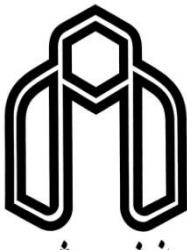


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه بر هم کنش های بین مولکولی سیال زنون با استفاده از داده های
آزمایش پراش اشعه نوترونی در زاویه کوچک

دانشجو:

بی بی اسماعیلی

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

استاد مشاور:

دکتر زهرا کلانتر

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تابستان ۱۳۸۹

تقدیم خالصانه

به پدر و مادره

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردهترین روزگاران

بهترین پشتیبان است

به پاس قلبهاي بزرگشان که سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت منگراید و

به پاس محبتهاي بذریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند.

به همسر مهربانم

به پاس همدلی‌هاي بسیاری هاچ ارزنده‌اش و محبت بسیاری دیریغش که پیمودن

راه را بر من آسان گردانید

و به خواهر و برادران عزیزم

به پاس دلگرمی‌هايشان که روشن کننده نور امید در وجودم بودند.

ابراز تواضع و قدردانی

سپاس بی کران خداوند متعال را که مرا فرست اندیشیدن داد.

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی کرانش اینجانب را نیز در بر گرفت تا به وسع توان و اندیشه خود گامی کوچک در گستره پهناور علم و معرفت بردارم و از خرمن دانش و تجربه بزرگان و نیک اندیشان خوش چینی کنم. اکنون که به یاری خداوند این دوره از تحصیلم را به پایان رسانده‌ام بر خود لازم می‌دانم که از زحمات فراوان و کارگشای استاد ارجمند و بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد که با نظرات ارزنده و صبر و حوصله فراوان راهنمایی این پایان‌نامه را بر عهده گرفته‌ام صمیمانه قدردانی نمایم. از استاد گرانقدر سر کار خانم دکتر زهرا کلانتر که مشاورت این تحقیق را تقبل نموده‌اند تقدیر و تشکر به عمل می‌آورم، همچنین از آقای دکتر حسامی و خانم دکتر موسوی که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند کمال تشکر را دارم. از خداوند متعال برای کلیه کسانی که مرا در انجام این پژوهه یاری نمودند، موفقیت و سرblndi همراه با آرامش در تمام مراحل زندگی را خواستارم.

چکیده

ما در این پایان نامه سعی نمودیم با محاسبه فاکتور ساختار، $S(k)$ ، سیال زنون با استفاده از مدلی برای تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ ، برهمنش‌های سیال را مورد بررسی قرار دهیم. در این مدل، تابع $c(r)$ بر اساس نظریه‌ی اختلال به دو سهم مغزی و دنباله تقسیم شد. سهم مغزی تابع $c(r)$ دارای دو پارامتر است که در هر دما و چگالی قابل محاسبه می‌باشند. سهم دنباله‌ی تابع $c(r)$ نیز به پتانسیل جفت لنارد-جونز(۱۲و۶) وابسته است که در آن پارامتر عمق چاه پتانسیل به صورت مؤثر در نظر گرفته شده است و در هر دما و چگالی قابل محاسبه می‌باشد. ما در این روش از قاعده‌ی همدماهای خطی، LIR، برای محاسبه پارامترهای بین مولکولی استفاده نمودیم.

ما رفتار تابع فاکتور ساختار سیال زنون و همچنین کریپتون را در نواحی مختلف ترمودینامیکی شامل ناحیه‌ی نزدیک به نقطه بحرانی مورد بررسی قرار دادیم. نتایج حاصل از مدل با داده‌های تجربی و مقادیر حاصل از سایر مدل‌های در دسترس مقایسه گردید که از توافق خوبی به ویژه در چگالی‌های بالا برخوردار بود.

یکی از ویژگی‌های قابل ملاحظه مدل ارائه شده توانایی آن در نمایش رفتار اورنشتین-زرنیک تابع $S(k)$ در k کم می‌باشد

همچنین مدل ارائه شده به خوبی رفتار مجانبی $(0)S$ در ناحیه‌ی نزدیک به نقطه بحرانی را نشان می‌دهد که ناشی از پدیده‌ی افت و خیز بحرانی می‌باشد. ما توانستیم با استفاده از مقادیر $(k)S$ در ناحیه k کم، بسط تابع $c(r)$ تبدیل فوريه‌ی تابع $c(r)$ و همچنین پارامتر طول همبستگی، γ ، را در ناحیه فوق بحرانی پیش‌بینی نمائیم. در انتهای، با تعیین وابستگی طول همبستگی با پارامترهای بین مولکولی پتانسیل، برهمنش‌های مولکولی سیال زنون در هر دما و چگالی مورد ارزیابی قرار گرفت.

كلمات کلیدی: سیال زنون، برهمنش‌های بین مولکولی، فاکتور ساختار، تابع همبستگی مستقیم،

LIR

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

۱	- زنون	۱-۱
۱	- تاریخچه	۱-۱-۱
۱	- مشخصات	۲-۱-۱
۳	- تولید	۳-۱-۱
۳	- کاربردها	۴-۱-۱
۳	- حالت‌های ماده	۲-۲-۱
۴	- جامد	۱-۲-۱
۴	- مایع	۲-۲-۱
۵	- گاز	۳-۲-۱
۵	- پلاسما	۴-۲-۱
۶	- سیال	۳-۱
۷	- سیال چگال و بررسی برهم‌کنش‌های آن	۴-۱
۱۱	- مدل‌های پتانسیل جفت	۱-۵
۱۲	- پتانسیل کرات سخت	۱-۵-۱
۱۳	- پتانسیل کرات نرم	۲-۵-۱
۱۳	- پتانسیل چاه مربعی	۳-۵-۱
۱۳	- پتانسیل ساترلند	۴-۵-۱
۱۴	- پتانسیل لنارد-جونز	۵-۵-۱
۱۶	- قاعده‌بندی همدماهای خطی	۶-۱
۱۹	- نقطه‌ی تراکم پذیری مشترک	۱-۶-۱
۲۳	- نقطه‌ی ضریب کشیدگی مشترک	۲-۶-۱

فصل دوم: نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع

۲۶	- تابع توزیع شعاعی	۲-۱
۳۶	- استخراج خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از تابع $g(r)$	۲-۲
۳۸	- روش‌های تعیین RDF	۳-۲
۴۰	- اندازه‌گیری تجربی RDF	۳-۳-۱
۴۲	- تابع همبستگی مستقیم	۴-۲
۴۷	- تقریب‌های HNC و PY	۵-۲

۵۰	۱-۵-۲- تقریب هایپر نت چین HNC
۵۱	۲-۵-۲- تقریب پرکاش - ایویک PY
۵۴	۶-۲- تئوری اختلال
۵۷	۷-۲- فاکتور ساختار سیال
۶۳	۸-۲- پارامتر طول همبستگی ζ
۶۵	۸-۱- رابطه‌ی $S(k)$ و ζ در ناحیه‌ی بحرانی
۶۷	۸-۲- پیش‌بینی رفتار طول همبستگی در ناحیه‌ی بحرانی

فصل سوم: پیش‌بینی فاکتور ساختار و پارامتر طول همبستگی

۷۰	۱-۳-۱- ارائه‌ی مدل برایتابع همبستگی مستقیم و محاسبه‌ی فاکتور ساختار
۷۱	۱-۳-۲- تعریف مدل برایتابع همبستگی مستقیم، $c(r)$
۷۵	۱-۳-۳- روش محاسبه DCF
۷۶	۱-۳-۳-۱- DCF برایفواصل کوتاه $0 < r < \sigma$
۷۷	۱-۳-۳-۲- DCF برایفوصل بلند $\sigma < r < \infty$
۸۰	۱-۳-۳-۳- پیش‌بینی فاکتور ساختار براساس مدل ارائه شده برایتابع $c(r)$
۸۰	۱-۳-۴- پیش‌بینی پارامتر طول همبستگی براساس مدل ارائه شده
۸۱	۱-۳-۵- محاسبه $S(k)$ و $c(r)$ برایسیالات تک اتمی زنون و کریپتون

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۱۰۴	۴-۱- پیش‌بینی $S(k)$ برایسیال زنون و کریپتون
۱۱۱	۴-۲- پیش‌بینی پارامتر طول همبستگی
۱۱۶	۴-۳- وابستگیتابع $c(r)$ با چگالی و ϵ_{eff}
۱۲۰	۴-۴- وابستگی طول همبستگی به پارامترهای بین مولکولی
۱۲۵	آینده‌نگری
۱۲۶	منابع

فهرست شکل‌ها

شکل(۱-۱) - دیاگرام پتانسیل برهمنکنش بین دو مولکول بر اساس مدل‌های مختلف: (الف) کره‌ی سخت، (ب) کره‌ی نرم، (ج) چاه مربعی، (د) چاه مثلثی، (ه) کرات سخت همراه با جاذبه (پتانسیل ساترلند)، (و) چاه ذوزنقه‌ای، (ز) چاه مربعی همراه با پتانسیل ساترلند و (ح) پتانسیل لنارد-جونز.....	۱۵
شکل(۱-۲) - تابعیت ابر سیال آرگون در $K = 308$ از معادله LIR.....	۱۹
شکل(۱-۳) - همدهای مختلف متان برای یافتن نقطه‌ی تراکم‌پذیری مشترک ، با استفاده از داده‌های pVT	۲۰
شکل(۱-۴) - فاکتور تراکم‌پذیری بر حسب دانسیته‌ی کاهش یافته برای همدهای مختلف بر اساس نظریه‌ی نظریه‌ی لنارد-جونز-دونشاير وقتی که برهمنکنش مولکول‌ها تا سومین لایه‌ی مولکولی در نظر گرفته شود.....	۲۱
شکل(۱-۵) - همان شکل قبلی است با این تفاوت که محورها تغییر کرده‌اند.....	۲۲
شکل(۱-۶) - جستجو برای یافتن نقطه‌ی کشیدگی مشترک سیال با استفاده از همدهای مختلف.....	۲۴
شکل(۲-۱) - تابع $g(r)$ برای یک سیال نوعی در دما و چگالی مشخص	۳۰
شکل(۲-۲) - دیاگرام تابع توزیع شعاعی برای سیال نوعی در $T^* = 1.25$ و از بالا به پایین به ترتیب در $\rho^* = \frac{\rho T}{\rho_0 T_0} = 0.46, 0.4, 0.3$ (که $\rho_0 T_0 = \rho^* T^*$ می‌باشد)	۳۱
شکل(۲-۳) - نمایش تابع توزیع شعاعی برای سیال آرگون در $T^* = 1.5$ و از بالا به پایین به ترتیب در $\rho^* = 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.4$ به دست آمده از دینامیک مولکولی (که $\rho_0 T_0 = \rho^* T^*$ می‌باشد)	۳۲
شکل(۲-۴) - دیاگرام تابع توزیع شعاعی برای سیال نوعی در $T^* = 0.35$ و از بالا به پایین به ترتیب در $\rho^* = 0.65, 0.95, 1.25$	۳۳
شکل(۲-۵) - رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۵۰۰ ذره گاز لنارد-جونز. در $T^* = 0.1$ و $\rho = \frac{mol}{lit}$	۳۴
شکل(۲-۶) - رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۵۰۰ ذره سیال لنارد-جونز. در $T^* = 1.0$ و $\rho = \frac{mol}{lit}$	۳۵
شکل(۲-۷) - رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۲۰۰۰ ذره کریستال لنارد-جونز. در $T^* = 0.5$ و $\rho = \frac{mol}{lit}$	۳۵
شکل(۲-۸) - تابع توزیع شعاعی سیال کرات سخت در چگالی‌های مختلف.....	۳۹
شکل(۲-۹) - طرح شماتیک آزمایش پراکنده‌ی نوترونی که نوترون اولیه دارای ممنتوم $\vec{h}\vec{k}_i$ و انرژی E_i است و نوترون پراکنده شده دارای ممنتوم $\vec{h}\vec{k}_f$ و انرژی E_f می‌باشد.....	۴۱

..... شکل(۱۰-۲) - تابع همبستگی کل وتابع همبستگی مستقیم و تفاوت آنها بر حسب فاصله کاهش یافته	۴۴
..... شکل(۱۱-۲) - تغییرات تابع (r) در یک سیال واقعی a) برای چگالی‌های مختلف کاهش یافته، b) برای دماهای مختلف	۴۶
..... شکل(۱۲-۲) مقایسه بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون ، بدست آمده از تقریب HNC و شبیه‌سازی مونت کارلو	۵۲
..... شکل(۱۳-۲) - مقایسه بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون ، بدست آمده از تقریب PY و شبیه‌سازی مونت کارلو	۵۳
..... شکل(۱۴-۲) - فاکتور ساختار بدست آمده از آزمایشات پراکندگی نوترونی برای سیال Ar در $T=۳۵\text{ K}$ و $\rho=۱۲/۳ \text{ atoms.nm}^{-۳}$	۵۹
..... شکل(۱۵-۲) - دیاگرام داده‌های حاصل از پراکندگی اشعه‌ی نوترون برای بدست آوردن فاکتور ساختار Ar مایع در $T=۸۵\text{ K}$	۶۰
..... شکل(۱۶-۲) - دیاگرام فاکتور ساختار بر حسب بردار موج در دماهای متفاوت	۶۲
..... شکل(۱۷-۲) - دیاگرام فاکتور ساختار بر حسب بردار موج در دماهای متفاوت	۶۵
..... شکل(۱-۳) - نمودار تابع همبستگی مستقیم تجربی سیال آرگون در دو حالت ترمودینامیکی متفاوت	۷۱
..... شکل(۲-۳) - تابع پتانسیل جفت لنارد- جونز (۱۲-۶) برای سیال آرگون در σ و ϵ مشخص	۷۸
..... شکل(۳-۳) - نمودار $\rho^{-۱/p_z}$ بر حسب p بدست آمده از اطلاعات pVT گاز زنون	۸۲
..... شکل(۴-۳) - نمودار A بر حسب T/RT برای سیال زنون	۸۲
..... شکل(۵-۳) - نمودار فشار بر حسب حجم برای سیال کریپتون در $T=۲۱۰\text{ K}$	۸۸
..... شکل(۶-۳) - نمودار فشار بر حسب حجم بهمنظور بدست آوردن B_r تجربی برای سیال زنون در $T=۲۹۰\text{ K}$	۸۹
..... شکل(۷-۳) - نمودار تابع ($c(r)$ بدست آمده از مدل بر حسب فاصله کاهش یافته برای سیال Kr در $T=۲۱۰\text{ K}$) و $\rho=۲۲/۵۲۳ \text{ (mol/lit)}$	۹۴
..... شکل(۸-۳) - نمودار تابع ($c(r)$ بدست آمده از مدل بر حسب فاصله کاهش یافته برای سیال Xe در $T=۲۹۰\text{ K}$) و $\rho=۱۶/۱۹۶۹ \text{ (mol/lit)}$	۹۵
..... شکل(۹-۳) - نمودار تابع ($c(r)$ بدست آمده از مدل بر حسب فاصله کاهش یافته برای سیال Xe در $T=۲۹۰\text{ K}$) و $\rho=۱۵/۲۰۹۸ \text{ (mol/lit)}$	۹۵
..... شکل(۱۰-۳) - نمودار تابع ($c(r)$ بدست آمده از مدل بر حسب فاصله کاهش یافته برای سیال Xe در $T=۳۲۰\text{ K}$) و $\rho=۱۵/۲۰۹۸ \text{ (mol/lit)}$	۹۶
..... شکل(۱۱-۳)- دیاگرام رفتار تابع (k) بر حسب S کاهش یافته برای سیال Kr با استفاده از تابع ($c(r)$ مدل در $T=۲۱۰\text{ K}$) و $\rho=۲۲/۵۲۳ \text{ (mol/lit)}$	۹۷
..... شکل(۱۲-۳) - دیاگرام رفتار تابع (S) بر حسب k کاهش یافته برای سیال Xe با استفاده از تابع ($c(r)$ مدل در $T=۲۹۰\text{ K}$) و $\rho=۱۶/۱۹۶۹ \text{ (mol/lit)}$	۹۷

شکل(۱۳-۳) - نمودار $S(k)$ در k کم برای سیال زنون در $T=290K$ و چگالی‌های مختلف.	۹۸
شکل(۱۴-۳) - نمودار $S(k)$ در k کم برای سیال زنون در $(mol/L) = \rho/3783$ و دماهای مختلف	۹۹
شکل(۱۵-۳) - رسم تابع $\lambda(k)$ برای سیال فوق بحرانی زنون در همدما ۲۹۰ کلوین در چهار چگالی مختلف.	۱۰۰
شکل(۱-۴) - مقایسه رفتار فاکتور ساختار سیال کریپتون، به دست آمده از محاسبات، داده‌های تجربی [۳۹] و مدل SC-HRT [۳۹] در $(mol/L) = \rho/18/18$ و $K=15/83$	۱۰۵
شکل(۲-۴) - مقایسه رفتار فاکتور ساختار سیال کریپتون به دست آمده از محاسبات، داده‌های تجربی [۳۹] و مدل SC-HRT [۳۹] در $(mol/L) = \rho/634$ و $K=218/18$	۱۰۶
شکل(۳-۴) - رفتار فاکتور ساختار سیال کریپتون در همدما $K=210$ و چگالی‌های مختلف	۱۰۷
شکل(۴-۴) - بررسی رفتار فاکتور ساختار سیال کریپتون در هم حجم $(mol/L) = \rho/523$ و دماهای مختلف	۱۰۷
شکل(۵-۴) - بررسی رفتار فاکتور ساختار سیال زنون در همدما $K=290$ و چگالی‌های مختلف	۱۰۸
شکل(۶-۴) - بررسی رفتار فاکتور ساختار سیال زنون در هم حجم $(mol/L) = \rho/2098$ و دماهای مختلف	۱۰۸
شکل(۷-۴) - بررسی رفتار فاکتور ساختار سیال زنون در $K=290$ و $(mol/L) = \rho/21$ با روش‌های مختلف	۱۱۰
شکل(۸-۴) - رفتار $S(k)$ در k کم محاسبه شده، تجربی و مدل [۱۱۷] برای سیال کریپتون در $T=199K$ و $\rho=18/787$ (mol/L)	۱۱۱
شکل(۹-۴) - رسم تابع λ سیال فوق بحرانی زنون در هم حجم $(mol/L) = \rho/21$ و دماهای مختلف	۱۱۲
شکل(۱۰-۴) - میزان خطی بودن، R^2 ، منحنی‌های $\lambda(k)$ بر حسب k برای سیال فوق بحرانی زنون در هم حجم $(mol/L) = \rho/21$ و چندین دمای کاهش یافته	۱۱۳
شکل(۱۱-۴) - رفتار طول همبستگی برای سیال فوق بحرانی زنون برای همدما ۲۹۰ کلوین	۱۱۴
شکل(۱۲-۴) - رفتار طول همبستگی برای سیال فوق بحرانی کریپتون در همدما ۲۱۰ کلوین	۱۱۵
شکل(۱۳-۴) - رفتار طول همبستگی برای سیال زنون در هم حجم $(mol/L) = \rho/21$	۱۱۵
شکل(۱۴-۴) - تغییرات پارامتر a بر حسب چگالی برای سیال زنون در همدما ۲۹۰ کلوین	۱۱۷
شکل(۱۵-۴) - تغییرات پارامتر b بر حسب چگالی برای سیال زنون در همدما ۲۹۰ کلوین	۱۱۷
شکل(۱۶-۴) - تغییر پارامتر بین مولکولی مؤثر برای سیال زنون بر حسب چگالی در ناحیه $\rho_c > \rho$ در همدما ۲۹۰ کلوین	۱۱۹
شکل(۱۷-۴) - تغییر پارامتر بین مولکولی مؤثر برای سیال زنون بر حسب دما در ناحیه $\rho_c > \rho$ در هم حجم $(mol/L) = \rho/21$	۱۱۹
شکل(۱۸-۴) - تغییرات طول همبستگی بر حسب عمق چاه پتانسیل مؤثر برای سیال زنون در ناحیه $\rho_c > \rho$ در همدما ۲۹۰ کلوین	۱۲۱

شکل(۱۹-۴) - تغییرات ضریب c_2 بسطتابع (k) بر اساس k ، بر حسب چگالی برای سیال زنون در ناحیه‌ی $\rho_c > \rho$ و همدمای ۲۹۰ کلوین	۱۲۲
شکل(۲۰-۴) - تغییرات طول همبستگی بر حسب ضریب c_2 برای سیال زنون در ناحیه‌ی $\rho_c > \rho$ و همدمای ۲۹۰ کلوین	۱۲۲
شکل(۲۱-۴) - تغییرات طول همبستگی بر حسب پارامتر a برای سیال زنون در ناحیه‌ی $\rho_c > \rho$ و همدمای ۲۹۰ کلوین	۱۲۳

فهرست جدول‌ها

جدول(۱-۱) - ویژگی‌های فیزیکی زنون	۲
جدول(۱-۲) - عرض از مبدأ و شیب معادله‌ی $(Z - 1)(\frac{V}{V_c})^2 = A + B(\frac{\rho}{\rho_c})^2$ ، LIR ، همراه با ضریب همبستگی، R^2 برای سیالات مختلف	۱۸
جدول(۱-۲) - تقسیم بندی انواع خوشه‌های مولکولی در بسط دیاگرامی تابع $c(r)$	۴۹
جدول(۱-۳) - مشخصات سیال کریپتون	۸۲
جدول(۲-۳) - مشخصات سیال زنون	۸۳
جدول(۳-۳) - ثابت‌های معادله‌ی (۱۷-۳) برای سیال کریپتون در $K = ۲۱۰$	۸۵
جدول(۴-۳) - ثابت‌های معادله‌ی (۱۷-۳) برای سیال زنون در $K = ۲۹۰$	۸۶
جدول(۵-۳) - ضریب کشیدگی کاهش یافته و ϵ_{eff} برای سیال کریپتون در $K = ۲۱۰$	۹۰
جدول(۶-۳) - ضریب کشیدگی کاهش یافته بدست آمده از روش تجربی و ϵ_{eff} برای سیال زنون در $K = ۲۹۰$	۹۱
جدول(۷-۳) - ضریب کشیدگی کاهش یافته بدست آمده با استفاده از معادله‌ی LIR و ϵ_{eff} برای سیال زنون در $K = ۲۹۰$	۹۲
جدول(۸-۳) - پارامترهای تابع (r) برای سیال زنون در (mol/L) $a = -7/567$ ، $\rho = ۱۵/۲۰۸$ ، $b = 1/602(A^{-1})$ و دماهای مختلف	۹۳
جدول(۹-۳) - ضرایب بسط (k) و پارامتر طول همبستگی برای سیال زنون در همدمای ۲۹۰ کلوین	۱۰۰
جدول(۱۰-۳) - ضرایب بسط (k) و پارامتر طول همبستگی برای سیال کریپتون در همدمای ۲۱۰ کلوین	۱۰۱

فصل اول

مقدمه

۱-۱-۱- زنون

۱-۱-۱- تاریخچه

زنون در دوازدهم ژولای ۱۹۸۹ کمی بعد از اکتشاف عناصر کریپتون و نئون توسط ویلیام رمسی^۱ و موریس تراورس^۲ در انگلستان کشف شد. آن‌ها زنون را در باقیماندهٔ ترکیبات تبخیر شدهٔ هوای مایع پیدا کردند.^[۱-۲]

در سال ۱۹۰۲ رمسی، سهم زنون در اتمسفر زمین را یک بر بیست میلیون قسمت تخمین زد. در سال ۱۹۳۰، هارولد^۳ موفق شد لامپ تشعشعی زنون را که در آن نور با فرستادن جریان الکتریکی مختصراً از میان یک لولهٔ پر شده از گاز زنون تولید می‌شود را کشف کند.^[۳] طی سال‌های طولانی زنون و سایر گازهای نجیب از نظر شیمیایی کاملاً بی‌اثر در نظر گرفته می‌شدند که قادر به تشکیل ترکیبات شیمیایی نیستند، تا اینکه بارتلت^۴ کشف کرد گاز هگزا فلورید پلاتین که یک عامل اکسنده قوی است، می‌تواند گاز اکسیژن را برای تشکیل دی اکسید هگزا فلوره پلاتینات اکسید کند. و از آنجائی که اولین انرژی یونش گاز اکسیژن و زنون تقریباً شبیه هم است، بارتلت نتیجه گرفت شاید هگزا فلورید پلاتین بتواند گاز زنون را نیز اکسید کند. در مارس ۱۹۶۲ او این دو گاز را با هم مخلوط کرد و اولین ترکیب یک گاز نجیب یعنی زنون هگزا فلوره پلاتینات را تولید کرد، و بعد از آن بسیاری از ترکیبات دیگر زنون کشف شدند.^[۴-۶]

۲-۱-۱- مشخصات

زنون یک عنصر شیمیایی است که با نماد Xe نشان داده می‌شود و عدد اتمی آن ۵۴ است. زنون یک گاز نجیب بی‌رنگ، بی‌بو، بی‌مزه و سنگین است که به میزان ناچیز در اتمسفر زمین یافت می‌شود.

^۱ - William Ramsy

^۲ - Morris Travers

^۳ - Harold

^۴ - Bartelt

گرچه این گاز به طور کلی از لحاظ شیمیایی فعال نیست اما تحت شرایطی خاص می‌تواند در تعداد کمی از واکنش‌های شیمیایی نظیر تشکیل زنون هگزا فلورئو پلاتین شرکت کند.

زنون بطور طبیعی شامل ۹ ایزوتوب پایدار و بیش از ۴۰ ایزوتوب ناپایدار است که بر اثر پرتوزایی از بین می‌روند. در دما و فشار استاندارد گاز زنون خالص چگالی برابر (Kg/m^3) ۵/۷۶ دارد که تقریباً ۴/۵ برابر چگالی این گاز در سطح زمین است. در حالت مایع زنون می‌تواند چگالی بالا تا $3/640 \text{ g/cm}^3$ داشته باشد. در شرایط یکسان زنون جامد چگالی برابر (g/cm^3) $3/100$ دارد که از متوسط چگالی گرانیت، (g/cm^3) $2/75$ بیشتر است. با اعمال فشارهای بالا در حد ۱۴۰ گیگا پاسکال زنون به فاز فلزی تبدیل می‌شود. برخی مشخصات فیزیکی زنون در جدول (۱-۱) آورده شده است

. [۷-۹]

جدول (۱-۱) ویژگی‌های فیزیکی زنون [۱].

Xe	نشانه شیمیایی
گاز	شكل
۵۴	عدد اتمی
$131/293$ گرم بر مول	وزن اتمی
$161/40$ درجه کلوین	نقطه ذوب
$165/0^{\circ}$ درجه کلوین	نقطه جوش
$161/405$ درجه کلوین	دمای نقطه سه گانه
$289/77$ درجه کلوین	دمای بحرانی
$81/6$ کیلو پاسکال	فشار نقطه سه گانه
$5/841$ مگا پاسکال	فشار بحرانی
$2/27$ کیلو ژول بر مول	گرمای ذوب
$12/64$ کیلو ژول بر مول	گرمای تبخیر
$20/786$ ژول بر مول کلوین	ظرفیت گرمایی ویژه

۱-۳-۱- تولید

زنون گاز کمیابی است که تقریباً به مقدار $1 \pm 0.07\%$ قسمت در میلیون در اتمسفر زمین وجود دارد و همچنین در گازهای ساطع شده از برخی مواد معدنی نیز یافت می‌شود. از نظر تجاری زنون از تفکیک هوا به اکسیژن و نیتروژن به دست می‌آید، پس از تفکیک هوا، تقطیر جزء به جزء در دستگاه ستون مضاعف انجام می‌گیرد. اکسیژن مایع حاصل شده حاوی مقدار کمی کریپتون و زنون خواهد بود که با مراحل تقطیر جزء به جزء بیشتر اکسیژن مایع غنی شده و حاوی $0.1-0.2\%$ مخلوط کریپتون و زنون می‌شود که هر یک از آن‌ها توسط جذب بر روی ژل سیلیکا یا توسط تقطیر استخراج می‌شوند [۱۱-۱۰].

۱-۴- کاربردها

زنون در لامپ‌های تشعشعی، لامپ‌های قوسی و به عنوان داروی بیهوشی و همچنین به عنوان محرک برای پرتتاب‌های یونی در فضایپما استفاده می‌شود. در اولین لیزری که طراحی شد از لامپ تشعشعی زنون به عنوان پمپ استفاده کردند و همچنین دریافتند فعالیت لیزر با اضافه کردن زنون به ماده‌ی فعال آن ارتقا می‌یابد. لامپ‌های قوسی فشار بالای زنون در شبیه سازی‌های خورشیدی استفاده می‌شود و جایگزین لامپ‌های قوسی کربنی در پروژکتورهای سینما شدند [۱۴-۱۲].

۲-۱- حالت‌های ماده

اولین بار یونیان باستان بر اساس مشاهداتشان در مورد آب، ماده را به سه طبقه‌ی اصلی (آنچه ما امروزه حالت ماده می‌نامیم) تقسیم کردند. حالت‌های ماده شکل‌های مشخصی هستند که ماده در فازهای مختلف به خود می‌گیرد. حالت‌های ماده همچنین ممکن است تحت عنوان انتقالات فازی تعریف شوند، یک انتقال فاز تغییر در ساختار را نشان می‌دهد و به وسیله‌ی یک تغییر ناگهانی در

خواص مشخص می‌شود. با این تعریف، یک حالت ماده، مجموعه حالت‌هایی است که توسط انتقال فاز از مجموعه حالت‌های دیگر متمایز می‌شود.

برای درک حالت‌های مختلف ماده باید به انرژی جنبشی آن‌ها توجه کنیم به عبارت دیگر مولکول‌ها و اتم‌ها به طور پیوسته حرکت می‌کنند و هر چه انرژی ماده بیشتر باشد این حرکات شدت بیشتری خواهند داشت و برهم‌کنش‌های مولکولی را تحت تأثیر قرار می‌دهند به طوری که رقابت بین این دو، حالات مختلف ماده را ایجاد می‌کند. تمایز بین این حالات بر اساس تفاوت‌های کیفی در خواص توده‌ی مولکول‌ها و همبستگی‌های بین مولکولی است [۱۵-۱۷].

۱-۲-۱- جامد

زمانی که اتم‌ها انرژی جنبشی کمی دارند و شدیداً یکدیگر را جذب می‌کنند، نسبت به قفل شدن با سایر مولکول‌ها تمایل دارند. بنابراین این اتم‌ها تولید یک ماده سخت، آنچه ما امروزه جامد می‌نامیم می‌کنند.

هرگاه نیروهای جاذبه‌ی بین مولکول‌ها بیشتر از نیروی دافعه‌ی بین آن‌ها باشد، جامد تشکیل می‌شود. در این حالت برهم‌کنش‌های بین مولکولی قوی است، مولکول‌ها در موقعیت‌های خود ثابت شده و نمی‌توانند حرکت آزادانه داشته باشند در نتیجه حرکت آن‌ها تنها محدود به ارتعاشات حول نقطه‌ی تعادلی آن‌ها می‌باشد. جامدات شکل و حجم مشخصی دارند [۱۵، ۱۸].

۱-۲-۲- مایع

زمانی که انرژی سیستم افزایش می‌یابد و ساختار سخت جامد شکسته می‌شود مایع تشکیل می‌گردد. در مایع مولکول‌ها می‌توانند حرکت کرده به یکدیگر برخورد کنند، هرچند آن‌ها هم مانند جامدات نسبتاً نزدیک به یکدیگر باقی مانده و برهم‌کنش‌های بین مولکولی دارای اهمیت هستند.

مایعات حجم معینی دارند اما شکل مشخصی نداشته و شکل ظرفی که در آن قرار گرفته را به خود می‌گیرند. همان‌طور که دما افزایش می‌یابد حرکت مولکول‌ها نیز بیشتر شده و در نتیجه مایعات جاری می‌شوند اما آن‌ها به آسانی متراکم نمی‌شوند چون مولکول‌ها هنوز به یکدیگر نزدیک هستند^[۱۹، ۱۵].

۳-۲-۱- گاز

زمانی که انرژی جنبشی سیستم به حدی بالا باشد که بر نیروهای جاذبه‌ی بین مولکول‌ها غلبه کند گاز تشکیل می‌گردد. گازها شکل و حجم مشخصی ندارند و کل فضایی را که در اختیار دارند اشغال می‌کنند، چگالی پایینی دارند چون مولکول‌ها در حد وسیعی جدا از هم هستند بنابراین مولکول‌ها اثر کمی روی یکدیگر داشته و برهمنش‌های بین مولکولی ضعیفی بین آن‌ها حاکم است. در این حالت مولکول‌ها به سرعت و آزادانه در جهت‌های مختلف و در فواصل دور از یکدیگر حرکت می‌کنند. یعنی دارای حرکت انتقالی سریع بوده و از آنجا که فاصله‌ی بین مولکول‌ها در مقایسه با حجم آن‌ها بسیار زیاد است، توزیع ذرات کاملاً تصادفی است. گازها به راحتی متراکم می‌شوند و همچنین ضریب نفوذ بالایی دارند.

در یک گاز ایده‌آل به عنوان یک مدل ساده می‌توان از برهمنش‌های بین مولکولی صرف نظر کرده و با توجه به معادله حالت گاز ایده‌آل خواص ترمودینامیکی آن‌ها را بدست آورد^[۲۰، ۲۱-۱۵].

جامد، مایع، گاز حالت‌های متداول ماده هستند اما حالت‌های دیگری از ماده نظیر پلاسما نیز وجود دارد.

۴-۲-۱- پلاسما

پلاسما گاز داغ یونیزه شده است، که در دماهای بالا یعنی شرایطی که انرژی شدیداً بالا است تشکیل می‌شود. در این حالت مولکول‌ها اغلب با سرعت بالا حرکت کرده و تنها اتم‌های آزاد وجود

دارند. پلاسما انرژی بسیار زیادی دارد که باعث می‌شود الکترون‌های بیرونی تر از اتم جدا شده و تشکیل یک گاز با انرژی بالا و یون‌های باردار می‌دهند، زیرا اتم‌ها در پلاسما به شکل یون‌های باردار وجود دارند و پلاسما را از نظر الکتریکی رسانا می‌سازد. از آنجائی‌که پلاسما متفاوت از گازها رفتار می‌کند بنابراین حالت چهارم ماده را تشکیل می‌دهد [۱۵، ۲۲].

فرایند جاری شدن در جامدات ناشی از شکسته شدن اولیه پیوندها و مهاجرت قطعات اتم‌ها و نقص‌های شبکه است. مقاومت جامدات در مقابل نیروهای کششی نیز ناشی از پیکر بندی شبکه‌ی آن‌ها است. در گازها جاری شدن تماماً در اثر انتقال مولکول‌ها انجام می‌گیرد، ولی در مایعات هم فرایند انتقال مولکولی و هم تغییر پیکربندی در سیستم اتفاق می‌افتد به طوری‌که جاری شدن مایعات، هم در اثر تغییر پیکربندی و هم در اثر انتقال مولکول‌ها صورت می‌گیرد، از این‌رو مایعات وضعیت بینابین جامدات و گازها را به خود می‌گیرند [۲۳-۲۴].

۱-۳- سیال

یک سیال حاوی ذراتی است که به آسانی حرکت کرده و موقعیت نسبی آنان بدون جدایی جرم تغییر می‌کند. و اینکه به آسانی تسلیم فشار شده و قابلیت جاری شدن دارد. در تعریفی دیگر سیال انبوهی از مولکول‌ها با حرکت ثابت است که متوسط مسیر آزاد مولکولی در آن‌ها حدود ۰/۰۶ میلی‌متر می‌باشد [۲۵-۲۶].

سیالات به مایعات و گازها تقسیم می‌شوند، مایع در برابر فشار و تراکم شدن مقاوم است. مایع شکل خود را مطابق شکل ظرف با یک سطح آزاد در بالا تغییر می‌دهد. از طرف دیگر گاز به راحتی منقبض و منبسط شده و ظرف اطراف خود را بدون هیچ سطح آزادی پر می‌کند. بنابراین یک مشخصه مهم سیال، تراکم‌پذیری آن می‌باشد. یک جسم جامد کشسان در برابر تنش کششی، فشاری یا برشی از خود مقاومت نشان می‌دهد. در صورتی‌که یک سیال فقط در برابر

تراکم از خود مقاومت نشان می‌دهد. به عبارت دیگر فشار سیال در مقابل تراکم افزایش می‌یابد. این مشخصه تراکم‌پذیری نامیده می‌شود. به طور کلی مایعات، سیالات تراکم ناپذیر و گازها سیالات تراکم پذیر نامیده می‌شوند [۲۰].

۱-۴- سیال چگال^۱ و بررسی برهم‌کنش‌های آن

سیالات چگال سیالاتی هستند که دارای دو ویژگی مهم می‌باشند. اول اینکه وجود نیروهای دافعه باعث می‌شود که تراکم به سختی انجام شود، دوم اینکه به نظر می‌رسد برهم‌کنش مؤثر یکسانی بین جفت‌های تشکیل دهنده‌ی سیستم حاکم باشد. به طوری‌که تمام سیستم‌ها از قاعده‌بندی‌های^۲ یکسانی نظیر معادله تیت^۳، معادله مارناگان^۴، معادله کلازیوس-کلایپرون^۵، قانون قطرهای محدود به خط راست^۶، خط زینو^۷ و قاعده هوانگ و اکانل^۸ تعیت می‌کنند. اصولاً بررسی سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی بسیار مشکل است زیرا توزیع ذرات در سیستم نه مانند گاز رقیق به صورت کاملاً تصادفی است و نه مانند جامدات به صورت منظم است. به عبارت دیگر در سیستم‌های چگال، نه بی‌نظمی کامل (توزیع تصادفی) و نه نظم سراسری (حالت بلوری) وجود دارد. بلکه فقط یک نظم موضعی^۹ موجود است.

تا حوالی سال ۱۹۷۰ نقش نیروهای جاذبه و دافعه در ساختار سیالات متراکم مشخص نبود. اما در دهه‌های اخیر استفاده از کامپیوترهای مدرن و تکنیک‌های شبیه سازی مولکولی^{۱۰} مثل مونت

^۱ - Dense fluid

^۲ - Regularities

^۳ - Tait

^۴ - Marnagan

^۵ - Clasius - Clapeyron

^۶ - Law of rectilinear diameter

^۷ - Zeno -Line

^۸ - Huang and O.canell

^۹ - Local ordering

^{۱۰} - Molecular simulation

کارلو^۱ (MC) و دینامیک مولکولی^۲ (MD) به طور وسیعی برای محاسبهٔ خواص ترمودینامیکی و خواص انتقالی سیالات به کار می‌رود[۲۷]. این مطالعات نشان داده است که در سیالات چگال، نظم ذرات، موضعی و کوتاه برد است. از اینرو نیروهای دافعه بین مولکولی نقش اصلی را در ساختار سیالات چگال بر عهده دارند [۳۰-۲۸]. برای تأیید این موضوع، ورلت^۳، فاکتور ساختار^۴ سیال را با استفاده از دینامیک مولکولی و انتخاب برهمنش‌های مولکولی یک سیستم با مدل پتانسیل لنارد-جونز [۱۲] محاسبه کرد و نتیجه گرفت در چگالی‌های بالا، فاکتور ساختار یک سیال واقعی به خوبی با فاکتور ساختار کرات سخت مطابقت دارد. در حقیقت پیچیدگی بررسی سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی را می‌توان به این علت دانست 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 تأثیر قرار می‌دهد [۲۹، ۳۱].

هر چند در سال‌های اخیر تلاش‌های فراوانی برای محاسبه و بررسی خواص سیالات چگال صورت گرفته ولی تحقیقات در این زمینه به توسعه و شناخت بیشتری احتیاج دارد [۲۰]. هدف نهایی از توصیف مکانیک آماری در این زمینه، برقراری ارتباط بین خواص ماکروسکوپی قابل مشاهده با جزئیات بین مولکولی ذرات سیستم است. بر این اساس برای توصیف ساختار و خواص ترمودینامیکی این سیالات نظریه‌های مختلفی مانند نظریهٔ لنارد-جونز-دونشاير^۵، معادله حالت ویریال^۶ و... ارائه شده است [۳۲-۳۳]. امروزه مطالعهٔ ساختار سیالات چگال با استفاده از آزمایشات پراکندگی^۷ اشعه-X و نوترونی و پی بردن به نظم کوتاه برد در این سیالات موجب ارائهٔ نظریه‌های جدیدی بر اساس توابع توزیع گردیده است. یکی از این توابع، تابع همبستگی جفت^۸ یا تابع توزیع شعاعی^۹، ($r(g)$)

¹ - Monte Carlo

² - Molecular dynamic

³ - Verlet

⁴ - Structure factor

⁵ - Lenard- Jones- Devonshire

⁶ - Virial equation state

⁷ - Scattering

⁸ - Pair correlation function

⁹ - Radial distribution function

یا RDF، است. این تابع اهمیت خاصی در نظریه‌ی سیالات چگال دارد زیرا اگر انرژی سیستم N ذره‌ای با تقریب جمع پذیر جفت‌گونه^۱ در نظر گرفته شود، در این صورت می‌توان تمام کمیت‌های ترمودینامیکی سیال را بر حسب این تابع به دست آورد.

تابع همبستگی جفت را می‌توان به طور تجربی از آزمایشات پراکندگی به دست آورد ولی به دلیل محدودیت‌های آزمایشگاهی و هزینه‌ی زیاد آن تلاش‌های فراوانی برای محاسبه‌ی این تابع از طریق روش‌های نظری انجام شده است[۳۶-۳۷]. یکی از این روش‌ها، حل معادله‌ی اورنشتین-زرنیک^۲، OZ ، است[۳۲-۲۰]. در این روش، تابع همبستگی کل^۳، $h(r)=g(r)$ به دو سهم همبستگی مستقیم و همبستگی غیر مستقیم شکسته می‌شود. سهمی از این تابع که برهم‌کنش مستقیم یک جفت را در سیستم N ذره‌ای بدون در نظر گرفتن حضور ۲ - N ذره باقی‌مانده نشان می‌دهد تابع همبستگی مستقیم^۴، $c(r)$ یا DCF، نام دارد. تابع همبستگی مستقیم به طور تجربی از اندازه گیری فاکتور ساختار سیال، $S(k)$ ، در آزمایشات پراکندگی قابل تعیین است[۳۸]. فاکتور ساختار سیال که با تبدیل فوریه تابع $h(r)$ مربوط است، کمیت اساسی در مشخص کردن برهم‌کنش‌های متقابل بین ذرات در یک سیال است و افت و خیزهای چگالی و نظم موضعی سیالات را نشان می‌دهد. هرچند در سال‌های اخیر برخی اندازه گیری‌های پراکندگی نوترون در دقت بالا روی سیستم‌های متعددی خصوصاً گازهای نادر انجام گرفته است[۳۹]. اما محدودیت‌های آزمایشگاهی برای اندازه گیری آن در سیالات مختلف، باعث شده است تا امروزه تلاش‌های فراوانی برای پیش‌بینی نظری آن صورت گیرد. این کار هم با استفاده از محاسبات شبیه‌سازی و دینامیک مولکولی و هم از محاسبه‌ی توابع همبستگی، به ویژه تابع همبستگی مستقیم، در نظریه‌های نوین سیالات چگال قابل انجام است[۴۰].

¹ - Pairwise additive approximation

² - Ornstein - Zernike

³ - Total correlation function

⁴ - Direct correlation function

با داشتن معادله تحلیلی تابع (۷) و به کمک رابطه اورنشتین-زرنیک می‌توان رفتار ($S(k)$) را پیش‌بینی نمود.

ما در این تحقیق، توجه خود را روی سیال زنون که جزء سیالات ساده است، متمرکز می‌کنیم. سیالات ساده به آن دسته از سیالاتی گفته می‌شود که برهم‌کنش‌های بین مولکولی آن‌ها دارای تقارن کروی بوده و نیروها از نوع مرکزی هستند و از طریق مرکز جرم مولکول اعمال می‌شوند (نیروهایی که فقط به فاصله دو مولکول از یکدیگر بستگی دارد). در این سیالات انرژی پیکربندی سیستم با فرض جمع‌پذیری جفت گونه به صورت زیر نشان داده می‌شود :

$$\Phi(1,2,3, \dots, N) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \phi(ij) = \sum_{i>j}^N \phi(ij) \quad (1-1)$$

که ($N, \Phi, 1,2,3, \dots$)، انرژی پیکربندی سیستم N ذره‌ای، $\phi(ij)$ برهم‌کنش جفت و فاکتور $\frac{1}{2}$ برای اجتناب از دوبار شمارش برهم‌کنش‌های جفت است [۳۲، ۲۰]. از آنجائی که در نظر گرفتن پتانسیل‌های سه ذره‌ای به مقدار زیادی محاسبات مربوط به انرژی پیکربندی سیستم را دشوار می‌کند. از این‌رو، ما در این پایان نامه اثر برهم‌کنش‌های سه ذره‌ای و بالاتر را به صورت ارائه‌ی یک پتانسیل جفت مؤثر^۱ که در بر گیرنده‌ی اثرات محیط در انرژی پیکربندی است، لحاظ کرده‌ایم. شاید بهترین مثال سیالات ساده، مایع گازهای نادر است که دارای برهم‌کنش‌هایی هستند که فقط تابع فاصله‌ی بین مولکولی هستند [۲۰]. استفاده از مدل‌های ساده برهم‌کنش جفت موجب می‌شود تا مسائل پیچیده‌ی ریاضی شامل انتگرال‌های چندگانه‌ی انرژی پیکربندی به طور دقیق و یا با حداقل تقریب حل گردد. به عنوان مثال تعدادی از این مدل‌ها را به اختصار معرفی می‌نماییم:

^۱ - Effective pair potential

۱-۵- مدل‌های پتانسیل جفت

کلیه‌ی مواد به واسطه‌ی حضور نیروهای بین مولکولی است که حفظ می‌شوند بنابراین ضروری به نظر می‌رسد که قبل از مطالعه‌ی خصوصیات شیمیایی مولکول‌ها در مورد برهمکنش‌های بین مولکولی و انرژی که بر این برهمکنش‌ها غلبه می‌کند اطلاعات کافی را کسب کنیم. زیرا برهمکنش‌های بین مولکولی عوامل بنیادی در نظریه‌های مدرن و شبیه سازی مولکولی هستند [۴۰]، و بسیاری از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد مانند فاکتور تراکم پذیری^۱، فشار، انرژی شبکه^۲، فشار بخار^۳، ضربی-ژول تامسون^۴، فوگاسیته^۵ و پتانسیل شیمیایی^۶ و... به پتانسیل برهمکنش بین مولکولی آنها وابسته است. تلاش‌های بسیار زیادی در ارتباط با پتانسیل برهمکنش جفت انجام شده است زیرا معرفی یک تابع منحصر به فرد برای پتانسیل برهمکنش‌ها که توافق خوبی با نتایج حاصل از داده‌های تجربی برای خصوصیات انتقالی و خصوصیات تعادلی^۷ داشته باشد بسیار مشکل است. و از طرفی پیدا کردن پتانسیلی که بتواند در ناحیه‌ی وسیعی از حالت‌های ترمودینامیکی مختلف دقیق باشد بسیار مهم است. از اینرو مدل‌های مختلفی برای نمایش برهمکنش‌های بین مولکولی ارائه شده است. عمده‌ترین مدل‌های پتانسیل جفت به شرح زیر می‌باشند :

۱-پتانسیل کرات سخت^۸ (HS)

۲-پتانسیل کرات نرم^۹ (SS)

۳-پتانسیل چاه مربعی^{۱۰} (SW)

۴-پتانسیل ساتر لند^{۱۱} (ST)

¹- Compressibility factor

²- Lattice energy

³- Steam pressure

⁴- Jole-Thomson coefficient

⁵- Fugacity

⁶- Chemical potential

⁷- Equilibrium

⁸- Hard Sphere

⁹- Soft Sphere

¹⁰- Square Well

¹¹- Sutherland

۵- پتانسیل یوکاوا^۱ (Yu)

۶- پتانسیل لنارد-جونز^۲ (LJ)

۷- پتانسیل کیهارا

۸- پتانسیل نمائی-^۶-exp (۶-exp)

۹- پتانسیل عزیز و اسلامان^۳

۱۰- پتانسیل استوک-مایر^۴

۱۱- پتانسیل باکینگهام اصلاح شده

۱۲- اکسی-تلر-موتو^۵ (ATM) [۴۱, ۴۲]

در قسمت بعدی برخی از این مدل‌ها را که کاربرد بیشتری دارند به عنوان نمونه شرح می‌دهیم.

۱-۵-۱- پتانسیل کرات سخت

در مدل پتانسیل کرات سخت، اجزای تشکیل دهنده سیستم به صورت کره‌هایی با قطر ثابت در نظر گرفته می‌شوند. در این سیستم چنان‌چه فاصله‌ی بین مراکز مولکولی بیشتر از قطر مولکولی باشد هیچ‌گونه برهم‌کنشی وجود نخواهد داشت و مولکول‌ها فقط در حد تماس به یکدیگر نزدیک می‌شوند.

مدل پتانسیل کرات سخت عبارت است از:

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

که σ قطر مولکولی برخورد است. همان‌طور که واضح است این پتانسیل فقط شامل اثرات دافعه شدید مغزی می‌باشد. بنابراین در سیالات چگال با دما و چگالی بالا، که خواص هندسی مولکول‌ها

¹- Yukawa

²- Lennard-Jones

³- Aziz-Slaman

⁴- Stock-mayer

⁵- Axilrod-Teller and Muto

ساختار سیال را تعیین می‌کنند. این مدل ساده در فهم نظری فرایندهای مربوط به پیکربندی سیستم کمک بزرگی می‌نماید. به طوری که با حل انتگرال انرژی پیکربندی سیستم می‌توان تمام خواص ترمودینامیکی سیال چگال را محاسبه نمود [۳۶، ۳۷].

۲-۵-۱- پتانسیل کرات نرم

مدل پتانسیل کرات نرم به قرار زیر است:

$$\phi_{SS}(r) = \frac{K}{r^n} = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n , \quad n > 3 \quad (3-1)$$

که ε عمق چاه پتانسیل و K یک ثابت است.

یک تصحیح ساده برای پتانسیل کرات سخت منجر به مدل کرات نرم یا دافعه‌ی مرکز نقطه‌ای^۱ می‌شود. در این پتانسیل نیز سهمی برای جاذبه وجود ندارد لیکن شیب تند دافعه‌ی مدل کرات سخت تعديل شده است [۴۳].

۳-۵-۱- پتانسیل چاه مربعی

پتانسیل چاه مربعی که مدل واقع بینانه‌تری است به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\phi_{SW}(r) = \begin{cases} +\infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (4-1)$$

که λ عرض چاه پتانسیل است. در این مدل، سهم نیروهای جاذبه نیز منظور شده است. برد برهمنش ، λ ، اغلب به اندازه یک یا دو قطر مولکولی است که از طریق تطبیق معادله (۴-۱) با اطلاعات تجربی خواص ترمودینامیکی سیال تعیین می‌شود [۴۳].

^۱ - Point center of repulsion

۴-۵-۱- پتانسیل ساترلند

پتانسیل ساترلند مدلی دیگر است به قرار زیر :

$$\phi_s(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m & r \geq \sigma \end{cases} \quad (5-1)$$

مقدار صحیح m برابر ۶ است.

در مدل ساترلند یا مدل کرات سخت همراه با جاذبه، برای فواصل $r < \sigma$ دافعه‌ی نامحدود وجود دارد

ولی برای فواصل $r \geq \sigma$ سهم جاذبه به تدریج و به طور پیوسته با افزایش r کاهش می‌یابد [۴۳].

۴-۵-۲- پتانسیل لنارد-جونز

مدل پتانسیل لنارد-جونز، نمایی واقعی از برهمنکنیش‌های بین مولکولی سیستم را نشان می‌دهد. در

این مدل سهم برهمنکنیش‌های جاذبه و دافعه به خوبی نشان داده شده است.

مدل پتانسیل لنارد-جونز نوع (۱۲و۶) به صورت زیر نشان داده می‌شود:

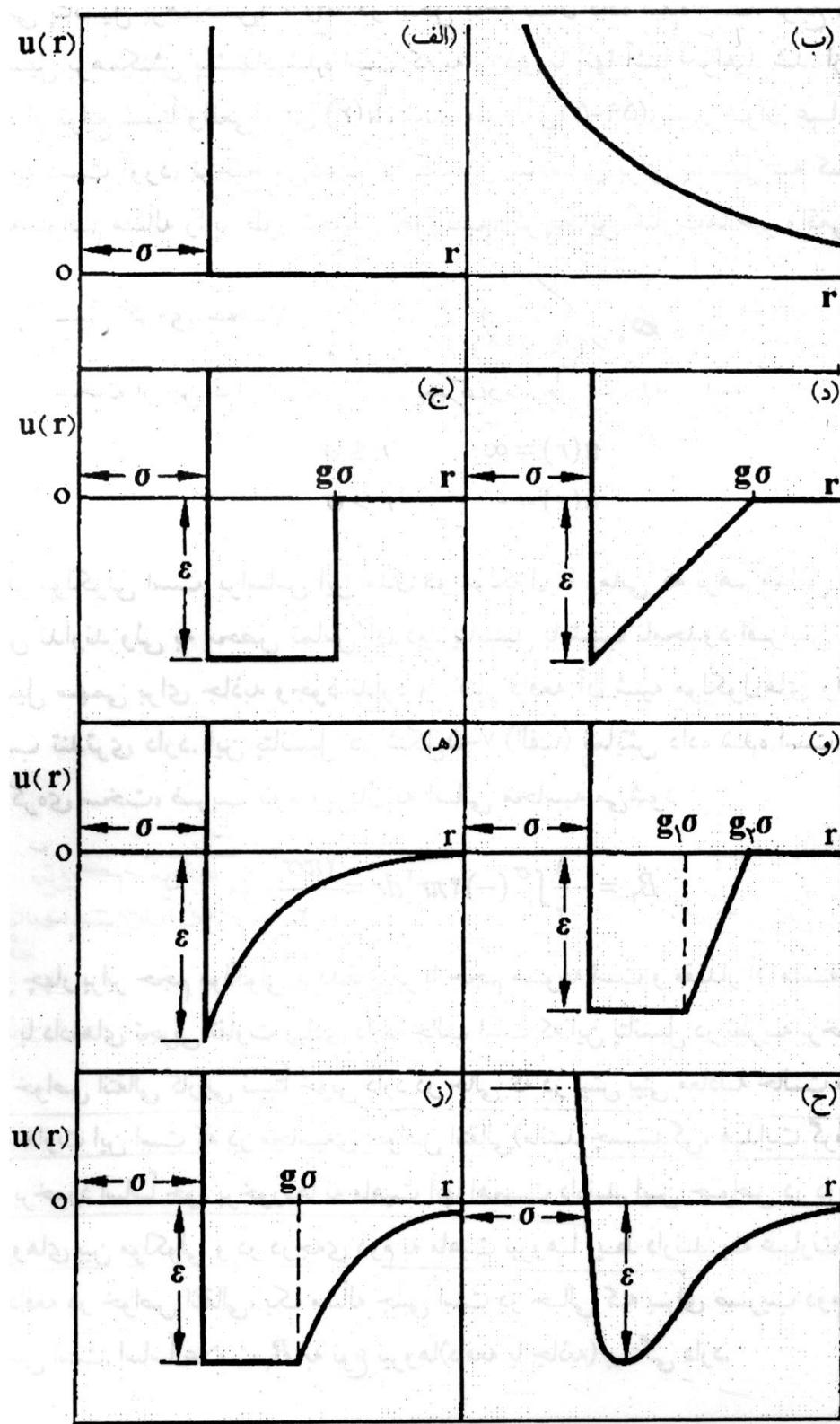
$$\phi_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (6-1)$$

استفاده از این مدل واقع بینانه در کنار مدل‌های برهمنکنیش ساده نظری آنچه در بالا ذکر کردیم در

مطالعه‌ی سیستم‌های چگال ضروری است. به طوری که خواص ترمودینامیکی محاسبه شده از آن‌ها با

مقادیر سیستم واقعی بسیار نزدیک است.

شمای کلی برخی از مدل‌های پتانسیل در شکل (۱-۱) آورده شده است [۴۳].



(شکل ۱-۱) دیاگرام پتانسیل برهمنکنیش بین دو مولکول بر اساس مدل‌های مختلف: (الف) کره‌ی سخت، (ب) کره‌ی نرم، (ج) چاه مربعی، (د) چاه مثلثی، (ه) کره‌ی سخت همراه با جاذبه (پتانسیل ساترلند)، (و) چاه ذوزنقه‌ای، (ز) چاه مربعی همراه با پتانسیل ساترلند و (ح) پتانسیل لنارد-جونز [۴۳].

با توجه به اهمیت برهمکنش ذرات سازنده‌ی سیستم‌های چگال و همچنین پیروی سیالات چگال از یک سری قواعد عام، ما در انتهای این فصل به شرح یکی از این قواعد خواهیم پرداخت.

۱-۶- قاعده بندی همدماهای خطی^۱

همان‌طور که قبلًا اشاره کردیم تمام سیالات چگال از قاعده بندی‌های تجربی متعددی نظری قاعده تیت، مارناگان، و ... پیروی می‌کنند. با توجه به اینکه رفتار یک سیستم به برهمکنش ذرات سازنده‌ی آن سیستم ربط دارد می‌توان نتیجه گرفت که یک پتانسیل برهمکنش عمومی بین ذرات سازنده‌ی تمام سیستم‌های چگال وجود دارد. به طور مشخص‌تر انتظار می‌رود که برهمکنش مؤثر جفتها در تمام سیالات چگال از یک قاعده‌بندی کلی تبعیت کنند، زیرا چنین قاعده‌بندی عمومی منجر به پیروی سیالات چگال از قوانین عام می‌شود. در این صورت باید تابع عامی را برای پتانسیل برهمکنش مؤثر جفت بیابیم. این کار با استفاده از پتانسیل لنارد-جونز ($12\text{-}6$) و یک مدل شبکه‌ای ساده انجام شده و نتیجه به دست آمده حاکی از این است که همدماهای سیال چگال از قاعده‌ی زیر تبعیت می‌کند [۴۴]:

$$(Z - 1)V^2 = A + B\rho^2 \quad (7-1)$$

که Z ضریب تراکم‌پذیری، V حجم، ρ چگالی و A و B ثابت هستند. معادله (۷-۱) به قاعده‌بندی همدماهای خطی موسوم است که به اختصار با LIR نمایش داده می‌شود. بر اساس این معادله لازم است $(Z-1)V^2$ همدماهای یک سیال بر حسب ρ^2 به صورت خطی تغییر کند. در شکل (۷-۲)، این تابعیت برای ابر سیال آرگون در 30°C درجه کلوین نشان داده شده است.

سیالات تک اتمی، دو اتمی، هیدروکربورهای اشباع و غیر اشباع، ترکیبات قطبی، غیر قطبی، موادی با پیوند هیدروژنی قوی و سیال کوانتمی همه از قاعده ایزوترم خطی پیروی می‌کنند. برای

^۱ - Linear Isotherm Regularity

نمونه جدول (۲-۱) آورده شده است. حد پایین چگالی برای رفتار خطی همدماها بر اساس معادله چگالی بویل ($\rho_B \approx 1/8 \rho_c$) است. در حالی که حد بالایی برای چگالی معادله LIR وجود ندارد. از نظر دمایی معادله حالت LIR برای دماهای کوچکتر از دو برابر دمای بویل مناسب است و در دماهای بالاتر از این حد انحراف رفتار سیال از این معادله آشکار می‌گردد. به طور کلی محدوده‌های معادله (۷-۱) عبارتند از:

$$\begin{aligned} \rho &> \rho_B \\ T &< 2T_B \end{aligned} \quad (۸-۱)$$

وابستگی دمایی ثابت‌های معادله LIR (A, B) بصورت زیر ارائه شده است:

$$A = A'' - \frac{A'}{RT} \quad (۹-۱\alpha)$$

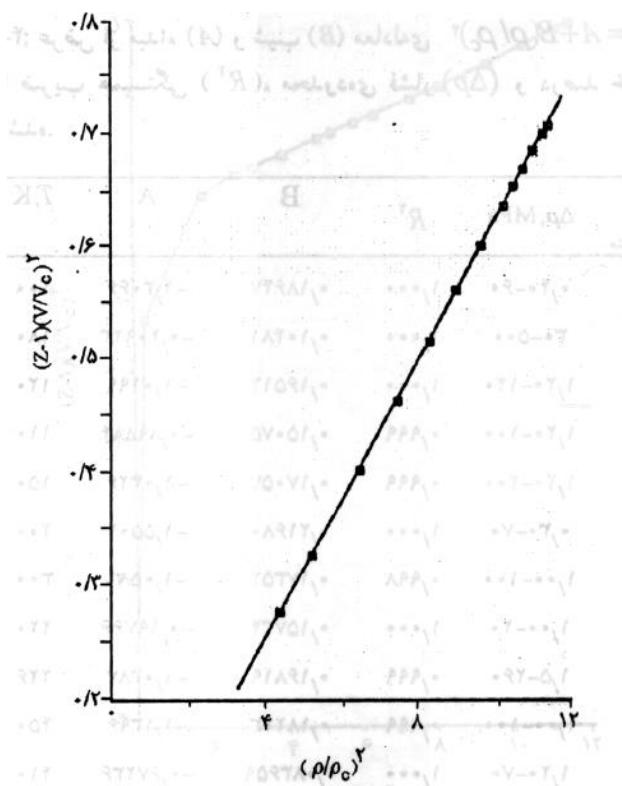
$$B = \frac{B'}{RT} \quad (۹-۱\beta)$$

هر دو ضریب با $\frac{1}{T}$ به صورت خطی تغییر می‌کنند، با این تفاوت که عرض از مبدأ برای B در سیالات ساده برابر با صفر است، هرچند برای این ضریب در فلزات قلیایی و مخلوط‌ها عرض از مبدأ برابر با B'' مشاهده می‌شود. A' و B' به ترتیب به جاذبه و دافعه‌ی بین مولکولی در سیال و A'' به سهم غیر ایدهآل فشار گرمایی مربوط می‌شوند، RT نیز معنای همیشگی را دارد. معادله حالت LIR نه تنها بسیاری از قواعد تجربی شناخته شده برای سیالات را پیش‌بینی می‌کند، بلکه قادر است قواعد جدیدی نظیر نقطه‌ی تراکم‌پذیری مشترک و نقطه‌ی ضریب کشیدگی مشترک را که در بخش بعدی به آن خواهیم پرداخت پیش‌بینی کند [۴۵-۴۷].

جدول (۲-۱) : عرض از مبدأ و شیب معادله $LIR = A + B(\frac{\rho}{\rho_c})^2$ ، همراه با ضریب

همبستگی R^2 برای سیالات مختلف [۴۳].

R^2	B	A	T (K)	سیال
۰/۰۰۰	۰/۱۸۶۴۷	-۰/۳۰۶۶	۱۰۰	Ar
۰/۰۰۰	۰/۱۶۵۱۴	-۰/۰۱۹۹	۱۲۰	O ₂
۰/۹۹۹	۰/۱۵۰۷۵	-۰/۸۹۸۸۴	۱۱۰	CO
۰/۹۹۹	۰/۱۷۰۵۷	-۰/۰۳۲۶	۱۵۰	CH ₄
۰/۰۰۰	۰/۰۸۳۶۵۹	-۰/۶۷۲۳۶	۴۱۰	CH ₃ OH
۰/۹۹۹	۰/۰۹۳۶۸۵	-۰/۷۰۱۹۱	۳۲۵	NH ₃
۰/۹۹۹	۰/۱۲۴۰۰	-۰/۶۵۰۰۴	۳۰	H ₂



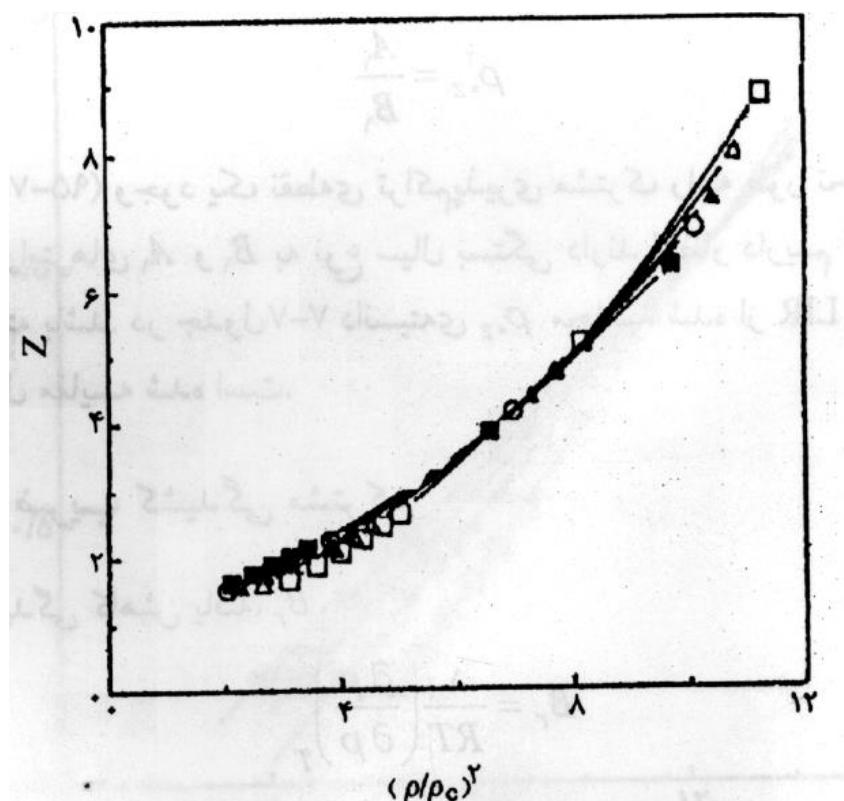
شکل (۱-۲) : تابعیت ابر سیال آرگون در $K = 308$ از معادله LIR [۴۳].

۱-۶-۱- نقطه تراکم پذیری مشترک^۱

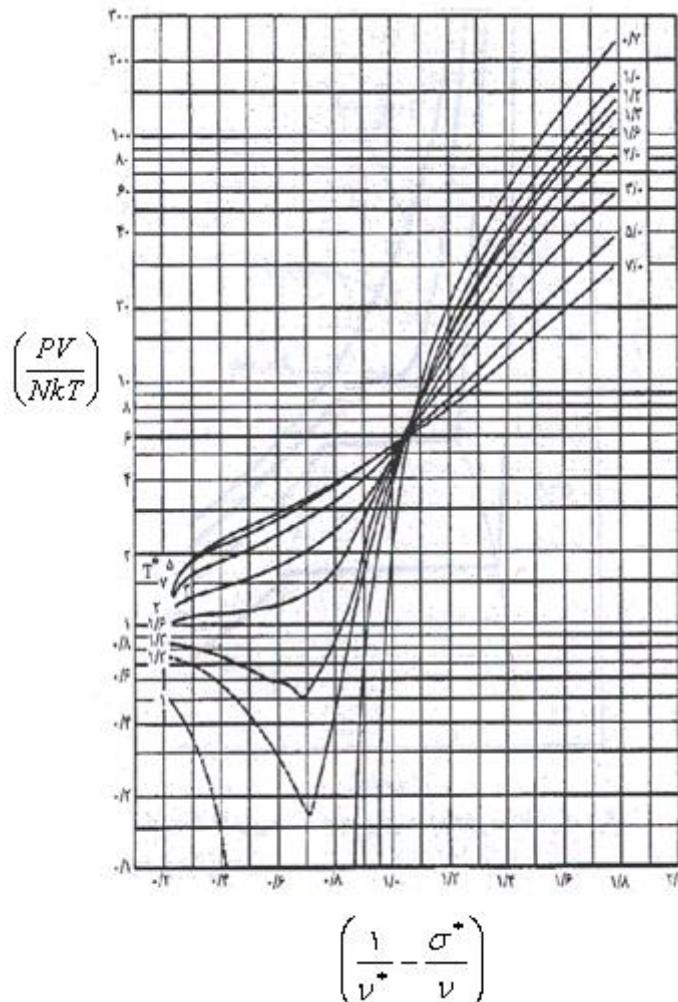
اگر با استفاده از داده‌های تجربی همدماهای مختلف یک سیال رسم شود مشاهده می‌کنیم که همدماهای مختلف از یک نقطه مشترک می‌گذرند که به این نقطه "نقطه تراکم پذیری مشترک" می‌گویند (شکل ۱-۳ را ببینید). چگالی سیال در نقطه تراکم پذیری مشترک، ρ_{oz} ، به نوع سیال بستگی دارد. در معادلهی حالت لنارد-جونز-دونشاير هم با در نظر گرفتن برهمکنش‌ها تا سه لایهی مولکولی می‌توان وجود چنین نقطه‌ای را پیش‌بینی کرد (شکل ۱-۴). حال با توجه به این که بر اساس $Z = LIR \cdot V^2$ ، بر حسب^۲ ρ^2 خطی است. مناسب‌تر است که به جای Z که در داده‌های تجربی و

^۱ Common compression point

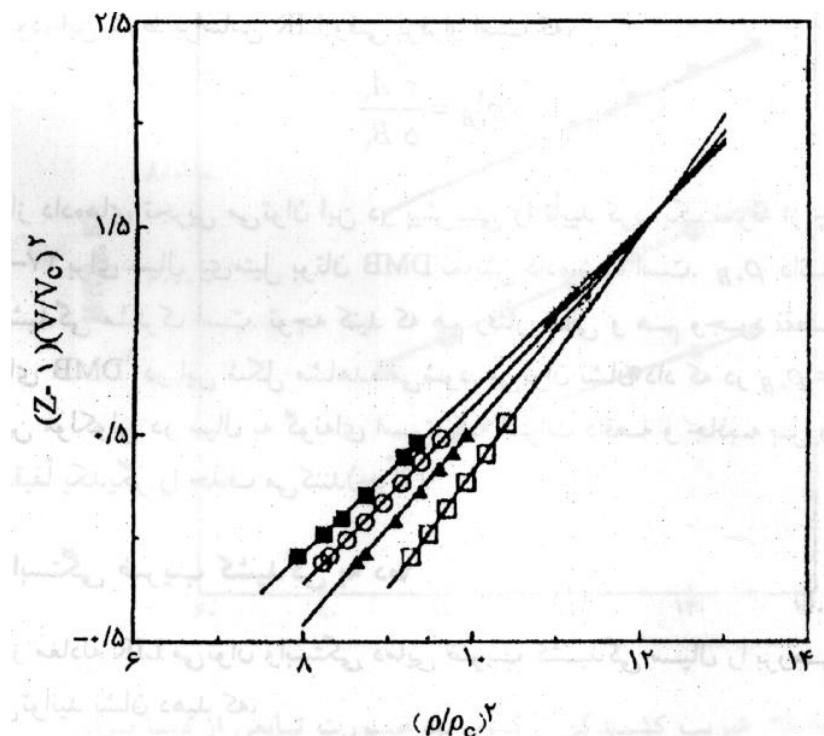
معادله‌ی لنارد- جونز- دونشاير استفاده می‌شد از $Z-I(V^2)$ استفاده کنیم تا محل تقاطع خطوط را به آسانی مشاهده کنیم شکل (۱-۵) را ببینید. از آنجائی که چگالی ρ_{oZ} بالاتر از چگالی سیال مایع است همدماهای سیال زیر نقطه بحرانی یکدیگر را در یک نقطه مشترک قطع نمی‌کنند، اما با ادامه‌ی خطوط در چگالی ورای چگالی مایع همدماها یکدیگر را قطع می‌کنند [۴۳].



شکل (۱-۳) : همدماهای مختلف متان برای یافتن نقطه‌ی تراکم‌پذیری مشترک، با استفاده از داده‌های $p v T$ [۴۳].



شکل (۱-۴): فاکتور تراکم‌پذیری بر حسب دانسیته‌ی کاهش‌یافته برای همدماهای مختلف بر اساس نظریه‌ی لنارد-جونز-دونشاير وقتی که برهمنکنش مولکول‌ها تا سومین لایه‌ی مولکولی در نظر گرفته شود [۴۳].



شکل (۱-۵) : همان شکل قبلی است با این تفاوت که محورها تغییر کرده‌اند [۴۳].

برای این‌که فاکتور تراکم پذیری ، Z ، برای همدماهای مختلف در یک نقطه همدیگر را قطع کنند، لازم است که:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho_{0Z}} = 0 \quad (10-1)$$

با استفاده از معادله‌ی حالت LIR به آسانی می‌توان نشان داد که وقتی معادله‌ی (۱۰-۱) برقرار است، که،

$$\rho_{0Z}^2 = \frac{A'}{B'} \quad (11-1)$$

بنابر این معادله‌ی (۷-۱) وجود یک نقطه‌ی تراکم پذیری مشترک را به طور تحلیلی پیش‌بینی می‌کند و چون پارامترهای A' و B' به نوع سیال بستگی دارند، انتظار داریم که ρ_{0Z} به نوع سیال بستگی داشته باشد.

۱-۶-۲- نقطه‌ی ضریب کشیدگی مشترک

رفتار ضریب کشیدگی کاهش یافته، B_r ،

$$B_r = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$$

را با استفاده از معادله‌ی LIR به آسانی می‌توان بررسی کرد. می‌توان نشان داد که معادله‌ی (۷-۱) ضریب کاهش یافته را چنین پیش‌بینی می‌کند.

$$(B_r - 1)V^2 = 3A + 5B\rho^2 \quad (12-1)$$

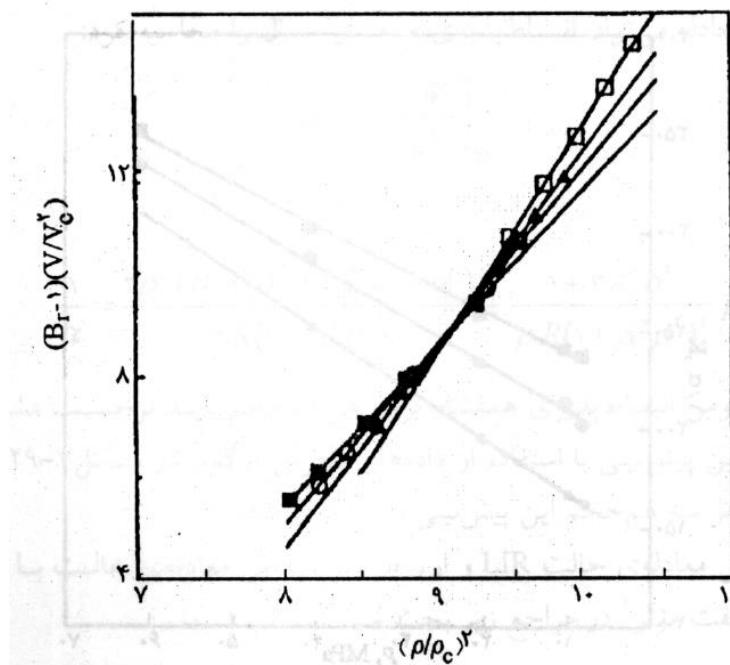
در این صورت LIR پیش‌بینی می‌کند که هم‌دماهای $V^2(B_r - 1)$ بر حسب ρ^2 به صورت خطی تغییر می‌کند (شکل ۱-۶) و چون شرط وجود یک نقطه‌ی مشترک از لحاظ ریاضی به صورت :

$$\left(\frac{\partial B_r}{\partial T} \right)_{\rho_{oB}} = 0 \quad (13-1)$$

معین می‌شود این شرط بر اساس LIR زمانی برقرار است که،

$$\rho_{oB}^2 = \frac{3A'}{5B'} \quad (14-1)$$

با استفاده از داده‌های تجربی می‌توان این پیش‌بینی را تأیید کرد. نکته قابل توجه این است که در $\rho = \rho_{oB}$ متوسط فاصله‌ی بین مولکولی در سیال به گونه‌ای است که اثرات دافعه و جاذبه بر روی ضریب کشیدگی دقیقاً یکدیگر را حذف می‌کنند. [۴۳، ۴۵]



شکل (۶-۱) : جستجو برای یافتن نقطه‌ی کشیدگی مشترک سیال با استفاده از همدهماهای مختلف [۴۵].

ما در این پایان نامه، سعی داریم ساختار سیال زنون را از طریق پیش‌بینی رفتار فاکتور ساختار سیال و مطالعه برهمنش‌های بین مولکولی آن مورد بررسی قرار دهیم. به همین منظور در فصل‌های بعدی به توصیف روش‌های بررسی ساختار سیال چگال پرداخته و با ارائه‌ی یک مدل برای تابع همبستگی مستقیم با استفاده از معادله حالت LIR و به کمک معادله‌ی اورنشتین-زرنیک رفتار $S(k)$ در k کم را برای نواحی بحرانی و فوق بحرانی پیش‌بینی می‌نماییم و همچنین تلاش می‌گردد نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی و نتایج حاصل از سایر روش‌های نظری قابل دسترس مقایسه شوند. در فصل دوم به توصیف نظری توابع همبستگی، فاکتور ساختار سیال، طول همبستگی، و سایر موضوعاتی که در این پایان‌نامه از آن‌ها استفاده شده است خواهیم پرداخت. و در دو فصل آخر توجه خود را به بیان مدل و بحث و نتیجه‌گیری معطوف می‌نمائیم.

فصل دوم

نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع

توضیح ساختار سیالات چگال، درک رفتار آنها و همچنین محاسبهی خواص ترمودینامیکی سیالات در شیمی، بیو شیمی و مهندسی شیمی از اهمیت ویژهای برخوردار است. بررسی این رفتار با استفاده از مفاهیم اولیهی ترمودینامیک آماری نظریه توابع تقسیم بسیار مشکل میباشد زیرا در سیستم‌های چگال مولکول‌ها آنقدر به هم نزدیک اند که برهمنش بین آنها مهم است و اهمیت نیروهای بین مولکولی به گونه‌ای است که نمیتوان از آنها صرف نظر کرد. مشکل اصلی بررسی سیستم‌های چگال از دیدگاه مولکولی و میکروسکوپی مربوط به حل انتگرال پیکربندی تابع تقسیم این گونه از سیالات است [۴۳، ۴۸].

هرچند مایعات اغلب چگالی‌های قابل مقایسه با چگالی جامدات دارند اما حالت مایع فاقد نظم بلند برد تعریف شده در جامدات بلورین است از سوی دیگر سیالات چگال بی‌نظمی موجود در گازهای رقیق را نیز نشان نمی‌دهند، حرکت مولکول‌ها در سیال چگال به موقعیت همسایه‌های آن وابسته است که چنین وابستگی‌هایی منجر به نظم کوتاه برد و موضعی می‌شود. بنابراین حتی با در نظر گرفتن فرض جمع پذیری جفت گونه برای پتانسیل این سیالات، انتگرال پیکربندی به سادگی قابل حل نیست. اما با استفاده از توابع توزیع جفت و به کارگیری فرض جمع پذیر جفت گونه برای پتانسیل پیکربندی سیستم می‌توان خواص ترمودینامیکی سیالات را برحسب توابع توزیع جفت محاسبه کرد [۳۲].

در این فصل به معرفی تابع توزیع شعاعی، چگونگی به دست آوردن خواص ترمودینامیکی با استفاده از این تابع، تابع همبستگی مستقیم، فاکتور ساختار، نظریهی اختلال در مایعات و طول همبستگی خواهیم پرداخت.

۱-۲- تابع توزیع شعاعی

تابع توزیع شعاعی یا همان تابع همبستگی جفت، $(g(r))$ یا (RDF) ، پل ارتباطی اصلی بین خواص ترمودینامیکی ماکروسکوپی و برهمکنش‌های درون مولکولی سیالات است این تابع احتمال پیدا کردن یک مولکول در فاصله تعیین شده از مولکول مرکزی (مرجع) دلخواه را نشان می‌دهد. r فاصله بین مولکول‌هاست در نتیجه $\rho g(r)$ نماد چگالی موضعی^۱ مولکول‌های در حال تعادل در هر فاصله r از مولکول مرکزی است (ρ چگالی توده‌ی ماده است که به صورت تعداد مولکول‌ها در واحد حجم بیان شده است). [۳۶]

مجموعه‌ی کانونیکال متشكل از N ذره را در حجم V و دمای T در نظر می‌گیریم احتمال این که ذره ۱ حول r_1 در المان حجم dr_1 ، ذره ۲ حول r_2 در المان حجم dr_2 و بهطور کلی ذره‌ی j ام حول r_j در dr_j باشد چنین معرفی می‌شود:

$$P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N = \frac{e^{-\beta \phi_N}}{Z_N} dr_1 \dots dr_N \quad (1-2)$$

که Z_N انتگرال پیکربندی و ϕ_N پتانسیل برهمکنش N ذره است. احتمال اینکه ذره ۱ حول r_1 در المان حجم dr_1 و ... ذره n حول r_n در المان حجم dr_n باشد و پیکربندی سایر ذرات هر چه که خواهد باشد، عبارت است از:

$$P_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \int \dots \int \frac{e^{-\beta \phi_N}}{Z_N} dr_{n+1} \dots dr_N \quad (2-2)$$

در واقع $P^{(n)}$ دانسته‌ی احتمال است و از انتگرال‌گیری از طرفین معادله‌ی (۱-۲) بر روی r_{n+1} تا r_N بدست می‌آید. احتمال اینکه یکی از ذرات حول r_1 در المان حجم dr_1 ، یکی حول r_2 در المان حجم dr_2 و ... یک ذره حول r_n در المان حجم dr_n باشد و پیکربندی سایر مولکول‌ها هرچه که خواهد باشد، به قرار زیر است :

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) \quad (3-2)$$

^۱ - Local density

که ضریب $N!/(N-n)!$ تعداد راههای انتخاب n ذره از بین N ذره است با توزیع آن بر اساس آنچه بیان شد. مثلاً برای انتخاب اولین ذره N حق انتخاب و برای دومی $N-1$ حق انتخاب وجود دارد.

تابع $\rho^{(1)}(r_1)$ ساده‌ترین تابع توزیع است. کمیت $(dr_1)\rho^{(1)}(r_1)$ احتمال یافتن یک مولکول حول r_1 در المان حجم dr_1 را نشان می‌دهد. این احتمال در جامدات تابع متناوبی است که برای محل‌های اشغال ماکزیمم بسیار تیزی دارد. اما این احتمال برای تمام نقاط درون سیال یکسان است و $\rho^{(1)}(r_1)$ مستقل از موقعیت حجمی r_1 است. بنابراین برای سیال می‌توان چنین نوشت:

$$\int \rho^{(1)}(r_1) dr_1 = \rho^{(1)} \int dr_1 = \rho^{(1)} V \quad (4-2)$$

اما بر اساس معادله (۳-۲)،

$$\rho^{(1)} = N P^{(1)}(r_1) \quad (5-2)$$

و بر اساس معادله (۲-۲)،

$$P^{(n)}(r_1) = \int \dots \int \frac{e^{-\beta \phi_N}}{Z_N} dr_2 \dots dr_N \quad (6-2)$$

چون $P^{(1)}(r_1)$ هم مستقل از r_1 است، معادله (۶-۲) را می‌توان چنین نوشت:

$$P^{(1)}(r_1) = \frac{1}{V} \frac{\int \dots \int e^{-\beta \phi_N} dr_1 \dots dr_N}{Z_N} = \frac{1}{V} \quad (7-2)$$

با قرار دادن $P^{(1)}(r_1)$ از معادله (۷-۲) در معادله (۵-۲) نتیجه می‌گیریم که،

$$\rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho \quad (8-2)$$

به عبارت دیگر احتمال یافتن یک ذره در واحد حجم سیال با چگالی سیال برابر است.

حالا تابع همبستگی $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ را برای n ذره چنین تعریف می‌کنیم:

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \rho^n g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) \quad (9-2)$$

اگر مولکول‌ها مستقل از یکدیگر باشند (توزیع تصادفی) ρ^n برابر ρ خواهد شد. بنابراین فاکتور

$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ برای تصحیح توزیع تصادفی و به عبارت دیگر برای میزان "وابستگی" یا

"همبستگی" بین ذرات بکار می‌رود و به همین دلیل به تابع همبستگی^۱ معروف است . براین اساس

تابع همبستگی چنین تعریف می‌شود:

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta \phi_N} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (10-2)$$

اگر در معادله (10-2)، n را برابر با ۲ قرار دهیم، تابع همبستگی جفت یا تابع توزیع شعاعی $g^{(2)}(r_1, r_2)$ به دست می‌آید. در سیالات متشكل از مولکول‌های کروی و متقارن ، این تابع به فاصله بین مولکولهای ۱ و ۲، r_{12} بستگی دارد. معمولاً برای سهولت، r_{12} را با r و تابع توزیع شعاعی جفت را با $g(r)$ و یا $g(r_1, r_2)$ نشان می‌دهیم [۴۹, ۴۳].

در حد فواصل زیاد انتظار داریم وابستگی‌های ساختاری محو شوند، یعنی ساختار سیال همان ساختار گاز ایده‌آل می‌شود در این حالت $\phi_N = 0$ خواهد بود و معادله (10-2) به صورت زیر در خواهد آمد :

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \dots \int dr_3 \dots dr_N}{\int \dots \int dr_1 \dots dr_N} = \frac{N(N-1)V^{N-2}}{\rho^2} \quad (11-2)$$

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

معادله (11-2) نشان می‌دهد که در غیاب نیروهای بین‌مولکولی، هر مولکول با احتمال یکسان در هر جایی از سیستم نسبت به مولکول مرکزی یافت می‌شود به عبارت دیگر احتمال یافتن یک مولکول در فاصله‌ی r از مرکز مولکول دیگر با چگالی سیستم برابر است. در این صورت اصطلاحاً گفته می‌شود که سیستم بدون ساختار^۲ است. در هر توزیع تصادفی که برهم‌کنش بین‌مولکولی وجود نداشته باشد، یعنی زمانی که r به بین‌نهایت میل می‌کند، $g(r) = 1$ 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 [۵۰].

ویژگی‌های تابع همبستگی جفت از این قرار است:

¹-Correlation Function

²- Structureless

۱- اگر مولکولی را در مبدأ تصور کنیم ، $\rho g(r)dr$ تعداد مولکول‌هایی را نشان می‌دهد که حول r در المان حجم dr وجود دارد. بنابراین لازم است که،

$$\int_0^\infty \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N \quad (12-2)$$

۲- حاصل ضرب $\rho g(r)$ چگالی موضعی را در فاصله‌ی r از مولکول واقع در مبدأ نشان می‌دهد، به عبارت دیگر دانسیته در r ، $\rho(r)$ ، چنین معین می‌شود:

$$\rho(r) = \rho g(r) \quad (13-2)$$

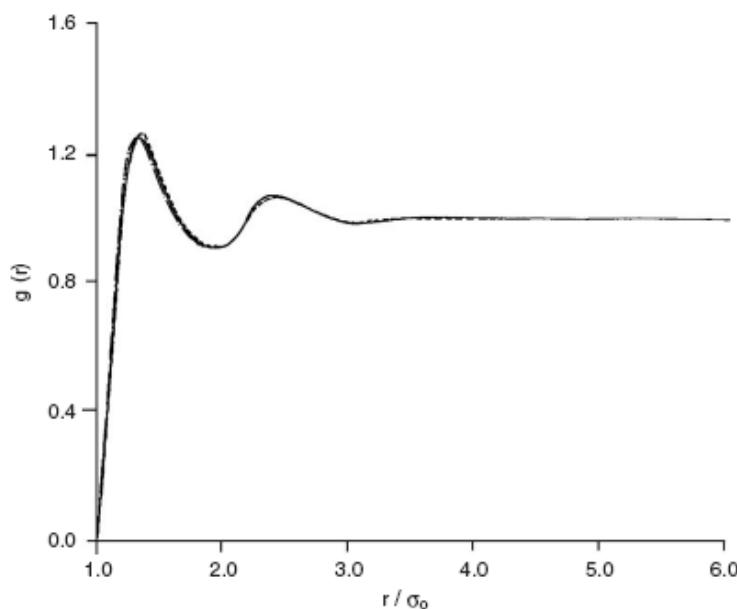
۳- زمانی که $0 \rightarrow r$ میل می‌کند مولکول‌ها عملاً به صورت کرات سخت عمل می‌کنند و در نتیجه پتانسیل برهم‌کنش به سمت بی‌نهایت می‌رود در نتیجه $0 \rightarrow g(r)$ میل خواهد کرد.

در فاصله‌های زیاد نیز، چون برهم‌کنش‌های بین مولکولی به سمت صفر میل می‌کنند چگالی موضعی با چگالی متوسط سیستم برابر و $g(r) = 1$ خواهد شد. در واقع در فاصله‌های زیاد، برهم‌کنش مؤثری بین مولکول مرکزی و سایر مولکول‌ها وجود ندارد. بنابراین توزیع نسبت به مولکول مرکزی کاملاً تصادفی است [۵۰]. در شکل (۱-۲) تابع $g(r)$ یک سیال چگال در دما و چگالی مشخص داده شده است. قله‌هایی که به طور واضح ظاهر شده اند، نشان دهنده‌ی این نکته هستند که مولکول‌ها به صورت لاشه‌ای در اطراف مولکول مرجع قرار گرفته اند. ظهور قله‌ها در فواصل دورتر نشان دهنده‌ی نظم بیشتر در ساختار ماده است. نوسانات این تابع که با افزایش فاصله میرا می‌شوند، نشان دهنده‌ی نظم کوتاه‌بردی است که در یک مایع تا حدود سه لاشه وجود دارند و بعد از آن، نوسانات حول چگالی میانگین قابل تشخیص نیستند [۵۱]. همان‌طور که در شکل (۱-۲) هم مشخص است تابع $g(r)$ دارای یک قله‌ی بلند و تعدادی نوسانات میرا با دامنه‌ی کمتر حول مقدار واحد هستند. قله‌ی اول که در حول و حوش مینیمم چاه پتانسیل، r_0 ، قرار دارد مربوط به نزدیک‌ترین همسایه‌ها است و سطح زیر پیک اول با عدد کوئردناسیون^۱ ، Zc ، لاشه‌ی اول برابر است:

$$Z_c = 4\pi \int_0^r g(r) r^2 dr \quad (14-2)$$

^۱ - Coordination number

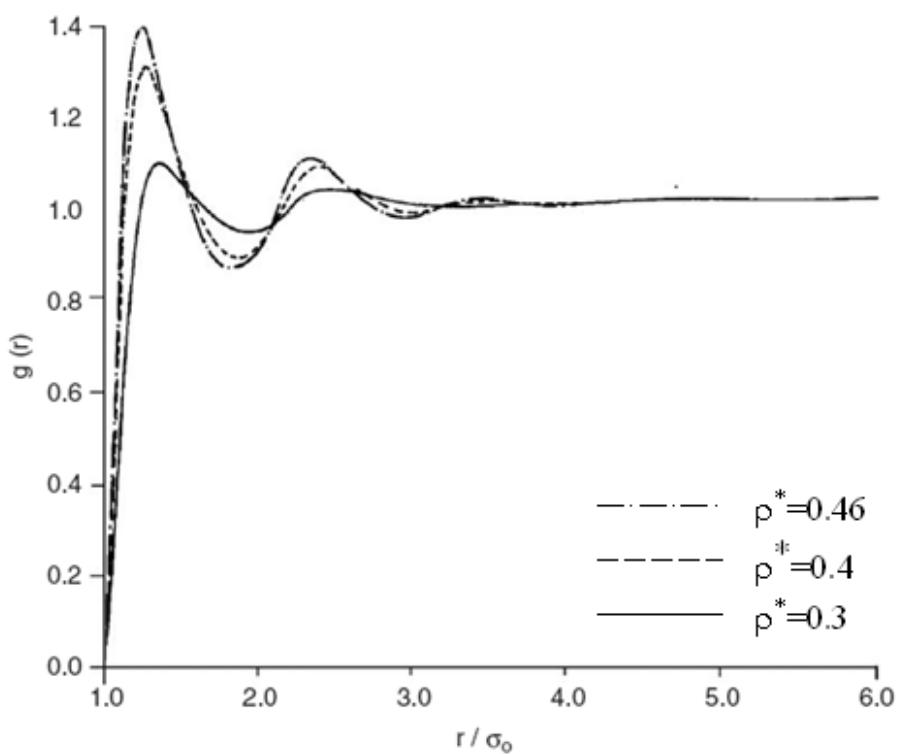
و قله‌های بعدی همسایه‌های بعدی را نشان می‌دهند. ملاحظه می‌کنید که مولکول مرجع در نحوه‌ی چیدمان چند لایه‌ی مجاور نقش دارد و به عبارت دیگر نظم منطقه‌ای ایجاد می‌کند. با افزایش فاصله از مولکول مرکزی برهمنش بین مولکولی کاهش یافته و سطح زیر پیک و ارتفاع پیک‌های بعدی کم شده، به طوری که نظمی مشاهده نمی‌شود 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^۱ می‌گویند [۳۵، ۴۳، ۵۲].



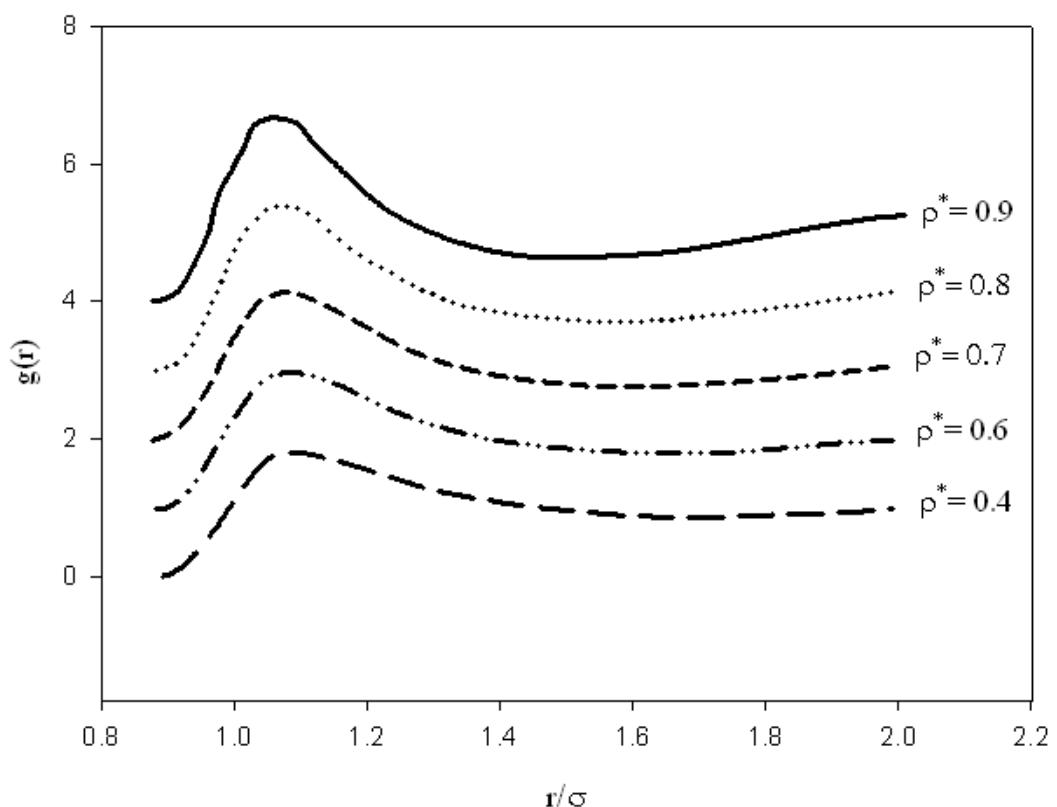
شکل (۱-۲) : تابع $(r)g$ برای یک سیال نوعی در دما و چگالی مشخص [۵۳].

در شکل‌های (۲-۲) تا (۴-۲) رفتار تابع توزیع شعاعی برای سیال آرگون در چندین حالت ترمودینامیکی نشان داده شده است

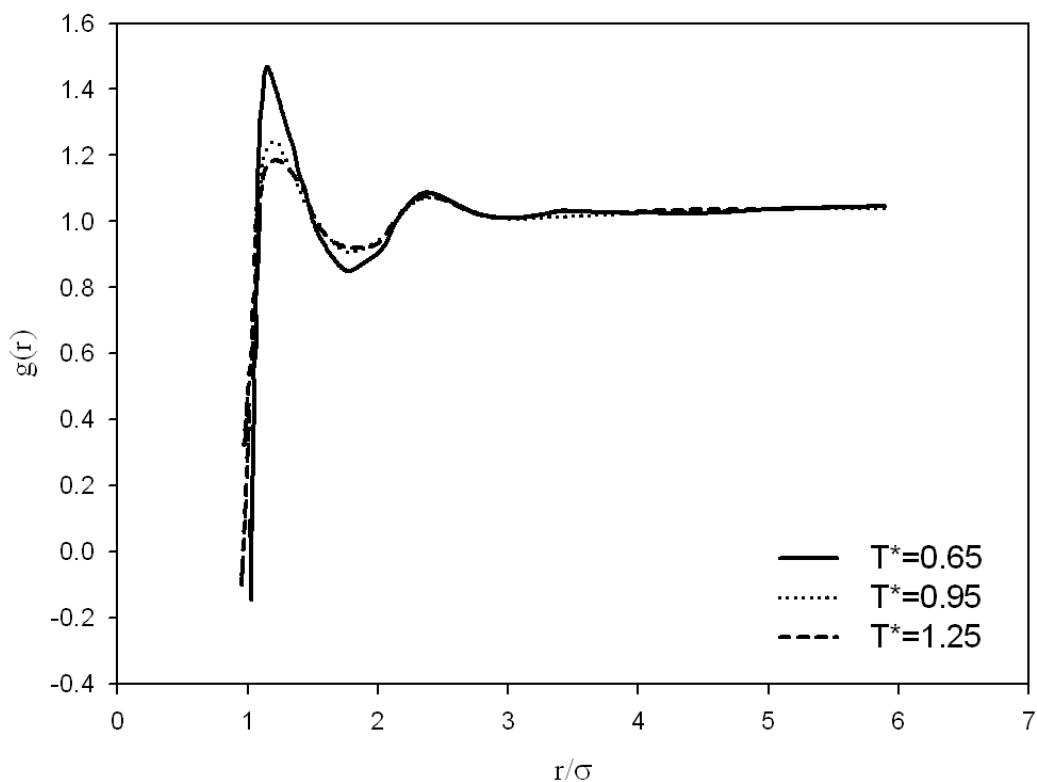
^۱- Correlation length



شکل (۲-۲) دیاگرام تابع توزیع شعاعی برای سیال آرگون در $T^* = 1.25$ و چگالی‌های کاهش یافته مختلف [۵۳] (که $\rho^* = \rho\sigma^3$ و $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$ می‌باشد)



شکل (۳-۲): نمایش تابع توزیع شعاعی برای سیال آرگون در $T^* = 1.5$ و چگالی‌های کاهش یافته مختلف، به دست آمده از دینامیک مولکولی (که $\rho^* = \rho\sigma^3$ و $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$ می‌باشد) [۷۲].



شکل (۴-۲): دیاگرام تابع توزیع شعاعی برای سیال آرگون در $\eta = 0.35$ و دمای مختلط [۵۳].

این شکل‌ها نشان می‌دهند که تابع همبستگی جفت علاوه بر فاصله به حالت ترمودینامیکی سیستم نیز بستگی دارد [۴۰ و ۴۳]. با مشاهده شکل (۴-۲) متوجه می‌شویم که با افزایش دما نظم منطقه‌ای کاهش یافته و تعداد مولکول‌ها در پوسته‌ی اول کاهش می‌یابد.

در شکل (۲-۲) تابع توزیع شعاعی در چگالی‌های مختلف داده شده است، در یک دمای ثابت، هر چه فاصله از مولکول مرکزی بیشتر می‌شود نسبت انرژی جنبشی به پتانسیل بیشتر شده در نتیجه مولکول‌های لایه‌ی دوم و سوم با سرعت بیشتری مبادله شده و پهنه‌ای لایه‌ها مرتبأً افزایش می‌یابد. به طور تجربی مشخص شده است که سطح زیر پیک اول (که به عدد کئوردیناسیون اول مربوط است) با چگالی افزایش می‌یابد، در صورتی که موقعیت آن تغییر چندانی با چگالی ندارد [۵۴، ۴۳، ۲۰]. از چنین بحثی می‌توان استنباط کرد که مکانیزم انساط در سیال و جامد کاملاً متفاوت است. انساط در یک جامد به رفتار ناهماهنگ پتانسیل ربط دارد و در اثر انساط، فاصله‌ی ذرات از یکدیگر افزایش می‌یابد، این در حالی است که انساط یک مایع به خاطر کاهش عدد کئوردیناسیون اتفاق می‌افتد. به

عبارة دیگر در یک مایع با کاهش چگالی تعدادی از مولکول‌های کئوردیناسیون اول این منطقه را ترک می‌کنند و به فضای جدیدی منتقل می‌شوند [۴۳]. به عنوان نتیجه می‌توان چگونگی رفتار $g(r)$

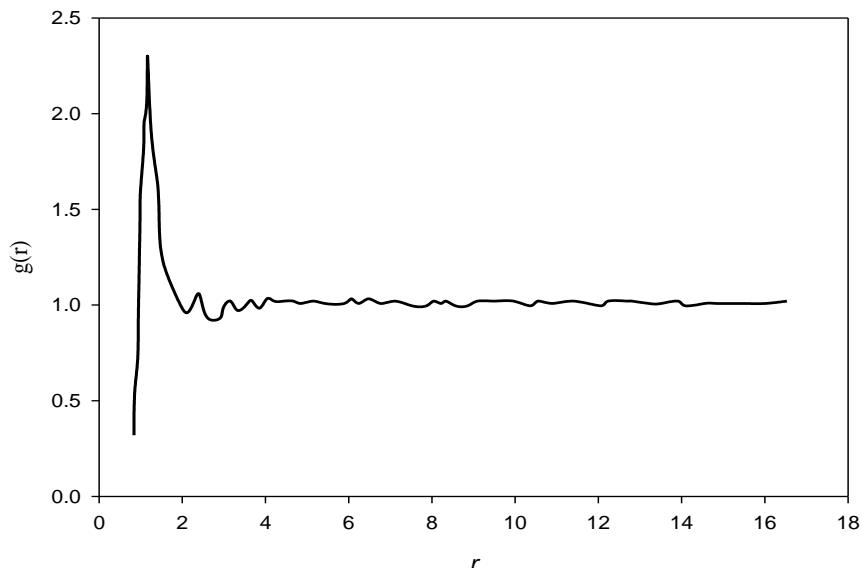
یک سیال را به عنوان تابعی از چگالی به صورت زیر عنوان کرد،

۱- برای یک گاز، همبستگی ساختاری بسیار کمی وجود دارد.

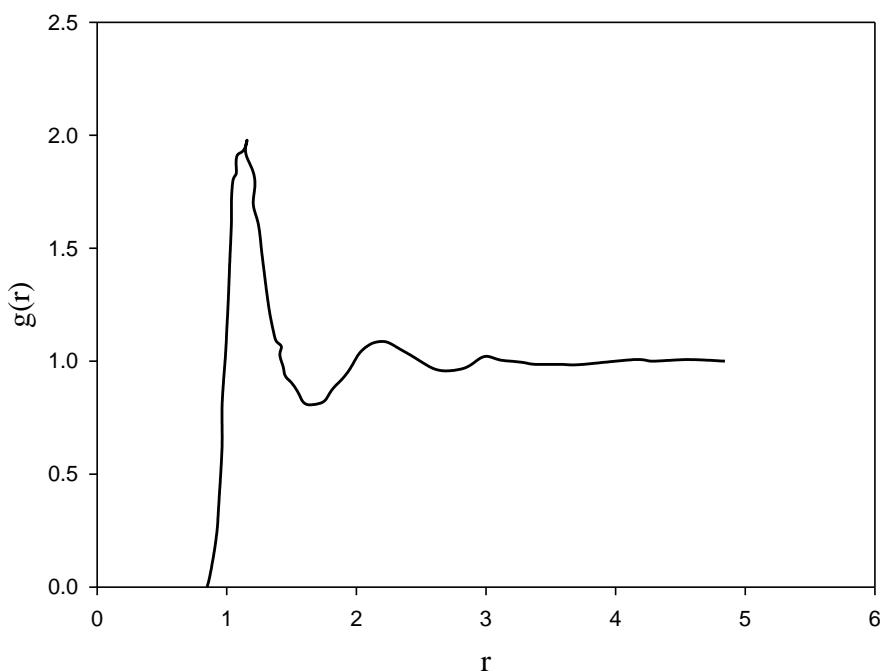
۲- برای مایع، نظم کوتاه برد وجود دارد.

۳- برای یک بلور، نظم بلند برد وجود دارد. برای مثال یک بلور fcc پیک‌هایی در $r/\sigma = 1/12$ ، $r/\sigma = 2/24$ ، $r/\sigma = 1/58$ و غیره دارد [۵۵].

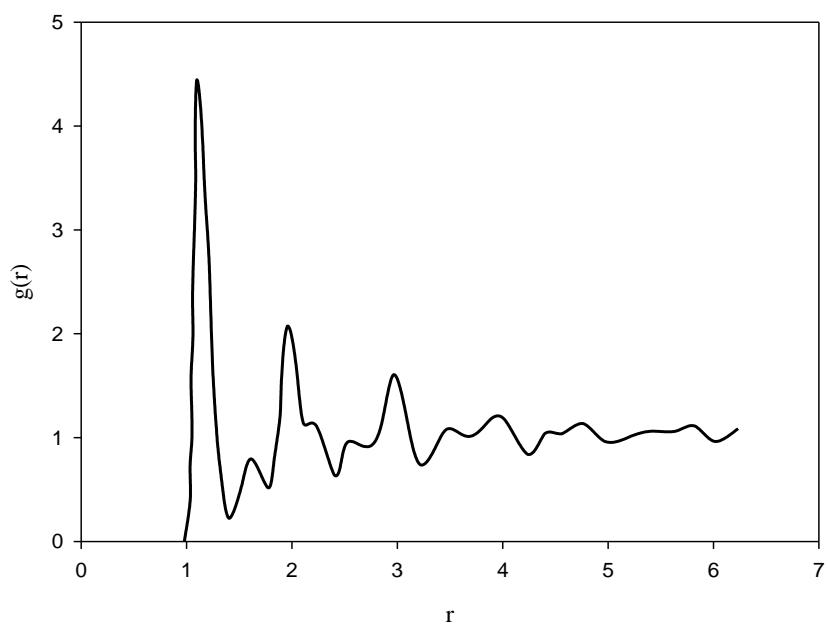
برای درک بهتر این مطلب، شکل‌های (۵-۲) تا (۷-۲) تابع توزیع شعاعی سیال آرگون را بر اساس تراکم مولکولی برای سه حالت فوق نشان می‌دهد.



شکل (۵-۲): رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۵۰۰ ذره گاز لنارد-جونز. در $T^* = ۰/۱$ و $\rho = ۰/۰ \sqrt{\frac{mol}{lit}}$ [۵۶].



شکل (۶-۲): رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۵۰۰ ذره سیال لنارد-جونز. در $\rho = 0.5 \left(\frac{mol}{lit} \right)$ و $T^* = 1.0$. [۵۶]



شکل (۷-۲): رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۲۰۰۰ ذره کریستال لنارد-جونز. در $\rho = 0.5 \left(\frac{mol}{lit} \right)$ و $T^* = 0.5$. [۵۶]

در شرح اهمیت تابع توزیع شعاعی در سیالات چگال بایستی این نکته را ذکر کرد که با استفاده از این تابع، می‌توان تمام خواص ترمودینامیکی سیال را مشخص نمود. بنابراین شایسته است که در بخش بعدی، به عنوان نمونه ارتباط چند خاصیت ترمودینامیکی را با تابع $(r)g$ به دست آوریم.

۲-۲-استخراج خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از تابع $(r)g$

اگر انرژی پتانسیل سیال با تقریب جمع پذیر جفت به شکل زیر بیان شود:

$$\Phi_N(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i>} \sum_j \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (15-2)$$

در این صورت می‌توان تمام کمیت‌های ترمودینامیکی سیال را بر حسب تابع توزیع شعاعی به دست آورد. به عنوان مثال تابعیت انرژی درونی، E به $(r)g$ به صورت زیر مشخص می‌گردد. با استفاده از تعريف،

$$Q_N = \frac{Z_N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (16-2)$$

که N تعداد مولکول‌ها و Λ طول موج گرمایی دوبروی است. انرژی ترمودینامیکی چنین معین می‌شود:

$$E = \frac{3}{2} NkT + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} NkT + \frac{\int \dots \int \Phi e^{-\beta \Phi} dr_1 \dots dr_N}{Z_N} \quad (17-2)$$

که k ثابت بولتزمن است. جمله‌ی دوم واقع در سمت راست معادله‌ی (۱۷-۲) متوسط انرژی پتانسیل، $\bar{\Phi}$ ، را نشان می‌دهد، لذا:

$$E = \frac{3}{2} NkT + \bar{\Phi} \quad (18-2)$$

جمله‌ی اول متوسط انرژی سینیتیک و جمله‌ی دوم متوسط انرژی پتانسیل را بر روی تمام پیکربندی‌های مولکولی سیستم نشان می‌دهد. با استفاده از تقریب جمع پذیر جفت گونه برای Φ ، انرژی پتانسیل به صورت مجموع $N(N-1)/2$ جمله در می‌آید. که باید بر روی r_1, r_2, \dots, r_N انتگرال گرفت و همگی به نتیجه‌ی یکسانی منجر می‌شوند. بنابر این $\bar{\Phi}$ به صورت زیر در می‌آید:

$$\begin{aligned}\bar{\Phi} &= \frac{N(N-1)}{2Z_N} \int \dots \int \phi(r_{12}) e^{-\beta\Phi} dr_1 \dots dr_N \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \iint \phi(r_{12}) \left\{ \frac{\int \dots \int e^{-\beta\Phi} dr_3 \dots dr_N}{Z_N} \right\} dr_1 dr_2 \\ &\quad \text{که } \beta = \frac{1}{kT} \text{ است.}\end{aligned}\quad (19-2)$$

با استفاده از معادلات (۱۸-۲) و (۲۰-۲)، معادله‌ی (۲۰-۲) عبارت است از:

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{2} \iint \phi(r_{12}) \rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (20-2)$$

یا:

$$\bar{\Phi} = \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \phi(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (21-2)$$

در نتیجه انرژی ترمودینامیکی چنین است:

$$\frac{E}{NKT} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2kT} \int_0^\infty \phi(r) g(r, T, \rho) 4\pi r^2 dr \quad (22-2)$$

که V حجم مولی است.

همچنین با استفاده ازتابع توزیع شعاعی می‌توان خواص تعادلی یک ماده را نیز محاسبه نمود عبارات به دست آمده برای ضریب تراکم‌پذیری ایزوترمال (κ_T) و فشار، P ، که در ترمودینامیک اهمیت ویژه‌ای دارند، به قرار زیر است:

$$\kappa_T = - \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{(\rho kT)} + \frac{4\pi}{(kT)} \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 dr \quad (23-2)$$

$$P = \rho kT - \left(\frac{2\pi\rho^2}{3} \right) \int_0^\infty g(r) \phi(r) r^3 dr \quad (24-2)$$

برای اینکه کمیت‌های بالا بدون بعد بیان شوند پارامترهای بدون بعد را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$T^* \equiv \frac{kT}{\varepsilon}, \quad P^* \equiv \frac{P\sigma^3}{\varepsilon}, \quad \kappa_T \equiv \frac{\kappa_T \varepsilon}{\sigma^3}, \quad x = \frac{r}{\sigma}$$

با اعمال روابط فوق، معادلات (۲۳-۲) و (۲۴-۲) به صورت زیر تبدیل می‌شوند [۳۶].

$$\kappa_T^* = \frac{1}{(\rho^* T^*)} + \left(\frac{4\pi}{T^*} \right) \int_0^\infty [g(x) - 1] x^2 dx \quad (25-2)$$

$$P^* = \rho^* T^* - \left[\left(\frac{2\pi\rho^* \varepsilon^2}{3\varepsilon} \right) \right] \int_0^\infty g(x) \phi(x) x^3 dx \quad (26-2)$$

اگر پتانسیل برهمکنش جفت مستقل از دما باشد، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، C_v ، با استفاده از معادله‌ی (۲۶-۲) به صورت زیر است:

$$\frac{C_v}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} N k \rho + \frac{4\pi\rho^2}{2} \int_0^\infty \left(\frac{\partial g(r)}{\partial T} \right)_v \phi(r) r^2 dr \quad (27-2)$$

ضرایب ویریال نیز از طریق معادله‌ی زیر با تابع توزیع شعاعی ارتباط دارند:

$$B_{j+2} = -\frac{1}{6kT} \int_0^\infty r \frac{d\phi(r)}{dr} g_j(r, T) 4\pi r^2 dr \quad (28-2)$$

بعد از استخراج معادلات خواص ترمودینامیکی بر حسب تابع توزیع شعاعی بجاست که در مرحله‌ی بعد روش‌های به دست آوردن این تابع نیز مورد توجه قرار گیرد.

۳-۲- روشهای تعیین RDF

علی‌رغم همه‌ی تلاش‌های انجام گرفته، پیدا کردن یک عبارت تحلیلی دقیق برای تابع توزیع شعاعی غیر ممکن است. با این حال عباراتی نیمه‌تجربی برای برخی گروه‌های سیالات ساده نشان داده شده است (نظیر سیالات سخت، سیالات چاه مربعی و سیالات لنارد- جونز). اخیراً یک عبارت عمومی برای تابع توزیع شعاعی سیالات ساده با پتانسیل کرات سخت در چگالی‌های پایین به دست آمده است، که در آن RDF بر اساس عباراتی بر حسب چگالی بسط داده شده است [۵۷].

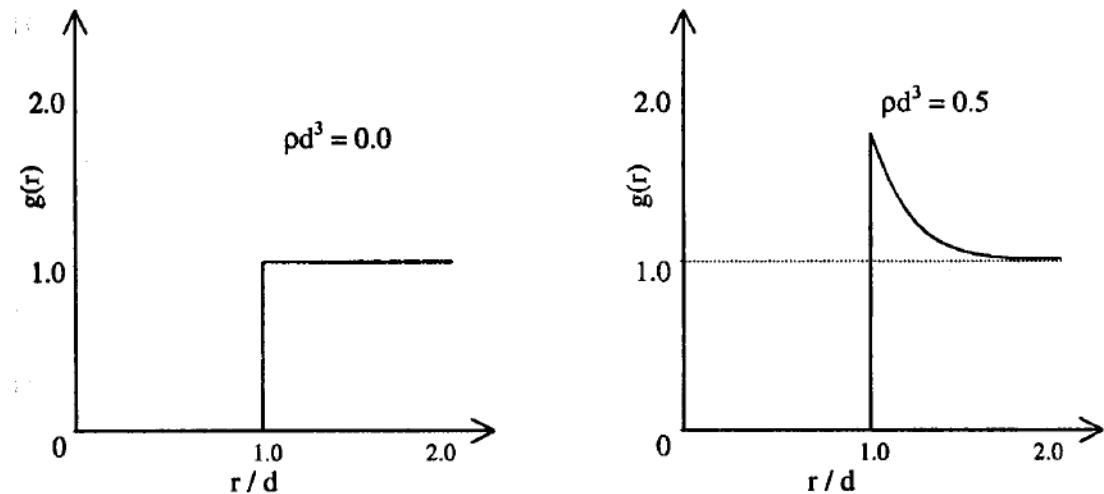
$$g(r) = e^{-\beta\phi(r)} [1 + G_1(r)\rho + G_2(r)\rho^2 + \dots] \quad (29-2)$$

با بکارگیری معادله‌ی (۲۹-۲)، تابع توزیع شعاعی کرات سخت می‌تواند به صورت زیر نشان داده شود:

$$g_{HS}(r^*) = \begin{cases} 0, & r^* < 1 \\ e^{-\beta\phi(r^*)} e^{\rho^* G_1(r^*)}, & r^* \geq 1 \end{cases} \quad (30-2)$$

که $\rho^* = \rho d^3$ ، $r^* = \frac{r}{d}$ قطر کره‌ی سخت می‌باشد. معادله‌ی فوق تا چگالی‌های متوسط صادق

است. در شکل (۸-۲) تابع $g(r)$ سیال کرات سخت در دو چگالی مختلف نشان داده شده است.



شکل (۸-۲) تابع توزیع شعاعی سیال کرده سخت در چگالی‌های مختلف [۵۸].

همچنین یک عبارت ریاضی برای RDF پتانسیل لنارد-جونز با مغز سخت به صورت زیر ارائه شده است [۵۷].

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty, & r^* < 1 \\ 4[(Lr)^{-12} - (Lr)^{-6}], & r^* \geq 1 \end{cases} \quad (31-2)$$

که $L = \frac{d}{\sigma}$ است.

$$g_{HSLJ}(r) = \begin{cases} 0, & r^* < 1 \\ e^{\frac{-\phi(r)}{T^*}} e^{\rho^* G_1(r)}, & r^* \geq 1 \end{cases} \quad (32-2)$$

به طور کلی تابع توزیع شعاعی به سه روش تعیین می‌شود:

- ۱- روش‌های مبتنی بر آزمایشات پراکندگی اشعه-X، یا پراکندگی نوترونی.
- ۲- روش‌های نظری مبتنی بر حل معادلات انتگرالی.^۱

^۱ - Integral equations-

۳- روش‌های مختلف شبیه‌سازی کامپیوتری (دینامیک مولکولی و مونت کارلو).

از آنجائی که تابع $g(r)$ به دما و چگالی وابسته است، برای محاسبه به روش تجربی باید در هر دما و چگالی آزمایش مستقلی انجام داد که مقرن به صرفه نیست. از طرفی روش‌های شبیه‌سازی نیز به دلیل حجم زیاد محاسبات به زمان طولانی نیاز دارند. ولی روش‌های مبتنی بر حل معادلات انتگرالی سریع‌ترین روش برای تابع توزیع شعاعی هستند [۳۶، ۵۹]. در قسمت بعدی برای آشنایی با روش‌های تعیین تابع توزیع شعاعی، روش اول به طور مختصر توصیف می‌شود.

۱-۳-۲- اندازه‌گیری تجربی RDF

تابع توزیع شعاعی به صورت تجربی با استفاده از آزمایشات پراکندگی اشعه - X و پراکندگی نوترون^۱ اندازه‌گیری می‌شود. چنین آزمایشی به صورت شماتیک در شکل (۹-۲) نشان داده شده است. در جامدات به خاطر نظم مولکولی موجود الگوی منظمی از پراش به دست می‌آید. در مایعات به خاطر بی‌نظمی ذرات، الگوی پیچیده‌تری حاصل می‌شود. با وجود این از بررسی این الگو می‌توان به نظم کوتاه برد در مایعات پی برد. در این آزمایش‌ها فاکتور ساختار ، $S(k)$ ، اندازه‌گیری می‌شود که برابر است با:

$$S(k) = N \frac{I(\theta)}{I(0)} \quad (33-2)$$

تعداد مراکز پراش ^۲، $I(\theta)$ شدت تابش پراش تحت زاویه‌ی θ و $I(0)$ شدت پراش در حد $\theta \rightarrow 0$ است.

تابع $(r)g$ و $S(k)$ را می‌توان به طور مستقیم از طریق استدلال‌های هندسی به هم مربوط ساخت [۳۲]. که نتیجه‌ی نهایی به صورت زیر است :

$$S(k) = 1 + \rho \int 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} g(r) dr \quad (34-2)$$

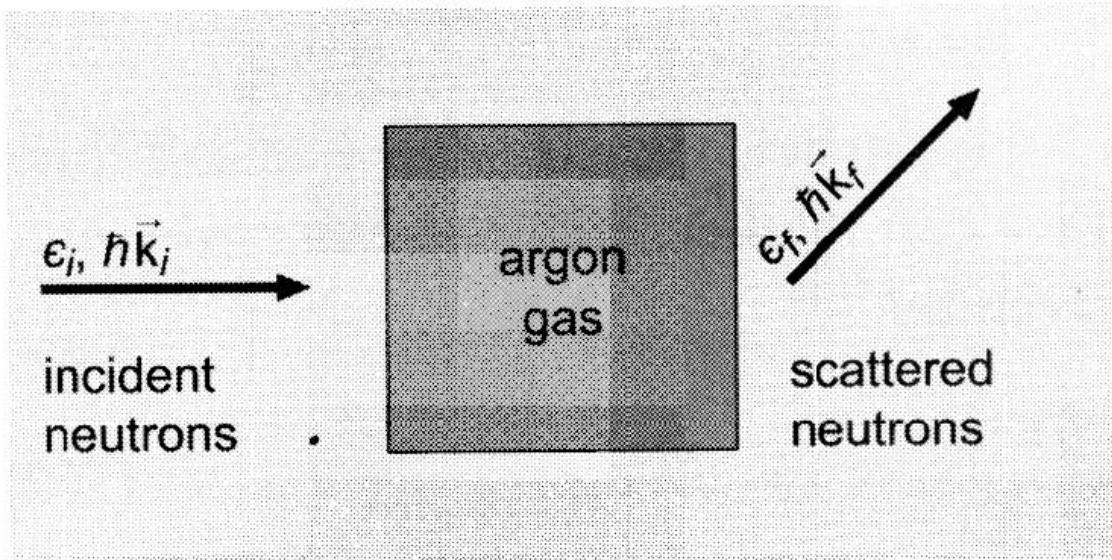
¹ - X-ray or Neutron diffraction -

² - scatteres

که ۱-۱ معادل تبدیل فوریه‌ی $g(r)$ است بنابراین برای به دست آوردن $g(r)$ می‌توان $S(k)$ را اندازه‌گیری کرد و با تبدیل زیر، مقدار $g(r)$ را به دست آورد:

$$\rho g(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi k^2 \frac{\sin(kr)}{kr} [S(k) - 1] dk \quad (35-2)$$

ناحیه‌ی با مقدار k کم $S(k)$ در ناحیه‌ی زاویه کوچک نامیده می‌شود. $S(k)$ در این ناحیه اطلاعاتی مربوط به ساختار بلند برد در سیال نشان می‌دهد. ناحیه‌ی k بزرگ یا ناحیه‌ی زاویه وسیع، اطلاعاتی راجع به ساختار کوتاه برد دارا می‌باشد بنابراین برای اندازه‌گیری $g(r)$ مایعات، آزمایشات زاویه وسیع با استفاده از پراش اشعه-X، نوترون یا الکترون بایستی انجام شود [۳۲، ۶۱].



شکل (۹-۲): طرح شماتیک آزمایش پراکندگی نوترونی که نوترون اولیه دارای اندازه حرکت $\hbar\vec{k}_i$ و انرژی جنبشی ϵ_i است و نوترون پراکنده شده دارای اندازه حرکت $\hbar\vec{k}_f$ و انرژی جنبشی ϵ_f می‌باشد [۵۸].

همانطور که توضیح داده شد ارائه‌ی معادله‌ی تحلیلی برای تابع $g(r)$ کار ساده‌ای نیست، بنابراین با توجه به محدودیت‌های تعیین تابع همبستگی جفت، بهویژه در نواحی بحرانی و انتقال فاز و معتبر نبودن فرض جمع پذیری پتانسیل پیکربندی در چگالی‌های بالا لازم است برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیالات چگال از تابع توزیع دیگری نیز استفاده شود. استفاده از تابع همبستگی

مستقیم این امکان را فراهم می‌سازد. این تابع در نظریه‌ی سیالات چگال اهمیت خاصی دارد و ما در قسمت بعدی آن را به طور کامل معرفی می‌کنیم.

۴-۲- تابع همبستگی مستقیم

تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ ، نقش کلیدی و مهمی را در ساختار سیالات چگال دارد. می‌باشد [۶۳-۶۵، ۵۴]. به همین دلیل این تابع به طور جدی توسط بسیاری از دانشمندان نظری ورلت^۱، هندرسون^۲، و ایوانس^۳ و استل^۴، مورد مطالعه قرار گرفت [۶۴]. علاوه بر این گزارشات متعددی از تعیین این تابع به وسیله‌ی اندازه‌گیری‌های تجربی و شبیه‌سازی منتشر شده است. همچنین تئوری‌های مختلفی نظیر PY و HCN برای تابع همبستگی مستقیم تعریف شدند [۶۵]. برای اولین بار تابع همبستگی مستقیم بوسیله‌ی ارنشتین - زرنیک در سال ۱۹۱۴ در بررسی پدیده‌ی افت و خیز حالت بحرانی^۵ معرفی شد [۶۶].

در اواخر دهه‌ی ۱۹۵۰، دسته‌ی جدیدی از معادلات انتگرالی با استفاده از تابع همبستگی مستقیم بسط داده شدند. برای اینکه ببینیم این کار چگونه صورت می‌گیرد، تابع همبستگی دیگری را به نام تابع همبستگی کل، $h(r)$ ، که تأثیر مولکول ۱ را روی مولکول ۲ که در فاصله‌ی r از هم قرار گرفته‌اند نشان می‌دهد را معرفی می‌کنیم [۵۴].

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (36-2)$$

رفتار تابع همبستگی کل مشابه تابع $g(r)$ است. اما زمانی که فاصله‌ی بین دو ذره به بینهایت میل می‌کند، همبستگی بین آن‌ها ناپدید گشته و $g(r)$ به سمت ۱ میل می‌کند یعنی توزیع ذرات

¹ - Verlet

² - Henderson

³ - Evans

⁴ - Stell

⁵ - Critical fluctuation

کاملاً تصادفی است. این بدان معنی است که طبق تعریفتابع $h(r)$ به سمت صفر میل می‌کند [۵۴].

اور نشین - زرنیک تابع همبستگی را به دو سهم تقسیم کردند:

۱- تأثیر مستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ کوتاه برد است و به عنوان تابع همبستگی مستقیم $c(r)$ معرفی می‌شود.

۲- تأثیر غیر مستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ را نشان می‌دهد که از برهم‌کنش سایر مولکول‌ها با مولکول اول ناشی می‌شود [۵۴].

ایده‌ی اصلی این است که مولکول ۱ با ۲ و همچنین ۱ با ۳ از طریق همبستگی مستقیم به یکدیگر مربوط هستند و در نتیجه مولکول ۳ به صورت مستقیم یا از طریق سایر ذرات به طور غیر مستقیم با مولکول دوم وابسته است. بنابراین طبق نظریه‌ی OZ :

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{32})dr_3 \quad (37-2)$$

معادله‌ی (۳۷-۲) تعریف دقیق تابع همبستگی مستقیم $c(r)$ بر حسب تابع همبستگی کل، $h(r)$

است که جمله‌ی اول سهم مستقیم $c(r)$ و جمله‌ی دوم سهم غیر مستقیم تابع $h(r)$ می‌باشد. با

جایگذاری مکرر تابع $h(r)$ در عبارت انتگرال معادله‌ی (۳۷-۲) خواهیم داشت:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})c(r_{32})dr_3 + \rho^2 \iint c(r_{13})c(r_{34})c(r_{42})dr_3dr_4 + \quad (38-2)$$

...

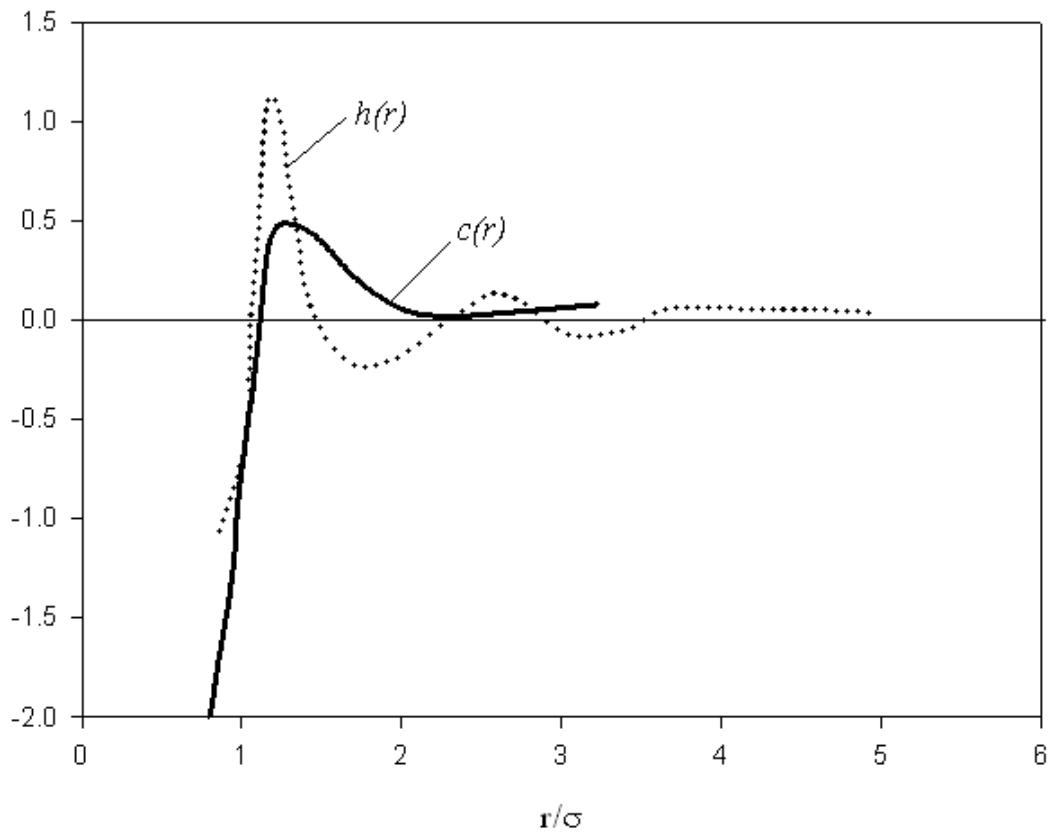
برای یک گاز رقیق همه‌ی اثرات غیر مستقیم به صفر کاهش می‌یابد و داریم :

$$h(r) = c(r) = \exp(-\beta\phi(r)) - 1 \quad (39-2)$$

که $\frac{1}{kT} = \beta$ و $\phi(r)$ پتانسیل جفت جدا شده است.

همان‌طور که گفته شد تابع همبستگی مستقیم از اهمیت ویژه‌ای در نظریه‌ی سیالات چگال برخوردار است، که دلیل این امر را می‌توان با مزایای این تابع مرتبط دانست. بنابراین به برخی برتری‌های تابع $c(r)$ در زیر اشاره می‌کنیم:

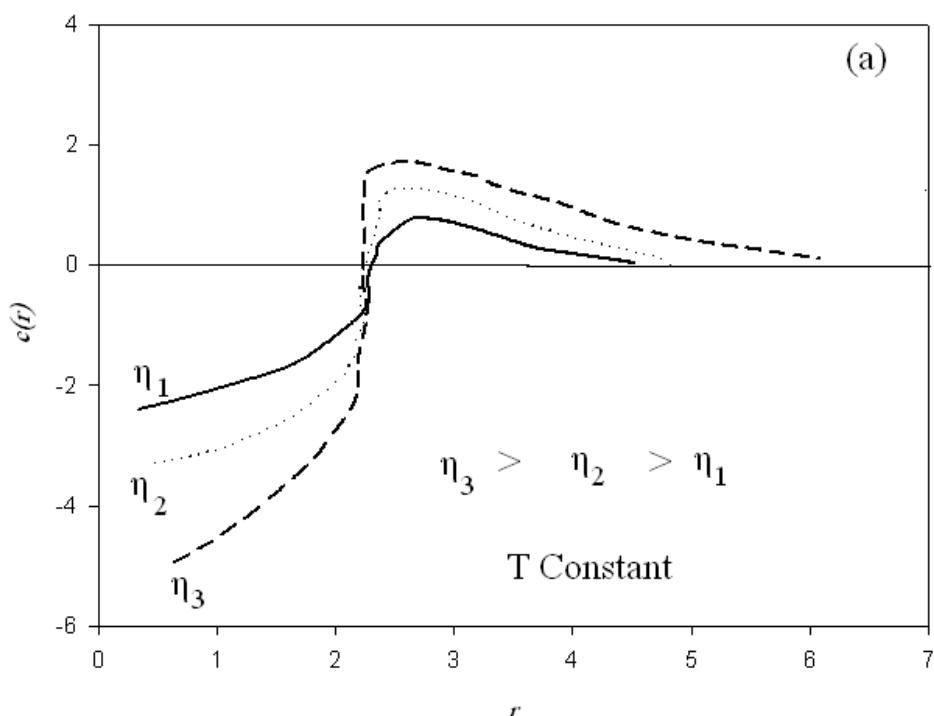
- ۱- تابع همبستگی مستقیم همیشه کوتاه برد است حتی در ناحیه‌ی بحرانی که $h(r)$ یک تابع بلند برد است و برخلاف تابع همبستگی کل، $c(r)$ هیچ برآمدگی ندارد. شکل (۱۰-۲) کوتاه برد بودن $c(r)$ را نشان می‌دهد.
- ۲- از آنجایی که تابع همبستگی مستقیم در مقایسه با $h(r)$ یک تابع کوتاه برد است، در نتیجه تئوری مایعات بر اساس چنین تابعی به دقت تقریب‌های درگیر حساس نیست، همچنین می‌توان خواص ترمودینامیکی سیال را با دقت بیشتر و بدون در نظر گرفتن تقریب جمع‌پذیری جفت‌گونه برای پتانسیل پیکربندی که تقریب اصلی در تئوری تابع همبستگی است، محاسبه نمود [۶۳، ۵۴، ۶۷].
- ۳- به عنوان مزیت سوم می‌توان ذکر کرد که تابع همبستگی مستقیم از آزمایشات پراکندگی اشعه-X و نوترونی به طور تجربی قابل اندازه‌گیری است.

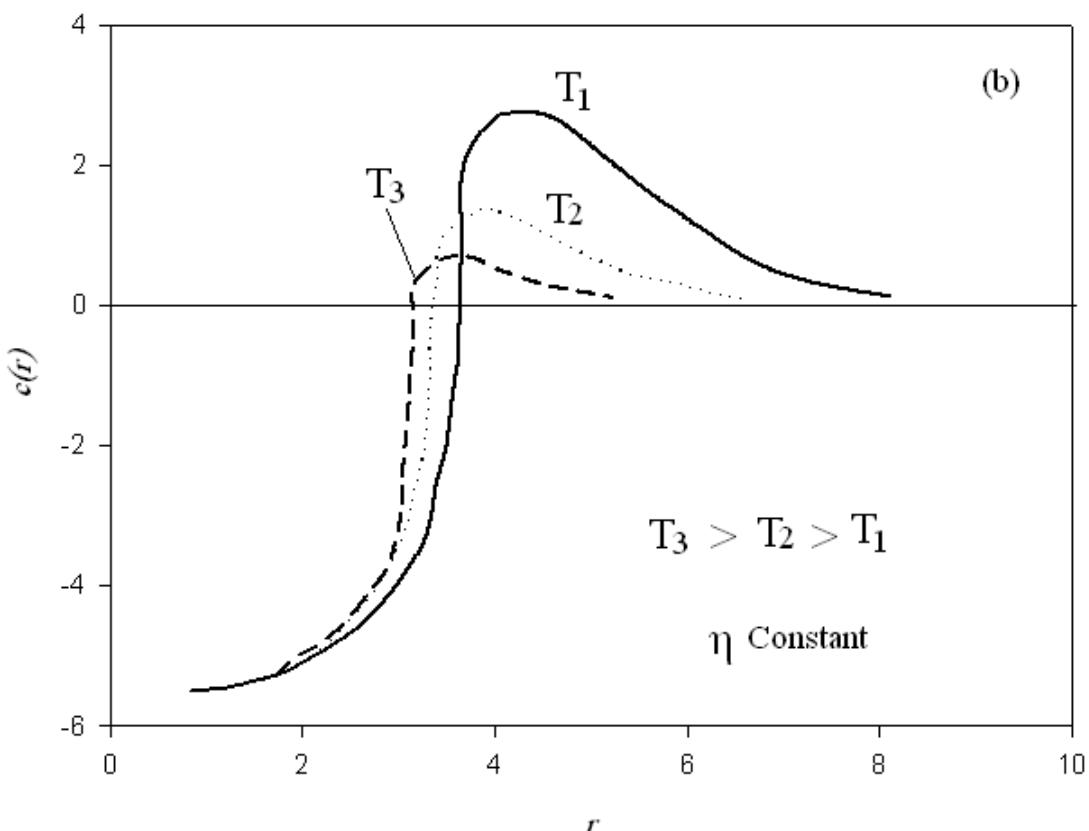


شکل (۱۰-۲) تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آنها بر حسب فاصله کاهاش یافته [۳۲].

برخلاف مزایای ذکر شده، تابع همبستگی مستقیم تنها به صورت یک تعریف ارائه شده و هیچ تفسیر فیزیکی از آن بر حسب مفاهیم احتمال بیان نمی‌شود. حتی با وجود این که وقتی $r \rightarrow \infty$ میل $c(r)$ به سمت صفر می‌رود اما رفتار این تابع وقتی r به سمت صفر میل می‌کند ناشناخته است [۲۰، ۵۴].

مشخص شده است که در سیال واقعی، DCF در فواصل $\sigma < r < \sigma$ دو روند متفاوت از خود نشان می‌دهد (σ قطر مولکولی است). در فاصله‌های کوچک‌تر از قطر مولکولی $c(r)$ منفی است سپس در اطراف σ تابع با شیب تندی صعود کرده و تغییر علامت می‌دهد و در انتهای در فاصله‌های بیشتر از قطر مولکولی خیلی شبیه تابع f -مایر به نظر می‌رسد گرچه تا حدی کوچک‌تر از آن است. زمانی که دما پایین باشد قسمت مثبت $c(r)$ ، یعنی دنباله‌ی تابع دارای اهمیت است و رشد آن آهنگ سریع‌تری نسبت به دنباله دارد. در حالی که در دماهای بالا قسمت منفی $c(r)$ ، یعنی قسمت مغزی آن بیشترین سهم را دارد. مشابه این روند برای تغییرات چگالی نیز مشاهده می‌شود، یعنی زمانی که چگالی افزایش می‌یابد سهم دنباله‌ی $c(r)$ یا همان قسمت مثبت تابع کوچک‌تر شده در حالی که سهم مغز $c(r)$ افزایش بیشتری نشان می‌دهد. برای درک بیشتر موضوع شکل (۱۱-۲) ارائه شده است [۲۰، ۵۴].





شکل (۲-۱۱) تغییرات تابع $c(r)$ در یک سیال واقعی a) برای چگالی‌های مختلف کاهش یافته، b) برای دماهای مختلف [۲۰].

قابل توجه است که با تعیین معادله‌ی $c(r)$ و با استفاده از معادله‌ی OZ، تعیین ساختار و خواص ترمودینامیکی سیال امکانپذیر است. از اینرو، علاوه بر روش‌های تجربی و شبیه‌سازی برای تعیین روش‌های نظری مبتنی بر معادلات انگرالی برای تعیین آن به کار می‌رود [۶۹-۲۰، ۶۸]. از مهم‌ترین این معادلات می‌توان به تقریب پرکاش-ایویک^۱ و هایپر نت چین^۲ اشاره کرد که در قسمت بعدی آن‌ها را شرح می‌دهیم.

^۱ - Percus -Yevic

^۲ - Hypernetted chain

۲-۵- تقریب‌های HNC^۱ و PY^۲

یکی از تئوری‌های مشهور در سیالات تقریب‌های PY و HNC هستند در این تقریب‌ها راش بروک^۳ و اسکوینز^۴ نشان دادند که تابع همبستگی مستقیم می‌تواند به صورت بسط چند جمله‌ای بر حسب چگالی نوشته شود [۲۰]:

$$c(r_{12}) = \sum_{n \geq 1} \alpha_{n+1}(r_{12}) \rho^{n-1} \quad (40-2)$$

که ضرایب بسط، $\alpha_{n+1} r_{12}$ عبارتند از:

$$\alpha_{n+1}(r_{12}) = \frac{1}{(n-1)!} \int \dots \int \sum_{i>j}^N \Pi f(ij) dr_3 \dots dr_{N-1} \quad (41-2)$$

ضریب α_2 که تابع f -مایر، $\alpha_2(r_{12}) = f(r_{12})$ ، است جمله‌ی اصلی را در بسط فوق تشکیل می‌دهد. می‌توان بسط راش بروک و اسکوینز را به صورت نموداری نیز نشان داد. که در این حالت ممکن است جملاتی در بسط وجود داشته باشند که با یکدیگر جمع شده و معادله بسته‌ای را برای توابع همبستگی ایجاد کنند. به همین دلیل تقریبهای PY و HNC در بسط نموداری فقط شامل آن دسته از جملاتی می‌شوند که بتوانند عبارت بسته‌ای را برای تابع $c(r)$ ارائه دهند. طبقه‌بندي اصلی و ویژگی‌های این نوع نمودارها در جدول (۱-۲) آورده شده‌است. با اینکه $B'(r)$ زیر مجموعه‌ای از $B(r)$ است اما نمودارهای $B(r)$ و $B'(r)$ با یکدیگر متفاوت هستند. $B(r)$ نماینده‌ی جمع کل بر روی همه نمودارهای مجموعه که شامل $B'(r)$ نیز می‌شود، می‌باشد. در حالی که $B'(r)$ نشان دهنده‌ی جمع بر روی نمودارهای فاقد پیوند یعنی $f(r)$ است همچنین جمع روی نمودارهای باقیمانده $E(r)$ نامیده می‌شود که به آن نمودارهای پایه‌ای نیز گفته می‌شود. مطابق با جدول (۱-۲) می‌توان توابع

¹ - Hypernetted- Chain

² - Percus- Yevick

³ - Rush Brooke

⁴ - Scoins

همبستگی مختلف (نظیر $h(r)$ و $c(r)$ و ...) را مستقیماً به صورت ترکیب خطی از نمودارهای موجود در بسط معادله‌ی (۴۰-۲) بیان کرد [۲۰].

$$h(r) = C(r) + B(r) + E(r) \quad (42-2)$$

$$c(r) = B(r) + E(r) \quad (43-2)$$

$$\frac{\Phi(r) - \phi(r)}{kT} = C(r) + E(r) \quad (44-2)$$

با ترکیب روابط فوق می‌توان عبارت تحلیلی برای تابع همبستگی مستقیم به صورت زیر ارائه کرد :

$$c(r) = g_{(2)}(r) - 1 - \ln g_{(2)}(r) - \frac{\phi(r)}{kT} + E(r) \quad (45-2)$$

معادله‌ی (۴۵-۲) عبارت دقیقی را برای تابع همبستگی مستقیم نشان می‌دهد. با قرار دادن آن در معادله OZ می‌توان تابع همبستگی کل را به صورت صحیح تعیین نمود، ولی مشکل اصلی این است که هنوز یک عبارت تحلیلی برای نمودارهای نوع $E(r)$ به دست نیامده است. همچنین می‌توان تابع $c(r)$ را به صورت ترکیبی از سهم بلند برد و کوتاه برد به شکل زیر در نظر گرفت،

$$c(r) = f(1 + C) + (1 + f)(B' + E) \quad (46-2)$$

که جمله‌ی اول نشان دهنده‌ی سهم کوتاه برد (سهم مغزی تابع همبستگی مستقیم) و جمله‌ی دوم سهم بلند برد (سهم دنباله‌ی تابع همبستگی مستقیم) را نشان می‌دهد [۲۰].

جدول (۱-۲): تقسیم بندی انواع خوشه های مولکولی در بسط دیاگرامی تابع $c(r)$ [۸۷].

	زنجیرهای C : خوشه هایی با حداقل یک نقطه گرهی زنجیر ساده: نمودارهایی که با برداشتن هر نقطه گرهی از آن به دو قسمت که هر کدام دارای یکی از دو ذره ۱ و ۲ است تقسیم می شود.
	زنجیر شبکه‌ای با بیش از یک اتصال عرضی
	مجموعه‌های $B(r)$: خوشه هایی که دارای مجموعه اتصال‌های موازی بین ذره ۱ و ۲ هستند.
	خوشه های $(r)B'(r)$: گروهی از مجموعه های $B(r)$ که اتصال مستقیم بین دو ذره ۱ و ۲ وجود ندارد.
	خوشه های پایه ای $(r)E$: نمودارهایی که نه زنجیری هستند و نه به صورت مجموعه های $B(r)$ می باشند.

۱-۵-۲- تقریب های پرندگین HNC

صورت کلی معادله‌ی انتگرالی زنجیر فوق مشبک عبارت است از :

$$\text{Lny}(r_{12}) = \rho \left[\int \left(h(r_{13}) - \text{Lng}(r_{13}) - \frac{\phi(r_{13})}{kT} [g(r_{23}) - 1] \right) dr_3 \right] \quad (47-2)$$

که بخواهیم این تقریب را با در نظر گرفتن نمودارهای

موجود در جدول (۱-۲) بررسی کنیم، بایستی در تقریب HNC، عنصر مشکل زای $E(r)$ را در عبارت

تابع همبستگی مستقیم معادله‌ی (۴۵-۲) در نظر نگیریم:

$$c_{HNC}(r) = g_{(2)}(r) - 1 - \text{lng}_{(2)}(r) - \frac{\phi(r)}{kT} \quad (48-2)$$

با قرار دادن معادله‌ی (۴۶-۲) در معادله OZ تابع همبستگی کل $h_{HNC}(r)$ نتیجه می‌شود و عبارت

زیر باقی می‌ماند:

$$c_{HNC} = B \quad (49-2)$$

و یا به صورت سهم بلندبرد و کوتاهبرد خواهیم داشت:

$$c_{HNC} = f(1 + C + E) + (1 + f)B' \quad (50-2)$$

از مقایسه معادله‌ی فوق با رابطه‌ی ارائه شده برای $c(r)$ در معادله‌ی (۴۶-۲) می‌توان نتیجه گرفت که

تقریب HNC برای تابع همبستگی مستقیم هم در قسمت مغزی و هم در قسمت دنباله با عبارت

اصلی آن یعنی معادله‌ی (۴۶-۲) تفاوت دارد. بنابر این از آنجائی که تقریب HNC شکل صحیحی از

سهم مغزی و دنباله‌ی تابع $(r)c$ را نشان نمی‌دهد، نمی‌توان از آن برای سیستم‌های با دما و چگالی بالا

و همچنین پیش‌بینی صحیح خواص ترمودینامیکی استفاده نمود. قابل ذکر است که تقریب HNC به

طور تحلیلی قابل حل نیست [۲۰].

۲-۵-۲- تقریب پرکاش-ایوبک (PY)

صورت کلی معادله انتگرالی پرکاش-ایوبک را می‌توان به صورت زیرنوشت :

$$y(r_{12}) = 1 + \rho \int h(r_{23}) f(r_{13}) y(r_{13}) dr_3 \quad (51-2)$$

که $f(r) = e^{-\beta\phi(r)}$ می‌باشد [۸۷].

در تقریب PY برای تابع $c(r)$ از مؤلفه‌ی بلند برد، $(I+f)(B+E)$ صرف نظر می‌شود ولی سهم کوتاه

برد آن باقی می‌ماند:

$$c_{PY} = f(1 + C) \quad (52-2)$$

حل معادله PY از روش‌های تکرار عددی به دست می‌آید اما این معادله به صورت تحلیلی

برای سیستم کرات سخت قابل حل است که منجر به رابطه‌ی زیر می‌شود :

$$c_{PY}(r) = -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-4\eta)^4} + \frac{6\eta \left(1+\frac{1}{2}\eta\right)^2 r}{(1-\eta)^4} \sigma - \frac{\eta(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^3 \quad (53-2)$$

که $\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$ است. معادله‌ی فوق نشان می‌دهد که $c_{PY}(r)$ برای سیال کرات سخت فقط به

چگالی وابسته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد تابع $c_{PY}(r)$ برای سیال کرات سخت فقط دارای سهم

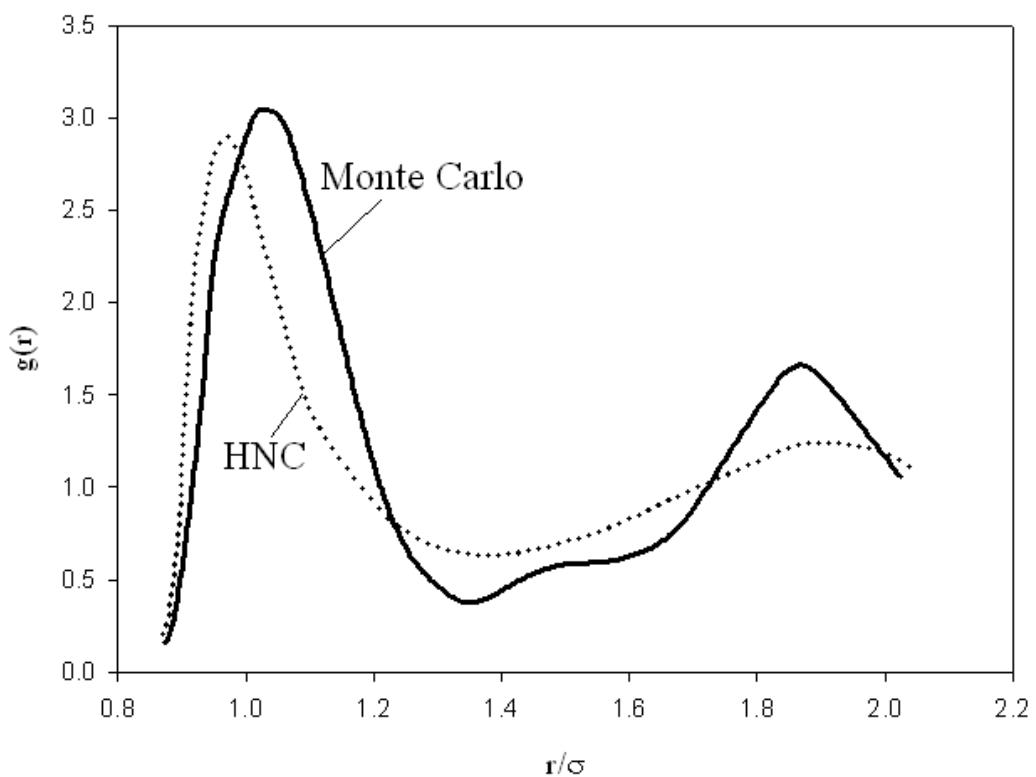
مغزی است که با افزایش چگالی، مقدار آن افزایش می‌یابد.

شاید اهمیت سیال کرات سخت از آنجا ناشی می‌شود که نتایج حاصل از محاسبات شبیه سازی و دینامیک مولکولی نشان می‌دهد ساختار سیال واقعی در چگالی‌های بالا به ساختار سیال کرات سخت بسیار شبیه است [۷۰]. به همین دلیل در سال‌های اخیر بررسی سیال کرات سخت بسیار مورد توجه قرار گرفته است زیرا مطالعه چنین سیستم‌هایی نقش بسیار مهمی در شناخت و درک بهتر از سیالات کلاسیکی ایفا می‌کند، و از طرفی سیال کرات سخت به عنوان نقطه شروع برای نظریه‌های اختلالی و تفسیر خصوصیات سیال بسیار سودمند است [۷۱].

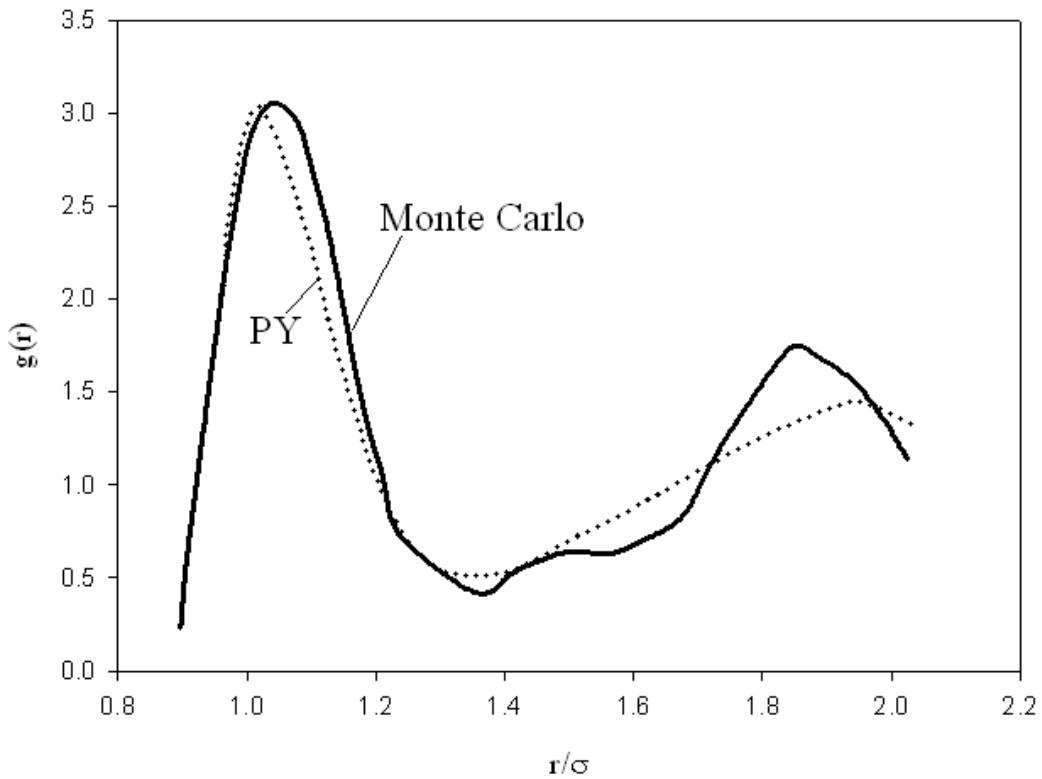
تقریب PY در دماهای بالا توصیف خوبی از تابع $c(r)$ و معادله حالت سیال واقعی نشان می‌دهد. اما با کاهش دما که سهم دنباله در تابع $c(r)$ سیال واقعی دارای اهمیت شده و نمی‌توان مانند تقریب

PY از سهم نیروهای جاذبه‌ی بلند برد در آن صرف‌نظر کرد، این تقریب نمی‌تواند توصیف خوبی از سیالات واقعی نشان دهد، در این حالت معادله‌ی HNC رفتار سیال واقعی را بهتر از معادله‌ی PY نشان می‌دهد چون در این مناطق دنباله‌ی بلند بردتابع $c(r)$ افزایش و نسبت به سهم مغزی آن قابل ملاحظه می‌گردد [۷۶-۲۰].

در شکل (۱۲-۲) و (۱۳-۲) تابع توزیع شعاعی حاصل از تقریب PY و HNC با نتایج حاصل از شبیه‌سازی برای سیال آرگون مقایسه شده است، شکل‌ها حاکی از توافق بهتر تقریب PY با نتایج حاصل از شبیه‌سازی هستند.



شکل (۱۲-۲) : مقایسه بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب HNC و شبیه‌سازی مونت کارلو [۲۰].



شکل (۱۳-۲) : مقایسه بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب PY و شبیه‌سازی مونت کارلو [۲۰].

نکته‌ای که توجه به آن ضروری به نظر می‌رسد این است که هرچند در چگالی‌های بالا ساختار سیال چگال و سیال سخت بسیار شبیه یکدیگر است اما اختلاف میان این دو سیال را نیز باید مد نظر داشت. در سیال کرات سخت نیروهای دافعه شیب نامحدودی دارد در صورتی که در سیال واقعی شیب شاخه‌ی دافعه نامحدود نمی‌باشد. هرچقدر که دما و چگالی کاهش می‌یابد اختلاف میان سیال چگال و سیال کرات سخت بیشتر می‌گردد و به همین دلیل نتایج حاصل از نظریه‌های سیال کرات سخت نظری PY ضعیفتر می‌شود. بنابراین برای به دست آوردن نتایج بهتر بر اساس نظریات فوق باید تصحیحاتی انجام شود. این موضوع اساس نظریه‌های اختلال^۱ را تشکیل می‌دهد که در قسمت بعد به توصیف آن می‌پردازیم.

^۱- Perturbation theories

۶-۲- نظریه‌ی اختلال

از آنجائی که به دلیل کافی نبودن علم ساختار سیالات و نیروهای بین مولکولی، نظریه‌ی دقیق و رضایت‌بخشی برای سیالات چگال (به استثناء حالت‌های خیلی ساده) وجود ندارد، روشی متداول شده است که برای برطرف کردن این مشکل، ابتدا توجه خود را به برخی خواص سیال چگال ایده‌آل متمرکز کرده و سپس خواص سیال چگال واقعی را به خواص ایده‌آل مربوط کنیم. این روش، اساس نظریه‌ی اختلال را تشکیل می‌دهد.

پایه‌ی فلسفی نظریه‌ی اختلال خیلی قدیمی است، نظریه‌های اولیه که در کتاب‌های باستانی یونان یافت می‌شود بیان می‌دارند که چون خواص طبیعت به آسانی قابل فهم نیست، می‌توان طبیعتی ایده‌آل برای آن فرض کرد تا خواصش را مشخص کرد. آنگاه تصحیحاتی را ایجاد کنیم که اختلافات بین طبیعت واقعی و ایده‌آل را در بر گیرد [۷۴]. بنابراین تئوری‌های اختلال ابزاری بسیار مفید در مطالعه‌ی بسیاری از مباحث فیزیکی هستند. ایده‌ی این تئوری، در نظر گرفتن یک سیستم ساده‌ی شناخته شده به عنوان سیستم مرجع است که اولین بار در سال ۱۹۴۵ توسط زوانزیگ^۱(کسی که نخستین بار به مایعات در مکانیک آماری مدرن پرداخت)، برای مطالعه‌ی سیستم آرگون مایع با در نظر گرفتن سیال سخت به عنوان سیستم مرجع مطرح شد. در مرحله‌ی بعد، این تئوری بیان می‌کند که نیروهای جاذبه به عنوان یک اختلال در سیستم مرجع رفتار می‌کنند. یک نظریه‌ی اختلال خوب باید شرایطی داشته باشد که سیستم مرجع تا حد امکان به سیستم واقعی نزدیک بوده و خواص سیستم مبنا به طور دقیق مشخص باشد. و دیگر این که سهم اختلال یا تصحیح به کار رفته کوچک باشد [۷۴، ۷۷].

در نظریه‌ی اختلال، پتانسیل برهمنش سیال، $\phi(r)$ ، به دو سهم پتانسیل مرجع، $\phi_0(r)$ ، و پتانسیل اختلال $\phi_1(r)$ تقسیم می‌شوند. پتانسیل مرجع سهم دافعه پتانسیل بین مولکولی (نظیر

^۱ - Zwanzing

برهم‌کنش‌های کوتاه برد پتانسیل کرات سخت) را نشان می‌دهد، سهم نیروهای جاذبه و سایر عوامل به عنوان عامل اختلال در سیستم اعمال می‌شود یعنی:

$$\phi(r) = \phi_0(r) + \lambda\phi_1(r) \quad (54-2)$$

که λ پارامتر اختلال بوده و بین صفر و یک تغییر می‌کند [۷۸، ۷۹].

معادله‌ی انرژی آزاد هلمولتز برای یک سیال را نیز می‌توان بر اساس تئوری اختلال به صورت زیر بیان کرد :

$$A = -KT \ln \int e^{\frac{-\phi}{KT}} dr_1 \dots dr_N \quad (55-2)$$

که ϕ انرژی پتانسیل کل سیال و r_I موقعیت مولکول ۱ و غیره می‌باشد. A به صورت یک سری توانی از پارامتر اختلال در درجه حرارت و چگالی ثابت به صورت زیر بسط داده می‌شود :

$$A_\lambda = A_0 + A_1 + A_2 + \dots \quad (56-2)$$

$$A_1 = \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} \lambda \quad (57-2)$$

$$A_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} \lambda^2 \quad (58-2)$$

که A_0 انرژی آزاد هلمولتز سیستم مرجع، A_1 انرژی آزاد مرتبه‌ی اول و شامل میانگین اثرات برهم‌کنش عامل اختلال $(r)_1 \phi$ روی سیستم مرجع است، A_2 و A_3 و ... به ترتیب انرژی‌های آزاد مرتبه‌ی دوم سوم و غیره هستند [۷۴].

از مثال‌های تئوری اختلال می‌توان به مدل واندروالس و معادله‌ی ویریال که یکی از معروف‌ترین نظریه‌های اختلال است اشاره کرد. نظریه‌ی اختلال معادله‌ی ویریال برای گازهای غیرایده‌آل در چگالی‌های متوسط است. به این صورت که سیستم مرجع گاز ایده‌آل (سیال ایده‌آل شده) انتخاب

می‌شود و ضریب تراکم‌پذیری، Z بسطی از چگالی حول Z_0 نوشته می‌شود (Z_0 تراکم‌پذیری سیستم مرجع است).

$$Z = \frac{P}{\rho RT} = Z_0 + Z_1 + Z_2 + \dots \quad (59-2)$$

:که

$$Z_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{\rho=0} \rho$$

$$Z_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_{\rho=0} \rho^2$$

که Z_1 جمله اول اختلال بوده و بر ضریب دوم ویریال، Z_2 بر ضریب سوم ویریال و همین‌طور تا آخر دلالت دارد. از آنجایی که سیستم مرجع گاز ایده‌آل است معادله‌ی (59-2) فقط برای گازهایی که از حالت ایده‌آل خیلی دور نباشند مفید است [74].

مثال مشهور دیگر، بارکر¹ و هندرسون است که از سیال کرات سخت به عنوان پتانسیل مرجع در مطالعه‌ی سیستم چاه مربعی استفاده کردند. ویک-چاندر-اندرسون² (WCA) پتانسیل لnard-جونز را به دو بخش دافعه و جاذبه تقسیم کردند، و برای بهبود نتایج در نواحی مختلف از دما و چگالی سیستم مرجع را اصلاح کردند. در نظریه‌ی WCA به جای استفاده از سیال کرات سخت با قطر مولکولی σ برای سیستم مرجع از سیال کره‌ی سخت با قطر مولکولی معادل، d استفاده می‌کنند قطر مولکولی d بر خلاف σ به دما و چگالی وابسته است. این تغییر سیستم موجب می‌شود که دافعه‌ی سخت سیال کرات سخت به دافعه‌ی نرم تبدیل شود. یعنی متناسب با شرایط ترمودینامیکی سیستم تغییر کند. سایر نظریات سیال چگال که مبتنی بر روش اختلال هستند برای بهبود نتایج خود علاوه بر استفاده از سیال مرجع با دافعه‌ی نرم، سهم عبارات بالاتر بسط معادله‌ی (56-2) را در نظر می‌گیرند. یکی از

¹ - Barker

² - Weeks – Chandler – Anderson

راهکارهای مناسب برای بررسی صحت مدل‌های به کار رفته پیش‌بینی رفتار فاکتور ساختار سیال می‌باشد، از این‌رو در قسمت بعد به توصیف آن می‌پردازیم.

۷-۲- فاکتور ساختار سیال

فاکتور ساختار تابعی است، ریاضی که دامنه و فاز یک موج پراکنده شده از سطح شبکه‌ی کریستال را که به وسیله‌ی شاخص‌های میلر^۱ مشخص می‌شود، توصیف می‌کند [۸۰]. در تعریفی دیگر فاکتور ساختار استاتیک در بحث فیزیک ماده‌ی چگال، توصیف ریاضی از چگونگی پراکنده‌گی پرتو فرودی بر آن ماده است [۸۱]. فاکتور ساختار ابزار بسیار مفیدی در تفسیر تداخل امواج به دست آمده از آزمایشات پراش نوترون، الکترون و اشعه $-X$ می‌باشد [۸۲]. در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری در زمینه‌ی توصیف مایعات و فاکتور ساختار سیالات و اندازه‌گیری آن به وسیله‌ی روش پراکنده‌گی نوترونی در دقت‌های بالا برای سیستم‌های متعددی بویژه گازهای نجیب انجام شده است. به طور کلی توصیف رفتار فاکتور ساختار سیالات مولکولی به دلیل حضور ثابت دی الکتریک، گشتاور دو قطبی و چهار قطبی در مولکول‌های قطبی بسیار پیچیده می‌باشد. و همان‌طور که ذکر شد، این کمیت به صورت تجربی از پراش تابش الکترومغناطیس و پراش نوترون تعیین می‌شود که به شتاب دهنده و منبع نوترون نیاز دارد، بنابراین هزینه‌بر و وقت‌گیر است [۸۱-۸۳].

فاکتور ساختار کمیت اساسی در تعیین همبستگی و نحوه توزیع بین ذرات تشکیل دهنده یک مایع یا به عبارتی ساختار سیال است، در مایعات به دلیل بی‌نظمی موضعی ذرات الگوی پیچیده‌ای از پراش حاصل می‌شود، هرچند بررسی این الگو به نظم کوتاه‌برد در مایعات اشاره دارد [۸۴-۳۶، ۶۲، ۸۵]. در آزمایشات اندازه‌گیری فاکتور ساختار، امواج پراکنده شده از ذرات مختلف هم می‌توانند با یکدیگر تداخل نمایند. بنابراین توزیع شدت پراکنده‌گی در فواصل دور از مرکز پراش دارای دو سهم کاملاً متمایز است. یکی پراکنده‌گی مستقل از N ذره که با شدت پراکنده‌گی زمینه، I_0 ، مشخص می‌شود

^۱ - Miller

و دیگری اثرات تداخلی بین امواج پراکنده شده است. امواج تداخلی به پیکربندی ذرات سازنده سیستم وابسته است که شدت پراکنده‌گی زمینه، I_0 را تعدیل^۱ می‌کنند. شدت امواج مدوله شده پارامتر بسیار مهمی است که با اندازه‌گیری و تبدیل آن به ساختار مولکولی سیستم، تابع توزیع ذرات، اساس نظریه‌های مربوط به ساختار سیال چگال را تشکیل می‌دهند [۸۴-۸۵]. شدت پراکنده‌گی کل به شکل زیر نمایش داده می‌شود :

$$I(\theta) = I_0 \left\{ 1 + 4\pi\rho \int_0^R [g(r) - 1] \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr \right\} \quad (60-2)$$

که θ زاویه‌ی شکست و k بردار موج است. جمله‌ی دوم در سمت راست معادله‌ی (۶۰-۲)، نشان دهنده‌ی افت و خیز حول شدت پراکنده‌گی زمینه، I_0 ، است که به عوامل دستگاهی، طبیعت ذرات و ... بستگی دارد. هنگامی که حد بالای انتگرال معادله‌ی بالا به بینهایت میل می‌کند، افت و خیز در شدت پراکنده‌گی با تبدیل فوریه‌ی $h(k)$ مربوط می‌شود:

$$I(\theta) \propto 4\pi \int_0^\infty h(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr = h(k) \quad (61-2)$$

که $h(k)$ تبدیل فوریه‌ی تابع $h(r)$ است. طبق تعریف، فاکتور ساختار، $S(k)$ ، پارامتری است که از طریق معادله‌ی زیر با تبدیل فوریه‌ی تابع همبستگی کل، $h(k)$ ، مربوط است [۲۰] :

$$\begin{aligned} S(k) &= 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr \\ &= 1 + \rho h(k) \end{aligned} \quad (62-2)$$

بنابراین می‌توان تبدیل فوریه‌ی معادله‌ی اورنشتین-زرنیک را به صورت زیر نوشت:

$$c(k) = \frac{h(k)}{1 + \rho h(k)} = \frac{S(k) - 1}{\rho S(k)} \quad (63-2)$$

که $c(k)$ تبدیل فوریه‌ی تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ ، می‌باشد. به عبارت دیگر رابطه‌ی (۶۳-۲) نشان می‌دهد که تابع $c(r)$ از طریق تجربی به وسیله‌ی تابع پراکنده‌گی $S(k)$ قابل تعیین است :

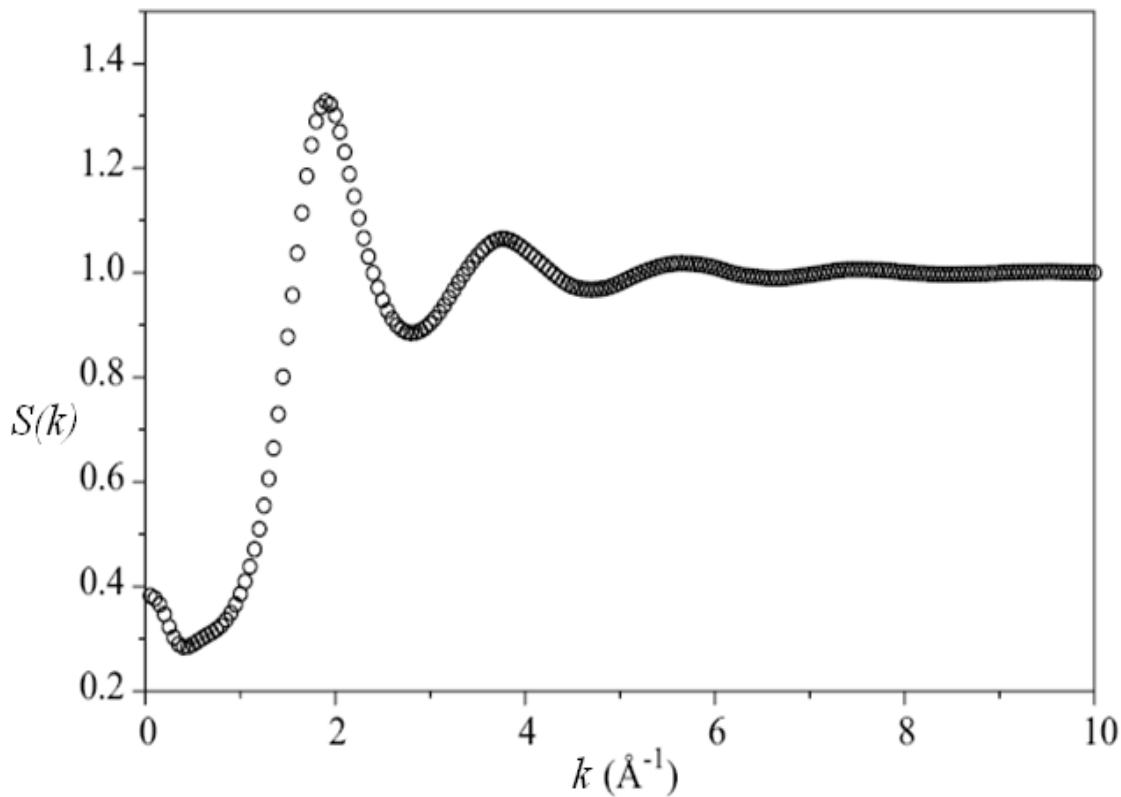
^۱ - Modulation

$$c(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho} \int_0^\infty \left[\frac{S(k) - 1}{S(k)} \right] \frac{\sin kr}{kr} k^2 dk \quad (64-2)$$

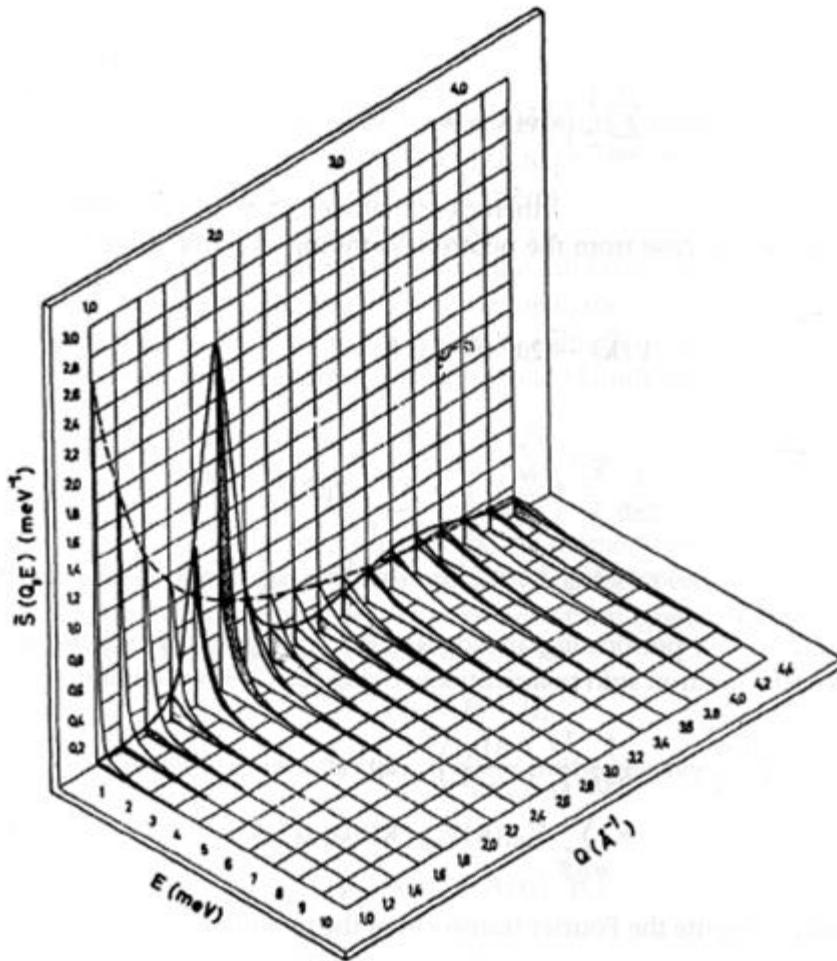
و در نهایت فاکتور ساختار سیال به صورت زیر به دست می‌آید:

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} \quad (65-2)$$

شکل‌های (۱۴-۲) و (۱۵-۲) فاکتور ساختار سیال آرگون را که با استفاده از آزمایشات پراکندگی اشعه‌ی نوترونی به دست آمده نشان می‌دهد.



شکل (۱۴-۲) : فاکتور ساختار به دست آمده از آزمایشات پراکندگی نوترونی برای سیال Ar در $T=35\text{ K}$ و $\rho=12/3 \text{ atoms.nm}^{-3}$.



شکل (۱۵-۲) : دیاگرام داده‌های حاصل از پراکنده‌گی اشعه‌ی نوترون برای به دست آوردن فاکتور ساختار Ar مایع در $T=85\text{K}$. [۸۶]

یکی از ویژگی‌های جالب توجه فاکتور ساختار این است که یک معادله‌ی ترمودینامیکی شناخته شده بین حد طول موج بلند آن، یعنی $S(0)$ و تراکم‌پذیری همدماء، κ_T ، وجود دارد. همان‌طور که قبلاً بیان گردید با داشتن تابع توزیع شعاعی جفت یا تابع همبستگی مستقیم می‌توان سایر خواص ترمودینامیکی سیال را به دست آورد. تابع $c(r)$ به صورت زیر با κ_T رابطه دارد [۲۰]:

$$B_r = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty c(r) r^2 dr \\ = \frac{1}{kT\rho} \frac{1}{\kappa_T} = 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty c(r) r^2 dr \quad (۶۶-۲)$$

که B_r ضریب کشیدگی کاهش یافته^۱، عکس تراکم پذیری همدما، κ_T ، است. از آنجائی که $c(k)$ عبارت است از:

$$c(k) = 4\pi \int c(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr \quad (67-2)$$

بنابراین در $k=0$ داریم:

$$c(0) = 4\pi \int c(r) r^2 dr \quad (68-2)$$

که برابر با عبارت انتگرالی سمت راست معادله (۶۳-۲) است.

و با استفاده از معادله (۶۵-۲) در $k=0$ داریم:

$$S(0) = \frac{1}{1 - \rho c(0)} \quad (69-2)$$

و با جایگذاری معادلات (۶۸-۲) و (۶۹-۲) در معادله (۶۶-۲) خواهیم داشت:

$$S(0) = kT\rho\kappa_T \quad (70-2)$$

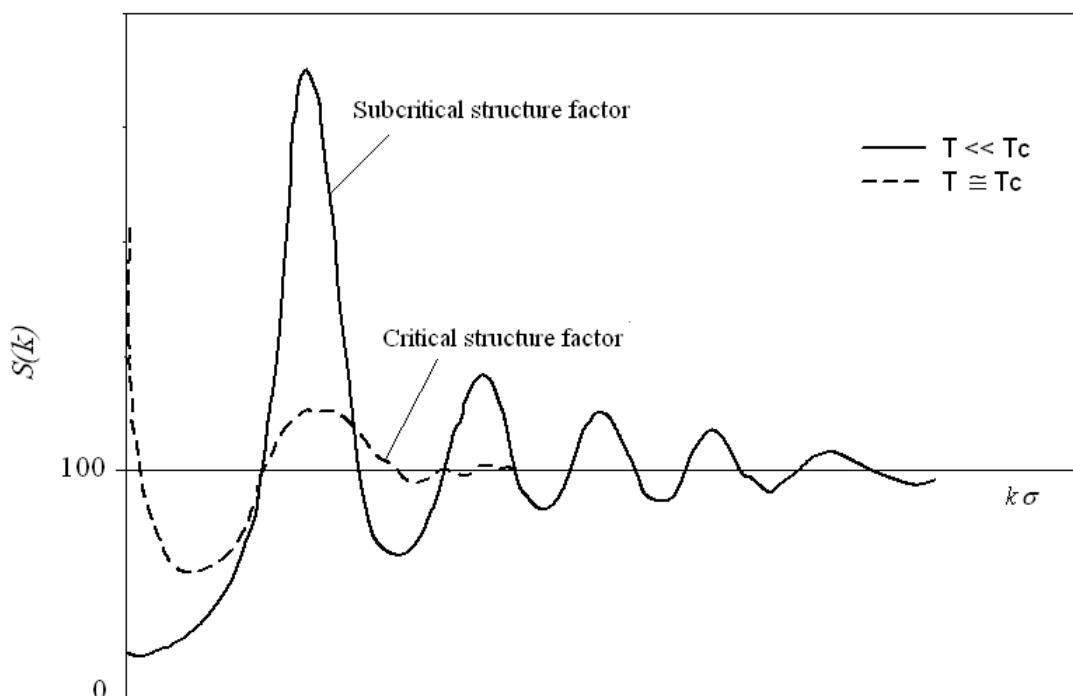
این معادله نشان می‌دهد که $S(k)$ در $k=0$ معادل یک خاصیت ترمودینامیکی در سیستم است.

به دلیل این که چگالی سیال با تراکم پذیری رابطه‌ی عکس دارد، لذا در چگالی بالا ($S(0)$ به سمت صفر می‌رود اما در مناطقی که تراکم پذیری بالاست، نظیر نقطه‌ی بحرانی و نواحی انتقال فاز افزایش غیرمنتظره‌ای در مقادیر $S(k)$ در $k \rightarrow 0$ مشاهده می‌شود [۸۸-۹۱]. شکل (۱۶-۲) تفاوت آشکار رفتار ($S(k)$) را در نواحی مختلف دمایی برای سیال نوعی نشان می‌دهد [۸۷].

یکی دیگر از ویژگی‌های فاکتور ساختار سیال این است که می‌تواند با استفاده از تقریب جمع‌پذیر جفت گونه برهمنش‌های بین مولکولی سیال ساده را مشخص کند [۹۲، ۹۳]. و اگر سیستم چند ذره‌ای باشد برهمنش مؤثر بین آن‌ها توسط فاکتور ساختار قابل تعیین است. حال صحت برهمنش‌های به دست آمده از توابع ($S(k)$) به صحت اطلاعات ($S(k)$) ناحیه‌ای از k که در آن اندازه‌گیری ($S(k)$) انجام می‌شود و همچنین تقریب‌های به کار رفته در روش بستگی دارد [۹۴]. ویک و

^۱ - Reduced bulk modulus

همکارانش^۱ در سال ۱۹۷۱ نشان دادند که فاکتور ساختار محاسبه شده از روی شاخه‌ی دافعه‌ی پتانسیل بین مولکولی در یک سیال لنارد – جونز (۱۲۰) با چگالی بالا، با مقدار محاسبه شده‌ی آن از روی پتانسیل بین مولکولی کل که شامل سهم نیروهای جاذبه نیز می‌شود دارای توافق بسیار خوبی است.^[۹۵]



شکل (۲-۱۶) : دیاگرام فاکتور ساختار بر حسب بردار موج در دماهای متفاوت [۲۰].

تابع $S(k)$ در نواحی k کم دارای یک مقدار مینیمم، $S(k_{min})$ است که از معادله OZ ، معادله‌ی (۲-۶۳)، قابل پیش‌بینی است. نظریه ORPA^۲ وجود $S(k_{min})$ در k کم که سهم نیروهای جاذبه در برهم‌کنش بین مولکولی سیستم را نشان می‌دهد، پیش‌بینی می‌کند^[۹۵]. با افزایش چگالی سیال و کاهش سهم نیروهای جاذبه در برهم‌کنش بین مولکولی، موقعیت $S(k_{min})$ به سمت $k=0$ میل می‌کند. از آنجائی که برای محاسبه‌ی $S(k)$ در k کم نیاز به انتخاب دقیق پتانسیل برهم‌کنش سیستم داریم اما برای

^۱ - Weeks et al

^۲ - Optimized Random Phase Approximation

محاسبه آن در k زیاد، استفاده از سهم دافعه پتانسیل بین مولکولی نیز بسنده می‌کند. بنابراین رفتار $S(k)$ در k کم از اهمیت ویژه‌ای نسبت به رفتار آن در مقادیر k زیاد بخوردار است.

در سال‌های اخیر آزمایشات بسیار دقیقی از پراکندگی اشعه-X و نوترونی برای اندازه‌گیری ($S(k)$) در k کم تحت عنوان آزمایشات SAXS¹ و SANS² انجام گرفته است. نتایج این نوع آزمایشات می‌توانند برای بررسی و مقایسه‌ی $S(k)$ محاسبه شده از روش‌های نظری، مورد استفاده قرار گیرد. همچنین این نتایج برای استخراج و بررسی صحت پتانسیل بین‌مولکولی سیستم به کار می‌روند [۹۶-۹۲].

از آنجائی که هرگونه خطای ناشی از انتخاب مدل پتانسیل و یا تقریب‌های به کار رفته، در فرایند تبدیل فوریه، یعنی $S(k)$ ، بزرگتر جلوه می‌کند. از این‌رو $S(k)$ کمیت مهمی در ارزیابی نظریه‌های مختلف می‌باشد. بررسی‌های به عمل آمده نشان می‌دهد که شناسایی ساختار سیالات تک اتمی با استفاده از روش حل معادلات انتگرالی و انتخاب یک پتانسیل برهمنش مناسب امکان‌پذیر است. تنها باید توجه کرد که مدل‌های پتانسیل مناسب باید دارای سهم عمدہ‌ای برای برهمنش‌های دوتایی (جفت) باشند [۹۹-۹۷].

همان‌طور که قبلًاً بیان کردیم همبستگی بین ذرات تشکیل دهنده یک سیال را می‌توان با توابع همبستگی نشان داد و به این منظور پارامتری تحت عنوان طول همبستگی مطرح می‌شود که در بخش بعدی به معرفی آن خواهیم پرداخت.

۸-۲- پارامتر طول همبستگی

تابع همبستگی بین ذرات تابعیت دما و چگالی دارد. این همبستگی در شرایط فشار و دمای معمولی دارای بردی در حدود ۳ الی ۴ قطر مولکولی است. ولی طول این همبستگی، یعنی بیشترین

¹ - Small Angle X-ray Scattering

² - Small Angle Neutron Scattering

فاصله‌ای که یک مولکول مرکزی بر دورترین مولکول اطراف خود اثر می‌گذارد، در ناحیه‌ی بحرانی به طور غیر عادی بسیار بزرگ و در ابعاد حدود 10^3 الی 10^4 قطر مولکولی قرار می‌گیرد. در واقع تشکیل خوش‌هایی با ابعاد ماکروسکوپی در این ناحیه ناشی از افزایش قابل ملاحظه برد تابع همبستگی جفت، $g(r)$ در این ناحیه است [۱۰۱-۲۰]. اگر چه تابع $g(r)$ یا $h(r)$ به طور عمده با برهمنش‌های جفت مربوط می‌شوند، ولی افزایش غیر قابل انتظار برد تابع $g(r)$ در این ناحیه به نوع پتانسیل برهمنش جفت بستگی ندارد (توجه کنید که مقدار تابع $g(r)$ در r های بزرگ به اثرات محیط و حضور سایر ذرات به جز ذره ۱ و ۲ بستگی دارد). به عبارت دیگر طول همبستگی در نزدیکی T_c خیلی بزرگ‌تر از برد پتانسیل جفت است و به نظر می‌رسد که اثرات محیط و رفتار دسته جمعی مولکول‌ها در این ناحیه مهم‌ترین عامل باشد، به طوری که خواص سیستم مستقل از پتانسیل جفت است. از این‌رو انتظار می‌رود که رفتار بحرانی سیالات، مغناطیس‌ها و مخلوط‌های مایع در نزدیکی دمای بحرانی یکسان باشد [۱۰۲].

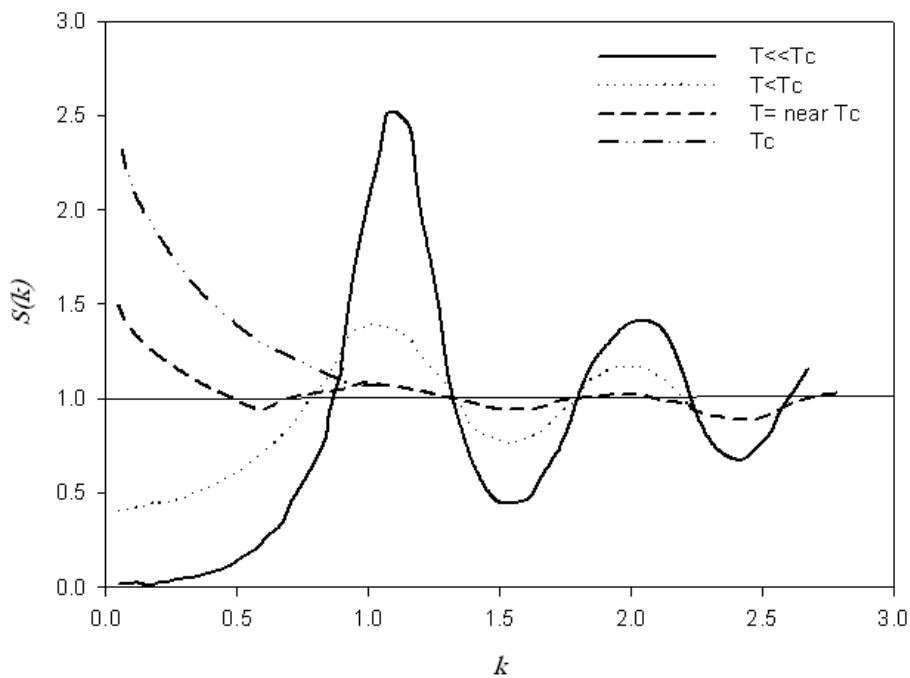
طول همبستگی پارامتر بسیار مهمی است که با افت و خیز بحرانی متناسب است و از طرفی به طور تجربی نیز از اطلاعات $S(k)$ قابل اندازه‌گیری می‌باشد. جالب توجه است که این پارامتر مانند سایر خواص ترمودینامیکی در امتداد یک هم‌حجم بحرانی وقتی به دمای بحرانی نزدیک می‌شویم به بی‌نهایت میل می‌کند و به نظر می‌رسد که بتوان با استفاده از آن رفتار سایر خواص ترمودینامیکی سیال را در نزدیکی نقطه بحرانی از روی رفتار یک پیش‌بینی نمود [۱۰۳-۱۰۶].

آزمایشات پراکندگی اشعه-X یا نوترونی در زاویه کوچک، SANS و SAXS، اطلاعاتی را در SANS و SAXS مورد طول همبستگی سیالات فوق بحرانی ارائه می‌نمایند. ولی از آنجا که آزمایشات SANS و SAXS با محدودیت‌های آزمایشگاهی زیادی روبرو هستند، این اطلاعات بسیار اندازه ندارند انجام شده است آزمایشات فقط برای تعداد کمی از سیالات که فشار و دمای بحرانی پائینی دارند انجام شده است [۱۰۴، ۱۰۵]. بنابراین با توجه به اهمیت پارامترهایی، پیش‌بینی رفتار طول همبستگی به صورت

نظری بسیار ضروری به نظر می‌رسد. به همین منظور ما در قسمت‌های بعدی، به بیان ارتباط کا با فاکتور ساختار و نیز تغییرات $S(k)$ در ناحیه‌ی فوق بحرانی خواهیم پرداخت.

۱-۸-۲- رابطه بین $S(k)$ و ξ در ناحیه‌ی بحرانی

رفتار مجانبی تراکم‌پذیری همدمای در نقطه‌ی بحرانی باعث می‌شود تا فاکتور ساختار سیال در $k=0$ نیز دارای رفتار مجانبی مشابهی باشد. زیرا $S(0)$ از طریق معادله (۷۰-۲) با κ_T مربوط است. چنین رفتار مجانبی برای $S(0)$ در ناحیه بحرانی به طور تجربی نیز قابل مشاهده است [۱۰۹-۱۰۸]. در شکل (۱۷-۲) رفتار $S(k)$ برای همدماهای فوق بحرانی، بحرانی و زیر بحرانی یک سیال نوعی نشان داده شده است [۲۰].



شکل (۱۷-۲) : دیاگرام فاکتور ساختار بر حسب بردار موج در دماهای متفاوت [۲۰].

مطابق شکل (۱۷-۲) با کاهش بردار موج، $k \rightarrow 0$ ، مقدار تابع $S(k)$ به بینهایت میل می‌کند. افزایش $S(0)$ در مجاورت نقطه بحرانی نشان دهنده‌ی افت و خیزهایی با طول موج بلند در این ناحیه می‌باشد.

افت خیز زیاد در ضریب شکست سیال در مجاورت دمای بحرانی که باعث شیری رنگ شدن سیال می‌شود کدری بحرانی^۱ نامیده می‌شود [۱۰۷، ۱۰۸].

مطابق با نظریه اورنشین زرینک، OZ، شدت پراکندگی، $I(k)$ ، در نزدیکی $k=0$ برای نواحی نزدیک به نقطه‌ی بحرانی عبارت است از:

$$I(k) = \frac{I(0)}{(1 + \xi^2 k^2)} \quad (71-2)$$

که $I(0)$ شدت پراکندگی در $k=0$ است. معادله بین $I(k)$ و $S(k)$ نیز عبارت است از:

$$I(k) = \rho b^2 S(k) \quad (72-2)$$

که ثابت b ، طول پراکندگی اشعه-X یا نوترونی برای سیال مورد نظر است [۱۰۹]. با ترکیب معادلات فوق خواهیم داشت:

$$S(k) = \frac{S(0)}{(1 + \xi^2 k^2)} \quad (73-2)$$

که $S(0)$ از طریق معادله (۷۰-۲) با ضرایب تراکم‌پذیری همدما مرتبط است. معادله‌ی (۷۳-۲) صرفاً یک معادله‌ی تجربی است، که برای ناحیه‌ی فوق بحرانی صادق است. ازینرو با رسم منحنی $\frac{1}{S(k)}$ بر حسب k^2 ، که اصطلاحاً به آن منحنی OZ می‌گویند، می‌توان یک را از شیب منحنی به دست آورد. معمولاً به دلیل خطأ و محدودیت در اندازه گیری $S(0)$ ، مقدار آن را از معادله (۷۰-۲) با استفاده از اطلاعات $p v T$ سیال محاسبه و در معادله (۷۳-۲) جایگزین می‌نمایند [۱۰۶، ۱۰۴].

همان‌طور که در بخش قبلی نیز بیان شد به دلیل اندک بودن اطلاعات تجربی در مورد طول همبستگی سیالات مختلف، ما روشی را برای پیش‌بینی رفتار این پارامتر در ناحیه‌ی بحرانی در بخش بعدی ارائه می‌کنیم.

^۱ - Critical opalescence

۲-۸-۲- پیش‌بینی رفتار طول همبستگی در ناحیه بحرانی

می‌دانیم که با نزدیک شدن حالت ترمودینامیکی سیال به نقطه بحرانی از هر سو، برد همبستگی بین ذرات سیستم به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد، به طوری که برهم‌کنش‌های بین مولکولی کوتاه برد، تأثیر چندانی بر رفتار سیستم در این ناحیه ندارند. در این شرایط، ζ که ناشی از رفتار تجمعی مولکول‌ها یا اتم‌های سیستم است از تابع $S(k)$ در k کم به دست می‌آید. اما محاسبه $S(k)$ در k کم به صورت نظری برای سیالی که در نزدیکی نقطه بحرانی قرار دارد با مشکلات عمداتی روبرو است [۱۱۰، ۱۱۱].

به دلیل آن که برد تابع همبستگی جفت، $(r)g$ ، در این ناحیه بسیار زیاد و از ابعاد ماکروسکوپی است، نتایج شبیه‌سازی برای پیش‌بینی رفتار $S(k)$ در k کم که مبتنی بر برونویابی قسمت برد بلند تابع $(r)g$ است، ممکن است غیر واقعی به نظر برسند [۹۷، ۹۸]. اما همان‌طور که قبلًاً نیز اشاره گردید بر خلاف تابع $(r)g$ که در ناحیه‌ی بحرانی برد بلندی دارد تابع همبستگی مستقیم، $(r)c$ ، همیشه در گستره‌ی وسیعی از حالت‌های ترمودینامیکی حتی در نزدیکی نقطه بحرانی دارای برد کوتاهی است [۵۴، ۲۰]. از این لحاظ ما برای پیش‌بینی تابع $S(k)$ در k کم برای نواحی بحرانی از تعریفی برای تابع $c(r)$ استفاده خواهیم کرد. و بعد از پیش‌بینی رفتار $S(k)$ در k کم رفتار طول همبستگی سیال را در این ناحیه بررسی می‌کنیم.

ریتو و تاو، بسط تابع $(k)c$ ، تبدیل فوریه تابع $(r)c$ را در نواحی k کم برای حالت‌های ترمودینامیکی دور از نقطه بحرانی به صورت زیر ارائه نمودند:

$$c(k) = c(0) + c_2 k^2 + c_3 |k^3| + c_4 k^4 + \dots \quad (74-2)$$

که در این عبارت، ضرایب c_2 و c_3 به ترتیب به برهم‌کنش‌های دوتایی و سه تایی مربوط هستند و می‌توان از ضریب c_4 و بالاتر از آن در k های کم صرف‌نظر نمود. از آنجائی که تابع $(r)c$ برای نواحی بحرانی نیز کوتاه برد باقی می‌ماند، ما می‌توانیم بسط فوق را در ناحیه بحرانی نیز به کار ببریم.

اگر به کمک معادله OZ معادله‌ی (۷۴-۲)، تابع $S(k)$ را از معادله‌ی (۶۳-۲) محاسبه نمائیم و آنرا در معادله‌ی (۷۳-۲) قرار دهیم. آن‌گاه ضریب c_2 به صورت زیر به دست می‌آید:

$$c_2 = \frac{-\xi^2}{\rho S(0)} \quad \text{یا} \quad \xi^2 = -\rho c_2 S(0) \quad (75-2)$$

که $S(0)$ از طریق معادله‌ی (۶۹-۲) محاسبه می‌شود. بدین ترتیب معادله‌ی (۷۵-۲) نشان می‌دهد که اگر ضریب c_2 در معادله‌ی (۷۴-۲) مشخص شود، آن‌گاه می‌توان ξ را محاسبه نمود.

برای به دست آوردن ضریب c_2 از معادله‌ی (۷۴-۲)، می‌توان تابع $\lambda(k)$ را به صورت زیر تعریف کرد:

$$\lambda(k) = [c(k) - c(0)]/k^2 = c_2 + c_3|k| + \dots \quad (76-2)$$

همان‌طور که اشاره شد برای نواحی k کم می‌توان از ضرایب c_4 به بالا صرف نظر کرد و معادله‌ی (۷۶-۲) را فقط تا دو جمله در طرف راست آن باقی گذاشت. سپس با رسم منحنی $\lambda(k)$ بر حسب k در مناطقی از k که منحنی فوق خطی است، می‌توان ضرایب c_2 و c_3 را به ترتیب از عرض از مبدأ و شیب خط به دست آورد. برای اطمینان از اینکه ضرایب c_4 و بالاتر در معادله‌ی (۷۶-۲) نقش تعیین کننده‌ای ندارد، بایستی مقادیری از k انتخاب شوند که منحنی $\lambda(k)$ بر حسب k خطی باشد. به عبارت دیگر اگر ضرایب c_4 یا بالاتر در تابع $\lambda(k)$ مقادیر قابل ملاحظه‌ای داشته باشند آن‌گاه معادله $\lambda(k)$ بر حسب k خطی نخواهد بود. در نهایت با تعیین c_2 و محاسبه $S(0)$ می‌توان ξ را از معادله‌ی (۷۶-۲) به دست آورد.

بدین ترتیب ما با استفاده از مدل، مقدار $S(k)$ در k کم را برای سیال فوق بحرانی محاسبه و سپس با استفاده از معادله اورنیشتن - زینک:

$$c(k) = \frac{S(k) - 1}{\rho S(k)} \quad (77-2)$$

$c(k)$ را به دست می‌آوریم. همچنین با استفاده از بسط $c(k)$ مطابق معادله‌ی (۷۵-۲) و رسم منحنی $\lambda(k)$ بر حسب k ، ضریب c_2 را محاسبه می‌نمائیم. در نهایت، همان‌طور که بیان گردید با استفاده از c_2 و $S(0)$ و معادله‌ی (۷۵-۲)، طول همبستگی را به دست می‌آوریم.

با توجه به اهمیتی که برای فاکتور ساختار در k کم ذکر کردیم و همچنین با توجه به ناتوانی بسیاری از مدل‌ها در پیش‌بینی رفتار $S(k)$ در ناحیه‌ی k کم به خصوص زمانی که به منطقه بحرانی و یا انتقال فاز نزدیک می‌شویم، ما در این پایان‌نامه با استفاده از یک مدل برای تابع همبستگی مستقیم که با برهمنش جفت مؤثر مربوط است، رفتار $S(k)$ را در k کم برای نواحی بحرانی و فوق بحرانی پیش‌بینی می‌نمائیم که در بخش بعدی به طور گسترده به آن خواهیم پرداخت.

فصل سوم

پیش‌بینی فاکتور ساختار و پارامتر طول همبستگی

۳-۱- ارائه‌ی مدل برای تابع همبستگی مستقیم و محاسبه‌ی فاکتور ساختار

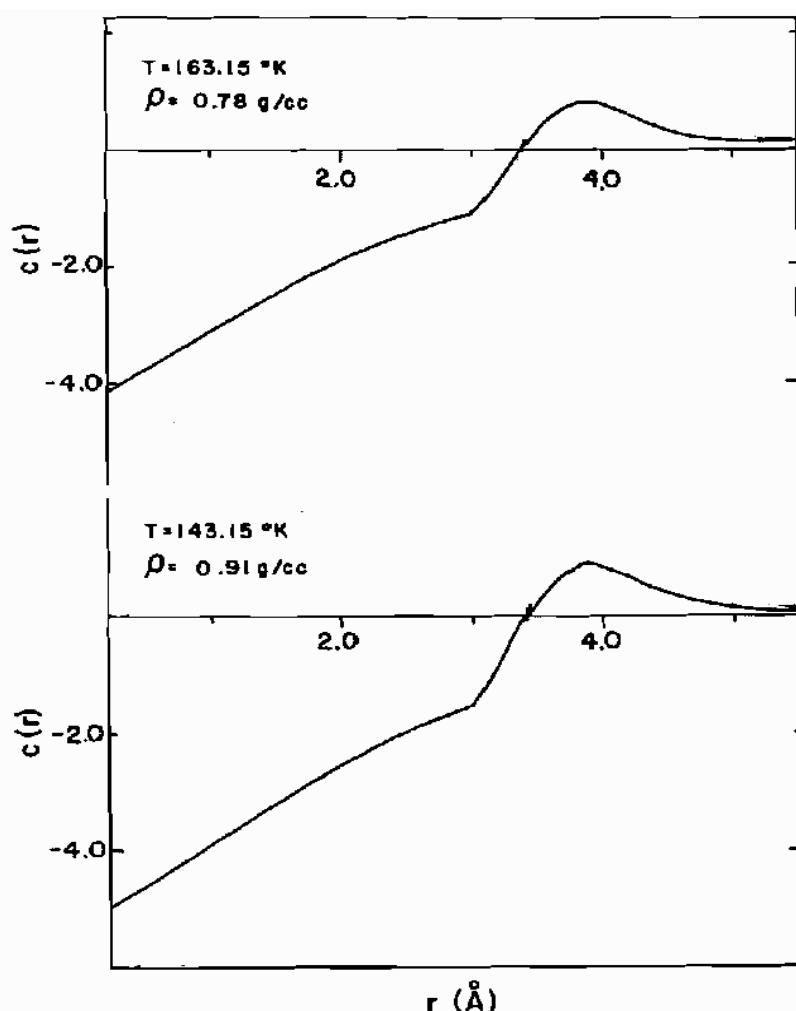
همان‌طور که در قسمت قبلی بیان شد بررسی سیستم‌های چگال به دلیل نظم کوتاه‌بردی که دارند با مشکل روبرو است. در این راستا، تلاش‌های گسترده‌ای بر اساس نظریه‌های مبتنی بر توابع توزیع شکل گرفتند که مهم‌ترین آنها تابع توزیع شعاعی جفت، $(r)g$ است. هرچند این تابع از طریق فاکتور ساختار، $S(k)$ از آزمایشات پراکندگی اشعه-X و نوترونی قابل تعیین است ولی به دلیل آن‌که $S(k)$ به دما و چگالی بستگی دارد برای تعیین آن در هر دما و چگالی بایستی یک آزمایش مستقل انجام داد. بنابراین با توجه به محدودیت‌هایی که در این نوع آزمایشات وجود دارد، انجام آن‌ها در تمام حالت‌های ترمودینامیکی امکان‌پذیر و مقرن به صرفه نیست. همچنین در چند دهه‌ی گذشته تلاش‌های فراوانی برای محاسبه‌ی $S(k)$ به طریق نظری صورت گرفته است که بیشتر این نظریه‌ها مبتنی بر روش حل معادلات انتگرالی می‌باشند، که به دلیل تقریب‌های به کار رفته برای حل آن‌ها، برای محدوده‌ی خاصی از دما، فشار و بردار موج، k ، قابل استفاده هستند.

از آنجا که تابع $S(k)$ دارای نوساناتی است که تعداد و عمق این نوسانات متأثر از برهم‌کنش‌های بین مولکولی است که، در هر دما تغییر می‌کنند، بنابراین تعیین $S(k)$ به روش نظری احتیاج به محاسبات پیچیده و طولانی دارد. در این میان، محاسبه‌ی $S(k)$ در $k < 2\pi/km$ ، $k\sigma$ نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. چون شکل صحیح $S(k)$ در این ناحیه از k به انتخاب دقیق پتانسیل برهم‌کنش سیستم بستگی دارد. بنابراین در این تحقیق سعی شده است تا از مدلی استفاده شود که علاوه بر پیش‌بینی صحیح $S(k)$ ساده بوده و همچنین حجم محاسبات در آن کم باشد.

در این فصل ابتدا به معرفی تابع $(r)c$ استفاده شده و به دست آوردن متغیرهای آن پرداخته و سپس رفتار $S(k)$ را در نواحی مختلف، بالاخص در ناحیه‌ی k کم بررسی نموده، پارامتر طول همبستگی، γ ، را به دست می‌آوریم. و در نهایت ارتباط بین پارامترها را مورد توجه قرار خواهیم داد.

۲-۳- تعریف مدل برای تابع همبستگی مستقیم ، $c(r)$

همان‌طور که در فصل قبل اشاره کردیم تابع همبستگی مستقیم یکی از مهم‌ترین توابع توزیع برای مطالعه‌ی ساختار سیالات است که توسط بسیاری از محققین به کار رفته است [۱۱۱، ۵۴]. رفتار تجربی تابع همبستگی مستقیم و تغییرات آن در حالت‌های ترمودینامیکی مختلف از داده‌های تجربی پراش نوترون برای سیال آرگون در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



شکل (۱-۳) نمودار تابع همبستگی مستقیم تجربی سیال آرگون در دو حالت ترمودینامیکی متفاوت [۱۱۲].

با توجه به رفتار تجربی تابع $c(r)$ در شکل (۱-۳) و نیز رفتار نظری آن، که در فصل قبل به آن اشاره شد، مشخص گردید که سهم دنباله و مغزی تابع همبستگی مستقیم با دما و چگالی تغییر

می‌کند و در شرایط مختلف از دما و فشار اهمیت سهم هر یک نسبت به دیگری تغییر می‌باید. به عنوان مثال با افزایش دما و چگالی سهم معزی $c(r)$ افزایش یافته و سهم دنباله در مقایسه با آن ناچیز می‌گردد. بر این اساس می‌توان تابع $c(r)$ را به روش اختلال به دو سهم مرجع، $c_0(r)$ ، و عامل اختلال،

$c_1(r)$ ، تقسیم بندی نمود :

$$c(r) = c_0(r) + c_1(r) \quad (1-3)$$

که $c_0(r)$ تابع همبستگی مستقیم سیال مرجع می‌باشد. سیال مرجع یک سیال فرضی با دما و چگالی یکسان با سیال واقعی است که پتانسیل بین مولکولی آن فقط شامل نیروهای دافعه‌ی کوتاه برد است.

بر این اساس می‌توانیم معادله‌ی حالت تراکم‌پذیری را هم در دو بخش کوتاه برد و بلند برده صورت زیر نوشت [۵۴] :

$$B_r = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 1 - 4\pi\rho \left[\int_0^\sigma c(r) r^2 dr + \int_\sigma^\infty c(r) r^2 dr \right] \quad (2-3)$$

که B_r ضریب کشیدگی کاهش یافته است. انتگرال‌های اول و دوم به ترتیب سهم هسته و دنباله در B_r را نشان می‌دهند. در دماهای بالا دنباله مثبت DCF قابل صرف نظر بوده و رفتار سیال اساساً به وسیله‌ی اثرات کرات سخت (انتگرال اول معادله‌ی (۲-۳)) تعریف می‌شود. در مقابل در دماهای پایین، دنباله مثبت تابع همبستگی مستقیم دارای اهمیت شده و برهم‌کنش‌های بین مولکولی نقش مهمی را در تعیین خواص ترمودینامیکی سیال خواهند داشت. برای تعیین تابع $c(r)$ از

معادله حالت LIR استفاده شده و B_r به صورت زیر به دست می‌آید:

$$B_r = 1 + 3A''\rho^2 - \frac{3A'}{RT}\rho^2 + \frac{5B'}{RT}\rho^4 \quad (3-3)$$

زمانی که دما خیلی بالا باشد انرژی پتانسیل بین مولکول‌ها نسبت به انرژی جنبشی آنها قابل صرف‌نظر کردن است و به تبع آن در معادله‌ی (۳-۳) سهم جملات $\frac{5B'}{RT}\rho^4$ و $\frac{3A'}{RT}\rho^2$ در مقایسه با سهم جمله‌ی $3A''\rho^2$ ناچیز می‌شود و در چنین شرایطی می‌توان نوشت [۵۴] :

$$B_r = 1 + 3A''\rho^2 \quad (4-3)$$

از طرف دیگر در چنین شرایطی قسمت مثبت تابع DCF یا همان دنباله خیلی کوچک است و معادله‌ی (۲-۳) به صورت زیر کاهش می‌یابد:

$$B_r = 1 - 4\pi\rho \int_0^\sigma c(r) r^2 dr \quad (5-3)$$

از مقایسه‌ی معادلات (۴-۳) و (۵-۳) در این شرایط یعنی دماهای خیلی بالا نتیجه می‌شود که:

$$\frac{-3A''\rho^2}{4\pi} = \int_0^\sigma c(r) r^2 dr \quad (6-3)$$

طبق معادله‌ی (۶-۳) سهم مغزی تابع DCF با "A" متناسب است و از آنجایی که "A" در LIR به اثرات حجم و هندسه مربوط می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که سهم مغزی تابع همبستگی مستقیم وابسته به حجم مستثنی شده است. این معادله همچنین نشان می‌دهد زمانی که چگالی افزایش می‌یابد سهم مغزی تابع DCF نیز افزایش می‌یابد [۵۴].

از طرف دیگر می‌توان نشان داد که "A" با b^2 متناسب است که b حجم واندروالس می‌باشد. بنابراین با افزایش اندازه‌ی مولکولی سهم مغز در تابع DCF افزایش می‌یابد. طبق نظریه‌ی به کار برده شده سهم تابع DCF در کوتاه برد به دما و چگالی وابسته است به جز زمانی که رفتار سیستم شبیه کرات سخت می‌شود.

اکنون به معادله‌ی (۲-۳) باز می‌گردیم و انتگرال دوم یعنی سهم دنباله را مورد ارزیابی قرار می‌دهیم. همان طور که می‌دانیم تفاوت بیشتر نظریه‌های مبتنی بر روش اختلال در سیالات چگال در انتخاب تابع $c_1(r)$ ، سهم اختلال در تابع همبستگی مستقیم می‌باشد.

برای توصیف صحیح‌تری از همبستگی‌ها در سیالات چگال از روش‌های معادلات انتگرالی استفاده شد که در معروف‌ترین آنها یعنی MHNC تابع $c_1(r)$ ، هم به طور خطی و هم به طور غیر مستقیم (از طریق تابع $g(r)$) با برهمنش‌های سیستم مرتبط می‌باشد، ولی در این نظریه هم پیش‌بینی نقطه‌ی بحرانی و فاکتور ساختار سیال در این ناحیه و نواحی انتقال فاز بسیار مشکل و حتی امکان‌ناپذیر است.

بنابراین در تعریف تابع همبستگی مستقیم در این پایان نامه برای سهم اختلال تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ ، یعنی قسمت دنباله یک تابع غیرخطی در نظر گرفته شد.

همان‌طور که می‌دانیم تابع $c(r)$ یک تابع کوتاه‌برد است و با توجه به تغییرات آن با دما و چگالی، شکل (۱-۳)، در فاصله $\sigma > r$ ، رفتاری شبیه تابع f -مایر، دارد که بزرگی آن به شرایط ترمودینامیکی سیستم وابسته است. بنابراین در این مدل فرض می‌شود که سهم اختلال تابع $c(r)$ شبیه تابع f -مایر است، که به صورت غیر خطی با برهمنش‌های سیستم مرتبط است. در هر حال بخش مثبت تابع DCF به برهمنش‌های بین مولکولی مربوط می‌شود و زمانی که دما کاهش می‌یابد دارای اهمیت می‌شود. مقایسه معادلات (۲-۳) و (۳-۳) نشان می‌دهد که اگر سهم حجم مستثنی LIR شده تنها به برد کوتاه نسبت داده شود، دنباله‌ی تابع DCF منحصرأ به پارامترهای پتانسیل وابسته است به طوری که [۵۴]:

$$-\frac{3A'}{RT}\rho^2 + \frac{5B'}{RT}\rho^4 = -4\pi\rho \int_{\sigma}^{\infty} c(r)r^2 dr \quad (7-3)$$

چنانچه واضح است این سهم، به دما و چگالی وابسته است و می‌توان نشان داد که این وابستگی با افزایش دما و چگالی کاهش می‌یابد.

بنابراین در $r > \sigma$ تابع DCF همیشه به برهمنش‌های بین مولکولی وابسته است. این برهمنش‌ها در چگالی‌های بالا به واسطه‌ی اثرات محیط حفظ می‌شوند. اما زمانی که چگالی کاهش می‌یابد و به سمت صفر می‌کند، این برهمنش‌ها هم کاهش یافته و از سهم دنباله کاسته می‌شود. بنابراین می‌توان بیان کرد که مغز تابع DCF به اثرات هندسی وابسته است و دنباله‌ی آن نماینده‌ی برهمنش‌های بین دو مولکول در حضور N مولکول دیگر است. همان‌طور که می‌دانیم در چگالی‌های بالا سهم مغز تابع همبستگی مستقیم خیلی مهم است و بنابراین حجم مستثنی شده، فاکتور حاکم در تابع DCF است. در حالیکه در دما و چگالی پایین برهمنش‌های بین مولکولی نقش به سزاوی دارند [۵۴].

برای توضیح بیشتر می‌توان تابع DCF یک سیستم را در دما و چگالی ثابت در نظر گرفت که در این حالت یک مولکول را وارد سیالی یکنواخت، $1 \rightarrow g(r)$ ، می‌کنیم، جایگذاری این مولکول به عنوان فاکتور اختلال، برای مولکول‌های همسایه‌اش در نظر گرفته می‌شود. اگر چگالی بالا باشد، برهمنش‌های بین مولکولی ناشی از مولکول وارد شده و مولکول‌های همسایه نقش مهمی ندارد، در حالی که اثر حجم سهم مهمی دارد. این بدان معنی است که در چگالی‌های خیلی بالا برهمنش‌های بین مولکولی به طور مؤثر و بالایی پوشیده می‌شوند. بنابراین سهم دنباله خیلی کوچک است و مولکول به طور اساسی به حجم مستثنی شده وابسته است. در مقابل در چگالی‌های خیلی پایین وقتی $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$ کوچک است سیستم به اختلال کوچک خیلی حساس و درج یک مولکول به آسانی نظم مولکول‌های همسایه را تغییر خواهد داد. در چنین شرایطی پتانسیل کوچک مؤثر اثر مهمی روی نظم مولکول‌های همسایه‌اش دارد. اما چون حجم سیستم زیاد است حجم مستثنی شده ناچیز می‌شود، بنابراین سهم مغزی در تابع DCF خیلی کوچک و بخش مثبت آن که وابسته به برهمنش‌های بین مولکولی است مهم می‌شود [۵۴].

۳-۳- روش محاسبه DCF

همان‌طور که می‌دانیم تابع DCF را می‌توان به صورت آزمایشگاهی به وسیله‌ی پراکندگی نوترونی یا اشعه-X به دست آوریم. اما در مدل استفاده شده در این پایان نامه، تابع DCF به آسانی با استفاده از خاصیت‌های ترمودینامیکی موجود مثل ضریب کشیدگی به دست می‌آید. نظر به اینکه رفتار تابع همبستگی مستقیم از نقطه نظر مولکولی در کوتاه برد $\sigma < r < 0$ اساساً متفاوت از رفتار بلند برد $r < \sigma < \infty$ است (رفتار تابع $c(r)$ در فاصله‌های کوتاه برد به طور اساسی به حجم مربوط می‌شود در حالیکه در فاصله‌های بلند، رفتار این تابع به برهمنش‌های بین مولکولی وابسته است)، دو عبارت متفاوت برای تابع DCF یکی برای $\sigma < r < 0$ و دیگری برای $r < \sigma < \infty$ در نظر گرفته می‌شود.

۱-۳-۳ DCF برای فواصل کوتاه $\sigma < r < 0$

برای به دست آوردن یک عبارت تحلیلی برای تابع DCF در فواصل کوتاه، DCF اطراف میانگین

فاصله‌ی نزدیک‌ترین همسایه‌اش، $\bar{r} = \left(\frac{1}{\rho_N}\right)^{\frac{1}{3}}$ در هر حالت ترمودینامیکی بسط داده شد:

$$c(r) = c(\bar{r}) + \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=\bar{r}} (r - \bar{r}) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right)_{r=\bar{r}} (r - \bar{r})^2 + \dots \quad (8-3)$$

به دلیل حساس نبودن تابع $c(k)$ به فرم ریاضی تابع همبستگی مستقیم، در چنین فاصله‌هایی

تنها دو جمله از سری بالا نگه داشته می‌شود [۵۴]:

$$c(r) = a + br \quad r < \sigma \quad (9-3)$$

که ثابت‌های a و b به حالت ترمودینامیکی وابسته هستند. قبلًا در معادله‌ی (۶-۳) نشان داده شد که

مغزی تابع $c(r)$ به حجم وابسته است و با استفاده از معادله‌ی LIR داریم:

$$\frac{-3A''\rho^2}{4\pi} = \int_0^\sigma c(r) r^2 dr$$

حد بالای انتگرال در دماهای خیلی بالا قطر مولکولی، σ ، است اما در دماهای پایین که اثر حجم غیرقابل اغماض است، حد بالای انتگرال از σ به میانگین فاصله‌ی نزدیک‌ترین همسایه‌ها، \bar{r} ، تغییر می‌کند. در چگالی‌های خیلی بالا که بخش مثبت DCF ناچیز است و سیال مانند کرات سخت عمل می‌کند، \bar{r} به σ نزدیک می‌شود که با این تقریب که در $r < \sigma$ تنها حجم مستثنی شده مؤثر است مطابقت دارد. با جایگذاری تابع $c(r)$ از معادله‌ی (۹-۳) در معادله‌ی (۶-۳) و انتگرال گیری از $r=0$ تا

$r = \bar{r}$ به دست می‌آید [۵۴]:

$$\frac{-3A''\rho}{4\pi} = \frac{a(\bar{r})^3}{3} + \frac{b(\bar{r})^4}{4} \quad \text{یا} \quad \frac{-3A''\rho}{4\pi(r)^3} = \frac{a}{3} + \frac{b(\bar{r})}{4} \quad (10-3)$$

برای به دست آوردن پارامترهای بالا به یک رابطه‌ی اضافی بین a و b نیاز است، به این

منظور فرض می‌شود که [۵۴]:

$$c(\sigma) = a + b\sigma = -1 \quad (11-3)$$

به این معنی که مقدار تابع $c(r)$ در فاصله‌ی برحوردی برابر با ۱- است این تنها یک فرض است و چون خواص ترمودینامیکی به وسیله‌ی یک انتگرال به تابع $c(r)$ وابسته هستند بنابراین محدوده مهم است و می‌توان از این فرض استفاده کرد. این مورد شبیه ضریب دوم ویریال است که به شکل پتانسیل جفت استفاده شده غیر حساس است. بنابراین با استفاده از معادلات (۱۰-۳) و (۱۱-۳) و با داشتن چگالی و "A" می‌توان پارامترهای a و b را در هر حالت ترمودینامیکی به دست آورد. بنابراین در این روش برای فواصل $\sigma < r < \infty$ ، یک عبارت خطی برای توصیف تابع همیستگی در نظر گرفته می‌شود [۵۴].

۲-۳-۳ DCF برای فواصل بلند $\sigma < r < \infty$

همان‌طور که قبلاً بیان شد در فواصل زیاد، $r \geq \sigma$ ، برهمنش‌های بین مولکولی سهمی در تابع $c(r)$ دارند و زمانیکه دما و چگالی پایین باشد قسمت مثبت DCF شبیه تابع f -مایر رفتار می‌کند با این تفاوت که مقدارش کوچک‌تر است. بنابراین عبارت ریاضی مشابهی برای تابع $c(r)$ در چگالی‌های پایین و بالا در نظر گرفته می‌شود، $\exp(-\beta\phi(r))$ ، بجز این که در فواصل $\sigma < r < \infty$ از پتانسیل جفت مؤثر بجای پتانسیل جفت مجزا استفاده می‌کنیم. به طور کلی در این روش فرض شده است که فرم تحلیلی پتانسیل جفت مؤثر مشابه جفت مجزای آن است که در چگالی‌های بالا معقول است چون در چگالی‌های بالا مولکول به طور یکنواخت و متقارن به وسیله‌ی نزدیک‌ترین همسایه‌هایش احاطه می‌شود. حال این سوال مطرح می‌شود که از چه تابع پتانسیل جفتی استفاده کنیم؟

همان‌طور که گفته شد درین مدل‌های پتانسیل جفت موجود، مدل لنارد-جونز به علت اینکه واقعی بوده و در آن هر دو پارامتر بین مولکولی لحاظ شده، توسط بسیاری از محققین به کار گرفته می‌شود. همچنین نتایج حاصل از این مدل توافق بسیار نزدیکی با دینامیک مولکولی و روش‌های شبیه‌سازی دارد. و به عنوان مدل استاندارد در شبیه‌سازی مولکولی مورد استفاده عملی قرار می‌گیرد. بنابراین مدل برهمنش لنارد-جونز را به عنوان مدل پتانسیل جفت مورد نظر برای محاسبه تابع

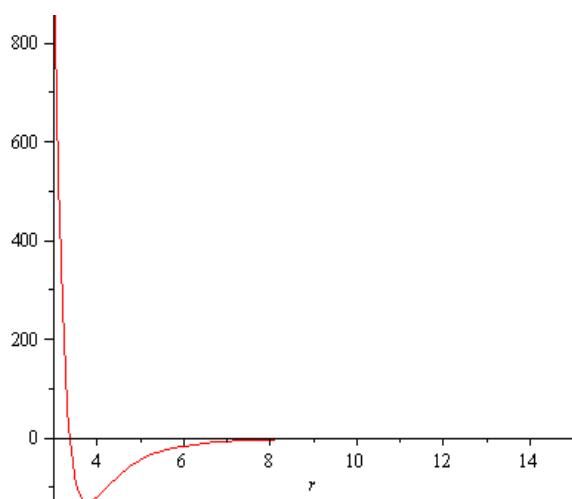
همبستگی مستقیم با پارامترهای بین مولکولی موثر در نظر می‌گیریم. نیروهای برهم‌کنش بین اتم‌های سیالات تک اتمی نظیر کریپتون و زنون را می‌توان توسط مدل پتانسیل برهم‌کنش لنارد-جونز با پارامترهای وابسته به دما و چگالی به جای استفاده از پارامترهای مولکولی منزوی توصیف کرد [۱۱۳]. شکل (۲-۳) پتانسیل لنارد-جونز نوع (۶۰۶) را برای یک سیال نوعی نشان می‌دهد.

اما با توجه به اینکه پتانسیل جفت منزوی ($r\phi$ ، به تنها یی و بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های سه تایی و بالاتر قادر به توصیف صحیح رفتار سیال چگال نمی‌باشد. ما در این تحقیق از پتانسیل جفت مؤثر ($r\phi_{eff}$)، بجای استفاده از پتانسیل جفت تنها ($r\phi$ ، برای در نظر گرفتن اثرات محیط و به ویژه سهم برهم‌کنش‌های چندذره ای استفاده کرده‌ایم. یعنی همان مدل پتانسیل لنارد-جونز (۶۰۶) را بدون هیچ تغییری در شکل ریاضی آن فرض کرده، با این تفاوت که پارامتر بین مولکولی مدل (ϵ)، وابسته به دما و چگالی است. بنابراین با تعریف پتانسیل مؤثر برای سیستم

خواهیم داشت:

$$\phi_{eff,LJ}(r) = 4\epsilon_{eff} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (12-3)$$

که ϵ_{eff} پارامتر بین مولکولی موثر سیستم می‌باشد. که سهم اثرات محیط و سایر برهم‌کنش‌ها در آن لحاظ شده است.



شکل (۲-۳) :تابع پتانسیل جفت لنارد-جونز (۶۰۶) برای سیال آرگون در σ و ϵ مشخص.

به دلیل این که تابع $c(r)$ سیال واقعی در حالت‌های ترمودینامیکی مختلف شیب تنگی را در $r \approx \sigma$ نشان می‌دهد و نتایج نشان می‌دهد که موقعیت این شیب تنگ با شرایط ترمودینامیکی سیستم، تغییر چندانی نمی‌کند [۲۰]. بنابراین فرض می‌کنیم که σ تابعیت دما و چگالی ندارد، یعنی در واقع $\sigma_{eff} = \sigma$ است. بنابراین تنها یک کمیت ناشناخته در معادله (۱۲-۳) وجود دارد که همان عمق چاه پتانسیل مؤثر، ϵ_{eff} ، است. برای به دست آوردن ϵ_{eff} از ضریب کشیدگی که به وسیله‌ی معادله LIR به دست می‌آید، یعنی معادلات (۲-۳) و (۳-۳) و (۷-۳) استفاده می‌کنیم به طوری که:

$$B_r = 1 + 3A''\rho^2 - \frac{3A'}{RT}\rho^2 + \frac{5B'}{RT}\rho^4 = 1 - 4\pi\rho \left[\int_0^\sigma (a + br) r^2 dr + \int_\sigma^\infty \exp(-4\beta\epsilon_{eff} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] - 1) r^2 dr \right] \quad (13-3)$$

با حل معادله (۱۳-۳) می‌توان برای هر حالت ترمودینامیکی ϵ_{eff} را به دست آورد و در نهایت شکل کلی DCF به صورت زیر بیان می‌شود:

$$c(r) = \begin{cases} a + br & r < \sigma \\ \exp(-\beta\phi_{eff}) - 1 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (14-3)$$

در این تحقیق ما چنین محاسباتی را برای سیال کریپتون و زنون انجام دادیم. در هر حالت ترمودینامیکی ضریب کشیدگی را به صورت تجربی با استفاده از داده‌های $p v T$ سیال و همچنین به صورت تئوری با استفاده از معادله حالت سیال کریپتون و استفاده از معادله حالت LIR به دست آورده و با استفاده از معادلات (۱۱-۳) و (۱۰-۳) مقادیر پارامترهای a و b را به دست می‌آوریم. سپس مقادیر a و b و σ را برای به دست آوردن مقدار ϵ_{eff} در معادله (۱۳-۳) جایگذاری کردیم. در نهایت مقادیر a ، b ، σ و ϵ_{eff} به دست آمده را برای به دست آوردن DCF در هر حالت ترمودینامیکی در معادلات (۹-۳) و (۱۰-۳) جایگذاری می‌نمائیم.

۴-۳-پیش‌بینی رفتار فاکتور ساختار بر اساس مدل ارائه شده برای تابع $c(r)$

برای محاسبه‌ی $S(k)$ ، بایستی برای تمام حالات ترمودینامیکی سیستم ابتدا تابع همبستگی مستقیم را از معادله‌ی (۲۲-۳) محاسبه نموده و سپس آنرا به $c(k)$ ، تبدیل فوریه‌ی $c(r)$ تبدیل نمائیم. پس از آن از طریق رابطه‌ی OZ ، معادله‌ی (۶۸-۲)، مقدار $S(k)$ را به دست می‌آوریم. نکته قابل توجه در محاسبه‌ی $c(r)$ این است که بایستی پارامتر بین مولکولی پتانسیل مؤثر، و همچنین ثابت‌های a و b در هر دما و چگالی مشخص شوند. لازم به یادآوری است که σ قطر ایزوله در نظر گرفته شده است. بنابراین با مشخص شدن پارامترهای بین مولکولی مؤثر در هر دما و چگالی می‌توان تابع $c(r)$ و بعد تبدیل فوریه‌ی آن، $c(k)$ را محاسبه و سپس با استفاده از معادله‌ی OZ و یک نرمافزار مناسب می‌توان تابع $S(k)$ را محاسبه نمود.

همان‌طور که قبلاً نیز بیان شد ویژگی توابع تبدیل فوریه در این است که اگر خطاهای کوچکی در به دست آوردن تابع $c(r)$ از مدل ارائه شده وجود داشته باشد، این خطاهای در تبدیل فوریه‌ی تابع $c(r)$ ، یعنی $S(k)$ ، و به تبع آن در $S(k)$ بزرگتر^۱ جلوه می‌کنند. بنابراین با بررسی تابع $S(k)$ می‌توانیم صحت مدل خود را ارزیابی نمائیم.

۴-۵-پیش‌بینی پارامتر طول همبستگی بر اساس مدل ارائه شده

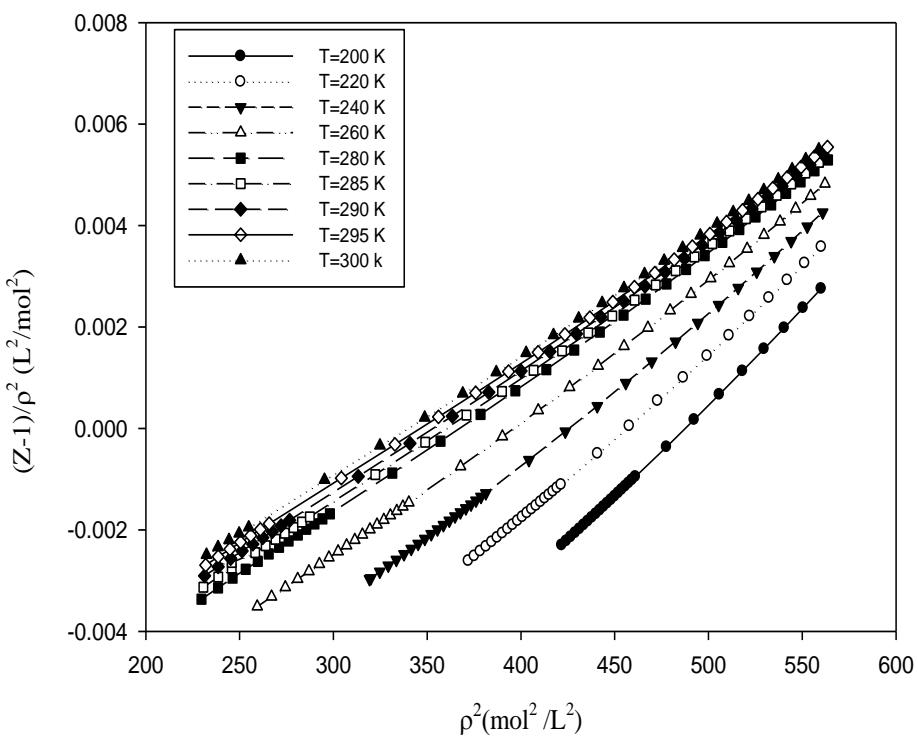
همان‌طور که در فصل دوم بیان شد با نزدیک شدن حالت ترمودینامیکی سیال به نقطه بحرانی از هر سو، برد همبستگی بین ذرات سیستم به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد به طوری که برهمنکش بین مولکولی برد کوتاه تأثیر چندانی بر رفتار سیستم در این ناحیه ندارند. در این شرایط، ζ که ناشی از رفتار تجمعی مولکول ها یا اتم‌های سیستم است از تابع $S(k)$ در k کم به دست می‌آید. بنابراین برای به دست آوردن این کمیت با نظری به معادله‌ی (۷۵-۲)، متوجه می‌شویم ابتدا بایستی ضرایب c_2 و $S(0)$ را به دست آوریم تا بتوانیم پارامتر ζ را تعیین کنیم. پس مرحله‌ی اول تعیین ضریب

^۱ - Exaggerate

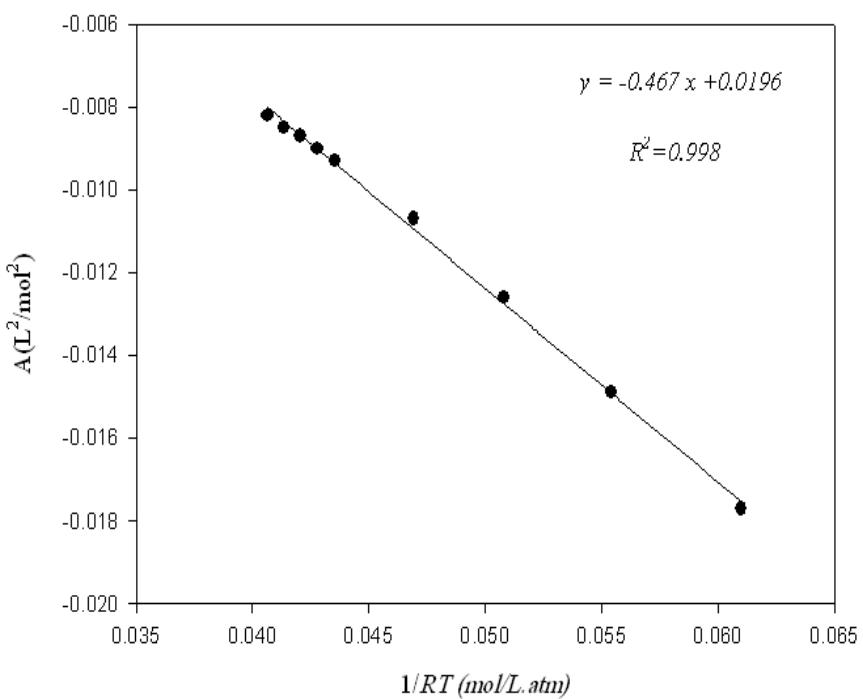
c_2 است. به همین منظور با توجه به معادله‌ی (۷۶-۲)، منحنی $\lambda(k)$ بر حسب k را رسم کرده سپس با استفاده از مناطقی که k در منحنی فوق خطی است می‌توان ضرایب c_2 و c_3 را به ترتیب از عرض از مبدأ و شیب خط به دست آورد. برای به دست آوردن $S(0)$ هم می‌توان از $(0)S$ تجربی استفاده کرد (معادله‌ی (۷۰-۲)) و هم می‌توان از معادله‌ی (۶۹-۲) آنرا به صورت تئوری تعیین کرد. در نهایت با در اختیار داشتن این دو کمیت طول همبستگی محاسبه می‌شود.

۳-۶- محاسبه $S(k, c(r))$ و λ برای سیالات تک اتمی زنون و کریپتون

پس از ذکر مراحل کار، حال می‌خواهیم برای سیال زنون و کریپتون، پارامترهای بین مولکولی تابع همبستگی مستقیم را گزارش کرده و تابع $c(r)$ را محاسبه کنیم. اما قبل از آن بایستی ثابت‌های معادله‌ی LIR را همان‌طور که در بخش (۱-۶) بیان کردیم، به دست آوریم. بنابراین مراحل کار و نمودارهای مورد نیاز برای به دست آوردن این ثابت‌ها در سیال زنون را ذکر می‌کنیم. اولین نمودار Z/ρ^1 بر حسب r^m است که با استفاده از آن ثابت‌های A و B معین و سپس با رسم نمودار A بر حسب $1/RT$ ثابت مورد نیاز ما یعنی "محاسبه می‌گردد. این مراحل برای سیال زنون به ترتیب در شکل‌های (۳-۳) و (۴-۳) نشان داده می‌شود.



شکل (۳-۳): نمودار $Z-1/\rho^2$ بر حسب ρ^2 به دست آمده از اطلاعات pVT گاز زنون.



شکل (۴-۳): نمودار A بر حسب $1/RT$ برای سیال زنون.

نتایج محاسبه شده برای ثابت‌های معادله‌ی LIR در جداول (۱-۳) و (۲-۳) آورده شده است.

جدول (۱-۳) مشخصات سیال کریپتون

T_c	۲۰۹/۴۸ K
T_{Boyle}	۵۶۹/۶۱ K
ρ_c	۱۰/۸۴۷ (mol/L)
ρ_{Boyle}	۱۹/۵۲۵ (mol/L)
σ	۳/۸۲۷ (\AA)
ثابت‌های معادله‌ی LIR	
A''	۶/۷۰۵ * $10^{-۲}$ (L^2/mol^2)
A'	۲/۰۲۳ * $10^{-۱}$ ($\text{L}^3\text{atm/mol}^3$)
B'	۱/۵۰۹ * $10^{-۴}$ ($\text{L}^5\text{atm/mol}^{-۵}$)

جدول (۲-۳) مشخصات سیال زنون

T_c	۲۸۹/۷۶۵ K
T_{Boyle}	۷۹۲/۸۱ K
ρ_c	۸/۴۷۷ (mol/L)
ρ_{Boyle}	۱۵/۲۵۸ (mol/L)
σ	۴/۰۹۹ (\AA)
ثابت‌های معادله‌ی LIR	
A''	۱/۹۶ * $10^{-۲}$ (L^2/mol^2)
A'	۴/۶۷۰ * $10^{-۱}$ ($\text{L}^3\text{atm/mol}^3$)
B'	۴/۷۶ * $10^{-۴}$ ($\text{L}^5\text{atm/mol}^{-۵}$)

بر اساس مدلی که برای تابع همبستگی مستقیم ذکر گردید. جدول (۳-۳) نتایج محاسبات انجام شده برای سیال کریپتوون در دمای $K = 210$ و برای محدودهی چگالی $14/430 \text{ mol/L} - 27/833 \text{ mol/L}$ که شرایط ترمودینامیکی نزدیک بحرانی و فوق بحرانی است را نشان می‌دهد. همچنین جدول (۴-۳) نتایج این محاسبات را برای سیال زنون در دمای $K = 290$ و محدودهی چگالی $11/434 \text{ mol/L} - 21/838 \text{ mol/L}$ نمایش می‌دهد.

جدول (۳-۳). ثابت‌های قسمت اول معادله (۱۴-۳) (سهم مغزی تابع $c(r)$) برای سیال کریپتون در $K = ۲۱۰$

$\rho(\text{mol/L})$	a	$b(\text{A}^{-1})$
۱۴/۴۳۰	-۱/۰۰۹	۰/۰۰۲
۱۶/۰۹۴	-۴/۰۲۸	۰/۷۹۱
۱۷/۰۸۳	-۵/۰۵۱	۱/۰۵۸
۱۸/۱۳۴	-۵/۹۷۵	۱/۳۰۰
۱۹/۶۷۶	-۷/۱۳۱	۱/۶۰۲
۲۰/۱۰۰	-۷/۴۲۹	۱/۶۸۰
۲۱/۸۰۱	-۸/۴۵۳	۱/۹۴۷
۲۲/۵۲۳	-۹/۰۶۸	۲/۱۰۸
۲۳/۴۶۲	-۹/۸۹۰	۲/۲۷۱
۲۴/۶۷۹	-۱۰/۴۹۸	۲/۴۸۲
۲۵/۵۸۵	-۱۱/۱۰۲	۲/۶۴۰
۲۶/۶۶۹	-۱۱/۸۳۲	۲/۸۳۰
۲۷/۸۳۳	-۱۲/۶۲۵	۳/۰۳۸

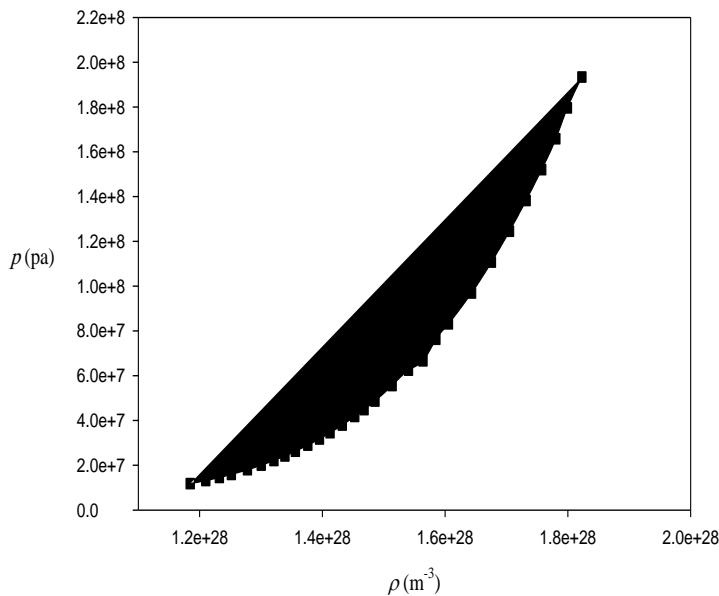
جدول (۳-۴) . ثابت‌های قسمت اول معادله (۳-۴) (سهم مغزی تابع $c(r)$) برای سیال زنون در $T=290\text{ K}$

$\rho(mol/L)$	a	$b(A^{-1})$
۱۱/۴۳۴	-۱/۸۰۱	۰/۱۹۵
۱۲/۴۳۱	-۴/۳۷۷	۰/۸۲۴
۱۳/۰۵۸	-۵/۳۱۲	۱/۰۵۲
۱۳/۷۶۸۰	-۶/۱۵۴	۱/۲۵۷
۱۴/۶۲۹	-۷/۰۲۶	۱/۴۷۰
۱۴/۹۴۱	-۷/۳۲۰	۱/۵۴۲
۱۵/۲۱۰	-۷/۵۶۷	۱/۶۰۲
۱۵/۴۴۷	-۷/۷۸۰	۱/۶۵۴
۱۵/۶۶۰	-۷/۹۷۰	۱/۷۰۰
۱۵/۸۵۳	-۸/۱۴۰	۱/۷۴۲
۱۶/۰۳۲	-۸/۲۹۶	۱/۷۸۰
۱۶/۱۹۷	-۸/۴۳۹	۱/۸۱۵
۱۶/۳۵۲	-۸/۵۷۳	۱/۸۴۷
۱۶/۶۳۳	-۸/۸۱۴	۱/۹۰۶
۱۷/۷۰۰	-۹/۷۲۰	۲/۱۲۷
۱۸/۴۶۱	-۱۰/۳۶۴	۲/۲۸۴
۲۱/۰۳۹	-۱۲/۵۷۳	۲/۸۲۴
۲۱/۸۳۸	-۱۳/۲۷۶	۲/۹۹۵

از آنجائی که ما در این پایان نامه برای بررسی برهمنش‌های سیالات تک اتمی (به طور ویژه زنون)، بایستی پارامتر طول همبستگی را محاسبه نمائیم. و همان‌طور که ذکر گردید این پارامتر در نواحی نزدیک نقطه‌ی بحرانی دارای رفتاری ویژه و جالب توجه است لذا مشاهده می‌شود که دمای انتخاب شده و همچنین محدوده‌ی چگالی منتخب به گونه‌ای است که ما را در رسیدن به این هدف یاری کند.

کمیت بعدی که برای به دست آوردنتابع $c(r)$ بایستی محاسبه شود، ϵ_{eff} است همان‌طور که از معادله‌ی (۱۳-۳) مشخص است برای تعیین ϵ_{eff} ضروری است که ضریب کشیدگی کاهش یافته را محاسبه نمائیم. برای این‌کار دو راه پیش رو داریم، اول محاسبه‌ی B_r از طریق تجربی است که در این روش با استفاده از اطلاعات $pV T$ گاز، نمودار فشار بر حسب چگالی را رسم کرده، طبق معادله‌ی زیر شبیه را تعیین و با استفاده از آن ضریب کشیدگی محاسبه می‌شود. اما همان‌طور که در شکل (۵-۳) مشخص است شبیه منحنی فشار بر حسب چگالی در هر محدوده از چگالی متفاوت خواهد بود بنابراین انتخاب محدوده صحیح برای تعیین شبیه دشوار بوده و بایستی از شبیه متوسط استفاده کرد.

$$B_r = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \quad (15-3)$$



شکل (۳-۵): نمودار فشار بر حسب حجم برای سیال کریپتون در $T=210\text{ K}$

اما روش دوم محاسبه‌ی B_r ، که روش ساده‌تری به نظر می‌رسد محاسبه به روش تئوری است.

بدین منظور با ایستی از معادله حالت گاز بهره گرفته، عبارت $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$ را محاسبه نموده در معادله‌ی

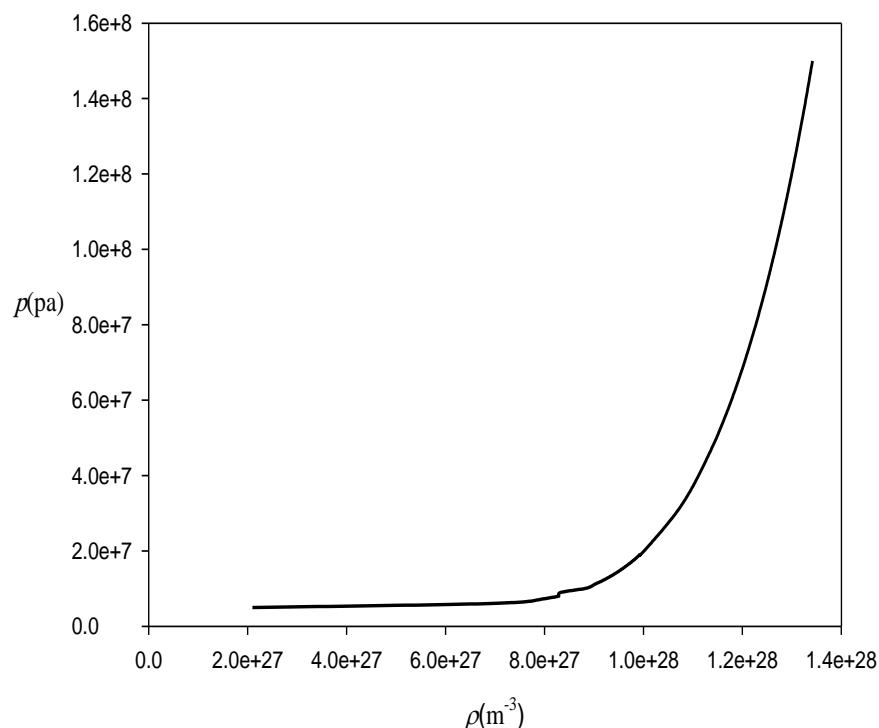
(۳-۱۵) قرار دهیم تا ضریب کشیدگی کاهش یافته تعیین شود. مزیت روش دوم در این است که

می‌توان در هر چگالی شیب را محاسبه نمود و نیازی به استفاده از شیب متوسط نیست.

ما در این تحقیق در بررسی سیال زنون و کریپتون B_r را هم به طور تجربی و هم به صورت تئوری محاسبه نموده و از آنجا با به کار بردن یک برنامه‌ی نرم افزاری ϵ_{eff} رامحاسبه نمودیم، که نتایج در جداول بعدی ذکر خواهد شد.

از آنجا که برای سیال کریپتون معادله حالت دقیق آنرا در اختیار داشتیم محاسبه‌ی B_r را با استفاده از روش تئوری انجام دادیم، که نتایج به دست آمده برای B_r و ϵ_{eff} در جدول (۳-۵) ذکر شده است. بررسی برای سیال زنون را به طور گسترده‌تر و با ضریب کشیدگی که هم از روش تجربی و هم به صورت تئوری (با استفاده از معادله حالت LIR) به دست آمده پارامتر ϵ_{eff} را محاسبه کردیم، که نتایج در جداول (۶-۳) و (۷-۳) گزارش شده است.

برای نتایجی که در جدول (۶-۳) گزارش شده است از ضریب کشیدگی کاهش یافته‌ی تجربی استفاده کردیم. بدین منظور فشار بر حسب حجم را در شکل (۶-۳) رسم نموده با یک معادله خط نمایی فیت کردیم. شیب را، $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$ ، با مشتق گیری از معادله‌ی حاصل تعیین و با جایگذاری در معادله‌ی (۱۵-۳) نتایج زیر به دست آمد.



شکل (۶-۳) نمودار فشار بر حسب حجم به منظور به دست آوردن B_r تجربی برای سیال زنون در K

جدول (۳-۵) ضریب کشیدگی کاهش یافته و ε_{eff} برای سیال کربپتون در $T=210\text{ K}$

$\rho(mol/L)$	B_r	$\frac{\varepsilon_{eff}}{k}(K)$
۱۴/۴۳۰	۰/۰۹۱	۱۰۱/۹۷
۱۶/۰۹۴	۰/۳۱۲	۱۳۸/۴۶
۱۷/۰۶۳	۰/۵۴۱	۱۴۶/۵۴
۱۸/۱۳۴	۰/۹۱۱	۱۵۰/۷۳
۱۹/۶۷۶	۱/۷۲۴	۱۵۰/۳۸
۲۰/۱۰۰	۲/۰۲۰	۱۴۹/۰۵
۲۱/۶۰۱	۳/۳۴۶	۱۴۰/۴۲
۲۲/۵۲۳	۴/۴۱۴	۱۳۱/۸۰
۲۳/۴۶۲	۵/۷۲۷	۱۲۰/۱۷
۲۴/۶۷۹	۷/۸۰۴	۱۰۰/۳۷
۲۵/۵۸۵	۹/۶۵۱	۸۱/۷۰
۲۶/۶۶۹	۱۲/۲۲۶	۵۴/۳۱
۲۷/۸۳۳	۱۵/۴۶۶	۱۷/۶۷

جدول (۳-۶) ضریب کشیدگی کاهاش یافته به دست آمده از روش تجربی و ε_{eff} برای سیال زنون در $T=290\text{ K}$

$\rho(mol/L)$	B_r	$\frac{\varepsilon_{eff}}{k}(K)$
۱۱/۴۳۴	۰/۰۹۵	۱۵۸/۴۲۱
۱۲/۴۳۱	۰/۱۲۸	۲۰۵/۷۹۴
۱۳/۰۵۸	۰/۱۵۵	۲۲۱/۰۷۰
۱۳/۷۶۸	۰/۱۹۲	۲۳۳/۹۷۸
۱۴/۶۲۹	۰/۲۴۹	۲۴۶/۵۷۶
۱۴/۹۴۱	۰/۲۷۳	۲۵۰/۶۵۵
۱۵/۲۱۰	۰/۲۹۶	۲۵۴/۰۱۵
۱۵/۴۴۷	۰/۳۱۸	۲۵۶/۸۷۶
۱۵/۶۶۰	۰/۳۳۹	۲۵۹/۳۸۰
۱۵/۸۵۳	۰/۳۶۰	۲۶۱/۶۰۰
۱۶/۰۳۲	۰/۳۷۹	۲۶۳/۶۰۳
۱۶/۱۹۷	۰/۳۹۹	۲۶۵/۴۲۷
۱۶/۳۵۲	۰/۴۱۸	۲۶۷/۱۰۷
۱۶/۶۳۳	۰/۴۵۵	۲۷۰/۰۹۴
۱۷/۷۰۰	۰/۶۲۷	۲۸۰/۷۳۶
۱۸/۴۶۱	۰/۷۸۸	۲۸۷/۶۷۴
۲۱/۰۳۹	۱/۷۱۳	۳۰۶/۳۲۹
۲۱/۸۳۸	۲/۱۷۸	۳۱۰/۰۷۹

جدول (۷-۳) ضریب کشیدگی کاهش یافته به دست آمده با استفاده از معادله‌ی LIR و ε_{eff} برای سیال زنون در $T=290\text{ K}$

$\rho(mol/L)$	B_r	$\frac{\varepsilon_{eff}}{k}(K)$
۱۴/۹۴۱	۰/۲۰۶	۲۵۲/۴۶۶
۱۵/۲۱۰	۰/۳۶۵	۲۵۲/۱۹۷
۱۵/۴۴۷	۰/۵۱۸	۲۵۱/۶۷۱
۱۵/۶۶۰	۰/۶۶۷	۲۵۰/۹۷۳
۱۵/۸۵۳	۰/۸۱۲	۲۵۰/۱۵۸
۱۶/۰۳۲	۰/۹۵۴	۲۴۹/۲۵۷
۱۶/۱۹۷	۱/۰۹۳	۲۴۸/۲۹۳
۱۶/۳۵۲	۱/۲۳۰	۲۴۷/۲۷۹
۱۶/۶۳۳	۱/۴۹۴	۲۴۵/۱۶۰
۱۷/۷۰۰	۲/۷۰۷	۲۳۳/۸۲۱
۱۸/۴۶۱	۳/۷۹۶	۲۲۲/۳۸۷
۲۱/۰۳۹	۹/۱۳۸	۱۵۹/۱۷۹
۲۱/۸۳۸	۱۱/۴۰۱	۱۳۰/۰۴۴

همان‌طور که مشخص است جداول بالا پارامترها را در یک دمای ثابت و در یک محدوده‌ی چگالی گزارش داده‌اند. حال تغییرات این پارامترها را با دما می‌سنجیم. نتایج در جدول (۸-۳) برای سیال زنون در چگالی مشخص و دمای‌های مختلف آورده شده است.

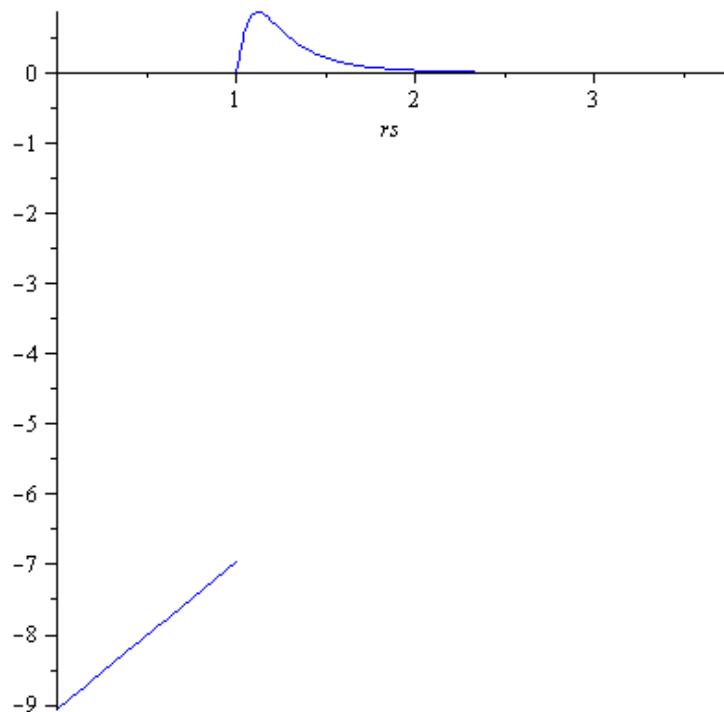
جدول (۳-۸) پارامترهای تابع $c(r)$ برای سیال زنون در (mol/L) و $b=1/602(A^{-1})$ ، $a=-7/567$ ، $\rho=15/208$ در دماهای مختلف.

$T(K)$	B_r	$\frac{\varepsilon_{eff}}{k}(K)$
۲۹۰	۰/۳۶۵	۲۵۲/۱۹۷
۲۹۵	۰/۵۹۶	۲۵۰/۲۸۰
۳۰۰	۰/۸۱۹	۲۴۸/۲۸۹
۳۰۵	۱/۰۳۵	۲۴۶/۲۲۶
۳۱۰	۱/۲۴۴	۲۴۴/۰۹۵
۳۱۵	۱/۴۴۶	۲۴۱/۸۹۷
۳۲۰	۱/۶۴۲	۲۳۹/۶۳۴

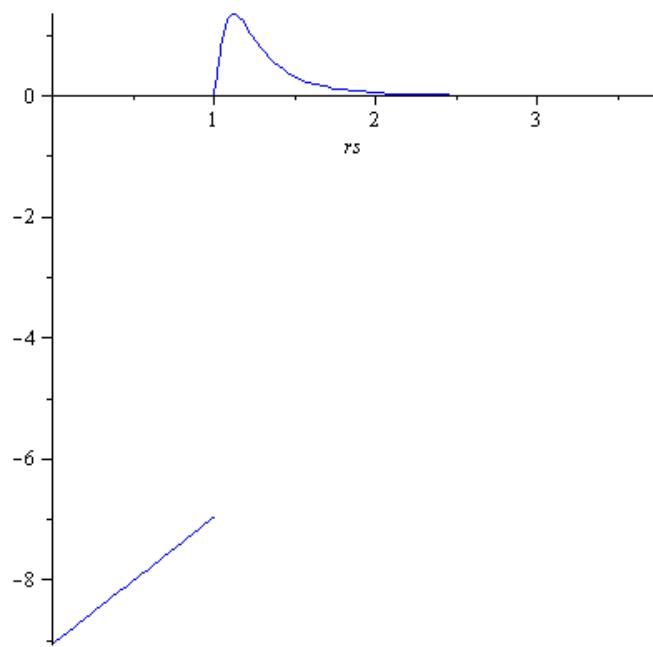
با توجه به مراحل فوق، ما تابع همبستگی مستقیم را برای سیال کریپتون در دمای ۲۱۰ درجهی کلوین و چگالی $22/523(mol/liter)$ با $3/827\text{\AA}^5$ در شکل (۳-۶) نشان داده‌ایم. برای رسم تابع فوق ابتدا با استفاده از اطلاعات حاصل از معادله حالت ضریب کشیدگی، و از آنجا پارامترهای مولکولی a و b را محاسبه نموده، $a=-9/068$ و $b=2/818(A^{-1})$ و سپس با استفاده از معادلهی $(3-13)\varepsilon_{eff}$ را به دست آورده، $K=\frac{\varepsilon_{eff}}{k}=131/8$ و از طریق حل معادلهی $(3-14)$ تابع $c(r)$ را بر حسب فاصلهی کاهش یافته، r^* ، رسم نمودیم. این مراحل عیناً برای هر دما و چگالی دیگر در محدودهای که معادله از اعتبار بیشتری برخوردار است، قابل انجام می‌باشد. همچنین می‌توان به طور مشابه، تابع $c(r)$ را بری هر سیال دیگر که اطلاعات pVT و یا معادلهی حالت آن معلوم باشد، به دست آورد.

برای مثال این تابع برای سیال زنون در در دمای ۲۹۰ درجهی کلوین و چگالی $b=1/197(mol/liter)$ با $\sigma=4/099\text{\AA}^5$ و ثابت‌های $a=-8/439$ و $K=16/814(A^{-1})$ در شکل (۳-۷) نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل‌های (۳-۷) تا (۳-۱۰) مشخص است،

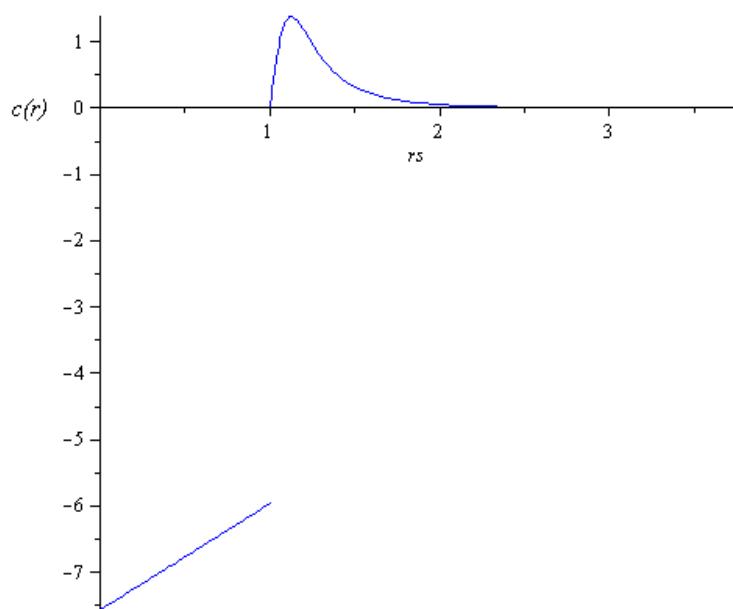
مدل مورد استفاده قادر است تا رفتار تابع همبستگی مستقیم را برای سیالات تک اتمی به خوبی نشان دهد. این تابع در قسمت معزی $r < \sigma$ دارای یک قسمت منفی است که در $r = \sigma$ با شیب تنیدی تغییر علامت می‌دهد و سپس در فاصله‌ی $r \geq \sigma$ به شکل تابع f -مایر تا حدود دو قطر مولکولی به صفر می‌کند. بنابراین رفتاری که در تابع $c(r)$ محاسبه شده توسط مدل مشاهده می‌شود با رفتار این تابع در سیالات واقعی که در شکل (۳-۱) نمایش داده شده است مشابه است.



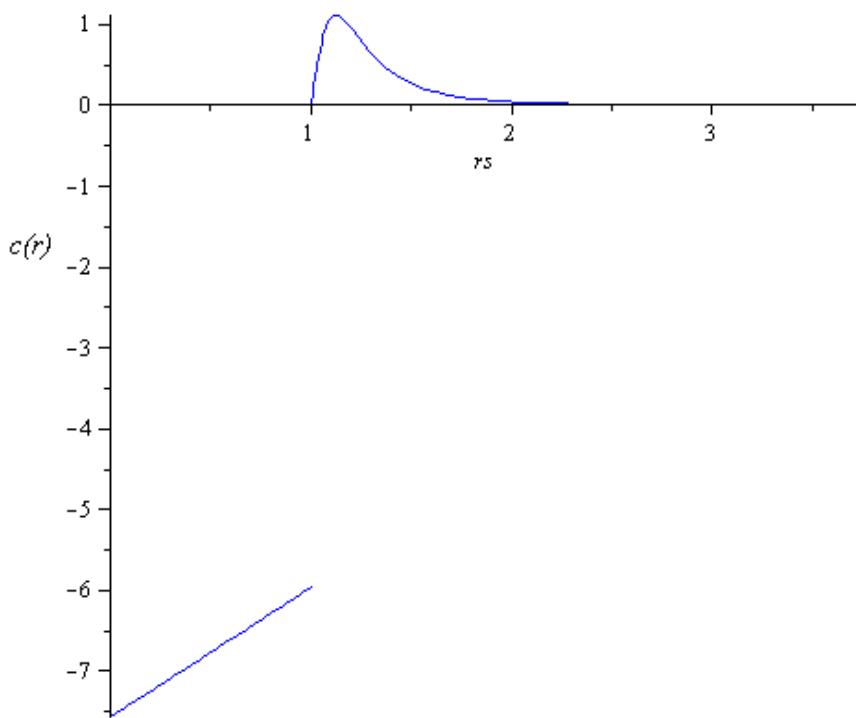
شکل (۳-۷) نمودار تابع $c(r)$ به دست آمده از مدل بر حسب فاصله کاهاش یافته برای سیال Kr در $T=210\text{ K}$ و $\rho=22/523\text{ (mol/lit)}$



شکل (۸-۳) نمودار تابع $c(r)$ به دست آمده از مدل بر حسب فاصله کاهاش یافته برای سیال Xe در $T=290\text{ K}$ و $\rho=16/1969\text{ (mol/lit)}$



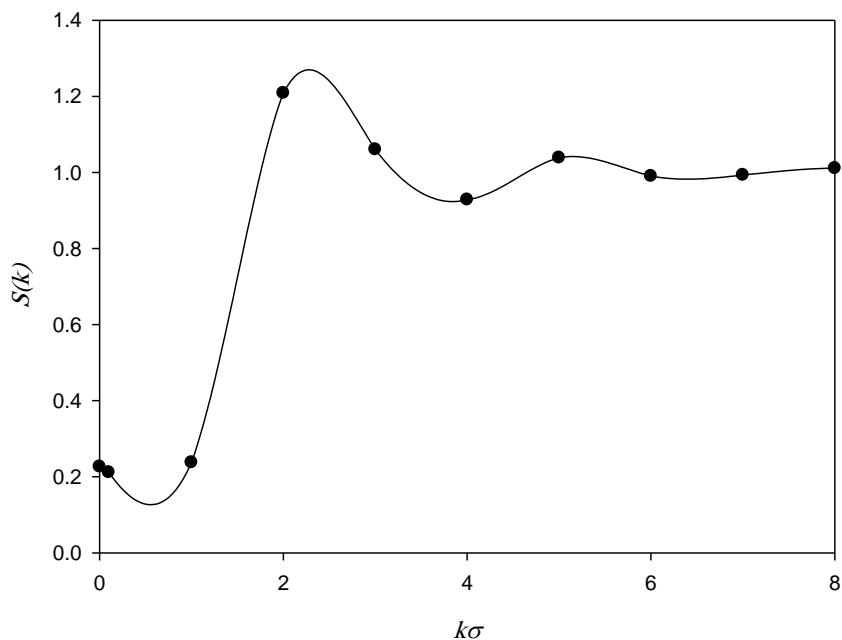
شکل (۹-۳) نمودار تابع $c(r)$ به دست آمده از مدل بر حسب فاصله کاهاش یافته برای سیال Xe در $T=290\text{ K}$ و $\rho=15/2098\text{ (mol/lit)}$



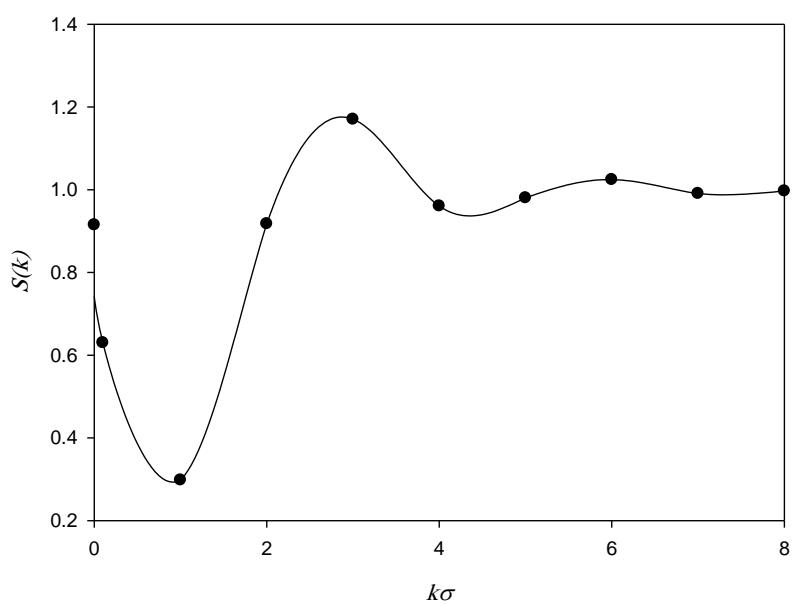
شکل (۳-۱۰): نمودار تابع $c(r)$ به دست آمده از مدل بر حسب فاصله کاوش یافته برای سیال Xe در $T=320\text{ K}$ و $\rho=15/20.98 \text{ (mol/lit)}$

در ادامه، صحت مدل خود را با پیش‌بینی $S(k)$ به ویژه $S(k)$ در k کم نشان می‌دهیم. زیرا همان‌طور که بیان کردیم اگر خطای کوچکی در به دست آوردن تابع $c(r)$ از مدل ارائه شده وجود داشته باشد، این خطاهای $S(k)$ در k کم بزرگتر جلوه می‌کنند.

بنابراین شکل‌های (۱۱-۳) و (۱۲-۳)، نمودارهای $S(k)$ را برای سیال کریپتون و زنون در همان چگالی و دمایی که تابع همبستگی مستقیم را برایشان رسم کردیم نشان می‌دهند.

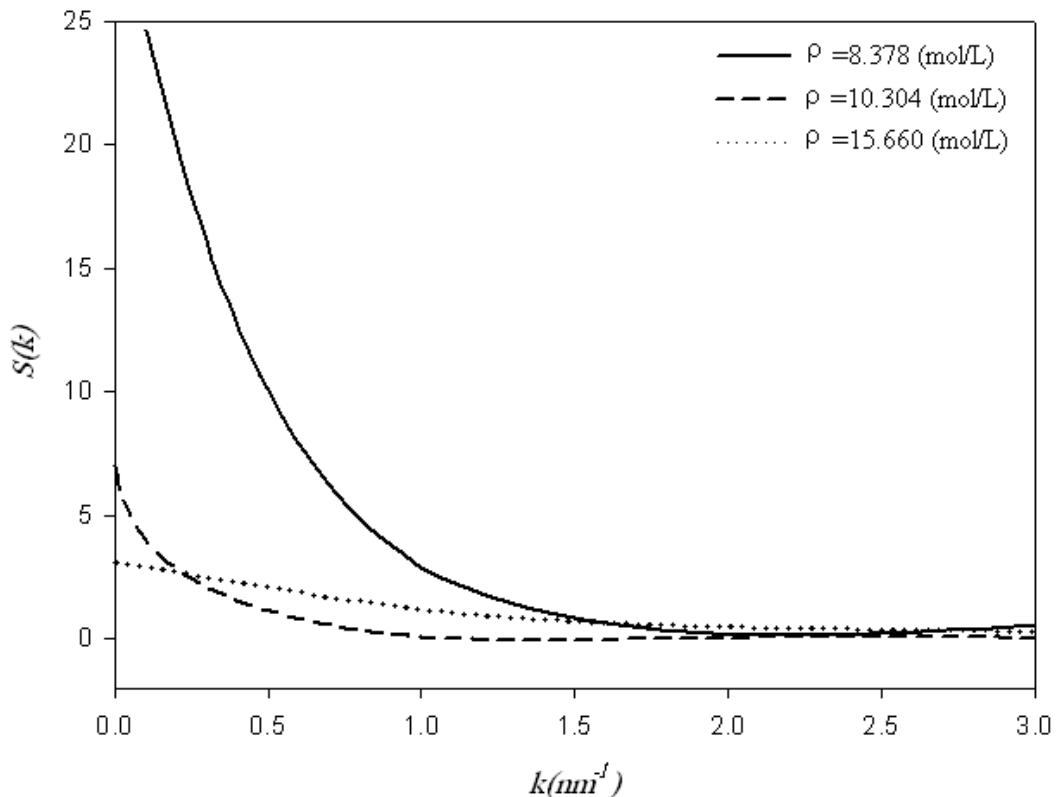


شکل (۱۱-۳) دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k کاهش یافته برای سیال Kr با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در $\rho=۲۲/۵۲۳$ (mol/lit) و $T=۲۱\cdot K$.

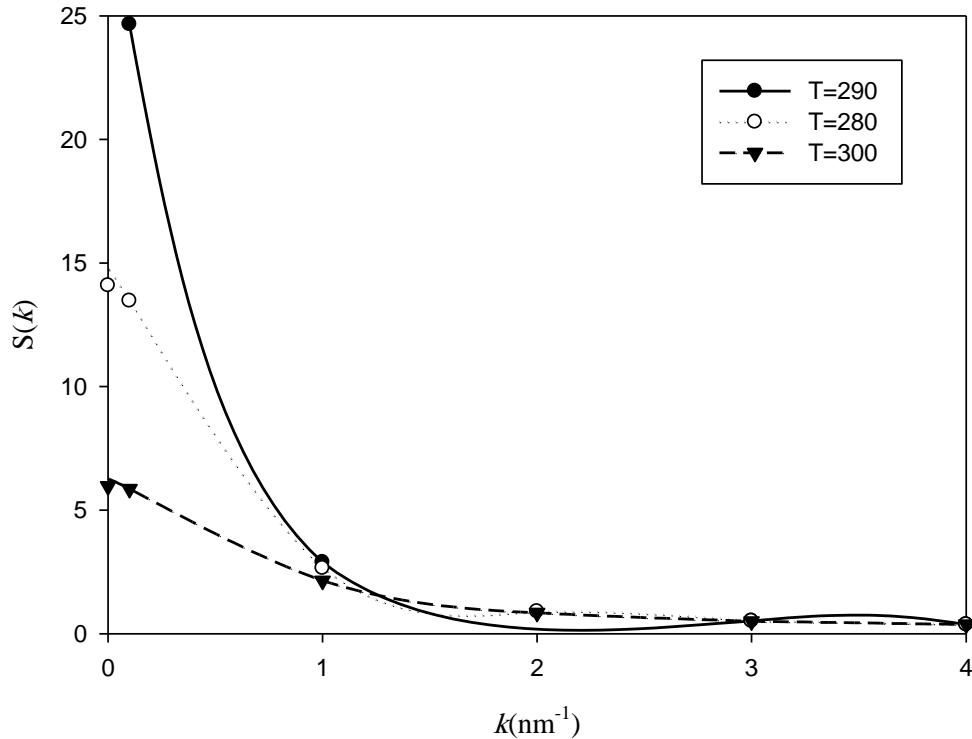


شکل (۱۲-۳) دیاگرام رفتار تابع $S(k)$ بر حسب k کاهش یافته برای سیال Xe با استفاده از تابع $c(r)$ مدل در $\rho=۱۶/۱۹۶۹$ (mol/lit) و $T=۲۹\cdot K$.

شکل‌های (۱۳-۳) و (۱۴-۳) رفتار $S(k)$ در k کم برای سیال زنون در نواحی دور و نزدیک از نقطه‌ی بحرانی نشان می‌دهد.



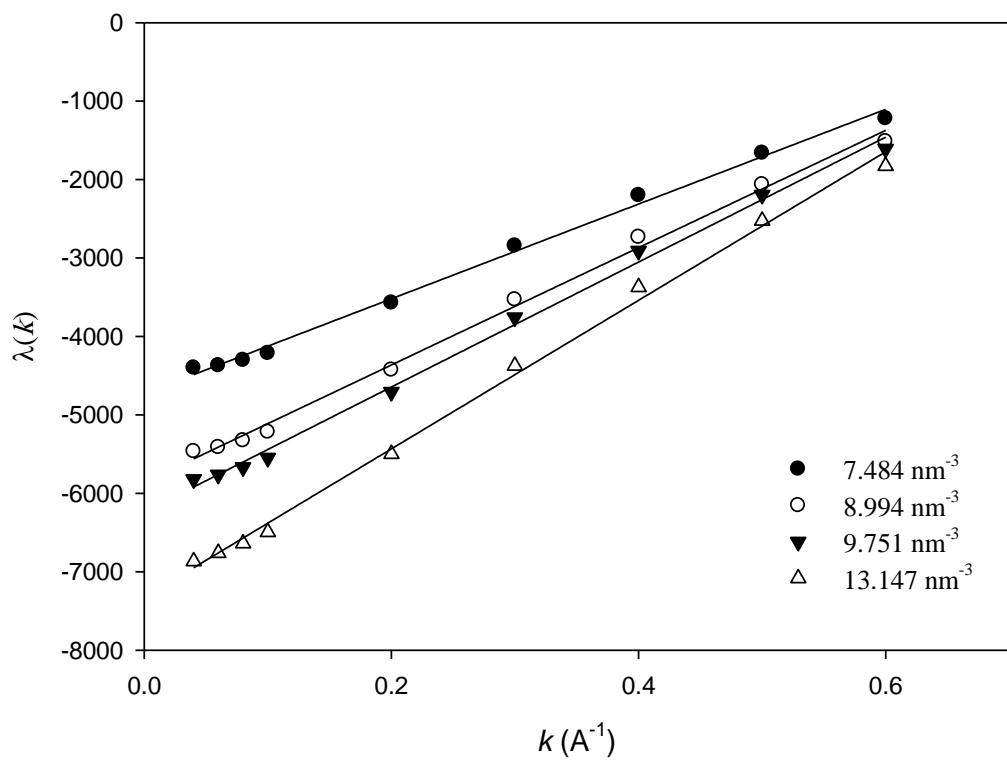
شکل (۱۳-۳) نمودار $S(k)$ در k کم برای سیال زنون در $T=۲۹۰K$ و چگالی‌های مختلف.



شکل (۱۴-۳): نمودار $S(k)$ در کم برای سیال زنون در $\rho = ۱/۳۷۸۳ \text{ mol/L}$ و دماهای مختلف.

وجود مینیمم در تابع $S(k)$ نشان دهندهٔ رفتار صحیح معادلهٔ OZ برای $S(k)$ است. بنابراین تابع (r) ارائه شده به درستی رفتار سیال را پیش‌بینی می‌کند. همچنین شکل‌های (۱۳-۳) و (۱۴-۳) به خوبی رفتار به بینهایت میل کردن فاکتور ساختار را در نزدیکی نقطهٔ بحرانی نشان می‌دهد. یعنی این مدل رفتار مجانبی $S(0)$ را در نواحی فوق بحرانی به خوبی نشان می‌دهد. همان‌طور که می‌دانیم $S(0)$ یک خاصیت ترمودینامیکی مهم برای سیالات فوق بحرانی است که با افت و خیز در ناحیهٔ بحرانی متناسب است.

کار بعدی ما محاسبهٔ پارامتر طول همبستگی است. بدین منظور ابتدا نمودار λ بر حسب k را رسم کردیم تا ضرایب c_2 و c_3 محاسبه شود. شکل (۱۵-۳) در این رابطه برای سیال زنون رسم شده است.



شکل (۱۵-۳) رسم تابع $\lambda(k)$ برای سیال فوق بحرانی زنون در همدمای ۲۹۰ کلوین در چهار چگالی مختلف.

جداول (۹-۳) و (۱۰-۳) ضرایب c_2 ، c_3 و طول همبستگی محاسبه شده را نشان می‌دهد.

جدول (۳-۹) ضرایب بسط (c) و پارامتر طول همبستگی برای سیال زنون در همدمای ۲۹۰ کلوین.

$\rho(\text{mol/L})$	$C_2(\text{\AA}^5)$	$C_3(\text{\AA}^6)$	$\xi(\text{\AA})$
۱۰/۱۰۴	-۳۰۰۵۶	۳۰۵۶۵	۵۳/۸۳۷
۱۱/۴۳۴	-۳۵۶۴/۵	۴۵۶۳/۶	۱۶/۱۱۲
۱۲/۴۳۱	-۴۷۲۸/۲	۶۰۳۹/۳	۱۶/۶۴۰
۱۳/۰۵۸	-۵۱۱۰/۷	۶۵۲۴/۲	۱۶/۱۲۶
۱۳/۷۶۸	-۵۴۳۶/۱	۶۹۳۷/۷	۱۵/۳۴۱
۱۴/۶۲۹	-۵۷۵۶/۸	۷۳۴۷/۴	۱۴/۷۷۵
۱۴/۹۴۱	-۵۸۶۰	۷۴۷۸/۷	۱۳/۹۰۱
۱۵/۲۱۰	-۵۹۴۵/۹	۷۵۸۸/۷	۱۳/۵۶۶
۱۵/۴۴۷	-۶۰۱۸/۶	۷۶۸۱/۵	۱۳/۲۷۹
۱۵/۶۶۰	-۶۰۸۳/۴	۷۷۶۵/۵	۱۳/۰۱۰
۱۵/۸۵۳	-۶۱۳۹/۳	۷۸۳۶/۳	۱۴/۷۷۲
۱۶/۰۳۲	-۶۱۹۰/۸	۷۹۰۲/۹	۱۲/۵۵۶
۱۶/۱۹۷	-۶۲۳۸/۱	۷۹۶۴/۴	۱۲/۳۵۶
۱۶/۳۵۲	-۶۲۸۰/۲	۸۰۱۷/۷	۱۲/۱۷۰
۱۶/۶۳۳	-۶۳۵۷/۵	۸۱۱۸/۴	۱۱/۸۳۷
۱۷/۷۰۰	-۶۶۲۸/۴	۸۴۷۰/۳	۱۰/۶۱۷
۱۸/۴۶۱	-۶۸۰۵	۸۷۰۴/۵	۹/۷۹۵
۲۱/۰۳۹	-۷۲۵۳/۵	۹۳۳۸/۲	۷/۳۲۳
۲۱/۸۳۸	-۷۳۲۸/۱	۹۴۷۰/۱	۶/۶۴۹

جدول (۳-۱۰) ضرایب بسط (k) و پارامتر طول همبستگی برای سیال کربپتون در همدماه ۲۱۰ کلوین

$\rho(\text{mol/L})$	$C_2(\text{\AA}^5)$	$C_3(\text{\AA}^6)$	$\xi(\text{\AA})$
۱۱/۸۱۱	-۷۸۴۵/۷	۸۷۶۴/۷	۲۵۳/۱۰۷
۱۲/۰۴	-۹۶۲۸/۱	۱۰۲۹۶	۲۱۵/۳۵۱
۱۲/۲۵۸	-۱۳۹۷۸	۱۴۵۱۸	۱۸۶/۲۹۹
۱۴/۴۳	-۲۲۰۵/۶	۲۵۸۷/۵	۱۴/۵۴۳
۱۶/۰۹۴	-۳۰۴۴/۹	۳۵۸۸/۱	۹/۷۲۷
۱۷/۰۶۳	-۳۲۱۱/۸	۳۷۹۸/۵	۷/۸۰۷
۱۸/۱۳۴	-۳۲۸۵/۵	۳۹۲۰	۶/۲۷۴
۱۹/۶۷۶	-۳۲۵۹/۹	۴۱۱۱/۲	۴/۷۳۲
۲۰/۱۰۰	-۳۲۰۴	۴۰۶۸/۱	۴/۳۸۰
۲۱/۶۰۱	-۲۹۱۶/۶	۳۸۴۴/۸	۳/۳۶۶
۲۲/۵۲۳	-۲۶۴۱/۵	۳۵۹۵/۹	۲/۸۴۸
۲۳/۴۶۲	-۲۲۹۸/۵	۳۲۹۰/۴	۲/۳۸۱
۲۴/۶۷۹	-۱۷۰۱/۱	۲۶۸۸/۹	۱/۷۹۹
۲۵/۵۸۵	-۱۲۰۴/۴	۲۳۱۸/۲	۱/۳۸۹
۲۶/۶۶۹	-۴۵۶/۴۷	۱۵۴۰/۳	۰/۷۸۱

ما در فصل بعدی ضمن مقایسه نتایج مدل با مقادیر تجربی قابل دسترس و همچنین مقایسه با نتایج سایر مدل‌های دیگر به ارزیابی نهایی مدل ارائه شده می‌پردازیم.

فصل چهارم

بحث و نتیجه‌گیری

همان طور که بیان شد مطالعه‌ی سیستم‌های چگال از اهمیت ویژه‌ای در ترمودینامیک آماری برخوردار است. ساختار سیالات چگال به طور عمده از نیروهای دافعه‌ی کوتاه برد تعیین می‌شوند، این در حالی است که نقش نیروهای جاذبه در تعیین ساختار سیستم در مقایسه با آن کمتر است. یکی از مهم‌ترین توابعی که با استفاده از آن برهم‌کنش‌های سیال قابل بررسی است فاکتور ساختار سیال است که به طور غیر مستقیم همبستگی بین ذرات موجود در سیال را نشان می‌دهد. فاکتور ساختار به طور تجربی با استفاده از پراکندگی اشعه- X و نوترون قابل اندازه‌گیری است. امروزه تلاش‌های فراوانی برای به دست آوردن این کمیت به صورت تئوری انجام می‌شود که در این راستا توجه ویژه‌ای به تابع همبستگی مستقیم وجود دارد زیرا این تابع شکل ریاضی ساده‌ای داشته و برای تمام نواحی ترمودینامیکی کوتاه برد باقی می‌ماند.

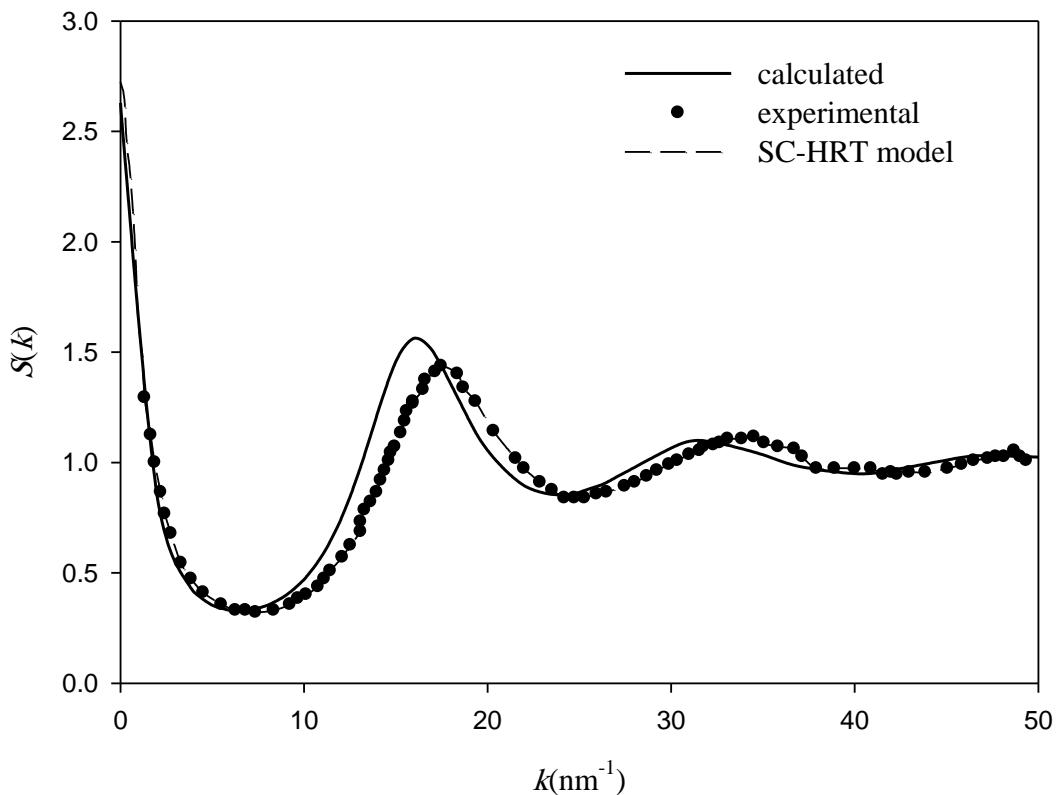
ما در این پایان نامه از یک مدل برای تابع همبستگی مستقیم استفاده کرده و ثابت‌های آن را در شرایط ترمودینامیکی مختلف به دست آوردیم. برای در نظر گرفتن اثرات محیط شامل برهم‌کنش‌های سه ذره‌ای و بالاتر از پتانسیل جفت مؤثر به جای پتانسیل جفت منزوی استفاده نمودیم. تأثیر محیط در پارامتر بین مولکولی عمق چاه پتانسیل مؤثر لحاظ شده و با استفاده از نرم افزار مناسب و اطلاعات pVT سیال در هر دما و چگالی قابل محاسبه است. از آنجا که می‌دانیم سهم مغزی تابع $c(r)$ وابسته به قطر مولکولی است لذا با توجه به شکل‌های (۳-۱۰) تا (۳-۷) سهم مغزی تابع $c(r)$ در حالت‌های ترمودینامیکی مختلف از تغییر قابل ملاحظه‌ای برخوردار نمی‌باشد، بنابراین در این مدل σ را در حالات ترمودینامیکی مختلف برابر قطر مولکولی منزوی در نظر می‌گیریم.

ما با استفاده از روش ارائه شده برای محاسبه تابع $c(r)$ ، فاکتور ساختار سیال را در دما و چگالی‌های مختلف به ویژه در ناحیه‌ی نزدیک به دمای بحرانی محاسبه نموده و رفتار فاکتور ساختار را در k کم مورد بررسی قرار دادیم. به دلیل آنکه فاکتور ساختار سیال به خطاهای کوچک در تابع $c(r)$ بسیار حساس است پیش‌بینی رفتار صحیح آن در ناحیه‌ی k کم قابل توجه است. همچنین از

آنجا که این مدل رفتار مجانبی ($S(k)$) در k کم را در ناحیه‌ی نزدیک به نقطه بحرانی سیال به خوبی نشان می‌دهد. پارامتر طول همبستگی را در هر حالت ترمودینامیکی محاسبه نمودیم. در نهایت با بررسی رفتار طول همبستگی در نواحی مختلف ترمودینامیکی (نزدیک به نقطه بحرانی) می‌توان تغییرات پارامترهای برهمنش بین مولکولی را در هر دما و چگالی محاسبه نمود و سعی می‌گردد یک رابطه‌ی تحلیلی برای پیش‌بینی پارامترهای بین مولکولی ارائه شود.

۱-۴- پیش‌بینی ($S(k)$) برای سیال زنون و کریپتون

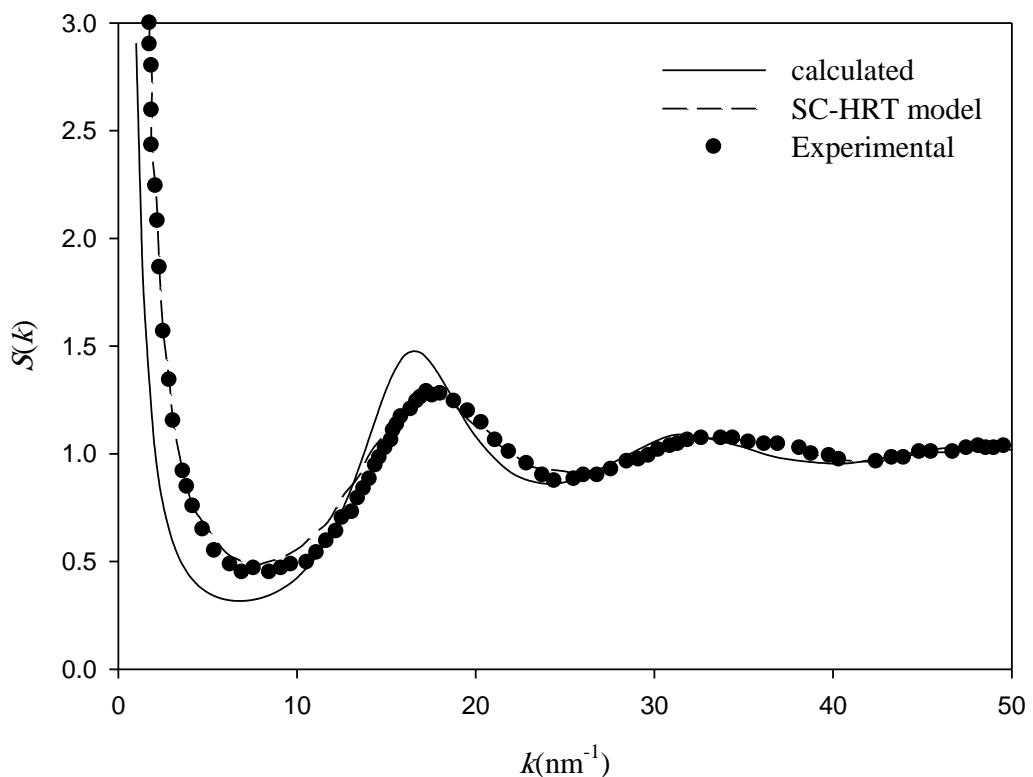
همانطور که در فصل قبل در شکل‌های (۱۱-۳) و (۱۲-۳) نشان داده شد فاکتور ساختار محاسبه شده از مدل برای سیال زنون و کریپتون به خوبی روند تغییرات فاکتور ساختار، به ویژه مقادیر و موقعیت مینیمها و قله‌ها را نشان می‌دهند. از اینرو در شکل (۱-۴) مقادیر به دست آمده برای فاکتور ساختار سیال کریپتون با مقادیر تجربی ($S(k)$) گزارش شده در مرجع [۳۹] همچنین مقادیر محاسبه شده از مدل SC-HRT مقایسه شده است. شکل (۱-۴) نشان می‌دهد که توافق خوبی بین نتایج حاصل از محاسبات، داده‌های تجربی و مدل SC-HRT وجود دارد. لذا مدل به کار گرفته شده به خوبی می‌تواند رفتار فاکتور ساختار را در حالت‌های ترمودینامیکی مختلف پیش‌بینی نماید.



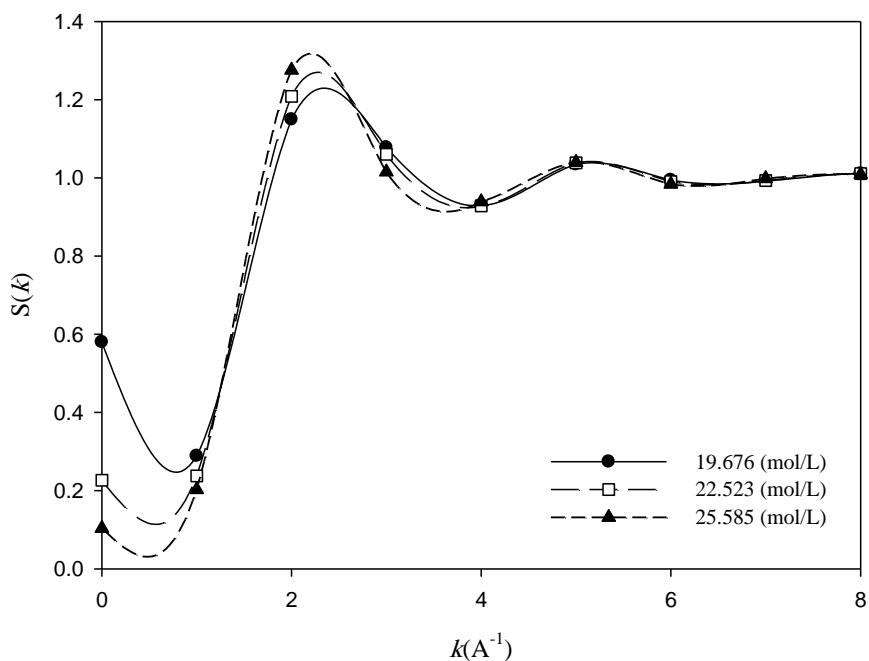
شکل (۴-۱) مقایسه‌ی رفتار فاکتور ساختار سیال کربپتون، به دست آمده از محاسبات، داده‌های تجربی [۳۹] و مدل SC-HRT در $T=218/18$ K و $\rho=15/83$ (mol/L) [۳۹]

محاسبات انجام شده برای نواحی مختلف ترمودینامیکی نشان می‌دهد که نتایج حاصل از مدل و داده‌های تجربی توافق خوبی خصوصاً در ناحیه k کم که از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، دارد که می‌تواند شاهدی بر کارایی روش ارائه شده باشد. در شکل (۴-۲) رفتار فاکتور ساختار سیال کربپتون با داده‌های تجربی و نتایج حاصل SC-HRT در دمای $K=218/18$ و چگالی $9/634$ (mol/L) مقایسه گردیده است که روند مشاهده شده از نتایج مدل با روند تغییرات داده‌های تجربی در ناحیه‌ی وسیعی از k از توافق خوبی برخوردار است، اما دلیل انحراف در نواحی k کم به چگونگی در نظر گرفتن برهمنش‌های بلند برد در مدل بستگی دارد. در نواحی ترمودینامیکی که مدل ارائه شده از اعتبار بیشتری برخوردار است این انحرافات کمتر است. به دلیل استفاده از رابطه‌ی LIR مدل ارائه شده در

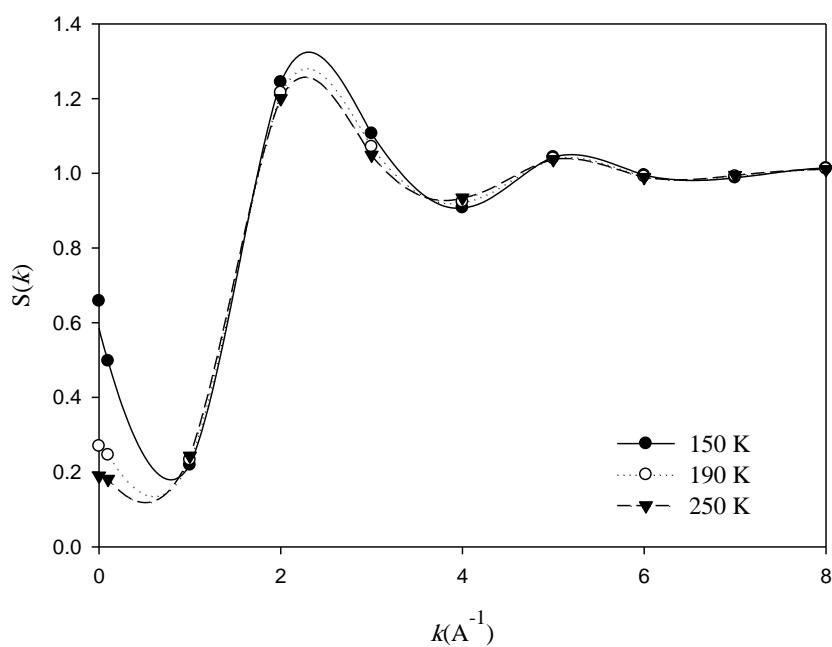
چگالی‌های بالا از نتایج قابل استنادی برخوردار است ولی هرچه میزان چگالی سیال کاهش می‌یابد میزان انحراف در مقادیر کمی نتایج افزایش می‌یابد. نتایج محاسبات انجام شده برای سیال زنون و سیال کریپتون در نواحی مختلف ترمودینامیکی حاکی از رفتار مشابه فاکتور ساختار سیال می‌باشد. به همین منظور رفتار فاکتور ساختار سیال زنون و کریپتون در دما و چگالی‌های مختلف در شکل‌های (۳-۶) تا (۴-۶) نشان داده شده است.



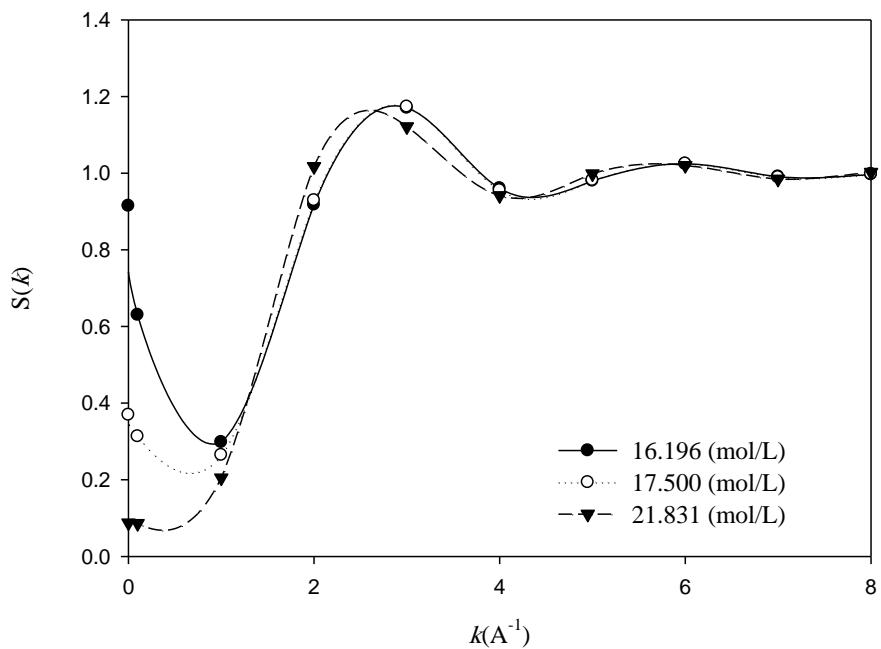
شکل (۴-۶) مقایسه رفتار فاکتور ساختار سیال کریپتون به دست آمده از محاسبات، داده‌های تجربی [۳۹] و مدل SC-HRT [۳۹]. در $T=218/18 \text{ K}$ و $\rho=9/634 \text{ mol/L}$.



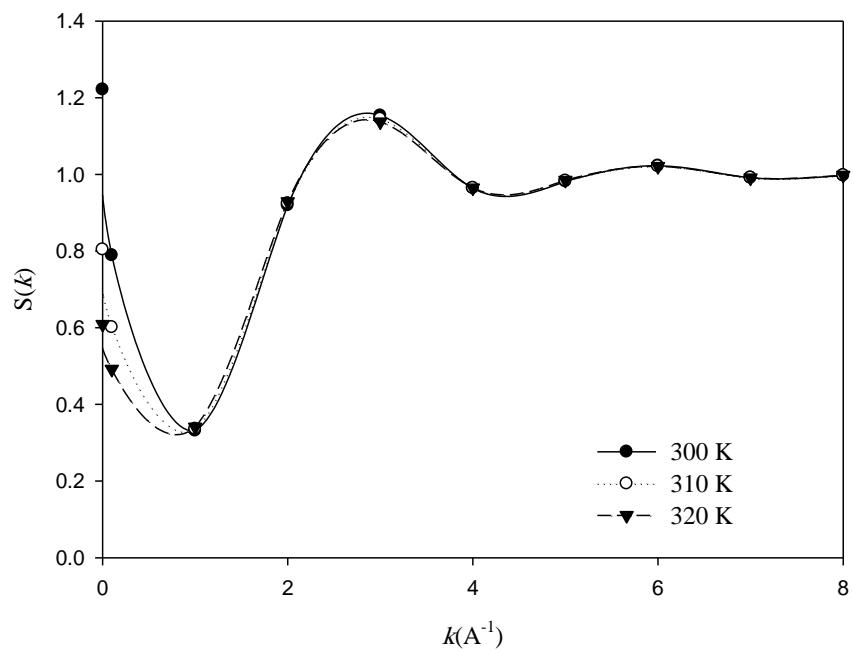
شکل (۴-۳) رفتار فاکتور ساختار سیال کریپتون در همدمای $T=210\text{ K}$ و چگالی‌های مختلف



شکل (۴-۴) بررسی رفتار فاکتور ساختار سیال کریپتون در هم حجم ($\rho=22/523\text{ mol/L}$) و دماهای مختلف.



شکل (۴-۵) بررسی رفتار فاکتور ساختار سیال زنون در همدمای $T=290\text{ K}$ و چگالی‌های مختلف.



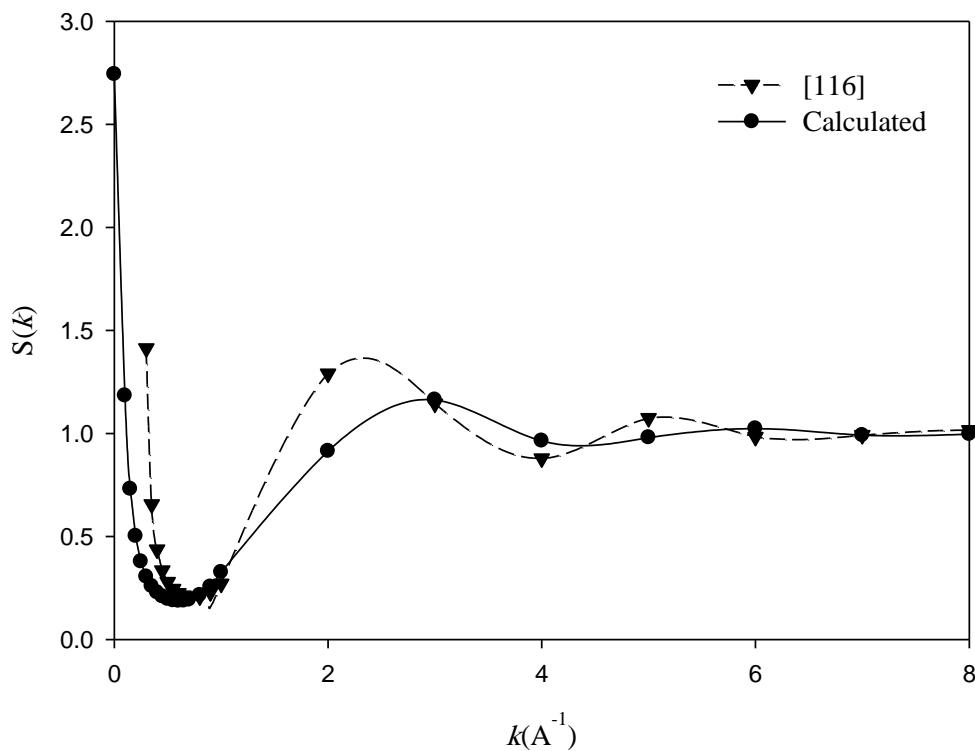
شکل (۴-۶) بررسی رفتار فاکتور ساختار سیال زنون در هم حجم $p=15/20.98 \text{ mol/l}$ و دماهای مختلف.

همان‌طور که در شکل‌های (۴-۳) تا (۶-۴) ملاحظه می‌شود مدل ارائه شده قادر به نشان دادن تغییرات $S(k)$ در k کم می‌باشد که روند تغییرات $S(k)$ مشاهده شده منطبق با روند قابل انتظار بوده و با افزایش چگالی در دمای ثابت، قله نمودارها به سمت مقادیر بالاتر و مینیم نمودارها به سمت مقادیر کمتر جابجا می‌شوند. دلیل این روند را می‌توان اینطور تشریح کرد که در k های کوچک‌تر نیروهای جاذبه نقش اصلی را ایفا می‌کنند. و از آنجا که با افزایش چگالی نیروهای دافعه دارای اهمیت بیشتری می‌شوند مقادیر فاکتور ساختار سیال متناسب با افزایش چگالی و کاهش نقش نیروهای جاذبه کاهش می‌یابد.

رفتار $S(k)$ در k کم در دما و چگالی‌های مختلف در شکل‌های (۳-۱۳) و (۳-۱۴) نشان می‌دهد که همچنین روند مشاهده شده مورد انتظار بوده و یکی از ویژگی‌های مهم این روش یعنی پیش‌بینی صحیح رفتار مجانبی $S(0)$ در ناحیه‌ی بحرانی سیال ملاحظه می‌گردد. در شکل (۳-۱۴) مشخص است که برای یک هم‌حجم فوق بحرانی با نزدیک شدن به دمای بحرانی مقدار $S(0)$ بسیار زیاد می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم خواص ترمودینامیکی سیال در نقطه بحرانی رفتار غیر عادی از خود نشان می‌دهند، از این‌رو تابع $S(k)$ در $k=0$ نیز در این ناحیه به بینهایت میل می‌کند. البته تابع $S(k)$ در $k=0$ فقط دارای یک مفهوم ریاضی محض نیست بلکه این پارامتر با خاصیت ترمودینامیکی تراکم‌پذیری همدما مربوط می‌شود. بنابراین $S(0)$ یک خاصیت ترمودینامیکی مهم برای سیالات فوق بحرانی است که با افت و خیز ناحیه‌ی بحرانی متناسب است.

همان‌طور که در فصل قبل بیان گردید ما ضریب کشیدگی کاهش یافته سیال زنون را به دو روش محاسبه کردیم اولین روش استفاده از داده‌های تجربی $p v T$ سیال و دومین روش بر اساس استفاده از داده‌های $p v T$ به دست آمده از معادله LIR است. منحنی فاکتور ساختار سیال زنون برای این دو روش تقریباً یکسان بوده و بر هم منطبق است.

در شکل (۴-۷) نتایج حاصل از مدل ارائه شده و مدل مرجع [۱۱۶] در دمای $K=290$ و $T=40^{\circ}\text{C}$ نشان داده شده است.



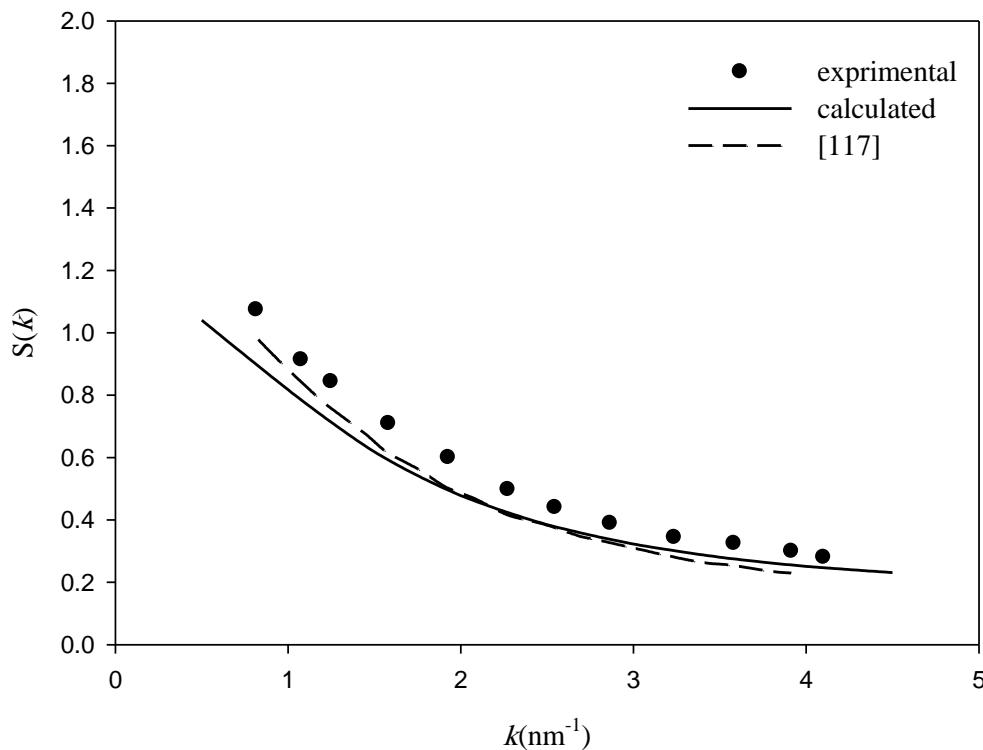
شکل (۷-۴) بررسی رفتار فاکتور ساختار سیال زنون در $T=۲۹۰\text{ K}$ و $\rho=۱۵/۲۱\text{ mol/L}$ با روش‌های مختلف.

همان‌گونه که از شکل (۷-۴) مشخص است، رفتار فاکتور ساختار به دست آمده از مدل ارائه شده و داده‌های مرجع [۱۱۶] از لحاظ کیفی یکسان است ولی از آنجائی که مدل مرجع [۱۱۶] برای چگالی‌های پایین طراحی شده است، فاکتور ساختار حاصل از دو روش بر یکدیگر منطبق نمی‌شود که امری منطقی است.

گوارینی و همکارانش^۱ آزمایشات SANS را برای اندازه‌گیری $S(k)$ در k کم سیال کریپتون در چگالی‌های مختلف انجام دادند [۹۷]. ما نیز رفتار فاکتور ساختار سیال کریپتون در k کم را برای این نواحی پیش‌بینی و با مقادیر تجربی و همچنین مقادیر حاصل از مدل [۱۱۷] مقایسه نمودیم. برای مثال در شکل (۷-۴) رفتار $S(k)$ در k کم برای سیال کریپتون در همدمای ۱۹۹ K و چگالی $۱۸/۷۸۷\text{ mol/L}$ با داده‌های تجربی و داده‌های حاصل از مدل مرجع [۱۱۷] نشان داده شده است.

^۱ Guarini et al

شکل (۸-۴) نشان می‌دهد که روش ما قادر است رفتار $S(k)$ در ناحیه k کم را در سیالات تک اتمی به خوبی پیش‌بینی نماید.



شکل (۸-۴) رفتار $S(k)$ در k کم محاسبه شده، تجربی و مدل [۱۱۷] برای سیال کربپتون در $T=199K$ و $\rho=18/787 \text{ (mol/L)}$.

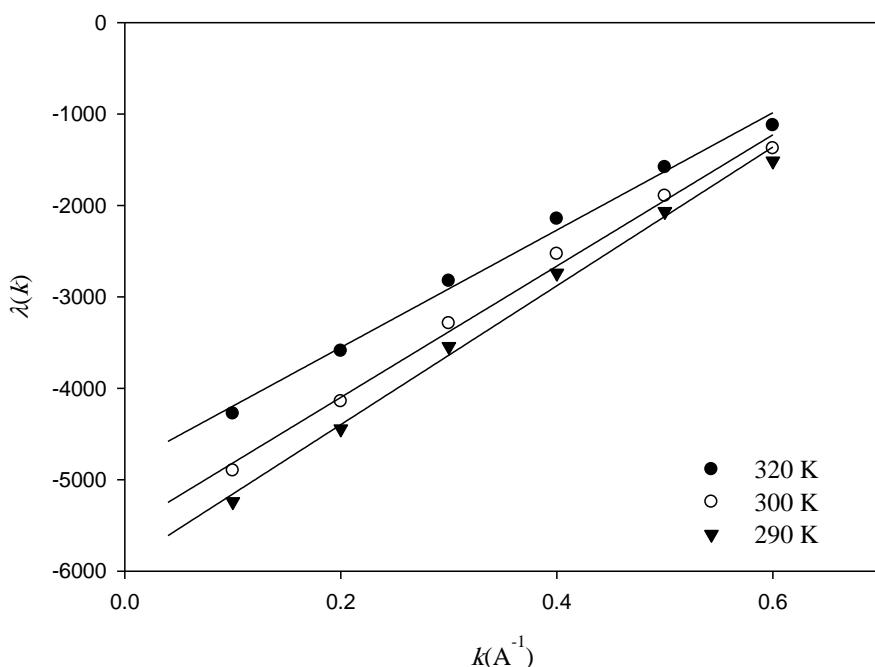
۴-۲- پیش‌بینی پارامتر طول همبستگی

به دلیل پیش‌بینی خوب مدل به کار رفته برای رفتار فاکتور ساختار در k کم به ویژه در ناحیه‌ی نزدیک بحرانی، می‌توانیم پارامتر مهم طول همبستگی سیال را نیز محاسبه نمائیم. از آنجائی‌که طول همبستگی با افت و خیز بحرانی مربوط است. با محاسبه‌ی آن می‌توان رفتار سایر خواص ترمودینامیکی سیال فوق بحرانی را در مجاورت دمای بحرانی پیش‌بینی نمود.

همانطور که رفتار تابع $\lambda(k)$ بر حسب k سیال فوق بحرانی زنون برای همدماهی $290K$ و چگالی‌های $7/484 \text{ nm}^{-3}$, $8/994 \text{ nm}^{-3}$, $9/751 \text{ nm}^{-3}$, $13/147 \text{ nm}^{-3}$ در شکل (۱۵-۳) نشان داده شده

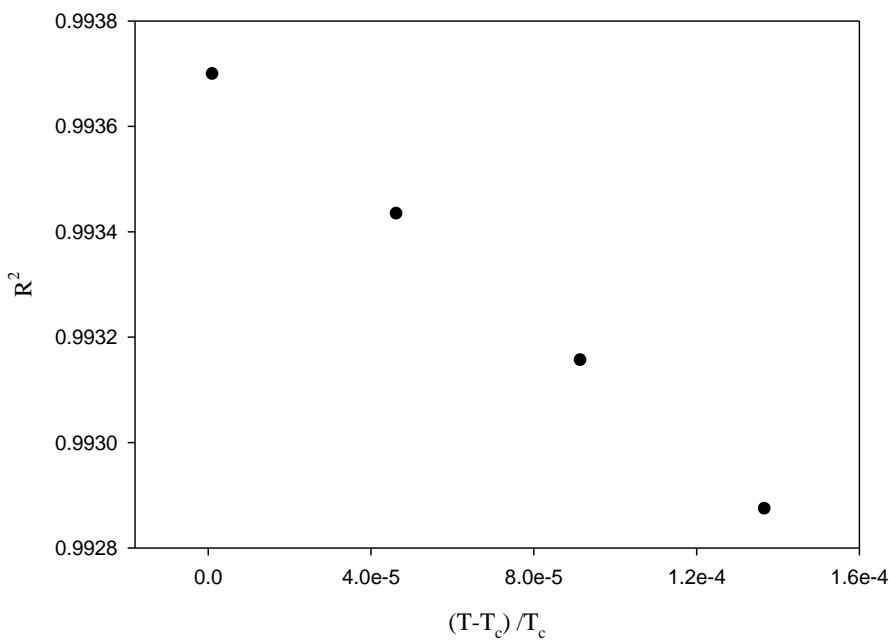
است منحنی‌های $\lambda(k)$ بر حسب k در ناحیه‌ی $k < 6 \text{ nm}^{-1}$. رفتار خطی خوبی را برای زنون نشان می‌دهند. این رفتار به خوبی برای سیال کریپتون نیز مشاهده می‌گردد لذا ما محدوده‌ی خطی بودن $\lambda(k)$ بر حسب k سیال کریپتون را با رسم منحنی‌های $\lambda(k)$ بر حسب k در همدمای $K = 210$ و چگالی‌های مختلف به دست آوردیم. نتیجه این بررسی محدوده‌ی $k < 7 \text{ nm}^{-1}$ را برای سیال کریپتون نشان می‌دهد. خطی بودن این منحنی‌ها در یک گستره‌ی معین از k به حالت ترمودینامیکی سیال واپسی است. در واقع گستره‌ای از k ، که منحنی $\lambda(k)$ بر حسب k خطی است به برد برهمنش‌های جاذبه در سیستم بستگی دارد و در نزدیکی نقطه‌ی بحرانی که بیشترین طول همبستگی در سیال مشاهده می‌شود این گستره از k نیز افزایش می‌یابد.

منحنی $\lambda(k)$ بر حسب k سیال فوق بحرانی زنون برای هم‌حجم ($15/21 \text{ mol/L}$) و دماهای مختلف در شکل (۹-۴) نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود گستره خطی بودن k با نزدیک شدن دما به دمای بحرانی، T_c ، افزایش می‌یابد.



شکل (۹-۴) رسم تابع $\lambda(k)$ سیال فوق بحرانی زنون در هم‌حجم ($15/21 \text{ mol/L}$) و دماهای مختلف.

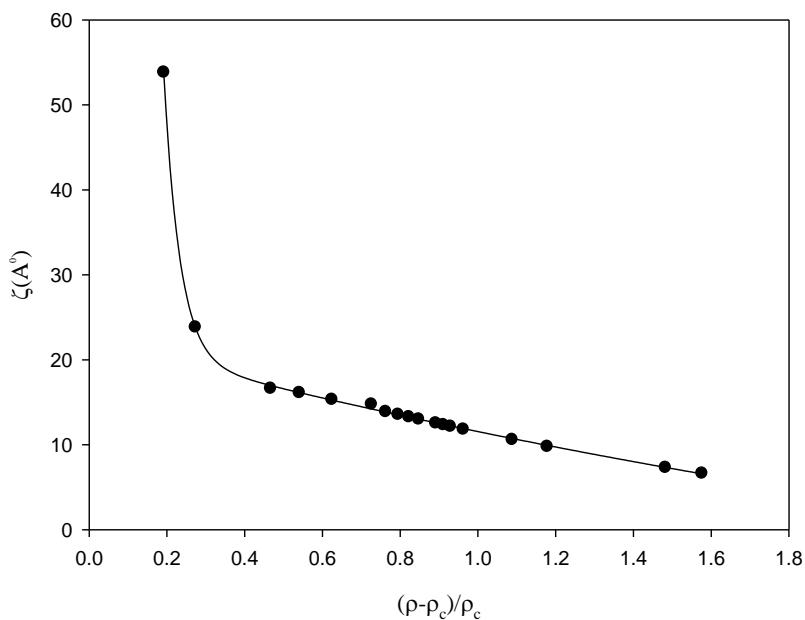
همانطور که می‌دانیم گسترهای از k که تابع $\lambda(k)$ بر حسب k خطی است به دما و چگالی سیستم بستگی دارد. از این‌رو برای نشان دادن این وابستگی می‌توان میزان خطی بودن این منحنی‌ها را با استفاده از ضریب همبستگی، R^2 ، در گسترهای معینی از k بررسی نمود [۱۱۸]. در شکل (۱۰-۴) ضرایب همبستگی منحنی $\lambda(k)$ بر حسب k برای حالت‌های ترمودینامیکی مختلف سیال فوق بحرانی زنون در هم‌حجم $15/21$ (mol/L) و چندین دمای مختلف نشان داده شده است.



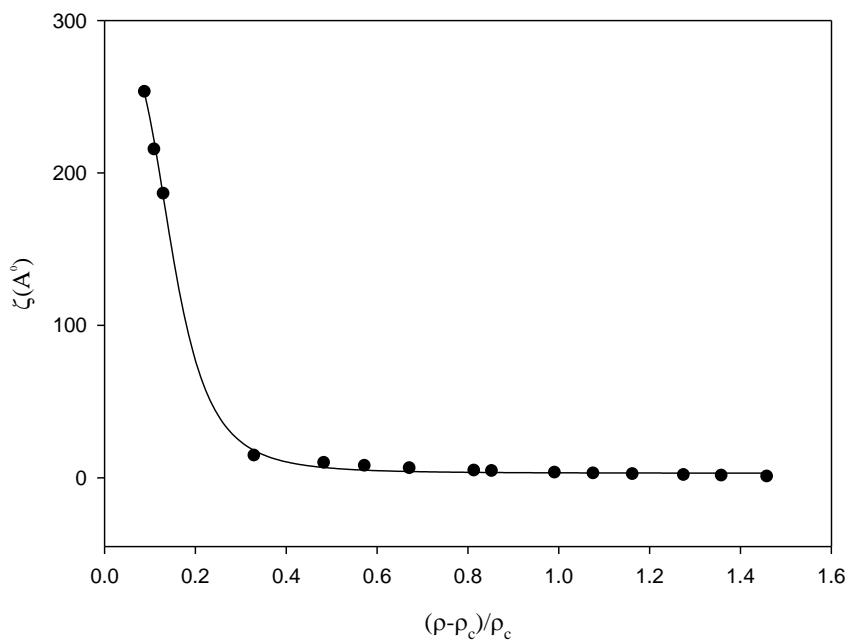
شکل (۱۰-۴) میزان خطی بودن، R^2 ، منحنی‌های $\lambda(k)$ بر حسب k برای سیال فوق بحرانی زنون در هم‌حجم $15/21$ (mol/L) و چندین دمای کاهش یافته.

مطابق شکل (۱۰-۴)، مقادیر R^2 ، میزان خطی بودن منحنی $\lambda(k)$ بر حسب k با نزدیک شدن حالت ترمودینامیکی سیال به نقطه‌ی بحرانی افزایش می‌یابد. در واقع در نزدیکی نقطه‌ی بحرانی که بیشترین طول همبستگی در سیال مشاهده می‌شود گسترهای خطی بودن k نیز افزایش می‌یابد. همانطور که قبلاً بیان گردید با داشتن منحنی‌های $\lambda(k)$ بر حسب k می‌توان ضرایب c_2 و c_3 را تعیین و سپس پارامتر طول همبستگی را محاسبه نمود. از این‌رو تغییرات طول همبستگی بر حسب دما و چگالی برای سیال فوق بحرانی زنون و کریپتون در شکل‌های (۱۱-۴) تا (۱۳-۴) نشان داده

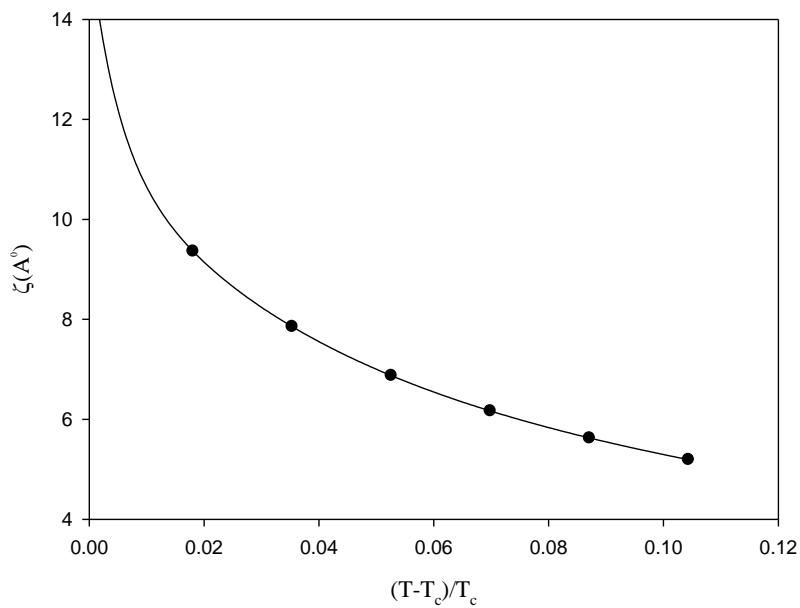
شده است. که رفتاری مطابق انتظار از خود نشان می‌دهد. به طوری که طول همبستگی با نزدیک شدن به نقطهٔ بحرانی، $T \rightarrow T_c$ و $\rho \rightarrow \rho_c$ دارای یک رفتار مجانبی است. به عبارت دیگر، مقادیر محاسبه شده گویی به خوبی رفتار تجربی آنرا نشان می‌دهد.



شکل (۱۱-۴) رفتار طول همبستگی برای سیال فوق بحرانی زنون برای همدماهی ۲۹۰ کلوین.



شکل (۱۲-۴) رفتار طول همبستگی برای سیال فوق بحرانی کریپتون در همدماهی ۲۱۰ کلوین.

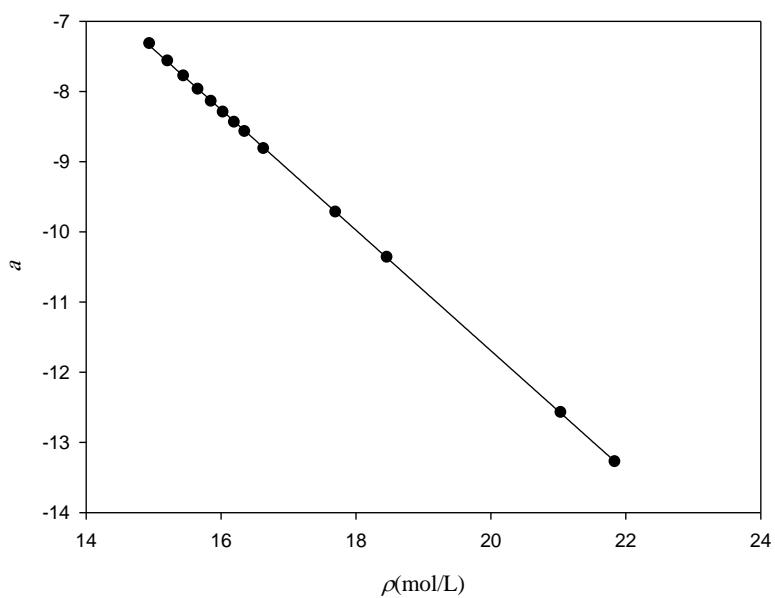


شکل (۱۳-۴) رفتار طول همبستگی برای سیال زنون در هم حجم ۰.۱۵/۲۱ (mol/L)

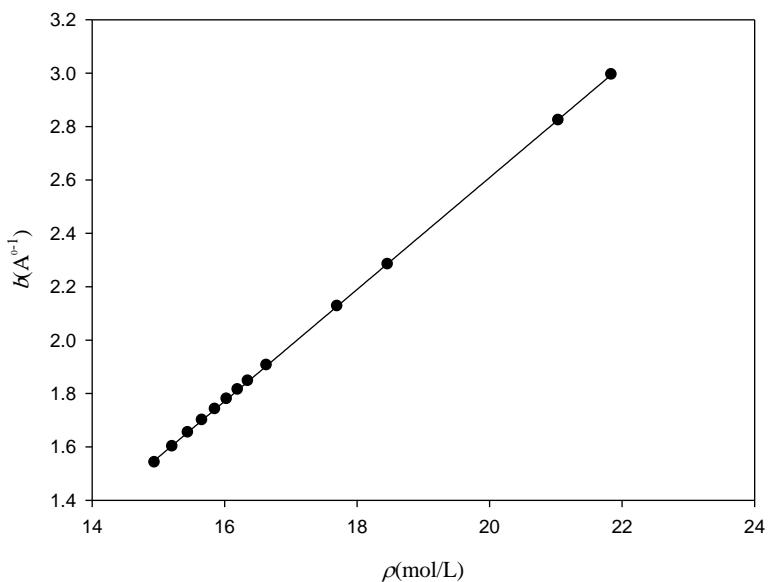
بررسی نتایج نشان می‌دهد که γ نیز مانند پارامترهای بین مولکولی مؤثر تابعیت دما و چگالی دارد. از اینرو به نظر می‌رسد که بین پارامتر طول همبستگی و پارامتر بین مولکولی پتانسیل برهمنش مؤثر و همچنین پارامترهای معادله‌ی تابع $c(r)$ ارتباطی وجود داشته باشد به طوری که ممکن است از روی مقدار طول همبستگی بتوان پارامترهای بین مولکولی مؤثر و بالعکس را پیش-بینی نمود. با توجه به اهمیت موضوع، بررسی تغییرات پارامترهای مولکولی مؤثر و ارتباط آن با طول همبستگی و همچنین چگالی در ناحیه‌ی فوق بحرانی به طور مستقل در بخش بعدی آورده شده است.

۴-۳-۴- وابستگی تابع $c(r)$ با چگالی و ϵ_{eff}

از آنجائی‌که تابع همبستگی مستقیم نقش مهم و کلیدی را در ساختار سیالات چگال ایفا می‌کند به دنبال راهی هستیم تا با برقراری ارتباط میان پارامترهای تابع $c(r)$ ، با چگالی و عمق چاه پتانسیل مؤثر بتوان راهی ساده برای محاسبه‌ی تابع $c(r)$ بدون نیاز به حل روابط پیچیده پیدا نمائیم. بدین منظور با استفاده از شکل‌های (۱۴-۴) و (۱۵-۴) به ترتیب ارتباط بین کمیت a و b با چگالی مورد ارزیابی قرار می‌دهیم.



شکل (۱۴-۴) تغییرات پارامتر a بر حسب چگالی برای سیال زنون در همدمای ۲۹۰ کلوین.



شکل (۱۵-۴) تغییرات پارامتر b بر حسب چگالی برای سیال زنون در همدمای ۲۹۰ کلوین.

همان‌طور که از شکل‌های (۱۴-۴) و (۱۵-۴) مشخص است، هر دو پارامتر a و b با چگالی به صورت خطی تغییر می‌کنند. لذا می‌توانیم با تعیین معادله تغییرات a بر حسب ρ ، مقادیر این پارامتر

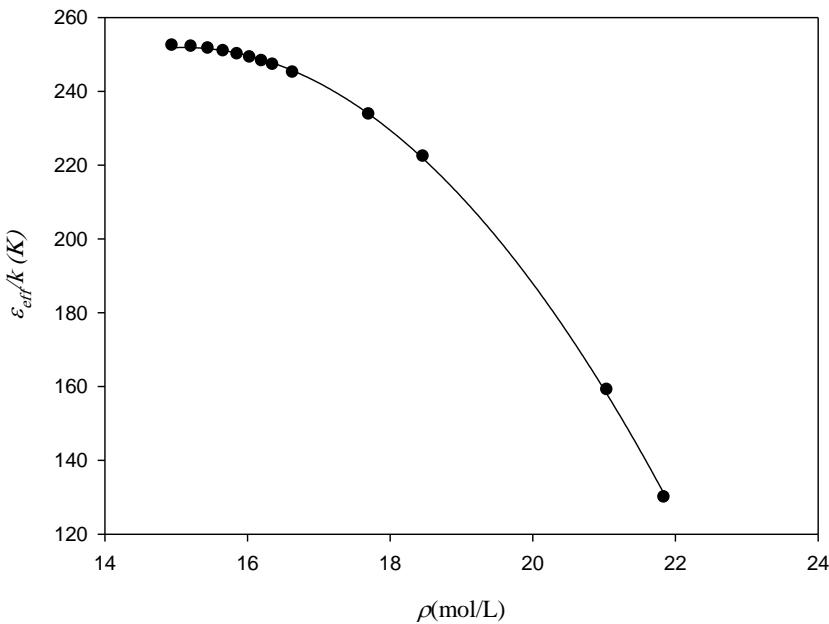
را در هر چگالی دیگر و بدون نیاز به حل معادلات مشکل در محدوده‌ای که مدل از اعتبار بیشتری برخوردار است محاسبه نمائیم. معادلات به دست آمده برای پارامتر a و b در همدمای K^{290} به ترتیب عبارتند از:

$$a = 5.484 - 0.589\rho \quad (1-4)$$

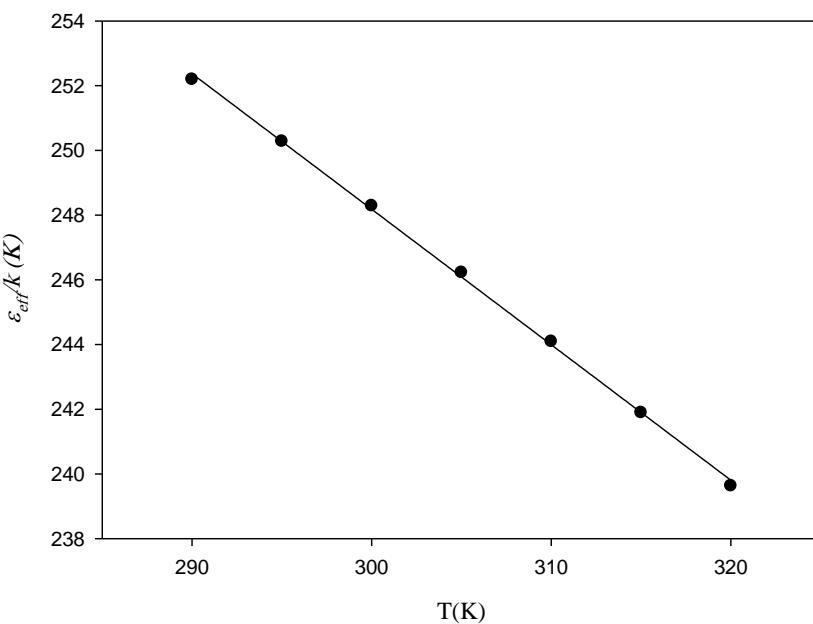
$$b = -1.582 + 0.2095\rho \quad (2-4)$$

می‌دانیم که برای مطالعه‌ی نظریه سیالات چگال، انتخاب مدل پتانسیل مناسب برای انرژی پیکربندی سیستم از ویژگی‌های کلیدی هر نظریه است. امروزه در نظریه‌های نوین سیالات چگال به دنبال استفاده از مدل‌هایی از پتانسیل برهم‌کنش هستند که علاوه بر ساده بودن و تعداد متغیر کمتر، برهم‌کنش‌های سیستم را نیز در حد مطلوبی نشان دهند. در این میان، استفاده از پتانسیل‌های مؤثر از جایگاه خاصی برخوردار هستند. از این‌رو همان‌طور که ملاحظه شد ما در این تحقیق برای پیش‌بینی $S(k)$ از یک مدل پتانسیل جفت مؤثر استفاده نمودیم.

وابستگی پارامتر بین مولکولی ϵ_{eff} به دما و چگالی برای سیال فوق بحرانی زنون در شکل (۱۶-۴) و (۱۷-۴) نشان داده شده است.



شکل (۱۶-۴) تغییر پارامتر بین مولکولی مؤثر برای سیال زنون بر حسب چگالی در ناحیه‌ی $c > \rho_c$ در همدمای کلوبن.



شکل (۱۷-۴) تغییر پارامتر بین مولکولی مؤثر برای سیال زنون بر حسب دما در ناحیه‌ی $c > \rho_c$ در هم حجم . $15/21$ (mol/L)

مطابق شکل (۱۶-۴) در یک دمای ثابت در نواحی با چگالی بالاتر از چگالی بحرانی، $\rho_c > \rho_{eff}$ به طور نمایی کاهش می‌یابد. شکل (۱۷-۴) نیز تغییرات ϵ_{eff} در دماهای بالاتر از دمای بحرانی، $T_c > T$ و چگالی ثابت ($mol/L = 15/21$) را برای سیال فوق بحرانی زنون نشان می‌دهد، روند تغییرات یک روند کاهشی به صورت خطی است. در ادامه، با تعیین بهترین معادله برای تغییرات ϵ_{eff} بر حسب T می‌توان عمق چاه پتانسیل مؤثر را برای حالت‌های ترمودینامیکی مختلف در همدماهی K ۲۹۰ و چگالی‌های متفاوت در هم حجم ($mol/L = 15/21$) را برای دماهای مختلف محاسبه نمائیم. این عبارات برای سیال زنون عبارتند از:

$$\epsilon_{eff}/k = -4433 + 9758e^{-0.02185\rho} - 6352e^{-0.06638\rho} \quad (3-4)$$

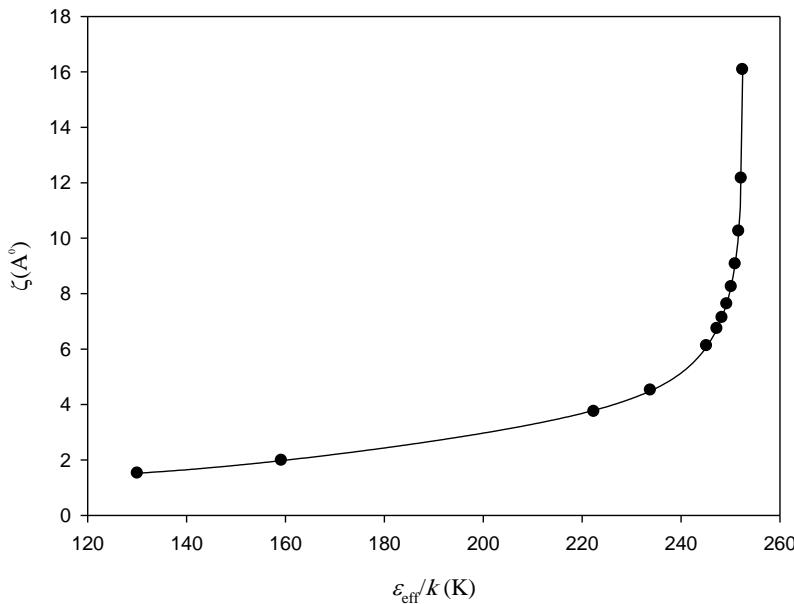
$$\epsilon_{eff}/k = 373.9 - 0.4189T \quad (4-4)$$

بنابراین با استفاده از معادلات (۴-۴) تا (۱-۴) می‌توان تابع همبستگی مستقیم را به صورت نظری به دست آورد.

همان‌طور که مشاهده کردیم ϵ_{eff} با افزایش دما و چگالی کاهش می‌یابد و از آنجائی که طول همبستگی به دما و چگالی وابسته است، به نظر می‌رسد با مشخص شدن رفتار پaramتر بین مولکولی عمق چاه پتانسیل مؤثر در هر ناحیه‌ی ترمودینامیکی، بتوان رفتار گ را نیز پیش‌بینی نمود.

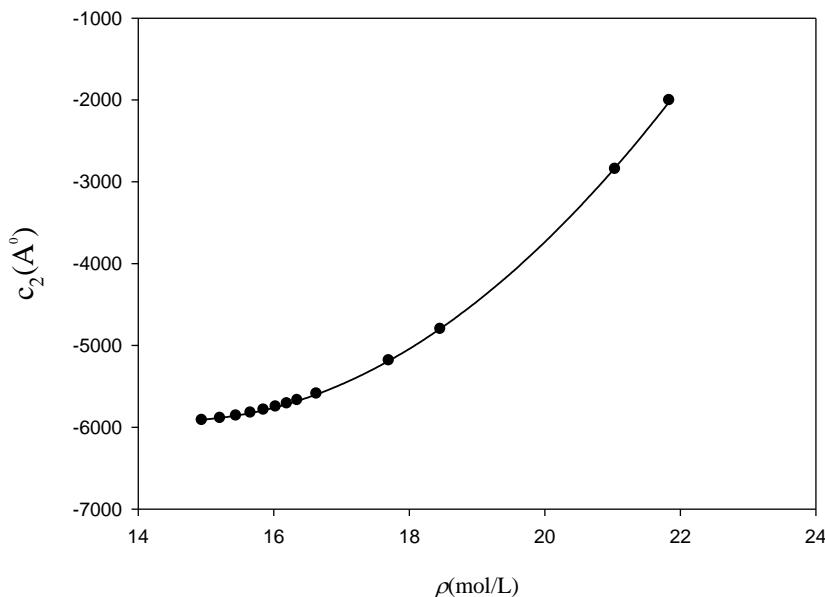
۴-۴-۴- وابستگی طول همبستگی به پارامترهای بین مولکولی

برای بررسی ارتباط بین طول همبستگی و پارامترهای بین مولکولی، در شکل (۱۸-۴) تغییرات گ بر حسب عمق چاه پتانسیل مؤثر برای سیال فوق بحرانی زنون در ناحیه‌ی $\rho_c > \rho$ نشان داده شده است.

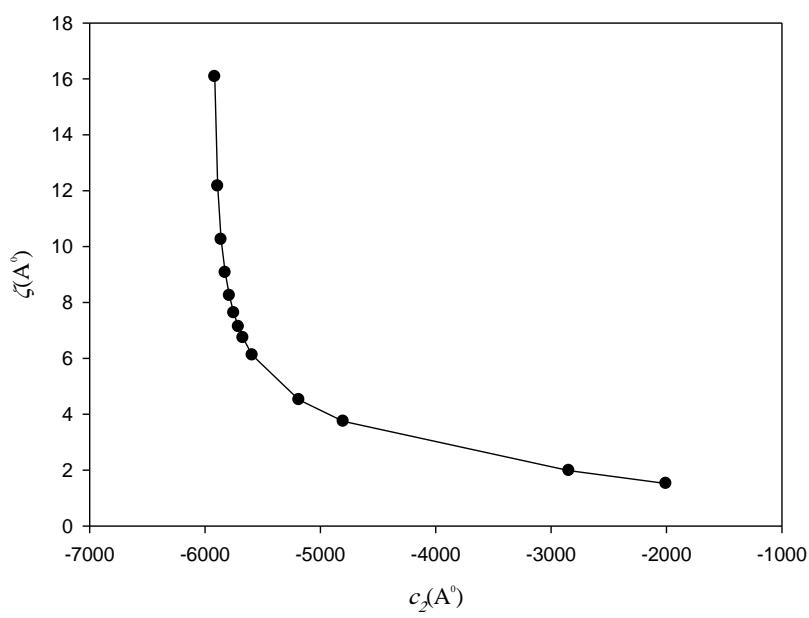


شکل (۱۸-۴) تغییرات طول همبستگی بر حسب عمق چاه پتانسیل مؤثر برای سیال زنون در ناحیه‌ی $\rho_c > \rho$ در همدمای ۲۹۰ کلوین.

شکل (۱۸-۴) نشان می‌دهد که تغییرات طول همبستگی در ناحیه‌ی بحرانی به گونه‌ای است که با نزدیک شدن به نقطه‌ی بحرانی، رفتار مجانبی نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً بیان شد ضریب c_2 در بسط تابع $c(k)$ بر حسب k با برهمنشاهی دوتایی مرتبط است و با تعیین آن می‌توان طول همبستگی سیال را محاسبه نمود. لذا در ادامه تغییرات رفتار طول همبستگی را با ضریب c_2 مورد بررسی قرار می‌دهیم. شکل‌های (۱۹-۴) و (۲۰-۴) به ترتیب تغییرات ضریب c_2 بر حسب چگالی و تغییرات طول همبستگی بر حسب c_2 را در محدوده‌ی فوق بحرانی، $\rho_c > \rho$ برای سیال زنون در همدمای $T = 290$ K نشان می‌دهد.



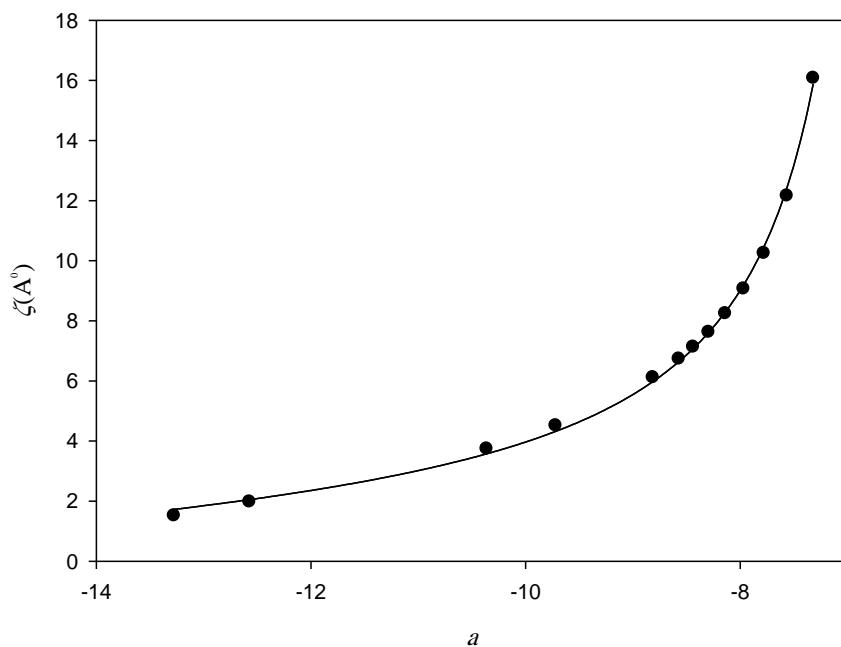
شکل (۱۹-۴) تغییرات ضریب c_2 بر اساس k بسط تابع $c(k)$ بر حسب چگالی برای سیال زنون در ناحیه‌ی $\rho_c > \rho$ و همدمای ۲۹۰ کلوین.



شکل (۲۰-۴) تغییرات طول همبستگی بر حسب ضریب c_2 برای سیال زنون در ناحیه‌ی $\rho_c > \rho$ و همدمای ۲۹۰ کلوین.

از شکل (۲۰-۴) مشخص است که با افزایش چگالی برهمکنش‌های دوتایی در سیستم افزایش یافته و در نتیجه ضریب c_2 که نماینده‌ی این برهمکنش‌هاست به‌طور نمایی افزایش می‌یابد. از طرف دیگرمی‌دانیم در نواحی نزدیک به نقطه‌ی بحرانی طول همبستگی افزایش یافته و به بی‌نهایت می‌کند. این موضوع در شکل (۲۰-۴) نیز به‌خوبی رفتار مجانبی γ را در حوالی نقطه‌ی بحرانی نشان می‌دهد که گواه دیگری بر صحت روش محاسباتی به کار رفته در این تحقیق می‌باشد.

در بخش (۳-۴) دیدیم که می‌توان با استفاده از یک سری معادلات ساده تابع همبستگی مستقیم را به دست آورد، حال در ادامه نشان می‌دهیم که می‌توان با داشتن پارامتر a تابع $c(r)$ طول همبستگی را نیز محاسبه نمود. به این منظور منحنی تغییرات γ را بر حسب a در شکل (۲۱-۴) نمایش داده شده است.



شکل (۲۱-۴) تغییرات طول همبستگی بر حسب پارامتر a برای سیال زنون در ناحیه‌ی $\rho > \rho_c$ و همدمای ۲۹۰ کلوین.

مطابق شکل (۲۱-۴) مشاهده می‌کنیم که هر چه به ناحیه‌ی بحرانی نزدیک می‌شویم پارامتر طول همبستگی رشد بیشتری داشته و در نزدیکی نقطه‌ی بحرانی شاهد رفتار مجانبی آن هستیم. از

طرفی با استفاده از معادله‌ی تغییرات ζ بر حسب a می‌توان با دانستن پارامتر a به سادگی طول همبستگی را محاسبه نمود.

$$\xi = \frac{1.943a}{6.484 + a} + 0.1561a \quad (5-4)$$

با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می‌کنیم که با کمک روابط ارائه شده به خوبی می‌توان طول همبستگی را در ناحیه‌ی بحرانی پیش‌بینی نمود، که از اهمیت بالایی در فناوری سیال فوق بحرانی برخوردار است. همچنین با اندازه‌گیری تجربی مقادیر طول همبستگی سیال زنون می‌توان به کمک معادله (5-4) پارامترهای مدل تابع (r^c) و در نتیجه برهم‌کنش‌های بین مولکولی سیال زنون را مورد بررسی قرار داد.

آینده‌نگری

فاکتور ساختار کمیت اساسی در تعیین همبستگی و نحوه توزیع بین ذرات تشکیل دهنده یک مایع یا به عبارتی ساختار سیال است. در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری در زمینه‌ی توصیف مایعات و فاکتور ساختار سیالات و اندازه‌گیری آن به وسیله‌ی روش پراکندگی نوترونی در دقت‌های بالا برای سیستم‌های متعددی به ویژه گازهای نجیب انجام شده است. ما نیز در این پایان نامه سعی کردیم تا با به دست آوردن این کمیت رابطه‌ای جهت بررسی برهمکنش‌های سیال زnon ارائه نمائیم. ما در این پایان نامه تغییرات پارامتر عمق چاه پتانسیل مؤثر را در نواحی مختلف ترمودینامیکی مورد بررسی قرار دادیم. اما همان‌طور که می‌دانیم در مدل پتانسیل برهمکنش جفت لنارد-جونز (12w) پارامتر بین مولکولی قطر مولکولی نیز وجود دارد، که می‌توان با محاسبات پیچیده‌تر، پارامتر σ را نیز بهینه کرده و قطر مؤثر را به کار بریم تا اثر این پارامتر را هم مورد بررسی قرار دهیم. همچنین امیدواریم که با تعیین و استفاده از پتانسیل برهمکنش واقعی سیال درتابع $(r)^c$ ، بتوان نتایج آن را بهتر پیش‌بینی نمود.

امید است که در آینده بتوانیم ارتباط بین پارامترهای بین مولکولی مؤثر و طول همبستگی را در محدوده‌ی ترمودینامیکی گسترده‌تری مطالعه نموده و از نتایج آن در فناوری صنعتی استفاده نمود. امروزه در نظر گرفتن اثر برهمکنش‌های سه تایی در نظریه‌های سیال چگال یکی از دغدغه‌های عمدۀ در این زمینه می‌باشد. لذا می‌توان به دنبال مدلی برای تابع همبستگی مستقیم بود، که در آن نقش برهمکنش‌های سه تایی به صورت مستقیم در ساختار سیال چگال وارد شده باشد.

فهرست منابع :

- [۱]- <http://en.wikipedia.org/wiki/Xenon>.
- [۲]- W. Ramsay, M. W. Travers. (1898), “*On the extraction from air of the companions of argon, and neon*”, Report of the Meeting of the British Association for the Advancement of Science: 828.
- [۳]- W. Ramsay. (1902) “An Attempt to Estimate the Relative Amounts of Krypton and of Xenon in Atmospheric Air”, *Proceedings of the Royal Society of London*, 71, pp. 421–426.
- [۴]- N. Bartlett, D. H. Lohmann. (1962) “Dioxygenyl hexafluoroplatinate (V), $O_2^+[PtF_6]^-$ ”, *Proceedings of the Chemical Society (London: Chemical Society)* 3, pp. 115-. 123.
- [۵]- N. Bartlett. (1962) “Xenon hexafluoroplatinate (V) $Xe^+[PtF_6]^-$ ”, *Proceedings of the Chemical Society (London: Chemical Society)*, 6, pp. 218-224.
- [۶]- N. Bartlett. (2003) “The Noble Gases”, *Chemical & Engineering News* (American Chemical Society, 81, pp. 36-39.
- [۷]- S. M. Weston. (2007), “*Nuclear Reactor Physics*”, Wiley-VCH, New York Ameica, p. 213.
- [۸]- E. Aprile, A. E. Bolotnikov, T. Doke, A. I. Bolozdynya. (2006), “*Noble Gas Detectors*”, Wiley-VCH, New York America, pp. 8–9.
- [۹]- W. A. Caldwell, J. H. Nguyen, B. Pfrommer, S. Louie, R. Jeanloz. (1997) “Structure, bonding and geochemistry of xenon at high pressures”, *Science*, 277, pp. 930–933.

- [۱]- S. Hwang, R. D. Lein, D. A. Morgan. (2005), “*Noble Gases*”, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (5th ed.), John Wiley & Sons Inc.
- [۲]- F. G. Kerry. (2007), “*Industrial Gas Handbook: Gas Separation and Purification*”, CRC Press, pp. 101–103.
- [۳]- J. Burke. (2003), “*Twin Tracks: The Unexpected Origins of the Modern World*”, Oxford University Press, England, p. 33.
- [۴]- R. D. Sanders, M. Daqing, M. Maze. (2005) “Xenon: elemental anaesthesia in clinical practice”, *British Medical Bulletin*, 71, 1, pp. 115–135.
- [۵]- E. Toyserkani, A. Khajepour, S. Corbin. (2004), “*Laser Cladding*”, CRC Press, p. 48.
- [۶]- http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=120.
- [۷]- D. L. Goodstein. (1985), “*States of matter*”, Dover phoenix, America.
- [۸]- A. P. Sutton. (1993), “*Electronic Structure of Materials*”, Oxford Science Publications, pp. 10–12.
- [۹]- M. A. Wahab. (2005), “*Solid State Physics: Structure and Properties of Materials*”, Alpha Science, Oxford United Kingdom, pp. 1–3.
- [۱۰]- F. White. (2003), “*Fluid Mechanics*”, McGraw-Hill, New York, p. 4.
- [۱۱]- C. A. Croxton. (1978), “*Introduction to liquid state*”, John Wiley & Sons, New York.
- [۱۲]- G. Turrell. (1997), “*Gas Dynamics: Theory and Applications*”, John Wiley & Sons, New York, pp. 3–5.

[۲۲]- G. Murthy et al. (1997) "Super fluids and Super solids on Frustrated Two-Dimensional Lattices", *Phys. Rev. B*, 55, pp. 3104-3121 .

[۲۳]- D. Tabor. (1975), " *Gas, Liquids and Solids*", Cambridge University press, England.

[۲۴]- T. M. Reed, K. E. Gubbins. (1975), " *Applied statistical mechanics*", John wily & sons, New York.

[۲۵]- ناکایاما، بوچر ر. ف، (۱۳۸۲) "مقدمه‌ای بر مکانیک سیالات"، شجاعی فرد. م. ح، احمدی بویاغچی. ف، نورپور هشتادی. ع، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ص. ۹.

[۲۶]- نازگوئی م، (۱۳۷۰) "روش نوین در حل مسائل مکانیک آماری" ، انتشارات ارکان اصفهان، اصفهان، ص. ۱۸.

[۲۷]- L. A. F. Coelho, J. V. Deoliveira, 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*, 194-197, pp. 1131-1140.

[۲۸]- A. R. Leach. (1986), " *Molecular modeling principals and application*", Southampton University press, England.

[۲۹]- F. Barocchi, p. Chieux, R. Magli, L. Reatto, M.Tau. (1993) " Static structure of dense Krypton and inter atomic interaction", *J. phys:conds. Matter*, 5, pp. 4299-4314.

[۳۰]- 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.

[۳۱]- 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.

[۳۲]- D. A. McQuarri. (1975), " *Statistical Mechanics*", Hrper and Row, New York America.

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

[۳۴]- R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross. (1980), “ *physical chemistry*”, John Wiley, New York.

[۳۵]- E. Matteoli, G. A. Mansoori. (1995) “ A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures”, *J. chem. Phys*, 103, pp.4672-4678.

[۳۶]- 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.

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

[۳۸]-]- A. Teitsma, P. A. Egelstaff. (1980) “ Three-body-potential contribution to the structure of krypton gas”, *Phys. Rev. A*, 21, pp. 367-378.

[۳۹]- F. Barocchi, P. Chieux, R. Fontana, R. Magli, A. Meroni, A. Parola, L. Reatto, M. Tau. (1997) “ The pair correlation function of krypton in the critical region: Theory and experiment”, *J.phys:conds.matter*, 9, pp. 8849-8871.

[۴۰]- L. Reich. (1998), “ *A modern core in statistical physics*”, John Wiley & sons, New York.

[۴۱]- I. A. clure, J. E. Romos, F. del rio. (1999) “ Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids .1 pure noble gasses and their mixture”, *J. Phys. Chem. B.*, 103, pp. 7019-7030.

[۴۲]- G. Parsafar, F. Kermanpour, B. Najafi. (1999) “ Prediction of the Temperature and Density Dependencies of the Parameters of the Average Effective Pair Potential Using Only the LIR Equation of State”, *J. Phys. Chem. B.*, 103, pp. 7287-7292.

[۴۳]- پارسافر. غ، (۱۳۸۰)، "ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها"، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.

[۴۴]- G. Parsafar. (1991) " an Accurate Solution for Two-Dimensional Model of Albite Using Statistical Mechanics", *J. Sci.I.R.Iran*,2, pp. 111-123.

[۴۵]- 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.

[۴۶]- S. Alavi, G. A. Parsafar, B. Najafi. (1995) " Selected thermophysical properties of dense fluids using a general regularity", *Int. J Thermophys*, 16, pp. 1421-1428.

[۴۷]- پارسافر غ، نوریان ر، (۱۳۸۰)، " نقاط همرسی در سیالات چگال با استفاده از معادله حالت" ، مجله پژوهش فیزیک ایران، ۲، ص.۳۰۱-۳۱۰.

[۴۸]- A. Ben-Naim. (1992) " *Statistical Thermodynamics for chemist and Biochemist*" , plenum press, New York.

[۴۹]- M. Zoppi, U. Bafile, E. Guarini, F. Barocchi, R. Magli, M. Neumann. (1995) " Microscopic structure and intermolecular potential in liquid Deuterium", phys. Rev. Lett, 75, pp. 1779-1782.

[۵۰]- R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross. (1980) " *physical chemistry*" , John Wiley, New York.

[۵۱]- طبری نیا. ف، (۱۳۸۰)، پایان نامه ارشد: "تابع همبستگی مستقیم سیالات چگال و ارائه معادله حالت شبه سخت" ، دانشکده علوم، دانشگاه مازندران.

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

[۵۳]- R. Chandra Singh, J. Ram. (2006) “ Thermodynamically self- consistent integral equation theory for pair- correlation functions of molecular fluids -”, *Phys. A.*, 369, pp. 493-508.

[۵۴]- E. Keshavarzi, G. A. Parsafar. (2001) “ The direct correlation function and its interpretation via the linear isotherm regularity”, *J. phys. Soc. Jpn*, 70, pp. 1979-1985.

[۵۵]- مرسلى. ع، (۱۳۸۴)، پایان نامه دکتری: ”یک عبارت دقیق برای تابع توزیع شعاعی سیال لنارد جونز و مطالعه دینامیک مولکولی در مورد نقش نیروهای جاذبه و دافعه در انرژی داخلی، فشار داخلی و ساختار سیالات چگال و نظم-ها و معادلهی حالت جدید برای مایعات ”، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد.

[۵۶]- D. Frenkel, B. Smit. (2002), “ *Understanding molecular simulation from algorithms to applications*”, Second edition, Academic press, Sandiego.

[۵۷]- M. Khanpour, G. A. Parsafar, B. Najafi. (2007) “Calculation of thermodynamic properties of simple fluids using a new derived pair correlation function”, *Fluid phase Equilibria*, 254, pp. 138-143.

[۵۸]- S. K. Sinha. (1990), “ *Statistical mechanics theory and application*”, TATA McGra-Hill, India.

[۵۹]- G. J. Throop, R. J. Bearman. (1966) “The pair correlation function and thermodynamic properties for the Lennard – joens (6,12) potential and the Percus-Yevick equation”, *physia*, 32, pp. 1298-1311.

[۶۰]- R. O. Watts. (1969) “Percus-Yevick approximation for the truncated Lennard-Jones(6,12) potential applied to Argon” *J. chem.. phys*, 50, pp. 984-988.

[۶۱]- T. L. Hill. (1956), “ *Statistical mechanics*”, McGraw- Hill, New York.

[۸۷]- 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.

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

[۸۹]- F. Kermanpour, M. Fattahi. (2009) “ Prediction of the structure factor behavior of mono atomic fluids using the HNC approximation and the ISM equation of state”, *J. molecular liquids*, 148, pp. 13-17.

[۹۰]- N. Farzi, R. Safari. (2005) “ Derivation of structure factor S(Q), of liquid alkali metals and simple fluids using the LIR”, *fluid phase equilibria*, 236, pp. 212-221.

[۹۱]- P. G. Mikolaj, C. J. Pings. (1967) “ Structure of liquids. IV. Direct correlation functions of liquid Argon”, *J. chem. phys*, 46, pp. 1412-1420.

[۹۲]- S. W. Brelvi, J. P. Ó Connell. (1972) “ Analysis of a first- order perturbation theory for the direct correlation function of dense fluids”, *Can. J. chem.*, 50, p. 3135-3142.

[۹۳]- D. Henderson, S. J. Davision. (1967), “*Statistical mechanics*”, edited H. Eyring Academic, New York.

[۹۴]- J. K. Percus, G. L. Yevick. (1958) “ Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates”, *Phys.Rev*, 110, pp. 1-13.

[۹۵]- Chun-Xi Li, Zi-Hao Wang, Yi-Gui Li, Jiu-Fang Lu. (2002) “ Two-body integral for hard sphere fluid based on Tang-Lu RDF expression”, *Fluid Phase Equilibria*, 201, pp. 37-45.

[۹۶]- M. Adda-bedia, E. Katza, D. Vella. (2008) “ Solution the Percus-Yevick equation for hard hyperspheres, in even dimentions”, *J. Chem Phys*, 129, pp 1-11.

[۷۲]- 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.

[۷۳]- Sk. Sinha. (2005) “Introduction to statistical mechanics”, Alpha science, India.

[۷۴]- پروسنیتس ج، (۱۳۷۹)، "ترمودینامیک مولکولی تعادل‌های فازی سیال"، جلد دوم، وفاوی سفتی م، دفتر نشر آثار علمی دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

[۷۵]- D. Henderson. (1975) “Direct correlation function: hard sphere fluid”, *J. chem. Phys*, 63, pp. 601-606.

[۷۶]- K. Katsov, J. D. Weeks. (2000) “Determining liquid structure from the tail of the direct correlation function”, *J.Statistical. phys*, 100, pp. 107-134.

[۷۷]- C. M. Bride. (2006), “Computers and liquid state statistical mechanics”, CSIC, Spain.

[۷۸]- D. B. Amots, G. Stell. (2004) “Reformulation of Week-Chandler-Anderson perturbation theory direct in ters a Hard-Sphere refrence system”, *J. Phys. Chem. B*, 108, pp. 6877-6882.

[۷۹]- Liyod Li, Lee. (1998), “Molecular thermodynamics of non ideal fluids”, Butter worth publisher, Oklhama.

[۸۰]- <http://www.Answers.com/topic/structure-factor-1>.

[۸۱]- M. Kaliadoss, S. Ravi. (2002) “New method of determining the structure factor of real liquids and their mixtures using ulterasonic velocity”, *Physica A*, 312, pp. 59-69.

[۸۲]- G. F. Mazennko. (2006), “Non equilibrium statistical mechanics”, WILEY-VCH, Germany.

[۸۳]- A. V. Cruz, J. N. Herrera. (2008) “Static structure factor and thermodynamic properties of a binary Yukawa mixture”, *Physica A*, 387, pp. 5696-5706.

[۸۴]- L. Reich. (1998), “ *A modern core in statistical physics*”, John Wiley & sons, New York.

[۸۵]- P. A. Egelstaff. (1967), “ *An Introduction to liquid state*”, Academic London, England, pp.21-22.

[۸۶]- G. F. Mazenko. (2006), “ *Non equilibrium statistical Mechanics*”, WILY-VCH, Germany.

[۸۷]- گوهرشادی الف، موسوی م، (۱۳۸۶)، "ترمودینامیک آماری"، انتشارات دانشگاه فردوسی، مشهد.

[۸۸]- J. H. Nixon, M. Silbert. (1982) “On the long-wave length behavior of structure factor of classical fluids and its derivatives :a few general results”, *J. phys. C:solid state phys*, 15, pp.L165-169.

[۸۹]- Y. Waseda. (1980), “ *The structure of Neon-crystalline materials*”, Mc-Graw-Hill, New York.

[۹۰]- I. L. McLughlin, M. Silbert, W. H. Young. (1981) “ Low angle structure factor of liquid aluminium in the mean density approximation”, *Phys.lett*, 84A, pp.332-334.

[۹۱]- R. Evans, W. Schirmacher. (1978) “ The long wavelength limit of liquid structure factor- a theory for the compressibility of liquid rare gases and metals”, *J. phys. C: solid state phys*, 11, pp.2437-2452.

[۹۲]- J. M. Bomont, N. Jakse, J. L. Bretonnet. (1998) “ Structure of fluid Krypton using the integral –equation theory for three body forces”, *Phys, Rev B*, 57, pp. 10217-10220.

[۹۳]- L. Bretonnet, N. Jakse. (1998) “ Analysis of two integral equations for simple liquids”, *Phys. Rev B*, 46, pp.5717-5720.

[۱۴]- J. Hurter, J. S. Rowlinson. (1968), “ *Simple dense fluid*” , edited H. L. Frischand, Z. W. Salsberg, Academic, New York.

[۱۵]- 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.

[۱۶]- 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.

[۱۷]- E. Guarini, R. Magli, M. Tau, F. Barocchi, G. Casanova, L. Reatto. (2001) “ Many– body interaction effects on the low-k structure of liquid Kr”, *Phys. Rev. E*, 63, pp. 052201-052205.

[۱۸]- F. Formisano, F. Barocchi, R. Magli. (1998) “ Long- range interactions in Xenon”, *Phys. Rev. E*, 58, pp.2648- 2651.

[۱۹]- 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.

[۲۰]- T. Morita, K. Nishikawa, M. Takematsua, H. Iida, S. Furutaka. (1997) “ Structure Study of Supercritical CO₂ near Higher-Order Phase Transition Line by X-ray Diffraction”, *J. Phys. Chem. B*, 101, pp. 7158- 7162.

[۲۱]- F. Barocchi, P. Chieux, R. Magli, L. Reatto, M. Tau. (1993) “ Neutron diffraction study of liquid Krypton and the inter atomic interaction”, *Phys. Rev. lett*, 70, pp. 947- 950.

[۲۲]- C. A. Croxton. (1978), “ *Introduction to liquid state physics*” , John Wiley, New York, Chapter 6.

[1.3]- B. Otto, J. Schroeder, J. Troe. (1984) “ Photolytic cage effect and atom recombination of iodine in compressed gases and liquids: Experiments and simple models”, *J. chem. Phys.*, 81, pp. 202- 214.

[1.4]- K. Nishikawa, I. Tanaka, Y. Amemiya. (1996) “Small- angle X- ray scattering study of supercritical Carbon Dioxide”, *J. Phys. Chem.*, 100, pp. 418-421.

[1.5]- C. G. Gray, S. Goldman, B. Tomberli, W. Li. (1997) “ Comment on Correlation lengths and density fluctuations in supercritical states of Carbon”, *Chem. Phys. Lett.*, 271, pp. 185- 187.

[1.6]- K. Nishikawa, T. Morita. (1997) “ Small- angle X- ray scattering study of supercritical Trifluoromethane”, *J. Phys. Chem. B*, 101, pp. 1413-1418.

[1.7]- J. H. Lunacek, D. S. Cannell. (1971) “ Long-range correlation length and isothermal compressibility of Carbon Dioxide near the critical point”, *Phys. Rev. Lett.*, 27, pp. 841-844.

[1.8]- D. M. Sullivan, G. W. Neilson, H. E. Fischer. (2000) “Small angle neutron scattering from D₂O in the critical region”, *J. Phys.: Conds. Matter*, 12, pp. 3531-3542.

[1.9]- J. D. Londono, V. M. Shah, G. D. Wignall, H. D. Cochran, P. R. Bienkowski. (1993) “ Small angle neutron scattering studies of dilute supercritical solutions. I. Pure supercritical neon”, *J. Chem. Phys.*, 99, pp. 466- 469.

[1.10]- R. Ishii, S. Okasaki, L. Okada, M. Furusaka, N. Watanabe, M. Misawa, T. Fukanaga. (1996) “ Density dependence of structure of supercritical carbon dioxide along an isotherm”, *J. Chem. Phys.*, 105, pp.7011-7022.

[1.11]- S. Kambayashi, Y. Hiwatari. (1993) “ Molecular dynamics study of static and dynamical properties of supercooled soft- sphere fluids”, *J. Non-Cryst. Solids*, 156-158, pp. 80- 84.

[۱۱۲]- S. W. Brielvi, J. P. O'connell. (1972) " Analysis of a First-order Perturbation Theory for the Direct Correlation Function of Dense Fluids", *Canadian Journal of Chemistry*, 50, pp. 3135-3143.

[۱۱۳]- A. V. Anikeenko, M. L. Gavrilova, N. N, Medvedev. (2009) " Shapes of Delaunay Simplexes and Structural Analysis of Hard Sphere Packings", *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 158,. pp 13-45.

[۱۱۴]- O. Sifner, J. Klomfar. (1994) " Thermodynamic properties of Xenon from the triple point to 800 K with pressure up to 350 MPa", *J.Phys. Chem. Ref*, 23, pp.63-152.

[۱۱۵]- W. B. Streett, L. A. K. Staveley. (1971) " Experimental study of the equation of state of liquid Krypton", *J. Chem. Phys*, 55, pp.2495-2506.

[۱۱۶]- حکیمی ف، (۱۳۸۹)، پایان نامه ارشد: "پیش‌بینی رفتار تابع همبستگی مستقیم گازهای نجیب با استفاده از توابع پتانسیل مؤثر" ، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۱۱۷]- نیکوفرد ح، (۱۳۸۲)، پایان نامه دکتری: "پیش‌بینی فاکتور ساختار، ($S(k)$ در بردار موج کم برای سیالات فوق بحرانی و طول همبستگی برد بلند در نزدیکی ناحیه بحرانی" ، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران.

[۱۱۸]- J. R. Taylor. (1982) " An introduction to error analysis", Uniiversity Science Books, Mill Valley CA.