

بررسی انجماد برخی فلزات مایع با استفاده از نظریه تابعی چگالی وزنی

اصلاح شده

علی‌رضا رازقی‌زاده*

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور، ایران

چکیده

در این مقاله گذار فاز مایع-جامد به صورت عددی و با استفاده از تقریب چگالی وزنی اصلاح شده^۱ (MWDA)، مدل پتانسیل کره سخت^۲ (HS) و بستار پرکس یویک^۳ (PY)، با محاسبه انرژی آزاد کل فلزات مایع مانند سدیم، منیزیم و آلومینیم برای اولین بار مورد مطالعه قرار گرفته شده است. سپس با رسم نمودارهای انرژی آزاد برحسب چگالی، برای مایع کره سخت و جامدهای bcc، fcc و hcp مقادیر چگالی جامد و مایع هم‌زیست را محاسبه نمودیم که این نتایج با گزارش‌های حاصل از شبیه‌سازی مونت کارلو و سایر کارهای پیش از این در توافق خوبی بود. در آخر پایداری شبکه‌های bcc، fcc و hcp با توجه به انرژی‌های آنها مورد بررسی قرار گرفت.

کلیدواژگان: تقریب چگالی وزنی اصلاح شده (MWDA)، انرژی آزاد هلمهولتز، مدل پتانسیل کره سخت، انجماد

مقدمه

نظریه به صورت کلاسیکی [۲] و کوآنتمی [۳] در مطالعه خواص مختلف ترمودینامیکی مواد چگال مورد استفاده زیادی دارد. این نظریه برای بررسی سیستم‌های همگن [۴-۶] و غیرهمگن مانند مایعات محدود شده، مرز مشترک مایع-جامد [۲]، بلورها [۹-۱۱]، توزیع ابرالکترونی در اتم‌ها [۱۳، ۱۲]، محاسبات ساختار الکترونی در اتم‌ها [۱۴]، ساختار الکترونی جامدات [۱۵] و گذار فازها [۱۶] نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرض اساسی برای بررسی گذار فازها در تمام نظریه‌های تابعی چگالی آن است که پتانسیل ترمودینامیکی یک سیستم غیر یکنواخت به سیستم یکنواخت معادلش تقریب زده می‌شود. آنچه که نظریه‌های مختلف را از هم جدا می‌کند، جزئیات مربوط به تقریب به کار برده شده در روابط است. در

یکی از روش‌های عملی در بررسی خواص مواد، نظریه تابعی چگالی است. سیستم‌های مختلف اعم از جامد، مایع و گاز را می‌توان به کمک این نظریه مورد بررسی قرار داد. در این راستا ابتدا مکانیک آماری و توابع توزیع را معرفی می‌کنیم؛ آنگاه اساس نظریه تابعی چگالی را به اختصار بررسی کرده و تابع همبسته مستقیم دوتایی PY را بیان می‌کنیم. بررسی خواص مایعات از جمله گذار فاز آنها همواره مورد توجه بوده است [۱] و بیش از چهار دهه است که فیزیک‌دانان و نظریه‌پردازان از نظریه تابعی چگالی به طور گسترده استفاده می‌کنند و به کمک آن به پیشرفت‌های قابل توجهی در بررسی خواص ساختاری و ترمودینامیکی سیستم‌های بس‌ذره‌ای دست یافته‌اند [۱]. امروزه این

* نویسنده مسئول: razeghizadeh@yahoo.com

¹ - Modified weighted density approximation

² -Hard sphere

³ - Percus-Yevick

می‌شود (مذاب). هنوز مشکلات زیادی در ایجاد یک نظریهٔ عام که خواص فازهای مایع و جامد در هر دو حالت را بررسی کند وجود دارد [۳۵]. ما بر نظریهٔ اول متمرکز می‌شویم و توصیفی از انجماد را بر همین اساس ارائه می‌کنیم. انجماد مایعات اساساً پدیده‌ای فیزیکی و رایج‌تر از کلیهٔ تغییر فازها است. همهٔ مایعات بسته به شرایط خاص فشار و دما می‌توانند به‌صورت بلور یا شیشهٔ منجمد گذار فاز از مایع به جامد داشته باشند [۳۶]. روش‌های به‌کار گرفته شده تاکنون تنها برای بررسی ساختارهای شبکه‌ای مورد استفاده قرار گرفته شده است. اما در این مقاله برای اولین بار محاسبه‌ها با تقریب MWDA برای برخی بلورهای فلزی ساده با توجه به ساختارهای شبکه‌ای انجام داده‌ایم.

روش نظری

فرمول‌بندی تقریب چگالی وزنی

برای یک سیستم بس‌ذره‌ای کلاسیکی انرژی آزاد اضافی $F_{ex}[\rho]$ تابعی یکتا از چگالی می‌باشد و عموماً به‌شکل زیر ارائه می‌شود [۲۵]:

$$F_{ex}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \phi_{ex}(\vec{r}; [\rho]) \quad 1$$

که $\phi_{ex}(\vec{r}; [\rho])$ انرژی آزاد اضافی بر ذره می‌باشد. در روش تقریب چگالی وزنی، $F_{ex}[\rho]$ به‌صورت زیر تعریف می‌شود [۲۵]:

$$F_{ex}^{WDA}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \phi_0(\vec{r}) \quad 2$$

که ϕ_0 انرژی آزاد اضافی بر ذرهٔ مربوط به 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 [۲۵]:

$$\bar{\rho}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \omega[\vec{r} - \vec{r}'; \bar{\rho}(\vec{r})] \quad 3$$

تابع وزنی شرط بهنجارسازی زیر را تأمین می‌کند:

$$\int d\vec{r}' \omega[\vec{r} - \vec{r}'; \bar{\rho}(\vec{r})] = 1 \quad 4$$

این راستا تقریب‌های متفاوتی مورد استفاده قرار گرفته که می‌توان از آن جمله به تقریب راماکریشنان و یوسف RY^\dagger اشاره نمود [۱۷] که تقریبی مناسب جهت استفاده در بررسی‌های مربوط به گذار انجماد مایعات ساده و مخلوط می‌باشد [۱۹، ۱۸]. تقریب دیگر در این زمینه تقریب تابعی چگالی وزنی (WDA°) خواهد بود [۲۰-۲۴]. این تقریب نسبت به تقریب RY نتایج بهتری را به‌دنبال خواهد داشت [۲۵-۲۸]. اما متأسفانه حجم بالای محاسبات در این روش، استفاده از آن را مورد تردید قرار می‌دهد. اما نهایتاً می‌توان به تقریب MWDA [۳۰، ۲۹] اشاره نمود که ضمن داشتن دقت مناسب و مورد نیاز، به‌دلیل بهره‌مندی از تقریب کلاسیکی، دارای حجم مناسبی از محاسبات می‌باشند که استفاده از آن را برای محاسبات قابل قبول می‌کند [۳۱]. گذار فاز مایع-جامد با برهم‌کنش کرهٔ سخت ساختارهای bcc، hcp و fcc با نمونه‌های تجربی آن‌ها یعنی سه عنصر سدیم، منیزیم و آلومینیم، براساس نظریهٔ تابعی چگالی و محاسبهٔ انرژی آزاد کل آن‌ها که به‌ترتیب برای ساختارهای شبکهٔ bcc، hcp و fcc است، مورد بررسی و مقایسه قرار خواهد گرفت [۱]. هدف اصلی این مقاله، استفاده از پتانسیل کرهٔ سخت (HS) و تابع همبستهٔ پرکس یویک (PY) و رسم نمودارهای انرژی آن‌ها و نهایتاً مقایسهٔ سطح انرژی سه نوع ساختار مورد نظر در انجماد با یکدیگر، و حوزهٔ پایداری بلورهای مختلف fcc، bcc و hcp می‌باشد. در این زمینه نیز کارهای جدیدی مورد بررسی قرار گرفته است که درستی این تقریب را در این کار نشان خواهند داد [۳۳، ۳۲]. گذار فاز مایع-جامد در سه بعد، گذاری مرتبهٔ اول است و با ناپیوستگی بزرگی در آنتروپی، چگالی و پارامترهای نظم مشخص می‌شود [۳۴]. برای بررسی گذار فاز مایع-جامد دو روش وجود دارد اولی از فاز مایع (انجماد) و دومی از جامد شروع

که در آن طبق مؤلفه‌های فوریه داریم [۲۵]:

$$\rho_G = \rho_s \exp\left(\frac{-G^2}{\varepsilon\alpha}\right) \quad ۹$$

همچنین داریم [۲۵]:

$$\hat{\rho}(\rho_s, \alpha) = \rho_s \left[1 - \frac{1}{2\beta\varphi_s(\rho)} \sum_{G \neq 0} \exp\left(\frac{-G^2}{\varepsilon\alpha}\right) C^{(1)}(G; \hat{\rho}) \right] \quad ۱۰$$

این معادله مناسبی برای محاسبه $\hat{\rho}$ می‌باشد. که در آن نیاز به انرژی آزاد هلمهولتز بر ذره و تابع همبسته مستقیم دوتایی است.

تابع همبسته مستقیم دوتایی PY

از پاسخ تحلیلی معادله ارنستین-زرنیک برای تابع همبسته مستقیم دوتایی کره سخت، $C_{PY}(r)$ به صورت زیر به دست می‌آید [۲۵]:

$$C_{PY}(r) = \begin{cases} -\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 x - \frac{1}{2}\lambda_3 x^2 & \text{if } x \leq 1 \\ 0 & \text{if } x > 1 \end{cases} \quad ۱۱$$

که در آن:

$$\lambda_1 = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \lambda_2 = \frac{-\left(1+\frac{1}{2}\eta\right)^2}{(1-\eta)^4}, \eta = \frac{\pi\rho d^3}{6}$$

d قطر کره سخت می‌باشد.

برای $\varphi_s(\eta)$ [۲۵]:

$$\varphi_s(\eta) = \frac{3}{2} \left[\frac{1}{(1-\rho)^2} - 1 \right] - \ln(1-\eta) \quad ۱۲$$

روش محاسبه انرژی آزاد شبکه fcc برای

آلومینیم

برای انجام محاسبات ابتدا ۲۹ پوسته [۲۵] مربوط به شبکه fcc را در نظر گرفته (این انتخاب بر اساس شباهت با کارهای مورد مطالعه در قبل از این مقاله بوده است و نیز این که با انتخاب پوسته‌های بیش از این نیز عملاً دقت بیشتر و قابل تأملی به دست نمی‌آید و تنها زمان اجرای برنامه را طولانی‌تر می‌نماید) و بردارهای شبکه وارون مربوطه را استفاده می‌کنیم، که در آن

رابطه بین تابع همبسته N ذره‌ای و $F_{ex}[\rho]$ به صورت زیر می‌باشد [۲۵].

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

تقریب چگالی وزنی اصلاح شده

با توجه به سادگی بیشتر محاسبات تقریب چگالی وزنی اصلاح شده و دارا بودن نتایج دارای توافق بهتری نسبت به شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای است [۳۷]. روش تقریب چگالی وزنی، تقریبی برای $\varphi_{ex}(\vec{r}, [\rho])$ است که تعیین انرژی آزاد اضافی موضعی بر ذره را ممکن می‌نماید. اما در روش تقریب چگالی وزنی اصلاح شده، فرمول‌بندی متمرکز بر انرژی آزاد اضافی بر ذره $\beta F_{ex}/N$ است، که در آن N تعداد ذرات سیستم است. چون $F_{ex}[\rho]/N$ در مقایسه با $\varphi_{ex}(\vec{r}, [\rho])$ به موضع ذره بستگی ندارد و در فرمول‌بندی جدید چگالی وزنی نیز به موضع بستگی ندارد، این چگالی وزنی را با نماد $\hat{\rho}$ نشان می‌دهیم که اختلاف آن با $\bar{\rho}(\vec{r})$ در عدم وابستگی به موضع است.

تقریب به کار برده شده در محاسبه $F_{ex}[\rho]/N$ عبارت است از [۲۵]:

$$F_{ex}^{MWDA}[\rho]/N = \varphi_{ex}(\hat{\rho}) \quad ۶$$

که در آن:

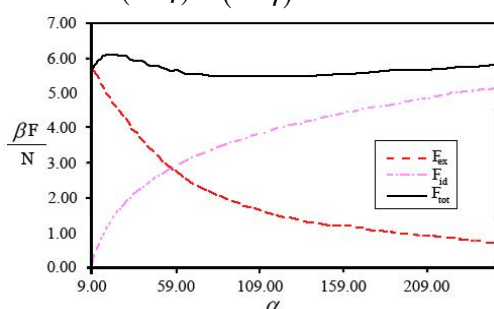
$$\hat{\rho} \equiv \frac{1}{N} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \tilde{\omega}(\vec{r} - \vec{r}'; \hat{\rho}) \quad ۷$$

که ρ_G و $\tilde{\omega}_G$ مؤلفه‌های فوریه چگالی جامد و تابع وزنی و ρ_s متوسط چگالی جامد می‌باشند. می‌توان فرض کرد که شبکه fcc، bcc و hcp با چگالی پارامتریزه شده $\rho_s(\vec{r})$ که حول نقاط شبکه در موضع‌های \vec{R} به صورت جمع گوسین‌های بهنجار شده است قرار دارند و خواهیم داشت [۲۵]:

$$\rho_s(\vec{r}) \equiv \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_R \exp[-\alpha(\vec{r} - \vec{R})^2] \quad ۸$$

می‌نماید که با افزایش مقدار آن یا دامنه نوسان، انرژی آزاد ایده‌آل به صورت نمایی رشد می‌نماید و نیز منحنی قرمز رنگ (خط چین) انرژی آزاد اضافی است و این مقدار زمانی به انرژی آزاد ایده‌آل اضافه می‌گردد که فاصله ذرات نسبت به حالت ایده‌آل کمتر شده است و به‌رویی هم برهم‌کنشی اضافه اعمال می‌نماید. انرژی کل (منحنی خط و مشکی رنگ) مجموع دو انرژی را نشان می‌دهد که نماینده انرژی کل سیستم برحسب نیم‌پهنای گوسی می‌باشد و کمینه آن حالت تعادل و یا پایداری سیستم را نشان می‌دهند. برای محاسبه همین سه کمیت برای فاز مایع، ابتدا $\varphi_0(\eta)$ را از تقریب کارنهان-استارلینگ به دست می‌آوریم، زیرا مقدار دقیق‌تری نسبت به تقریب PY ارائه می‌دهد [۳۸]:

$$\varphi_0^{cs}(\eta) = \frac{2}{(1-\eta)} + \frac{1}{(1-\eta)^2} - 3 \quad (16)$$



شکل ۱. انرژی‌های آزاد اضافی (نقطه چین)، ایده‌آل (خط چین) و کل (منحنی پیوسته) برحسب پارامتر جای‌گزینی α و برای جامد کره‌سخت fcc در $\rho_s = 1/00$.

برای محاسبه F_{id} مایع از رابطه ۹ استفاده کرده و چگالی مایع را جای‌گزین چگالی جامد می‌کنیم و انتگرال می‌گیریم که نتیجه چنین می‌شود [۲۵]:

$$\frac{F_{id}[\rho]}{V} = \beta^{-1} \rho \{ \ln[\rho \lambda^3] - 1 \} \quad (17)$$

مانند حالت جامد، $\frac{\beta F}{V}$ را برای مایع به دست می‌آوریم. شکل ۲ نمودار $\frac{\beta F}{V}$ را برحسب ρ برای مایع و جامد ارائه نموده است. در نتیجه دو منحنی حاصل می‌شود.

کوچکترین بردار $\vec{G}(1) = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$ دارای بزرگی $|\vec{G}(1)| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{3}$ می‌باشد. در محاسبات، ρ_s را از ۰٫۹ تا ۱٫۱ (در محدوده نقطه انجماد مایع کره سخت) در بازه‌های ۰٫۰۱ تغییر می‌دهیم سپس a ثابت شبکه fcc آلومینیم را به کار می‌بریم و α را از ۱ تا ۲۵۰ در بازه‌های تک واحدی تغییر داده و $\hat{\rho}$ اولیه را به دلخواه انتخاب و با استفاده از آن η را محاسبه می‌کنیم. سپس $C_0^{(r)}(\vec{G}; \eta)$ را به‌ازای هر \vec{G} از ۱ تا ۲۹ محاسبه می‌کنیم. از $\varphi_0(\eta)$ در رابطه ۱۲ نسبت به ρ مشتق گرفته و با جای‌گذاری η در آن، $\varphi'_0(\hat{\rho})$ به دست می‌آید و با جای‌گذاری آن در رابطه $(1,0)$ ، $\hat{\rho}(\rho_s, \alpha)$ محاسبه می‌شود. سپس با حل خودسازگار معادله (۱۰) تکرار را تا زمان رسیدن $\hat{\rho}$ به دقت مورد نظر ادامه می‌دهیم.

حال برای محاسبه انرژی آزاد کل ابتدا $F_{id}[\rho_s]$ محاسبه می‌شود:

$$F_{id}[\rho_s] = \beta^{-1} \int d\vec{r} \rho_s(\vec{r}) \{ \ln[\rho_s(\vec{r}) \lambda^3] - 1 \} \quad (13)$$

که البته برای $\alpha > 50$ می‌توان از رابطه زیر استفاده کرد [۲۵]:

$$\frac{\beta F_{id}(\rho_s, \alpha)}{N} = \frac{3}{2} \ln\left(\frac{\alpha}{\pi}\right) + 3 \ln(\lambda) - \frac{5}{2} \quad (14)$$

سپس با هم جمع قسمت اضافی و ایده‌آل انرژی کل محاسبه می‌شود [۲۵]:

$$\frac{\beta F}{N} = \frac{\beta F_{id}}{N} + \frac{\beta F_{ex}}{N} \quad (15)$$

در شکل ۱ سه کمیت $\frac{\beta F}{N}$ و $\frac{\beta F_{id}}{N}$ و $\frac{\beta F_{ex}}{N}$ را برای حالت جامد رسم کرده‌ایم. که در این شکل انرژی آزاد ایده‌آل منحنی صورتی (خط-نقطه چین) مربوط به سیستم هنگامی است که هم مانند یک گاز ایده‌آل (فاصله ذرات زیاد باشد) می‌باشد و همان‌طور که از شکل مشخص می‌باشد این انرژی برحسب α نیم‌پهنای گوسی است که میزان نوسان ذره را تعیین

$$\frac{\mu(P_s)}{V} = \frac{\mu(P_l)}{V} \quad ۲۰$$

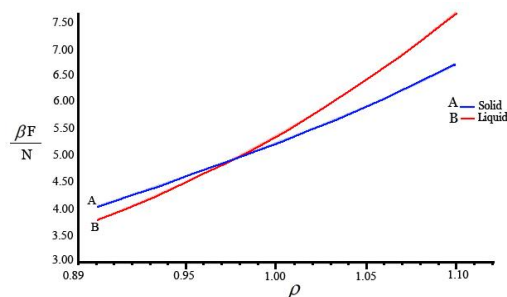
$$w(P_s) = w(P_l)$$

از حل دستگاه فوق ρ_s و ρ_l به دست می‌آیند که در جدول زیر نشان داده شده است.

برطبق محاسبات به دست آمده از جدول ۱ درمی‌یابیم که میزان درصد خطا در $\rho_s, \rho_l, \Delta\rho$ به دست آمده در این تحقیق نسبت به روش شبیه‌سازی مونت کارلو به ترتیب برابر با ۰٫۱، ۰٫۷ و ۵٫۹ درصد می‌باشد که خطای بسیار ناچیزی است و در جدول ۲ از مقایسه نزدیکی نتایج این تحقیق به شبیه‌سازی مونت کارلو نسبت به کار دیگران و درصد خطای پایین ρ_s, ρ_l می‌توان چنین نتیجه‌گیری نمود که اگر از تابع همبسته مستقیم پرکس-یویک (PY) با پتانسیل کره‌سخت استفاده کنیم نتایج با گزارش‌های شبیه‌سازی توافق بیشتری نشان خواهد داد.

جدول ۱. مقایسه پارامترهای انجماد برای گذار مایع کره سخت و جامد fcc شامل ρ_s چگالی جامد، ρ_l چگالی مایع، $\Delta\rho$ تغییر چگالی، با استفاده از توابع همبسته PY محاسبه شده در این مقاله و همچنین نتایج حاصل از شبیه‌سازی مونت کارلو.

Method	Ref	ρ_s	ρ_l	$\Delta\rho$
Sim	[۳۹]	۱٫۰۴۱	۰٫۹۴۰	۰٫۱۰۱
PY	کار حاضر	۱٫۰۴	۰٫۹۳۳	۰٫۱۰۷
درصد خطای نسبی نسبت به شبیه‌سازی مونت کارلو (MC) در مرجع [۳۹]		۰٫۱%	۰٫۷%	۵٫۹%



شکل ۲. انرژی‌های آزاد کل مربوط به فازهای مایع کره سخت (خط چین) و جامد fcc (منحنی پیوسته).

حال برای یافتن چگالی مایع و جامد در نقطه انجماد دو راه داریم. در روش اول خط مماس بر دو منحنی را پیدا می‌کنیم 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 برحسب روابط چند جمله‌ای درجه دوم برازش می‌کنیم سپس با مشتق گرفتن از این روابط، پتانسیل شیمیایی و پس از آن پتانسیل ترمودینامیکی را مطابق روابط زیر به دست می‌آوریم [۲۵]:

$$\frac{\mu(P)}{V} = \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{F(P)}{V} \right] \quad ۱۸$$

$$w(P) = \frac{F(P)}{V} - P\mu(P) \quad ۱۹$$

سپس از تساوی روابط زیر که شرط همزیستی مایع-جامد است یک دستگاه دو معادله و دو مجهول به دست می‌آید [۲۵]:

جدول ۲. مقایسه چگالی مایع و جامد کره‌سخت و نتایج تجربه دیگران در شبکه fcc به روش‌های مختلف.

Method	RY	IH	H	JM	T_1	$2T_2$	BC	V2PY	T2CS	CA	MC	PY
ρ_l	۰٫۹۶۷	۰٫۹۷۵	۰٫۹۷۶	۰٫۹۴۶	۰٫۸۹۱	۰٫۹۴۳	۰٫۹۹۳	۰٫۹۳۷	۰٫۹۳۴	۰٫۹۰۵	۰٫۹۴۰	۰٫۹۳۳
ρ_s	۱٫۱۷۴	۱٫۰۷۶	۱٫۰۳۵	۱٫۰۵۲	۰٫۹۶۶	۱٫۰۶۰	۱٫۰۶۳	۱٫۰۲۰	۱٫۰۳۲	۱٫۰۲۵	۱٫۰۴۱	۱٫۰۴
درصد خطای ρ_l نسبت به MC	۲٫۸%	۳٫۷%	۳٫۸%	۰٫۶%	۵٫۲%	۰٫۳%	۵٫۶%	۰٫۳%	۳٫۷%	۰٫۷%	مینا	۰٫۷%
درصد خطای ρ_s نسبت به MC	۱۲٫۸%	۱۳٫۳%	۰٫۶%	۱٫۱%	۷٫۲%	۱٫۸%	۲٫۱%	۲٫۰%	۰٫۹%	۱٫۵%	مینا	۰٫۱%
Ref	[۱۷]	[۴۱]	[۴۳]	[۴۲]	[۲۱]	[۴۰]	[۴۴]	[۲۴]	[۲۴]	[۲۵]	[۳۹]	این مقاله

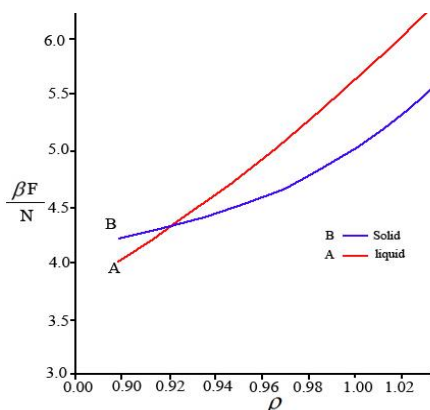
روش محاسبه انرژی آزاد شبکه hcp برای

منیزیم

مانند قبل با داشتن ۲۹ پوسته شبکه hcp [۲۵] و استفاده از بردار شبکه وارون یعنی $G = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \left[(h-K)\hat{x} + \frac{2\pi}{a}(h+k)\hat{y} + \frac{2\pi}{c}l\hat{z} \right]$ و با جای گذاری $c/a = 1.623$ برای شبکه منیزیم (Mg) در برنامه، نمودار انرژی آزاد کل این شبکه را محاسبه که نمودار آن در شکل ۴ آورده شده است. دو مقدار ρ_s و ρ_l را به روش قبلی به دست آوردیم که با نتایج مونت کارلو مطابقت دارد. با محاسبات انجام شده برای ساختار hcp (Mg) چگالی جامد بلوری و مایع در حالت گذار به دست آمد که در جدول ۴ نتایج ارائه شده است و ملاحظه می شود درصد خطای نسبی ρ_s و ρ_l نسبت به مقادیر شبیه سازی مونت کارلو به ترتیب ۰.۷ و ۰.۸ درصدی می باشد که خطای بسیار ناچیزی است.

جدول ۴. مقایسه چگالی مایع کره سخت و جامد hcp به دست آمده در این تحقیق با نتایج شبیه سازی مونت کارلو.

Method	Ref	ρ_s	ρ_l
MWDA	کار حاضر	۱.۰۴۵	۰.۹۳۷
Sim	[۲۹]	۱.۰۵۲	۰.۹۴۵
MC	درصد خطای نسبی نسبت به MC	۰.۷%	۰.۸%



شکل ۴. انرژی آزاد کل مربوط به فازهای مایع کره سخت (خط چین) و جامد hcp (پیوسته).

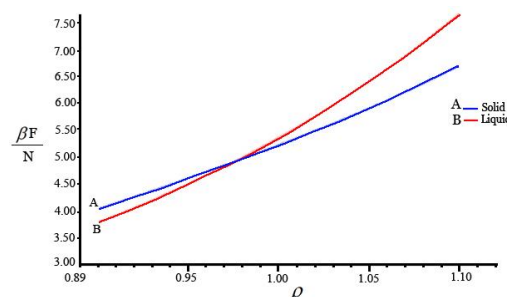
روش محاسبه انرژی آزاد شبکه bcc برای

سدیم

مانند آنچه برای شبکه fcc گفته شد ابتدا ۲۹ پوسته مربوط به شبکه bcc را انتخاب کرده [۲۵] و بردار شبکه وارون آن، یعنی $\vec{G} = \frac{2\pi}{a} [(h+l)\hat{x} + (h+k)\hat{y} + (k+l)\hat{z}]$ را محاسبه نموده، سپس در گام بعدی ثابت a را از سدیم انتخاب و با تغییر کسر به هم پکیدگی η به صورت $\eta = \pi\sqrt{3}/8 = 0.68$ و تغییر پارامترهای شبکه بر اساس عنصر سدیم، نمودار انرژی آزاد حالت جامد و مایع $(\beta F/V)$ را برای سدیم رسم نمودیم. این نمودار در شکل ۳ آورده شده است. مانند قبل مقادیر ρ_s و ρ_l را به دست می آوریم. که این مقادیر در جدول ۳ آورده شده است و درصد خطای نسبی در ρ_s و ρ_l به ترتیب ۲ و ۰.۲ درصد می باشد و توافق مناسبی با مقادیر به دست آمده در شبیه سازی دارد.

جدول ۳. مقایسه چگالی مایع کره سخت و جامد bcc سدیم به دست آمده در این تحقیق با نتایج شبیه سازی مونت کارلو.

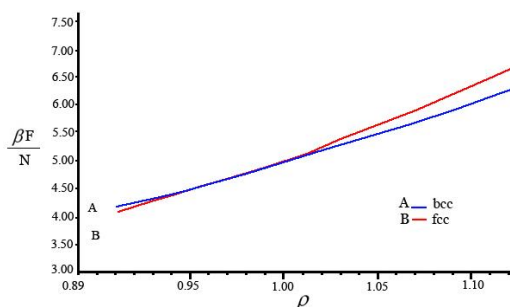
Method	Ref	ρ_s	ρ_l
MWDA	کار حاضر	۱.۰۳۷	۰.۹۲۳
Sim	[۲۱]	۱.۰۳۹۴	۰.۹۴۲
MC	درصد خطای نسبی نسبت به MC	۰.۲%	۲.۰%



شکل ۳. انرژی آزاد کل مربوط به فازهای مایع کره سخت (خط پیوسته) و جامد bcc (خط چین).

چون تعادل هر سیستم وابسته به وضعیت انرژی آن سیستم است لذا نتیجه می‌گیریم که در چگالی‌های پایین ساختار بلور منیزیم (bcc) پایدارتر از بلور سدیم (fcc) است.

در چگالی بالا: طبق شکل ۵ مشاهده می‌شود که برای $\rho > 0,962$ وضعیت کاملاً برعکس شده و انرژی منیزیم (bcc) از انرژی سدیم (fcc) بیشتر شده است. و این نشان می‌دهد که در چگالی‌های بالا بلور سدیم (fcc) پایدارتر از بلور منیزیم (bcc) است. در جدول ۵ انرژی‌های آزاد دو ساختار fcc با bcc را در دو حالت الف) چگالی پایین و ب) چگالی بالا همراه با ارائه نتایج کار کورتین و رانگ، آورده شده است.



شکل ۵. مقایسه انرژی آزاد مایع کره سخت، جامد fcc و جامد bcc

در نتیجه نتایج حاصل در این تحقیق در توافق مناسبی با نتایج شبیه سازی است.

همان‌طور که از شکل ۵ می‌توان دید در چگالی‌های پایین‌تر از ۰,۹۶۲ انرژی کل bcc کمتر از انرژی کل fcc است. چون تعادل هر سیستم وابسته به وضعیت انرژی آن سیستم است لذا نتیجه می‌گیریم که در چگالی‌های پایین ساختار شبکه bcc پایدارتر از fcc است. و در چگالی‌های بالاتر مشاهده می‌شود که وضعیت کاملاً برعکس شده و انرژی bcc از انرژی fcc بیشتر شده است که این نشان دهنده پایداری بیشتر fcc نسبت به bcc در چگالی‌های بالا است.

بررسی نتایج

مقایسه انرژی آزاد بلورهای سدیم (fcc) و منیزیم (bcc)

با توجه به بررسی‌ها و نتایج حاصل می‌توان دید که وضعیت انرژی آزاد کل بلورهای منیزیم (bcc) سدیم (fcc) را باید به دو بخش تقسیم کرد.

الف) در چگالی‌های پایین: تجربه و نظریه هر دو نشان می‌دهند که در چگالی‌های پایین‌تر از ۰,۹۶۲ انرژی کل منیزیم (bcc) کمتر از انرژی کل سدیم (fcc) است.

جدول ۵. مقایسه انرژی‌های آزاد دو ساختار fcc و bcc برای دو حالت چگالی پایین و چگالی بالا همراه با نتایج دیگران [۲۸].

$\rho_s \sigma^3$	fcc			bcc		
	این تحقیق	کورتین و رانگ	محاسبه درصد خطا $\rho_s \sigma^3$ نسبت به [۲۸]	این تحقیق	کورتین و رانگ	محاسبه درصد خطا $\rho_s \sigma^3$ نسبت به [۲۸]
۰,۹	۴,۲۷۴	۴,۵۶۲	۶,۳۱%	۴,۲۰۰	—	—
۰,۹۲۵	۴,۵۵	۴,۷۴۲	۴,۰%	۴,۵۱۱	۴,۶۸۹	۳,۷%
۰,۹۶۲	۴,۶۴۵	—	—	۴,۵۷۲	—	—
۰,۹۷۵	۴,۹۳۰	۵,۱۴۹	۴,۲%	۴,۸۹۱	۵,۱۴۰	۴,۸%
۱	۵,۱۶۷	۵,۲۹۳	۲,۳%	۵,۲۲۶	۵,۳۷۷	۲,۸%
۱,۰۲۵	۵,۳۸۶	۵,۴۸۶	۱,۸%	۵,۴۱۲	۵,۶۲۹	۳,۸%
۱,۰۵	۵,۴۵۰	۵,۶۸۹	۴,۲%	۵,۶۴۵	۵,۸۸۹	۴,۱%
۱,۱	۵,۹۳۸	—	—	۶,۴۷۵	—	—

جدول ۶. اختلاف انرژی‌های ساختارهای *fcc* و *hcp* برای آلومینیم در برخی چگالی‌ها.

ρ_s	$\frac{\beta(f_{hcp} - f_{fcc})}{N}$	ρ_s	$\frac{\beta(f_{hcp} - f_{fcc})}{N}$
۰٫۹	۰٫۵	۱	۰٫۱۵
۰٫۹۲۵	۰٫۳۵	۱٫۰۵	۰٫۱۲
۰٫۹۵۰	۰٫۲۷	۱٫۱	۰٫۰۷

نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از تقریب MWDA بررسی گذار فاز مایع-جامد با برهم‌کنش کره سخت برای ساختارهای *fcc*، *hcp*، *bcc* و *fcc* با نمونه‌های تجربی سه عنصر سدیم، منیزیم و آلومینیم انجام شده که در آن محاسبه انرژی آزاد کل آن‌ها محاسبه و مورد مقایسه قرار گرفت. که اهم نتایج به دست آمده عبارتند از:

۱- در صورتی که انجماد فلزات مایع با تابع همبسته PY و پتانسیل کره سخت توسط تقریب تابعی چگالی اصلاح شده (MWDA) محاسبه شود، نتایج با شبیه‌سازی مونت کارلو تطبیق بهتری دارد.

۲- در چگالی‌های پایین انرژی فاز جامد *bcc* کمتر از *fcc* است و در چگالی‌های بالا برعکس می‌شود.

۳- در چگالی‌های پایین فاز جامد *bcc* پایدارتر از فاز *fcc* است و در چگالی‌های بالا عکس می‌شود.

۴- برای آلومینیم انرژی آزاد هر دو ساختار *fcc* و *hcp* با هم مقایسه و مشاهده گردید که انرژی *hcp* در تمام چگالی‌ها بیشتر از *fcc* است.

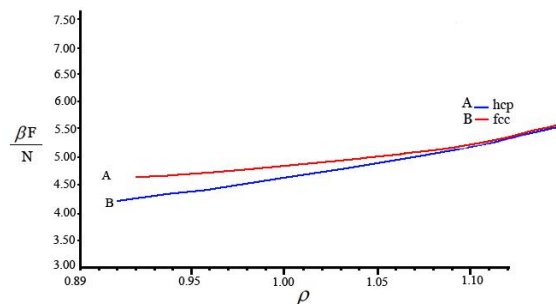
شبکه *hcp* از نظر ساختاری خیلی به *fcc* نزدیک است و بنابراین برای نیروهای کوتاه برد، خصوصیات ترمودینامیکی دو ساختار شباهت بسیار نزدیکی بهم دارند. با توجه به محاسبات انجام شده و نمودار به دست آمده، معلوم شد که برای آلومینیم که دارای دو ساختار متفاوت *fcc* و *hcp* است، انرژی فاز *hcp* برای تمامی چگالی‌ها بیشتر از انرژی فاز *fcc* است با این تفاوت که در چگالی‌های پایین اختلاف انرژی‌ها بیشتر است،

مقایسه انرژی آزاد بلورهای سدیم (*fcc*) و

منیزیم (*hcp*)

شبکه *hcp* خیلی به *fcc* از نظر ساختاری نزدیک است به شکلی که با کمی چرخش قابل انتقال به یکدیگر هستند، اما از نظر انرژی آزاد هلمهولتز، محیط اطراف یک اتم به علت شباهت دو پوسته مجاور یکسان است. بنابراین برای نیروهای کوتاه برد، خصوصیات ترمودینامیکی دو ساختار شباهت بسیار نزدیکی بهم دارند. با توجه به محاسبات انجام شده و نموداری که از داده‌ها به دست آمده، معلوم می‌شود که برای آلومینیم که دارای دو ساختار متفاوت *fcc* و *hcp* است، انرژی فاز *hcp* برای تمامی چگالی‌ها بیشتر از انرژی فاز *fcc* است با این تفاوت که در چگالی‌های پایین اختلاف انرژی‌ها بیشتر است اما در چگالی‌های بالا این اختلاف کم می‌شود.

شکل ۶ انرژی آزاد فاز *fcc* و *hcp* را برحسب چگالی برای آلومینیم نشان می‌دهد این مطلب با استفاده از مرجع [۲۸] کاملاً مشخص می‌شود که اختلاف سطح انرژی شبکه‌های *fcc* و *hcp* در حین انجماد در چگالی‌های پایین زیاد است اما در چگالی‌های بالاتر $\rho_s > 1$ این اختلاف به تدریج کاهش می‌یابد. در جدول ۶ برای تعدادی از چگالی‌ها اختلاف را حساب کرده‌ایم که این محاسبه برای اولین بار مورد انجام قرار گرفته شده است.



شکل ۶. مقایسه انرژی آزاد جامد *fcc* و جامد *hcp* برحسب چگالی.

[12]. C. Rascón, L. Mederos, G. Navascués, Solid to solid isostructural transition in the hard sphere/attractive Yukawa system, *The Journal of Chemical Physics* 103(1995) 9795-9799.

[13]. M. Baus, The present status of the density-functional theory of the liquid-solid transition, *Journal of Physics: Condensed Matter* 2 (1990) 2111-2126.

[14]. W. Yang, Gradient correction in Thomas-Fermi theory, *Physical Review A* 34(1986): 4575.

[15]. A.R. Yasemina, H. Akbarzadeh, M.R. Mohammadzadeh, *Iranian Annual Physics Conference* (1997) 415.

[16]. C. Ebner, H.R. Krishnamurthy, Rahul Pandit, Density-functional theory for classical fluids and solids, *Physical Review A* 43 (1991) 4355.

[17]. T.V. Ramakrishnan, M. Yussouff. Theory of the liquid-solid transition, *Solid State Communications* 21 4 (1977) 389-392.

[18]. A.D.J. Haymet, D.W. Oxtoby, A molecular theory for the solid-liquid interface, *The Journal of Chemical Physics* 74 (1981) 2559-2565.

[19]. J.L. Barrat, J.P. Hansen, G. Pastore, E. M. Waisman, Density functional theory of soft sphere freezing, *The Journal of Chemical Physics* 86 (1987) 6360-6365

[20]. W.A. Curtin, Freezing in the density functional approach: Effect of third order contributions, *The Journal of Chemical Physics* 88 (1988) 7050-7058

[21]. P. Tarazona, A density functional theory of melting, *Molecular physics* 52 (1984) 81-96.

[22]. M. Moradi, H. Shahri, Equation of state and freezing of gmsa hard spheres, *International Journal of Modern Physics B* 17 (2003) 6057-6065.

[23]. V.B. Warshavsky, X. Song, Calculations of free energies in liquid and solid phases: Fundamental measure density-functional approach, *Physical Review E* 69 (2004) 061113.

[24]. V.B. Warshavsky, X. Song, Fundamental-measure density functional theory study of the crystal-melt interface of the hard sphere system, *Physical Review E* 73(2006) 031110.

[25]. W.A. Curtin, N.W. Ashcroft, Weighted-density-functional theory of inhomogeneous

یعنی fcc همواره پایدارتر است، اما این پایداری در چگالی پایین ثابت بیشتری دارد.

مرجع‌ها

[1]. J.P. Hansen, I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids, 2nd. Academic, London (1986).

[2]. R. Evans, D. Henderson, Fundamentals of inhomogeneous fluids, New York: Marcel Dekker (1992).

[3]. R.G. Parr, W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules, Oxford University Press (1989).

[4]. G. Rickayzen, P. Kalpaxis, E. Chacon, A self consistent approach to a density functional for homogeneous fluids, *The Journal of Chemical Physics* 101 (1994) 7963-7970.

[5]. C.F. Tejero, J.A. Cuesta, Hard-sphere and hard-disk freezing from the differential formulation of the generalized effective liquid approximation, *Physical Review E* 47 (1993) 490.

[6]. A. González, J.A. White, Generating function density functional theory: free-energy functionals and direct correlation functions for hard-spheres, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 296 (2001) 347-363.

[7]. G. Rickayzen, A. Augousti, Integral equations and the pressure at the liquid-solid interface, *Molecular Physics* 52 (1984) 1355-1366.

[8]. M. Moradi, M.K. Tehrani, Weighted density functional theory of spherically inhomogeneous hard spheres, *Physical Review E* 63(2001) 021202.

[9]. P. Tarazona, Free-energy density functional for hard spheres, *Physical Review A* 31(1985) 2672.

[10]. S.F. Taghizadeh, S. Ghanbar, Z. Sazeshi, The study of the structural and thermodynamic properties of two-dimensional fluid with disc-shape molecules by Lenard-jonard potential model, *Journal of Research on Many-Body Systems* 2 (2012) 1-7.

[11]. I.G. Tóth, L. Gránágy, G. Tegze, Nonlinear hydrodynamic theory of crystallization, *Journal of Physics: Condensed Matter* 26 (2014) 055001.

- [37]. Z. Tang, L.E. Scriven, H.T. Davis, Density functional perturbation theory of inhomogeneous simple fluids, *The Journal of chemical physics* 95 (1991) 2659-2668.
- [38]. A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Weighted-density-functional theory of nonuniform fluid mixtures: Application to the structure of binary hard-sphere mixtures near a hard wall, *Physical Review A* 44(1991) 8242.
- [39]. W.G. Hoover, F.H. Ree, Melting transition and communal entropy for hard spheres, *The Journal of Chemical Physics* 49 (1968) 3609-3617.
- [40]. P. Tarazona, Free-energy density functional for hard spheres, *Physical Review A* 31 4 (1985) 2672.
- [41]. F. Igloi, J. Hafner, Density functional theory of freezing with reference liquid, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 19 (1986) 5799.
- [42]. G.L. Jones, U. Mohanty, A density functional-variational treatment of the hard sphere transition, *Molecular Physics* 54 (1985) 1241-1252.
- [43]. A.D.J. Haymet, A molecular theory for the freezing of hard spheres, *The Journal of Chemical Physics* 78 (1983) 4641-4648.
- [44]. J.L. Colot, M. Baus, The freezing of hard spheres: II. A search for structural (fcc-hcp) phase transitions, *Molecular Physics* 56 (1985) 807-824.
- liquids and the freezing transition, *Physical Review A* 32 (1985) 2909.
- [26]. W.A. Curtin, N.W. Ashcroft, Density-functional theory and freezing of simple liquids, *Physical Review Letters* 56 (1986) 2775.
- [27]. W.A. Curtin, Density-functional theory of the solid-liquid interface, *Physical Review Letters* 59(1987) 1228.
- [28]. W.A. Curtin, K. Runge, Weighted-density-functional and simulation studies of the bcc hard-sphere solid, *Physical Review A* 35 (1987) 4755.
- [29]. A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Modified weighted-density-functional theory of nonuniform classical liquids, *Physical Review A* 39 (1989) 4701.
- [30]. D.W. Marr, A.P. Gast, Planar density-functional approach to the solid-fluid interface of simple liquids, *Physical Review E* 47 (1993) 1212.
- [31]. A. Suematsu, A. Yoshimori, M. Saiki, J. Matsui, T. Odagaki, Solid phase stability of a double-minimum interaction potential system, *The Journal of chemical physics* 140n (2014) 244501.
- [32]. M. Oettel, S. Dorosz, M. Berghoff, B. Nestler, T. Schilling, Description of hard-sphere crystals and crystal-fluid interfaces: A comparison between density functional approaches and a phase-field crystal model, *Physical Review E* 86 (2012) 021404.
- [33]. V. Ogarko, N. Rivas, S. Luding, Communication: Structure characterization of hard sphere packings in amorphous and crystalline states, *The Journal of Chemical Physics* 140 (2014) 211102.
- [34]. E. Thiele, Equation of state for hard spheres, *The Journal of Chemical Physics* 39 (1963) 474-479.
- [35]. M.S. Wertheim, Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres, *Physical Review Letters* 10, (1963) 321-323.
- [36]. R. Roth, R. Evans, A. Lang, G. Kahl, Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures revisited: the White Bear version, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 12063.