

منهجية حساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية للبلورات عند درجات الحرارة العالية

الدكتور سليمان سليمان*

الدكتور صلاح الدين نور الدين**

(تاريخ الإيداع 31 / 7 / 2011. قُبِلَ للنشر في 24 / 11 / 2011)

□ ملخص □

يعنى هذا البحث بعرض منهجية متكاملة لحساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية للبلورات على امتداد المنحنيات الإيزوحرارية الموافقة لكل درجات الحرارة بما في ذلك المساوية لدرجة حرارة انصهار البلورة فأعلى عند قيم مختلفة لحجمها المولي تصل حتى قيمته الموافقة لمنحنيات التوازن التجريبية مع الطورين الغازي والسائل وضمن حدود تطبيق التقريب شبه التقليدي. و تقوم هذه المنهجية على أخذ قوى التأثير المتبادل الثنائية و قوى التأثير المتبادل الثلاثية بعين الاعتبار. وبغية التأكد من فعالية المنهجية المقترحة طبقت على بلورة الأروغون عند درجة الحرارة 60 درجة كلفن حيث تتوفر المعطيات التجريبية وقورنت بالنتائج التجريبية لباحثين آخرين. تشير المقارنة بوضوح إلى توافق النتائج المحسوبة مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: منهجية حساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية، بلورة الأروغون، درجات الحرارة العالية.

* أستاذ - المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا - دمشق - سورية.

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

Methodology of Calculating Thermal Thermodynamic Properties of Crystals at High Temperatures

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

(Received 31 / 7 / 2011. Accepted 24 / 11 /2011)

□ ABSTRACT □

This work suggests a methodology for calculating the thermal thermodynamic properties of crystals along isothermal curves, expanded from any temperature through melting point temperature and up at different molar volume values expanded up to its value, corresponding 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 in methodology. In order to ascertain the effectiveness of the proposed methodology it was applied for calculating the thermal properties of crystalline Argon at 60K temperature where experimental data are available. The calculated results were compared with available experimental data. The comparison clearly indicates that the calculated results coincide well with the experimental results.

Keywords: Calculation methodology of thermal thermodynamic properties, Crystals, High temperature.

* Professor, Higher Institute of Applied Sciences and Technology, Damascus, Syria

**Assistant 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 غير التوافقية القوية بشكل، 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 والمنخفضة نسبياً مقارنة مع درجة حرارة الانصهار (T_m)، نظراً لصغر مطالات الاهتزازات (Born et al., 1985) و (Horton et al., 1975). وتفقد هذه النظريات صلاحيتها عند درجات الحرارة المرتفعة حيث تصبح مطالات الاهتزازات الذرية أكبر فأكبر و غير توافقية أكثر. وللتعامل مع الاهتزازات الحرارية وغير التوافقية القوية يمكن اللجوء إلى طريقة مونت كارلو التقليدية (CMC) (Classical Monte Carlo Method) (Chartrand, 1993) أو إلى تقنية الديناميك الجزيئي (MD) (Molecular Dynamic Technique) (Chartrand, 1993) أو إلى الطرق غير التوافقية لتوزيع (Anharmonic Distribution Functions) (Soulayman et al., 1993) (ADF) و (Zubov, 1992).

ومن الجدير ذكره هنا أن الطريقتين (CMC) و (MD) ترتكزان على قوانين نيوتن (Newton's Laws) كما أن الطرق غير التوافقية لتوزيع ترتكز على معادلة ليوفيل التقليدية. لذا، فهذه الطرق جميعاً لا تستطيع أخذ الآثار الكوانتية (Quantum effects) بعين الاعتبار. كما أن إمكانية تطبيقها عند درجات الحرارة المنخفضة مرهون بأهمية الآثار الكوانتية. ولقد تبين أن الطريقة غير المتناظرة للحقل المتوافق ذاتياً -Unsymmetrized Self-consistent Field Method (USCFM) (انظر مثلاً (Zubov, 1981) و (Zubov, 1992) و (Soulayman, 1992) و (Soulayman, 1993) و (Soulayman, 1994) و (Soulayman et al., 2004) تقود إلى نتائج مشجعة، مقارنة مع غيرها، في حساب بعض الخصائص الترموديناميكية للبلورات في مجال واسع من درجات الحرارة يمتد حتى درجة الانصهار. وتسمح هذه الطريقة بأخذ عدد أمثل من الحدود غير التوافقية في التقريب الصفري وتقليص الفترة اللازمة للحساب على الحاسب بشكل كبير جداً. ويمكن بها أخذ الآثار الكوانتية والحدود غير التوافقية الأعلى بالحساب.

من ناحية أخرى تؤثر قوى التأثير المتبادل الثلاثية بين الذرات في المواد الصلبة على خصائص هذه المواد. و لتطوير طرق تأخذ بعين الاعتبار هذه القوى أهمية كبيرة في الميكانيك الإحصائي (Barocchi, 1993) و (Egelstaff, 1989) و (Jai, 1989) و (Jha et al., 1993) و (Chartrand, 1993).

وقد بين العديد من الباحثين أن إقحام قوى التأثير المتبادل الثلاثية في الحساب يقود إلى نتائج مختلفة تماماً عن تلك التي يتم الحصول عليها بالاعتصار على قوى التأثير المتبادل الثنائية. ويحظى دور قوى التأثير المتبادل الثلاثية بأهمية في أدبيات علمية كثيرة (Rittger, 1990) و (Aziz et al., 1989) و (Tau et al., 1989) و (Shukla et al., 1992) و (Sandhoff et al., 1992) و (Barrera et al., 1992) و (Taylor et al., 1999) و (Soulayman et al., 2004). و يجب أن تؤخذ هذه القوى بالحسبان للحصول على توافق كمي مع التجربة. وهذه القوى مسؤولة عن استقرار البنية البلورية لعدد من البلورات (Galashev, 1984) و (Leibfreid, 1955).

وتجدر الإشارة هنا إلى أن الدراسة النظرية للخصائص الترموديناميكية للبلورات الغازات النادرة، وخاصةً الأرجون، ذات غير التوافقية العالي، ضمن مجالٍ واسعٍ لتغيرات المعاملات الخارجية كالضغط ودرجة الحرارة، يتمتع بأهميةٍ خاصةٍ لأن قوى التأثير المتبادل في هذه البلورات معروفة جيداً ويمكن هنا العودة إلى (Bobetic & Barker, 1970) و (Barker, Fisher & Watts, 1971) و (Axilrod & Teller, 1943) في هذا المجال كما أن التجارب المتعلقة بالطور الصلب لهذه المواد معقدة ومكلفة ولكن حجماً كافياً من القيم التجريبية متوفرة أيضاً.

ويعنى هذا البحث بتطوير منهجية تقوم على الطريقة غير المتناظرة للحقل المتوافق ذاتياً (USCFM) لحساب الخصائص الحرارية الترموديناميكية للبلورات. وستطبق هذه المنهجية على بلورة الأرجون عند درجة حرارة معينة للتأكد من فاعليتها.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى تطوير منهجية لحساب الخصائص الحرارية الترموديناميكية للبلورات كمعامل المرونة الحراري (B_T) (أو الانضغاطية الحرارية (\square_T)) والضغط وذلك عند مختلف القيم الممكنة للحجم ودرجة الحرارة على امتداد منحنيات الحالة مع أخذ قوى التأثير المتبادل الثنائية و قوى التأثير المتبادل الثلاثية وكذلك المفعولات الكوانتية. ومن ثم تطبيق هذه المنهجية على بلورة الأرجون عند درجة حرارة معينة ومقارنة نتائج الحسابات مع التجربة ومع نتائج باحثين آخرين.

طرائق البحث ومواده:

العلاقات الأساسية:

تقوم كل ذرة في البلورات بالاهتزاز بالنسبة لعقدة بلورية خاصة بها واحتمال انتقالها من عقدها إلى عقدة أخرى ضعيف جداً. ويصبح هذا الاحتمال مهماً عموماً في حالة البلورات المثالية (Gurov, 1965). ومن المعروف جيداً أن كلاً من الحسابات المباشرة لتابع التحاص $\text{statistical integral or partition function}$ وطرق التوزيع الجزيئية تسمح بتعيين الخصائص الترموديناميكية للجمل البلورية (Koga, 1970). وفي حال البلورات ذات غير التوافقية القوية $\text{strongly anharmonic crystal}$ يصبح حساب تابع التحاص صعباً. ويجري استخراج جملة المعادلات التي يمكن حلها وفقاً لتتابع التوزيع، من جمل متسامية Hierarchy of sets من المعادلات التفاضلية-التكاملية التي تشنق بدورها من معادلة ليوفيل الآتية:

$$\frac{\partial W^{(N)}}{\partial t} + \sum \left\{ \text{grad}_{\vec{r}_i} W^{(N)} \text{grad}_{\vec{p}_i} H - \text{grad}_{\vec{r}_i} H \text{grad}_{\vec{p}_i} W^{(N)} \right\} = 0$$

حيث H تابع هاميلتون الجملة:

$$H(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N) = \sum \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{(2)}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + \frac{1}{6} \sum_{i_1 \neq i_2 \neq i_3} \Phi_{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$$

$W^{(N)}$ تابع كثافة الاحتمال لـ N جسيمة و $\Phi_{(2)}$ و $\Phi_{(3)}$ كمونا التأثير المتبادل الثنائي والثلاثي على الترتيب.

انطلاقاً من ذلك وضعت الطريقة غير المتناظرة للحقل المتوافق ذاتياً (USCFM) (Zubov et al., 1981) و (Yukalov et al., 1983) و (Zubov, 1992) و (Zubov et al., 1994) و (Zubov et al., 1995) و (Zubov et al., 1996) و (Soulayman, 1992) التي تقوم على فرضيتين:
أ) عدم تناظر كثافة احتمال الفضاء الطوري (phase space) بالنسبة لتبادل الاحداثيات القانونية \vec{r}_i, \vec{p}_i بين درتين 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 إن كوغا (Koga, 1970) قد أشار إلى احتمال عدم تناظر توابع التوزيع في الميكانيك الإحصائي التقليدي كما أن يوكالوف (Yukalov, 1972) برهن على إمكانية الوصف غير التناظري للبلورة في الميكانيك الإحصائي الكوانتي.

ب) يتمثل تابع كثافة الاحتمال لـ N جسيمة بجداء كثافات الاحتمال الأحادية للجسيمات المعتمدة.

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

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 (Terletsky, 1966). وتمثل البلورة هذه الجملة ما دام معامل ليندمان (Lindemann parameter) صغيراً (Zubov, 1992).

واعتماداً على الطريقة (USCFM) يمكن التعبير عن الطاقة الحرة F_{sc} كما يلي (Soulayman et al., 1993, 1994, 2004)، في حالة الميكانيك الإحصائي التقليدي:

(1)

$$(F_s)_c = -\theta \ln \int \exp\left(-\frac{H_{sc}}{\theta}\right) dX / (2\pi\hbar)^{3N}$$

حيث dX الحجم الطوري العنصري، ويعبر الدليل c في القوس عن القيمة التقليدية للمقدار الموجود داخل القوس و H_{sc} تابع هاميلتون المتوافق ذاتياً:

$$H_{sc} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + u_i(\vec{r}_i) \right] \quad (2)$$

و m_i كتلة الجسيمة i و \vec{p}_i لإندفاع و \vec{r}_i المتوفقات ذاتياً والتي تتعين بالعلاقات التالية (Soulayman et al., 2004) في حالة أخذ قوى التأثير المتبادل الثلاثية بعين الاعتبار:

$$\vec{u}_i(\vec{r}_i) = \sum_{k=2}^3 \vec{u}_{i(k)}(\vec{r}_i) = \vec{u}_{i(2)} + \vec{u}_{i(3)} \quad (3)$$

حيث:

$$\vec{u}_{i(2)}(\vec{r}_i) = \sum_{i_1=1}^N (1 - \delta_{ii_1}) \left\{ \int \phi_{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i_1}) w_{i_1}(\vec{r}_{i_1}) d\vec{r}_{i_1} - \frac{1}{2} \int \phi_{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i_1}) w_{i_1}(\vec{r}_{i_1}) w_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_{i_1} d\vec{r}_i \right\} \quad (4)$$

$$\vec{u}_{i(3)}(\vec{r}_i) = \sum_{i_1=i_2}^N (1 - \delta_{ii_1})(1 - \delta_{ii_2}) \left\{ \int \phi_{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}) w_{i_1}(\vec{r}_{i_1}) w_{i_2}(\vec{r}_{i_2}) d\vec{r}_{i_1} d\vec{r}_{i_2} - \frac{2}{3} \int \phi_{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}) w_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i w_{i_1}(\vec{r}_{i_1}) w_{i_2}(\vec{r}_{i_2}) d\vec{r}_{i_1} d\vec{r}_{i_2} \right\} \quad (5)$$

الكمونان المتوفقان ذاتياً في حالة القوى الثنائية والقوى الثلاثية على الترتيب و $\phi_{(k)}$ كمون التأثير المتبادل بين k جسيمة (في الحالة المدروسة تأخذ k القيمتين 2 و 3) و $w_i(\vec{r}_i)$ الجزء الحيزي من كثافة الاحتمال الأحادية:

$$w_i(\vec{r}_i) = \exp[-u_i(\vec{r}_i)/\theta] / \int \exp[-u_i(\vec{r}_i)/\theta] d\vec{r}_i \quad (6)$$

وفي هذا التقريب تعطى الطاقة الداخلية للجسيمة بالعلاقة التالية:

$$(E_{sc})_c = \frac{3N\theta}{2} + \bar{U}_{sc} \quad (7)$$

حيث \bar{U}_{sc} القيمة الوسطية للطاقة الكامنة المتوافقة ذاتياً:

$$U_{sc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N u_i(\vec{r}_i) \quad (8)$$

فإذا كانت البلورة مثالية (البلورة غير متناهية الأبعاد وخالية من العيوب) تمتعت كل توابع كثافات الاحتمال الأحادية بنفس الشكل إلا أن متحولاتها منزاحة عن بعضها البعض بمقدار أشعة الإزاحة في الشبكة (lattice displacement vectors):

$$w_i(\vec{r}_i) = w(\vec{q}_i); \quad \vec{q}_i = \vec{r}_i - \vec{R}_i \quad (9)$$

حيث $\vec{R}_i = \hat{A} \vec{n}_i$ و \hat{A} مصفوفة الشبكة و \vec{n}_i أشعة، مركباتها تتشكل من أعداد طبيعية (integer components). عندئذٍ، تحقق كثافة الاحتمال الأحادية المعادلة التالية (Soulayman et al., 2004):

$$\ln[Z(\theta, a)w(q)] + \frac{1}{\theta} \sum_{\vec{n} \neq 0} \int \phi_{(2)} \left(\left| \vec{q} - \hat{A} \vec{n} - \vec{q}' \right| \right) w(\vec{q}') d\vec{q}' + \frac{1}{2\theta} \sum_{\vec{n}_1 = \vec{n}_2} \int \phi_{(3)} \left(\vec{q}, \hat{A} \vec{n}_1 + \vec{q}_1, \hat{A} \vec{n}_2 + \vec{q}_2 \right) w(\vec{q}_1) w(\vec{q}_2) d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 = 0 \quad (10)$$

حيث $Z(\theta, a)$ معامل التنظيم. وتجدر الإشارة هنا إلى إمكانية القيام بالجمع على مختلف الجيران في العلاقة (10) قبل القيام بأية حسابات. فإذا افترضنا أن:

$$K_{(2)} = \sum_{\vec{n} \neq 0} \phi_{(2)} \left(\left| \vec{q} - \hat{A} \vec{n} - \vec{q}' \right| \right) \quad (11)$$

$$K_{(3)} = \sum_{\vec{n} \neq \vec{n}' \neq 0} \phi_{(3)} \left(\left| \vec{q} - \hat{A} \vec{n} - \vec{q}' \right|, \left| \vec{q}' - \hat{A} (\vec{n}' - \vec{n}) - \vec{q}'' \right|, \left| \vec{q}'' + \hat{A} \vec{n}' - \vec{q} \right| \right) \quad (12)$$

وأجرينا التكامل وفق كل هذه المتحولات حصلنا على عبارة القيمة الوسطية للحقل الزاتي الذاتي المتوافق ذاتياً (self-consistent individual mean field):

$$u(\vec{q}) = \int K_{(2)} w(\vec{q}') d\vec{q}' + \frac{1}{2} \int K_{(3)} w(\vec{q}_1) w(\vec{q}_2) d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 - \langle u \rangle \quad (13)$$

حيث $\langle u \rangle$ مقدار ثابت ويعبر عن القيمة الوسطية لـ u في مجال تغير \vec{q} . عندئذٍ وبالنسبة للبلورات التي تتمتع بثلاثة مستويات للتناظر $X=0$ و $Y=0$ و $Z=0$ يمكن التعبير عن الكمون الزاتي الذاتي المتوافق ذاتياً، في التقريب الصفري للطريقة (USCFM)، في شكلها التقليدي، الذي يأخذ بعين الاعتبار غير التوافقية حتى الدرجة الرابعة ضمناً، كما يلي (Soulayman et al., 2004):

$$u(q) = u_0 + \frac{1}{2} u_2 q^2 + \frac{1}{24} u_4 q^4 \quad (14)$$

حيث:

$$u_0 = \frac{1}{2} K_0 - \frac{1}{8} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 K_{\alpha^2 \beta^2} \overline{q_\alpha^2 q_\beta^2} = \frac{1}{2} K_0 - \frac{(\theta S_3 X)^2}{72 K_2^2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 K_{\alpha^2 \beta^2} \quad (15)$$

$$u_2 = K_2 + \frac{5}{18} K_4 \overline{q^2} = K_2 \left(1 + \frac{5S_3}{6X} \right) \quad (16)$$

$$u_4 = K_4 \quad (17)$$

$$X = K_2 \sqrt{\frac{3}{\theta K_4}} \quad (18)$$

$$K_0 = K_{(2)}(0) + \frac{2}{3} K_{(3)}(0,0,0) \quad (19)$$

$$K_2 = \frac{1}{3} \nabla_q^2 K_{(2)}(\vec{q}) \Big|_{\vec{q}=\vec{0}} + \frac{1}{3} \nabla_q^2 K_{(3)}(\vec{q}, 0, -\vec{q}) \Big|_{\vec{q}=\vec{0}} \quad (20)$$

$$K_4 = \frac{1}{5} \nabla_q^4 K_{(2)}(\vec{q}) \Big|_{\vec{q}=\vec{0}} \quad (21)$$

ويقود تعويض العلاقة (14) في (2) ومن ثم في (1) إلى إمكانية التعبير عن $(F_{sc})_c$ بالعلاقة التالية:

$$(F_{sc})_c = N \left[\frac{K_0}{2} - \frac{3}{2} \theta \ln \left(\frac{m\theta}{\hbar^2} \right) - \frac{5}{24} \theta (S_3)^2 \right] - \quad (22)$$

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

حيث $D_\nu(y)$ توابع ويير الأسطوانية من المرتبة ν والتابع S_3 مدروس سابقاً بالتفصيل (Soulayman et al. , 1994).

وتختلف عبارة الطاقة الكامنة المتوافقة ذاتياً المبينة بالعلاقة (8) عن الطاقة الكامنة الحقيقية للجملة U التي

تعطى بالعلاقة التالية:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{(2)}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + \frac{1}{6} \sum_{i_1 \neq i_2 \neq i_3} \Phi_{(3)}(\vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}, \vec{r}_{i_3}) \quad (23)$$

إذ لا تتضمن العلاقة (8) بعض الحدود المتصالبة الموجودة في (23) بسبب التكامل مع كثافة الاحتمال.

وبالتالي يمكن التعبير عن طاقة هيلمهولتز الحرة، بغض النظر عن أي تقريب، كما يلي:

$$(F)_c = -\frac{\theta}{(2\pi\hbar)^{3N}} \ln \int \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) dX \quad (24)$$

إلا أن العلاقة (24) يمكن أن تكتب على النحو التالي:

$$(F)_c = -\frac{\theta}{(2\pi\hbar)^{3N}} \ln \int \exp\left[-\frac{(H-H_{sc})}{\theta}\right] \exp\left(-\frac{H_{sc}}{\theta}\right) dX \quad (25)$$

مما يمكن من تطبيق نظرية الاضطرابات الترموديناميكية وخاصة عندما تكون الفروقات بين الطاقة الكامنة الحقيقية والطاقة الكامنة المتوافقة ذاتياً صغيرة جداً مقارنةً مع الطاقة الكامنة المتوافقة ذاتياً. وفي هذه الحالة تصبح العلاقة (25) كما يلي:

$$(F)_c = (F_{sc})_c + F_2 + F_H \quad (26)$$

حيث الحد $(F_{sc})_c$ معين بالعلاقة (22) بينما F_2 فيعبر عن تصحيح نظرية الاضطرابات الترموديناميكية إلى الطاقة الحرة. ويعطى هذا الحد بالعلاقة التالية:

$$F_2 = -\frac{1}{2\theta} \left\{ \overline{(U_2 - U_2^0)^2} + \overline{U_3^2} + 2\overline{(U_2 - U_2^0)(U_4 - U_4^0)} + \overline{(U_4 - U_4^0)^2} \right\} \quad (27)$$

حيث تم التعبير عن كل من U و U_{sc} كما يلي:

$$U = U_0 + U_2 + U_3 + U_4 + U_5 + U_6 + \dots \quad (28)$$

$$U_{sc} = U_0^0 + U_2^0 + U_4^0 + U_6^0 + \dots \quad (29)$$

ويشير الرمز السفلي إلى درجة اشتقاق الكمون في كل من حدود العلاقتين (28) و (29). ويعبر الحد F_H عن تصحيح المفعولات غير التوافقية العليا إلى الطاقة الحرة. ويعطى هذا الحد بالعلاقة التالية:

$$F_H = \overline{U_6} - \frac{1}{2\theta} \left\{ \overline{U_3 U_5} + \overline{U_5^2} \right\} \quad (30)$$

وهكذا يمكن كتابة طاقة هيلمهولتز الحرة، بعد إضافة التصحيح الكوانتي القائم على اعتماد تقريب هايزنبرغ نصف-الكلاسيكي quasi-classical Heisenberg approximation، على النحو التالي:

$$(F)_c = (F_{sc})_c + F_Q + F_2 + F_H \quad (31)$$

وتسمح العلاقة (31) بكتابة بعض المقادير الترموديناميكية على شكل مجموع على غرار طاقة هيلمهولتز الحرة. فمثلاً يمكن التعبير عن الضغط في الجملة كما يلي:

$$P = (P_{sc})_c + P_Q + P_2 + P_H \quad (32)$$

حيث العلاقة (32) هي معادلة الحالة الحرارية (Thermal equation of state). و يمكن الحصول على الحد الأول في (32) بالعلاقة التالية:

$$(P_{sc})_c = -\frac{a}{6v} \left[\frac{dK_0}{da} + S_3 \sqrt{\frac{3\theta}{K_4}} \frac{dK_2}{da} + \frac{(3 - XS_3)\theta}{2K_4} \frac{dK_4}{da} \right] \quad (33)$$

حيث $v = V/N$ حجم الخلية العنصرية كما يعبر a عن المسافة بين أقرب جارين. ويعبر عن الحدين الكوانتيين في معادلة الحالة (33) كما يلي:

$$P_Q = \frac{a\hbar^2}{24mv\theta} \left[\frac{dK_2}{da} \left(1 + \frac{5}{3}S'_3 \right) + \frac{5K_2}{6K_4} \frac{dK_4}{da} \left(\frac{S_3}{X} - S'_3 \right) \right] \quad (34)$$

حيث:

$$S'_3 = \frac{dS_3}{dX} = \frac{3 - XS_3 - \frac{4}{3}S_3^2}{\frac{7}{2} - \frac{5}{6}XS_3 - \frac{10}{9}S_3^2} \quad (35)$$

ومن معادلة الحالة (32) يمكن الحصول على بقية الخصائص الترموديناميكية الحرارية الأخرى. فمثلاً من خلال اشتقاق الضغط بالنسبة للحجم يمكن الحصول على معامل المرونة الحراري (Thermal bulk modulus). ويتمتع بالشكل التالي:

$$B_T = (B_{T,sc})_c + B_{T,Q} + B_{T,2} + B_{T,H} \quad (36)$$

حيث:

$$(B_{T,sc})_c = \frac{2}{3}(P_{sc})_c + \frac{a^2}{18\nu} \left[\frac{d^2K_0}{da^2} + XS_3\theta \frac{d^2}{da^2} \ln K_2 + \frac{(3 - XS_3)\theta}{2} \frac{d^2 \ln K_4}{da^2} + \theta \left(S'_3 + \frac{S_3}{X} \right) \left(\frac{\partial X}{\partial a} \right)^2 \right] \quad (37)$$

$$B_{T,Q} = \frac{2}{3}P_Q + \frac{a^2\hbar^2}{24mv\theta} \left\{ \frac{d^2K_2}{da^2} \left(1 + \frac{5}{3}S'_3 \right) + \frac{5K_2}{6K_4} \left(\frac{S_3}{X} + S'_3 \right) \times \left[\frac{d^2k_4}{da^2} - \frac{1}{2k_4} \left(\frac{dk_4}{da} \right)^2 \right] + \frac{5}{3}XS_3''k_2 \left(\frac{1}{k_2} \frac{dk_2}{da} - \frac{1}{2k_4} \frac{dk_4}{da} \right)^2 \right\} \quad (38)$$

علماً أن:

$$\frac{\partial X}{\partial a} = X \left(\frac{1}{K_2} \frac{dK_2}{da} - \frac{1}{2K_4} \frac{dK_4}{da} \right) \quad (39)$$

$$S_3'' = \frac{d^2S_3}{dX^2} = \frac{S_3 + XS'_3 + \frac{8}{3}S_3S'_3 + S'_3 \left(\frac{5}{6}S_3 + \frac{5}{6}S'_3 + \frac{20}{9}S_3S'_3 \right)}{\frac{7}{2} - \frac{5}{6}XS_3 - \frac{10}{9}S_3^2} \quad (40)$$

وعند إعطاء درجة الحرارة $\theta = k_B T$ قيمة معينة والحجم المولي أي قيمة من القيم الموافقة للمنحنى الإيزوحراري المعتبر والتعويض في (32) و (36) يمكن حساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية للبلورة على امتداد المنحنيات الإيزوحرارية الموافقة لدرجات الحرارة المعتبرة بما في ذلك تلك المساوية لدرجة حرارة انصهار البلورة فأعلى. ويمكن أن تصل قيمة الحجم المولي حتى قيمته الموافقة لمنحنيات التوازن التجريبية مع الطورين الغازي والسائل.

النتائج والمناقشة (تطبيق المنهجية على بلورة الأرغون)

بغية التأكد من فعالية المنهجية المقترحة تم تطبيقها في هذا العمل لحساب بعض الخصائص الترموديناميكية الحرارية لبلورة الأرغون على امتداد المنحنى الإيزوحراري الموافق لدرجة الحرارة 60 كلفن وعند حجم مولي تتراوح قيمته بين $15 \text{ cm}^3/\text{mol}$ وحتى قيمته الموافقة لمنحنيات التوازن التجريبية مع الطورين الغازي والسائل وضمن حدود تطبيق التقريب شبه التقليدي. وأخذنا بالحسبان 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):

$$\phi_{(2)} = \varepsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{2\sigma^6}{r^6} \right)$$

حيث ε يعبر عن عمق الحفرة الكمونية و σ عن المسافة بين أقرب ذرتين في وضع التوازن. أما القوى الثلاثية فلقد أخذت بالحسبان اعتماداً على كمون إكسيلرود-تيلر (Axilrod & Teller, 1943) و (Zubov et al., 1995) و (Zubov, 1975):

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

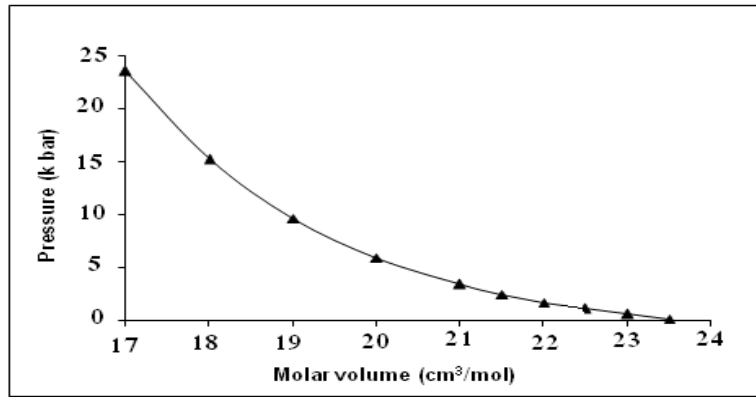
حيث r_{ij} و r_{jk} و r_{ki} أضلاع المثلث الذي تقع رؤوسه في مركز الذرات (k, j, i) و θ_i ، θ_j ، θ_k زوايا هذه الرؤوس. وتجدر الإشارة إلى أن الثوابت المستخدمة في هي: $\nu = 73.2 \times 10^{-109} \text{ J.m}^9$; $\sigma = 3.368 \text{ \AA}$; $\varepsilon = 128.3 \text{ K}_B \text{ Joul}$

يبين الشكل (1) نتائج حساب الضغط تبعاً للحجم عند درجة الحرارة 60 كلفن. ويبين الشكل (2) نتائج حساب معامل المرونة الحراري تبعاً للحجم عند درجة الحرارة (T=60K) حيث القيم التجريبية متوفرة. وبالنسبة لتبعية معامل المرونة الحراري للحجم المولي فلقد تبين أنها تخضع لعلاقة بسيطة من النمط التالي وبدقة مقبولة جداً:

$$B_T = \text{Constant} * \exp(-\gamma V) \quad (41)$$

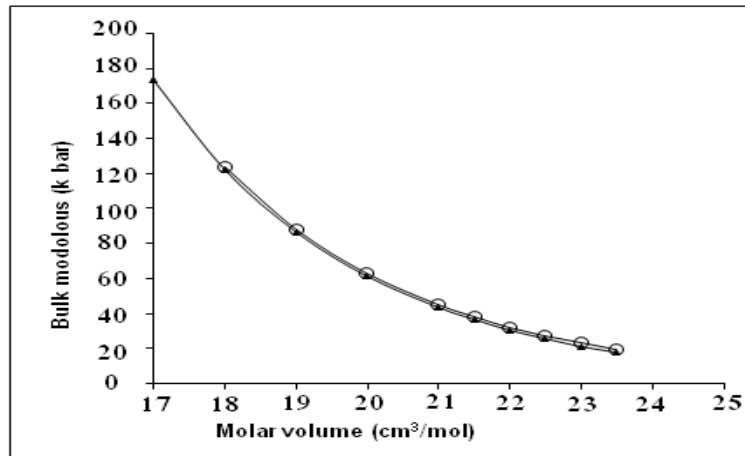
حيث γ مقدار ثابت.

وتتوافق النتائج الحسابية المبينة في الشكل (2) مع النتائج التجريبية المتوفرة عند قيم الحجم التي تزيد عن $21.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Lewis et al., 1974) والمشار إليها في الشكل (2) بدوائر مفتوحة.



الشكل (1): حساب الضغط تبعاً للحجم عند درجة الحرارة (T=60K).

وتجدر الإشارة هنا إلى أن الباحثين (Seunghwa Ryu and Wei Cai, 2008) 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 عدم توافقية العالي كبلورات الغازات الخاملة كالأرغون. وبالتالي يمكن القول شكلاً إن العمل المقدم في هذا البحث يكمل عمل هذين الباحثين من حيث تطبيقه على بلورات عازلة كهربائياً. كما عرض الباحث (Scharoch, 2004) 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 (Zubov and Soulayman, 1981).



الشكل (2): تبعية معامل المرونة الحراري للحجم المولي عند درجة الحرارة 60K. وتشير الدوائر المفتوحة إلى القيم التجريبية.

الاستنتاجات والتوصيات:

يمكن في نهاية هذا العمل استخلاص عددٍ من الاستنتاجات أهمها:

(1) إن المنهجية المقترحة مناسبة لحساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية للبلورات عند مختلف درجات

الحرارة.

(2) إن تطبيق هذه المنهجية لحساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية لبلورة الأرغون عند درجة الحرارة

60K قادت إلى توافقٍ جيد مع التجربة.

- (3) يجب التحقق من فعالية هذه المنهجية في حساب الخصائص الحرارية لبلورة الأرجون على مجالٍ واسعٍ جداً من تغير درجات الحرارة وباستخدام أنماط مختلفة من كمونات التأثير المتبادل الثنائية. ونأمل أن يتم ذلك قريباً.
- (4) يجب تطوير هذه المنهجية بحيث تسمح بحساب الترموديناميكية الحرارية للبلورات عند مختلف درجات الحرارة. ونأمل أن يتم ذلك قريباً.

المراجع:

1. AXILROD, B. M.; TELLER, E. J. Chem. Phys. Vol. 11, 1943, 299
2. AZIZ, R. A.; BUCK, U.; JONSSON, H.; RUIZ-SUAREZ, J. C. SCHMIDT, B.; SCOLES, G.; SLAMAN, M. J.; XU, J. *Two-and Three-body Forces in the Interaction of He Atoms With Xe Overlayers Adsorbed on (0001) Graphite*. J. Chem. Phys., Vol. 91, 1989, 6477 - 6493.
3. BARKER, J. A.; FISHER, R. A.; WATTS, R. O. Mol. Phys., Vol. 21, 1971, 657.
4. BAROCCHI, F.; CHIEUX, P.; MAGLI, R.; REATTO, L.; TAN, M. *Static Structure of Dense Krypton and Interaction*. J. Phys. Cond. Matter. Vol. 5, No. 26, 1993, 4299 - 4314.
5. BARRERA, G. D. ; BATANA, A. *Three-Body Forces in the Lattice Dynamics of FCC Metals*. Computers and Chemistry, Vol. 16, 1992, 303 - 310.
6. BOBETIC, M. V.; BARKER J. A. Phys. Rev., Vol. B2, 1970, 4169.
7. BORN, M. HUANG, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford Science Publications, Oxford, 1985,420.
8. CHARTRAND, D.J.; LE ROY R, J.; KUMAR, A; MEATH, W.J. *Effect of Three-Body Forces on the Statics and Dynamics of SF₆-Rg_n and Rg₁₃ Clusters*. J. Chem. Phys., Vol. 98,1993, 5668-5678.
9. EGELSTAFF, P. A. *Experimental Evidence for Many body forces in liquids by Neutron Scattering*. Phys. Scripta, Vol. 29, 1989, 288-292.
10. GALASHEV, A.E. *Thermophysical Properties of Metastable Systems* (in Russian), Sverdlovsk,1984, 35-42.
11. GUROV, K. P. *Osnovaniya Kineticheskoi Teorii*. Nauka, Moscow (in Russian) 1965.
12. HORTON, G. K.; MARADUDIN, A. A. *Dynamical Properties of Solids*. Vol. 2, North-Holland, Amsterdam,1975
13. JAE, H. K.; TTAIKYUE, R.; REE, F. H. *High-Pressure Equation of State of Krypton and Xenon by a Statistical Mechanical Theory*. J. Chem Phys., Vol. 91, 1989, 3133-3147.
14. JHA, P.K. ; SANYALI, S.P. *Lattice Vibrations in intermediate Valence Compounds SmS and TmSe*. Ind J. Pure Appl. Phys. Vol. 31, No.7, 1993, 469-473.
15. KOGA, T. - *Introduction to Kinetic Theory*. Pergamon Press, Oxford, 1970, 372.
16. LEIBFREID, G. *Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaften der Kristalle*. Springer-Verlag, Berlin,1955, 324.
17. LEWIS, W. F.; BENSON, D; CREWFORD, R. K. ; DANIELS, W. B. J. Phys. Chem. Sol., Vol. 35, 1974, 383.
18. RITTGER, E. *Can Three-Atom Potentials Be Determined From Thermodynamic Data?*. Molecular Physics, Vol. 69,1990, 867 – 894.
19. SANDHOFF, M.; PFNUR, H.; EVERTS, H. U. *Phase Diagram and Phase Transition in the System H/Ru (0,0,0,1)*. A Monte Carlo Study, Surface Science, Vol. 280, 1993,185 - 192.
20. SHUKLA, R. C. ; HUFSCLE, H. *Anharmonic Perturbation Theory to O(λ^4) Equation of State for Kr from the Aziz Potential*. Canadian J. Phys., Vol. 70, 1992 ,31-39.
21. SOULAYMAN, S. Sh. *Theoretical Melting Curves of Alkali Halides*. Z. Naturforsch, Vol. 47a, 1992, 753-760.

22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. SEUNGHWA Ryu and WEI Cai, *Comparison of thermal properties predicted by interatomic potential models*. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. Vol. 16 (2008) 1-12.
26. SCHAROCH P., *The Semiempirical Method for Finding Thermal Characteristics of Simple Crystals*, ACTA PHYSICA POLONICA A, Vol. 106, No. 4 (2004) 487-495.
27. TAU, M.; REATTO, L.; MAGLIS, R.; EGELSTAFF, P. A.; BAROCCHI, F. *Three-Body Potential Effects in the Structure of Fluid Krypton*. J. Phys.: Cond. Matter, Vol. 1, 1989, 7131-7148.
28. TAYLOR, M. B.; ALLAN, N. L.; BRUNO, J. A. O.; BARRERA, G. D. *Quasiharmonic Free Energy and Derivatives for Three-Body Interactions*. Phys. Rev, Vol. B59, No. 1, 1999 , 353 – 363.
29. TERLETSKY, Ya. P. *Statistical Physics* (in Russian), Vysshaya Shkola, Moscow, 1966 ,281.
30. YUKALOV, V.I. *Some Questions of Identical Particles Symmetry*. Problems of Statistical Physics and Field Theory, 1972, 91-98 (in Russian).
31. YUKALOV, V. I.; ZUBOV, V. I. *Localized-Particles Approach for Classical and Quantum Crystals*. *Fortschritte der physik*, Vol. 31, 1983 ,627- 672.
32. ZUBOV, V. I. *The Questions of Crystal Statistical Theory*. FU Press, Moscow, 1975 ,114 (in Russian).
33. ZUBOV, V. I.; SOULAYMAN, S. Sh. *Unsymmetrized 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.
34. ZUBOV, V. I. *Quasi-Classical Self-Consistent Theory of Anharmonic Crystals*. Inter. J. Mod. Phys, Vol. 6, No. 3&4, 1982, 367-387.
35. 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.
36. 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.
37. 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.