

## رویکردهای مختلف نظریه اختلال ترمودینامیکی سیالات کلاسیکی از دیدگاه مکانیک آماری

محمد شکوهی<sup>۱\*</sup>، غلامعباس پارسا<sup>۲</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

۲- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی

پیام‌نگار: shokouhim@ripi.ir

### چکیده

نظریه اختلال ترمودینامیکی سیالات کلاسیکی نظریه کامل و قابل قبولی است که با استفاده از آن می‌توان یک روش تحلیلی جامعی نسبت به معادله حالت سیالات ساده داشت. این نظریه نه تنها در محاسبه خواص ترمودینامیکی توده‌ای سیال نقش دارد بلکه اخیراً از آن برای محاسبه خواص ترمودینامیکی جامدات نیز استفاده می‌شود. همچنین در نظریه تابعی چگالی کلاسیکی و معادلات انتگرالی نیز نقش مهمی بازی می‌کند. بر اساس نظریه اختلال ترمودینامیکی، کمیت‌های ترمودینامیکی سیالات کلاسیکی وابسته به ساختار مولکولی آنهاست و ساختار مولکولی نیز متأثر از دافعه سخت بین مولکولی است و قسمت جاذبه پتانسیل بین مولکولی، پتانسیل متوسط خالصی را به صورت یکنواخت در سرتاسر سیستم ایجاد می‌کند و نقش نگهدارنده مولکول‌ها را بر عهده دارد. نسخه‌های مختلف این نظریه شامل: (۱) ایده و طرح اولیه که زوانزیگ با عنوان بسط دمای-بالا<sup>۱</sup> پایه ریزی کرد و جمله اول اختلال استخراج شد، (۲) بارکر و هندرسون جمله‌های بالاتر اختلال را بدست آوردند و به تبع آن تصحیحات مختلفی برای حل ضعف‌های آن ارائه کردند، (۳) حالت مرجع سیستم اختلالی را وییک-چندلر-اندلسون با معرفی قطر مولکولی مؤثر به صورت تحلیلی استخراج کردند و سپس با معرفی معیار قطر مولکولی بولتسمن به عنوان نسخه کاملتر نظریه WCA، یعنی نظریه BAS معرفی شد. در این مقاله کلیه نسخه‌های این نظریه بررسی شده و روابط ریاضی آنها استخراج، و میزان توانایی‌های آنها در پیش بینی داده‌های شبیه سازی ارزیابی می‌شوند و همچنین نظریه ژوو<sup>۲</sup> را (با نگرش بسط- $\lambda$ ) که با نگرش دیگری غیر از زوانزیگ (بسط دمای-بالا) به نظریه اختلال ترمودینامیکی نگاه می‌کند، بررسی می‌کنیم.

کلمات کلیدی: سیالات کلاسیکی، مکانیک آماری، نظریه اختلال ترمودینامیکی، نظریه تغییرات، نظریه بسط پارامتر

کوپلاژ، معادله حالت، قطر مؤثر مولکولی

### ۱- مقدمه

ساختار سیال از نیروهای دافعه سخت تعیین می‌شود ثانیاً چیدمان و طرز قرارگیری مولکولهای تشکیل دهنده سیال به نحوی است که مولکولها در اطراف یکدیگر به طور تصادفی<sup>۳</sup> و یکنواخت<sup>۱</sup> توزیع شده

سیالات کلاسیکی به مجموعه‌ای از ذرات اطلاق می‌شود که اولاً

3. Random Distribution

1. High Temperature Expansion  
2. Zhou

یکنواخت در سرتاسر سیستم ایجاد می‌کند که موجب می‌شود مولکولها در کنار هم دیگر نگه داشته شوند. این تصویر فیزیکی از مایعات، مدلی را پیشنهاد می‌کند که به موجب آن ساختار مولکولی سیستم از پتانسیل دافعه تعیین می‌شود و پتانسیل جاذبه می‌تواند صرفاً نقش یک اختلال کوچک را بازی کند.

در این مقاله سعی داریم در ابتدا، تابع توزیع چند ذره‌ای و تابع توزیع شعاعی دو ذره‌ای را که تقریباً نقش کلیدی در تمامی نظریه‌های موجود در مکانیک آماری دارد، تشریح کنیم سپس نظریه اختلال ترمودینامیکی دمای بالا در مکانیک آماری سیالات را که اولین بار زوانزیگ<sup>[۱ و ۲]</sup> در سال ۱۹۵۴ ارائه داد، توضیح می‌دهیم و سپس کلیه نسخه‌های جدیدتر آنرا بررسی خواهیم کرد [۳-۷].

## ۲- توابع توزیع

همانطور که گفته شد نحوه توزیع ذرات یکی از ویژگی‌های سیالات کلاسیکی است که بر این اساس تابع توزیع  $n$  ذره‌ای در مکانیک آماری برای یک سیستم بسته تعریف می‌شود [۲].

$$\rho_N^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dx_{n+1} \dots dx_N}{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dx_1 \dots dx_N} \quad (1)$$

که در آن  $U_N$  انرژی پتانسیل  $N$  ذره‌ای است. معادله (۱) تابع احتمال است به طوری که ذره ۱ در محدوده  $r_1$  و  $r_1+r_1$ ، ذره ۲ در محدوده  $r_2$  و  $r_2+r_2$ ، ...، ذره  $n$  در محدوده  $r_n$  و  $r_n+r_n$  باشند و بقیه ذرات در کل فضا بدون هیچ محدودیتی قرار گرفته باشند. در غیاب یک میدان خارجی تابع توزیع  $n$  ذره‌ای مستقل از موقعیت مرکز مختصات خواهد بود که به چنین خاصیتی ناوردایی انتقالی<sup>۸</sup> می‌گویند، و سیستمی که دارای این خاصیت باشد یک سیستم همگن<sup>۱۰</sup> است. بر اساس معادله (۱) تابع توزیع تک ذره‌ای برابر با چگالی سیستم است. برای تابع توزیع دو ذره‌ای، سه ذره‌ای و به طور کلی  $n$  ذره‌ای تابع همبستگی<sup>۱۱</sup>  $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$  تعریف می‌شود:

باشند. این توزیع یکنواخت که از همبستگی کوتاه برد ذرات ناشی می‌شود باعث ایجاد یک نظم موضعی در اطراف هر ذره می‌گردد. با این تعریف مشخص می‌شود که جامدات بلوری و همچنین سیالات تجمعی<sup>۲</sup> مثل آب در این طبقه از سیالات قرار نمی‌گیرند زیرا در جامدات بلوری ذرات به صورت منظم در سه راستای مشخص نسبت به یکدیگر قرار می‌گیرند و در حقیقت نسبت به هم توزیع تصادفی یکنواخت ندارند و در ساختار شان نظم برد بلند مشاهده می‌شود و در سیالات تجمعی پیوندهای هیدروژنی که اساساً از نوع برهمکنش‌های جاذبه است که در ساختار سیال سهیم هستند، نه دافعه سخت.

نظریه‌های اختلالی که در ترمودینامیک ارائه شده است عبارتند از: (۱) نظریه اختلال<sup>۳</sup> ترمودینامیکی دما بالای سیالات کلاسیکی<sup>۴</sup> که بحث اصلی این مقاله است، (۲) نظریه اختلال تغییرات که در این مقاله توضیح مختصری در مورد آن ارائه می‌شود، (۳) نظریه خوشه بهینه شده<sup>۵</sup>، (۴) نظریه اختلال سیالات غیر کلاسیکی یا سیالات تجمعی، (۵) نظریه اختلال گروه بهنجار شده<sup>۶</sup>، (۶) نظریه لاندای جینزبرگ<sup>۷</sup>، (۷) نظریه اختلال ترمودینامیکی برای مخلوط سیالات کلاسیکی، (۸) بسط گاما که یک نظریه اختلال ترمودینامیکی برای سیالاتی است که دارای برهمکنش دافعه کوتاه برد و برهمکنش جاذبه برد بلند مثل نیروهای کولنی هستند، (۹) بسط ویریال و (۱۰) نظریه اختلال در معادلات انتگرالی. این نظریه‌ها همگی ریشه در نظریه اختلال دارند و یا اینکه نظریه‌های جداگانه‌ای هستند که با نگرش نظریه اختلالی ترکیب شده و نظریه‌های جدیدتری را شکل داده‌اند. با این حال مشخص است که علم و تسلط به نظریه اختلال ترمودینامیکی می‌تواند نقش کلیدی در فهم بهتر نظریه‌های اساسی تر در مکانیک آماری سیالات شود.

بر اساس نظریه اختلال ترمودینامیکی دمای بالا سیالات کلاسیکی که از این به بعد در این مقاله برای سهولت کار، نظریه اختلالی، می‌نامیم، ساختار مایعات را نیروهای کوتاه برد دافعه تعیین می‌کنند و قسمت جاذبه پتانسیل بین مولکولی، جاذبه خالصی را به صورت

1. Uniform
2. Associated Fluids
3. Perturbation Theory
4. High temperature perturbation theory
5. Optimized Cluster Theory
6. Renormalization Group Perturbation Theory
7. Ginzberg – Landau theory

8. Zwanzig  
9. Translation-Invariance  
10. Homogenous  
11. Correlation Function

که در آن  $u(r)$  پتانسیل برهمکنش جفت است.

۳- معادله پتانسیل شیمیایی

$$\frac{\mu}{kT} = \ln(\rho \Lambda^3) + \frac{\rho}{kT} \int_0^{\infty} u(r)g(r, \rho, T) 4\pi r^2 dr \quad (5)$$

که در آن  $\Lambda$  طول موج دو بروی گرمایی است

۴- معادله تراکم پذیری

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_T^{id}} = \frac{\rho \kappa_T}{\beta} = kT \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = 1 + \rho \int [g(r, \rho, T) - 1] 4\pi r^2 dr \quad (6)$$

$g(r, \rho, T)$  تابع توزیع دو ذره‌ای یا تابع توزیع شعاعی است. اهمیت چهار معادله اساسی ذکر شده در این است که خواص ترمودینامیکی فشار، انرژی، پتانسیل شیمیایی و تراکم پذیری هم‌دما به تابع توزیع دو ذره‌ای ربط پیدا می‌کند اگرچه در مورد معادلات فشار و ویرال، انرژی و پتانسیل شیمیایی فرض جمع پذیر جفت گونه<sup>۶</sup> لحاظ شده است اما در مورد معادله تراکم پذیری این گونه نیست و در حقیقت معادله تراکم پذیری یک معادله دقیق است که در آن این فرض اعمال نشده است.

### ۳- نظریه اختلال

#### ۳-۱ نگرش زوانزیگ و نقش جمله اول اختلال

زوانزیگ تابع تقسیم بندادی<sup>۷</sup> سیستم را بر اساس نظریه اختلال به صورت زیر بسط داد [۱۰ و ۱]. او انرژی پتانسیل سیستم را به صورت مجموع دو جمله مجزا در نظر گرفت:

$$U_N = U_N^{(0)} + U_N^{(1)} \quad (7)$$

که  $U_N^{(0)}$  انرژی پتانسیل سیستم مختل نشده یا مرجع و  $U_N^{(1)}$  قسمت اختلال آن است. با قرار دادن انرژی پتانسیل، انتگرال پیکر بندی<sup>۸</sup> به صورت زیر در می‌آید.

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta [U_N^{(0)} + U_N^{(1)}]} dr_1 \dots dr_N \quad (8)$$

$$\rho_N^{(2)} = \rho^2 g(r_1, r_2) = \rho^2 g(r) \quad (2)$$

$$\rho_N^{(n)} = \rho^n g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

$g(r)$  تابع توزیع شعاعی<sup>۱</sup> (RDF) است که همان تابع توزیع دو ذره‌ای است که صرفاً به فاصله دو ذره وابسته است نه به جهت قرارگیری آنها و می‌تواند نقش کلیدی در ارتباط بین کمیت‌های ترمودینامیکی و ساختار سیال بازی کند. سیالاتی را که در آنها تابع توزیع دو ذره‌ای به جهت استقرار آنها بستگی ندارد سیالات همسانگرد<sup>۲</sup> می‌نامند. علاوه بر تابع توزیع شعاعی، در روابط ترمودینامیک آماری، تابع توزیع دیگری نیز وجود دارد که از نظر ریاضی کار کردن با آن راحت‌تر است. تابع توزیع زمینه یا توابع توزیع حفره  $y(r)$ ، که دارای رفتار ملایم تری در مقایسه با تابع توزیع ذره‌هاست خصوصاً در محل تماس ذرات و در محاسبات ریاضی کارایی بیشتری دارند [۱۰-۸]. به غیر از توابع  $g(r)$  و  $y(r)$  توابع توزیع دیگری که در مباحث مکانیک آماری مطرح می‌شوند عبارتند از: تابع توزیع کل<sup>۳</sup>  $h(r) = g(r) - 1$ ، تابع همبستگی مستقیم<sup>۴</sup>  $C(r)$ ، تابع همبستگی غیر مستقیم  $\gamma(r)$  و تابع بریج<sup>۵</sup>  $b(r)$  که بیشتر در نظریه اختلال ترمودینامیکی سیالات با دو تابع می‌شوند، اما در نظریه اختلال ترمودینامیکی سیالات با دو تابع  $g(r)$  و  $y(r)$ ، آن هم برای سیستم مرجع که عموماً کرات سخت هستند سر و کار داریم.

چهار معادله اساسی در مکانیک آماری به نام معادلات فشار و ویرال، انرژی، پتانسیل شیمیایی و تراکم‌پذیری قابل استخراج هستند که در آنها بین کمیت‌های ترمودینامیکی و ساختار سیال از طریق تابع توزیع شعاعی ارتباط برقرار می‌کنند، این چهار معادله عبارتند از:

۱- معادله فشار و ویرال

$$\frac{P}{kT} = \rho - \frac{\rho^2}{6kT} \int_0^{\infty} r u'(r) g(r, \rho, T) 4\pi r^2 dr \quad (3)$$

۲- معادله انرژی

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

1. Radial Distribution Function
2. Isotropic
3. Total Correlation Function
4. Direct Correlation Function
5. Bridge Function

6. Pair wise Additive Approximation
7. Canonical Ensemble
8. Configurational Integral

$F_1$  را به صورت یک سری توانی بر حسب  $\beta$  می‌نویسیم:

$$F_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_n}{n!} (-\beta)^{n-1} \quad (14)$$

با توجه به دو معادله (۱۱) و (۱۳) می‌توان ضرایب  $\omega_n$  را بر حسب  $\langle (U_N^{(1)}) \rangle_0$  بدست آورد. برای این منظور چنین داریم:

$$\exp(-\beta F_1) = \exp\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_n}{n!} (-\beta)^{n-1}\right) \quad (15)$$

طرف راست معادله (۱۴) را به صورت یک سری توانی بر حسب  $\beta$  بسط می‌دهیم:

$$\exp(-\beta F_1) = \langle \exp(-\beta U_N^{(1)}) \rangle_0 = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{k!} \langle (-U_N^{(1)})^k \rangle_0 \quad (16)$$

از مقایسه بسط طرف راست معادله (۱۱) با طرف راست معادله (۱۵) نتایج زیر حاصل می‌شود:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \langle U_N^{(1)} \rangle_0 \\ \omega_2 &= \langle (U_N^{(1)})^2 \rangle_0 - \langle U_N^{(1)} \rangle_0^2 \\ \omega_3 &= \langle (U_N^{(1)})^3 \rangle_0 - 3\langle (U_N^{(1)})^2 \rangle_0 \langle U_N^{(1)} \rangle_0 + 2\langle U_N^{(1)} \rangle_0^3 \end{aligned} \quad (17)$$

بنابراین انرژی آزاد در دمای بالا چنین معین می‌شود:

$$F = F_0 + F_1 + F_2 + \dots = F_0 + \omega_1 - \frac{\omega_2}{2kT} + O(\beta^2) \quad (18)$$

که در آن جمله اول سهم سیستم مرجع و جمله دوم سهم اختلال مرتبه اول است که به عنوان سهم متوسط پتانسیل اختلالی بر روی سیستم مرجع شناخته می‌شود و جمله سوم سهم اختلال مرتبه دوم است که به عنوان سهم افت و خیز پتانسیل اختلال بر روی سیستم مرجع شناخته می‌شود.

اگر  $U_N^{(1)}$  به صورت جمع پذیر جفتی فرض شود، یعنی

$$U_N^{(1)} = \sum_{i < j} \sum U^{(1)}(r_{ij}) \quad (19)$$

با ضرب و تقسیم کردن در انتگرال پیکربندی سیستم مرجع،  $Z_N^{(0)}$ ، رابطه زیر بدست می‌آید.

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta [U_N^{(0)}]} dr_1 \dots dr_N \frac{\int \dots \int e^{-\beta [U_N^{(0)} + U_N^{(1)}]} dr_1 \dots dr_N}{\int \dots \int e^{-\beta [U_N^{(0)}]} dr_1 \dots dr_N} \quad (9)$$

عبارت کسری در معادله (۹) میانگین  $\exp(-\beta U_N^{(1)})$  بر روی سیستم مرجع می‌باشد. بنابراین می‌توانیم معادله (۹) را به صورت زیر بنویسیم:

$$Z_N = Z_N^{(0)} \langle \exp(-\beta U_N^{(1)}) \rangle_0 \quad (10)$$

علامت  $\langle \rangle_0$  دلالت بر میانگین گیری بر روی سیستم مرجع دارد. در نظریه اختلال فرض می‌شود که  $\exp(-\beta U_N^{(1)})$  به اندازه کافی کوچک است که می‌توان آنرا بر حسب  $\beta$  بسط داد و به همین دلیل است که نظریه اختلال را نمی‌توان برای سیستم‌های یونی یا برهمکنش‌های برد بلند جاذبه و سیستم‌هایی که در آنها پیوند هیدروژنی نقش اصلی در ساختار سیستم را بازی می‌کنند به کار برد. جملات میانگین گیری شده در معادله (۱۰) را می‌توان بسط تیلور داد:

$$\langle \exp(-\beta U_N^{(1)}) \rangle_0 = 1 - \beta \langle U_N^{(1)} \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!} \langle (U_N^{(1)})^2 \rangle_0 + \dots \quad (11)$$

انرژی آزاد و سایر کمیت‌های ترمودینامیکی سیستم به صورت یک سری توانی بر حسب  $\beta$  نوشته می‌شود. چون  $\beta F = -\ln Q$  و برای ذرات اتمی  $Q = Z_N / N! \Lambda^{3N}$  است،

$$-\beta F = \ln \left( \frac{Z_N^{(0)}}{N! \Lambda^{3N}} \right) + \ln \langle \exp(-\beta U_N^{(1)}) \rangle_0 \quad (12)$$

$F_0$  انرژی آزاد سیستم مرجع و  $F_1$  سهم اختلالی آنرا نشان می‌دهد که چنین معین می‌شود:

$$\beta F_1 = -\ln \langle \exp(-\beta U_N^{(1)}) \rangle_0 \quad (13)$$

به سهولت می توان جمله مربوط به اختلال مرتبه اول را محاسبه کرد

$$\begin{aligned} \langle U_N^{(1)} \rangle_0 &= \left\langle \sum_{i < j} U^{(1)}(r_{ij}) \right\rangle_0 = \frac{N(N-1)}{2} \langle U^{(1)}(r_{12}) \rangle_0 \\ &= \frac{N(N-1)}{2Z_N^{(0)}} \int \dots \int e^{-\beta U_N^{(0)}} U^{(1)}(r_{12}) dr_1 \dots dr_N \\ &= \frac{\rho N}{2} \int U^{(1)}(r) g_0(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (20)$$

که  $g_0(r)$  تابع توزیع شعاعی سیستم مرجع می باشد

### ۲-۳ نگرش بارکر- هندرسون و نقش جملات مرتبه بالاتر اختلال

محاسبه اختلال های مرتبه بالاتر پیچیده تر است زیرا لازم است توابع همبستگی، بالاتر از دو ذره ای محاسبه شوند:

$$\begin{aligned} \omega_2 &= \frac{N^4}{4} \int \int \int \int [P_0^{(4)}(1, 2, 3, 4) - P_0^{(2)}(1, 2) P_0^{(2)}(3, 4)] \\ &\quad \times U^{(1)}(1, 2) U^{(1)}(3, 4) dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\ &\quad + N^3 \int \int \int P_0^{(3)}(1, 2, 3) U^{(1)}(1, 2) U^{(1)}(2, 3) dr_1 dr_2 dr_3 \\ &\quad + \frac{N^2}{2} \int \int P_0^{(2)}(1, 2) [U^{(1)}(1, 2)]^2 dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (21)$$

به طوری که توابع چگالی،  $P_0^{(n)}$ ، به صورت زیر تعریف می شود

$$P_0^{(n)}(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{Z_N^{(0)}} \int \dots \int e^{-\beta U_N^{(0)}} dr_{n+1} \dots dr_N = \frac{(N-n)!}{N!} \rho^{(n)}(1, 2, \dots, n) \quad (22)$$

برای محاسبه توابع چگالی بالاتر، از نظریه اختلال برکر و هندرسون<sup>۱</sup> [۱۲ و ۱۱] استفاده می شود. آنها فاصله های بین مولکولی را به فواصل یا لایه های  $(r_0, r_1)$  و  $(r_1, r_2)$  و ... و  $(r_j, r_{j+1})$  تقسیم کردند به طوری که  $P(N_0, N_1, N_2, \dots) \equiv P(\{N_j\})$  تابع توزیع  $N$  ذره در این لایه ها می باشد، یعنی  $N_j$  مولکول در فاصله  $(r_j, r_{j+1})$  در سیستم مختل نشده قرار دارد و بین آنها و مولکول مرکزی انرژی بین مولکولی ثابت وجود دارد. انتگرال پیکر بندی برای چنین مدلی

به صورت معادله (۲۳) نوشته می شود:

$$\begin{aligned} Z_N &= Z_N^{(0)} \left\langle \exp \left( -\beta \sum_j N_j u_j^{(1)} \right) \right\rangle_0 \\ &= Z_N^{(0)} \sum_{\{N_j\}} P(\{N_j\}) \exp \left( -\beta \sum_j N_j u_j^{(1)} \right) \end{aligned} \quad (23)$$

با بسط جمله نمایی، معادله (۲۳) به صورت زیر نوشته می شود

$$\begin{aligned} \frac{Z_N}{Z_N^{(0)}} &= \sum_{\{N_j\}} p(\{N_j\}) \exp \left( -\beta \sum_j N_j u_j^{(1)} \right) \\ &= \sum_{\{N_j\}} p(\{N_j\}) - \beta \sum_j u_j^{(1)} \sum_{\{N_j\}} N_j p(\{N_j\}) \\ &\quad + \frac{\beta^2}{2} \sum_i \sum_j u_i^{(1)} u_j^{(1)} \sum_{\{N_j\}} N_i N_j p(\{N_j\}) + \dots \\ &= 1 - \beta \sum_j u_j^{(1)} \langle N_j \rangle + \frac{\beta^2}{2} \sum_i \sum_j u_i^{(1)} u_j^{(1)} \langle N_i N_j \rangle + \dots \end{aligned} \quad (24)$$

با گرفتن لگاریتم از طرفین معادله می توان انرژی آزاد هلمهولتز<sup>۲</sup> را بدست آورد.

$$\begin{aligned} \beta F &= \beta F_0 + \beta \sum_j \langle N_j \rangle u_j^{(1)} \\ &\quad - \frac{\beta^2}{2} \sum_{i,j} \left( \langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle \right) u_i^{(1)} u_j^{(1)} \\ &\quad + \frac{\beta^3}{6} \sum_{i,j,k} \left( \langle N_i N_j N_k \rangle - 3 \langle N_i N_j \rangle \langle N_k \rangle + 2 \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle \langle N_k \rangle \right) u_i^{(1)} u_j^{(1)} u_k^{(1)} \end{aligned} \quad (25)$$

$\langle N_j \rangle_0$  متوسط تعداد ذرات در لایه  $j$  ام است که به تابع توزیع شعاعی سیستم مرجع وابسته است.

$$\langle N_j \rangle = 2\pi N \rho \int_{r_j}^{r_{j+1}} r^2 g_0(r) dr \quad (26)$$

اگر این لایه ها که به صورت کرات هم مرکز، ذره مرکزی را احاطه کرده اند دارای شعاع و در نتیجه حجم بزرگی باشند، تعداد مولکول ها در لایه های مختلف همبسته نخواهند بود یعنی:

$$\langle N_j N_i \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle = 0 \quad i \neq j \quad (27)$$

2. Helmholtz Free Energy

1. Barker-Henderson Theory

$$\langle (N_i - \langle N_i \rangle)^{n+1} \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \langle (N_i - \langle N_i \rangle)^n \rangle + n \langle (N_i - \langle N_i \rangle)^{n-1} \rangle kT \frac{\partial \langle N_i \rangle}{\partial \mu} \quad (32)$$

در این عبارت  $\mu$  پتانسیل شیمیایی است. با استفاده از معادله (32) می‌توان جملات مرتبه‌های بالاتر اختلال را بدست آورد مثلاً اختلال مرتبه سوم به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\beta F_3 / N = \frac{1}{12} \rho (kT)^2 \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_0 \left[ \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_0 \right] \int [u_1^*(r)]^3 g_0(r) 4\pi r^2 dr \quad (33)$$

همزمان با استخراج جملات بالاتر بسط در نظریه اختلال ترمودینامیکی، نظریه شبیه سازی اختلالی مونت کارلو<sup>۳</sup> [۱۳ و ۱۴] را نیز هندرسون پایه ریزی کرد و بعد از آن مقالات متعددی از شبیه سازی مونت کارلوی اختلالی برای پتانسیل‌های چاه مربعی<sup>۴</sup> [۱۳-۱۸]، ساترلند<sup>۵</sup> [۱۹ و ۲۰]، چاه مثلثی<sup>۶</sup> [۲۲] و پتانسیل لنارد - جونز<sup>۷</sup> [۲۱] گزارش شده است. این نتایج نشان می‌دهند که جمله اختلالی مرتبه دوم در انرژی آزاد یک مرتبه بزرگی<sup>۸</sup> کوچکتر از جمله مرتبه اول است و جمله مرتبه سوم نیز یک مرتبه بزرگی کوچکتر از جمله مرتبه دوم است [۱۸].

پراستگارد و تاکسوارد<sup>۹</sup> [۲۳] با استفاده از تقریب تراکم پذیری میکروسکوپی معادلاتی را برای جملات بالاتر بسط،  $F_n$ ، بدست آوردند آنها برای مدل پتانسیل چاه مربعی به این نتیجه رسیدند که تقریب تراکم پذیری موضعی در مقابل تقریب تراکم پذیری میکروسکوپی بجز در چگالی‌های پایین، اثر قابل ملاحظه‌ای بر روی نتایج ندارد.

همانطوری که گفته شد برگر و هندرسون در تقریب (mc)، جملات اختلالی مرتبه بالا را با این فرض بدست آوردند که لایه‌های هم مرکز دارای شعاع و یا حجم بزرگ هستند به طوری که ذرات لایه‌های مجاور با هم همبسته نباشند، اما این فرض مشکلی را در حد پیوسته برای این لایه‌های مولکولی ایجاد می‌کند زیرا در واقع

به موجب رابطه بالا افت وخیز تعداد ذرات در هر لایه ای به صورت زیر خواهد بود:

$$\langle N_j^2 \rangle - \langle N_j \rangle^2 = \langle N_j \rangle kT \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (28)$$

بنابراین جمله  $\beta^2$  در معادله (۲۵) به طور تقریبی به صورت زیر خواهد بود:

$$-\frac{\beta^2}{2} \sum_j \langle N_j \rangle kT [u_j^{(1)}]^2 \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (29)$$

با جایگذاری معادله‌های (۲۶) تا (۲۹) در معادله (۲۵)، معادله اختلالی انرژی آزاد هلمهولتز تا اختلال مرتبه دوم چنین بدست می‌آید:

$$\beta F / N = \beta F_0 / N + \frac{\rho \beta}{2} \int u^{(1)}(r) g_0(r) 4\pi r^2 dr - \frac{\rho \beta^2}{4} \int [u^{(1)}(r)]^2 kT \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_0 g_0(r) 4\pi r^2 dr + O(\beta^3) \quad (30)$$

معادله (۳۰) برای جمله  $\beta^2$  به تقریب میکروسکوپی تراکم پذیری<sup>۱</sup> (mc)، شناخته شده است. تقریب رضایت بخش‌تر برای جمله دوم  $\beta^2$  این است که از تراکم پذیری میکروسکوپی یا موضعی<sup>۲</sup> (lc)، استفاده کنیم. در تراکم پذیری میکروسکوپی، تراکم پذیری همدم (مشتق فشار نسبت به چگالی) در فاصله  $r$  از مولکول مرکزی در نظر گرفته می‌شود (که یک مقیاس میکروسکوپی است). با در نظر گرفتن این تقریب معادله زیر برای انرژی آزاد هلمهولتز بدست می‌آید.

$$\beta F / N = \beta F_0 / N + \frac{\rho \beta}{2} \int u^{(1)}(r) g_0(r) 4\pi r^2 dr - \frac{\rho \beta^2}{4} \int [u^{(1)}(r)]^2 kT \left[ \frac{\partial}{\partial P} (\rho g_0) \right] 4\pi r^2 dr + O(\beta^3) \quad (31)$$

با استفاده از تقریب میکروسکوپی تراکم پذیری، می‌توان عبارتی برای مرتبه‌های بالاتر اختلال بدست آورد [۱۲].

3. Monte Carlo Perturbation Theory
4. Square-Well Potential
5. Sutherland
6. Triangular-Well
7. Lennard-Jonse
8. Order of Magnitude
9. Praestgard and Toxvaerd

1. Macroscopic Compressibility Approximation (mc)
2. Local Compressibility Approximation (lc)

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i,j} (\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle) u_i u_j \\
 &= \sum_{i=1}^n (\langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2) u_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} (\langle N_i N_{i+1} \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_{i+1} \rangle) u_i u_{i+1} \\
 &\equiv (1 + 2K\eta^2) \sum_{i=1}^n (\langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2) u_i^2 \\
 &= (1 + 2K\eta^2) \sum_{i=1}^n \langle N_i \rangle kT \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_0 u_i^2
 \end{aligned} \tag{۳۶}$$

با توجه به تصحیح همبستگی دو لایه مجاور، سهم اختلال مرتبه دوم در حد پیوسته به صورت زیر تصحیح می‌شود:

$$\beta F_2 / N = \pi \rho \beta^2 (1 + 2K\eta^2) \int [u(r)]^2 kT \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_0 g_0(r) r^2 dr \tag{۳۷}$$

چنین تصحیحی برای تقریب تراکم‌پذیری موضعی و اختلال‌های مرتبه‌های بالاتر نیز برقرار است. تفاوت جمله اصلاح شده با عبارت اصلاح نشده در ضریب  $(1 + 2K\eta^2)$  است و در حد چگالی‌های خیلی کم این اختلاف از بین می‌رود.

در شکل (۱) سهم اختلال مرتبه دوم تابع انرژی آزاد هلمهولتز مدل چاه مربعی برای تقریب‌های (mc)، (lc) و تصحیح مربوط به همبستگی لایه‌های مجاور مقایسه شده است [۲۴]. همان طور که از این شکل مشخص است صحت نتایج برای حالتی که همبستگی ذرات تصحیح می‌شود، خصوصاً در چگالی‌های بالا قابل ملاحظه است.

برگر وهندرسن [۱۲] با استفاده از تقریب ریاضی پاد، انرژی آزاد تقریبی را برای مرتبه‌های بالاتر بسط ارائه دادند که طبق آن معادله کلی را به شکل بسته و ساده معادله (۳۸) می‌توان نوشت:

$$\frac{\beta(F - F_0)}{N} = \beta \varepsilon \frac{\beta F_1 / N}{1 - \beta \varepsilon \left( \frac{F_2}{F_1} \right)} \tag{۳۸}$$

با استفاده از معادله (۳۸) هر جمله بسط به صورت معادله (۳۹) بدست می‌آید:

$$F_i = F_1 (2F_2 / F_1)^{i-1} / i! \tag{۳۹}$$

این لایه‌ها دارای حجم ماکروسکوپی نیستند و حداقل، ذرات موجود در لایه‌های مجاور دارای همبستگی هستند. بنابراین معادله (۲۷) برای ذرات موجود در لایه‌های مجاور باید تصحیح شود. این تصحیح را ژانگ [۲۴] انجام داد. او فرض کرد تابع ضریب همبستگی<sup>۳</sup> تعداد مولکولها،  $\varphi$ ، در هر دو لایه مجاور با حاصل ضرب چگالی ذرات در هر دو لایه مجاور متناسب است. بنابراین با توجه به تعریف ضریب همبستگی داریم:

$$\begin{aligned}
 \varphi &= \frac{\langle N_i N_{i+1} \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_{i+1} \rangle}{\sqrt{\langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2} \sqrt{\langle N_{i+1}^2 \rangle - \langle N_{i+1} \rangle^2}} = K \left( \rho \frac{\pi}{6} \sigma^3 \right)_i \left( \rho \frac{\pi}{6} \sigma^3 \right)_{i+1} \\
 &= K \left( \rho \frac{\pi}{6} \sigma^3 \right)^2 = K\eta^2
 \end{aligned} \tag{۳۴}$$

که  $K$  ضریب تناسب است،  $\sigma$  قطر کره سخت است و  $\eta$  کسر انباشتی<sup>۳</sup> و می‌تواند یک نوع چگالی کاهیده باشد. برای تعیین  $K$  فرض اضافه دیگری اعمال می‌شود، و آن فرض این است که ضریب همبستگی ذرات در دو لایه مجاور در چگالی زیاد برابر یک است، تحت این شرط چگالی کاهیده ای که دارای این ویژگی است،  $\varphi_{\text{con}} = 1$ ، برابر  $\eta_{\text{con}} = 0.493$  و با جایگذاری آن در معادله (۳۴)،  $\varphi_{\text{con}} = 1 = K\eta_{\text{con}}^2$ ، ضریب تناسب برابر با  $K \approx 1/\eta_{\text{con}}^2$  خواهد بود. مقدار اختلاف میانگین، مربع تعداد مولکولهای دو لایه مجاور برای سیالات، کوچک است. بنابراین با توجه به معادله (۳۴) به طور تقریبی می‌توان نتیجه گرفت که:

$$\langle N_i N_{i+1} \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_{i+1} \rangle \approx K\eta^2 (\langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2) \tag{۳۵}$$

تعداد مولکولها در دو لایه غیر مجاور ناهمبسته هستند و در حد پیوسته که فاصله عرض لایه‌ها به صفر میل می‌کند تعداد لایه‌ها،  $n$ ، خیلی بزرگ خواهد شد به طوری که  $n-1 = n, n_{j+1} = n_j$  و با جایگذاری معادله‌های (۲۹) و (۳۵) در معادله (۲۵) (برای سهم اختلال مرتبه دوم) خواهیم داشت:

1. Bing-Jian Zhang
2. Correlation Coefficient
3. Packing Fraction

برگر هندرسن را به نحوی تصحیح کند که معادله حالت بدست آمده به خوبی منحنی دو فازی بخار-مایع و ضریب دوم ویريال و خواص ترمودینامیکی سیستم مدل را پیش‌بینی کند. در شکل‌های (۲) و (۳) منحنی‌های دو فازی، فشار بخار نسبت به دما، انرژی داخلی باقیمانده و پتانسیل شیمیایی بدست آمده از مدل و داده‌های شبیه سازی دینامیک مولکولی مقایسه شده‌اند.

### ۳-۳ نگرش وییک-چندلر-اندرسون و نقش پتانسیل دافعه

#### سیستم مرجع

همانطور که در بخش قبل گفته شد ساختار تعادلی سیال را اساساً نیروهای دافعه سخت تعیین می‌کنند که به موجب آن سیالات دارای قطر سخت هستند که شبیه یک پتانسیل با دیواره بی نهایت رفتار می‌کنند.

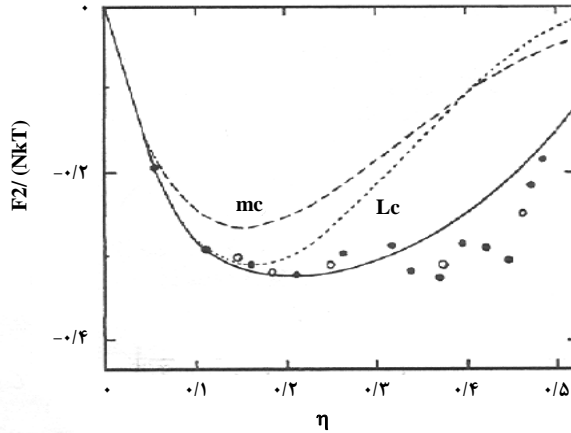
اگرچه این دیواره یا همان قطر کره سخت<sup>۴</sup> عملاً می‌تواند به حالت سیستم<sup>۵</sup> وابسته باشد یعنی تابعی از متغیرهای حالت (دما، فشار یا چگالی) باشد، در این صورت به آن قطر کره سخت مؤثر<sup>۶</sup> می‌گویند. برای کلیه مدل‌های پتانسیلی که نرمی برای شاخه دافعه لحاظ شده است، برای آنها قطر کره سخت مؤثر تعریف می‌شود. برای اینکه قطر کره سخت مؤثر را تعریف کنیم از نظریه وییک-چندلر-اندرسون<sup>۷</sup> (WCA) [۲۸-۳۱] استفاده می‌کنیم. در این نظریه فرض می‌کنیم پتانسیل دافعه به صورت تابعی از دو متغیر فاصله ( $r$ ) و پارامتر نرمی مولکول<sup>۸</sup> ( $\chi$ ) باشد:  $U_0(r, \chi)$ . با استفاده از بسط پتانسیل بر حسب تابع  $\chi$  داریم،

$$U_0(r, \chi) = U_0(r, 0) + (\Delta\chi) \left( \frac{\partial U_0(r, \chi)}{\partial \chi} \right)_{\chi=0} + O(\Delta\chi)^2 \quad (40)$$

در معادله (۴۰)،  $U_0(r, 0)$  برابر پتانسیل کره سخت مؤثر است،

$$U_0(r, 0) = U_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_{HS} \\ 0 & r \geq \sigma_{HS} \end{cases} \quad (41)$$

بسط انرژی آزاد هلمهولتز بر حسب  $\chi$  به صورت زیر خواهد بود



شکل ۱-  $\beta F_2 / N$  برای پتانسیل SW با  $\beta \epsilon = 1$ ،  $R = 1.5$ . نقاط توپر مربوط به داده‌های شبیه‌سازی برگر-هندرسن [۲۵] و نقاط توخالی مربوط به داده‌های شبیه‌سازی آلدرا [۲۶] است و منحنی‌های پر، نقطه چین و منقطع به ترتیب نتایج حاصل از معادلات (۳۰)، (۳۱) و (۳۷) می‌باشند [۲۴].

با توجه به اینکه مقدار عددی  $F_2$  کوچکتر از  $F_1$  است، با استفاده از معادله (۳۹) می‌توان نتیجه گرفت که جملات بالاتر بسط به سرعت کوچکتر می‌شوند و این اثر در چگالی‌های بالاتر بیشتر است زیرا هرچه چگالی بیشتر شود مقدار عددی  $F_2$  در مقایسه با  $F_1$  کوچکتر می‌شود. اگرچه معادله (۳۸) صرفاً یک تقریب است، ولی برای ساده سازی روابط، خصوصاً در مورد تابع پتانسیل چاه مربعی که یک مدل ایده ال ساده است، بسیار کارآمد است.

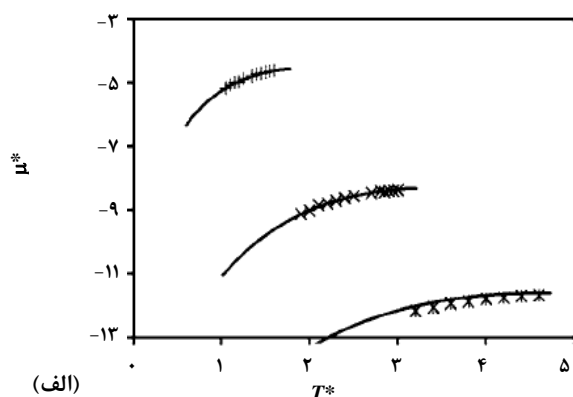
اخیراً در سال ۲۰۰۶ پاریکاد<sup>۱</sup> [۲۷]، نظریه برگر و هندرسون را با تقریب ماکروسکوپی با دو تصحیح، شکل کاملتری داد و برای چندین مدل پتانسیل که شامل پتانسیل چاه مربعی، یوکاوا<sup>۲</sup>، ساترلند، لنارد-جونز، مخلوط لنارد-جونز، باکینگهام با نمای  $m$  و توابع پتانسیل‌های پیچیده‌ای که برای مولکول‌های حقیقی مثل نئون و فولرن‌ها بدست آمده بکار برده شد. تصحیح اول شامل یک عبارت تجربی به جمله اختلالی مرتبه دوم،  $F_2$ ، است و تصحیح دوم مربوط به انتخاب یک قطر مولکولی مؤثر به جای قطر کره سخت است. آنها قطر مولکولی مؤثر را به نحوی بدست آوردند که معادله حالت ارائه شده از نظریه اختلال، ضریب دوم ویريال را با بیشترین دقت پیش‌بینی می‌کند. با دو تصحیح یاد شده و یک عبارت تقریبی مناسب برای تابع توزیع شعاعی سیستم مرجع پاریکاد توانست نظریه

1. Paricaud
2. Yukawa
3. Buckingham Exp-m

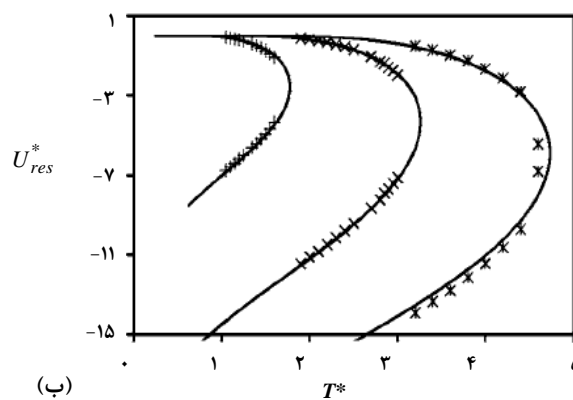
4. Hard Sphere Diameter
5. State Dependent
6. Effective Hard Sphere Diameter
7. Weeks-Chandler-Anderson (WCA)
8. Softness Parameter



است. برای حل تحلیلی معادله (۴۲)، باید کمیت یا پارامتر مناسبی از پتانسیل دافعه و یا وابسته به پتانسیل دافعه را به عنوان «نرمی»  $(\chi)$ ، در نظر بگیریم. رولینسون<sup>۲</sup>، پارامتر  $1/n$  را برای مدل پتانسیل لنارد-جونز<sup>۳</sup>  $(n, n/2)$  و پتانسیل معکوس توانی، معادله (۴۳)، پتانسیل نمایی<sup>۴</sup> و پتانسیل لگاریتمی به عنوان «نرمی» «نرمی» در نظر گرفت [۳۶ و ۳۷] و معادلات حالت و کمیت‌های ترمودینامیکی مربوط به معادلات رولینسون با تفصیل بیشتر در مراجع آورده شده است [۳۸ و ۳۹]. تابع ریاضی این چهار نوع مدل پتانسیل از این قرارند.

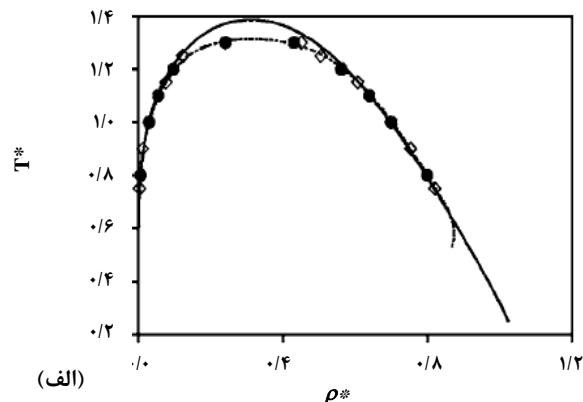


(الف)

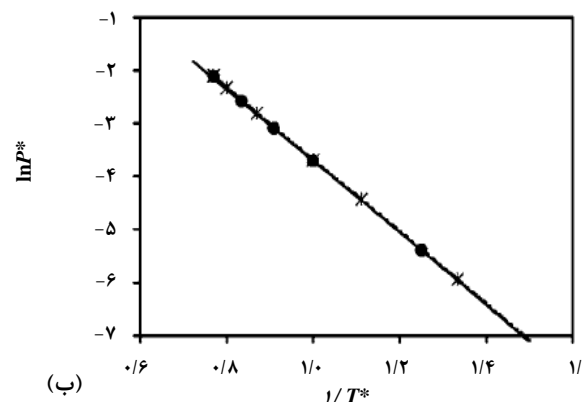


(ب)

شکل ۳- منحنی تغییرات پتانسیل شیمیایی (الف) و انرژی درونی (ب) نسبت به دما برای مدل باکینگهام با نمای ۶. داده‌های بدست آمده از مدل اختلال پاریکاد [۲۷] با خط توپر و نقطه‌ها داده‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی اند [۲۷] (●)، و کلیه نقاط توخالی از داده‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تاوارس و ساندلر [۳۵] می‌باشند. منحنی‌های مختلف اثر پارامتر سختی دافعه را نشان می‌دهند.



(الف)



(ب)

شکل ۲- منحنی تعادلی بخار-مایع برای سیستم لنارد-جونز (الف) منحنی چگالی اشباع نسبت به دما (ب) منحنی فشار بخار. داده‌های بدست آمده از مدل اختلال پاریکاد [۲۷] با خط توپر و داده‌های بدست آمده از مدل برگر هندرسون با خط منقطع [۳۲] نشان داده شده است. نقطه‌ها داده‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی اند [۲۷] (●) از پانایوتوپولوس [۳۳]، (\*) از لطفی [۳۴].

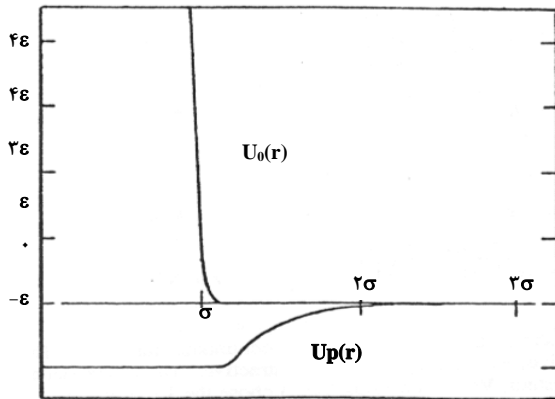
$$\begin{aligned} \beta F(\chi) &= -\ln(Q_\chi) = \beta F_0 - (\Delta\chi) \left( \frac{\partial}{\partial \chi} \ln(Q_\chi) \right)_{N,V} \Big|_\chi + O(\Delta\chi)^2 \\ &= \beta F_0 + \int \left( \frac{\partial}{\partial \chi} \sum_{ij} U_{ij}(r, \chi) \right)_{N,V} \Big|_\chi (\Delta\chi) \times \rho^{(N)}(r^N) dr^N + O(\Delta\chi)^2 \\ &= \beta F_0 + N 2\pi\rho \int_0^\infty \left( \frac{\partial U_0(r)}{\partial \chi} \right) (\Delta\chi) g_{HS}(r) r^2 dr + O(\Delta\chi)^2 \end{aligned} \quad (42)$$

در این معادله  $\rho$  چگالی، و  $\rho^{(N)}$  تابع توزیع  $N$  ذره ای است که در معادله (۱) تعریف شده است،  $g(r)$  تابع توزیع شعاعی برای پتانسیل دافعه وابسته به  $\chi$  است، و  $\chi_0$  کمیت نرمی برای کره سخت مؤثر

2. J. S. Rowlinson  
3. Lennard-Jonse  
4. Exponential Potential

1. Panagiotopoulos

در شکل (۴) نحوه تفکیک پتانسیل لنارد-جونز  $dU(r)/dr = 0$  نشان داده شده است.



شکل ۴- تفکیک مدل پتانسیل لنارد-جونز از روش WCA.  $u_0(r) = U_0(r) = U^{WCA}(r)$  که پتانسیل اختلالی و  $u_p(r) = U_1(r)$  پتانسیل مرجع است [۴۰].

معادله (۴۵) برای پتانسیل لنارد-جونز به پتانسیل دافعه WCA معروف است و آن را به صورت  $U_0(r) = U^{WCA}(r)$  نمایش می‌دهند. و با توجه به اینکه پارامتر نرمی در مدل WCA، عبارت  $\exp[-\beta U_0(r)]$  تعریف شده است، معادله (۴۲) تبدیل می‌شود به:

$$\beta F_0 / N = \beta F_{HS} / N + 2\pi\beta\rho \int \frac{d(U_0(r))}{d(\exp[-\beta U_0(r)])} \Big|_{HS} g_{HS}(r) \Delta\chi r^2 dr + \dots \quad (47)$$

در این معادله  $\Delta\chi = \exp[-\beta U_0(r)] - \exp[-\beta U_{HS}(r)]$  است. WCA نشان دادند که سهم جملات بالاتر در معادله (۴۲) قابل صرف نظر هستند [۲۹]، بنابراین معادله (۴۷) تا جمله دوم در نظر گرفته می‌شود که بعد از ساده‌سازی برابر خواهد بود با:

$$\beta F_0 / N = \beta F_{HS} / N - 2\pi\rho \int \exp[\beta U_{HS}(r)] g_{HS}(r) \{ \exp[-\beta U_0(r)] - \exp[-\beta U_{HS}(r)] \} r^2 dr \quad (48)$$

با توجه به اینکه رابطه تابع توزیع شعاعی و تابع توزیع حفره برای هر نوع مدل پتانسیلی برابر  $g(r) = y(r) \exp[-\beta U(r)]$  است، چنین رابطه‌ای برای پتانسیل کره سخت مؤثر نیز برقرار است، که به موجب آن معادله (۴۸) به (۴۹) تبدیل می‌شود:

$$\begin{aligned} U(r)^{LJ} &= \varepsilon \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \\ U(r)^{PP} &= a \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n \\ U(r)^{EP} &= \varepsilon \exp \left[ n \left( 1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] \\ U(r)^{LP} &= \begin{cases} \varepsilon \ln \left( \frac{r}{r_m} \right)^{-n} & r < r_m \\ 0 & r \geq r_m \end{cases} \end{aligned} \quad (43)$$

از WCA  $\exp[-\beta U_0(r)]$  به عنوان نرمی در معادله (۴۲) استفاده کردند. قبل از اینکه به حل تحلیلی معادله (۴۲) از نگرش WCA بپردازیم، به نحوه انتخاب پتانسیل مرجع  $U_0(r)$ ، در این نگرش اشاره می‌کنیم.

همانطور که در معادله (۷) اشاره شد، نقطه آغاز نظریه اختلال بر اساس تفکیک مدل پتانسیل به پتانسیل مرجع و پتانسیل اختلالی می‌باشد. دو نسخه اصلی از تجزیه مدل پتانسیل وجود دارد، BH پتانسیل مرجع را قسمتی از پتانسیل اصلی در نظر گرفتند که  $U(r) \geq 0$  بر اساس روش BH، پتانسیل مرجع برای مدل پتانسیل لنارد-جونز عبارت است از،

$$U_0^{BH}(r) = \begin{cases} U_{LJ} & r \leq \sigma_{LJ} \\ 0 & r > \sigma_{LJ} \end{cases} \quad (44)$$

WCA یک روش عمومی ارائه دادند که به موجب آن  $U_0(r)$  مرتبط است با قسمت دافعه نیروی بین مولکولی و نه پتانسیل بین مولکولی، یعنی  $dU/dr < 0$  و پتانسیل اختلالی مرتبط است با قسمت نیروی جاذبه مدل پتانسیل، یعنی  $dU/dr > 0$ .  $U_0(r)$  به اندازه  $\varepsilon$  به پتانسیل مثبت اضافه می‌شود و  $U_1(r)$  تا مرکز هسته امتداد می‌یابد تا هر دو تابع و مشتقاتشان در کل محدوده  $r$  پیوسته باشند،

$$U_0^{WCA}(r) = \begin{cases} U_{LJ(12,6)}(r) + \varepsilon & r < r_m \\ 0 & r \geq r_m \end{cases} \quad (45)$$

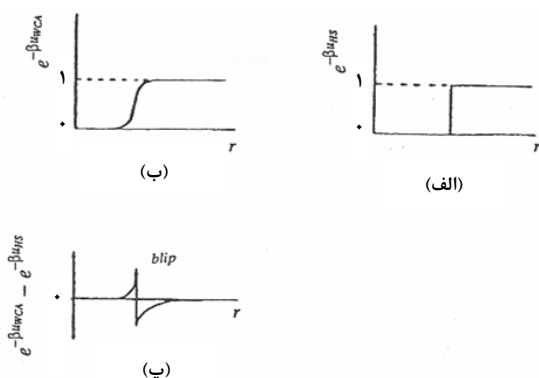
$$U_1^{WCA}(r) = \begin{cases} -\varepsilon & r < r_m \\ U_{LJ(12,6)}(r) & r \geq r_m \end{cases} \quad (46)$$

در معادلات بالا،  $r_m$  فاصله ای است که پتانسیل کمینه است، یعنی

WCA و همچنین تابع بلیپ نشان داده شده است. شکل (۵-الف) یک تابع پله ایست اما شکل (۵-ب) از حالت پله ای انحراف دارد. همانطور که در شکل (۵-ج) نشان داده شده است در معیار برابری تراکم پذیری همدمای برای قطر کره سخت مؤثر دو سطح زیر تابع بلیپ یکسان در نظر گرفته می‌شوند.

برای حل معادله (۵۴) مقدار  $y_{HS}(r, \sigma_{HS}, \eta)$ ، از تنظیم مقدار  $\sigma_{HS}$  و یا  $\eta$  بدست می‌آید. مطابق نگرش WCA، تابع زیر را در نظر می‌گیریم

$$\int [\exp(-\beta U_0(r)) - \exp(-\beta U_{HS}(r))] y_{HS}(r, \sigma_{HS}, \eta) r^2 dr = 0 \quad (55)$$



شکل ۵- عامل بولتسمان برای (الف) پتانسیل WCA (ب) پتانسیل کره سخت. (پ) تابع بلیپ که تفاضل دو تابع (الف) و (ب) را نشان می‌دهد [۴۰].

از ویژگی‌های تابع حفره آن است که یک تابع ملایمی بر حسب فاصله بین مولکولی است. این تابع با دقت خوبی برای ذرات کرات سخت محاسبه شده است، حتی در فاصله تماس دو مولکول و فاصله بین مولکولی صفر، یعنی  $r = 0$  [۴۱]. از بسط تیلور تابع  $r^2 y_{HS}(r, \sigma_{HS}, \eta)$  حول  $r = \sigma_{HS}$  داریم [۳۹ و ۴۲]:

$$r^2 y_{HS} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left( \frac{d^j}{dr^j} r^j y_{HS}(r, \sigma_{HS}, \rho) \right)_{r=\sigma_{HS}} \quad (56)$$

$$\times (r - \sigma_{HS})^j = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} f_j(\sigma_{HS}) (r - \sigma_{HS})^j$$

که در آن،

$$\beta F_0 / N = \beta F_{HS} / N - 2\pi\rho \int y_{HS}(r) \{ \exp[-\beta U_0(r)] - \exp[-\beta U_{HS}(r)] \} r^2 dr \quad (49)$$

برای حل معادله (۴۹)، WCA فرض کردند پتانسیل مرجع و پتانسیل کره سخت دارای تابع توزیع حفره برابر می‌باشند که به موجب آن داریم،

$$\frac{\beta F_0}{N} = \frac{\beta F_{HS}}{N} - 2\pi\rho \int_0^{\infty} [g_0(r) - g_{HS}(r)] r^2 dr \quad (50)$$

عبارت انتگرال جمله دوم به عنوان تابع بلیپ<sup>۱</sup> شناخته شده است،  $B(r)$ . با کم کردن سهم ایده‌آلی از طرفین معادله خواهیم داشت،

$$\frac{\beta F_0^{ex}}{N} = \frac{\beta F_{HS}^{ex}}{N} - 2\pi\rho \int_0^{\infty} B(r) r^2 dr \quad (51)$$

قطر کره سخت مؤثر در نگرش WCA به نحوی تعیین می‌شود که تابع بلیپ صفر شود. این معیار تعیین قطر مولکولی به معیار برابری تراکم پذیری همدمای<sup>۲</sup> معروف است. زیرا با برابر قرار دادن تراکم پذیری همدمای پتانسیل مرجع،  $U^{WCA}(r)$ ، با تراکم پذیری همدمای پتانسیل سخت مؤثر که به آن تقریب دمایی زیاد می‌گویند<sup>۳</sup> (HTA) خواهیم داشت،

$$(\rho \kappa_T / \beta)_0 = (\rho \kappa_T / \beta)_{HS} \quad (52)$$

با جایگذاری از معادله ۵۰،

$$\int_0^{\infty} [g_0(r) - 1] r^2 dr = \int_0^{\infty} [g_{HS}(r) - 1] r^2 dr \quad (53)$$

$$\int_0^{\infty} [g_0(r) - g_{HS}(r)] r^2 dr = 0 \quad (54)$$

ملاحظه می‌شود که معادله (۵۴) همان انتگرال تابع بلیپ است. در شکل‌های (۵-الف) و (۵-ب) و (۵-ج) به ترتیب نمایش تابع عامل بولتسمان برای پتانسیل کره سخت مؤثر و پتانسیل دافعه

1. Blip function
2. Isothermal Compressibility Criterion
3. High Temperature Approximation

مرتبه صفرم بسط تیلور بالا به معادله کره سخت مؤثر برگر و هندرسون [۴۳] منجر می‌گردد که فقط وابستگی دمایی دارد،

$$\sigma_{HS}^{BH} = d_{BH} = \int_0^{\infty} \{1 - \exp[-\beta U_0(r)]\} dr \quad (۶۶)$$

در چنین حالتی طبق معادله (۴۹) تابع انرژی آزاد هلمهولتز سیستم مرجع که مربوط به پتانسیل دافعه نرم است معادل تابع مربوطه برای پتانسیل دافعه سخت خواهد بود، با این تفاوت که قطر کره سخت در معادله انرژی آزاد از معادله (۶۶) بدست می‌آید. در حالت کلی می‌توان معادله (۵۱) را به صورت زیر نوشت:

$$\frac{\beta F_0^{ex}}{N} = \frac{\beta F_{HS}^{ex}}{N} - 12\eta\Delta \quad (۶۷)$$

با در نظر گرفتن مرتبه صفرم و اول بسط، تابع  $\Delta$  که همان انتگرال تابع بلیپ است به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\Delta = f_0 \left[ \left( \frac{\sigma_{HS} - \sigma_{HS}^{BH}}{\sigma_{HS}} \right) - \frac{f_1}{2f_0} \theta - \frac{f_1}{2f_0} \left( \frac{\sigma_{HS} - \sigma_{HS}^{BH}}{\sigma_{HS}} \right)^2 \right] \quad (۶۸)$$

که در آن  $\theta$  برابر است با،

$$\theta = \int_0^{\infty} \left( \frac{\sigma_{HS}}{\sigma_{HS}^{BH}} - 1 \right)^2 \left[ \frac{d}{dr} \exp(-\beta U_0(r)) \right] dr \quad (۶۹)$$

ورلت و وایز (VW) مقادیر  $\theta$  و  $\sigma_{HS}^{BH}$  را در مرجع [۳۰] جدول‌بندی کردند و نشان دادند که مقادیر  $\theta$  و  $\sigma_{HS}^{BH}$  را می‌توان در معادلات زیر با دقت خوبی گنجاند:

$$\sigma_{HS}^{BH} (VW) / \sigma = \frac{a_1 + a_3 \beta}{a_2 + \beta} \quad (۷۰)$$

که در آن  $a_3 = ۱/۰۶۸$  و  $a_2 = ۰/۴۲۹۳$  و  $a_1 = ۰/۳۸۳۷$  است.

$$f_j(\sigma_{HS}) = \frac{d^j}{dr^j} r^2 y_{HS}(r, \sigma_{HS}, \rho) \quad (۵۷)$$

یا،

$$r^2 y_{HS}(r, \sigma_{HS}, \rho) = f_0 + f_1(r - \sigma_{HS}) + f_2(r - \sigma_{HS})^2 + \dots \quad (۵۸)$$

مقادیر  $f_0$  و  $f_1$  و  $f_2$  از مقایسه داده‌های شبیه‌سازی رایانه‌ای بدست آورده شده‌اند [۴۲ و ۳۰]

$$f_0 = (1 - \eta/2)(1 - \eta)^{-3} \quad (۵۹)$$

$$f_1 = \frac{(2 - 7.5\eta + \eta^2/2 - 5.7865\eta^3 - 1.51\eta^4)}{(1 - \eta)^4} \quad (۶۰)$$

$$f_2 = \frac{(2 - 20\eta + 30\eta^2 + 0.17\eta^3 - 26.796\eta^4 + 11.224\eta^5)}{(1 - \eta)^5} \quad (۶۱)$$

با جایگذاری معادلات (۵۶) و (۵۷) در معادله (۵۵) خواهیم داشت:

$$\sum_{j=0}^{\infty} f_j(\sigma_{HS}) \int_0^{\infty} \frac{(r - \sigma_{HS})^j}{j!} \times \{\exp[-\beta U_0(r)] - \exp[-\beta U_{HS}(r)]\} dr = 0 \quad (۶۲)$$

با قرار دادن معادله پتانسیل مرجع، معادله (۴۱)، در معادله (۶۲) داریم:

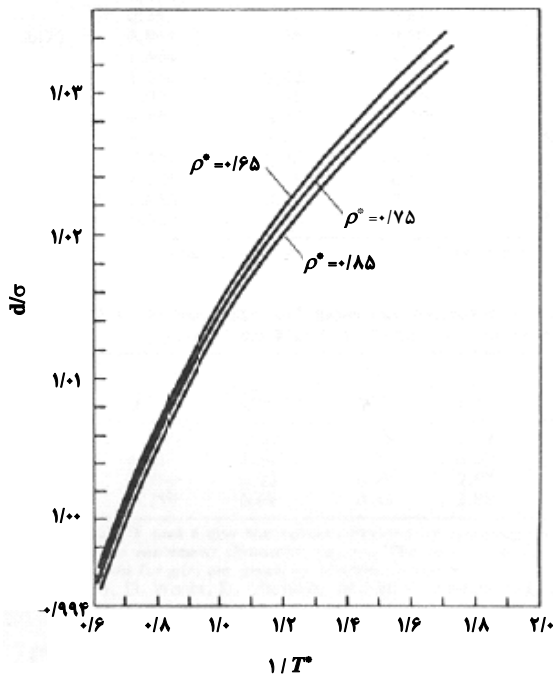
$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{f_j(\sigma_{HS})}{j!} \left\{ \int_0^{\sigma_{HS}} (r - \sigma_{HS})^j \exp[-\beta U_0(r)] dr \right. \quad (۶۳)$$

$$\left. - \int_{\sigma_{HS}}^{\infty} (r - \sigma_{HS})^j [1 - \exp[-\beta U_0(r)]] dr \right\} = 0$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{f_j(\sigma_{HS})}{j!} \left( \int_0^{\sigma_{HS}} (r - \sigma_{HS})^j dr \right) \quad (۶۴)$$

$$- \int_0^{\infty} (r - \sigma_{HS})^j [1 - \exp[-\beta U_0(r)]] dr \Big) = 0$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{f_j(\sigma_{HS})}{j!} \left( \frac{(\sigma_{HS})^{j+1}}{j+1} - \int_0^{\infty} (r - \sigma_{HS})^j (1 - \exp[-\beta U_0(r)]) dr \right) = 0 \quad (۶۵)$$



شکل ۶- وابستگی قطر کره سخت مؤثر مطابق نظریه WCA.

$$\sigma_{HS} = d \text{ به دما و چگالی.}$$

$$a_3 = 1/1287 \quad a_2 = -0.05536 \quad a_1 = 0.007278$$

ضرایب معادله (۷۳) از برازش معادله (۷۳) با داده‌های حاصل از معادله (۶۶) و با پتانسیل مرجع  $U_0^{BH}(r)$  بدست می‌آیند.

معیار WCA برای قطر مولکولی مؤثر نتایج خوبی را برای پتانسیل  $L_L$  تولید می‌کند، اما برای پتانسیل معکوس توانی که مقدار سختی پتانسیل ( $n$ ) کمتر از ۱۲ است نتایج دقیقی را تولید نمی‌کند [۲۹]. یکی دیگر از عیوب معیار WCA، معادله (۵۵)، عدم سازگاری مناسب بین فشار محاسبه شده از طریق معادله انرژی آزاد و فشار محاسبه شده از طریق معادله فشار ویریال، معادله (۳)، است، به طوری که فشار محاسباتی حاصل از انرژی آزاد خیلی دقیق‌تر از معادله فشار است. لادو [۴۵] بر اساس نظریه زنجیره ابر شبکه سیستم مرجع نشان داد که برای رفع عدم سازگاری ذکر شده، باید معادله زیر را به عنوان معیار قطر مولکولی مؤثر در نظر گرفت. (البته به علت پیچیدگی‌های روابط ریاضی از اثبات آن در اینجا صرفنظر می‌کنیم.)

عبارت (VW) برای محدوده دمایی  $0.7 < T^* < 4/5$  کارایی خوبی دارد، و همچنین:

$$\theta = \frac{1}{a_4 + a_5 \beta} \quad (71)$$

که در آن  $a_4 = 210/31$  و  $a_5 = 404/6$ . آنها نشان دادند، در صورتی که  $\sigma_{HS} = \sigma_{HS}^{BH}$  در نظر گرفته شود تمام جملات بسط، حتی جملات بالاتر از مرتبه اول، صفر می‌شوند و فقط جمله دوم معادله (۶۸) باقی می‌ماند که البته وابستگی چگالی قطر کره سخت مؤثر از این جمله حاصل می‌شود و در اکثر محاسبات با تقریب خوبی برای ساده‌سازی کنار گذاشته می‌شود. رابطه ای از تنظیم داده‌های معادله (۶۸) برای وابستگی  $\sigma_{HS}^{WCA}$  به چگالی، در محدوده  $0 \leq \rho^* \leq 1/1$ ،  $\rho^* = \rho \sigma_{LJ}^3$  و دما، در محدوده  $0 \leq T^* \leq 5$  ارائه شده است [۴۴] که از این فرار است.

$$\sigma_{LJ}^{WCA}(\rho, T) = 2^{1/6} \sigma_{LJ} \left\{ 1 + \left[ \frac{T^* + a_2 T^{*2} + a_3 T^{*4}}{a_1 (1 + a_4 \rho^* + a_5 \rho^{*2} + a_6 \rho^{*6})} \right]^{1/2} \right\}^{-1/6} \quad (72)$$

$$a_3 = 0.0003935 \quad a_2 = -0.03367 \quad a_1 = 1/50.01$$

$$a_6 = -0.1415 \quad a_5 = 0.4937 \quad a_4 = -0.09835$$

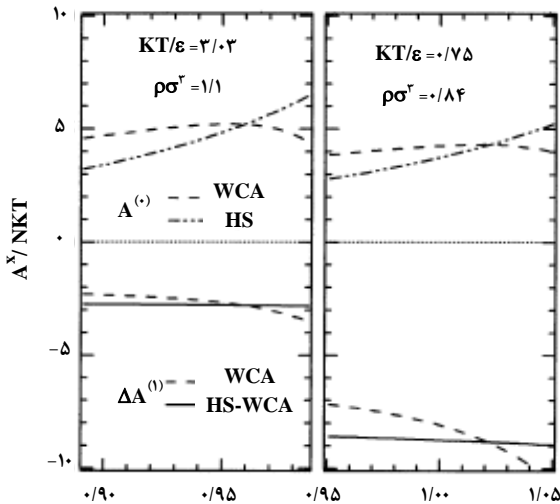
در شکل (۶) وابستگی قطر کره سخت مؤثر در سه چگالی مختلف بر حسب دما نشان داده شده است، همانطور که مشاهده می‌شود اثر وابستگی چگالی در مقایسه اثر دما خیلی کوچک و قابل صرفنظر کردن است.

اگر از پتانسیل مرجع BH، معادله (۴۴)، برای تعیین قطر مولکولی مؤثر برگر هندرسون، معادله (۶۶)، استفاده کنیم، عبارت بسته‌ای به صورت زیر بدست می‌آید [۴۴]:

$$\sigma_{BH}(T) = 2^{1/6} \sigma_{LJ} \left\{ 1 + \left[ 1 + \frac{T^* + a_2 T^{*2} + a_3 T^{*4}}{a_1} \right]^{1/2} \right\}^{-1/6} \quad (73)$$

1. Lado
2. Reference-Hypernetted Chain

با این نتیجه‌ای که از شکل (۷) بدست می‌آید می‌توان گفت که در نظریه WCA می‌توان از هر معیار قطر مولکولی مؤثر استفاده کرد و لزومی ندارد که حتماً از معیار برابری تراکم پذیری، معادله (۵۳)، استفاده کنیم. در نظریه BAS از معیار قطر مولکولی بولتسمن<sup>۲</sup> (BFC) استفاده می‌شود. این معیار قطر مولکولی فقط دارای وابستگی دمایی است و برای پتانسیل جفت ندارد- جونز دارای عبارت تحلیلی مناسبی است و همچنین می‌توان با استفاده از پتانسیل لندارد- جونز تعمیم یافته [۴۷ و ۴۸] اثرات سختی مولکول را به عنوان یک پارامتر جدید در محاسبات اعمال کرد. قبل از اینکه به نتایج حاصل از این نگرش بپردازیم، معیار قطر مولکولی بولتسمن را به طور جامع تری مورد بررسی قرار می‌دهیم.



شکل ۷- وابستگی سهم انرژی آزاد مرجع،  $A^{(0)}$ ، و جمله اول اختلالی انرژی آزاد،  $\Delta A^{(0)}$ ، به قطر مولکولی مؤثر. در مدل WCA از معیار برابری تراکم پذیری هم‌دا استفاده می‌شود و در مدل HS-WCA یا BAS از معیار فاکتور بولتسمن استفاده شده است [۴۶].

معیار قطر مولکولی بولتسمن (BFC) به عنوان فاصله ای تعریف می‌شود که قسمت دافعه (مرجع) پتانسیل جفت برابر ضریبی از انرژی گرمایی ( $kT$ ) باشد. به عبارت دیگر قطر کره سخت مؤثر از حل معادله ی زیر بدست می‌آید،

$$U_0(r = \sigma_{HS}) = \zeta kT \quad (76)$$

$$\int [\exp(-\beta U_0(r)) - \exp(-\beta U_{HS}(r))] \frac{\partial y_{HS}(r, \sigma_{HS}, \eta)}{\partial \sigma_{HS}} r^2 dr = 0 \quad (74)$$

معیار لادو در مقالات به عنوان معیار خود سازگاری قطر مؤثر مولکولی نام برده می‌شود [۴۵] زیرا در آن قطر مولکولی مؤثر به نحوی بدست می‌آید که بین خواص ترمودینامیکی سازگاری وجود داشته باشد و با توجه به اینکه معیار لادو شاخه‌ای از نظریه WCA است معیار قطر مولکولی مربوط به آن با علامت اختصاری L-WCA نشان داده می‌شود. معیار قطر مولکولی لادو برای ذرات با شاخه دافعه نرم مثل فلزات در مقایسه با معیار WCA جواب قابل قبول تری بدست می‌دهد.

### ۳-۴ نگرش بن آموتز- جرج استیل<sup>۱</sup> BAS به عنوان نسخه جدید WCA

شاید بتوان گفت که نظریه اصلی WCA، نظریه اختلال سیالات را از نقطه نظر سیستم مرجع نرم نگاه می‌کند، اما صورتبندی جدید این نظریه را بن آموتز و جرج استیل (BAS) پایه ریزی نمودند که در آن به سیستم مرجع نرم به صورت یک سیستم کره سخت نگاه می‌کند به نحوی که اثرات نرمی برهمکنش‌های دافعه در آن اعمال می‌شود [۴۶]. نظریه جدید معتقد است که اگر در جمله اختلالی به جای تابع توزیع مرجع نرم،  $g_0(r)$ ، از تابع توزیع کره ساخت مؤثر،  $g_{HS}(r)$ ، استفاده شود حساسیت مقادیر انرژی آزاد اختلال با انتخاب نوع معیار قطر مولکولی از بین می‌رود یا به حداقل می‌رسد و این اثر در شکل (۷) نشان داده شده است. طبق فرمول بندی BAS تا جمله اول اختلالی:

$$\beta F / N = \beta F_{HS} / N + \Delta F^0 + \frac{\rho\beta}{2} \int u^{(1)}(r) g_{HS}(r) 4\pi r^2 dr \quad (75)$$

در معادله (۷۵) جمله اول سمت راست مربوط به انرژی آزاد حالت مرجع کرات سخت مؤثر و جمله دوم همان انتگرال بلیپ و جمله سوم اختلال مرتبه اول است که در آن به جای تابع توزیع شعاعی حالت مرجع از تابع توزیع شعاعی کرات سخت استفاده شده است.

متوسط انرژی گرمایی مولکولها متوسط انرژی سینیتیک یک جفت مولکول،  $\overline{E_r^{col}}$ ، در یک سیستم در حال تعادل به عنوان متوسط انرژی گرمایی نسبی دو ذره در معادله (۷۹) را در نظر گرفتند. رابطه مربوط به تابع چگالی آن عبارت است از [۵۳].

$$P^{col}(E_r) = \beta^2 E_r e^{-\beta E_r} \quad (۸۱)$$

با استفاده از تابع چگالی مقدار  $\overline{E_r^{col}}$  برابر  $2kT$  بدست می‌آید و بنابراین طبق معادله (۷۷) مقدار  $\zeta$  برابر دو خواهد بود. اگر به جای  $\overline{E_r^{col}}$ ، از محتمل ترین انرژی  $E_r^{mp}$ ، به عنوان متوسط انرژی نسبی دو مولکول استفاده کنیم، یعنی مشتق معادله (۷۹) را برابر صفر قرار داده و مقدار  $E_r^{mp}$  را محاسبه کنیم، در این صورت خواهیم داشت،

$$U_0(\sigma_{HS}) = E_r^{mp} = kT \quad (۸۲)$$

در ادامه این بخش می‌خواهیم نشان دهیم که معیار  $BFC$  وقتی  $\zeta = 1$  است، به طور تقریبی با معیار  $BH$  برابر است و این برابری اهمیت ویژه ای دارد زیرا اگر از وابستگی قطر مولکولی مؤثر نسبت به چگالی صرف نظر کنیم، معیار  $BFC$  انتگرال تابع بلیپ که در جمله ی دوم معادله (۶۶) وارد شده است را صفر می‌کند و نکته مهمتر اینکه، این برابری نشان دهنده این است که معیار فاکتور بولتسمن پایه و اساس ترمودینامیکی دارد، زیرا معیار قطر مولکولی برگر هندرسون براساس یک منطق فیزیکی استخراج شده است. انتگرال گیری جزء جزء معادله قطر مولکولی  $BH$ ، معادله (۶۶)، عبارت است از:

$$\sigma_{HS}^{BH} = r \left( 1 - e^{-\beta U_0(r)} \right) + \int_0^\infty r \left( -\beta \frac{dU_0(r)}{dr} \right) e^{-\beta U_0(r)} dr \quad (۸۳)$$

جمله اول معادله بالا برای پتانسیل  $WCA$ ، هم در  $r = 0$  و هم در محدوده  $r \geq r_m$  صفر است.

$$\sigma_{HS}^{BH} = \int_0^\infty r \left( -\beta \frac{dU_0(r)}{dr} \right) e^{-\beta U_0(r)} dr \quad (۸۴)$$

که پارامتری است که بزرگتر از  $0.5$  و کوچکتر از  $2$  است. در معیار بولتسمن قطر کره سخت فقط تابعی از دماست. با استفاده از پتانسیل مرجع  $WCA$ ، معادله (۴۵)، رابطه قطر مولکولی به صورت زیر بدست می‌آید،

$$4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{\sigma_{HS}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\sigma_{HS}} \right)^6 \right] + \epsilon = \zeta kT \quad (۷۷)$$

یا

$$\sigma_{HS}(T) = \sigma \left[ \frac{2}{1 + \sqrt{\frac{\zeta}{\beta \epsilon}}} \right]^{\frac{1}{6}} = \sigma \times \gamma(T) \quad (۷۸)$$

برای تعیین  $\zeta$  معیارهای متفاوتی وجود دارد [۴۹] که برای بحث در مورد آن از نقطه آغاز ایده قطر مولکولی بولتسمن شروع می‌کنیم. چنین ایده ای را اولین بار خود بولتسمن ارائه داد [۵۰]. او نزدیکترین فاصله بین دو مولکول گازی در یک سیستم یکنواخت در حال تعادل را فاصله ای تعریف کرد که انرژی پتانسیل برهمکنش دو مولکول گازی با انرژی گرمایی متوسط مولکولها برابر است. بر اساس ایده بولتسمن،

$$U_0(\sigma_{HS}) = \overline{E_r} \quad (۷۹)$$

$\overline{E_r}$  متوسط انرژی گرمایی نسبی دو ذره با چگالی احتمال  $P(E_r)$  می‌باشد و همانطور که گفته شد بولتسمن مقدار  $P(E_r)$  و به تبع آن مقدار  $\overline{E_r}$  را معادل گاز سه بعدی در حال تعادل در نظر گرفت.

$$P(E_r) = \left( 2\beta^{3/2} / \pi^{1/2} \right) E_r^{1/2} \exp(-\beta E_r) \quad (۸۰)$$

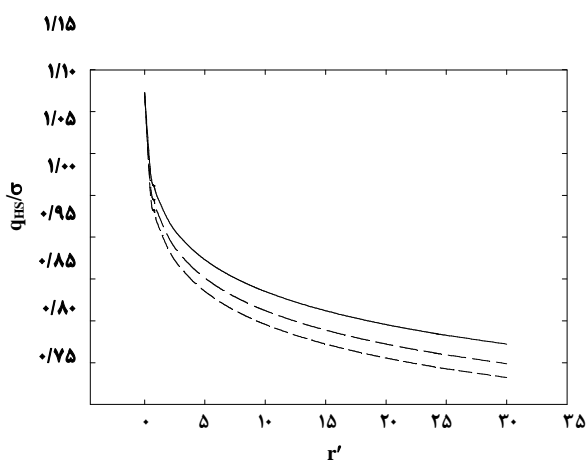
با توجه به اینکه متوسط انرژی گرمایی مولکولهای تک اتمی برابر  $\overline{E_r} = (3/2)kT$  است، طبق معادله (۷۷) مقدار  $\zeta$  برابر  $1/5$  خواهد بود. آندروس<sup>۱</sup> [۵۱] برای گاز دو بعدی طبق نظریه همبخشی انرژی مقدار  $(\overline{E_r})_{2D} = kT$  را بکار برد. بنابراین طبق معادله (۷۷) مقدار  $\zeta_{2D}$  برابر یک خواهد بود.

اسپیدی<sup>۲</sup> و همکاران [۵۲] ایده جدیدتری از نزدیک ترین فاصله بین دو مولکول برای تعیین قطر مولکولی مؤثر ارائه دادند. آنها به جای

1. Anderews
2. Speedy

به صورت تابعی از  $r$  نشان می‌دهد [۵۶] که این یک تقریب غیر معقولی نیست. این تقریب با مشاهدات عددی که در آن قطر مولکولی مؤثر حاصل از معادله BH تقریباً با معیار BFC با ضریب گرمایی  $\zeta = 1$  برابر است تایید می‌شود [۵۷]. با این حال در نظریه BAS سعی می‌شود مقدار انتگرال تابع بلیپ محاسبه شود و مقدار عددی آن برای پتانسیل‌های لنارد - جونز تعمیم یافته و پتانسیل‌های معکوس توانی با تابع توزیع زمینه‌ای که از معادله حالت کارناهان استارلینگ بدست می‌آید در مقالات علمی آورده شده است [۴۷].

اثر  $\zeta$  و دما بر روی قطر مولکولی مؤثر بولتسمن برای سه مقدار متفاوت  $\zeta$  در شکل (۸) نشان داده شده است.



شکل ۸- وابستگی دمایی قطر کره مؤثر بولتسمن به ازای سه مقدار  $\zeta$ . خط پر:  $\zeta = 1$  و خط مقطع بلند:  $\zeta = 1/5$  و خط مقطع کوتاه:  $\zeta = 2$  [۵۸].

همان طور که از شکل (۸) مشاهده می‌شود در دماهای کم مقدار قطر مولکولی مؤثر بزرگتر از  $\sigma$  است [۵۸]. چنین رفتاری از مقایسه داده‌های شبیه‌سازی مورد تایید قرار گرفته است [۵۹] و در شکل (۹)، این قیاس برای منحنی فاکتور تراکم پذیری<sup>۱</sup> (z) حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با پتانسیل WCA و معادله حالت کارناهان<sup>۲</sup> - استارلینگ<sup>۳</sup> (CS) [۶۰] و معادله حالت کولافا<sup>۴</sup> (K) [۶۱] نشان داده شده است. همان طور که از شکل (۹) مشاهده می‌شود نتایج حاصل از معادله حالت کرات سخت تقریباً با داده‌های

با توجه به اینکه برای دو مولکولی که در یک سیستم سه بعدی در حال حرکت دائمی هستند قبل و بعد از هر برخورد با یکدیگر، بردار سرعت شان در یک صفحه قرار می‌گیرد [۵۴و۵۵] طبق معیار BFC مقدار ضریب گرمایی،  $\zeta$  برابر یک خواهد بود. به موجب آن خواهیم داشت که  $\beta U_0(\sigma_{HS}) = 1$  می‌باشد. روش دیگر برای نشان دادن این برابری عبارت است از،

$$\sigma_{HS} = \sigma_{HS} \beta U_0(\sigma_{HS}) = \int_0^{r_m} dr \sigma_{HS} \{\beta U_0(r)\} \delta(r - \sigma_{HS}) \quad (۸۵)$$

تابع دلتای دیراک است. با توجه به این نکته که تابع دلتای دیراک با مشتق تابع پله ای برابر است، جزء چنین نوشت:

$$\sigma_{HS} = \lim_{\tau \rightarrow 0} I_1(\tau) + I_2 \quad (۸۶)$$

به طوری که،

$$I_1(\tau) = \int_{\tau}^{r_m} dr \frac{d}{dr} \{\sigma_{HS} \beta U_0(r) \theta(r - \sigma_{HS})\} \quad (۸۷)$$

$$I_2 = \int_0^{r_m} dr \sigma_{HS} \left\{ -\beta \frac{d}{dr} U_0(r) \right\} \theta(r - \sigma_{HS}) \quad (۸۸)$$

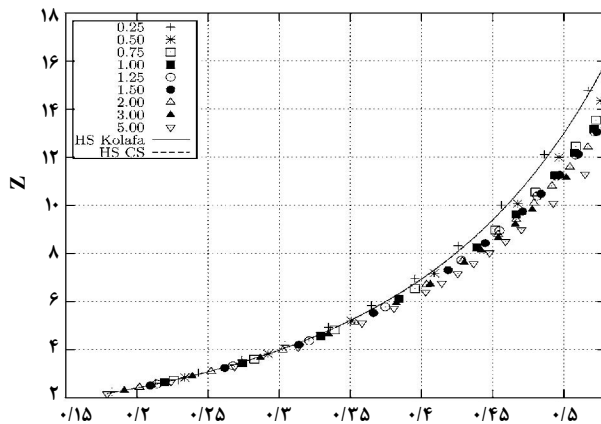
انتگرال  $I_1(\tau)$  صفر است زیرا حاصلضرب  $U_0(r) \theta(r - \sigma_{HS})$  هم در  $r = r_m$  و هم  $r = \tau < \sigma_{HS}$  صفر می‌شود. بنابراین قطر مولکولی در معیار BFC برابر با  $I_2$ ، معادله (۸۷)، است. تابع پله‌ای در فاصله  $r < \sigma_{HS}$  صفر و در محدوده  $r_m - \sigma_{HS}$  کوچک است. بنابراین در معادله ۰ با تقریب خوبی می‌توان به جای  $\sigma_{HS}$ ،  $r$  را قرار داد:

$$\sigma_{HS} \approx \int_0^{r_m} dr r \left\{ -\beta \frac{d}{dr} U_0(r) \right\} \theta(r - \sigma_{HS}) \quad (۸۹)$$

این معادله قابل مقایسه با معیار بولتسمن می‌باشد البته اگر فاکتور بولتسمن با تابع پله ای یکسان باشد. بررسی منحنی  $\exp[-\beta U_0(r)]$

1. Compressibility Factor
2. Carnahan
3. Starling
4. Kolafa





شکل ۱۰- مانند شکل (۹) با این تفاوت که فاکتور تراکم پذیری بر حسب کسر انباشتگی مؤثر رسم شده است [۵۹].

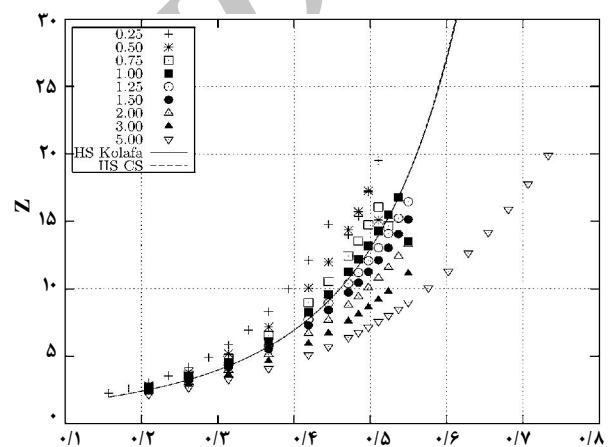
در معادله (۹۰)،  $\eta$  کسر انباشتگی با قطر مؤثر BFC است. در شکل (۱۱) سه معادله حالت، معادله (۹۰)، معادلات حالت کارناهان استارلینگ و کولافا با نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مقایسه شده‌اند. لازم به ذکر است که معادله حالت سیستم مرجع برای پتانسیل WCA به صورت تحلیلی با حل معادله فشار ویرال، معادله (۳)، و معادله (۴۵) به صورت زیر در می‌آید:

$$Z^{WCA} = \frac{\rho B^{WCA}(T)}{(1-\eta)^2} + 2 \frac{\eta^2}{(1-\eta)^3} \quad (91)$$

که در آن  $B^{WCA}(T)$ ، ضریب دوم ویرال برای پتانسیل WCA می‌باشد.

معادله (۹۱) به معادله حالت کارناهان استارلینگ تصحیح شده<sup>۴</sup> (MCS) شناخته شده‌اند و به عنوان سیستم مرجع برای برخی از معادلات حالت بکار می‌روند [۶۲]. همچنین منحنی دو فاز ذوب [۶۳] و خواص ترمودینامیکی [۶۴] سیال WCA، در مراجع مورد مطالعه قرار گرفته است. اگر ضریب دوم ویرال مدل پتانسیل مرجع با ضریب دوم ویرال کرات سخت یکسان فرض شود،  $B^{WCA}(T) = b(T)$ ، معادله حالت (MCS) با معادله حالت (CS) یکسان می‌شود.

شبیه‌سازی در دمای  $T^* = 1$  به خوبی روی هم قرار گرفته‌اند اما در دماهای بالاتر به علت اینکه مولکولها در هم نفوذ کرده و قطر مولکولی کوچکتری را حس می‌کنند، داده‌های شبیه‌سازی در زیر این دو منحنی حاصل از معادله حالت کرات سخت قرار می‌گیرند و این نتیجه در دماهای کمتر،  $T^* < 1$ ، برعکس است. اگر فاکتور تراکم پذیری معادلات حالت کرات سخت را بر حسب قطر مولکولی مؤثر در کسر انباشتگی<sup>۱</sup> بیان کنیم، وابستگی معادله حالت کره سخت به دما از بین می‌رود. چنین رفتاری با استفاده از معیار قطر مولکولی VW، معادله (۷۰)، برای دو معادله حالت (CS) و (K) در شکل (۱۰) نشان داده شده است.



شکل ۹- فاکتور تراکم پذیری نسبت به کسر انباشتگی کره سخت برای دماهای مختلف که با معادلات حالت کارناهان استارلینگ و کولافا مقایسه شده است [۵۹].

هیز<sup>۲</sup> و اکومورا<sup>۳</sup> [۵۹]، با استفاده از معیار قطر مولکولی بولتسمن، با ضریب  $\xi = 1$ ، معادله حالتی شبیه معادله حالت CS بدست آوردند که به خوبی با داده‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با پتانسیل WCA مطابقت دارد. این معادله حالت به صورت زیر می‌باشد،

$$Z^{WCA} = \frac{1 + \eta + 3.597\eta^2 - 5.836\eta^3}{(1-\eta)^3} \quad (90)$$

1. Compact Fraction
2. Heyes
3. Okumura

4. Modified Carnahan Starling EOS

حاصل از آن با توجه به معیار بولتسمن عبارتند از:

$$U_0^{GLJ} = \begin{cases} \varepsilon \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^{n_0} - 2 \left( \frac{r_m}{r} \right)^{\frac{n_0}{2}} \right] + \varepsilon & r \leq r_m \\ 0 & r > r_m \end{cases} \quad (92)$$

$$U_1^{GLJ} = \begin{cases} -\varepsilon & r \leq r_m \\ \varepsilon \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^{2n_1} - 2 \left( \frac{r_m}{r} \right)^{n_1} \right] & r > r_m \end{cases} \quad (93)$$

در معادلات (۹۲) و (۹۳)،  $r_m = 2^{\frac{2}{n_0}} \sigma$  است. با مساوی قرار دادن معادله (۹۱)، با انرژی گرمایی داریم:

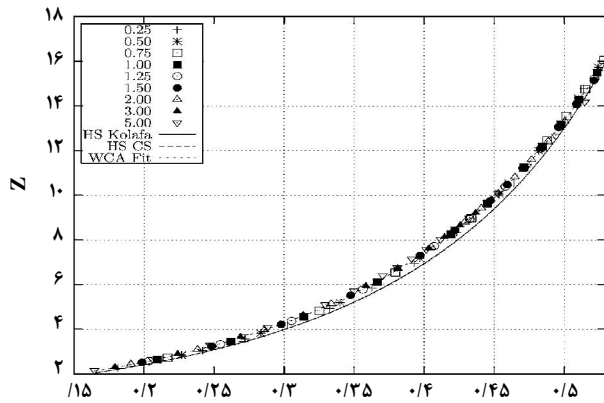
$$\varepsilon \left[ \left( \frac{r_m}{\sigma_{HS}} \right)^{n_0} - 2 \left( \frac{r_m}{\sigma_{HS}} \right)^{\frac{n_0}{2}} \right] + \varepsilon = \zeta kT \quad (94)$$

در این صورت نتیجه می‌گیریم که:

$$\sigma_{HS}(T) = \sigma \left[ \frac{2}{1 + \sqrt{\frac{\zeta}{\beta\varepsilon}}} \right]^{\frac{2}{n_0}} = \sigma \gamma(T^*) \quad (95)$$

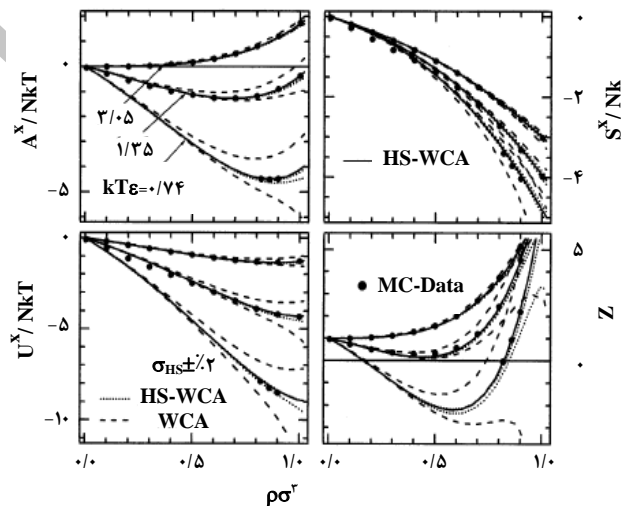
همانطور که از معادله (۹۲) مشاهده می‌شود فاکتور سختی مولکول ( $n_0$ ) به صورت یک پارامتر جدید در معادله قطر مولکولی مؤثر وارد شده است و از آن می‌توان اثر فاکتور سختی مولکول را در خواص ترمودینامیکی بررسی کرد [۶۶].

علاوه بر مدل‌های مختلف قطر مولکولی مؤثر که در این مقاله هم از نظریه‌های WCA و L-WCA و هم در نظریه BAS مورد بررسی قرار گرفت مدل‌های نیمه تجربی و تجربی متفاوتی نیز در مقالات علمی ارائه شده است و علاقمندان، می‌توانند به آنها مراجعه کنند [۶۷-۷۱].



شکل ۱۱- فاکتور تراکم پذیری نسبت به کسر انباشتگی مؤثر،  $n_0$  با قطر مولکولی مؤثر بولتسمن ( $\zeta = 1$ ) که به خوبی با معادله (۹۰) برازش شده است [۵۹].

نتایج کارهای بن-آموتز و استیل در نظریه BAS [۴۶] به صورت نمودار تغییرات انرژی اضافی، انرژی آزاد هلمولتز اضافی، آنتروپی اضافی و فاکتور تراکم پذیری سیستم لنارد جونز نسبت به چگالی کاهش یافته در شکل (۱۲) نشان داده شده و با داده‌های بدست آمده از شبیه‌سازی رایانه‌ای مقایسه شده است [۴۵].



شکل ۱۲- مقایسه داده‌های پیش بینی شده (انرژی آزاد، انرژی، آنتروپی و فاکتور تراکم‌پذیری) از دو مدل WCA و BAS با داده‌های شبیه‌سازی رایانه‌ای [۴۶].

عبارت پتانسیل لنارد-جونز تعمیم یافته [۴۷] و قطر مولکولی

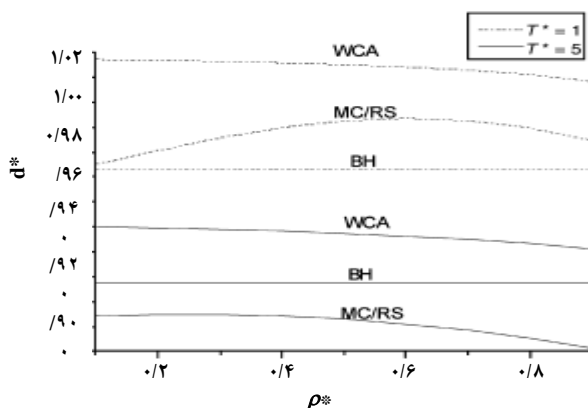
$$\frac{\partial F_0^*}{\partial c} + \frac{\partial \omega_1}{\partial c} = 0 \quad (99)$$

$$\frac{\partial^2 F_0^*}{\partial c^2} + \frac{\partial^2 \omega_1}{\partial c^2} = 0 \quad (100)$$

به همین نحو برای نامساوی اساسی دوم نیز می‌توان این روابط را نوشت.

نسخه کامل تری از نظریه MS/RS ارائه شده است که در آن مان<sup>۴</sup> [۷۸-۸۱] علت خطای موجود در نظریه MS/RS را مربوط به نادیده گرفتن قسمت مهمی از فضای فاز پیکربندی قابل دسترس در کره نرم دانست که در نگرش کره سخت مؤثر نادیده گرفته می‌شود. مان با مهارت این نقص موجود در دیدگاه MS/RS یا کلاً در هر نگرشی که بر اساس نظریه‌های کره سخت مؤثر است را محاسبه کرد. برای استخراج معادلات مربوط به این تصحیح، خوانندگان مقاله حاضر را به مراجع مربوط به مان ارجاع می‌دهیم [۸۳-۸۰].

برای مدل پتانسیل لنارد-جونز، روبلز<sup>۵</sup> و همکاران [۸۲] قطر مولکولی مؤثر را از روش‌های MC/RS، WCA و BH بدست آوردند. نتایج کار آنها برای دو دمای کاهش یافته بر حسب چگالی کاهش یافته در شکل (۱۳) آورده شده است. همانطور که از شکل (۱۳) مشخص است قطر مولکولی مؤثر BH وابستگی چگالی ندارد. و در مورد قطر مولکولی MC/RS و WCA وابستگی چگالی کمتر از ۰.۲٪ گزارش شده است که این نتیجه در WCA در شکل (۶) نیز تصریح شده بود.



شکل ۱۳- وابستگی قطر مولکولی مؤثر به دما و چگالی [۸۲]

مدل BAS برای پتانسیل لنارد - جونز و پتانسیل معکوس توانی با توان‌های بالاتر از ۱۲ نتایج قابل قبولی با نتایج شبیه سازی ارائه می‌دهند اما برای پتانسیل معکوس توانی با توان‌های پایین‌تر از ۱۲ که کرات نرم‌تر هستند در مدل BAS معیار قطر مولکولی لادو نتیجه بهتری می‌دهد و برای توان‌های کمتر از ۶ که بیشتر در مورد گونه‌های فلزی چنین پتانسیل‌هایی استفاده می‌شود، نظریه تغییرات<sup>۱</sup> استفاده می‌گردد [۷۲].

#### ۴- نظریه تغییرات

یکی از مهمترین روش‌های تعیین قطر مولکولی مؤثر، روشی است که از نظریه تغییرات بدست می‌آید. در سال ۱۹۶۹ نظریه‌ای تحت عنوان نظریه تغییرات اختلال ترمودینامیکی را منصوروی و کانفیلد<sup>۲</sup> [۷۶-۷۳] و همچنین راساه<sup>۳</sup> و استیل [۷۷] ارائه دادند (MC/RS). بر اساس این نظریه، با توجه به اینکه در معادله (۱۸) مقادیر جملات اول و دوم بسط منفی می‌باشند دو نامساوی اساسی بدست می‌آید.

$$F \equiv F_0 + F_1 + F_2 + \dots = F_0 + \omega_1 + \dots \leq F_0 + \omega_1 \quad (96)$$

$$F = F_0 + F_1 + F_2 + \dots = F_0 + \omega_1 - (\beta/2) \cdot \omega_2 + \dots \leq F_0 + \omega_1 - (\beta/2) \cdot \omega_2 \quad (97)$$

معادله (۹۶) به نامساوی اساسی اول و معادله (۹۷) به نامساوی اساسی دوم معروفند. سمت چپ نامساوی تابعی از دما و چگالی است و سمت راست نامساوی تابعی از دما و چگالی و پارامتری که می‌تواند در معادله پتانسیل بین مولکولی تعریف شده باشد مثل قطر مولکولی مؤثر یا طول برهمکنش جفت در معادله پتانسیل چاه مربعی،  $c$ .

$$F^*(T^*, \rho^*) \leq F_0^*(T^*, \rho^*, c) + \omega_1(T^*, \rho^*, c) \quad (98)$$

با توجه به این که سمت چپ معادله (۹۸) به پارامتر  $c$  وابسته نیست پارامتر بهینه  $c$  به نحوی بدست می‌آید که سمت راست معادله (۹۸) در معادلات (۹۸) و (۹۹) صدق کند.

4. Mon  
5. Robles

1. Variational Approach  
2. Canfield  
3. Rasaiah

یکی از مراحل کلیدی نظریه اختلال انتخاب معادله سیستم مرجع می‌باشد. در قسمت‌های قبلی این مقاله برخی از معادلات حالت کرات سخت معرفی شدند که از آن جمله می‌توان معادله حالت کارناهان-استارلینگ، کولافا، WCA، معادله (۹۱)، هیز و آکومورا، معادله (۹۰) را نام برد. بررسی نسبتاً کاملی از معادلات حالت کره سخت در مقالات علمی ارائه شده [۹۵-۹۲] و توانایی آنها در پیش بینی داده‌های شبیه سازی مقایسه شده‌اند که علاقه‌مندان را به مراجع یاد شده ارجاع می‌دهیم.

#### ۶- نگرش ژوو

در سال ۲۰۰۶ ژوو نگرش جدیدی از نظریه اختلال ترمودینامیکی ارائه کرده است [۹۶] که اساس آن با روند طی شده زوانزینگ تفاوت دارد. ژوو پتانسیل جفت را که زوانزینگ به دو قسمت مرجع و اختلالی تقسیم شده بود با وارد کردن پارامتر کوپلاژ<sup>۴</sup>،  $\lambda$ ، چنین بازنویسی کرد:

$$U_N = U_N^{(0)} + \lambda \cdot U_N^{(1)} \quad (103)$$

که در آن  $0 \leq \lambda \leq 1$  و با جاگذاری در معادله انرژی آزاد هلمولتز و بسط انرژی آزاد بر حسب  $\lambda \rightarrow 0$  به معادلات (۱۰۴) و (۱۰۵) رسیدند. معادله ژوو به نظریه اختلال با بسط پارامتر کوپلاژ<sup>۵</sup> (CPE) معروف است.

$$\beta F / N = \beta F_0 / N + \sum_{n=1}^{\infty} \beta F_n / N \quad (104)$$

که در آن  $\beta F_0 / N$  انرژی آزاد برای سیستم مرجع و  $\beta F_n / N$  مشتق  $n$ ام انرژی آزاد نسبت به  $\lambda$  است و برابر است با:

$$F_n / N = \frac{2\pi\rho}{n!} \int U^{(1)}(r) \frac{\partial^{n-1} g(r, \rho, \lambda)}{\partial \lambda^{n-1}} \Big|_{\lambda=0} \cdot r^2 dr \quad (105)$$

همانطور که از معادله (۱۰۵) مشخص است جمله  $n$ ام بسط با مشتق  $(n-1)$ ام تابع توزیع شعاعی در  $\lambda \rightarrow 0$  مرتبط است. ژوو نشان داد

#### ۵- معادلات حالت و توابع توزیع شعاعی سیستم مرجع

همان طور که از معادلات مربوط به نظریه اختلال ترمودینامیکی مشهود است، دانستن عبارات‌ها و معادلات مربوط به انرژی آزاد هلمولتز و یا معادله حالت سیستم مرجع و همچنین تابع توزیع سیستم مرجع الزامی است. وقتی سیستم مرجع سیال کره سخت است عبارات‌های تحلیلی برای تابع توزیع شعاعی وجود دارد که می‌توان به چند نمونه از آن اشاره کرد: (۱) تابع توزیع پرکس-یوییک<sup>۱</sup> [۸۴ و ۸۳]، (۲) ورلت-وایز [۴۲ و ۳۰] که در این مقاله به تفصیل در معادلات (۵۶) تا (۶۵) شرح داده شده است، (۳) یک عبارت تقریبی منطقی<sup>۲</sup> [۸۵ و ۸۶]، (۴) عبارت تابع توزیع حاصل از معادله حالت کارناهان-استارلینگ است [۶۰] که یک تابع ساده و نسبتاً صحیح برای تابع توزیع سیستم مرجع ارائه می‌دهد، (۵) برای ساده سازی محاسبات انتگرال‌ها در نظریه اختلال عبارات‌های پارامتری شده‌ای از حل معادلات پرکس-یوییک برای تابع توزیع کره سخت ارائه شده است [۹۰-۸۷]. از این عبارات‌های پارامتری شده در مقاله مربوط به جرج استیل و بن آموتز برای حل انتگرال جمله اول اختلالی و انتگرال تابع بلیپ در نظریه BAS استفاده شده است [۴۷]. (۶) برای سیالاتی مثل مایعات فلزی که خیلی نرم هستند مستلزم شبیه‌سازی کامپیوتری و محاسبات انتگرالی بسیار پیچیده است که البته راس<sup>۳</sup> با استفاده از انرژی آزاد کرات سخت عبارتی را برابر این گونه سیالات نرم ارائه کرده است [۹۱].

با داشتن انرژی آزاد هلمولتز می‌توان با استفاده از معادله ترمودینامیکی (۱۰۱) فاکتور تراکم پذیری یا فشار سیستم را محاسبه کرد

$$Z = \rho \left( \frac{\partial(\beta F / N)}{\partial \rho} \right)_{\beta} = \eta \left( \frac{\partial(\beta F / N)}{\partial \eta} \right)_{\beta} \quad (101)$$

با توجه به معادلات (۱۰۱) و (۱۸)، فاکتور تراکم پذیری نیز به صورت عبارت مرجع و تصحیحات مرتبه ۱ و ۲ و... وجود خواهد داشت:

$$Z = Z_0 + Z_1 + Z_2 + \dots \quad (102)$$

1. Percus-Yevick
2. Rational Function Approximation
3. Ross

4. Coupling Parameter  
5. Coupling Parameter Expansion (CPE)

پارامتری نائل می‌شوند. نظریه اختلال نقطه شروعی برای حل سیستم‌های بس ذره‌ای پیچیده است به طوری که نه تنها پایه‌های نظریه اختلال ترمودینامیکی را تشکیل می‌دهد بلکه برای حل نظریه‌های دیگری در موضوع مربوط به سیالات، نقطه شروع و آغازین به حساب می‌آید مثل نظریه معادلات انتگرالی، نظریه توابع چگالی، شبیه‌سازی مولکولی. از مزیت‌های این نظریه می‌توان انعطاف پذیری این نظریه، سادگی نسبی و کاربرد در حوزه‌های مختلف علم شیمی و فیزیک، توانایی در پارامتری کردن داده‌های تجربی، قابل ترکیب با نظریه‌های دیگر و ساخت نظریه‌های جدیدتر و کامل‌تر به طوری که نظریه‌های جدید به قدری در حال زیاد شدن هستند که در آینده امکان مقالات مروری را به شدت مشکل می‌کنند و یا این مقالات مروری باید در یک حوزه و تخصصی‌تر علمی ارائه شوند.

در این مقاله مروری نظریه اختلال ترمودینامیکی دمای بالای سیالات کلاسیکی به تفصیل مورد بررسی قرار گرفت و روابط ریاضی آن استخراج شد. نسخه‌های متفاوت آن که از دهه پنجاه میلادی تا سال‌های ۲۰۰۹ که به یک مقاله مروری استمرار یافت [۷] و در سال‌های اخیر نیز ادامه دارد، [۱۰۴] مورد بررسی قرار گرفت. پایه‌های این نظریه را زوانزیگ بنا نمود و وی جمله صفرم بسط اختلالی را به عنوان حالت مرجع که همان معادله حالت کرات سخت است در نظر گرفته است و جمله اول اختلال که به جمله انرژی متوسط بین مولکولی مشهور است استخراج شد، معادله (۲۰). جمله دوم بسط که به جمله اقت و خیز مشهور است و همچنین جملات بالاتر بسط را بارکر و هندرسون بدست آوردند و نسخه‌های جدیدتر آن با در نظر گرفتن همبستگی لایه‌های مولکولی توسط ژانگ [۲۴] و یا پارامتری کردن اختلال مرتبه دوم و تصحیح قطر مولکولی مؤثر توسط پاریکاد [۲۷] ارائه دادند. حالت مرجع بسط که مربوط به کرات سخت بود توسط ویک-چندل-اندلسون با معرفی قطر مولکولی مؤثر به صورت تحلیلی و نه تجربی که با بسط تابع انرژی آزاد بر حسب یک کمیت نرمی انجام شد، شکل واقع بینانه‌تری به خود گرفت. معیار قطر مولکولی متعددی ارائه شده که در میان آنها مدل تجربی معیار قطر مولکولی بولتسمن به تفصیل بحث شد و از دیدگاه ترمودینامیکی و ریاضی بررسی گردید. به عنوان نسخه کامل‌تر نظریه WCA، نظریه BAS معرفی شد که در

که فقط با در نظر گرفتن جمله اول بسط، معادله (۱۰۴) به معادله زوانزیگ تبدیل می‌شود. ژوو با استفاده از روابط موجود در نظریه معادلات انتگرالی مشتق  $(n-1)$ ام تابع توزیع شعاعی در  $0 \rightarrow \lambda$  را به صورت عددی تا جملات سوم و پنجم بسط حل کرد [۹۷ و ۹۴]. نگرش ژوو در حقیقت ترکیبی از نظریه اختلال و معادلات انتگرالی است و برای بررسی موشکافانه‌تر آن باید نظریه معادلات انتگرالی را نیز به طور مبسوطی توضیح داد که این امر خارج از حوضه این مقاله است که به کارهای آینده واگذار می‌کنیم. اما در این قسمت برخی از نتایج این نظریه را ارائه می‌دهیم.

در مجموع نظریه ژوو تا جمله سوم بسط در مقایسه با معادله تقریب ماکروسکوپی برکر هندرسون (تا جمله دوم) صحت داده‌های پیش بینی شده بهتری دارد هم در محاسبه انرژی آزاد [۹۸-۱۰۰] و هم محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت [۱۰۱] که یک کمیت مشتقی است (مشتق انرژی نسبت به دما). نظریه ژوو همانند دیگر نظریه اختلال در دماهای پایین با خطا همراه است و این مشکل در مرجع‌های [۱۰۰] و [۱۰۱] تا جمله چهارم و پنجم بسط بررسی شده است اما در سال ۲۰۰۹، ژوو نظریه اختلال کره نرم را در قالب نگرش CPE ارائه کرده است [۱۰۳ و ۱۰۲] و نشان داد که محاسبات بدست آمده برای پتانسیل‌های با دامنه برهمکنش خیلی کوتاه و همچنین دماهای خیلی پایین جواب‌های قابل قبولی در مقایسه با داده‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌دهد، در صورتی که معادلات انتگرالی و نظریه اختلال مرتبه دوم با تقریب ماکروسکوپی با خطای قابل ملاحظه‌ای سیستم‌های دمای پایین و پتانسیل‌های با دامنه برد برهمکنش خیلی کوتاه را پیش بینی می‌کنند.

## ۷- نتیجه‌گیری

اصول و کاربردهای مختلف روش‌های اختلالی در حوزه‌های مختلف علم شیمی فیزیک چه برای سیستم‌های ساده و چه برای سیستم‌های پیچیده دارای اهمیت است که به نوبه خود نگرش مجزایی را در آن حوزه علمی ارائه می‌دهد. دانشمندان علم شیمی و فیزیک در مواجهه با سیستم‌های بس ذره‌ای مثل سیالات خیلی به ندرت به یک حل تحلیلی برای استخراج روابط ترمودینامیکی می‌رسند، اما با استفاده از نظریه‌های اختلال برای چنین مسائل علمی به یک حل تحلیلی یا شبه تحلیلی و در مواردی نیز حل

- [18] Alder, B. J., Young, D. A., Mark, M. A., "Studies in Molecular Dynamics. X. Corrections to the Augmented van der Waals Theory for the Square Well Fluid", *The Journal of Chemical Physics*, 56, pp. 3013-3029, (1972).
- [19] Diez, A., Largo, J., Solana, J. R., "Thermodynamic properties of van der Waals fluids from Monte Carlo simulations and perturbative Monte Carlo theory", *The Journal of Chemical Physics*, 125, pp. 074509, (2006).
- [20] Diez, A., Largo, J., Solana, J. R., "Thermodynamic Properties of Model Solids with Short-Ranged Potentials from Monte Carlo Simulations and Perturbation Theory", *Journal of Physical Chemistry B*, 111, pp. 10194-10201, (2007).
- [21] Betancourt-Cardenas, F. F., Galicia-Luna, L. A., Sandler, S. I., "Thermodynamic properties for the triangular-well fluid", *Molecular Physics*, 105, pp. 2987-2998, (2007).
- [22] Smith, W. R., Henderson, D., Barker, J. A., "Approximate Evaluation of the Second-Order Term in the Perturbation Theory of Fluids", *The Journal of Chemical Physics*, 53, pp. 508-515, (1970).
- [23] Praestgaard, E., Toxvaerd, S., "Perturbation Theory for Fluids", *The Journal of Chemical Physics*, 51, pp. 1895, (1969); Toxvaerd, S. Praestgaard, E., "Equation of State for a Lennard-Jones Fluid", *The Journal of Chemical Physics*, 53, pp. 2389, (1970).
- [24] Zhang, B. J., "An improvement of the macroscopic compressibility approximation", *Chemical Physics Letters*, 296, pp. 266-268, (1998).
- [25] Barker, J. A., Henderson, D., "Theories of Liquids", *Annual Review of Physical Chemistry*, 23, pp. 439-484, (1972).
- [26] Alder, B. J., Young, D. A., Mark, M. A., "Studies in molecular dynamics. X. Correction to the augmented van der Waals for the square-well fluids", *The Journal of Chemical Physics*, 56, pp. 3013-3029, (1972).
- [27] Paricaud, P., "A general perturbation approach for equation of state development: Applications to simple fluids, ab initio potentials, and fullerenes", *The Journal of Chemical Physics*, 124, pp. 154505(1-17), (2006).
- [28] Weeks, J. D., Chandler, D., "Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids", *The Journal of Chemical Physics*, 54(12), pp. 5237-5247, (1971).
- [29] Andersen, H., Weeks, J. D., Chandler, D., "Relationship between the hard-sphere fluid and fluid with realistic repulsive force", *Physical Review A*, 4(4), pp. 1597-1607, (1971).
- [30] Verlet, L., Weis, J. J., "Equilibrium theory of simple liquid", *Physical Review A*, 5(2), pp. 939-952, (1972).
- [31] Chandler, D., Weeks, J. D., Andersen, H., "Van der Waals picture of liquids, solids, and phase transition" *Science*, 220, pp. 787-794, (1983).
- [32] Johnson, J. K., Zollweg, J. A., Gubbins, K. E., "The Lennard-Jones equation of state revisited", *Molecular Physics*, 78, pp. 591-618, (1993).
- [33] Panagiotopoulos, A. Z., "Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble", *Molecular Physics*, 61, pp. 813-826, (1987).
- [34] Lotfi, A., Vrabec, J., Fischer, J., "Vapour liquid equilibria of the Lennard-Jones fluid from the NpT plus test particle method", *Molecular Physics*, 76, pp. 1319-1333, (1992).
- آن برای اولین بار بن آموتز و جرج استیل معیار قطر مولکولی بولتسمن برای نظریه اختلال سیالات را به کار گرفتند که می‌توان گفت نتایج حاصل از آن هم از لحاظ نظری قانع کننده‌تر می‌باشد و هم شکل ریاضی ساده‌تری دارد.

## مراجع

- [1] Zwanzig, R. W., "High-Temperature equation of state by a perturbation method. I. Non polar gases", *The Journal of Chemical Physics*, 22, pp. 1420-1426, (1954).
- [2] McQuarrie, D. A., "Statistical Mechanics" (Harper and Row, New York, (1976).
- [3] Hansen, J. P., McDonald, I. R., "Theory of simple liquids" Academic Press: London, (1976).
- [4] Hansen, J. P., McDonald, I. R., "Theory of simple liquids", 2nd ed.; Academic Press: London, (1986).
- [5] Hansen, J. P., McDonald, I. R., "Theory of simple liquids", 3rd ed. Academic Press: London, (2006).
- [6] Ailawadi, N. K., *Physical Report*, 57, 241, (1980).
- [7] Zhou, S., Solana, J. R., "Progress in perturbation approach in fluid and fluid-related theories", *Chemical Review*, 109, pp. 2829-2858, (2009).
- [8] Meeron, E., Siegert, A. J. F., "Statistical mechanics of hard-particle systems", *The Journal of Chemical Physics*, 48(7), pp. 3139-3155, (1968).
- [9] Speedy, R. J., "Statistical Geometry of hard-sphere systems", *Journal of Chemical Society Faraday II*, 76, pp. 693-703, (1980).
- [10] Boublik, T., "Background correlation function in the hard sphere systems", *Molecular Physics*, 59(4), pp. 775-793, (1986).
- [11] Barker, J. A., Henderson, D., "perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential", *The Journal of Chemical Physics*, 47, pp. 2856-2861, (1967).
- [12] Barker, J. A., Henderson, D., "What is liquid? Understanding the state of matter", *Review of Modern Physics*, 48, pp. 587-671, (1976).
- [13] Barker, J. A. Henderson, D. 4th Symp. Thermophysical Property 30, (1968).
- [14] Smith, W. R., Henderson, D., Barker, J. A., "Perturbation Theory and the Radial Distribution Function of the Square-Well Fluid", *The Journal of Chemical Physics* 55, pp. 4027, (1971).
- [15] Largo, J., Solana, J. R., "Theory and Computer Simulation of the First- and Second-order Perturbative Contributions to the Free Energy of Square-well Fluids", *Molecular Simulation*, 29, pp. 363-371, (2003).
- [16] Largo, J., Solana, J. R., "Theory and computer simulation of the zero- and first-order perturbative contributions to the pair correlation function of square-well fluids", *Fluid Phase Equilibria*, 212, pp. 11-29, (2003).
- [17] Largo, J., Solana, J. R., "First-Order Perturbative Contribution to the Compressibility Factor of Square-Well Fluids from Monte Carlo and Integral Equation Theory", *Journal of Physical Chemistry B*, 108, pp. 10062-10070, (2004).

- [35] Tavares, F. W., Sandler, S. I., "Vapor-Liquid equilibria of exponential-sex fluids", *Molecular Physics*, 87, pp. 1471-1476, (1996).
- [36] Rowlinson, J. S., "An equation of state of gases at high temperatures and densities", *Molecular Physics*, 7, pp. 349-361, (1964).
- [37] Rowlinson, J. S., "The statistical mechanics of systems with steep intermolecular potential", *Molecular Physics*, 8, pp. 107-115, (1964).
- [38] McQuarrie, D. A., Katz, J. L., "High-temperature equation of state", *The Journal of Chemical Physics*, 44(6), pp. 2393-2397, (1966).
- [39] Heyes, D. M., "Thermodynamics and elastic moduli of fluids with steeply repulsive potential", *The Journal of Chemical Physics*, 107(6), pp. 1963-1969, (1997).
- [40] Lee, L. L., "Molecular thermodynamic for nonideal fluids" (Butterworths, Boston, (1988).
- [41] Lee, L. L., "An accurate integral equation theory for hard sphere: role of the zero-separation theorems in the closure relation", *The Journal of Chemical Physics*, 103(2), pp. 9388-9396, (1995).
- [42] Verlet, L., Weis, J. J., "Perturbation theory for thermodynamic properties of simple liquids", *Molecular Physics*, 24(5), pp. 1013-1024, (1972).
- [43] Barker, J. A., Henderson, D. H., "Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids", *The Journal of Chemical Physics*, 47, pp. 4714-4721, (1967).
- [44] Luis, E. S., Souza, D., Ben-Amotz, D., "Optimized perturbed hard sphere expressions for the structure and thermodynamics of Lennard-Jones fluids", *Molecular Physics*, 78(1), pp. 137-149, (1993).
- [45] Lado, F., "Choosing the reference system for liquid state perturbation theory", *Molecular Physics*, 52(4), pp. 871-876, (1984).
- [46] Ben-Amotz, D., Stell, G., "Reformulation of Weeks-Chandler-Andersen Perturbation Theory Directly in Terms of a Hard-Sphere Reference System", *Journal of Physical Chemistry B*, 108, pp. 6877-6882, (2004).
- [47] Ben-Amotz, D., Stell, G., "Analytical implementation and critical tests of fluid thermodynamic perturbation theory", *The Journal of Chemical Physics*, 119(20), pp. 10777-10788, (2003).
- [48] Ben-Amotz, D., Stell, G., "Analytical implementation and critical tests of fluid thermodynamic perturbation theory", *The Journal of Chemical Physics*, 120(2), pp. 4994, (2004).
- [49] Raineri, F. O., Stell, G., Ben-Amotz, D., "Progress in thermodynamic perturbation theory and self-consistent Ornstein-Zernike approach relevant to structural-arrest problems", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, pp. S4887-S4900, (2004).
- [50] Boltzmann, L., "Lectures on gas theory (Berkeley, CA: University of California Press" (1964).
- [51] Andrews, F. C., "A simple approach to the equilibrium statistical mechanics of two-dimensional fluids", *The Journal of Chemical Physics*, 64(5), pp. 1941-1947, (1976).
- [52] Speedy, R. J., Prielmeier, F. X., Vardag, T., Lang, E. W., Ludemann, H. D., "Diffusion in simple fluids", *Molecular Physics*, 66, pp. 577-590, (1989).
- [53] Fowler, R., Guggenheim, E. A., "Statistical thermodynamics (Cambridge: Cambridge University Press" (1952).
- [54] Moore, W. J., "Physical chemistry (London: Longman)" (1978).
- [55] Levine, I. N., "Physical chemistry 5th edn (New York: McGraw-Hill)" (2002).
- [56] Raineri, F. O., Stell, G., Ben-Amotz, D., "Progress in thermodynamic perturbation theory and self-consistent Ornstein-Zernike approach relevant to structural-arrest problems", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, pp. S4887-S4900, (2004).
- [57] Hsu, C. S., Chandler, D., Lowden, L. J., "Applications of the RISM equation to diatomic fluids: the liquids nitrogen, oxygen and bromine", *Chemical Physics*, 14, pp. 213-228, (1976).
- [58] Parsafar, G. A., Shokouhi, M., "Modification of a new potential model used for calculation of the second virial coefficient and zero density transport properties", *Molecular Physics*, 104(20-21), pp. 3269-3280, (2006).
- [59] Heyes, D. M., Okumura, H., "Equation of state and structural properties of the Weeks-Chandler-Andersen fluid" *The Journal of Chemical Physics*, 124, pp. 164507(1-8), (2006).
- [60] Carnahan, N. F., Starling, K. E., "Equation of state for nonattracting rigid spheres", *The Journal of Chemical Physics*, 51, pp. 635-636, (1969).
- [61] Kolafa, J., Nezbeda, I., "The Lennard-Jones fluid: An accurate analytical theoretically based equation of state", *Fluid Phase Equilibria*, 100, pp. 1-34, (1994).
- [62] Hess, S., "Augmented van der Waals equation of state for the Lennard-Jones fluid" *Physica A*, 267, pp. 58-70, (1999).
- [63] Hess, S., Kroger, M., Voigt, H., "Thermomechanical properties of the WCA-Lennard-Jones model system in its fluid" *Physica A*, 250, pp. 58-82, (1998).
- [64] De Kuiper, A., Schouten, J. A., Michels, J. P. J., "The melting line of the Weeks-Chandler-Anderson Lennard-Jones reference system" *The Journal of chemical Physics*, 93, pp. 3515-3519, (1990).
- [65] Johnson, J. K., Zollweg, J. A., Gubbins, K. E., "The Lennard-Jones equation of state revisited" *Molecular Physics*, 78, pp. 591-618, (1993).
- [66] Shokouhi, M., Parsafar, G. A., "The effect of steepness of soft-core square-well potential model on some fluid properties", *Molecular Physics*, 106(1), pp. 103-112, (2008).
- [67] Parsafar, G. A., Khanpour, M., Mohammadi, A. A., "Calculation of equilibrium and transport properties using modified hard-core potential models" *Chemical Physics*, 326, pp. 527-534, (2006).
- [68] Tang, Y., Wu, J., "A density-functional theory for bulk and inhomogeneous Lennard-Jones fluids from the energy route", *The Journal of chemical Physics*, 119, pp. 7388-7397, (2003).
- [69] Kolafa, J., Nezbeda, I., "The Lennard-Jones fluid: An accurate analytical theoretically based equation of state", *Fluid Phase Equilibria*, 100, pp. 1-34, (1994).
- [70] Bokis, C. P., Donohue, M. D., "A closed-form equation of state for Lennard-Jones molecules based on perturbation theory", *Journal of Physical Chemistry*, 99, pp. 12655-12660, (1995).
- [71] De Souza, L. E. S., Ben-Amotz, D., "Optimized perturbed hard sphere expression for the structure and thermodynamics of Lennard-Jones fluids", *Molecular Physics*, 78, pp. 137-149, (1993).
- [72] Ben-Amotz, D., Stell, G., "Hard sphere perturbation theory for fluids with soft-repulsive-core potentials",

- The Journal of Chemical Physics, 120(10), pp. 4844-4851, (2004).
- [73] Mansoori, G. A., Canfield, F. B., "Variational approach to equilibrium thermodynamic properties of simple liquids. I", The Journal of Chemical Physics, 51(11), pp. 4958-4967, (1969)
- [74] Mansoori, G. A., Canfield, F. B., "Variational approach to melting. II", The Journal of Chemical Physics, 51(11), pp. 4958-4972, (1969).
- [75] Mansoori, G. A., Canfield, F. B., "Inequalities for the Helmholtz free energy", The Journal of Chemical Physics, 53, pp. 1618-1619, (1970).
- [76] Mansoori, G. A., Carnahan, N. F., Starling, K. E., Leland, J. T. W., "Equilibrium thermodynamic properties of mixture of hard spheres", The Journal of Chemical Physics, 54, pp. 1523-1525, (1971).
- [77] Rasaiah, J., Stell, G., "Upper bounds on free energies in terms of hard-sphere results", Molecular Physics, 18(2), pp. 249-260, (1970).
- [78] Mon, K. K., J. Chem. Phys. 112, 3245 (2000).
- [79] Mon, K. K., "Hard sphere perturbation theory for thermodynamics of soft-sphere model liquid", The Journal of Chemical Physics, 115(10), pp. 4766-4769, (2001).
- [80] Mon, K. K., Physical Review E, 63, pp. 061203 (2001).
- [81] Mon, K. K., The Journal of Chemical Physics, 116, pp. 92-93-, (2002).
- [82] Robles, M., Lopez de Haro, M., "On the thermodynamic properties of the Lennard-Jones fluid", Physical Chemistry Chemical Physics, 3, pp. 5528-5534, (2001).
- [83] Wertheim, M. S. Physical Review Letter, 10, pp. 321-, (1963).
- [84] Smith, W. R., Henderson, D., "Analytical representation of the Percus-Yevick hard-sphere radial distribution function", Molecular Physics, 19, pp. 411-415, (1970).
- [85] Bravo Yuste, S., Santos, A., "Radial Distribution Function For Hard Spheres ", Physical Review A, 43, pp. 5418-5423, (1991).
- [86] Bravo Yuste, S., Lopez de Haro, M., Santos, A., "Structure Of Hard-sphere Metastable Fluids", Physical Review E, 53, PP. 4820-4826, (1996).
- [87] Largo, J., Solana, J. R., "A simplified analytical expression for the first shell of the hard-sphere fluid radial distribution function", Fluid Phase Equilibria, 167, pp. 21-31, (2000).
- [88] Jiuxun, S., "Simple analytic equations of state for Sutherland fluids and square-well fluids", Canadian Journal of Physics, 83, pp. 55-66, (2005).
- [89] Trokhymchuk, A., Nezbeda, I., Jirsak, J., Henderson, D., "Hard-sphere radial distribution function again", The Journal of Chemical Physics, 123, pp. 024501 (2005).
- [90] Larsen, B., Rasaiah, J. C., Stell, G., "Thermodynamic perturbation theory for multipolar and ionic liquids", Molecular Physics, 33, pp. 987-1027, (1977).
- [91] Ross, M., "A high-density fluid-perturbation theory based on an inverse 12th-power hard-sphere reference system", The Journal of Chemical Physics, 71, pp. 1567-1571, (1971).
- [92] Khanpour, M., Parsafar, G. A., "A simple method of generating equations of state for hard sphere fluid" Chemical Physics, 333, pp. 208-213, (2007).
- [93] Khanpour, M., Parsafar, G. A., "New equations of state for hard disk fluid by asymptotic expansion method" Fluid Phase Equilibria, 262 (1), pp. 157-160, (2007).
- [94] Mulero, A., Galan, C., Cuadros, F., "Equations of state for hard spheres. A review of accuracy and applications" Physical Chemistry Chemical Physics, 3, pp. 4991-4999, (2001).
- [95] Wu, G. W., Sadus, R. J., "Hard sphere compressibility factors equation of state development" AIChE Journal, 51(1), pp. 309-313, (2005).
- [96] Zhou, S., "Thermodynamic perturbation theory in fluid statistical mechanics", Physical Review E, 74, pp. 031119, (2006).
- [97] Zhou, S., "Improvement on macroscopic compressibility approximation and beyond", The Journal of Chemical Physics, 125, pp. 144518, (2006).
- [98] Zhou, S., "Fifth-order thermodynamic perturbation theory of uniform and nonuniform fluids", Physical Review E, 77, pp. 041110, (2008).
- [99] Zhou, S., "Thermodynamics and phase behavior of a triangle-well model and density-dependent variety" The Journal of Chemical Physics, 130, pp. 014502, (2009).
- [100] Zhou, S., "Performance Evaluation of Third-Order Thermodynamic Perturbation Theory and Comparison with Existing Liquid State Theories", Journal of Physical Chemistry B, 111, pp. 10736-10744, (2007).
- [101] Zhou, S., Solana, J. R., "Third-order thermodynamic perturbation theory for effective potentials that model complex fluids", Physical Review E, 78, pp. 021503, (2008). (b), Solana, J. R., "Thermodynamic properties of double square-well fluids: Computer simulations and theory", The Journal of Chemical Physics, 129, pp. 244502, (2008).
- [102] Zhou, S., "Reformulation of liquid perturbation theory for low temperatures", Physical Review E, 79, pp. 011126, (2009).
- [103] Zhou, S., "How to make thermodynamic perturbation theory to be suitable for low temperature? ", The Journal of Chemical Physics, 130, pp. 054103, (2009).
- [104] Zhou, S., " The first three coefficients in the high temperature series expansion of free energy for simple potential models with hard-sphere cores and continuous tails", The Journal of Chemical Physics, 117, pp. 9305-9313, (2013).