

بررسی گذار فاز مایع - جامد با استفاده از نظریه تابعی چگالی وزنی اصلاح شده مایعات کلاسیک غیر یکنواخت با مولکولهای کروی سخت

محمود مرادی^۱ و علی رضا رازقی زاده^۲

۱. بخش فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

پست الکترونیکی: Moradi@susc.ac.ir

۲. گروه فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور

پست الکترونیکی: Razeghizadeh@pnu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۵/۵/۳۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۶/۵/۲۱)

چکیده

بر اساس تقریب چگالی وزنی WDA فرمولبندی دیگری برای مایعات کلاسیک غیر یکنواخت به دست آمده است که تقریب چگالی وزنی اصلاح شده MWDA نامیده می شود. در این روش همه مرتبه های بسط تابعی انرژی آزاد اضافی با استفاده از روش خودسازگاری به کار می رود. تابع همبسته مستقیم دو تایی مایع کره های سخت به کار رفته در این روش معمولاً PY (Percus-Yevick) می باشد و ما در این مقاله برای اولین بار از توابع همبسته مستقیم دو تایی پیشنهاد شده توسط روت و همکاران RELK (Roth, Evans, Lang, Kahl) و در ادامه از تابع همبسته مستقیم PY-RELK که ترکیبی از تابع همبسته مستقیم PY و RELK است استفاده کردیم. نتایج حاصل از PY-RELK که توسط ما پیشنهاد شده است در مقایسه با PY و RELK به نتایج شبیه سازی، کمی نزدیکتر هستند. اما نتیجه مهمی که از این مقاله به دست می آید این است که در ابتدا پیش بینی می شد با انتخاب تابع همبسته مستقیم مناسبتر که یکی از ورودیهای اصلی نظریه MWDA است پارامترهای انجماد مدل کره سخت به نتایج شبیه سازی خیلی نزدیکتر شود که عملاً این اتفاق نیفتاد. این نشان دهنده این است که باید به دنبال نارساییهای دیگری در مدل MWDA باشیم.

واژه های کلیدی: تابعی چگالی وزنی اصلاح شده، گذار فاز مایع - جامد، مولکولهای کروی سخت، توابع همبسته مستقیم دو تایی

۱. مقدمه

یک سیستم غیر یکنواخت به سیستم یکنواخت معادلش تقریب زده می شود. آنچه که نظریه های مختلف را از هم جدا می کند، جزئیات مربوط به تقریب به کار برده شده در روابط است. اولین تقریب توسط راماکریشنان و یوسف RY^۱ [۱] به کار برده شد که در آن انرژی آزاد هلمهولتز اضافی حول چگالی مایع یکنواخت با استفاده از سری تیلور بسط داده شد. تقریب اساسی به کار رفته در نظریه RY قطع این بسط تا مرتبه دوم چگالی بود و بقیه جملات بالاتر حذف شدند. این تقریب برای

روشهای متعددی جهت بررسی گذار فاز مایع - جامد شامل روشهای معادلات انتگرالی، نظریه های تابعی چگالی کلاسیکی و کوانتمی و همچنین شبیه سازی کامپیوتری وجود دارد. در این مقاله روش تابعی چگالی وزنی اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفته است. نظریه تابعی چگالی در دهه های اخیر به طور وسیع برای مطالعه گذار فازها و دیگر پدیده های مربوط به مایعات کلاسیکی غیر یکنواخت به کار برده شده است. فرض اساسی همه نظریه های تابعی چگالی آنست که پتانسیل ترمودینامیکی

۱. Ramakrishnan- Youssouff

$$F_{ex}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) f(\vec{r}; [\rho]) \quad (۱)$$

که $f(\vec{r}; [\rho])$ انرژی آزاد اضافی بر ذره است. در روش تقریب چگالی وزنی، $F_{ex}[\rho]$ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$F_{ex}^{WDA}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) f_0(\vec{r}) \quad (۲)$$

به طوری که f_0 انرژی آزاد اضافی بر ذره مایع یکنواخت و $\bar{\rho}(\vec{r})$ چگالی وزنی است که متوسط وزنی چگالی تک ذره $\rho(\vec{r})$ با توجه به تابع وزنی ω است که:

$$\bar{\rho}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \omega(\vec{r} - \vec{r}'; \bar{\rho}(\vec{r})) \quad (۳)$$

تابع وزنی شرط بهنجارش را ارضاء می‌کند:

$$\int d\vec{r}' \omega(\vec{r} - \vec{r}'; \bar{\rho}(\vec{r})) = 1 \quad (۴)$$

رابطه بین تابع همبسته n ذره‌ای و $F_{ex}[\rho]$ به صورت زیر است:

$$C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; [\rho]) = -\beta \frac{\delta^n F_{ex}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1) \dots \delta \rho(\vec{r}_n)} \quad (۵)$$

و برای $n=2$ داریم:

$$C^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}'; \rho_0) = -\beta \lim_{\rho \rightarrow \rho_0} \left(\frac{\delta^2 F_{ex}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \right) \quad (۶)$$

با جایگذاری (۲) در (۶) داریم:

$$\begin{aligned} -\beta^{-1} C_0^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}'; \rho_0) &= 2 f_0'(\rho_0) \omega(\vec{r} - \vec{r}'; \rho_0) + \\ &\rho_0 f_0''(\rho_0) \int d\vec{r}'' \omega(\vec{r} - \vec{r}''; \rho_0) \omega(\vec{r}' - \vec{r}''; \rho_0) + \\ &\rho_0 f_0'(\rho_0) \int d\vec{r}'' [\omega'(\vec{r} - \vec{r}''; \rho_0) \omega(\vec{r}' - \vec{r}''; \rho_0) + \\ &\omega(\vec{r} - \vec{r}''; \rho_0) \omega'(\vec{r}' - \vec{r}''; \rho_0)] \quad (۷) \end{aligned}$$

پریمها به جز r' و r'' مشتق نسبت به ρ هستند. از تبدیل فوریه (۷) داریم:

$$\begin{aligned} -\beta^{-1} C_0^{(2)}(k; \rho_0) &= 2 f_0'(k; \rho_0) \omega(k; \rho_0) + \rho_0 f_0''(\rho_0) \\ &\omega^2(k; \rho_0) + 2 \rho_0 f_0'(k; \rho_0) \omega(k; \rho_0) \omega'(k; \rho_0) \quad (۸) \end{aligned}$$

تا اینجا روابط (۲)، (۳)، (۴) و (۸) ارائه کننده نظریه کرتین-اشکرفت CA هستند که همان تقریب چگالی وزنی است.

ب) تقریب چگالی وزنی اصلاح شده MWDA

روش WDA تقریبی برای $f(\vec{r}; [\rho])$ است که انرژی آزاد اضافی محلی بر ذره را تعیین می‌کند. اما در روش تقریب چگالی وزنی اصلاح شده فرمولبندی متمرکز بر انرژی آزاد

بررسی گذار انجماد مایعات ساده و مخلوطها نسبتاً موفق بوده است [۲ و ۳]. علی‌رغم سادگی محاسبات با استفاده از این تقریب، اما در سیستمهای خیلی غیر یکنواخت دلایل مناسبی برای تردید در استفاده از این تقریب وجود دارد [۴]. دیگر تقریب، نظریه تابعی چگالی وزنی (WDA) [۵-۱۰] است که توسط کرتین و اشکرفت CA ارائه شد و در آن از یک سیستم مرجع که دارای چگالی مؤثر است استفاده می‌شود و به دنبال معیاری برای تغییر دادن آن به سیستم غیر یکنواخت می‌باشد. موفقیت این روش در آن است که همه مرتبه‌های بسط تابعی انرژی آزاد هلمهولتز اضافی در نظر گرفته می‌شود، اگر چه این نظریه دارای دقت بیشتری نسبت به RY [۱۱-۱۴] است اما نیاز به محاسبات پر زحمتی دارد. نظریه تابعی چگالی وزنی اصلاح شده (MWDA) [۱۶ و ۱۵] نیز تقریب استفاده شده دیگری است و تعمیمی از روش WDA می‌باشد که محاسبات آن دارای زحمت کمتر و نتایج بهتری است. در این مقاله هدف این است که با استفاده از روش MWDA انجماد کره‌های سخت را بررسی و به جای استفاده از تابع همبسته مستقیم دوتایی PY که در مقالات قبلی استفاده شده از توابع همبسته دقیقتر RELK [۱۷] و PY-RELK استفاده کنیم.

در بخش بعد نظریه‌های WDA و MWDA را به طور خلاصه توضیح می‌دهیم و در بخش ۳ توابع همبسته دو تایی PY، RELK و PY-RELK را شرح داده و در بخش ۴ روش انجام محاسبات انجماد مایع کره سخت را ارائه می‌دهیم و در بخش ۵ نتایج به دست آمده را با نتایج شبیه سازی مقایسه می‌کنیم.

۲. نظریه تابعی چگالی

الف) تقریب چگالی وزنی WDA

برای یک سیستم بس ذره‌ای کلاسیکی انرژی آزاد هلمهولتز اضافی $F_{ex}[\rho]$ یک تابع یکتا از چگالی ρ است و عموماً به شکل زیر ارائه می‌شود:

۱. Weighted density approximation.

۲. Modified weighted density approximation

۳. Roth, Evans, Lang, Kahl

اضافی بر ذره، $F_{ex}[\rho]/N$ است. به طوری که N تعداد ذرات سیستم است. از آنجایی که $F_{ex}[\rho]/N$ در مقایسه با $f(\vec{r};[\rho])$ به وضعیت بستگی ندارد در فرمولبندی جدید چگالی وزنی نیز به وضعیت بستگی ندارد. این چگالی وزنی را با نماد $\hat{\rho}$ نشان می‌دهیم که اختلاف آن با $\bar{\rho}(\vec{r})$ در عدم وابستگی به وضعیت است. پس روش MWDA تقریبی برای به دست آوردن $F_{ex}[\rho]/N$ است که می‌تواند به شکل زیر ارائه شود:

با چگالی پارامتریزه شده $\rho(\vec{r})$ به صورت جمع گاوسیهای نرمالیزه شده است که حول نقاط شبکه در وضعیتهای \vec{R} متمرکز شده است. بنابراین می‌توان چنین در نظر گرفت:

$$\rho(\vec{r}) \equiv (\alpha/\pi)^{3/2} \sum_{\vec{R}} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}|^2} \quad (15)$$

با مولفه‌های فوریه:

$$\rho_G = \rho_s e^{-G^2/\alpha} \quad (16)$$

پهنای گاوسی با استفاده از پارامتر جایگزیدگی α محاسبه می‌شود. $\alpha = 0$ معادل به حد مایع یکنواخت است (گاوسیها پهنای نامتناهی پیدا می‌کنند)، با افزایش α اتمها حول جایگاههای شبکه جایگزیده می‌شوند. در فاز جامد با استفاده از α می‌توان L پارامتر لیندمن (ریشه میانگین مربعی جابه‌جایی یک اتم از نقطه شبکه‌اش نسبت به فاصله نزدیکترین همسایه در جامد) را محاسبه کرد. برای شبکه FCC، $L = (\pi/\alpha a^2)^{1/2}$ ، می‌باشد و $a = (\pi/\rho_s)^{1/3}$ ثابت شبکه است. با جایگذاری ρ_G از معادله (۱۶) و $\tilde{\omega}_G$ از معادله (۱۳) در معادله (۱۴) نتیجه می‌شود:

$$\hat{\rho}(\rho_s, \alpha) = \rho_s \left[1 - \frac{1}{\sum_{G \neq 0} \tilde{\omega}_G(\rho)} \sum_{G \neq 0} e^{-G^2/\alpha} C_0^{(2)}(\vec{G}; \hat{\rho}) \right] \quad (17)$$

این معادله مناسبی برای محاسبه $\hat{\rho}$ است. که در آن نیاز به انرژی آزاد هلمهولتز بر ذره، f ، تابع همبسته مستقیم دو تایی، C_0 می‌باشد.

با استفاده از تقریب PY^۱، f [۱۸] عبارت است از:

$$f_0(\eta) = \frac{3}{2} \left[\frac{1}{(1-\eta)^2} - 1 \right] - \ln(1-\eta) \quad (18)$$

و C_0 تابع همبسته مستقیم دو تایی نیز در بخش بعد توضیح داده می‌شود.

۳. کاربرد مولکولهای با پتانسیل کره سخت

در معادله (۱۷) به توابع همبسته مستقیم دو تایی برای کره سخت در فضای فوریه نیاز داریم. بدین منظور از تقریبهای

$$F_{ex}^{MWDA}[\rho]/N = f_0(\hat{\rho}) \quad (9)$$

که:

$$\hat{\rho} \equiv \frac{1}{N} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \tilde{\omega}(\vec{r}-\vec{r}'; \hat{\rho}) \quad (10)$$

تابع وزنی شرط بهنجارش را ارضاء می‌کند:

$$\int d\vec{r}' \tilde{\omega}(\vec{r}-\vec{r}'; \hat{\rho}) = 1 \quad (11)$$

با جایگذاری (۱۰) در (۶) داریم:

$$\tilde{\omega}(\vec{r}-\vec{r}'; \rho_0) = \frac{-1}{\sum_{\vec{k}} f_0^{(2)}(\rho_0)} [\beta^{-1} C_0^{(2)}(\vec{k}; \rho_0) + \frac{1}{V} \rho_0 f_0''(\rho_0)] \quad (12)$$

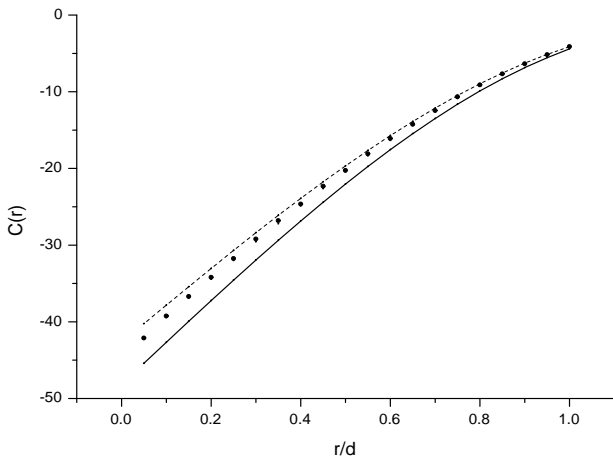
که V حجم سیستم است. با تبدیل فوریه از (۱۲) داریم:

$$\tilde{\omega}(\vec{k}; \rho_0) = \frac{-1}{\sum_{\vec{k}} f_0^{(2)}(\rho_0)} [\beta^{-1} C_0^{(2)}(\vec{k}; \rho_0) + \delta_{\vec{k},0} \rho_0 f_0''(\rho_0)] \quad (13)$$

بدین ترتیب روابط (۱۰)، (۱۱)، (۱۲) و (۱۳) ارائه دهنده تقریب چگالی وزنی اصلاح شده می‌باشند. برای بررسی گذار فاز مایع به جامد در مرحله اول باید چگالی وزنی $\hat{\rho}$ جامد را محاسبه کرد. این کار در فضای فوریه بسادگی انجام می‌شود چون در معادله (۱۰) انتگرالهای حجمی تبدیل به جمع بر بردارهای شبکه وارون جامد می‌شود:

$$\hat{\rho} \equiv \frac{1}{N} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \tilde{\omega}(\vec{r}-\vec{r}'; \hat{\rho}) = \rho_s + \frac{1}{\rho_s} \sum_{G \neq 0} \rho_G \tilde{\omega}_G(\hat{\rho}) \quad (14)$$

که ρ_s متوسط چگالی جامد، ρ_G و $\tilde{\omega}_G$ مولفه‌های فوریه چگالی جامد و تابع وزنی می‌باشند. می‌توان فرض کرد که شبکه



شکل ۱. تابع همبسته مستقیم دو تایی PY (منحنی پیوسته)، RELK (منحنی خط چین) و نتایج شبیه سازی مونت کارلو (دایره‌های توپر) بر حسب r/d به ازای $\eta = 0/471$.

هیچیک در توافق کامل با شبیه سازی نمی‌باشند. اما نکته جالب توجه همچنان که در مقاله روت و همکاران مطرح شده است برای تمام چگالیها تابع همبسته $C_{RELK}(r)$ نسبت به تقریب PY کمتر منفی است (همچنان که در شکل ۱ مشاهده می‌شود). این مسئله ما را به این سمت سوق می‌دهد که بهتر است ترکیبی از این دو تابع همبسته استفاده کنیم که در ادامه توضیح داده می‌شود.

ج) تابع همبسته مستقیم دو تایی PY RELK

بنابراین از ترکیب توابع همبسته مستقیم PY و RELK شکل جدیدی از توابع همبسته مستقیم دو تایی برای کره سخت به دست می‌آید:

$$C_{PY-RELK}(r) = \alpha C_{PY}(r) + (1-\alpha)C_{RELK}(r), \quad (23)$$

حال لازم است که پارامتر α تعیین شود. برای این کار از روش تابع خطا در معادله OZ که به طور مفصل در مقاله مارکو [۲۰] توضیح داده شده است استفاده می‌کنیم. با کمینه کردن تابع خطا مقدار α برابر ۰/۳۳ به دست می‌آید که برای راحتی محاسبات ما $\alpha = 1/3$ را انتخاب می‌کنیم.

برای $\eta = 0/471$ و $\eta = 0/105$ ، $C_{PY-RELK}(r)$ را در شکل‌های (۲) و (۳) رسم نمودیم و نتایج را با شبیه سازی مونت کارلو، $C_{PY}(r)$ و $C_{RELK}(r)$ مقایسه کردیم. همان طور که

مختلفی استفاده کردیم. ابتدا این تقریبها را مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

الف) تابع همبسته مستقیم دو تایی PY

از پاسخ تحلیلی معادله ارنستین-زرنیک^۱ برای تابع همبسته مستقیم دو تایی کره سخت، $C_{PY}(r)$ [۱۹] به صورت زیر به دست می‌آید:

$$C_{PY}(r) = \begin{cases} -\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 x - \frac{1}{2}\lambda_1 x^2 & \text{if } x \leq 1 \\ 0 & \text{if } x > 1 \end{cases} \quad (19)$$

به طوری که $x = r/d$ و d قطر کره سخت است و $\lambda_1, \lambda_2, \eta$ (کسر به هم پکیدگی) عبارتند از:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \\ \lambda_2 &= \frac{-(1+\frac{1}{2}\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \\ \eta &= \pi\rho d^3 / 6. \end{aligned} \quad (20)$$

ب) تابع همبسته مستقیم دو تایی RELK

تابع همبسته مستقیمی که ما در این مقاله به کار بردیم تابع همبسته مستقیم روت و همکاران [۱۷] است که بیان جدیدی برای تابع همبسته مستقیم می‌باشد. و ما آن را $C_{RELK}(r)$ می‌نامیم و به صورت زیر نوشته می‌شود:

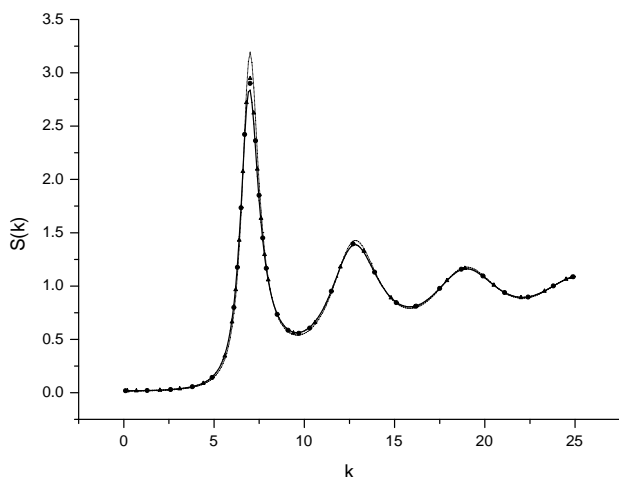
$$C_{RELK}(r) = \begin{cases} -\alpha_1 + \alpha_2 x - \alpha_3 x^2 & \text{if } x \leq 1 \\ 0 & \text{if } x > 1 \end{cases} \quad (21)$$

به طوری که:

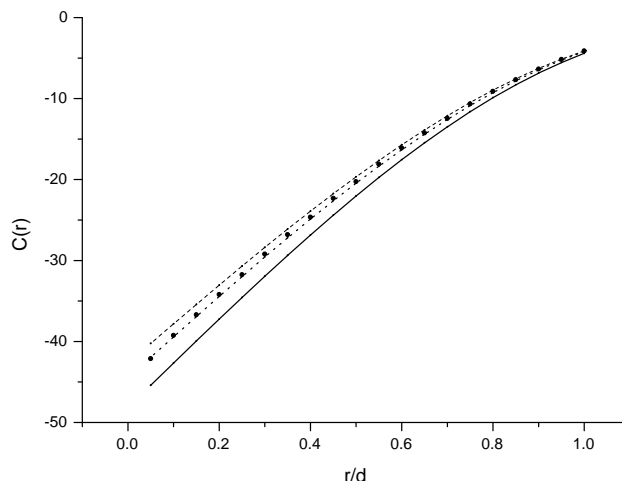
$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1+\eta(4+(3-2\eta))}{(1-\eta)^4}, \\ \alpha_2 &= \frac{2-\eta+14\eta^2-6\eta^3}{(1-\eta)^4} + \frac{2\ln(1-\eta)}{\eta}, \\ \alpha_3 &= \frac{3+5\eta(\eta-2)(1-\eta)}{(1-\eta)^4} + \frac{2\ln(1-\eta)}{\eta} \end{aligned} \quad (22)$$

در شکل ۱ برای $\eta = 0/471$ ، $C_{RELK}(r)$ را رسم نموده و با نتیجه شبیه سازی مونت کارلو و $C_{PY}(r)$ مقایسه نمودیم. هر چند $C_{RELK}(r)$ به شبیه سازی مونت کارلو نزدیکتر است اما

۱. Ornstein-zernic



شکل ۴. عامل ساختار مربوط به تقریب PY (خط چین)، RELK (منحنی پیوسته پررنگ)، PY-RELK (مثلث) و نتایج شبیه سازی مونت کارلو (دایره‌های توپر)، بر حسب بردارهای شبکه وارون به ازای $\eta = 0.471$.



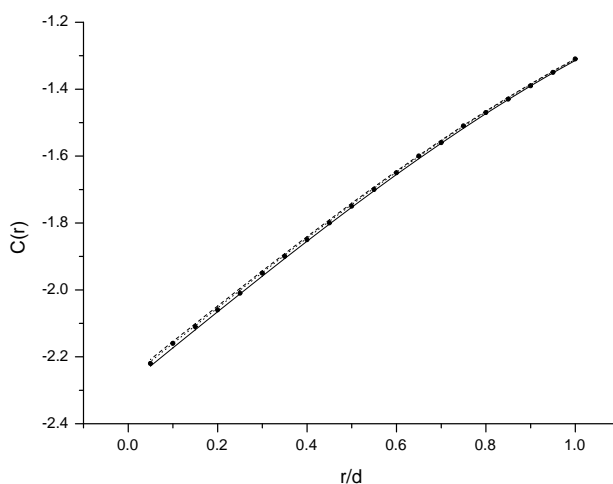
شکل ۲. تابع همبسته مستقیم دوتایی PY (منحنی پیوسته)، RELK (منحنی خط چین)، PY-RELK (نقطه چین) و نتایج شبیه سازی مونت کارلو (دایره‌های توپر) بر حسب r/d به ازای $\eta = 0.471$ (چگالی بالا).

است. برای به دست آوردن توابع همبسته مستقیم دو تایی در فضای فوریه از رابطه زیر استفاده شد:

$$C(k) = \rho \int d\vec{r} C(r) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (24)$$

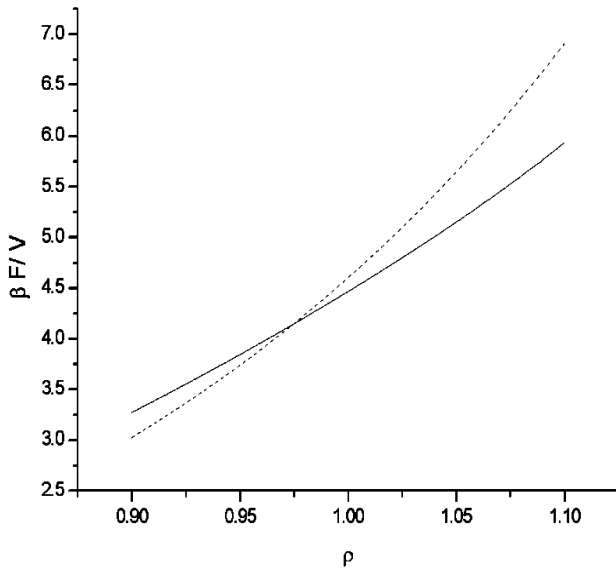
۴. روش محاسبه انجماد مایع کره سخت

برای انجام محاسبات ابتدا ۲۹ پوسته [۱۱] مربوط به شبکه FCC را در نظر گرفته و بردارهای شبکه وارون مربوطه را استفاده می‌کنیم، که در آن کوچکترین بردار $\vec{G}(1) = \frac{\sqrt{3}}{a}(1,1,1)$ دارای بزرگی $|\vec{G}(1)| = \frac{\sqrt{3}}{a}$ می‌باشد. در محاسبات ρ_s را از 0.9 تا $1/1$ (در محدوده نقطه انجماد مایع کره سخت) در بازه‌های 0.1 تغییر می‌دهیم سپس a را از $a = (4/\rho_s)^{1/3}$ به دست آورده و α را از 1 تا 250 در بازه‌های تک واحدی تغییر داده و $\hat{\rho}$ اولیه را به دلخواه انتخاب و با استفاده از آن η را محاسبه می‌کنیم. سپس $C_s^{(1)}(\vec{G}; \eta)$ را به ازای هر \vec{G} از 1 تا 29 محاسبه می‌کنیم. از $f_s(\eta)$ در رابطه (۱۸) نسبت به ρ مشتق گرفته و با جایگذاری η در آن، $f'_s(\hat{\rho})$ به دست می‌آید و با جایگذاری آن در رابطه (۱۷)، $\hat{\rho}(\rho_s, \alpha)$ محاسبه می‌شود. سپس بررسی می‌کنیم $\hat{\rho}$ به دست آمده با مقادیر اولیه



شکل ۳. تابع همبسته مستقیم دوتایی PY (منحنی پیوسته)، RELK (منحنی خط چین)، PY-RELK (نقطه چین) و نتایج شبیه سازی مونت کارلو (دایره‌های توپر) بر حسب r/d به ازای $\eta = 0.105$ (چگالی پایین).

از شکلها پیداست هم در چگالیهای بالا و هم در چگالیهای پایین تابع همبسته مستقیم $C_{PY-RELK}(r)$ در توافق بیشتری با نتایج شبیه سازی مونت کارلو است. همچنین با استفاده از تابع همبسته مستقیم در فضای وارون عامل ساختار نیز محاسبه شده است. همان طوری که در شکل (۴) نشان داده می‌شود نتایج به دست آمده در توافق با نتایج شبیه سازی کامپیوتری



شکل ۶. انرژیهای آزاد کل مربوط به فازهای مایع کره سخت (خط چین) و جامد FCC (منحنی پیوسته).

$$f_0^{cs} = \frac{2}{(1-\eta)} + \frac{1}{(1-\eta)^2} - 3 \quad (28)$$

برای محاسبه F_{id} مایع از رابطه (۲۵) استفاده کرده و چگالی مایع را جایگزین چگالی جامد می‌کنیم و انتگرال می‌گیریم که نتیجه چنین می‌شود:

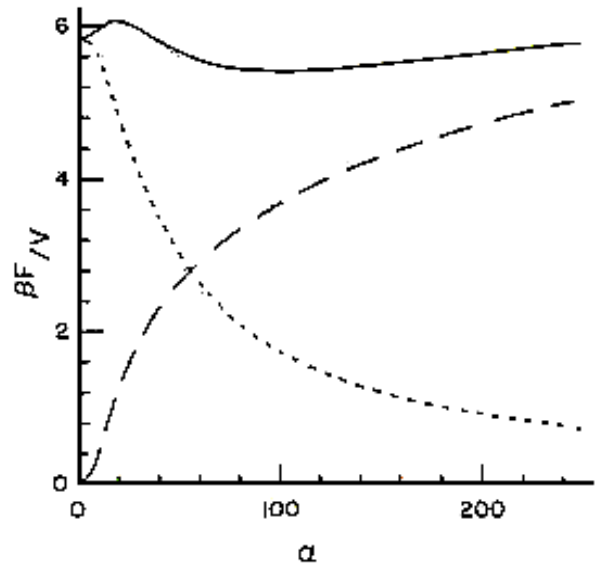
$$\frac{F_{id}[\rho]}{V} = \beta^{-1} \rho \{ \ln[\rho \lambda^3] - 1 \}. \quad (29)$$

مانند حالت جامد، $\frac{\beta F}{N}$ را برای مایع به دست می‌آوریم. شکل (۶) نمودار $\frac{\beta F}{N}$ را بر حسب α برای مایع و جامد ارائه نموده است. در نتیجه دو منحنی حاصل می‌شود.

حال برای یافتن چگالی مایع و جامد در نقطه انجماد دو راه داریم. در روش اول خط مماس بر دو منحنی را پیدا کنیم که نقاط تماس مشترک بین دو خط و بر دو منحنی، چگالیهای مایع و جامد در نقطه انجماد است. در روش دوم، منحنیهای به دست آمده را بر حسب روابط چند جمله‌ای برازش می‌کنیم سپس با مشتق گرفتن از این روابط پتانسیل شیمیایی و پس از آن پتانسیل ترمودینامیکی را مطابق روابط زیر به دست می‌آوریم:

$$\frac{\mu(P)}{V} = \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{F(P)}{V} \right], \quad (30)$$

$$w(P) = \frac{F(P)}{V} - P\mu(P). \quad (31)$$



شکل ۵. انرژیهای آزاد اضافی (نقطه چین)، ایده‌آل (خط چین) و کل (منحنی پیوسته) بر حسب پارامتر جایگزیدگی α و برای جامد کره سخت FCC در $\rho_s = 1/0$.

اختلافشان از ۰/۰۰۱ کمتر باشد، اگر چنین نبود دوباره همین فرایند را با $\hat{\rho}$ جدید تکرار می‌کنیم و در صورتی که اختلاف کمتر باشد آن را در رابطه (۱۸) قرار داده و $f_0(\hat{\rho})$ را محاسبه می‌کنیم. سپس باید $F_{id}[\rho_s]$ محاسبه شود:

$$F_{id}[\rho_s] = \beta^{-1} \int d\vec{r} \rho_s(\vec{r}) \{ \ln[\rho_s(\vec{r}) \lambda^3] - 1 \}. \quad (25)$$

اما می‌توان به جای استفاده از رابطه بالا از رابطه زیر که برای $\alpha > 50$ رابطه دقیقی است استفاده کرد:

$$\frac{\beta F_{id}(\rho_s, \alpha)}{N} = \frac{3}{2} \ln\left(\frac{\alpha}{\pi}\right) + 3 \ln(\lambda) - \frac{5}{2} \quad (26)$$

سپس نتایج به دست آمده را با هم جمع می‌کنیم تا انرژی کل محاسبه شود:

$$\frac{\beta F}{N} = \frac{\beta F_{id}}{N} + \frac{\beta F_{ex}}{N}. \quad (27)$$

با ضرب ρ_s در $\frac{\beta F}{N}$ ، مقدار $\frac{\beta F}{V}$ به دست می‌آید. در شکل (۵) سه کمیت $\frac{\beta F_{ex}}{N}$ ، $\frac{\beta F_{id}}{N}$ و $\frac{\beta F}{N}$ را برای حالت جامد رسم کرده‌ایم. برای محاسبه همین سه کمیت برای مایع، ابتدا f_0 را از تقریب کارنهان-استارلینگ به دست می‌آوریم زیرا مقدار دقیقتری نسبت به تقریب PY ارائه می‌دهد [۲۱]:

جدول ۱. مقایسه پارامترهای انجماد برای گذار مایع کره سخت به جامد FCC شامل ρ_s چگالی جامد، ρ_l چگالی مایع، $\Delta\rho$ تغییر چگالی، L ثابت لیندمن با استفاده از توابع همبسته مستقیم مختلف و همچنین شبیه سازی کامپیوتری.

	ρ_s	ρ_l	$\Delta\rho$	L
Sim	۱/۰۴۱	۰/۹۴۰	۰/۱۰۱	۰/۱۲۶
PY	۱/۰۳۶	۰/۹۱۰	۰/۱۲۶	۰/۰۹۷
RELK	۱/۰۵۰	۰/۹۲۳	۰/۱۲۷	۰/۰۹۲
PY-RELK	۱/۰۴۳	۰/۹۱۹	۰/۱۲۴	۰/۰۹۸

مستقیم دو تایی PY-RELK استفاده کرد. اما نکته مهم این است که نظریه MWDA با استفاده از تابع همبسته مستقیم دقیقتر به نتیجه خیلی بهتری منجر نشد که به نظر می رسد بهتر است در روش به کار رفته در نظریه MWDA تجدید نظر نمود و به دنبال مشکلات دیگری در این نظریه باشیم.

سپس از تساوی روابط زیر که شرط همزیستی مایع- جامد است یک دستگاه دو معادله و دو مجهول به دست می آید:

$$\frac{\mu(P_s)}{V} = \frac{\mu(P_l)}{V} \quad (32)$$

$$w(P_s) = w(P_l)$$

از حل دستگاه فوق ρ_s و ρ_l به دست می آیند.

۵. نتایج

در این مقاله یکی از اهداف عمده محک زدن نظریه MWDA با استفاده از تابع همبسته مستقیم دقیقتر می باشد برای این کار ابتدا محاسبات قسمت قبل را برای تابع همبسته مستقیم دو تایی PY تکرار کردیم و مقادیر انرژی آزاد و پارامترهای انجماد را محاسبه نمودیم. سپس تابع همبسته مستقیم دو تایی RELK و نهایتاً PY-RELK را به کار بردیم و در هر مرحله ρ_l ، ρ_s و L را به دست آوردیم که نتایج آن در جدول (۱) به همراه نتایج شبیه سازی ارائه شده است. همان طور که از جدول شماره (۱) مشاهده می شود نتایج به دست آمده با استفاده از تابع همبسته مستقیم PY-RELK نسبت PY و RELK به نتایج شبیه سازی کمی نزدیکتر می باشند. و مناسبتر است که برای بررسی انجماد مایع با پتانسیل کره های سخت از تابع همبسته

مراجع

1. T V Ramakrishnan and M Youssouff, *Phys. Rev. B* **19**, (1977) 2775.
2. A D J Haymet and D Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 2559.
3. L Barrat, J Hansen, G Pastore and E M Waisman, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 6360.
4. W A Curtin, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 7050.
5. Tarazona, *Mol. Phys.* **52** (1984) 81.
6. M Baus and J L Colot, *Mol. Phys.* **55** (1985) 653.
7. M Moradi, H Shahri, *I. J. Modern Physics B* **17** (2003) 6057.
8. M Moradi and M Kavosh Tehrani, *Phys. Rev. E* **63** (2001) 21202.
9. V B Warshavsky and Xueyu song, *Phys. Rev. E* **69** (2004) 61113.
10. V B Warshavsky and Xueyu song, *Phys. Rev. E* **73** (2006) 031110.
11. W A Curtin and N W Ashcroft, *Phys. Rev. A* **32** (1985) 2909.
12. W A Curtin and N W Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2775.
13. W A Curtin, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1228.
14. W A Curtin and K Runge, *Phys. Rev. A* **35** (1987) 4755.
15. A R Denton and N W Ashcroft, *Phys. Rev. A* **39** (1988) 4701.
16. D W Marr and A P Gast, *Phys. Rev. E* **47** (1992) 1212.
17. R Roth, R Evans, A Lang and G Kahl, *J. Phys. Condens Matter*, **14** (2002) 12063.
18. J P Hansen and I R McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Second edition, Academic Press, London (1986).
19. J K Percus and G J Yevick, *Phys. Rev.* **110** (1958) 1.
20. J F Marko, *Phys. Rev. A* **39** (1989) 2050.
21. N F Carnahan and K E Starling, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 635.