

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEOREMİ İLE SIVI HAL
TEORİLERİNİN ELDE EDİLMESİ**

Fizikçi Sibel VELİOĞLU

**FBE Fizik Anabilim Dalı' nda Hazırlanan
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. SIVI HAL FİZİĞİNE GİRİŞ.....	1
2. KANONİK TOPLULUK	3
2.1 Büyük Kanonik Topluluk.....	8
2.2 Parçacık Yoğunluğu ve Dağılım Fonksiyonu.....	11
2.3 Büyük Kanonik Topluluk için Parçacık Yoğunluğu	14
3. SIVILARIN STATİK ÖZELLİKLERİ:TERMODİNAMİK ve YAPISAL ÖZELLİKLER. 17	
3.1 Harici Alanda ki Sıvı.....	17
3.2 Fonksiyoneller ve Fonksiyonel Türevler	20
3.3 Büyük Potansiyelin Fonksiyonel Türevleri	24
3.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	26
3.5 Direk Korelasyon Fonksiyonu ve Ornstein-Zernike İntegral Denklemi.....	28
3.6 Yoğunluk Tepki Fonksiyonu	33
4. SIVILARIN İNTEGRAL DENKLEM TEORİLERİ	37
4.1 Giriş	37
4.2 KW ve BGY Yaklaşımı	37
4.3 HNC Yaklaşımı	38
4.4 PY Yaklaşımı.....	38
4.5 Yumuşak-Merkez MSA	39
4.6 MSA	39
4.7 Çok Bileşenli Sistem	40
4.8 Tam Yaklaşım ve Köprü Fonksiyonları.....	41
4.9 MHNC Yaklaşımı.....	41
4.10 VMHNC Yaklaşımı	42

4.11 Koordinasyon Sayısının Belirlenmesi	42
5. TARTIŞMALAR	44
EKLER.....	46
Ek1-Tezdeki Bazı Denklemlerin Çözümleri.....	46
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ.....	53

SİMGE LİSTESİ

B	Mikroskopik değişken
$B_{\alpha\beta}(r)$	Köprü fonksiyonu
$c^{(n)}(r^n)$	Direk korelasyon fonksiyonu
$f^{[N]}$	Faz-uzay olasılık yoğunluğu
$f^{(n)}$	Faz-uzay dağılım fonksiyonu
F	Helmholtz serbest enerjisi
$g(r)$	Dağılım fonksiyonu
G	Gibbs serbest enerjisi
h	Plank sabiti
$h^{(2)}(r_1, r_2)$	Çift korelasyon fonksiyonu
$H^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$	Yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonu
k	Dalga sayısı
K	Kinetik enerji
m	Kütle
N	Parçacık sayısı
$n(r)$	Mikroskopik yoğunluk ortalaması
p	Momentum
P	Basınç
q	Tek parçacık geçiş bölüşüm fonksiyonu
Q_N	Kanonik bölüşüm fonksiyonu
r	Konum
S	Entropi
$S(k)$	Statik yapı faktörü
t	Zaman
T	Sıcaklık
U	İç enerji
V	Hacim
V_N	N parçacıklı sistemin toplam potansiyel enerjisi
z	Uçarılık
Z_N	Konfigürasyon integrali
ρ	Parçacık yoğunluğu
ρ_i	Başlangıç durum yoğunluğu
ρ_b	Değişmez yoğunluk
$\mathcal{H}$	Hamiltoniyen
ϕ	Harici potansiyel
μ	Kimyasal potansiyel
λ	de Broglie dalga boyu
Δ_N	İzotermal-izobarik bölüşüm fonksiyonu
$\mathcal{F}$	Serbest enerji
Ω	Büyük potansiyel
Ξ	Büyük bölüşüm fonksiyonu
ε	Parçacık enerjisi
χ	Sıkıştırılabilirlik

$\psi(r)$	Öz kimyasal potansiyel
α	Çiftleşme parametresi
η	Doluluk oranı
ϕ_{corr}	Korelasyon serbest enerjisi
βP	Ters hacim

KISALTMA LİSTESİ

DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
OZ	Ornstein-Zernike
RPA	Random-Phase Approximation
KW	Kirkwood
BGY	Born-Green-Yvon
PY	Percus-Yevick
MSA	Ortalama Küresel Yaklaşım
SMSA	Yumuşak Merkez Ortalama Küresel Yaklaşım
HNC	Hypernetted Chain
MHNC	Modified Hypernetted Chain
VHMNC	Variational Modified Hypernetted Chain

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Üçlü nokta yakınlarındaki sıvı argonun, nötron dağılım deneylerinden elde edilen radyal dağılım fonksiyonu. (Hansen, 2006).....	14
Şekil 3.1	Düşük sıcaklıkta Lennard-Jones sıvısı için Monte Carlo hesaplamalarından elde edilen çift fonksiyon $h(r)$ (kesikli çizgi) ve $c(r)$ (sürekli çizgi). (Hansen,2006).....	29
Şekil 3.2	Normal erime sıcaklığı yakınlarındaki sıvı sodyumun yapı faktörü. Noktalar,deneysel olarak x-ışın saçılması sonuçlarından elde edilmiştir. Eğri ise, aynı termodinamik şartlar altında ki r^{-4} potansiyeli için Monte Carlo hesaplamalarından elde edilmiştir. (Hansen, 2006).....	33

ÖNSÖZ

Tezimin danışmanlığını üstlenen ve yardımlarını ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Çetin Taşseven' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca hep yanımda olan ve benden maddi manevi desteğini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

ÖZET

Bu tezde yapılan çalışmaların amacı yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak sıvı hal teorilerinin elde edilmesidir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi sıvı hal fiziğinde temel durum baz alınarak çok bileşenli sistemlerin özellikle atom, molekül ve yoğun fazların yapısını anlamak amacı ile kullanılır. Bu teori ile çoklu elektron sistemlerinin özellikleri fonksiyoneller yardımı ile belirlenir.

Yukarda belirtilen amaç doğrultusunda ikinci bölümde kanonik ve büyük kanonik topluluk tanımlandı. Büyük kanonik topluluğun parçacık dağılım fonksiyonuna ait yoğunluğun türetilmesi için güzel bir model teşkil ettiği ve homojen olmayan sıvılarda teori geliştirmeye yardımcı olduğu görüldü. Sıvıların statik özelliklerinden termodinamik ve yapısal özellikleri anlatıldı. Üçüncü bölümde harici alandaki sıvının davranışı, fonksiyonel ve fonksiyonel türevler, büyük potansiyelin fonksiyonel türevleri incelendi. Daha sonra serbest enerji, parçacık yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazıldı ve buradan DFT geliştirildi. DFT direk olarak bölüşüm fonksiyonuna odaklandığından korelasyon fonksiyonu ve termodinamik fonksiyonlar DFT tarafından daha net bir biçimde belirlendi. Böylece serbest enerji fonksiyoneli için daha doğru yaklaşımlar yapıldı ve bu da daha geniş kapsamda homojen olmayan sıvıların hesaplanmasını sağladı. Son olarak direk korelasyon fonksiyonu ve Ornstein-Zernike integral denklemi ve yoğunluk tepki fonksiyonu anlatıldı. OZ denklemi direk korelasyon fonksiyonunu tanımlamak için kullanılmıştır. Temel olarak iki molekül arasındaki korelasyonun nasıl hesaplanacağını bulmaya yarar. Dördüncü bölümde ise Ornstein Zernike integral denkleminin çözümünde kullanılan integral denklem yaklaşımları incelendi. Born-Green-Yvon yaklaşımı, hypernetted chain yaklaşımı, modified hypernetted chain yaklaşımı, Percus-Yevick yaklaşımı, ortalama küresel yaklaşım, yumuşak merkez ortalama küresel yaklaşım, çok bileşenli sistem, tam yaklaşım ve köprü fonksiyonları, variational hypernetted chain yaklaşımı ve koordinasyon sayısının belirlenmesi incelendi.

Anahtar Kelimeler: Büyük kanonik topluluk, parçacık yoğunluğu, yoğunluk fonksiyonel teorisi, serbest enerji fonksiyoneli, Ornstein Zernike integral denklemi.

ABSTRACT

The aims of this thesis is acquiring liquid phase theories by using density functional theory. Density functional theory is used to understand structure of multicomponent systems and especially atom, molecule and concrete phases according to base state. With this theory, specialities of multi electron systems is determined by functionals.

In the second section, canonical and grand canonical ensemble are defined. It has been understood that grand canonical ensemble is a good model to generate density belonging to particle distribution function and to develop theory of inhomogeneous liquids. Thermodynamic and structural specialities of liquids are explained. In the third section; behavior of liquids in the external field, functionals and functional derivatives and functional derivatives of grand potentials are inspected. Later, free energy is defined as a functional of particle density and from here density functional theory is developed. Corelation function and thermodynamic functions are developed more clearly by density functional theory because of focusing partition function. So, more accurate approximations are made for free energy functionals. In this way, more calculations can be made for inhomogeneous liquids. Lastly, direct corelation function, Ornstein-Zernike integral equation and density response function are explained. Ornstein-Zernike integral equation is used to define direct corelation function. Basically, Ornstein-Zernike integral equation is used to calculate corelation between two particles. In the fourth section, integral equation approximations are inspected to solve Ornstein-Zernike integral equation. Born-Green-Yvon, hypernetted chain, modified hypernetted chain, Percus-Yevick, mean spherical approximation, soft core mean spherical approximation, multicomponent system, exact approximation and bridge functions, variational hypernetted chain approximation and determining coordination number are inspected.

Keywords: Grand canonical ensemble, particle density, density functional theory, free energy functional, Ornstein-Zernike integral equation.

1. SIVI HAL FİZİĞİNE GİRİŞ

Basit olarak bakıldığında maddenin katı, sıvı ve gaz hali vardır. Saçılma deneyleri soğuk katıların keskin Bragg yansımaları verirken, sıvıların ve yoğun gazların keskin olmayan Bragg yansımaları verdiğini göstermiştir. Bu da parçacıklar arasında uzun mesafede sıralı düzenin olmadığını gösterir. (Sıvı ve gazlar için). Sıvılar ve yoğun gazlar arasındaki temel fark yoğunluktur. Denge halinde ve kritik sıcaklığın altında sıvı ve gaz fazları, yoğun faz ve daha az yoğun faz olarak bir arada bulunabilir. Enerji terimi ile maddenin bu üç hali ayırtedilebilir. Sıvı hal için $K_N/V_N \sim 1$, seyreltik (dilute) gaz için $K_N/V_N \gg 1$ ve düşük sıcaklıklı katılar için $K_N/V_N \ll 1$ yazılabilir. K_N ve V_N , N parçacıklı sistemin yaklaşık olarak toplam kinetik ve potansiyel enerjisidir.

Sıvıhal fiziğinin amacı, belirli fazların niçin belirli sıcaklık ve yoğunluk aralığında denge durumunda olduğunu anlamaktır. Ayrıca sıvıhal fiziği denge, yapı ve akışkan fazın dinamik özelliklerini; molekül, atom veya iyonun hacim ve şekliyle olan ilişkisini ve bunlar arasındaki kuvvetlerin doğasını inceler.

N parçacıklı sıvı mikroskobik sistemin, makroskobik tanımını yapabilmek için; $6N$ ($3N$ koordinatlar + $3N$ momentum) boyutlu çiftleşmiş Hamiltoniyen denkleminin çözümü gerekir.

Bu denklem ayrıca, $t = 0$ için başlangıç şartlarını tanımlayan r ve p (konum ve momentum)'yi verir. Pratik olarak böyle bir durumu hesaplamak mümkün değildir. Ancak $N(\sim 10^{23})$ gibi büyük değerler için böyle bir hesaplama yapılabilir.

İstatistiksel mekanik, sistemin mikroskobik özellikleri ile makroskobik gözlenebilen büyüklükleri (sıcaklık, hacim, basınç, vb.) arasında, $6N$ mikroskobik değişkenli bazı fonksiyonların zaman ve topluluk ortalamasını alarak bu güçlüğü halletmeyi amaçlar. İstatistiksel mekanikte, kanonik veya büyük kanonik bölüşüm fonksiyonunun çözümü zordur. Bu çözüm sistemin termodinamik özellikleri ve yapısı hakkında bilgi verir. Kanonik topluluk için sistem V hacminde N sabit sayı içerir. Bu sistemin T mutlak sıcaklıkta çevresi ile termal kontakta olduğu düşünülür. Büyük kanonik toplulukta sistemi sabit parçacık sayılı olarak tanımlamak yerine, parçacıkların değişken olduğunu ve sistemin dışının kimyasal bir potansiyel ile tanımlanan hazne içinde bulunduğu kabul edilir. Sıvının mikroskobik yapısını tanımlayan termodinamik fonksiyonları ve denge dağılım fonksiyonlarını (veya korelasyon fonksiyonları) belirlemek için diyagramatik analiz ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) gibi çeşitli metotlar mevcuttur. Biz bu tezde DFT üzerinde duracağız.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), homojen (klasik ve kuantum olarak) ve homojen olmayan sıvılar arasında bir bağıntı oluşturur. DFT temel olarak, homojen olmayan sıvının serbest enerjisinin, tek parçacık yoğunluğu $\rho(r)$ 'nin fonksiyoneli olarak yazılması ile elde edilir. Serbest enerji fonksiyonelinin tanımlanması, belirli bir sıvının istatistiksel mekanik olarak çözülmesi ile elde edilir. DFT diğer metotlara göre bir çok avantaja sahiptir. Çünkü DFT direk olarak bölüşüm fonksiyonuna odaklanır. Bu durumda korelasyon fonksiyonu ve termodinamik fonksiyonlar DFT tarafından daha net bir biçimde belirlenir. Böylece serbest enerji fonksiyoneli için daha doğru yaklaşımlar yapılır ve bu da daha geniş kapsamda homojen olmayan sıvıların hesaplanmasını sağlar.

DFT ile ilgili formüllerin çoğu 1960'ların başında oluşturuldu. Aynı zamanda güçlü bir yoğunluk fonksiyonel yaklaşımı Kohn ve çalışma arkadaşları tarafından 1964, 1965'de geliştirildi. Bu çalışma homojen olmayan elektron sıvısının temel durumu ile ilgiliydi. Bunlar serbest enerjiyi elektron yoğunluğu $\rho_e(r)$ 'nin fonksiyoneli olarak gösterdiler. Biz bu tezde DFT'nin korelasyon fonksiyonlarının ve çeşitli sıvı hal teorilerinin oluşturulmasında nasıl kolaylık sağladığını inceleyeceğiz.

DFT'nin çeşitli integral denklem teorilerinin elde edilmesinde nasıl kolaylık sağladığını ilerleyen bölümlerde göstereceğiz. Bu integral teorilerinden Ornstein-Zernike (OZ) çok önemlidir. OZ integral denklemi DFT kullanarak sıvıların modern teorisi için bir başlangıç noktası oluşturur. Ayrıca farklı integral denklem teorileri OZ integral denklemini çözmek için kullanılabilir. Bunlara örnek olarak Kirkwood (KW), Born-Green-Yvon (BGY), Percus-Yevick (PY), ortalama küresel yaklaşım (MSA), yumuşak merkez ortalama küresel yaklaşım (SMSA), hypernetted chain (HNC), modified hypernetted chain (MHNC) ve variational modified hypernetted chain (VHMNC). Kirkwood (KW) ve Born-Green-Yvon (BGY) yaklaşımı, olasılık yoğunluğunun bazı parçacık moleküllerinin çiftleşme parametresi ve yardımcı koordinatlarına göre diferansiyeli ile elde edilir.

2. KANONİK TOPLULUK

Bir V hacmi içinde m kütleli, N sayıda özdeş ve küresel parçacıklardan oluşmuş, izole edilmiş makroskobik bir sistem düşünelim. Bu sistem tek bileşenli, tek atomlu gaz veya sıvı olsun. Klasik mekanikte sistemin herhangi bir andaki dinamik hali, $3N$ koordinatı ($\mathbf{r}^N \equiv \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$) ve parçacıkların $3N$ momentumu ($\mathbf{p}^N \equiv \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$) olarak tanımlanır. $6N$ değişkeni, $6N$ boyutlu faz uzayında bir faz noktası tanımlar. $\mathcal{H}$ 'yi sistemin hamiltoniyeli olarak tanımlayalım;

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K_N(\mathbf{p}^N) + V_N(\mathbf{r}^N) + \phi_N(\mathbf{r}^N) \quad (2.1)$$

ve

$$K_N = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \quad (2.2)$$

K_N , kinetik enerjidir. V_N , atomlar arası potansiyel enerjidir. ϕ_N ise harici bir alanda parçacıklar arası etkileşimden kaynaklanan potansiyel enerjidir. Eğer harici bir alan olmasaydı sistem değişmez ve izotropik olurdu. Bu durumda faz noktasının faz yörüngesi boyunca hareketi Hamiltoniyen denklemleri ile tanımlanır;

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.3)$$

Bu denklemler koordinat sistemi üzerinde $6N$ başlangıç koşulu ile çözülür. Faz noktasının yörüngesi tamamen herhangi bir zamanda verilen $\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N$ değerleri ile belirlenir. Bu durumda bir faz noktası, faz uzayında iki farklı yörüngeden geçer.

Şimdi burada topluluk sisteminin faz noktasının dağılımı olan faz-uzay olasılık yoğunluğunu Gibbs formülü ile $f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$ şeklinde ifade edelim. $f^{[N]} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ büyüklüğü, mikroskobik haldeki bir fiziksel sistemin t zamanında bulunma olasılığıdır. Faz noktasındaki kayma sonsuz küçüktür ve $6N$ boyutlu faz-uzay elemanı $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ 'dir. Bu tanım, bütün t ' ler için bütün faz uzayı üzerinden integral alınmasını sağlar;

$$\iint f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1 \quad (2.4)$$

Olasılık yoğunluğu koordinatlar ve momentumun fonksiyonlarının ortalama değeri üzerinden hesaplanır.

Bir sistemin bütün faz-uzay olasılık yoğunluklarının tanımlanması gereksiz bir ayrıntılandırma olabilir. Biz normalde sadece n parçacıklı alt kümelerinin davranışını inceleyeceğiz. Bu yüzden n parçacığın dışında kalan $N - n$ sayıdaki parçacık için koordinatlar ve momentum üzerinden alınan $f^{[N]}$, in integrali ihmal edilecektir. Bu durumda kısaltılmış faz-uzay dağılım fonksiyonunu $f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n; t)$ elde ederiz.

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n; t) = \frac{N!}{(N-n)!} \iint f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^{(N-n)} d\mathbf{p}^{(N-n)} \quad (2.5)$$

Burada $\mathbf{r}^n \equiv \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ ve $\mathbf{r}^{(N-n)} \equiv \mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N$, vb. olur. $f^{(n)} d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n$ büyüklüğü, n parçacığın alt kümelerinin, t zamanında kısaltılmış faz-uzay elemanı $d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n$ içinde bulunma olasılığını verir. Bu olasılık geriye kalan parçacıkların koordinat ve momentumlarından bağımsızdır. $N!/(N-n)!$ ifadesi ise n boyutlu parçacıkların alt kümelerini seçme yollarının sayısını verir.

Şimdi yukarıda verilen bilgiler ışığında bir kanonik topluluğu inceleyelim. Kanonik topluluk; aynı N, V ve T değerleri ile karakterize olan sistemlerin toplamıdır. N sistemdeki parçacık sayısı, V sistemin hacmini, T ise sistemin bulunduğu sıcaklığı ifade eder. Bu sistemlerin bir ısı banyosuna konulduğunu ve denge sıcaklığına ulaştığını düşünelim. Özdeş olan bu sistemlerin denge olasılık yoğunluğu şu şekildedir;

$$f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\exp(-\beta \mathcal{H})}{Q_N} \quad (2.6)$$

h , plank sabitidir. Q_N ise kanonik bölüşüm fonksiyonudur ve şu şekilde tanımlanır;

$$Q_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint \exp(-\beta \mathcal{H}) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.7)$$

Burada $1/h^{3N}$ faktörü, hem $f_0^{[N]} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ hem de Q_N 'nin hesabında kullanılır. $1/h^{3N}$ boyutsuzdur ve kuantum istatistiksel mekaniğe göre süreklidir. $N!$ ile bölünme ise mikroskobik durumların doğru bir biçimde hesaplanmasını sağlar.

N, V ve T 'nin birbirinden bağımsız olduğu durum için termodinamik potansiyel, Helmholtz serbest enerjisi (F) olarak tanımlanır;

$$F = U - TS \quad (2.8)$$

U iç enerji, S ise entropidir. Denge durumu için “potansiyel” teriminin anlamı şudur; herhangi bir denge durumunda F minimumdur. İstatistiksel mekanik ve termodinamik arasındaki bağ, termodinamik potansiyel ve bölüşüm fonksiyonu ile kurulur;

$$F = -k_B T \ln Q_N \quad (2.9)$$

Şimdi harici bir alan olmadığını ve sistemin homojen olduğunu düşünelim. İç enerjideki değişim N, V, S ’nin sonsuz küçük değişimleri ile sağlanır.

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (2.10)$$

μ , kimyasal potansiyeldir.

$$U = TS - PV + \mu N \quad (2.11)$$

(2.8) ve (2.10)’un kombinasyonundan F ’deki sonsuz küçük değişim şöyledir;

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (2.12)$$

F fonksiyonuna ait değişkenler N, V, T ’dir. Bütün termodinamik fonksiyonlar F ’in bu değişkenlere göre türevinden elde edilir;

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (2.13)$$

ve

$$U = F + TS = \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)}\right)_{V,N} \quad (2.14)$$

Bu durumda termodinamik iç enerji için verilen $U \equiv \langle \mathcal{H} \rangle_e = \iint \mathcal{H} f_0^{[N]} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ ifade ve (2.6)’yı kullanarak şu yazılabilir;

$$U = \frac{1}{h^{3N} N! Q_N} \iint \mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H}) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = -\left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta}\right)_V \quad (2.15)$$

Bu sonuç, (2.9) temel bağıntısı ile beraber düşünüldüğünde (2.14) termodinamik formülüne eşit olur. Aynı şekilde (2.13)’deki basınç formülü yeniden düzenlenirse şöyle olur;

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (2.16)$$

Eğer hamiltoniyen, (2.1)' deki gibi kinetik ve potansiyel enerji olarak ikiye ayrılırsa (2.7) denkleminde momentum üzerinden alınan integral analitik olarak her bir $3N$ serbestlik derecesi için $2\pi m k_B T^{1/2}$ faktörü üretir. Bu durumda bölüşüm fonksiyonu şöyle olur;

$$Q_N = \frac{1}{N!} \frac{Z_N}{\lambda^{3N}} \quad (2.17)$$

λ , de Broglie dalga boyudur.

$$Z_N = \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^N \quad (2.18)$$

Z_N konfigürasyon integralidir. Eğer $V_N = 0$ olursa

$$Z_N = \int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = V^N \quad (2.19)$$

yazılır. Bu durumda değişmez ideal gaz için bölüşüm fonksiyonu şöyle olur;

$$Q_N^{id} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} = \frac{q^N}{N!} \quad (2.20)$$

$q = V/\lambda^3$, tek parçacık geçiş bölüşüm fonksiyonudur.

Eğer $\ln N!$ için Stirling yaklaşımı kullanılırsa Helmholtz serbest enerjisi,

$$\frac{F^{id}}{N} = k_B T (\ln \lambda^3 \rho - 1) \quad (2.21)$$

olarak ifade edilebilir.

Kimyasal potansiyel ise,

$$\mu^{id} = k_B T \ln \lambda^3 \rho \quad (2.22)$$

olur.

Birbiri ile etkileşimli parçacıklardan oluşan sisteminin bölüşüm fonksiyonu ise,

$$Q_N = Q_N^{id} \frac{Z_N}{V^N} \quad (2.23)$$

olarak yazılır.

Daha sonra her iki tarafında logaritması alınırsa, Helmholtz serbest enerjisi doğal olarak “ideal” ve “artık” olmak üzere iki kısma ayrılır;

$$F = F^{id} + F^{ex} \quad (2.24)$$

F^{id} , (2.21)' de verildi. Artık kısım ise şöyledir;

$$F^{ex} = -k_B T \ln \frac{Z_N}{V^N} \quad (2.25)$$

Artık kısım serbest enerjiye katkıda bulunur ve parçacıklar arası etkileşimden kaynaklanır. Eğer sıvı homojen değil ise harici potansiyelden de bu terime bir katkı gelir. Aynı şekilde iç enerjide şu şekilde yazılır;

$$U = U^{id} + U^{ex} \quad (2.26)$$

$$U^{id} = 3Nk_B T/2 \quad (2.27)$$

$$U^{ex} = \langle V_N \rangle = \frac{1}{Z_N} \int V_N \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^N \quad (2.28)$$

Bu denklemin (2.15)' e göre daha kolay olmasının nedeni V_N ' in sadece parçacık koordinatlarının fonksiyonu olmasıdır. Momentumlar üzerinden integraller ihmal edilmiştir.

İzotermal-izobarik toplulukta basınç hacimden daha kullanışlı bir sabittir. N, P, T ile karakterize olunan sistemin termodinamik potansiyeli Gibbs serbest enerji olarak şu şekilde tanımlanır;

$$G = F + PV \quad (2.29)$$

G ' nin çeşitli değişkenlerine göre türevlerinden başka durum fonksiyonları elde edilir. G ' nin istatistiksel mekanik ile bağıntısı şöyledir;

$$G = -k_B T \ln \Delta_N \quad (2.30)$$

Δ_N , izotermal-izobarik bölüşüm fonksiyonudur. (Kanonik bölüşüm fonksiyonunun Laplace transformu)

$$\begin{aligned} \Delta_N &= \frac{\beta P}{h^{3N} N!} \int_0^\infty dV \iint \exp[-\beta(\mathcal{H} + PV)] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \\ &= \beta P \int_0^\infty \exp(-\beta PV) Q_N dV \end{aligned} \quad (2.31)$$

βP faktörü, ters hacimdir ve Δ_N 'i boyutsuz yapmak için kullanılır. (2.31) denklemi, $\exp(-\beta PV)$ faktörü ile ortalama V hacmi üzerinden kanonik topluluk ortalamasıdır.

2.1 Büyük Kanonik Topluluk

Biz bu tezde büyük kanonik topluluk üzerinde çalışacağız. Büyük kanonik topluluk, homojen olmayan sıvılara ait problemlerin çözümünde en uygun yoldur. DFT’de iki önemli büyüklük serbest enerji $\mathcal{F}[\rho(r)]$ ve büyük potansiyel $\Omega = [\rho_0(r)]$ ’dir. Bu büyüklükler, parçacık yoğunluğu $\rho(r)$ ’nin fonksiyonelleridir. Biz $\mathcal{F}$ ’nin $\rho(r)$ ’ye göre fonksiyonel türevlerini elde edeceğiz. Ω ’nin harici potansiyele göre fonksiyonel türevi ise ayrıca incelenecektir.

Öncelikle tek bileşenli sistem için denklemler türeteceğiz. Daha sonra aynı işlemi çok bileşenli sisteme uygulayacağız. Şimdi homojen olmayan sıvı parçacıklara ait büyük kanonik topluluğu inceleyelim. Sıvının değişken bir harici potansiyelde bulunduğunu düşünelim.

Şu ana kadar incelediğimiz topluluk, sabit parçacık sayılı değişmez bir sistemdi. Buna “kapalı sistem” de denmektedir. Şimdi ise, parçacık sayısı çevre tarafından değiştirilebilir olan “açık sistem”i ele alalım. Bu sistem aynı zamanda homojen olsun. Açık sistemi karakterize eden termodinamik değişkenler μ, V, T ’dir. Bu durumda termodinamik potansiyel “büyük potansiyel”dir. Büyük potansiyel, Helmholtz serbest enerjisinden şu şekilde sağlanır;

$$\Omega = F - N\mu \quad (2.32)$$

Buradan (2.32)’nin diferansiyel formu şu şekilde yazılır;

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (2.33)$$

Termodinamik fonksiyonlar olan S, P ve N ; Ω ’in türevleridir;

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (2.34)$$

Aynı μ, V, T değerlerinin oluşturduğu sistemlerin biraraya gelmesiyle oluşan topluluğa “büyük kanonik topluluk” denir. Büyük kanonik topluluğun faz uzayı, N ’in değişen değerlerine karşılık gelen faz uzaylarının toplamıdır. T ve μ değerleri, ısı banyosu ile sistemlerin denge durumuna gelmesi sağlanarak sabitlenir. Bu durumda topluluğun olasılık yoğunluğu, N ’nin ve ayrıca faz uzay değişkenleri olan $\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N$ ’in fonksiyonudur;

$$f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) = \frac{\exp[-\beta(\mathcal{H} - N\mu)]}{\Xi} \quad (2.35)$$

Buradaki Ξ ifadesi, “büyük bölüşüm fonksiyonu”dur ve şu şekilde yazılır;

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(N\beta\mu)}{h^{3N}N!} \iint \exp(-\beta\mathcal{H}) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N \quad (2.36)$$

Ayrıca z , “uçarıklık”ı ifade eder ve şu şekilde yazılır;

$$z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\lambda^3} \quad (2.37)$$

(2.35)’ in tanımını f_0 ’ ın aşağıdaki gibi normalize edilmesini sağlar;

$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}N!} \iint f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1 \quad (2.38)$$

Mikroskopik değişken $B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ ’ in topluluk ortalaması şu şekildedir;

$$\langle B \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}N!} \iint B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.39)$$

Bu durumda termodinamik ile olan bağ aşağıdaki şekilde sağlanır;

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi \quad (2.40)$$

(2.22) denklemi, değişmez ve ideal bir gaz için $z = \rho$ olduğunu gösterir. Bu durumda (2.36) denklemi şöyle olur;

$$\Xi^{id} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\rho^N V^N}{N!} = \exp(\rho V) \quad (2.41)$$

Bir topluluğa ait dengedeki bir sistemin olasılığı olan $p(N)$, N parçacık içerir ve aşağıdaki gibi yazılır;

$$p(N) = \frac{1}{h^{3N}N!} \iint f_0 d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \frac{z^N}{\Xi N!} Z_N \quad (2.42)$$

Sistemdeki ortalama parçacık sayısı ise şöyledir;

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N p(N) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N}{N!} Z_N = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z} \quad (2.43)$$

Bu denklemde (2.34)’ e karşılık gelir.

(2.6) ve (2.35) tanımları, (2.42) ile beraber düşünüldüğünde dengedeki kanonik ve büyük kanonik topluluk için olasılık yoğunluğu aşağıdaki bağıntı ile ilgilidir;

$$\frac{1}{h^{3N}N!} f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) = p(N) f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (2.44)$$

Herhangi bir mikroskobik değişkenin büyük kanonik topluluk ortalaması, kanonik topluluk içindeki benzer değişkenlerin ortalamasının ağırlıklı toplamıdır. (2.44)' de ağırlık faktörü, N parçacık içeren sistemin olasılığı olan $p(N)$ ' dir.

Büyük kanonik topluluğun sabit bir parametre olmasının önemi dışında, kimyasal potansiyel bir kanonik topluluk ortalaması olarak açıklanabilir. Bu sonuç, kimyasal potansiyele daha farklı bir açıdan bakmayı sağlar.

(2.13) ve (2.25)' den şu denklem sağlanır;

$$\mu^{ex} = F^{ex}(N + 1, V, T) - F^{ex}(N, V, T) = k_B T \ln \frac{Z_N}{Z_{N+1}} \quad (2.45)$$

$$\frac{Z_N}{Z_{N+1}} = \exp(\beta \mu^{ex}) \text{ şeklindedir.}$$

Z_N, Z_{N+1} ; N veya $(N + 1)$ parçacık içeren sistemin konfigürasyon integralidir. Z_{N+1}/Z_N oranı şudur;

$$\frac{Z_{N+1}}{Z_N} = \frac{\int \exp[-\beta V_{N+1}(\mathbf{r}^{N+1})] d\mathbf{r}^{N+1}}{\int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N} \quad (2.46)$$

Eğer $(N + 1)$ parçacıklı sistemin toplam potansiyel enerjisi aşağıdaki gibi yazılırsa,

$$V_{N+1}(\mathbf{r}^{N+1}) = V_N(\mathbf{r}^N) + \varepsilon \quad (2.47)$$

(2.46) denklemi aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir;

$$\frac{Z_{N+1}}{Z_N} = \frac{\int \exp(-\beta \varepsilon) \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{N+1}}{\int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N} \quad (2.48)$$

ε birbiri ile etkileşimli $(N + 1)$ parçacığın enerjisidir.

Eğer sistem değişmez ise, $\mathbf{r}_{N+1}$ geriye kalan N konum vektörü için merkez olarak alınır ve $\mathbf{r}_{N+1}$ üzerinden integral alınır. Bu bir V faktörü üretir ve (2.48) aşağıdaki gibi olur;

$$\frac{Z_{N+1}}{Z_N} = \frac{V \int \exp(-\beta \varepsilon) \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^N}{\int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^N} = V \langle \exp(-\beta \varepsilon) \rangle \quad (2.49)$$

Parantez içleri N parçacıklı sistem için bir kanonik topluluk ortalaması gösterir. (2.49)' un (2.45)' te yerine konması ile şu elde edilir;

$$\mu^{ex} = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta \varepsilon) \rangle \quad (2.50)$$

Bununla beraber artık kimyasal potansiyel, sistem içine rastgele giren bir test parçacığının ortalama Boltzmann faktörünün logaritması ile orantısaldır.

(2.50) denklemi, katı küresel sistem için özel bir anlama sahiptir. Test katı küreselinin sisteme sokulmasının iki sonucu vardır. Bunlardan biri, eklenen kürenin ortamda mevcut olan küre veya kürelerle üst üste gelmesidir. Bu durumda ε sonsuzdur ve (2.50)'deki Boltzmann faktörü sıfırdır. Eğer üst üste gelme yok ise bu durumda $\varepsilon = 0$ olur ve Boltzmann faktörü birim değeri alır. Bu durumda artık kimyasal potansiyel aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\mu^{ex} = -k_B T \ln p_0 \quad (2.51)$$

p_0 , sistemde rastgele seçilen bir noktaya sokulan katı kürenin üst üste gelme olmadığı durumdaki olasılığıdır.

2.2 Parçacık Yoğunluğu ve Dağılım Fonksiyonu

2. bölümün girişinde, faz-uzay olasılık yoğunluğunun, kinetik ve potansiyel terimlerinin içine katılması ile ideal ve artık kısımların oluştuğunu gördük. Aynı işlem (2.5)'te tanımlanan faz-uzay dağılım fonksiyonu $f_0^{(n)}$ için de yapılabilir. Şimdi hamiltoniyene dışardan bir alanın etkisinin olmadığını varsayalım. $\mathcal{H} = K_N + V_N$ olsun. K_N bağımsız terimlerin toplamıdır. Sabit N, V, T değerlerinin olduğu bir sistem için $f_0^{[N]}$, (2.6)'da kanonik dağılım olarak verilmiştir. Momentumun her elemanı üzerinden alınan integral $(2\pi m k_B T)^{1/2}$ faktörü üretmiştir.

$$f_0^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) f_M^{(n)}(\mathbf{p}^n) \quad (2.52)$$

$$f_M^{(n)}(\mathbf{p}^n) = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3n/2}} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^n \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}\right) \quad (2.53)$$

$f_M^{(n)}(\mathbf{p}^n)$, n bağımsız Maxwell dağılımıdır. $\rho_N^{(n)}$, dengedeki n parçacık yoğunluğudur.

$$\begin{aligned} \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{h^{3N} N! Q_N} \iint \exp(-\beta \mathcal{H}) d\mathbf{r}^{(N-n)} d\mathbf{p}^N \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^{(N-n)} \end{aligned} \quad (2.54)$$

$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n$ faktörü, n parçacıklı $d\vec{r}^n$ hacim elemanlı sistemin olasılığını bulmaya yarar ve geriye kalan parçacıkların konumlarından ve momentumlarından bağımsızdır. Parçacık yoğunluğu, dengedeki parçacık dağılım fonksiyonu ile ilgilidir. Bu fonksiyon sıvının yapısının

tamamen anlaşılmasını sağlar. Düşük dereceli parçacık dağılım fonksiyonları ve özellikle çift yoğunluk $\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, durum denklemlerinin ve sistemin diğer termodinamik özelliklerinin hesaplanmasını sağlar.

n parçacık yoğunluğu aşağıdaki gibidir;

$$\int \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (2.55)$$

Böylece

$$\int \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.56)$$

olur.

Değişmez bir akışkanın tek parçacık yoğunluğu tüm parçacıklar üzerinden şöyle hesaplanır;

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = N/V = \rho \quad (\text{değişmez akışkan}) \quad (2.57)$$

Değişmez ve ideal bir gaz için (2.19) denkleminde $Z_N = V^N$ olduğunu biliyoruz. Bu durumda çift yoğunluk şöyledir;

$$\rho_N^{(2)} = \rho^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \quad (\text{ideal gaz}) \quad (2.58)$$

$1/N$ teriminin (2.58) içinde yer alması şunu gösterir; sabit parçacıklı bir sistemin $d\vec{r}_1$ hacim elemanında bulunma olasılığı, başka bir parçacığın $d\vec{r}_2$ hacim elemanı içinde bulunma olasılığını verir. Bu da ρ' dan ziyade $(N-1)/V$ oranına eşittir.

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)} \quad (2.59)$$

Homojen bir sistem için yazılan bu denklem aşağıdaki gibi kısaltılabilir;

$$\rho^n g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) \quad (2.60)$$

Parçacık dağılım fonksiyonu bir akışkanın yapısının bütün olasılıklardan sapmalarını verir. Eğer sistem izotropik ise çift dağılım fonksiyonu $g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ 'in fonksiyonudur. Bu radyal dağılım fonksiyonu olarak tanımlanır ve $g(r)$ olarak yazılır. Eğer r , parçacıklar arası potansiyel alanından daha büyükse radyal dağılım fonksiyonu (2.58)'deki ideal gaz limitlerine ulaşır. Bu limit $(1 - 1/N) \approx 1$ olarak tanımlanır.

(2.54)'te verilen parçacık yoğunluğu konum belirleyen δ fonksiyonu yardımı ile de açıklanabilir. δ fonksiyonu şu şekilde tanımlanır;

$$\begin{aligned}\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \rangle &= \frac{1}{Z_N} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}^N \\ &= \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N\end{aligned}\quad (2.61)$$

(2.61)'deki topluluk ortalaması, $\mathbf{r}$ koordinatının fonksiyonudur. Topluluk ortalaması parçacık etiketinden bağımsızdır ve burada 1 olarak alınmıştır. Tüm parçacık etiketleri üzerinden toplam ise bir parçacık için olan sonucun N ile çarpımına eşittir.

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = \langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rangle \quad (2.62)$$

Buda mikroskobik parçacık yoğunluğunun topluluk ortalamasını $\rho(\mathbf{r})$ verir. Benzer olarak iki δ fonksiyonlu terimin ortalaması şöyledir;

$$\begin{aligned}\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) \rangle &= \frac{1}{Z_N} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}^N \\ &= \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N\end{aligned}\quad (2.63)$$

Bu da şunu sağlar;

$$\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \rangle \quad (2.64)$$

Burada $i = j$ terimleri ihmal edilir. Son olarak δ fonksiyonu, radyal dağılım fonksiyonundan şu şekilde elde edilebilir;

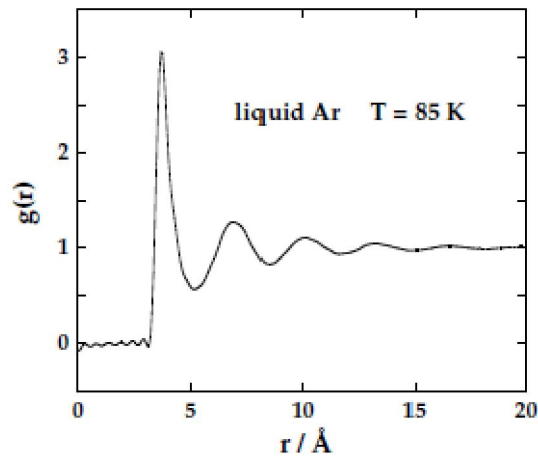
$$= \frac{1}{N} \int \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.65)$$

Eğer sistem hem homojen hemde izotropik ise ifade şu şekilde olur;

$$\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_i) \rangle = \frac{\rho^2}{N} \int g_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \rho g(\mathbf{r}) \quad (2.66)$$

Radyal dağılım fonksiyonu tek atomlu sıvıların fiziğinde önemli bir rol oynar. Bunun için bir çok sebep vardır. Birincisi; $g(\mathbf{r})$ radyasyon dağılım deneylerinden ölçülebilirdir. Şekil 2.1. de bunun ile ilgili bir gösterim mevcuttur. $g(\mathbf{r})$ tek atomlu sıvıyı karakterize eden bütün pikleri gösterir.

Bu pikler büyük r ' lerde birleşmeye eğilimlidir; küçük r ' lerde ise yok olur. Bu, güçlü itici kuvvetlerin bir sonucudur ve küçük parçacık ayrımlarına neden olur. İkinci olarak $g(r)$, sıvının yapısının en azından çift korelasyonlar düzeyinde anlaşılmasını sağlar. $g(r)$, r ile $r + dr$ aralığında ki parçacık sayısının referans bir parçacığa göre ortalamasını $4\pi r^2 \rho g(r) dr$ verir. $g(r)$ ' deki pikler referans parçacık etrafındaki yapıyı gösterir. $4\pi r^2 \rho g(r) dr$ üzerinden integral en yakın komşunun tahmini koordinat sayısını verir. Bu da sıvının yapısının anlaşılması için ölçümler yapılmasını sağlar.



Şekil 2.1 Üçlü nokta yakınlarındaki sıvı argonun, nötron dağılım deneylerinden elde edilen radyal dağılım fonksiyonu. (Hansen, 2006)

2.3 Büyük Kanonik Topluluk için Parçacık Yoğunluğu

Kanonik bir toplulukta çift dağılım fonksiyonu asimptotik davranmaktadır. Bu davranış $(1 - 1/N)$ teriminden kaynaklanmaktadır. N^{-1} terimi termodinamik sınırlarda yok olmaktadır. Eğer bu terimin tüm sistem hacmi üzerinden integrali alınırsa V/N elde edilir. Bu ise genelde ihmal edilemez. Bu durumda büyük kanonik topluluk üzerinde çalışmak gerekir. Çünkü büyük kanonik topluluk, parçacık dağılım fonksiyonuna ait yoğunluğun türetilmesi için güzel bir model sağlar. Daha da genelleştirmek gerekirse homojen olmayan sıvılarda teori geliştirmeye yardımcı olur.

Büyük kanonik toplulukta n -parçacık yoğunluğu, o topluluğa ait eş kanonik toplulukların toplamı ile tanımlanır;

$$\begin{aligned}\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) &= \sum_{N \geq n}^{\infty} p(N) \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^{(N-n)}\end{aligned}\quad (2.67)$$

$p(N)$ terimi (2.42)' de elde edilen olasılıktır. (2.67)' in $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n$ koordinatları üzerinden integrali aşağıdaki gibi normalize edilir;

$$\int \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle \quad (2.68)$$

$$\int \rho^{(1)} d\mathbf{r} = \langle N \rangle \quad (2.69)$$

$$\iint \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \quad (2.70)$$

yazılabilir. Denklem (2.69), homojen sistem içindeki tek parçacık yoğunluğunun aşağıdaki gibi olduğunu gösterir;

$$\rho^1 = \langle N \rangle / V \equiv \rho \text{ (değişmez sıvı)} \quad (2.71)$$

Bölüm 2.1' den bildiğimiz gibi homojen ve ideal bir gaz için uçarılık z , ρ ' ya eşittir. (2.67)' deki integralde $V^{(N-n)}$, ye eşittir. Bununla birlikte ideal gazın parçacık yoğunluğu;

$$\rho^{(n)} = \rho^n \quad (2.72)$$

Büyük kanonik n -parçacık yoğunluğu ve buna karşılık gelen dağılım fonksiyonu, kanonik toplulukta olduğu gibidir;

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho^{(1)}(\mathbf{r}_i)} \quad (2.73)$$

Eğer sistem homojen ise $\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ yazılabilir. Şimdi bütün n 'ler için $\vec{r}_n \rightarrow \infty$ (gaz durumu) ve $g^{(n)}(\mathbf{r}^n) \rightarrow 1$ olduğunu düşünelim. Tüm parçacık çiftlerinin karşılıklı ayırım için yeterince büyük olduğunu varsayalım. Parçacık için toplam çift korelasyon fonksiyonu şöyledir;

$$h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1 \quad (2.74)$$

$|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \rightarrow \infty$ durumunda bu ifade yok olur. Eğer (2.67) denklemini (2.73) içine yerleştirirsek, değişmez sıvı için n -parçacık dağılım fonksiyonunun z serisine açılımını elde ederiz;

$$\Xi \left(\frac{\rho}{z} \right)^n g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \exp[-\beta V_n(\mathbf{r}^n)] + \mathcal{O}(z) \quad (2.75)$$

Sağ taraftaki ilk terim (2.67)'deki $N = n$ durumudur. $\rho \rightarrow 0$ ve $z \rightarrow 0$ için $\rho/z \rightarrow 1$ ve $\Xi = 1$ olur. Bununla beraber $n = 2$ alırsak radyal dağılım fonksiyonunun düşük yoğunluk limitini buluruz. Bu da çift potansiyelin Boltzmann faktörüne eşittir;

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = \exp[-\beta v(r)] \quad (2.76)$$

(2.62), (2.64) ve (2.66) denklemleri ile sağlanan δ fonksiyonlu $\rho_N^{(1)}(\mathbf{r})$, $\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ve $g(\mathbf{r})$, büyük kanonik topluluk içinde geçerlidir. Diğer bir yandan sıkıştırılabilirlik denklemi, $g(\mathbf{r})$ üzerinden alınan integralle χ_T aracılığı ile sağlanır. Sıkıştırılabilirlik denklemi, sadece büyük kanonik topluluk içinde sağlanabilir. Çünkü, sıkıştırılabilirlik açık bir sistemdeki dalgalanmalar ile ilgilidir. (2.69) ve (2.70)'in normalizasyonu şöyledir;

$$\iint [\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (2.77)$$

Homojen durum için ise şu yazılabilir;

$$1 + \rho \int [g(r) - 1] d\mathbf{r} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \rho k_B T \chi_T \quad (2.78)$$

Enerji ve basınç denklemlerinden farklı olarak bu bağıntının uygulanabilirliği, parçacıklar arası kuvvetlerin ikişerli toplamına dayanmaz. Büyük kanonik topluluk içinde ideal gaz için $g(r) = 1$ tüm $\vec{r}$ 'ler için geçerlidir. (2.78)'deki $\chi_T^{id} = \beta/\rho$ ise ideal gaz durum denkleminin diferansiyelinden elde edilen sonuç ile uyumludur.

3. SIVILARIN STATİK ÖZELLİKLERİ: TERMODİNAMİK ve YAPISAL ÖZELLİKLER

Sıvılar bir hacim içinde homojen olarak dağılırlar. Ancak sıvıyı sınırlandıran duvarın yakınlarında ve diğer fiziksel sınırlarda homojen olarak dağılmazlar ve bu da ortamda farklı fazların bulunmasına neden olur. Sıvılar ile ilgili yapılan çalışmalar başlangıçta homojen sıvılara yönelik olsada zamanla homojen ve homojen olmayan sıvıların davranışının birlikte ele alınması gereği anlaşılmıştır. Şimdiye kadar büyük kanonik topluluk üzerine temellendirilen homojen olmayan sıvılar için genel bir yaklaşım yapıldı. Başlangıç noktası olarak hamiltoniyen denklemi kabul edildi. Bu denklemde parçacıklar arası etkileşim incelenmiş ve harici alan için uzaysal değişkenler kullanılmıştır. Bunun sonucu olarak sistemin geçiş simetrisi bozulmuştur. Homojen sıvılar için harici alanın bittiği yerdeki limitler alınır ve bu yüzden sistemin geçiş simetrisi bozulmaz. Geliştirilecek olan teorinin temelini büyük potansiyel için varyasyon prensibi oluşturur. Bu birbiri ile etkileşimli elektron gazı için türetilen prensibin klasik versiyonudur.

3.1 Harici Alanda ki Sıvı

Bir V hacmi içinde özdeş ve küresel parçacıkların oluşturduğu bir sistem düşünelim. Harici bir $\phi(r)$ potansiyelinin etkisindeki sistemin hamiltoniyeni (2.1)' de tanımlandığı üzere şöyledir;

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K_N(\mathbf{p}^N) + V_N(\mathbf{r}^N) + \phi_N(\mathbf{r}^N) \quad (3.1)$$

Harici alanın mikroskobik parçacık yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ ' yi iki katına çıkardığı kabul edilir. $\rho(\mathbf{r})$, (2.62)' de δ fonksiyonlarının toplamı olarak verilmiştir.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (3.2)$$

Böylece alan etkisiyle oluşan toplam potansiyel enerji şöyle yazılır;

$$\phi_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i) = \int \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.3)$$

$\vec{r}$ noktasındaki ortalama yoğunluk, tek parçacık yoğunluğudur.

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

Köşeli parantez, büyük kanonik topluluk üzerinden ortalamadır. Böylece ϕ_N 'nin ortalama değeri şöyledir;

$$\langle \phi_N \rangle = \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.5)$$

Yerel yoğunluğun ortalama değerine göre olan dalgalanmaları, “yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonu” $H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ olarak tanımlanır.

$$\begin{aligned}
 H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle [\rho(\mathbf{r}) - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle] [\rho(\mathbf{r}') - \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle] \rangle \\
 &= \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \rho^{(1)}(\mathbf{r})\rho^{(1)}(\mathbf{r}') \\
 &= \rho^{(1)}(\mathbf{r})\rho^{(1)}(\mathbf{r}')h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, (2.64)' de büyük kanonik topluluk için tanımlanmıştır. $h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ise (2.74)' de verilen çift korelasyon fonksiyonudur. $H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, yoğunluk korelasyon fonksiyonu $n \geq 2$ için genel olarak (3.7)' deki gibi yazılabilir. Her bir $H^{(n)}$ fonksiyonu, bütün parçacık yoğunluklarının lineer kombinasyonu olarak yazılabilir.

$$H^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \langle [\rho(\mathbf{r}_1) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)] \dots [\rho(\mathbf{r}_n) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_n)] \rangle \tag{3.7}$$

Harici alanın hamiltoniyen ifadesi içine katılması daha önceki tanımlamalarımızda bazı değişiklikler yapılmasını gerektirir. Daha önce büyük potansiyelle ilgili olan, büyük bölüşüm fonksiyonu $\Xi = \exp(-\beta\Omega)$ olarak tanımlanmıştı. Şimdi büyük bölüşüm fonksiyonunu şöyle tanımlayalım;

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \exp(-\beta V_N) (\prod_{i=1}^N \exp[-\beta \phi(r_i)]) d\mathbf{r}^N \tag{3.8}$$

Bu durumda (2.67)' de verilen parçacık yoğunluğu aşağıdaki gibi olur;

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{1}{(N-n)!} \int \exp(-\beta V_N) (\prod_{i=1}^N \exp[-\beta \phi(r_i)]) d\mathbf{r}^{(N-n)} \tag{3.9}$$

Bu durumda (3.8) yeniden şu şekilde yazılır;

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp(-\beta V_N) \left(\prod_{i=1}^N \frac{1}{\lambda^3} \exp[\beta \psi(r_i)] \right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \tag{3.10}$$

Burada $\psi(\mathbf{r})$ şu şekilde tanımlanır;

$$\psi(\mathbf{r}) = \mu - \phi(\mathbf{r}) \tag{3.11}$$

$\psi(\mathbf{r})$, “öz kimyasal potansiyel” olarak adlandırılır.

Sistemin termodinamik tanımlaması içinde, öz kimyasal potansiyel doğal olarak ortaya çıkar. Şimdi $\phi(\mathbf{r})$ ' nin sınırlı bir potansiyel içerdiğini düşünelim. Örnek olarak parçacıklar ve duvarlar

arası etkileşimi verelim. Bu durumda termodinamik değişken V , $\phi(\mathbf{r})$ yerine geçebilir. $\phi(\mathbf{r})$ uzayında tanımlı olan parçacıkların varabileceği hacim ise sonludur. Denge durumunda sonsuz küçük değişimlerden kaynaklanan iç enerji U 'daki değişim şöyledir;

$$\delta U = T\delta S + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mu\delta N \quad (3.12)$$

İntegral büyük fakat sonlu hacim yerine tüm uzay üzerinden alınır. Helmholtz serbest enerjisinin $F = U - TS$ olduğunu hatırlarsak, sonsuz küçük değişimlerden dolayı F 'deki değişim şöyle olur;

$$\delta F = -S\delta T + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mu\delta N \quad (3.13)$$

Bu durumda, (3.11)'dekine benzer şekilde serbest enerjiyi şu şekilde tanımlayabiliriz;

$$\mathcal{F} = F - \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.14)$$

Gerçek serbest enerjideki sonsuz küçük değişimlerden kaynaklanan değişim ise şöyledir;

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{F} &= -S\delta T - \int \delta\rho^{(1)}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mu\delta N \\ &= -S\delta T + \int \delta\rho^{(1)}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Son olarak $\Omega = F - N\mu$ şeklinde tanımlanan büyük potansiyel, $\mathcal{F}$ yardımı ile şu şekilde tanımlanır;

$$\Omega = \mathcal{F} + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N\mu \quad (3.16)$$

Bu denklemin diferansiyelini alacak olursak şöyle olur;

$$\begin{aligned} \delta \Omega &= -S\delta T + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N\delta\mu \\ &= -S\delta T - \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.17)$$

(3.15) ve (3.17)'de gördüğümüz gibi $\mathcal{F}$ ve Ω 'yı T 'nin fonksiyonu, $\rho^{(1)}$ ve ψ 'nin fonksiyoneli olarak almak doğaldır. $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ 'deki değişimin $\mathcal{F}[\rho^{(1)}]$ 'e olan etkisi, $\mathcal{F}$ 'nin $\rho^{(1)}$ 'e göre fonksiyonel türevinin elde edilmesi ile mümkündür.

Gerçek serbest enerji, bir topluluk ortalaması olarak yazılabilir. (2.35)' deki büyük kanonik olasılık yoğunluğu $f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N)$, harici alanın varlığında şu şekilde yazılır;

$$\ln f_0 = \beta\Omega - \beta K_N - \beta V_N - \beta\phi_N + N\beta\mu \quad (3.18)$$

Böylece,

$$\langle K_N + V_N + k_B T \ln f_0 \rangle = \Omega + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \mathcal{F} \quad (3.19)$$

yazılabilir.

Eğer parçacıklar arasında korelasyon yoksa, r noktasında ki öz kimyasal potansiyel (2.22)' deki genel denklem gibidir. Böyle bir kimyasal potansiyele sahip olan sistemdeki parçacıklar birbirleri ile etkileşimde değildir. Eğer yoğunluk ifadesi olan ρ yerine $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ yazılacak olursa homojen olmayan ideal gaz için kimyasal potansiyel şöyle olur;

$$\mu^{id} = k_B T \ln[\lambda^3 \rho^{(1)}(\mathbf{r})] + \phi(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

Sağ taraftaki ilk terim öz kısımdır. Denklem (3.20) tekrar düzenlenirse şöyle olur;

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = z^{id} \exp[-\beta\phi(\mathbf{r})] \quad (3.21)$$

Uçarıklık $z^{id} = \lambda^{-3} \exp(\beta\mu^{id})$, aynı kimyasal potansiyeldeki değişmez gazın yoğunluğuna eşittir. İdeal gazın öz serbest enerjisi saf bir yerel forma sahiptir ve $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ yoğunluklu etkileşimsiz sistemin birim hacim başına serbest enerjisinin r üzerinden integraline eşittir.

$$\mathcal{F}^{id} = k_B T \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) (\ln[\lambda^3 \rho^{(1)}(\mathbf{r})] - 1) d\mathbf{r} \quad (3.22)$$

Bu ifade, değişmez durum için (2.21)' e dönüşür.

3.2 Fonksiyoneller ve Fonksiyonel Türevler

Fonksiyonel, matematiksel bir tanım olan fonksiyonun daha genişletilmiş bir halidir. Fonksiyonun anlamı, n değişkenli uzaydan gerçek veya kompleks sayılara kadar uzanır. Buradaki n , fonksiyonun bağlı olduğu değişkenlerdir. Fonksiyonel ise, buna zıt olarak fonksiyonun bağlı olduğu tüm değerlere bağlıdır. Bu yüzden fonksiyon ve fonksiyonel kavramları birbirinden ayrı ve birbirinin devamı olarak düşünülebilir.

Eğer f fonksiyonu n değişkenli bir fonksiyonsa ve $z \equiv z_1, \dots, z_N$ ise z' deki sonsuz küçük değişimlerden kaynaklanan f' deki değişim şöyle olur;

$$df = f(\mathbf{z} + d\mathbf{z}) - f(\mathbf{z}) = \sum_{i=1}^n A_i(\mathbf{z}) dz_i \quad (3.23)$$

$$A_i(\mathbf{z}) \equiv \frac{\partial f}{\partial z_i} \quad (3.24)$$

Benzer olarak eğer $F, u(x)$ ' in fonksiyoneli ise şu yazılır;

$$\delta F = F[u + \delta u] - F[u] = \int_a^b A[u; x] \delta u(x) dx \quad (3.25)$$

$$A[u; x] \equiv \frac{\delta F}{\delta u(x)} \quad (3.26)$$

Bu fonksiyonel türev u' ya bağlı bir fonksiyonel ve x' e bağlı bir fonksiyondur. F' in $u(x)$ ' e bağlı değişimi x' e bağlı olduğundan (3.25)' teki integral x üzerinden alınır.

Fonksiyonel türev alma kurallarını bazı örneklerle açıklayalım. f' in değişkenli lineer bir fonksiyon olduğunu düşünelim.

$$f(\mathbf{z}) = \sum_{i=1}^n a_i, z_i, \quad df = \sum_{i=1}^n a_i, dz_i \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial f}{\partial z_i} = a_i (\mathbf{z}' \text{ den bağımsız}) \quad (3.28)$$

(3.27)' dekine benzer olarak lineer fonksiyonel şöyle olur;

$$F[u] = \int a(x) u(x) dx, \quad \delta F = \int a(x) \delta u(x) dx \quad (3.29)$$

Eğer (3.25) ile karşılaştırma yapılırsa şu yazılabilir;

$$\frac{\delta F}{\delta u(x)} = a(x) (u' \text{ dan bağımsız}) \quad (3.30)$$

Aynı tipte daha genel bir örnek yapalım.

$$F = \int \dots \int a(x_1, \dots, x_N) u(x_1) u(x_2) \dots u(x_N) dx_1 \dots dx_N \quad (3.31)$$

olsun. $a(x_1, \dots, x_N)$ fonksiyonu $1, \dots, N$ etiketlerinin permütasyonuna göre simetriktr. Daha sonra diferansiyeli

$$\delta F = \int \dots \int a(x_1, \dots, x_N) \delta u(x_1) u(x_2) \dots u(x_N) dx_2 \dots dx_N$$

$$+(N - 1) \quad \text{diğer terimler} \quad (3.32)$$

olarak yazılır.

Sağ taraftaki N terimlerinin hepsi eşdeğerdir. Dolayısıyla F' deki değişim bulmak için herhangi bir terimin N ile çarpılması yeterlidir;

$$\frac{\delta F}{\delta u(x_1)} = N \int \dots \int a(x_1, \dots x_N) u(x_2) \dots u(x_N) dx_1 \dots dx_N \quad (3.33)$$

Şimdi biraz daha zor bir örnek üzerinde duralım. Lineer olmayan bir fonksiyonel çözelim;

$$F[u] = \int u(x) \ln u(x) dx \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} \delta F &= \int [\delta u(x) \ln u(x) + u(x) \delta \ln u(x)] dx \\ &= \int [\ln u(x) + 1] \delta u(x) dx \end{aligned} \quad (3.35)$$

Böylece

$$\frac{\delta F}{\delta u(x)} = \ln u(x) + 1 \quad (3.36)$$

olur. Bu örnek, fonksiyonel türevlerin uygun kurallar ile nasıl sıradan türevlere dönüştüğünü gösterir.

Şimdi özel bir durumu ele alalım.

$$F[u] = u(x') = \int \delta(x - x') u(x) dx \quad (3.37)$$

$$\delta F = \int \delta(x - x') \delta u(x) dx = \delta u(x') \quad (3.38)$$

$$\frac{\delta u(x')}{\delta u(x)} = \delta(x - x') \quad (3.39)$$

Eğer u fonksiyonu iki değişkenli olursa fonksiyonel türevde şu şekilde olur;

$$\delta F = \iint \frac{\delta F}{\delta u(x_1, x_2)} \delta u(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \quad (3.40)$$

İstatistiksel mekaniğin uygulamalarında simetri (3.31)' deki gibi kullanılır. Aşağıda tanımlanan fonksiyonele bakalım;

$$F[u] = \iiint a(x_1, x_2, x_3) u(x_1, x_2) u(x_2, x_3) u(x_3, x_1) dx_1 dx_2 dx_3 \quad (3.41)$$

$a(x_1, x_2, x_3)$; 1,2,3 etiketinin permütasyonuna göre simetriktir. u fonksiyonundaki sonsuz küçük değişimlerden kaynaklanan F ' deki değişim şöyledir;

$$\delta F = \iiint a(x_1, x_2, x_3) \delta u(x_1, x_2) u(x_2, x_3) u(x_3, x_1) dx_1 dx_2 dx_3 + 2 \text{ eşdeğer terim} \quad (3.42)$$

Böylece,

$$\frac{\delta F}{\delta u(x_1, x_2)} = 3 \int a(x_1, x_2, x_3) u(x_2, x_3) u(x_3, x_1) dx_3 \quad (3.43)$$

olur.

Daha yüksek dereceli türevler (3.25)' tekine benzer bir yolla alınır. Özellikle ikinci dereceden türevler aşağıdaki gibi alınır;

$$\delta A[u; x] = \int \frac{\delta A[u; x]}{\delta u(x')} \delta u(x') dx' \quad (3.44)$$

(3.31) fonksiyonelinin 2. dereceden türevi aşağıdaki gibidir;

$$\frac{\delta^2 F}{\delta u(x_1) \delta u(x_2)} = N(N-1) \int \dots \int a(x_1, \dots, x_N) u(x_3) \dots u(x_N) dx_3 \dots dx_N \quad (3.45)$$

Burada F , u ' ya bağlı bir fonksiyonel ve x , x' ' ne bağlı bir fonksiyondur. Bu durumda, bir fonksiyonel olarak $F(u)$ ' nun, u_0 civarında Taylor serisine açılımı şöyle olur;

$$\begin{aligned} F[u] &= F[u_0] + \int \frac{\delta F}{\delta u(x)} \Big|_{u=u_0} [u(x) - u_0(x)] dx \\ &+ \frac{1}{2!} \iint \frac{\delta^2 F}{\delta u(x) \delta u(x')} \Big|_{u=u_0} [u(x) - u_0(x)] [u(x') - u_0(x')] dx dx' \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (3.46)$$

Sonuç olarak, sıradan diferansiyelin zincir kuralının denklemi aşağıdaki gibidir;

$$\frac{\delta F}{\delta u(x)} = \int \frac{\delta F}{\delta v(x')} \frac{\delta v(x')}{\delta u(x)} dx' \quad (3.47)$$

3.3 Büyük Potansiyelin Fonksiyonel Türevleri

Bir önceki konuda açıklanan yöntem, temel potansiyelin türevini almayı sağlar. Bölüm 3.1. de gerçek serbest enerjiyi, tek parçacık yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak görmek gerektiğini belirtmiştik. Bu durumda $\mathcal{F}[\rho^{(1)}]$ fonksiyoneli $\rho^{(1)}$ ' e göre (3.15)' deki gibi değişecektir. Bu durumda fonksiyonel türev aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})} = \psi(\mathbf{r}) \quad (3.48)$$

Türev T ' nin sabit olduğu düşünülerek alınır. Bu durumda gerçek serbest enerji, ideal ve artık olarak iki kısma ayrılır;

$$\mathcal{F}[\rho^{(1)}] = \mathcal{F}^{id}[\rho^{(1)}] + \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}] \quad (3.49)$$

İdeal olan kısım (3.22)' deki gibidir. (3.36) örneği kullanılarak $\mathcal{F}^{id}$ ' in türevi şöyle bulunur;

$$\frac{\delta \mathcal{F}^{id}}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})} = k_B T \ln[\lambda^3 \rho^{(1)}(\mathbf{r})] \quad (3.50)$$

Bu sonuç (3.20) ile uyumludur. Aynı şekilde (3.17)' deki gibi $\Omega = [\psi]$ ' nin ψ ' ye göre fonksiyonel türevi şu şekildedir;

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \psi(\mathbf{r})} = -\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (3.51)$$

Bu sonuçtan veya (3.48)' den yola çıkarak $\Omega = [\psi]$ ve $\mathcal{F}[\rho^{(1)}]$ fonksiyonelleri arasında genelleştirilmiş Legendre dönüşümüne göre bir bağ oluşturulabilir;

$$\Omega[\psi] - \int \psi(\mathbf{r}) \frac{\delta \Omega}{\delta \psi(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \rightarrow \Omega[\psi] + \int \psi[\mathbf{r}] \rho^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \mathcal{F}[\rho^{(1)}] \quad (3.52)$$

$\phi \rightarrow 0$ limitinde; ψ ve $\rho^{(1)}$, μ ve $\langle N \rangle/V$ ile yer değiştirebilir. Bu durumda (3.48) ve (3.51) denklemleri kısalarak standart termodinamik denklemleri verir.

$$\delta F / \delta N = \mu, \delta \Omega / \delta \mu = -N \text{ dir.} \quad (3.53)$$

Ω ve Ξ arasındaki bağıntı (3.51)' den $\ln \Xi$ ' nin türevi alınarak sağlanır. Bu hesaplamamanın sonucu bilinmekle beraber, problemlerin çözümünde kullanılması çok kullanışlı değildir. Bu yüzden yerel uçarılık z^* yi tanımlayalım.

$$z^*(r) = \frac{\exp[\beta\psi(r)]}{\lambda^3} = \exp[-\beta\phi(r)] \quad (3.54)$$

Ayrıca daha kolay bir notasyon sağlamak amacı ile konum vektörü olan $\vec{r}_i$ yerine sadece i yazalım. Bu durumda (3.10)'daki büyük bölüşüm fonksiyonu şöyle yazılır;

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp(-\beta V_N) (\prod_{i=1}^N z^*(i)) d1 \dots dN \quad (3.55)$$

Bu durumda bizim istediğimiz türev şöyle olur;

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \psi(1)} = -k_B T \frac{\delta \ln \Xi}{\delta \psi(1)} = -\frac{z^*(1)}{\Xi} \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} \quad (3.56)$$

(3.56)'daki $N = 0$ için gelecek terim, türev içinde kaybolur. Daha yüksek dereceli türevler için daha genel olan denklem ise aşağıdaki gibidir. Her bir terimin diferansiyeli bir N faktörü üretmektedir.

$$\frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{(N-1)!} \int \dots \int \exp(-\beta V_N) (\prod_{i=2}^N z^*(i)) d2 \dots dN \quad (3.57)$$

(3.9)'daki parçacık yoğunluğu tanımı ile ve (3.56) ve (3.57)'nin kombinasyonundan (3.51) elde edilir. Ξ 'nin daha yüksek dereceli türevleri için ise şu yazılabilir;

$$\rho^{(n)}(1, \dots, n) = \frac{z^*(1) \dots z^*(n)}{\Xi} \frac{\delta^n \Xi}{\delta z^*(1) \dots \delta z^*(n)} \quad (3.58)$$

Bu durumda, büyük bölüşüm fonksiyonunun, parçacık yoğunluğu için üretici fonksiyonel olduğu söylenebilir.

Ω 'nın ψ 'ye göre ikinci dereceden türevi biraz daha zordur.

$$\frac{\delta^2 \Omega}{\delta \psi(1) \delta \psi(2)} = -\beta z^*(2) \frac{\delta}{\delta z^*(2)} \left(\frac{1}{\Xi} z^*(1) \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} \right) \quad (3.59)$$

Parantez içinin diferansiyelinin alınmasından (3.39) örneğinde olduğu gibi $\rho^{(1)}(2)$, $\delta(1,2)$ ve (3.57)'deki gibi $\rho^{(1)}(2)$ terimleri ortaya çıkar. Bu sonuçların kombinasyonundan şu elde edilir;

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2 \Omega}{\delta \psi(1) \delta \psi(2)} &= \beta [\rho^{(1)}(1) \rho^{(1)}(2) - \rho^{(1)}(1) \delta(1,2) - \rho^{(2)}(1,2)] \\ &= -\beta H^{(2)}(1,2) \end{aligned} \quad (3.60)$$

$H^{(2)}(1,2)$, (3.6)' da tanımlanan yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonudur. Eğer (3.59)' u genelleştirecek olursak şöyle yazılabilir;

$$\frac{\delta^n \beta \Omega}{\delta \beta \psi(1) \dots \delta \beta \psi(n)} = -H^{(n)}(1, \dots, n), \quad n \geq 2 \quad (3.61)$$

Sonuç olarak büyük potansiyel, n . dereceden yoğunluk korelasyon fonksiyonu için bir üretici fonksiyoneldir.

3.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Sıcaklık ve öz kimyasal potansiyel, büyük potansiyelin değişkenleridir. Buna rağmen temel değişken olarak $\rho^{(1)}$ 'i almak ψ ' yi almaktan daha kullanışlıdır. (3.9) denklemini $\rho^{(1)}$ ' in ϕ ' nin fonksiyonu olduğunu gösterir. Burada parçacıklar arası potansiyel enerji fonksiyonu V_N ve sabit değerler olan T ve μ , sadece bir harici potansiyelin olduğu durum için hesaplanmıştır. Bu da özel ve kapsamlı bir yoğunluk tanımlamayı gerekli kılmıştır. (2.35)' te tanımlanan büyük kanonik olasılık yoğunluğu f_0 , $\phi(r)$ ' nin bir fonksiyonudur. V_N , T ve μ için verilen herhangi bir büyüklük f_0 tarafından belirlenir. Ayrıca bu büyüklük $\rho^{(1)}$ ' in fonksiyoneli olmak zorundadır ve harici potansiyelden bağımsızdır. Gerçek serbest enerji ($K_N + V_N + k_B T \ln f_0$) (Bkz. (3.19)) olduğundan $\mathcal{F}[\rho^{(1)}]$, $\rho^{(1)}$ 'in fonksiyoneldir.

Sabit, harici bir potansiyel için mikroskobik yoğunluk ortalamasını $n(r)$ olarak kabul edelim. Denge durumu olmasın, $\Omega_\phi[n]$ ' i n 'nin fonksiyoneli olarak tanımlayalım ve harici potansiyel de sabit olsun. Bu durumda şu yazılabilir;

$$\Omega_\phi[n] = \mathcal{F}[n] + \int n(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.62)$$

Denge durumunda $n(r) = \rho^{(1)}(r)$ olur ve Ω_ϕ büyük potansiyele döner;

$$\Omega_\phi[\rho^{(1)}] = \Omega \quad (3.63)$$

(3.62)' in $n(r)$ ' ye göre diferansiyeli şöyledir;

$$\left. \frac{\delta \Omega_\phi}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=\rho^{(1)}} = \left. \frac{\delta \mathcal{F}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=\rho^{(1)}} - \mu + \phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.64)$$

(3.48) nedeniyle sağ taraf sıfır olur. Böylece, Ω_ϕ denge yoğunluğu civarında $n(\mathbf{r})$ değişkenine göre sabit olur;

$$\Omega_\phi[n] \geq \Omega \quad (3.65)$$

(3.65) denklemi sadece $n(\mathbf{r}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r})$ durumunda sağlanır. Diğer bir deyişle Ω_ϕ fonksiyoneli alt bir sınıra sahiptir ve bu da sistemin büyük potansiyeli olarak adlandırılır.

(3.64) ve (3.65) denklemleri yoğunluğun ve homojen olmayan sıvıların büyük potansiyelini bulmak için çeşitli hesaplamalar yapmayı sağlar. Bu teoremin işlevsel olması için serbest enerji fonksiyoneli $\mathcal{F}[n]$ ' in $n(\mathbf{r})$ ' ye bağlı olması gerekir. Çünkü ideal kısım zaten tam olarak biliniyor. Zor olan $F^{ex}[n]$ için uygun bir form bulmaktır. $\rho^{(1)}$ ve Ω için en iyi tahminler $\Omega_\phi[n]$ fonksiyonelinin $n(\mathbf{r})$ ' ye göre minimize edilmesi ile sağlanır. $\Omega_\phi[n]$ gibi bir fonksiyonelin minimize edilmesi, varyasyonlar hesabının temel bir problemidir. Çözüm ise Euler-Lagrange diferansiyel denklemi ile sağlanır. Bu tip denklemlerin sayısal çözümü “yoğunluk fonksiyonel teori” adı altında yapılır. Bu teori, çok geniş bir alanda problemlerin çözümünde kullanılmıştır. Çünkü varyasyonlar hesabının başarılı olması oluşturulan fonksiyonele bağlıdır. $\mathcal{F}$, $\rho^{(1)}$ in fonksiyoneli. Bu, harici potansiyel uygulamaları için çeşitli çözümler sağlar. Fakat öncelikle özel fiziksel durumlar için bazı yaklaşımlar yapalım.

Eğer V_N , çift potansiyellerin toplamı ise F^{ex} için tam bir tanım yapılabilir. Bunun için ise çift yoğunluk kullanılır. Bu durumda büyük bölüşüm fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \dots \int (\prod_{i<j}^N e(i,j)) (\prod_{i=1}^N z^*(i)) d1 \dots dN \quad (3.66)$$

$e(i,j) \equiv \exp[-\beta v(i,j)]$. Sabit T ve ψ değerlerinde, Ω ' in v 'ye göre fonksiyonel türevi şöyle yazılır;

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Omega}{\delta v(1,2)} &= \frac{\delta \ln \Xi}{\delta \ln e(1,2)} = \frac{e(1,2)}{\Xi} \frac{\delta \Xi}{\delta e(1,2)} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{N(N-1)}{2N!} \int \dots \int (\prod_{i<j}^N e(i,j)) (\prod_{i=1}^N z^*(i)) d3 \dots dN \end{aligned} \quad (3.67)$$

Bu denklemde ki $N(N-1)/2$ faktörü eşit terimlerden gelir. (Bkz. (3.42)). (3.9)' daki $\rho^{(n)}$ 'nin tanımını ile karşılaştırma yapılırsa şu yazılabilir;

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \frac{\delta \Omega}{\delta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \quad (3.68)$$

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}]}{\delta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \quad (3.69)$$

Bu durumda çift potansiyel, “referans” kısım $v_0(r, r')$ ve “pertürbasyon” kısmı $w(r, r')$ ’nin toplamı olarak düşünülür. Bu durumda potansiyel şöyle yazılır;

$$v_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \lambda w(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (3.70)$$

Referans potansiyel katı-küresel etkileşimli ve pertürbasyon zayıf olmalı. λ , 0’ dan bire artarken pertürbasyonda dereceli olarak açılır. Sabit tek parçacık yoğunluğu için (3.69)’ un integrali alınırsa ilgili sistemin serbest enerji fonksiyoneli şöyle olur; (İlgili sistem $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ful potansiyeli ile karakterize edilmiştir.)

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}] &= \mathcal{F}_0^{ex}[\rho^{(1)}] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \iint \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \mathcal{F}_0^{ex}[\rho^{(1)}] + \frac{1}{2} \iint \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \mathcal{F}_{corr}[\rho^{(1)}] \end{aligned} \quad (3.71)$$

$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)$; v_λ potansiyelli sistemin çift yoğunluğudur.

$$\mathcal{F}_{corr}[\rho^{(1)}] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \iint \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}') h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.72)$$

Bu terim, pertürbasyon tarafından üretilen korelasyonlar nedeni ile $\mathcal{F}^{ex}$ ’ e yapılan katkıdır. (3.70) denklemi pertürbasyon teorisine temel oluşturur.

3.5 Direk Korelasyon Fonksiyonu ve Ornstein-Zernike İntegral Denklemi

Bölüm 3.3’ de yoğunluk korelasyon fonksiyonu $H^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ için büyük potansiyelin üretici fonksiyonel olduğunu gördük. Gene benzer bir biçimde serbest enerji fonksiyonelinin artık kısmı, direk korelasyon fonksiyonu $c^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ için üretici bir fonksiyonel gibi davranır. Tek parçacık direk korelasyon fonksiyonu, $\mathcal{F}^{ex}$ ’ in $\rho^{(1)}$ ’ e göre 1. derece türevinden elde edilir;

$$c^{(1)}(\mathbf{r}) = -\beta \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})} \quad (3.73)$$

Çift fonksiyon $c^{(1)}$ ’in fonksiyonel türevi olarak tanımlanır;

$$c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta c^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}')} = -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}')} \quad (3.74)$$

Daha yüksek dereceli fonksiyonlar ise $c^{(n+1)}(\mathbf{r}^{n+1})$ şeklindedir ve $c^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ ’ in türevleridir. (3.48), (3.50) ve (3.73)’ den,

$$\beta\psi(\mathbf{r}) = \beta \frac{\delta \mathcal{F}[\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})} = \ln[\lambda^3 \rho^{(1)}(\mathbf{r})] - c^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (3.75)$$

bulunur.

Eğer, $\psi = \mu - \phi$ ve $z = \exp(\beta\mu)/\lambda^3$ verilirse,

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = z \exp[-\beta\phi(\mathbf{r}) + c^{(1)}(\mathbf{r})] \quad (3.76)$$

yazılır.

Bu sonuç (3.21)' deki ideal gaz sonucu ile karşılaştırıldığında, $c^{(1)}(\mathbf{r})$ fonksiyonunda, yoğunluk profilindeki parçacık etkileşimlerinin etkilerinin olduğu görülür. Ayrıca (3.75)' den anlaşılacağı gibi, $-k_B T c^{(1)}(\mathbf{r})$ büyüklüğü harici potansiyele bir katkıdır. Yani öz kimyasal potansiyelin artık kısmıdır. Bölüm 2.1.' e uygun olarak, $-k_B T c^{(1)}(\mathbf{r})$, (2.50)' in sağ tarafı ile benzer biçimde açıklanır. Eğer $\phi = 0$ ise (3.76) denklemi yeniden şöyle düzenlenir;

$$-k_B T c^{(1)} = \mu - k_B T \ln \lambda^3 \rho = \mu^{ex} \quad (3.77)$$

$c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ için kullanışlı bir ifade elde etmek için daha önceki sonuçlara dönmek zorundayız. (3.51) ve (3.59) gösterir ki; sabit faktörden ayrı olarak, yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonu, $\rho^{(1)}$ ' in ψ ' ye göre fonksiyonel türevidir;

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = k_B T \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta \psi(\mathbf{r}')} \quad (3.78)$$

Gösterim kolaylığı için üst simge (2)' yi geçici olarak yazmadık. (3.39) ve (3.47)' den H ' nin fonksiyonel tersi şöyle hesaplanır;

$$\int H(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') H^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.79)$$

$$H^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \beta \frac{\delta \psi(\mathbf{r})}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}')} \quad (3.80)$$

(3.75)' de verilen ψ ifadesinin fonksiyonel diferansiyeli ise

$$\beta \frac{\delta \psi(\mathbf{r})}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}')} = \frac{1}{\rho^{(1)}(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = H^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.81)$$

şeklindedir.

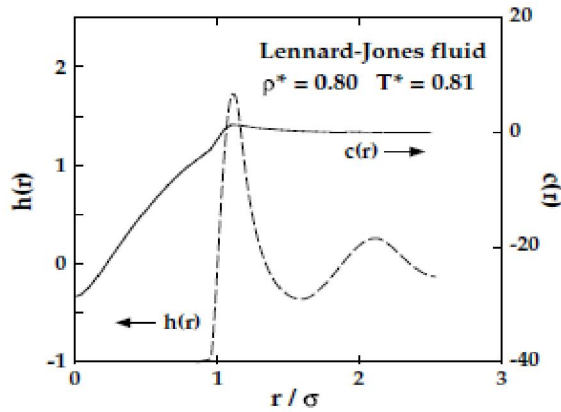
OZ integral denklemi çoğu sıvılarla ilgili modern teorilerin başlangıç noktasını oluşturur. OZ integral denklemi direk korelasyon fonksiyonunun hiyerarşisi kullanılarak kolayca elde edilebilir. Eğer (3.79) içinde H ve $H^{(-1)}$ yerine konulursa daha sonra r'' üzerinden integral alınırsa ve (3.16)' da tanımlanan çift korelasyon fonksiyonu kullanılırsa “Ornstein-Zernike” bağıntısı elde edilir;

$$h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \rho^{(1)}(\mathbf{r}'') h^{(2)}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' \quad (3.82)$$

Bu bağıntı genelde $c^{(2)}$ ' nin tanımı olarak verilir. Fakat gerçek serbest enerjinin türevi fiziksel anlamı büyük olan bir fonksiyon verir. Denklem (3.82)' un çözümü şöyledir;

$$h^{(2)}(1,2) = c^{(2)}(1,2) + \int c^{(2)}(1,3) \rho^{(1)}(3) c^{(2)}(3,2) d3 \\ + \iint c^{(2)}(1,3) \rho^{(1)}(3) c^{(2)}(3,4) \rho^{(1)}(4) c^{(2)}(4,2) d3 d4 + \dots \quad (3.83)$$

Bu sonucun fiziksel anlamı şudur; parçacık 1 ve 2 arasındaki toplam korelasyon $h^{(2)}(1,2)$ tarafından temsil edilir ve bu sonuç, 1 ve 2 arasındaki korelasyondan kaynaklanır. Ayrıca direk olmayan korelasyon, ortamda bulunan çok sayıdaki parçacıklardan kaynaklanır. $c^{(2)}(1,2)$ ' nin alanı, çift potansiyel $v(1,2)$ ile kıyaslanabilir etkinliktedir. $h^{(2)}(1,2)$ ' nin direk olmayan korelasyona katkısı genelde $v(1,2)$ ' den daha uzun mesafede etkilidir. Yüksek yoğunlukta Lennard-Jones sıvısı için düşük sıcaklıkta iki fonksiyon arasındaki fark şekil 3.1' deki gibi açıklanır. $c(r)$, $h(r)$ ' ye göre hem daha kısa mesafede etkili hem de daha kolay bir yapıya sahiptir.



Şekil 3.1 Düşük sıcaklıkta Lennard-Jones sıvısı için Monte Carlo hesaplamalarından elde edilen çift fonksiyon $h(r)$ (kesikli çizgi) ve $c(r)$ (sürekli çizgi). (Hansen, 2006)

Eğer sıvı , değişmez ve izotropik ise Ornstein-Zernike bağıntısı şöyle olur;

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)h(r')d\mathbf{r}' \quad (3.84)$$

$h(r)$ terimi, direk olmayan korelasyonu(toplam korelasyon) temsil eder. Daha önce tanımlanan $g(r)$ teriminde kullanılan üst 2 simgesi sistem homojen ve kararlı olduğu zaman gereksizdir. (3.84)' nin her iki tarafında Fourier transformu alındığında $\hat{h}(k)$ ve $\hat{c}(k)$ arasında cebirsel bir bağıntı bulunur;

$$\hat{h}(k) = \frac{\hat{c}(k)}{1 - \rho \hat{c}(k)} \quad (3.85)$$

Denklem (3.85), sıkıştırılabilirlik denklemi (2.78) vasıtası ile termodinamik ile bir bağ kurar. Çünkü, $h(r) = g(r) - 1$ dir. (2.78)' den izotermal sıkıştırılabilirlik şöyle yazılabilir;

$$\rho k_B T_{\chi T} = 1 + \rho \hat{h}(0) \quad (3.86)$$

veya

$$\frac{1}{\rho k_B T_{\chi T}} = 1 - \rho \hat{c}(0) \quad (3.87)$$

Bu sonuç özellikle h ve c arasındaki ters bağlantıdan ortaya çıkar. (3.73) ve (3.74)' deki $c^{(1)}$ ve $c^{(2)}$, nin tanımı, yaklaşık serbest enerji fonksiyonelinin doğasını karakterize etmek açısından önemlidir. Örneğin, (3.71) sonucundan $\mathcal{F}_{corr}$ terimini atarak elde edilen fonksiyoneli düşünelim. $\mathcal{F}_{corr}$, orta alan yaklaşımındaki $w(r, r')$ pertürbasyonunun etkisidir.

$$c^{(1)}(\mathbf{r}) \approx c_0^{(1)}(\mathbf{r}) - \beta \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}')w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (3.88)$$

$$c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx c_0^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \beta w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.89)$$

$c_0^{(1)}$ ve $c_0^{(2)}$ referans sistemin direk korelasyon fonksiyonlarıdır. (3.88), (3.76)' de yerine konulursa $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ için bir integral denklem üretir. Bu denklem, eğer referans sistemin elemanları bilinirse çözülebilir. Aksi halde $c_0^{(1)}$ için daha fazla yaklaşım yapmak gerekir. Denklem (3.88), değişmez sıvıların teorisinde çok iyi bilinen bir denklemdir. “Random-phase yaklaşımı” veya RPA olarak bilinir. $c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, $\beta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ yüzünden asimptotik olarak davranır. Eğer $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ yeterince büyükse RPA' da tam olmalıdır. Buda pertürbasyonun potansiyelinin uzun mesafe kısmını içermesini gerektirir.

(3.71)' de verilen gerçek serbest enerji ifadesi, parçacıklar arası potansiyelle ilgili alınan termodinamik integralle sağlanır. Diğer bir ifade ise $c^{(1)}$ ve $c^{(2)}$ ' nin tanımından çıkar. Tek parçacık yoğunluğu üzerinden alınan integralle sağlanır. Şimdi $\rho_0^{(1)}(\mathbf{r})$ ve $c_0^{(1)}(\mathbf{r})$, tek parçacık yoğunluğu ve tek parçacık korelasyon fonksiyonu olsun. $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ ' nin son durumu ve referans durumu arasında lineer integralleme yolu seçelim;

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}; \lambda) = \rho_0^{(1)}(\mathbf{r}) + \lambda \Delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (3.90)$$

$\Delta \rho^{(1)} = \rho^{(1)} - \rho_0^{(1)}$. (3.72)' in integralinden şu elde edilir;

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}] &= \mathcal{F}_0^{ex}[\rho_0^{(1)}] - k_B T \int_0^1 d\lambda \int \frac{\partial \rho^{(1)}(\mathbf{r}; \lambda)}{\partial \lambda} c^{(1)}(\mathbf{r}; \lambda) d\mathbf{r} \\ &= \mathcal{F}_0^{ex}[\rho_0^{(1)}] - k_B T \int_0^1 d\lambda \int \Delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}) c^{(1)}(\mathbf{r}; \lambda) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.91)$$

ve benzer olarak (3.74)' ün integralinden de

$$c^{(1)}(\mathbf{r}; \lambda) = c_0^{(1)}(\mathbf{r}) + \int_0^\lambda d\lambda' \int \Delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}') c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda') d\mathbf{r}' \quad (3.92)$$

elde edilir.

(3.92)' nin (3.91)' de yerine konmasından ise

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{ex} &= \mathcal{F}_0^{ex}[\rho_0^{(1)}] - k_B T \int \Delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}) c_0^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - k_B T \int_0^1 d\lambda \int_0^\lambda d\lambda' \iint \Delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \Delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}') c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (3.93)$$

elde edilir.

(3.90)' da tanımlanan integrasyon yolu, matematiksel uygunluk için seçilir. Fakat son sonuç bu yoldan bağımsızdır. Çünkü $\mathcal{F}^{ex}$, $\rho^{(1)}$ ' in fonksiyoneliidir.

(3.93)' ü biraz daha basitleştirmek mümkündür,

$$\int_0^1 d\lambda \int_0^\lambda y(\lambda') d\lambda' = \int_0^1 (1 - \lambda) y(\lambda) d\lambda \quad (3.94)$$

ve

$$\mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}] = \mathcal{F}_0^{ex}[\rho_0^{(1)}] - k_B T \int \Delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}) c_0^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ - k_B T \int_0^1 d\lambda (1 - \lambda) \iint \Delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \Delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}') c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.95)$$

olur. (3.71)' e ters olarak, deneme fonksiyonu oluşturmak için bu sonucun kullanımı, $c^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'; \lambda)$ için $h^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'; \lambda)$ ' den daha fazla bir yaklaşım ister. $c^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'; \lambda)$ ' nün türevi, parçacıklar arası etkileşimin ikişerli toplanırlığının kabulüne dayanmaz. Eğer son durumu homojen, ilk durumu da sıfır yoğunluklu kabul edersek; (3.95), ρ yoğunluklu değişmez sıvının artık serbest enerjisi için bir ifade üretir;

$$F^{ex}(\rho) = \rho^2 k_B T \int_0^1 d\lambda (\lambda - 1) \int d\mathbf{r} \int c(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|; \lambda \rho) d(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (3.96)$$

veya $\mathbf{r}$ üzerinden integral alındıktan sonra;

$$\frac{\beta F^{ex}(\rho)}{N} = \rho \int_0^1 d\lambda (\lambda - 1) \int_0^1 c(\mathbf{r}; \lambda \rho) d\mathbf{r} \quad (3.97)$$

yazılabilir.

3.6 Yoğunluk Tepki Fonksiyonu

ρ_0 yoğunluklu değişmez bir sıvının zayıf harici bir $\delta\phi(\mathbf{r})$ potansiyeline maruz kaldığını düşünelim. Sistemin hamiltoniyeni şöyle olur;

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_{i=1}^N \delta\phi(\mathbf{r}_i) \quad (3.98)$$

H_0 , değişmez sıvının hamiltoniyedir. Harici potansiyel, sistem üzerinde bir karışıklık yaratarak homojensizliğe neden olur. Homojensizliğin ölçüsü $\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ sapmasıdır. Tek parçacık yoğunluğundan, değişmez durumdaki parçacık yoğunluğunun çıkarılması ile bulunur.

$$\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}) - \rho_0 \quad (3.99)$$

Pertürbasyon zayıf olduğundan tepkinin lineer olduğu kabul edilir. Tepki $\delta\phi(\mathbf{r})$ ' nin yerel olmayan fonksiyonudur ve $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ “lineer tepki fonksiyonu” terimi ile açıklanabilir.

$$\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.100)$$

Fonksiyonel türevin tanımından şu yazılır;

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left. \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta \phi(\mathbf{r}')} \right|_{\phi=0} = - \left. \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta \psi(\mathbf{r}')} \right|_{\phi=0} \quad (3.101)$$

Bununla beraber, (3.78)' e göre

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\beta H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.102)$$

olur.

$H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, kararlı sistemin yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonudur. Çünkü pertürbe olmayan sistem homojendir. Tepki fonksiyonu ise şöyledir;

$$\chi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = -\beta[\rho_0^2 h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \rho_0 \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)] \quad (3.103)$$

Pertürbasyon dolayısıyla yoğunluktaki değişim yerel ve yerel olmayan terimlere ayrılır;

$$\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}) = -\beta \rho_0 \delta \phi(\mathbf{r}) - \beta \rho_0^2 \int h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta \phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.104)$$

Bu sonuç “Yvon denklemi” olarak adlandırılır. Bu denklem $\rho^{(1)}$ 'in $\delta \phi$ etrafında 1. dereceden Taylor serisine açılımına denktir.

Şimdi (3.100)' ün Fourier transformunu alalım ve $\delta \hat{\rho}^{(1)}(\mathbf{k})$ tepkisinin, harici potansiyelin Fourier elemanları ile bağıntısını kuralım.

$$\delta \hat{\phi}(\mathbf{k}) = \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \delta \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.105)$$

Sonuç olarak şu yazılır;

$$\delta \hat{\rho}^{(1)}(\mathbf{k}) = \chi(\mathbf{k}) \hat{\phi}(\mathbf{k}) = -\beta \rho_0 S(\mathbf{k}) \delta \hat{\phi}(\mathbf{k}) \quad (3.106)$$

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho_0 \hat{h}(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 - \rho_0 \hat{e}(\mathbf{k})} \quad (3.107)$$

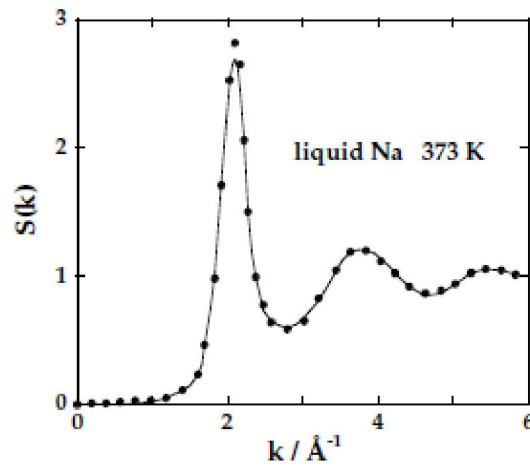
$S(k)$, değişmez sıvının statik yapı faktörüdür. (3.107)' deki 2. eşitlik (3.85)' den sağlanır. (3.105)' deki statik yapı faktörü, tepki fonksiyonu genelleştirilebilir. Bu fonksiyon, spin sisteminin manyetik duyarlılığına benzer. Harici bir alanda yoğunluk-yoğunluk tepkisi, yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonu tarafından belirlenir. Daha özel olarak, $S(k)$; sistemin yoğunluk tepkisinin ölçüsüdür.

Denklem (3.86) ve (3.107), uzun dalga boylarında $S(k)$ ' nın davranışını gösterir.

$$\lim_{k \rightarrow \infty} S(k) = \rho k_B \chi T \quad (3.108)$$

Bu yüzden tepkinin ölçüsü, yoğunluğa ve uygulanan basınca bağlıdır. Eğer sistem izotropik ise yapı faktörü sadece dalga sayısı k 'nın fonksiyonudur.

Sodyum sıvısı için üçlü nokta yakınlarında deneysel olarak belirlenen yapı faktörü şekil 3.2' de gösterilmiştir. Belirgin pik $2\pi/\Delta r$ dalga sayısının olduğu yerdedir. Δr , $g(r)$ içinde piklerin yerleştiği yerdir. Şekilde de görüldüğü gibi deneysel yapı faktörü Monte Carlo sonuçları ile uyumludur. İtici potansiyel r^{-4} 'e göre değişir. Çünkü; r^{-4} potansiyeli, sodyum sıvısı için etkin potansiyelin kaba bir sunumudur. Şekilden de anlaşılacağı gibi yapı faktörü atomlar arası etkileşime karşı duyarsızdır.



Şekil 3.2 Normal erime sıcaklığı yakınlarındaki sıvı sodyumun yapı faktörü. Noktalar, deneysel olarak x-ışın saçılması sonuçlarından elde edilmiştir. Eğri ise, aynı termodinamik şartlar altında ki r^{-4} potansiyeli için Monte Carlo hesaplamalarından elde edilmiştir. (Hansen, 2006)

Şu ana kadar anlatılanlar tek bileşenli sistem ile sınırlıydı. Şimdi v tipli, N_v parçacıklı bir sistem düşünelim. $v = 1$ 'den n 'e kadar gitsin. Eğer, $N = \sum_v N_v$ toplam parçacık sayısı ise v tipinin konsantrasyonu $x_v = N_v/N$ olur. Kısmi mikroskobik yoğunluk $\rho_v(r)$ ve ortalama değeri $\rho_v^{(1)}(r)$ (v tipi için tek parçacık yoğunluğu), (3.2) ve (3.4)' deki benzer bir şekilde tanımlanır; i üzerinden toplam v tipli parçacıklar ile sınırlıdır. İki bileşenli bir sıvının yapısı, $\frac{1}{2}n(n+1)$ kısmi çift korelasyon fonksiyonu $h_{v\mu}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ve $\frac{1}{2}n(n+1)$ direk korelasyon fonksiyonu $c_{v\mu}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ile tanımlanır. Bu iki fonksiyon arasındaki bağıntı (3.82)' deki Ornstein-Zernike bağıntısının genelleştirilmesi ile bulunur (homojen durum için).

$$h_{v\mu}(\mathbf{r}) = c_{v\mu}(\mathbf{r}) + \rho \sum_{\lambda} x_{\lambda}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h_{\lambda\mu}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.109)$$

v tipli tek parçacık yoğunluğundaki değişim, zayıf harici potansiyel $\delta\phi_\mu(r)$ ile sağlanır. Zayıf harici potansiyel, μ tipinin yoğunluğunu iki katına çıkarır. Bu sonuç (3.104)'ün genelleştirilmesi ile elde edilir.

$$\delta\rho_v^{(1)}(\mathbf{r}) = -x_v\delta_{v\mu}\beta\rho\delta\phi_\mu(\mathbf{r}) - x_vx_\mu\beta\rho^2 \int h_{v\mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta\phi_\mu(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (3.110)$$

Fourier dönüşümünden sonra

$$\delta\hat{\rho}_v^{(1)}(\mathbf{k}) = \chi_{v\mu}(\mathbf{k})\delta\hat{\phi}_\mu(\mathbf{k}) = -\beta\rho S_{v\mu}(\mathbf{k})\delta\hat{\phi}_\mu(\mathbf{k}) \quad (3.111)$$

bulunur.

$\chi_{v\mu}(\mathbf{k})$, lineer tepki fonksiyonudur ve

$$S_{v\mu}(\mathbf{k}) = x_v\delta_{v\mu} + x_vx_\mu\rho\hat{h}_{v\mu}(\mathbf{k}) \quad (3.112)$$

$S_{v\mu}(k)$, değişmez sıvının kısmi yapı faktörüdür. (3.110)'daki $\delta\rho_v^{(1)}(r)$ 'ye yerel katkı eğer v, μ aynı tür olmaz ise kaybolur. Son olarak (3.87)'de verilen sıkıştırılabilirlik ifadesinin genel hali şöyle olur;

$$\frac{1}{\rho k_B T \chi_T} = 1 - \rho \sum_v \sum_\mu \hat{c}_{v\mu}(0) \quad (3.113)$$

Eğer kısmi yapı faktörü $S(k)$ bir matris olarak gösterilecek olursa, (3.109) ve (3.110)'un kombinasyonunun matris tersi alınır. Buradan (3.108)'e karşılık gelen bir genelleme elde edilir;

$$\rho k_B T \chi_T = \frac{|S(0)|}{\sum_v \sum_\mu x_v x_\mu |S(0)|_{v\mu}} \quad (3.114)$$

$|S(0)|_{v\mu}$, $|S(0)|$ determinanı içindeki $S_{v\mu}(0)$ 'ın eşçarpanıdır. Bu denklem Kirkwood-Buff formülü olarak adlandırılır.

4. SIVILARIN İNTEGRAL DENKLEM TEORİLERİ

4.1 Giriş

İntegral denklem teorileri, korelasyon fonksiyonunun etkileşimli potansiyel ile bağlantısı kurularak yaklaşık yollar ile elde edilir. Yaklaşık korelasyon fonksiyonlarını elde etmek için OZ denklemi, bu integral denklemler ile bağlantı kurularak çözülebilir. Farklı integral denklem teorileri OZ integral denklemini çözmek için kullanılabilir. Bunlara örnek olarak Kirkwood (KW), Born-Green-Yvon (BGY), Percus-Yevick (PY), ortalama küresel yaklaşım (MSA), hypernetted chain (HNC), modified hypernetted chain (MHNC) ve variational modified hypernetted chain (VHMNC) verilebilir.

4.2 KW ve BGY Yaklaşımı

Kirkwood (KW) ve Born-Green-Yvon (BGY) yaklaşımı, olasılık yoğunluğunun bazı parçacık moleküllerinin çiftleşme parametresi ve yardımcı koordinatlarına göre diferansiyeli ile elde edilir. Bunların her ikisi de üçlü dağılım fonksiyonu $g(r_1, r_2, r_3)$ aracılığı ile bir çift dağılım fonksiyonu $g(r)$ verir. Çiftleşmiş denklemler bir hiyerarşi ile adlandırılır. Bu hiyerarşi daha sonra bir yaklaşım ile kısaltılır. Genellikle üçlü korelasyon içindeki süperpozisyon yaklaşımı, çift bağımsız dağılım fonksiyonunun ürünü şeklinde yaklaşık olarak yazılabilir.

$$g^{(3)}(r_1, r_2, r_3) \approx g^{(2)}(r_1, r_2)g^{(2)}(r_2, r_3)g^{(2)}(r_1, r_3) \quad (4.1)$$

$$g^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{\rho}{N-2} \int g^{(3)}(r_1, r_2, r_3) dr_3 \quad (4.2)$$

Diğer bir yandan yukarıdaki integral denklemlerin geri kalanı çeşitli metotlar ile sağlanabilir. Fonksiyonel türev ve diyagramatik analiz bu metotlara örnek olarak verilebilir. Bu metotlar çeşitli integral denklem teorilerinin elde edilmesinde kullanılır.

Şimdi V hacimli N sayıda parçacık içeren ve değişmez yoğunluklu (ρ_b) bir sıvı düşünelim. Bu N parçacık arasından tek bir parçacık seçelim ve geriye kalan $(N - 1)$ adet parçacığın seçilen parçacığın merkezine göre konumunu ölçelim. Her bir $(N - 1)$ parçacığı harici bir potansiyele maruz kalsın. Parçacığın orjinde sabit olduğu düşünüldüğünden harici potansiyel, çift potansiyele denk olur, $V_{dış}(r) = \phi(r)$. Bundan sonra sıvı homojen olmayan sıvı olarak adlandırılabilir.

Homojen olmayan sıvının ortalama yoğunluk profili aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho(r) \equiv \rho_b g(r) \quad (4.3)$$

Yaklaşık yoğunluk fonksiyonel teorisi bu homojen olmayan özel durum için uygulandığında $g(r)$ için bir yaklaşım türetir.

(3.11) ve (3.35) denklemleri kullanılarak yoğunluk profili aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\rho(r) = \rho_b \exp[-\beta\phi(r) + c^{(1)}[\rho; r] - c^{(1)}(\rho_b)] \quad (4.4)$$

Başlangıç durumunun denklem (3.91)'deki gibi homojen sıvı olduğunu düşünelim. ρ_i , başlangıç durum yoğunluğu; ρ_b , değişmez yoğunluk olsun. Başlangıç yoğunluğu değişmez olsun ($\rho_i = \rho_b$). Bu durumda (4.3) kullanılırsa yoğunluk profili (4.4) şöyle olur;

$$\ln g(r_1) = -\beta\phi(r_1) + \int_0^1 d\alpha \int dr_2 \rho_b h(r_2) c^{(2)}[\rho_\alpha; r_1, r_2] \quad (4.5)$$

Bu denklem güzel bir bağıntıdır fakat $c^{(2)}[\rho_\alpha; r_1, r_2]$ ile ilgili yaklaşım yapılmadığı takdirde pratik değildir. $c^{(2)}[\rho_\alpha; r_1, r_2]$ büyüklüğü homojen olmayan sıvının yoğunluğu olan $\rho_\alpha(r)$ 'yi bilmeyi gerektirir.

4.3 HNC Yaklaşımı

Şimdi $c^{(2)}[\rho_\alpha; r_1, r_2]$ 'nin çiftleşme parametresi α 'ya olan bağımlılığını ihmal edelim. Kolaylık olması için fonksiyon denklemi homojen sıvının iki elemanlı direk korelasyon fonksiyonuna eşitlenir. Yani $c^{(2)}[\rho_\alpha; r_1, r_2] \approx c^{(2)}[\rho_b; |r_1 - r_2|] = c^{(2)}(r_{12})$ olarak yazılabilir. Böylece HNC yaklaşımı şu şekilde yazılabilir;

$$\ln g(r_1) = -\beta\phi(r_1) + \rho \int dr_2 h(r_2) c^{(2)}(r_{12}) \quad (4.6)$$

Değişmez OZ denklemi (3.81) kullanılarak bu sonuç bilinen HNC denkleme dönüşür;

$$g(r) = \exp[-\beta\phi(r) + h(r) - c^{(2)}(r)] \quad \text{HNC} \quad (4.7)$$

veya

$$c^{(2)}(r) = -\beta\phi(r) + h(r) - \ln[1 + h(r)] \quad \text{HNC} \quad (4.8)$$

4.4 PY Yaklaşımı

Eğer (4.7) bağıntısındaki exponansiyel bu terimin küçük olduğu varsayılarak $h(r) - c^{(2)}(r)$ 'ye göre lineerleştirilirse şu yazılır;

$$g(r) = \exp[-\beta\phi(r)][1 + h(r) - c^{(2)}(r)] \text{ PY} \quad (4.9)$$

Bu bağıntı PY yaklaşımı olarak bilinir.

4.5 Yumuşak-Merkez MSA

WCA pertürbasyon teorisine göre çift potansiyel $\phi(r)$, itici (referans) $\phi_r(r)$ ve çekici (pertürbasyon) $\phi_p(r)$ olmak üzere ikiye ayrılır. Bu durumda (4.7) bağıntısındaki exponansiyel $h(r) - c^{(2)}(r)$ 'ye göre lineerleştirilirse şu yazılır;

$$g(r) = \exp[-\beta\phi_r(r)][1 + h(r) - c^{(2)}(r) - \beta\phi_p(r)] \text{ SMSA} \quad (4.10)$$

Bu yumuşak-merkez ortalama küresel yaklaşım olarak bilinir. (SMSA)

4.6 MSA

Katı küre etkileşimli çift potansiyelli sıvılara ait çeşitli modellemeler mevcuttur. Küreler arasında çekim vardır. Fakat simetri küresel değildir. Böyle sistemlerin çözümünde ortalama küresel yaklaşım kullanılır.

Küresel simetri içinde potansiyelin genel ifadesi şu şekildedir;

$$v(r) = \infty, \quad r < d \quad (4.11)$$

ve

$$v_1(r) = \phi(r), \quad r > d$$

d , katı kürenin çapıdır. MSA çift dağılım fonksiyonu ve direk korelasyon fonksiyonu yardımı ile şu şekilde tanımlanır;

$$\begin{aligned} g(r) &= 0, & r < d \\ c^{(2)}(r) &= -\beta v_1(r), & r > d \end{aligned} \text{ MSA} \quad (4.12)$$

Biz burada parçacıkların d çaplı sızdırmaz katı çekirdekler olduğunu varsayıyoruz. Denklem (4.12) MSA yaklaşımını tanımlar. Denklem potansiyelin bazı sınıfları için analitik olarak çözülebilir.

4.7 Çok Bileşenli Sistem

Şimdiye kadar bu bölümde N adet eş parçacık içeren yani tek bileşenli bir sistemi ele aldık. Ele aldığımız integral denklem teorilerini çok bileşenli sisteme çevirelim. Şimdi m adet bileşenden oluşan bir sistem düşünelim. Her bir bileşenin N_α adet parçacık içerdiğini düşünelim. Sayı konsantrasyon $x_\alpha = N_\alpha/N$ ve $1 \leq \alpha \leq m$ olur. Sistemin çiftli yapısı $\frac{1}{2}m(m+1)$ tane $h_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - 1$ çiftli korelasyonu veya $\frac{1}{2}m(m+1)$ tane $c_{\alpha\beta}(r)$ direk korelasyon fonksiyonu ile belirlenir. $c_{\alpha\beta}(r)$ ve $h_{\alpha\beta}(r)$ denklemleri de birbirleri ile $\frac{1}{2}m(m+1)$ tane Ornstein-Zernike denklemiyle bağlantılı olacaktır. Bu durumda değişmez sistem için (3.82) denkleminin genelleştirilmiş hali şöyle olur;

$$h_{\alpha\beta}(r) = c_{\alpha\beta}(r) + \sum_\gamma \rho_\gamma \int d\vec{r}' h_{\alpha\beta}(r') c_{\alpha\beta}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (4.13)$$

Burada $\rho_\gamma = x_\gamma \rho_0$, γ türünün yoğunluğudur.

Yaklaşım denklemleri çok bileşenli sistem için aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp[-\beta\phi_{\alpha\beta}(r) + h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r)] \text{ HNC} \quad (4.14)$$

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp[-\beta\phi_{\alpha\beta}(r)] [1 + h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r)] \text{ PY} \quad (4.15)$$

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp[-\beta\phi_{\alpha\beta}^r(r)] [1 + h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r) - \beta\phi_{\alpha\beta}^p(r)] \text{ SMSA} \quad (4.16)$$

ve

$$\begin{aligned} g_{\alpha\beta}(r) &= 0 & r < d_{\alpha\beta} \\ c_{\alpha\beta}(r) &= -\beta\phi_{\alpha\beta}(r) & r > d_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad \text{MSA} \quad (4.17)$$

Çok bileşenli sistem için iç enerji ve basınç denklemleri ise şu şekildedir;

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2}k_B T + \frac{\rho_0}{2} \sum_{\alpha,\beta} x_\alpha x_\beta \int d\vec{r} g_{\alpha\beta}(r) \phi_{\alpha\beta}(r) \quad (4.18)$$

$$P = \rho_0 k_B T - \frac{\rho_0^2}{2} \sum_{\alpha,\beta} x_\alpha x_\beta \int d\vec{r} g_{\alpha\beta}(r) \frac{d\phi_{\alpha\beta}(r)}{dr} \quad (4.19)$$

4.8 Tam Yaklaşım ve Köprü Fonksiyonları

Tam yaklaşım, HNC denkleminin (4.14) exponansiyel kısmının içine köprü fonksiyonu $B_{\alpha\beta}(r)$ 'nin dahil edilmesi ile elde edilir.

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp[-\beta\phi_{\alpha\beta}(r) + h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r) + B_{\alpha\beta}(r)] \quad (4.20)$$

$B_{\alpha\beta}(r)$, en az üçlü bağlantı noktalı $h(r)$ bağlı diyagram vasıtasıyla genişletilmesine rağmen pratik olarak bu fonksiyonların hesaplanması imkansızdır.

$$B_{\alpha\beta}(r) = \sum_E h(r) = B[h_{\alpha\beta}(r)] \quad (4.21)$$

Bu problemi çözmek için tek yol $B_{\alpha\beta}(r)$ üzerinde bazı yaklaşımlar yapmaktır.

Bu yaklaşım takip edilince farklı yaklaşım denklemleri ortaya çıkar;

$$B_{\alpha\beta}^{HNC}(r) = 0 \quad (4.22)$$

$$B_{\alpha\beta}^{PY}(r) = 1 - g_{\alpha\beta}(r)\exp[\beta\phi_{\alpha\beta}(r)] + \ln\{g_{\alpha\beta}(r)\exp[\beta\phi_{\alpha\beta}(r)]\} \quad (4.23)$$

$$B_{\alpha\beta}^{MSA} = \begin{cases} \text{tanımsız} & r < d_{\alpha\beta} \\ \ln[g_{\alpha\beta}(r)] - g_{\alpha\beta}(r) + 1 & r > d_{\alpha\beta} \end{cases} \quad (4.24)$$

4.9 MHNC Yaklaşımı

MHNC yaklaşımında $B_{\alpha\beta}(r)$ genel olarak bir fonksiyon ile temsil edilir. Köprü fonksiyonlarını temsil etmek için yapılan bir yaklaşım, $B_{\alpha\beta}(r)$ 'nin r 'nin genel fonksiyonu olduğu hipotezine dayanır. Bu Rosenfold ve Ashcroft (1978)'un MHNC teorisinde önerilmiştir. Bu metot, bir parametrelili köprü fonksiyon ailesini içeren MHNC denkleminin çözümünü gerektirir.

$$B(r) = B_{HS}^{PY}(r; \eta) \quad (4.25)$$

Bu denklem katı küreler için uygundur ve tek serbest η parametresini belirler. η katı küre doluluk oranıdır ve virial ve sıkıştırılabilir kökler arasında termodinamik devamlılığı gerektirir. Bu yaklaşım iki zorluğu içerir; (i) Bir eş hacimli boyunca sıkıştırılabilirlik durum denkleminin integrali ile farklı durumların termodinamik özelliklerinin ön bilgisini bilmeyi gerektirir. (ii) Termodinamik durumlara bağlı olarak etkileşimli potansiyellerin olduğu sistemler içine (metalik sistemler gibi) virial-sıkıştırılabilirlik bağımlılığını dahil etmek.

4.10 VMHNC Yaklaşımı

VHMNC için $B_{\alpha\beta}(r)$ MHNC yaklaşımındaki gibidir. Fakat serbest parametre η varyasyonel prosedürü tarafından belirlenir. Korelasyon serbest enerjisi ϕ_{corr} doluluk oranının bir fonksiyoneli olarak yazılabilir. $\eta = \eta(\rho, T)$, her bir termodinamik durum için ϕ_{corr} minimize edilerek sağlanır.

$$\left(\frac{\partial \phi_{corr}}{\partial \eta} \right)_{\rho, T} = 0 \quad (4.26)$$

4.11 Koordinasyon Sayısının Belirlenmesi

Kısmi radyal dağılım fonksiyonları $g_{\alpha\beta}(r)$, $4\pi\rho_\beta r^2 g_{\alpha\beta}(r)dr$ büyüklüğü ile tanımlanır. Bu büyüklük β -tip iyonların ortalama sayısını verir. Bu iyonlar α -tip iyonun etrafında kalan $r_1 \leq r \leq r_2$ yarıçap bölgesine yerleşmiştir. Böylece koordinasyon sayısı şöyle verilir;

$$n_{\alpha\beta} = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi\rho_0 x_\beta g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr \quad (4.27)$$

Sıvı sistemlerin yapısı genellikle ilk koordinasyon sayısı (en yakın komşu numarası) ile ilgilidir. Buna rağmen sıvı sistemler için koordinasyon sayısının değimez bir hesaplama yöntemi bulunmamaktadır. Bu bölümde genel olarak kullanılan yöntemler kısaca verilmiştir.

- $rg_{\alpha\beta}(r)$ içinde simetrik pik: İlk pikin olduğu yerin etrafında $rg_{\alpha\beta}(r)$ fonksiyonlarının simetrik olduğu düşünülmüştür. $n_{\alpha\beta}$ aşağıdaki yazılabilir;

$$n_{\alpha\beta} = 2 \int_{r_0}^{r_{max}} 4\pi\rho_0 x_\beta r [rg_{\alpha\beta}(r)]_{sym} dr \quad (4.28)$$

- $r^2 g_{\alpha\beta}(r)$ içinde simetrik pik: $n_{\alpha\beta}$, ilk koordinasyon kabuğunun $r^2 g_{\alpha\beta}(r)$ içinde simetrik olduğu varsayılarak belirlenir.

$$n_{\alpha\beta} = 2 \int_{r_0}^{r_{max}} 4\pi\rho_0 x_\beta [r^2 g_{\alpha\beta}(r)]_{sym} dr \quad (4.29)$$

- $r^2 g_{\alpha\beta}(r)$ eğrisinin ekstrapolasyonu: Bu yöntem $r^2 g_{\alpha\beta}(r)$ eğrisi içinde asimetrik ilk pikin sağ tarafının ekstrapolasyonunu ile bulunur. Eğri içindeki ilk pik düzleştiği takdirde koordinasyon bozulur.
- $r^2 g_{\alpha\beta}(r)$ eğrisi içinde ilk minimumun integrasyonu: Burada koordinasyon sayısı $r^2 g_{\alpha\beta}(r)$ eğrisinin ilk minimumun integrali alınarak belirlenir.

$$n_{\alpha\beta} = \int_{r_0}^{r_{min}} 4\pi\rho_0 x_\beta [r^2 g_{\alpha\beta}(r)] dr \quad (4.30)$$

Bu yöntem en yakın komşuların, yakın merkez parçacıklara göre daha uzağa yerleştiklerini kabul eder. Genel olarak bu yöntem ile elde edilen $n_{\alpha\beta}$ değeri diğer yöntemler ile elde edilen değerlerden daha büyüktür.

- e. $g_{\alpha\beta}(r)$ eğrisi içinde ilk minimumun integrasyonu: $g_{\alpha\beta}(r)$ asimetrik piki altındaki alan koordinasyon sayısını verir. Koordinasyon sayısı, $r^2 g_{\alpha\beta}(r)$ eğrisinin $g_{\alpha\beta}(r)$ içindeki ilk minimumun integrali alınarak bulunur.

$$n_{\alpha\beta} = \int_{r_0}^{r_{min}} 4\pi\rho_0 x_\beta r^2 [g_{\alpha\beta}(r)] dr \quad (4.31)$$

5. TARTIŞMALAR

Sıvı mikroskobik sistemin termodinamik özellikleri ve yapısı hakkında bilgi edinmek için $6N$ boyutlu Hamiltoniyen denkleminin çözümü yerine büyük kanonik topluluğu tanımlayarak bunun çözümünü yapmanın daha kullanışlı olduğu görüldü.

Sıvı mikroskobik sistemi tanımlamak için önce kanonik topluluk tanımlandı. Daha sonra kanonik toplulukta faz uzay olasılık yoğunluğu Gibbs formülü ile tanımlandı. Bu tanımdan sonra sıra ile olasılık yoğunluğu, kanonik bölüşüm fonksiyonu ve Helmholtz serbest enerjisi tanımlandı. Son olarak kanonik toplulukta Helmholtz serbest enerjisi için artık ve ideal kısım oluşturuldu.

Sıvı mikroskobik sistemin daha kapsamlı bir tanımını yapabilmek için homojen olmayan toplulukta çalışmak gerektiği görüldü. Bu yüzden büyük kanonik topluluk tanımlandı. Büyük kanonik topluluk için parçacık yoğunluğu ρ_N elde edildi. Burada serbest enerji $\mathcal{F}$ ' in $\rho(r)$ ' ye göre fonksiyonel türevi elde edildi. Olasılık yoğunluğu $f_0(r^N, p^N; N)$ ve bölüşüm fonksiyonu Ξ tanımlandı. Kimyasal potansiyel μ ' nün artık kısmı elde edildi. Büyük kanonik topluluğun parçacık dağılım fonksiyonuna ait yoğunluğun türetilmesi için güzel bir model teşkil ettiği ve homojen olmayan sıvılarda teori geliştirmeye yardımcı olduğu görüldü.

Sıvı hal teorilerini oluşturmada kolaylık sağlaması için parçacık yoğunluğu ρ_N ' den çift yoğunluk $\rho_N^{(2)}(r_1, r_2)$ elde edildi. Buradan çift dağılım fonksiyonu $g_N^{(2)}(r_1, r_2)$ elde edildi. Dağılım fonksiyonu ile ileride kapsamlı modellemeler yapabilmek için çift korelasyon fonksiyonu $h^{(2)}(r_1, r_2)$ elde edildi.

Harici alandaki bir sıvı için yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonu $H^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$ tanımlandı. Büyük bölüşüm fonksiyonu tekrar tanımlandı. $\psi(r)$, öz kimyasal potansiyel ve serbest enerji $\mathcal{F}$ tanımlandı. Büyük bölüşüm fonksiyonunun, parçacık yoğunluğu için üretici fonksiyonel olduğu ve büyük potansiyelin, n. dereceden yoğunluk korelasyon fonksiyonu için bir üretici fonksiyonel olduğu görüldü. $\mathcal{F}$, $\rho^{(1)}$ ' in fonksiyoneli olarak yazıldı ve buradan yoğunluk fonksiyonel teorisi geliştirildi. Daha sonra direk korelasyon fonksiyonu ve Ornstein-Zernike (OZ) integral denklemi elde edildi.

OZ denklemi, klasik sıvıların mikroskobik denge yapısını tanımada kullanılan en temel teoridir. Çünkü bu teori, iki partikül düzeyinde korelasyon fonksiyonları arasında tam bir bağıntı sağlar. İntegral denklem teori dünyasında çoğu sonuçlar, korelasyon fonksiyonları arasında ek yaklaşık

bağıntılar oluşturulması ile elde edilir. OZ integral denklemi ile beraber PY, HNC veya MSA yaklaşımları klasik sıvıların çok iyi bilinen teorilerini verir.

Sıvının mikroskobik yapısını tanımlayan termodinamik fonksiyonları ve denge dağılım fonksiyonlarını (veya korelasyon fonksiyonları) belirlemek için DFT' nin kullanılmasının avantajlı olduğu görüldü. DFT direk olarak bölüşüm fonksiyonuna odaklandığından korelasyon fonksiyonu ve termodinamik fonksiyonlar DFT tarafından daha net bir biçimde belirlendi. Böylece serbest enerji fonksiyoneli için daha doğru yaklaşımlar yapıldı ve bu da daha geniş kapsamda homojen olmayan sıvıların hesaplanmasını sağladı. Direk korelasyon fonksiyonunun OZ denklemi içine dahil edilmesi ile çift korelasyon fonksiyonu elde edildi. Kısaca özetlemek gerekirse OZ denkleminin DFT'den doğal olarak çıkarılan bir sonuç olduğu görüldü.

Ornstein Zernike integral denkleminin çözümünde kullanılan integral denklem yaklaşımları incelendi. Bu denklemlerden Born-Green-Yvon yaklaşımı, klasik sıvının yapısal ve termodinamik özelliklerini belirlemek için yapılan ilk yaklaşımdır. Fakat sonuçlarının sadece düşük yoğunluklu sıvılar için iyi çıktığı görüldü.

PY yaklaşımı, radyal dağılım fonksiyonu için çözümler bulmayı amaçlar. PY denkleminin başarısı daha çok kısa mesafe potansiyel hatalarının gözardı edilmesi ile sağlanmıştır. HNC yaklaşımı ise direk korelasyon fonksiyonu yardımı ile toplam korelasyon fonksiyonunu bulmayı amaçlar. Bu yaklaşım da radyal dağılım fonksiyonunu bulmak için sıvılarda yaygın olarak kullanılır. Potansiyel çok itici ve kısa mesafede etkili olduğu zaman PY denkleminin HNC yaklaşımına göre daha başarılı olduğu görüldü.

MSA sıvının özelliklerini PY ve HNC'ye göre daha iyi tanımlar. MSA' nın en çekici özelliği çeşitli potansiyel modellemeler için analitik olarak çözülebilmesidir.

EKLER

Ek1-Tezdeki Bazı Denklemlerin Çözümleri

(2.50) denkleminin çözümü:

$$\mu^{ex} = F^{ex}(N+1, V, T) - F^{ex}(N, V, T) = k_B T \ln \frac{V Z_N}{Z_{N+1}} \quad (2.45)$$

$$\frac{Z_{N+1}}{Z_N} = \frac{V \int \exp(-\beta \varepsilon) \exp(-\beta V_N) dr^N}{\int \exp(-\beta V_N) dr^N} = V \langle \exp(-\beta \varepsilon) \rangle \quad (2.49)$$

$$\mu^{ex} = k_B T \ln \frac{V Z_N}{Z_{N+1}} = k_B T \ln \left(V \cdot \frac{1}{V \langle \exp(-\beta \varepsilon) \rangle} \right)$$

$$\mu^{ex} = k_B T \ln \left(\frac{1}{\langle \exp(-\beta \varepsilon) \rangle} \right) = k_B T \ln (\langle \exp(-\beta \varepsilon) \rangle)^{-1}$$

$$\mu^{ex} = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta \varepsilon) \rangle \quad (2.50)$$

(2.76) denkleminin çözümü:

$$\Xi \left(\frac{\rho}{z} \right)^n g^{(n)}(r^n) = \exp[-\beta V_n(r^n)] + \mathcal{O}(z) \quad (2.75)$$

$\rho \rightarrow 0$ ve $z \rightarrow 0$ için $\rho/z \rightarrow 1$ ve $\Xi = 1$ olur. Bununla beraber $n = 2$ alırsak radyal dağılım fonksiyonunun düşük yoğunluk limitini buluruz.

$$(1)^2 g^{(2)}(r^2) = \exp[-\beta V_2(r^2)]$$

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = \exp[-\beta v(r)] \quad (2.76)$$

(3.13) denkleminin çözümü:

$$\delta U = T \delta S + \int \rho^{(1)}(r) \delta \phi(r) dr + \mu \delta N \quad (3.12)$$

$$F = U - TS$$

$$\delta F = \delta U - T \delta S - S \delta T$$

$$\delta F = T \delta S + \int \rho^{(1)}(r) \delta \phi(r) dr + \mu \delta N - T \delta S - S \delta T$$

$$\delta F = -S\delta T + \int \rho^{(1)}(r)\delta\phi(r)dr + \mu\delta N \quad (3.13)$$

(3.15) denkleminin çözümü:

$$\delta F = -S\delta T + \int \rho^{(1)}(r)\delta\phi(r)dr + \mu\delta N \quad (3.13)$$

$$\mathcal{F} = F - \int \rho^{(1)}(r)\phi(r)dr \quad (3.14)$$

$$\delta\mathcal{F} = \delta F - \int \rho^{(1)}(r)\delta\phi(r)dr - \int \delta\rho^{(1)}(r)\phi(r)dr$$

$$\delta\mathcal{F} = -S\delta T + \int \rho^{(1)}(r)\delta\phi(r)dr + \mu\delta N - \int \delta\rho^{(1)}(r)\phi(r)dr - \int \rho^{(1)}(r)\delta\phi(r)dr$$

$$\delta\mathcal{F} = -S\delta T - \int \delta\rho^{(1)}(r)\phi(r)dr + \mu\delta N$$

$$\delta\mathcal{F} = -S\delta T + \int \delta\rho^{(1)}(r)\psi(r)dr \quad (3.15)$$

(3.16) denkleminin çözümü:

$$\Omega = F - N\mu$$

$$\mathcal{F} = F - \int \rho^{(1)}(r)\phi(r)dr \quad (3.14)$$

$$F = \mathcal{F} + \int \rho^{(1)}(r)\phi(r)dr$$

$$\Omega = \mathcal{F} + \int \rho^{(1)}(r)\phi(r)dr - N\mu \quad (3.16)$$

(3.17) denkleminin çözümü:

$$\delta\Omega = \delta\mathcal{F} + \int \delta\rho^{(1)}(r)\phi(r)dr + \int \rho^{(1)}(r)\delta\phi(r)dr - N\delta\mu - \mu\delta N$$

$$\delta\Omega = -S\delta T - \int \delta\rho^{(1)}(r)\phi(r)dr + \mu\delta N + \int \delta\rho^{(1)}(r)\phi(r)dr + \int \rho^{(1)}(r)\delta\phi(r)dr - N\delta\mu - \mu\delta N$$

$$\delta\Omega = -S\delta T + \int \rho^{(1)}(r)\delta\phi(r)dr - N\delta\mu$$

$$\delta\Omega = -S\delta T - \int \rho^{(1)}(r)\delta\psi(r)dr \quad (3.17)$$

(3.18) denkleminin çözümü:

$$f_0(r^N, p^N; N) = \frac{\exp[-\beta(\mathcal{H} - N\mu)]}{\Xi} \quad (2.35)$$

$$\Xi = \exp(-\beta\Omega)$$

$$\ln\Xi = -\beta\Omega$$

$$\ln f_0(r^N, p^N; N) = \ln \left(\frac{\exp[-\beta(\mathcal{H} - N\mu)]}{\Xi} \right)$$

$$\ln f_0(r^N, p^N; N) = \ln(\exp[-\beta(\mathcal{H} - N\mu)]) - \ln\Xi$$

$$\ln f_0(r^N, p^N; N) = -\beta(\mathcal{H} - N\mu) + \beta\Omega$$

$$\ln f_0(r^N, p^N; N) = -\beta(K + V + \phi - N\mu) + \beta\Omega$$

$$\ln f_0(r^N, p^N; N) = \beta\Omega - \beta K - \beta V - \beta\phi - \beta N\mu \quad (3.18)$$

(3.19) denkleminin çözümü:

$$\ln f_0(r^N, p^N; N) = \beta(\Omega - K - V - \phi - N\mu)$$

$$\frac{\ln f_0(r^N, p^N; N)}{\beta} + K + V = \Omega - \phi - N\mu$$

$$\frac{\ln f_0(r^N, p^N; N)}{\beta} + K + V = \Omega + \int \rho^{(1)}(r)\psi(r)dr$$

$$\Omega = -k_B T \ln\Xi$$

$$\Omega = -k_B T(-\beta\Omega)$$

$$\frac{1}{k_B T} = \beta$$

$$k_B T \ln f_0(r^N, p^N; N) + K + V = \Omega + \int \rho^{(1)}(r)\psi(r)dr \quad (3.19)$$

(3.50) denkleminin çözümü:

$$\frac{\delta F}{\delta u(x)} = \ln u(x) + 1 \quad (3.36)$$

$$\mathcal{F}^{id} = k_B T \int \rho^{(1)}(r) (\ln[\lambda^3 \rho^{(1)}(r)] - 1) dr \quad (3.22)$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}^{id}}{\delta \rho^{(1)}(r)} = k_B T \int \delta \rho^{(1)}(r) (\ln[\lambda^3 \rho^{(1)}(r)] - 1) dr + k_B T \int \rho^{(1)}(r) (\ln[\lambda^3 \delta \rho^{(1)}(r)] - 1)$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}^{id}}{\delta \rho^{(1)}(r)} = k_B T (\ln[\lambda^3 \rho^{(1)}(r)]) - 1 + 1$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}^{id}}{\delta \rho^{(1)}(r)} = k_B T \ln[\lambda^3 \rho^{(1)}(r)] \quad (3.50)$$

(3.51) denkleminin çözümü:

$$\delta \Omega = -S \delta T - \int \rho^{(1)}(r) \delta \psi(r) dr \quad (3.17)$$

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \psi(r)} = -\frac{S \delta T}{\delta \psi(r)} - \int \frac{\rho^{(1)}(r) \delta \psi(r) dr}{\delta \psi(r)}$$

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \psi(r)} = - \int \rho^{(1)}(r) dr$$

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \psi(r)} = -\rho^{(1)}(r) \quad (3.51)$$

(3.52) denkleminin çözümü:

$$\int \rho^{(1)}(r) \delta \phi(r) - N \delta \mu = - \int \rho^{(1)}(r) \delta \psi(r) dr \quad (3.17)$$

$$\Omega = \mathcal{F}[\rho^{(1)}] + \int \rho^{(1)}(r) \delta \phi(r) - N \delta \mu = \mathcal{F}[\rho^{(1)}] - \int \rho^{(1)}(r) \delta \psi(r) dr$$

$$\Omega + \int \rho^{(1)}(r) \delta \psi(r) dr = \mathcal{F}[\rho^{(1)}] \quad (3.52)$$

(3.53) denkleminin çözümü:

$\phi \rightarrow 0$ limitinde; $\psi \rightarrow \mu$ ve $\rho^{(1)} \rightarrow \langle N \rangle / V \rightarrow N$ olur.

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho^{(1)}(r)} = \psi(r) \quad (3.48)$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho^{(1)}(r)} = \mu$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta N} = \mu$$

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \psi(r)} = -\rho^1(r) \quad (3.51)$$

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \mu} = -N$$

(3.58) denkleminin çözümü:

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \psi(1)} = -k_B T \frac{\delta \ln \Xi}{\delta \psi(1)} = -\frac{z^*(1)}{\Xi} \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} \quad (3.57)$$

Ξ ' nin daha yüksek dereceli türevleri için ise şu yazılır;

$$\frac{\delta^2 \Omega}{\delta^2 \psi(1)} = -\frac{z^*(1)z^*(2)}{\Xi} \frac{\delta^2 \Xi}{\delta z^*(1)\delta z^*(2)}$$

$$\rho^n(r) = -\frac{z^*(2)...z^*(n)}{\Xi} \frac{\delta^n \Xi}{\delta z^*(1)...\delta z^*(n)} \quad (3.58)$$

(3.62) denkleminin çözümü:

$$\Omega = \mathcal{F}[\rho^{(1)}] + \int \rho^{(1)}(r) \phi(r) dr - N\mu$$

$$N = \int n(r) dr$$

$$\rho^{(1)}(r) dr = n(r) dr$$

$$\Omega_\phi[n] = \mathcal{F}[n] + \int n(r) \phi(r) dr - \mu \int n(r) dr \quad (3.62)$$

(3.64) denkleminin çözümü:

$$\Omega_\phi[n] = \mathcal{F}[n] + \int n(r) \phi(r) dr - \mu \int n(r) dr \quad (3.62)$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho^{(1)}(r)} = \psi(r) \quad (3.48)$$

$$\frac{\delta\Omega_\phi[n]}{\delta n} = \frac{\delta\mathcal{F}[n]}{\delta n} + \int \frac{\delta n(r)}{\delta n} \phi(r) dr - \mu \int \frac{\delta n(r)}{\delta n} dr$$

$$\frac{\delta\Omega_\phi[n]}{\delta n} = \frac{\delta\mathcal{F}[n]}{\delta n} + \int \frac{\delta n(r) dr}{\delta n} \phi(r) - \mu \int \frac{\delta n(r) dr}{\delta n}$$

$$\frac{\delta\Omega_\phi[n]}{\delta n} = \frac{\delta\mathcal{F}[n]}{\delta n} + \frac{\delta n}{\delta n} \phi(r) - \mu \frac{\delta n}{\delta n}$$

$$\frac{\delta\Omega_\phi[n]}{\delta n} = \frac{\delta\mathcal{F}[n]}{\delta n} + \phi(r) - \mu \tag{3.64}$$

KAYNAKLAR

Hansen, J.P. ve McDonald, I.R., (2006), Theory of Simple Liquids, 3th Edition, Academic Pres., London

Hohenberg, P. ve Kohn, W., (1964), Phys. Rev. B 136

Kohn, W. ve Sham, L.J., (1965), Phys. Rev. A 140

White, J. A. ve Velasco, S., (2001), Europhysics Letters 54: 475-481

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	20.04.1979	
Doğum yeri	İzmit	
Lise	1993-1996	Derince Lisesi
Lisans	1997-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü
Çalıştığı kurum(lar)	2001-2002	TÜBİTAK UME Akustik, Ultrasonik, Titreşim Lab. Stajyer (Yaz Dönemleri)
	2004-2005	Koçak Farma İlaç ve Kimya Sanayi Laboratuvar Sorumlusu
	2005-2006	KİM Mühendislik Sistem Mühendisi
	2006-2007	EMT Elektronik Mühendislik Proje Mühendisi
	2010-2010	Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Proje Mühendisi