/۱۱۴	-۰/۵۸۱
$\text{Na}_{0.4}\text{-Cs}_{0.6}$	۳/۹۷۲	-۰/۶۲۱
$\text{Na}_{0.5}\text{-Cs}_{0.5}$	۳/۸۳۰	-۰/۶۳۴
$\text{Na}_{0.6}\text{-Cs}_{0.4}$	۳/۳۶۸	-۰/۶۲۱
$\text{Na}_{0.7}\text{-Cs}_{0.3}$	۳/۵۴۵	-۰/۵۸۱
$\text{Na}_{0.8}\text{-Cs}_{0.2}$	۳/۴۰۳	-۰/۵۰۷
$\text{Na}_{0.9}\text{-Cs}_{0.1}$	۳/۲۶۱	-۰/۳۸۰

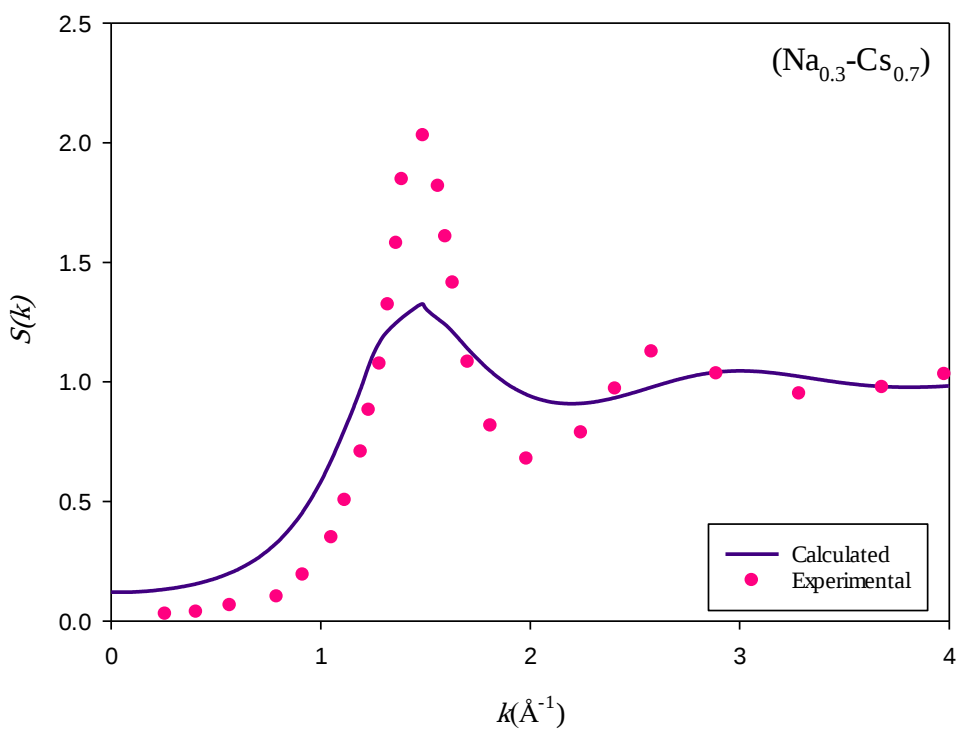


شکل (۳-۱۹): نمودار تابع $S(k)$ مخلوط $\text{Na}_x\text{-Cs}_{1-x}$ در سه ترکیب مختلف در دمای 800 K و چگالی یافته‌ی $\rho^* = 0.5$.

سپس مقادیر محاسبه شده فاکتور ساختار مخلوط $\text{Na}_x\text{-Cs}_{1-x}$ در دو حالت $x = 0.1$ و $x = 0.3$ در دمای 373 کلوین با مقادیر تجربی $S(k)$ گزارش شده در مرجع [۷۷] به ترتیب در شکل‌های (۳-۲۰) و (۳-۲۱) مقایسه شده است.



شکل (۳-۲۰): مقایسه نمودار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای مخلوط $\text{Na}_{0.1}\text{-Cs}_{0.9}$ در دمای ۳۷۳ K با داده‌های تجربی [۷۷].

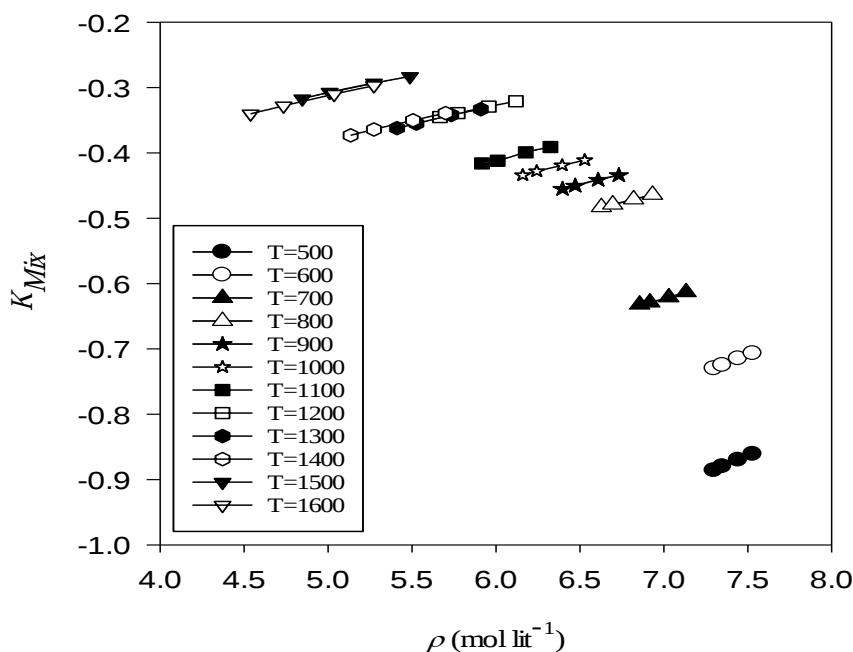


شکل (۳-۲۱): مقایسه نمودار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای مخلوط $\text{Na}_{0.3}\text{-Cs}_{0.7}$ در دمای ۳۷۳ K با داده‌های تجربی [۷۷].

از بررسی شکل‌های (۳-۲۰) و (۳-۲۱) مشاهده می‌شود که فاکتور ساختار محاسبه شده برای مخلوط دوتایی سزیم و سدیم با نسبت‌های کسر مولی (۰/۹-۰/۱) و (۰/۷-۰/۳) با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۷۶] از توافق خوبی برخوردار هستند. نتایج به دست آمده نشان دهنده‌ی صحت مدل ارائه شده برای پیش‌بینی فاکتور ساختار مخلوط سیالات در کسر مولی‌های مختلف در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه می‌باشد.

۳-۱۰- وابستگی کمیت عمق چاه پتانسیل مؤثر مخلوط به چگالی و دما

جهت بررسی تأثیر چگالی بر روی کمیت بین‌مولکولی K_{Mix} ، نمودار تغییرات آن در مخلوط $Cs_{0.5}-Rb_{0.5}$ نسبت به چگالی در همدماهای محدوده ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین در شکل (۳-۲۲) نشان داده شده است.



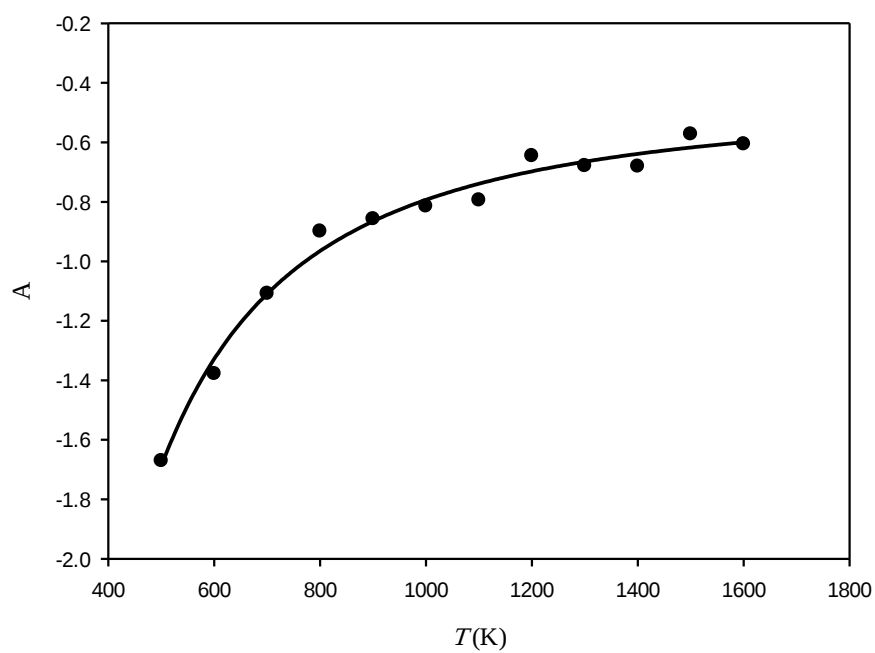
شکل (۳-۲۲): نمودار تغییرات کمیت بین‌مولکولی K_{Mix} مخلوط $Cs_{0.5}-Rb_{0.5}$ در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰ K.

همان‌طور که از شکل (۳-۲۲) مشاهده می‌گردد منحنی تغییرات K_{Mix} بر حسب ρ خطی است و با افزایش چگالی، مقدار K_{Mix} کاهش می‌یابد (با علامت منفی). به عبارت دیگر، با افزایش چگالی سهم نیروهای بلند برد در سیستم کاهش می‌یابد و از آنجایی که کمیت بین‌مولکولی K_{Mix} عمق چاه پتانسیل یوکاوا را نشان می‌دهد

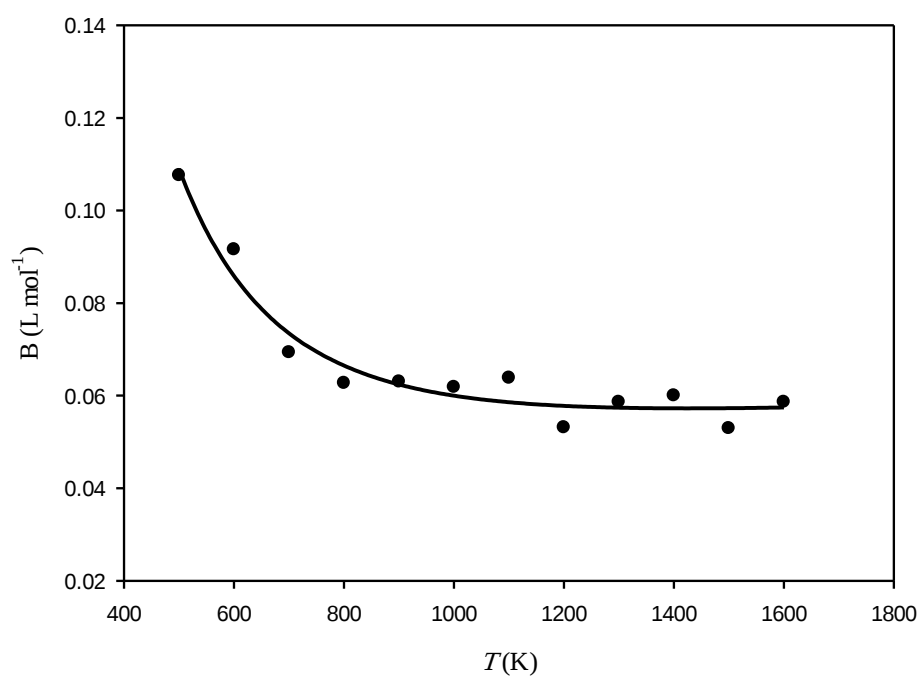
که به برهم‌کنش‌های بلند برد (جاذبه) در سیستم بستگی دارد، مقدار آن کاهش می‌یابد. معادله عمومی همدم‌های شکل (۲۲-۳) در گستره‌ی چگالی مورد مطالعه با میانگین ضریب همبستگی $R^2=0/999$ از معادله‌ی خطی زیر تبعیت می‌کند:

$$K_{Mix} = A + B\rho \quad (۱-۳)$$

که در معادله (۱-۳) مقادیر میانگین ثابت‌های A و B به ترتیب با $A=0/892$ و $B=0/066$ برابر است. مقادیر این ثابت‌ها برای هر همدم‌ها در جدول (پ-۴) آورده شده است. همچنین از مقایسه منحنی‌های همدم‌ها در شکل (۲۲-۳) نتیجه می‌شود که با افزایش دما، کمیت K_{Mix} کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش دما، سهم برهم‌کنش‌های کوتاه برد بر برهم‌کنش‌های بلند برد غلبه پیدا می‌کنند و موجب کاهش عمق چاه پتانسیل می‌شود. به منظور بررسی بیشتر اثر دما بر روی کمیت K_{Mix} ، وابستگی دمایی ثابت‌های A و B معادله (۱-۳) در گستره‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه بررسی گردید. که نتایج به دست آمده در شکل‌های (۲۳-۳) و (۲۴-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۳): نمودار تغییرات ثابت A نسبت به دما در گستره‌ی دمایی $500-1600\text{ K}$.



شکل (۳-۲۴): نمودار تغییرات ثابت B نسبت به دما در گستره‌ی دمایی $500-1600\text{ K}$.

معادلات به دست آمده برای ثابت‌های A و B عبارتند از:

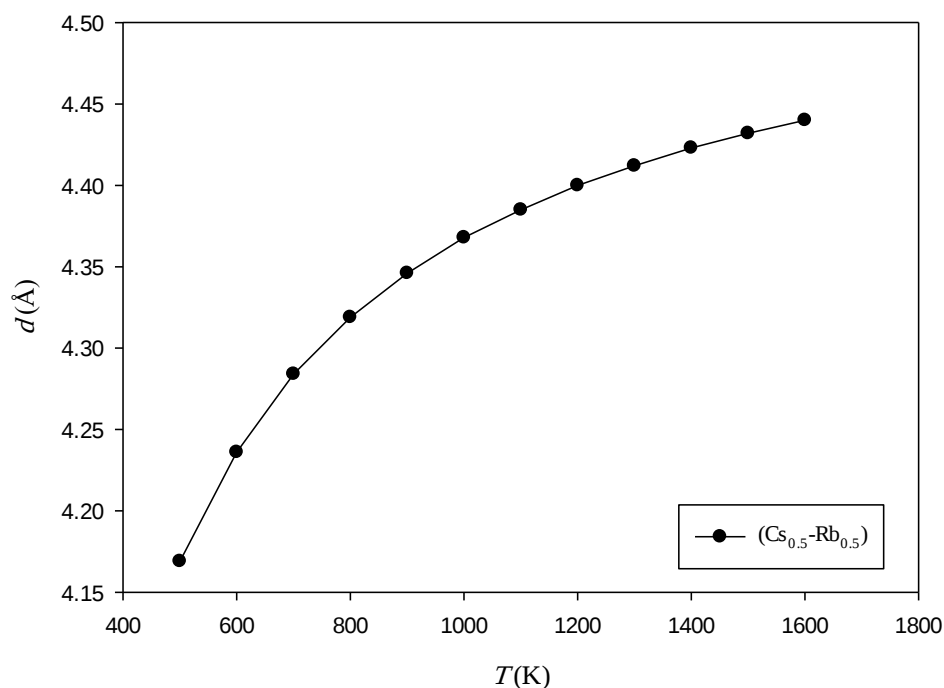
$$A = -0.45 + \left(\frac{-66.76}{T}\right) + \left(\frac{-2.75 \times 10^5}{T^2}\right) \quad (2-3)$$

$$B = 0.07 + \left(\frac{-43.12}{T}\right) + \left(\frac{3.04 \times 10^4}{T^2}\right) \quad (3-3)$$

معادلات (۲-۳) و (۳-۳) و نمودارهای مربوط به آن‌ها در شکل‌های (۲۳-۳) و (۲۴-۳) نشان می‌دهند که تغییرات ثابت‌های A و B نسبت به $\frac{1}{T}$ از روابط درجه دوم پیروی می‌کنند. میانگین ضریب همبستگی معادلات فوق $R^2 = 0.967$ است. از این‌رو، بدون استفاده از معادله حالت سیال و برازش منحنی‌های پتانسیل لنارد-جونز و مغزی سخت یوکاوا، می‌توان A و B از معادلات (۲-۳) و (۳-۳) در هر دما و جای‌گذاری مقادیر به دست آمده مستقیماً مقدار K_{Mix} معادله (۱-۳) برای مخلوط $CS_{0.5}-Rb_{0.5}$ در گستره‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین به دست آورد.

۳-۱۱- وابستگی کمیت قطر مولکولی مؤثر مخلوط به دما

همان‌طور که در فصل دوم اشاره شد کمیت قطر مولکولی مؤثر مخلوط $CS_{0.5}-Rb_{0.5}$ در گستره‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه، در هر همدما با استفاده از قاعده‌ی نیمه تجربی لورنتز محاسبه گردید. تاثیر دما بر روی کمیت قطر مولکولی مؤثر مخلوط $CS_{0.5}-Rb_{0.5}$ ، در گستره‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین در شکل (۲۵-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۵): نمودار تغییرات قطر مولکولی مؤثر مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ در گستره‌ی دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰ K.

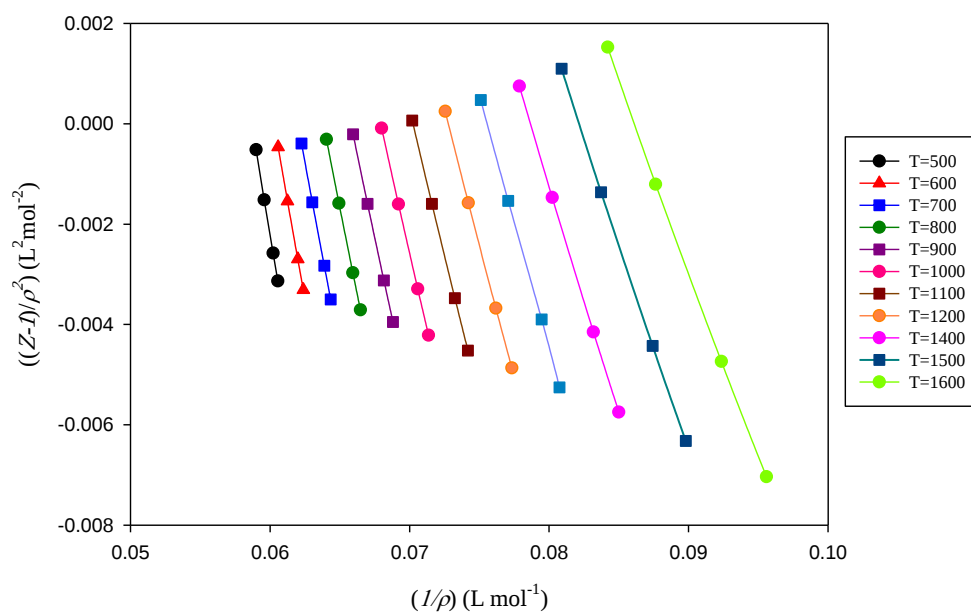
همان‌طور که در شکل (۳-۲۵) مشاهده می‌شود با افزایش دما قطر مولکولی مؤثر مخلوط $\text{Cs}_{0.5}\text{-Rb}_{0.5}$ افزایش می‌یابد. دلیل این روند را می‌توان این‌طور شرح داد که افزایش دما سبب افزایش انرژی جنبشی و از طرف دیگر باعث افزایش سرعت متوسط مولکولی و کاهش فاصله بین مولکولی می‌گردد. و کاهش فاصله بین مولکولی موجب افزایش برهم‌کنش‌های دافعه در سیال می‌شود. لذا تغییرات برهم‌کنش‌های دافعه در اثر افزایش دما به صورت افزایش قطر مولکولی مؤثر مخلوط نشان داده می‌شود.

۳-۱۲- نتیجه گیری

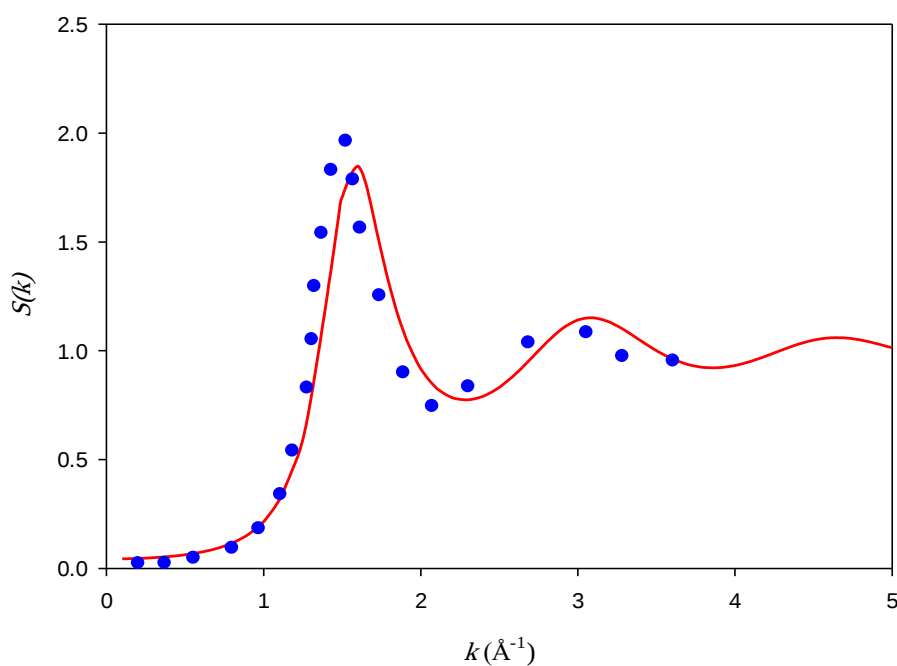
در این پایان نامه، با استفاده از یک عبارت تحلیلی برای تبدیل فوریه تابع همبستگی مستقیم، $c(k)$ ، و به کارگیری برهم کنش های بین مولکولی سیال براساس مدل پتانسیل دو ذره ای مغزی سخت یوکاوا، فاکتور ساختار سیال خالص و مخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع مورد بررسی قرار گرفته است. در این مدل اثر مولکول های همسایه به صورت کمیت های بین مولکولی مؤثر وابسته به دما و چگالی در نظر گرفته شد که برای محاسبه آنها از معادله حالت قطعی-بهداری در محدوده وسیعی از دما و چگالی استفاده گردید. با استفاده از مدل ارائه شده رفتار فاکتور ساختار برای سدیم و روبیدیم به صورت خالص و همچنین مخلوط دوتایی Cs-Rb و Na-Cs محاسبه شد. نتایج به دست آمده با داده های تجربی قابل دسترس مقایسه گردید که از تطابق خوبی برخوردار بودند. برای محاسبه فاکتور ساختار مخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع از قواعد اختلاط و ترکیب مخلوط ها استفاده گردید که نتایج به دست آمده نشان دادند مدل پیشنهاد شده قادر است رفتار فاکتور ساختار مخلوط را در گستره ی ترمودینامیکی مورد مطالعه پیش بینی نماید. در ادامه، اثر ترکیب مخلوط دوتایی بر رفتار فاکتور ساختار سیستم مخلوط دوتایی Cs-Rb و Na-Cs مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج به دست آمده نشان داد فاکتور ساختار مخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع در کسر مولی های مختلف تحت تاثیر جزئی است که از قطر مولکولی مؤثر بیشتری برخوردار است و نتایج به دست آمده با داده های تجربی نیز مقایسه گردید. بررسی تغییرات قطر مولکولی مخلوط دوتایی Cs-Rb نسبت به دما نشان داد که با افزایش دما، قطر مولکولی مخلوط افزایش می یابد. همچنین وابستگی کمیت بین مولکولی عمق چاه پتانسیل به چگالی و دما نشان داد که این کمیت نسبت به چگالی از یک معادله خطی پیروی می کند. براساس تغییرات عمق چاه پتانسیل مخلوط نسبت به چگالی و دما معادلات ساده ای برای محاسبه این کمیت مؤثر به طوری که ضرایب این معادله وابسته به دما هستند و روابط آنها در ناحیه ی ترمودینامیکی مورد مطالعه برای مخلوط Cs-Rb مشخص گردید.

۳-۱۳- آینده نگری

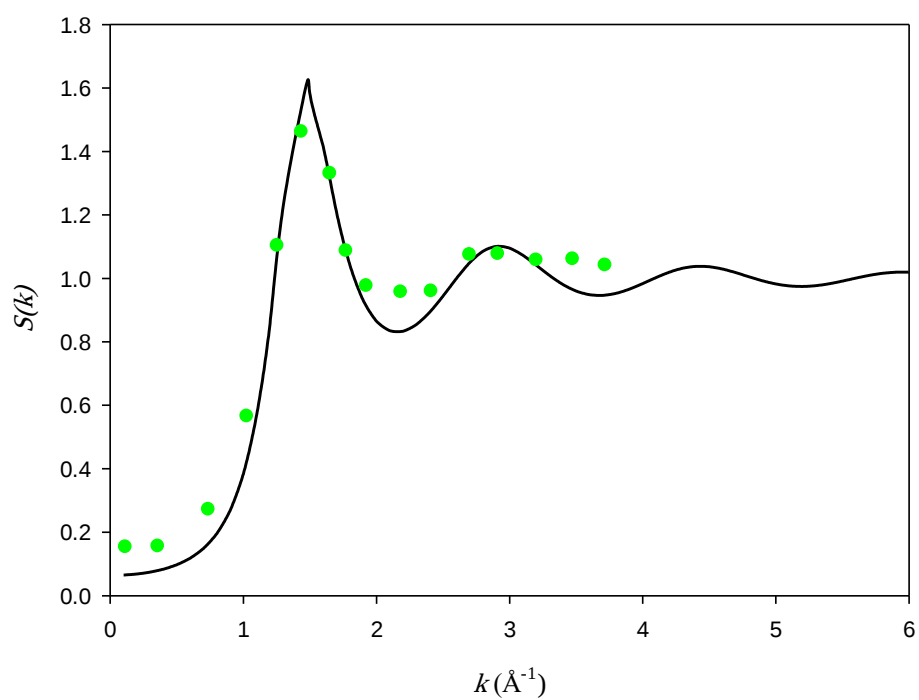
- بهره‌گیری از نتایج مدل ارائه شده برای محاسبه‌ی سایر خواص ترمودینامیکی و خواص انتقالی مخلوط دوتایی فلزات قلیایی مایع.
- پیش‌بینی ساختار سایر مخلوط فلزات نظیر مخلوط دوتایی فلزات قلیایی خاکی.
- بررسی نتایج به دست آمده با بهره‌گیری از مدل‌های پتانسیل دیگر.



شکل (پ-۱): نمودارهای همدمای $(Z - 1)/\rho^2$ بر حسب $1/\rho$ به دست آمده از اطلاعات PVT رویدیم در گستره‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلین.



شکل (پ-۲): مقایسه رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای رویدیم در دمای ۶۰۹ K و چگالی $12/870 \text{ mol/L}^{-1}$ با داده‌های تجربی [۷۶].



شکل (پ-۳): مقایسه رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روبیدیم در دمای 1142 K و چگالی $12/870\text{ mol/L}^{-1}$ با داده‌های تجربی [۷۶].

جدول (پ-۱): ضرایب محاسبه شده‌ی معادله‌ی حالت قطعی-بهداری برای روبیدیم

T (K)	$B * 10^{-3}$ (m ³ mol ⁻¹)	$C * 10^{-7}$ (m ⁶ mol ⁻²)	R^2	ΔP (bar)	$\Delta \rho$ (mol lit ⁻¹)
۵۰۰	-۱/۶۷۷	۰/۹۸۴	۰/۹۹۹	۵۰-۶۰۰	۱۶/۵۱۳-۱۶/۹۵۰
۶۰۰	-۱/۵۷۹	۰/۹۵۱	۰/۹۹۹	۵۰-۶۰۰	۱۶/۰۳۱-۱۶/۵۰۸
۷۰۰	-۱/۴۸۵	۰/۹۲۰	۰/۹۹۹	۵۰-۶۰۰	۱۵/۵۴۱-۱۶/۰۶۳
۸۰۰	-۱/۳۹۷	۰/۸۹۰	۰/۹۹۹	۵۰-۶۰۰	۱۵/۰۴۲-۱۵/۶۱۵
۹۰۰	-۱/۳۱۰	۰/۸۶۱	۰/۹۹۹	۵۰-۶۰۰	۱۴/۵۳۴-۱۵/۱۶۳
۱۰۰۰	-۱/۲۲۷	۰/۸۳۳	۰/۹۹۹	۵۰-۶۰۰	۱۴/۰۱۴-۱۴/۷۰۷
۱۱۰۰	-۱/۱۴۷	۰/۸۰۵	۰/۹۹۹	۵۰-۶۰۰	۱۳/۴۸۰-۱۴/۲۴۸
۱۲۰۰	-۱/۰۶۸	۰/۷۷۷	۰/۹۹۹	۵۰-۶۰۰	۱۲/۹۳۰-۱۳/۷۸۳
۱۳۰۰	-۱/۰۰۹	۰/۷۶۳	۰/۹۹۹	۵۰-۶۰۰	۱۲/۳۸۳-۱۳/۳۱۴
۱۴۰۰	-۰/۹۱۲	۰/۷۱۷	۰/۹۹۹	۵۰-۶۰۰	۱۲/۷۶۴-۱۲/۸۴۰
۱۵۰۰	-۰/۸۳۳	۰/۶۸۴	۰/۹۹۹	۵۰-۶۰۰	۱۱/۱۳۵-۱۲/۳۶۱
۱۶۰۰	-۰/۷۵۲	۰/۶۴۷	۰/۹۹۹	۵۰-۶۰۰	۱۰/۴۶۲-۱۱/۸۷۶

جدول (پ-۲): مقادیر σ_{eff} و ε_{eff} برای روبیدیم در گستره‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین و چگالی ۱۰/۴۶۲ تا ۱۶/۹۵۰ مول

بر لیتر.

T (K)	σ_{eff} (Å)	۱		۲		۳		۴	
		ρ (mol L ⁻¹)	ε_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	ε_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	ε_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	ε_{eff}
۵۰۰	۳/۹۸۵	۱۶/۵۱۳	۴/۴۵۴	۱۶/۶۰۶	۴/۴۳۰	۱۶/۷۸۴	۴/۳۸۶	۱۶/۹۵۰	۴/۳۴۵
۶۰۰	۴/۰۱۹	۱۶/۰۳۱	۴/۲۰۱	۱۶/۱۳۴	۴/۱۷۶	۱۶/۳۲۷	۴/۱۲۹	۱۶/۵۰۸	۴/۰۸۶
۷۰۰	۴/۰۵۷	۱۵/۵۴۱	۳/۹۵۵	۱۵/۶۵۴	۳/۹۲۸	۱۵/۸۶۶	۳/۸۷۹	۱۶/۰۶۳	۳/۸۳۴
۸۰۰	۴/۰۹۶	۱۵/۰۴۲	۳/۷۲۶	۱۵/۱۶۷	۳/۶۹۷	۱۵/۴۰۰	۳/۶۴۴	۱۵/۶۱۵	۳/۵۹۷
۹۰۰	۴/۱۳۸	۱۴/۵۳۴	۳/۵۰۳	۱۴/۶۷۲	۳/۴۷۲	۱۴/۹۲۸	۳/۴۱۶	۱۵/۱۶۳	۳/۳۶۶
۱۰۰۰	۴/۱۸۳	۱۴/۰۱۴	۳/۲۸۷	۱۴/۱۶۸	۳/۲۵۳	۱۴/۴۵۱	۳/۱۹۳	۱۴/۷۰۷	۳/۱۴۱
۱۱۰۰	۴/۲۳۰	۱۳/۴۸۰	۳/۰۸۲	۱۳/۶۷۶	۳/۰۴۵	۱۳/۹۶۷	۲/۹۸۱	۱۴/۲۴۸	۲/۹۲۶
۱۲۰۰	۴/۲۸۱	۱۲/۹۳۰	۲/۸۷۸	۱۳/۱۲۵	۲/۸۳۸	۱۳/۴۷۵	۲/۷۶۹	۱۳/۷۸۳	۲/۷۱۱
۱۳۰۰	۴/۳۶۶	۱۲/۳۸۳	۲/۷۲۳	۱۲/۵۸۲	۲/۶۸۳	۱۲/۹۷۴	۲/۶۰۸	۱۳/۳۱۴	۲/۵۴۵
۱۴۰۰	۴/۳۹۳	۱۱/۷۶۴	۲/۴۸۳	۱۲/۰۲۱	۲/۴۳۴	۱۲/۴۶۴	۲/۳۵۳	۱۲/۸۴۰	۲/۲۸۹
۱۵۰۰	۴/۴۵۴	۱۱/۱۳۵	۲/۲۸۴	۱۱/۴۳۸	۲/۲۲۸	۱۱/۹۴۲	۲/۱۴۱	۱۲/۳۶۱	۲/۰۷۴
۱۶۰۰	۴/۵۲۷	۱۰/۴۶۲	۲/۰۸۴	۱۰/۸۲۸	۲/۰۱۹	۱۱/۴۱۰	۱/۹۲۴	۱۱/۸۷۶	۱/۸۵۴

جدول (پ-۳): مقادیر d و K_{eff} برای روبیدیم در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین و چگالی ۱۰/۴۶۲ تا ۱۶/۹۵۰ مول بر

لیتر.

T (K)	d (Å)	۱		۲		۳		۴	
		ρ (mol L ⁻¹)	K_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	K_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	K_{eff}	ρ (mol L ⁻¹)	K_{eff}
۵۰۰	۳/۹۶۶	۱۶/۵۱۳	-۱/۹۹۴	۱۶/۶۰۶	-۱/۹۸۳	۱۶/۷۸۴	-۱/۹۶۳	۱۶/۹۵۰	-۱/۹۴۵
۶۰۰	۴/۰۲۵	۱۶/۰۳۱	-۱/۸۴۹	۱۶/۱۳۴	-۱/۸۳۸	۱۶/۳۲۷	-۱/۸۱۵	۱۶/۵۰۸	-۱/۷۹۸
۷۰۰	۴/۰۶۶	۱۵/۵۴۱	-۱/۷۷۸	۱۵/۶۵۴	-۱/۷۶۶	۱۵/۸۶۶	-۱/۷۴۴	۱۶/۰۶۳	-۱/۷۲۴
۸۰۰	۴/۰۹۷	۱۵/۰۴۲	-۱/۷۳۹	۱۵/۱۶۷	-۱/۷۲۶	۱۵/۴۰۰	-۱/۷۰۱	۱۵/۶۱۵	-۱/۶۹۷
۹۰۰	۴/۱۲۱	۱۴/۵۳۴	-۱/۷۱۸	۱۴/۶۷۲	-۱/۷۰۲	۱۴/۹۲۸	-۱/۶۷۵	۱۵/۱۶۳	-۱/۶۵۱
۱۰۰۰	۴/۱۴۰	۱۴/۰۱۴	-۱/۶۹۹	۱۴/۱۶۸	-۱/۶۸۲	۱۴/۴۵۱	-۱/۶۵۱	۱۴/۷۰۷	-۱/۶۲۴
۱۱۰۰	۴/۱۵۵	۱۳/۴۸۰	-۱/۶۶۸	۱۳/۶۷۶	-۱/۶۴۹	۱۳/۹۶۷	-۱/۶۱۴	۱۴/۲۴۸	-۱/۵۸۸
۱۲۰۰	۴/۱۶۸	۱۲/۹۳۰	-۱/۱۹۳	۱۳/۱۲۵	-۱/۱۷۷	۱۳/۴۷۵	-۱/۱۴۸	۱۳/۷۸۳	-۱/۱۲۴
۱۳۰۰	۴/۱۷۹	۱۲/۳۸۳	-۱/۳۴۲	۱۲/۵۸۲	-۱/۳۲۳	۱۲/۹۷۴	-۱/۲۸۵	۱۳/۳۱۴	-۱/۲۵۵
۱۴۰۰	۴/۱۸۸	۱۱/۷۶۴	-۱/۴۵۲	۱۲/۰۲۱	-۱/۴۰۹	۱۲/۴۶۴	-۱/۳۷۶	۱۲/۸۴۰	-۱/۳۳۸
۱۵۰۰	۴/۱۹۶	۱۱/۱۳۵	-۱/۶۰۸	۱۱/۴۳۸	-۱/۵۶۹	۱۱/۹۴۲	-۱/۵۰۷	۱۲/۳۶۱	-۱/۴۶۰
۱۶۰۰	۴/۲۰۳	۱۰/۴۶۲	-۱/۷۶۹	۱۰/۸۲۸	-۱/۷۱۴	۱۱/۴۱۰	-۱/۶۳۳	۱۱/۸۷۶	-۱/۵۷۴

جدول (پ-۴): مقادیر کمیت‌های ثابت‌های A و B در گستره‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلین

T (K)	A	B (L mol ⁻¹)
۵۰۰	-۱/۶۷۰۸	۰/۱۰۷۶
۶۰۰	-۱/۳۷۸۳	۰/۰۹۱۶
۷۰۰	-۱/۱۰۹۷	۰/۰۶۹۳
۸۰۰	-۰/۸۹۸۸	۰/۰۶۲۷
۹۰۰	-۰/۸۵۷۸	۰/۰۶۳۰
۱۰۰۰	-۰/۸۱۴۳	۰/۰۶۱۸
۱۱۰۰	-۰/۷۹۴۲	۰/۰۶۳۸
۱۲۰۰	-۰/۶۴۵۵	۰/۰۵۳۱
۱۳۰۰	-۰/۶۷۸۶	۰/۰۵۸۶
۱۴۰۰	-۰/۶۸۰۷	۰/۰۶۰۰
۱۵۰۰	-۰/۵۷۲۶	۰/۰۵۲۹
۱۶۰۰	-۰/۶۰۵۷	۰/۰۵۸۶

منابع

[۱] پارسا فرغ.م.، باقرزاده م.و. تفضلی م. (۱۳۸۴) "شیمی عمومی یک با نگرش مولکولی" چاپ دوم، دفتر نشر معانی، تهران.

[۲] C. A. Croxton. (1978) "Introduction to liquid state", John Wiley & Sons, New York.

[۳] G. Turrell. (1997) "Gas Dynamics: Theory and Applications", John Wiley & Sons, New York.

[۴] G. Murthly (1997) " Superfluids and Super solids on Frustrated Two Dimensional Lattices", *Phys. Rev. B*

[۵] ناکامایا ی، بوچرر. ف، (۱۳۸۲) "مقدمه‌ای بر مکانیک سیالات"، شجاعی فرد. م. ح، احمدی بویاغچی. ف، نورپور هشترودی. ع، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.

[۶] نازگوئی م، (۱۳۷۰) "روش نوین در حل مسائل مکانیک آماری"، انتشارات ارکان اصفهان، اصفهان.

[۷] D. Pini, Ge. Jialin, A. Parola, L. reatto. (2000) "Enhanced density fluctuations in fluid systems with competing interactions", *Chem. Phys. Lett*, **327**, pp. 209-215.

[۸] Hansen J. P., and McDonald I. R., Theory of simple liquids, 4th Ed. 2013.

[۹] L. Reich. (۱۹۹۸), " A modern core in statistical physics", John Wiley&Sons, New York.

[۱۰] پارسا فرغ، (۱۳۸۶) "ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها"، انتشارات دانشگاه صنعتی، اصفهان.

[۱۱] Solana J. R., Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids, CRC press, Taylor & Francis group, LLC, 2013.

- [۱۲] Eun-Young Kim, Soon-Chul Kim, and Baek-Seok Seong (2011), “Structure and thermodynamic of hard core Yukawa fluids: Thermodynamic perturbation approaches”, *J. Chem. Phys*, **135**, 034505.
- [۱۳] G. A. Chapela, F. Del Rio, A. L. Benavides, & J. Alejandre. (2010) “Discrete perturbation theory applied to Lennard-Jones and Yukawa potentials”, *J. Chem. Phys*, **133**, 234107.
- [۱۴] H. Farrokhpour, E. Satarinezhad. (2008) “A new analytical perturbed equation of state for hard chain fluids with attractive potential of variable range”, *Chem. Phys*, **348**, pp. 1-10.
- [۱۵] Lebowitz, J. L., and Percus, J. K., “Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids” *Phys. Rev.*, **144**, 251, 1966.
- [۱۶] Waisman, E., “The radial distribution function for a fluid of hard spheres at high densities: mean spherical integral equation approach” *Molec. Phys.*, **25**, 45, 1973.
- [۱۷] L. A. F. Coelho, J. V. Deoliveria, F. W. Tavares, M. A. Matthews. (2002) “Role of attractive forces in self-diffusion and mutual diffusion in dense simple fluids and real substances”, *Fluid phase Equilibria*, **194**, pp. 1131-1140.
- [۱۸] A. R. Leach. (1986), “Molecular modeling principals and application”, Southampton Uneversity press, England.
- [۱۹] F. Barocchi, P. Chieux, R. Magli, L. Reatto, M. Tau. (1993) “Static structure of dense Krypton and inter atomic intrection”, *J. Phys: conds. Matter*, **5**, pp. 4299-4314.
- [۲۰] E. K. Goharshadi, A. Morsali, G. A. Mansoori. (2007) “ A molecular dynamics study on the role of attractive and repulsive forces in internal energy, internal pressure and structure of dense fluids”, *Chem. Phys*, **331**, pp. 332-338
- [۲۱] D. A. McQuarri. (1975), “ *Statistical Mechanics*”, Hrper and Row, New York America.

[۲۲] A. Munster. (1974) “ *Statistical Thermodynamics*”, Vol 2, Harcourt Brace Jovanovich, New York.

[۲۳] R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross. (1980) "Physical chemistry", John Wiley & Sons, New York.

[۲۴] طبری‌نیا. ف، (۱۳۸۰)، پایان‌نامه ارشد: "تابع همبستگی مستقیم سیالات چگال و ارائه معادله حالت شبه سخت"، دانشکده علوم، دانشگاه مازندران.

[۲۵] H. Touba, G. A Mansoori, E. Matteoli. (1998) "Subcritical and supercritical water radial distribution function", *Int. J. Thermophysics*, 19, pp. 1447-1471.

[۲۶] E. Matteoli, G. A. Mansoori. (1995) "A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures", *J. Chem. Phys*, 10, pp. 4672-4678.

[۲۷] G. J. Throp, R. J. Bearman. (1966) "The pair correlation fuction and thermodynamic properties for the Lennard- Joens (12-6) potential and the Percus- Yevick equation", *Physia*, 32, pp. 1298-1311.

[۲۸] R. O. Watts. (1969) "Percus- Yevic approximation for the truncated Lennard- Jones (12-6) Potential applied to Argon", *J. chem. Phys*, 50, pp. 984-988.

[۲۹] O. Vazquez, J. N. Herrera, L. Blum. (2003) "Static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukawa mixture", *Physica A*, 325, pp. 319-332.

[۳۰] F. Kermanpour, M. Fattahi. (2009) "Prediction of structure factor behavior of mono atomic fluids using the HNC approximation and the ISM equation of state", *J. Mol. Liq*, 148, pp. 13-17.

[۳۱] N. Farzi, R. Safari. (2005) "Derivation of structure factor $S(Q)$, and direct correlation function of liquid alkali metals and simple fluids using the LIR", *Fluid Phase Equilib*, 236, pp. 212-221.

- [۳۲] P. G. Mikolaj, C. J. Pings. (1967) "Structure of liquids.IV. Direct correlation function of liquid Argon", *J.chem.phys*, 46, pp. 1412-1420.
- [۳۳]-E. Keshavarzi, G. A. Parsafar. (2001) "The direct correlation fuction and its interpretation via the linear isotherm regularity", *J. phys. Soc. Jpn*, 70, pp. 1979-1985.
- [۳۴] S. W. Brelvi, J. Pings. (1972) "Analysis of a first- order perturbation theory for the direct correlation function of dense fluids", *Can. J. Chem*, 50, pp. 3135-3143.
- [۳۵] D. Henderson, S.J. Davision. (1967) "Statistical mechanics", edited H. Eyring Academic, New York.
- [۳۶] J. K. Percus, G. J. Yevic. (1985) "Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates", *phys. Rev*, 110, pp. 1-13.
- [۳۷] M. Kaliadoss, S. Ravi. (2002) "New method of determining the structure factor of real liquids and their mixtures using ultrasonic velocity," *Physica A*, 312, pp. 59-69.
- [۳۸] G. F. Mazennko. (2006) "Non equilibrium statistical mechanics", WILEY-VCH, Germany
- [۳۹] A. V. Cruz, J. N. Herrera. (2008) "Static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukawa mixture", *physica A*, 387, pp. 5696-6706.
- [۴۰] H. Touba, G. A. Mansoori. (1997) " An Analytic Expression for the first shell of the Radial distribution function", *International Journal of Thermodynamics*, 18,pp. 1217-1234.
- [۴۱] E. Keshavarzi, H. Nikoofard, A. A. Rostami. (2003) "Prediction of low-k behavior of $S(k)$ via a new model for the DCF in sub and supercritical regions", *J. Phys. Soc. Jpn*, 72, pp.1983-1988.
- [۴۲] L. Reich. (1998), " A modern core in statistical physics", John Wiley & sons, New York.

- [٤٣] P. A. Egelstaff. (1967), “ An Introduction to liquid state”, Academic London, England, pp.21-22.
- [٤٤] J. M. Bomont. (2008), “ Recent advances in the field of integral equation theories : bridge functions and applications to classical fluids”, John Wiley & sons, New York.
- [٤٥] J. M. Bomont, N.Jakse, J. L.Bretonnet. **(1998)** “Strusture of fluid Krypton using the integral- equation theory for three body” *phys, Rev B*, **57**, pp. 10217-10220.
- [٤٦] L. Bertonnet, N .Jakse. **(1998)** “Analysis of two integral equqations for simple liquids” *Phys. Rev B*, **46**, pp. 5717-5720.
- [٤٧] J. Hurter, J. S. Rowlinson. (1968), “ *Simple dense fluid*” , edited H. L. Frischand, Z. W. Salsberg, Academic, New York.15, pp.1121- 1128.
- [٤٨] R. Evans and T. J. Sluckin. (1981) “The role of attractive forces in the structure of simple liquids: a theory for small angle scattering”, *J. Phys. C: Solid state phys*, 14, pp.2569-2580
- [٤٩] I. L. Mclaughlin, W. H. Young. (1982) “ Low- angle structure factor calculations for some monoatomic liquids away from their triple points”, *J. phys.C solid state phys* , 15, pp.1121-1128.
- [٥٠] E. Guarini, R. Magli, M. Tau, F. Barocchi, G. Casanova, L. Reatto. **(2001)** “Many-body interaction effects on the the low-k strycture of liquid Kr”, *Phys. Rev. E*, **63**, pp. 52201-52205.
- [٥١] F. Formisano, F. Barocchi, R. Magli. (1998) “ Long- range interactions in Xenon”, *Phys. Rev. E*, 58, pp.2648- 2651.
- [٥٢] E. Guarini, G. Casanova, U. Bafile, F. Barocchi. (1999) “ Structure of gaseous Kr in the low-q region by neutron scattering and interaction potentials”, *Phys. Rev. E*, 60, pp. 6682-6690.

- [۵۳] McDonald R. (1969) "Experimental and Analytical Equation of State" *J. Rev. Modern. Phys*, 41, 2, pp 316.
- [۵۴] Caswell B., Song Y., Mason E. A. (۱۹۹۱) "Compressibility of Liquids: Theoretical Basis for a Century of Empiricism" *Int. J. Thermophys.*, 12, 5.
- [۵۵] G. Parsafar and E. A. Mason. (1993) "Linear Isotherms for Dense Fluids: A new Regularity", *J. Phys Chem*, 97, pp. 9048.
- [۵۶] B. Najafi, G. Parsafar, S. Alavi. (1995) "Investigation of some regularities for dense fluids using a simple equation of state", *J. Phys. Chem*, 99, pp. 9248-9252.
- [۵۷] M. H. Ghatee, M. Bahadori. (2001) "New thermodynamic regularity for cesium over the whole liquid range", *J. Phys. Chem. B*, 105, pp.11256-11263.
- [۵۸] M. H. Ghatee, M Bahadori. (2005) "Characterizing phase transitions in liquid cesium by a soft-core and large-attraction equation of state", *Fluid phase equilibria*, 233, pp. 151-156.
- [۵۹] پرویز نیتز، ج.ام، تنتالر، ر، آزودو، ا، آزودو، گ/سلطانی، س، قادی، ف، حسینی، س.م، ترمودینامیک مولکولی تعادلات فازی-سیال، ویرایش سوم، انتشارات گوهربار تهران، ۱۳۹۰.
- [۶۰] Christoforako, M. And Franck, E.U. (1986) "An Equation of State for Binary Fluid Mixtures to High Temperatures and High Pressures", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90, pp. 780 – 789.
- [۶۱] Rowlinson, J. S. and Swinton, F. L. (1982) " Liquid and liquid mixture", 3rd. Ed. Ltd.
- [۶۲] David, S. Hill, W. Sandier, I. (1992) "A Theoretically Correct Equations Mixing Rule for Cubic of State", *Chem. Eng.*, 38, 672.
- [۶۳] Moieni, V. (2006) "A New Regularity for Internal Pressure of Dense Fluids", *J. Phys. Chem., B* 110, pp. 3271-3275.

- [۶۴] Parsafar, G.A. and Sohrabi, N. (1996) “Density calculation of compressed liquid mixture using LIR along with mixing and combining Rules”, *J. Phys. Chem.*, 100, pp. 12644 – 12648.
- [۶۵] F.Yousefi, H. Karimi, Z. Gandomkar. (2014) "Equation of state and artificial neural network to predict the thermodynamic properties of pure and mixture of liquid alkali metals", *Fluid Phase Equilib*, 370, pp. 43-49.
- [۶۶] M. Moosavi, S. H. Sabzevari. (2012) "A new regularity and an equation of state alkali metals over the whole liquid range", *Fluid Phase Equilib*, 329, pp. 63-70.
- [۶۷] E. Keshavarzi, M. Kamalvand. (2004) "Prediction of the Small- k Behavior of the Structure Factor ($S(k)$) for Rubidium and Cesium via a New Model for the Direct Correlation Function and Evaluation of Some Reported Effective Pair Potentials", *J. Phys. Chem*, 108, pp. 11073-11079.
- [۶۸] H. Nikoofard, L. Hajiashrafi. (2016) "Studying structural properties of rubidium and cesium liquid metals using an effective hard-core Yukawa potential" *Fluid Phase Equilib*, 409, pp. 113-118.
- [۶۹] J. N. Herrera, P. T. Cummings, H. Ruaiz-estrada (1999) “Static structure factor for simple liquid metals” *Mol. Phys*, 96, 5, pp. 835-847
- [۷۰] H. Nikoofard, K. Singh. (2017) "Determination of structure factor and effective intermolecular parameters of liquid alkali metals using mean spherical approximation theory" *Fluid Phase Equilib*, 450, pp. 133-139.
- [۷۱] O. Vzauez, J. N. Herrera, L. Blum. (2003) “ Static structure factor and thermodynamic properties of a binary Yukawa mixture”. *Physica A*, 325, pp, 319 – 332
- [۷۲] D. Henderson, E. W. Grundke (1975) “Direct correlation function: Hard sphere fluid” *J. Chem. Phys*, 63, pp. 601-607.

- [۷۳] M. Ginoza (1990) “Simple MSA solution and thermodynamic theory in a hard-sphere Yukawa system”, *Mol. Phys*, 71, pp. 145-156.
- [۷۴] J. N. Herrera, P. T. Cummings, H. Ruaiz-estrada (1999) “Static structure factor for simple liquid metals” *Mol. Phys*, 96, 5, pp. 835-847
- [۷۵] H. B. Singh, A. Holz (1983) “Structure factor of liquid alkali metals”, *Phys. Rev. A*, **28**, pp. 1108.
- [۷۶] K.W. Cheng , H.C. Chen and S.K. Lai (1992) “Molecular dynamics study of the structure of expanded liquid rubidium and caesium”, *Physica B* 179, pp. 125-132.
- [۷۷]– M.J. Huijben, W. VanDer Lugt, W.A.M. Reitmert, J.T.h.M. DEHosson, C. Van Dijk, (1979) “Investigations on the structure of liquid Na-Cs alloys”, *Phys. B+C* 97. 338–364.

Abstract

In this thesis, the structure factor, $S(k)$ was studied using a theoretical method structure mixture of liquid alkali metals. To calculate the structure factor for these materials, we used an analytical expression for the Fourier transform of the direct correlation function, $c(k)$. In this model, the intermolecular interactions were assumed via a pair hard core-Yukawa potential, in which involved the effect of neighboring molecules in each temperature and density. The known Ghatge-Bahaduri equation of state was used to calculate effective intermolecular parameters in wide range of temperature and density. The behavior of structure factor for both Na and Rb in pure state, and also for Cs-Rb and Na-Cs binary mixture were studied through the proposed model. The obtained results were compared with the available experimental data and a good agreement was obtained. The rules of mixing and combination of mixtures were applied to calculate the structure factor of binary mixture of liquid alkali metals. The effect of binary mixture composition on the structure factor behavior of the Cs-Rb and Na-Cs mixture was studied and the obtained results were compared with experimental data. Finally, the density and temperature dependences of the effective intermolecular parameters including the molecular diameter and potential well depth of the Cs-Rb were investigated and an equation was obtained to show the variation of potential well depth in different thermodynamic regions.

Keywords: Pair hard core-Yukawa potential, Binary mixture, Mixing rules, Rules of combination, Ghatge-Bahaduri equation, Direct correlation function



Faculty of Chemistry
M.Sc. Thesis in Physical Chemistry

**prediction of static structure factor for mixture of liquid
metals based on the mean spherical approximation(MSA)
using hard_core Yukawa interaction(H-Y)**

By: Pegah jafari

**Supervisor:
Dr. Hossein Nikoofard**

July 2021