

حساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية لبلورة الأروغون عند درجات الحرارة العالية اعتماداً على كمون لينارد - جونز

الدكتور سليمان سليمان*

الدكتور صلاح الدين نور الدين**

(تاريخ الإيداع 28 / 11 / 2011. قُبِلَ للنشر في 3 / 4 / 2012)

□ ملخص □

اعتماداً على منهجية حساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية للبلورات عند درجات الحرارة العالية تم في هذا العمل حساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية لبلورة الأروغون على امتداد ثمانية منحنيات إيزوحرارية تمتد من 60K إلى 300K عند 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. و في هذه الحسابات تم استخدام كمون لينارد جونز لتمثيل قوى التأثير المتبادل الثنائية وكمون أكسيلرود-تيلير لتمثيل قوى التأثير المتبادل الثلاثية. ولقد تبين بنتيجة هذه الدراسة إمكانية تمثيل الضغط في هذا المجال الواسع من مخطط الحالة بتابع خطي لدرجة الحرارة أما معامل المرونة الحراري B_T فلا يتبع عملياً لدرجة الحرارة عند حجم ثابت. ويمكن تمثيل تبعيته للحجم (V) B_T في حالة الانضغاطات غير الشديدة بتابع أسّي متوافق مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: منهجية حساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية للبلورات، الخصائص الترموديناميكية الحرارية، بلورة الأروغون، درجات الحرارة العالية، كمون لينارد-جونز.

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

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

The Calculation of Thermal Thermodynamic Properties of Argon Crystal At High Temperatures Using Lennard-Jones Potential

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

(Received 28 / 11 / 2011. Accepted 3 / 4 / 2012)

□ ABSTRACT □

On the basis of the methodology for calculating the thermal thermodynamic properties of crystals, thermal thermodynamic properties of crystalline argon Ar are calculated in this work along eight isothermal curves, expanded from 60 K up to 300K at molar volume expanded from $15\text{cm}^3/\text{mol}$ up to its value, corresponded experimental equilibrium curves with gaseous and liquid phases within the framework of quasi-classical approximation. The inter-atomic forces are assumed, in these calculations, to be described using Lennard-Jones 12:6 pair potentials in conjunction with the Axilrod-Teller three-body potential. It was found that the pressure, over this wide range of state diagram, could be approximated as a linear function of temperature while the isothermal bulk modulus B_T does not depend on temperature when volume is constant. At the same time, the dependency of bulk modulus B_T on volume $B_T(V)$ could be approximated exponentially when the compression is not very high. This finding coincides well with the experimental results.

Keywords: Methodology for calculating the thermal thermodynamic properties of crystals, thermal thermodynamic properties, crystalline argon, high temperature, Lennard-Jones potential.

* 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 صلاحياتها عند درجات الحرارة المرتفعة حيث تصبح مطالات الاهتزازات الذرية أكبر فأكثر وأكثر غير توافقية. وللتعامل مع الاهتزازات الحرارية غير 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 لتوابع التوزيع (ADF) (Anharmonic Distribution Functions) (Soulayman et al., 1993; 1994; 2004) و (Zubov, 1975) و (Zubov et al., 1981; 1994; 1995; 1996). ومن الجدير ذكره هنا أن الطريقتين (CMC) و (MD) ترتكزان على قوانين نيوتن (Newton's Laws) كما أن الطرق غير التوافقية لتوابع التوزيع 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. كما تطورت بسرعة خلال العقود القليلة الماضية طرق الحساب القائمة على نظرية كثافة الاحتمال (Density Functional Theory) (DFT) لما تقدمه من فرصٍ واعدةٍ لدراسة النظم الفيزيائية متعددة الجسيمات انطلاقاً من المبادئ الأولية أي باستخدام النظريات الأساسية والثابت العامة. وللاطلاع عن كثب على هذه الطرق يمكن العودة على سبيل المثال إلى (Payne et al., 1992). وتوجد طرق أخرى نصف تجريبية (semi-empirical methods) تجمع بين الحسابات انطلاقاً من المبادئ الأولية (ab initio calculations) والطرق التجريبية (empirical methods) تقدم أداة بحثٍ بديلة عندما تتطلب الحسابات المنطلقة من المبادئ الأولية زمناً حاسوبياً طويلاً. وللاطلاع على طرق الحسابات انطلاقاً من المبادئ الأولية في حساب الخصائص الترموديناميكية للبلورات يمكن العودة إلى (Debernardi et al., 2001) و (Xie et al., 1999) و (Quong et al., 1997) و (Biernacki et al., 1989) و (Oganov et al., 2003).

من ناحية أخرى، إن قوى التأثير المتبادل الثلاثية بين الذرات في المواد الصلبة تؤثر في خصائص هذه المواد لذلك، تستأثر عملية تطوير 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). لقد بين بعض الباحثين أن الاعتماد على قوى التأثير المتبادل الثلاثية في الحساب يفضي إلى نتائج مختلفة تماماً عن تلك التي يتم الحصول عليها باستخدام كمون لينارد-جونز (Lennard - Jones) (6-12) الثنائي شائع الاستخدام. 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 (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).

ومن الجدير بالذكر، أن الدراسة النظرية للخصائص الترموديناميكية لبلورات الغازات النادرة، وخاصةً الأرغون، ذات عدم التوافقية العالية، ضمن مجالٍ واسعٍ لتغيرات المعاملات الخارجية كالضغط ودرجة الحرارة، يحظى بأهمية خاصةٍ لأن قوى التأثير المتبادل في هذه البلورات معروفة جيداً ويمكن العودة إلى الأساسيات (Bobetic & Barker, 1970) و (Barker, Fisher & Watts, 1971) و (Axilrod & Teller, 1943) والتجارب المتعلقة بالطور الصلب لهذه المواد معقدة ومكلفة ولكن حجماً كافياً من القيم التجريبية متوفر أيضاً.

ومن الطرق غير التوافقية لتوابع التوزيع تعود الطريقة غير المتناظرة للحقل المتوافق ذاتياً (Unsymmetrized self-consistent field method (USCFM)) (انظر على سبيل المثال (Zubov, 1992)) و (Zubov et al., 1981) و (Soulayman et al., 1993; 1994; 2004) و (Soulayman, 1992). واعتماداً على هذه الطريقة (انظر على سبيل المثال (Zubov, 1992)) و (Zubov et al., 1981) و (Soulayman et al., 1993; 1994; 2004) و (Soulayman, 1992) طورت مؤخراً منهجية لحساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية للبلورات عند درجات الحرارة العالية (Soulayman et al., 2011). ويقوم هذا البحث على تطبيق المنهجية المذكورة لحساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية لبلورة الأرغون على امتداد ثمانية منحنيات إيزوحرارية تمتد من 60K إلى 300K عند 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. ويجري في هذه الحسابات استخدام كمون لينارد جونز لتمثيل قوى التأثير المتبادل الثنائية وكمون أكسيلرود-تيلير لتمثيل قوى التأثير المتبادل الثلاثية. واختيرت نفس المنحنيات الأيزوحرارية التي تتوفر من أجلها معطيات تجريبية (Lewis et al., 1974). وتسمح المقارنة بين القيم النظرية والقيم التجريبية بالحكم على فاعلية الطريقة النظرية في وصف الواقع وتحديد مدى إمكانية الاعتماد عليها في تخفيف حجم التجارب المطلوبة لما لذلك من أهمية كبيرة مادياً وعلمياً.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى تطبيق منهجية حساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية للبلورات عند درجات الحرارة العالية (Soulayman et al., 2011) على بلورة الأرغون لحساب خصائصها الحرارية الترموديناميكية كمعامل المرونة الحراري (B_T) أو الانضغاطية الحرارية (Π_T) والضغط وذلك عند مختلف القيم للحجم ودرجة الحرارة على امتداد منحنيات الحالة مع أخذ كمون لينارد-جونز لوصف التأثير المتبادل الثنائي وكمون أكسيلرود-تيلير لوصف قوى التأثير المتبادل الثلاثية ومقارنة نتائج الحسابات مع التجربة ومع نتائج باحثين آخرين.

طرائق البحث ومواده:

العلاقات الأساسية:

وفقاً لمنهجية حساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية للبلورات عند درجات الحرارة العالية (Soulayman et al., 2011) تأخذ معادلة الحالة الحرارية الشكل التالي:

$$P = (P_{sc})_c + P_Q + P_2 + P_H \quad (1)$$

علماً أن:

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

حيث $\square = K_b T$ و K_b ثابت بولتزمان و T درجة الحرارة المطلقة و $v = V/N$ حجم الخلية العنصرية. ويعبر a عن المسافة بين أقرب جارين والتابع S_3 :

$$S_3(X) = 3\{D_{-2.5}[X+(5/6)S_3(X)]/ D_{-1.5}[X+(5/6)S_3(X)]$$

مدرس سابقاً بالتفصيل (Soulayman et al., 1994). أما $D_\nu(y)$ فهي توابع ويبر الأسطوانية من المرتبة ν .

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

$$K_0 = K_{(2)}(0) + \frac{2}{3} K_{(3)}(0,0,0) \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{1}{3} \nabla_q^2 K_{(2)}(\vec{q}) \Big|_{\vec{q}=\vec{0}} + \frac{1}{3} \nabla_q^2 K_{(3)}(\vec{q}, 0, -\vec{q}) \Big|_{\vec{q}=\vec{0}} \quad (5)$$

$$K_4 = \frac{1}{5} \nabla_q^4 K_{(2)}(\vec{q}) \Big|_{\vec{q}=\vec{0}} \quad (6)$$

$$K_{(2)} = \sum_{\vec{n} \neq 0} \phi_{(2)} \left(\left| \vec{q} - \hat{A} \vec{n} - \vec{q}' \right| \right) \quad (7)$$

$$K_{(3)} = \sum_{\vec{n} \neq \vec{n}' \neq \vec{0}} \phi_{(3)} \left(\left| \vec{q} - \hat{A} \vec{n} - \vec{q}' \right|, \left| \vec{q}' - \hat{A} (\vec{n}' - \vec{n}) - \vec{q}'' \right|, \left| \vec{q}'' + \hat{A} \vec{n}' - \vec{q} \right| \right) \quad (8)$$

و $\phi_{(k)}$ كمون التأثير المتبادل بين k جسيمة (في الحالة المدروسة تأخذ k القيمتين 2 و 3). ويعبر عن الحد الكوانتي في معادلة الحالة الحرارية كما يلي:

$$P_Q = \frac{a\hbar^2}{24mv\theta} \left[\frac{dK_2}{da} \left(1 + \frac{5}{3} S'_3 \right) + \frac{5K_2}{6K_4} \frac{dK_4}{da} \left(\frac{S_3}{X} - S'_3 \right) \right] \quad (9)$$

حيث:

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

$$P_2 = -(\partial F_2 / \partial V)_T ; P_H = -(\partial F_H / \partial V)_T \quad (11)$$

$$F_2 = -\frac{1}{2\theta} \left\{ \overline{(U_2 - U_2^0)^2} + \overline{U_3^2} + 2\overline{(U_2 - U_2^0)(U_4 - U_4^0)} + \overline{(U_4 - U_4^0)^2} \right\} \quad (12)$$

$$F_H = \overline{U_6} - \frac{1}{2\theta} \left\{ \overline{U_3 U_5} + \overline{U_5^2} \right\} \quad (13)$$

حيث يعبر الحد F_2 عن تصحيح أثر الترابط (correlative effect) إلى الطاقة الحرة بينما يعبر الحد F_H عن تصحيح المفعولات غير التوافقية العليا إلى الطاقة الحرة. ويشير دليل الرمز السفلي إلى درجة اشتقاق الكمون في كلٍ من حدود العلاقتين المعبرتين عن كلٍ من U و U_{sc} كما يلي:

$$U = U_0 + U_2 + U_3 + U_4 + U_5 + U_6 + \dots \quad (13)$$

$$U_{sc} = U_0^0 + U_2^0 + U_4^0 + U_6^0 + \dots \quad (14)$$

$$U_{sc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N u_i(\vec{r}_i) \quad (15)$$

$$(16) \quad u_i(\vec{r}_i) = \sum_{k=2}^3 u_{i(k)}(\vec{r}_i) = u_{i(2)} + u_{i(3)}$$

حيث $u_{i(2)}$ الكمون المتوافق ذاتياً في حالة القوى الثنائية

$$u_{i(2)}(\vec{r}_i) = \sum_{i_1=1}^N (1 - \delta_{ii_1}) \left\{ \int \phi_{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i_1}) w_{i_1}(\vec{r}_{i_1}) d\vec{r}_{i_1} - \frac{1}{2} \int \phi_{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i_1}) w_{i_1}(\vec{r}_{i_1}) w_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_{i_1} d\vec{r}_i \right\} \quad (17)$$

$$u_{i(3)}(\vec{r}_i) = \sum_{i_1=i_2}^N (1 - \delta_{ii_1})(1 - \delta_{ii_2}) \left\{ \int \phi_{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}) w_{i_1}(\vec{r}_{i_1}) d\vec{r}_{i_1} w_{i_2}(\vec{r}_{i_2}) d\vec{r}_{i_2} - \frac{2}{3} \int \phi_{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}) w_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i w_{i_1}(\vec{r}_{i_1}) d\vec{r}_{i_1} w_{i_2}(\vec{r}_{i_2}) d\vec{r}_{i_2} \right\} \quad (18)$$

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{(2)}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + \frac{1}{6} \sum_{i_1 \neq i_2 \neq i_3} \Phi_{(3)}(\vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}, \vec{r}_{i_3}) \quad (19)$$

ومن خلال اشتقاق الضغط بالنسبة للحجم في (1) يمكن الحصول على معامل المرونة الحراري (Thermal bulk modulus). ويتمتع بالشكل التالي:

$$B_T = (B_{T,sc})_c + B_{T,Q} + B_{T,2} + B_{T,H} \quad (20)$$

حيث:

$$(B_{T,sc})_c = \frac{2}{3}(P_{sc})_c + \frac{a^2}{18\nu} \left[\frac{d^2 K_0}{da^2} + X S_3 \theta \frac{d^2}{da^2} \ln K_2 + \frac{(3 - X S_3) \theta}{2} \frac{d^2 \ln K_4}{da^2} + \theta \left(S'_3 + \frac{S_3}{X} \right) \left(\frac{\partial X}{\partial a} \right)^2 \right] \quad (21)$$

$$B_{T,Q} = \frac{2}{3} P_Q + \frac{a^2 \hbar^2}{24 m \nu \theta} \left\{ \frac{d^2 K_2}{da^2} \left(1 + \frac{5}{3} S'_3 \right) + \frac{5 K_2}{6 K_4} \left(\frac{S_3}{X} + S'_3 \right) \times \left[\frac{d^2 k_4}{da^2} - \frac{1}{2 k_4} \left(\frac{dk_4}{da} \right)^2 \right] + \frac{5}{3} X S_3'' k_2 \left(\frac{1}{k_2} \frac{dk_2}{da} - \frac{1}{2 k_4} \frac{dk_4}{da} \right)^2 \right\} \quad (22)$$

$$\frac{\partial X}{\partial a} = X \left(\frac{1}{K_2} \frac{dK_2}{da} - \frac{1}{2K_4} \frac{dK_4}{da} \right) \quad (23)$$

$$S_3'' = \frac{d^2 S_3}{dX^2} = \frac{S_3 + X S'_3 + \frac{8}{3} S_3 S'_3 + S'_3 \left(\frac{5}{6} S_3 + \frac{5}{6} S'_3 + \frac{20}{9} S_3 S'_3 \right)}{\frac{7}{2} - \frac{5}{6} X S_3 - \frac{10}{9} S_3^2} \quad (24)$$

$$B_{T2} = -V(\partial P_2 / \partial V)_T ; B_{TH} = -V(\partial P_H / \partial V)_T \quad (25)$$

النتائج والمناقشة:

حساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية لبلورة الأرغون:

تم في هذا العمل حساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية لبلورة الأرغون على امتداد ثمانية منحنيات إيزوحرارية تمتد من 60 K إلى 300 K عند حجم مولي تتراوح قيمته بين 15 cm³/mol وحتى قيمته الموافقة لمنحنيات التوازن التجريبية مع الطورين الغازي والسائل وضمن حدود تطبيق التقريب شبه التقليدي. وأخذ بالحسبان قوى

التأثير المتبادل الثنائية جنباً إلى جنب مع قوى التأثير المتبادل الثلاثية. ففي حالة قوى التأثير المتبادل الثنائية أُستخدم 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-تيللر (Axilrod & Teller, 1943) و (Zubov et al., 1995) و (Zubov, 1975):

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

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 الحساب هي: $\nu = 73.2 \times 10^{-109} J.m^9$; $\sigma = 3.368 \text{ \AA}$; $\varepsilon = 128.3 K_B \text{ Joule}$;

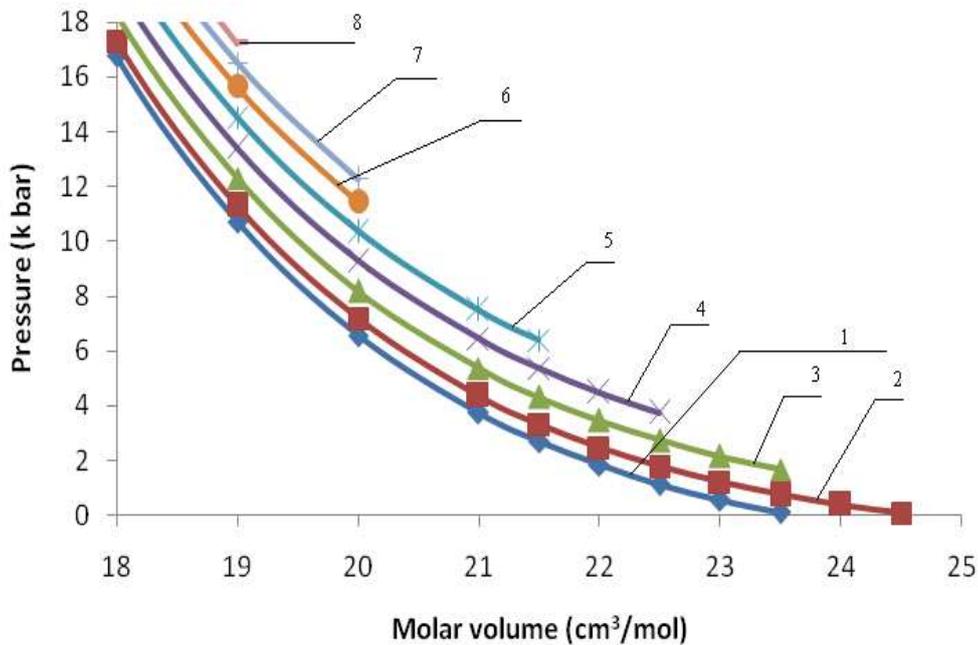
ويبين الشكل (1) نتائج حساب الضغط تبعاً للحجم عند درجات حرارة مختلفة حيث تشير الأرقام 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 تباعاً إلى درجات الحرارة الآتية:

60K, 83.806K, 120 K, 160 K, 200 K, 240K, 273.16K, 300 K

أما تبعية الضغط لدرجة الحرارة عند حجم ثابت فقد تبين أنها تخضع لعلاقة بسيطة من النمط التالي وبدقة مقبولة جداً:

$$P(V, T) = P(V, T_0) + \text{Constant} * (T - T_0) \quad (26)$$

حيث T_0 درجة الحرارة الابتدائية. ويبين الشكل (2) هذه التبعية الخطية بوضوح.

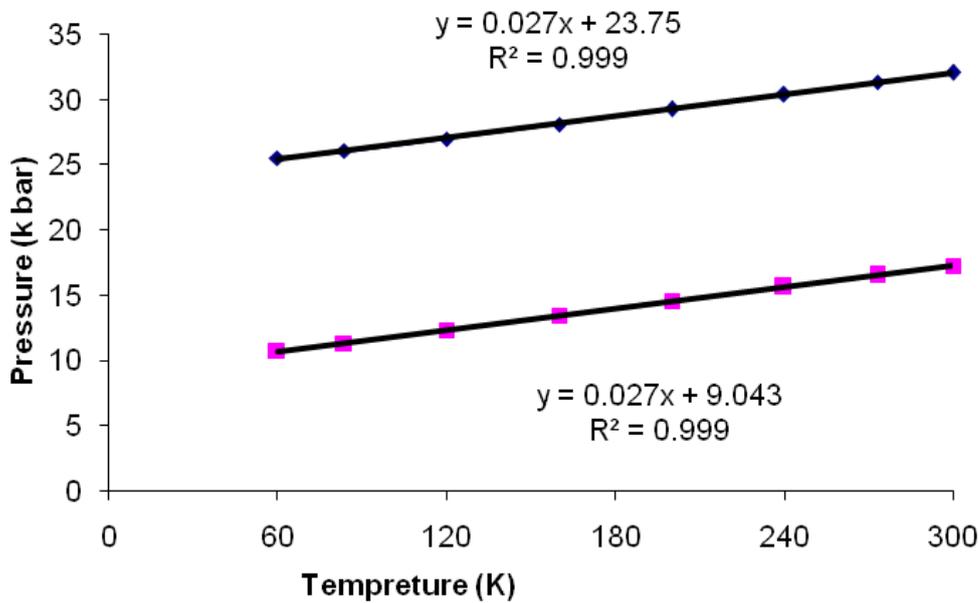


الشكل (1): تبعية الضغط للحجم المولي عند درجات حرارة مختلفة.

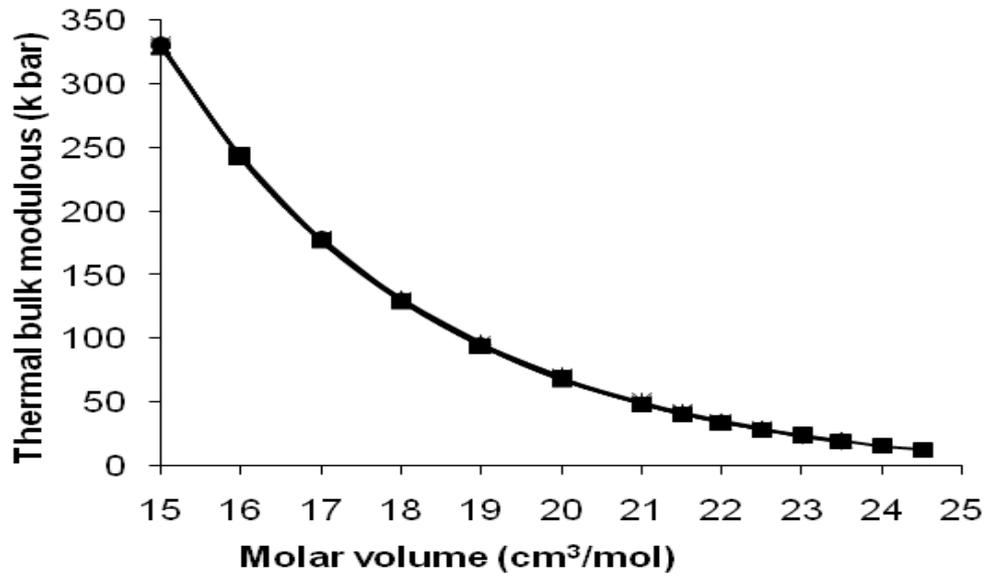
ويبين الشكل (3) نتائج حساب معامل المرونة الحراري تبعاً للحجم عند درجات حرارة مختلفة حيث يظهر بوضوح عملياً عدم تبعية معامل المرونة الحراري لدرجة الحرارة. ويقصد من ذلك أن تبعية معامل المرونة الحراري لدرجة الحرارة ضعيفة لدرجة يمكن فيها إهمالها. ويظهر ذلك بوضوح عند تكبير جزء من الشكل (3) كما هو مبين في الشكل (4). والتأثير الوحيد لدرجة الحرارة يكمن في سرعة فقدان البلورة لاستقرارها مع ارتفاع درجة الحرارة وتزايد الحجم. أما تبعية معامل المرونة الحراري للحجم المولي فقد تبين أنها تخضع، وبدقة مقبولة جداً، لعلاقة بسيطة من النمط الآتي:

$$B_T = \text{Constant} * \exp(-\gamma V) \quad (27)$$

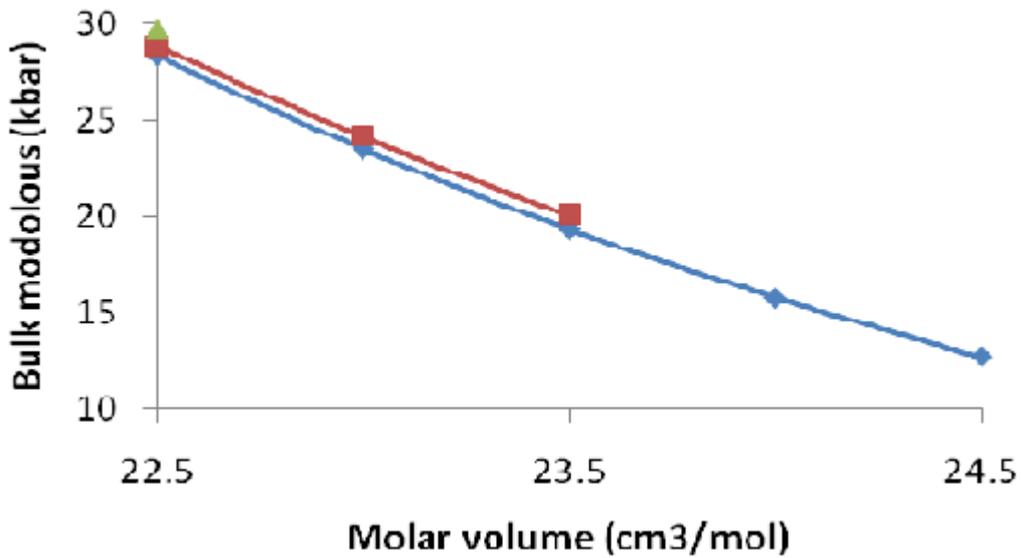
حيث γ مقدار ثابت. ويبين الشكل (5) هذه التبعية بوضوح. وتتوافق النتائج الحسابية المبينة في الشكل (5) مع النتائج التجريبية المتوفرة عند قيم الحجم التي تزيد عن $21.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Lewis et al., 1974).



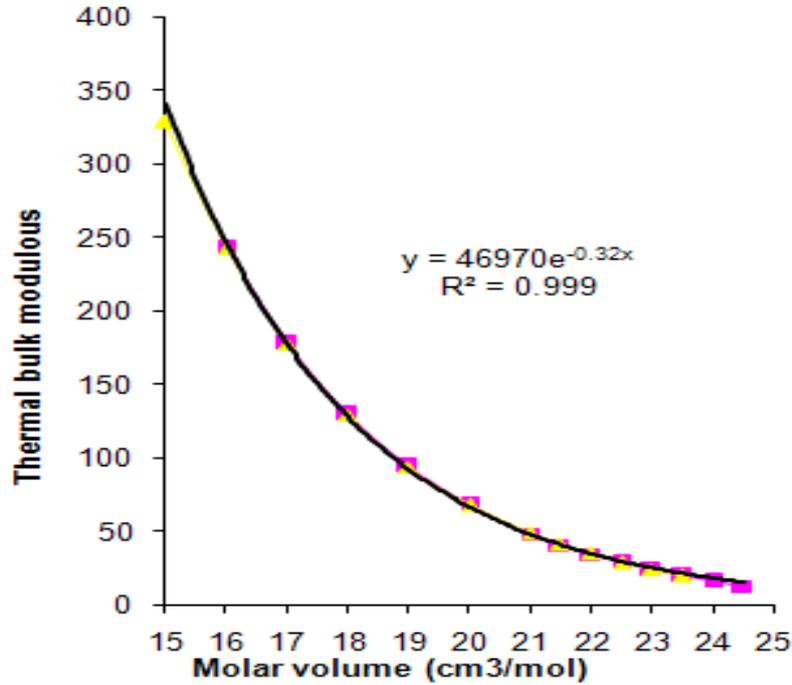
الشكل (2): تبعية الضغط لدرجة الحرارة عند قيمتين للحجم المولي $17 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (العلوي) و $19 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (السفلي).



الشكل (3): تبعية معامل المرونة الحراري للحجم المولي عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (4): تبعية معامل المرونة الحراري للحجم المولي عند درجات الحرارة 83.8K (المنحني الأسفل) و 120K (المنحني الأوسط) و 160K (المنحني الأعلى المبين على المحور الشاقولي).



الشكل (5): التمثيل الرياضي لتبعية معامل المرونة الحراري للحجم المولي عند درجات حرارة مختلفة.

الاستنتاجات والتوصيات:

يمكن في نهاية هذا العمل أن نستخلص عدداً من الاستنتاجات التي تميزت بها هذه الدراسة أو أكدت دراسات سابقة وأهمها:

- أ- إن تبعية الضغط لدرجة الحرارة عند حجم ثابت لبلورة الأرغون خطية.
- ب- إن تبعية معامل المرونة الحراري للحجم المولي لبلورة الأرغون تخضع لعلاقة أسية بسيطة.
- ت- إن النتائج التي حصلنا عليها، بالنسبة للخصائص الترموديناميكية الحرارية لبلورة الأرغون مشجعة جداً من حيث توافقها مع التجربة.
- ث- يمكن تعميم هذه الدراسة على كل بلورات فان-در-فالس.

المراجع:

1. AZIZ R, A, BUCK, U, JONSSON, H, RUIZ-SUAREZ, J, C, SCHMIDT, B, SCOLES, G, SLAMAN, M, J, and 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.
2. AXILROD, B, M, and TELLER, E, - J. Chem. Phys., Vol. 11, 1943 ,P. 299.
3. BARKER, J, A, FISHER, R, A, and WATTS, R, O, - *Mol. Phys.*, Vol. 21, 1971, p. 657.
4. BAROCCHI, F, CHIEUX, P, MAGLI, R, REATTO, L, and TAN, M, - *Static Structure of Dense Krypton and Interaction*, J. Phys.: Cond. Matter. Vol 5, No. 26, 1993, 4299 - 4314.
5. BARRERA, G, D, and BATANA, A, - *Three-Body Forces in the Lattice Dynamics of FCC Metals*, Computers and Chemistry, Vol. 16, 1992 ,303 - 310.
6. BIERNACKI S., SCHEFFER M., - *Negative thermal expansion of dia-mond and some zinc-blende semiconductors*, Phys. Rev. Lett. Vol. 63, 1989, 290 293.
7. BOBETIC, M, V, and BARKER J, A, - Phys. Rev., Vol. B2, 1970, p. 4169.
8. BORN, M, and HUANG, K, - *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford Science Publications, Oxford, 1985, 420.
9. CHARTRAND, D,J, LE ROY R, J, KUMAR, A, and 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.
10. DEBERNARDI A., ALOUANI M., DREYSSÉ H., *Ab initio thermodynamics of metals : Al and W*, Phys. Rev. B, Vol. 63, 2001, 064305/1-7 .
11. EGELSTAFF, P, A, - *Experimental Evidence for Many body forces in liquids by Neutron Scattering*, Phys. Scripta, Vol. 29, 1989, 288-292.
12. GALASHEV, A,E, - In: *Thermophysical Properties of Metastable Systems* (in Russian), Sverdlovsk, 1984, 35-42.
13. HORTON, G, K, and MARADUDIN, A, A, - *Dynamical Properties of Solids*, Vol. 2, North-Holland, Amsterdam, 1975.
14. JAE, H, K, TTAIKYUE, R, and 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.
15. JHA, P,K, and SANYALI, S,P, - *Lattice Vibrations in intermediate Valence Compounds SmS and TmSe*, Ind J. Pure Appl. Phys. Vol. 31, No.7, 1993 , pp 469-473.
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, and DANIELS, W, B, - *Isochoric measurement of the equation of state of solid argon at high pressure*, J. Phys. Chem. Sol., Vol. 35, 1974, 383- 391.
18. OGANOV, A, R, and DOROGOKUPETS, P, I, - *All-electron and pseudopotential study of MgO: Equation of state, anharmonicity, and stability*. Phys. Rev. Vol B67, 2003, art. 224110.
19. PAYNE, M. C., TETER, M, P, ALLAN, D, C, ARIAS, T, A, and JOANNOPOULOS, J, D, - *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. Vol. 64, Issue 4, 1992, 1045-1097.
20. QUONG, A, A, LIU, A, Y, - *First-principles calculations of the thermal expansion of metals*, Phys. Rev. B 56, 1997, 7767-7770.

21. RITTGER, E, - Can *Three-Atom Potentials Be Determined From Thermodynamic Data?*, Molecular Physics, Vol. 69, 1990 ,867 - 894; Ibid, - The Chemical Potential of Liquid Xenon by Computer Simulation, Molecular Physics, Vol. 69, 1990, 853-865.
22. SANDHOFF, M, PFNUR, H, and 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.
23. SHUKLA, R, C, and HUFSCLE, H, - *Anharmonic Perturbation Theory to $O(\lambda^4)$ Equation of State for Kr from the Aziz Potential*, Canadian J. Phys., Vol. 70, 1992, 31-39.
24. SOULAYMAN, S, Sh, - *Theoretical Melting Curves of Alkali Halides*, Z. Naturforsch., Vol. 47a, 1992, 753-760.
25. SOULAYMAN S, Sh, and 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.
26. SOULAYMAN S, Sh, MARTI, C, Ch, and GUILPIN, Ch, Ch,- *Anharmonic Self-Consistent Theory of Crystals. I. A 1d Quartic Crystal Model*, Z. Naturforsch., Vol. 48a, 1993, 1182 – 1192.
27. SOULAYMAN S, Sh, MARTI, C, Ch, and GUILPIN, Ch, Ch,- *Anharmonic Self-Consistent Theory of Crystals. II. The 2d and 3d Quartic Crystal Model*, Z. Naturforsch., Vol. 49a, 1994, 663 – 670.
28. SOULAYMAN S, Sh, and NOURALDIN, S, - *The Methodology of Calculation of Thermal Thermodynamic properties of Crystals at High Temperatures*, Accepted for publication in Teshreen University J., Basic Sciences, 2011 .
29. TAU, M, REATTO, L, MAGLIS, R, EGELSTAFF, P, A, and BAROCCHI, F, - *Three-Body Potential Effects in the Structure of Fluid Krypton*, J. Phys.: Cond. Matter, Vol. 1, 1989, 7131-7148.
30. XIE, J, DE GIRONCOLI, S, BARONI, S, and SCHEFFER, M, - *Temperature-dependent surface relaxations of Ag(111)*, Phys. Rev. B 59,1999, 970–974.
31. ZUBOV, V, I,- *The Questions of Crystal Statistical Theory*, FU Press, Moscow, 1975, 114 (in Russian).
32. ZUBOV, V, I, and 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.
33. ZUBOV, V, I, - *Quasi-Classical Self-Consistent Theory of Anharmonic Crystals*, Inter. J. Mod. Phys., Vol. 6, No. 3&4, 1992 367-387.
34. ZUBOV, V, I, CAPARICA, A, A, TRETIAKOV, N, P, and SANCHEZ, J, F, - *On Thermodynamic Properties of Crystals in the Metastable Region*, Solid State Communications, Vol. 91, No. 12, 1994 ,941-944.
35. ZUBOV, V, I, TRETIAKOV, N, P, and 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.
36. ZUBOV, V, I, TRETIAKOV, N, P, SANCHEZ, J, F, and 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.