

## مایعات ناهمگن و نقش جمله مرتبه سوم در پتانسیل ترمودینامیکی

محمود مرادی و سید حسن حاجی حسینی

بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

(دریافت مقاله: ۷۷/۳/۳ دریافت نسخه نهایی: ۷۷/۶/۷)

### چکیده

محاسبات نشان می‌دهد که جهت بررسی مایعات ناهمگن، وجود جمله مرتبه سوم در بسط پتانسیل ترمودینامیکی ضروری است و عبارت مرتبه سوم طوری انتخاب می‌شود که پتانسیل ترمودینامیکی، فشار کپه‌ای صحیح را نتیجه دهد. در این مقاله برای مدل مایع کره سخت در مجاورت دیواره سخت که یک سیستم کلاسیکی ناهمگن است، نشان داده‌ایم که اگر از تابع همبستگی سه تایی که در عبارت مرتبه سوم ظاهر می‌شود صرف‌نظر کرده ولی از تابع همبستگی دوتایی دقیقی که فشار کپه‌ای صحیح را نتیجه می‌دهد استفاده کنیم، باز هم جواب قابل قبولی برای ساختار مایع ناهمگن به دست نمی‌آید و وجود جمله مرتبه سوم ضروری است.

### ۱. مقدمه

مطالعه مرز مشترک جامد-مایع به عنوان یک سیستم کلاسیکی ناهمگن کاربرد زیادی در علوم پایه خصوصاً فیزیک و شیمی دارد. برای نمونه مطالعه برهم کنشهای بین ذرات کلوئیدی، بررسی میزان ناهمگنی در فیلم‌های نازک - محاسبه غلظت یونها در جداره الکترودها و محاسبه نیروی حلالیت در محلول‌ها از جمله این کاربردها می‌باشد [۱]. در عمده این مطالعات نیاز به محاسبه چگالی در مجاورت دیوار می‌باشد.

امروزه مطالعات گسترده‌ای در این زمینه انجام می‌شود و اطلاعات قابل توجهی نیز در دسترس می‌باشد [۲-۶]. یکی از روش‌های مهم در بررسی این سیستمها، استفاده از نظریه تابعی چگالی است. بدین معنی که انرژی آزاد و یا پتانسیل ترمودینامیکی سیستم کلاسیکی را برحسب چگالی تعداد ذرات تشکیل دهنده مایع در هر نقطه، پتانسیل خارجی و برهمکنش

موجود بین ذرات مایع نوشته و در پتانسیل شیمیایی ثابت با کمینه کردن پتانسیل ترمودینامیکی نسبت به چگالی، به معادلات انتگرالی جهت محاسبه چگالی دست می‌یابیم و در نتیجه چگالی مایع به صورت تابعی از فاصله از دیوار به دست می‌آید.

### ۲. پتانسیل ترمودینامیکی

می‌دانیم که پتانسیل ترمودینامیکی را به صورت‌های مختلفی برحسب چگالی می‌توان نوشت [۲،۱] که همه این عبارات به نتایج قابل قبولی برای محاسبه چگالی مایعات ناهمگن ختم نمی‌شوند. در اینجا سه مورد از آنها را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. در مرجع [۲] پتانسیل ترمودینامیکی یک مایع ناهمگن با چگالی  $\rho(\vec{r})$  به صورت تقریبی زیر نشان داده شده است:

$$\ln \frac{\rho(\vec{r})}{\rho_0} = \int d^3r' C(\vec{r}, \vec{r}') \delta\rho(\vec{r}') + \beta V_{ext}(\vec{r}) \quad (۴)$$

که یک معادله انتگرالی غیر خطی است. این معادله نیز نتیجه قابل قبولی برای مقدار چگالی در مجاورت دیواره به دست نمی‌دهد [۷]. حال جمله مرتبه سوم در پتانسیل ترمودینامیکی را که به صورت

$$- \int d^3r d^3r' d^3r'' L(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'') \delta\rho(\vec{r}') \delta\rho(\vec{r}'') \delta\rho(\vec{r}'')$$

می‌باشد در نظر گرفته و این جمله را طوری انتخاب می‌کنیم که، پتانسیل ترمودینامیکی فشار کپه‌ای صحیح را نتیجه دهد. شکل‌ها و تابعیتهای مختلفی برای  $L$  وجود دارد [۸] که در اینجا به صورت زیر انتخاب می‌شود.

$$L(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'') = B\theta(\sigma - |\vec{r} - \vec{r}'|) \theta(\sigma - |\vec{r}' - \vec{r}''|) \theta(\sigma - |\vec{r} - \vec{r}''|)$$

که  $\theta$  تابع هویساید و  $\sigma$  پارامتر فاصله می‌باشد که در مورد مدل مایع کره سخت،  $\sigma$  همان قطر ذرات تشکیل دهنده مایع می‌باشد و انتخاب  $L$  به شکل بالا با این فرض است که همبستگی سه تایی فقط در فاصله‌ای حداکثر به اندازه یک قطر کره سخت است مؤثر است. این روش را نظریه تابعی اصلاح شده یا (MHNC) می‌نامند. دوباره با کمینه کردن این پتانسیل ترمودینامیکی نسبت به چگالی به معادله انتگرالی غیر خطی که شامل تابع همبستگی سه ذره‌ای نیز می‌باشد دست می‌یابیم. نحوه حل این قبیل معادلات و محاسبه چگالی در کنار دیواره به تفصیل در مرجع [۴] بیان شده است.

در این حالت نتیجه خوبی برای چگالی مایع در کنار دیواره حاصل می‌شود. نکته قابل توجه این است که نتایج حاصله به نوع و شکل عبارت مرتبه سوم حساس نیست و مهم این است که پارامتر موجود در این عبارت طوری انتخاب شود که پتانسیل ترمودینامیکی، فشار صحیح را به ما بدهد [۸]. نکته عمده در این بحث این است که برای محاسبه چگالی مایع ناهمگن، وجود جمله مرتبه سوم در پتانسیل ترمودینامیکی ضروری است. همچنانکه گروت و همکاران [۹] نیز این نکته را عنوان نموده‌اند.

در ادامه مانیز نشان خواهیم داد که بدون وجود جمله مرتبه

$$\begin{aligned} \beta\Omega[\rho] - \beta\Omega[\rho_0] &= \frac{1}{\rho_0} \int d^3r d^3r' \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') C(\vec{r}, \vec{r}') \\ &- \frac{1}{\rho_0} \int d^3r d^3r' \delta\rho(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}') C(\vec{r}, \vec{r}') \\ &+ \beta \int d^3r \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (۱)$$

که این عبارت نتیجه مستقیم نظریه پاسخ خطی است [۲]. در این معادله از جملات مرتبه سوم چگالی و بالاتر صرف نظر شده است که  $\rho$  چگالی مایع یکسواخت،  $C(\vec{r}, \vec{r}')$  تابع همبستگی مستقیم مایع همگن مورد نظر،  $\beta = 1/kT$  که  $k$  ثابت بولتزمن می‌باشد و  $V_{ext}(\vec{r})$  پتانسیل اعمال شده خارجی به سیستم می‌باشد که توسط ذرات مایع احساس می‌شود. با کمینه کردن این عبارت نسبت به چگالی به معادله انتگرالی پرکوس - یویک<sup>۱</sup> (PY) برای محاسبه چگالی در حالت تعادل مایع در مجاورت دیواره دست می‌یابیم:

$$\begin{aligned} \delta\rho(\vec{r}) &= \rho_0 \int d^3r' C(\vec{r}, \vec{r}') \delta\rho(\vec{r}') \\ &- \beta\rho_0 V_{ext}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (۲)$$

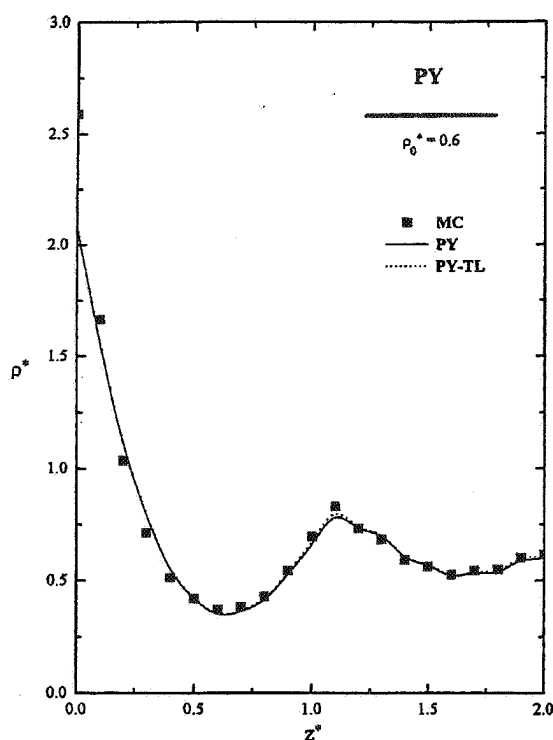
که یک معادله انتگرالی خطی است و به همین جهت آن را معادله خطی PY می‌نامند.

ملاحظه می‌شود که این معادله نتیجه قابل قبولی برای چگالی مایع در مجاورت دیواره به ما نمی‌دهد [۴] و یکی از دلایل آن این است که جمله اول سمت راست در رابطه (۱) به درستی انتخاب نشده است. یعنی اگر برهمکنش بین ذرات، در نظر گرفته نشود نتیجه حاصل از پتانسیل ترمودینامیکی به ضریب بولتزمن ختم نمی‌شود [۳]. برای حل این مشکل پتانسیل ترمودینامیکی را به صورتی می‌نویسیم که به جای جمله اول در سمت راست رابطه (۱)، عبارت زیر جایگزین شود [۶]:

$$\int d^3r \rho(\vec{r}) \left[ \ln \frac{\rho(\vec{r})}{\rho_0} \right] - \int d^3r \delta\rho(\vec{r}) \quad (۳)$$

که این جمله مربوط به آنتروپی مایع می‌باشد و در حالتی که هیچ گونه برهم کنشی بین ذرات تشکیل دهنده مایع وجود نداشته باشد، نیز وجود دارد.

حال با کمینه کردن پتانسیل ترمودینامیکی حاصل به معادله انتگرالی زیر که مشابه معادله انتگرالی تقریب *Hyper-Netted Chain* (HNC) است، دست می‌یابیم،

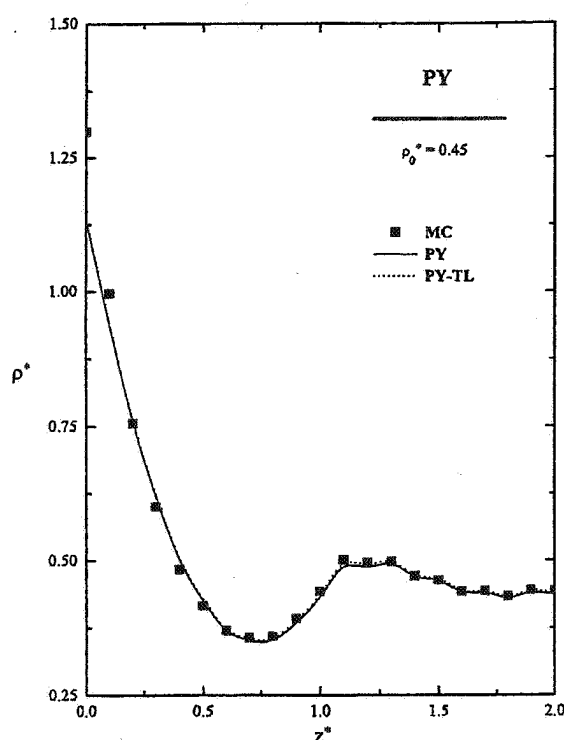


شکل ۲. مشابه شکل ۱ برای  $\rho_0^* = 0.6$  می‌باشد.

به شکل یوکاوا برای فواصل بزرگتر از قطر کره سخت که به صورت:

$$C(r) = \frac{Ke^{-z(r-\sigma)}}{r}, \quad r > \sigma \quad (5)$$

می‌باشد. در نظر گرفتند و برای فواصل  $r < \sigma$  همان تقریب PY را به کار بردند. آنها پارامترهای  $Z, K$  را طوری انتخاب نمودند که با استفاده از این تابع همبستگی مستقیم، تراکم پذیری و تابع توزیع شعاعی برای فاصله به اندازه قطر کره سخت به ترتیب با مقادیر به دست آمده از فشار کارنهان و استارلینگ [۱۱] و مقدار دقیقی که برای تابع توزیع شعاعی در نقطه تماس در دست است، یکسان شود بدین ترتیب  $Z, K$  به دست آمده در  $C(r)$  طوری انتخاب شده‌اند که این تابع مقدار صحیح تراکم پذیری را نتیجه دهد حال در ادامه خواهیم دید که علی‌رغم اینکه این تابع همبستگی می‌تواند مقدار صحیح تراکم پذیری را به دست دهد اما بدون در نظر گرفتن جمله مرتبه سوم در پتانسیل ترمودینامیکی، به کمک این تابع همبستگی نمی‌توان به جواب قابل قبولی برای چگالی دست یافت. یعنی به کاربردن تابع همبستگی دقیقتر به تنهایی باعث بهبود نتایج نخواهد شد.

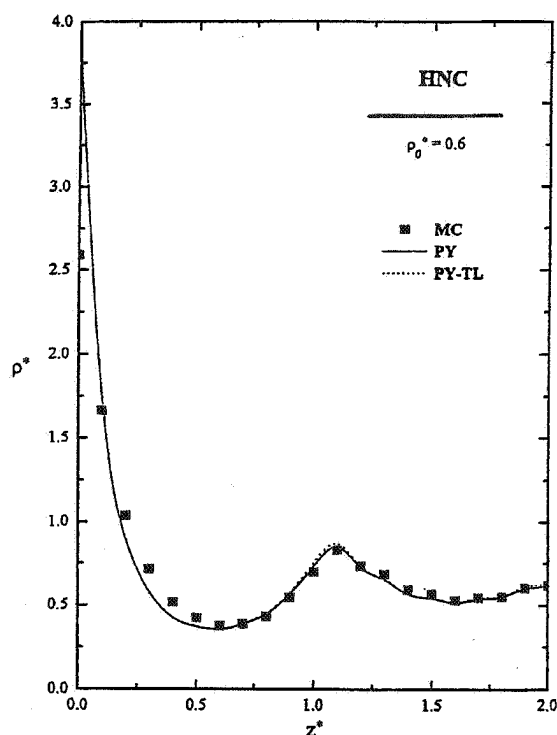


شکل ۱. چگالی مدل مایع کره سخت برحسب فاصله کاهش یافته از دیواره سخت ( $z^* = z/\sigma$ ) که از حل معادله انتگرالی خطی PY در چگالی کاهش یافته  $\rho_0^* = 0.45$  نتیجه شده است. نقاط مربعی مربوط به نتایج شبیه‌سازی کامپیوتری، منحنی ممند مربوط به کاربردن تابع همبستگی تقریب PY و منحنی خط چین با استفاده از تابع همبستگی مستقیم دنباله‌دار می‌باشد.

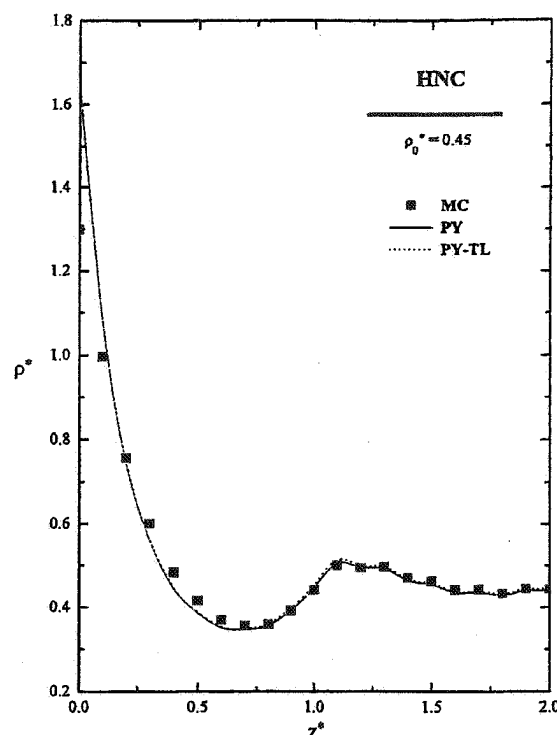
سوم نمی‌توان به نتیجه قابل قبولی برای چگالی مایع در مجاورت دیواره که یک سیستم ناهمگن است دست یافت. برای این کار بررسی خود را به محاسبه چگالی مدل مایع مدل کره سخت در مجاورت دیواره سخت محدود می‌کنیم. در مرحله اول برای محاسبه چگالی از تابع همبستگی مستقیم مدل کره سخت با تقریب PY استفاده می‌کنیم و در مرحله دوم از تابع همبستگی مستقیمی که توسط تانگ ولو [۱۰] معرفی شده استفاده می‌کنیم. قبل از ادامه بحث، در ابتدای بخش ۳ این تابع همبستگی را مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

### ۳. محاسبات و نتایج به دست آمده

شبیه‌سازی کامپیوتری نشان می‌دهد که برعکس تقریب PY، تابع همبستگی مستقیم مدل کره سخت در فواصل بیشتر از قطر کره سخت صفر نیست، به همین جهت تانگ ولو دنباله‌ای



شکل ۴. مشابه شکل ۳ برای  $\rho_0^* = 0.6$  می باشد.



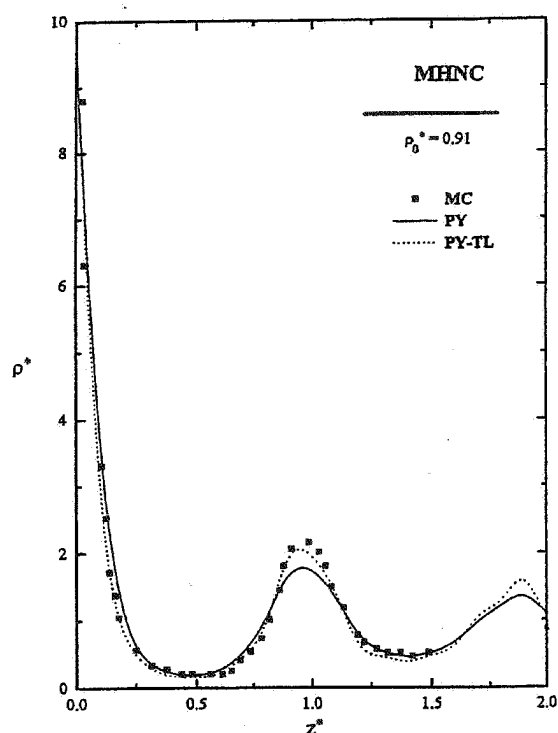
شکل ۳. چگالی مدل مایع کره سخت برحسب فاصله کاهش یافته از دیواره سخت ( $z^* = z/\sigma$ ) که از حل معادله انتگرالی غیرخطی HNC در چگالی کاهش یافته  $\rho^* = 0.45$  نتیجه شده است. نقاط مربعی مربوط به نتایج شبیه سازی کامپیوتری، منحنی ممتد مربوط به به کار بردن تابع همبستگی تقریب PY و منحنی خط چین با استفاده از تابع همبستگی مستقیم دنباله دار می باشد.

آنها باعث بهبودی در مقادیر چگالی به دست آمده نمی شود. در شکل ۳ و ۴ همین کار با حل معادله انتگرالی غیرخطی رابطه (۴) برای چگالیهای  $\rho_0 \sigma^3 = 0.45$ ،  $\rho_0 \sigma^3 = 0.6$  انجام شده است که در این حالت نیز استفاده از تابع همبستگی مستقیم دنباله دار کمکی به بهبود نتایج چگالی ننموده است. همچنان نتایج به دست آمده با نتایج به دست آمده از شبیه سازی کامپیوتری تفاوت قابل توجهی دارند.

در مجموع از نتایج حاصله از حل معادلات انتگرالی (۲) و (۴) به این نتیجه می رسیم که عدم وجود جمله مرتبه سوم در پتانسیل ترمودینامیکی باعث می شود که جواب قابل قبولی از حل این معادلات برای چگالی حاصل نشود. همچنان که قبلاً نیز اشاره شد جمله مرتبه سوم را طوری در عبارت پتانسیل ترمودینامیکی در نظر می گیریم که این عبارت، فشار صحیح کپه‌ای را نتیجه دهد. با کمینه کردن این پتانسیل ترمودینامیکی نسبت به چگالی به معادله انتگرالی دیگری دست پیدا می کنیم [۴]:

$$\ln \frac{\rho(\bar{r})}{\rho_0} = \int d^3 \bar{r}' C(\bar{r}, \bar{r}') \delta \rho(\bar{r}) + 3 \int d^3 \bar{r}' d^3 \bar{r}'' L(\bar{r}, \bar{r}', \bar{r}'') \delta \rho(\bar{r}') \delta \rho(\bar{r}'') + \beta V_{\text{ext}}(\bar{r}) \quad (6)$$

حال اگر دو نوع تابع همبستگی عنوان شده در مباحث قبلی را در معادلات انتگرالی (۲) و (۴) قرار دهیم و این معادلات را حل کنیم، می توانیم چگالی مایع کره سخت در مجاورت دیواره را به دست آوریم. در شکل های ۱ و ۲ با حل معادله انتگرالی خطی (۲)، چگالی مدل مایع کره سخت در کنار دیواره سخت برحسب فاصله از دیواره برای چگالیهای  $\rho_0 \sigma^3 = 0.45$ ،  $\rho_0 \sigma^3 = 0.6$  رسم شده است. در هر کدام از این شکلها چگالی مایع با استفاده از تابع همبستگی مستقیم تقریب PY و همچنین تابع همبستگی دنباله دار پیشنهادی توسط تانگ ولو محاسبه و در نهایت با چگالی به دست آمده به روش شبیه سازی مونت کارلو که توسط اسنوک و هندرسن [۱۲] به دست آمده است، مقایسه شده اند. ملاحظه می شود که استفاده از تابع همبستگی دنباله دار علی رغم اینکه برای مایعات همگن جواب خوبی برای تراکم پذیری به دست می دهد اما استفاده از

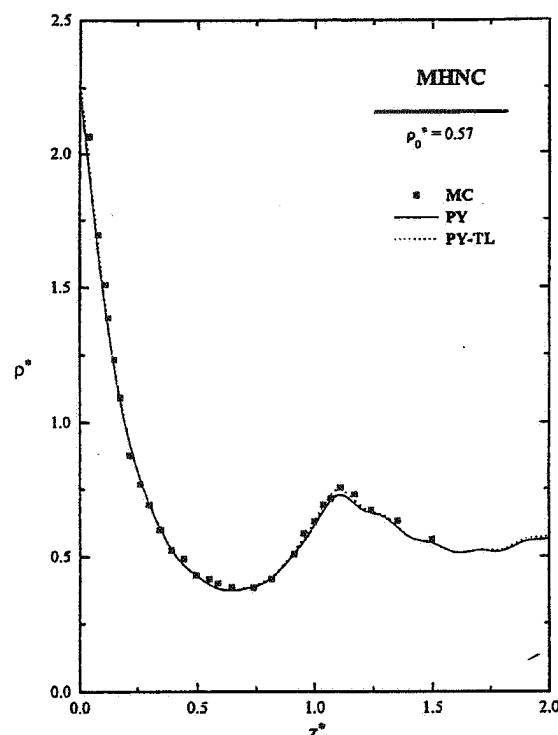


شکل ۵. چگالی مدل مایع کره سخت برحسب فاصله کاهش یافته از دیواره سخت که از حل معادله MHNC در چگالی  $\rho_0^* = 0.91$  نتیجه شده است.

نقاط مربعی مربوط به نتایج شبیه سازی کامپیوتری، منحنی ممتد مربوط به کاربرد تابع همبستگی تقریب PY و منحنی خط چین با استفاده از تابع همبستگی مستقیم دنباله دار می باشد.

شکل ۶. مشابه شکل ۵ برای  $\rho_0^* = 0.57$  می باشد.

کامپیوتری توافق دارد نتایج مربوط به تابع همبستگی مستقیم دنباله دار با نتایج از شبیه سازی کامپیوتری در بیشینه ثانوی نیز توافق بیشتری را نشان می دهد. که علت این امر همان در نظر گرفتن دنباله در تابع همبستگی می باشد که به کمک شبیه سازی کامپیوتری به دست آمده است. بدین ترتیب ملاحظه می شود که وجود جمله مرتبه سوم در پتانسیل ترمودینامیکی جهت بررسی سیستمهای ناهمگن ضروری است و همچنین تابع همبستگی دقیقتر به نتایج بهتری ختم می شود.



شکل ۶. مشابه شکل ۵ برای  $\rho_0^* = 0.57$  می باشد.

کامپیوتری توافق دارد نتایج مربوط به تابع همبستگی مستقیم دنباله دار می باشد.

دوباره اینن معادله انتگرالی برای دو چگالی  $\rho_0 \sigma^3 = 0.91$  و  $\rho_0 \sigma^3 = 0.57$  با در نظر گرفتن توابع همبستگی تقریب PY و دنباله حل کرده و نتایج را با شبیه سازی کامپیوتری مقایسه می کنیم. نتایج حاصله در شکل های ۵ و ۶ رسم شده است. ملاحظه می شود که ضمن اینکه نتایج مربوط به تابع همبستگی تقریب PY با مقادیر مربوط به شبیه سازی

## مراجع

1. D Nicholson and N G Parsonage, *Computer Simulation and Statistical Mechanics of Adsorption*, Academic Press, (1982).
2. M J Grimson, G Rickayzen and P Richmond, *Mol. Phys.*, **39**, (1980), 61.
3. M J Grimson and G Rickayzen, *Mol. Phys.*, **42**, (1981), 767.
4. G Rickayzen and A Augousti, *Mol. Phys.*, **52**, (1984), 1355.
5. M Moradi and G. Rickayzen, *Mol. Phys.*, **66**, (1988), 143.
6. M Moradi, *J. Sci. I. R. Iran*, **2**, (1991), 74.
7. D Henderson, F F Abraham and J Baker, *Mol. Phys.*, **31**, (1979), 1291.

- 7463.
- 11- N F Carnahan and G E Starling, *J. Chem. Phys.*, **51**, (1969), 635.
- 12- I K Snook and D Henderson, *J. Chem. Phys.*, **68**, (1978), 2134.
8. G Rickayzen, P Kalpaxis and E Chacon, *J. Chem. Phys.*, **101**, (1994), 7963.
9. R D Groot, J P Van der Erden and N M Faber, *J. Chem. Phys.*, **87**, (1987), 2263.
- 10- Y Tang and B C Y Lu, *J. Chem. Phys.*, **103**, (1995),