



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

VİRİAL SERİLERİNİN YAKINSAKLIK ÖZELLİKLERİ

Adem YAVUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz -2013
KONYA

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

VİRİAL SERİLERİNİN YAKINSAKLIK ÖZELLİKLERİ

Adem YAVUZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Ülfet ATAV

2013, 63 Sayfa

Jüri
Prof.Dr.Ülfet ATAV
Yrd.Doç.Dr. Atilla GÜLEÇ
Yrd.Doç.Dr. Fatih DURMAZ

Bu çalışmada istatistik mekanik sistemlerin termodinamik özelliklerini belirlemekte anahtar rol oynayan bölüşüm fonksiyonunun hesaplanmasında kullanılan Mayer serileri ve bunların yakınsaklık özellikleri ele alınmıştır. Bu amaçla önce öbek (cluster) açılımları ve çizge kuramı sunulmuş ve Mayer serileri ile virial serileri arasındaki ilişki tartışılmıştır. Daha sonra Mayer ve virial serilerinin yakınsaklık yarıçapı ikinci virial katsayısına bağlı bir ifade şeklinde verilmiştir. Son olarak parçacıklar arası etkileşmeler için çeşitli model potansiyeller göz önüne alınarak bu model potansiyeller için virial serisinin katsayıları hesaplanmıştır. Bu virial katsayıları kullanılarak elde edilen yakınsaklık bölgesi sınırının $p\text{-}1/T$ ve $\rho\text{-}1/T$ düzlemlerindeki karşılıkları grafik olarak sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Öbek Açılımı, Faz Geçişi, İdeal Gaz Kanunu, Virial Serileri, Virial Serisinin Yakınsaklığı, Yakınsaklık Yarıçapı**.**

ABSTRACT

MS THESIS

PROPERTIES OF CONVERGENCY OF VIRIAL SERIES

Adem YAVUZ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN PHYSICS

Advisor: Prof.Dr.Ülfet ATAV
2013, 63 Pages

Jury
Prof.Dr.Ülfet ATAV
Yrd.Doç.Dr. Atilla GÜLEÇ
Yrd.Doç.Dr. Fatih DURMAZ

In this study Mayer series which plays a key role in determination of the thermodynamic properties of statistical mechanical systems and their convergence properties are considered. For this purpose first the cluster expansion and graph theory are presented then the relation between Mayer and virial series was discussed. This is followed by the derivation of an expression for the convergence radius of the Mayer series in terms of the second virial virial coefficient. Finally, coefficients of the virial series are calculated by considering different model potentials for the interactions between the particles. The curves corresponding to the convergence radii obtained by these virial coefficients are presented in *p-1/T* and ρ*-1/T* planes graphically.

Keywords: Cluster Expansion, Convergence of Virial Series, Ideal Gas Law, Phase Transition, Radius of Convergence, Virial Series.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Anabilim Dalı öğretim üyesi **Prof.Dr.Ülfet ATAV** danışmanlığında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne yüksek lisans tez çalışması olarak sunulmuştur.

Bu çalışma boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, Prof.Dr. Ülfet ATAV'a, Prof. Dr. O. Teoman TURGUT'a, Arif MARDİN'e, bu çalışmanın yazımı boyunca bana yazımda ve düzenlemede yardımcı olan Abdullah Aktürk'e, her türlü destek ve inançlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen Kader YETİK'e ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

Adem YAVUZ
KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **viii**

1. MAYER SERİLERİ **1**

1.1. Kanonik Küme Bölüşüm Fonksiyonu ve Mayer İntegralleri 2
1.2. Gaz Basıncının Kuvvet Serisi Ve Aktivite 8
1.3. İndirgenemeyen Mayer İntegralleri 12

2. VİRİAL SERİLERİ **16**

2.1. Gazların Virial Serisi 17
2.2. Kahn'ın Türetimi 21

3. KORELASYON FONKSİYONU **25**

3.1. İntegral Denklemleri 27
3.1.1. Kirkwood-Salsburg İntegral Denklemleri 27
3.1.2. Mayer-Montroll İntegral Denklemleri 29
3.1.3. İkinci Kirkwood-Salsburg İntegral Denklemi 30
3.2. Kirkwood-Salsburg Denklemi İçin Yakınsaklık Sınırı 32
3.3. Korelasyon Fonksiyonu İçin Kirkwood-Salsburg Denklemi 38
3.4. Virial Serisi İçin Bir Yakınsaklık Bölgesi 42

4. FARKLI POTANSİYELLER İÇİN VİRİAL VE MAYER SERİLERİNİN İKİNCİ VE ÜÇÜNCÜ MERTEBEDEN KATSAYILARI VE YAKINSAKLIK YARIÇAPLARI **45**

KAYNAKLAR **53**

ÖZGEÇMİŞ **54**

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Q : Kanonik küme bölüşüm fonksiyonu

H : Hamiltoniyen

U : Etkileşme potansiyeli

Z : Konfigürasyon integrali

f_{ij} : Mayer fonksiyonu

b_l *: Cluster integrali*

Ξ : Büyük kanonik küme bölüşüm fonksiyonu

λ : Mutlak aktivite

α : Kimyasal potansiyel

z: Aktivite

ρ : Youğunluk

p : Basınç

A : Helmholtz serbest enerjisi

β_k : İndirgenemeyen cluster integrali

B_n : n. virial katsayısı

n_s $(x_1...x_s|z)$: z aktivitesine sahip s-parçacık korelasyon fonksiyonu

R(V) : Yakınsaklık yarıçapı

1 MAYER SERİLERİ

İstatistiksel mekanik açısından sistemin termodinamik fonksiyonlarının elde edilebilmesi temel bir amaçtır ve sistemin termodinamik fonksiyonlarını elde edebilmede bölüşüm fonksiyonları çok önemli bir yer tutar. Öbek açılımları veya cluster serileri olarak da bilinen Mayer serileri sistemin bölüşüm fonksiyonunun bir kuvvet serisi şeklinde ifade edilmesini sağlar. Bu sebeple, Mayer serilerinin yakınsak olup olmadığı, yakınsaklık aralığının ne olduğu, serinin terimlerinin nasıl değiştiği, bu serilerin türevlenebilir olup olmadığı gibi sorular sistemin termodinamik fonksiyonlarını elde edebilmemiz için büyük bir öneme sahiptir. Aynı zamanda bu serilerin yakınsaklık sınırı ile sistemin faz geçişi arasında yakın bir ilişki vardır(Bovier, 2000).

Mayer açılımları klasik yada etkileşen parçacıkların kuantum modeli gibi sürekli sistemlere uygulanabildiği gibi polimer modelleri (Fernandez, 2007), spin modelleri ve lattice parçacık modelleri gibi kesikli sistemlere de uygulanabilir (Groeneveld, 1962). Roman Kotecky ve D. Preiss(1986), Mayer açılımlarının karmaşıklık sorunundan kurtulmak için serinin daha kısa ve daha sade bir biçimde ifade edilebileceğini gösterdiler. Bu ifade ile öbek terimlerinin katkısının açık ifadeleri bulunabilir ve bu durum düşük mertebeden terimlerin de hesaplanmasına olanak verebilir. Öbek açılımlarının temel başarısı, zayıf etkileşimli temel parçacıklar için van der Walls durum denkleminin türetimidir. Metod daha sonra iki dala ayrılmıştır. Dallardan birisi klasik sistemlere, kuantum sistemlerine ya da kuantum alan teorsine uygulanabilen sürekli sistemleri içerir. Diğer dal ise polimer sistemleri örgü modelleri gibi kesikli sistemleri içerir. Bu öbek açılım metodu düşük yoğunluk veya zayıf etkileşme olduğu zaman uygulanır. Mayer serilerini anlayabilmek için öncelikle istatistik toplulukları inceleyelim.

1.1 Kanonik Küme Bölüşüm Fonksiyonu ve Mayer İntegralleri

Gerçek gaz sistemlerinde molekül sayısının çokluğu nedeni ile mikrodurumlarının zaman içindeki değişmelerini anlık olarak hesaplamak imkansızdır. Bu zorlukları aşabilmek için istatistik kümeler kavramına dayalı bir yol izlemek tercih edilir. Sistemin değişik zamanlardaki mikrodurumlarının fotoğraflarını çekip yan yana koyalım, bu şekilde oluşturulan sistemin termodinamik özelliklerini belirleyebileceğimiz topluluklara istatistik küme adı verilir. Bir parçacıklar sisteminin (E,V,N) gibi makroskopik parametrelerle belirlenen makrodurumlarına karşılık gelen mikrodurum sayısını hesaplamak her zaman kolay iş değildir. Bundan dolayı seçeceğimiz istatistik topluluğun öncelikleri arasında bu sorunu halledebilecek bir topluluk seçilmesi işimizi kolaylaştıracaktır. Burada kanonik kümeyi tanımlayarak başlayabiliriz. Bir sistemin hacim V, sıcaklık T ve parçacık sayısı N termodinamik özellikleri ile belirlenen makrodurumuna karşılık gelen mikrodurumların topluluğu bir kanonik küme oluşturur. Kanonik küme bölüşüm fonksiyonu,

$$Q(V,T,N) = \frac{1}{h^{3N}N!}\int ... \int e^{-\frac{H}{kT}} dP_1 ... dP_N dr_1 ... dr_N \tag{1.1}$$

ile verilir. Burada

$$dP_i = dp_x dp_y dp_z \quad ve \quad dr_i = dx_i dy_i dz_i$$

faz uzayı hacim elemanı ve

$$H = \sum_i^N \frac{1}{2m}(P_{x_i}^2 + P_{y_i}^2 + P_{z_i}^2) + U(r_1 ... r_N)$$

ise sistemi tanımlayan hamiltoniyendir.

U gaz içerisindeki uzayda $r_1...r_N$ de yerleşmiş olan $N(N-1)/2$ tane molekül çiftinin etkileşmesinden kaynaklanan toplam potansiyel enerjidir. Bu yerleşimin sınırlarında sonsuz yüksek potansiyel bariyerleri bulunduğu için U toplam enerjisine sınırlarda bir katkı yoktur. Bu potansiyel enerji tanımından

$$U(r_1, r_2, ..., r_N) = \sum_{1 \le i < j \le N} u_{ij}$$

olarak yazarız. Burada, faz uzayının momentum bileşenleri üzerinden olan integraller hesaplandığında kanonik küme bölüşüm fonksiyonu için

$$\begin{aligned} Q &= \frac{Z}{\Lambda^{3N} N!} \\ Z &= \int ... \int e^{-\beta \sum_{i,j} u_{ij}} dr_1 ... dr_N \end{aligned} \tag{1.2}$$

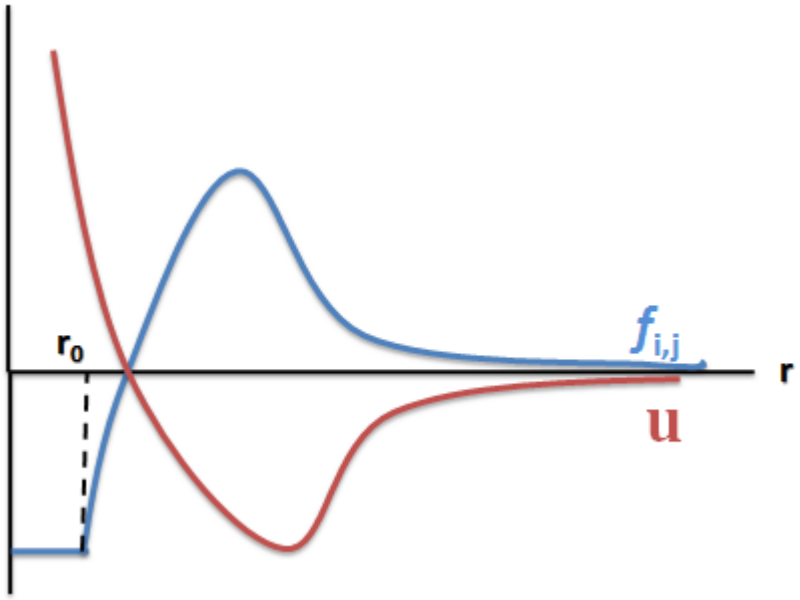
elde ederiz. Burada Z,"konfigürasyon İntegrali" olarak adlandırılır. Eğer Z'yi hesaplayabilirsek, bölüşüm fonksiyonu Q kullanılarak ilgilenilen gazın tüm termodinamik özellikleri bulunabilir. Ancak bu integrali çözmek kolay değildir. Bu integrali çözebilmek için

$$f_{ij} = exp[-\beta u_{ij}] - 1$$

ile tanımlanan bir "Mayer fonksiyonu" kullanılır. Bu fonksiyon cinsinden (1.2) konfigürasyon integralinin içinde yer alan ifade

$$e^{-\beta U(r_1, r_2, ..., r_N)} = 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{k<l} f_{ij} f_{kl} + ...$$

şeklinde yazılabilir. Buradan konfigürasyon integralimiz,

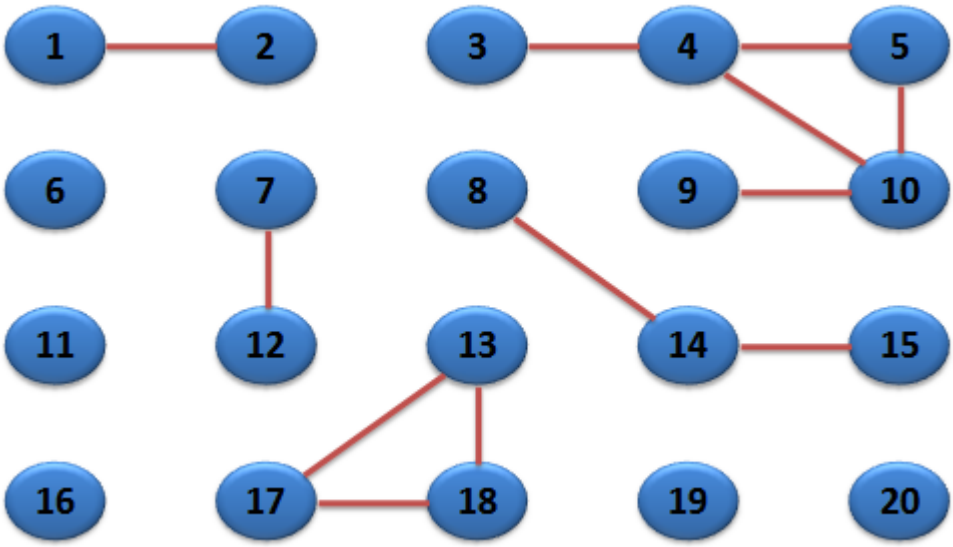


Şekil 1.1: $u(r) ve f(r)$ fonksiyonlarının ikili molekül etkileşimlerinin şematik formları

$$Z = \int ... \int_V [1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{k<l} f_{ij} f_{kl} + ...] dr_1 ... dr_N$$

halini alır. Etkileşen parçacıklar arası mesafe arttıkça yada çok yüksek sıcaklıklarda bu f_{ij} fonksiyonu çok hızlı bir şekilde sıfıra yakınsar. f fonksiyonu moleküller arası iç etkileşmeleri daha iyi anlamamıza yardımcı olur.

$u(r)$ ve $f(r)$ fonksiyonlarının grafiğini inceleyecek olursak, bu iki fonksiyonun şematik formlarının bir birine çok benzer olduğu görülür. Şekil 1.1'de gösterilen potansiyel enerji yapısı gerçek gazların deneysel özelliklerini ana hatlarıyla şöyle belirler:
(1) Merkezde sert bir itici duvar iki molekülün birbirine iyice yaklaşmasını önler. Bir başka deyişle her bir molekülün işgal ettiği hacme diğer moleküller giremeyecektir. Böylece gazın etkin hacmi ideal gaz hacminden biraz küçük olur.
(2) Potansiyel enerjinin çekici bölgesi, moleküllerin kinetik enerjilerinin azalmasına yol açar. Bu durumda duvara yaklaşmak isteyen her molekül diğerleri tarafından çekildiği için daha az enerji ile çarpar. Böylece gaz, ideal gazda olduğundan biraz daha sıkıştırılmış



Şekil 1.2: $N = 20$ Molekül için moleküller arası ikili etkileşme potansiyeli

gibidir. Bu ise daha büyük bir basınca karşılık gelir.

İç etkileşmelerin olmadığı durumda tüm f_{ij}'ler sıfır olur. Yani ideal gaz durumuna dönüşür. Bu durumda konfigürasyon integrali $Z = V^N$ halini alır.

Mayer fonksiyonunu ve öbek kavramını daha iyi anlayabilmek için yirmi moleküllü bir parçacık sistemini göz önüne alalım. Yukarıdaki sistemi incelersek açıkça görülebileceği gibi moleküller arası etkileşmeler mayer fonksiyonları cinsinden

$$(f_{1,2})(f_{7,12})(f_{8,14}f_{14,15})(f_{13,17}f_{13,18}f_{17,18})(f_{3,4}f_{4,5}f_{4,10}f_{5,10}f_{9,10})$$

şeklindedir. Buradaki her bir terim bir diagrama karşılık gelir. Verilen herhangi bir diagram için moleküller doğrudan ya da dolaylı olarak birbirine çizgi ile bağlanmıştır. Birbirlerine çizgi ile bağlı moleküllerden oluşan bir forma "öbek (cluster)" adı verilir. Örneğin yukarıdaki diagram örneğinde, beş tane birli öbek, iki tane ikili öbek, iki tane üçlü öbek ve bir tane beşli öbek vardır. Şimdi konfigürasyon integralimizi daha düzenli yazabilmek için belirli sayıda moleküle sahip tüm öbeklere karşılık gelen terimlerin toplamı olarak $S_{i,j,k,\ldots}$ niceliğini tanımlayalım.

$$S_{1,2,3} = f_{1,2}f_{1,3} + f_{1,2}f_{2,3} + f_{1,3}f_{2,3} + f_{1,2}f_{1,3}f_{2,3}$$

$$S_{1,2} = f_{1,2}$$

$$S_i = 1$$

S toplamının daha rahat anlaşılabilmesi için yukarıda verdiğimiz yirmi moleküllü örneğimizi tekrar yazalım.

$$S_6 S_{11} S_{16} S_{19} S_{20} S_{1,2} S_{7,12} S_{8,14,15} S_{13,17,18} S_{3,4,5,9,10}$$

Bu toplamları tek tek incelemek gerekirse,
6,11,16,19,20 moleküllerinin herbiri birim öbek.
1,2 molekülleri bağlı bir tane öbek,
7,12 molekülleri bağlı bir tane öbek,
8,14,15 molekülleri bağlı bir tane öbek,
13,17,18 molekülleri bağlı bir tane öbek,
3,4,5,9,10 molekülleri bağlı bir tane öbek,

Şimdi 'Öbek İntegrali' b_l'yi tanımlayacak olursak;

$$b_l(V,T) = \frac{1}{l!V} \int \dots \int S_{1,2,\dots,l} dr_1 dr_2 \dots dr_l \tag{1.3}$$

buradan anlaşılacağı üzere birim öbek için öbek integralimiz

$$b_1 = \frac{1}{V}\int_V S_1 dr_1 = \frac{1}{V}\int_V dr_1 = 1$$

olur. Şimdi örneğimiz üzerinde hesaplamalarımızı yapmaya başlayalım. Örneğimizi herbir öbek terimlerinin çarpımı olarak tek bir integral ile yazabiliriz.

$$I = \int ... \int S_6 S_{11} ... S_{3,4,5,9,10} dr_1 ... dr_{20}$$

$$I = (1!Vb_1)^5 (2!Vb_2)^2 (3!Vb_3)^2 (5!Vb_5)$$

formunu alır. Şimdi bu sonucu daha genel bir ifade ile yazacak olursak

$$I = (1!Vb_1)^{m_1} (2!Vb_2)^{m_2} ... (l!Vb_l)^{m_l} ... = \prod_l^N (l!Vb_l)^{m_l}$$

sonucunu elde ederiz.Örneğimizde $m_1 = 5$, $m_2 = 2$, $m_3 = 2$, $m_5 = 1$ ve diğer tüm m_l'ler ise sıfırdır.

Artık konfigürasyon integralimiz

$$Z = N! \sum_m [\prod_{l=1}^N \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}] \tag{1.4}$$

şeklinde yazılabilir. Burada m_l sayısı l molekül içeren öbeklerin sayısıdır. Bu durumda, Kanonik küme bölüşüm fonksiyonu da

$$Q = \frac{1}{\Lambda^{3N}} \sum_m [\prod_{l=1}^N \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}] \tag{1.5}$$

haline gelir. Denk. (1.4) ve (1.5) teki toplamlar

$$\sum_{l=1}^{N} l m_l = N$$

sınırlamasını sağlayan bütün $m = m_1, m_2, ...$ kombinasyonları üzerindendir. Buradan da görüldüğü gibi konfigürasyon integrali ve bölüşüm fonksiyonu b_l'nin kuvvet serisi olarak ifade edilebilir. Böylesi bir gösterim bizim birçok hesaplamamızda işimizi kolaylaştıracaktır. Elde edilen bu ifadelerin daha önemli bir sonucu ise ilerideki bölümde ele alınacağı gibi hal denklemi $\frac{p}{kT}$'nin bir kuvvet serisi ile ifade edildiğinde b_l'ler kuvvet serisinin katsayıları olarak karşımıza çıkar.

1.2 Gaz Basıncının Kuvvet Serisi ve Aktivite

Kanonik küme metodunda parçacık sayısının etkin olduğu görülmektedir, daha büyük parçacık sayısına sahip sistemler için parçacık sayısını belirlemek daha da zorlaşacaktır. Bu durumda "Büyük Kanonik Küme" metodunu incelemek gerekir. Büyük kanonik küme metodu belirli parçacık sayıları için uygulanabilir. Bu durumda büyük kanonik kümede parçacıkların ortalama sayısı, parçacıkların toplam sayısını veriyor olmalıdır. Büyük kanonik küme metodunda, parçacık sayısındaki dalgalanmaları dikkate aldığımızda dalgalanmaların çok küçük olduğunu gözlemleriz. Bu durumlar göz önüne alınacak olursa büyük kanonik küme metodu bizim amacımız için daha kullanışlı olacaktır. Büyük kanonik küme bölüşüm fonksiyonu;

$$\Xi(T, V, \lambda) = \sum_{N} Q(V, T, N) \lambda^N \tag{1.6}$$

şeklinde verilir. Birinci bölümdeki bilgilerimize dayanarak büyük kanonik küme bölüşüm fonksiyonu Denk.(1.5) kullanılarak farklı bir şekilde ifade edilebilir:

$$\begin{aligned} \Xi(T,V,\lambda) &= \sum_N \frac{Z(V,T,N)}{N!\Lambda^{3N}}\lambda^N \\ \Xi(T,V,\lambda) &= \sum_N \frac{Z(V,T,N)}{N!}z^N \end{aligned} \tag{1.7}$$

burada $\lambda = e^{\beta\mu}$ olup;

$$z = \frac{\lambda}{\Lambda^3} \tag{1.8}$$

λ mutlak aktivite, z ise aktivitedir. Burada fugasite, aktivite ve mutlak aktivite ile ilgili biraz bilgi verecek olursak; fugasite ve aktivite kelimeleri literatürde karıştırılan kelimelerdir. Fugasite bir gaz basıncının sahip olduğu boyut için kullanılır. Öyleki,

$$z = \alpha e^{\beta\mu} \tag{1.9}$$

eşitliğinde μ kimyasal potansiyel, z ise her sıcaklıkta seçilen bir α için sonsuz seyreltik bir gaz basıncında fugasitedir. Eğer bu durum söz konusu değil ise o zaman z'ye aktivite denir. Özel olarak $\alpha = 1$ dersek, sıcaklıktan bağımsız olarak z'ye mutlak aktivite denir. İdeal gaz örneğinde(sonsuz seyrek, $V \to \infty$),

$$\begin{aligned} \mu &= -kT\frac{\partial lnQ}{\partial N} = kTln(\frac{N\Lambda^3}{V}) \\ \frac{\mu}{kT} &= ln\Lambda^3 + ln\frac{N}{V} \;;\; \frac{N}{V} \to 0 \end{aligned} \tag{1.10}$$

olduğunu termodinamik bilgilerimizden biliyoruz. Eğer biz şimdi aktiviteyi sayı yoğunluğu olarak tanımlarsak buna dayalı olarak $\frac{N}{V} \to 0$ iken $\frac{N}{V}$ ile μ arasındaki ilişkiye benzer bir şekilde,

$$\frac{\mu}{kT} = ln\Lambda^3 + lnz \; ; \; \lim_{\frac{N}{V}\to 0} = \frac{N}{V} \tag{1.11}$$

$$\frac{\mu}{kT} = ln\frac{p\Lambda^3}{kT} + ln\frac{\Lambda^3}{kT} + lnp \; ; \; p \to 0 \tag{1.12}$$

$$\frac{f}{kT} = z$$

olur. Şimdi sonsuz bir seri tanımlayarak büyük kanonik bölüşüm fonksiyonu için yeni bir ifade elde etmeye çalışalım;

$$\chi = \sum_{l\geq 1} b_l(V,T)z^l \tag{1.13}$$

Buradan;

$$e^{V\chi} = e^{V\sum b_l(V,T)z^l} = \prod_{l\geq 1} e^{Vb_l z^l} = \prod_{l\geq 1}[\sum_{m_l\geq 0}\frac{1}{m_l!}(Vb_l)^{m_l}z^{lm_l}]$$

$\sum_{l=1}^{N} lm_l$ koşulunu göz önüne alır ve bu sonsuz serinin N. parçacığa kadar olan toplamına odaklanırsak z^N'in katsayısı,

$$\sum_m[\prod_{l=1}^{N}\frac{1}{m_l!}(Vb_l)^{m_l}]$$

olur. Bu ifade konfigürasyon integrali Z'nin $N!$'e oranıdır, yani

$$\frac{Z(N)}{N!} = \sum_{m} [\prod_{l=1}^{N} \frac{1}{m_l!} (V b_l)^{m_l}] \tag{1.14}$$

Buradan sonsuz serimizi,

$$\sum_{N>0} e^{V\chi} = \sum_{N>0} \frac{Z(N)}{N!} z^N = \Xi$$

şeklinde yazabiliriz. Termodinamik basınç ifadesini,

$$\frac{p}{kT} = \lim_{V\to\infty} \sum_{l>1} b_l(V,T) z^l = \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} ln\Xi$$

kullanarak,

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{V} ln\Xi = \sum_{l\geq 1} b_l(V,T) z^l \tag{1.15}$$

olarak yazarız. Yoğunluk $\frac{N}{V} = \rho$ olduğu bilindiğinden, parçacık sayısı için;

$$N = kT(\frac{\partial ln\Xi}{\partial \mu})_{T,V} = z(\frac{\partial ln\Xi}{\partial z})_{T,V} \tag{1.16}$$

ifadesini kullanarak yoğunluğu,

$$\rho = \sum_{l\geq 1} l b_l(T) z^l \tag{1.17}$$

gibi elde ederiz. Denk.(1.17) ρ'yu T'nin ve z'nin fonksiyonu olarak verir. Burada ρ ve z'yi yeterince küçük tutarsak, Denk.(1.17) ve Denk.(1.15) bize

$$\rho = z \tag{1.18}$$

$$\frac{p}{kT} = z = \rho \tag{1.19}$$

eşitliğini verir. Bu durum beklenildiği gibi bize ideal gaz durumunu gösterir. Burada ek olarak gazların "Helmholtz Serbest Enerjisi" ifadesini,

$$\frac{A}{kT} = \frac{N\mu}{kT} - \frac{pV}{kT} = Nln\Lambda^3 + Nln(z) - V\sum b_l(T)z^l$$

$$= N\Big[ln\Lambda^3 + ln(z) - v\sum b_l(T)z^l\Big]$$

$$\frac{V}{N} = v$$

şeklinde b_l ve z'nin kuvvet serisi olarak ifade edebiliriz(Hill, 1956).

1.3 İndirgenemeyen Mayer İntegralleri

Şimdi öbek integrallerin özel bir durumunu inceleyelim. Bir indirgenemeyen öbek, tam bağlı bir diagram ile bir f_{ij} çarpımının birleşimi olarak tanımlanır. Tam bağlı diagram, diagramı oluşturan herbir düğüm noktası diğer düğüm noktaları ile birbirine bağlı olan

basit diagramlardır. İndirgenemeyen öbek integrali;

$$\beta_k = \frac{1}{k!V}\int_V \ldots \int S'_{1,2,\ldots,k+1} dr_1 \ldots dr_{k+1} \tag{1.20}$$

ile gösterilir. İlk üç indirgenemeyen öbek integralini yazalım:

$$\begin{aligned}
\beta_1 &= \frac{1}{1!V}\int\int f_{12} dr_1 dr_2 = \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr \\
\beta_2 &= \frac{1}{2!V}\int\int\int f_{23} f_{13} f_{12} dr_1 dr_2 dr_3 \\
\beta_3 &= \frac{1}{3!V}\int\int\int\int \{3 f_{34} f_{23} f_{12} f_{14} + 6 f_{34} f_{23} f_{12} f_{13} f_{14} \\
&+ f_{34} f_{23} f_{24} f_{12} f_{14} f_{13}\} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4
\end{aligned}$$

Şimdi bir öbek integrali oluşturmak için uyguladığımız prosedürü hatırlayalım;

i) Her S çarpımına ait tüm öbek terimleri topla,

ii) S terimlerini b_l integrali içerisinde ifade et,

iii) Son olarak tüm S çarpımlarının sayısını bul.

İndirgenemeyen öbeklerde de benzer bir prosedür uygulanır;

i) Her S' çarpımına ait tüm indirgenemeyen öbek terimlerini topla,

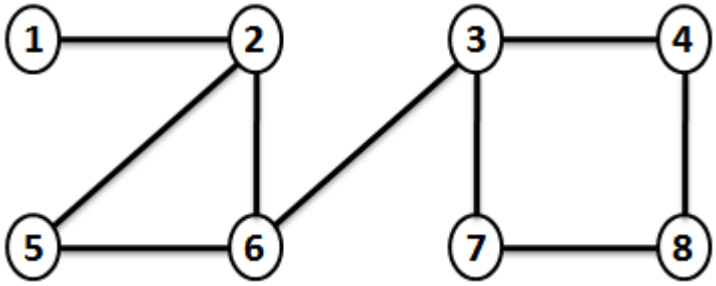
ii) S' terimlerini β_k integrali içerisinde ifade et,

iii) Son olarak S' çarpımlarının sayısını bul.

Yukarıdan da anlaşılacağı üzere iki öbek tipinde de izlenecek olan prosedür aynıdır. Şimdi bir diagram örneği vererek indirgenemeyen öbeklerimizi anlamaya çalışalım;

Şekil (1.3) deki örneğimizi ele alırsak,

$$S'_{1,2} S'_{3,6} S'_{2,5,6} S'_{3,4,7,8}$$



Şekil 1.3: Sekiz molekülden oluşan dörtlü indirgenemeyen öbek

1 ve 2 molekülleri bağlı bir indirgenemez öbek,

3 ve 6 molekülleri bağlı bir indirgenemez öbek,

2,5 ve 6 molekülleri bağlı bir indirgenemez öbek,

3,4,7 ve 8 molekülleri bağlı bir indirgenemez öbek.

Burada oluşan integrale I' dersek,

$$I' = \frac{1}{8!V}\int_V \dots \int S'_{1,2}S'_{3,6}S'_{2,5,6}S'_{3,4,7,8}dr_1 \dots dr_8$$

$$= \frac{1}{8!}(1!\beta_1)^2(2!\beta_2)(3!\beta_3)$$

olarak yazılır. Genel bir ifade yazacak olursak I',

$$I' = \frac{1}{l!}(1!\beta_1)^{n_1}(2!\beta_2)^{n_2}\dots(k!\beta_k)^{n_k}\dots = \frac{1}{l!}\prod_k (k!\beta_k)^{n_k}$$

yazarız. Mayer ve Harrison (Hill,1956) indirgenemeyen öbek integrallerimiz ile öbek integralleri arasındaki bağlantıyı,

$$\frac{l!}{l^2}\prod_k \frac{l^{n_k}}{(k!)^{n_k}n_k!}$$

$$\sum_{k=1}^{l-1} k n_k = l - 1$$

şartı altında

$$b_l = \frac{1}{l^2} \sum_n \prod_{k=1}^{l-1} \frac{(l\beta_k)^{n_k}}{n_k!} \tag{1.21}$$

olarak ifade ettiler. Bu şekilde indirgenemeyen öbek integrallerini normal öbek integralleri cinsinden yazabiliriz:

$$\begin{aligned} b_1 &= 1 \\ b_2 &= \frac{1}{2}\beta_1 \\ b_3 &= \frac{1}{2}\beta_1^2 + \frac{1}{3}\beta_2 \\ b_4 &= \frac{2}{3}\beta_1^3 + \beta_1\beta_2 + \frac{1}{4}\beta_3 \end{aligned}$$

Virial katsayıları indirgenemeyen öbek integralleri cinsinden yazılabildiğinden dolayı bu eşitlikler kullanılarak virial katsayılarının doğrudan öbek integralleri cinsinden yazılabilmesine olanak verir.

2 VİRİAL SERİLERİ

Bilindiği üzere ideal gaz hal denklemi;

$$p = \rho k_B T \tag{2.1}$$

şeklindedir. Burada p basınç, T sıcaklık, k_B Boltzman sabiti, ρ ise yoğunluktur. Gerçek hayatta gazlar parçacıklar arası etkileşmelerden dolayı bu şekilde davranmazlar, ancak parçacıklar arası etkileşmelerin katkılarının ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu, yüksek sıcaklık ve düşük basınç şartları altında gerçek gazlar ideal gaz davranışlarına yakın davranışlar sergilerler. Bu şartlardan en az birinin yokluğunda gaz faz geçişine yaklaşır, bu durumda ideal gaz kanunu iyi bir yaklaşım olamaz. Heike Kamerling Onnes(1901) tarafından ideal gaz kanunu genelleştirilerek eşitliğin sağ tarafını ρ'nun bir kuvvet serisi şeklinde veren bir ifade verildi:

$$\beta p = \rho + \sum_{n=2}^{\infty} B_n \rho^n \tag{2.2}$$

Bu seri virial açılımı olarak adlandırılır. Burada B_n n. virial katsayısı olarak adlandırılır ve $\beta = (k_B T)^{-1}$ dir. Bu seride parçacıklar arası etkileşimler dikkate alınmaktadır. İkinci virial katsayısı parçacık çiftleri arasındaki etkileşmeleri, üçüncü virial katsayısı üçlü parçacıklar arası etkileşmeleri, ve benzer şekilde yüksek mertebeden dereceler uygun sayıda tanecik etkileşimini vermektedir. Joseph Edward Mayer(1940,1942), öbek açılımlarını kullanarak çizgeler(graph) üzerinden alınan integraller ile bu virial katsayıları hesapladı. Mayer aynı zamanda virial serisinin tamamen yakınsamayan, sadece bazı sınırlamalar altında yakınsayan bir seri olduğunu gösterdi. Bu sınırlamalar fiziksel bakış açısı ile düşünüldüğünde kesin bir fiziksel anlam ifade etmez. Ancak bu serilerin yakınsak oldukları bölgeleri

belirleyen sınırlamalar faz geçişinin olduğu noktayı tahmin edebilmemizi sağlayan iyi hesaplamalardır.

Virial serisinin yakınsaklığının esas önemi bizim faz geçişinin nerede olduğunu tahmin etmemize izin vermesidir. Virial serisinin yakınsaklık sınırlarının bir faz geçişine karşılık gelip gelmediği tam olarak bilinmemesine rağmen, bazı modellerde yapılan açık hesaplamalar henüz buna ters düşen bir sonuç vermemiştir. Buna ek olarak, öbek açılımları üzerine çok fazla araştırma olmasına rağmen, yoğunluk parametresi deneysel olarak kontrol edilebildiğinden dolayı virial serisi daha önemlidir.

Virial serisinin yakınsaklık bölgesi üzerindeki tüm sınırları bilmek ideal olmayan gazları ve sıvıları anlamamıza yardımcı olur. Virial serisinin alt sınırlarını bilmek bize bulduğumuz sonuçlar ile daha eski sonuçları mukayese etme imkanı sağlar.

Simülasyonlardan elde edilen tüm kanıtlara dayanılarak, virial serisinin sahip olduğu yakınsaklık yarıçapının öbek serilerinin yakınsaklık yarıçapından daha büyük olması gerektiğine işaret etmektedir. Halbuki virial serisinin yakınsaması ile ilgili ispat, öbek serisinin yakınsamasına dayanmaktadır. Buradan da ilginç bir matematiksel problem olarak virial serisinin yakınsamasının kendi içinde tutarlı olarak elde edilmesidir. Buradan da anlaşılacağı üzere virial serilerinin yakınsaklık özelliklerinin belirlenmesinde ve virial serilerinin katsayılarının hesaplanmasında Mayer serileri büyük önem taşır.

2.1 Gazların Virial Serisi

Bu bölümde $\rho = \frac{1}{v} = \frac{N}{V}$'in $\frac{pV}{NkT}$ cinsinden kuvvet serisini elde edeceğiz. Denk. (2.2) ile verilen virial serisinde $z = \frac{p}{KT}$ olduğu gerçeği kullanılırsa

$$z = \rho + B_2\rho^2 + B_3\rho^3 + ... \tag{2.3}$$

$$\rho = \sum_{l\geq 1} l b_l z^l \tag{2.4}$$

yazılabilir(Huang, 1987). Burada ρ'nun kuvvet serisinin katsayıları olan B_i'leri bulacağız. Örnek olarak (i=4) için;

$$\rho = 1b_1 z + 2b_2 z^2 + 3b_3 z^3 + 4b_4 z^4 \tag{2.5}$$

bildiğimiz gibi $b_1 = 1$;

$$\begin{aligned}
\rho &= (\rho + B_2\rho^2 + B_3\rho^3 + B_4\rho^4 + ...) + 2b_2(\rho + B_2\rho^2 + B_3\rho^3 + B_4\rho^4 + ...)^2 \\
&+ 3b_3(\rho + B_2\rho^2 + B_3\rho^3 + B_4\rho^4 + ...)^3 \\
&+ 4b_4(\rho + B_2\rho^2 + B_3\rho^3 + B_4\rho^4 + ...)^4
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-B_2\rho^2 - b_3\rho^3 - B_4\rho^4 &= 2b_2[\rho^2 + 2B_2\rho^2 + (2B_3 + B_2^2)\rho^4 + (2B_4 + 2B_2B_3)\rho 5 + (B_3^2 + B_2B_4)\rho^6] \\
&+ 3b_3[\rho^3 + 3B_2\rho^4 + (3B_3 + 3B_2^2)\rho^5 + (6B_2B_3 + 2B_4 + B_2^3)\rho^6] \\
&+ 4b_4[\rho^4 + 4B_2\rho^5 + (4B_3 + 6B_2^2)\rho^6] \\
&= 2b_2\rho^2 + (4b_2B_2 + 3b_3)\rho^3 + (4b_2B_3 + 2b_2B_2^2 + 9b_3B_2 + 4b_4)\rho^4
\end{aligned}$$

burada ρ'ların katsayılarını eşitlersek sonuç olarak ilk dört virial katsayısı

$$B_2 = -2b_2$$

$$B_3 = 8b_2^2 - 3b_3$$

$$B_4 = 30b_2b_3 - 4b_4 - 40b_2^2$$

şeklinde bulunur. Elde edilen bu katsayılar z'de yerine konacak olursa;

$$z = \rho + B_2\rho^2 + B_3\rho^3 + \ldots$$

$$= \rho - 2b_2\rho^2 + (8b_2^2 - 3b_3)\rho^3 + \ldots$$

z için Denk.(1.15) elde edilir;

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l\geq 1} b_l(T)z^l = b_1z^1 + b_2z^2 + b_3z^3 \tag{2.6}$$

Bilindiği gibi;

$$b_l = \frac{1}{l^2}\sum_n \prod_k^{l-1} \frac{(l\beta_k)^{n_k}}{n_k!} \quad ve \quad l-1 = \sum_{k=1}^{l-1} kn_k$$

dir ve özel olarak $l = 2$ için;

$$b_2 = \frac{1}{4}\sum_n \frac{(2\beta_2)^{n_1}}{n_1!}$$

$l = 3$ için;

$$b_3 = \frac{1}{9}\sum_n \frac{(3\beta_1)^{n_1}}{n_1!}\frac{(3\beta_2)^{n_2}}{n_2!}$$

ve $l = 4$ için;

$$b_4 = \frac{1}{16}\sum_n \frac{(4\beta_1)^{n_1}}{n_1!}\frac{(4\beta_2)^{n_2}}{n_2!}\frac{(4\beta_3)^{n_3}}{n_3!}$$

Artık b_l'leri β_k cinsinden ifade edebiliriz;

$$b_2 = \frac{\beta_1}{2}$$

$$b_3 = \frac{1}{9}[\frac{9\beta_1^2}{2!} + 3\beta_2] = \frac{\beta_1^2}{2} + \frac{\beta_2}{3}$$

$$b_4 = \frac{1}{16}[\frac{64\beta_1^3}{3!} + 16\beta_1\beta_2 + 4\beta_3] = \frac{2\beta_1^3}{3} + \beta_1\beta_2 + \frac{\beta^3}{4}$$

$\frac{pV}{NkT}$ ifadesine geri dönecek olursak;

$$z = \rho - 2b_2\rho^2 + (8b_2^2 - 3b_3)\rho^3 + ... = \rho + B_2\rho^2 + B_3\rho^3 + ...$$

$$\frac{p}{kT} = b_1 z + b_2 z^2 + b_3 z^3 + ...$$

$$= \rho + B_2\rho^2 + B_3\rho^3 + b_2(\rho^2 + 2B_2\rho^3 + ...) + B_3\rho^3$$

$$= \rho + (B_2 + b_2)\rho^2 + (B_3 + 2B_2 b_2 + b_3)\rho^3$$

$$= \rho - b_2\rho^2 + (4b_2^2 - 2b_3)\rho^3 + ...$$

Bilindiği gibi $\rho = \frac{N}{V}$, buradan;

$$\begin{aligned}
\frac{pV}{NkT} &= 1 - b_2\rho + (4b_2^2 - 2b_3)\rho^2 + \dots \\
&= 1 - \frac{\beta_1}{2}\rho + (\frac{4\beta_1^2}{4} - \beta_1^2 - \frac{2\beta_2}{3})\rho^2 + \dots \\
&= 1 - \frac{\beta_1}{2} - \frac{2\beta_2}{3} - \dots \\
&= 1 - \sum_{k\geq 1} \frac{k}{k+1}\beta_k\rho^k \\
&= 1 - \sum_{k>1} \frac{k-1}{k}\beta_{k-1}\rho^{k-1}
\end{aligned}$$

burada B_n n. virial katsayısıdır ve

$$B_n = -\frac{n-1}{n}\beta_{n-1} \tag{2.7}$$

şeklinde yazılır.

2.2 Kahn'ın Türetimi

Virial serisinin farklı bir türetimi ve öbek integralleri ile olan ilişkisi Kahn (1965) tarafından verilmiştir. Bu farklı yaklaşımı ele almak için şimdi bir $\varphi(\xi)$ fonksiyonu tanımlayalım,

$$\varphi(\xi) = \sum_{k\geq 1} \beta_k \xi^k \tag{2.8}$$

şeklinde olsun. Denk.(1.13)'e benzer bir işlem yapılarak $\varphi(\xi)$;

$$e^{l\varphi(\xi)} = \prod_{k\geq 1} e^{l\beta_k \xi^k} = \prod_{k\leq 1} [\sum_{n_k \leq 0} \frac{1}{n_k!} (l\beta_k)^{n_k} \xi^{kn_k}]$$

Buradan $e^{l\varphi(\xi)}$ ifadesini $\xi = 0$ etrafında Taylor serisine açacak olursak ξ^{l-1}'in katsayısı aşağıdaki gibidir:

$$\frac{1}{(l-1)!}\Big[\frac{d^{l-1}}{d\xi^{l-1}} e^{l\varphi(\xi)}\Big]_{\xi=0} \tag{2.9}$$

Denk.(1.21) den yola çıkarak Denk.(2.9) ile birlikte,

$$lb_l = \frac{1}{l!}\Big[\frac{d^{l-1}}{d\xi^{l-1}} e^{l\varphi(\xi)}\Big]_{\xi=0} \tag{2.10}$$

lb_l yerine Denk.(2.10)'i koyabiliriz.

$$\rho = \sum_{l\geq 1} lb_l z^l \tag{2.11}$$

$$\rho = \sum_{l\geq 1} \frac{z^l}{l!}\Big[\frac{d^{l-1}}{d\xi^{l-1}} e^{l\varphi(\xi)}\Big]_{\xi=0} \tag{2.12}$$

Şimdi çok iyi bilinen Langrange teoremi'ni kullanacak olursak, eşitliğin çözümü için teorem;

$$x = zf(x) \tag{2.13}$$

burada x(z)'i veren ifade;

$$x(z) = \sum_{l\geq 1} \frac{z^l}{l!}\Big[\frac{d^{l-1}}{d\xi^{l-1}} f(\xi)^l\Big] \ , \ f(\xi) = e^{\varphi(\xi)} \tag{2.14}$$

Diğer taraftan Denk.(2.10)'in çözümü,

$$z = \frac{x}{f(x)} \tag{2.15}$$

Denk.(2.10) ve (2.13)'de biz x yerine ρ'yu koyacak olursak $f(\xi) = e^{\varphi\xi}$ ters işlem ile,

$$z = \frac{x}{f(x)} = \rho e^{\varphi\rho} \tag{2.16}$$

olur. Buradan

$$\varphi\rho = \sum_{k\geq 1} \beta_{k\rho^k} \tag{2.17}$$

Virial serisini bulabilmek için Denk.(2.14)'i tekrar yazarsak,

$$\begin{aligned}
\frac{p}{kT} &= \int_0^z (\sum_{l\geq 1} l b_l z^{l-1}) dz \ ; \ \sum l b_l z^l = \rho(z) \\
\frac{p}{kT} &= \int_0^z \frac{\rho(z)}{z} dz \\
&= \rho - \sum \frac{k}{k+1} \beta_k \rho^{k+1} \ ; \ \rho = \frac{N}{V} \\
\frac{pV}{NkT} &= 1 - \sum \frac{k}{k+1} \beta_k \rho^k
\end{aligned} \tag{2.18}$$

olur. Burada,

$$B_n = -\frac{n-1}{n}\beta_{n-1} \tag{2.19}$$

eşitliğini kullanacak olursak,

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \sum B_{n+1}\rho^n \tag{2.20}$$

şeklinde buluruz.

3 KORELASYON FONKSİYONU

Korelasyon fonksiyonları ilgilenilen bir parçacıklar sistemindeki bir öbek parçacığın davranışını anlayabilmemiz için kullandığımız bir metoddur. Bu foksiyonlar bize ilgilenilen öbeğin parçacıklar sistemine göre davranışının olasılığını verir. İlgilenilen sistemin parçacık sayısı çok büyük olduğundan sistemi büyük kanonik topluluklarda incelemek daha doğru olacaktır. Hesaplamalarda kolaylık olması için uzay konumlarını;

$$(x_1, ..., x_N) \epsilon R \quad icin \quad (x)_N$$

olarak yazalım. Büyük kanonik küme bölüşüm fonksiyonu:

$$\Xi(V, \beta, z) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int_{V^N} d(x)_N exp[-\beta U(x)_N] \tag{3.1}$$

m-parçacık korelasyon fonksiyonu, $x_1, ..., x_m \epsilon V$ konumlarında tanımlı, z aktivitesine sahip m farklı parçacığın bulunma olasılık yoğunluğu olarak tanımlanır ve

$$n(x)_m = n(x_1, ..., x_m | z)$$

olarak gösterilir.

Şimdi korelasyon fonsiyonumuzu oluşturmaya başlayalım. N parçacıklı bir sistemden m faklı parçacığı $\binom{N}{m}$ farklı yolla seçebiliriz. Parçacıklar sisteminin ayırtedilemezliğini gözönüne alacak olursak m parçacığın seçiminde $m!$ faktörünü göz önünde bulundurmamız gerekir. Şimdi tanımlı konumlarda bulunan m farklı parçacık için $\Xi^*_m(z, V, \beta)$ bölüşüm

fonksiyonunu tanımlayalım, ve kombinatorik çarpanlarımzı da Denk.(1)'e uygulayalım,

$$\begin{aligned}
\Xi^*_m(z,V,\beta) &= m!\sum_{N'=m}^{\infty}\binom{N'}{m}\frac{z^{N'}}{N'!}\int_{V^{N'-m}} dx_{m+1}...dx_{N'}exp[-\beta U(x)_{N'}] \\
&= m!\sum_{N'=m}^{\infty}\frac{N'!}{(N'-m)!m!}\frac{z^{N'}}{N'!}\int_{V^{N'-m}} dx_{m+1}...dx_{N'}exp[-\beta U(x)_{N'}] \\
&= \sum_{N'=m}^{\infty}\frac{z^{N'}}{(N'-m)!}\int_{V^{N'-m}} dx_{m+1}...dx_{N'}exp[-\beta U(x)_{N'}] \;\; ; \;\; N'=N+m \\
\Xi^*_m(z,V,\beta) &= \sum_{N}^{\infty}\frac{z^{N+m}}{N!}\int_{V^N} dx_{m+1}...dx_{N+m}exp[-\beta U(x)_{N+m}]
\end{aligned}$$

Sonuç olarak m farklı parçacık için olasılık yoğunluğumuz,

$$n(x_1...x_m|z) = \frac{\Xi^*_m(z,V,\beta)}{\Xi(z,V,\beta)} = \Xi^{-1}\sum_{N}^{\infty}\frac{z^{N+m}}{N!}\int_{V^N} dx_{m+1}...dx_{N+m}exp[-\beta U(x)_{N+m}] \quad (3.2)$$

m-parçacık korelasyon fonksiyonunun $n\to\infty$ limitinde bir termodinamik limite sahip olmasını bekleriz. z aktivitesine sahip s parçacık öbeğinin öbek açılımlarında tartıştığımız durum denkleminin z'nin kuvvet serisi için yakınsaklık yarıçapı $R(V)$'dir ve $|z|<R(V)$ içerisinde denklemimiz hiçbir zaman sıfır olmaz. Buradan yola çıkarak s-parçacık korelasyon fonksiyonunu

$$n_s(x_1...x_s|z) = \sum_{l=0}^{\infty} n_{s,l}(x_1...x_s)z^{s+l} \quad (3.3)$$

şeklinde yazabiliriz.

3.1 İntegral Denklemleri

İntegral denklemleri iki gruptan oluşur. Kirkwood-Salsburg integral denklemleri ve Mayer-Montroll integral denklemleri

3.1.1 Kirkwood-Salsburg İntegral Denklemleri

Şimdi $x_1, ...x_N = x_1^N$ ve $e_N(x_1, ..., x_N) = e^{-\beta H(x_1^N)}$ olarak yazalım. Bu durumda s-parçacık korelasyon fonksiyonu;

$$n_s(x_1...x_s|z) = \Xi^{-1} \sum_{N=s}^{\infty} \frac{z^N}{(N-s)!} \int e^{-\beta H(x_1^N)} dx_{s+1}^N \tag{3.4}$$

x_1 konumunda tanımlı parçacığımızı dışarıya çıkardığımız takdirde bu durum bize,

$$n_s(x_1...x_s|z) = z\Big(\prod_{i=2}^{s} e^{-\beta H(x_1,x_i)}\Big)\Xi^{-1} \sum_{N=s}^{\infty} \frac{z^{N-1}}{(N-s)!} \int e^{-\beta H(x_2^N)}\Big(\prod_{i=s+1}^{N} e^{-\beta H(x_1,x_i)}\Big) dx_{s+1}^N$$

ifadesini verir. Şimdi yukarıdaki denklemin en sağında bulunan çarpımı ele alalım. Mayer fonksiyonunu tekrar tanımlayalım,

$$f(x_1, x_i) = e^{-\beta H(x_1,x_i)} - 1$$

buradan,

$$\prod_{i=s+1}^{N} e^{-\beta H(x_1,x_i)} = \prod_{i=s+1}^{N} (f(x_1, x_i) + 1) = \sum_{I \subset \{s+1,...,N\}} \prod_{i \epsilon I} f(x_1, x_i)$$

Simetriden dolayı $0 \leq j \leq N-s$ aralığında $I = s+1, ..., s+j$ alırsak, bu aralık içerisinden j'yi $\binom{N-s}{j}$ farklı şekilde seçebiliriz. Bu durum bize yukarıdaki toplamı,

$$\prod_{i=s+1}^{N} e^{-\beta H(x_1,x_i)} = \sum_{j=0}^{N-s} \binom{N-s}{J} \prod_{i=s+1}^{s+j} f(x_1,x_i) \tag{3.5}$$

şeklinde yazma imkanı sağlar. Bu ifadeyi denklemimizle birleştirelim. $k = N-s$ için,

$$\begin{aligned} n_s(x_1 ... x_s|z) &= z\Big(\prod_{i=2}^{s} e^{-\beta H(x_1,x_i)}\Big) \\ x &\ \Xi^{-1} \sum_{N=s}^{\infty} \frac{z^{N-1}}{(N-s)!} \int e^{-\beta H(x_2^N)} \Big(\prod_{i=s+1}^{N} e^{-\beta H(x_1,x_i)}\Big) dx_{s+1}^N \\ &= z\Big(\prod_{i=2}^{s} e^{-\beta H(x_1,x_i)}\Big) \\ x &\ \Xi^{-1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{k+s-1}}{k!} \int e^{-\beta H(x_2^{k+s})} \Big(\sum_{j=0}^{k} \binom{k}{j} \prod_{i=s+1}^{s+j} f(x_1,x_i)\Big) dx_{s+1}^N \end{aligned}$$

toplamların sıralamasını değiştirecek olursak,

$$\begin{aligned} n_s(x_1 ... x_s|z) &= z\Big(\prod_{i=2}^{s} e^{-\beta H(x_1,x_i)}\Big) \\ x &\ \Xi^{-1} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=j}^{\infty} \frac{z^{s+k-1}}{j!(k-j)!} \int_V ... \int_V e^{-\beta H(x_2^{s+k})} \prod_{i=s+1}^{s+k} f(x_1,x_i) dx_{s+1}^{s+k} \\ &= z\Big(\prod_{i=2}^{s} e^{-\beta H(x_1,x_i)}\Big) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \int_V ... \int_V n_{s-1+j}(x_2^{s+j}|z) \prod_{i=s+1}^{s+j} f(x_1,x_i) dx_{s+1}^{s+j} \end{aligned}$$

Sonuç olarak elde ettiğimiz bu ifade Kirkwood-Salsburg deklemi olarak bilinir (Penrose, 1963-1964).

3.1.2 Mayer-Montroll İntegral Denklemleri

Şimdi korelasyon fonksiyonumuz için farklı bir tanımlama kullanalım.

$$n_s(x_1...x_s|z) = \Xi^{-1} \sum_{N=s}^{\infty} \frac{z^N}{(N-s)!} \int dx_{s+1}...dx_N e_N(x_1...x_N)$$

bu durumda $e_N(x_1...x_N)$ ifadesi tekrar düzenlenerek,

$$\begin{aligned} e_N(x_1...x_N) &= e_s(x_1...x_s) e_{N-s}(x_{s+1}...x_N) \prod_{j=s+1}^{N} \prod_{i=1}^{s} e_2(i,j) \\ &= e_s(x_1...x_s) e_{N-s}(x_{s+1}...x_N) \prod_{j=s+1}^{N} (f_s(x_1,...,x_s;x_j)+1) \\ e_N(x_1...x_N) &= e_s(x_1...x_s) e_{N-s}(x_{s+1}...x_N) \sum_{l=0}^{N-s} \binom{N-s}{l} \prod_{j=s+1}^{s+l} f_s(x_1...x_s;x_j) \end{aligned}$$

elde edilir (Groeneveld, 1962-1968). Şimdi bu denklemi korelasyon fonksiyonu ifademizde kullandığımızda,

$$\begin{aligned} n_s(x_1...x_s|z) &= \Xi^{-1} e_s(x_1^s) \\ & x \quad \sum_{N=s}^{\infty} \frac{z^N}{(N-s)!} \int_V ... \int_V d(x_{s+1}^N) e_{N-s}(x_{s+1}^N) \sum_{l=0}^{N-s} \binom{N-s}{l} \prod_{j=s+1}^{l+s} f_s(x_1...x_s;x_j) \\ &= z^s e_s(x_1^s) \Xi^{-1} \\ & x \quad \sum_{N=s}^{\infty} \sum_{l=0}^{N-s} \binom{N-s}{l} \frac{z^{N-s}}{(N-s)!} \int_V ... \int_V d(x_{s+1}^N) e_{N-s}(x_{s+1}^N) \prod_{j=s+1}^{l+s} f_s(x_1...x_s;x_j) \end{aligned}$$

$k = N - s$ için,

$$
\begin{aligned}
n_s(x_1^s|z) &= z^s e_s(x_1^s)\Xi^{-1} \\
&\quad x \quad \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{k}\binom{k}{l}\frac{z^k}{k!}\int d(x_{s+1}^{s+k})e_k(x_{s+1}^{s+k})\prod_{j=s+1}^{l+s} f_s(x_1...x_s;x_j) \\
&= z^s e_s(x_1^s)\Xi^{-1} \\
&\quad x \quad \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{k}\frac{z^k}{(k-l)!l!}\int d(x_{s+1}^{s+k})e_k(x_{s+1}^{s+k})\prod_{j=s+1}^{l+s} f(x_1...x_s;x_j) \\
&= z^s e_s(x_1^s)\sum_{l=0}^{\infty}\frac{1}{l!}\int n_l(x_{s+1}^{l+s}|z)\prod_{j=s+1}^{l+s} f(x_1...x_s;j)d(x_{s+1}^{l+s}) \\
n_s(x_1...x_s|z) &= z^s e_s(x_1^s)\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\int n_k(x_{s+1}^{s+k}|z)\Big(\prod_{j=s+1}^{k+s} f(x_1...x_s;x_j)dx_j\Big)
\end{aligned}
$$

sonucu elde edilir(Penrose, 1963-1964).

3.1.3 İkinci Kirkwood-Salsburg İntegral Denklemi

İkinci Kirkwood-Salsburg denklemini oluşturmak için önce Denk.(3.3)'ü gözönüne alalım,

$$
n_s(x_1...x_s|z) = \Xi^{-1}\sum_{N-s}^{\infty}\frac{z^N}{(N-s)!}\int e^{-\beta H(x_1^N)}dx_{s+1}^N
$$

$l = N - s$ için;

$$\begin{aligned}
\sum_{l=0}^{\infty} n_{s,l} z^{s+l} &= \Xi^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{z^{s+l}}{l!} \int e^{-\beta H(x_1^{l+s})} dx_{s+1}^{s+l} \\
n_{s,l}(x_1 ... x_s) &= \Xi^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \int e^{-\beta H(x_1^{l+s})} dx_{s+1}^{s+l} \qquad (3.6)
\end{aligned}$$

x_1 konumunda tanımlı parçacığımızı dışarıya çıkaralım,

$$\begin{aligned}
n_{s,l}(x_1 ... x_s) &= \Big(\prod_{i=2}^{s} e^{-\beta H(x_1, x_i)} \Big) \frac{1}{l! \Xi} \\
& x \quad \int e^{-\beta H(x_2^{l+s})} \Big(\prod_{i=s+1}^{s+l} e^{-\beta H(x_1, x_i)} \Big) dx_{s+1}^{s+l} \\
&= \Big(\prod_{i=2}^{s} e^{-\beta H(x_1, x_i)} \Big) \frac{1}{l! \Xi} \\
& x \quad \int e^{-\beta H(x_2^{s+l})} \Big(\sum_{j=0}^{l} \binom{l}{j} \prod_{i=s+1}^{s+j} f(x_1, x_i) \Big) dx_{s+1}^{s+l} \\
&= \Big(\prod_{i=2}^{s} e^{-\beta H(x_1, x_i)} \Big) \\
& x \quad \sum_{j=0}^{l} \frac{\Xi^{-1}}{j!(l-j)!} \int e^{-\beta H(x_2^{s+l})} \Big(\prod_{i=s+1}^{s+j} f(x_1, x_i) \Big) dx_{s+1}^{s+l} \\
&= \Big(\prod_{i=2}^{s} e^{-\beta H(x_1, x_i)} \Big) \\
& x \quad \sum_{j=0}^{l} \frac{1}{j!} \int n_{s+j-1, l-j}(x_2^{s+j}) \Big(\prod_{i=s+1}^{s+j} f(x_1, x_i) \Big) d(x_{s+1}^{s+j})
\end{aligned}$$

Elde ettiğmiz bu son ifade ikinci Kirkwood-Salsburg integral denklemi olarak bilinir..

3.2 Kirkwood-Salsburg Denklemi İçin Yakınsaklık Sınırı

Sonsuz V hacmi içerisinden bir $\Lambda \subset V$ sonlu hacmi ele alır ve daha önceki iki bölümde elde ettiğimiz denklemleri kullanırsak,

$$\begin{aligned} n_s^{\Lambda}(x_1 \ldots x_s|z) &= \mathbb{1}_{\Lambda}(x_1^s) z \Big(\prod_{i=2}^{s} e^{-\beta H(x_1,x_i)} \Big) \\ x &\sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \int_V n_{s-1+j}^{\Lambda}(x_2^{s+j}|z) \Big(\prod_{i=s+1}^{s+j} e^{-\beta H(x_1,x_i)} \Big) d(x_{s+1}^{s+j}) \end{aligned} \tag{3.7}$$

ve

$$\begin{aligned} n_{s,l}^{\Lambda}(x_1 \ldots x_s) &= \mathbb{1}_{\Lambda}(x_1^s) \Big(\prod_{i=2}^{s} e^{-\beta H(x_1,x_i)} \Big) \\ x &\sum_{j=0}^{l} \frac{1}{j!} \int_V n_{s+j-1,l-j}^{\Lambda}(x_2^{s+j}) \Big(\prod_{i=s+1}^{s+j} f(x_1,x_i) \Big) d(x_{s+1}^{s+J}) \end{aligned} \tag{3.8}$$

Denk.(3.7) ve Denk.(3.8) korelasyon fonksiyonu için Kirkwood-Salsburg denklemleridir.

Denk(3.7) öbek açılımı için en muhtemel yakınsaklık bölgesini bulabilmek için kullanılabilir. E_{ξ}, $\mathbb{R}^{n\nu}$ üzerinde komplex ölçülebilir Lebesgue fonksiyonlarının $\varphi = (\varphi_n)_{n\leq 1}$ diziler uzayı olsun. Öyle ki,

$$||\varphi||_{\xi} = \sup_{n\geq 1} (\xi^{-n} \; ess \sup_{(x)_n \epsilon \mathbb{R}^{n\nu}} |\varphi(x)_n|) < +\infty \tag{3.9}$$

Şimdi bir K operatörü tanımlayalım,

$$\Big(K_z\varphi\Big)(x_1) = z\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\int \varphi(x_2^{n+1})\prod_{i=2}^{n} f(x_1,x_i)dx_2^n \tag{3.10}$$

ve

$$\begin{aligned}\Big(K_z\varphi\Big)(x_1^m) &= z\Big(\prod_{i=2}^{m} e^{-\beta H(x_1,x_i)}\Big)\\ &\quad x\quad \Big(\varphi(x_2^m)+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\int\varphi(x_2^{n+m})\prod_{i=2}^{n+m} f(x_1,x_i)dx_2^{n+m}\Big)\end{aligned}$$

$E := U_{\xi>0}E_\xi$ uzayı içerisinde artık Denk.(3.7) tekrar yazıldığında,

$$n_s = z\chi_\Lambda\alpha + \chi_\Lambda K_z n_s \tag{3.11}$$

burada α için

$$\alpha = \begin{cases} 1 & \text{eğer} \quad s=1 \\ 0 & \text{eğer} \quad s>1 \end{cases} \tag{3.12}$$

Buradan yola çıkarak,

$$\begin{aligned} n_s &= \Big[1-\chi_\Lambda K_z\Big]^{-1}\Big(z\chi_\Lambda\alpha\Big)\\ &= \chi_\Lambda\sum_{m=0}^{\infty}K_z^m\Big(z\chi_\Lambda\alpha\Big)\end{aligned}$$

elde ederiz. Şimdi bir yakınsaklık tahmininde bulunalım (Ueltschi, 2009):

$$B = \int \left| e^{-\beta H(r)} - 1 \right| dr < \infty \tag{3.13}$$

$|z| \leq \rho$ için, Denk.(3.13) serisi için bir P operatörü tanımlayalım,

$$\sum_{m=0}^{\infty} P_{\rho}^{m}(\rho \chi_{\Lambda} \alpha) \tag{3.14}$$

burada P_{ρ},

$$\begin{aligned}
\Big(P_{\rho}\varphi\Big)(x_1) &= \rho \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int |\varphi(x_2^{n+1})| \prod_{i=2}^{n} \Big| f(x_1, x_i) \Big| dx_2^n \\
\Big(P_{\rho}\varphi\Big)(x_1^m) &= \rho\Big(\prod_{i=2}^{m} e^{-\beta H(x_1, x_i)} \Big) \\
& x \quad \Big(|\varphi(x_2^m)| + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \varphi(x_2^{n+m}) \prod_{i=2}^{n+m} f(x_1, x_i) dx_2^{n+m} \Big)
\end{aligned}$$

Denk(3.14)'deki serinin sonlu olması için $\rho > 0$ olması gerektiğini göstermeliyiz.
Şimdi bir T_{ρ};

$$(T_{\rho}\varphi) = \rho\alpha + P_{\rho}\varphi \tag{3.15}$$

opertatörü tanımlayalım. Bu operatör aşağıdaki özelliklere sahiptir,

- (i) Tüm pozitif F ve G, $F \leq G$ ise $T_{\rho}F \leq T_{\rho}G$
- (ii) Her pozitif ξ ve her pozitif k tamsayısı için;

$$\sum_{n=0}^{k} [P_\rho^n(\rho\alpha)](X) \leq [T_\rho^{k+1}\xi](X)$$

özellik (i) çok açıktır. Şimdi (ii)'yi ispatlayalım;

- $k = 1$ için bakalım;

$$\begin{aligned} [T_\rho^2\xi](X) &= [\rho\alpha + P_\rho(\rho\alpha + P_\rho\xi)](X) \\ &= [\rho\alpha](X) + [P_\rho(\rho\alpha)](X) + [P_\rho^2\xi](X) \\ &\geq [\rho\alpha](X) + [P_\rho(\rho\alpha)] \end{aligned}$$

- Tüm k'lar için

$$\begin{aligned} [T_\rho^{k+1}\xi](X) &= [\rho\alpha + P_\rho T_\rho^k\xi](X) \\ &= [\rho\alpha](X) + [P_\rho T_\rho^k\xi](X) \\ &\geq [\rho\alpha](X) + P_\rho\Big(\sum_{n=0}^{k-1} [P_\rho^n(\rho\alpha)](X)\Big) \\ &= \sum_{n=0}^{k} [P_\rho^n(\rho\alpha)](X) \end{aligned}$$

Denk.(3.14)'deki seri ancak ve ancak pozitif ξ fonksiyonu tüm $X \subset \Lambda$'ler için $(T_\rho\xi)(X) \leq \xi(X)$ için yakınsar. Şimdi ξ fonksiyonu için $\xi(X) = \prod_{x_i \epsilon X} \xi(X)$ şeklinde düşünelim, burada her x_i pozitif ξ_{x_i} fonksiyonu atayalım. Bizim yakınsaklık şartımız X yada Λ'ya bağlı olmadığından,

burada ξ sabit kabul ederiz (yani tüm x'ler için $\xi_{x_i} = \xi_{x_j}$). Eğer m>1 için $X = x_1^m$ ise:

$$\begin{aligned}
(T_\rho \xi)(X) &= \rho\alpha(X) + [P_\rho \xi](X) \\
&= \rho\Big(\prod_{i=2}^{m} e^{-\beta H(x_1,x_i)}\Big) \\
x &\quad \Big(\xi(x_2^m) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \xi(x_2^{m+n} \prod_{i=m+1}^{m+n} |f(x_1,x_i)| d x_{m+1}^{m+n})\Big) \\
&\leq \xi^{m-1}\rho\Big(\prod_{i=2}^{m} e^{-\beta H(x_1,x_i)}\Big)\Big(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\xi B_2)^n}{n!}\Big) \\
&= \xi^{m-1} e^{\xi B_2}\Big(\prod_{i=2}^{m} e^{-\beta H(x_1,x_i)}\Big)
\end{aligned}$$

$x_1, ..., x_m$'in silindirik permütasyonları bütün k=1,...,m için aşağıdaki eşitsizliği üretir,

$$(T_\rho \xi)(X) \leq \xi^{m-1} e^{\xi B_2} \rho e^{-\beta \sum_{i \neq k} H(x_k,x_i)}$$

Bu eşitsizlikler,

$$[(T_\rho \xi)(X)]^m \leq (\xi^{m-1} e^{\xi B_2} \rho)^m e^{-2\beta \sum_{i<j\leq m} H(x_i,x_j)} \leq (\xi^{m-1} e^{\xi B_2} \rho)^m e^{-2m\beta\Phi}$$

olur. Bunu takiben,

$$(T_\rho \xi)(X) \leq \xi^{m-1} e^{\xi B_2} \rho e^{-2\beta\Phi} = u e^{\xi\beta} \xi^{m-1} \rho$$

$\mu(X) = (u\xi)^X$ olsun,

$$(T_\rho \mu)(X) \leq u^m e^{\mu B_2} \rho \mu^{m-1} = \frac{\rho e^{u\xi B_2}}{\xi} \mu(X)$$

Denk.(3.14)'deki serinin yakınsaklığından

$$\frac{\rho e^{u\xi B_2}}{\xi} \leq 1$$

ρ için $\rho \leq \frac{1}{e^{uB_2}}$ yazabiliriz (ayrıca $\mu(X) = (1/B_2)^X$). $m = 1$ için,

$$(T_\rho \mu)(X) \leq \rho e^{\mu B_2}$$

Bu durumda aynı zamanda $\rho \leq \frac{\mu}{e^{\mu B_2}} = \frac{1}{e^{B_2}}$ eşitliği elde edilir. $\mu \geq 1$ olduğundan dolayı bu bir sıkıntı değildir. Bu ispat aşağıdaki teoremlere bağlıdır,

Teorem 1. Potansiyel etkileşmelerinin $\sum_{i<j\leq s} H(x_i, x_j) \geq -s\Phi$ şeklinde olduğunu ayrıca $B := \int |e^{-\beta H(r)} - 1| dr < \infty$ farz edelim. Bu durumda $|z| \leq 1/e^{uB_2}$ bölgesi içerisinde öbek açılımları yakınsar (Brydges, 1986).

Yorum 1. Penrose tarafından kullanılan yakınsaklık bölgesi $|z| < 1/e^{uB_2}$ şeklindedir, burada teorem (1) deki Φ ile $u := e^{2\beta\Phi} \geq 1$. Burada elde edilen yakınsaklık bölgesi Ruelle (1969) ve Penrose (1964)'un ortaya koydukları yakınsaklık bölgesinden kesinlikle daha büyüktür.

3.3 Korelasyon Fonksiyonu için Kirkwood-Salsburg Denklemi

Virial serisi üzerinde daha iyi bir yakınsaklık bölgesi bulabilmek için, nb_n katsayıları üzerinde daha iyi bir bağ bulmamız gereklidir. Bunun için s-parçacık korelasyon fonksiyonu Denk.(3.4) ve bizim en iyi eşitliklerimizden biri olan Denk.(1.15) kullanalım. s=1 için $n_s(x_1...x_s|z)$'yi kontrol edelim;

$$n_1(x_1|z) = \Xi^{-1} \sum_{N\geq 1} \frac{z^N}{(N-1)!} \int e_N(x_1^N) dx_2^N$$

aynı zamanda,

$$\begin{aligned} z\frac{\partial \log \Xi}{\partial z} &= \sum_l l b_l z^l \\ &= \Xi^{-1} \sum_{N\geq 1} \frac{z^N}{(N-1)!} \int e_N(x_1^N) dx_1^N \\ &= \int n_1(x_1|z) dx_1 \\ &= |\Lambda| \sum_l l b_l z^l \end{aligned}$$

Şimdi Denk.(3.3)'ü ele alacak olursak,

$$\begin{aligned} n_s(x_1...x_s|z) &= \sum_{l\geq 0} n_{s,l}(x_1...x_s) z^{l+} \\ n_1(x_1|z) &= \sum_{l\geq 0} n_{1,l}(x_1) z^{l+1} = \sum_{l\geq 1} n_{1,l}(x_1) z^l \end{aligned}$$

Şimdi bu bulduğumuz ifadeyi son ifadeye ekleyelim,

$$
\begin{aligned}
|\Lambda| \sum_l l b_l z^l &= \sum_l \int n_{1,l-1}(x) z^l dx \\
l b_l &= |\Lambda|^{-1} \int n_{1,l-1}(x) dx
\end{aligned}
$$

Her hangi bir $n_{1,l-1}$ için $|l b_l|$ üzerinde bir üst sınır elde ederiz. Denk(3.8) ile başlayalım,

$$
\begin{aligned}
\hat{n}_{s,l}(x_1^s) &= \frac{n_{s,l}(x_1^s)}{\prod_{i=2}^{s} e^{-\beta H(x_1,x_i)}} \\
&= \sum_{j=0}^{l} \frac{1}{l!} \int \hat{n}_{s+j-1,l-j}(x_2^{s+j}) \Big(\prod_{i=3}^{s+j} e^{-\beta H(x_2,x_i)} \Big) \Big(\prod_{i=s+1}^{s+j} f(x_1,x_i) \Big) dx_{s+1}^{s+j}
\end{aligned}
$$

Burada $s \geq 1, l \geq 0$. Ayrıca bu tanımda bütün $s \geq 0$ için $\hat{n}_{s,0} = 1$ ve bütün $l \geq 0$ için $\hat{n}_{0,l} = 0$ şeklindedir. Şimdi yeni bir K operatörü tanımlayalım:

$$
\begin{aligned}
K\varphi_{s,l}(x_1^s) &= (1 - \delta_{s,0}) \\
&\quad x \quad \Big(\sum_{j=0}^{l} \frac{1}{j!} \int \varphi_{s+j-1,l-j}(x_2^{s+j}) \Big(\prod_{i=3}^{s+j} e^{-\beta H(x_2,x_i)} \Big) \Big(\prod_{i=s+1}^{s+j} f(x_1,x_i) \Big) dx_{s+1}^{s+j} \Big)
\end{aligned}
$$

sonuç olarak lineer bir denklem elde ederiz,

$$
\begin{aligned}
\hat{n}_{s,l} &= \delta_{s,0}\delta_{0,l} + K\hat{n}_{s,l} \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} K^m (\delta_{s,0}\delta_{0,l})
\end{aligned}
$$

$\psi_{s,l} = (\delta_{s,0}\delta_{0,l})$ tanımlarsak, sonuç olarak $K\psi_{0,0} = 0$ olduğundan dolayı son toplamımız sonludur. Ayrıca s+l>0 için $K\psi_{s,l}$, s+l-1 indeksli toplamdır. Bu yüzden $\hat{n}_{s,l}$'yi tekrardan yazarsak $\hat{n_{s,l}} = \sum_{m=0}^{s+l} K^m \psi_{s,l}$ K operatörü:

$$P\varphi_{s,l} = \begin{cases} (1-\delta_{s,0})\, u \sum_{j=0}^{l} \frac{B_2^j}{j!} \varphi_{s-1+j,l-j} & \text{eğer } s+l \geq 3 \\ \\ (1-\delta_{s,0}) \sum_{j=0}^{l} \frac{B_2^j}{j!} \varphi_{s-1+j,l-j} & \text{eğer } s+l < 3 \end{cases}$$

etkisindedir. Bu yüzden $|\hat{n}_{s,l}| \leq \sum_{m=0}^{s+l} P^m \psi_{s,l}$'dir. Eğer (s,l)=(0,0) olduğunda $\psi_{s,l} \neq 0$ olduğundan, serinin ilk s+l-1 terimi sıfır olacaktır ve $|n_{s,l}| \leq P^{s+l}\psi_{s,l}$. Burada $|\hat{n}_{s,l}| \leq \hat{C}_{s,l}$ açık bir şekilde,

$$\hat{C}_{s,l} = \begin{cases} c(s,l)\, u^{s+l-2} B_2^l & \text{eğer } s+l \geq 2 \\ c(s,l) B_2^l & \text{eğer } s+l < 2 \end{cases}$$

elde edilir. Burada $c(s,l)$, s ve l ye bağlı bir faktördür. $s+l \geq 3$ (ve $s>0$) olduğunu varsayalım, bu takdirde:

$$\begin{aligned} \hat{C}_{s,l} &= P\hat{C}_{s,l} \\ \\ c(s,l)\, u^{s+l-2} B_2^l &= u \sum_{j=0}^{l} \frac{B_2^j}{j!} c(s-1+j, l-j)\, u^{s+l-3} B_2^{l-3} \\ \\ c(s,l) &= \sum_{j=0}^{l} \frac{c(s-1+j, l-j)}{j!} \\ \\ &= \sum_{j=0}^{l} \frac{(s-1+j)(s+l-1)^{l-j-1}}{(l-j)!\, j!} \\ \\ &= \frac{1}{l!}\Big(\sum_{j=0}^{l} j \binom{l}{j} (s+l-1)^{l-j-1} + \sum_{j=0}^{l} (s-1) \binom{l}{j} (s+l-1)^{l-j-1} \Big) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{l!}\Big(\frac{1}{s+l-1}\sum_{j=0}^{l} j\binom{l}{j}(s+l-1)^j + \frac{s-1}{s+l-1}\sum_{j=0}^{l})\binom{l}{j}(s+l-1)^j\Big)$$

$$= \frac{1}{l!}\Big(\frac{l(s+l)^{l-1}}{s+l-1} + \frac{(s-1)(s+l)^l}{s+l-1}\Big)$$

$$= \frac{1}{l!}\Big(\frac{l+(s-1)(s+l)}{s+l-1}\Big)(s+l)^{l-1}$$

$$c(s,l) = \frac{1}{l!}s(s+l)^{l-1}$$

elde edilir. Bunu takiben $s>0$ için,

$$|\hat{n}_{s,l}| \le \begin{cases} s(s+l)^{l-1}u^{s+l-2}\frac{B_2^l}{l!} & \text{eğer } s+l \ge 2 \\ s(s+l)^{l-1}\frac{B_2^l}{l!} & \text{eğer } s+l < 2 \end{cases}$$

Öbek açılımlarının katsayıları için,

$$|lb_l| = |n_{1,l-1}| = |\hat{n}_{1,l-1}| \le \begin{cases} l^{l-2}u^{l-2}\frac{B_2^{l-1}}{(l-1)!} & \text{eğer } l \ge 2 \\ 1 & \text{eğer } l = 1 \end{cases}$$

Üst sınırlar Penrose'un bulduğu sınırlarla aynıdır: $u^{l-2}(lB_2)^{l-1}/l!$ (Penrose, 1964).

Alternatif olarak önceki bölüme benzer bir yaklaşım deneyebiliriz. $T\mu_{s,l} = \delta_{s,0}\delta_{o,l} + K\mu_{s,l}$ olsun, o zaman $T\mu_{s,l} \le \mu_{s,l}$ olduğundan, $\mu_{s,l}$'yi bulmak isteriz. Daha önceki bölümdeki aynı süreçleri tekrarlarsak;

$$\mu_{s,l} = \begin{cases} \delta_{l,s} & \text{s=0;} \\ s(s+l)^{l-1}\frac{B_2^l}{l!} & \text{s+l<2,s>0;} \\ s(s+l)^{l-1}u^{s+l-2}\frac{B_2^l}{l!} & \text{s+l}\ge 2\text{,s>0.} \end{cases}$$

3.4 Virial Serisi İçin Bir Yakınsaklık Bölgesi

Bu adımda, Lebowitz ve Penrose tarafından belirlenen yakınsaklık bölgesi hesaplamalarındaki yaklaşımı takip ederek, virial serisi üzerine elde edilen yakınsaklık bölgesi hesplamalarına uygulayacağız. Tekrar basınç ve yoğunluk ifadelerimizi hatırlayalım,

$$\frac{1}{|\Lambda|}\log\Xi(z,V) = \sum_n b_n(V)z^n \tag{3.16}$$

$$\rho(z,V) = \sum_n nb_n(V)z^n$$

Şimdi aşağıdaki teoremi ele alalım;

Teorem 2. (Virial serisi için Lagrange Teoremi) $z/\rho(z,V)$ z merkezli yüzey üzerinde C kapalı eğrisince çevrelenen alan üzerinde analitik olsun ve ρ, $|\rho| < \mu = min_{z\epsilon C}|\rho(z,V)|$'yi sağlayan kompleks bir sayı olsun. Artık C içerisinde z'nin değerleri $\rho(z,V) = \rho$ denklemini sağlar. Ayrıca, eğer $p(z,V) = \frac{1}{\beta|V|}\log\Xi(z,V)$ C üzerinde analitik ise, o zaman bizim yakınsak serimiz;

$$P(\rho,V) = p(z(\rho,V),V) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n\rho^n$$

olur (Uhlenbeck, 1962).

Denk.(3.16) ve (3.17) serilerinin yakınsaklığını sağlamak için, Teorem (1) düşünelim. Burada $|nb_n(V)| \leq u^{n-2}(nB_2)^{n-1}/n!$ sınırını kullanalım, u'yu Yorum(1) de tanımlamıştık.

$b_1 = 1$ olduğundan;

$$\begin{aligned}
|\rho(z,V) - z| &= \Big|\sum_{n=2}^{\infty} n b_n(V) z^n\Big| \\
&\leq \sum_{n=2}^{\infty} u^{n-2} \frac{(nB_2)^{n-1}}{n!} |z|^n \\
&= \frac{1}{u^2 B_2} \sum_{n=2}^{\infty} n^{n-1} \frac{(uB_2|z|)^n}{n!} \\
&= \frac{1}{u^2 B_2} (w - we^{-w}) \\
&= \frac{w}{u^2 B_2} - \frac{|z|}{u}
\end{aligned}$$

Burada $we^{-w} = uB_2|z|$'yi kullandık.

$$\begin{aligned}
|\rho(z,V)| &\geq |z| - |\rho(z,V) - z| \\
&\geq |z| - \Big(\frac{w}{u^2 B_2} - \frac{|z|}{u}\Big) \\
&= \Big(1 + \frac{1}{u}\Big)|z| - \frac{w}{u^2 B_2} \\
&= \Big(\frac{u+1}{u}\Big)\frac{we^{-w}}{uB_2} - \frac{w}{u^2 B_2} \\
&= ((u+1)e^{-w} - 1)\frac{w}{u^2 B_2}
\end{aligned}$$

Virial serisinin yakınsaklık yarıçapının alt sınırını elde etmek için, son ifademizi $0 \leq w \leq 1$ bölgesi üzerinde genişletelim. Bunu yapabilmek için aşağıdaki adımlar takip edilerek,

$$
\begin{aligned}
((u+1)e^{-w}-1)\frac{w}{u^2B_2} &= ((u+1)e^{-w}-1)\frac{w(u+1)}{u^2}\frac{1}{(u+1)B_2} \\
&= \Big(-\frac{w(u+1)}{u^2}+\frac{w(u+1)^2e^{-w}}{u^2}\Big)\frac{1}{(u+1)B_2} \\
&= \Big(-\frac{w(u+1)}{u^2}+\frac{w^2(u+1)^2e^{-w}}{u^2w}\Big)\frac{1}{(u+1)B_2} \\
&= \Big(\frac{w(u+1)}{u}+\frac{w(u+1)^2}{u^2w}+\frac{w^2(u+1)^2e^{-w}}{u^2w}\Big)\frac{1}{(u+1)B_2} \\
&= \Big(\frac{w(u+1)}{u}+\frac{w^2(u+1)^2}{u^2w}+\frac{w^2(u+1)^2e^{-w}}{u^2w}\Big)\frac{1}{(u+1)B_2} \\
&= \Big(\frac{w(u+1)}{u}+\frac{w^2(u+1)^2}{u^2}\Big[\frac{1-e^{-w}}{w}\Big]\Big)\frac{1}{(u+1)B_2} \\
&= \Big(\nu-\nu^2 g\Big(\frac{\nu u}{u+1}\Big)\Big)\frac{1}{(u+1)B_2}
\end{aligned}
$$

Burada $\nu = w(u+1)/u$ ve $g(w) = (1-e^{-w})/w$ tanımlamalarını yaptık. $u \geq 1$ olduğundan, $u/(u+1) \geq \frac{1}{2}$ ve g monoton bir şekilde azalır.

$$
\Big(\nu-\nu^2 g\Big(\frac{\nu u}{u+1}\Big)\Big)\frac{1}{(u+1)B_2} \geq \Big(\nu-\nu^2 g\Big(\frac{\nu}{2}\Big)\Big)\frac{1}{(u+1)B_2}
$$

$\nu = 0.62984...$ için sağ taraf maksimum değerdedir, öyleki $0 \leq \nu \leq 1 \leq (u+1)/u$ olduğundan bu ifadeye ulaşırız. Yarıçap için alt sınır;

$$
R(V) \geq \frac{0.28952}{(u+1)B_2} \tag{3.17}
$$

buluruz.

4 FARKLI POTANSİYELLER İÇİN VİRİAL ve MAYER SERİLERİNİN İKİNCİ ve ÜÇÜNCÜ MERTEBEDEN KATSAYILARI ve YAKINSAKLIK YARIÇAPLARI

Virial ve Mayer serilerinin yüksek mertebeden katsayılarını analitik olarak hesaplamak kolay değildir. Böyle bir analitik hesaplama ancak basitleştirilmiş model potansiyeller için ve sadece ilk bir kaç virial katsayısı için mümkündür. Daha karmaşık potansiyeller ve daha yüksek mertebeden virial katsayıları için sadece sayısal hesaplama yapılabilmektedir. Bu tür sayısal hesaplamalar Monte Carlo yöntemleri gibi gelişmiş ve zaman alıcı yöntemler gerektirmektedir. Bu bölümde analitik hesaplamaların mümkün olduğu farklı basitleştirilmiş model potansiyeller için ikinci virial ve üçüncü virial katsayılarını hesaplayacağız. Daha sonra bu katsayıları kullanarak Mayer serilerinin yakınsaklık yarıçapını hesaplayacağız.

- **Sert Küre Potansiyel Fonksiyonu;**

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < r_o \\ 0 & r > r_0 \end{cases}$$

ve karşılık gelen Mayer fonksiyonu

$$f(r) = e^{-\beta U(r)} - 1 = \begin{cases} -1 & r < r_o \\ 0 & r > r_0 \end{cases}$$

şeklindedir. Bu potansiyel için ikinci virial katsayısı

$$
\begin{aligned}
B_2 = -\frac{1}{2}\beta_1 &= -\frac{2\pi}{\lambda^3}\int_0^\infty f(r) r^2 dr \\
&= -\frac{2\pi}{\lambda^3}\left(\int_0^{r_0} f(r) r^2 dr + \int_{r_0}^\infty f(r) r^2 dr\right) \\
&= \frac{2\pi}{3\lambda^3} r_0^3 \\
B_2 = -\frac{1}{2}\beta_1 &= \frac{\nu_0}{\lambda^3}
\end{aligned}
$$

olur. Burada $\nu_0 = \frac{2}{3}\pi r_0^3$ olarak tanımladık. Denk.(4.1)'den de anlaşılacağı üzere r_0,ν_0 sabit, λ ise sıcaklığın bir fonksiyonudur, yani ikinci virial katsayısı sıcaklığın bir fonksiyonudur (Pathria, 1996). Bu potansiyel için üçüncü virial katsayısı ise

$$
\begin{aligned}
B_3 = -\frac{2}{3}\beta_2 &= -\frac{1}{3}\int\int f(r_{12}) f(r_{13}) f(r_{23}) dr_1 dr_2 \\
&= \frac{5}{8} a_2^2 \\
&= \frac{5\nu_0^2}{8\lambda^6}
\end{aligned}
$$

ifadesi ile verilir.

- **Dörtgen Kuyu Potansiyel Fonksiyonu (Taro, 1953);**

$$
U(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -\epsilon & r_0 < r < g r_0 \\ 0 & r > g r_0 \end{cases}
$$

ve karşılık gelen Mayer fonksiyonu

$$f(r)=\begin{cases} -1 & r<r_0 \\ e^{\beta\epsilon}-1 & r_0<r<gr_0 \\ 0 & r>gr_0 \end{cases}$$

şeklindedir. Bu potansiyel için ikinci virial katsayısı

$$\begin{aligned} B_2=-\frac{1}{2}\beta_1 &= -\frac{2\pi}{\lambda^3}\int_0^\infty f(r)r^2dr \\ &= -\frac{2\pi}{\lambda^3}\Big(\int_0^{r_0} f(r)r^2dr+\int_{r_0}^{gr_0} f(r)r^2dr\Big) \\ &= \frac{v_0}{\lambda^3}\Big[1-(g^3-1)x\Big]\ ;\ g\geq 2 \\ B_2=-\frac{1}{2}\beta_1 &= \frac{v_0}{\lambda^3}\Big[1-7x\Big] \end{aligned}$$

olarak elde edilir. Burada $x=e^{-\beta\epsilon}-1$ ve $g=2$ alınmıştır. Bu potansiyel için üçüncü virial katsayısı ise

$$\begin{aligned} B_3=-\frac{2}{3}\beta_2 &= -\frac{1}{3}\int\int f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23})dr_1dr_2 \\ &= 8\frac{v_0^2}{\lambda^6}\Big(5-17x+(32g^3-18g^2-48)x^2 \\ &- (5g^6-32g^3+18g^2+26)x^3\Big)\ ;\ g\geq 2 \\ B_3=-\frac{2}{3}\beta_2 &= 8\frac{v_0^2}{\lambda^6}(5-17x+136x^2-162x^3) \end{aligned}$$

- **Sutherland Potansiyel Fonksiyonu;**

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -\epsilon(\frac{r_0}{r})^m & r > r_0 \end{cases}$$

ve karşılık gelen Mayer fonksiyonu

$$f(r) = \begin{cases} -1 & r < r_0 \\ e^{\beta\epsilon(\frac{r_0}{r})^m} - 1 & r > r_0 \end{cases}$$

şeklindedir. Bu potansiyel için ikinci virial katsayısı

$$\begin{aligned} B_2 = -\frac{1}{2}\beta_1 &= -\frac{2\pi}{\lambda^3}\int_0^\infty f(r)r^2dr \\ &= -\frac{2\pi}{\lambda^3}\left(\int_0^{r_0} f(r)r^2dr + \int_{r_0}^\infty f(r)r^2dr\right) \;;\; m = 6 \\ B_2 = -\frac{1}{2}\beta_1 &= 2.45\frac{v_0}{\lambda^3}\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^{\frac{1}{4}} \end{aligned}$$

şeklinde elde edilir.

Denk.(3.17)'den u'nun olası en üst sınırı için $R(V)$'nin en alt sınırını elde ederiz. Buradan yola çıkarak hesaplamalarımızda $u = 1$ diyeceğiz. Bu durumda farklı model potansiyeller için elde edilen yakınsaklık yarıçapları aşağıda verilmiştir.

- Sert Küre Potansiyel Fonksiyonu için yakınsaklık yarıçapı;

$$\begin{aligned} R(V) &\geq \frac{0.28952}{(u+1)B_2} \\ &= \frac{0.14476}{B_2} \end{aligned}$$

$$R(V) \geq \frac{0.14476}{\nu_0}\lambda^3 \tag{4.1}$$

- Dörtgen Kuyu Potansiyel Fonksiyonu için yakınsaklık yarıçapı;

$$\begin{aligned} R(V) &\geq \frac{0.28952}{(u+1)B_2} \\ &= \frac{0.14476}{B_2} \end{aligned}$$

$$R(V) \geq \frac{0.14476}{\nu_0\Big[1-7x\Big]}\lambda^3 \tag{4.2}$$

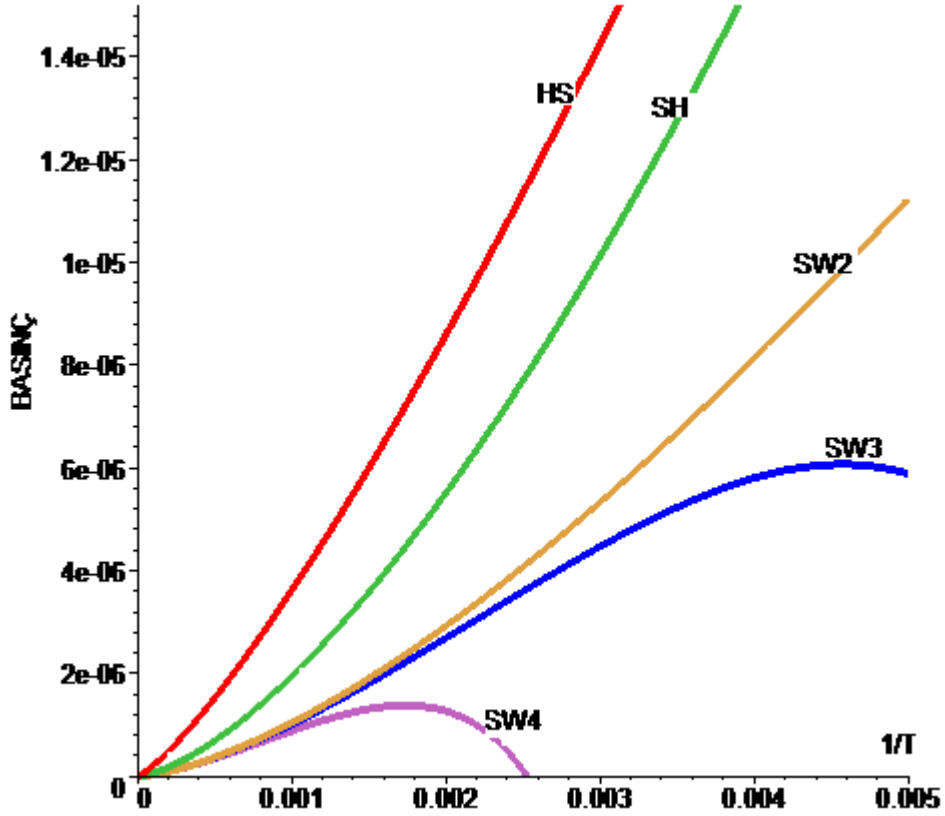
- Sutherland Potansiyel Fonksiyonu için yakınsaklık yarıçapı;

$$\begin{aligned} R(V) &\geq \frac{0.28952}{(u+1)B_2} \\ &= \frac{0.14476}{B_2} \end{aligned}$$

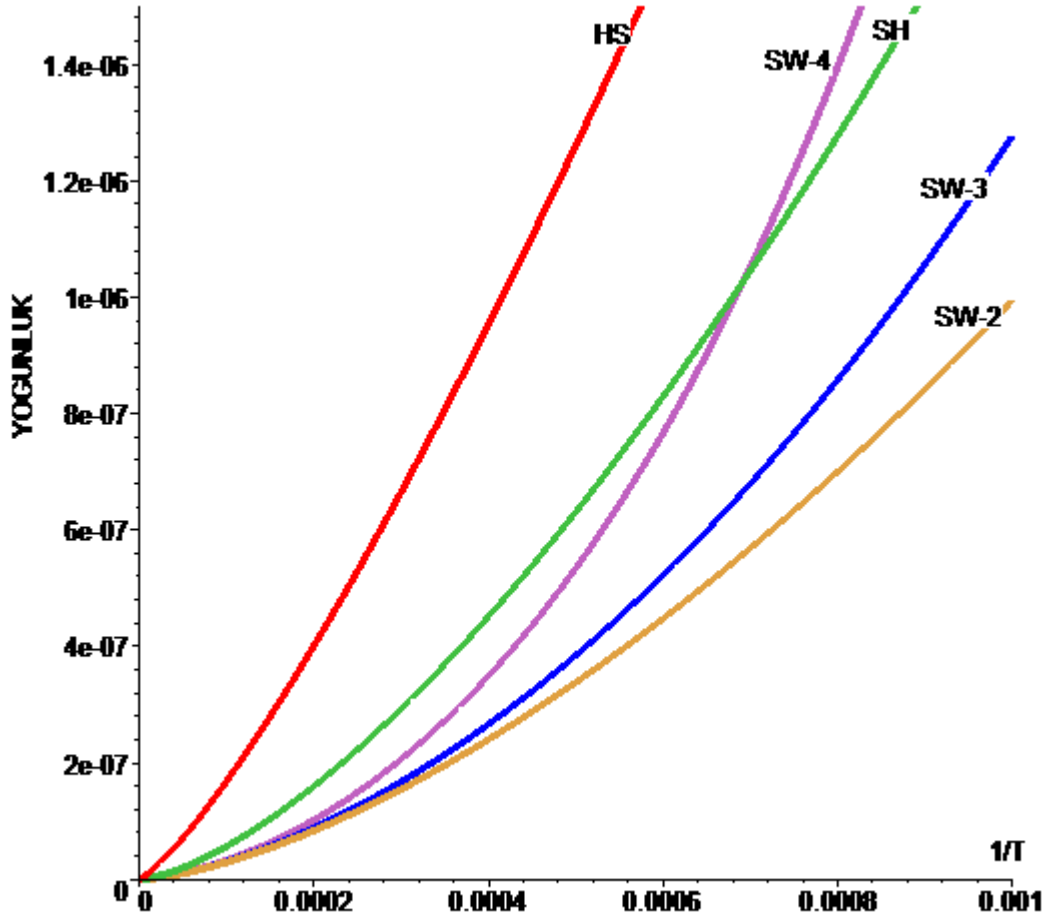
$$R(V) \geq \frac{0.14476}{2.45\nu_0\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^{\frac{1}{4}}}\lambda^3 \tag{4.3}$$

Elde edilen bu yakınsaklık yarıçaplarının fiziksel olarak daha iyi anlaşılabilmesi için (2.4) ve (1.15) eşitliklerini kullanarak (4.1),(4.2) ve (4.3) ile verilen yakınsaklık yarıçaplarına karşılık gelen sınırı $p-1/T$ ve $\rho-1/T$ düzlemleri üzerinde gösterebiliriz. Şekil (4) ve (5) de yakınsaklık yarıçapına karşılık gelen eğriler farklı model potansiyeller için verilmiştir. Grafikte SW-2, SW-3 ve SW-4 farklı genişlikte dörtgen kuyu potansiyellerine, HS katı küre potansiyeline ve SH Sutherland potansiyeline karşılık gelmektedir. Yakınsaklık yarıçapı ile faz geçişi arasındaki ilişki her ne kadar çok kesin değilse de, yakısaklık yarıçapına karşılık gelen bu çizgiler faz geçiş sınırı veya koekzistans (co-existence) eğrisi olarak düşünülebilir. Dikkat edilirse $p-1/T$ grafiklerinde dörtgen kuyu potansiyellerindeki çekici kuyunun genişliğine bağlı olarak değişen belirli bir sıcaklık değerine kadar artan basınç bu sıcaklık

değerinden sonra azalmaktadır. Yine, dörtgen kuyunun genişliğine bağlı olarak sıcaklık belirli bir değerin altına düştüğünde basınç negatif değerler almaktadır. Her ne kadar Mayer serileri yakınsak olsa da basıncın negatif değerler aldığı bu bölge sistemin kararsız olduğu bir bölgedir. Yada diğer bir deyişle sistemin bu sıcaklıkta sıfır basınçta bile bir faz geçişi olmalıdır. Bu faz geçişinin temel nedeni dörtgen kuyu potansiyelinin çekici kısmıdır. Çekici kısım ne kadar geniş olursa faz geçişine karşılık gelen sıcaklıkta o kadar yüksek olmaktadır. Katı küre ve Sutherland potansiyellerinde böyle bir çekici kısım olmadığı için yakınsaklık yarıçapına karşılık gelen çizgi üzerinde sıcaklık arttıkça basınç monoton olarak azalmaktadır. Bu bir çok gerçek sıvının co-existence eğrisinde gözlenen bir durumdur.



Şekil 4.1: Sert küre (HS), Sutherland (SH) ve dörtgen kuyu potansiyelleri (SW) için yakınsaklık yarıçapının $p - 1/T$ düzlemi üzerindeki davranışı.



Şekil 4.2: Sert küre (HS), Sutherland (SH) ve dörtgen kuyu potansiyelleri (SW) için yakınsaklık yarıçapının $\rho - 1/T$ düzlemi üzerindeki davranışı.

KAYNAKLAR

Bovier A., Zahradnik M., A simple Inductive Approach to the Problem of Convergence of Cluster Models, Journal of Statistical Physics,Volume 100, Numbers 3-4, pp. 765-778(14) , (2000).

Brydges D. C., A short course on cluster expansions, Phenomenes critiques, systemes aleatoires, theories de jauge, Part I, II (Les Houches, 1984), North Holland, Amsterdam, 1986, pp. 129–183.

Fernandez R., Procacci A., Scoppola B., The Analyticity Region of the Hard-Sphere Gas. Improved bounds., J. Stat. Phys., 128, pp.1139-43, 2007.

Groeneveld J., Two Theorems on Classical Many-Particle Systems, Physics Letters, Volume 3, Number 1, 1962.

Groeneveld J., Graph Theory and Theoretical Physics, Frank Harary, Academic Press Inc, January 1968, 229-259.

Hill L. T., Statistical Mechanics, New York, Toronto, London, 1956.

Huang K., Statistical Mechanics Second Edition, John Willey, New York, 1987.

Kahn B., In Studies in Statistical Mechanics, Vol.III, ed by J. DeBoer and G.E. Uhlenbeck, Amsterdam:North-Holland Publishing Co., 1965.

Kotecky R., Preiss D., Cluster Expansion for abstract polymer models, Comm. Math. Phys., 103, no.3, 491-98, 1986.

Mayer E. J., Mayer M. G., Statistical Mechanics, Newyork:Wiley,1940.

Mayer E.J., Montroll E., Statistical Mechanics of Imperfect Gases, J. Chem. Phys., 9:626-37,1941.

Mayer E. J., Journal Chemical Physics, 10,629, 1942.

Onnes, H. K., Expression of the Equation of State of Gases and Liquids by Means of Series, Commun. Phys. Lab.,Leiden, 1901.

Pathria K. R., Statistical Mechanics Second Edition, Departman of Physics, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 1996.

Penrose O., The Remainder in Mayer's Fugacity Series, Journal of Mathematical Physics, Volume 4, Number 12, 1488-1494, (1963).

Penrose O., Lebowitz J. L., Convergence of Virial Expansions, Journal Mathematical Physics, Volume 5, Number 7, 841-847, (1964).

Ruelle D., Statistical Mechanics:Rigorous Results, World Scientific, 1969.

Taro K., Virial Coefficients and Models of Molecules in Gases, Reviews of Modern Physics, Volume 25, Number 4,pp. 831-843, 1953.

Ueltschi D., Abstract Cluster Expansion with Applications to Statistical Mechanical System, J. Math. Phys. 50, 053509, 1-19, (2009).

Uhlenbeck E. G., Ford W. G., Lectures in Statistical Mechanics, American Mathematical Society, Providence, 1962.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Adem YAVUZ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Karatay , 22.11.1986
Telefon : 05066291359
Faks :
e-mail : 1ademyavuz@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	**Meram Zeki Özdemir Lisesi, Meram, Konya**	**2004**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**2011**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**-**
Doktora	:	**-**	**-**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi

UZMANLIK ALANI

Matematiksel Fizik , Mayer ve Virial Serileri

YABANCI DİLLER

İngilizce

SÜRELİ EĞİTİMLER

Boğaziçi Üniversitesi - Yüksek Lisans **2012-2013**