

## محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز و معادله حالت بلور fcc با مولکولهای با برهمکنش کره سخت-یوکاوا به روش اینر

محمود مرادی و حبیباله شهری

بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

(دریافت مقاله: ۸۱/۴/۳ ؛ پذیرش مقاله: ۸۱/۹/۲۷)

### چکیده

در این مقاله انرژی آزاد و معادله حالت بلور fcc به روش نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفته است. برهمکنش بین مولکولها از نوع پتانسیل کره سخت - یوکاوا می باشد. در این محاسبات روش اختلال پیشنهاد شده توسط اینر مورد استفاده قرار گرفته است و بسط انرژی آزاد برحسب چگالی تا مرتبه دوم با در نظر گرفتن آرایش بلوری می باشد که جمله مرتبه صفرم مربوط به انرژی یکنواخت به صورت عبارت دقیق انرژی مایع یکنواخت در چگالی کپهای جامد در نظر گرفته شده است. نتایج به دست آمده با نتایج شبیه سازی کامپیوتری تطابق خوبی دارد.

واژه های کلیدی: انرژی آزاد، معادله حالت، انجماد، تابعی چگالی

### ۱. مقدمه

شده توسط اینر و همکاران [۱۵] مورد استفاده قرار می گیرد و سعی بر این است که انرژی آزاد یک بلور fcc که اتمهای آن دارای برهمکنش کره سخت - یوکاوا [۱۷] می باشند محاسبه شود و همان گونه که می دانیم با محاسبه انرژی آزاد امکان محاسبه سایر خواص ترمودینامیکی از جمله معادله حالت، تراکم پذیری و غیره نیز فراهم می شود. اصولاً مولکولهای با برهمکنش کره سخت به عنوان یک سیستم مرجع مورد استفاده قرار می گیرد و کاربرد فراوانی در مطالعه خواص و ساختار مواد دارد و علت این امر از آن جهت می باشد که هر برهمکنش پیچیده ای را می توان به روش اختلال به دو قسمت دافعه و جاذبه تبدیل و قسمت دافعه را به صورت یک کره سخت در نظر گرفت. به همین جهت هدف در این مقاله بررسی یک سیستم شامل ذرات با برهمکنش کره سخت می باشد. محاسبات توابع همبسته مدل کره سخت به روش شبیه سازی

یکی از روشهای عمده بررسی سیستمهای کلاسیکی شامل تعداد زیادی ذره، استفاده از نظریه تابعی چگالی می باشد [۱]. امروزه نظریه تابعی با شکلهای کلاسیکی [۲] و کوانتومی [۳] به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرد. علاوه بر سیستمهای همگن [۴-۶] سیستمهای ناهمگن مثل، مایعات محدود شده [۷-۸]، مرز مشترک مایع - جامد [۹-۱۰]، بلورها [۱۱-۱۲]، توزیع ابر الکترونی در اتمها [۱۳]، محاسبه ساختار الکترونی در جامدات [۱۴] و گذار فاز [۱۵] نیز به روش نظریه تابعی مورد استفاده قرار می گیرد. این نظریه عمدتاً به دو روش اختلالی و غیراختلالی تقسیم می شود. روش اختلالی براساس بسط تیلور تابعی و یا بسط انرژی [۱۵] و نظریه غیراختلالی براساس نظریه های تابعی چگالی وزنی و تابعی چگالی وزنی تعدیل یافته [۱۶] استوار است. در این مقاله روش بسط تابعی پیشنهاد

$$-\beta W = -\beta W_0(\rho_s) - c^{(1)}(\rho_s) \int d^3 r_1 [\rho(\bar{r}_1) - \rho_s] \\ - \frac{1}{2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 [\rho(\bar{r}_1) - \rho_s][\rho(\bar{r}_2) - \rho_s]. \quad (3)$$

در این رابطه  $c^{(1)}(\rho_s)$  تابع همبسته تک ذره‌ای،  $c^{(2)}(|\bar{r} - \bar{r}'|; \rho_s)$  تابع همبسته مستقیم دو ذره‌ای در چگالی  $\rho_s$  یکنواخت بوده و  $W_0(\rho)$  انرژی مایع یکنواخت در چگالی کپه‌ای جامد می‌باشد.

همچنین قید جامد بلوری بودن که نشان‌دهنده این است که هر ذره فقط حول نقطه تعادل دارای نوسان است و می‌توان به صورت تابع گوسی

$$\rho(\bar{r}) = \rho_s V_c \left[ \frac{\gamma}{\sqrt{\pi}} \right]^{3/2} \sum_R e^{-\gamma(\bar{r} - \bar{R})^2 / 2}, \quad (4)$$

در چگالی اعمال نمود. در این رابطه بردار  $\bar{R}$  بردار انتقال شبکه بلوری است و برای یک  $\rho_s$  داده شد این امکان وجود دارد که با کمینه کردن انرژی پارامتر پهنای گوسی  $\gamma$  و حجم شبکه بسط را به دست آورد.

با جایگذاری رابطه (۴) در رابطه (۳) و با در نظر گرفتن رابطه (۲) و پس از انجام عملیات ریاضی و استفاده از تبدیل فوریه چگالی جامد امکان محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز در واحد حجم به صورت زیر فراهم می‌شود

$$\frac{\beta F_s}{V} = \frac{b}{V_c} \left\{ \ln \left[ b \left( \frac{\gamma}{\sqrt{\pi}} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} \right\} - \rho_s - \int_0^{\rho_s} d\rho (\rho - \rho_s) \tilde{c}_0(\rho) \\ + \frac{1}{2} \rho_s^2 \tilde{c}_0(\rho_s) - \frac{b^2 \gamma^{3/2}}{4\sqrt{\pi} V_c} \int_0^\infty dr r^2 c(r; \rho_s) e^{-\frac{\gamma}{2} r^2} \\ - \frac{b^2 \sqrt{\gamma}}{4\sqrt{\pi} V_c} \sum_{s \neq 0} \frac{N_s}{R_s} \int_{-\infty}^{+\infty} dr (R_s + r) c(R_s + r; \rho_s) e^{-\gamma r^2 / 4}. \quad (5)$$

در این رابطه  $N_s$  تعداد اتمهای مرتبه  $s$ ام در فاصله  $R_s$  از اتمی است که در مبدا فرض می‌شود.  $b$  تعداد اتمها در یاخته بسط،  $V_c$  حجم یک یاخته بسط و  $\tilde{c}_0(\rho_s)$  مؤلفه صفر فوریه تابع همبستگی دوتایی در چگالی کپه‌ای جامد،  $\rho_s$  می‌باشد. یکی از مزایای عمده رابطه (۵) در این است که این رابطه به راحتی برای هر شبکه بلوری قابل محاسبه است و کلیه انتگرالهای موجود در این رابطه یک بعدی بوده و به راحتی قابل محاسبه است. در اینجا شبکه بلوری را FCC در نظر گرفته‌ایم و بردار انتقال مربوطه را در رابطه (۴) اعمال می‌کنیم.

کامپیوتری نشان می‌دهد [۱۸] که سیستمهای کلاسیکی بس ذره‌ای شامل مولکولهای با بر همکنش کره سخت دارای دنباله کوتاهی می‌باشند که لازم است در محاسبات وارد شود. به همین جهت یکی از دنباله‌های پیشنهادی برای مولکول مدل کره سخت در نظر گرفتن یک دنباله یوکاوا می‌باشد. در این مقاله محاسبات بر این اساس پایه‌گذاری شده است و انرژی آزاد بلور fcc با بر همکنش سخت و دنباله یوکاوا به روش ابرن محاسبه شده است و در نهایت نتایج حاصله با روش شبیه‌سازی کامپیوتری و دیگر نظریه‌ها مقایسه شده است. همچنان که محاسبات نشان می‌دهد در نظریه ابرن استفاده از تابع همبسته مستقیم دقیقتر سبب می‌شود که نتایج انرژی آزاد به مراتب بهتر و به شبیه‌سازی نزدیکتر شود.

در بخش دوم این مقاله نظریه ابرن برای جامدات کلاسیکی را شرح داده و در بخش سوم ضمن محاسبه انرژی آزاد و معادله حالت بلور fcc نتایج با روش شبیه‌سازی کامپیوتری و روشهای دیگر مقایسه و مورد بحث قرار خواهند گرفت.

## ۲. انرژی آزاد جامدات بلوری

تابعی پتانسیل بزرگ یک سیستم کلاسیکی شامل تعداد زیادی ذره به صورت زیر پیشنهاد می‌شود

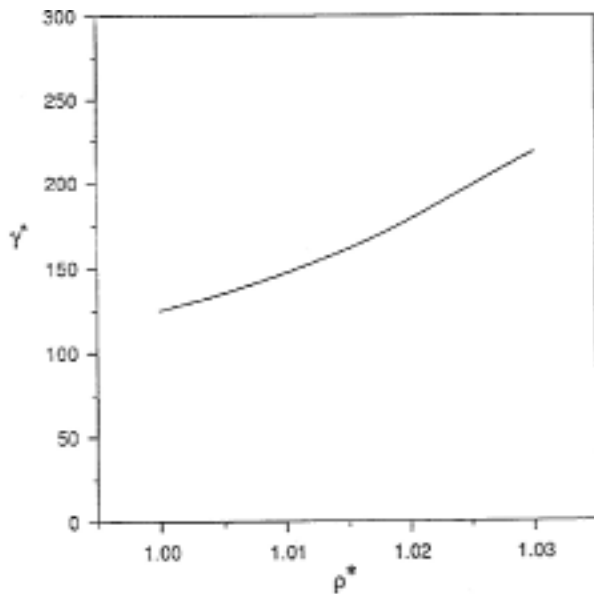
$$\Omega[\rho] = \int d^3 r \rho(\bar{r}) V_{\text{ext}}(\bar{r}) - \mu \int d^3 r \rho(\bar{r}) + F[\rho]. \quad (1)$$

در این رابطه جمله اول سمت راست مربوط به بر همکنش سیستم با میدان خارجی،  $\mu$  پتانسیل شیمیایی،  $\rho(\bar{r})$  چگالی در نقطه  $\bar{r}$  و  $F[\rho]$  انرژی آزاد هلمهولتز می‌باشد که یک تابعی از چگالی است و سهم مربوط به بر همکنش بین مولکولها در این عبارت به صورت زیر تعریف می‌شود

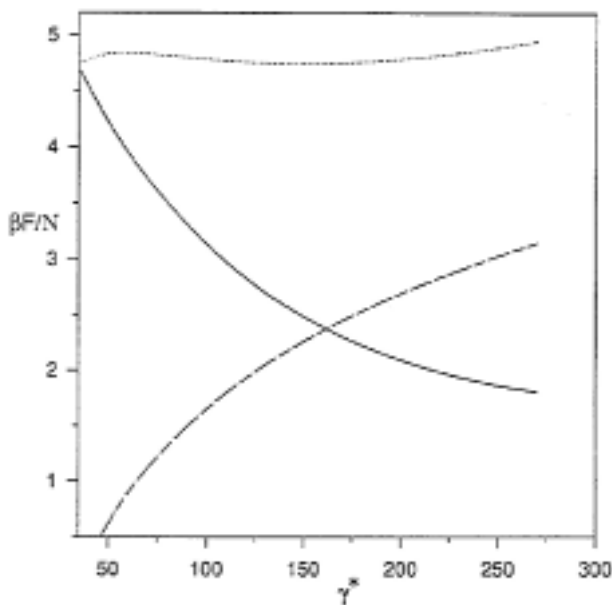
$$-W = F[\rho] - F_{\text{id}}[\rho], \quad (2)$$

که  $F_{\text{id}}[\rho]$  انرژی آزاد ایده‌آل یعنی انرژی آزاد بدون در نظر گرفتن بر همکنش بین ذرات می‌باشد.

در روش ابرن ابتدا به کمک بسط تابعی،  $-W$  حول چگالی مایع یکنواخت بسط داده می‌شود و با در نظر گرفتن کلیه جملات بسط انرژی آزاد مایع یکنواخت محاسبه می‌گردد. سپس برای محاسبه انرژی آزاد جامد تابعی  $-W$  حول چگالی کپه‌ای جامد یکنواخت  $\rho_s$  تا مرتبه دوم به صورت زیر بسط داده می‌شود



شکل ۱. پهنای گوسی کاهش یافته  $\gamma^* = \gamma\sigma^2$  برحسب چگالی کاهش یافته  $\rho^* = \rho\sigma^3$ .



شکل ۲. انرژی آزاد اضافی (خط ممتد)، انرژی آزاد ایده آل (خط چین) و انرژی آزاد کل برحسب پهنای گوسی کاهش یافته (نقطه چین) در چگالی کپه ای جامد  $\rho_s = 1/0.1$ .

کامپیوتری نزدیکتر شود. البته باید به این نکته توجه کرد که در محاسباتی که توسط هیمت و همکاران [۱۹] انجام شده است، آنها بسط تابعی را تا مرتبه دوم چگالی در نظر گرفته اند در حالی که در محاسبات انجام شده در این مقاله انرژی آزاد جامد به صورت یک جمله انرژی آزاد مایع یکنواخت نگاشت شده

### ۳. محاسبه انرژی آزاد و معادله حالت بلور fcc

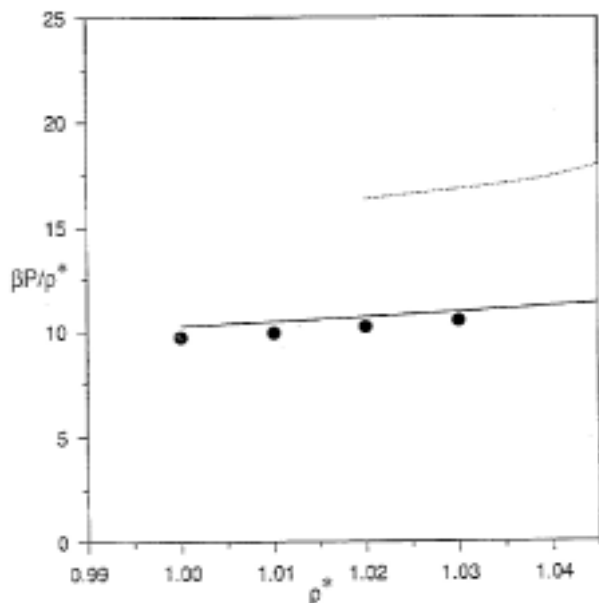
با توجه به رابطه (۵) انرژی آزاد هلمهولتز بر واحد حجم و در نتیجه انرژی آزاد بر واحد ذره را برای یک بلور fcc با بر همکنش کره سخت با دنباله کوتاه برد یوکاوا محاسبه و در این محاسبات از تابع همبسته مستقیم با تقریب متوسط کروی تعمیم یافته (Generalized Mean Spherical Approximation) استفاده می شود. این تابع به صورت زیر می باشد

$$-c(x) = a + bx + \frac{1}{\gamma} \eta ax^2 + v[1 - \exp(-zx)]/(zx) + v^2 (\cosh zx - 1)/(2kz^2 \exp(z)x) \quad x < 1, \quad (6)$$

$$c(x) = \frac{k}{x} \exp[-z(x-1)] \quad x > 1, \quad (7)$$

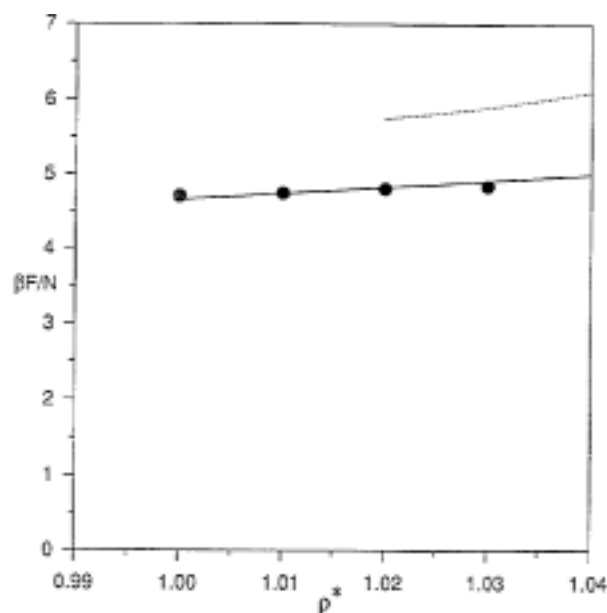
که در این رابطه  $x = \frac{r}{\sigma}$  در نظر گرفته شده است و  $r$  فاصله هر نقطه تا مرکز کره سخت و  $\sigma$  قطر کره سخت می باشد.

پارامتر بهم پکیدگی برابر  $\eta = \frac{\pi \rho \sigma^3}{6}$  می باشد و نحوه محاسبه پارامترهای  $a, b, v, k$  و  $z$  در روابط (۶) و (۷) که به چگالی بستگی دارند توسط چهار معادله غیر خطی که در مراجع [۱۰] و [۱۷] به تفصیل بررسی شده اند بدست می آیند. در اینجا این چهار معادله توسط روش عددی نیوتون حل و پارامترها محاسبه گردیده است. با جایگذاری تابع همبسته مستقیم در رابطه (۵) برای هر  $\rho_s$  معین، امکان محاسبه انرژی آزاد بر واحد حجم بلور کره سخت با ساختار FCC فراهم می شود. به این صورت که به ازای یک  $\rho_s$  معین  $\gamma$  را چنان تغییر می دهیم تا این که انرژی کل جامد کمینه شود. آنگاه این انرژی کمینه مقدار انرژی جامد در چگالی  $\rho_s$  می باشد. در مرحله اول تابع همبسته مستقیم با تقریب PY (Percus Yevick) را به کار می بریم و در مرحله بعد تابع همبسته مستقیم GMSA را به کار می بریم و انرژی آزاد را محاسبه می کنیم. با استفاده از تقریب GMSA در شکل ۱ تغییرات پهنای گوسی  $\gamma$  بر حسب  $\rho_s$  رسم شده است و همچنان که ملاحظه می شود با افزایش چگالی  $\gamma$  نیز افزایش می یابد و در شکل ۲ انرژیهای آزاد ایده آل-اضافی و کل رسم شده است. با افزایش چگالی، انرژی ایده آل افزایش و انرژی اضافی کاهش می یابد به طوری که انرژی کل، تغییرات آرامی دارد. در ادامه خواهیم دید که استفاده از تابع همبسته دقیقتر در محاسبات باعث می شود که جوابهای انرژی دقیقتر شده و به محاسبات مربوط به شبیه سازی



شکل ۴. معادله حالت بلور fcc، خط ممتد مربوط به شبیه‌سازی مونت-کارلو، دایره‌های توپر با در نظر گرفتن تابع همبسته مستقیم GMSA و نقطه چین مربوط به تابع همبسته مستقیم PY می‌باشد.

معادله حالت نیز برای تابع همبسته مستقیم GMSA و PY رسم و با شبیه‌سازی کامپیوتری مقایسه شده است. نتیجه عمده‌ای که در این مقاله حاصل می‌شود این است که با به کار بردن تابع همبسته مستقیم دقیقتر و وارد کردن عبارت دقیقتری از بسط تابعی در محاسبات، موجب می‌شود جوابهای دقیقتری به دست آید. همچنان که در شکل‌های ۳ و ۴ نیز ملاحظه گردید. نتیجه دیگری که از این محاسبات حاصل می‌شود این است که به کمک نظریه ابر-امکان محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز برای بلورهای با ساختار و ملکولهای متفاوت فراهم است و تنها ورودی لازم تابع همبسته مستقیم می‌باشد. البته با توجه به محاسبات بالا امکان محاسبه چگالی همزیست مایع - جامد، ثابت لیندمن و پتانسیل شیمیایی نیز فراهم می‌باشد.



شکل ۳. انرژی آزاد هلمهولتز بر واحد ذره بلور fcc برحسب چگالی کپه‌ای کاهش یافته، خط ممتد مربوط به شبیه‌سازی مونت-کارلو، دایره‌های توپر مربوط به محاسبات انجام شده با در نظر گرفتن تابع همبسته مستقیم GMSA و نقطه چین مربوط به تابع همبسته مستقیم PY می‌باشند.

است که عبارت نسبتاً دقیقی است، به علاوه بسط تا مرتبه دوم جملات مربوط به بلور انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که محاسبات دقیقتر از محاسبات انجام شده توسط هیمت و همکاران می‌باشد. در شکل ۳ انرژی آزاد هلمهولتز بر واحد ذره برای تابع همبسته PY و GMSA رسم و با نتیجه شبیه‌سازی کامپیوتری مونت-کارلو مقایسه شده است. همچنان که مشاهده می‌شود محاسبات انجام شده در این مقاله به نتایج شبیه‌سازی کامپیوتری مونت-کارلو نزدیکتر است. در شکل ۴ با توجه به رابطه

$$\beta P = \rho^2 \frac{\partial F}{\partial \rho},$$

## مراجع

1. J P Hansen and I R MacDonald, *Theory of simple liquids*, second edition (Academic, London, 1986).
2. R Evans, D Henderson (Editor), *Fundamental of inhomogeneous Fluids*, (Marcel Dekker, New York, 1992).
3. R G Parr and W Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford University Press, New York, 1989).
4. G Rickayzen and P Kalpaxis, *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 7963.
5. C F Tejero and J A Cuesta, *Phys. Rev. E.* (1993) 490.
6. A Gonzalez and J A White, *Physica A* **296** (2001) 374.
7. G Rickayzen and A Augosti, *Mol. Phys.* **52** (1984) 1335.

15. C Ebner, H R Krishnamurthy and Rahul Pandit, *Phys. Rev. A* **43** (1991) 4355.
16. A R Denton and N W Ashcroft, *Phys. Rev. A* **39** (1989) 4701.
17. D Henderson and L Blum, *Mol. Phys.* **32** (1976) 1627.
18. B B Deo and A C Naik, *Phys. Rev. A* **28** (1983) 1700.
19. A D J Haymet, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 4641.
8. M Moradi and M Kavosh Tehrani, *Phys. Rev. E* **63** (2001) 21202.
9. P Tarazona, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 2672.
10. Tui-Heui Yoon and Soon-Chul Kim, *Phys. Rev. E* **58** (1998) 4541.
11. C Rascon, L Mederos and G Navascues, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 9795.
12. M Baus, *J. Phys. Condns. Matter* **2** (1990) 2111.
13. W Yang, *Phys. Rev. A* **34** (1986) 4575.
14. A R Yasemian, H Akbarzadeh and M R Mohammadizadeh, *Iranian Annual Physics Conference*, (1997) 415.