

منهجية حساب الخصائص الترموديناميكية
الحرورية للبلورات عند درجات الحرارة العالية

الدكتور سليمان سليمان*

الدكتور صلاح الدين نور الدين**

(تاريخ الإيداع 12 / 8 / 2012. قُبل للنشر في 9 / 12 / 2012)

□ ملخص □

يعنى هذا البحث بعرض منهجية متكاملة لحساب الخصائص الترموديناميكية الحرورية 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. وتقوم هذه المنهجية على أخذ قوى التأثير المتبادل الثنائية و قوى التأثير المتبادل الثلاثية بعين الحسبان. وبغية التأكد من فعالية المنهجية المقترحة طبقت على بلورة الأرغون عند درجة حرارة الانصهار تحت الضغط الجوي (83.806) درجة كلفن حيث تتوفر المعطيات التجريبية وقرنت بالنتائج التجريبية والمعطيات النظرية لباحثين آخرين. تشير المقارنة بوضوح إلى توافق النتائج المحسوبة مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: منهجية حساب الخصائص الترموديناميكية الحرورية، بلورة الأرغون، درجات الحرارة العالية.

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

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

Methodology of Calculating Calorific Thermodynamic Properties of Crystals at High Temperatures

Dr. Soulayman Soulayman *

Dr. Salahaldin. Nuoraldin **

(Received 12 / 8 / 2012. Accepted 9 / 12 /2012)

□ ABSTRACT □

This work proposes a methodology for calculating the calorific 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, 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 in methodology. In order to ascertain the effectiveness of the proposed methodology it was applied for calculating the calorific properties of crystalline Argon at 83.806K temperature where experimental data are available. The calculated results were compared with available experimental data and theoretical results of other authors. The comparison clearly indicates that the calculated results coincide well with the experimental results.

Keywords: The calculation methodology of calorific thermodynamic properties, crystals, high temperature.

* Professor, Higher Institute of Applied Sciences and Technology, Damascus, P. O. Box 31983, Syria

** Assistant Professor, Department of Basic Sciences, 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 والمنخفضة نسبياً مقارنة بدرجة حرارة الانصهار (T_m)، نظراً إلى أصغر مطالات الاهتزازات [1,2]. وتفتقد 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 إحدى الطرائق التالية:

(1) الطريقة الإحصائية المتوافقة ذاتياً Self-consistent statistical method (SCSM) [3,4,5].

(2) طريقة مونت كارلو التقليدية Classical Monte Carlo Method (CMC) [6].

(3) تقنية الديناميك الجزيئي Molecular Dynamic Technique (MD) [6].

(4) الطرائق اللاتوافقية لتوابع التوزيع Anharmonic Distribution Functions (ADF) [7,8].

ومن الجدير ذكره هنا أن الطريقتين (CMC) و (MD) ترتكزان على قوانين نيوتن (Newtons Laws)، كما أن الطرائق اللاتوافقية لتوابع التوزيع ترتكز على معادلة ليوفيل التقليدية. لذا، فهذه الطرائق جميعها لا تستطيع أخذ المفعولات الكوانتية (Quantum effects) بعين الحسبان. كما أن إمكانية تطبيقها عند درجات الحرارة المنخفضة مرهون بأهمية المفعولات الكوانتية. ولقد تبين أن الطريقة اللامتناظرة للحقل المتوافق ذاتياً-Unsymmetrized Self-consistent Field Method (USCFM) [7,8,9,10,11,12] تقود إلى نتائج مشجعة، مقارنةً بغيرها من الطرائق السابقة، عند حساب بعض الخصائص الترموديناميكية للبلورات في مجال واسع من درجات الحرارة يمتد حتى درجة الانصهار. وتسمح هذه الطريقة بأخذ عدد أمثل من الحدود اللاتوافقية في التقريب الصفري وتقليص الفترة اللازمة للحساب على الحاسب بشكل كبير جداً. ويمكن بها أخذ المفعولات الكوانتية والحدود اللاتوافقية الأعلى بالحسبان. وعلى غرار الطريقة USCFM تأخذ الطريقة SCSM التي تعد بحق من إحدى الطرائق التغييرية الفعالة (variational approach) التي تقوم على تمثيل الطاقة الحرة للبلورة البسيطة بتابع جيبس-بوغوليوبوف (Gibbs-Bogoliubov functional) الذي يتبع للضغط ودرجة الحرارة بالإضافة إلى متحولين متغيرين داخليين: هما معامل الرابطة شبه المرنة (quasi-elastic bond parameter) ومعامل تمدد الشبكة (lattice expansion). وهذه الطريقة متقدمة على نظرية الفونونات المتوافقة ذاتياً self-consistent phonon [13] theory (SCP).

وتعتمد طرائق الحساب على استخدام كمونات تجريبية أو نصف تجريبية لوصف قوى التأثير المتبادل بين جسيمات البلورات. ولهذا السبب تلعب هذه الكمونات دوراً هاماً في حسابات علم المواد. ويرجع ذلك إلى أن العديد من العمليات الممتعة في المادة تعود إلى الحركة الجماعية لآلاف الذرات حيث الحسابات القائمة على النماذج الأولية ab initio models لا تزال مكلفة جداً. كما حققت الحسابات المتواترة، القائمة على النمذجة الحاسوبية Computer simulation والمستخدم لخدمة هذه الكمونات التجريبية أو نصف التجريبية، للخصائص البنوية والميكانيكية للطور الواحد (أصلاً كان أم سائلاً) نجاحاتٍ ملموسة.

من ناحية أخرى تؤثر قوى التأثير المتبادل الثلاثية بين الذرات في المواد الصلبة في خصائص هذه المواد لتطوير طرائق تأخذ بعين الحسبان هذه القوى أهمية كبيرة في الميكانيك الإحصائي [6,14,15,16,17]. وقد بين العديد من الباحثين أن إقحام قوى التأثير المتبادل الثلاثية في الحساب يقود إلى نتائج مختلفة تماماً عن تلك التي يتم الحصول عليها بالاختصار على قوى التأثير المتبادل الثنائية. ويحظى دور قوى التأثير المتبادل الثلاثية بأهمية في أدبيات علمية كثيرة [12,18,19,20,21,22,23,24]. ويجب أن تؤخذ هذه القوى بالحسبان للحصول على توافق كمي مع التجربة. وهذه القوى مسؤولة عن استقرار البنية البلورية لعدد من البلورات [25,26]. وتجدر الإشارة هنا إلى أن الدراسة النظرية للخصائص الترموديناميكية للبلورات الغازات النادرة، وبخاصة الأرغون، ذات اللاتوافقية العالية، ضمن مجال واسع لتغيرات المعاملات الخارجية كالضغط ودرجة الحرارة، يتمتع بأهمية خاصة لأن قوى التأثير المتبادل في هذه البلورات معروفة جداً ويمكن هنا العودة إلى [27,28,29] في هذا المجال كما أن التجارب المتعلقة بالطور الصلب لهذه المواد معقدة ومكلفة ولكن حجماً كافياً من القيم التجريبية متوفرة أيضاً.

لقد تم الحصول على معادلة الحالة الحرارية Thermal equation of state صالحة لحساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية (الضغط ومعامل المرونة الحراري) للبلورات عند درجات الحرارة العالية [30] اعتماداً على منهجية متوافقة ذاتياً. وطبقت هذه المنهجية على بلورة الأرغون وأعطت نتائج متوافقة مع التجربة [31]. ويعنى هذا البحث بتطوير هذه المنهجية للحصول على معادلة الحالة الحرارية Thermal equation of state المناسبة لحساب الخصائص الحرارية الترموديناميكية Calorific thermodynamic propertie للبلورات. وستطبق هذه المنهجية على بلورة الأرغون عند درجة حرارة معينة للتأكد من فاعليتها عن طريق المقارنة بالنتائج التجريبية وبنائج باحثين آخرين.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى تطوير منهجية لحساب الخصائص الحرارية الترموديناميكية للبلورات كالطاقة الداخلية والسعة الحرارية عند ثبات الحجم وذلك عند مختلف القيم الممكنة للحجم ودرجة الحرارة على امتداد منحنيات الحالة مع أخذ قوى التأثير المتبادل الثنائية وقوى التأثير المتبادل الثلاثية وكذلك المفعولات الكوانتية. ومن ثم تطبيق هذه المنهجية على بلورة الأرغون عند درجة حرارة معينة ومقارنة نتائج الحسابات بالتجربة وبنائج باحثين آخرين.

طرائق البحث ومواده:

العلاقات الأساسية:

تقوم كل ذرة في البلورات بالاهتزاز بالنسبة إلى عقدة بلورية خاصة بها واحتمال انتقالها من عقدها إلى عقدة أخرى ضعيف جداً. ويصبح هذا الاحتمال مهماً بعاماً في حالة البلورات المثالية [32]. ومن المعروف جداً أن كلاً من الحسابات المباشرة لتابع التخاص statistical integral or partition function وطرق التوزيع الجزئية تسمح بتعيين الخصائص الترموديناميكية للجمل البلورية [33]. وفي حال البلورات ذات اللاتوافقية القوية strongly anharmonic crystal يصبح حساب تابع التخاص صعباً. ويجري استخراج جملة المعادلات التي يمكن حلها وفقاً لتتابع التوزيع، من جمل متسامية Hierarchy of sets من المعادلات التفاضلية- التكاملية التي تشق بدورها من معادلة ليوفيل:

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

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 اللامتناظرة للحقل المتوافق ذاتياً (USCFM) [8,9,10,34,35,36,37]

التي تقوم على فرضيتين:

(أ) عدم تناظر كثافة احتمال الفضاء الطوري (phase space) بالنسبة إلى تبادل الإحداثيات القانونية \vec{r}_i, \vec{p}_i

بين ذرتين متماثلتين:

$$\begin{aligned} & \vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{r}_k, \vec{p}_k, \vec{r}_l, \vec{p}_l, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N, t) \neq \\ & W^{(N)}(\vec{r}_l, \vec{p}_l, \dots, \vec{r}_i, \vec{p}_i, \vec{r}_k, \vec{p}_k, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N, t) \end{aligned}$$

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 [33] قد أشار إلى احتمال لا تناظر توابع التوزيع في الميكانيك الإحصائي التقليدي كما أن يوكالوف [38] برهن على إمكانية الوصف اللاتناظري للبلورة في الميكانيك الإحصائي الكوانتي.

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

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

وهذه الفرضية محققة بالنسبة إلى التوابع الموجبة. وتتحقق في الحالة التقليدية إذا كانت كل جسيمة من جسيمات الجملة المدروسة تتحرك في حقل مشكل من باقي الجسيمات مجتمعة [39]. وتمثل البلورة هذه الجملة ما دام معامل ليندمان (Lindemann parameter) صغيراً [8].

واعتماداً على الطريقة (USCFM) يمكن التعبير عن الطاقة الحرة F_{sc} كما يلي [7,11,12] في حالة

الميكانيك الإحصائي التقليدي:

$$(F_s)_c = -\theta \ln \int \exp\left(-\frac{H_{sc}}{\theta}\right) dX / (2\pi\hbar)^{3N} \quad (1)$$

حيث dX الحجم الطوري العنصري، ويعبر الدليل c في القوس $()_c$ 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 الاندفاع و $u_i(\vec{r}_i)$ الكمونات المتوافقة ذاتياً التي تتعين بالعلاقات التالية [12] في حالة اخذ قوى التأثير المتبادل الثلاثية بعين الحسبان:

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

حيث:

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

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

الكمونان المتوافقان 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 للجملة 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 اللا متناهية الأبعاد والخالية من العيوب) تمتعت كل توابع كثافات الاحتمال الأحادية بالشكل نفسه إلا أن متحولاتها منزاحة بعضها عن بعض 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، تخضع كثافة الاحتمال الأحادية للمعادلة التالية

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

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:

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

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

وأجرينا التكامل وفق كل هذه المتحولات حصلنا على عبارة القيمة الوسطية للحقل الفردي 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 إلى البلورات التي تتمتع بثلاثة مستويات للتناظر $X=0$ و $Y=0$ و $Z=0$ يمكن التعبير عن الكمون الفردي الذاتي المتوافق ذاتياً، في التقريب الصفري للطريقة (USCFM)، في شكلها التقليدي، الذي يأخذ بعين الحسبان اللاتوافقية حتى الدرجة الرابعة ضمناً، كما يلي [12]:

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

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 [30]:

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

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

حيث $D_\nu(y)$ توابع ويبير الأسطوانية من المرتبة ν والتابع S_3 مدروس سابقاً بالتفصيل [11].
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 المتصلبة 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 وبخاصة عندما تكون الفروقات بين الطاقة الكامنة الحقيقية والطاقة الكامنة المتوافقة ذاتياً صغيرة جداً مقارنةً بالطاقة 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 اللاتوافقية 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:

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

وتشتق معادلة الحالة الحرورية Calorific equation of state بتطبيق علاقة جيبس - هيلمهولتز Gibbs-Helmholtz equation:

$$E = F - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_v \quad (32)$$

على طاقة هيلمهولتز الحرة المبينة بالعلاقة (31) حيث E الطاقة الداخلية. مما يسمح بالتعبير عن الطاقة الداخلية على شكل مجموع على غرار طاقة هيلمهولتز الحرة:

$$E = (E_{sc})_c + E_Q + E_2 + E_H \quad (33)$$

والعلاقة (33) هي معادلة الحالة الحرارية (Calorific equation of state). ويمكن الحصول على الحد الأول في (32) بالعلاقة التالية:

$$(E_{sc})_c = \frac{N}{2} \left[K_0 + \frac{(9 + XS_3)}{2} \theta \right] \quad (34)$$

ويعبر عن الحدين الكوانتي في معادلة الحالة (33) كما يلي:

$$E_Q = \frac{N \hbar^2 K_2}{4m\theta} \left(1 + \frac{5S_3}{4X} - \frac{5}{12} S'_3 \right) \quad (35)$$

حيث:

$$S'_3 = \frac{dS_3}{dX} = \frac{3 - XS_3 - \frac{4}{3} S_3^2}{\frac{7}{2} - \frac{5}{6} XS_3 - \frac{10}{9} S_3^2} \quad (36)$$

ومن معادلة الحالة (33) يمكن الحصول على السعة الحرارية عند ثبات الحجم C_V عن طريق اشتقاق الطاقة الداخلية بالنسبة إلى درجة الحرارة عند ثبات الحجم. وتتمتع عبارة السعة الحرارية عند ثبات الحجم C_V (Isochoric heat capacity) بالشكل التالي:

$$C_V = (C_{V,sc})_c + C_{V,Q} + C_{V,2} + C_{V,H} \quad (37)$$

حيث:

$$(C_{V,sc})_c = \frac{NK_B}{4} \left[9 + \frac{X(S_3 - XS'_3)}{2} \right] \quad (38)$$

$$C_{V,Q} = -\frac{Nk_B \hbar^2 K_2}{4m\theta^2} \left(1 + \frac{5S_3}{8X} + \frac{25}{24} S'_3 + \frac{5}{24} XS''_3 \right) \quad (39)$$

علماً بأن K_B ثابت بولتزمان و:

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

وعند إعطاء درجة الحرارة $\square = k_B T$ قيمة معينة والحجم المولي أية قيمة من القيم الموافقة للمنحنى الإيزوحراري المعتبر والتعويض في (33) و (40) يمكن حساب كل من الطاقة الداخلية والسعة الحرارية عند ثبات الحجم 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 الطاقة الداخلية والسعة الحرارية عند ثبات الحجم لبلورة الأرغون على امتداد المنحنى الإيزوحراري الموافق لدرجة حرارة الانصهار تحت الضغط النظامي 83.806K 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. وأخذنا بعين الحسبان 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 فقد تم أخذها بعين الحسبان وتم وصفها عن طريق كمون إكسيلرود-تيلر [29,36,40]:

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

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

يبين الشكل (1) تبعية الطاقة الكامنة التي تعطى بالعلاقة التالية:

$$\text{Configurational Energy (cal/mol)} = E - (3/2)RT \quad (41)$$

للحجم المولي عند درجة حرارة الانصهار في الشروط النظامية ($T=83.806\text{K}$). وقورنت النتائج الحسابية بالتجربة. ويظهر من هذا الشكل أن التوافق مع التجربة ممتاز .

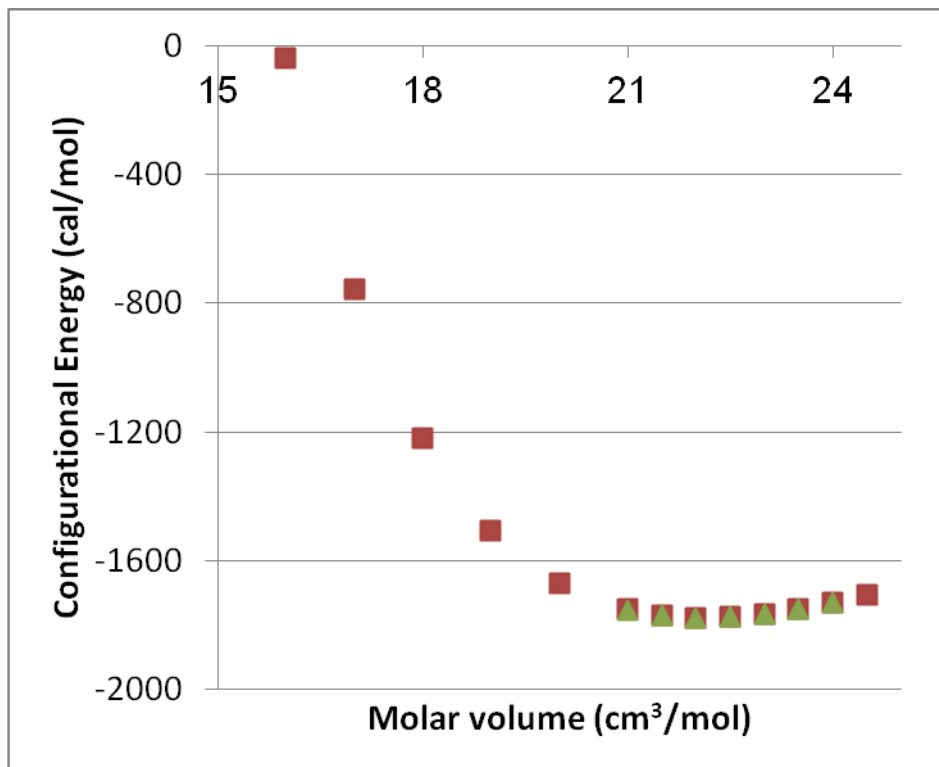
وبما أن النتائج النظرية لباحثين آخرين ضمن المجال المدروس لدرجات الحرارة لم تتوفر لدينا إلا عند درجة حرارة الانصهار والحجم المولي الموافق لدرجة حرارة الانصهار والضغط النظامي فمن غير المنطقي عرضها على الشكل (1). وبمقارنة النتيجة الحسابية (-1708 cal/mol) التي تم الحصول عليها في هذا العمل عند درجة حرارة الانصهار والحجم المولي الموافق لدرجة حرارة الانصهار والضغط النظامي بالنتيجة النظرية (-1690 cal/mol) المبينة في المرجع [41] والنتيجة النظرية المبينة في المرجع [42] والنتيجة التجريبية (-1720 cal/mol) المبينة في

المرجعين [43,44] يمكن القول إن هذه الطرائق الحسابية تعطي نتائج متقاربة جداً وتقدر القيمة التجريبية بدقة عالية إلا أن نتائج هذا العمل أقربها إلى القيمة التجريبية.

ويبين الشكل (2) تبعية السعة الحرارية C_v (cal/mol.K) عند ثبات الحجم للحجم المولي بينما يعطي الشكل (3) تبعية الجزء c_v (cal/mol.K) الناتج عن التأثير المتبادل في السعة الحرارية عند ثبات الحجم الذي يعطى بالعلاقة:

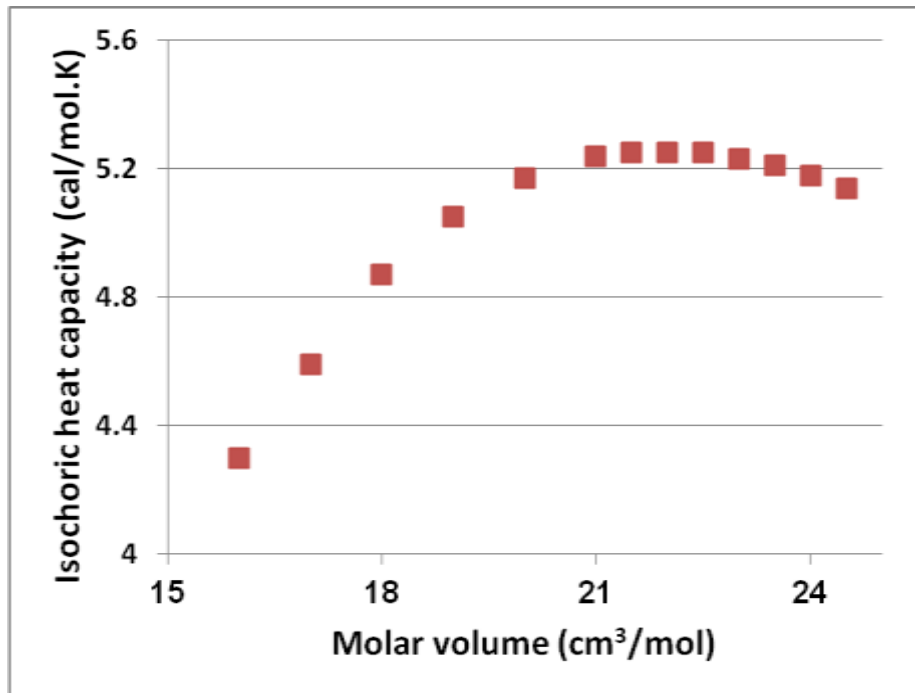
$$c_v \text{ (cal/mol.K)} = C_v - (3/2)R \quad (42)$$

للحجم المولي عند درجة حرارة الانصهار في الشروط النظامية ($T=83.806\text{K}$).

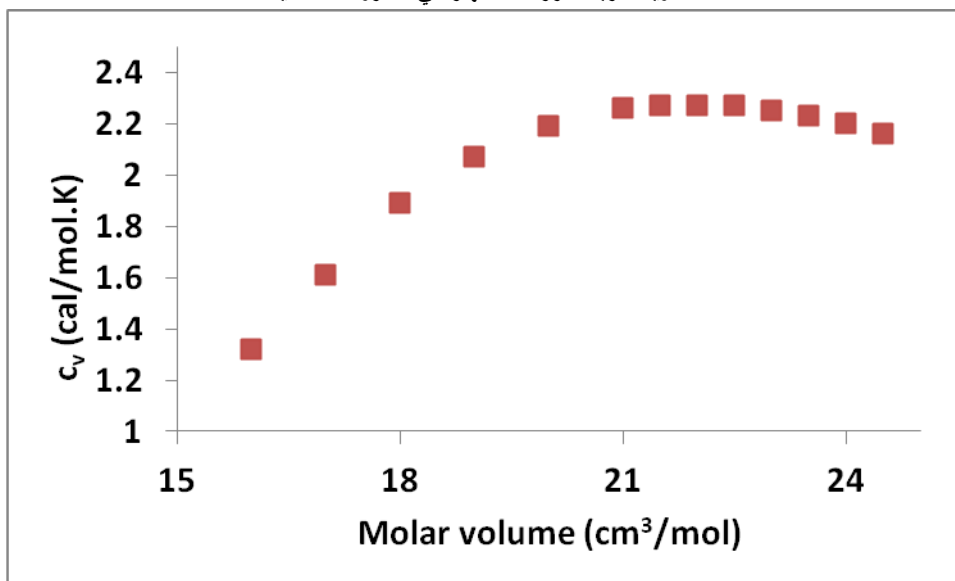


الشكل (1): تبعية الطاقة الكامنة للحجم عند درجة حرارة الانصهار في الشروط النظامية ($T=83.806\text{K}$). يشير المربع إلى النتائج الحسابية ويشير المثلث إلى النتائج التجريبية.

وتجدر الإشارة هنا إلى أن النتائج التجريبية ضمن المجال المدروس غير متوفرة إلا عند درجة حرارة تساوي درجة حرارة الانصهار عند الحجم المولي الموافق لدرجة حرارة الانصهار والضغط النظامي. وهذا يجعل المقارنة بها على الشكل (2) فاقدة المعنى. كما أن النتائج النظرية لباحثين آخرين ضمن المجال المدروس لدرجات الحرارة لا تتوفر لدينا إلا عند درجة حرارة الانصهار والحجم المولي الموافق لدرجة حرارة الانصهار والضغط النظامي فمن غير المنطقي عرضها على الشكلين (2) و (3) وسنقتصر في المقارنة على القيمة الموافقة لدرجة الحرارة المذكورة أعلاه.



الشكل (2): تبعية السعة الحرارية عند حجم ثابت للحجم المولي عند درجة الحرارة ($T_m=83.806K$) المساوية لدرجة حرارة الانصهار في الشروط النظامية.



الشكل (3): تبعية الجزء c_v (cal/mol.K) الناتج عن التأثير المتبادل في السعة الحرارية عند حجم ثابت للحجم المولي عند درجة الحرارة ($T_m=83.806K$) المساوية لدرجة حرارة الانصهار في الشروط النظامية.

وبمقارنة النتيجة الحسابية ($C_v = 5.14$ cal/mol.K) التي تم الحصول عليها في هذا العمل عند درجة حرارة الانصهار والحجم المولي الموافق لدرجة حرارة الانصهار والضغط النظامي بالنتيجة التجريبية المبينة في المرجع [45] ($C_v = 5.37$ cal/mol.K) تبين أن التوافق جيد مع التجربة. ومن ناحية أخرى، وبمقارنة النتيجة الحسابية ($C_v = 5.18$ cal/mol.K) التي تم الحصول عليها في هذا العمل بالقيمة النظرية ($C_v = 5.14$ cal/mol.K) المبينة في المرجع [41] والنتيجة النظرية ($C_v = 5.12$ cal/mol.K) المبينة في المرجع [42] يتضح جيداً أن هذه الطرائق

المذكورة تعطي نتائج مقارنة جداً ويمكن الاعتماد عليها في تقدير السعة الحرارية عند ثبات الحجم عند درجة حرارة الانصهار والضغط الجوي بدقة عالية.

وبمقارنة النتيجة الحسابية للجزء الناجم عن التأثير المتبادل في السعة الحرارية عند حجم ثابت للحجم المولي عند درجة الحرارة ($T_m=83.806K$) المساوية لدرجة حرارة الانصهار في الشروط النظامية، التي تم الحصول عليها في هذا العمل ($c_v = 2.14 \text{ cal/mol.K}$) بالقيمة النظرية ($c_v = 2.12 \text{ cal/mol.K}$) المبينة في المرجع [46] وبالقيمة النظرية ($c_v = 2.57 \text{ cal/mol.K}$) المبينة في المرجع [3] يمكن القول أن هذه الطرق الحسابية تعطي نتائج مقارنة نوعاً ما. ويمكن استخراج القيمة التجريبية ($c_v = 2.39 \text{ cal/mol.K}$)، للجزء الناجم عن التأثير المتبادل في السعة الحرارية عند حجم ثابت للحجم المولي عند درجة الحرارة ($T_m=83.806K$) المساوية لدرجة حرارة الانصهار في الشروط النظامية، من القيمة التجريبية للسعة الحرارية عند ثبات الحجم ($C_v = 5.37 \text{ cal/mol.K}$). عندئذ يتضح جيداً أن القيم التي تعطيها الطرائق المذكورة أعلاه تقع على جانبي القيمة التجريبية ويمكن اعتمادها جميعاً لتقديرها. وتجدر الإشارة أخيراً إلى أن الباحثين [47] قد اعتمدا طريقة قريبة من الطريقة المعتمدة في هذا البحث من حيث حساب الطاقة الحرة انطلاقاً من تابع التخاص وطبقا لطريقتهما لحساب الخصائص الترموديناميكية 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 إن العمل المقدم في هذا البحث يكمل عمل هذين الباحثين من حيث تطبيقه على بلورات عازلة كهربائياً. كما عرض الباحث [48] 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 زويوف وسليمان [9].

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. وبذلك تكون هذه المنهجية مناسبة لحساب الخصائص الترموديناميكية للبلورات عند درجات الحرارة العالية كافة بعدما أثبتت فعاليتها في حساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية لبلورة الأرغون عند درجات الحرارة العالية [30].
2. إن تطبيق هذه المنهجية لحساب الخصائص الترموديناميكية الحرارية لبلورة الأرغون عند درجة الحرارة ($T_m=83.806K$) المساوية لدرجة حرارة الانصهار في الشروط النظامية قادت إلى توافقٍ جيد مع التجربة.
3. يجب التحقق من فعالية هذه المنهجية في حساب الخصائص الحرارية لبلورة الأرغون على مجالٍ واسعٍ جداً من تغير درجات الحرارة. ونأمل أن يتم ذلك قريباً.
4. يجب دراسة تأثير الأنماط المختلفة لكمونات التأثير المتبادل الثنائية في النتائج الحسابية للخصائص الترموديناميكية لبلورة الأرغون. ونأمل أن يتم ذلك قريباً.

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] Karasevskii A.I. and Holzapfel W.B. *Influence of vibrational anharmonicity and vacancies on thermodynamic properties of the rare gas crystals*. Fizika Nizkikh Temperatur, Vol. 29, Nos. 9/10, 2003, 951–956
- [4] Karasevskii A. I., Holzapfel_ W.B. and Lubashenko V.V. *Vacancy Structure of Crystals at High Temperature. Thermodynamic Properties and Melting*. Journal of Low Temperature Physics, Vol. 139, Nos. 5/6, 2005, 609 – 620.
- [5] Holzapfel W. B., Hartwig M. and Reiß G. *Equations of State for Rare Gas Solids under Strong Compression*. Journal of Low Temperature Physics Volume 122, Numbers 3-4, 2001, 401-412.
- [6] 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.
- [7]. 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.
- [8] Zobov 1992
- [9] 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.
- [10] SOULAYMAN, S. Sh. *Theoretical Melting Curves of Alkali Halides*. Z. Naturforsch, Vol. 47a, 1992, 753-760.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Horner H. *Lattice dynamics of quantum crystals*, Z. Phys., Vol. 72, 1967, 205.
- [14] 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.
- [15] EGELSTAFF, P. A. *Experimental Evidence for Many body forces in liquids by Neutron Scattering*. Phys. Scripta, Vol. 29, 1989, 288-292.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] RITTGER, E. *Can Three-Atom Potentials Be Determined From Thermodynamic Data?*. Molecular Physics, Vol. 69,1990, 867 – 894.

- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] SHUKLA, R. C. ; 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.
- [22] 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.
- [23] BARRERA, G. D.; BATANA, A. *Three-Body Forces in the Lattice Dynamics of FCC Metals*. Computers and Chemistry, Vol. 16, 1992, 303 - 310
- [24] 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.
- [25] GALASHEV, A.E. *Thermophysical Properties of Metastable Systems* (in Russian), Sverdlovsk, 1984, 35-42.
- [26] LEIBFREID, G. *Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaften der Kristalle*. Springer-Verlag, Berlin, 1955, 324.
- [27] BOBETIC, M. V.; BARKER J. A. Phys. Rev., Vol. B2, 1970, 4169.
- [28] BARKER, J. A.; FISHER, R. A.; WATTS, R. O. Mol. Phys., Vol. 21, 1971, 657.
- [29] AXILROD, B. M.; TELLER, E. J. Chem. Phys. Vol. 11, 1943, 299
- [30] SOULAYMAN S. Sh.; Nuoraldin S. *The Methodology of Calculation of Thermal Thermodynamic properties of Crystals at High Temperatures*. Accepted for publication in Tishreen Univ. J.- Basic Sciences Series, 2011 - 2012.
- [31] SOULAYMAN S. Sh.; Nuoraldin S. *The Calculation of Thermal Thermodynamic properties of Argon Crystal at High Temperatures using Lennard-Jones Potential*. Accepted for publication in Tishreen Univ. J.- Basic Sciences Series, 2011 - 2012.
- [32] GUROV, K. P. *Osnovaniya Kineticheskoi Teorii*. Nauka, Moscow (in Russian) 1965.
- [33] KOGA, T. - *Introduction to Kinetic Theory*. Pergamon Press, Oxford, 1970, 372.
- [34] YUKALOV, V. I.; ZUBOV, V. I. *Localized-Particles Approach for Classical and Quantum Crystals*. *Fortschritte der physik*, Vol. 31, 1983 ,627- 672.
- [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.
- [38] YUKALOV, V.I. *Some Questions of Identical Particles Symmetry*. Problems of Statistical Physics and Field Theory,1972, 91-98 (in Russian).
- [39] TERLETSKY, Ya. P. *Statistical Physics* (in Russian), Vysshaya Shkola, Moscow, 1966, 281.
- [40] ZUBOV, V. I. *The Questions of Crystal Statistical Theory*. FU Press, Moscow, 1975 ,114 (in Russian).
- [41] SOULAYMAN S. Sh.; ATTIAH, J. *The investigation of thermodynamic properties of Van-der-Waals crystals basing on unsymmetrized self-consistent field method*. J. Al-Baath Univ.- Basic Sciences, Vol. 27, 2005.
- [42]. ZUBOV, V. I. Thermodynamic properties of solid argon along melting curve, Izv. VUZOV, Fizika, N 3, 1982b, 99 - 101 (in Russian).
- [43] Crawford R.K., Lewis W. F. and Daniels W. B. J. Phys. Vol C9, 1976, 1381.
- [44] Klein M. L. & Venables J. A., eds. *Rare Gas Solids*, London - New York – San Francisco, Acad. Press, Vol. 1, 1976.
- [45] PETERSON O. G., BATCHELDER D. N. and SIMMONS R. O. Measurements of X-Ray Lattice Constant, Thermal Expansivity, and Isothermal Compressibility of Argon Crystals, Phys. Rev. Vol. 150, No. 2, 1966, 703 - 711.
- [46] ZUBOV, V. I. *On the constancy of the configurational entropy and related properties of solids along the melting curve*. Phys. Stat. Sol., Vol. b105, 1981, K139-K142
- [47] SEUNGHWA Ryu and WEI Cai, *Comparison of thermal properties predicted by interatomic potential models*. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. Vol. 16 (2008) 1-12.
- [48] Scharoch P., *The Semiempirical Method for Finding Thermal Characteristics of Simple Crystals*, ACTA PHYSICA POLONICA A, Vol. 106, No. 4 (2004) 487-495.