

SIVI NEDİR? MADDENİN DURUMLARINI ANLAMA *

Seyfettin DALGIÇ¹

ÖZET

Sıvılar evrende bulunan çok geniş menzildeki sıcaklık ve basınçların küçük bir parçası oranında ortaya çıkar. Yinede, sıvılar fizik, kimya, teknoloji ve onların yaşamları için hayati derecede önemlidir. Van der Waals'ın öncü çalışmalarından beri, tam olarak bir yüzyıldır sıvıların statik ve dinamik fiziko-kimyasal özelliklerinin temel olarak anlaşılmasını sağlamıştır. Gibbs ve Boltzman'ın temel formülasyonları, integral denklemleri, tedirgeme teorileri ve bilgisayar simülasyonları gibi istatistik fizik avantajları moleküllerarası kuvvetlerin bilinmesinde ve deneysel teknikler bunun tamamına katkıda bulunmuştur. Elli yıl önce sıvının birçok varlığı küçük bir sıvı gibi görünürdü. Bugün katı-sıvı-gaz faz diyagramının tahminleri oldukça tam ve kesin olarak yapılabilir. Yine sıvıların mikroskobik ve makroskobik, statik ve dinamik özellikleri tam ve kesin olarak hesaplanabilir. Bu çalışma denge özelliklerini ayrıntılı vurgulamak için teorideki temel kavramları ele alarak ve en azından katıların fiziki bilgilerimizle karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, teorik bilgiler ile birlikte sıvı Argon için hesaplanan yapısal fonksiyonlar, deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bölüşüm Fonksiyonu, Sıvıların Yapısal Fonksiyonları

SUMMARY

What is Liquid? Understanding the states of matter

Liquids exist in a relatively small part of the enormous range of temperatures and pressures existing in the universe. Nevertheless, they are of vital importance for physics and chemistry, for technology and life itself. A century of effort since the pioneering work of van der Waals has led to a fairly complete basic understanding of the static and dynamic physicochemical properties of liquids. Advances in statistical mechanics for instance the fundamental formulations of Gibbs and Boltzman, integral equation and perturbation theories, computer simulations, in knowledge of intermolecular forces and in experimental techniques have all contributed to this. Fifty years ago the very existence of liquids seemed a little mysterious; today one can make fairly precise predictions of the solid-liquid-gas phase diagram and of the microscopic and macroscopic static and dynamics of properties of liquids. This work is a survey, with particular emphasis on equilibrium properties, of the theory which underlines that basic understanding, which is now at least comparable with our understanding of the physics of solids. In the study the basic theoretical knowledge is presented together with the calculated structural properties for liquid Argon comparing by experimental results those obtained by others.

Keywords: Partition Function, Structural Functions of Liquids

* Bu çalışma T.Ü. Araştırma Fonu tarafından TÜAF-249 projesi kapsamında desteklenmektedir.
1 Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, 22030 Edirne-Türkiye
e-mail:dseyfe@yahoo.co.uk

1.GİRİŞ

Maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinde varolduğunu günlük yaşamımızdan biliyoruz. Katı maddeler serttir ve difraksiyon (kırınım) deneyinde keskin Bragg yansımaları verirler. Bunların moleküllerinin veya atomlarının düzeni sıralılık gösterir. Sıvılar ve gazlar akışkandır. Bunlar küçük kesme kuvveti altında akarlar. Keskin Bragg yansımaları vermezler fakat halkalar halinde yayılırlar. Bu durum moleküllerinde uzun süreli bir düzenlilik olmadığını gösterir. Böylece katı ve akışkanlar arasında çok belirgin bir fark vardır. Buna rağmen camlar ve amorf katılar arasında bu belirli farkı görmek zordur. Diğer yandan sıvı ve gaz arasında büyüklük olarak fark yoktur. Van der Waals sıvı ve gaz durumları devamlılığını açık bir şekilde ortaya koymuştur.

Kritik sıcaklık altındaki sıcaklıklarda iki akışkan fazı tekrar dengeye gelebilir. Daha yoğun faz sıvı , daha az yoğun faz gaz olarak tanımlanır. Kritik sıcaklık üzerinde akışkan fazlarının tekrar var oluşu gözlenemez. Bunlardan biri devamlı olarak düşük sıcaklı gazdan, düşük sıcaklı sıvıya kritik sıcaklık üzerinde ısınarak, sıkışarak ve soğuyarak geçer veya dönüşür. Sıvı ve gaz arasındaki fark , temel olarak yoğunluk farkıdır.

Kabaca küresel moleküller ve özellikle gerçek küresel seyrek gazlar için sadece bir çeşit düzensizlik mümkündür, bu hareket dönüşümünün düzensizliği olarak tanımlanır. Küresellikten uzak moleküller içinde dönme düzensizliği mevcuttur. Bu ise kristal içinde çevrimsel (dönüşümsel) düzen oluşturabilir (plastik kristaller). Diğer yandan , dönme düzeni dönüşüm düzensizliği şeklinde bir sıcaklık menziline direnebilir. Bu durum bir "sıvı kristal" ile ilgilidir. Bunun nematik, simetik ve kolesterik gibi fazları gözlenirler. Sıvı kristal sistemler için özenli temel teori daha erken durumdur ve bu konuda görece (izafi) olarak az şey söyleyebiliriz. Sıvı kristallerde bu konudaki kavramsal ve yarı kavramsal teorik yaklaşımlar Stephen ve Straley tarafından verilmiştir[1].

Sıvı fiziğinin amacı , özellikle sıcaklık ve yoğunluk durumlarının niçin belli fazlarda dengede olduklarını anlamaktır. Ayrıca akışkan fazının kararlı yapısını, dinamik özellikleri büyüklüklüğünü, moleküllerinin, atomlarının veya iyonlarının şeklini ve bunlar arasındaki doğal kuvvetleri araştırmaktır.

Türkiye'de sıvılar üzerine çalışmalar 1984 yılında başlamıştır. Bu konuda yapılan önemli üç doktora tezi vardır. Bunlardan ilki sıvı metallerin elektronik taşıma ve termodinamik özellikleri teorik olarak incelenmiştir[2]. İkincisi atomlar arası potansiyeller ve sıvı metallerin yapısı bilgisayar destekli teorik olarak incelenmiştir[3]. Üçüncü tezde ise sıvı metallerin termodinamik özellikleri, yine yoğun bilgisayar kullanımı ile teorik olarak incelenmiştir[4]. Bu tezlerden sonra birçok araştırmacı bu konuda bilimsel araştırmalar ve çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalardan pekçok master ve doktora tezleri ve bilimsel makaleler ortaya çıkmıştır.

2. YAPISAL TEORİLER

Maddenin kapsamlı özelliklerini tayin eden bu etkileşmeler temel olarak elektromanyetiktir. Aslında küçük relativistik ve geçiktirme etkilerinin dışında elektrostatik karakterdedir. Bunlar, çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmelerinden ortaya çıkarlar. Böylece, sıvının (katının veya gazın) bu özelliklerini tahmin etmenin bir yolu antisimetrik durumlarında çekirdek ve elektron hareketini tanımlayan çok-cisim Schrödinger denklemini çözmek olmalıdır.

$$\left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1)$$

Buradaki toplam bütün çekirdek ve elektronlar üzerindedir. uygun kütleleri ise yükleri gösterir. Bunun çözümünün oldukça zor olduğunu söylemeliyiz.

Oysaki, çekirdeğin elektronlardan daha ağır olması gerçeğinden ortaya çıkan birkaç önemli sadeleştirme mevcuttur. Bunlardan birincisi Born Oppenheimer yaklaşımıdır[5]. Bu yaklaşım ile çekirdeğin statik konfigürasyonu için elektronik problemi çözülebilir. Böylece çekirdek hareketlerini açıklamakta

kullanılabilirliğin çekirdek koordinatlarına bağlı bir potansiyel enerji fonksiyonu U türetilir. Gerçekte bu potansiyel enerji fonksiyonu deneysel veya yarı empirik olarak elde edilmeye çalışılırsa, elektronik problemleri tamamen atlama (bypass) yapabiliriz. Yine de doğal olarak en azından basit bir örnek olan helyum-helyum etkileşimi ile bunu doğrulamak gerekmektedir ki, Schrödinger denklemini çözme deneysel saptamalarla aynı sonuçları verir.

İkinci sadeleştirme moleküller arasındaki kuvvetlerin, atomlar arasındaki moleküller kuvvetlerinden çok daha zayıf olması ilkesinden ortaya çıkmaktadır. Böylece görelilik olarak en azından düşünülen birçok termodinamik ve taşıma özellikleri içeren rigid moleküller için moleküller içinde meydana gelen titreşimler ve tüm molekülün hareketi gözardı edilebilir. Spektroskopik çalışmalarda; örneğin moleküller arası etkilerin molekül içindeki titreşimleri belli bir şekilde görebiliriz. Bu önemli bir deneysel kanıttır. Seyrek gazlardan en basit durumda bu soru ortaya çıkmaz. Çok karmaşık (complex) moleküller için bu yaklaşım şu anlama gelir. Biz molekülleri rigid olarak kabul edebilir ve düşünülen potansiyel enerji fonksiyonu U_N sadece moleküllerin kütle merkezlerinin r_i konumlarına ve onların Ω_i dönmelerine bağlıdır.

$$U_N = U_N(\vec{r}_1, \Omega_1, \dots; \vec{r}_N, \Omega_N) \quad (2)$$

Doğal olarak bu yaklaşım görelilik olarak serbestçe dönmeler yapan polimerler ile moleküllere uygulanamaz.

Üçüncü sadeleştirmede çekirdeğin görelilik olarak daha büyük kütleyle sahip olması doğruluğundan yola çıkmaktır. Birçok durumda moleküllerin davranışları gerekli görüldüğünde kuantum düzeltmeleri ile desteklenerek klasik mekanik ve klasik istatistiksel mekanik ile açıklayabilmekteyiz. Bu işlem çok düşük sıcaklıklarda helyum ve hidrojen için kesinlikle yetersizdir. Fakat büyük olasılıkla diğer birçok sıvılar için yeterlidir.

Bir diğer sadeleştirme ise molekül içi potansiyel enerjilerin ilk yaklaşımına eklemelerden ortaya çıkar. Böylece potansiyel enerji fonksiyonu,

$$U_N = \sum_{i < j} u_2(\vec{r}_i, \Omega_i; \vec{r}_j, \Omega_j) + \sum_{i < j < k} u_3(\vec{r}_i, \Omega_i; \vec{r}_j, \Omega_j; \vec{r}_k, \Omega_k) + \dots \quad (3)$$

ile verilir. Burada birinci terim çiftler etkileşme toplamı ve ikinci terim üçlü etkileşmeler toplamıdır. Bu üçlü etkileşmelerde, moleküllerden birinin diğer ikisinden çok uzak olması durumunda bu terim ihmal edilebilir.

Seyrek gazlarda, üçlü terimlerden sonra gelen bütün terimler ihmal edilir ve termodinamik özellikler üzerinde üçlü terimlerin etkileri tedirgeme teknikleri ile kapsanabilirler. Bura-da türetilmiş teorik sonuçlar için büyük kanonik topluluğu kullanacağız[6]. Bu durumda;

Koordinatları; q_1, q_2, \dots, q_n

Koordinat değişimleri; dq_1, dq_2, \dots, dq_n

Momentumları; p_1, p_2, \dots, p_n

Momentum değişimleri; dp_1, dp_2, \dots, dp_n

olan bir sistemin bulunma olasılığı,

$$P = \left(\frac{1}{h^{3N} Z} \right) \exp[\beta(N\mu_0 - H_N)] \quad (4)$$

formundadır. Burada h Planck sabiti, $\beta = 1/k_B T$, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. μ_0 kimyasal potansiyel ve f ise her molekülün serbestlik derecesidir. Bu üç boyutta atomlar için 3, asimetrik rotor için 6'dır. Ayrıca q_i 'ler molekülün konum ve dönmesini gösteren genelleştirilmiş koordinatlarıdır. dq_1 , birinci molekülün genelleştirilmiş koordinat düzlemindeki f-boyutlu hacim elemanıdır. q_i 'lere eşlenik olan p_i momentumlarıdır. N-cisimli sistem için Hamiltonian,

$$H_N = T_N + U_N \quad (5)$$

Burada T_N kinetik enerji ve U_N potansiyel enerjidir. Z normalizasyon faktörü büyük bölüşüm fonksiyonudur,

bağıntısı ile verilir.

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta N \mu_0)}{N!} \int_{V, \Omega} \exp(-\beta H_N) dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N \quad (6)$$

Bu bağıntının termo-dinamikler ile ilişkisi,

$$pV = k_B T \ln Z \quad (7)$$

formunda 1958 yılında Kittel tarafından verilmiştir[7]. Burada verilen $V \rightarrow \infty$ limitinin tekrar iterasyon gerekliliğinden kaçınmak için hacmin çok büyük olduğunu farzedeceğiz. Çünkü bu kinetik enerji kuadratik olarak momentuma bağlıdır. Rigid moleküller için (6) denkleminde p_i üzerinden alınan integrasyon hemen yapılabilir. Bu sonuç,

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta N \mu)}{N!} \int_{V, \Omega} \exp(-\beta H_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\Omega_1 \dots d\Omega_N \quad (8)$$

formundadır. Burada $d\Omega_i$ i molekülün dönme uzayında hacim elemanıdır. Uygunluk için normalize edilen $d\Omega_i$ 'yi uygularsak $d\Omega = 1$ olur. Böylece eksenel şekilde simetrik bir molekül ile onun eksenel yönü θ polar açısı ve ϕ azimütal açısı kullanılırsa $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi / 4\pi$ olmalıdır. μ büyüklüğü,

$$\mu = \mu_0 + \ln \left[\left(2\pi m k_B T / h^2 \right)^{3/2} Z'_{rot} \right] \quad (9)$$

ile verilir. Burada Z'_{rot} bir molekülün serbest dönme bölüşüm fonksiyonudur[8]. m moleküler kütle ve V uzayın boyutudur. μ (μ_0 gibi) kimyasal potansiyeldir. Bu μ_0 veya μ_0 'dan farklı referans durumları ile ilgili olmalıdır. Denklem (7) ve (4) kullanılarak L parçacıktan oluşmuş bir sistemin P' olasılık yoğunluğu,

$$P' = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(N\beta\mu)}{N!Z} \int_{V,\Omega} \dots \int \exp(-\beta H_N) d\vec{r}_{L+1} \dots d\vec{r}_N d\Omega_{L+1} \dots d\Omega_N \quad (10)$$

ile verilir. Bu hacim elemanlarını kapsayabilen $N(N-1)\dots(N-L+1)$ moleküllerin farklı setleri olsa da, toplam olasılık yoğunluğu herhangi bir L molekülünü kapsayan bu elemanlar,

$$\begin{aligned} n^{(L)}(\vec{r}_1, \Omega_1; \dots; \vec{r}_L, \Omega_L) &= \rho^L g(\vec{r}_1, \Omega_1; \dots; \vec{r}_L, \Omega_L) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp[N\beta\mu]}{(N-L)!} \int \dots \int \exp[-\beta U_N] \\ &\quad d\vec{r}_{L+1} \dots d\vec{r}_N d\Omega_1 \dots d\Omega_N \quad (11) \end{aligned}$$

ile verilir. $n^{(L)}(\vec{r}_1, \Omega_1; \dots; \vec{r}_L, \Omega_L)$ ve $g(\vec{r}_1, \Omega_1; \dots; \vec{r}_L, \Omega_L)$ fonksiyonların her ikisinde L-parçacık dağılım fonksiyonlarıdır. Bir düzgün izotropik akışkan için $n^{(1)}(\vec{r}_1, \Omega_1)$ tam bir sayı yoğunluğu ρ veya $\langle N \rangle / V$ dir. Burada $\langle N \rangle$ moleküllerin ortalama sayısıdır. Yine düzgün izotropik bir akışkan içinde $n^{(2)}(\vec{r}_1, \Omega_1; \vec{r}_2, \Omega_2)$ sadece $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ uzaklığına birinden diğerine moleküllerin düzenine ve $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ 'nin yönüne bağlıdır. Bu $g(1,2) = g(\vec{r}_1, \Omega_1; \vec{r}_2, \Omega_2)$ çiftler dağılım fonksiyonu özellikle çok önemlidir. Bu fonksiyon çok büyük uzaklıklarda 1'e yaklaşır. Küresel moleküller için sadece uzaklığın bir fonksiyonudur ve radyal dağılım fonksiyonu (RDF) olarak tanımlanır. Bu fonksiyon nötron ve X-ışını kırınım deneylerinden deneysel olarak hesaplanabilir. Bunun Fourier dönüşümü statik yapı faktörüdür[9] ve küresel moleküller için ,

$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \int \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) g(\vec{r}) d\vec{r} \quad (12)$$

ile verilir. Küresel olmayan moleküller için RDF,

$$g_s(r_{12}) = \int g(1,2) d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (13)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Bu moleküller için belirsizlik kaçınılmazdır. Biz RDF'larımızı g_s ve çiftler dağılım fonksiyonlarını g ile göstermiştik (g küresel olarak ortalamayı gösterir). Bu fark küresel moleküller için gereksizdir.

$h=g-1$ olarak tanımlanan h fonksiyonu net veya toplam korelasyon fonksiyonudur. Bu fonksiyonun geleneksel olarak tanımlanan c direkt korelasyon fonksiyonu ile arasındaki bağıntıyı Ornstein-Zernike(OZ) denklemi sağlar[10]. Bu denklem rigid küresel olmayan moleküller için Workman ve Fixman tarafından geliştirilmiştir.

$$\begin{aligned}
h(\vec{r}_1, \Omega_1; \vec{r}_2, \Omega_2) &= c(\vec{r}_1, \Omega_1; \vec{r}_2, \Omega_2) \\
&+ \rho \int h(\vec{r}_1, \Omega_1; \vec{r}_3, \Omega_3) \\
&c(\vec{r}_2, \Omega_2; \vec{r}_3, \Omega_3) d\vec{r}_3 d\Omega_3 \quad (14)
\end{aligned}$$

(4) ve (6) denklemlerinden moleküllerin ortalama sayılarını görürüz. Kullanılan açısız $\langle \rangle$ parantezler ortalamayı gösterir. Bu ortalama ile olasılık yoğunluğu,

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \quad (15)$$

ile verilir ve bunun tekrar diferansiyeli alınır,

$$k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (16)$$

bulunur.

$n^{(1)}$ ve $n^{(2)}$ tanımlarından takibi alınır,

$$\begin{aligned}
\iint n^{(2)}(\vec{r}_1, \Omega_1; \vec{r}_2, \Omega_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\Omega_1 d\Omega_2 \\
= \langle N(N-1) \rangle \quad (17)
\end{aligned}$$

ve

$$\iint n^{(1)}(\vec{r}_1, \Omega_1) d\vec{r}_1 d\Omega_1 = \langle N \rangle \quad (18)$$

Buradan

$$\begin{aligned}
\int [n^{(2)}(\vec{r}_1, \Omega_1; \vec{r}_2, \Omega_2) - n^{(1)}(\vec{r}_1, \Omega_1) \\
n^{(1)}(\vec{r}_2, \Omega_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\Omega_1 d\Omega_2 \\
= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 - \langle N \rangle \quad (19)
\end{aligned}$$

Fakat diğer yandan ρ 'nun basınça göre değişiminin diğer parametrelere bağlılığı,

$$\begin{aligned}
 k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{V,T} &= \frac{k_B T}{V} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial p} \right)_{V,T}, \\
 &= \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \ln Z} \right)_{V,T}, \\
 &= \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T} / \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)_{V,T} \\
 &= \left[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \right] / \langle N \rangle \quad (20)
 \end{aligned}$$

formundadır. Bunu (19) denklemleriyle birleştirirsek,

$$\begin{aligned}
 k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{V,T} &= 1 + \langle N \rangle^{-1} \iint [n^{(2)}(\vec{r}_1, \Omega_1; \vec{r}_2, \Omega_2) \\
 &\quad - n^{(1)}(\vec{r}_1, \Omega_1) n^{(1)}(\vec{r}_2, \Omega_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\Omega_1 d\Omega_2 \\
 &= 1 + \rho \int h(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) d\vec{r}_2 d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (21)
 \end{aligned}$$

formuna gelir. Bu denklem iyi bilinen sıkışabilirlik (*compressibility*) denklemdir. g veya h fonksiyonların termodinamik özellikleri ile ilgilidir. Bu sonucun potansiyel fonksiyonu hakkında çift ilavelik (eklemelik) gibi herhangi bir özel kanıdan bağımsız olduğu bilinmelidir. O yine yönlendirilmiş akışkan (sıvı kristal) için geçerlidir.

U_i termodinamik iç enerji H_N ortalama enerjinin basitleşmesidir. (4) ve (8) denklemlerin kullanımı ile,

$$\begin{aligned}
 U_i &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp[\beta N \mu]}{N!} \cdot \int \dots \int \exp(-\beta U_N) \\
 &\quad \{ f k_B T / 2 + U_N \} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\Omega_1 \dots d\Omega_N \quad (22)
 \end{aligned}$$

formuna gelir. I. terim kinetik enerjiyi gösterir. Çiftler ek potansiyeller için (denklem (3) ile üçlü ve yüksek terimlerin atılmasıyla) II. terim $n^{(2)}(\vec{r}_i, \Omega_i; \vec{r}_j, \Omega_j)$ 'nin ile (11) denklemin avantajı yazılabilen terimlerinin herbirinde $N(N-1)/2$ eşit integralleri verir. Böylece şu sonuç bulunur.

$$\begin{aligned}
 \frac{U_i}{\langle N \rangle} &= f k_B T / 2 + \frac{1}{2} \rho \int g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \\
 &\quad u(\vec{r}_1, \Omega_1; \vec{r}_2, \Omega_2) d\vec{r}_2 \quad (23)
 \end{aligned}$$

Bu değer alt termodinamik özelliklerini saęlayan *enerji denklemidir*.

Basınç için bu ifadenin türevini alacağız. Bunu yapmak Born ve Green metodunu takip eder ve $\vec{r}_i = V^{1/\nu} \vec{s}_i$ değişkenlerini (8) denkleminde yerine yazılırsa,

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp[\beta N \mu] V^N}{N!} \times \int_{D, \Omega} \dots \exp[-\beta U_N(V^{1/\nu} \vec{s}_i; \Omega_i)] d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N d\Omega_1 \dots d\Omega_N \quad (24)$$

formunu elde edilir. D integrasyon bölgesi hacminden bağımsızdır. Örneğin orjinde toplanmış bir kürenin hacmi gibi düşünülebilir. Şimdi (24) denklemin logaritması hacmine göre türetebilir.

$$V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\mu, T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp[\beta N \mu] V^N}{N! Z} \int \dots \int \exp[-\beta U_N(V^{1/\nu} \vec{s}_i; \Omega_i)] \left[N - \frac{1}{\nu k_B T} \sum_i V^{1/\nu} \vec{s}_i \cdot \vec{\nabla}_i U_N \right] d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N d\Omega_1 \dots d\Omega_N = \left\langle N - \frac{1}{\nu k_B T} \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i U_N \right\rangle \quad (25)$$

Burada $\vec{\nabla}_i U_N$, \vec{r}_i 'ne bağlı U_N fonksiyonu-nun gradientidir. Fakat $\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\mu, T}$ tam olarak $p / k_B T$ 'dir. Böylece,

$$\frac{pV}{k_B T} = \left\langle N - \frac{1}{k_B T} \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i U_N \right\rangle \quad (26)$$

formuna gelir. Bu basınç için virial ifadeleri olarak bilinir. Aynı zamanda Clausius'un mekaniksel virial teoreminden türetebilir. Bu denklem basınç denklemidir. Ek çiftler potansiyel için ,

$$\vec{\nabla}_j u(\vec{r}_i, \Omega_i; \vec{r}_j, \Omega_j) = -\vec{\nabla}_i u(\vec{r}_i, \Omega_i; \vec{r}_j, \Omega_j) \quad (27)$$

formundadır. Bu durumda (26) denkleminin ,

$$\begin{aligned} \frac{pV}{k_B T} &= \left\langle N - \frac{1}{\nu k_B T} \sum_{i < j} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{\nabla}_i u(\vec{r}_i, \Omega_i; \vec{r}_j, \Omega_j) \right\rangle \\ &= \langle N \rangle - \frac{1}{2\nu k_B T} \iint n^{(2)}(\vec{r}_1, \Omega_1; \vec{r}_2, \Omega_2) \\ &(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \vec{\nabla}_1 u(\vec{r}_1, \Omega_1; \vec{r}_2, \Omega_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (28) \end{aligned}$$

veya,

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= \rho - \frac{\rho^2}{2\nu k_B T} \\ &\iint (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \vec{\nabla}_2 u(\vec{r}_1, \Omega_1; \vec{r}_2, \Omega_2) \\ &g(\vec{r}_{12}, \Omega_1, \Omega_2) d\vec{r}_2 d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (29) \end{aligned}$$

formlarına gelir. Küresel potansiyel için ,

$$\frac{p}{k_B T} = \rho - \frac{\rho^2}{2\nu k_B T} \int r u'(r) g(r) d\vec{r} \quad (30)$$

ifadesi şeklindedir.

$r < d$ için ∞ ve diğer durumlarda 0 olan katı küre potansiyel için üç boyutta bu denklem ,

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= \rho + \frac{\rho^2}{6} 4\pi \int_0^\infty \frac{d}{dr} [\exp(-\beta u(r))] r^3 y(r) dr \\ &= \rho + \frac{2\pi}{3} d^3 \rho^2 y(d) \quad (31) \end{aligned}$$

burada $y = g(r) \exp[-\beta u(r)]$ devamlı fonk-siyon, ikinci terim $\exp\{-\beta u(r)\}$, $(r-d)$ nin bir birim basamak fonksiyonu ve onun türevi bir δ fonksiyonudur. İki boyutta bu karşılaştırma sonucu,

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + \frac{\pi d^2}{2} \rho^2 y(d) \quad (32)$$

ifadesi şeklindedir. (31) ve (32) denklemleri $y(d)$ yerine $g(r)$ ile sık yazılan denklemlerdir.

SONUÇLAR

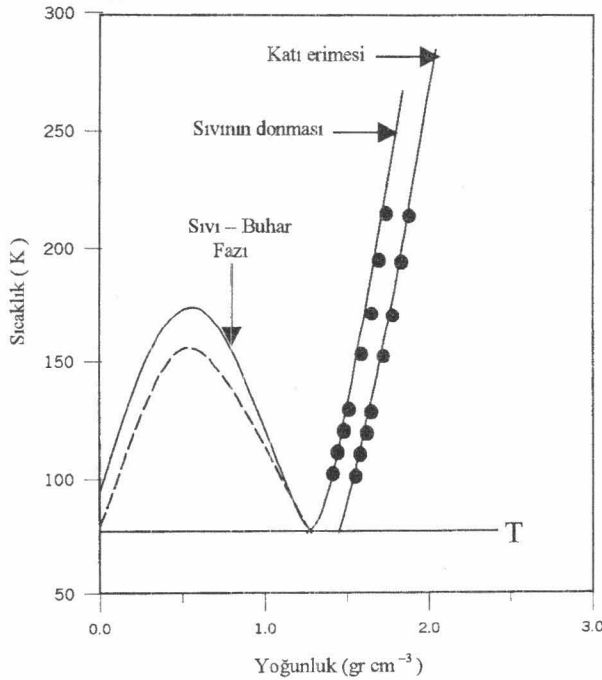
Burada akışkanın dikkate değer yararlı korelasyon özellikleri karşılaştırmalı prensipler tayinine uygundur. Sadece uzunluk ve enerji ölçüm faktörlerinde farklılaşma olduğunda, birçok madde aynı formda potansiyel fonksiyonuna sahipse ve uygun birimlerde ifade edildiğinde onların özellikleri benzerdir ana düşüncesini verir. Bu konuda iyi bir tartışma Scott tarafından verilmiştir[11]. Bunlar uzun yıllar önce Pitzer tarafından istatistiksel mekanikten türetilmiştir[12].

Aynı genel formun potansiyel fonksiyonlarına sahip birçok maddeler ($\lambda = 1,2,3\dots$) farz edelim. Bu durum enerjisi,

$$U_N(\vec{r}, \Omega) = \varepsilon_\lambda U_N^*(\vec{r} / \sigma_\lambda, \alpha_\lambda, \beta_\lambda, \dots) \quad (33)$$

formunda bulunur. Burada ε_λ ve σ_λ sırasıyla enerji ve uzunluğun boyutsal sabitleri ve boyutlarıdır. $\alpha_\lambda, \beta_\lambda$ boyutsuzluk parametreleridir. Burdan bölüşüm fonksiyonu için ifadelerdeki değişken değişimi tanımlanabilir, örneğin indirgenmiş yoğunluk, $\rho^* = (N\sigma_\lambda^3 / V)$ indirgenmiş sıcaklık $T^* = k_B T / (\varepsilon_\lambda)$ ve boyutsuzluk parametreleri $\alpha_\lambda, \beta_\lambda$ için $pV / Nk_B T$ evrensel fonksiyondur. Bu prensiplerin ve onun ifade-leri tam olarak Pitzer ve Brewer, Lewis ve Randall tarafından verilmiştir [13].

Şekil 1'de 6-12 akışkanları için faz diyagramı görülmektedir.

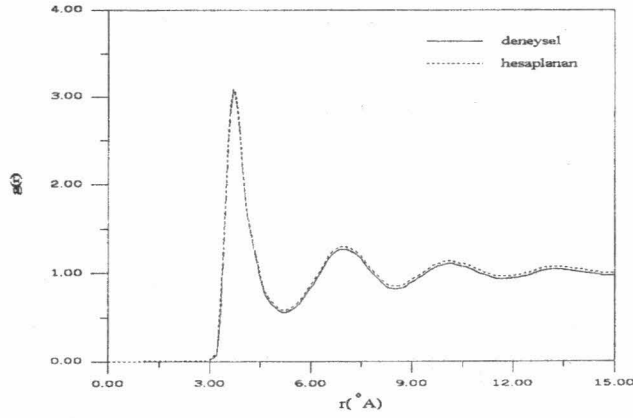


Şekil 1. 6 – 12 akışkanı (düz çizgiler) ve Argon için (kesikli çizgiler ve noktalar)

Grafikte görülen koyu çizgiler Hansen ve Verlet tarafından hesaplanmıştır[14]. Kesikli çizgiler ve koyu daireler ise Argonun faz diyagramını göstermektedir. Bu karşılaştırmada $\varepsilon / k = 119,8^0 K$

ve $\sigma = 3,405^0 A$ 'dur. Sıradan sıvı fazlar için mükemmel nitel anlamlar iyi bir şekilde bilinirse, bu bizi tamamen nicel tahminlere götürebilir.

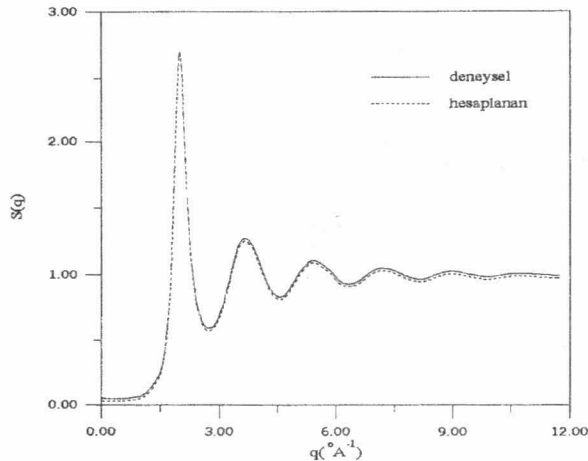
Sıvılar teorisi ile ilgili genel durumda, sıvıların yapılarını ve termodinamik özelliklerini belirleyen faktörlerle ilgili iyi bir kavrayış vardır. Dağılım fonksiyonları için elimizde bulunan Percus-Yevick gibi denklemler mükemmel nitel ve ortalama nicel sonuçlar vermektedir. Argon için hesaplanan RDF, nötron difraksiyonu ile hesaplanan deneysel değerlerle karşılaştırmalı olarak şekil 2 'de verilmektedir.



Şekil 2. Sıvı argon için deneysel ve hesaplanan radyal dağılım fonksiyonları

Bu fonksiyon kapalılık şartı altında ve onun üçlü noktasında nötron kırınımından hesaplanmıştır[15]. Şekilden de görüldüğü gibi deneysel ve hesaplanan değerler büyük bir uyum içindedir.

Yine Argon için hesaplanan statik yapı faktörleri, deneysel değerlerle karşılaştırmalı olarak şekil 3 'de verilmektedir. RDF'nun Fourier dönüşümü alınarak hesaplanan değerler, deneysel değerle iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Sıvı Argon için deneysel ve hesaplanan sıvı yapı faktörleri

Karışık teoriler ve bilgisayar simülasyonları sayesinde doğru tahminler yapabilmekteyiz. Percus-Yevick

Karışık teoriler ve bilgisayar simülasyonları sayesinde doğru tahminler yapabilmekteyiz. Percus-Yevick teorisi gibi teorileri geliştirecek olanaklar vardır. Küresel olmayan moleküller için elektrolitler, sıvı metaller ve kuantum sıvılar vs. gibi yapılacak daha çok iş vardır. Ayrıca bu çalışmada, gaz-sıvı ara yüzeyinin açık bir tartışması ile sıvının yüzey gerilim teorisi hakkında bilgi verildi. Bundan sonraki çalışmalarda sırasıyla moleküller arası kuvvetler ve bilgisayar simülasyonları detayla incelenecektir. Simülasyonlar Monte Carlo (MC) ve Moleküler Dinamik (MD) metodlarıdır. Bu metodlar yeterli gerçek potansiyel enerji fonksiyonları kullanılarak, deneysel değerler ile mükemmel uyum verir. Bundan dolayı bu simülasyon sonuçlarına deneysel sonuçlar gözüyle bakılabilir. Yine basit potansiyel modelleri için diğer teorik model sonuçlarını, simülasyon metodları ile test etmek uygun olacaktır. Bu durumda potansiyel fonksiyonlarının yeterli veya yetersiz olması ile ilgili belirsizlik aşılabılır. Burada vurgulanması gereken nokta, bu işlemin savunabilirliği simülasyon metodlarının deneysel doğrulaması ve statik mekanik prensipler üzerine kurulmasından geçmektedir. Sonuç olarak, simülasyonların sağladığı bilgi ve uyarıcı noktalar olmasaydı, sıvıların teorisi çok daha yavaş gelişebilirdi[16].

KAYNAKLAR

- [1] STEFEN M.J., STRALEY J.P., Physics of Liquid Crystals, Rev. Mod.Phys. 46, 617, 1974.
- [2] KHAJIL T., The Transport and Thermodynamical Properties of Liquid Metals, Ph.D. Thesis, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 1988.
- [3] DALGIÇ S., Atomlararası Potansiyeller ve Sıvı Metallerin Yapısı, Doktora Tezi, T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne 1992.
- [4] DALGIÇ S., Sıvı Metallerin Termodinamik Özellikleri, Doktora Tezi, T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne 1992.
- [5] BORN M., OPPENHEIMER J.R., General Chemistry Online: FAQ, Atoms, Elements and Ions, Ann. Phys. (Leipzig), 84, 457, 1927.
- [6] BAXTER R.J., in Physical Chemistry- an Advanced Treatise: Liquid State, edited by EYRING H., HENDERSON D., JOST W., Academic Press, New York, Vol.8A, Chap.4, 1971.
- [7] KITTEL C., Elementary Statistical Physics, Wiley, New York, 1958.
- [8] LANDAU L.D., LIFSHITZ E.M., Statistical Physics, Addison-Wesley, Reading Mass., 2 nd edition, 1969.
- [9] HANSEN J.P., Mc DONALD I.R., Theory of Simple Liquids, Wiley New York, 1971.
- [10] ORNSTEIN L.S., ZERNIKE F., Solution an Arbitrary Function of Time, Proc. Acad. Sci., Amsterdam 17, 793, 1914.
- [11] SCOTT R.L., in Physical Chemistry- an Advanced Treatise: Liquid State, edited by EYRING H., HENDERSON D., JOST W., Academic Press, New York, Vol. 8A, Chap.1, 1971.
- [12] PITZER K.S., Corresponding States for Perfect Liquid Reported Values, J. Chem. Phys. 7, 583, 1939.
- [13] LEWIS G.N., RANDALL M., Thermodynamics, McGraw-Hill, New York., 2 nd edition, revised by PITZER K.S. BREWER L., 1961.
- [14] VERLET L., WEIS J.J., Equilibrium Theory of Simple Liquids, Phys. Rev. 184, 151, 1969.
- [15] YARNELL J.L., KARTZ M.J., WENZEL R.G., KOENING S.H., Structure Factor and Radial Distribution Function for Liquid Argon at 85., Phys. Rev. A7, 2130, 1973.
- [16] BARKER J.A., HENDERSON D., What is Liquids?, Rev. Mod. Phys. 48, 587, 1976.