مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۷، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۸۶

بررسی ساختاری و ترمودینامیکی مایعات مولکولی مخلوط دوتایی مولکولهای بیضوی‌گون با برهمکنش گی- برن

محمود مرادی[۱] و رضا خرداد[۲]

بخش فیزیک، دانشگاه شیراز، کدپستی ۷۱۴۵۴ ، شیراز

پست الکترونیکی : ۱. moradi@susc.ac.ir
۲. khordad@mail.yu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۵/۵/۳۰ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۸۶/۲/۱۲)

چکیده

در این مقاله شارهٔ مخلوط کلاسیکی یکنواخت متشکل از مولکولهای بیضوی‌گون را مورد مطالعه قرار داده‌ایم. این شارهٔ مخلوط از دو نوع مولکول بیضوی‌گون با برهمکنش گی- برن[۱](GB) (در اصطلاح، بیضویهای نرم) که دارای اندازه‌های متفاوتی می‌باشند و در دمای T قرار دارند، تشکیل یافته است. برای این سیستم، معادلهٔ ارنستین- زرنیک[۲] با رابطهٔ بستاری پرکس- یویک[۳] را حل کرده، تابع همبستهٔ مستقیم و خواص ترمودینامیکی این شاره را در دمای T محاسبه و با نتایج شبیه سازی و دیگر روشها مقایسه می‌کنیم. نتایج به دست آمده در توافق خوبی می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: مایعات مولکولی، مخلوط دوتایی، برهمکنش گی- برن، توابع همبسته

۱. مقدمه

در توصیف خواص ترمودینامیکی و ساختاری شاره‌های کلاسیکی ساده [۱]، مولکولی [۲] و شاره‌های مولکولی چند مولفه‌ای [۵-۳]، توابع همبسته مستقیم بین مولکولهای شاره نقش مهمی را ایفاء می‌کنند. یکی از مفیدترین روشها برای محاسبهٔ تابع همبستهٔ مستقیم یک شاره، حل معادلهٔ انتگرالی ارنستین- زرنیک[۲] می‌باشد. تابع همبسته مستقیم و تابع توزیع دوتایی اساس این معادله انتگرالی [۶] را تشکیل می‌دهند. این معادله انتگرالی دارای دو تابع مجهول می‌باشد [۸ و۷] و برای حل آن از یک رابطهٔ کمکی که به آن رابطهٔ بستاری گفته می‌شود استفاده می‌شود. از جملهٔ این روابط می‌توان به بستارهای PY [۳] و HNC [۴] اشاره نمود [۶] که در این بستارهای کمکی پتانسیل برهمکنش بین مولکولهای شاره نیز به چشم می‌خورد. پیش‌بینی خواص فیزیکی شاره‌ها بر اساس اطلاع از شکل مولکولهای آن و برهمکنش‌های بین مولکولی، یکی از مهمترین مسایل در فیزیک بلورهای مایع می‌باشد.

در سالهای اخیر تحقیقات زیادی بر روی انواع برهمکنش‌های بین مولکولی [۹] و شکلهای مختلف مولکولها انجام گرفته و در همین رابطه شبیه سازیهای کامپیوتری مختلفی [۱۰] نیز انجام شده است. در نظر گرفتن شکل کره برای مولکولهای یک شاره و برهمکنش بین

۱. Gay-Berne
۲. Ornstein-Zernike
۳. Percus-Yevick
۴. Hyper Netted-Chain

مولکولی کره سخت [۱۱] را می‌توان از مهمترین و ساده‌ترین مدلهای مورد استفاده در مطالعه مایعات ساده برشمرد. حل تحلیلی [۱۲] معادله ارنستین- زرنیک با رابطهٔ بستاری PY برای یک شاره کلاسیکی متشکل از کره‌های سخت را می‌توان گامی بزرگ در گسترش و کاربرد تئوری شاره‌های ساده دانست. به طور کلی مدلهای مولکولی با مغز سخت[۱] (که ساده‌ترین مورد کره سخت می‌باشد) در درک شاره‌های پیچیده‌تر مانند بلورهای مایع از اهمیت به سزایی برخوردارند. در میان این مدلهای مولکولی، می‌توان از مدل همپوشانی گاوسی سخت (HGO) که در چندین سال گذشته بیشتر مورد توجه قرار گرفته، نام برد [۱۳]. البته مطالعاتی نیز بر روی مدلهای مولکولی با مغز نرم نیز انجام گرفته که مدل گی- برن [۱۴] از اهمیت خاصی در میان پژوهشگران این رشته برخوردار است.

۲. مایعات مولکولی ساده و مخلوط با برهمکنش‌های گی- برن و همپوشانی گاوسی سخت

در ادامهٔ بحث سعی می‌کنیم این مدلها و به طور خاص مدل گی-برن را مورد استفاده قرار دهیم. مدل همپوشانی گاوسی سخت که اولین بار توسط برن و پچوکاس[۲] [۱۵] مطرح شده را می‌توان تلاشی برای تعمیم برهمکنش دافعهٔ کوتاه برد به مولکولهای کشیده دانست. در این مدل هر مولکول توسط توزیع جرمی گاوسی شکلی نمایش داده شده و برهمکنش دافعه بین یک جفت مولکول بر حسب همپوشانی توابع گاوسی اشان تعریف گردیده است. برهمکنش دافعه با یک طول مشخصه که بستگی به سمتگیری نسبی مولکولها دارد کاهش می‌یابد. در مورد مولکولهای تک محوری، اگر $\hat{u}_i$ بردار یکه در جهت محور اصلی مولکول i و $\hat{r}$ بردار یکه در جهت بردار $\vec{r}_{ij}$ (این بردار مرکز جرم دو مولکول i و j را به هم متصل می‌سازد) در نظر گرفته شود، این طول مشخصه را کمترین فاصله بین مرکز دو بیضوی‌گون تعریف نموده و به صورت زیر نمایش داده می‌شود [۱۵]:

$$\sigma(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)=\sigma_0\left\{1-\frac{1}{2}\chi\left[\frac{(\hat{r}\cdot\hat{u}_i+\hat{r}\cdot\hat{u}_j)^2}{1+\chi(\hat{u}_i\cdot\hat{u}_j)}+\frac{(\hat{r}\cdot\hat{u}_i-\hat{r}\cdot\hat{u}_j)^2}{1-\chi(\hat{u}_i\cdot\hat{u}_j)}\right]\right\}^{-\frac{1}{2}}, \quad (۱)$$

که $\sigma_0=\sqrt{2}\sigma_\perp$ و ناهمسانگردی مولکولی χ (میزانی از غیر کروی بودن مولکول را نشان می‌دهد) به صورت $\chi=\frac{\kappa^2-1}{\kappa^2+1}$ تعریف می‌شود. در این رابطه κ نسبت طول به پهنای مولکول را مشخص می‌سازد که در این مورد $\sqrt{2}\sigma_\perp$ و $\sqrt{2}\sigma_\parallel$ طول و پهنای مولکول می‌باشد. لازم به ذکر است که رابطهٔ (۱) برای دو مولکول با اندازه‌های یکسان به دست آمده است. زهو[۳] [۱۶] و همکارانش توانستند این رابطه را برای مایع مولکولی مخلوط که مولکولهای آن دارای اندازه متفاوتی هستند، تعمیم داده و رابطهٔ جدیدی به دست آوردند که به صورت زیر است:

$$\sigma(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)=\sigma_0\left\{1-\frac{1}{2}\times\left[\frac{2(1+\theta)}{1+\chi_{ij}\theta}(\hat{r}\cdot\hat{\upsilon}_1)^2+\frac{2(1-\theta)}{1-\chi_{ij}\theta}(\hat{r}\cdot\hat{\upsilon}_2)^2\right]\right\}^{-\frac{1}{2}}, \quad (۲)$$

که σ_0 و θ به صورت زیر می‌باشند:

$$\sigma_0=\sqrt{\sigma_{i\perp}^2+\sigma_{j\perp}^2}\ , \quad (۳)$$

$$\theta=\sqrt{\alpha_{ij}^2+(1-\alpha_{ij}^2)(\hat{u}_i\cdot\hat{u}_j)^2}\ , \quad (۴)$$

و ضرایب α_{ij} و χ_{ij} به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\alpha_{ij}=\frac{(\sigma_{i\parallel}^2-\sigma_{i\perp}^2)-(\sigma_{j\parallel}^2-\sigma_{j\perp}^2)}{(\sigma_{i\parallel}^2-\sigma_{i\perp}^2)+(\sigma_{j\parallel}^2-\sigma_{j\perp}^2)}\ , \quad (۵)$$

$$\chi_{ij}=\frac{(\sigma_{i\parallel}^2-\sigma_{i\perp}^2)+(\sigma_{j\parallel}^2-\sigma_{j\perp}^2)}{(\sigma_{i\parallel}^2+\sigma_{i\perp}^2)+(\sigma_{j\parallel}^2+\sigma_{j\perp}^2)}\ . \quad (۶)$$

۱. Hard core

۲. Berne and Pechukas

۳. Zhou

بردارهای یکهٔ $\hat{\upsilon}_1$ و $\hat{\upsilon}_2$ به صورت $\hat{\upsilon}_1=\frac{\vec{\upsilon}_1}{\left|\vec{\upsilon}_1\right|}$ و $\hat{\upsilon}_2=\frac{\vec{\upsilon}_2}{\left|\vec{\upsilon}_2\right|}$ می‌باشند که :

$$\vec{\upsilon}_1=(\theta+\alpha_{ij})\hat{u}_i+(\hat{u}_i\cdot\hat{u}_j)(1-\alpha_{ij})\hat{u}_j \ , \qquad (7)$$

$$\vec{\upsilon}_2=(\hat{u}_i\cdot\hat{u}_j)(1+\alpha_{ij})\hat{u}_i-(\theta+\alpha_{ij})\hat{u}_j \ . \qquad (8)$$

در روابط فوق، $\hat{u}_i$ و $\hat{u}_j$ بردارهای یکهٔ مشخص کننده سمتگیری مولکولها و $\hat{r}$ بردار یکه در جهت بردار متصل کنندهٔ مرکز جرم دو مولکول است. در مدل همپوشانی گاوسی سخت (با مولکولهای یکسان یا غیر یکسان) انرژی پتانسیل U_{ij} بین مولکولها که بر اساس فرض، دافعه خالص می‌باشد، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$U_{ij}=\begin{cases}\infty & r\le\sigma(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)\\ 0 & r>\sigma(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)\end{cases} \qquad (9)$$

مطابق این مدل، می‌توان $\sigma(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)$ را به عنوان تقریب نزدیکترین فاصله[1] بین یک زوج مولکول با ناهمسانگردی κ تعبیر نمود. اکنون با توضیحات داده شده در مورد این مدل می‌توان مدل برهمکنش گی- برن را که هدف اصلی این مقاله است توضیح داد. در بررسی رفتار مولکولهای ساده و بلورهای مایع، علاوه بر پتانسیلهای سخت، مدلهای پتانسیل نرم بین مولکولهای غیرکروی نیز وجود دارد. یکی از این مدلها که به پتانسیل گی- برن معروف است بیشتر از دیگر پتانسیلها در شبیه‌سازیهای کامپیوتری و محاسبات نظری مایعات مولکولی مورد استفاده قرار گرفته است. این پتانسیل را می‌توان به عنوان یک نمونه ناهمسانگرد و تغییر یافته از برهمکنش لنارد- جونز[2] (۶-۱۲) [۶] که برای مولکولهایی با شکل کروی مورد استفاده قرار می‌گیرد در نظر گرفت. شکل کلی پتانسیل گی- برن به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$U(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)=\varepsilon(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)\times\left[\left(\frac{1}{r-\sigma(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)+1}\right)^{12}-\left(\frac{1}{r-\sigma(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)+1}\right)^{6}\right], \qquad (10)$$

که $\sigma(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)$ پارامتر شکل مولکولی (رابطهٔ ۱) و ε پارامتر انرژی به بردارهای یکه $\hat{u}_i$ و $\hat{u}_j$ یعنی سمتگیری دو مولکول و بردار یکه $\hat{r}$ که در راستای فاصلهٔ جدایی مرکز جرم دو مولکول قرار گرفته بستگی دارد. شکل کلی پارامتر انرژی ε به صورت زیر است:

$$\varepsilon(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)=\varepsilon^{\upsilon}(\hat{u}_i,\hat{u}_j)\varepsilon'^{\mu}(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j) \qquad (11)$$

که در رابطهٔ فوق، توابع ε و ε' به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\varepsilon(\hat{u}_i,\hat{u}_j)=\varepsilon_0\left[1-\chi^2(\hat{u}_i\cdot\hat{u}_j)^2\right]^{-\frac{1}{2}} , \qquad (12)$$

$$\varepsilon'(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)=1-\frac{1}{2}\chi'\left[\frac{(\hat{r}\cdot\hat{u}_i+\hat{r}\cdot\hat{u}_j)^2}{1+\chi'(\hat{u}_i\cdot\hat{u}_j)}+\frac{(\hat{r}\cdot\hat{u}_i-\hat{r}\cdot\hat{u}_j)^2}{1-\chi'(\hat{u}_i\cdot\hat{u}_j)}\right] . \qquad (13)$$

در روابط بالا، χ همان تعریف گفته شده در رابطهٔ (۱) را دارد و χ' به صورت زیر مشخص می‌گردد:

$$\chi'=\frac{\kappa'^{1/\mu}-1}{\kappa'^{1/\mu}+1} , \qquad (14)$$

که κ' مشابه تعریف κ را دارد و ε_0 یک ثابت است. این مدل پتانسیل، یک خانواده کلی را تشکیل می‌دهد. زیرا با هر انتخاب برای ضرایب υ و μ یک نوع پتانسیل مشخص خواهیم داشت. اولین پتانسیلی که توسط گی و برن معرفی شد با انتخاب $\upsilon=1$ و $\mu=2$ به وجود آمد. این مدل پتانسیل، یک قسمت جاذبه و یک قسمت دافعه دارد که با فاصله بین مولکولی r به صورت r^{-6} و r^{-12} به شکل پیچیده‌ای که به

۱. Closest approach approximation

۲. Lennard-Jones

سمتگیری مولکولها و فاصلهٔ بین مولکولی آنها بستگی دارد کاهش می‌یابد. این پتانسیل چندین مزیت دارد که عبارتند از: ۱- وقتی شکل مولکولها تغییر کند، پارامترهای این مدل پتانسیل قابل تغییر هستند. ۲- بر خلاف پتانسیلهای سخت که فقط قسمت دافعه دارد، این مدل هر دو قسمت دافعه و جاذبه را با هم دارد. ۳- این مدل پتانسیل برخلاف مدلهای سخت دارای ناپیوستگی نیست و به آسانی و به طور تحلیلی می‌توان از آن نسبت به متغیرهای موقعیتی دیفرانسیل گرفت.

با توجه به توضیحاتی که در مورد پتانسیل گی- برن داده شد، در بخشهای بعدی مقاله سعی بر این است که معادله ارنستین- زرنیک را برای یک سیستم دوتایی از مولکولهای بیضوی گون با این مدل پتانسیل حل کرده و تابع همبسته مستقیم و خواص ترمودینامیکی آن را به دست آوریم.

۳. معادلهٔ انتگرالی ارنستین - زرنیک

با تعمیم معادلهٔ ارنستین- زرنیک به یک شاره یکنواخت متشکل از مولکولهای خطی با شکل غیر کروی این معادله به صورت زیر نوشته می‌شود [۶] :

$$h(X_1,X_2)=c(X_1,X_2)+\frac{\rho}{4\pi}\times\int c(X_1,X_3)h(X_3,X_2)dX_3\,, \qquad (۱۵)$$

که پیکربندی[۱] مولکول i ، $X_i=(\vec{r_i},\Omega_i)$ نشان دهنده موقعیت مرکز جرم مولکول $(\vec{r_i})$ و $\Omega_i=(\theta_i,\varphi_i)$ سمتگیری آن است. عبارتهای $h(X_1,X_2)$ و $c(X_1,X_2)$ به ترتیب توابع همبسته کل و مستقیم بین مولکولهای شاره و ρ چگالی عددی شاره می‌باشد. در مورد یک شاره مخلوط n مولفه‌ای، معادلهٔ (۱۵) را می‌توانیم به شکل زیر بنویسیم [۱۷] :

$$h_{ij}(X_1,X_2)=c_{ij}(X_1,X_2)+\frac{1}{4\pi}\times\sum_{k=1}^{n}\int c_{ik}(X_1,X_3)\rho_k h_{kj}(X_3,X_2)dX_3\,. \qquad (۱۶)$$

در رابطه فوق، h_{ij} و c_{ij} همان توابع تعریف شده در رابطهٔ (۱۵) و ρ_k چگالی عددی مولکولهای نوع kام می‌باشد. گاهی اوقات معادلهٔ (۱۶) به شکل ماتریسی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$H(X_1,X_2)=C(X_1,X_2)+\frac{1}{4\pi}\times\int C(X_1,X_3)\rho H(X_3,X_2)dX_3\,, \qquad (۱۷)$$

که ρ یک ماتریس قطری با عناصر $\rho_1,\rho_2,\rho_3,....$ است. $H(X_1,X_2)$ و $C(X_1,X_2)$ ماتریسهای تابع همبسته کل و مستقیم هستند. عناصر این ماتریسها، همبستگی بین مولکول i با پیکربندی X_1 و مولکول j با پیکربندی X_2 را نشان می‌دهد.

۳. ۱. بسط توابع همبسته در فضای حقیقی و وارون

با توجه به اینکه توابع همبسته بین مولکولها به فاصله نسبی دو مولکول و سمتگیری آنها بستگی دارد می‌توان این توابع را به صورت یک سری [۱۸ و ۱۹] بر حسب هماهنگهای کروی[۲] یا ناورداهای چرخشی[۳] بسط داد. بر اساس چارچوب مرجع انتخابی، برای بسط دادن این توابع دو روش در اختیار داریم. بسط نخست بر اساس چارچوب ثابت فضایی[۴] (SF) و بسط دیگر بر اساس چارچوب بردار بین مولکولی[۵] (BF) می‌باشد که به ترتیب به صورت زیر نمایش داده می‌شوند [۶] :

$$F(X_1,X_2)=\sum_{l_1l_2l}f_{l_1l_2l}(r_{12})\Phi^{l_1l_2l}(\hat{r}_{12},\hat{u}_1,\hat{u}_2)\,, \qquad (۱۸)$$

$$F(X_1,X_2)=\sum_{l_1l_2m}f_{l_1l_2m}(r_{12})Y_{l_1}^{m}(\hat{u}_1)Y_{l_2}^{-m}(\hat{u}_2)\,. \qquad (۱۹)$$

در رابطهٔ فوق، $F(X_1,X_2)$ می‌تواند هر کدام از توابع همبسته H یا C باشد. اعداد l_i، m و l همگی صحیح هستند، Y_l^m هماهنگهای کروی و $\Phi^{l_1l_2l}$ ناورداهای چرخشی می‌باشند که به صورت زیر تعریف می‌شود [۸] :

$$\Phi_{\mu\upsilon}^{mnl}(\hat{\Omega}_1,\hat{\Omega}_2,\hat{r})=f^{mnl}\sum_{\mu'\upsilon'\lambda}\begin{pmatrix} m & n & l\\ \mu' & \upsilon' & \lambda\end{pmatrix}\times R_{\mu'\mu}^{m}(\hat{\Omega}_1)R_{\upsilon'\upsilon}^{n}(\hat{\Omega}_2)R_{\lambda 0}^{l}(\hat{r})\,. \qquad (۲۰)$$

۱. Configuration

۲. Spherical harmonics

۳. Rotational invariants

۴. Space fixed frame

۵. Body frame

مانند روابط قبل، $\hat{\Omega}_1$ و $\hat{\Omega}_2$ سمتگیری هر مولکول و $\hat{r}$ بردار یکه در جهت محور متصل کننده مرکز جرم دو مولکول است. f^{mnl} یک ضریب ثابت، $R^m_{\mu'\mu}(\hat{\Omega}_1)$ توابع ویگنر[1] و $\begin{pmatrix} m & n & l \\ \mu' & \upsilon' & \lambda \end{pmatrix}$ علامت j -۳ است. برای یافتن ضرایب در رابطهٔ (۱۸) از تعامد هماهنگهای کروی و در رابطهٔ (۱۹) از تعامد ناورداهای چرخشی استفاده می‌شود. به عنوان نمونه ضریب بسط در رابطهٔ (۱۹) به صورت زیر خواهد بود:

$$f(l_1 l_2 m; r) = \frac{1}{4\pi}\int d\Omega_1 \int d\Omega_2 F(\Omega_1, \Omega_2, r) \times Y^m_{l_1}(\Omega_1) Y^{m^*}_{l_2}(\Omega_2) \qquad (۲۱)$$

با توجه به شکل خاص معادلهٔ ارنستین- زرنیک که به صورت پیچش[2] دو تابع می‌باشد، در بیشتر موارد با استفاده از تبدیل فوریه[3] این معادله را در فضای فوریه (فضای وارون) بیان می‌کنند زیرا در این فضا معادله شکل ساده‌ای به خود می‌گیرد. به عنوان نمونه در مورد رابطهٔ (۸) داریم:

$$h(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = c(\vec{q}_1, \vec{q}_2) + \frac{\rho}{4\pi} \times c(\vec{q}_1, \vec{q}_2) h(\vec{q}_1, \vec{q}_2), \qquad (۲۲)$$

که $\vec{q}_i$ موقعیت مولکول iام را در فضای وارون (فضای q) نشان می‌دهد و در تشابه با فضای حقیقی (فضای r)، نیز می‌توانیم توابع همبسته را بر حسب هماهنگهای کروی یا ناورداهای چرخشی بسط دهیم که دقیقاً شبیه روابط (۱۸) و (۱۹) خواهد بود. نکته جالب توجه این است که می‌توانیم این دو بسط [۲۰] را توسط رابطه زیر که در هر دو فضای حقیقی و وارون برقرار است به هم مرتبط سازیم.

$$f_{l_1 l_2 l}(r) = \sum_m \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} C(l_1, l_2, l; m, -m, 0) \times f_{l_1 l_2 m}(r), \qquad (۲۳)$$

که $C(l_1, l_2, l; m, -m, 0)$ ضرایب کلبش- گوردن[4] می‌باشد.

۲. ۳. کاهش معادله ارنستین - زرنیک

ابتدا با استفاده از تبدیل فوریه، معادلهٔ (۱۶) را در فضای فوریه بیان کرده، سپس تمام توابع همبسته را در فضای وارون بسط داده و در آن رابطه قرار می‌دهیم و در آخر از تعامد نیز استفاده کرده تا بتوانیم رابطه را به شکل زیر بنویسیم که به این روش کاهش معادله ارنستین- زرنیک می‌گویند.

$$h_{ij}(l_1 l_2 m; q) = c_{ij}(l_1 l_2 m; q) + \frac{1}{4\pi} \times \sum_l \sum_{k=1}^{n} c_{ik}(l_1 l m; q) \rho_k h_{kj}(l l_2 m; q). \qquad (۲۴)$$

رابطه فوق، ضرایب بسط توابع همبسته مستقیم و کل را برای یک شاره n مولفه‌ای به هم مرتبط می‌سازد.

۴. تابع همبسته مستقیم و خواص ترمودینامیکی

برای حل معادله (۲۴) نیاز به یک رابطه کمکی است که از بستار PY که به صورت زیر تعریف می‌شود، استفاده می‌کنیم:

$$c(X_1, X_2) = b(X_1, X_2) g(X_1, X_2) = f(X_1, X_2)\left[g(X_1, X_2) - c(X_1, X_2)\right], \qquad (۲۵)$$

که توابع $b(X_1, X_2)$، $f(X_1, X_2)$ (تابع مایر[5]) و $g(X_1, X_2)$ (تابع توزیع دوتایی[6]) به صورت زیر می‌باشند:

$$b(X_1, X_2) = 1 - \exp\left[\beta U(X_1, X_2)\right], \qquad (۲۶)$$

$$f(X_1, X_2) = \exp\left[-\beta U(X_1, X_2)\right] - 1, \qquad (۲۷)$$

$$g(X_1, X_2) = h(X_1, X_2) + 1. \qquad (۲۸)$$

در روابط فوق، $u(X_1, X_2)$ انرژی پتانسیل مربوط به برهمکنش یک زوج مولکول می‌باشد.

چون در رابطهٔ (۲۴) با ضرایب بسط توابع همبسته کار می‌کنیم ابتدا باید رابطهٔ (۲۵) را بسط دهیم [۲۱]

$$c_{l_1 l_2 m}(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{l_1' l_2'} \sum_{l_1'' l_2''} \sqrt{\frac{(2l_1'+1)(2l_2'+1)(2l_1''+1)(2l_2''+1)}{(2l_1+1)(2l_2+1)}} \times C(l_1', l_1'', l_1; 0,0,0) C(l_2', l_2'', l_2; 0,0,0) \times \sum_{m'm''} C(l_1', l_1'', l_1; m', m'', m) b_{l_1' l_2' m'}(r) \times C(l_2', l_2'', l_2; -m', -m'', -m) g_{l_1'' l_2'' m''}(r). \qquad (۲۹)$$

---

۱. Wigner functions

۲. Convolution

۳. Fourier transformation

۴. Clebsch-Gordan

۵. Mayer function

۶. Pair distribution function

اکنون محاسبهٔ تابع همبسته مستقیم را که هدف اصلی این مقاله است را به صورت زیر در چند مرحله بیان می‌کنیم:

۱. با استفاده از روابط (۱) و (۲) و قرار دادن آنها در رابطهٔ (۱۰) انرژی پتانسیل را برای مولکولهای بیضوی گون با اندازه‌های یکسان و غیر یکسان به دست آورده و سپس با کمک رابطهٔ (۲۷) تابع مایر آنها را محاسبه می‌کنیم و با استفاده از رابطهٔ (۲۱) ضرایب تابع مایر را به دست می‌آوریم. لازم به ذکر است که به ازای هر مقدار l_1,l_2 و m چهار تابع مایر f_{11}، $f_{12}=f_{21}$ و f_{22} خواهیم داشت. در مورد بقیه توابع همبسته نیز این گفته صادق است.

۲. یک مقدار اولیه دلخواه(حدس اولیه) برای ضرایب $c_{ij}(l_1,l_2,m;r)$ در فضای r و در چارچوب BF انتخاب می‌کنیم.

۳. در فضای r، با استفاده از رابطهٔ (۲۳) ضرایب را به چارچوب SF می‌بریم.

۴. اکنون باید ضرایبی که در قسمت قبل در اختیار داریم به فضای فوریه ببریم که این کار را با کمک تبدیل فوریه-هنکل[1] به صورت زیر انجام می‌دهیم.

$$c_{ij}(l_1l_2l;q)=4\pi(-i)^l\int_0^\infty drr^2 j_l(qr)\times c_{ij}(l_1l_2l;r)\,, \qquad (30)$$

که $j_l(qr)$ تابع بسل کروی مرتبه l می‌باشد.

۵. در فضای q، با استفاده از رابطه زیر ضرایب را به چارچوب BF برمی‌گردانیم.

$$c_{ij}(l_1l_2m;q)=\sum_l\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}c_{ij}(l_1l_2l;q)\times C(l_1,l_2,l;m,-m,0) \qquad (31)$$

۶. اکنون با در اختیار داشتن ضرایب $c_{ij}(l_1l_2m;q)$ می‌توانیم معادلهٔ (۲۴) را حل کرده و ضرایب تابع همبسته کل $h_{ij}(l_1l_2m;q)$ را در فضای q به دست آوریم. توجه به این نکته لازم است که برای حل معادلهٔ (۲۴)، آن را به شکل ضرب ماتریسی بیان می‌کنیم که ماتریسهای اصلی که نشان دهنده توابع همبسته می‌باشند، ۲×۲ بوده (شاره دوتایی) و عناصر آنها به علت انتخاب سه مقدار برای l_1,l_2 و m ماتریسهای ۳×۳ می‌باشند.

۷. با استفاده از رابطهٔ (۲۳) در فضای وارون، ضرایب تابع همبسته کل در قسمت قبل را در چارچوب SF بیان می‌کنیم.

۸. با کمک تبدیل عکس فوریه- هنکل، ضرایب را به فضای r می‌بریم.

۹. از رابطهٔ (۳۱) در فضای r استفاده کرده و ضرایب را در چارچوب BF محاسبه می‌کنیم.

۱۰. در آخر با کمک گرفتن از رابطه (۲۹) مقدار جدیدی برای ضرایب $c_{ij}(l_1,l_2,m;r)$ به دست می‌آوریم و به قسمت (۳) بازمی‌گردیم. این روش را تا جایی انجام می‌دهیم که همگرایی حاصل شود.

با محاسبه مقادیر $c_{ij}(l_1,l_2,m;r)$ می‌توانیم با کمک روابط زیر فشار سیستم و تابع توزیع دوتایی [۲۲] آن را به راحتی به دست آوریم.

$$g_{ij}(r)=1+\frac{h_{ij}^{000}(r)}{4\pi}\,, \qquad (32)$$

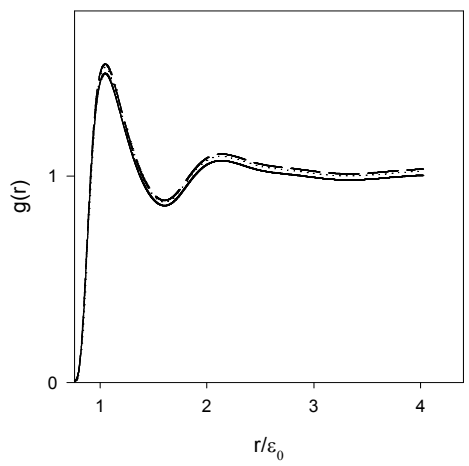
$$\beta\left(\frac{\partial P}{\partial\rho}\right)=1-\rho\Big[x_1^2c_{11}^{000}(q=0)+ 2x_1x_2c_{12}^{000}(q=0)+x_2^2c_{22}^{000}(q=0)\Big]. \qquad (33)$$

در روابط فوق، P فشار سیستم، g_{ij} تابع توزیع دوتایی، و $x_i=\frac{\rho_i}{\rho}$ کسر مولکولهای نوع i (غلظت مولکولها) و ρ چگالی کل شاره می‌باشد.

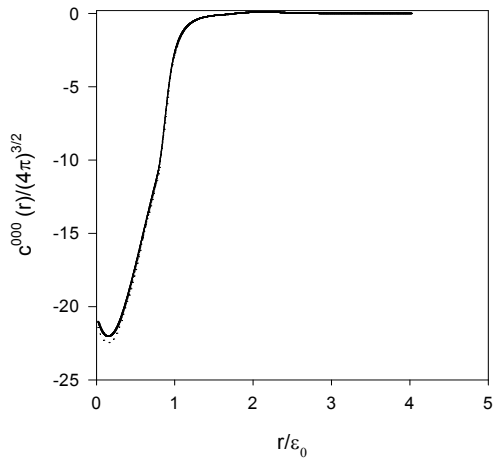
۵. نتایج و بحث

در مورد یک شاره تک مولفه‌ای (شاره ساده) متشکل از مولکولهای بیضوی‌گون با پتانسیل برهمکنش گی- برن، نتایجی از فشار شاره، تابع توزیع دوتایی و ضریب صفرم تابع همبسته مستقیم $c^{000}(r)$ در اختیار داریم [۲۳]، بنابراین در مرحلهٔ نخست با برابر قرار دادن اندازه دو مولکول بیضوی گون در محاسبات، نتایج خود را با نتایجی که در اختیار داریم مقایسه می‌کنیم. در شکل ۱ تابع توزیع دوتایی یک شاره ساده گی-برن با کسر به هم پکیدگی $\eta=0/44$ و دمای $T^*=\frac{kT}{\varepsilon_0}=1/25$ و

۱. Fourier-Hankel



شکل ۱. تابع توزیع دوتایی برای مقادیر $\eta = ۰/۴۴$ و دمای $T^* = \frac{kT}{\varepsilon_\circ} = ۱/۲۵$ و با نسبتهای $\kappa = ۳$ و $\kappa' = ۵$. منحنی خط پر، نقطه چین و خط چین به ترتیب کار انجام شده در این مقاله، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و نتیجه به دست آمده توسط سینگ می‌باشد.

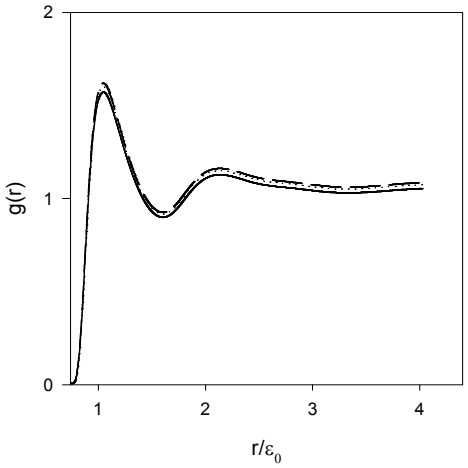


شکل ۳. ضریب بسط تابع همبسته مستقیم در چارچوب SF برای مقادیر $\eta = ۰/۴۴$ و دمای $T^* = ۱/۲۵$ و با نسبتهای $\kappa = ۳$ و $\kappa' = ۵$. منحنی خط پر، کار انجام شده در این مقاله و منحنی نقطه چین کار انجام شده توسط سینگ است.

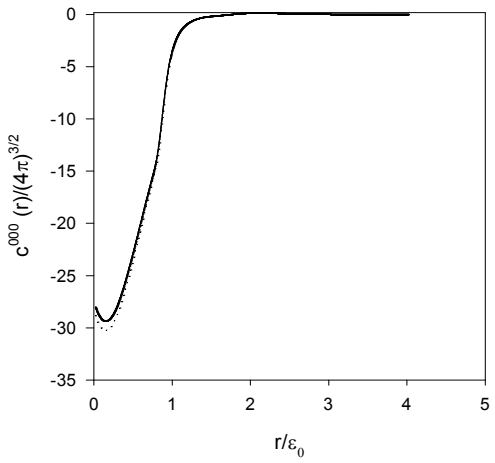
نسبتهای $\kappa = ۳$ و $\kappa' = ۵$ رسم شده است. منحنی خط پر، نقطه چین و خط چین به ترتیب کار انجام شده در این مقاله، شبیه سازی دینامیک مولکولی[۱] (MD) [۲۴] و کار انجام شده توسط سینگ[۲] [۲۳] می‌باشد. شکل ۲ مشابه شکل ۱ است با این تفاوت که کسر به هم پکیدگی برابر $\eta = ۰/۵۳۴۰۷$ است.

۱. Molecular Dynamic

۲. Singh

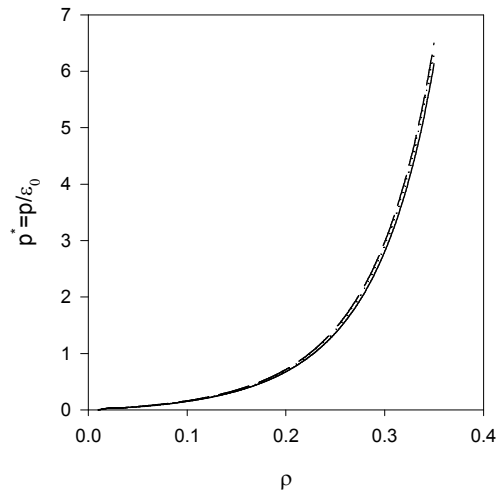


شکل ۲. تابع توزیع دوتایی برای مقادیر $\eta = ۰/۵۳۴۰۷$ و دمای $T^* = \frac{kT}{\varepsilon_\circ} = ۱/۲۵$ و با نسبتهای $\kappa = ۳$ و $\kappa' = ۵$. منحنی خط پر، نقطه چین و خط چین به ترتیب کار انجام شده در این مقاله، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و نتیجه سینگ می‌باشد.



شکل ۴. ضریب بسط تابع همبسته مستقیم در چارچوب SF برای مقادیر $\eta = ۰/۴۸$ و دمای $T^* = ۱/۲۵$ و با نسبتهای $\kappa = ۳$ و $\kappa' = ۵$. منحنی خط پر، کار انجام شده در این مقاله و منحنی نقطه چین کار انجام شده توسط سینگ است.

در شکل ۳ ضریب صفرم تابع همبسته مستقیم $c^{\circ\circ\circ}(r)$ در چارچوب SF برای یک شاره تک مولفه‌ای گی- برن GB با کسر به هم پکیدگی $\eta = ۰/۴۴$ و دمای $T^* = ۱/۲۵$ و با نسبتهای $\kappa = ۳$ و $\kappa' = ۵$ رسم شده است. منحنی خط پر، محاسبه انجام شده در این مقاله و منحنی نقطه چین محاسبه انجام شده توسط سینگ است. شکل ۴ مشابه شکل ۳ اما با کسر به هم پکیدگی $\eta = ۰/۴۸$ رسم گردیده است.



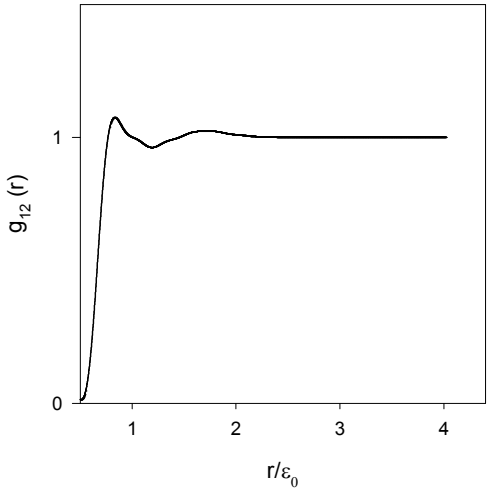
شکل ۵ . فشار بر حسب تابعی از چگالی در دمای $T^* = ۱/۲۵$ و با نسبتهای $\kappa = ۳$ و $\kappa' = ۵$ رسم شده است. منحنی خط پر، نقطه چین و خط چین به ترتیب کار انجام شده در این مقاله، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) و کار انجام شده توسط سینگ می‌باشد.

در شکل ۵ فشار $p^* = \frac{p}{\varepsilon_\circ}$ یک شاره ساده گی- برن بر حسب چگالی با استفاده از رابطهٔ (۳۳) در دمای $T^* = ۱/۲۵$ و با نسبتهای $\kappa = ۳$ و $\kappa' = ۵$ رسم شده است. منحنی خط پر، نقطه چین و خط چین به ترتیب کار انجام شده در این مقاله، شبیه سازی دینامیک مولکولی (MD) و کار انجام شده توسط سینگ می‌باشد. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش چگالی اختلاف با نتایج شبیه سازی بیشتر می‌شود که به علت استفاده از تقریب PY در این مقاله می‌باشد.

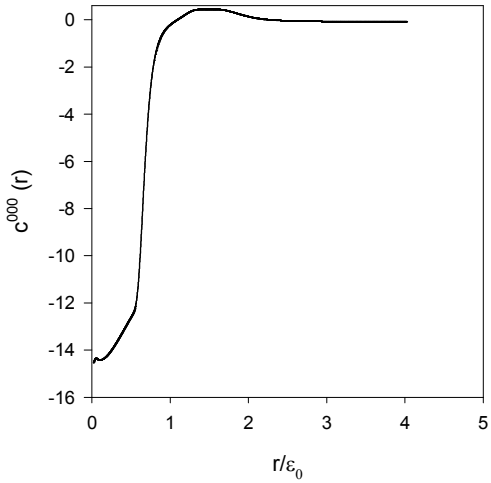
در شکل ۶ با استفاده از رابطه (۳۲) تابع توزیع دوتایی برای یک شاره مخلوط دوتایی از مولکولهای بیضوی‌گون با نسبتهای $\kappa_۱ = ۳$ ، $\kappa_۲ = ۴$ ، $\kappa' = ۵$ و در دمای $T^* = ۱/۲۵$ با کسر به هم پکیدگی $\eta = ۰/۴۰$ رسم شده است. مقادیر $\kappa_۱$ و $\kappa_۲$، نسبت طول به پهنای دو مولکول می‌باشد.

همچنان که مشاهده می‌شود، مقدار تابع توزیع دوتایی پس از فاصله تقریباً دو پهنای بیضوی برابر یک می‌شود.

در شکل ۷ ضریب صفرم تابع همبسته مستقیم در چارچوب BF برای یک شاره مخلوط دوتایی با مقادیر $\kappa_۱ = ۳$، $\kappa_۲ = ۴$، $\kappa' = ۵$ و در دمای $T^* = ۱/۲۵$ با کسر به هم پکیدگی $\eta = ۰/۴۰$ رسم شده است.

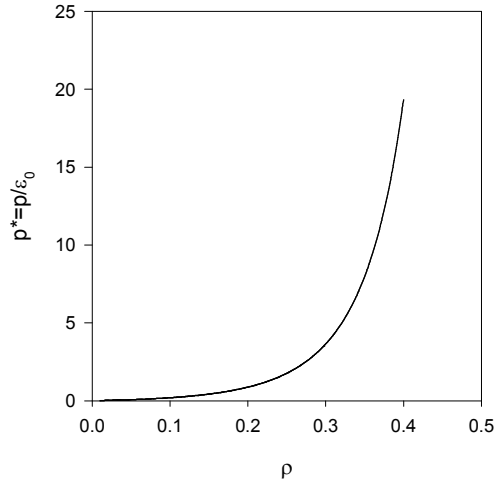


شکل ۶. تابع توزیع دوتایی برای مقادیر $\kappa_۱ = ۳$ ، $\kappa_۲ = ۴$، $\kappa' = ۵$ و در دمای $T^* = ۱/۲۵$ با کسر به هم پکیدگی $\eta = ۰/۴۰$ رسم شده است.

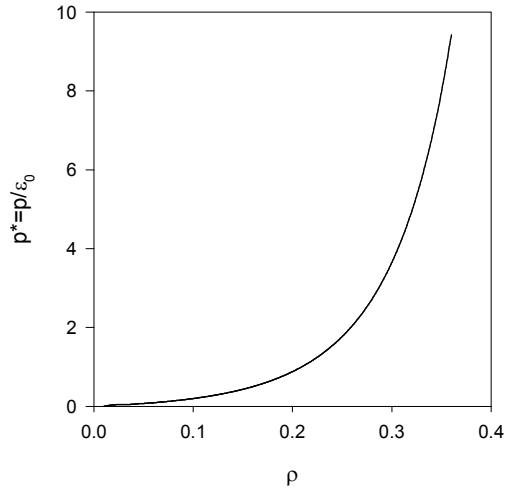


شکل ۷. ضریب بسط تابع همبسته مستقیم در چارچوب BF برای مقادیر $\eta = ۰/۴۰$ و دمای $T^* = ۱/۲۵$ و با نسبتهای $\kappa_۱ = ۳$، $\kappa_۲ = ۴$ و $\kappa' = ۵$.

در شکل ۸ فشار $p^* = \frac{p}{\varepsilon_\circ}$ یک شاره مخلوط دوتایی با پتانسیل برهمکنش گی-برن بر حسب چگالی با استفاده از رابطهٔ (۳۳) در دمای $T^* = ۱/۲۵$ و با نسبتهای $\kappa_۱ = ۳$، $\kappa_۲ = ۴$ و $\kappa' = ۵$ رسم شده است. در این شکل، کسر مولی مولکولهای نوع دوم برابر $x_۲ = ۰/۴$ می‌باشد. شکل ۹ مشابه



شکل ۸. فشار بر حسب تابعی از چگالی برای یک شاره مخلوط دوتایی گی- برن در دمای $T^* = ۱/۲۵$ و با نسبتهای $\kappa_۱ = ۳$، $\kappa_۲ = ۴$ و $\kappa' = ۵$ رسم شده است. کسر مولی مولکولهای نوع دوم نیز برابر $x_۲ = ۰/۴$ انتخاب شده است.

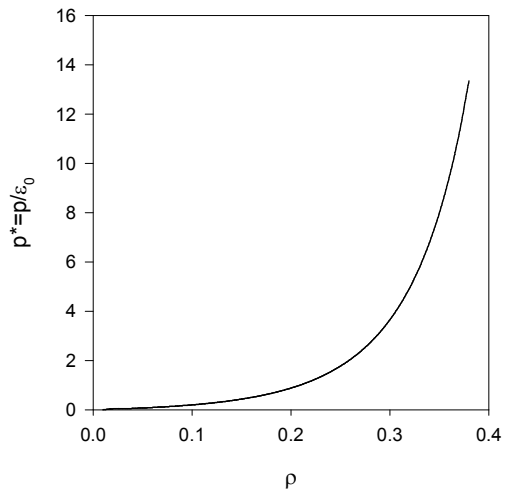


شکل ۱۰. مشابه شکلهای ۸ و ۹، اما با نسبتهای $\kappa_۱ = ۴$ و $\kappa_۲ = ۵$. سایر پارامترها با شکل ۸ یکسان است.

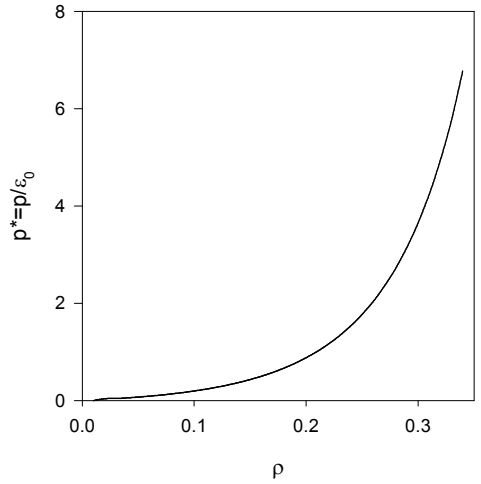
شکل ۸ است با این تفاوت که در این شکل نسبتهای $\kappa_۱ = ۴$ و $\kappa_۲ = ۵$ به کار رفته و سایر پارامترها یکسان است.

در شکل ۱۱ نیز مشابه شکلهای قبل، فشار یک شاره مخلوط دوتایی گی- برن با نسبتهای $\kappa_۱ = ۶$ و $\kappa_۲ = ۷$ رسم شده و سایر پارامترها یکسان است.

همان گونه که در متن مقاله نیز مشخص است، هدف مقاله حاضر بررسی خواص ترمودینامیکی و ساختاری یک



شکل ۹. مشابه شکل ۸، اما با نسبتهای $\kappa_۱ = ۴$ و $\kappa_۲ = ۵$. سایر پارامترها با شکل ۸ یکسان است.



شکل ۱۱. مشابه شکلهای قبل، اما با نسبتهای $\kappa_۱ = ۶$ و $\kappa_۲ = ۷$. سایر پارامترها با شکل ۸ یکسان است.

مایع مولکولی مخلوط دوتایی مولکولهای بیضوی گون با برهمکنش گی- برن می‌باشد که ما در اینجا موفق شدیم توابع همبسته مستقیم و دوتایی را محاسبه کرده و نشان دهیم که محاسبات ما با روشهای دیگر در تطابق خوبی می‌باشند. خصوصاً توافق نتایج به دست آمده برای فشار و تابع توزیع دوتایی با روش شبیه سازی دینامیک مولکولی نشان دهنده کارایی روشی است که در اینجا به کار برده شده است. می‌دانیم که با داشتن توابع همبسته، امکان محاسبه دیگر

خـواص ترمودینـامیکی سیـستم شـامل ثابتهـای کشـسان در مایعات مولکولی، مدول کپه‌ای و دیگـر خـواص نیـز فـراهم می‌شود.

در شکلهای ۸ تا ۱۱، با ثابت نگه داشتن دمـا و کـسر مـولی مولکولها، اندازه مولکولهای شاره را افزایش داده و فشار شاره را محاسبه و رسم نموده‌ایم. همـان گونـه کـه مـشاهده مـی‌شـود، محدوده چگالی و فشار شاره مورد بررسی کاهش یافته است که این خود نتیجـه‌ای از بـه کـار بـردن تقریـب PY در محاسـبات می‌باشد.

مراجع

1. D Henderson, K Y Chen and L Degreve, *J. Chem. Phys*. **101** (1994) 6975.
2. M Moradi, R J Wheatly and A Avazpour, *J. Phys. Condens. Matter*. **17** (2005) 5625.
3. C N Patra and S K Ghosh, *J. Chem. Phys*. **118** (2003) 3668.
4. R J Baxter, *J. Chem. Phys*. **52** (1970) 4559.
5. A Chamoux and A Perera, *J. Chem. Phys*. **104** (1996) 1493.
6. J P Hansen and I R McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic, London, 1986).
7. H Lowen, *Phys. Reports*. **237** (1994) 249.
8. P H Fries and G N Patey, *J. Chem. Phys*. **82** (1985) 429.
9. J Talbot, D Kivelson, M P Allen, G T Evans and D Frenkel, *J. Chem. Phys*. **92** (1990) 3048.
10. D J Earl, J Ilnytskyi and M R Wilson, *Molec. Phys*. **99** (2001) 1719.
11. J L Lebowitz and J S Rowlinson, *J. Chem. Phys*. **41** (1964) 133.
12. M S Wertheim, *Phys. Rev. Lett*. **10** (1963) 321.
13. E D Miguel and E M D Rio, *J. Chem. Phys*. **115** (2001) 9072.
14. J G Gay and B J Berne, *J. Chem. Phys*. **74** (1981) 3316.
15. B J Berne and P Pechukas, *J. Chem. Phys*. **56** (1972) 4213.
16. X Zhou, H Chen and M Iwamoto, *J. Chem. Phys*. **120** (2004) 1832.
17. S A Adelman and J M Deutch, *J. Chem. Phys*. **59** (1973) 3971.
18. M P Allen, C P Mason, E D Miguel and J Stelzer, *Phys. Rev*. E **52**, R25 (1995).
19. A Perera, P G Kusalik and G N Patey, *J. Chem. Phys*. **87** (1987) 1295.
20. M Letz and A Latz, *Phys. Rev*. E **60** (1999) 5865.
21. C G Gray and K E Gubbins, *Theory of Molecular Fluids* (Clarendon, Oxford, 1984).
22. H Bosetti and A Perera, *Phys. Rev*. E **63** (2001) 021206.
23. J Ram, R C Singh and Y Singh, *Phys. Rev*. E **49** (1994) 5117.
24. E D Miguel, L F Rull, M K Chalam, K E Gubbins and E V Swol, *Mol. Phys*. **72** (1991) 593; E D Miguel, L F Rull, M K Chalam and K E Gubbins, *ibid*. **74** (1991) 405.