

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

الترتيب:
الرقم التسلسلي:

كلية العلوم و العلوم المهندس

قسم العلوم الفيزيائية



مذكرة

لنيل شهادة الماجستير

تخصص: فيزياء

فرع: فيزياء المادة و الاشعاع

من اعداد الطالبة: عباسة حكيمة

العنوان

الخصائص الكهربائية للماء: الحساب النظري للسماحية الكهربائية

نوقشت يوم: 2006/ 09/20

أمام أعضاء لجنة المناقشة السادة:

- | | | |
|--------|--|--------------------|
| رئيسا | أستاذ محاضر (جامعة قاصدي مرباح ورقلة) | - فرحات رحومة |
| ممتحنا | أستاذ محاضر (جامعة باتنة) | - الساسي مسعدي |
| ممتحنا | أستاذ محاضر (جامعة قاصدي مرباح ورقلة) | - صالح صاولي |
| مؤطرا | أستاذ تعليم عالي (جامعة قاصدي مرباح ورقلة) | - محمد الطيب مفتاح |
| مدعو | أستاذ . م. م. د (جامعة قاصدي مرباح ورقلة) | - كمال الدين عيادي |

الإهداء

أهدي ثمرة عملي إلى والدي الكريمين
أسأل الله أن يوفقني لبرهما.

إلى أخواتي جميلة، حنيفة، مليكة، حياة.
إلى عائلتي الثانية عائلة شامية وإلى كل
عائلة محبسة. إلى البراعم شيما، لقمان،
محمد الحق، أيمن.

إلى عائلة بن يحيى، و إلى كل الأصدقاء
سيدة، مبروكة، زولينة، دليلة، مليكة،
كنزه، جميلة، سعاد، مليمة، شهرزاد،
راضية، خديجة، هناء، فطيمة، يمينة...

تشكرات

أحمد الله سبحانه و تعالى الذي وفقني وهياً لي الأسباب ، و لي عظيم الشرفه أن أتقدم بجزيل الشكر إلى كل من خلصت دعواته وخطوط بصماته في إعداد هذا العمل المتواضع الذي نسال الله عز وجل أن يبارك لي فيه.

أخص بالذكر الأستاذين المشرفين مفتاح محمد الطيب و عيادي جمال الدين اللذان أشكرهما على مجهوداتهما التي بذلها معي و على التوجيه القيم طوال مشوار إعداد المذكرة. كما أشكر بالمقابل:

الأستاذ رئيس لجنة المناقشة د.رحومة فرحات الذي شرفني بقبول ترأس هذه اللجنة.

الأستاذ المناقش د.صاوي صالح الذي أسعدني على قبوله مناقشة هذه المذكرة

الأستاذ المناقش د.الساوي مسعودي الذي أسعدني على قبوله مناقشة هذه المذكرة

كما أشكر زملاء الدفعة: زكية، ليلي، سناء، أمال، سمية وإبراهيم.

وأشكر كل من الأساتذة بن مبروك لزهر، تخته محمد، عمر بن طويلة، بوخالفة ع الغني ، عبابسة سهام، خياربي ليلي، سوداني شربن، شهرة ثورية، بركان حسبية.

وأقدم خالص تشكراتي أيضا إلى كل عمال إدارة قسم العلوم الفيزيائية و خاصة بوخافية محمد و عمي علي.

و كما لا أنسى في الأخير أن أشكر المهندس شافية سعيد على مساعدته و دعمه.

الفهرس

الرقم	المحتوى
	قائمة الجداول
	قائمة الأشكال
1	المدخل العام.....
	الفصل الأول:
	الخصائص الفيزيائية العامة للماء
3	1-I التركيب و البنية.....
3	1-I-أ التركيب الكيميائي للماء.....
3	1-I-ب البنية الجزيئية الماء.....
5	2-I الحالات الفيزيائية.....
5	2-I-أ الحالة الغازية (تبخر).....
6	2-I-ب الحالة السائلة.....
7	2-I-ج الحالة الصلبة.....
7	3-I الخصائص الفيزيائية للماء.....
7	3-I-أ الخصائص الترموديناميكية.....
10	3-I-ب الخصائص الكهربائية و الضوئية.....
12	المراجع.....
	الفصل الثاني:
	النظرية الكلاسيكية للسوائل في تحديد الخصائص السكونية
13	1-II النظرية الكلاسيكية للسوائل.....

15 2-II دالة التوزيع الزوجية (التوزيع القطري)
21 3-II معادلة Ornstein- Zernike
23 4-II عامل البنية السكوني
29 5-II دالة التوزيع القطرية للماء
31 6-II دالة السماحية السكونية
33 المراجع

الفصل الثالث:

الطرق المستعملة لحساب السماحية السكونية

35 4-III طريقة التقريبات من أجل $\epsilon(k)$
35 1-4-III التقريب أحادي الصيغة
36 2-4-III التقريب متعدد الصيغ
37 5-III طريقة الحساب دالة السماحية السكونية للماء بالمحاكاة
39 أ- السماحية السكونية الميكروسكوبية للماء
40 ب- دالة السماحية السكونية غير المحلية للماء أعمال
43 المراجع

الفصل الرابع:

الحساب النظري لدالة السماحية السكونية

44 1-IV الدراسة النظرية للدالة السماحية السكونية
44 أ- تقريب Percus-Yevick (PY)
47 ب- حساب النظري للدالة السماحية الساكنة
49 2-IV البرنامج العددي لحساب دالة السماحية الساكنة $\epsilon(k)$
51 3-IV تأثير درجة الحرارة و الكثافة على دالة السماحية السكونية
56 4-IV حساب قرينة الانكسار

59المراجع
61الخلاصة العامة
	الملاحق

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
8	علاقة كثافة الماء بدرجة الحرارة	1-I
8	تغير القيمة الكتلة الحجمية والحجم الكتلي مع درجة الحرارة	2-I
9	معامل اللزوجة بدلالة درجة الحرارة $mPa.s$ ميلي باسكال .ثا	3-I
36	الثوابت المستعملة للتقريب دالة العزل غير محلية من اجل الماء	1-III

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
--------	-------------	-----------

الفصل الأول		
4	جزء الماء	1-I
5	منحط الطور للماء	2-I
6	الماء في الحالة الغازية	3-I
6	الماء في الحالة السائلة	4-I
7	الماء في الحالة الصلبة	5-I
الفصل الثاني		
19	دالة التوزيع الزوجية في الحالة الغازية، السائلة، الصلبة	1-II
24	هندسية الانتشار للأشعة السينية	2-II
27	عامل البنية السكوني للحالة الغازية و السائلة	3-II
30	دالة التوزيع القطرية للجزئيات للماء	4-II
الفصل الثالث		
35	دالة السماحية للتقريب لورانتز	1-III
38	صندوق المحاكاة فيه 200 جزئ من الماء	2-III
38	كمون التفاعل بين جزئيات الماء	3-III
38	ثابت السماحية الميكروسكوبي للماء	4-III
41	دالة السماحية السكونية للماء	5-III
42	دالة الاستجابة للماء	6-III
الفصل الرابع		
49	المخطط البرنامج العددي	1-IV
50	مقارنة المنحنى الناتج عن الحل التحليلي مع منحنى المحاكاة الديناميكية الجزئية و المنحنى التجريبي المتحصل عليه بانعراج النيوترونات	2-IV
53	السماحية السكونية عند الكثافة $\rho=0.0334 \text{ A}^{-3}$	3-IV
53	السماحية السكونية عند الكثافة $\rho=0.0308 \text{ A}^{-3}$	4-IV
54	السماحية السكونية عند $T=268 \text{ K}^0$	5-IV
54	السماحية السكونية عند $T=573 \text{ K}^0$	6-IV

55	السماحية السكونية عند كثافات مختلفة	7-IV
55	السماحية السكونية عند درجات الحرارة مختلفة	8-IV
57	قربة الانكسار بدلالة الكثافة عند درجة الحرارة $T=268k^0$	9-IV
57	قربة الانكسار بدلالة الكثافة عند درجات الحرارة $T=673k^0$ و $T=573k^0$	10-IV

الخلاصة العامة:

لحساب دالة السماحية السكونية للماء حسب نظرية الترجحات، لابد من إيجاد عامل البنية السكوني و الذي يمكن تحديده بطرق عديدة إما أن تكون نظرية كمحاكاة الديناميكية الجزيئية...أو تجريبية كانعراج أشعة-X أو انعراج النيوترونات .

في هذا العمل استخدمنا طريقة تحليلية لإيجاد عامل البنية و هذا باستعمال تقريب Percus-Yevick لدالة الارتباط و علاقة Ornstein-Zernike. التي يمكن من خلالها حساب دالة الارتباط الكلي $h_{OO}(r), h_{OH}(r), h_{HH}(r)$ ، و من هذه الأخيرة نحسب عامل البنية الذي أمكننا من حساب دالة السماحية السكونية.

و الدراسة التحليلية تمثلت في الحساب العددي لدالة السماحية السكونية و ذلك بتغير المقادير التالية: الكثافة و درجة الحرارة. و بينت النتائج أن تغير دالة السماحية السكونية الظاهر يكون عندما تتراوح قيم العدد الموجي بين $5 < k < 20$ ، و يظهر تغير درجة الحرارة و الكثافة كما يلي : تناسب دالة السماحية السكونية مع درجة الحرارة عكسي. و طردي مع الكثافة وأيضا الضغط.

ونتيجة أخرى تمثلت في حساب قرينة الانكسار في المجال توترات العالية $n^2 = \epsilon_{\infty}$ واستنتجنا العلاقة الخطية بين قرينة الانكسار والكثافة عند درجة حرارة ثابتة.

المدخل العام:

يستقطب الماء جهود كثير من الباحثين و ذلك لأهمية في الحياة اليومية حيث تنصب أعمالهم على دراسة خصائصه الفيزيائية و الكيميائية. الماء (الذي له خاصية المذيب) هو المركب الوحيد الذي ينتج طبيعياً في حالته الثلاث (صلب، سائل، بخار) تحت شروط حرارية نوعية (ترموديناميكية) على سطح الأرض، كما أنه يلعب دوراً هاماً في المجالات الجيولوجية و البيولوجية. أصبح الماء جزءاً أساسياً في عدة تطورات تكنولوجية منذ بداية الحضارة البشرية و ذلك لتوفره في كل مكان على سطح الأرض.

من بين الخصائص الفيزيائية نجد خصائص ترموديناميكية والتي تكمن في الكثافة، درجة الحرارة و الضغط...و من تلك الخصائص التي لا تقل أهمية عن سابقتها الخصائص الكهربائية و الضوئية و التي منها الناقلية الكهربائية و السماحية الكهربائية. و هذه الأخيرة تعبر عن عدد المرات التي تكون فيها قوى التبادل بين شحنتين في وسط أقل مما عليه في الفراغ.

و يتمحور البحث حول حساب هذه السماحية الكهربائية التي يمكن قياسها بطرق تجريبية مباشرة أو مبنية على قياسات تجريبية كانعراج الأشعة السينية و النيترونية لعامل البنية السكوني. و طرق أخرى نظرية تمثلت في محاكاة (Monté Carlo (MC و محاكاة الديناميكية الجزيئية. اتبعنا في هذا العمل الطريقة النظرية التحليلية.

خصص الفصل الأول للخصائص الفيزيائية للماء إذ تطرقنا إلى أهمها و هي الخصائص الكهربائية و الضوئية، التي تمثلها السماحية الكهربائية السكونية. و تم حساب هذه الأخيرة بنظرية الميكانيك الكلاسيكي و الإحصائي التي تناولناها في الفصل الثاني. إلى جانب الحساب المباشر

هناك طرق أخرى استعملت للوصول إلى السماحية السكونية ذكرنا بعضها في الفصل الثالث. و
في الفصل الرابع حسبنا السماحية السكونية باستعمال النظرية المذكورة آنفاً.

تدخل دراسة الماء في مجالات مختلفة منها الكيمياء و الري و الفيزياء... الخ. و بما أن دراستنا في المجال الفيزيائي، سنعرض في هذا الفصل لحالات الماء الثلاثة و بعض خصائصه الفيزيائية.

1-I التركيب و البنية:

1-I-أ التركيب الكيميائي للماء:

يتركب الماء النقي كيميائيا من:

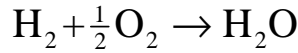
- ذرة أوكسجين O لها ثلاث نظائر $^{18}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{16}_8\text{O}$ و

- ذرتين هيدروجين H ثلاث نظائر H_1^1 هيدروجين (Hydrogène)، H_1^2 دتريوم هيدروجين

ثقل (deutérium)، H_1^3 تريتيوم (tritium) و [1].

ينتج جزيء H_2O من تفاعل 1 مول من غاز الهيدروجين H_2 و $\frac{1}{2}$ مول من غاز

الأوكسجين O_2 كما يلي:



1-I-ب البنية الجزيئية للماء:

بنية جزيء الماء ذو الصيغة H_2O له بنية رباعية ملتوية، هذا التشويه للبنية الرباعية ناتج عن وجود زوج إلكترونات غير منفصل يجعل الإلكترونين الحريين يتدافعان الواحدة نحو الأخرى. كما تتميز هذه البنية بالميزات التالية :

✦ مميزات هندسية [2]

✓ طول الرابطة O-H = 0.96 Å

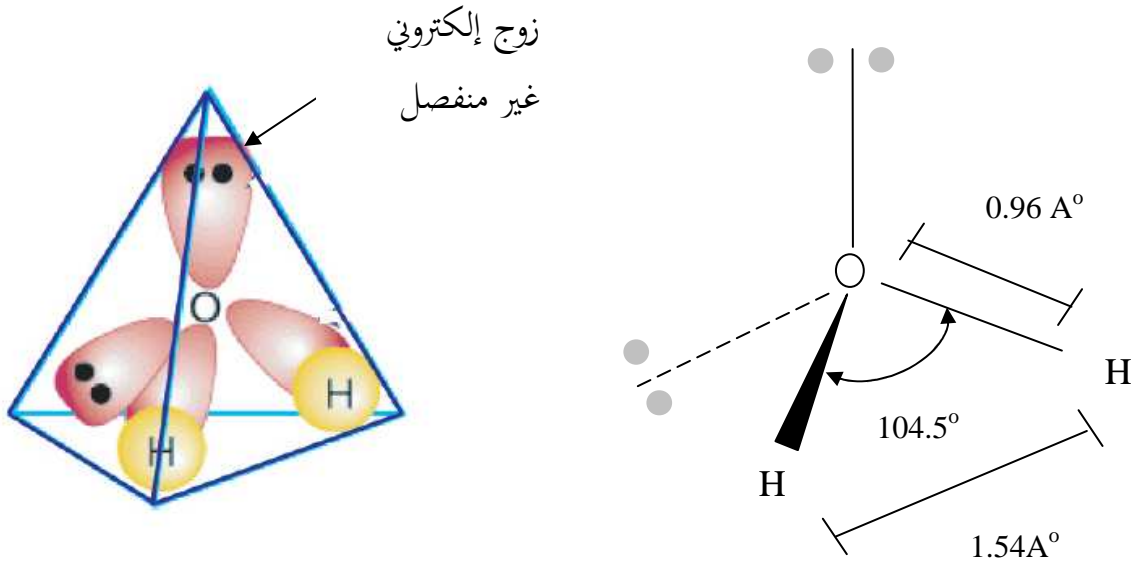
✓ زاوية بين H-H هي 104.5°

✦ اختلاف الكهروسلبية بين الأوكسجين و الهيدروجين [1]

✓ عزم ثنائي القطب $\mu = 6.18 \cdot 10^{-30} C.m$

✓ طاقة الربط $450 KJ / mole$

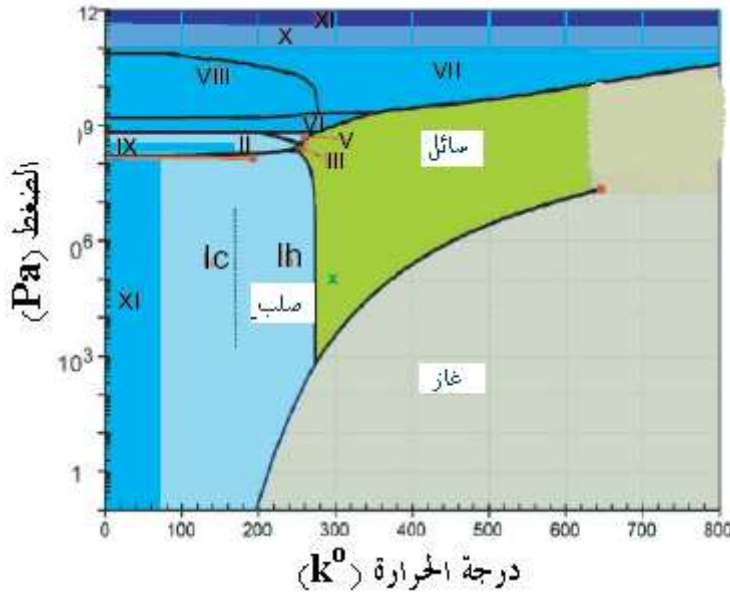
بين الشكل I-1 الأساسيات التي يتميز بها الجزيء [1][3]



الشكل I-1 جزيء الماء

2-I الحالات الفيزيائية:

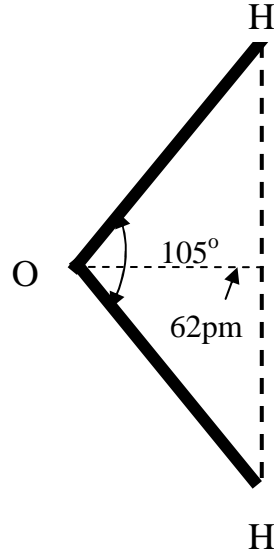
للماء ثلاثة حالات (غاز، سائل، صلب) حسب الضغط ودرجة الحرارة، كما هو موضح في مخطط الطور (شكل I-2) [3].



الشكل I-2 مخطط الطور للماء

2-I أ الحالة الغازية (التبخّر):

تكون جزئيات الماء في الحالة الغازية مستقلةً نسبياً عن بعضها، و توافق النموذج الزاوي كما هو مبين في الشكل I-3 [4].



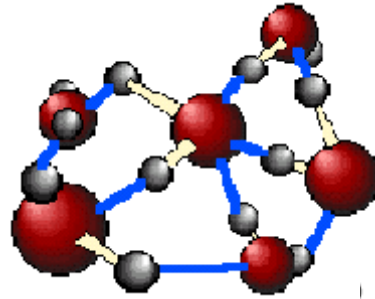
الشكل I-3 الماء في الحالة الغازية

I-2-ب الحالة السائلة:

تنتج الحالة السائلة عن تكسر الروابط الهيدروجينية، حيث يصبح كل جزيء محاط بأربعة أو خمسة جزيئات. في هذه الحالة تصل الكتلة الحجمية إلى قيمتها الأعظمية التي توافق درجة حرارة 4°C و واحد ضغط جوي [1].

فالكتلة الحجمية للماء السائل أكبر من الكتلة الحجمية للجليد. يبين الشكل I-4 الماء في

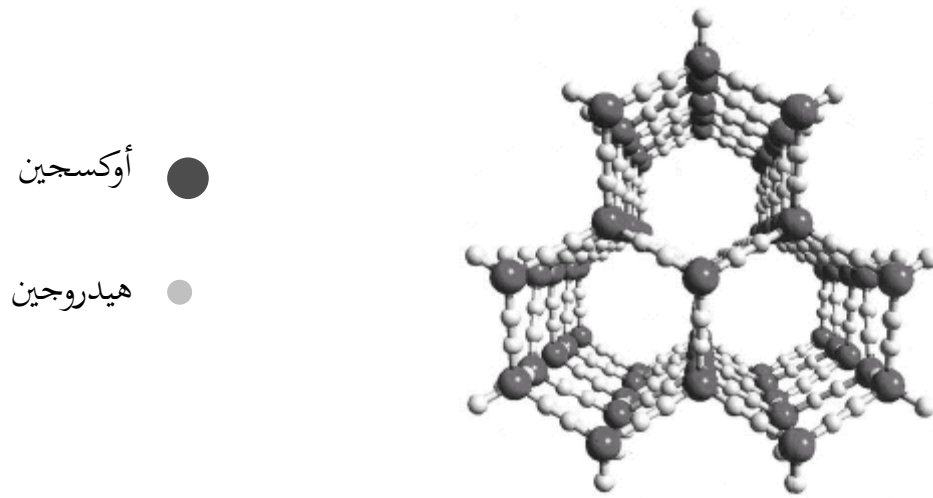
الحالة السائلة.



الشكل I-4 الماء في الحالة السائلة

2-I- ج الحالة الصلبة:

يوجد عدد كبير من بني بلورية للماء و ذلك حسب درجة الحرارة و الضغط. عند 0°C و واحد ضغط جوي، تنظم هذه بنية على شكل مجسم رباعي الوجوه. فالشبكة البلورية هي من نوع (hexagonal) سداسي الزوايا و الأضلاع، حيث كل ذرة أوكسجين محاطة بأربعة ذرات هيدروجين كما في الشكل I-5 [1][5].



الشكل I-5 الماء في الحالة الصلبة

3-I الخصائص الفيزيائية للماء:

تكمن أهمية الخصائص الفيزيائية في معالجة المياه وهي كالتالي:

3-I-أ الخصائص الترموديناميكية :**1-الكثافة:**

تنخفض الكثافة أثناء عملية تبريد الماء بين الدرجة 0°C و 4°C . يعرض جدول I-1 تحولات الكثافة بدلالة درجة الحرارة.

100	25	10	4	0	T°C
0.95938	0.99707	0.99973	1.00000	0.99987	الكثافة Kg.dm ⁻³

جدول I-1 علاقة كثافة الماء بدرجة الحرارة

2- الخصائص الحرارية:

يعتبر الماء أساساً لقياس الحرارة النوعية للأجسام الصلبة أو السائلة أو الغازية، وذلك لأن غرام واحد من الماء يحتاج إلى حريه واحدة ليرتفع درجة حرارته من 14°C إلى 15°C. و يسمى هذا المقدار من الحرارة بحرارة الماء النوعية. ويتميز بخاصتين هما:

- السعة الحرارية 4.18KJ/Kg.°C (1 Kcal/Kg.°C) عند 0°C.
- الحرارة الكامنة لانصهار 330 KJ.Kg⁻¹ ومن أجل تبخر 2250 KJ.Kg⁻¹ عند ضغط جوي و. 100° C

3- درجة الغليان:

تعتبر درجة غليان الماء شاذة و جد عالية بالنسبة لمواد أخرى هيدروجينية (HCl ، H₂S) حوالي 100° C، هذا الشذوذ ناتج عن وجود روابط هيدروجينية بين جزيئات الماء السائل.

4- الكتلة الحجمية و الحجم الكتلي :

الكتلة الحجمية للماء تكون أعظمية في درجة حرارة 4°C، كما تبين بعض النتائج في

الجدول I-2 [1].

20	15	4	T°C
0.998259	0.999160	1.000000	كتلة حجمية g/cm ³
1.001744	1.00841	1.000000	حجم الكتلي cm ³ /g

جدول I-2 تغير القيمة الكتلة الحجمية والحجم الكتلي مع

درجة الحرارة

5- اللزوجة:

تعبر اللزوجة عن مقاومة السائل للحركة. حيث تنخفض اللزوجة و تصبح ضعيفة جداً عند ارتفاع درجة الحرارة. يبين الجدول I-3 بعض القيم [1]. تزداد اللزوجة عند وجود أملاح معدنية.

30	20	10	5	0	T°C
0.881	1.007	1.301	1.523	1.797	اللزوجة mPa.s

جدول I-3 معامل اللزوجة بدلالة درجة الحرارة

mPa.s (ميلي باسكال .ثا)

6- التوتر السطحي:

يعرف التوتر السطحي بأنه الطاقة الحرة الإضافية في وحدة السطوح. أو العمل اللازم لتشكيل وحدة السطوح و رمزه σ . يتناقص خطياً بارتفاع درجة الحرارة حتى يصبح معدوماً عند درجة حرارة معينة T_c تسمى درجة الحرارة الحرجة وذلك تبعاً للعلاقة التالية:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad n = 1$$

$$\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 0.073 \text{ N/m في } 18^\circ \text{C}$$

$$= 0.0525 \text{ N/m في } 100^\circ \text{C}$$

I-3-ب الخصائص الضوئية و الكهربائية:

1- الخصائص الضوئية :

تتعلق شفافية الماء بالطول الموجي و الإشعاع الذي يعبره. من بين الخصائص الضوئية للماء:

- شفافيته للضوء UV.
- عدم امتصاصه للون الأزرق، هذا ما يفسر اللون الأزرق للماء.

هذه الخصائص الضوئية تستعمل في مراقبة فعالية معالجة التصفية.

2- الخصائص الكهربائية:

■ الناقلية الكهربائية:

يعتبر الماء من النواقل الضعيفة جداً للكهرباء، ولكن المواد المنحلة فيه خاصة الأملاح المعدنية، تؤدي إلى ارتفاع تلك الناقلية. إن الحصول على ماء معدوم الناقلية تعتبر عملية مستحيلة من الناحية التجريبية و أكثر العينات نقاوة أعطت ناقلية قدرها $4.2 \times 10^{-6} S/m$ في $20^\circ C$ توافق $23.8 m\Omega/cm$ [4]. تستعمل هذه الخاصية من أجل مراقبة نوعية الماء.

■ السماحية الكهربائية (ثابت العزل الكهربائي):

يعبر ارتفاع السماحية الكهربائية عن قدرة الماء على تشريد المركبات، حيث أن أفضل طريقة للحكم على قدرة التشرد للمختلف المحاليل هي معرفة سماحتها الكهربائية. فالسماحية الكهربائية هي مقدار يبين عدد المرات التي تكون فيها قوى التأثير المتبادل بين شحنتين في وسط ما اقل مما عليه في الفراغ، وكذلك لها علاقة وطيدة مع استقطاب الجزيئات حيث ارتفاع قيمتها يؤدي إلى زيادة عزم ثنائي القطب في جزيء الماء. تتأثر السماحية الكهربائية بالمتغيرات الترموديناميكية المذكورة سابقاً كدرجة الحرارة و الضغط حيث أن تغيراً صغيراً فيه يؤدي إلى تغير في الكثافة. و التي بدورها تؤثر على السماحية الكهربائية. كما أنها تتأثر بالناقلية الكهربائية.

تحدد السماحية ϵ للوسط بالعلاقة التالية:

$$\epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon$$

حيث ϵ_r : السماحية النسبية.

$$\epsilon_0 : \text{السماحية الكهربائية في الفراغ تساوي } 8.85 \times 10^{-12} C^2 / N.m^2$$

وتعرف السماحية ϵ_r علي أنها السماحية السكونية عندما يكون التواتر يساوي الصفر، عندما يكون الحقل الكهربائي بين طرفي مكثف مائي معدوماً وتقدر قيمتها بـ 78.4 عند $25^\circ C$.

عند تطبيق حقل كهربائي تتناقص السماحية مع زيادة في التوترات حتى تصبح قيمتها في مجال التوترات العالية $\nu=10^{14}\text{Hz}$ تساوي 1.78. وتسمى بالسماحية الضوئية.

وخلاصة الفصل أن للماء خصائص فيزيائية مهمة، وهي مرتبطة مع بعضها. ومن بينها السماحية الكهربائية التي يمكن حسابها نظرياً و تجريبياً. في الفصل الموالي سنتعرف على النظرية الكلاسيكية للسوائل التي تعد من أهم النظريات المستعملة في تحديد الخصائص السكونية التي يمكن بواسطتها إيجاد السماحية السكونية.

المراجع

- [1] M.S.Ouali, "*cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux*", Office des publications universitaires, 2001.
- [2] Claude K .W .Friedli , "*Chimie générale pour ingénieur*", Presses 2002.
- [3] M.Cavalleri , "*Local Structure of Hydrogen-Bonded Liquids*", stockholm University 2004.
- [4] Degrémont, "*water treatment hand book*", volume1 Malmaison Cedex, France, 1991.
- [5] Hubert H.Girault, "*Eletrochimie physique et analytique*", Presses 2001.
- [6] M. Tanner Dekan , "*A Contribution to the Understanding of Percolation Phenomena in Binary Liquids*", Basel University 2004.

في هذا الفصل سنتطرق إلى النظرية الكلاسيكية للسوائل. و التي تعرف أهم الخصائص السكونية لحساب متغيرات ترموديناميكية و دوال الارتباط كدالة التوزيع الزوجية في السوائل و المواع المكثفة. و التي بها يمكن تحديد عدة خصائص فيزيائية.

1-II النظرية الكلاسيكية للسوائل :

بإهمال التفاعلات بين الجزيئات الذرية الضمنية في الميكانيك الكوانتي [1][2]، أين يمكن الكلام عن سائل كلاسيكي بحيث التفاعلات بين الجزيئات يمكن أن تعالج بطريقة كلاسيكية بحتة، هذا التقريب جيد من أجل سوائل ذرية إذا كان عدد الذرات كبير و درجة الحرارة ذات مقدار عالي، الأرجون (Argon) سائل يمكن علاجه كلاسيكيا بينما لا يمكن علاج الهليوم (helium) [1]. يمكن إهمال الميكانيك الكوانتي الذي إذا كان الطول الموجي Broglie $d \ll \Lambda_B$ حيث Λ_B تعطى بـ [1][2][3].

$$\Lambda_B = \sqrt{\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}} \quad (1-II)$$

▪ $\beta = \frac{1}{k_\beta T}$ حيث k_β ثابت بولتزمان (the Boltzmann constant)

$$k_\beta = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$$

▪ m كتلة الجزيء

▪ T درجة الحرارة

▪ d فاصل المتوسط بين الجزيئات (في سائل عادي هو من رتبة قطر الذرات)

▪ h ثابت بلانك (the Planck constant) $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

تبدأ هذه النظرية من تحديد كمون تفاعل الجذب بين الجزيئات في السائل $v(r^N)$ ، حيث $r^N = \{r_1, r_2, \dots, r_N\}$ إحداثيات مواضع N جزيء في نظام و كمون الجذب بين الجزيئات يشمل كل التفاعلات المهمة. مثل قوى كولوم (coulomb) بين الإلكترونات و الأيونات الذرات. يعطى هاملتون النظام $H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ ، مجموع الطاقة الحركية و الطاقة الكامنة لـ N جزيء بـ:

$$H(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = K_N(\vec{p}^N) + V_N(\vec{r}^N) \quad (2-II)$$

حيث الطاقة الكامنة لتفاعلات جسمين من $\frac{1}{2}N(N-1)$ هي [5]:

$$V(r_1, \dots, r_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} v(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(r_{ij}) \quad (3-II)$$

حيث $r_{ij} = |r_i - r_j|$ المسافة بين جزيئات i و j. و تكون تفاعلات كروية التناظر [4].
مثلا كمون الجذب الزوجي Lennard-Jones للسائل بسيط، كما الأرخون هو [3]:

$$v(r) = 4\pi\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{LJ}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{LJ}} \right)^6 \right] \quad (4-II)$$

حيث σ_{LJ} القطر الذري و ϵ ثابت.

1-II دالة التوزيع الزوجية (التوزيع القطري):

نعتبر سائل مركب من N جزيئات متماثلة في الحجم الكلي v و درجة الحرارة T .
تعطى كثافة الاحتمال عند التوازن بـ:

$$f_0^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{\exp[-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)]}{N! h^{3N} Q(v, T)}$$

$$f_0^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \left(\frac{1}{h}\right)^{3N} \exp[-\beta K_N(\vec{p}^N)] \frac{\exp[-\beta V_N(\vec{r}^N)]}{Z(v, T)} \quad (5-II)$$

حيث Q_N هي دالة التقسيم.

$$Q_N = \frac{Z_N(v, T)}{N! \Lambda^{3N}} \quad (6-II)$$

و Z_N هي تكامل أشكال.

$$Z_N = \int \exp[-\beta V(\vec{r}^N)] dr^N \quad (7-II)$$

احتمال وجود الجزيء (1) في حجم dr_1 عند r_1 والجزيء (2) في dr_2 عند r_2 والجزيء (n) في dr_n عند r_n هو:

$$P_N^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1, \dots, dr_N = \frac{1}{Z_N} \exp[-\beta V_N(r_1, \dots, r_N)] dr_1, \dots, dr_N \quad (8-II)$$

كثافة الاحتمال $P_n^{(N)}$ نحصل عليها بتكامل (8-II):

$$P_N^{(n)}(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{Z_N} \int \exp[-\beta V_N(r_1, \dots, r_N)] dr_1, \dots, dr_N \quad (9-II)$$

بتطبيق شروط الاستنظام على احتمال $P_n^{(N)}$ نحصل [5][3]:

$$\int_v \dots \int P_N^{(N)}(r_1 \dots r_N) dr_1 \dots dr_N = 1 \quad (10-II)$$

كثافة n جسيم تحدد كما يلي:

$$\rho_N^{(n)}(r_1 \dots r_N) = \frac{N!}{(N-n)!} P_N^{(N)}(r_1 \dots r_N)$$

$$\rho_N^{(n)}(r_1 \dots r_N) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{z_N} \int_v \dots \int \exp[-\beta V_N(r_1 \dots r_N)] dr_1 \dots dr_N$$

(11-II)

$\rho_n^{(N)}(r^n) dr_1 \dots dr_N$ هي احتمال وجود أي جزيء من N جزيء في حجم عنصري dr_1 عند r_1 وآخر في dr_2 عند r_2 وآخر في dr_n عند r_n ، معامل $\frac{N!}{(N-n)!}$ هو عدد أشكال المسافة المختارة لـ n جزيء من مجموعة N جزيء تكون مستنظمة.

$$\int \rho_N^{(n)}(\vec{r}^n) d\vec{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (12-II)$$

عند n=1

$$\int \rho_N^{(1)}(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (13-II)$$

من أجل سائل متجانس، تكتب الكثافة كما يلي:

$$\rho_N^{(1)}(r) = \frac{N}{V} = \rho \quad (14-II)$$

دالة التوزيع $g_N^{(n)}(\vec{r}^n)$ لـ n جزيء تحدد بالعلاقة التالية:

$$g_N^{(n)}(\vec{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\vec{r}^n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(r_i)} \quad (15-II)$$

من أجل نظام متجانس.

$$\rho_N^{(n)}(\vec{r}^n) = \rho^n g_N^{(n)}(\vec{r}^n) \quad (16-II)$$

عموما دالة التوزيع n جزيء تحدد بكثافة احتمال $P_N^{(n)}(\vec{r}^n)$ كما يلي:

$$g_N^{(n)}(\vec{r}^n) = V^{-n} P_N^{(n)}(\vec{r}^n) \quad (17-II)$$

والأكثر استعمالا هي دالة التوزيع الزوجية [3][5]:

$$g_N^{(2)}(r_1, r_2) = g_N^2(r) = V^{-2} P_N^{(2)}(r^2) \quad (18-II)$$

إذا كان النظام متجانساً و موحد الخواص فإن (18-II) تصبح [6]:

$$g_N^{(2)}(r_1, r_2) = g(|r_1 - r_2|) \quad (19-II)$$

الدوال $g(r)$ تسمى دوال التوزيع القطرية.

الكمية $N(r)dr$ تمثل عدد ذرات أو الجزيئات الموجودة في مسافة ما بين r و $r+dr$ و تعطى

بـ:

$$N(r)dr = 4\pi r^2 g(r)dr \quad (20-II)$$

العدد المتوسط للجزيئات الموجودة في كرة شعاعها R يعطى بالعلاقة التالية:

$$n(R) = \int_0^R N(r)dr = 4\pi\rho \int_0^R g(r)r^2dr \quad (21-II)$$

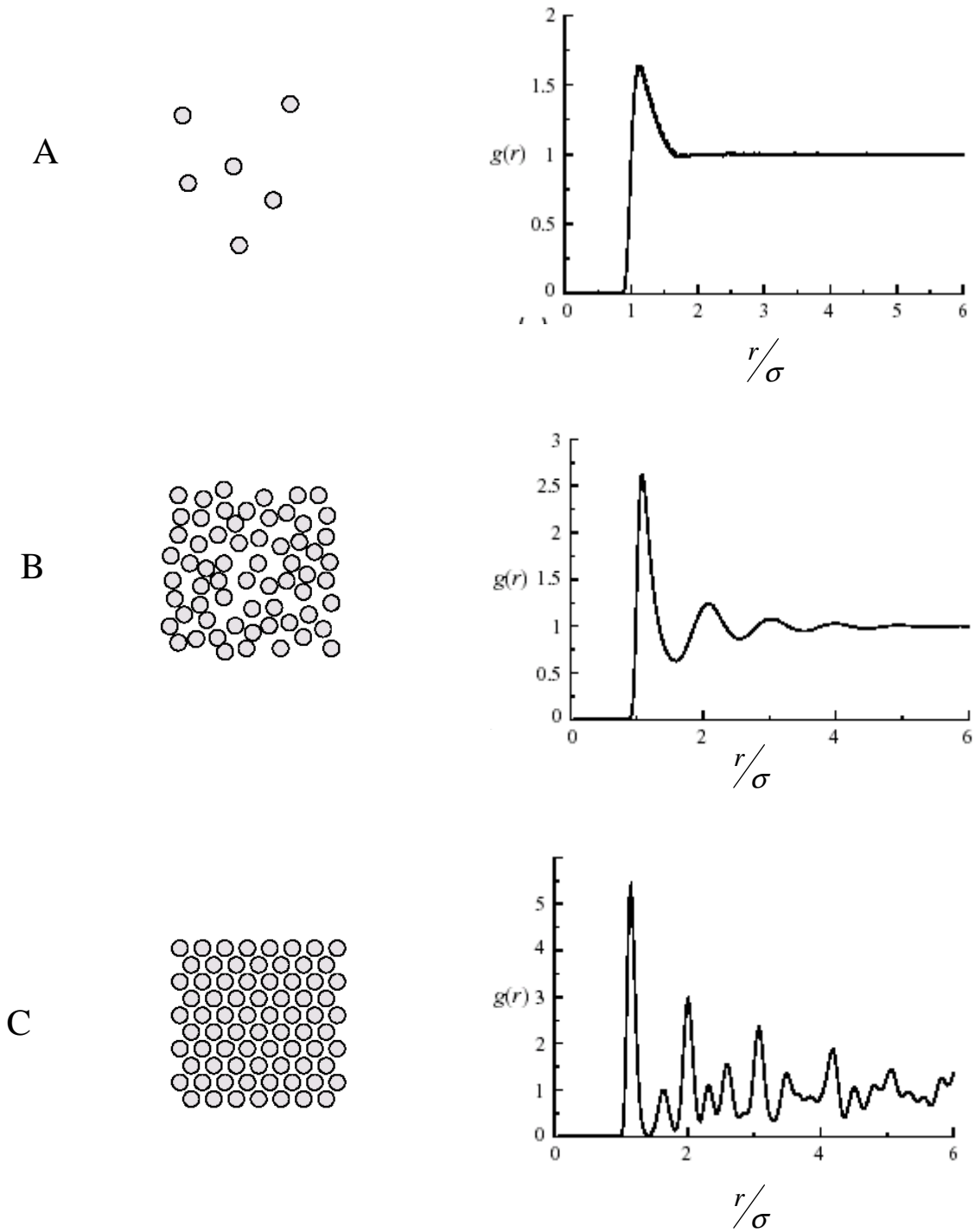
في حالة $g(r) \leftarrow 1$ عندما $r \leftarrow 1$ نجد علاقة تربط بين $h(r)$ دالة الارتباط الكلي و $g(r)$

هي:

$$g(r) = h(r) - 1 \quad (22-II)$$

تصف $h(r)$ ارتباط بين جزيئين و تؤول $h(r)$ إلى الصفر عندما يبتعد الجزيئين عن بعضهما عندما تؤول r إلى الملا نهاية.

دالة التوزيع نموذج خاص للسائل يمكن تحديدها بعدة طرق منها محاكاة الحاسوب مثلا طريقة محاكاة الديناميكية الجزيئية أو بواسطة **Monté Carlo**. و أخرى تجريبية بانعراج الأشعة السينية أو النيترونية. يبين الشكل II-1 دالة التوزيع الزوجية في الحالة الغازية، الصلبة و السائلة باستعمال طريقة محاكاة الديناميكية الجزيئية للكمون **Lennard-Jones** [7].



الشكل 1-II دالة التوزيع الزوجية من أجل (A) غاز، (B) سائل، (C) صلب

■ علاقة $g(r)$ بالترموديناميك:

الطاقة الداخلية و الضغط P يمكن حسابهما بواسطة دالة التوزيع الزوجية $g(r)$ و الكمون $v(r)$ في سائل. الطاقة الكامنة المتوسطة يمكن أن نكتبها كما يلي:

$$\begin{aligned} \frac{U}{N} &= \frac{1}{N} \langle V_N(\vec{r}^N) \rangle = \frac{1}{N Z_N} \int e^{-\beta V_N(\vec{r}^N)} \left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum v(r_{ij}) \right) d\vec{r}^{3N} \\ &= \frac{(N-1)}{2} \int \int v(r_{12}) \left(\frac{1}{Z_N} \int e^{-\beta V_N(\vec{r}^N)} d^3 r_3 \dots d^3 r_N \right) d^3 r_1 d^3 r_2 \\ &= \frac{(N-1)}{2V^2} \int \int v(r_{12}) g_N^{(2)}(|r_1 - r_2|) d^3 r_1 d^3 r_2 \\ &= \frac{(N-1)}{2V} \int v(r_{12}) g(r_{12}) d^3 r_{12} \\ &= \frac{1}{2} \rho \int v(r_{12}) g(r_{12}) d^3 r_{12} \\ \frac{U}{N} &= 2\pi\rho \int v(r) g(r) dr \end{aligned} \quad (23-II)$$

الطاقة الداخلية هي مجموع متوسط الطاقة الحركية $\frac{3}{2} k_{\beta} T$ والطاقة الكامنة [5] [3] وتعطى بـ:

$$\frac{\beta U_{tot}}{N} = \frac{3}{2} + 2\pi\rho\beta \int_0^{\infty} g(r)v(r)r^2 dr \quad (24-II)$$

و الضغط [5]:

$$\begin{aligned} PV &= Nk_{\beta} T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i V_N(\vec{r}^N) \right\rangle \\ \frac{\beta P}{\rho} &= 1 - \frac{\beta}{3N Z_N} \int \exp(-\beta V_N(\vec{r}^N)) \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i V_N(\vec{r}^N) d^3 r^N \end{aligned}$$

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{2}{3} \pi \rho \beta \int_0^{\infty} g(r) r^3 \frac{dv(r)}{dr} dr \quad (25-II)$$

وعلاقة $g(r)$ مع الانضغاطية ايزوتارم χ_T هي:

$$\begin{aligned} \chi_T &= \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right) \\ &= 1 + \rho \int [g(r) - 1] dr^3 \end{aligned}$$

$$\chi_T = \rho k_{\beta} T \quad (26-II)$$

3-II معادلة Ornstein- Zernike :

من أجل وصف الارتباط بين مواضع جزيئين لسائل في نظام موحد الخواص، وجد Ornstien-Zernike (1916) دالة تسمى دالة الارتباط المباشر $c(r)$ التي تحدد بالعلاقة [9] [10] :

$$h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho^{(1)} \int c(\vec{r}_1, \vec{r}_3) h(\vec{r}_3, \vec{r}_2) d^3 r_3 \quad (27-II)$$

الارتباط غير المباشر + الارتباط مباشر = الارتباط الكلي

من أجل سائل موحد الخواص و متجانس $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ [9] تعطى علاقة الارتباط بـ:

$$\begin{aligned} h(r) &= c(r) + \rho \int c(r') h(\vec{r} - \vec{r}') d^3 r' \\ h(r) &= c(r) + \rho c * h \end{aligned} \quad (28-II)$$

حيث (*) ترمز لعامل تطور. ثم يمكن تحويل $h(r)$ بواسطة تحويل فورييه إلى:

$$\begin{aligned}
 h(k) &= \int d^3 \vec{r} e^{i\vec{k}\vec{r}} h(r) \\
 &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty h(r) r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta) e^{ikr \cos(\theta)} \\
 h(k) &= 4\pi \int_0^\infty r^2 \left(\frac{\sin(kr)}{kr} \right) h(r) dr \quad (29-II)
 \end{aligned}$$

و تصبح المعادلة (28-II) بعد تحويل فورييه:

$$\hat{h}(k) = \hat{c}(k) + \hat{c}(k) \hat{h}(k) \quad (30-II)$$

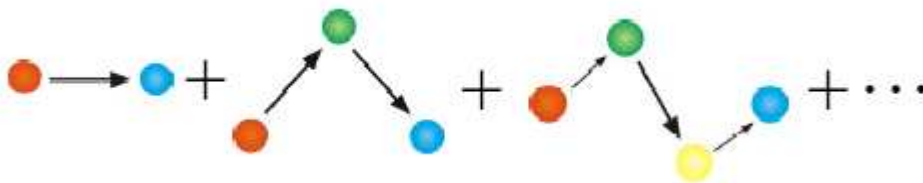
حيث $\hat{h}(k) = \rho h(k)$ و $\hat{c}(k) = \rho c(k)$

$$\hat{h}(k) = \frac{\hat{c}(k)}{1 - \hat{c}(k)} \quad (31-II)$$

نشرح فيزيائيا الدالة $h(r)$ على أنها الارتباط الكلي بين جزئين (1) و (2) هو مجموع الارتباط المباشر، وجميع الارتباطات غير المباشرة بين 1 و 2. و هي عبارة عن حزمة تداخلات متزايدة:

$$\begin{aligned}
 h(1,2) &= c(1,2) + \int \rho^{(1)}(3) c(1,3) c(3,2) d^3 \\
 &+ \int \rho^{(1)}(3) \rho^{(1)}(4) c(1,3) c(3,4) c(4,2) d^3 d^4 + \dots
 \end{aligned}$$

يمكن تمثيلها هندسيا كما يلي:



5-II عامل البنية السكوني:

عامل البنية السكوني $S(k)$ يمكن قياسه تجريبيا بانتشار النيوترونات، وحسابيا بتحويل فورييه للدالة التوزيع القطرية $g(r)$.

تحدد الكثافة الميكروسكوبي للجزيئات عند النقطة ما كما يلي [3]:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \quad (32-II)$$

وبتحويل فورييه تصبح:

$$\begin{aligned} \rho_k &= \int \exp(i\vec{k}\vec{r}) \rho(r) d\vec{r} \\ &= \sum_{i=1}^N \exp(i\vec{k}\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (33-II)$$

نعرف عامل البنية السكوني $S(k)$ بالكثافة الجزيئات ρ_k كما يلي [6]:

$$S(k) = \frac{1}{N} \langle \rho_k \rho_{-k} \rangle \quad (34-II)$$

ويرتبط بالدالة التوزيع $g(r)$:

$$S(k) = 1 + \rho \int d\vec{r} \exp(-i\vec{k}\vec{r}) [g(r) - 1] \quad (35-II)$$

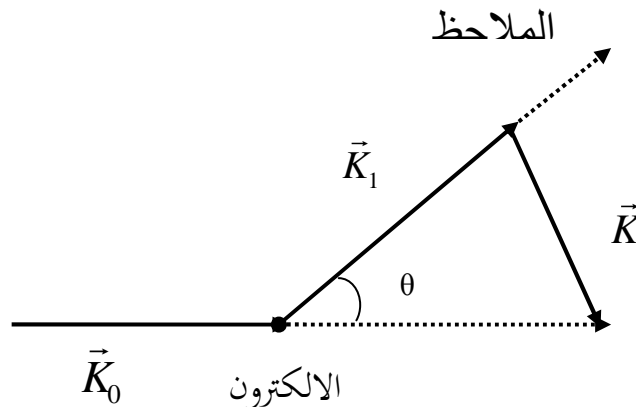
ويمكن حسابه أيضا بعامل البنية الديناميكي $S(k, \omega)$ من أجل السوائل:

$$S(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega S(k, \omega) \quad (36-II)$$

يمكن قياس $S(k)$ تجريبيا بانتشار المرن الفوتونات أو النيوترونات (Soper, 1997) [12]، (Bellissent-Funel Tassaing 2000)، خصوصا بالانتشار أشعة-X (Hura, 2000) التي

تتميز بطول موجي λ (من رتبة 1\AA) و الذي يوافق طاقة الفوتون $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 10^4\text{ev}$. و هي كبيرة جداً مقارنة مع الطاقة الحركية المتوسطة في السائل ($k_B T = 10^{-1}\text{ev}$).

نعتبر موجة مستوية من شكل $a_0 e^{i\vec{k}\vec{r}}$ ، واردة على عينة سائلة تحتوي على N ذرة من العدد الذري Z ؛ حيث $I_0 = |a_0|^2$ هي الشدة الواردة. و ينحرف الإشعاع المنعرج (المنتشرة) بزاوية θ بالنسبة للاتجاه الورد بسبب عن التفاعل إلكترونات-ذرات، يبين الشكل II-2 هندسية الظاهرة.



الشكل II-2 هندسية الانتشار

سعة موجة منتشرة بالإلكترون عند المبدأ هي :

$$A_0(\theta) = a(\theta) \frac{\exp(i|\vec{k}|r)}{r} \quad (37-II)$$

\vec{k}_1 هو شعاع الموجة المنتشرة والعامل $a(\theta)$ المتعلق باستقطاب الحزمة الواردة الذي يعطي بشكل توماس Thomson:

$$a(\theta) = \frac{a_0 e^2}{mc^2} \cos \theta \quad \text{شعاع الاستقطاب في مستوي الانتشار}$$

$$a(\theta) = \frac{a_0 e^2}{mc^2} \quad \text{شعاع الاستقطاب المتعامد على مستوي الانتشار}$$

نرمز بـ \vec{r}_i موضع شعاع الذرة i ($1 \leq i \leq N$) و $\vec{r}_i^{(n)}$ موضع إلكترون ($1 \leq i \leq Z$) الذرة و نشير إلى \vec{k} شعاع الانتشار:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$$

سعة الموجة المنتشرة تعطى بـ:

$$A_i^{(n)}(\theta) = a(\theta) \frac{\exp\left[i \left| \vec{k}_1 \right| r\right]}{r} \exp(i \vec{k} \vec{r}_i^{(n)}) \quad (38-II)$$

و بما أن انتشار مرن فإن $\left| \vec{k}_0 \right| = \left| \vec{k}_1 \right|$ إذن [3][6]:

$$\left| \vec{k} \right| = 2 \left| \vec{k}_0 \right| \sin\left(\frac{1}{2} \theta\right) \quad (39-II)$$

من اجل طول الموجة الواردة، السعة المنتشرة بـ i ذرة هي مجموع سعات المنتشرة لـ Z إلكترون:

$$A_i(\theta) = a(\theta) \frac{\exp\left[i \left| \vec{k}_1 \right| r\right]}{r} \sum_{n=1}^Z \exp(i \vec{k} \vec{r}_i^{(n)})$$

$$A_i(\theta) = a(\theta) \frac{\exp\left[i \left| \vec{k}_1 \right| r\right]}{r} \exp(i \vec{k} \vec{r}_i) \sum_{n=1}^Z \exp(i \vec{k} (\vec{r}_i^{(n)} - \vec{r}_i)) \quad (40-II)$$

علما أن $\vec{r}_i^{(n)} - \vec{r}_i$ هي موضع n إلكترون في ذرة i بالنسبة للأنوية. السعة الكلية للموجة المنتشرة بالنسبة للسائل هي مجموع.

$$A(\theta) = \sum_{i=1}^N A_i(\theta)$$

تعطى شدة الإشعاع المنتشرة بزاوية θ بمتوسط مربع السعة الكلية بالعلاقة التالية:

$$I(\theta) = \left\langle |A(\theta)|^2 \right\rangle = \frac{\left\langle a^2(\theta) \right\rangle}{r^2} NS(k) F(k) \quad (41-II)$$

حيث $\langle a^2(\theta) \rangle$ هي متوسط على حالي استقطاب تعطى بـ:

$$\langle a^2(\theta) \rangle = \frac{a_0^2 e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (42-II)$$

F(k) هو معامل الشكل

$$F(k) = \left\langle \left| \sum_{i=1}^z \exp(ik(\vec{r}_i^{(n)} - \vec{r}_i)) \right|^2 \right\rangle_Q \quad (43-II)$$

Q يرمز إلى الكمية المتوسطة. S(k) عامل البنية السكوني يحدد بالقيمة المتوسطة كما يلي:

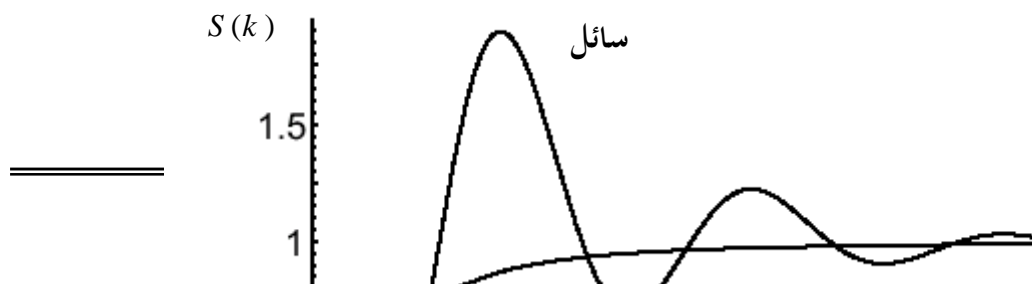
$$S(k) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{i=1}^z \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_i) \right|^2 \right\rangle \quad (44-II)$$

الشدة الكلية من اجل N ذرة مرتبطة في سائل تكتب على الشكل التالي:

$$I = NI_1 S(k) \quad (45-II)$$

حيث $I = \frac{\langle a^2(\theta) \rangle}{r^2} F(k)$ هي الشدة المنتشرة بذرة واحدة

والشكل II-3 يمثل عامل البنية السكوني في الحالة السائلة و الغازية [13]





k

الشكل II-3 عامل البنية السكوني للحالة الغازية والسائلة

عامل البنية الجزيئي:

نعتبر نظام يحتوي على n نوع من الجزيئات و N_γ جزيء من كل نوع، إذا كان العدد الكلي للجزيئات هو N ، الكسر المولي (أو عدد التركيز) هو $x_\gamma = \frac{N_\gamma}{N}$ عامل الكثافة الجزيئي $\rho^\gamma(r)$ ، فإن تحويل فورييه ρ_k^γ هو:

$$\rho^\gamma(r) = \sum_{i=1}^{N_\gamma} \delta(r - \vec{r}_i) \quad 1 \leq \gamma \leq N \quad (46-II)$$

$$\rho_k^\gamma = \sum_{i=1}^{N_\gamma} \exp(ik\vec{r}_i) \quad (47-II)$$

نحدد $\frac{n(n+1)}{2}$ دالة التوزيع الزوجية $g_{\mu}(r)$ ؛ الدالة $g_{\mu}(r)$ هي احتمال وجود الجزيء للنوع μ و الجزيء للنوع γ في المسافة r ، ودالة الارتباط الكلية الموافقة هي:

$$h_{\mu}(r) = g_{\mu}(r) - 1 \quad (48-II)$$

و عامل البنية الجزيئي يحدد بـ:

$$S_{\gamma\mu}(k) = \frac{1}{\sqrt{N_\gamma N_\mu}} \langle \rho_{\vec{k}}^{(\gamma)} \rho_{-\vec{k}}^{(\mu)} \rangle \quad (49-II)$$

$$= \delta_{\gamma\mu} + (x_\gamma x_\mu)^{1/2} \hat{h}_{\gamma\mu}(k)$$

حيث

$$\hat{h}_{\gamma\mu}(k) = \rho h_{\gamma\mu}(k)$$

$$= \rho \int \exp(i\vec{k}\vec{r}) d\vec{r} (g_{\gamma\mu}(r) - 1) \quad (50-II)$$

ويمكن تعميم علاقة Zerniker-Ornstein من اجل مواع صافية بإدخال $\frac{n(n+1)}{2}$ دوال

ارتباط مباشرة $c_{\gamma\mu}(r)$ ، $\frac{n(n+1)}{2}$ معادلات تربط بين $\hat{h}_{\gamma\mu}(k)$ و $\hat{c}_{\gamma\mu}(k)$ [3] [11]:

$$\hat{h}_{\gamma\mu}(k) = \hat{c}_{\gamma\mu}(k) + \sum_{\lambda=1}^2 x_\lambda \hat{h}_{\gamma\lambda}(k) \hat{c}_{\lambda\mu}(k) \quad (51-II)$$

إذا كانت الذرات المتفاعلة بـ $\frac{n(n+1)}{2}$ كمون لجسمين $v_{\gamma\mu}(r)$ فإن الطاقة الداخلية و الضغط يمكن حسابهما بـ $g_{\gamma\mu}(r)$ [14]:

$$\frac{\beta U}{N} = \frac{\beta \rho}{2} \sum_\gamma \sum_\mu x_\gamma x_\mu \int v_{\gamma\mu}(r) g_{\gamma\mu}(r) d^3 r \quad (52-II)$$

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\beta \rho}{6} \sum_\gamma \sum_\mu x_\gamma x_\mu \int r v_{\gamma\mu}'(r) g_{\gamma\mu}(r) d^3 r \quad (53-II)$$

في حالة خاصة خليط من n نوع للكرات الصلبة للقطر d_γ .

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \frac{2\pi\rho}{3} \sum_\gamma \sum_\mu x_\gamma x_\mu d_{\gamma\mu}^3 g_{\gamma\mu}(d_{\gamma\mu}) \quad (54-II)$$

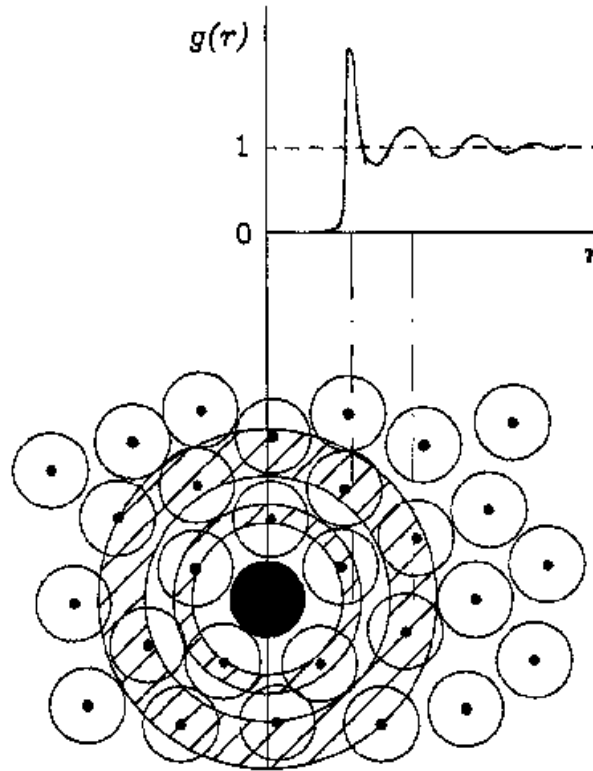
$$d_{\gamma\mu} = \frac{d_\gamma + d_\mu}{2} \quad \text{مع}$$

في حالة خليط ثنائي (n=2) إذن عامل البنية يتميز بثلاث عوامل بنية جزيئية و هي:

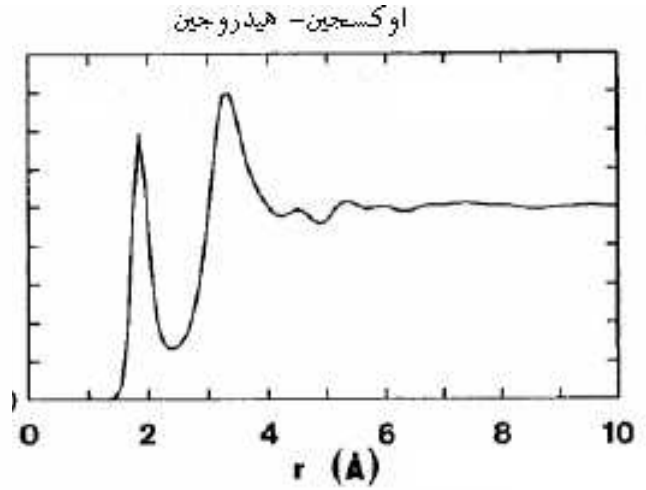
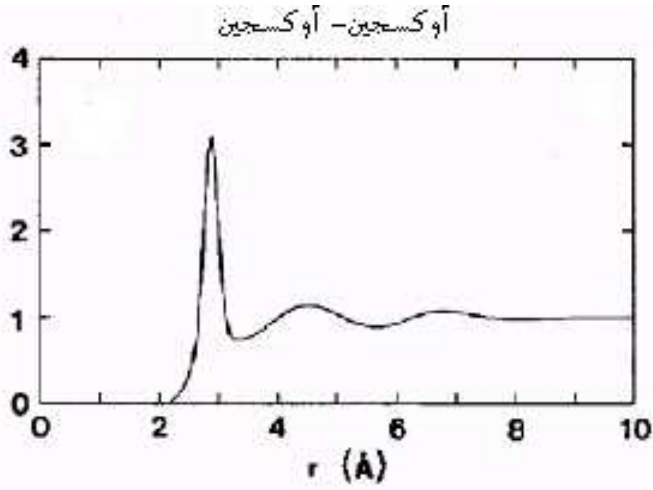
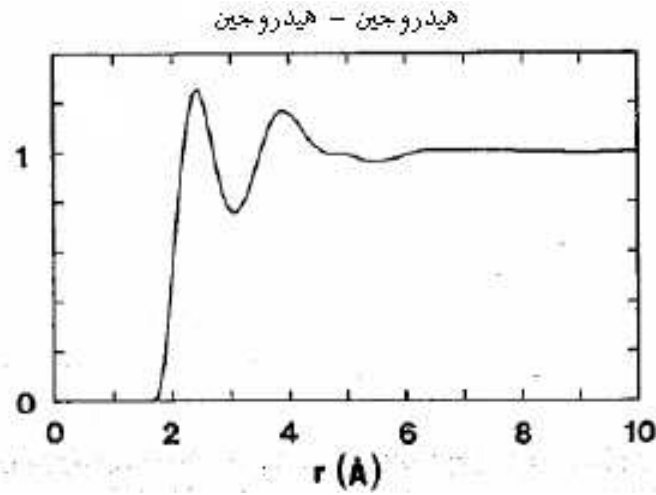
$$S_{11}(k), S_{12}(k) \cong S_{21}(k), S_{22}(k) \quad (55-II)$$

6-II دالة التوزيع القطرية للماء:

يقاس عامل البنية للماء السائل بالأشعة X تجريبيا و نظريا عبارة عن توفيقه خطية لتحويلات فورييه لدوال التوزيع الذرية الثلاث $g_{OH}(r)$ ، $g_{OO}(r)$ و $g_{HH}(r)$ بما أن الذرات الأوكسجين لها إلكترونات أكثر من الذرات الهيدروجين (و التي يحدث بها التأثير المتبادل بين الفوتونات X)، فإن الدالة الأساسية في الدراسة هي الدالة $g_{OO}(r)$. و منحنى هذه الأخيرة فيه ذروة أولى تعبر عن المسافة بين جزيئين (بين ذرتي أوكسجين متقاربتين) $r_1=2.85 \text{ \AA}$ و ذروة ثانية عند $r_2=4.5 \text{ \AA}$ ، كما مبين في الشكل التالي.



يبين الشكل 4-II دوال التوزيع القطرية للماء عند درجة الحرارة $T=298K^0$ [15].



الشكل II-4 دوال التوزيع القطرية للجزيء للماء

7-II دالة السماحية السكونية :

تعتبر السماحية عن توزيع الشحن الكهربائية في المادة. وعند تسليط حقل كهربائي على هذه الأخيرة فإن للاستقطاب P علاقة بالسماحية السكونية تعطى بالعلاقة التالية [16]:

$$P_{\alpha}(r) = \frac{1}{4\pi} \int \sum_{\beta} (\epsilon_{\alpha\beta}(r, r') - \delta_{\alpha\beta}) E_{\beta}(r', t') \quad (56-II)$$

$$\alpha, \beta = x, y, z$$

حيث $\epsilon_{\alpha\beta}(r, r')$ هي استجابة السماحية، إذا كان النظام موحد الخواص استجابة السماحية تكون لديها مركبتين طولية و عرضية وتعطى بـ:

$$\epsilon_{\alpha\beta}(k) = \frac{k_{\alpha}k_{\beta}}{k^2} \epsilon(k) + \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_{\alpha}k_{\beta}}{k^2} \right) \epsilon_{\perp}(k) \quad (57-II)$$

حيث $\epsilon(k)$ المركبة الطولية $\epsilon_{\perp}(k)$ المركبة العرضية.

وحسب نظرية الترجحات (ملحق 1) للاستجابة، نعرف دالة السماحية بـ:

الاستجابة الطولية: [17]

$$1 - \frac{1}{\epsilon(k)} = \chi_{\rho\rho}(k) = \frac{4\pi}{Vk_{\beta}T} S_{\rho\rho}(k) \quad (58-II)$$

$$S_{\rho\rho}(k) = \frac{\langle \rho(k) \rho^*(k) \rangle}{k^2} \quad (59-II)$$

$$\rho(k) = \sum_j \sum_{\alpha} q_{\alpha} e^{-ik(r_j + \delta r_{\alpha j})} \quad (60-II)$$

الاستجابة العرضية:

$$\epsilon_{\perp}(k) - 1 = \chi_{\perp pp}^{\perp}(k) = \frac{4\pi}{Vk_{\beta}T} S_{\perp pp}^{\perp}(k) \quad (61-II)$$

$$S_{\perp pp}^{\perp}(k) = \langle P_{\perp}(k) P_{\perp}^*(k) \rangle \quad (62-II)$$

$$P_{\perp}(k) = \sum_j p_j = \sum_j \sum_{\alpha} q_{\alpha} \delta r_{\alpha j} \int_0^1 ds e^{ik \delta r_{\alpha j}} \quad (63-II)$$

الحدود المجهرية (الميكروسكوبي) [18]:

$$\varepsilon(k=0) = 1 + \frac{4\pi}{3Vk_{\beta}T} \left(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right) \quad (64-II)$$

حيث M عزم ثنائي القطب.

في هذا الفصل عرفنا النظرية الكلاسيكية للسوائل. و التي تستعمل في الحساب النظري للسماحية الكهربائية بطرق مختلفة. و في الفصل الثالث سنتعرض لبعض هذه الطرق.

المراجع

-
-
- [1] A . J. Archer, "*Statistical Mechanics of Soft Core Fluid Mixtures*", August 2003
- [2] C. EDUARDO and N. DRAGHI, "*Transport and structural properties of aqueous solutions of organic solvents*", Tarragona, 2003
- [3] J.P.Hansen and I.R.McDonald, "*theory of simple liquids*", Academic press, 1976.
- [4] F. H. Stillinger, "*Iso-g⁽²⁾ Processes in Equilibrium Statistical Mechanics*", J. Phys. Chem.**105**(B),6592 (2001)
- [5] C.ASLANGUC, "*Physique statistique des fluids classique*", la science a paris 2005/2006
- [6] Pascal Viot, "*Physique des Liquides Et Modélisation Dynamique et Statistique des Systèmes Complexes*", Paris 2005
- [7] J.L. Barrat and J.P. Hansen, "*Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*", First published 2003
- [8] N.K.Ailawadi, "*Equilibrium theories of simple liquids*", phys.Rep.**57** (4),4(1980).
- [9] K.Dowson and G.Foffi, "*Ideal glass in attractive systems with different potentials*", J.phys.**14**,2223(2002)
- [10] J.S.Rowlinson and F.L.Swinton, "*liquide and liquid mixtures*", 3^{ed} ed Butterworth London.
- [11] M.Baus and J.P.Hansen, "*Statistical mechanics of simple coulomb systems*", phys.Rep.**59** (1),1(1980).
- [12] A.K.Soper and F.Brun M.A.Ricci, "*Site-site correlation functions of water 25 to 400°C*", J.chem.phys. **106**(1),247 (1997).
- [13] Markus H. Thoma, "*Structure Functions and Pair Correlations of the Quark-Gluon Plasma*", arXiv:hep-ph/01.2005
- [14] Enrico Matteoli and G. Ali Mzscoi, "*A simple expression for radial*
-
-

-
- distribution function of pure fluid and mixtures*", J. Phys. Chem. **103** (1995) 4672
- [15] A.K.Soper and M.G.Phillips, "*A.new,determination of the structure of water at 25 °C*", chem..phys.**107**,47(1986).
- [16] G.Sutmann, "*computer simulation of the non-local dielectric function of polar liquids: boundary conditions revisited*", Mol.phys.**96** (12),1781(1999).
- [17] P.A.Bopp,A.A.Kornyshev and G.Sutmann, "*static nonlocal dielectric function of liquid water*", Phys.Rev.letts.**76**(8),1280(1996)
- [18] D.E.Smith and A.D.J.Hagmet, "*structure and dynamics of water and aqueous solutions: The role of flexibility*", J.chem.phys, **96**(11), 8450(1992).
-

طرق إيجاد دالة السماحية السكونية عديدة و منها ما يعتمد على المحاكاة الديناميكية الجزئية. و منها ما يعتمد على التجربة و منها ما يعتمد على الحساب... سنتطرق في هذا الفصل إلى طريقة المحاكاة اعتماداً على محاكاة الديناميكية الجزئية و طريقة تقريبية مبنية على نتائج تجريبية.

1-III طريقة التقريبات من أجل $\varepsilon(k)$:

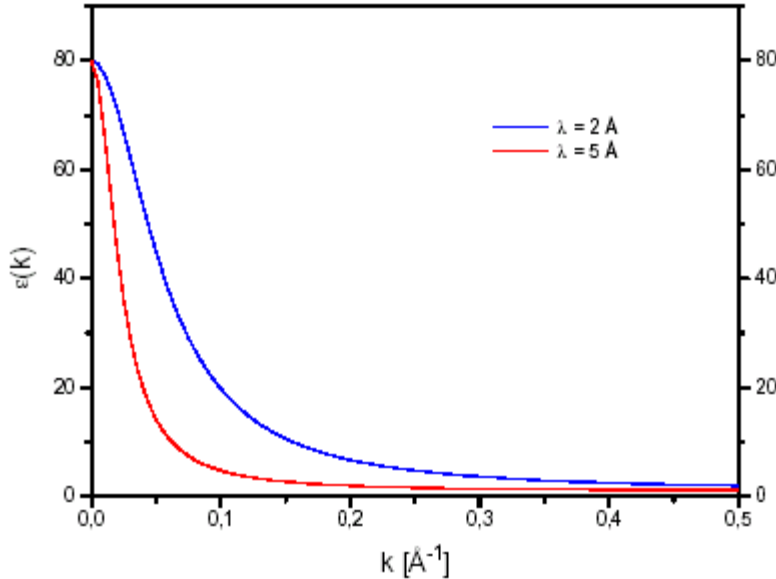
1-III-أ تقريب أحادي الصيغة :

تقريب أحادي الصيغة يعطى بشكل لوانتر البسيط [1][2]:

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon}{1 + \Lambda^2 k^2 \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\infty}}} \quad (1-III)$$

Λ طول الارتباط (من أجل الماء $\Lambda \approx 3$ إلى 5 \AA).

ε السماحية الميكروسكوبية ($\varepsilon = 78.8$ للماء) و ε_{∞} السماحية للتردد عالي ($\varepsilon_{\infty} = 1.78$ للماء)



الشكل 1-III السماحية السكونية للماء لتقريب لوانتر

والصيغة العامة:

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_* - \frac{\varepsilon_* - \varepsilon}{1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_*} \left(\frac{1 + \Lambda^2 k^2}{F(k)} - 1 \right)} \quad (2)$$

حيث

$$F(k) = 1 + \frac{Ak^2 + Bk^4}{(\alpha^2 + (\kappa - k)^2)(\alpha^2 + (\kappa + k)^2)} + \frac{Ck^2}{1 + \gamma^2 k^2} \quad (3-III)$$

ثوابت $\gamma, \kappa, \alpha, C, B, A$ في الجدول III-1 بعض النماذج المختلفة التي تعطي قيم ثوابت

$\varepsilon(k)$ للماء [1].

ε_*	$\lambda(A^{-1})$	$\kappa(A^{-1})$	$\gamma(A)$	$\alpha(A^{-1})$	C	B	A	$\varepsilon(k)$
1	0	0	0	0	0	0	0	لورانتر $\overset{\circ}{A}1 = \Lambda$
1	3	0	0	0	0	0	0	لورانتر $\overset{\circ}{A}3 = \Lambda$
∞	0	3	0.2	0.8	16-	300-	2900-	*ACFN

جدول III-1: الثوابت المستعملة للتقريب دالة السماحية السكونية من اجل الماء

*ACFN (Attard *et al.*; Chandra and Bagchi; Fonseca and Ladanyi Neumann)

III-1-ب التقريب متعدد الصيغ:

تقريب متعدد الصيغ يعطى بالعبارة التالية [1]:

$$\varepsilon(k) = \frac{\varepsilon_\infty}{1 - \sum_{i=1}^3 c_i \frac{\varepsilon_\infty}{1 + \Lambda_i^2 k^2}} \quad (4-III)$$

حيث

$$c_1 = 1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}, \quad c_2 = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon'}, \quad c_3 = \frac{1}{\epsilon'} - \frac{1}{\epsilon} \quad (5-III)$$

تتميز ثوابت السماحية بـ $\epsilon < \epsilon' < \epsilon_\infty < 1$ (من أجل الماء $\epsilon \approx 80$, $\epsilon' \approx 5$, $\epsilon_\infty \approx 2$).

Λ_i طول ارتباط الاستقطاب النموذجي للصيغ الفردية، تقدر $\Lambda_1 \approx 0.5 \text{ \AA}$ للاستقطاب الالكتروني، $\Lambda_2 \approx 1 \text{ \AA}$ للاستقطاب الاهتزازي، $\Lambda_2 \approx 3 \text{ \AA}$ إلى $\Lambda_2 \approx 5 \text{ \AA}$ للاستقطاب الموجه. و الصيغة العامة هي:

$$\epsilon(k) = \frac{\epsilon_\infty}{1 - \sum_{i=1}^3 c_i \frac{\epsilon_\infty}{1 + \lambda_i^2 k^2} f_i(k)} \quad (6-III)$$

مع $1 = f_1 = f_2$ و $f_3(k) = F(k)$ حيث λ_1, λ_2 توافق طول الارتباط Λ_1, Λ_2

2-III طريقة حساب دالة السماحية السكونية للماء بالمحاكاة:

يوجد طريقتين للمحاكاة:

1- طريقة المحاكاة الديناميكية الجزيئية.

2- طريقة المحاكاة Monte Carlo.

وتعتبر الأولى الأكثر استعمالاً و سنتعرض لها في مايلي:

المحاكاة الديناميكية الجزيئية للماء:

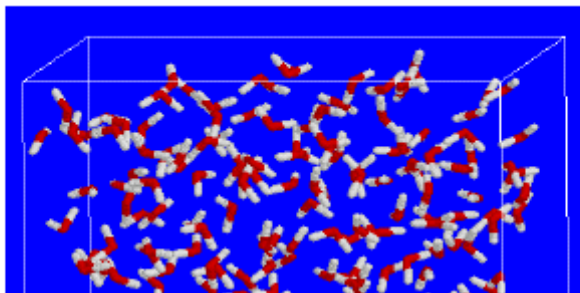
في المحاكاة الديناميكية الجزيئية أعتبر نظام مشكل من [3][4][5]:

• 200 جزيء من الماء لكثافة $\rho = 0.999 \text{ g/cm}^3$ عند درجة الحرارة العادية (كمون لنموذج

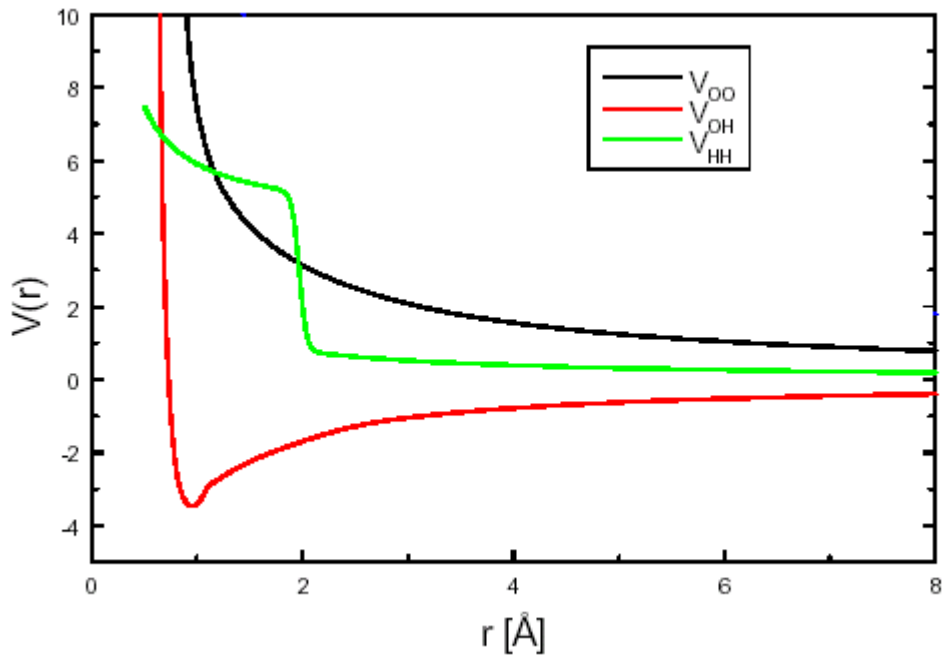
(Bopp-Jancso-Heinzinger).

• صندوق مكعب طوله $L = 18.1 \text{ \AA}$ (تحت شروط حدية دورية).

• طريقة محاكاة Ewald.



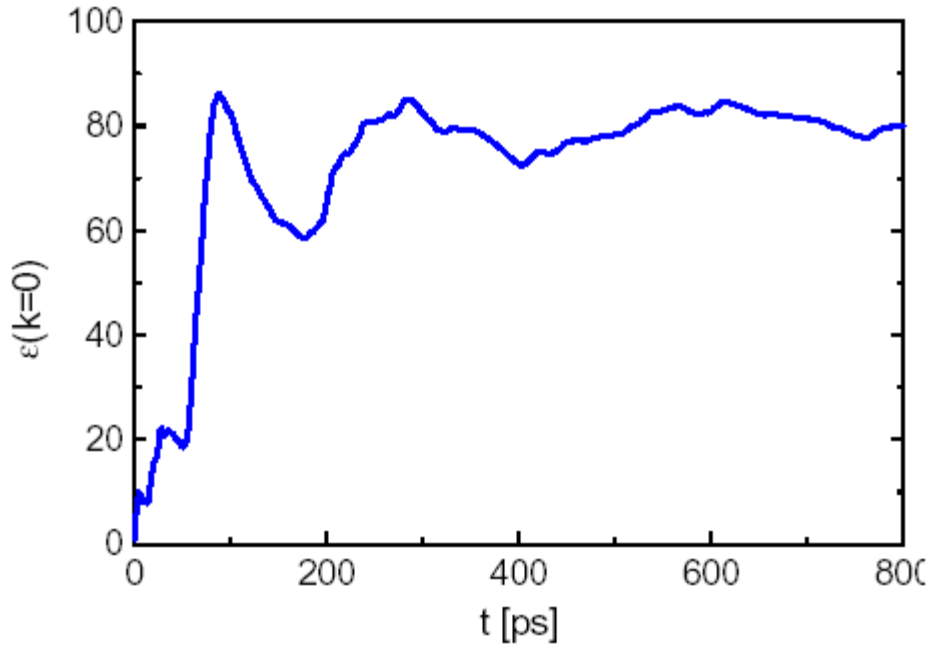
الشكل III-2 صندوق المحاكاة فيه 200 جزيء من الماء



الشكل III-3 كمون التفاعل بين جزيئات الماء

أ- السماحية السكونية الميكروسكوبية للماء :

- المعادلة (II-64) و الشروط المذكورة سابقا للمحاكاة تبين أن السماحية تستقر بمرور الزمن كما في الشكل III-3 [3]. كما أنها ترتبط بـ:
- 1- عزم ثنائي القطب للجزيء الفردي .
 - 2- الترجحات في توجيه الجماعي لكل الجزيئات في النظام.



الشكل III-4 السماحية السكونية الميكروسكوبية للماء

ب- دالة السماحية السكونية للماء :

استخدمت نظرية الترجحات للاستجابة الطولية لإيجاد دالة السماحية فكانت العلاقة التالية:

$$\varepsilon(k) = [1 - 4\pi\beta S_{\rho\rho}(k)]^{-1} \quad (7-III)$$

حيث عامل بنية الكثافة الشحنة الذي يعرف بالعلاقة التالية:

$$S_{\rho\rho}(k) = \frac{\langle \rho_k \rho_{-k} \rangle}{k^2} \quad (8-III)$$

حيث ρ_k هي تحويل فورييه للكثافة الشحنة الحدية و $S_{\rho\rho}(k)$ هي عبارة عن مجموع عوامل البنية الناتجة عن التفاعلات بين الجزيئات و التفاعلات بين ذرات الجزيء H_2O (هيدروجين، أكسجين)

$$S_{\rho\rho}(k) = S^{(m)}(k) + S^{(d)}(k)$$

مع أن:

$$S^{(m)}(k) = \frac{2nz^2e^2}{k^2} \left(3 + f_{HH}(k) \frac{\sin(kd_{HH})}{kd_{HH}} - 4f_{OH}(k) \frac{\sin(kd_{OH})}{kd_{OH}} \right) \quad (9-III)$$

$$S^{(d)}(k) = \frac{4nz^2e^2}{k^2} (h_{OO}(k) + h_{HH}(k) - 2h_{OH}(k)) \quad (10-III)$$

$$= \frac{4n^2z^2e^2}{k^2} \int_0^{R_c} dr 4\pi \frac{\sin(kr)}{kr} \times [(h_{OO}(r) + h_{HH}(r) - 2h_{OH}(r))]]$$

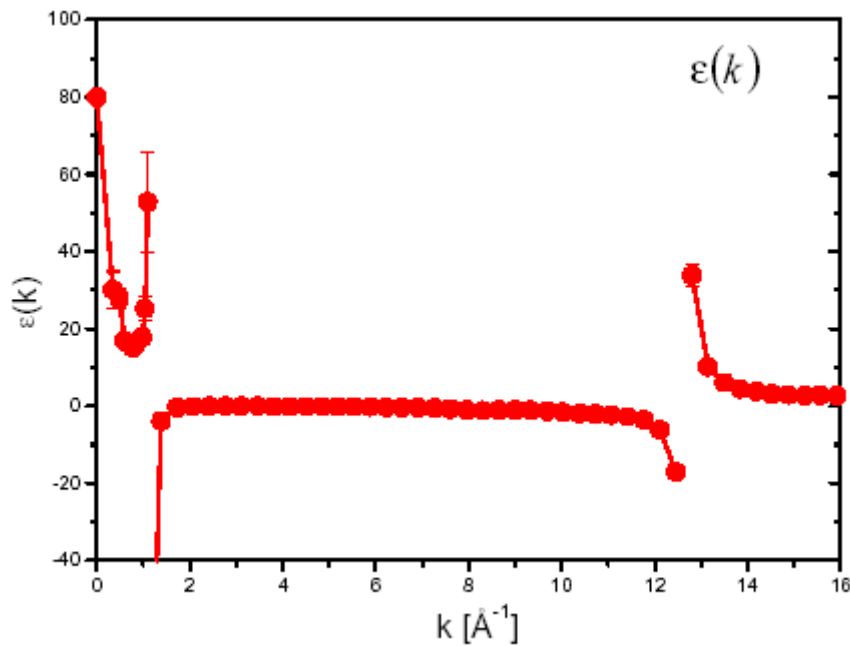
$$= \frac{4z^2e^2}{Vk^2} \left\langle \sum_{l \neq l'} e^{ik(r_H^l - r_H^{l'})} + \sum_{l \neq l'} e^{ik(r_O^l - r_O^{l'})} \right. \\ \left. - \sum_{l \neq l'} e^{ik(r_O^l - r_H^{l'})} - \sum_{l \neq l'} e^{ik(r_H^l - r_O^{l'})} \right\rangle \quad (11-III)$$

حيث أن V حجم خلية المحاكاة و k شعاع الموجة r_i^l شعاع الموضع لجزيء l للنوع i ، n الكثافة العددية، Z شحنة الهيدروجين، R_c شعاع يحدد بحجم المكعب $R = L/2$ و d_{ij} المسافات المتوسطة بين الذرات داخل الجزيء، $f_{ij}(k)$ عامل الشكل.

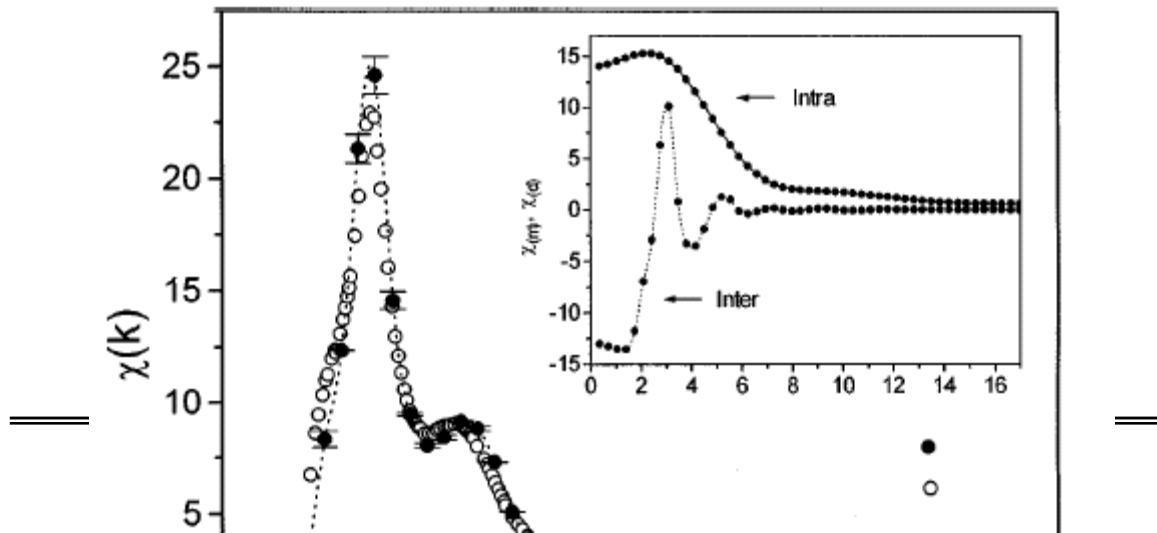
يبين الشكل (5-III) دالة السماحية السكونية بالمحاكاة الديناميكية الجزيئية و ذلك بوضع الشرط من أجل $k=0$ السماحية السكونية الميكروسكوبية $\epsilon \approx 77$. و يمكن إيجاد دالة السماحية السكونية بإيجاد دالة الاستجابة $\chi_{pp}(k)$ (الشكل III-6) بالعلاقة التالية:

$$\chi_{pp}(k) = 1 - \frac{1}{\epsilon(k)} \quad (12-III)$$

و يمثل الشكل III-5 دالة الاستجابة بدلالة العدد الموجي.



الشكل III-5 دالة السماحية السكونية للماء المتحصل عليها بالمحاكاة الديناميكية الجزيئية [4]



الشكل III-6 دالة الاستجابة للماء [4]

ذكرنا في هذا الفصل طريقتين لحساب السماحية السكونية احدهما عبارة عن المحاكاة و الثانية تقريبية يعتمدان على النظرية الكلاسيكية للسوائل ونظرية الترجحات. و باستعمال نفس النظرية سنتعرض في الفصل القادم إلى طريقة تحليلية لحساب السماحية السكونية.

المراجع

- [1] A.A.Komyshv, "*the shape of the nonlocal dielectric function of polar liquids and the implications for thermodynamic proprieties of electrolytes: A comparative*", J.chem.phys.**104** (4).1524(1996).

-
- [2] I. V. Rostov M. V. Basilevsky, and M. D. Newton, "*Advanced Dielectric Continuum Models of Solvation*," American Institute 1999
- [3] G.Sutmann, "*computer simulation of the non-local dielectric function of polar liquids: boundary conditions revisited* ", Mol.phys.**96** (12),1781 (1999).
- [4] P.A.Bopp,A.A.Kornyshev and G.Sutmann, "*static nonlocal dielectric function of liquid water*", Phys.Rev.letts.**76**(8) ,1280(1996)
- [5] D.E.Smith and A.D.J.Hagmet, "*structure and dynamics of water and aqueous solutions: The role of flexibility*", J.chem.phys, **96**(11), 8450(1992).
-

تعرفنا في الفصل السابق إلى أهم الطرق التي يُستند إليها في دراسة دالة السماحية السكونية للماء في حالته السائلة.

سنعرض في هذا الفصل طريقة تحليلية تعتمد على نظرية الترجحات و تقريب Percus- (PY) Yevick و علاقة Ornstein–Zernike (OZ).

1-IV الدراسة النظرية للدالة السماحية السكونية:

لحساب السماحية السكونية بطريقة تحليلية استخدمنا تقريب Percus-Yevick و نظرية الترجحات-التبدد و علاقة Ornstein–Zernike (OZ).
أ-تقريب Percus-Yevick (PY) :

لتقريب Percus-Yevick (PY) أهمية في دراسة خصائص التوازن للسوائل البسيطة [1] في المحاليل، و من أجل الكرات الصلبة (hard spheres) نستطيع كتابة المعادلة التالية [1] [2] :

$$\begin{cases} g(r) = 0 & r < d \\ c(r) = 0 & r > d \end{cases} \quad (1-IV)$$

حيث أن d المسافة بين الجزيئات، $c(r)$ دالة الارتباط المباشر و $g(r)$ دالة التوزيع القطرية. وأُعتبر في هذا التقريب الكمون التفاعل بين الجزيئات هو نفسه كمون الكرات الصلبة الذي يعرف بالعلاقة التالية :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ 0 & r > d \end{cases} \quad (2-IV)$$

كما ترتبط $g(r)$ مع دوال أخرى بالشكل التالي:

$$\begin{aligned} f(r) &= \exp[-\beta v(r)] - 1 \\ y(r) &= \exp[\beta v(r)] g(r) = [1 + h(r)][1 + f(r)]^{-1} \quad (3-IV) \\ \psi(r) &= -\frac{\text{In}g(r)}{\beta} = v(r) - \frac{\text{In}y(r)}{\beta} \end{aligned}$$

و علاقة دالة الارتباط المباشر $c(r)$ مع $g(r)$ في تقريب PY هي:

$$c(r) = \{1 - \exp(\beta\Phi(r))\} g(r) \quad (4-IV)$$

من معادلة (2-IV) و (4-IV) نجد أن:

$$c(r) = y(r)f(r) \quad (5-IV)$$

و من أجل كمون الكرات الصلبة:

$$\exp(-\beta\Phi(r)) = \begin{cases} 0 & 0 < r < d \\ 1 & d < r < \infty \end{cases} \quad (6-IV)$$

وتصبح المعادلة (5-IV):

$$c(r) = \begin{cases} -y(r) & r \leq d \\ 0 & r > d \end{cases} \quad (7-IV)$$

بإدخال المعادلتين (1-IV) و (7-IV) في علاقة (OZ) تنتج المعادلة التكاملية لـ $y(r)$ [1]:

$$y(r) = 1 + \rho \int_{r' < d} y(r') dr' - \int_{\substack{r' < d \\ |r-r'| > d}} y(r') y(|r-r'|) dr' \quad (8-IV)$$

من خلال المعادلة (7-IV) تكتب $c(r)$ على الشكل التالي [1][2][3]:

$$c(r) = \begin{cases} -[A + B(r/d) + E(r/d)^3] & r \leq d \\ 0 & r > d \end{cases} \quad (9-IV)$$

حيث

$$\begin{aligned} A &= (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \\ B &= -6\eta(1 + \frac{1}{2}\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \\ E &= \frac{1}{2}\eta\alpha = \frac{1}{2}\eta(1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \end{aligned} \quad (10-IV)$$

$$\eta = \frac{1}{6}\pi\rho d^3 \quad (11-IV)$$

تحويل فورييه $c(k)$ لـ $c(r)$ هي:

$$\begin{aligned} c_{py}(q) &= -4\pi d^3 \left[\left(\frac{A + 2B + 4E}{q^3} - \frac{24E}{q^5} \right) \sin(q) \right. \\ &\quad \left. + \left(-\frac{A + B + E}{q^2} + \frac{2B + 12E}{q^4} - \frac{24E}{q^6} \right) \cos(q) + \left(\frac{24E}{q^6} - \frac{2B}{q^4} \right) \right] \end{aligned} \quad (12-IV)$$

حيث $q = dk$

ب-الحساب النظري لدالة السماحية السكونية :

بتطبيق نظرية الترححات-التبدد و ذلك بواسطة العلاقة التالية [4][5]:

$$\varepsilon(k) = [1 - 4\pi\beta S_{\rho\rho}(k)]^{-1} \quad (13-IV)$$

كما رأينا في الفصل الثالث $S_{\rho\rho}(k)$ هي عبارة عن مجموع عوامل البنية الناتجة عن التفاعلات بين الجزيئات و التفاعلات بين ذرات الجزيء H_2O (هيدروجين، أوكسجين) [6]:

$$S_{\rho\rho}(k) = S^{(m)}(k) + S^{(d)}(k) \quad (14-IV)$$

$$S^{(m)}(k) = \frac{2\rho z^2 e^2}{k^2} \left(3 + f_{HH}(k) \frac{\sin(kd_{HH})}{kd_{HH}} - 4f_{OH}(k) \frac{\sin(kd_{OH})}{kd_{OH}} \right) \quad (15-IV)$$

$$S^{(d)}(k) = \frac{4\rho z^2 e^2}{k^2} (h_{OO}(k) + h_{HH}(k) - 2h_{OH}(k)) \quad (16-IV)$$

حيث $0.32983 = Z_H = Z$ و $f_{ij}(k)$ عامل الشكل يعرف كما يلي:

$$f_{ij}(k) = C \left(\frac{\sin(kd_{ij})}{kd_{ij}} \right) \exp\left(-\frac{1}{2}\gamma_1^2 k^2\right) \quad (17-IV)$$

يعطي الجدول التالي ثوابت من أجل ما بين ذرات الجزيء H_2O [7].

d (Å)	C	γ_1 (Å)	
0.98	0.5	0.07	المسافة O-H
1.56	0.5	0.07	المسافة H-H

والثوابت من أجل المسافات بين الجزيئات [8][9]

$$(\text{Å})2.8 = d_{OO}, (\text{Å})1.85 = d_{HH}, (\text{Å})2.4 = d_{HH}$$

و نحسب $h_{ij}(k)$ بعلاقة **Ornstein -Zernick** للمعادلة (52-II) نجد أن:

$$\hat{h}_{ij}(k) = \frac{\hat{N}_{ij}(k)}{\hat{D}(k)} \quad (18-IV)$$

$$\hat{D}(k) = (1 - x_1 \hat{c}_{11}(k))(1 - x_2 \hat{c}_{22}(k)) - x_1 x_2 \hat{c}_{12}(k)^2$$

$$\hat{N}_{11}(k) = \hat{c}_{11}(k) + x_2 (\hat{c}_{12}(k)^2 - \hat{c}_{11}(k) \hat{c}_{22}(k))$$

$$\hat{N}_{12}(k) = \hat{N}_{21}(k) = \hat{c}_{12}(k) = \hat{c}_{21}(k) \quad (19-IV)$$

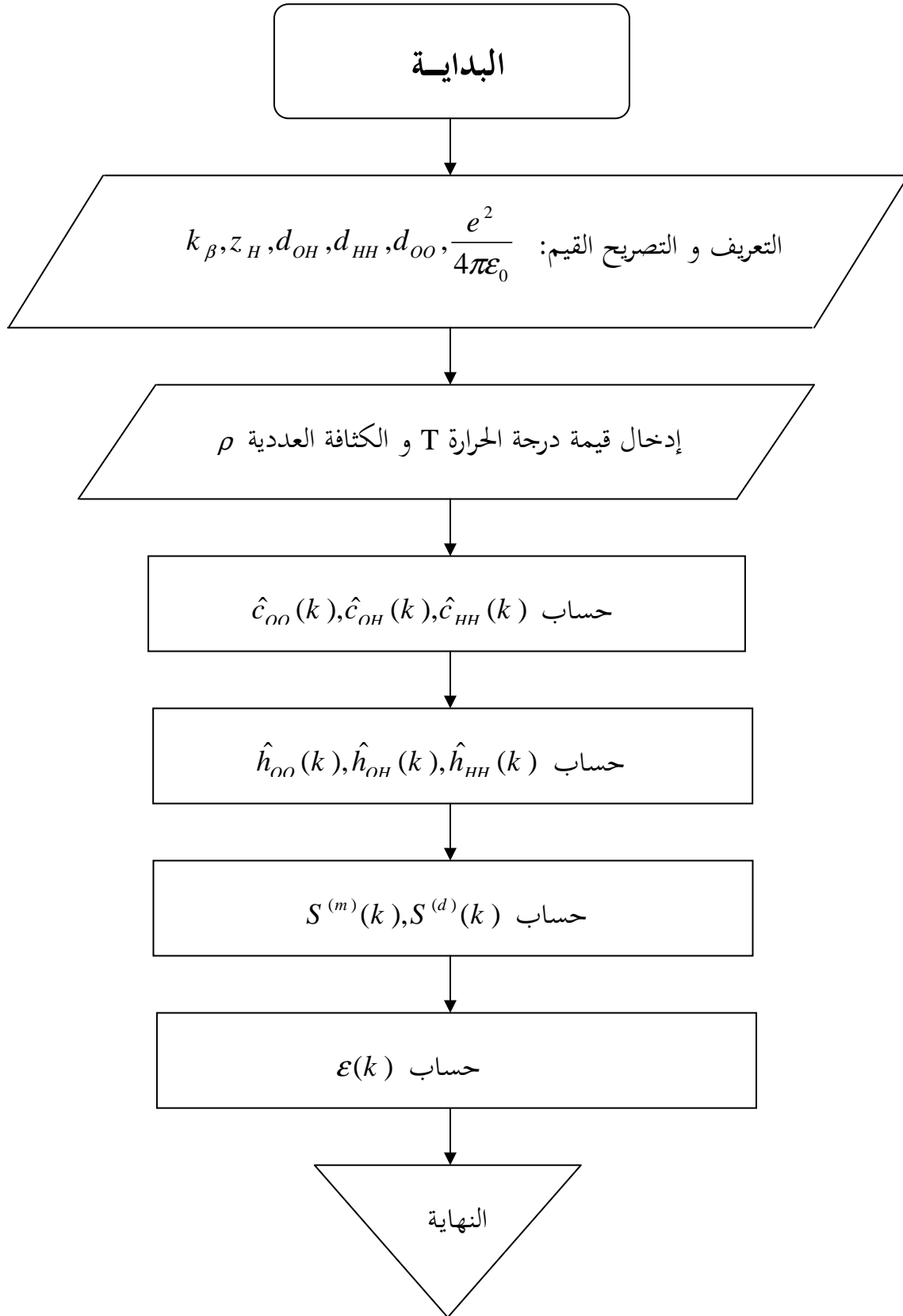
$$\hat{N}_{22}(k) = \hat{c}_{22}(k) + x_1 (\hat{c}_{12}(k)^2 - \hat{c}_{11}(k) \hat{c}_{22}(k))$$

الرقم (1) يرمز لنوع ذرة الهيدروجين. و (2) يرمز لنوع ذرة الأكسجين.

IV-2 البرنامج العددي لحساب دالة السماحية السكونية $\varepsilon(k)$:

من خلال المعادلات (12-IV) (13-IV) (19-IV)، قمنا بإنشاء برنامج بلغة الفورتران يحسب دالة السماحية السكونية $\varepsilon(k)$ بدلالة العدد الموجي k بتغير درجة الحرارة و الكثافة وفق التخطيط البرمجي الشكل 1-IV الأتي:

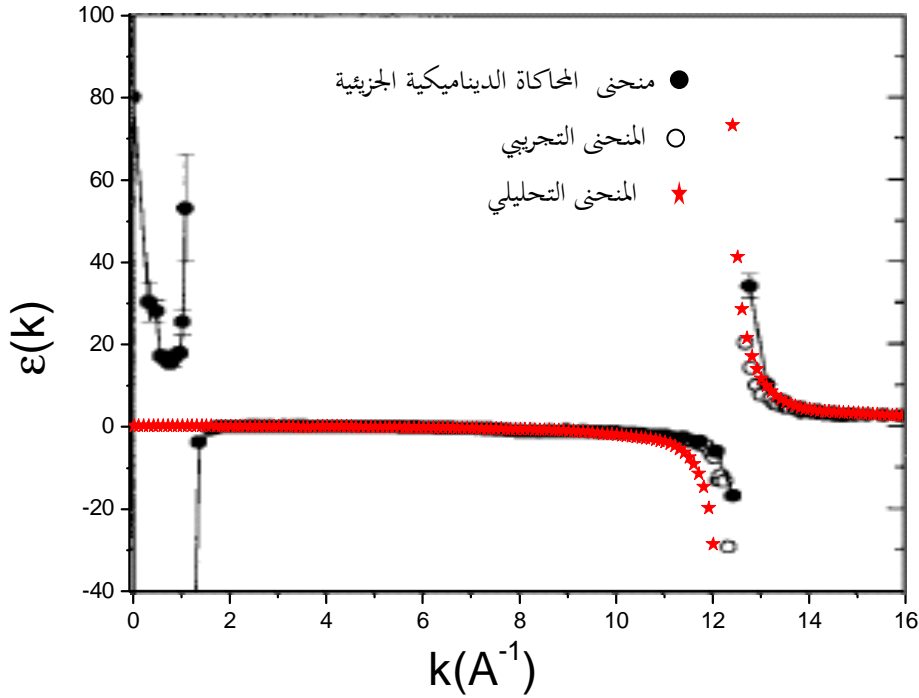
التخطيط البرمجي:



الشكل 1-IV المخطط البرنامج العددي

التحقق من صحة الحساب:

للتحقق من صحة الحساب قمنا بمقارنة المنحنى الناتج عن الحل التحليلي مع المنحنى المتحصل عليه بالمحاكاة الديناميكية الجزيئية و بالمنحنى التجريبي المتحصل عليها بانعراج النيوترونات عند درجة الحرارة $T = 298\text{k}^\circ$ و الكثافة $\rho = 0.0334 \text{ \AA}^{-3}$ [6]، كما في الشكل IV-2.



الشكل IV-2 مقارنة المنحنى الناتج عن الحل التحليلي مع منحنى المحاكاة الديناميكية الجزيئية و المنحنى التجريبي المتحصل عليه بانعراج النيوترونات

تفسير منحنى الحل التحليلي:

1- عندما تكون k صغيرة تأخذ دالة السماحية السكونية قيم موجبة و هي مخالفة لنتائج الأعمال

$$\lim_{k \rightarrow 0} \varepsilon(k) = 0 \text{ السابقة لان}$$

2- قيم سالبة في المنطقة $1.8 < k < 12.5$

3- عندما يؤول $k \rightarrow \infty$ عندئذ $\varepsilon(k) \rightarrow 1$ في مجال التواترات العالية.

IV-3 تأثير درجة الحرارة و الكثافة على دالة السماحية السكونية :

أ-تغير دالة السماحية السكونية مع تغير درجة حرارة عند قيمة ثابتة للكثافة:

نلاحظ في الشكل (3-IV) و (4-IV) تغير دالة السماحية السكونية بتغير درجة الحرارة و يكون التناسب فيها تناسباً عكسياً كلما زادت درجة الحرارة نقصت السماحية و بعض القيم مبينة في الجداول الموالية:

■ عند $\rho=0.0334 \text{ \AA}^{-1}$

T=423K ^o	T=298K ^o	
2.88	13.80	$\text{\AA}^{-1} \text{ k}=13$
1.73	2.51	$\text{\AA}^{-1} \text{ k}=16$

■ عند $\rho=0.0308 \text{ \AA}^{-1}$

T=573K ^o	T=423K ^o	
1.79	2.50	$\text{\AA}^{-1} \text{ k}=13$
1.40	1.64	$\text{\AA}^{-1} \text{ k}=16$

ب-تغير دالة السماحية السكونية مع تغير الكثافة عند درجة حرارة ثابتة:

نلاحظ في الشكلين (5-IV) و (6-IV) تغير دالة السماحية السكونية بتغير الكثافة و بتغير الضغط، كلما زادت الكثافة زادت السماحية السكونية، فهي متناسبة تناسباً طردياً و بعض القيم مبينة في الجدول التالية:

■ عند T=268 K^o

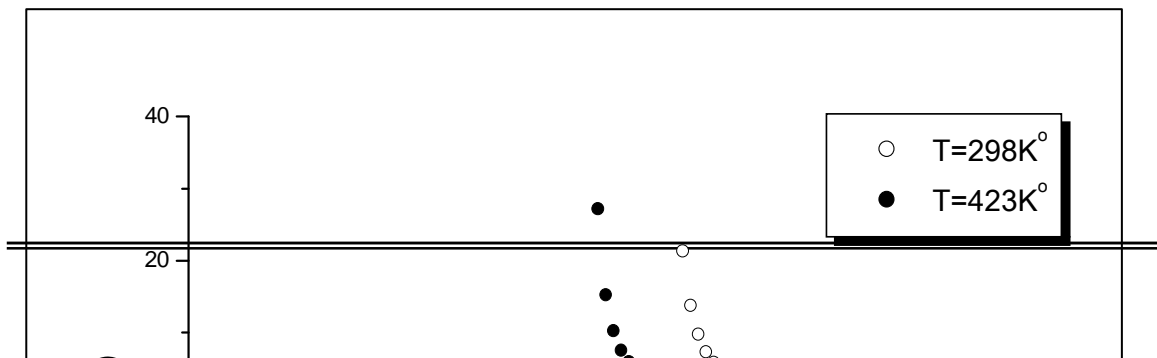
$\text{\AA}^{-1} \rho=0.0381$	$\text{\AA}^{-3} \rho=0.0362$	$\text{\AA}^{-3} \rho=0.0338$	
3.10	3.66	4.26	$\text{\AA}^{-1} \text{ k}=16$
2.15	2.35	2.54	$\text{\AA}^{-1} \text{ k}=18$

ج-تغير دالة السماحية السكونية مع تغير الكثافة و درجة حرارة:

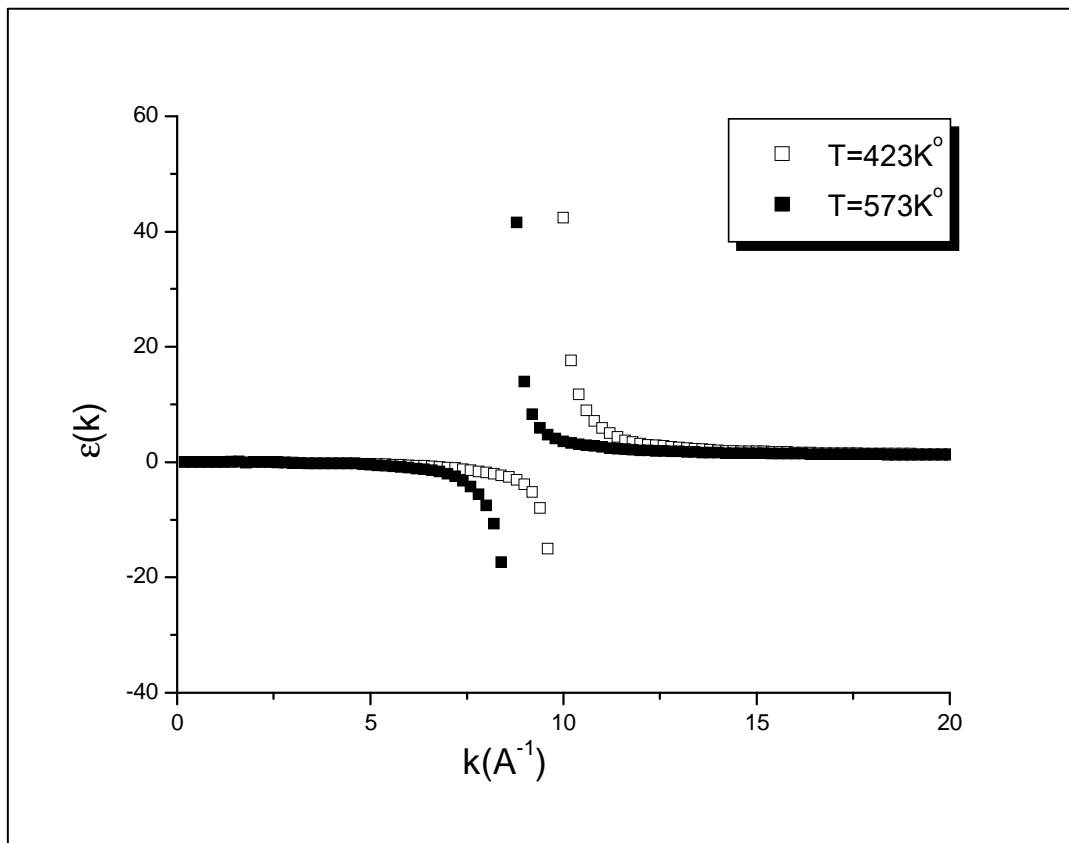
نلاحظ في الشكل (7-IV) و (8-IV) تغير دالة السماحية السكونية بتغير الكثافة و درجة الحرارة ، نلاحظ كلما زادت الكثافة و نقصت درجة الحرارة زادت السماحية السكونية و يبين الجدول الموالي بعض القيم:

$\rho=0.0338 \text{ \AA}^{-3}$	$\rho=0.0334 \text{ \AA}^{-3}$	$\rho=0.0308 \text{ \AA}^{-3}$	$\rho=0.0240 \text{ \AA}^{-3}$	$\rho=0.0194 \text{ \AA}^{-3}$	
4.42	3.20	1.80	1.34	1.21	k=15 \AA^{-1}
2.44	2.10	1.52	1.24	1.15	k=17 \AA^{-1}

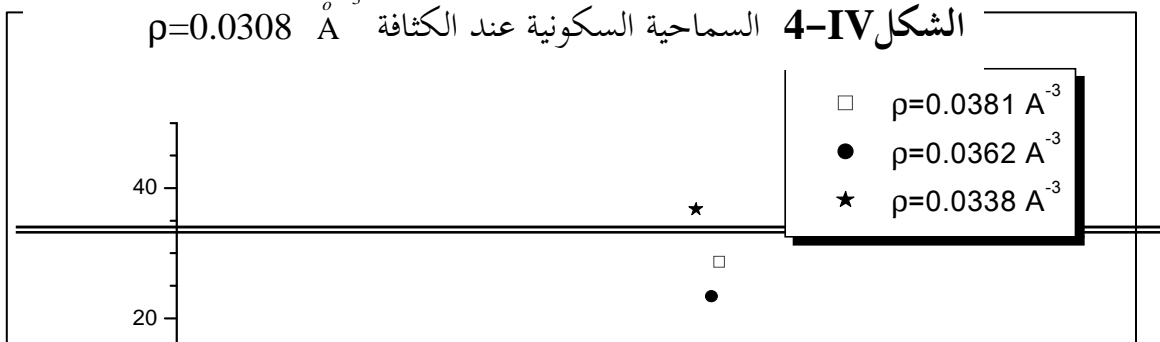
T=268K°	T=298K°	T=423K°	T=573K°	T=673K°	
4.42	3.20	1.80	1.34	1.21	k=15 \AA^{-1}
2.44	2.10	1.52	1.24	1.15	k=17 \AA^{-1}



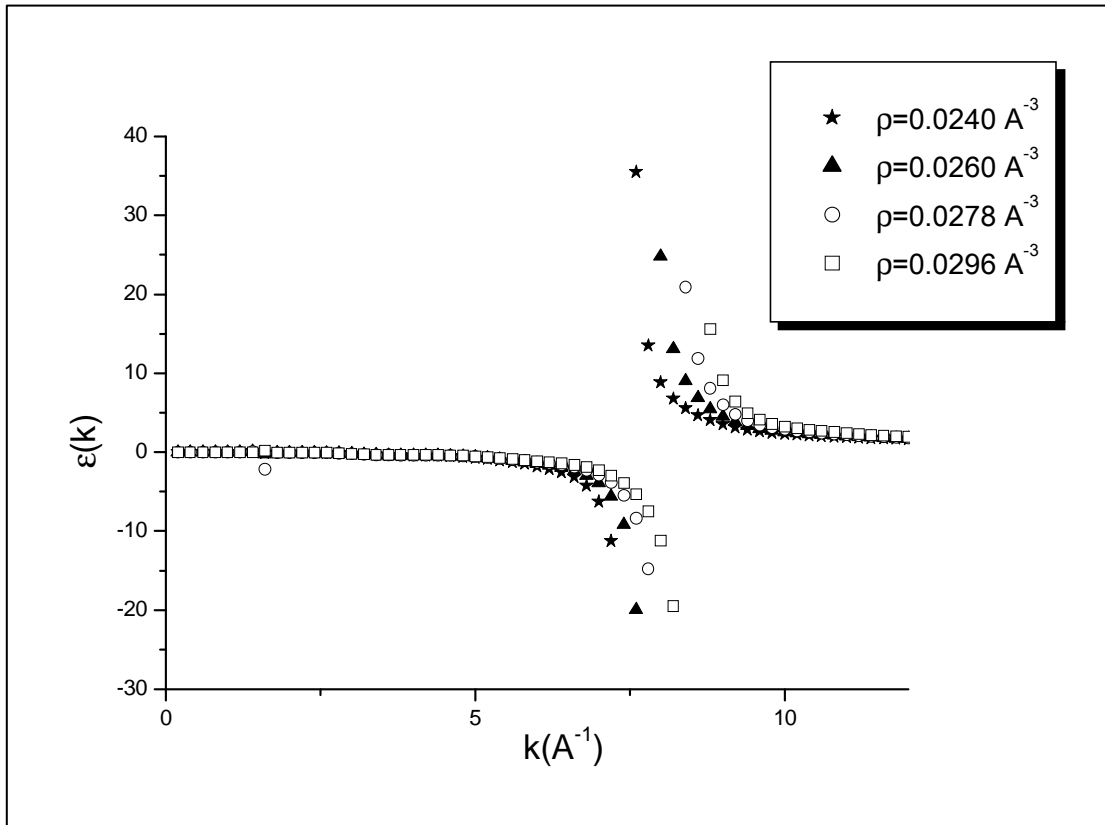
الشكل 3-IV السماحية السكونية عند الكثافة $\rho=0.0334 \text{ \AA}^{-3}$



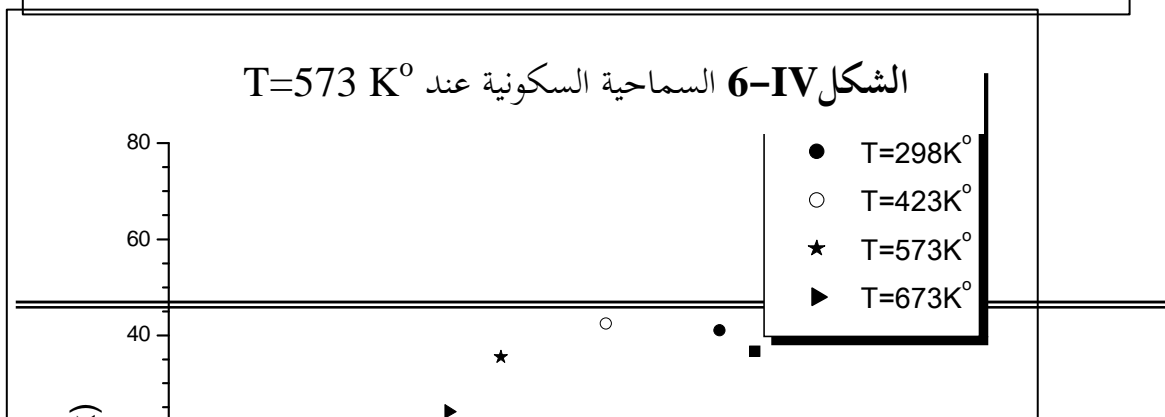
الشكل 4-IV السماحية السكونية عند الكثافة $\rho=0.0308 \text{ \AA}^{-3}$



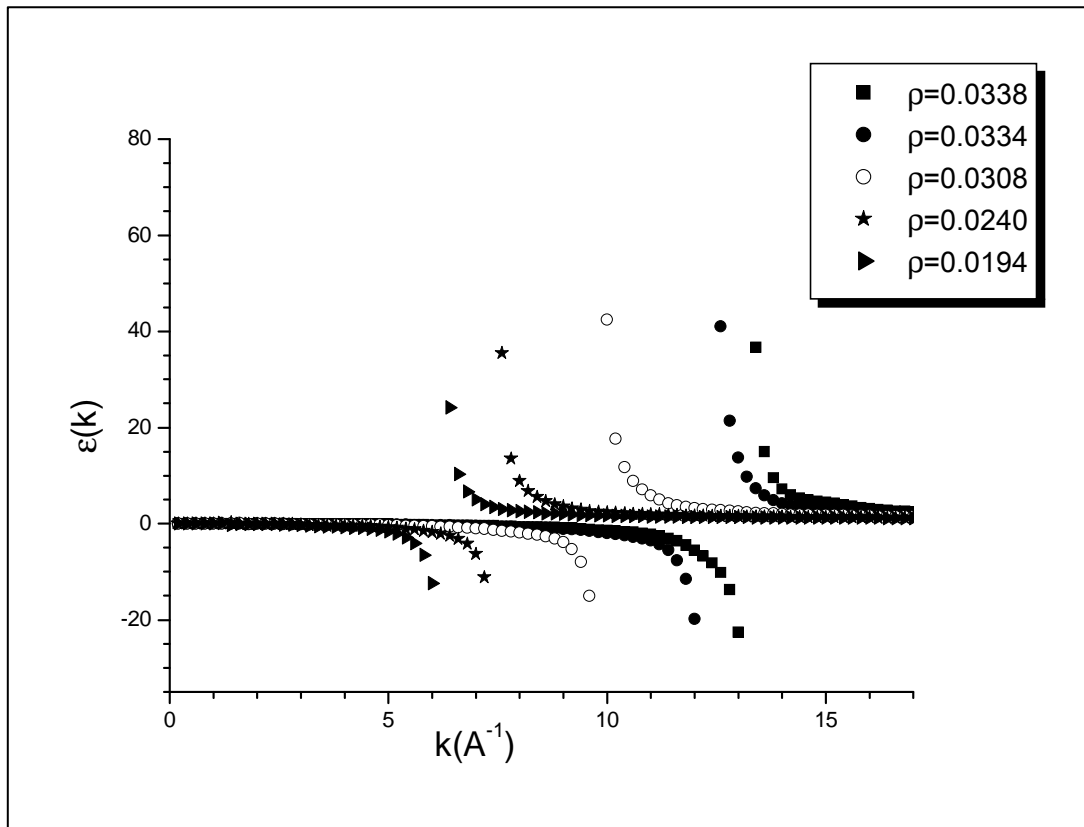
الشكل 5-IV السماحية السكونية عند $T=268 K^0$



الشكل 6-IV السماحية السكونية عند $T=573 K^0$



الشكل 7-IV السماحية السكونية عند درجات الحرارة المختلفة



الشكل 8-IV السماحية السكونية عند كثافات مختلفة

4-IV حساب

من بين أهداف هذا العمل هو حساب قرينة الانكسار و ذلك باستعمال العلاقة التالية:

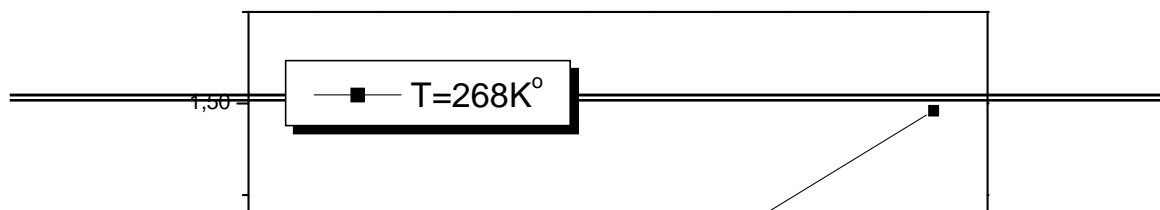
$$n^2 = \varepsilon_{\infty}$$

ε_{∞} السماحية الضوئية في مجال التواترات العالية من رتبة $10^{14} Hz$. قيمتها التجريبية عند درجة الحرارة $T=298K^{\circ}$ تساوي 1.78 [10]. و التي توافق العدد الموجي $k=18.66 \text{ \AA}^{-1}$ حسب المنحنى الحل التحليلي.

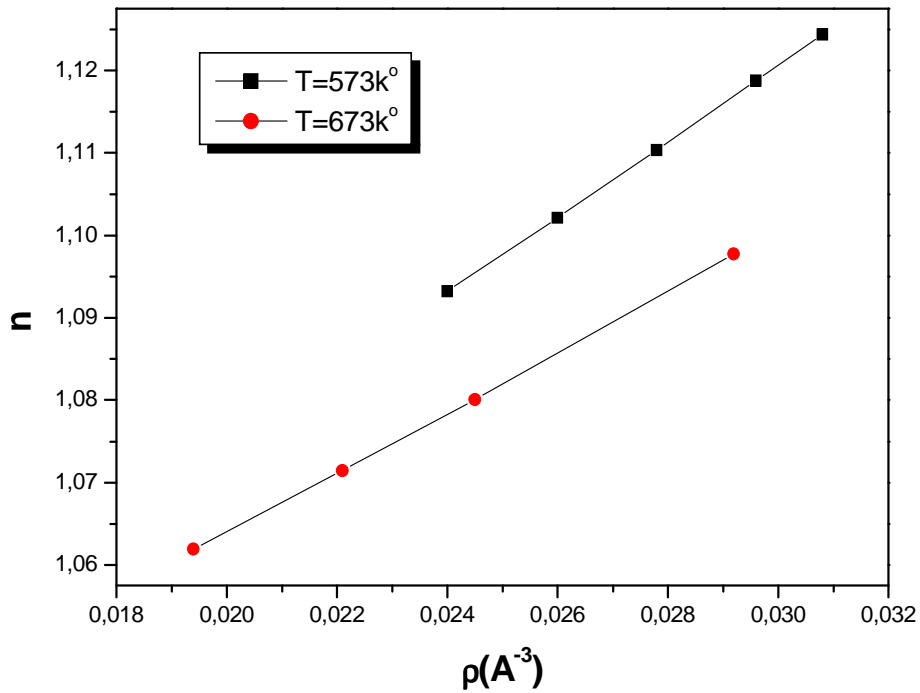
ثبتنا قيمة k و بتغير الكثافة و درجة الحرارة تحصلنا في كل مرة على قرينة الانكسار كما هو موضح في الجدول التالي:

n	ε_{∞}	المرجع	الكثافة العددية \AA^{-3} molecules par	الضغط P (MPa)	درجة الحرارة T (K $^{\circ}$)
1.40696	1.97954	[13][11]	0.0338	27	268
1.45555	2.11863	[13][11]	0.0362	210	
1.49792	2.24376	[13][11]	0.0381	400	
1.33428	1.7803	[13][12]	0.0334	0.1	298
1.37086	1.87926	[13]	0.0357	210	
1.18296	1.3994	[13][12]	0.0308	10	423
1.2031	1.44746	[13][12]	0.0334	190	
1.0938	1.19639	[13][12]	0.0240	10	573
1.10307	1.21676	[13][12]	0.0260	50	
1.11122	1.23482	[13][12]	0.0278	110	
1.11968	1.25368	[13][12]	0.0296	197	
1.12541	1.26655	[13][12]	0.0308	280	
1.06192	1.12767	[13][9]	0.0194	50	673
1.07144	1.14798	[13][12]	0.0221	80	
1.0801	1.16662	[13][9]	0.0245	130	
1.09776	1.20507	[12]	0.0292	340	

و يبين الشكلين (9-IV) و(10-IV) تغير قرينة الانكسار بدلالة الكثافة يكون خطي في درجة حرارة ثابتة.



الشكل IV-9 قرينة الانكسار بدلالة الكثافة عند درجة الحرارة $T=268K^{\circ}$



الشكل IV-10 قرينة الانكسار بدلالة الكثافة عند درجات الحرارة

$$T=573K^{\circ}, T=673K^{\circ}$$

وفي الأخير نستخلص النتائج التالية:

✓ تغير دالة السماحية السكونية و ذلك بتغير الكثافة و درجة الحرارة و قد بينت

النتائج وجود:

- تناسب عكسي بين دالة السماحية السكونية و درجة الحرارة .
- تناسب طردي بين دالة السماحية السكونية و الكثافة .

✓ حساب قرينة الانكسار في المجال الضوئي (توترات العالية) $n^2 = \varepsilon_{\infty}$ و استنتاج

العلاقة الخطية بين قرينة الانكسار و الكثافة عند درجة حرارة ثابتة.

المراجع

-
- [1] J.P.Hansen and I.R.McDonald, "*theory of simple liquids*", Academic press, 1976.
- [2] N.K.Ailawadi, "*Equilibrium theories of simple liquids*", phys. Rep.**57** (4), 4(1980).
- [3] A.J.Archer and R.Erqns "*Dynamical density functional theory and its application to spinodal decomposition*", J.phys.**121** (9), 4246(2004).
- [4] M.Baus and J.P.Hansen, "*statistical mechanics of simple coulomb systems*", phys.Rep.**59** (1), 1(1980).
- [5] S.Ichimar, "*plasma physics*", Publishing company, Inc 1986
- [6] P.A.Bopp,A.A.Kornyshev and G.Sutmann, "*static nonlocal dielectric function of liquid water*" ,Phys. Rev .letts .**76**(8). 1280 (1996).
- [7] A.K.Soper.and.M.G.Phillips, "*A.new,determination of the structure of water at 25 °C* ",chem..phys.**107**,47(1986).
- [8] F.H.stillinger and.A.Rahman, "*Revised control force potential for water*", J.chem.phys.**68** (2).886(1978).
- [9] A.Botti,F.Bruni.M.A.Ricci and A.K.soper, "*Neutron diffraction study of high density supercritical water*",J.chem. phys. **109**(8), 3180(1998).
- [10] A.A.Komyshev, "*the shape of the nonlocal dielectric function of polar liquids and the implications for thermodynamic proprieties of electrolytes: A comparative*", J.chem.phys.**104** (4).1524(1996).
- [11] A.K.Spoer, "*Structures of high-density and low-density water*",phys-Rev lett.**84**(13),2881(2000).
-

-
- [12] A.K.Soper and F.Bruni,M.A.Ricci, "*Site-site correlation functions of water 25 to 400°C*", J.chem.phys.**106**(1),247(1997).
- [13] A.K.Soper, "*The radial distribution function of water and ice from 200 to 673K and –at pressures up to 400MPa*", Chem.phys.**258**, 121(2000).
-

نظرية الترجحات - التبدد : the fluctuation -dissipation theorem

تستخدم نظرية الترجحات - التبدد في مجالات عديدة، حيث درست أولاً من طرف Nyquist (1928) ثم Caller و Welton (1951) في مجال اضطراب الجهد بين طرفي ناقل بسبب التحريض الحراري. فيما بعد استقرت هذه النظرية في مجال الفيزياء الإحصائية و الاستجابة الخطية، وكذلك طبقت في مجال إلكترو ترموديناميك أين يمكن الحصول على السماحية الكهربائية. مبدأ هذه النظرية:

أولاً نعرف دالة الارتباط المتعلقة بالزمن بين المقدارين الفيزيائيين المرجحة A و B، في الفضاء الطوري من أجل نظام متوازن حراري بالعلاقة التالية [1][2][3]:

$$C_{BA}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \langle [B(\vec{r}', t'+t) A(\vec{r}', t') + A(\vec{r}', t') B(\vec{r}', t'+t)] \rangle \quad (1)$$

تحويل فوري للدالة الارتباط يعطينا عامل البنية الديناميكي [2]:

$$S_{BA}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r} \int_{-\infty}^{\infty} dt C_{BA}(\vec{r}, t) \exp(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})) \quad (2)$$

وتبين أيضاً $S_{BA}(\vec{k}, \omega)$ هي دالة الطيف من أجل اضطرابات الكثافة . حيث ω النبض و k العدد الموجي.

$C_{BA}(\vec{r}, t)$ له علاقة مع دالة الاستجابة الخطية $\chi_{BA}(\vec{k}, \omega)$. و بالتالي تصبح (2)

كما يلي [1][2]:

$$S_{BA}(\vec{k}, \omega) = -\frac{i\hbar}{4\pi} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\beta}T}\right) \left(\chi_{BA}(\vec{k}, \omega) - \chi_{BA}(-\vec{k}, -\omega)\right) \quad (3)$$

و هذه المعادلة الاخيرة تمثل نظرية الترجح - التبدد.

ليكن الحقل الكموني الخارجي $\Phi_k \exp(-i\omega t)$ ، و نتيجة الاضطراب في الكثافة $\langle \rho_k(\omega) \rangle$ ،
تكتب اذاً دالة الاستجابة الكثافة $\chi_{\rho\rho}(\vec{k}, \omega)$ كما يلي [2][3]:

$$\chi_{\rho\rho}(\vec{k}, \omega) = \frac{\langle \rho_k(\omega) \rangle}{\Phi_k \exp(-i\omega t)} \quad (4)$$

و علاقة $\chi_{\rho\rho}(\vec{k}, \omega)$ مع السماحية السكونية كما يلي [2]:

$$\chi_{\rho\rho}(\vec{k}, \omega) = \frac{k^2}{4\pi(ze)^2} \left[1 - \frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} \right] \quad (5)$$

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} - \frac{1}{\epsilon(-\vec{k}, -\omega)} = 2i \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} \right) \quad (6)$$

بالتعويض المعادلتين نجد :

$$S(\vec{k}, \omega) = -\frac{\hbar k^2}{4\pi(ze)^2} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_\beta T} \right) \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} \right) \quad (7)$$

من أجل مائعا كلاسيكيا $\hbar|\omega| \ll k_\beta T$:

$$S(\vec{k}, \omega) = -\frac{k_\beta T k^2}{4\pi(ze)^2 \omega} \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} \right) \quad (8)$$

و في مجال النبض $-\infty < \omega < \infty$ ، فإن $S(\vec{k}, \omega) = S(\vec{k}, -\omega)$ ، لحساب عامل البنية السكوني $S_{\rho\rho}(\vec{k})$ نكامل عامل البنية الديناميكي على ω وعندما تكون ω صغير تصبح [2]:

$$S_{\rho\rho}(\vec{k}) = \frac{k^2}{k_D^2} \left[1 - \frac{1}{\epsilon(\vec{k}, 0)} \right] \quad (9)$$

حيث k_D هو مقلوب طول دوباي $k_D = \frac{4\pi(ze)^2}{k_\beta T}$

المراجع

- [1] Philippe A. Martin, "*Mécanique statistique avancée*," Printemps 2004
- [2] S.Ichimarū, "*plasma physics*", the Benjamin/cummingev Publishing company, Inc 1986
- [3] J.P.Hansen and I.R.McDonald, "*theory of simple liquids*", Academic press, 1976.

المصطلحات الفيزيائية

الانكليزية	الفرنسية	العربية
Longitudinal response	Réponse longitudinale	الاستجابة الطولية
Transverse response	Réponse transversale	الاستجابة العرضية
Polarization	Polarization	الاستقطاب
Typical polarization	Polarisation typique	الاستقطاب النموذجي
The electronic polarization	Polarization électronique	الاستقطاب الالكتروني
The vibration polarization	Polarisation de vibration	الاستقطاب الاهتزازي
The orientation polarization	Polarisation d'orientation	الاستقطاب الموجه
X-ray diffraction	Diffraction de rayon- X	انعراج الأشعة-X
Photons Diffraction	Diffraction photons	انعراج الفوتونات
Neutron diffraction	Diffraction de neutron	انعراج النيوترونات
Crystalline structure	Structure cristalline	بنية بلورية
molecule structure	Structure molécule	بنية جزيئية
Single-mode approximation	Approximation unimodale	تقريب أحادي الصيغة
Multimode approximation	L'approximation à plusieurs modes de fonctionnement	تقريب متعدد الصيغ
Integral of configuration	Intégrale de configuration	تكامل الأشكال
Frequency	Fréquence	تواتر
Surface tension	Tension superficielle	توتر سطحي
Planck constant	Constante de Planck	ثابت بلانك
Boltzmann constant	Constante de Boltzmann	ثابت بولتزمان
Liquid state	L'état liquide	حالة سائلة

Solid state	L'état solide	حالة صلبة
Gazeau state	L'état gazeau	حالة غازية
Macroscopic limit	Limite macroscopique	حدود مجهرية
Filed electric	Champ électrique	حقل كهربائي
Thermodynamic properties	Propriétés thermo-dynamiques	خصائص ترموديناميكية
Total correlation function	Fonction corrélation totale	دالة الارتباط الكلي
Direct correlation function	Fonction corrélation directe	دالة الارتباط المباشر
Function partition	Fonction de partition	دالة التقسيم
Pair distribution function (radial)	Fonction de distribution paire (radiale)	دالة التوزيع الزوجية (القطرية)
Temperature	Température	درجة الحرارة
Hexagonal	Hexagonal	سداسي الزوايا و الأضلاع
Heat capacity	Capacité chaleur	سعة حرارية
Static permittivity	Permittivité statique	سماحية سكونية
Optical permittivity	Permittivité optique	سماحية ضوئية
Electric permittivity	Permittivité électrique	سماحية كهربائية
Wave vector	Vecteur de l'onde	شعاع الموجة
The thermal de Broglie wavelength	longueur d'onde thermique de Broglie	طول الموجي الحراري Broglie
the dynamic function structure	la fonction de structure dynamique	عامل البنية الديناميكي
The static factor structure	Le facteur de structure statique	عامل البنية السكوني
Charge density structure factor	Facteur structure densité charge	عامل البنية الكثافة الشحنة
Form factor	Facteur de forme	عامل الشكل
Index of Refraction	Indice de réfraction	قرينة الانكسار
Density	Densité	كثافة
Probability density	Densité de probabilité	كثافة الاحتمال
Hard sphere potentiel	Potentiel sphère dure	كمون الكرات الصلبة
Viscosity	Viscosité	لزوجة

Molecular Dynamics (MD) simulation	Simulation moléculaire de la dynamique (MD)	محاكاة ديناميكية جزيئية
Electrolyte	E'lectrolyte	محاليل
Phase diagram	Diagram de phase	مخطط الطور
Uniform	Uniform	موحد الخواص
Electric conductivity	Conductivité électrique	ناقلية الكهربائية
Fluctuation dissipation theorem	Théorème de fluctuation - dissipation	نظرية الترححات-التبدد

ملخص:

تعتبر السماحية الكهربائية، التي يمكن حسابها نظرياً و تجريبياً من أهم الخصائص الكهربائية و الضوئية للماء. في هذا العمل و في مرحلة أولى، قمنا بحساب السماحية الكهربائية بطريقة تحليلية تعتمد على نظرية الترجحات-التبدد و تقريب Percus-Yerick و علاقة Ornstein-Zernike. لتأكد من صحة الحساب، قارنا النتائج المتحصل عليها مع نتائج محاكاة الديناميكية الجزيئية و التجريبية عند درجة حرارة $T = 298 \text{ K}$ والكثافة $\rho = 0.0334 \text{ (Å}^{-3}\text{)}$ و في مرحلة ثانية و باستعمال نتائج المرحلة الأولى، غيرنا درجة الحرارة ثم الكثافة لنجد السماحية متناسبة عكسياً مع درجة الحرارة و طردياً مع الكثافة. منحنيات قرينة الانكسار بدلالة الكثافة لدرجات حرارة مختلفة تبين خطية هذا التغير.

الكلمات الأساسية: دالة التوزيع القطرية، دالة الارتباط، عامل البنية، السماحية الكهربائية للماء.

Résumé :

La permittivité électrique, qui peut être calculée théoriquement et expérimentalement est considérée comme un paramètre important caractérisant les propriétés électriques et optiques de l'eau.

Dans ce travail et dans une première étape, nous avons calculé analytiquement la permittivité électrique, en basant sur le théorème de fluctuation – dissipation, l'approximation Percus-Yevick et la relation Ornstein-Zernike. Pour vérifier le calcul, nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux de la simulation numérique par la dynamique moléculaire et avec des résultats expérimentaux à la température $T = 298 \text{ K}$ et pour la densité $\rho = 0.0334 \text{ (Å}^{-3}\text{)}$. En deuxième étape et en utilisant les résultats obtenus de l'étape précédente, nous avons trouvé que la permittivité est directement proportionnelle à la densité et inversement proportionnelle à la température. Les graphes de la variation d'indice de réfraction en fonction de la densité pour différentes températures, ont montré que cette variation est linéaire.

Mots clés: fonction de distribution radiale, fonction de corrélation, facteur de structure, permittivité électrique de l'eau

Abstract:

The electric permittivity, which can be calculated theoretically and experimentally, is a significant parameter characterizing the electric and optical properties of water.

In this work and as a first step, we calculate analytically the electric permittivity, basing on the theorem fluctuation - dissipation, the Percus-Yevick approximation and the Ornstein-Zernike relation. To confirm our numerical calculation, we compare the results obtained in the precedent step with those of the molecular dynamics simulation and with other experimental results at the temperature $T = 298 \text{ K}$ and the density $\rho = 0.0334 \text{ (Å}^{-3}\text{)}$. In the second step, we use the first step results to study the permittivity variation; we found that it is directly proportional to the density and inversely proportional to the temperature. The index refraction graphs according to the density and for different temperatures, shows the linearity of this variation.

Key words: the radial distribution function, the function of correlation, factor of structure, permittivity electric of water.