

## محاسبه فشار و کشش سطحی در مرز مشترک جامد - مایع با استفاده از روش تابعی تارازونا

محمود مرادی و مسعود کاوش تهرانی

بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

(دریافت مقاله: ۷۹/۲/۱۰ دریافت نسخه نهایی: ۷۹/۸/۷)

### چکیده

در این مقاله روش نظری تابعی چگالی جهت بررسی مرز مشترک فازهای مختلف مواد مورد استفاده قرار گرفته است. تابعی مورد نظر تقریب چگالی وزنی تارازوناست که در دو دهه اخیر یکی از روشهای مؤثر تابعی در بررسی خواص مواد ناهمگن بوده است. در این روش به خوبی نقش اندازه مولکولها و ذرات تشکیل دهنده مواد خصوصاً در حالتی که شامل یک مغز یونی است آشکار می شود. در اینجا به کمک تعریف تابع همبستگی مستقیم و ارتباط آن با انرژی آزاد، توابع وزنی مورد نیاز محاسبه می شوند و سپس در عملیات ریاضی مورد استفاده قرار می گیرند و در نهایت با استفاده از محاسبه چگالی متوسط و با اعمال شرط کمینه بودن انرژی، پروفیل چگالی مایع مدل کره سخت در مجاورت دیوار سخت محاسبه و به صورت سه بعدی رسم شده است. همچنین فشار مایع با استفاده از چگالی مایع در مجاورت دیوار سخت محاسبه و با مقدار فشار کار نهمان استارلینگ در معادله حالت مایع مدل کره سخت مقایسه شده است و در نهایت کشش سطحی مایع محاسبه و با نتایج حاصل از شبیه سازی کامپیوتری مقایسه شده است.

واژه‌های کلیدی: فشار، کشش سطحی، تابعی تارازونا، تابعی چگالی، جامد - مایع

### ۱. مقدمه

ارزیابی روشهای نظری از آن استفاده می شود. این روش به طور گسترده در بررسی مرز مشترک مایع - جامد [۶-۷] مورد استفاده قرار می گیرد. روش سوم که در این مقاله مورد نظر ماست نظریه تابعی چگالی است (که در اینجا از نقطه نظر کلاسیکی مورد توجه است). این نظریه در سالهای اخیر کاربرد بسیاری در بررسی نظریه مایعات [۱ و ۸]، همچنین مرز مشترک مایع - جامد [۹ و ۱۰]، فیلمهای نازک [۱۱] و خواص کلویدها [۲] پیدا کرده است. نظریه تابعی نیز دارای روشهای مختلفی است که از بین آنها تقریب تابعی فرازنجیره<sup>۱</sup> [۱۲]، تقریب اختلال

مطالعه ترمودینامیکی و ساختاری مایعات در مجاورت دیوار در بررسی خواص فیلمهای نازک، مرز مشترک مایع - جامد، چسبندگی مایعات، خواص کلویدها و مباحث مربوط به الکتروشیمی اهمیت بسزایی دارد [۳-۱]. نظریه‌ها و روشهای مختلفی جهت بررسی این مباحث مورد استفاده قرار می گیرند. روش نظری معادلات انتگرالی [۴-۵] از قدمت بیشتری برخوردار است ولی در سالهای اخیر شاید به اندازه روشهای دیگر مورد استفاده قرار نگرفته است. روش دیگر، روش شبیه سازی کامپیوتری است که به عنوان یک روش نیمه آزمایشگاهی نیز از آن نام می برند و در بیشتر مواقع به عنوان

تقریب چگالی موضعی به صورت زیر نوشت:

$$F_{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \psi(\rho(\mathbf{r})) \quad (1)$$

که تابع  $\psi(\rho(\mathbf{r}))$  انرژی آزاد هر ذره در یک دستگاه همگن با چگالی  $\rho(\mathbf{r})$  در محدوده  $\mathbf{r}$  و  $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$  می‌باشد. تابع  $\psi(\rho)$  را می‌توان به کمک معادله حالت دستگاه به دست آورد. ایده اصلی در معرفی رابطه (۱) بدین ترتیب است که اگر ذره‌ای در موقعیت  $\mathbf{r}$  قرار گرفته باشد آنگاه تحت تأثیر سایر ذرات اطراف خود قرار خواهد گرفت. اگر برد برهمکنش بین ذرات خیلی کوچکتر از طول تغییرات چگالی باشد می‌توان دستگاه را به قسمتهای کوچکتری تقسیم کرد به طوری که هر قسمت را بتوان یک دستگاه همگن با چگالی ثابت در نظر گرفت.

تقریب چگالی موضعی را می‌توان با اضافه کردن همبستگی غیرمحلّی توسعه داد. در روش تارازونا ابتدا تابعی انرژی آزاد غیرموضعی را بر پایه چگالی متوسط‌گیری شده  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  بنا می‌کنند. این چگالی در هر نقطه خود یک تابعی از چگالی  $\rho(\mathbf{r})$  می‌باشد [۱۶-۱۷] که به عنوان چگالی متوسط حول ذره‌ای که در نقطه  $\mathbf{r}$  قرار گرفته است، معرفی می‌شود. ناحیه متوسط‌گیری در حجمی که بستگی به برد برهمکنش بین ذرات دارد در نظر گرفته می‌شود [۱۶]. تابعی انرژی آزاد در این حالت به صورت زیر انتخاب می‌شود:

$$F[\rho] = F_{id}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \Delta\psi(\bar{\rho}(\mathbf{r})) \quad (2)$$

که در آن  $F_{id}[\rho]$  تابعی انرژی آزاد برای گاز ایده‌آل در دمای  $T$  می‌باشد و مطابق زیر تعریف می‌شود:

$$\beta F_{id}[\rho] = (kT)^{-1} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \psi_{id}(\rho(\mathbf{r})) \quad (3)$$

در این رابطه  $k$  ثابت بولتزمن می‌باشد و  $\Delta\psi(\rho)$  انرژی آزاد اضافی به ازای هر ذره را نشان می‌دهد که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta\psi(\rho) \equiv \psi(\rho) - \psi_{id}(\rho) \quad (4)$$

برای محاسبه تابعی انرژی آزاد  $F[\rho(\mathbf{r})]$  لازم است که  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  را محاسبه کنیم که این کار را با استفاده از تابع وزنی  $w(\mathbf{r})$  که به صورت زیر تعریف می‌شود انجام خواهد شد:

تابعی چگالی<sup>۱</sup> [۱۳] و تقریب چگالی وزنی<sup>۲</sup> [۱۴] در بررسی خواص ساختاری مایعات ناهمگن نقش عمده‌ای بازی می‌کنند. در این مقاله روش تقریب چگالی وزنی که تارازونا [۱۵] آن را پیشنهاد کرده است، مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش تابعی چگالی تارازونا در مرحله اول، در بررسی دستگاه‌های شامل ذرات کره سخت مورد استفاده قرار گرفته است. در این تابعی، نقش اساسی ابعاد مولکول و یا ذرات متحرک و اینکه تا چه اندازه ابعاد مولکول می‌تواند در تغییر انرژی آزاد ساختار دستگاه و میزان همبستگی مولکولها موثر باشد، مورد بررسی قرار می‌گیرد. در هر صورت این مباحث در بررسی خواص ساختاری و دینامیکی یک دستگاه شامل ذرات با برهمکنشهای مختلف به ما کمک می‌کند تا میزان و نقش اندازه مولکولها را در کنار برهمکنش آنها مورد بررسی قرار دهیم. در اینجا ضمن بررسی کلی نظریه مایعات ناهمگن با استفاده از روش تابعی تارازونا، آن را برای مایع مدل کره سخت در مجاورت دیوار سخت به کار برده [۴-۱] و با استفاده از محاسبه چگالی در مجاورت دیوار فشار مایع را محاسبه و با فشار محاسبه شده توسط کارنهان استارلینگ مقایسه کرده‌ایم. همچنین با محاسبه پروفیل چگالی مایع ناهمگن کشش سطحی مایع در مجاورت دیوار را برای چگالیهای مختلف به دست می‌آوریم. لازم به ذکر است که علت بررسی مایع مدل کره سخت در این مقاله بدین جهت است که اصولاً این مدل به عنوان یک دستگاه مرجع در نظریه اختلال (که در بررسی مایعات واقعی مورد استفاده قرار می‌گیرد) بسیار مورد توجه است.

## ۲. محاسبه توابع وزنی

هدف اصلی در این بخش این است که از نظریه تابعی چگالی در بررسی خواص ترمودینامیکی دستگاه‌های همگن استفاده کنیم، برای نمونه انرژی آزاد یک دستگاه را به صورت تابعی از چگالی عددی ذرات،  $F[\rho(\mathbf{r})]$  می‌نویسیم. هدف در اینجا پیدا کردن مدلی برای محاسبه انرژی آزاد ذرات دستگاه می‌باشد به طوری که مشخصات دستگاه اصلی را شامل شود. در مرحله اول جهت محاسبه انرژی آزاد ذرات یک دستگاه از محاسبه تقریب چگالی محلّی شروع می‌کنیم و سپس تقریبهای غیرمحلّی را به آن اضافه می‌کنیم. این نوع محاسبه برای دستگاه‌هایی با ساختار ضعیف مثل مرز مشترک مایع - بخار و یا مایعاتی که در یک پتانسیل خارجی ضعیف قرار گرفته‌اند کاربرد دارد و جواب مناسبی را به دست می‌دهد. ساده‌ترین تابعی انرژی آزاد را می‌توان به کمک

1. density functional perturbative

2. weighted density functional approximation

$$\left. \frac{\delta^2 \bar{\rho}(r'')}{\delta \rho(r) \delta \rho(r')} \right|_{\rho_0} = w'(|r''-r|, \rho_0) w(|r''-r'|, \rho_0)$$

$$+ w'(|r''-r'|, \rho_0) w(|r''-r|, \rho_0) \quad (10)$$

در رابطه (۱۰)،  $w'(r, \rho)$  مشتق  $w(r, \rho)$  نسبت به  $\rho$  است. در نظریه‌های قبلی که تابع وزنی مستقل از چگالی در نظر گرفته می‌شد [۱۶]، جمله دوم در سمت راست رابطه (۱۰) وجود نداشت. حال می‌خواهیم با توجه به شرایط بالا تابع وزنی  $w(r, \rho)$  را به دست آوریم. به همین جهت فرض می‌کنیم که بتوانیم این تابع را به صورت یک سری توانی از چگالی به صورت زیر بسط دهیم:

$$w(r, \rho) = w_0(r) + w_1(r)\rho + w_2(r)\rho^2 + \dots \quad (11)$$

که شرط بهنجارش  $w(r, \rho)$  به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\int dr w(r, \rho) = 1 \quad (12)$$

اگر از طرفین رابطه (۱۱) انتگرال حجمی بگیریم چون انتگرال حجمی سمت چپ رابطه با توجه به رابطه (۱۲) مستقل از  $\rho$  برابر یک است، لازم است که داشته باشیم:

$$\int dr w_0(r) = 1 \quad (13)$$

و

$$\int dr w_i(r) = 0 \quad i = 1, 2, \dots \quad (14)$$

حال با توجه به هدف مقاله سعی بر این است که  $w_i$ ها را برای شماره مدل کره سخت محاسبه کنیم. برای این کار از روابط (۱۰) و (۱۱)، تابع  $c(r)$  را به دست می‌آوریم و سپس آن را با مقدار به دست آمده از تقریب PY (Percus Yevick) مقایسه می‌کنیم، در نتیجه خواهیم داشت [۱۸]:

$$w_0(r) = \frac{3}{4\pi\sigma^3} \theta(\sigma - r) \quad (15)$$

و

$$w_1(r) = \begin{cases} 0.475 - 0.684 \left(\frac{r}{\sigma}\right) + 0.113 \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 & r < \sigma \\ 0.288 \left(\frac{r}{\sigma}\right) - 0.924 + 0.764 \left(\frac{r}{\sigma}\right) - 0.187 \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 & \sigma < r < 2\sigma \\ 0 & r > 2\sigma \end{cases} \quad (16)$$

و

$$\bar{\rho}(r) = \int dr' \rho(r') w(|r-r'|) \quad (5)$$

تابع  $w(r)$  یک تابع وزنی بهنجار شده است که مستقل از چگالی می‌باشد و طوری انتخاب می‌شود که میزان پاسخ و حساسیت یک دستگاه از حالت همگن را نشان می‌دهد. این عمل معادل به دست آوردن تابع همبستگی مستقیم از رابطه (۲) به صورت زیر می‌باشد:

$$c(r, r') = - \frac{\delta(F[\rho] - F_{id}[\rho])}{kT \delta \rho(r) \delta \rho(r')} \quad (6)$$

این رابطه همانا تعریف تابع همبستگی مستقیم می‌باشد [۱۹] و می‌توان آن را برای یک دستگاه همگن، یعنی در حالتی که  $\rho(r) = \rho_0$  است، به دست آورد. توابع مختلفی برای  $w(r)$  در نظر گرفته شده است که در بیشتر حالات و در چگالیهای زیاد مقدار تابع همبستگی مستقیم بیش از حد واقعی و یا کمتر از آن به دست می‌آید [۱۵، ۱۸، ۱۹] که برای رفع این مشکل تابع وزنی را وابسته به چگالی در نظر گرفته و در نتیجه رابطه (۵) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\bar{\rho}(r) = \int dr' \rho(r') w(|r-r'|; \bar{\rho}(r)) \quad (7)$$

با استفاده از روابط (۲) تا (۵) و با توجه به اینکه تابع وزنی، تابعی از  $\bar{\rho}(r)$  می‌باشد و با کمی عملیات ریاضی و استفاده از تعریف مشتق تابعی، تابع همبستگی مستقیم به صورت زیر به دست می‌آید:

$$c(|r-r'|) = -\beta \left[ 2\Delta\psi'(\rho_0) \left. \frac{\delta \bar{\rho}(r)}{\delta \rho(r')} \right|_{\rho_0} - \Delta\psi''(\rho_0) \rho_0 \times \right.$$

$$\left. \int dr'' \frac{\delta^2 \bar{\rho}(r'')}{\delta \rho(r) \delta \rho(r')} \right|_{\rho_0} \frac{\delta \bar{\rho}(r'')}{\delta \rho(r')} \Big|_{\rho_0} - \Delta\psi'(\rho_0) \rho_0 \int dr'' \frac{\delta^2 \bar{\rho}(r'')}{\delta \rho(r') \delta \rho(r'')} \Big|_{\rho_0} \right] \quad (8)$$

که در رابطه بالا  $\Delta\psi'(\rho_0)$  و  $\Delta\psi''(\rho_0)$  مشتقات اول و دوم  $\Delta\psi(\rho)$  نسبت به  $\bar{\rho}(r)$  در چگالی ثابت  $\rho_0$  می‌باشند. حال به کمک رابطه (۷) مشتقات اول و دوم  $\bar{\rho}(r)$  نسبت به  $\rho(r)$  به صورت زیر به دست می‌آیند:

$$\left. \frac{\delta \bar{\rho}(r)}{\delta \rho(r')} \right|_{\rho_0} = w(|r-r'|, \rho_0) \quad (9)$$

که  $\mu_{id}$  پتانسیل شیمیایی گاز ایده آل است که از رابطه زیر به دست می آید [۹]:

$$\mu_{id} = \frac{\delta F_{id}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (24)$$

مشابه رابطه (۱۱) چگالی وزنی (تعدیلی) را به صورت بسط توانی زیر می نویسیم:

$$\bar{\rho}(r) = \bar{\rho}_0(r) + \bar{\rho}_1(r)\bar{\rho}(r) + \bar{\rho}_2(r)\bar{\rho}^2(r) + \dots \quad (25)$$

که در این رابطه  $\bar{\rho}_i(r)$  عبارت است از:

$$\bar{\rho}_1(r) = \int dr' \rho(r') w_1(|r-r'|) \quad (26)$$

معادله (۲۵) یک معادله درجه دوم است که از حل آن می توان  $\bar{\rho}(r)$  را به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\bar{\rho}(r) = \frac{\bar{\rho}_0(r)}{[1 - \bar{\rho}_1(r)] + \left[ |1 - \bar{\rho}_1(r)|^2 - 4\bar{\rho}_0(r)\bar{\rho}_2(r) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (27)$$

با توجه به رابطه (۷) مشتق  $\bar{\rho}(r')$  نسبت به  $\bar{\rho}(r)$  به صورت زیر به دست می آید:

$$\frac{\delta \bar{\rho}(r')}{\delta \rho(r)} = \frac{w(|r-r'|, \bar{\rho}(r'))}{1 - \bar{\rho}_1(r') - \bar{\rho}_2(r')\bar{\rho}(r')} \quad (28)$$

حال رابطه (۲۸) را در معادله اولر لاگرانژ قرار می دهیم. با توجه به این که هدف محاسبه چگالی مایع مدل کره سخت در مجاورت دیوار سخت می باشد، در نتیجه چگالی فقط تابع  $z$  می باشد و می توان محاسبات را به صورت تابعی از یک متغیر دنبال کرد. در مرحله اول رابطه (۲۸) را به صورت یک متغیره زیر می نویسیم:

$$\frac{\delta \bar{\rho}(z')}{\delta \rho(z)} = \frac{W(|z-z'|, \bar{\rho}(z'))}{1 - \bar{\rho}_1(z') - \bar{\rho}_2(z')\bar{\rho}(z')} = K(z, z') \quad (29)$$

در نتیجه با توجه به رابطه (۲۳) داریم:

$$\mu_{id}[\rho(z)] + \Delta\psi(\bar{\rho}(z)) + \int_{-\infty}^{\infty} dz' \rho(z') \Delta\psi'(\bar{\rho}(z')) K(z, z') = \mu \quad (30)$$

در اینجا لازم است از رابطه زیر استفاده شود:

$$w_2(r) = \frac{5\pi\sigma^2}{144} \left[ 6 - 12 \left( \frac{r}{\sigma} \right) + 5 \left( \frac{r}{\sigma} \right)^2 \right] \theta(\sigma - r) \quad (17)$$

که در روابط بالا  $\sigma$  قطر کره سخت می باشد و  $\theta(x)$  تابع پله ای هویساید می باشد که به صورت زیر تعریف می شود:

$$\theta(\sigma - r) = \begin{cases} 1 & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (18)$$

### ۳. معادله اولر لاگرانژ و بررسی فصل مشترک مایع مدل کره سخت در مجاورت دیوار سخت

در نظریه تابعی چگالی، تابعی پتانسیل بزرگ  $\Omega[\rho]$  و تابعی انرژی آزاد ذاتی (هلمهولتز)،  $F[\rho]$  هر دو تابعی های یکتایی از چگالی تک ذره ای  $\rho(r)$  می باشند و به صورت زیر به هم ارتباط دارند:

$$\Omega[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r) [V_{ext}(r) - \mu] \quad (19)$$

که  $F$  پتانسیل شیمیایی دستگاه در حالت تعادل و  $V_{ext}(r)$  پتانسیل خارجی اعمال شده به ذرات دستگاه می باشد. برای محاسبه چگالی در حال تعادل دستگاه ناهمگن و تعیین ساختار مربوطه لازم است که پتانسیل بزرگ را نسبت به چگالی کمینه کنیم یعنی:

$$\frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (20)$$

که به معادله اولر لاگرانژ ختم می شود:

$$\mu - V_{ext}(r) = \delta F[\rho] / \delta \rho(r) \quad (21)$$

در بررسی ساختار مایع در مجاورت دیوار متوجه می شویم که وجود دیوار باعث ناهمگن شدن مایع در نزدیکی دیوار می شود. حال می خواهیم به کمک معادله اولر لاگرانژ چگالی مایع در مجاورت دیوار سخت را محاسبه کنیم. فرض می کنیم که دیوار در صفحه  $x-y$  قرار دارد و برای سادگی محاسبات آن را نامتناهی در نظر می گیریم، در نتیجه می توانیم بنویسیم:

$$V_{ext}(r) \equiv V_{ext}(z) = \begin{cases} \infty & z < 0 \\ 0 & z > 0 \end{cases} \quad (22)$$

ابتدا مشتق اول تابعی انرژی آزاد را محاسبه می کنیم، یعنی:

$$\frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \mu_{id}[\rho(r)] + \Delta\psi(\bar{\rho}(r)) + \int dr' \rho(r') \Delta\psi'(\bar{\rho}(r')) \frac{\delta \bar{\rho}(r')}{\delta \rho(r)} \quad (23)$$

آن صورت بین مقادیر ورودی و خروجی مرحله نهایی یک تفاوت بسیار جزئی وجود خواهد داشت. اگر اختلاف مقادیر ورودی و خروجی به اندازه‌ای کوچک شود که مورد نظر باشد جواب لازم به دست آمده است.

در مرجع ۹ اثبات می‌شود که "فشار مایع کره سخت با چگالی مایع در مجاورت دیوار سخت متناسب است".

$$\frac{P}{kT} = \rho(Z=0) \quad (35)$$

از معادله (۳۳) چگالی مایع در مجاورت دیوار را محاسبه و سپس با توجه به رابطه (۳۵) فشار سیستم را محاسبه می‌کنیم و آن را با فشار محاسبه شده از رابطه کار نهان استارلینگ،

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (36)$$

مقایسه می‌کنیم. با این کار می‌توان میزان کارایی روش تارازونا و این که تا چه اندازه این روش خودسازگار است را محک بزینم.

#### ۴. نتیجه‌گیری و بحث

همچنان که در بخشهای قبلی نیز عنوان شد جهت بررسی میزان دقت نظریه تابعی تارازونا با محاسبه چگالی مایع در مجاورت دیوار سخت، فشار مایع را در حالت کپه‌ای محاسبه نموده و با فشار کارنهان استارلینگ مقایسه می‌کنیم. این مقایسه در شکل ۱ برای چگالیهای مختلف رسم شده است. البته در چگالیهای زیاد یک اختلاف جزئی، که به علت وجود اثرات جانبی دیوار است، مشاهده می‌شود. ضمناً این منحنی نشان‌دهنده معادله حالت مایع مدل کره سخت نیز می‌باشد. یکی از کاربردهای موثر نظریه تابعی چگالی تارازونا، محاسبه چگالی مایع کره سخت در مجاورت دیوار سخت می‌باشد و علت این امر استفاده از مدل کره سخت به عنوان یک مدل مبنا جهت محاسبه در مایعات واقعی می‌باشد که عمدتاً قسمت برهمکنش دفعی را می‌توان از مدل کره سخت استفاده کرد. به همین جهت در شکل ۲ چگالی مایع برحسب فاصله تا دیوار سخت را در چگالیهای کاهش یافته بین  $\rho^* = \rho \cdot \sigma^3 = 0.4$  و  $\rho^* = \rho \cdot \sigma^3 = 0.9$  رسم شده است. همان طور که مشاهده می‌شود در چگالیهای کم، مایع در فواصل نزدیک و دورتر از دیوار تقریباً ثابت است اما با افزایش چگالی مایع حالت لایه - لایه به خود می‌گیرد که فاصله لایه‌ها از یکدیگر تقریباً برابر قطر کره سخت می‌باشد که نشان‌دهنده

$$W(z, \rho) \equiv \int dR w \left[ \left( R^2 + z^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \rho \right] \quad (31)$$

که  $w(z, \rho)$  تابع وزنی است که نسبت به مختصات  $x$  و  $y$  انتگرال‌گیری شده است. بدین ترتیب با توجه به تعریف پتانسیل شیمیایی دستگاه و پتانسیل شیمیایی گاز ایده‌آل که به صورت:

$$\mu_{id} = kT \ln(\Lambda \rho), \quad \mu = kT \ln(\Lambda \rho(r)) \quad (32)$$

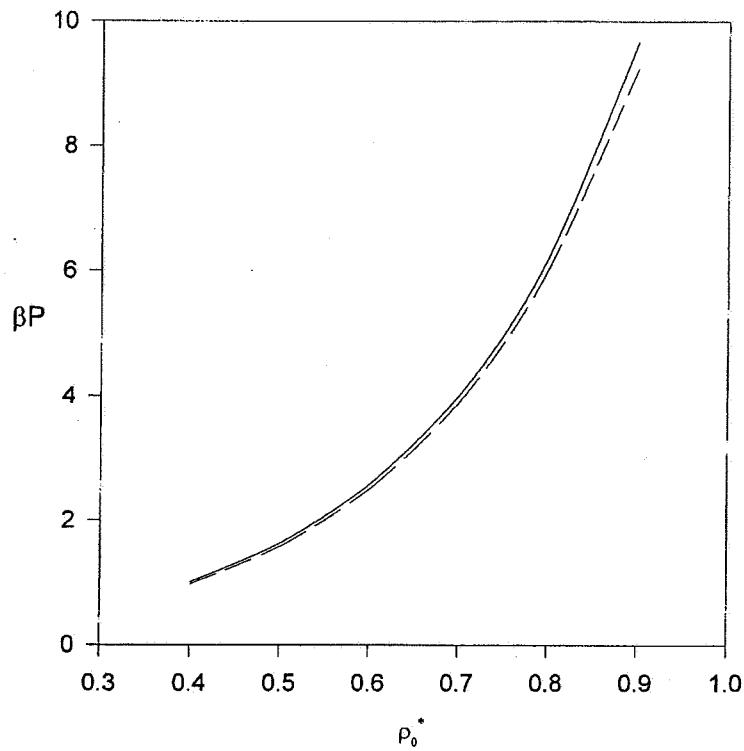
تعریف می‌شوند و  $\Lambda$  که طول موج حرارتی دوپرووی می‌باشد، به کمک رابطه (۳۰) می‌توان چگالی مایع در مجاورت دیوار را به طریق زیر محاسبه کرد:

$$\rho(z) = \rho_0 \exp \left\{ -(kT)^{-1} \left[ \Delta\psi(\bar{\rho}(z)) + \int_0^\infty dz' \rho(z') \Delta\psi'(\bar{\rho}(z')) K(z, z') - \Delta\psi(\rho_0) - \rho_0 \Delta\psi'(\rho_0) \right] \right\} \quad (33)$$

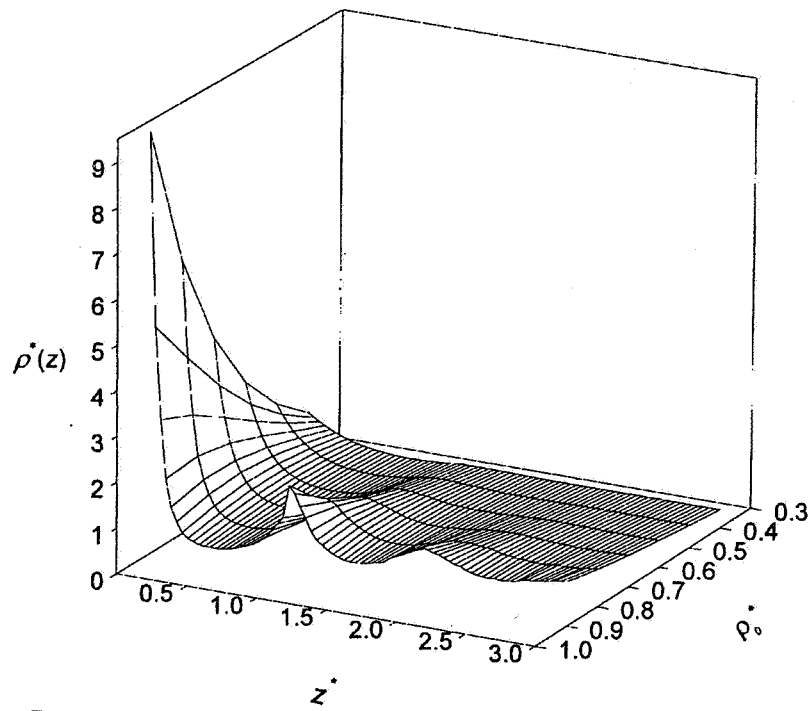
از مزایای مهم این رابطه این است که برای هر چگالی به راحتی می‌توان پروفیل چگالی مایع در مجاورت دیوار را به روش عددی محاسبه کرد. البته  $\Delta\psi(\rho)$  را می‌توان به کمک معادله حالت نسبتاً دقیق کارنهان استارلینگ به دست آورد. زیرا معادله کارنهان استارلینگ نشان‌دهنده معادله حالت مایع مدل کره سخت است [۱۹].

$$\frac{\Delta\psi(\rho)}{kT} = \frac{2}{(1-\eta)} + \frac{1}{(1-\eta)^2} - 3 \quad (34)$$

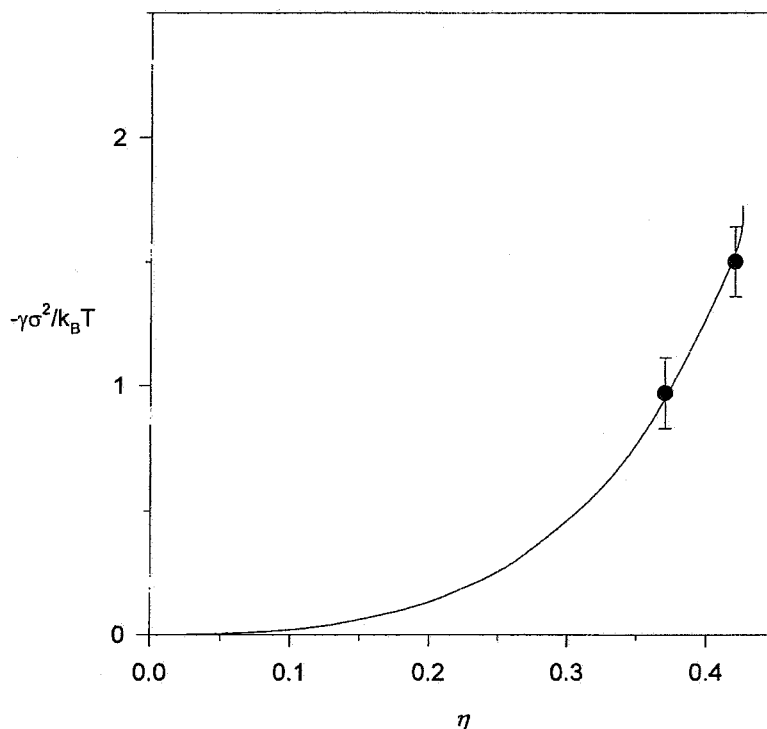
که  $\eta = \frac{\pi\sigma^3\rho}{6}$  می‌باشد و با مشتق‌گیری نسبت به  $\rho$  امکان محاسبه  $\Delta\psi'(\rho)$  نیز فراهم می‌شود. برای حل عددی معادله (۳۳) کافی است که ابتدا توابع  $\bar{\rho}_0(Z)$ ،  $\bar{\rho}_1(Z)$  و  $\bar{\rho}_2(Z)$  را از معادلات (۲۶) و (۲۷) محاسبه شوند و سپس به محاسبه توابع  $\Delta\psi(\bar{\rho}(Z))$ ،  $\Delta\psi'(\bar{\rho}(Z))$ ،  $w(|Z-Z'|, \bar{\rho}(Z))$  پرداخته شود. باید توجه داشت که تمام این کمیتها توابعی از  $\bar{\rho}(Z)$  می‌باشند. در نهایت معادله (۳۳) را با استفاده از روش تکرار حل می‌کنیم. به این ترتیب که اول یک  $\rho(Z)$  اولیه حدس می‌زنیم و طرف چپ معادله را حساب و سپس  $\rho(Z)$  جدید را محاسبه می‌کنیم دوباره این مقدار را در طرف چپ قرار داده و طرف راست را به دست می‌آوریم. این کار را آنقدر ادامه می‌دهیم تا با توجه به خودسازگاری معادله به نتیجه نهایی برسیم که در



شکل ۱. مقایسه فشار محاسبه شده از روش ترازونا (خط ممتد) با فشار محاسبه شده از رابطه کارنهان استارلینگ (خط چین)



شکل ۲. چگالی کاهش یافته  $\rho^*(z) = \rho(z)\sigma^z$  مایع کره سخت برحسب فاصله کاهش یافته  $z^* = \frac{z}{\sigma}$  از دیوار در چگالیهای مختلف



شکل ۳. مقایسه کشش سطحی کاهش یافته محاسبه شده از روش ترازونا (خط ممتد) با کشش سطحی کاهش یافته از روش شبیه‌سازی کامپیوتری (نقاط توپر) در چگالیهای مختلف

دستگاه‌های با برهمکنشهای واقعی پیدا کرده است.

#### مراجع

1. R Evans, *Inhomogeneous Fluid*, Edited by D. Henderson (Dekker, 1992).
2. N Choudhury and S K Ghosh. *J. Chem. Phys.* **106**, (1997) 1576.
3. Tai-Heui Yoon and Soon-Chul Kim, *Phys. Rev. E* **58**, (1998) 4541.
4. J A Baker and D Henderson, *Rev. Mod. Phys.* **48** (1976) 587.
5. D Bratko, L Blum and M S Wetheim, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 2752.
6. M Moradi and G Rickyzzen, *Mol. Phys.* **68** (1989) 903.

نقش ابعاد ذرات و یا مولکولها در ساختار مایعات غلیظ می‌باشد. جهت ارزیابی محاسبات عددی انجام شده، کشش سطحی را به کمک رابطه زیر محاسبه می‌کنیم و مقدار آن را با نتایج مربوط به شبیه‌سازی کامپیوتری مقایسه می‌کنیم.

$$\beta\gamma = \int_0^{\infty} dz \left\{ \rho(z) \left[ -1 - \beta \int_0^{\infty} dz' \rho(z') \Delta\psi'(\bar{\rho}(z')) K(z, z') \right] + \beta\rho \right\} \quad (36)$$

مقدار کشش سطحی کاهش یافته  $\beta\gamma = \frac{-\gamma\sigma^2}{kT}$  برحسب  $\eta = \frac{\pi\rho\sigma^3}{6}$  در چگالیهای مختلف در شکل ۳ رسم شده است که نشان می‌دهد محاسبات انجام شده از دقت قابل قبولی برخوردار است. همان طور که در ابتدا نیز مطرح شد روش ترازونا در روشهای نظری تابعی چگالی نقش اساسی را بازی می‌کند و در بیشتر محاسبات این روش نقش پایه‌ای در حل

- 107 (1997) 8147.
14. W A Curtin and N W Ashcroft, *Phys. Rev. A* **32** (1985) 2909.
15. P Tarazona, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 2673.
16. P Tarazona and R Evans, *Mol. Phys.* **52** (1984) 847.
17. A R Denton and N W Ashcroft, *Phys. Rev. A* **39** (1989) 2468.
18. Soon-Chul Kim and Soong-Hyuck Suh, *Phys. Rev.* **56** (1997) 2889.
19. J P Hansen and I R McDonald *Theory of Simple Liquids*, 2nd edition (Academic, New York 1986).
7. W Olivers-Rivas, L Degreve, D Henderson and J Qvintana, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 8160.
8. D Henderson, *In Fundamentals of Inhomogeneous Fluids* (Dekker, New York, 1992).
9. G Rickayzen and A Augousti, *Mol. Phys.* **52** (1984) 1355.
10. M Moradi and M Kavosh Tehrani, *Can. J. Phys.* **77** (1999) 585.
11. Yong-Jun Song and Soon-Chull Kim, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 3821.
12. D Henderson, F F Abraham and J Barker, *Mol. Phys.* **31** (1976) 1291.
13. Jong-Ho Yi and Soon-Chul kim, *J. Chem. Phys.*