

دراسة تأثير أشكال الكمون المتبادل على الضغط والطاقة الداخلية لبلورة الأرجون عند درجات الحرارة العالية

الدكتور سليمان سليمان*

الدكتور صلاح الدين نور الدين**

(تاريخ الإيداع 8 / 2 / 2015. قُبِلَ للنشر في 22 / 9 / 2015)

□ ملخّص □

يتناول هذا البحث دراسة تأثير الأشكال المختلفة لكمون المتبادل بين الذرات على الضغط والطاقة الداخلية لبلورات الأرجون على امتداد المنحنيات الإيزوحرارية الموافقة لدرجات الحرارة العالية الممتدة من درجة حرارة الانصهار حتى درجة حرارة الغرفة من أجل قيم مختلفة لحجم البلورة المولي تصل حتى قيمته الموافقة لمنحنيات التوازن التجريبية مع الطورين الغازي والسائل وضمن حدود تطبيق التقريب شبه التقليدي. و تأخذ هذه الدراسة بعين الاعتبار قوى التأثير المتبادل الثنائية و قوى التأثير المتبادل الثلاثية. وتقرن نتائج هذه الدراسة المتعلقة بالضغط والطاقة الداخلية لبلورة الأرجون مع المعطيات التجريبية المتوفرة حيث تشير المقارنة بوضوح إلى توافق نتائج الدراسة مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: الضغط، الطاقة الداخلية، بلورة الأرجون، درجات الحرارة العالية، كمونات التأثير المتبادل.

* أستاذ - المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا - دمشق - ص.ب. 31983 سورية.

** أستاذ مساعد - قسم العلوم الأساسية - كلية هندسة تكنولوجيا المعلومات والاتصالات - جامعة تشرين - طرطوس - سورية.

The study of the influence of Interaction Potential forms on Pressure and Internal Energy of Argon Crystal at High Temperatures

Dr. Soulayman Soulayman*
Dr. Salahaldin. Nuoraldin**

(Received 8 / 2 / 2015. Accepted 22 / 9 /2015)

□ ABSTRACT □

This work is assigned to study the influence of different interaction potential forms on the pressure and internal energy of crystalline argon along its isothermal curves at high temperatures, expanded from melting point temperature up to room temperature at different molar volume values expanded up to its value, corresponded experimental equilibrium curves with gaseous and liquid phases within the framework of quasi-classical approximation. The pair-wise inter-atomic forces in conjunction with three-body forces were taken into consideration. The results of this study regarding the pressure and internal energy of crystalline Argon were compared with available experimental data. The comparison clearly indicates that the calculated results coincide well with the experimental results.

Keywords: Pressure, internal energy, crystalline argon, high temperature, interaction potentials.

* Professor, Higher Institute of Applied Sciences and Technology, Damascus, P. O. Box 31983, Syria
** Associate Professor, Department of Essential Science, Faculty of Technology Engineering of Information and Communication, Tishreen University, Tartous- Syria).

مقدمة:

إن الخصائص الترموديناميكية للمواد الصلبة مسألة قديمة. وعلى الرغم من تطوير العديد من النظريات لحساب هذه الخصائص، تبقى مسألة أخذ الاهتزازات ذات اللاتوافقية القوية بشكلٍ، تتوافق نتائجها مع التجربة، موضوعاً للعديد من البحوث. فالنظريات الديناميكية للشبكة البلورية (Lattice dynamical theories)، القائمة على نشر الاهتزازات الذرية بجوار أوضاع توازن الذرات، صحيحة عموماً عند درجات الحرارة المتوسطة، المنخفضة نسبياً مقارنة مع درجة حرارة الانصهار (T_m)، نظراً لصغر مطالات الاهتزازات [1,2]. وتفقد هذه النظريات صلاحيتها عند درجات الحرارة المرتفعة حيث تصبح مطالات الاهتزازات الذرية أكبر فأكثر وأكثر لاتوافقية. وللتعامل مع الاهتزازات الحرارية واللاتوافقية القوية يمكن اللجوء إلى طريقة مونت كارلو التقليدية [3] (Classical Monte Carlo Method (CMC)) أو إلى تقنية الديناميك الجزيئي (Molecular Dynamic Technique (MDT)) [3] أو إلى الطرق اللاتوافقية لتوزيع التوزيع ((Anharmonic Distribution Functions (ADF)) [4-7] حيث الطريقة اللامتناظرة للحقل المتوافق ذاتياً (USCFM) (Unsymmetrized Self-Consistent Field Method) واحدة منها.

ومن الجدير ذكره هنا أن الطريقتين (CMC) و (MDT) ترتكزان على قوانين نيوتن التقليدية (Newton's Laws) كما أن الطرق اللاتوافقية لتوزيع التوزيع ترتكز على معادلة ليوفيل التقليدية. لذا، فهذه الطرائق لا تستطيع أخذ المفعولات الكوانتية (Quantum effects) بعين الاعتبار. كما أن إمكانية تطبيقها عند درجات الحرارة المنخفضة مرهون بأهمية هذه المفعولات.

من ناحية أخرى تؤثر قوى التأثير المتبادل الثلاثية بين الذرات في المواد الصلبة على خصائصها. ولتطوير طرائق تأخذ بعين الاعتبار هذه القوى أهمية كبيرة في الميكانيك الإحصائي. وقد بين العديد من الباحثين أن إدخال قوى التأثير المتبادل الثلاثية في الحساب يقود إلى نتائج مختلفة تماماً عن تلك التي يتم الحصول عليها باستخدام كمون لينارد-جونز ((Lennard - Jones (LJ)) الثنائي شائع الاستخدام. ويحظى دور قوى التأثير المتبادل الثلاثية بأهمية في أدبيات علمية كثيرة. و يجب أن تؤخذ هذه القوى بالحسبان للحصول على توافق كمي مع التجربة. وهذه القوى مسؤولة عن استقرار البنية البلورية لعدد من البلورات.

وتجدر الإشارة هنا إلى أن الدراسة النظرية للخصائص الترموديناميكية لبلورات الغازات النادرة، ولاسيما الأرجون، ذات اللاتوافقية العالية، ضمن مجال واسع لتغيرات المعاملات الخارجية كالضغط ودرجة الحرارة، يتمتع بأهمية خاصة لأن قوى التأثير المتبادل في هذه البلورات معروفة جيداً كما أن التجارب المتعلقة بالطور الصلب لهذه المواد معقدة ومكلفة ولكن توفر كمية كافية من القيم التجريبية يؤدي دوراً مهماً أيضاً. ولا تزال البحوث النظرية والتجريبية مستمرة في هذا المجال (انظر على سبيل المثال [8-10]). وتمثل قوى التأثير المتبادل الثنائية في البحوث النظرية بكمونات مختلفة، يمثل الكمون (6-12) LJ أحدها. وتشتق معاملات هذه الكمونات اعتماداً على طريقة شبه تقليدية (semi-classical method) انطلاقاً من علاقات تقليدية بين خصائص البلورة في السوية الطاقية الأساسية وكمون التأثير المتبادل. كما تؤخذ الاهتزازات عند الصفر المطلق في درجة الحرارة كتصحيات للمعطيات التجريبية [11].

وقد تبين أن الطريقة (USCFM) تقود إلى نتائج مشجعة، مقارنةً مع غيرها، في حساب بعض الخصائص الترموديناميكية للبلورات في مجال واسع من درجات الحرارة يمتد حتى درجة الانصهار. و طبقت لحساب الكتلة الحجمية وثابت الشبكة البلورية ومعامل التمدد الحجمي لبلورات الغازات النادرة حيث ظهرت فاعليتها في ذلك. واعتمدت هذه

الطريقة لتطوير منهجية مناسبة لحساب الخصائص الحرارية والطاقة للبلورات عموماً [12-14]. وطبقت هذه المنهجية على بلورة الأروغون عند درجات حرارة عالية جداً تصل إلى أعلى من درجة حرارة المخبر اعتماداً على كمون لينارد-جونز (6-12) للتأكد من فعاليتها. ويقوم هذا البحث على دراسة مدى حساسية المنهجية المطبقة لشكل كمون التأثير المتبادل المعتمد على الضغط والطاقة الداخلية لبلورة الأروغون.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى اختبار مدى حساسية المنهجية، المطبقة سابقاً لحساب الضغط P والطاقة الداخلية E لبلورة الأروغون، لشكل كمون التأثير المتبادل المعتمد. وسيتم ذلك عن طريق استخدام كمونات مختلفة عند قيم مختلفة للحجم ودرجة الحرارة على امتداد منحنيات الحالة ومقارنة نتائج الحسابات مع النتائج التجريبية ومع نتائج باحثين آخرين. وتكمن أهمية هذا البحث في المساهمة في سد جزء من ثغرة مهمة جداً في المعطيات المتعلقة بخصائص بلورات فاندر فالس عند درجات الحرارة العالية وخاصة فيما يتعلق بسلوك الضغط والطاقة الداخلية لبلورة الأروغون تبعاً لدرجة الحرارة.

طرائق البحث ومواده:

العلاقات الأساسية:

تقوم الطريقة اللامتناظرة للحقل المتوافق ذاتياً (USCFM) [4-7, 15-21] على فرضيتين:

عدم تناظر كثافة احتمال الفضاء الطوري (phase space) بالنسبة لتبادل الاحداثيات القانونية \vec{r}_i, \vec{p}_i بين ذرتين متماثلتين:

$$W^{(N)}(\vec{r}_{i_1}, \vec{p}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}, \vec{p}_{i_2}, \dots, \vec{r}_{i_k}, \vec{p}_{i_k}, \vec{r}_{i_l}, \vec{p}_{i_l}, \dots, \vec{r}_{i_N}, \vec{p}_{i_N}, t) \neq W^{(N)}(\vec{r}_{i_1}, \vec{p}_{i_1}, \dots, \vec{r}_{i_l}, \vec{p}_{i_l}, \vec{r}_{i_k}, \vec{p}_{i_k}, \dots, \vec{r}_{i_N}, \vec{p}_{i_N}, t)$$

حيث N عدد جسيمات البلورة. وتتفق هذه الفرضية مع الواقع إذ توجد كل ذرة في البلورة بالقرب من عقدة بلورية معينة واحتمال انتقال الذرة من عقدها إلى عقدة أخرى ضعيف جداً. ويجدر القول هنا أن كوغا [22] أشار إلى احتمال لا تناظر توابع التوزيع في الميكانيك الإحصائي التقليدي كما برهن يوكالوف [23] على إمكانية الوصف اللاتناظري للبلورة في الميكانيك الإحصائي الكوانتي.

يتمثل تابع كثافة الاحتمال لـ N جسيمة بجداء كثافات الاحتمال الأحادية للجسيمات المعتبرة.

$$W^{(N)}(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N, t) = \prod_{k=1}^N W_{i_k}(\vec{r}_{i_k}, \vec{p}_{i_k}, t)$$

وهذه الفرضية محققة بالنسبة للتوابع الموجبة. وتتحقق في الحالة التقليدية إذا كانت كل جسيمة من جسيمات الجملة المدروسة تتحرك في حقل مشكل من باقي الجسيمات مجتمعة [24]. وتمثل البلورة هذه الجملة ما دام معامل ليندمان (Lindemann parameter) صغيراً [18].

وتم تطوير منهجية مناسبة لحساب الخصائص الترموديناميكية للبلورات ضمن مجالٍ واسعٍ من درجات الحرارة [12-14] اعتماداً على الطريقة اللامتناظرة للحقل المتوافق ذاتياً (USCFM). ووفقاً لهذه المنهجية يمكن التعبير عن طاقة هيلمهولتز الحرة للبلورة كما يلي:

$$(F)_c = (F_{sc})_c + F_Q + F_2 + F_H \quad (1)$$

حيث:

$$(F_{sc})_c = N \left[\frac{K_0}{2} - \frac{3}{2} \theta \ln \left(\frac{m\theta}{\hbar^2} \right) - \frac{5}{24} \theta (S_3)^2 \right] - \quad (2)$$

$$N \theta \ln \left\{ \left(\frac{3\theta}{K_4} \right)^{3/4} \exp \left[\frac{1}{4} \left(X + \frac{5S_3}{6} \right)^2 \right] D_{-1.5} \left(X + \frac{5S_3}{6} \right) \right\}$$

علماً أن $\square = KBT$ و KB ثابت بولتزمان و T درجة الحرارة المطلقة و \hbar ثابت بلانك والتوابع $D_\nu(y)$ هي توابع وبيير الأسطوانية من المرتبة \square والتابع S_3 مدروس سابقاً بالتفصيل [6] و m الكتلة الذرية و K_2 حيث $j=0, 1, 2, 3, \dots$ مشتقات التابعين التاليين لكمونات التأثير المتبادل الثنائية والثلاثية:

$$K_{(2)} = \sum_{\vec{n} \neq 0} \phi_{(2)} \left(\left| \vec{q} - \hat{A} \vec{n} - \vec{q}' \right| \right) \quad (3)$$

$$K_{(3)} = \sum_{\vec{n} \neq \vec{n}' \neq 0} \phi_{(3)} \left(\left| \vec{q} - \hat{A} \vec{n} - \vec{q}' \right|, \left| \vec{q}' - \hat{A} (\vec{n}' - \vec{n}) - \vec{q}'' \right|, \left| \vec{q}'' + \hat{A} \vec{n}' - \vec{q} \right| \right) \quad (4)$$

كما يلي:

$$K_0 = K_{(2)}(0) + \frac{2}{3} K_{(3)}(0, 0, 0) \quad (5)$$

(6)

$$K_2 = \frac{1}{3} \nabla_q^2 K_{(2)}(\vec{q}) \Big|_{\vec{q}=\vec{0}} + \frac{1}{3} \nabla_q^2 K_{(3)}(\vec{q}, 0, -\vec{q}) \Big|_{\vec{q}=\vec{0}}$$

$$K_4 = \frac{1}{5} \nabla_q^4 K_{(2)}(\vec{q}) \Big|_{\vec{q}=\vec{0}} \quad (7)$$

$$X = K_2 \sqrt{\frac{3}{\theta K_4}} \quad (8)$$

ويعبر الحد F_Q عن الإضافة الكمومية إلى الطاقة الحرة، في حين يعبر الحد F_2 عن تصحيح نظرية الاضطرابات الترموديناميكية إلى الطاقة الحرة. ويعطى F_2 بالعلاقة الآتية:

$$F_2 = -\frac{1}{2\theta} \left\{ \overline{(U_2 - U_2^0)^2} + \overline{U_3^2} + 2\overline{(U_2 - U_2^0)(U_4 - U_4^0)} + \overline{(U_4 - U_4^0)^2} \right\} \quad (9)$$

حيث تم التعبير عن كل من الطاقة الكامنة U والطاقة الكامنة للحقل المتوافق ذاتياً USC كما يلي:

$$U = U_0 + U_2 + U_3 + U_4 + U_5 + U_6 + \dots \quad (10)$$

$$U_{sc} = U_0^0 + U_2^0 + U_4^0 + U_6^0 + \dots \quad (11)$$

ويشير الرمز السفلي إلى درجة اشتقاق الكون في كل من حدود العلاقتين (10) و (11). ويعبر الحد FH عن تصحيح المفعولات اللاتوافقية العليا إلى الطاقة الحرة. ويعطى هذا الحد بالعلاقة الآتية:

$$F_H = \overline{U_6} - \frac{1}{2\theta} \left\{ \overline{U_3 U_5} + \overline{U_5^2} \right\} \quad (12)$$

و على غرار طاقة هيلمهولتز الحرة (انظر العلاقة (1)) يمكن كتابة بعض المقادير الترموديناميكية التجميعية على شكل مجموع حدود. فمثلاً يمكن التعبير عن الضغط في الجملة كما يأتي:

$$P = (P_{sc})_c + P_Q + P_2 + P_H \quad (13)$$

وتمثل العلاقة (13) معادلة الحالة الحرارية (Thermal equation of state). و يتعين الحد الأول في (13)

بالعلاقة الآتية:

$$(P_{sc})_c = -\frac{a}{6v} \left[\frac{dK_0}{da} + S_3 \sqrt{\frac{3\theta}{K_4}} \frac{dK_2}{da} + \frac{(3 - XS_3)\theta}{2K_4} \frac{dK_4}{da} \right] \quad (14)$$

حيث $v = V/N$ حجم الخلية العنصرية كما يعبر a عن المسافة بين أقرب جارين في الشبكة البلورية. ويعبر عن الحد الكوانتي في معادلة الحالة (13) كما يأتي:

$$P_Q = \frac{a\hbar^2}{24mv\theta} \left[\frac{dK_2}{da} \left(1 + \frac{5}{3} S_3' \right) + \frac{5K_2}{6K_4} \frac{dK_4}{da} \left(\frac{S_3}{X} - S_3' \right) \right] \quad (15)$$

حيث:

$$S_3' = \frac{dS_3}{dX} = \frac{3 - XS_3 - \frac{4}{3} S_3^2}{\frac{7}{2} - \frac{5}{6} XS_3 - \frac{10}{9} S_3^2} \quad (16)$$

ومن ناحية أخرى تشتق معادلة الحالة الحرارية Calorific equation of state بتطبيق علاقة جيبس -

هيلمهولتز Gibbs-Helmholtz equation:

$$\mathbf{E} = \mathbf{F} - \left[\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \beta} \right]_{\mathbf{V}} \quad (17)$$

على طاقة هيلمهولتز الحرة المبينة بالعلاقة (1) حيث E الطاقة الداخلية. مما يسمح بالتعبير عن الطاقة

الداخلية على شكل مجموع على غرار طاقة هيلمهولتز الحرة:

$$\mathbf{E} = (\mathbf{E}_{sc})_c + \mathbf{E}_Q + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_H \quad (18)$$

وتمثل العلاقة (18) معادلة الحالة الحرارية (Calorific equation of state). و يمكن حساب الحد الأول

في (18) بالعلاقة الآتية:

$$(\mathbf{E}_{sc})_c = \frac{N}{2} \left[K_0 + \frac{(9 + XS_3)}{2} \theta \right] \quad (19)$$

ويعبر عن الحدين الكوانتي في معادلة الحالة الحرارية (18) كما يأتي :

$$E_O = \frac{N \hbar^2 K_2}{4m\theta} \left(1 + \frac{5S_3}{4X} - \frac{5}{12} S_3' \right) \quad (20)$$

حيث:

$$S_3' = \frac{dS_3}{dX} = \frac{3 - XS_3 - \frac{4}{3} S_3^2}{\frac{7}{2} - \frac{5}{6} XS_3 - \frac{10}{9} S_3^2} \quad (21)$$

وعند إعطاء درجة الحرارة $kBT = \epsilon$ قيمة معينة والحجم المولي أي قيمة من القيم الموافقة للمنحني الإيزوحراري المعتبر والتعويض في (13) و (18) يمكن حساب الضغط والطاقة الداخلية لبلورة الأرجون على امتداد المنحنيات الإيزوحرارية الموافقة لدرجات الحرارة المعتبرة بما في ذلك المنحنيات الموافقة لدرجة حرارة انصهار البلورة فأعلى. ويمكن أن تصل قيمة الحجم المولي حتى قيمته الموافقة لمنحنيات التوازن التجريبية مع الطورين الغازي والسائل.

النتائج والمناقشة:

حساب الضغط والطاقة الداخلية لبلورة الأرجون

لحساب الضغط والطاقة الداخلية لبلورة الأرجون على امتداد المنحني الإيزوحراري الموافق لدرجة الحرارة 60K وعند حجم مولي تتراوح قيمته بين 15 cm³/mol وحتى قيمته الموافقة لمنحنيات التوازن التجريبية مع الطورين الغازي والسائل وضمن حدود تطبيق التقريب شبه التقليدي تم استخدام قوى التأثير المتبادل الثنائية جنباً إلى جنب مع قوى التأثير المتبادل الثلاثية. ففي حالة قوى التأثير المتبادل الثنائية استخدمنا في الحساب: كمون لينارد-جونز الثنائي (6-12):

$$V_{(LJ)}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (22)$$

حيث ϵ يعبر عن عمق الحفرة الكمونية و σ عن المسافة بين أقرب ذرتين في وضع التوازن. وهنا تجدر الإشارة إلى أن معاملات كمون لينارد-جونز الثنائي (6-12) قد عينت من قبل باحثين كثر إلا أن أكثرها انتشاراً تلك القيم المبينة في الجدول (1).

الجدول (1): معاملات كمون لينارد-جونز الثنائي (6-12).

المرجع وسنة النشر	σ (nm)	ϵ/K_B (K)
[25]	0.34	120
[26]	0.33605	142.095
[27]	0.3405	119.8
[28]	0.3345	125.7
[4]	0.3368	128.3
[29]	0.341	119.8

• كمون باركر-بوبيتيك (Barker-Bobetic potential (BB)) الذي يعود أصله إلى عمل باركر وبومب (BP) [30] الذي وضع أصلاً لوصف قوى التأثير المتبادل الثنائية بين ذرات الأرجون:

$$\phi_{(BP)}(r) = \epsilon \{ \exp[\alpha(1-R)] \sum_{i=0}^{L-1} A_i (R-1)^i - \sum_{i=0}^{i=2} C_{2i+6} / (R^{2i+6} + \delta) \} \quad (23)$$

حيث $R=r/r_m$ و r_m المسافة التي يتمتع بها الكمون بقيمته الصغرى و ϵ يعبر عن عمق الحفرة الكمونية و $L=3$ وتم إقحام الثابت $\delta=0.01$ كي لا ينتهي كمون باركر-بومب إلى ما لانهاية عندما تنتهي المسافة r إلى الصفر. واعتبر المعامل α حرراً. وتتعين بقية المعاملات بحيث تتحقق الشروط الثلاثة التالية: $\phi(2; \phi_{(2)}(r_m) = \epsilon(1 - \phi_{(2)}'(r_m) = 0$ (3) تحقيق أفضل توافق ممكن مع التجربة فيما يتعلق بتشتت الحزم الجزيئية عالية الطاقة والمعامل الفريالي الثاني (second virial coefficient) وطيف الامتصاص الذي ترتبط به معاملات اهتزازات الجزيئات. وقام باركر وبوبيتيك بحساب معاملات الكمون (23) بالنسبة للأرجون عند $L=5$ و $\alpha=12.5$ و $\delta=0.01$. وإضافةً لما سبق استخدمت نتائج تجريبية إضافية تتعلق بطاقة الارتباط وثابت الشبكة البلورية عند الصفر المطلق. وبالتالي فالكمون (23) يعرف بكمون باركر - بومب (BP) عندما $L=3$ وبكمون باركر - بوبيتيك (BB) [31] أو كمون باركر-فيشر-واطس ((Barker-Fisher-Watts potential (BFW)) [26] عندما $L=5$ تبعاً لمعاملات الكمون. ويتضمن الجدول (2) مختلف معاملات الكمون (23) عند قيم مختلفة لـ α إضافةً لمعاملات الكمون BB والكمون BFW. وعلى الرغم من أن قيم α التي تحقق المتراجحة التالية:

$$10 \leq \alpha \leq 14 \quad (24)$$

مقبولة من حيث الشروط الموضوعية على الكمون (23) إلا أن القيمة $\alpha = 12.5$ تعطي أفضل تقارب مع النتائج التجريبية.

الجدول (2): معاملات الكمون $\phi_{(BP)}(r)$.

	(BP) ₁	(BP) ₂	(BP) ₃	(BP) ₄	(BP) ₅	(BP) ₆	BB	BFW
α	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	12.5	12.5	12.5
ϵ/kB (K)	147.94	142.50	144.31	148.00	152.00	147.70	140.235	142.095
r_m (Å)	3.782	3.826	3.814	3.784	3.753	3.7560	3.7630	3.7612
A_0	0.1776	0.1395	0.1472	0.1768	0.2037	0.2349	0.29214	0.27783
$-A_1$	5.5709	5.5675	5.3857	5.0438	4.6637	4.7735	4.41458	4.50431
$-A_2$	-1.7272	6.1505	10.6677	13.356	15.053	10.219	7.70182	8.331215
				8	5	4		
$-A_3$	-7.6752	0.4135	5.6287	9.4770	12.525	5.2905	31.9293	25.2696
					7			
$-A_4$	0	0	0	0	0	0	136.026	102.0195
$-A_5$	0	0	0	0	0	0	151.000	113.25
C_6	1.0224	0.9926	0.9984	1.0217	1.0426	1.0698	1.11976	1.10727
C_8	0.1547	0.1469	0.1486	0.1546	0.1602	0.1642	0.171551	0.16971325
C_{10}	0.0122	0.0114	0.0116	0.0122	0.0129	0.0132	0.013748	0.013611
δ	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

أما القوى الثلاثية فقد أخذت بالحسبان اعتماداً على كمون إكسيلرود-تيلر [4,20,32]:

$$\phi_{(3)} = \frac{V}{(r_{ij} r_{jk} r_{ki})^3} (1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k) \quad (25)$$

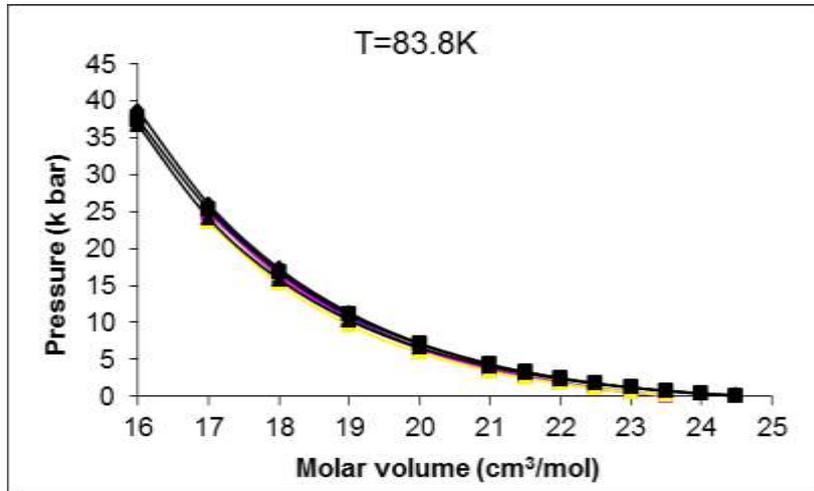
حيث r_{ij} و r_{jk} و r_{ki} أضلاع المثلث الذي تقع رؤوسه في مركز الذرات (k, j, i) و θ_i ، θ_j ، θ_k زوايا هذه الرؤوس. وتجدر الإشارة إلى أن الثابت المستخدم في العلاقة 25 هو: $\nu = 73.2 \times 10^{-109} J.m^9$

ستستخدم الكمونات الثنائية L² و BB² و BFW² عند حساب الضغط والطاقة الداخلية لبلورة الأرغون على امتداد المنحنيات الإيزوحرارية. وسيشار إلى نتائج الحسابات اعتماداً على هذه الكمونات كما يلي: يشير الرمز (▲) إلى نتائج الكمون L² و يشير الرمز (■) إلى نتائج الكمون BFW² ويشير الرمز (◆) إلى نتائج الكمون BB². وبحساب الضغط تبعاً للحجم عند درجة حرارة الانصهار النظامية (T_m=83.8 K) ودرجة الحرارة 200K ودرجة الحرارة 300K، وفقاً للعلاقة (13)، يتم الحصول على النتائج المبينة على الأشكال (1) - (3) على الترتيب. ويتضح من هذه الأشكال أن الكمونات الثلاثة تعطي نتائج متقاربة جداً. وتجدر الإشارة هنا إلى إمكانية التعبير عن تبعية الضغط للحجم بكثير حدود من الدرجة الثالثة:

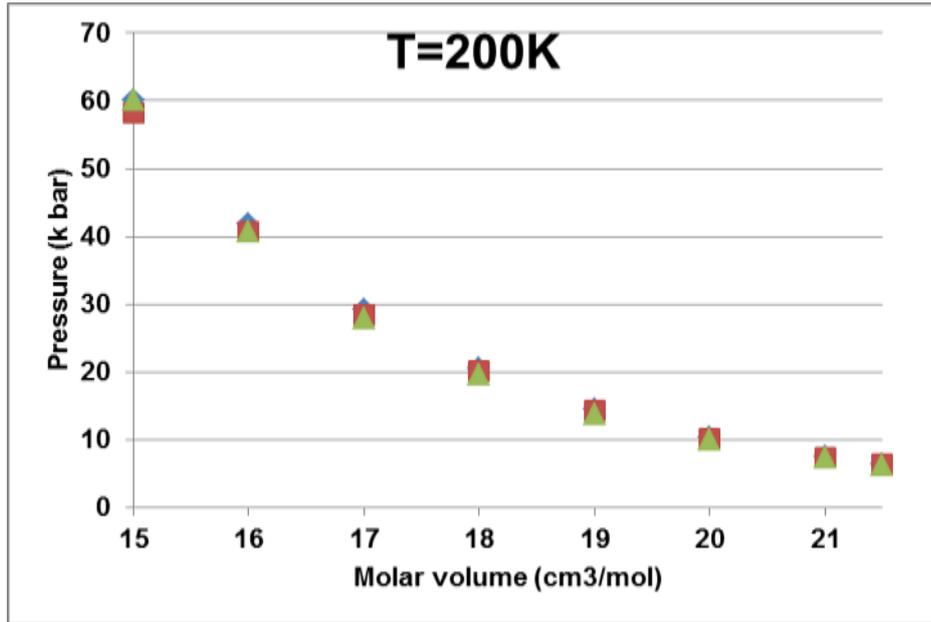
$$P(T,V) = a_0(T) + a_1(T)V + a_2(T)V^2 + a_3(T)V^3 \quad (26)$$

حيث المعاملات $a_0(T)$ و $a_1(T)$ و $a_2(T)$ و $a_3(T)$ تتبع لدرجة الحرارة فقط وأن معامل الارتباط عالٍ جداً (R²>0.999).

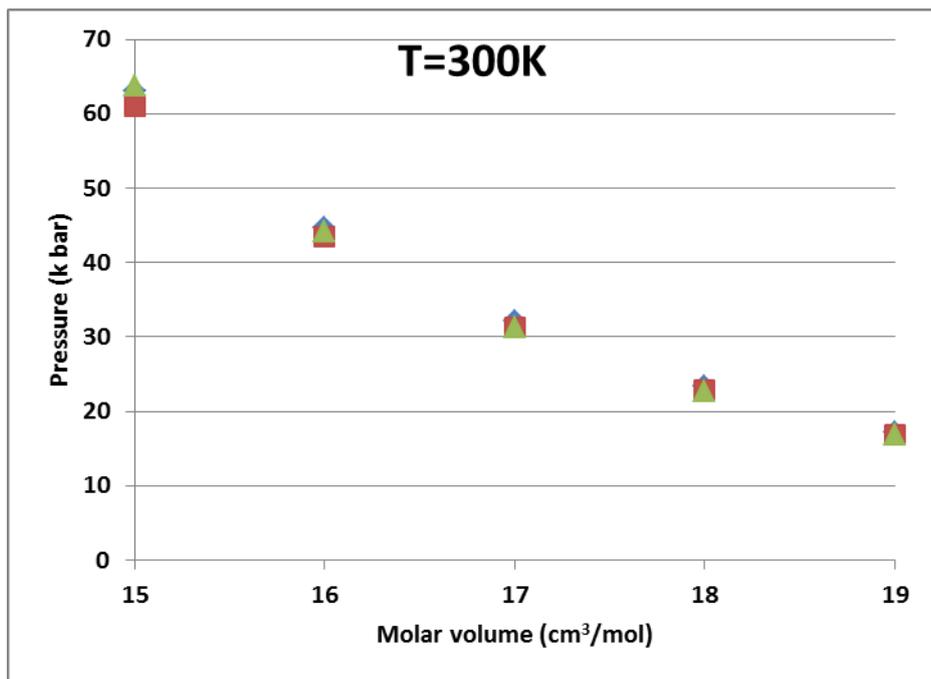
ويبين الشكلان (4) و (5) تبعية الضغط لدرجة الحرارة عند حجمين موليين هما: $V=17\text{cm}^3/\text{mol}$ و $V=21\text{cm}^3/\text{mol}$. ويتضح من هذين الشكلين أن تبعية الضغط لدرجة الحرارة خطية بغض النظر عن شكل الكمون المستخدم. كما أن معامل الارتباط عالٍ جداً (R²>0.999).



الشكل (1): تبعية الضغط للحجم المولي لبلورة الأرغون عند درجة حرارة الانصهار النظامية.

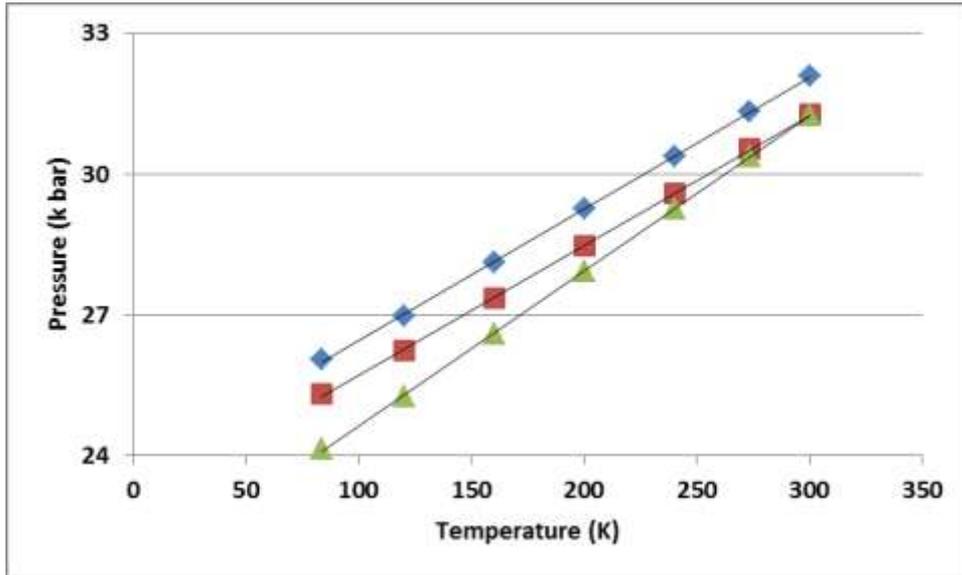


الشكل (2): تبعية الضغط للحجم المولي لبلورة الأريغون عند درجة الحرارة 200K.

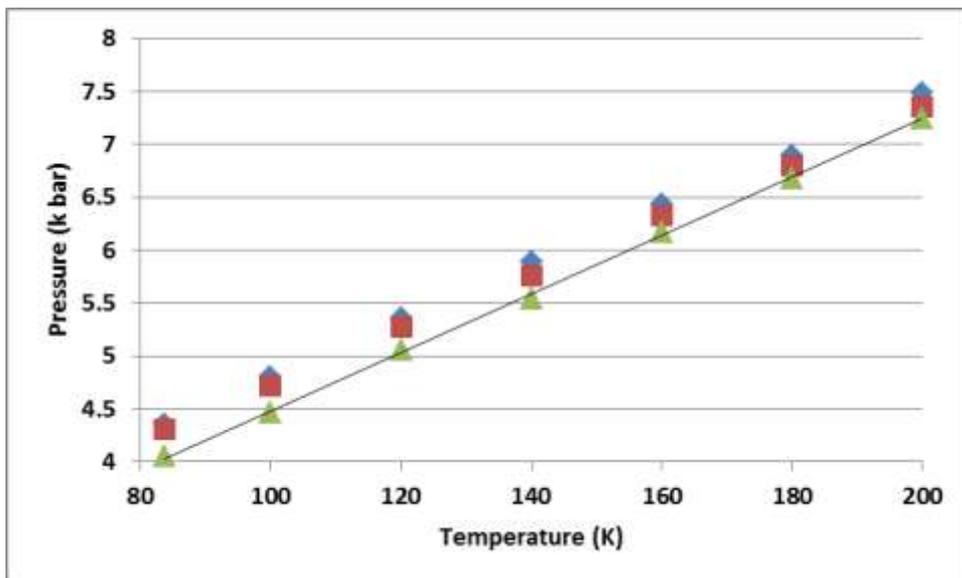


الشكل (3): تبعية الضغط للحجم المولي لبلورة الأريغون عند درجة الحرارة 300K.

ويلاحظ من الشكلين (4) و(5) أن الاختلاف المحسوس بين نتائج الكمونين BB و BFW في الشكل (4) غير موجود عملياً في الشكل (5) بينما تبقى القيم التي يعطيها الكمون LA منخفضة نسبياً رغم التوافق الكبير بين النتائج التي تعطيها الكمونات الثلاثة المستخدمة.



الشكل (4): تبعية الضغط لدرجة الحرارة عند الحجم المولي لبلورة الأرجون $V=17 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

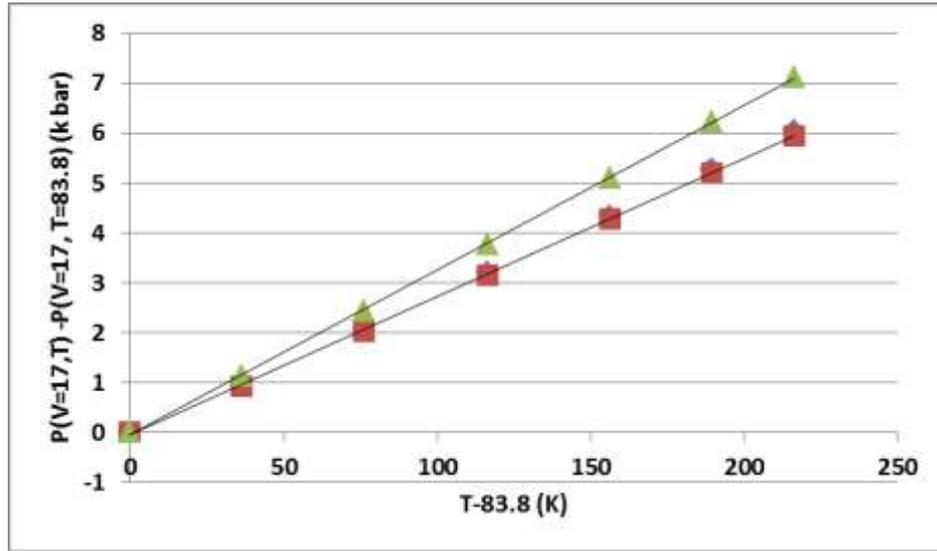
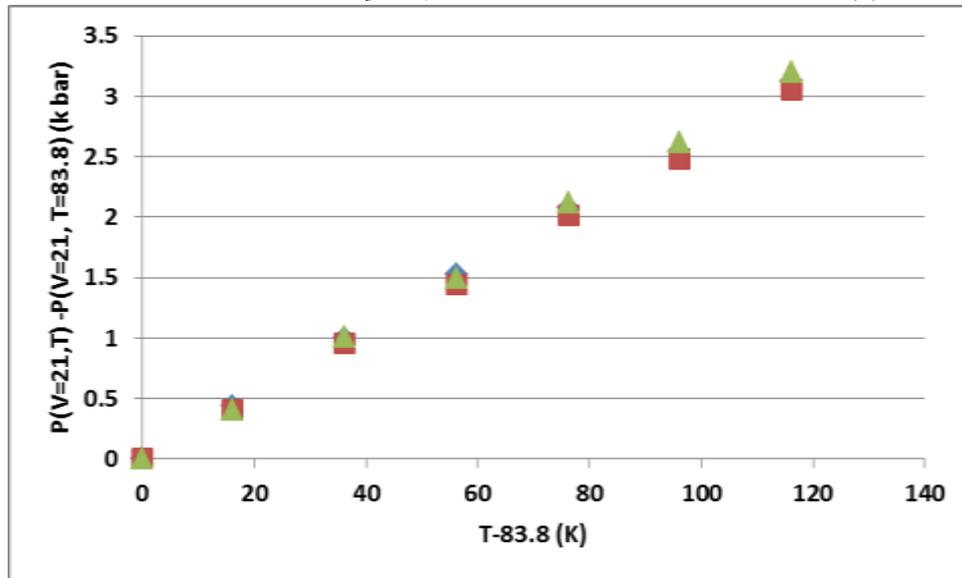


الشكل (5): تبعية الضغط لدرجة الحرارة عند الحجم المولي لبلورة الأرجون $V=21 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

وكي يأخذ الضغط كتابع لدرجة الحرارة الشكل الفيزيائي المناسب له تمت دراسة تغير الضغط لتغير درجة الحرارة انطلاقاً من قيمته عند درجة الحرارة الابتدائية. ويبين الشكلان (6) و(7) التبعية الخطية لتغير الضغط مع تغير درجة الحرارة عند الحجمين الموليين: $V=17 \text{ cm}^3/\text{mol}$ و $V=21 \text{ cm}^3/\text{mol}$ بغض النظر عن شكل الكمون المستخدم. والجدير ذكره هنا أن تبعية الضغط لدرجة الحرارة يمكن أن تعطى بالعلاقة التالية:

$$P(V,T) = P(V,T_0) + \gamma (T-T_0) \quad (27)$$

حيث T_0 درجة الحرارة الابتدائية والمعامل γ يتبع لشكل الكمون ولقيمة الحجم المولي V .

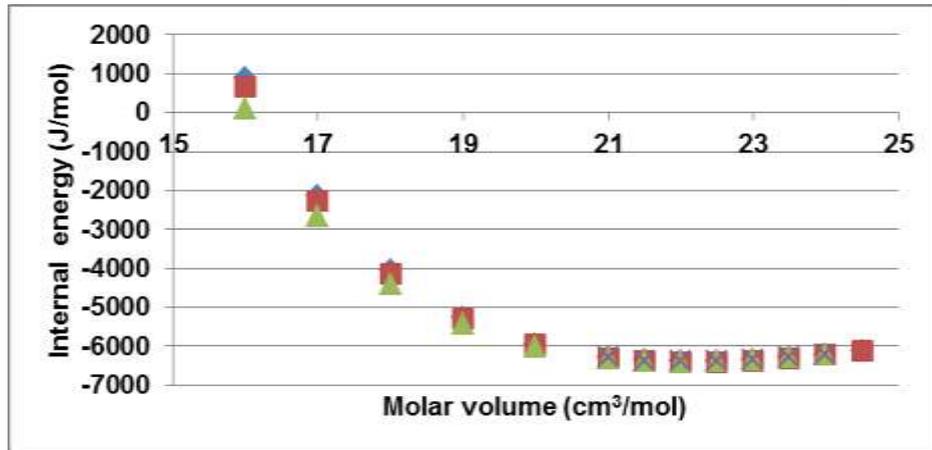
الشكل (6): تبعية تغير الضغط لتغير درجة الحرارة عند الحجم المولي لبلورة الأرجون $V=17 \text{ cm}^3/\text{mol}$.الشكل (7): تبعية تغير الضغط لتغير درجة الحرارة عند الحجم المولي لبلورة الأرجون $V=21 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

وتجدر الإشارة هنا إلى أن التبعية الخطية الواردة في العلاقة (27) قد تمت ملاحظتها تجريبياً لأول مرة من قبل باحثين آخرين عند الحجم المولي $V > 21 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [33,34]. والقيم النظرية التي تم الحصول عليها في هذا العمل وفي هذا المجال من الحجم المولي متوافقة تماماً مع القيم التجريبية.

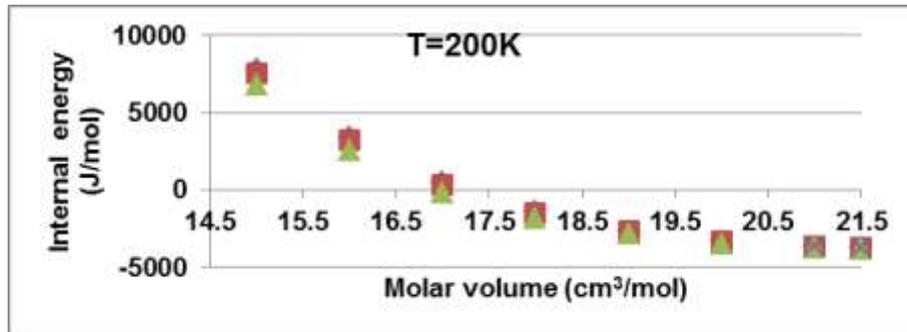
وبحساب الطاقة الداخلية تبعاً للحجم عند درجة حرارة الانصهار النظامية ($T_m=83.8 \text{ K}$) ودرجتي الحرارة 200K و 300K، وفقاً للعلاقة (18)، يتم الحصول على ال نتائج المبينة على الأشكال (8) – (10) على الترتيب. ويتضح من هذه الأشكال أن الكمونات الثلاثة تعطي نتائج متقاربة جداً. وإضافةً لما سبق أظهرت المعالجة الإحصائية لنتائج الحساب اعتماداً على الكمونات الثلاثة المستخدمة إمكانية التعبير عن تبعية الطاقة الداخلية للحجم بكثير حدود من الدرجة الرابعة:

$$P(T,V) = a_0(T) + a_1(T) V + a_2(T) V^2 + a_3(T) V^3 + a_4(T) V^4 \quad (28)$$

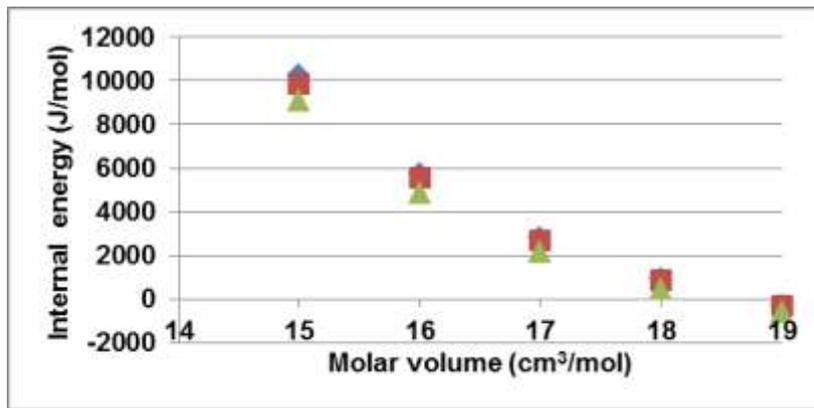
حيث تتعلق المعاملات $a_0(T)$ و $a_1(T)$ و $a_2(T)$ و $a_3(T)$ و $a_4(T)$ بدرجة الحرارة فقط أما معامل الارتباط R في هذه العلاقة عالٍ جداً ($R^2 > 0.999$)



الشكل (8): تبعية الطاقة الداخلية للحجم المولي لبخورة الأرجون عند درجة حرارة الانصهار النظامية. يشير الرمز x إلى القيم التجريبية [33].



الشكل (9): تبعية الطاقة الداخلية للحجم المولي لبخورة الأرجون عند درجة الحرارة 200K. يشير الرمز x إلى القيم التجريبية [33].

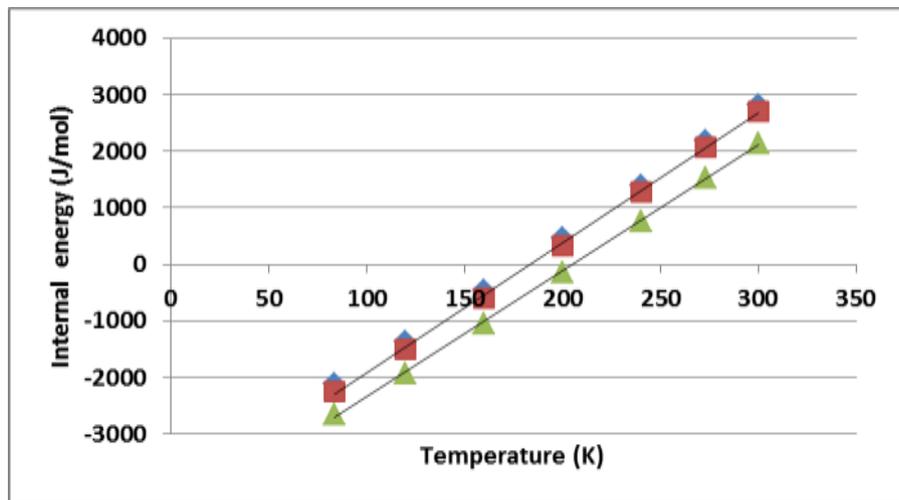


الشكل (10): تبعية الطاقة الداخلية للحجم المولي لبخورة الأرجون عند درجة الحرارة 300K.

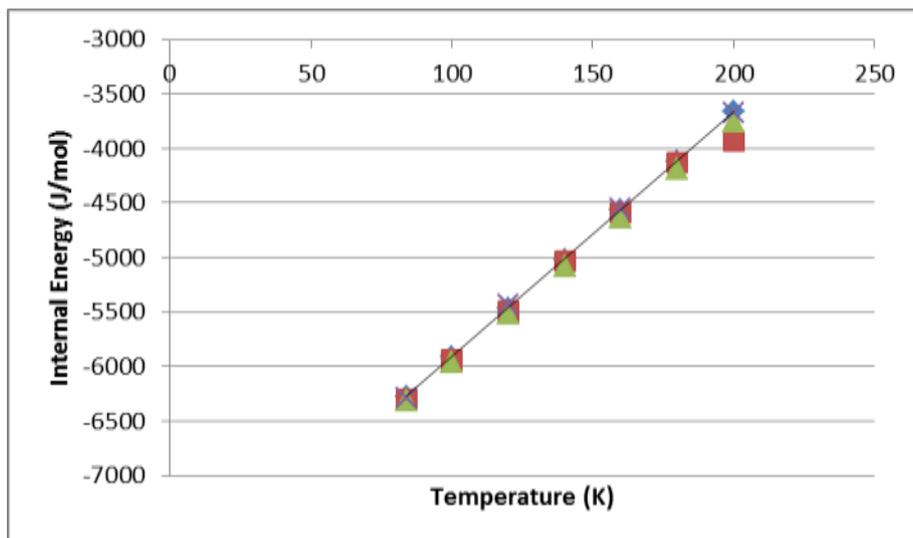
ويبين الشكلان (11) و(12) تبعية الطاقة الداخلية لدرجة الحرارة عند حجمين موليين هما: $V=17\text{cm}^3/\text{mol}$ و $V=21\text{cm}^3/\text{mol}$. ويتضح من هذين الشكلين أنه، بغض النظر عن شكل الكمون المستخدم، يمكن تمثيل تبعية الطاقة الداخلية لدرجة الحرارة بتابعٍ خطي:

$$E(T,V) = a_0(V) + a_1(V) V \quad (29)$$

حيث المعاملان a_0 و a_1 يتبعان للكمون المستخدم ولقيمة الحجم المدروس كما أن معامل الارتباط عالي جداً $(R^2 > 0.999)$.



الشكل (11): تبعية الطاقة الداخلية لدرجة الحرارة لبلورة الأرغون عند الحجم المولي $17 \text{ cm}^3/\text{mol}$.



الشكل (12): تبعية الطاقة الداخلية لدرجة الحرارة لبلورة الأرغون عند الحجم المولي $21 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

ويمكن التعبير عن تبعية الطاقة الداخلية لدرجة الحرارة المبينة بالعلاقة (29) كما يلي:

$$E(V,T) = E(V,T_0) + \delta_v (T-T_0) \quad (30)$$

حيث T_0 درجة الحرارة الابتدائية و δ_v مقدار يتمتع بنفس واحداث السعة الحرارية عند ثبات الحجم. وتتبع قيمة

δ_v لشكل الكمون ولقيمة الحجم المولي V . وستجري دراسة خصائص بلورة الأرغون الترموديناميكية المختلفة بما فيها

السعة الحرارية عند ثبات الحجم بالتفصيل لاحقاً.

مقارنة النتائج مع باحثين آخرين

سبق التنويه إلى أن التبعية الخطية لتغير الضغط مع درجة الحرارة الواردة في العلاقة (40) قد تمت ملاحظتها

تجريبياً لأول مرة من قبل باحثين آخرين عند الحجم المولي $V > 21 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [33,34] وإلى أن القيم النظرية التي تم

حسابها في هذا العمل متوافقة تماماً مع القيم التجريبية في هذا المجال من الحجم المولي. كما تم التنويه إلى التوافق بين قيم الطاقة الداخلية المحسوبة في هذا العمل متوافقة مع القيم التجريبية المتوفرة [33]. وهنا تجدر الإشارة إلى أن الباحثين في [35] قد اعتمدا طريقة قريبة من الطريقة المعتمدة في هذا البحث من حيث حساب الطاقة الحرة انطلاقاً من تابع التخاص وطبقا لطريقتهما لحساب الخصائص الحرارية لبعض البلورات المعدنية ونصف الناقله إلا أنهما اعتمدا التقريب شبه التوافقي في حساباتهما الأمر الذي لا يمكن أن يقود إلى نتائج مرضية في حالة البلورات ذات اللاتوافقية العالية كبلورات الغازات الخاملة كالأرغون. وبالتالي يمكن القول شكلاً أن العمل المقدم في هذا البحث يكمل عمل هذين الباحثين من حيث تطبيقه على بلورات عازلة كهربائياً. كما عرض الباحث في [36] طريقة تعتمد التقريب شبه التوافقي في حساب الخصائص الحرارية للبلورات إلا أن هذه الطريقة محدودة التطبيق ضمن مجال درجات الحرارة الذي يقل عن نصف درجة حرارة الانصهار كما يؤكد الباحثان زوبوف وسليمان [17].

الاستنتاجات والتوصيات:

يمكن استخلاص عددٍ من الاستنتاجات أهمها:

- (1) إن الكمونات الثلاثة، المستخدمة في حساب الضغط والطاقة الداخلية لبلورة الأرغون، تقود إلى نتائج متقاربة جداً عند مختلف درجات الحرارة والحجم المولي.
- (2) تتوافق النتائج الحسابية للضغط والطاقة الداخلية لبلورة الأرغون بشكلٍ جيدٍ مع التجربة.
- (3) يمكن تمثيل النتائج التي تم الحصول عليها للضغط تبعاً للحجم المولي عند درجات حرارة مختلفة بكثير حدودٍ من الدرجة الثالثة.
- (4) يمكن تمثيل النتائج التي تم الحصول عليها للطاقة الداخلية تبعاً للحجم المولي عند درجات حرارة مختلفة بكثير حدودٍ من الدرجة الرابعة.
- (5) تتحقق التبعية الخطية للنتائج التي تم الحصول عليها للضغط تبعاً لدرجة الحرارة عند قيمٍ مختلفة للحجم المولي مما يتوافق مع التجربة.
- (6) تتحقق التبعية الخطية للنتائج التي تم الحصول عليها للطاقة الداخلية تبعاً لدرجة الحرارة عند قيمٍ مختلفة للحجم المولي.

المراجع

1. BORN, M., HUANG, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford Science Publications, Oxford, 1985,420.
2. HORTON, G. K.; MARADUDIN, A. A. *Dynamical Properties of Solids*. Vol. 2, North-Holland, Amsterdam,1975.
3. CHARTRAND, D.J.; LE ROY R, J.; KUMAR, A; MEATH, W.J. *Effect of Three-Body Forces on the Statics and Dynamics of SF6-Rgn and Rg13 Clusters*. J. Chem. Phys., Vol. 98,1993, 5668-5678.
4. ZUBOV, V. I. *The Questions of Crystal Statistical Theory*. FU Press, Moscow, 1975 ,114 (in Russian).

5. SOULAYMAN S. Sh.; MARTI, C. Ch.; GUILPIN, Ch. Ch. *Anharmonic Self-Consistent Theory of Crystals. I. A 1d Quartic Crystal Model*, Z. Naturforsch, Vol. 48a, 1993 , 1182 – 1192.
6. SOULAYMAN S. Sh.; MARTI, C. Ch. ; GUILPIN, Ch. Ch. *Anharmonic Self-Consistent Theory of Crystals. II. The 2d and 3d Quartic Crystal Model*, Z. Naturforsch, Vol. 49a, 1994, 663 – 670.
7. SOULAYMAN S. Sh.; ATTIAH, J. *The role of three-body interactions in calculating the volume thermal expansion of argon crystal*. J. Al-Baath Univ.- Basic Sciences, Vol. 26, No. 3, 2004, 247-266.
8. HIDEO KABURAKI, JU LI, SIDNEY YIP, HAJIME KIMIZUKA, *Dynamical thermal conductivity of argon crystal*. Journal of Applied Physics 102, 2007, 043514.
9. BINGYANG, CAO and ZENGYUAN, GUO, *2007-Low-dimension effects on the thermal conductivity of argon crystal*. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2007 -02.
10. TOMASZEWSKI, JANUSZ, MALINOWSKA-ADAMSKA, CECYLIA, SLOMA, PIOTR, *High temperature properties of the fcc metallic crystals in the anharmonic approximation*. International Conference on Solid State Crystals 2000: Growth, Characterization, and Applications of Single Crystals Held in Zakopane, Poland on 9-12 October 2000.
11. SHENGHONG, JU, XINGANG, LIANG, *Investigation of argon nanocrystalline thermal conductivity by molecular dynamics simulation*. J. Appl. Phys. 108, 2010, 104307 ; doi:10.1063/1.3510523 (6 pages).
12. SOULAYMAN S., NOUR ELDDINE S., *The calculation of thermal thermodynamic properties of Argon crystal at high temperatures using Lennard-Jones potential*. Tishreen University Journal, Ser. Basic Sciences, 2010 b, 71-87.
13. SOULAYMAN S., NOUR ELDDINE S., *The methodology of calculation of thermal thermodynamic properties of crystals at high temperatures*. Tishreen University Journal, Ser. Basic Sciences, 2010 a, 31-44.
14. SOULAYMAN S., NOUR ELDDINE S., *The methodology of calculation of calorific thermodynamic properties of crystals at high temperatures*. Tishreen University Journal, Ser. Basic Sciences, 2012, 45-57.
15. SOULAYMAN, S. Sh. *Theoretical Melting Curves of Alkali Halides*. Z. Naturforsch, Vol. 47a, 1992, 753-760.
16. YUKALOV, V. I.; ZUBOV, V. I. *Localized-Particles Approach for Classical and Quantum Crystals*. Fortschritte der physik, Vol. 31, 1983 ,627- 672.
17. ZUBOV, V. I.; SOULAYMAN, S. Sh. *Unsymetrized Self-Consistent Field Approximation for Strongly Anharmonic Crystals with Taking into Account the Polarizability of the Ions*. Phys. Stat. Sol., Vol. b104, 1981 , 382-392.
18. ZUBOV, V. I. *Quasi-Classical Self-Consistent Theory of Anharmonic Crystals*. Inter. J. Mod. Phys, Vol. 6, No. 3&4, 1992, 367-387.
19. ZUBOV, V. I.; CAPARICA, A. A.; TRETIAKOV, N. P. ;SANCHEZ, J. F. *On Thermodynamic Properties of Crystals in the Metastable Region*. Solid State Communications, Vol. 91, No. 12, 1994, 941-944.
20. ZUBOV, V. I.; TRETIAKOV, N. P.; SANCHEZ, J. F. *Self-Consistent Theory of Elastic Properties of Strongly Anharmonic Crystals II. Properties of Heavy Rare Gas Solids*. Inter. J. Mod. Phys., Vol. 9, No. 27, 1995, 3559 - 3570.

21. ZUBOV, V. I.; TRETIAKOV, N. P.; SANCHEZ, J. F. ; CAPARICA, A. A. *Thermodynamic Properties of the C60 Fullerite at High Temperatures: Calculations Taking into Account the Intramolecular Degrees of Freedom and Strong Anharmonicity of the Lattice Vibrations*. Phys. Rev., Vol. B53, No. 18, 1996, 12080 - 12085.
22. KOGA, T., *Introduction to Kinetic Theory*. Pergamon Press, Oxford, 1970, 372.
23. YUKALOV, V.I., *Some Questions of Identical Particles Symmetry. Problems of Statistical Physics and Field Theory*, 1972, 91-98 (in Russian).
24. TERLETSKY, Ya. P. *Statistical Physics* (in Russian), Vysshaya Shkola, Moscow, 1966 ,281.
25. RAHMAN, A. *Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*. Physical Review 136, 1964, pp. A405–A411.
26. BARKER, J. A.; FISHER, R. A.; WATTS, R. O., *Liquid argon: Monte Carlo and molecular dynamics calculations*. Mol. Phys., Vol. 21, No. 4, 1971, 657-673.
27. ROWLEY, L. A., NICHOLSON, D., PARSONAGE, N. G., *Monte Carlo grand canonical ensemble calculation in a gas-liquid transition region for 12-6 Argon*. Journal of Computational Physics, 17 , 1975, pp. 401-414.
28. WHITE, JOHN A., *Lennard-Jones as a model for argon and test of extended renormalization group calculations*. Journal of Chemical Physics 111, 1999, pp. 9352-9356.
29. ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J., *Computer simulations of liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1987.
30. BARKER, J. A., POMPE, A., *Atomic interactions in argon*. Aust. J. Chem. 21, 1968, 1683-1694.
31. BOBETIC, M. V.; BARKER J. A. Phys. Rev., Vol. B2, 1970, 4169.
32. AXILROD, B. M.; TELLER, E. J., *Interaction of the Van der Waals type between three atoms*. Chem. Phys. Vol. 11, No 6, 1943, 299-300.
33. CRAWFORD, R. K., LEWIS, W. F., DANIELS, W. B., *Thermodynamics of solid argon at high temperatures*. J. Phys. C: Solid State Phys. 9, No 9, 1976, 1381. doi:10.1088/0022-3719/9/8/011
34. BIRCH, F., *Isotherms of the rare gas solids*. J. Phys. Chem. Solids, 38, 1977, 175-177.
35. SEUNGHWA RYU, WEI CAI, *Comparison of thermal properties predicted by interatomic potential models*. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. Vol. 16, 2008, 1-12.
36. SCHAROCH, P., *The Semiempirical Method for Finding Thermal Characteristics of Simple Crystals*. Acta Physica Polonica A, Vol. 106, No. 4, 2004, 487-495.