

مطالعه خواص ساختاری و ترمودینامیکی سیالات دو بعدی با مولکول‌های

دیسک شکل با مدل پتانسیل لنارد-جونز

سیدفریدین تقی‌زاده*، سکینه قنبری، زهره سازشی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

چکیده

در این مقاله با در نظر گرفتن پتانسیل لنارد-جونز بین مولکول‌های سیستم دیسک شکل، تابع توزیع شعاعی و عامل ساختار با استفاده از رابطه تراکم‌پذیری و معادله ارنستین-زرنیک محاسبه و با سیستم دیسک سخت مقایسه شده است. همچنین معادله فشار و تراکم‌پذیری برای این پتانسیل محاسبه شده است. نتایج نشان می‌دهد که در فاصله قطر مولکول برای برهمکنش لنارد-جونز، تابع توزیع صفر نمی‌گردد.

کلیدواژگان: مایع مولکولی، تابع همبسته مستقیم، مولکول دیسک شکل، پتانسیل لنارد-جونز، فشار

مقدمه

تاکنون بسیاری از پژوهشگران تحقیقات بسیار متنوعی روی سیستم‌های مایعات مولکولی در دو بعد انجام داده‌اند، البته در مورد توابع همبسته مستقیم چنین سیستم‌هایی کار زیادی انجام نگرفته است [۳ و ۴]. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی بر روی انواع برهمکنش‌های بین مولکولی [۵ و ۶] انجام شده است. در این مقاله به برهمکنش لنارد-جونز و مقایسه آن با مدل پتانسیل کره سخت در دو بعد پرداخته شده است. در پتانسیل کره سخت، سهمی برای نیروی جاذبه وجود ندارد ولی در پتانسیل لنارد-جونز علاوه بر نیروی دافعه، سهم نیروی جاذبه هم وجود دارد. با در نظر گرفتن پتانسیل لنارد-جونز مایعات با مولکول‌های دیسک شکل به مدل واقعی نزدیک‌تر می‌شوند [۷].

در این مقاله ابتدا تابع همبسته مستقیم را با در نظر گرفتن برهمکنش لنارد-جونز برای مولکول‌های دیسک شکل به دست آورده و سپس با دیسک سخت مقایسه کرده‌ایم. همچنین تابع توزیع شعاعی، عامل

یکی از روش‌های متداول و مفید برای بررسی خواص ساختاری و ترمودینامیکی مایعات مولکولی روش معادلات انتگرالی است [۱]. در مطالعه خواص ساختاری و ترمودینامیکی شاره‌ها از دیدگاه مکانیک آماری لازم است که حرکت دائمی و موقعیت مولکول‌ها نسبت به هم در نظر گرفته شود و از توابع همبسته دوتایی یا مستقیم و توابع توزیع چندتایی که قادرند موقعیت مولکول‌ها را در آن واحد نسبت به هم ارزیابی کنند استفاده شود. برای پیدا کردن تابع همبسته به نوع برهمکنش بین ذرات نیاز است [۲]. تعیین دقیق انرژی پتانسیل ناشی از برهمکنش بین دو اتم مشکل است.

*نویسنده مسئول: taghizadeh@yu.ac.ir

که $q = (4\sqrt{3}\pi - 12) / \pi^2$ و تابع همبسته مستقیم برای فاصله کاهش یافته به شکل زیر به دست می آید [۱۰]:

$$c(r', \eta) = \Theta(1-r') \left[-\frac{1-q\eta^2}{(1-2\eta+q\eta^2)^2} \right] \quad (5)$$

اگر r فاصله بین دو مولکول و σ قطر مولکول باشد $r' = r/\sigma$ را فاصله کاهش یافته می نامند. η کسر به هم پیکیدگی است که برای چگالی مشخص ρ برابر $\eta = \rho\pi\sigma^2/4$ می باشد. پارامتر a به کسر به هم پیکیده η وابسته است و به صورت زیر به دست می آید [۱۰]:

$$a(\eta) = .3699\eta^4 - 1.251\eta^3 + 2.0199\eta^2 - 2.2373\eta + 1.2 \quad (6)$$

$\Theta(1-r')$ تابع پله ای هویساید است که برای دیسک سخت به صورت $\Theta(1-r') = \begin{cases} 0 & r' > 1 \\ 1 & 0 < r' \leq 1 \end{cases}$ در نظر گرفته می شود [۸].

برای محاسبه تابع همبسته مستقیم با برهمکنش لنارد-جونز، با در نظر گرفتن عامل دما، تابع پله ای هویساید را با عامل $(1 - \exp(-\beta u(r)))$ جایگزین می شود. در این جایگزینی $\beta = 1/k_B T$ می باشد، بنابراین رابطه $c(r', \eta)$ به صورت زیر اصلاح می شود:

$$c(r', \eta) = (1 - \exp(-\beta u(r'))) \left[-\frac{1-q\eta^2}{(1-2\eta+q\eta^2)^2} \right] \quad (7)$$

در معادله بالا $u(r')$ پتانسیل لنارد-جونز در نظر گرفته شده است. این پتانسیل به صورت زیر تعریف می شود [۱۱]:

$$u(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\} \quad (8)$$

ساختار، فشار و تراکم پذیری هم دما نیز محاسبه شده است.

تابع همبسته مستقیم

برای مطالعه ساختار سیستم، شناخت توابع توزیع و روابط بین آنها ضروری است، بدین منظور نیاز به محاسبه تابع همبسته مستقیم می باشد. برای تابع همبسته مایع دیسک سخت، باوس و کالوت [۸] یک بیان تحلیلی تقریبی ارائه کردند که با حل عددی لادو برای معادله PY مطابقت دارد که به صورت زیر بیان می شود:

$$c(r', \eta) = \Theta(1-r')c(0, \eta) \left\{ 1 - a^2\eta + a^2\eta \frac{2}{\pi} \left[\arccos\left(\frac{r'}{a}\right) - \frac{r'}{a} \left(1 - \frac{r'^2}{a^2}\right)^{1/2} \right] \right\} \quad (1)$$

که $c(0, \eta)$ را می توان به صورت عمومی زیر بیان کرد:

$$c(0, \eta) = -\frac{\partial}{\partial \eta} (\eta z(\eta)) \quad (2)$$

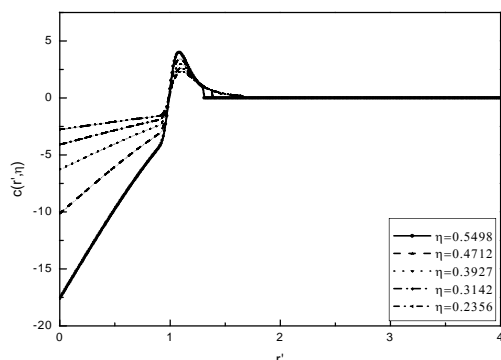
$z(\eta)$ فاکتور تراکم پذیری است که سانتوز و همکارانش آن را به صورت زیر پیشنهاد دادند [۹]:

$$z(\eta) = \left[1 - 2\eta + \eta^2 (2\eta_0 - 1) / \eta_0^2 \right]^{-1} \quad (3)$$

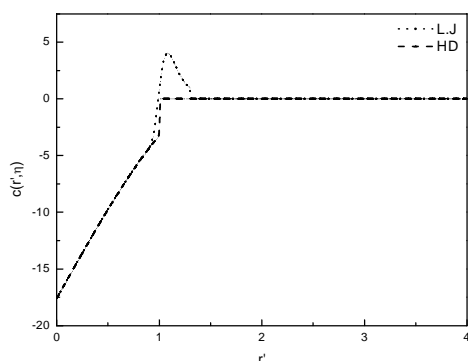
در رابطه بالا $\eta_0 = \sqrt{3}\pi/6$

با قرار دادن معادله ۳، در معادله ۲، $c(0, \eta)$ به صورت زیر به دست می آید:

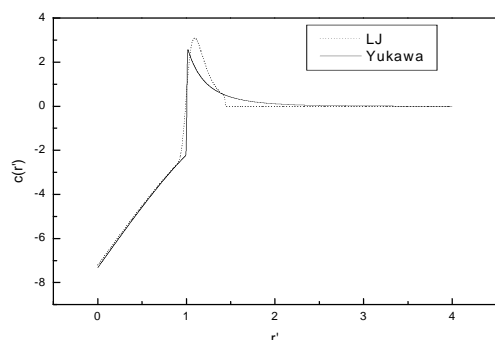
$$c(0, \eta) = -\frac{1-q\eta^2}{(1-2\eta+q\eta^2)^2} \quad (4)$$



شکل ۱. تابع همبسته مستقیم $c(r', \eta)$ برای دیسک‌های پتانسیل لنارد-جونز بر حسب فاصله کاهش یافته.



شکل ۲. مقایسه تابع همبسته مستقیم $c(r', \eta)$ برای $\eta = 0.5498$ پتانسیل لنارد-جونز و دیسک سخت.



شکل ۳. مقایسه تابع همبسته مستقیم پتانسیل لنارد-جونز در مقایسه با پتانسیل یوکاوا دیسک برای $\eta = 0.4712$.

که برحسب فاصله کاهش یافته r' به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$u(r') = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{1}{r'}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r'}\right)^6 \right\} \quad (9)$$

در اینجا ε عمق چاه پتانسیل است.

تابع همبسته مستقیم پتانسیل لنارد-جونز برای η های مختلف در شکل ۱ رسم شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود تا فاصله بعد از قطر مولکولی تابع همبسته برای این نوع پتانسیل مقدار دارد که این به دلیل نوع نیروی جاذبه‌ای است که در این نوع پتانسیل وجود دارد.

همچنین تابع همبسته مستقیم برای $\eta = 0.5498$ ، در شکل ۲ برای دو حالت پتانسیل لنارد-جونز و دیسک سخت با هم مقایسه شده است.

همان‌طور که از شکل ۲ پیداست بر خلاف پتانسیل لنارد-جونز که تابع همبسته تا بعد از فاصله قطر مولکولی مقدار دارد، در حالت دیسک سخت تابع همبسته فقط تا $r' = 1$ یعنی تا فاصله قطر مولکولی دارای مقدار است. همان‌طور که بیان شده، این موضوع به دلیل سهم نیروی جاذبه‌ای است که در پتانسیل لنارد-جونز وجود دارد.

در شکل ۳ تابع همبسته مستقیم با برهمکنش لنارد-جونز در مقایسه با پتانسیل یوکاوا رسم شده است.

محاسبه تابع توزیع شعاعی

معادلهٔ ارنستین-زرنیک ارتباط تابع همبسته کل $h(r',\eta)$ را با تابع همبسته مستقیم $c(r',\eta)$ بیان می‌کند. در فضای فوریه معادلهٔ ارنستین-زرنیک می‌تواند به صورت زیر نوشته شود [۱۰]:

$$H(k) = \frac{c(k,\eta)}{1 - \rho c(k,\eta)} \quad (10)$$

که $H(k,\eta)$ تغییر شکل فوریه تابع همبسته کل $h(r',\eta)$ است. تغییر شکل فوریه تابع همبسته مستقیم هم به شکل زیر به دست می‌آید [۸]:

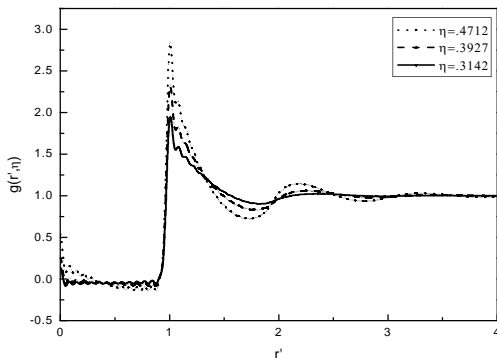
$$c(k,\eta) = 2\pi \int_0^\infty c\left(\frac{r}{\sigma}, \eta\right) j_0(kr) r dr = \quad (11)$$

$2\pi\sigma^2 \int_0^1 c(r',\eta) j_0(k\sigma r') r' dr'$
 که $j_0(x)$ تابع مرتبه صفرم بسل است و $c(r',\eta)$ با اصلاح شده جایگزین گردیده است. با ترکیب معادله‌های ۱۰ و ۱۱ تابع توزیع شعاعی $g(r',\eta)$ به شکل زیر به دست می‌آید:

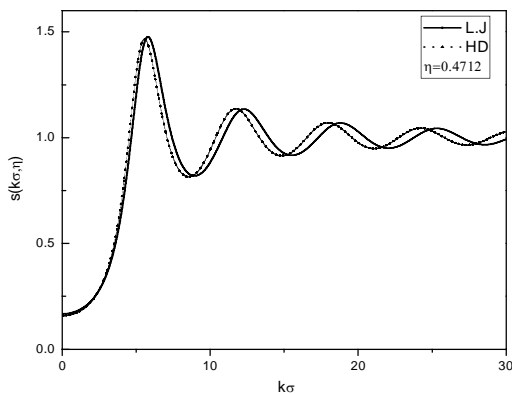
$$g(r',\eta) = 1 + \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty H(k,\eta) j_0(k\sigma r') k dk \quad (12)$$

تابع توزیع شعاعی $g(r',\eta)$ با استفاده از تابع همبسته اصلاح شده (پتانسیل لنارد-جونز) با روش‌های عددی برای η های مختلف محاسبه شده و برحسب فاصله کاهش یافته در شکل ۴ رسم شده است. قلهٔ اول مربوط به نزدیک‌ترین همسایه و قله‌های بعدی همسایه‌های بعدی را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر چه فاصله بیشتر شود تابع توزیع شعاعی مقدارش کمتر می‌شود تا نهایتاً در فاصله‌های چند برابر قطر به یک می‌رسد.

همچنین تابع توزیع شعاعی برای دو حالت پتانسیل سخت و لنارد-جونز برای $\eta = 0.4712$ در شکل ۵ با هم مقایسه شده است.



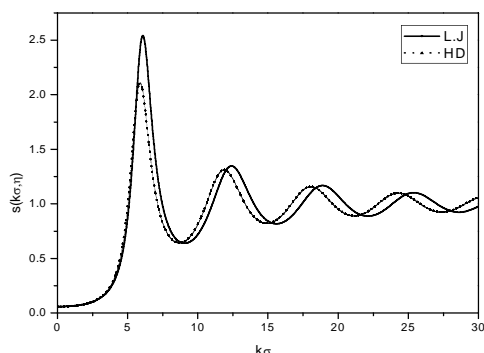
شکل ۴. تابع توزیع شعاعی $g(r',\eta)$ برای تابع همبسته اصلاح شده (پتانسیل لنارد-جونز) بر حسب فاصله کاهش یافته.



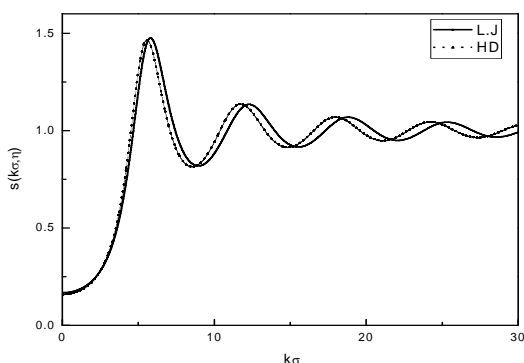
شکل ۵. تابع توزیع شعاعی برای پتانسیل لنارد-جونز و کرهٔ سخت برای $\eta = 0.4712$.

همان‌طور که مشاهده می‌شود تابع توزیع شعاعی برای این دو پتانسیل بر روی هم منطبق نیست، این تابع برای دیسک سخت از $r = 0$ تا $r = \sigma$ صفر می‌باشد اما برای پتانسیل لنارد-جونز صفر نیست که این به دلیل نوع پتانسیل است. همچنین سهم نیروی جاذبه در فاصله‌های کم خودش را نشان می‌دهد به همین علت این دو تابع در قلهٔ اول با یکدیگر اختلاف دارند و با افزایش r' هر دو سیستم شبیه هم عمل می‌کنند. اختلاف مشاهده شده از اینجا ناشی

همان‌طور که مشاهده می‌شود این تابع نوسانی بوده و در فاصله‌های دور به سمت یک میل می‌کند. همچنین عامل ساختار برای برهمکنش لnard-جونز و دیسک سخت به‌طور هم‌زمان در شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب برای $\eta = 0.5498$ و $\eta = 0.3927$ رسم شده است.



شکل ۷. عامل ساختار برای پتانسیل لnard-جونز و کره سخت برای $\eta = 0.5498$.



شکل ۸. عامل ساختار برای پتانسیل لnard-جونز و کره سخت برای $\eta = 0.3927$.

همان‌طور که از شکل‌ها، استنباط می‌شود عامل ساختار نیز برای این دو پتانسیل بر هم منطبق نیست.

معادله فشار و تراکم‌پذیری هم‌دما

با مشخص شدن تابع توزیع شعاعی می‌توان پارامترهای ترمودینامیکی سیستم را بررسی کرد. از

می‌شود که در برهمکنش لnard-جونز، در فاصله قطر مولکولی به دلیل وجود نیروی جاذبه، مولکول‌ها کمی در هم فرو می‌روند درحالی‌که در برهمکنش دیسک سخت مولکول‌ها به شکل سخت در نظر گرفته می‌شوند.

محاسبه عامل ساختار

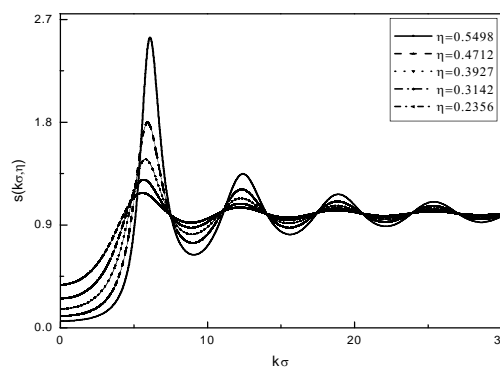
با استفاده از پراش پرتو X می‌توان اطلاعات دقیقی در مورد ساختار بلور به دست آورد. تابع توزیع شعاعی و تابع همبسته مستقیم به وسیله آزمایش به راحتی به دست نمی‌آیند، اما این توابع نقش مهمی برای توضیح تأثیر ساختار ذرات سیستم پراش پرتو X دارند. به منظور به دست آوردن عامل ساختار $S(k, \sigma, \eta)$ یک سیستم تک‌ذره‌ای می‌توان از توزیع شعاعی پرتو پراکنده استفاده کرد.

$S(k, \sigma, \eta)$ برحسب تابع همبسته مستقیم به صورت زیر محاسبه می‌شود [۹]:

$$S(k, \sigma, \eta) = 1 / [1 - \rho C(k, \eta)] \quad (13)$$

$$= 1 / [1 - 8\eta \int_0^1 c(r', \eta) J_0(k \sigma r') r' dr']$$

عامل ساختار مطابق برای تابع همبسته اصلاح‌شده برای η های مختلف در شکل ۶ رسم شده است.



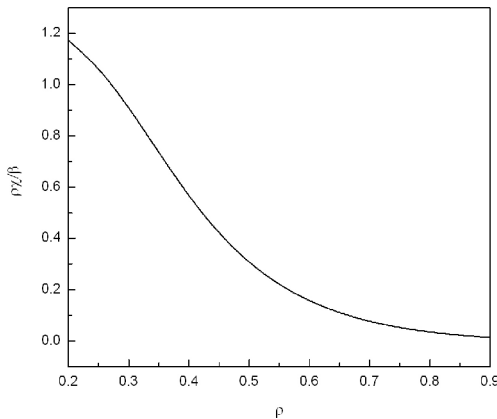
شکل ۶. عامل ساختار برای پتانسیل لnard-جونز برای η های مختلف.

(۱۷)

$$(\rho kT \chi_T)^{-1} = 1 + 2\pi\rho \int_0^\infty (g(r') - 1) r' dr'$$

$$= 1 - 2\pi\rho \int_0^\infty c(r', \eta) r' dr'$$

در شکل ۱۰ تراکم‌پذیری هم‌دما برای سیستم با پتانسیل لnard-جونز برای تابع همبسته اصلاح‌شده برحسب چگالی رسم شده است.



شکل ۱۰. معادله تراکم‌پذیری برای پتانسیل لnard-جونز بر حسب چگالی.

همان‌طور که مشاهده می‌شود تراکم‌پذیری هم‌دما با افزایش چگالی تراکم‌پذیری کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

با توجه به این‌که کارهای تحقیقاتی زیادی روی سیالات دو بعدی انجام نگرفته در این مقاله برای یک سیستم سیال دو بعدی برخی کمیت‌های فیزیکی با در نظر گرفتن نوع پتانسیل محاسبه شده است.

اگر برهمکنش بین ذرات به‌صورت سخت در نظر گرفته شود محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی راحت است. در این مقاله برهمکنش به‌صورت لnard-جونز در نظر گرفته شده و با نتایج حاصل از پتانسیل کره سخت مقایسه شده است.

جمله این پارامترها معادله فشار و تراکم‌پذیری می‌باشند که در ادامه محاسبه شده‌اند.

معادله فشار برای مولکول‌های دیسک شکل به‌صورت زیر می‌باشد:

(۱۴)

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\rho\pi\beta}{3} \int_0^\infty g(r', \eta) u'(r') r'^2 dr'$$

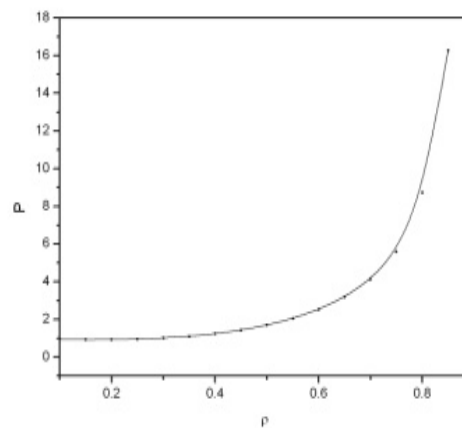
این معادله برای مولکول‌های دیسک شکل به‌صورت زیر است:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\rho\pi\beta}{2} \int g(r) u'(r) r^2 dr \quad (15)$$

$u'(r)$ مشتق تابع پتانسیل لnard-جونز می‌باشد، که به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$u'(r) = 4\epsilon \left\{ -\frac{12}{r} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} + \frac{6}{r} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\} \quad (16)$$

رابطه بالا را در معادله فشار جایگذاری کرده و با حل عددی با استفاده از برنامه‌نویسی فورترن بر حسب ρ رسم کرده که در شکل ۹ نمایش داده شده است.



شکل ۹. معادله فشار بر حسب چگالی برای پتانسیل لnard-جونز. همان‌طور که از شکل نتیجه می‌شود هر چه چگالی افزایش یابد فشار نیز بیشتر می‌شود.

معادله تراکم‌پذیری هم‌دما نیز برای مولکول‌های دیسک شکل بدین صورت می‌باشد:

- [2] A. Avazpour, H. Askari, R. Gheisari and F. Lotfi, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 559 (2012) 9.
- [3] A. Jaiswal, S.L. Singh and Y. Singh, *Physical Review. E* 87 (2013) 012309.
- [4] M. Engel, J.A. Anderson, S.C. Glotzer, M. Isobe, E. P. Bernard and W. Krauth, *Physical Review E* 87 (2013) 042134.
- [5] J.F. Lutsko, *Physical Review E* 87 (2013) 014103.
- [6] P.G. Novo, A.C. Cacharrón, E.M. Lago and J.R. Otero, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 104.
- [7] X. Wang, J. Mi and C. Zhong, *Journal of Chemical Physics* 138 (2013) 164704.
- [8] M. Baus, J.L. Colot, *Physical Review A* 36 (1987) 3912.
- [9] A. Santos, M. Lopes de Haro, and S.B. Yuste, *Journal of Chemical Physics* 103 (1995) 4622.
- [10] X. Guo and U. Riebel, *Journal of Chemical Physics* 125 (2006) 14450.
- [11] J.P. Hansen and L. Verlet, *physical Review* 184 (1969) 151.
- [12] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books, Sausalito, CA, (2000).

برای بررسی خواص ساختاری سیستم باید برهمکنش بین ذرات مشخص باشد. از آنجا که نوع برهمکنش دقیقاً مشخص نیست، در بسیاری از تحقیقات، پتانسیل بین ذرات را با تقریب به صورت سخت در نظر گرفته‌اند که این تقریب با مقدار واقعی فاصله زیادی دارد زیرا جمله جاذبه وارد نشده است. در این مقاله نوع برهمکنش بین ذرات به صورت لنارد-جونز در نظر گرفته شده است. در مدل لنارد-جونز برخلاف دیسک سخت که مولکول‌ها سخت در نظر گرفته می‌شوند مولکول‌ها نرم می‌باشند به این صورت که می‌توانند کمی در هم فروروند که تمام نمودارهای این مقاله بیانگر این فرورفتگی می‌باشد.

همان‌گونه که در شکل ۲، مشاهده می‌شود برخلاف پتانسیل دیسک سخت، با اعمال پتانسیل لنارد-جونز تابع همبسته مستقیم تا بعد از فاصله قطر مولکولی دارای مقدار می‌باشد. در شکل ۳ اختلاف در تابع همبسته مستقیم کاملاً مشهود است یعنی با تغییر برهمکنش بین ذرات تابع همبسته و تمام پارامترهای ترمودینامیکی دچار تغییر می‌شوند. با توجه به شکل‌های ۴ و ۵ تابع توزیع شعاعی نیز برای این پتانسیل در فاصله صفر تا قطر مولکول دیگر صفر نیست، که این به دلیل نوع پتانسیل جاذبه‌ای است که در پتانسیل لنارد-جونز وجود دارد اما برای برهمکنش دیسک سخت در این فاصله تابع توزیع صفر می‌شود. همان‌گونه که از شکل ۷ و ۸ مشاهده می‌شود عامل ساختار نیز برای این دو پتانسیل با هم اختلاف دارند و بر هم منطبق نمی‌باشند. با افزایش چگالی فشار سیستم نیز افزایش می‌یابد که شکل ۹ این موضوع را تأیید می‌کند.

مراجع

- [1] M.S.K. Fuchs, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000) 4341.