



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜÇGEN-KUYU AKIŞKANININ TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN PERTÜRBASYON TEORİSİNE DAYALI OLARAK HESAPLANMASI

Enes YILDIRIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Haziran-2021
KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Enes YILDIRIM tarafından hazırlanan "Üçgen-Kuyu Akışkanının Termodinamik Özelliklerinin Pertürbasyon Teorisine Dayalı Olarak Hesaplanması" adlı tez çalışması 21/06/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan	
Prof. Dr. Ülfet ATAV	……..
Danışman	
Prof. Dr. Mustafa KOYUNCU	……..
Üye	
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Okan ERDAL	……..

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sait GEZGİN

FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Enes YILDIRIM

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÜÇGEN-KUYU AKIŞKANININ TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN PERTÜRBASYON TEORİSİNE DAYALI OLARAK HESAPLANMASI

Enes YILDIRIM

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa KOYUNCU

2021, 41 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mustafa KOYUNCU
Prof. Dr. Ülfet ATAV
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Okan ERDAL

Durum denklemleri, termodinamik ve faz denge özelliklerinin hesaplanmasında rutin olarak kullanılan bir araçtır. Akışkanların termodinamik özellikleri için moleküller arası kuvvetlere dayalı olarak analitik bir durum denklemini geliştirilmesi istatistiksel mekaniğin önemli hedeflerinden biridir. Moleküler tabanlı analitik bir durum denklemi, uygun bir etkileşim potansiyeline dayalı olarak pertürbasyon teorilerinden veya integral denklemi teorilerinden oluşturulabilir. Bu çalışmada, parçacıkları üçgen-kuyu (TW) potansiyeli aracılığıyla etkileşime giren bir sistem için ikinci mertebeli Barker-Henderson pertürbasyon teorisine dayalı olarak türetilen analitik durum denklemi Ar ve Xe akışkanlarının iç enerjileri, basınçları ve buhar-sıvı birlikte varoluş eğrileri gibi termodinamik özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. $1.2 \leq \lambda \leq 2.6$ aralığında menzile sahip TW akışkanı için türetilen bu analitik ifadenin gerçek sistemleri temsil etme kabiliyeti test edilmiştir. Elde edilen sonuçların deneysel ve simülasyon verileri ile karşılaştırılması yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Barker-Henderson pertürbasyon teorisi, durum denklemi, termodinamik özellikler, sıvı-buhar dengesi

ABSTRACT

MS THESIS

CALCULATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF TRIANGLE-WELL FLUID BASED ON PERTURBATION THEORY

Enes YILDIRIM

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY

THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN PHYSICS

Advisor: Prof. Dr. Mustafa KOYUNCU

2021, 41 Pages

Jury

Prof. Dr. Mustafa KOYUNCU
Prof. Dr. Ülfet ATAV
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Okan ERDAL

Equations of state are routinely used tools for the calculation of thermodynamic and phase equilibrium properties. The development of an analytical equation of state for the thermodynamic properties of fluids based on the intermolecular forces is one of the important goals of statistical mechanics. A molecular-based analytical equation of state can be constructed from perturbation theories or integral equation theories based on appropriate interaction potential. In this study, an analytical equation of state derived from the second-order Barker-Henderson perturbation theory for a system whose particles interact through the triangular-well (TW) potential is used to determine the thermodynamic properties of Ar and Xe fluids, such as internal energies, pressures, and vapor-liquid coexistence curves. The ability of this analytical expression to represent real systems, which is derived for the TW fluid with $1.2 \leq \lambda \leq 2.6$ attraction range, has been tested. The obtained results were compared with the experimental and simulation data.

Keywords: Barker-Henderson perturbation theory, equation of state, thermodynamic properties, vapour-liquid equilibria

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa KOYUNCU'ya ilgisi ve önerileri için sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yardım, bilgi ve tecrübeleri ile benim öğrenim hayatım boyunca benim bilgi ve becerilerime katkıları olan fizik ve fizik öğretmenliği bölümündeki tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımını hiç esirgemeyen değerli kardeşlerim Ayşe YILDIRIM ve Aysel YILDIRIM'a teşekkürü bir borç bilirim. Beni bu yaşıma kadar büyüten, eğiten ve her daim yanımda olan ve olacağını bildiğim Çalışmalarım boyunca da maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan annem Cemile YILDIRIM ve babam İbrahim YILDIRIM'a sonsuz teşekkür ederim.

Enes YILDIRIM
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

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

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **5**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **12**

3.1. Neden Petürbasyon Teorisi? 12
3.2. Pertürbasyon Teorisi 13
3.3. Serbest Enerjinin Seri Açılımı 15
3.4. Katı Çekirdek Potansiyelleri İçin Pertürbasyon Teorileri 20
3.4.1. Birinci mertebeli pertürbasyon teorileri 20
3.4.2. İkinci mertebeli Barker-Henderson pertürbasyon teorisi 21
3.5. Soft-Çekirdek Potansiyeller İçin Pertürbasyon Teorileri 22
3.5.1. Barker-Henderson pertürbasyon teorisi 22
3.5.2. Weeks-Chandler-Andersen pertürbasyon teorisi 23
3.6. Moleküller Arası Etkileşim Potansiyeli 25
3.6.1.TW akışkanları için BH pertürbasyon teorisi 27
3.7. Hesaplamada kullanılan analitik ifadeler 29

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **31**

4.1. Sıvı-Buhar Dengesi 31
4.2. İndirgenmiş Enerji ve Basınç 32

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **35**

ÖZGEÇMİŞ **41**

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$u(r)$	İkili etkileşim potansiyeli
$u_o(r)$	Referans potansiyeli
$u_1(r)$	Pertürbasyon potansiyeli
r	Parçacıkların merkezleri arasındaki uzaklık
σ	Parçacık çapı
ε	Potansiyel kuyusunun derinliği
λ	Potansiyel menzili
k_B	Boltzmann sabiti
T	Mutlak sıcaklık
A	Helmholtz serbest enerjisi
A^{id}	İdeal gaz Helmholtz serbest enerjisi
A^{exc}	Artık Helmholtz serbest enerjisi
Λ	De Broglie dalga boyu
ρ	Sistemin yoğunluğu
A^{HS}	Katı küre serbest enerjisi
A^{attr}	Potansiyelin çekici kısmına karşılık gelen Helmholtz serbest enerjisi
A_1	Helmholtz serbest enerjisine birinci mertebeli katkı
A_2	Helmholtz serbest enerjisine ikinci mertebeli katkı
K^{HS}	Akışkanının izotermal sıkıştırılabilirliği
μ	Kimyasal potansiyel
Z	Şıkıştırılabilirlik çarpanı
P	Basınç
l	Belirli bir sıcaklıktaki sıvı
v	Belirli bir sıcaklıktaki buhar
x	İndirgenmiş mesafe
ξ	Ortalama değer teoremini karşılayan bir mesafe
g^{HS}	Katı küre radyal dağılım fonksiyonu
ρ^*	İndirgenmiş yoğunluk
T^*	İndirgenmiş sıcaklık
E^*	İndirgenmiş iç enerji

P^*	İndirgenmiş basınç
U_N	Toplam potansiyel enerji
Q	Kanonik küme bölüşüm fonksiyonu
N	Parçacık sayısı
η	Paketleme kesri

Kısaltmalar

Ar	Argon
Xe	Ksenon
TW	Üçgen-kuyu
SW	Kare-kuyu
LJ	Lennard-Jones
S	Sutherland
RDF	Radyal dağılım fonksiyonu
HS	Katı-Küre
3D	Üç boyutlu
2D	İki boyutlu
HSSW	Katı küre + kare-kuyu
IET	İntegral denklemi teorisi
HSTW	Katı küre + üçgen kuyu
EOS	Durum denklemi
BH	Barker-Henderson
OCT	Optimize edilmiş küme teorisi
VLE	Sıvı-buhar dengesi
TPT	Termodinamik pertürbasyon teorisi
REMC	Replica exchange Monte Carlo
REMD	Replica exchange moleküler dinamik
GC-TMMC	Büyük kanonik kümede geçiş matrisi Monte Carlo
DPT	Kesikli pertürbasyon teorisini
LCA	Lokal sıkıştırılabilirlik yaklaşımı
DFT	yoğunluk fonksiyoneli teorisi
WCA	Weeks Chandler-Anderson
OCE	Optimize küme açılımını
BCC	Cisim merkezli kübik
FCC	Yüzey merkezli kübik
HCP	Sıkı paketlenmiş altıgen
HNC	Hiperağlı zincir
MSM	Ortalama küresel model
PY	Percus-Yevick

MC	Monte Carlo
MD	Moleküler dinamik
HTA	Yüksek sıcaklık açılımı
TW-EOS	Üçgen-kuyu potansiyeli için türetilmiş Analitik durum denklemi

1. GİRİŞ

Akışkanların termodinamik özelliklerinin tanımlanmasına olan ilgi, saf teoriden teknolojik uygulamalara kadar birçok alanda giderek artmaktadır. Moleküler bakış açısına göre bu özellikler akışkan parçacık etkileşimlerini yöneten potansiyel enerji fonksiyonu ile ilişkilidir. Bu ilişkiyi kurmanın en etkin yolu, sistemlerin makroskobik özelliklerini (enerji, basınç, entropi vb.) sistemi oluşturan parçacıklar (atom ya da molekül) arasındaki etkileşim potansiyeli üzerinden hesaplamaktır. (Nezbeda, 2001; Bárcenas ve ark., 2015; Guérin, 2015; 2020). Probleme klasik istatistiksel mekanikle kesin bir çözüm elde etmek katı-küre (HS) akışkanı için bile neredeyse imkânsızdır çünkü problem aslında çok-cisim problemidir. Bu nedenle sayısal bir çözüm (örneğin moleküler simülasyonlar) haricinde, makul fiziksel argümanlarla tahminler yapılmalıdır. Yaklaşık çözümler pertürbasyon teorileri (PT), integral denklemi teorileri (IET) gibi alternatif teorik yaklaşımlarla gerçekleştirilebilir (Bárcenas ve ark., 2015). Gerçek akışkanların termodinamik davranışını doğru bir şekilde modelleyebilmek için kullanılan etkileşim potansiyelinin olabildiğince gerçekçi ve matematiksel olarak basit olması gerekir (Reyes ve ark., 2016). Aksi takdirde teorik olarak elde edilen ifadelerin analitik olmayan yapısı kullanışlılığı azaltacaktır. Parçacıklar arasındaki etkileşim potansiyelinin kesin olarak bilinemediği birçok durumda, moleküler sistemlerin deneysel davranışının anlaşılmasında ve termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde oldukça faydalı olan basit model potansiyeller kullanılabilir (Barcenas ve ark., 2015). Born-Oppenheimer yaklaşımı ve ikili toplanabilirlik kabulleri altında basit etkin model potansiyeller aracılığı ile birçok mühendislik problemi için istenilen doğruluk sağlanabilmektedir. Bu potansiyel modellerini sürekli ve süreksiz olmak üzere iki guruba ayırmak mümkündür. Yaygın olarak kullanılan süreksiz potansiyeller HS potansiyeli, kare-kuyu (SW) potansiyeli ve üçgen-kuyu (TW) potansiyeli iken sürekli potansiyellerin en iyi bilinen örneği Lennard-Jones (LJ) potansiyelidir. Sürekli potansiyeller süreksiz potansiyellere oranla gerçek sistemleri daha iyi temsil etme kabiliyetine sahip olsalar da süreksiz potansiyeller genellikle analitik sonuçlar vermesi bakımından özellikle moleküler tabanlı durum denklemlerinin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılırlar (Lopes ve Franco, 2020).

Pertürbasyon teorileri, çeşitli etkileşim türlerine ve moleküler şekillere uygulanabilirliği ve çok geniş yoğunluk ve sıcaklık aralıklarında sağladıkları oldukça tatmin edici sonuçlar nedeniyle sıvıların ve katıların denge termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en etkin teorik yaklaşımlardan biridir (Largo ve Solana, 2016).

Bir akışkanın termodinamik özelliklerini belirlemek için pertürbasyon teorisinin uygulanmasındaki başlangıç noktası, moleküller arası potansiyel enerjinin referans (etkileşimlerin itici kısmını temsil eder) ve pertürbasyon kısmına (ağırlıklı olarak çekici bir kısmını temsil eder) ayrılmasıdır. Etkileşim enerjisinin referans kısmı civarında Taylor açılımı ile Helmholtz enerjisi toplanabilir hale gelir ve bir referans katkısı ile sonsuz sayıda pertürbasyon katkısının toplamı olarak ifade edilebilir. Moleküller arası potansiyelin pertürbasyon kısmının, termal enerjiye (kT) kıyasla çok büyük olmaması veya eşdeğer olarak ilgilenilen akışkanın çift korelasyon fonksiyonunun referans akışkanınınkine benzer olması şartıyla yalnızca ilk birkaç terimin hesaplanmasıyla (genellikle bir ya da iki) seri yeterince hızlı bir şekilde yakınsar ki bu tipik akışkan özelliklerinin (yani basınç ya da iç enerji gibi) tatmin edici bir şekilde tanımlanması için yeterlidir (van Westen ve Gross, 2017).

Ana fikri Van der Waals tarafından kendi adıyla anılan meşhur durum denkleminin türetiminde kullanıldığı düşünülen pertürbasyon teorisinin modern versiyonunun temelleri Longuet-Higgins (1951) ve Zwanzig (1954; 1955) tarafından atılmış Barker ve Henderson (1967a), Weeks ve ark. (1971) ve Wertheim (1984b; 1984a; 1986) tarafından yapılan çalışmalarla geliştirilmiştir. Longuet-Higgins (1951), etkileşim potansiyelini pertürbe olmayan bir potansiyel ve bir pertürbe potansiyel olmak üzere iki katkıya ayırmıştır. Bununla birlikte, itici potansiyeli referans olarak kabul eden ve çekici potansiyeli pertürbasyon olarak değerlendiren ilk kişi Zwanzig (1954; 1955) olmuştur. Yüksek yoğunluklarda sıvı yapısı esas olarak itici kuvvetlerin hâkimiyetinde olduğundan, bu etkileşimler genellikle referans potansiyeli olarak alınır.

Sıfır mertebeli terim, doğrudan referans akışkanın katkısı olup basit akışkanlar durumunda genellikle HS akışkanı ile temsil edilir. Birinci ve daha yüksek mertebeli terimler referans sistemine bağlı olarak elde edilmesi gereken terimlerdir. Basit akışkanlar durumunda birinci mertebeli terim, referans HS akışkanına ait durum denklemi (EOS) ve radyal dağılım fonksiyonu (RDF) gibi nicelikler kullanılarak genellikle büyük bir doğrulukla belirlenebilir. Daha yüksek mertebeli terimlerin yeteri doğrulukla teorik olarak hesaplanması hala üzerinde çalışılan bir konudur. Ortalama sıcaklıklarda ve çok kısa menzilli olmayan potansiyellerde, ikinci mertebeden pertürbasyon teriminin termodinamik özelliklere katkısı oldukça küçüktür ve daha yüksek mertebeli terimlerin katkısı neredeyse önemsizdir. Bununla birlikte, çok düşük sıcaklıklarda ve kısa menzilli potansiyeller için, birinci mertebenin ötesindeki pertürbasyon terimleri önemli katkı yapabilirler ancak bu durumlarda serinin yakınsaması garanti edilemez (Largo ve Solana,

2016). Barker ve Henderson (1967a), pertürbasyon teorisinin düşük sıcaklıklardaki başarısızlığının nedeninin, çekici kuvvetlerin tanımlanmasından (ele alınış biçimi) ziyade itici kuvvetlerin ya da referans ve pertürbasyon potansiyellerinin tanımlanış şeklinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Potansiyelin ayrılmasında farklı bir strateji Weeks ve ark. (1971) tarafından önerilmiştir. Barker-Henderson (BH) yaklaşımı ile Weeks, Chandler ve Andersen (WCA) yaklaşımı arasındaki temel fark, moleküller arası potansiyelin pertürbe ve pertürbe olmamış kısımlara ayrılma biçimidir. BH, potansiyeli pozitif ve negatif kısımlara ayırırken WCA, sıvıdaki bir molekülün hareketi ile ilgilenilirken molekülün karşılıklı potansiyel enerjinin işaretini bilemeyeceğini bunun yerine potansiyelin türevinin yani kuvvetin işaretini bilebileceğini düşünerek potansiyelin tüm itici ve çekici kuvvetleri içerecek şekilde ayrılmasının fiziksel olarak daha anlamlı olacağını ifade etmişlerdir. WCA teorisi birinci mertebeli iken BH teorisi iki ve daha yüksek mertebeli terimler içerir. İkinci mertebeli terimin hesaplanması için Barker ve Henderson (1967a) tarafından mikroskobik yaklaşım (yerel sıkıştırılabilirlik) ve makroskobik yaklaşım (makroskobik sıkıştırılabilirlik) olarak bilinen iki farklı yaklaşım teklif edilmiştir. Bu iki yaklaşımın her ikisi de özellikle yüksek yoğunluk ve düşük sıcaklık bölgelerinde istenilen doğruluğa ulaşamamaktadır. En azından simülasyon sonuçlarıyla uyumu daha iyi hale getirmek için ikinci dereceden terim için ampirik düzeltmeler de teklif edilmiştir ancak bunlar da tatmin edici sonuçlar sağlamamaktadır (Zhang, 1999; Paricaud, 2006). Daha yüksek mertebeli terimlerin hesaplanması çok daha zordur ve kabul edilebilir bir doğruluk ve basitlik derecesine sahip bir teorinin türetilmesi hâlen açık bir problemdir (Akhouri ve Solana, 2020).

Sıvı-hal teorisinde, HS sistemi, yüksek sıcaklıklardaki ideal olmayan bir akışkanın parçacıklarının en basit temsilidir. Parçacıklar arasında bir çekimin varlığı, HS sisteminde akışkan ve kristal fazlara ek olarak başka fazlar da ortaya çıkmasına yol açar. Çekici etkileşim, buhar-sıvı birlikteliğini ve hatta kristal-kristal birlikteliğini bile mümkün kılar (Trejos ve ark., 2018). En basit çekici potansiyel olan SW akışkanının termodinamik özellikleri ve faz diyagramı hem teorik yaklaşımlar ve hem de bilgisayar simülasyonları ile kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Betancourt-Cárdenas ve ark., 2007). SW potansiyelinden biraz daha karmaşık bir matematiksel forma sahip bir başka çekici potansiyel, TW potansiyelidir. Basit formuna rağmen, SW potansiyeli ile aynı ilgiyi görmemiştir. TW modelinin SW modeline göre ana avantajı, çekici etkileşimin, tanecikler arası uzaklıkla daha gerçekçi bir şekilde azalmasıdır. Ayrıca LJ potansiyeli gibi uzun menzilli potansiyeller ile yapılan hesaplamalarda karşılaşılan özel yöntemlere

ihtiyaç duyulmaz. TW potansiyeli, LJ potansiyeli gibi parçacık boyutunu tanımlayan σ ve kuyu derinliğini ayarlayan ε parametrelerine ilave olarak çekim menzilini ayarlayan ekstra bir λ parametresine de sahiptir ki bu TW potansiyelini LJ potansiyelinden daha esnek yapar (Bárcenas ve ark., 2015; Sengupta ve Adhikari, 2016). TW potansiyelinin bu üç parametresinin uygun bir şekilde belirlenmesi daha karmaşık yapıya sahip sistemlerin modellenebilmesine olanak sağlar. Ayrıca basit yapıdaki potansiyel enerji fonksiyonlarının en azından küresel şekilli moleküllere sahip gerçek akışkanların davranışlarının anlaşılması yönünde ilk yaklaşım olarak fayda sağlayabileceği aşikârdır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

TW potansiyeli ilk olarak Nagamıya (1940) tarafından bir boyutlu akışkanları modellemek için tanımlanmış ve sistemin üç boyutlu bir maddede olduğu gibi gaz, sıvı ve katı fazlara sahip olabileceği gösterilmiştir. Daha sonra Feinberg ve De Rocco (1964) TW, SW ve LJ potansiyelleri için ilk dört virial katsayısını hesaplamışlar, $\lambda = 2.2$ için üçüncü ve dördüncü virial katsayılarının LJ potansiyeli ile olan uyumunun SW potansiyeline göre daha iyi olduğunu dolayısıyla TW potansiyelinin LJ potansiyelini daha iyi taklit edebileceğini belirtmişlerdir. Fowler ve ark. (1965), TW potansiyel parametrelerini $(\varepsilon, \sigma, \lambda)$ argonun deneysel olarak ölçülen ikinci ve üçüncü virial katsayılarına fit ederek belirlemişler, kuyu derinliğinin LJ potansiyelininkine nispeten yakın, Sutherland potansiyelininkinden aşırı yüksek, SW potansiyelininkinden ise oldukça düşük olduğunu bulmuşlardır. Farrar ve De Rocco (1971a; 1971b), TW potansiyeli için dördüncü virial katsayısına ilk sıcaklık düzeltmesini pertürbasyon teorisini kullanarak elde etmişler ve sonuçları SW ve LJ potansiyelleri için elde edilenlerle karşılaştırmışlardır. $\lambda = 2$ için LJ potansiyeli ile olan uyumun SW potansiyeli ile olan uyumdan daha iyi olduğunu, düşük virial katsayıları için de benzer sonuçların elde edildiğini vurgulamışlardır.

Card ve Walkley (1972), TW potansiyelinin virial katsayılarını Barker-Henderson pertürbasyon teorisine dayalı olarak hesapladıkları çalışmada, virial katsayılarını elde ettikleri durum denkleminin iyi bir yakınsama verdiğini bulmuşlardır. TW potansiyeli için ilk simülasyon (kanonik kümede Monte Carlo) çalışması da $(0.8 \leq T^* \leq 5.0)$ indirgenmiş sıcaklık ve $(0.14 \leq \rho^* \leq 0.86)$ indirgenmiş yoğunluk aralığında ($\lambda = 2$ için) Card ve Walkley tarafından yapılmış, durum denklemi, iç enerji ve RDF için elde edilen veriler BH ve WCA pertrübasyon teorilerinin sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Card ve Walkley, 1974). Yüksek yoğunluk bölgesinde WCA teorisinin daha başarılı olduğu, düşük yoğunluk bölgesinde ise BH yaklaşımının daha iyi olduğu bulunmuştur. Ayrıca TW modelinin basitliğinin akışkan pertürbasyon teorisindeki integrallerin hesaplanmasında ve kanonik kümede Monte Carlo (MC) simülasyonlarının gerçekleştirilmesinde uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Smith ve ark. (1975), BH pertürbasyon teorisindeki serbest enerjinin ikinci mertebe terimini ve radyal dağılım fonksiyonunun birinci mertebe terimini $\lambda = 2$ için hesaplamışlar ve elde ettikleri sonuçları Card ve Walkley'in verileri ile karşılaştırmışlardır. BH teorisinin TW potansiyeli için oldukça tatmin edici olduğunu, Card ve Walkley tarafından yapılan

yorumun ise hatalı olduğunu ifade etmişlerdir. Wankhede ve Swamy (1977) ve Swamy ve Wankhede (1978), TW potansiyeli için BH pertürbasyon teorisindeki birinci ve ikinci mertebeli terimler ve durum denklemi için analitik ifadeler elde etmişlerdir. Helmholtz serbest enerjisi açılımındaki birinci ve ikinci mertebeli terimler ve ayrıca durum denklemi için elde ettikleri sonuçları Smith ve ark. (1975) ve Card ve Walkley (1974) tarafından elde edilen MC verileri ile karşılaştırmışlar ve uyumun oldukça iyi olduğunu belirtmişlerdir. Sinha (1979), parçacıkları üçgen kuyu potansiyeli ile etkileşen bir gazın ikinci virial katsayısına kuantum düzeltmelerini modifiye edilmiş Wigner-Kirkwood açılımı yöntemini kullanarak analitik olarak hesaplamıştır. Sinha ve Sinha (1979) benzer bir hesaplamayı üçüncü virial katsayısı için yapmıştır. Her iki çalışmada da kuantum mekaniksel virial katsayılarının kuyunun derinliğine ve genişliğine bağlı olduğu ve $\varepsilon = 0$ için katı küre modelinin karşılık gelen değerine indirgendiği ifade edilmiştir. Ausloos ve ark. (1979), molekülleri üçgen-kuyu potansiyeli ile etkileşen bir akışkanın termodinamik özelliklerini hesaplamak için Zwanzig pertürbasyon teorisini kullanmıştır. Elde edilen sonuçların simülasyon verileriyle uyumunun tatminkar olduğu ifade edilmiştir. Reddy ve Swamy (1980) Swamy ve ark. (1981), TW akışkanının yapısal ve termodinamik özelliklerini klasik akışkanların radyal dağılım fonksiyonlarının hesaplanmasında kullanılan farklı integral denklemleri Percus-Yevick (PY), Hiperağlı zincir denklemi (HNC) ve ortalama küresel model (MSM)) ve optimize edilmiş küme teorisi (OCT) kullanarak hesaplamışlar ve sonuçları Monte Carlo verileri ile karşılaştırmışlardır. OCT'nin TW benzeri hard core akışkanlarının yapısal ve termodinamik özelliklerini nicel olarak üretebildiğini, PY ve HNC denklemlerinin nitel olarak daha iyi sonuçlar verdiğini, MSM'nin ise başarısız olduğunu ifade etmişlerdir.

TW potansiyelinin gerçek sistemlere uygulaması ilk olarak Somasekhara Reddy ve Murthy (1983) tarafından gerçekleştirilmiştir. Farklı mikro emülsiyonların Rayleigh oranlarını (R_{90}) hesapladıkları çalışmalarında deneysel verilerle oldukça uyumlu sonuçlar elde etmişleridir. Boghdadi (1984), TW potansiyelinin durum denklemini yine BH pertürbasyon teorisine dayalı olarak hesaplamış, buna bağlı olarak indirgenmiş ikinci, üçüncü ve dördüncü virial katsayılarına ait birinci ve ikinci mertebeli düzeltmeler için analitik ifadeler elde etmiştir. İndirgenmiş dördüncü virial katsayısı için elde edilen sonuçların Feinberg ve De Rocco (1964) tarafından nümerik olarak elde edilenlerle oldukça uyumlu olduğunu ve ayrıca LJ akışkanın durum denklemi ve indirgenmiş dördüncü virial katsayısına ait sonuçlarla en iyi uyumun $\lambda = 2$ için sağlandığını belirtmiştir. Bishop ve Swamy (1986), BH pertürbasyon teorisini bir boyutlu üçgen-kuyu

potansiyeline uyguladıkları çalışmada, Helmholtz serbest enerjisinin ikinci mertebeli terimini makroskopik ve yerel sıkışabilirlik yaklaşımlarını kullanarak hesaplamışlar, düşük yoğunluklarda her iki yaklaşımın da uyumlu olduğunu yüksek yoğunluklarda ise makroskopik sıkışabilirlik lehine sapmaların olduğunu belirtmişlerdir.

Largo ve Solana (2000), referans katı küre sistemine ait Chang ve Sandler tarafından türetilen analitik RDF ifadesini ikinci mertebeli BH pertürbasyon teorisinde kullanarak TW akışkanının termodinamik özellikleri için yoğunluk, sıcaklık ve potansiyel menzilinin fonksiyonu olan analitik ifadeler elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçların simülasyon verileri ile uyumlu olduğunu ve ayrıca, $(\varepsilon, \sigma, \lambda)$ potansiyel parametrelerinin ayarlanabilir parametreler olarak ele alınmasıyla basit gerçek akışkanların durum denkleminin analitik olarak ifade edilebileceğini belitmişlerdir. Adhikari ve Kofke (2002), TW model sisteminin buhar-sıvı ve katı-sıvı faz davranışı için $(1.05 \leq \lambda \leq 2.5)$ aralığında Monte Carlo simülasyonları ve hücre modeli hesaplamaları yapmışlar, hücre modeli hesaplamaların da kararlı katı kristal yapının belirli koşullar altında sıkı paketli altıgen yapı (HCP) olması dışında, neredeyse her zaman yüzey merkezli kübik (FCC) olduğunu bulmuşlardır. TW modelinin faz davranışının SW modelinin faz davranışından keskin bir şeklide farklı olduğunu, SW modelinde görülen cisim merkezli kübik (BCC) fazın TW modelinde görülmediği ve HCP fazın TW faz diyagramında çok az rol oynadığını ifade etmişlerdir. TW ve SW modelleri arasındaki farklılığı belirleyen temel özelliğin potansiyel minimumunun düzlüğü olduğu, bu özelliğin tam (eksiksiz) faz diyagramındaki BCC ve HCP fazlarının rolünü yönetmede önemli olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca, üçlü nokta sıcaklığının $(1.6 \leq \lambda \leq 1.8)$ aralığında minimuma gittiğini gözlemlemişlerdir. Wang ve Lai (2002) van der Waals benzeri bir teori bağlamında kısa menzilli çekici TW potansiyeli için faz diyagramını incelemişler, etkileşim menzili ve şiddetinin sıvı-sıvı, sıvı-katı ve katı-katı faz diyagramları üzerinde oynadığı rolü araştırmışlardır. Çekici üçgen ve kare kuyu potansiyelleri için sonuçları karşılaştırmışlar, etkileşim menzili ve şiddetinin kritik sıcaklık ve kritik yoğunluk üzerindeki etkilerini ele almışlardır. Verilen bir etkileşim menzili (λ) için, SW potansiyeli için belirlenen kritik sıcaklığın (T_c) TW potansiyeli için belirlenen kritik sıcaklığın yaklaşık iki katı olduğunu, her iki potansiyel için de kritik sıcaklığın azalan λ ile azaldığını bulmuşlardır. Etkileşim şiddetinin kritik sıcaklık üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu, etkileşim menzilinin kritik yoğunluk üzerindeki etkisinin genellikle zayıf olduğunu gözlemlemişlerdir.

Betancourt-Cárdenas ve ark. (2007) TW akışkanı için BH pertürbasyon teorisini kullanarak kuyu genişliği, yoğunluk ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ($1.1 \leq \lambda \leq 2$) aralığında uygulanabilen analitik durum denklemi geliştirmişlerdir. Ayrıca Helmholtz serbest enerji açılımındaki birinci ve ikinci mertebeli terimlere ilaveten termodinamik özellikler Gibbs kümesi ve NPT MC simülasyonları ile de elde edilmiştir. Analitik durum denkleminden elde edilen ve kritik noktayı da içeren VLE verileri, simülasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Durum denkleminin, pertürbasyon seri açılımının kritik nokta yakınındaki yakınsamasının yavaş olması nedeniyle simülasyondan elde edilen kritik sıcaklık değerinden daha yüksek bir değer verdiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, katı-sıvı faz geçişi için durum denkleminden elde edilen sonuçlar literatürdeki verilerle karşılaştırılmıştır. Üçlü nokta sıcaklığı ve basıncı için durum denkleminden elde edilen sonuçların Adhikari ve Kofke (2002) tarafından teori ve simülasyon yoluyla bulunanlarla oldukça uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Betancourt-Cárdenas ve ark. (2008) ayrıca uzun menzilli ($\lambda = 2.5, 3.0, 4.0$) TW akışkanının termodinamik özelliklerini üç farklı yaklaşım (pertürbasyon teorisi, öz uyumlu Ornstein-Zernike integral teorisi ve MC simülasyonu) kullanarak inceledikleri diğer bir çalışma daha yapmışlardır. Bu çalışmalarında da sıvı-buhar faz diyagramı, iç enerji ve basınç gibi termodinamik özellikler incelenmiştir. Ayrıca, modelin gerçek akışkanları temsil etme kabiliyetini test etmek için metan ve etan için durum denklemi ile yapılan hesaplama sonuçları deneysel verilerle karşılaştırılmış ve mükemmel uyum bulunmuştur. Zhou (2009), TW potansiyelinin ve yoğunluğa bağlı versiyonunun termodinamiğini ve faz davranışını incelemek için çiftlenim parametresi açılımı yaklaşımına dayalı bir termodinamik pertürbasyon teorisi (TPT) kullanmış ve bilgisayar simülasyonu ile üretilen verilerle karşılaştırıldığında beşinci dereceden TPT'nin hem sayısal olarak kararlı hem de nitel olarak doğru en iyi performansı gösterdiğini ortaya koymuştur. Koyuncu (2011), uzun menzilli üçgen kuyu akışkanı ($2 \leq \lambda \leq 4$) için analitik durum denklemini kısa menzilli çekici Yukawa potansiyelini referans alarak genişletilmiş van der Waals teorisine dayalı olarak türetmiştir. Durum denklemi, sıvı-buhar faz diyagramı ve termodinamik özelliklerin belirlenmesinde kullanılmış, literatür verileri ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Guérin (2012), TW akışkanı için makroskopik sıkışabilirlik yaklaşımına dayalı Barker-Henderson pertürbasyon teorisi kullanılarak Betancourt-Cárdenas ve ark. (2007) tarafından türetilen durum denklemini daha doğru bir HS RDF kullanarak basit analitik forma indirgemiştir. Türetilen analitik durum denkleminin, Helmholtz serbest enerjisi için sayısal BH-MCA teorisi ile daha iyi uyumlu ikinci mertebeli bir terim verdiği

bulunmuştur. Ayrıca, kısa menzilli TW potansiyeli için türetilen durum denklemine dayalı olarak elde edilen artık iç enerji ve artık basınç sonuçlarının moleküler simülasyon verileriyle olan uyumunun Betancourt-Cárdenas ve ark. (2008) tarafından elde edilenlerden daha iyi olduğu ifade edilmiştir. Rivera ve ark. (2012), TW akışkanın durum denklemini, HS akışkanına ait RDF için rasyonel fonksiyon yaklaşımını kullanarak ikinci mertebeli BH pertürbasyon teorisine dayalı olarak elde etmişlerdir. Farklı potansiyel menzilleri için sıvı-buhar faz dengesi ve kritik parametre hesaplamaları sonuçlarını mevcut simülasyon verileriyle karşılaştırmışlar ve özellikle TW sistemi üzerinde daha çok simülasyon çalışması yapılması gerektiğini ifade etmişlerdir. Orea ve Odriozola (2013), TW akışkanının faz birlikteliğini ve ara yüzey özelliklerini farklı çekim menzilleri için replica exchange Monte Carlo (REMC) ve replica exchange moleküler dinamik (REMD) simülasyonlarını kullanarak belirledikleri çalışmada ve hem VLE hem de yüzey gerilimi için her iki yöntemden elde edilen sonuçların uyumlu olduğu vurgulanmıştır. Çekici TW sistemleri için yine REMC hesaplamalarının yapıldığı başka bir çalışmada ise VLE için $\lambda = 1.89, 1.98$ ve 2.05 menzil değerlerinde TW akışkanının sırasıyla kaydırılmış (shifted), kesilmiş (truncated) (her ikisi de 2.5σ da kesilen) ve tam (full) LJ potansiyellerini en iyi şekilde taklit ettiği bulunmuştur. Ayrıca, $\lambda = 2.04$ ve 2.03 değerleri için sırasıyla argon ve xenon'nun hem ara yüz gerilimi hem de deneysel VLE verileriyle oldukça uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Bárcenas ve ark., 2015). Sengupta ve Adhikari (2016), büyük kanonik kümede geçiş matrisi Monte Carlo (GC-TMMC) simülasyonlarını çekim menzilinin akışkan faz dengesi üzerindeki rolünü araştırmak için kullanmışlardır. TW potansiyelinin menzili artarken, buhar-sıvı bir arada var olma eğrilerinin artan kritik sıcaklık ve basınca, azalan kritik yoğunluğa sahip olacak şekilde daha yüksek bir sıcaklık aralığına doğru kaydığını gözlemlemişlerdir. Bu sonuçların Gibbs kümesi Monte Carlo ve replica exchange Monte Carlo (REMC) simülasyon bulgularıyla mükemmel şekilde uyumlu olduğu bulunmuştur. $\lambda = 2.0$ için TW akışkanının sıvı-buhar bir arada bulunma eğrisi ve yüzey geriliminin LJ akışkanınınki ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçları dikkate alarak LJ potansiyelinin daha kolay hesaplama imkânı sunan TW potansiyeli ile değiştirilebileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Reyes ve ark. (2016), TW potansiyelinin sıvı-buhar faz diyagramını ve ara yüzey gerilimini farklı etkileşme menzilleri için MC ve MD simülasyonları ile iki boyutta hesaplamışlar ve her iki sonucun birbirleriyle uyumlu olduğunu bulmuşlardır. Boyuttaki azalmanın diğer etkileşme potansiyellerine benzer şekilde faz diyagramında daralmaya

yol açtığını bulmuşlardır. Büyük etkileşim menzilinin yüksek kritik sıcaklık ve geniş sıvı-buhar diyagramına, etkileşim menzilindeki azalmanın ise diyagramda daralmaya (küçülmeye) yol açtığını ifade etmişlerdir. TW potansiyelinin iki boyuttaki kritik sıcaklığının üç boyuttakine kıyasla daha düşük, kritik yoğunluğunun ise daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Ara yüzey gerilimi için elde edilen sonuçlara göre, diğer potansiyellerde olduğu gibi, sıcaklık arttıkça ara yüzey geriliminin azaldığını (ara yüzlerin kaybolduğu kritik sıcaklığa ulaşılana kadar), etkileşim menzili ne kadar büyük olursa belirli bir sıcaklıktaki ara yüzey geriliminin de o kadar yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca TW potansiyelinin karşılık gelen haller ilkesine uymadığını da gözlemlemişlerdir. Bárcenas ve ark. (2017), kolloidal süspansiyonların faz davranışını geniş bir sıcaklık aralığında Raplica Exchance Monte Carlo (REMC) simülasyonu ile inceledikleri çalışmada kısa menzilli ($1.15 \leq \lambda \leq 1.4$) TW potansiyelini kullanmışlardır. TW akışkanlarının ve protein süspansiyonlarının faz davranışı arasında nitel bir uyumun olduğunu, dolayısıyla protein süspansiyonlarının bazı termodinamik özelliklerinin TW potansiyeli ile hesaplanabileceğini ve anlaşılabileceğini ifade etmişlerdir. Kare kuyu, Yukawa ve TW model potansiyelleri için simülasyon sonuçları arasında bir karşılaştırma yapmışlar ve TW modeli simülasyon verilerinin yüksek sıcaklıktaki deneysel davranışı daha iyi bir şekilde temsil ettiğini göstermişlerdir. Benavides ve ark. (2018), TW potansiyeli için $(\sigma, \epsilon, \lambda)$ potansiyel parametreleri ile sıcaklık ve yoğunluğa açık bir şekilde bağlı analitik bir durum denklemini elde etmek için kesikli pertürbasyon teorisini (DPT) kullanmışlardır. Durum denkleminin $\lambda > 1.2$ olmak kaydıyla geniş bir aralıkta doğru olduğunu, sıvı-buhar faz diyagramaları, iç enerji ve basınçlar için elde edilen sonuçların kritik noktaların yakınındakiler dışında mevcut simülasyon verileri ile uyumlu olduğunu ifade etmişlerdir. Trejos ve ark. (2018), TW akışkanının termodinamik özelliklerini belirlemek için kullandıkları durum denklemini yine Barker-Henderson pertürbasyon teorisine dayalı olarak türetmişlerdir. Türetilen durum denkleminin ($1.2 \leq \lambda \leq 2.6$) aralığında Monte Carlo simülasyon verileriyle uyumlu olduğunu belirtmişler ve bu teorik yaklaşımı geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında metan, oksijen, florometan ve hidrojen sülfür gibi gerçek akışkanları modellemek için kullanmışlardır. Her durumda doyma basıncı için deneysel verilerle iyi bir uyum elde etmişlerdir. Diğer taraftan, binodal eğri için florometan ve hidrojen sülfür için deneysel verilerle uyum sağlanmış ancak metan ve oksijen için sıvı bölgede bazı tutarsızlıklar gözlenmiştir. Ayrıca yöntemlerinin, kolloidal sistemlerin incelenmesinde kullanılacak çok kısa menzilli potansiyeller için durum denklemi elde edilmesinde kullanılabileceği sonucuna varmışlardır. Montero ve

Santos (2019), TW potansiyeli ile etkileşen parçacıkların bir boyutlu sıvılarının hem termodinamik hem de yapısal denge özelliklerinin tam istatistiksel-mekanik çözümlemesini yaptıkları çalışmada, RDF için istenilen herhangi bir mesafe için kullanılabilecek tam bir analitik ifade elde etmişlerdir. Çözümü, durum denklemi, parçacık başına artık iç enerji, artık çok parçacık entropisi, yapı faktörü, RDF ve direkt korelasyon fonksiyonunu incelemek için kullanmışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Neden Petürbasyon Teorisi?

İstatistik mekaniğin nihai hedefi gerçek sistemlerin termodinamik ve yapısal özelliklerini güvenilir bir şekilde tahmin etmektir. Örneğin bir sıvının iç enerjisi ve basıncı $Q_N(V,T)$ kanonik küme bölüşüm fonksiyonuna bağlı olarak aşağıdaki ifadelere göre hesaplanabilir.

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!\,\Lambda^{3N}} \int \int_N exp[-\beta U(r^N)] dr^N \tag{1}$$

$$E = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_N(V,T) \tag{2}$$

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi\rho N \int_0^\infty u(r) g(r) r^2 dr \tag{3}$$

$$p = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Q_N(V,T) \tag{4}$$

$$p = k_B T \frac{N}{V} - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^\infty r^3 \frac{\partial u(r)}{\partial r} g(\mathrm{r}) dr \tag{5}$$

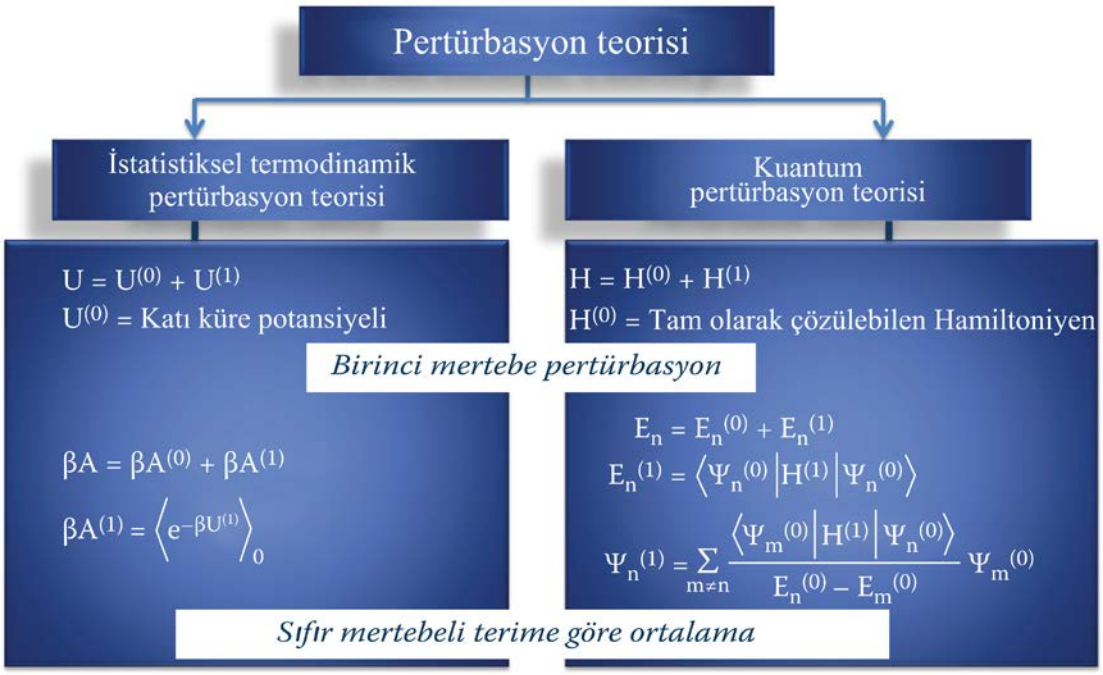
Bu ifadelerde k_B Boltzmann sabiti, Λ termal de Broglie dalga boyu, N sistemdeki toplam parçacık sayısı, T sıcaklık, V hacim, ρ yoğunluk ve $\beta = 1/k_B T$ dir. Yukarıdaki ifadelere göre ilk olarak sistemi oluşturan parçacıklar arasındaki etkileşme potansiyelinin tam olarak bilinmesi gerekir. Bu, basit moleküller için bile çoğunlukla oldukça karmaşık durumdur. Çok cisim etkileşmeleri ve etkileşme potansiyelinin hal bağımlılığı problemin karmaşıklığını daha da artırır. Bu nedenle daha basit model potansiyel fonksiyonları ile çalışmak tercih edilir. İkincisi moleküller arasındaki etkileşme potansiyeline bağlı olan çift korelasyon fonksiyonu (RDF) dur. Dolayısıyla dengedeki sistemlerin termodinamik ve yapısal özelliklerinin belirlenmesinde hayati öneme sahip iki etken moleküller arası etkileşme potansiyeli ve bu potansiyelle ilişkili radyal dağılım fonksiyonudur. Dolayısıyla eğer ilgilenilen sistemi tam anlamıyla karakterize eden etkileşme potansiyeli ve bu potansiyele karşılık gelen RDF bilinirse yukarıdaki bağıntılar ve ilgili termodinamik ifadeler aracılığı ile inceleme yapılabilir. Ancak gerek moleküller arası kuvvetler veya bunlara karşılık gelen moleküller arası potansiyellerin gerekse de karşılık

gelen radyal dağılım fonksiyonunun belirlenmesinde karşılaşılan güçlükler yaklaşık yöntemlerin kullanılmasını kaçınılmaz kılar.

İstatistik mekanikte sıvıların yapısal ve termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan yaklaşık yöntemler: IET, termodinamik pertürbasyon teorisi (TPT), simülasyon yöntemleri ve yoğunluk fonksiyoneli teorisidir. Bu yaklaşımlar arasında çeşitli etkileşimler için moleküler davranışı tanımlama kabiliyeti ve esnekliği nedeniyle araştırmacılar arasında büyük ilgi gören pertürbasyon teorileri, muhtemelen sıvıların yapısal ve termodinamik özelliklerinin incelenmesinde en başarılı olanlardır. TPT, standart termodinamik bağıntılar aracılığı ile diğer termodinamik niceliklerin elde edilebileceği temel bir termodinamik nicelik olan Helmholtz serbest enerjisini belirler. Aynı zamanda kristallere de uygulanabilen TPT bu sayede katı-sıvı ve katı-gaz geçişlerinin incelenmesinde de etkindir. Bu bağlamda; BH petürbasyon teorisi (Barker ve Henderson (1967a); (1967b), WCA pertürbasyon teorisi (Weeks ve ark., 1971), Mansoori ve Canfield (1969) ve Rasaiah ve Stell (1970) perturbasyon teorileri gibi çeşitli pertürbasyon teorileri geliştirilmiştir.

3.2. Pertürbasyon Teorisi

Pertürbasyon teorisi, tam çözümün yapılamadığı durumlarda problemin yaklaşık bir çözümünü elde etmek için kullanılan matematiksel bir yaklaşımdır. Pertürbasyon teorileri, teorik bilimlerin birçok branşında önemli bir rol oynar, çünkü karmaşık gerçekçi durumlarda kesin çözümler nadiren mümkündür. Bu, tam çözümü bilinen ilgili bir problemin (referans terim) çözümünden başlanılarak elde edilebilir. Bu yöntemde referans terimi, çözüme baskın katkıyı temsil ederken pertürbasyon terimi genellikle referans terimine göre küçüktür. Pertürbasyon terimi, gerçek ifadenin Taylor serisi açılımı kullanılarak elde edilir. Pertürbasyonun mertebesi Taylor serisinin terimlerinin sayısı ile belirlenir. Teorik olarak, kesin çözümü elde etmek için mertebenin sonsuza götürülmesi gerekir. Bununla birlikte, birçok durumda, ilk birkaç terimle kesin çözümle mükemmel uyum sağlanabilir.



Şekil 3.1. Termodinamik pertürbasyon teorisi ile kuantum pertürbasyon teorisinin analojisi (Bagchi, 2018).

Dengedeki bir sistemin yapısal ve termodinamik özellikleri moleküller arası kuvvetler tarafından belirlenir. Moleküller arası kuvvetler veya bunlara karşılık gelen moleküller arası potansiyeller, kuantum mekaniğine dayanan *ab initio* hesaplamalarından elde edilebilir. Moleküller arası kuvvetler uzun mesafelerde çekici kısa mesafelerde ise itici karakterlidir. Ara mesafelerde, uzun mesafeli çekici ve kısa mesafeli itici kuvvetler dengelenir ve bu durum, sıvı halin kritik noktanın altında varlığına izin verir. İki atom veya molekül arasındaki etkileşim potansiyeli, kuvvetli kısa mesafeli itici kısmın ve zayıf uzun menzilli çekici kısmın toplamı olarak ifade edilebilir. Kısa mesafeli itici kuvvetler sıvının yapısını belirlemekten sorumlu iken potansiyelin nispeten uzun menzilli çekici kısmı, molekülleri belirli bir yoğunlukta bir arada tutan kuvvetle alakalıdır. Dolayısıyla bir akışkan sisteminde moleküllerin düzenlenişinin itici potansiyel tarafından sağlandığı, çekici potansiyelin ise pertürbasyon olarak ele alınabileceği düşünülebilir.

Tarihsel olarak, moleküller arası etkileşme potansiyelinin sert itici ve soft uzun menzilli çekici etkileşime ayrılması sezgisel olarak yaklaşık 150 yıl önce van der Waals tarafından ideal olmayan (gerçek) gazlara ait hal denkleminin türetilmesinde kullanılmıştır. Sıvıların ilk modern pertürbasyon teorisi ise 1954 yılında Zwanzig tarafından ortaya konulmuştur (Zwanzig, 1954). Van der Waals'ın düşüncesine dayanan ilk sıvı teorisi, yaklaşık elli yıl önce Barker ve Henderson tarafından önerilmiştir (Barker ve Henderson, 1967a). Bu teoride, moleküller arası potansiyel itici ve çekici bölümlere

ayrılmıştır. Kısa menzilli itici katkı, katı küreler ile modellenirken, uzun menzilli çekici kısım genellikle Zwanzig tarafından teklif edilen yüksek sıcaklık pertürbasyon teorisine göre ele alınır. Birkaç yıl sonra, Weeks, Chandler ve Andersen da yine Van der Waals yaklaşımına dayanan farklı bir sıvı teorisi geliştirmişlerdir (Weeks ve ark., 1971). Bu teoride, moleküller arası etkileşim potansiyeli yerine, moleküller arası kuvvetleri itici ve çekici kısımlara ayrılmıştır. Ayrıca çekici kuvvetler ile alakalı kısım için yüksek sıcaklık pertürbasyon teorisi yerine optimize küme açılımı kullanılmıştır. Bununla birlikte, her iki teorideki yüksek sıcaklık pertürbasyon teorisinin ilk terimi, itici ve çekici etkileşimlerin tam olarak aynı olmaması dışında özdeştir (Andersen ve Chandler, 1971; Weeks ve ark., 1971).

3.3. Serbest Enerjinin Seri Açılımı

Atom ya da molekülleri $r_1, r_2, \ldots . r_N$ konumlarında yerleşen N parçacıklı bir sistemin toplam potansiyel enerjisi

$$U_N \equiv U(r_1, r_2, \ldots . r_N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} u(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^{N} u(r_i, r_{j,} r_k) + \cdots \qquad (6)$$

şeklinde ifade edilebilir (Solana, 2013). Sağ taraftaki ilk terim, parçacıklar arasındaki ikili etkileşimleri, sonraki terim üçlü etkileşimleri vb. temsil eder. İlk terim dışındakilerin ihmal edilmesi etkileşme enerjisinin ikili toplanabilirliği olarak kabul edilir ve sıklıkla kullanılan bir yaklaşımdır. Çok cisim etkileşmeleri genellikle bilgisayar simülasyonları aracılığı ile elde edilirler.

Moleküller arası potansiyellerin belirlenmesi basit akışkanlar için bile oldukça karmaşık bir iştir ve teorik hesaplamalar için uygun olmayan sayısal sonuçlara yol açar. Bu nedenle özel bir sistem için parametreleri *ab initio* potansiyellerine veya deneysel termodinamik özelliklere fit edilerek belirlenen uygun analitik fonksiyonlar tercih edilir. En basit ikili toplanabilir potansiyel olan katı küre potansiyeli, moleküller arasındaki çekici kuvvetleri içermez yalnızca itici karakterlidir. SW potansiyeli, TW potansiyeli, LJ potansiyeli, Yukawa potansiyeli gibi hem itici hem de çekici kuvvetleri içeren daha gerçekçi model potansiyeller vardır.

Bu potansiyellerden herhangi biri, eğer karşılık gelen RDF ve EOS yeteri doğrulukta biliniyorsa, termodinamik özellikleri elde etmek için pertürbasyon teorisinde

referans terimi olarak kullanılabilir. HS potansiyeline ait RDF ve EOS oldukça yüksek doğrulukla bilindiğinden herhangi bir modelde referans olarak kullanılabilir.

Küresel simetrik bir çift potansiyelin $u(r)$, $u_0(r)$ referans potansiyeli ve $u_1(r)$ pertürbasyon potansiyeli şeklinde iki katkının toplamı olarak ifade edilebileceği varsayımı altında sistemin toplam potansiyel enerjisi

$$U_N = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} u(r_{ij}) = U_0 + U_1 \tag{7}$$

olarak yazılabilecektir ki burada U_0 ve U_1 sırasıyla referans ve pertürbasyon potansiyellerine karşılık gelen toplam potansiyel enerjilerdir. $u_1(r,1) = u_1$ ve $u_1(r,0) = 0$ şartlarını sağlayacak şekilde $0 \leq \alpha \leq 1$ aralığında değişen ve böylelikle $u(r,\alpha)$ potansiyelini $\alpha = 0$ için u_0 referans potansiyelini, $\alpha = 1$ için ise tam $u(r)$ potansiyelini veren bir α parametresi aracılığıyla referans ve pertürbasyon potansiyelleri

$$u(r,\alpha) = u_0(r) + u_1(r;\alpha) \tag{8}$$

$$U_N(\alpha) = U_0 + U_1(\alpha) \tag{9}$$

şeklinde birleştirilebilir. Böylelikle Helmholtz serbest enerjisi α'nın kuvvet serisine açılabilir.

$$A(\alpha) = A_0 + \left.\frac{\partial A}{\partial \alpha}\right|_{\alpha=0} \alpha + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 A}{\partial \alpha^2}\right|_{\alpha=0} \alpha^2 + \cdots \tag{10}$$

Burada A_0, $u_0(r)$ referans potansiyeline sahip sistemin serbest enerjisidir. Benzer şekilde radyal dağılım fonksiyonu da

$$g(r;\alpha) = g_0(r) + \left.\frac{\partial g(r;\alpha)}{\partial \alpha}\right|_{\alpha=0} \alpha + \cdots \tag{11}$$

şeklinde yazılabilir.

$$Q(\alpha) = \frac{1}{N!\,\Lambda^{3N}} \int_V \dots \int_V e^{-\beta U_N(\alpha)} dr_1 \dots dr_N \tag{12}$$

ile verilen kanonik bölüşüm fonksiyonu ve serbest enerji arasındaki $A(\alpha) = -k_B T \ln Q\ (\alpha)$ ilişkisi kullanılarak

$$\left.\frac{\partial(\beta A)}{\partial \alpha}\right|_{\alpha=0} = \beta\langle U_1'(\alpha)|_{\alpha=0}\rangle_0 \tag{13}$$

$$\left.\frac{\partial^2(\beta A)}{\partial \alpha^2}\right|_{\alpha=0} = \beta\langle U_1''(\alpha)|_{\alpha=0}\rangle_0 - \beta^2[\langle U_1'(\alpha)|^2_{\alpha=0}\rangle_0 - \langle U_1''(\alpha)|_{\alpha=0}\rangle_0^2] \tag{14}$$

yazılabilir. Bu ifadelerde açısal parantezler içindeki 0 alt indisi referans sistemi kümesinde alınan ortalamayı üst indis ise α parametresine göre türevi ifade eder.

Referans ve pertürbasyon potansiyellerinin $U_1(\alpha) = \alpha U_1$, $U_1'(\alpha) = U_1$ ve $n > 1$ için $U_1^{(n)} = 0$ şartları sağlanacak şekilde

$$u(r;\alpha) = u_0(r) + \alpha u_1(r) \tag{15}$$

$$U_N(\alpha) = U_0 + \alpha U_1 \tag{16}$$

lineer olarak birleştirilebildiği özel durum için (13) ve (14) eşitlikleri

$$\left.\frac{\partial(\beta A)}{\partial \alpha}\right|_{\alpha=0} = \beta\langle U_1\rangle_0 \tag{17}$$

$$\left.\frac{\partial^2(\beta A)}{\partial \alpha^2}\right|_{\alpha=0} = -\beta^2[\langle U_1^2\rangle_0 - \langle U_1\rangle_0^2] \tag{18}$$

halini alacaklar ve (10) eşitliği

$$\beta A = \beta A_0 + \beta\langle U_1\rangle_0 - \frac{1}{2}\beta^2[\langle U_1^2\rangle_0 - \langle U_1\rangle_0^2] + \cdots, \tag{19}$$

verecektir ki bu Zwanzig tarafından serbest enerjini β nin kuvvet serisine açılmasıyla elde edilen

$$\beta A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n (\beta A)}{\partial \beta^n}\Big|_{\beta=0} \beta^n \tag{20}$$

yüksek sıcaklık açılımıdır (HTE) (Zwanzig, 1954).

(19) denklemine göre sistemin tüm termodinamik özellikleri indirgenmiş sıcaklığın tersinin kuvvet serisi olarak ifade edilebilir. Örneğin, Helmholtz serbest enerjisi A, artık iç enerji E^{ex} ve sıkıştırılabilirlik çarpanı $Z = PV/Nk_BT$ sırasıyla

$$\frac{A}{Nk_BT} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A}{Nk_BT} \frac{1}{T^{*n}} \tag{21}$$

$$\frac{E^{ex}}{N\varepsilon} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{U_n}{N\varepsilon} \frac{1}{T^{*n-1}} \tag{22}$$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} Z_n \frac{1}{T^{*n}} \tag{23}$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada sıfır mertebeli terim referans sisteminin katkısını, ε potansiyelin enerji parametresini, $T^* = \varepsilon/k_BT$ indirgenmiş sıcaklığı temsil eder. Standart termodinamik eşitlikler aracılığı ile

$$\frac{E_n}{N\varepsilon} = n \frac{A_n}{Nk_BT} \tag{24}$$

$$Z_n = \rho \left[\frac{\partial (A_n/Nk_BT)}{\partial \rho} \right]_T \tag{25}$$

yazılabildiğinden A'nın ya da E'nin bilinmesi ile diğer iki niceliğin belirlenebileceği ortaya çıkar.

Denk.19 bilgisayar simülasyonları için uygun fakat teorik hesaplamalar için uygun değildir. Birinci ve ikinci mertebeli terimlerin teorik hesaplamalar için daha uygun

olan formları Zwanzig (1954), Henderson ve Barker (1971) tarafından türetilmiştir. U'nun α ya keyfi bağımlılığı için serbest enerjinin

$$A = A_0 + \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U}{\partial \alpha} \right\rangle_\alpha d\alpha \tag{26}$$

yazılabileceği hatırlanacak olursa (Labík ve Smith, 1994) (15) eşitliği ile verilen potansiyel için bu

$$A(\alpha) = A_0 + 2\pi N\rho \int_0^\alpha d\alpha' \int_0^\infty u_1(r) g(r;\alpha') r^2 dr \tag{27}$$

halini alacaktır. Radyal dağılım fonksiyonunun (11) denklemi ile verilen seri açılımı dikkate alınırsa Serbest enerjinin (10) denklemi ile verilen seri açılımındaki birinci mertebeli terim için

$$\left.\frac{\partial A}{\partial \alpha}\right|_{\alpha=0} = 2\pi N\rho \int u_1(r) g_0(r) r^2 dr \tag{28}$$

elde edilir. Zwanzig tarafından türetilen bu ifade yalnızca referans akışkanının radyal dağılım fonksiyonunu ve pertürbasyon potansiyelini içermektedir. (Zwanzig, 1954; Henderson ve Barker, 1971) aynı zamanda ikinci türev (ikinci mertebeli terim) için kanonik kümede hesaplanan bir ifade de türetmiştir. Ancak sayısal hesaplama için bu türevin büyük kanonik kümede alınması gerektiği gösterilmiştir (Zwanzig, 1954; Henderson ve Barker, 1971). İki ve daha yüksek mertebeli türevler referans akışkanına ait hesabı kolay olmayan yüksek mertebeli korelasyon fonksiyonlarını içerdiğinden çeşitli yaklaşımların kullanımını gerektirir. Ayrıca hem HTE hem de α-açılımı, keskin itici potansiyeller için düşük sıcaklıklarda ($\beta u_1(r) \gg 1$ olduğu zaman) ıraksar. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için, serbest enerjinin Mayer fonksiyonu cinsinden açılımı teklif edilmiştir ancak buradaki ikinci mertebeli terim de referans akışkanının yüksek mertebeli korelasyon fonksiyonlarını içerir ve bu nedenle sadece bazı yaklaşımlar altında hesaplanabilir (Solana, 2013).

3.4. Katı Çekirdek Potansiyelleri İçin Pertürbasyon Teorileri

3.4.1. Birinci mertebeli pertürbasyon teorileri

(19) eşitliği ile verilen açılımdaki ilk iki terim veya eşdeğer olarak (21) eşitliğinin $n = 1$ de kesilmesiyle

$$\frac{A}{Nk_BT} = \frac{A_0}{Nk_BT} + \frac{\langle U_1 \rangle_0}{Nk_BT} = \frac{A_0}{Nk_BT} + \frac{A_1}{Nk_BT}\frac{1}{T^*} \tag{29}$$

$$= \frac{A_0}{Nk_BT} + \frac{2\pi}{k_BT}\rho \int_0^\infty u_1(r) g_0(r) r^2 dr \tag{30}$$

yazılabilecektir. Son terim yüksek sıcaklık yaklaşımı olarak adlandırılır:

$$\frac{A_{HTA}}{Nk_BT} = \frac{2\pi}{k_BT}\rho \int_0^\infty u_1(r) g_0(r) r^2 dr \tag{31}$$

Eşitlikten görüleceği üzere bir akışkanın serbest enerjisinin birinci mertebeden yaklaşım altında hesaplanması için yalnızca referans akışkanının durum denklemine ve radyal dağılım fonksiyonuna ihtiyaç vardır. Referans akışkanın serbest enerjisi ile hal denklemi arasında;

$$\frac{A_0}{Nk_BT} = \frac{A_{id}}{Nk_BT} + \int_0^\rho (Z_0 - 1)\frac{d\rho'}{\rho'} \tag{32}$$

termodinamik ilişkisi vardır. Burada A_{id}, ideal gaz serbest enerjisi olup;

$$\frac{A_{id}}{Nk_BT} = 3\ln\Lambda + \ln\rho - 1 \tag{33}$$

ile verilir. Referans akışkanı için belki de yegâne şart EOS ve RDF için güvenilir ve yeterli doğruluğa sahip ifadelerin olmasıdır. Küresel katı çekirdek potansiyelleri için doğal referans sistemi HS sistemidir. Çünkü gerek EOS gerekse de RDF için neredeyse mükemmel doğruluğa sahip ifadeler türetilmiştir (Largo ve Solana, 2003; Diez ve ark., 2006). EOS için Carnahan-Starling ifadesi, RDF için ise Wertheim-Thiele ifadesi örnek

olarak gösterilebilir. A_1 için iyi tanımlanmış tüm HS EOS ve RDF ifadeleri kullanılarak elde edilen sonuçların simülasyon verileriyle neredeyse mükemmel uyum sağladığı iyi bilinen bir durumdur. Aynı yaklaşım referans katıya ait gerçekçi EOS ve RDF ifadeleri kullanılarak kristalli katılara da başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Ancak bu durumda HS kristalli katının A_0 serbest enerjisi (32) eşitliği ile verilen ifadeden hesaplanamaz. Bunun yerine kristal katılara ait ifadeler kullanılmalıdır.

3.4.2. İkinci mertebeli Barker-Henderson pertürbasyon teorisi

Barker ve Henderson (1967a), farklı iki yaklaşım kullanarak serbest enerjinin ikinci mertebeli terimi için ifadeler elde etmişlerdir. *Makroskopik sıkıştırılabilirlik yaklaşımı* olarak adlandırılan birinci yaklaşımda, merkezi bir molekülü kuşatan uzay eş merkezli küresel kabuklara ayrılmış, farklı kabuklardaki molekül sayıları arasında herhangi bir korelasyonun olmadığı varsayılmıştır. Bu kabul altında bir kabuktaki molekül sayısındaki çalkantı

$$\langle N_i^2 \rangle_0 - \langle N_i \rangle_0^2 = \langle N_i \rangle_0 k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_0 \tag{34}$$

ifadesine göre hesaplanabileceğinden ikinci mertebeden terim için

$$\frac{A_2}{N k_B T} = -\pi k_B T \rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_0 \int_0^\infty [u_1(r)]^2 g_0(r) r^2 dr \tag{35}$$

elde edilecektir. *Mikroskopik sıkıştırılabilirlik yaklaşımı* olarak adlandırılan ikinci yaklaşımda aynı kabuktaki parçacık sayısındaki çalkantıların sıkıştırılabilirlik ile ilişkili olduğu kabul edilmiş ve çalkantının $(\partial(\rho g)/\partial P)_0$ ile orantılı olduğu varsayılarak

$$\frac{A_2}{N k_B T} = -\pi k_B T \rho \int_0^\infty [u_1(r)]^2 \left(\frac{\partial [\rho g_0(r)]}{\partial P}\right)_0 r^2 dr$$

$$= -\pi k_B T \rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_0 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\int_0^\infty [u_1(r)]^2 g_0(r) r^2 dr\right] \tag{36}$$

bulunmuştur (Largo ve Solana, 2003).

3.5. Soft-Çekirdek Potansiyeller İçin Pertürbasyon Teorileri

Yukarıda ele alınan teoriler, potansiyelin uygun kısa menzilli itici ve çoğu durumda uzun menzilli çekici katkılar olarak ayrılması ve sıcaklığa bağlı veya hem sıcaklığa hem de yoğunluğa bağlı etkin bir katı-küre çapı tanımlanmasıyla soft-core potansiyellere kolaylıkla genişletilebilir. Bu, HS sisteminin yine referans olarak kullanılmasına ve küresel hard-core potansiyeline sahip akışkanlarda olduğu gibi ilerlenmesine izin verir.

3.5.1. Barker-Henderson pertürbasyon teorisi

Barker ve Henderson (1967b); (1976), soft-çekirdek bir potansiyelin $u(r) = u_0(r) + u_1(r)$ olmak üzere;

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r), & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \tag{37}$$

$$u_1(r) = \begin{cases} 0, & r \leq \sigma \\ u(r), & r > \sigma \end{cases} \tag{38}$$

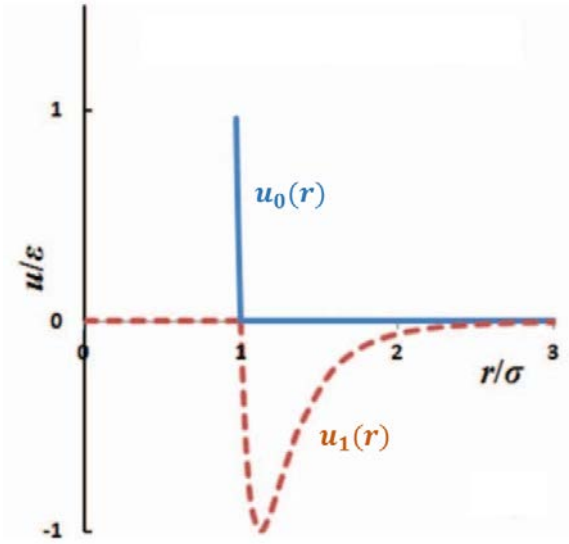
şeklinde ayrılabileceğini varsaymışlardır. Burada σ, genellikle $u(\sigma) = 0$ yapacak şekilde alınır. Böylelikle sistemin termodinamik özellikleri, $n = 2$ de kesilen Denk. (21)'de birinci mertebeli terim için Denk. (28), ikinci mertebeli terim için Denk. (35) veya Denk. (36) ve ayrıca referans sistemine ait uygun RDF ve EOS kullanılarak ikinci mertebeli pertürbasyon teorisinden hesaplanabilir. Ancak buradaki temel problem, Denk. (37) ile tanımlanan referans potansiyelin aslında dikkate alınan potansiyelin kendisi olmasıdır. Eğer bu sisteme ait EOS ya da RDF biliniyor olsaydı pertürbasyon yaklaşımına ihtiyaç duyulmayacak doğrudan Denk. (3), (4) ve ilgili termodinamik bağıntılar ile hesaplama yapılabilecekti. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için Barker ve Henderson, sıcaklığa (bazı durumlarda sıcaklık ve yoğunluğun her ikisine) bağlı etkin bir çap tanımlamasıyla HS akışkanına ait RDF ve EOS ifadelerinin kullanılabileceğini ifade etmişlerdir.

Verilen bir model potansiyelin referans ve pertürbasyon katkılarına ayrımının daha iyi anlaşılabilmesi için en iyi bilinen örnek olan LJ potansiyeli dikkate alınabilir. Bu durumda Denk. (37) ve (38) sırasıyla

$$u_0(r) = \begin{cases} 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \tag{39}$$

$$u_1(r) = \begin{cases} 0, & r < \sigma \\ u_{LJ}(r), & r > \sigma \end{cases} \tag{40}$$

şeklinde yazılabilecektir. Bu ayrımın grafiksel tasviri aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.2 Potansiyelin BH teorisine göre referans ve pertürbasyon kısımlarına ayrılmasının şematik gösterimi. İlk başta, L-J potansiyelinin bütün itici kısmı referans potansiyel olarak alınır ve çekici kısmın tamamı pertürbasyon olarak eklenir. Bölme $r = \sigma$ konumundadır.

3.5.2. Weeks-Chandler-Andersen pertürbasyon teorisi

Giriş kısmında BH pertürbasyon teorisi ile karşılaştırmasını yaptığımız WCA pertürbasyon teorisi hakkındaki kısa bir açıklama, iki yaklaşım arasındaki temel farkın daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır. Weeks, Chandler ve Andersen, bir sıvı içinde hareket etmekte olan bir molekülün diğer moleküllerle yaptığı karşılıklı etkileşimlerde, potansiyel enerjinin işaretini bilemeyeceğini ancak potansiyelin türevinin yani kuvvetin işaretini bilebileceğini ve bu nedenle etkileşim potansiyelini tüm itici kuvvetleri içeren bir kısım ve tüm çekici kuvvetleri içeren bir kısma ayırmanın fiziksel olarak daha anlamlı olduğunu düşünmüşlerdir (Chandler ve Weeks, 1970; Andersen ve Chandler, 1971; Weeks ve ark., 1971). Dolayısıyla, yine $u(r) = u_0(r) + u_1(r)$ olmak üzere potansiyelin referans ve pertürbasyon kısımlarını

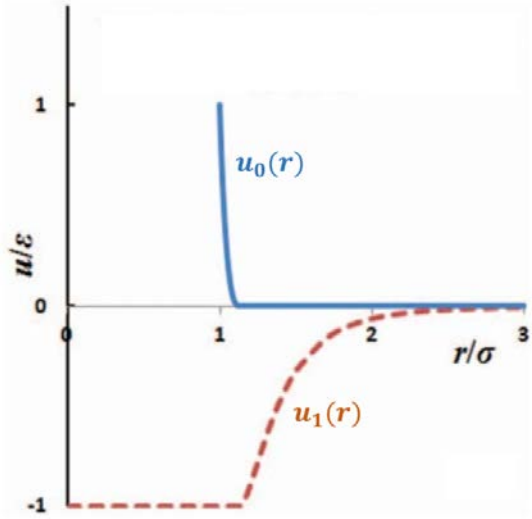
$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_m), & r \le r_m \\ 0, & r \ge r_m \end{cases} \tag{41}$$

$$u_1(r) = \begin{cases} u(r_m), & r \le r_m \\ u(r), & r \ge r_m \end{cases} \tag{42}$$

olarak tanımlamışlardır. Burada r_m, potansiyeli minimum yapan mesafe, $u(r_m)$ ise bu değere karşılık gelen potansiyeldir. BH teorisinde yaptığımız gibi LJ potansiyeli için karşılık gelen ifadelerin temsili grafiği aşağıda verildiği gibidir.

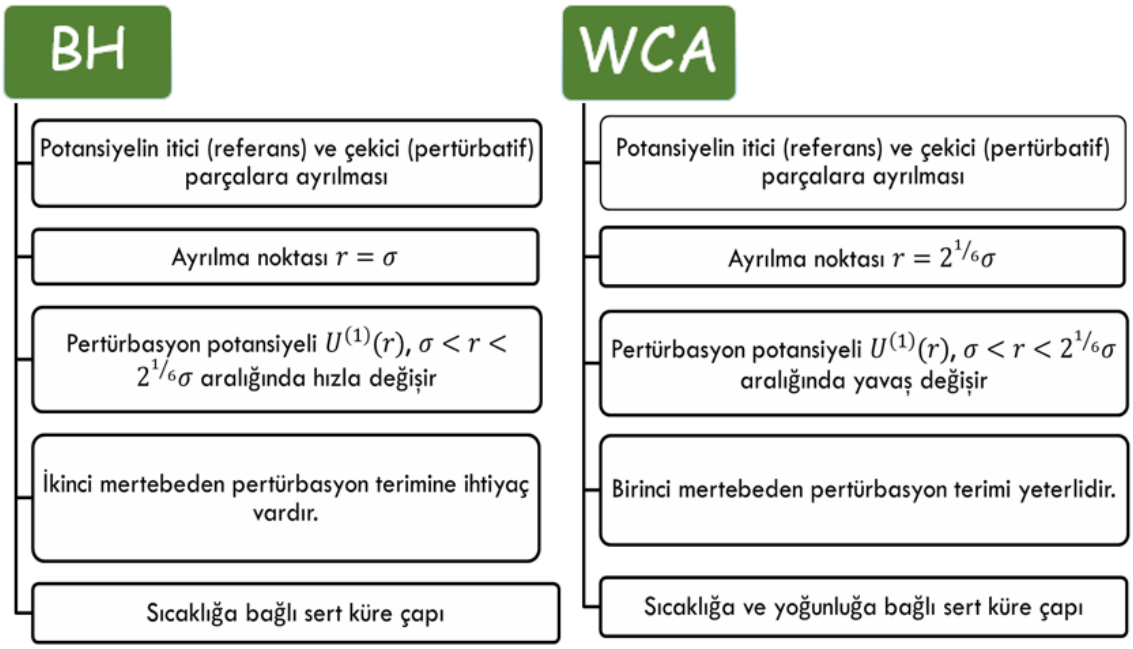
$$u_0(r) = \begin{cases} u_{LJ}(r) + \varepsilon, & r < 2^{1/6}\sigma \\ 0, & r \geq 2^{1/6}\sigma \end{cases} \tag{43}$$

$$u_1(r) = \begin{cases} \varepsilon, & r < 2^{1/6}\sigma \\ u_{LJ}(r), & r \geq 2^{1/6}\sigma \end{cases} \tag{44}$$



Şekil 3.3. Potansiyelin WCA teorisine göre referans ve pertürbasyon kısımlarına ayrılmasının şematik gösterimi.

WCA pertürbasyon teorisi de BH teorisinde olduğu gibi ekin bir çapa sahiptir. Ancak burada iteratif olarak belirlenmesi gereken sıcaklık ve yoğunluğun fonksiyonu olan etkin çap ile yine HS sistemine ait bilgiler kullanılabilir. Aşağıda iki teori arasındaki temel farklılıkların bir karşılaştırması verilmiştir.



Şekil 3.4. BH ve WCA teorisinin metodolojisinin karşılaştırılması (Bagchi, 2018)

3.6. Moleküller Arası Etkileşim Potansiyeli

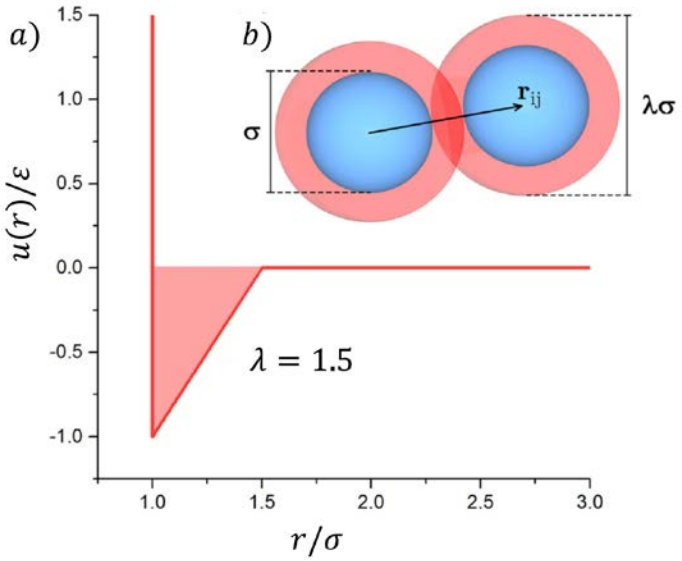
Bir sistemin atomları ya da molekülleri arasındaki etkileşim potansiyeli $u(r)$, bunlar arasındaki etkileşim enerjisini aralarındaki uzaklığın bir fonksiyonu olarak karakterize eder. Gerçek akışkanlar için $u(r)$, $r < \sigma$ değerlerinde keskin bir şekilde itici, $r = \sigma$'da $[u(r_{min}) = -\varepsilon]$ bir minimumdan geçen ve daha sonra büyük r değerlerinde hızlı ve asimptotik olarak sıfıra yaklaşan (fakat asla ulaşmaz) bir fonksiyon ile temsil edilebilir. Tarihsel olarak bu davranışın göze çarpan özellikleri, LJ veya daha genel bir adlandırma ile Mie potansiyelleri gibi ampirik olarak türetilmiş fonksiyonlar tarafından niteliksel olarak yakalanmıştır. Ayrıca, ikinci virial katsayıları, seyreltik gazların taşınım özellikleri ve moleküler saçılma deneyleri gibi kaynaklardan elde edilen veriler kullanılarak geliştirilen ve iki-cisim etkileşimlerini daha gerçekçi bir şekilde yansıtabilen ancak çok daha karmaşık matematiksel forma sahip Aziz-Slaman (Aziz ve Slaman (1986) ve Barker-Fisher-Watts (Barker ve ark. (1971) potansiyelleri gibi yarı-ampirik potansiyel fonksiyonları da söz konusudur. Bununla birlikte, son zamanlarda hesaplamalı kimyada sağlanan ilerlemeler, atomlar arası etkileşimler hakkındaki en son teknoloji bilgisini doğru bir şekilde yansıtan *ab initio* iki-cisim potansiyellerinin (Jöger-Hellmann-Bich-Vogel, JHBV gibi) türetilmesine de imkân sağlamıştır (Deiters ve Sadus, 2019). *ab initio* iki-cisim potansiyelleri de en az yarı-ampirik olanlar kadar matematiksel karmaşıklığa sahiptir. Dolayısıyla daha önce de belirttiğimiz üzere bu tür potansiyellerin hem

simülasyon hem de teorik yaklaşımlar altında kullanılmasında karşılaşın bazı güçlükler çalışılması nispeten daha kolay olan model potansiyel fonksiyonlarına olan ilgiyi artırmıştır. Bu bağlamda SW ve TW potansiyel fonksiyonları en uygun adaylar olarak karşımıza çıkmaktadır.

TW potansiyelinin, parçacık (atom veya molekül) çifti arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak matematiksel ifadesi

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ -\dfrac{\varepsilon(\lambda - r)}{\lambda - \sigma}, & \sigma \le r \le \lambda\sigma \\ 0, & r < \lambda \end{cases} \tag{45}$$

ile verilir. Burada ε, potansiyel kuyusunun derinliği, r parçacıkların merkezleri arası uzaklık, σ katı çekirdek çapı ve λ kuyu genişliği parametresi ya da potansiyel menzilidir. $\lambda = 1.5$ çekim menziline sahip TW potansiyelinin temsili çizimi Şekil 3.5 de verilmiştir. Bu modele göre parçacıklar arasındaki etkileşme enerjisi, gerçek moleküllerde gözlenen durumu taklit edecek şekilde parçacıklar arasındaki uzaklık artarken azalır (Sengupta ve Adhikari (2016). Sahip olduğu bu basit matematiksel forma ve aynı zamanda SW potansiyelinden daha gerçekçi olmasına rağmen TW potansiyeli maalesef ne simülasyon ne de teorik anlamda araştırılmamıştır. Teorik açıdan ele alındığında, uygun yöntemler kullanılarak termodinamik özelliklerine karşılık gelen analitik ifadelerin türetilebilmesi mümkündür.



Şekil 3.5. a) $\lambda = 1.5$ için üçgen kuyu çift potansiyel modelinin şematik gösterimi. b) σ'dan daha küçük bir mesafe ile ayrılan parçacıklar sonsuz bir itme uygularlar, ancak mesafe λ'dan küçükse birbirlerini çekerler, aksi takdirde etkileşime girmezler (Trejos ve ark., 2018).

3.6.1.TW akışkanları için BH pertürbasyon teorisi

Pertürbasyon teorisine göre parçacıkları arasındaki etkileşimleri tanımlayan $u(r)$ küresel simetrik potansiyeli

$$u(r) = u_o(r) + u_1(r) \tag{46}$$

şeklinde referans [kısa menzilli itici kısım, $u_o(r)$] ve pertürbasyona [uzun menzilli çekici kısım $u_1(r)$] karşılık gelen terimlerin toplamı şeklinde ifade edilebildiğinden Denk. (45) ile verilen TW potansiyeli için Denk. (37) ve (38) ile tanımlanan referans ve pertürbasyon potansiyelleri sırasıyla

$$u_o(r) = u^{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ 0, & r \geq \sigma, \end{cases} \tag{47}$$

$$u_1(r) = u^{att}(r) = \begin{cases} 0, & r < \sigma, \\ -\dfrac{\varepsilon(\lambda - r)}{\lambda - \sigma}, & \sigma \leq r < \lambda \\ 0, & r < \lambda \end{cases} \tag{48}$$

halini alacaktır. Referans katkısı genellikle HS sistemi ile modellenir çünkü HS sisteminin tüm termodinamik ve yapısal özellikleri neredeyse tümüyle bilinmektedir. BH pertürbasyon teorisine göre $u(r)$ potansiyeli bu şekilde iki katkıya ayrıldıktan sonra Helmholtz serbest enerjisi

$$\frac{A}{Nk_BT} = \frac{A^{id}}{Nk_BT} + \frac{A^{exc}}{Nk_BT} \tag{49}$$

olarak yazılabilir (Barker ve Henderson, 1967b; Barker ve Henderson, 1967a). Buradaki ilk terim Denk. (33) ile tanımlanan ideal gaz serbest enerjisi, ikinci terim ise parçacıklar arasındaki farklı etkileşim türlerine (dışlanmış hacim, dispersiyon kuvvetleri nedeniyle ortaya çıkanlar vb.) karşılık gelen katkıların toplamıdır. Dolayısıyla artık serbest enerji referans ve pertürbasyon katkılarını içerecek şekilde

$$\frac{A^{exc}}{Nk_BT} = \frac{A^{HS}}{Nk_BT} + \frac{A^{attr}}{Nk_BT} + \cdots \tag{50}$$

formunda yazılabilir. HS akışkanının serbest enerjisi Carnahan-Starling HS durum denkleminden elde edilen

$$\frac{A^{HS}}{Nk_BT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \tag{51}$$

ifadesi ile oldukça doğru bir şekilde ifade edilebilir. (Carnahan ve Starling, 1969). Burada $\eta = \pi\rho\sigma^3/6$ ile verilen paketlenme kesridir. Yüksek sıcaklık yaklaşımında Helmholtz serbest enerjisinin çekici kısmı A^{attr}, sıcaklığın tersine göre kuvvet açılımı ile temsil edilebilir;

$$\frac{A^{attr}}{Nk_BT} = \beta\frac{A_1}{Nk_BT} + \beta^2\frac{A_2}{Nk_BT} + \cdots \tag{52}$$

Burada A_i katsayıları $i = 1,2,\ldots,n$ olmak üzere BH pertürbasyon teorisinin i. mertebeli pertürbasyon terimleridir. Üçüncü ve daha yüksek mertebeli terimlerin kesin olarak hesaplanmasındaki güçlükler ve ayrıca ilk iki mertebeli terimle karşılaştırıldıklarında katkılarının oldukça az olması dikkate alınarak açılım genellikle ikinci mertebede kesilir yani $O(\beta^3)$ mertebeli terimler ihmal edilir (Espíndola-Heredia ve ark., 2009).

Helmholtz serbest enerjisine birinci mertebeli katkı A_1, (31) ifadesine göre

$$\frac{A_1}{Nk_BT} = 2\pi\rho\int_\sigma^\infty \mathrm{g}^{HS}(r)\,u^{att}(r)r^2dr \tag{53}$$

ile verilir ki burada $\mathrm{g}^{HS}(r)$, HS akışkanının radyal dağılım fonksiyonudur. Mikroskobik yaklaşıma göre ikinci mertebeli pertürbasyon terimi,

$$\frac{A_2}{Nk_BT} = -\pi K^{HS}\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\left[\rho\int_\sigma^\infty \mathrm{g}^{HS}(r)\,[u^{att}(r)]^2r^2dr\right] \tag{54}$$

şeklinde verilir. Burada $K^{HS} = k_BT(\partial\rho/\partial P^{HS})_T$ HS akışkanının izotermal sıkıştırılabilirliği olup Perkus-Yevick ifadesine göre;

$$K^{HS} = \frac{(1-\eta)^4}{1+4\eta+4\eta^2} \tag{55}$$

ile verilir (Barker ve Henderson, 1976).

Helmholtz serbest enerjisinin paketlenme kesrinin fonksiyonu olarak analitik ifadesi bilindikten sonra, basınç (P), kimyasal potansiyel (μ), sıkıştırılabilirlik çarpanı

(Z) (yani durum denklemi) vb. termodinamik değişkenleri standart termodinamik bağıntılar aracılığıyla belirlenebilir.

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{56}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{57}$$

$$Z \equiv \frac{PV}{Nk_BT} = \frac{1}{k_BT}\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} - \frac{A}{Nk_BT} \tag{58}$$

$$\frac{E}{Nk_BT} = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{Nk_BT}\right) \tag{59}$$

Herhangi bir etkileşim aralığı için belirli bir sıcaklıktaki sıvı (l) ve buhar (v) fazları arasındaki termodinamik denge, her bir faz için kimyasal ($\mu^l = \mu^v$), mekanik ($P^l = P^v$) ve termal denge ($T^l = T^v$) şartları çözülerek elde edilebilir. Bu denklemleri sağlayan tüm noktalar $\rho - T$ düzleminde binodal çizgiyi oluşturur.

3.7. Hesaplamada kullanılan analitik ifadeler

Helmholtz serbest enerjisine ait birinci ve ikinci mertebeli terimlerin (53) ve (54) eşitliklerine göre hesaplanabilmesi için HS akışkanına ait uygun bir RDF ifadesine ihtiyaç vardır. Hâlihazırda literatürde mevcut olan HS RDF ifadeleri genellikle sayısal hesaplama yapmayı zorunlu kılar ancak farklı yaklaşımlar kullanarak analitik ifadeler elde etmek de mümkündür. Trejos ve ark. (2018), TW akışkanı için analitik bir durum denklemi elde etmek için öncelikle (53) ve (54) eşitliklerini Chang ve Sandler (1994) tarafından teklif edilen HS RDF için sayısal olarak çözmüşler, daha sonra bir paketlenme kesri parametrizasyonu teklif etmişlerdir. Detayları ilgili makalede yer alan türetimin detaylarına burada yer verilmeyecektir. Yalnızca sonuç ifadeler kısaca ele alınacaktır. $x = r/\sigma$ indirgenmiş mesafe ve ξ ortalama değer teoremini karşılayan bir mesafe olmak üzere birinci ve ikinci mertebeli terimler için sırasıyla;

$$\frac{A_1}{NkT} = -\epsilon\eta \mathrm{g}^{HS}(\xi;\eta)(\lambda^3 + \lambda^2 + \lambda - 3) \tag{60}$$

$$\frac{A_2}{NkT} = \frac{2}{11}\frac{\lambda\epsilon}{(\lambda-1)}K^{HS}\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{A_1}{NkT}\right) \tag{61}$$

elde dilmiştir. Burada $\mathrm{g}^{HS}(\xi;\eta)$, η_{eff} etkin paketlenme kesri cinsinden tanımlanan RDF olup

$$\mathrm{g}^{HS}(\xi;\eta) = \mathrm{g}^{HS}(1;\eta_{\mathrm{eff}}) \tag{62}$$

$$\mathrm{g}^{HS}(1;\eta_{\mathrm{eff}}) = \frac{\left(1-\frac{\eta_{\mathrm{eff}}}{2}\right)}{(1-\eta_{\mathrm{eff}})^3} \tag{63}$$

$$\eta_{\mathrm{eff}} = c_1\eta + c_2\eta^2 + c_3\eta^3 \tag{64}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1{,}94785 & -1{,}03659 & 0{,}14141 \\ 2{,}65578 & -3{,}37315 & 0{,}85580 \\ -2{,}83219 & 2{,}92387 & -0{,}66341 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \end{pmatrix} \tag{65}$$

şeklinde tanımlanmıştır (Trejos ve ark., 2018). A_1 ve A_2 için elde edilen bu ifadeler, TW akışkanının termodinamik özelliklerinin analitik olarak belirlenmesini sağlamış olur.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Farklı potansiyel menzili ve yoğunluk değerleri için TW akışkanına ait A_1, A_2, artık iç enerji, basınç ve sıvı-buhar birlikte bulunma eğrisi hesaplamaları Trejos ve ark. (2018) tarafından yapılmış ve mevcut literatür verileriyle karşılaştırılmış olduğundan burada tekrar edilmemiştir. Çalışmanın asıl amacı durum denkleminin gerçek sistemlerin termodinamik davranışını temsil etme kabiliyetini test etmek olduğundan benzer hesaplamalar Ar ve Xe akışkanları için yapılmıştır. Sonuçlar, farklı teorik yaklaşımlar, bilgisayar simülasyonu yöntemleri ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada, Bárcenas ve ark. (2015) tarafından TW potansiyeli ile modellenen Ar ve Xe akışkanlarının sıvı-buhar birlikte bulunma eğrisi ve yüzey geriliminin Monte Carlo simülasyonu ile LJ potansiyelini en iyi şekilde taklit edecek şekilde seçilen potansiyel parametreleri kullanılmış ve Tablo 4.1 de verilmiştir.

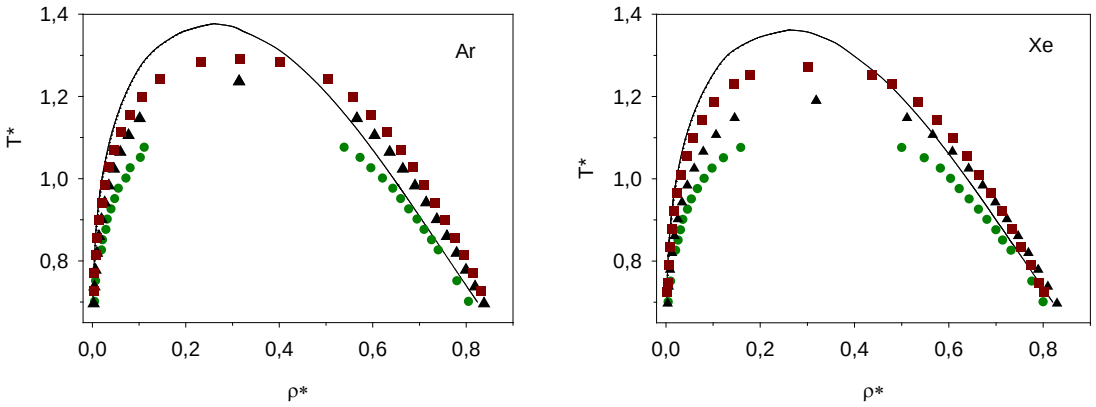
Tablo 4.1; Ar ve Xe için moleküler parametreler: HS çapı (σ), çekim menzili (λ) ve potansiyel derinliği (ϵ).

Akışkan	λ	σ (nm)	ϵ/k_B (K)
Ar	2.045	3.3952	116.79
Xe	2.030	3.9011	227.55

4.1. Sıvı-Buhar Dengesi

Ar ve Xe için sıvı-buhar dengesine ait hesaplama sonuçları literatür verileri ile birlikte Şekil 4.1 de verilmiştir. Sürekli çizgi bu çalışmanın sonuçlarını, deneysel veriler Chemistry WebBook dan, simülasyon sonuçları ise Mick ve ark. (2015) ve Marcelli ve Sadus (1999), tarafından yapılan çalışmalardan alınmıştır. Mick ve ark. (2015), optimize Mie $n-6$ potansiyelleri (genelleştirilmiş Lennard-Jones $12-6$ potansiyeli) ile modelledikleri asal gazların sıvı-buhar dengesini büyük kanonik kümede Monte Carlo simülasyonu ile hesaplamışlardır. σ, ε ve n potansiyel parametreleri her bir asal gaz için deneysel doymuş sıvı yoğunlukları ve buhar basınçları verilerini eş zamanlı olarak $\%1-\%4$ aralığında doğrulukla verecek şekilde optimize edilmiştir. Marcelli ve Sadus (1999) tarafından Gibbs kümesinde Monte Carlo simülasyonu ile yapılan çalışmada, Barker ve ark. (1971); (1974), tarafından Argon ve Xe için teklif edilen farklı potansiyel ifadeleri kullanılmıştır. Çok sayıda parametre içeren bu potansiyel fonksiyonlarındaki parametreler deneysel ikinci virial katsayılarına ve moleküler ışın şaçılma verilerine fit işleminden belirlenmiştir. Şekil 4.1'den açıkça görüleceği üzere hiçbir potansiyel fonksiyonunun gerek Ar gerekse de Xe için sıvı-buhar dengesini tam olarak ortaya

koyduğu söylenemez. Hal denkleminden elde edilen sonuçların her iki kol için özellikle yüksek sıcaklık bölgesinde simülasyon ve deneysel verilerden bir miktar saptığı gözlense de genel davranışın kabul edilebilir düzeyde olduğu söylenebilir. Özellikle kritik nokta yakınında deneysel verilerden olan sapma tüm sonuçlar için benzer niteliktedir.



Şekil 4.1. TW potansiyeli ile modellenen Argon ve Xenon için sıvı-buhar birlikte bulunma eğrisi. (—) düz çizgi TW-EOS sonuçlarını, semboller ise sırasıyla simülasyon ve deney verilerini temsil etmeketedir. (●) (Marcelli ve Sadus, 1999) , (▲) (Mick ve ark., 2015), (■) NIST ChemistryWebBook.

4.2. İndirgenmiş Enerji ve Basınç

Argon ve xenon için farklı indirgenmiş sıcaklık ($T^* = kT/\varepsilon$) ve yoğunlukta ($\rho^* = \rho\sigma^3$) indirgenmiş enerji ($E^* = E/\varepsilon$) ve indirgenmiş basınç ($P^* = P\sigma^3/\varepsilon$) için yapılan hesaplama sonuçları, deney ve simülasyon verileri ile birlikte sırasıyla Tablo 4.2 ve Tablo 4.3 de verilmiştir. Deney ve simülasyon verileri Goharshadi ve Abbaspour (2006) tarafından yapılan çalışmadan alınmıştır. Argon ve xenon akışkanlarına ait indirgenmiş enerji ve basınç için NVT kümesinde moleküler dinamik simülasyonu ile yapılan hesaplamada, HFD (Hartree–Fock dispersiyon) benzeri çift potansiyel enerji fonksiyonları, indirgenmiş viskozite çarpışma integrallerinin sıfır basınçta inversiyonu ile belirlenmiştir. Aynen , Barker ve ark. (1971); (1974) tarafından teklif edilen potansiyel fonksiyonu ifadelerine benzer olarak HFD benzeri potansiyel fonksiyonu da çak sayıda parametreye sahiptir. Argon için Tablo 4.2 de verilen sonuçların karşılaştırılmasından açıkça görüleceği üzere indirgenmiş basınç için gerek simülasyon gerekse de bu çalışmada durum denklemi ile elde edilen sonuçların deneysel verilerden olan sapmasının özellikle düşük sıcaklık ve düşük yoğunluk bölgesinde büyük olduğu, yüksek sıcaklık ve düşük yoğunluk bölgesinde ise simülasyon sonuçlarının deneysel verilerle uyumunun durum denkleminden elde edilenlerden daha iyi olduğu görülmektedir. Durum denkleminden elde edilen sonuçların deneysel verilerle olan uyumundan ziyade

simülasyon sonuçları ile uyum içinde olması beklenen bir sonuçtur. Simülasyon ve durum denkleminden elde edilen sonuçlar arasındaki uyumsuzluğun en önemli nedenlerinden biri her iki yöntemde kullanılan potansiyel fonksiyonlarının farklı olması olabilir. Simülasyonda kullanılan potansiyel fonksiyonu hesaplamada kullanılan potansiyel fonksiyonuna kıyasla neredeyse etkin bir potansiyel olma kabiliyetine sahiptir. Ayrıca pertürbasyon teorisinin doğasında var olan kabul ve yaklaşımların da bu uyumsuzluğun ortaya çıkmasında etkin olması mümkündür. İndirgenmiş enerji sonuçlarının karşılaştırılmasında simülasyon sonuçlarının beklenildiği üzere deneysel verilerle daha uyumlu olduğu, hesaplama sonuçlarının ise hem simülasyon hem de deneysel verilerden daha düşük olduğu görülecektir.

Tablo 4.2: Argon için farklı indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş yoğunlukta farklı yöntemlerle elde edilen indirgenmiş basınç ve enerji. P^*_{eos} ve E^*_{eos} ile verilenler bizim hesaplama sonuçlarımızdır.

T^*	ρ^*	$P^*_{exp.}$	$E^*_{exp.}$	$P^*_{sim.}$	$E^*_{sim.}$	P^*_{eos}	E^*_{eos}
0,7441	0,7368	0,1306	-3,3053	0,4882	-3,3537	0,6325	-4,7184
0,8185	0,6803	0,0495	-2,8176	0,2498	-2,8655	0,4535	-4,1143
0,8365	0,0326	0,0223	0,9598	0,0231	1,0058	0,0281	1,1977
0,8433	0,6663	0,0631	-2,6847	0,2365	-2,7304	0,4513	-3,9520
0,8681	0,6534	0,0820	-2,5586	0,2536	-2,5953	0,4571	-3,7976
0,8783	0,0383	0,0270	0,9863	0,0277	1,0280	0,0340	1,2249
0,8929	0,6346	0,0805	-2,4005	0,2117	-2,4371	0,4160	-3,5961
0,9177	0,6087	0,0658	-2,2058	0,1640	-2,2368	0,3362	-3,3394
0,9201	0,5967	0,0437	-2,1360	0,1247	-2,1629	0,2741	-3,2396
0,9425	0,5958	0,0893	-2,0831	0,1764	-0,1064	0,3466	-3,1850
0,9619	0,0843	0,0533	0,7663	0,0561	0,8300	0,0657	0,9627
0,9673	0,5601	0,0720	-1,8407	0,1188	-1,8437	0,2434	-2,8501
0,9921	0,5094	0,0659	-1,5673	0,0769	-1,5269	0,1337	-2,3977
1,0037	0,1023	0,0644	0,7184	0,0666	0,7676	0,0784	0,8906
1,0456	0,1201	0,0763	0,6811	0,0795	0,7467	0,0918	0,8242

Tablo 4.3: Xenon için farklı indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş yoğunlukta farklı yöntemlerle elde edilen indirgenmiş basınç ve indirgenmiş enerji. P^*_{eos} ve E^*_{eos} ile verilenler bizim hesaplama sonuçlarımızdır.

T^*	ρ^*	P^*_{exp}	E^*_{exp}	P^*_{sim}	E^*_{sim}	P^*_{eos}	E^*_{eos}
0,7466	0,7073	0,0212	0,8778	-1,1673	-2,1472	0,2025	-4,2312
0,8212	0,6722	0,0899	1,2419	-0,9493	-1,9212	0,3042	-3,8042
0,8461	0,6351	0,0275	1,4850	-0,8736	-1,7617	0,1747	-3,4701
0,8710	0,6181	0,0338	1,6454	-0,7873	-1,6775	0,1781	-3,2873
0,8959	0,6001	0,0476	1,7963	-0,7631	-1,5814	0,1781	-3,0970
0,9208	0,5790	0,0578	1,9612	-0,6631	-1,4835	0,1683	-2,8841
0,9457	0,5179	0,0546	2,1906	-0,4951	-1,2467	0,0581	-2,3687
0,9705	0,5119	0,0637	2,4064	-0,4603	-1,2120	0,1003	-2,2691
1,0521	0,0100	0,0090	5,4482	0,0101	1,5019	0,0126	1,8644
1,2399	0,1000	0,0954	5,1528	0,7990	1,0594	0,1178	1,4616

Xenon akışkanı için Tablo 4.3 de verilen sonuçlar karşılaştırıldığı zaman simülasyonla elde edilen basınç değerlerinin tüm sıcaklık ve yoğunluk aralığında negatif olduğu, durum denkleminden elde edilen sonuçların ise tersine olarak pozitif olduğu görülmektedir. Enerji için ise hem simülasyon hem de durum denklemi ile yapılan hesaplamalarından elde edilen sonuçların her ikisi de negatif, deneysel veriler ise pozitiftir. Bu noktada her iki potansiyel fonksiyonunun da xenon akışkanını modellemede başarısız olduğunu söylemek mümkündür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Trejos ve ark. (2018) tarafından üçgen kuyu potansiyeli için ikinci dereceden BH pertürbasyon teorisine dayalı olarak türetilen analitik durum denklemi Ar ve Xe akışkanlarının termodinamik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar hem simülasyon hem de deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Her iki akışkan için sıvı buhar dengesi için elde edilen sonuçların kritik nokta yakındaki bölge haricinde hem deney hem de simülasyon verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Diğer taraftan basınç ve enerji sonuçları için bazı uyumsuzluklar gözlenmiştir. Olası benzer uyumsuzlukların, burada dikkate alınmayan diğer özellikler için de ortaya çıkması kuvvetle muhtemeldir. Bu uyumsuzluğun başlıca sebeplerinden biri doğrudan kullanılan model potansiyelle ilişkili olabilir. Yapılan hesaplamalarda yalnızca iki cisim etkileşmelerine karşılık gelen basit TW potansiyeli kullanılmıştır. En azından üç cisim etkileşmelerini içeren bir potansiyel fonksiyonunun kullanılmasının sonuçlar üzerinde olumlu etkiye sahip olması beklenilebilir. BH pertürbasyon teorisinin ikinci mertebeli terimde kesilmesinin de sonuçlar üzerindeki olası etkilerinin değerlendirilmesi uygun olacaktır. Her ne kadar üç ve daha yüksek mertebeli terimlerin hesabı ilk ikisine göre nispeten daha zor olsa da en azından sonuçlar üzerindeki etkisini görebilmek ve dolayısıyla hesaplanmasındaki maliyete değip değmeyeceğinin belirlenmesi noktasında faydalı olabilecektir. Elbette WCA veya farklı bir pertürbasyon teorisinin ve hatta farklı yöntemlerin kullanılması da mümkündür ancak bu çalışmanın kapsamı dışında olup ayrı bir çalışma konusudur. Pertürbasyon teorilerinde etkileşme potansiyeline ilave olarak en önemli etkenlerden bir diğeri de RDF'dur. Trejos ve ark. (2018) tarafından kullanılan RDF yerine daha gerçekçi bir versiyonunun (genellikle sayısal olarak çözülmesi gerekecektir) kullanılmasının da sonuçlar üzerinde olumlu etkiye yol açması muhtemeldir.

Elbette, burada dikkate alınmayanlar da dahil olmak üzere tüm termodinamik ve yapısal özellikler için daha uygun sonuçların elde edilmesine imkân sağlayabilme potansiyeline sahip spesifik potansiyel fonksiyonlarının (ampirik, *ab initio* vb.) kullanılması da mümkündür. Ancak genellikle belirli bir atom ya da atom grubuna özel olarak türetilen bu potansiyel fonksiyonları matematiksel olarak oldukça karmaşık yapıya sahip olduklarından analitik hesaplamalar için çok uygun değildirler.

Sonuç olarak bu çalışmanın temel amacı parçacıklar arasındaki etkileşimlerin olası en gerçekçi ve basit bir şekilde temsil edilmesine dayalı olarak türetilen basit analitik

ifadelerle en azından basit akışkanların termodinamik davranışının ne oranda temsil edilebildiğinin değerlendirmesi olduğundan olası iyileştirmelerin mevcut yaklaşım içinde yer alan nicelikler üzerinde yapılması gerektiği açıktır. Başka potansiyel fonksiyonları veya başka yöntemler tamamıyla farklı çalışmaya karşılık gelecektir.

KAYNAKLAR

Adhikari, J. ve Kofke, D. A., 2002, Monte Carlo and cell model calculations for the solid—fluid phase behaviour of the triangle-well model, *Molecular Physics*, 100 (10), 1543-1550.

Akhouri, B. ve Solana, J., 2020, Square-well mixtures revisited: computer simulation, mixing rules and one-fluid theory, *Molecular Simulation*, 46 (2), 102-110.

Andersen, H. C. ve Chandler, D., 1971, Mode expansion in equilibrium statistical mechanics. III. Optimized convergence and application to ionic solution theory, *The Journal of chemical physics*, 55 (4), 1497-1504.

Ausloos, M., Clippe, P., Evrard, R. ve Verhaeghe, R., 1979, Zwanzig's perturbation theory for the triangular-potential fluid, *Molecular Physics*, 37 (2), 643-658.

Aziz, R. A. ve Slaman, M., 1986, The argon and krypton interatomic potentials revisited, *Molecular Physics*, 58 (4), 679-697.

Bagchi, B., 2018, Statistical Mechanics for Chemistry and Materials Science, CRC Press, pp:232-247.

Bárcenas, M., Reyes, Y., Romero-Martínez, A., Odriozola, G. ve Orea, P., 2015, Coexistence and interfacial properties of a triangle-well mimicking the Lennard-Jones fluid and a comparison with noble gases, *The Journal of chemical physics*, 142 (7), 074706.

Bárcenas, M., Castellanos, V., Reyes, Y., Odriozola, G. ve Orea, P., 2017, Phase behaviour of short range triangle well fluids: A comparison with lysozyme suspensions, *Journal of Molecular Liquids*, 225, 723-729.

Barker, J., Fisher, R. ve Watts, R., 1971, Liquid argon: Monte Carlo and molecular dynamics calculations, *Molecular Physics*, 21 (4), 657-673.

Barker, J., Watts, R., Lee, J. K., Schafer, T. ve Lee, Y., 1974, Interatomic potentials for krypton and xenon, *The Journal of chemical physics*, 61 (8), 3081-3089.

Barker, J. A. ve Henderson, D., 1967a, Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids, *The Journal of chemical physics*, 47 (11), 4714-4721.

Barker, J. A. ve Henderson, D., 1967b, Perturbation theory and equation of state for fluids: the square-well potential, *The Journal of chemical physics*, 47 (8), 2856-2861.

Barker, J. A. ve Henderson, D., 1976, What is" liquid"? Understanding the states of matter, *Reviews of Modern Physics*, 48 (4), 587.

Benavides, A., Cervantes, L. ve Torres-Arenas, J., 2018, Analytical equations of state for triangle-well and triangle-shoulder potentials, *Journal of Molecular Liquids*, 271, 670-676.

Betancourt-Cárdenas, F., Galicia-Luna, L. A. ve Sandler, S., 2007, Thermodynamic properties for the triangular-well fluid, *Molecular Physics*, 105 (23-24), 2987-2998.

Betancourt-Cárdenas, F., Galicia-Luna, L. A., Benavides, A., Ramirez, J. ve Schöll-Paschinger, E., 2008, Thermodynamics of a long-range triangle-well fluid, *Molecular Physics*, 106 (1), 113-126.

Bishop, M. ve Swamy, K. N., 1986, Perturbation theory of one-dimensional triangle-and square-well fluids, *The Journal of chemical physics*, 85 (7), 3992-3994.

Boghdadi, M., 1984, Perturbation calculations for triangle well fluid, *Il Nuovo Cimento B (1971-1996)*, 81 (1), 51-59.

Card, D. N. ve Walkley, J., 1972, Perturbation calculations for a triangular well potential at low densities, *Canadian Journal of Physics*, 50 (13), 1419-1426.

Card, D. N. ve Walkley, J., 1974, Monte Carlo and Perturbation Calculations for a Triangular Well Fluid, *Canadian Journal of Physics*, 52 (1), 80-88.

Carnahan, N. F. ve Starling, K. E., 1969, Equation of state for nonattracting rigid spheres, *The Journal of chemical physics*, 51 (2), 635-636.

Chandler, D. ve Weeks, J. D., 1970, Equilibrium structure of simple liquids, *Physical review letters*, 25 (3), 149.

Chang, J. ve Sandler, S. I., 1994, A completely analytic perturbation theory for the square-well fluid of variable well width, *Molecular Physics*, 81 (3), 745-765.

Deiters, U. K. ve Sadus, R. J., 2019, Fully a priori prediction of the vapor-liquid equilibria of Ar, Kr, and Xe from ab initio two-body plus three-body interatomic potentials, *The Journal of chemical physics*, 151 (3), 034509.

Diez, A., Largo, J. ve Solana, J., 2006, Thermodynamic properties of van der Waals fluids from Monte Carlo simulations and perturbative Monte Carlo theory, *The Journal of chemical physics*, 125 (7), 074509.

Espíndola-Heredia, R., del Río, F. ve Malijevsky, A., 2009, Optimized equation of the state of the square-well fluid of variable range based on a fourth-order free-energy expansion, *The Journal of chemical physics*, 130 (2), 024509.

Farrar, W. ve De Rocco, A. G., 1971a, Erratum: Perturbation Theory for a High Temperature Triangle Well Fluid, *The Journal of chemical physics*, 55 (9), 4683-4684.

Farrar, W. ve De Rocco, A. G., 1971b, Perturbation Theory for a High-Temperature Triangle-Well Fluid, *The Journal of chemical physics*, 54 (5), 2024-2025.

Feinberg, M. ve De Rocco, A. G., 1964, Intermolecular Forces: The Triangle Well and Some Comparisons with the Square Well and Lennard-Jones, *The Journal of chemical physics*, 41 (11), 3439-3450.

Fowler, R., Graben, H., De Rocco, A. G. ve Feinberg, M., 1965, Some Additional Results for the Triangle-Well Potential Model, *The Journal of chemical physics*, 43 (3), 1083-1084.

Goharshadi, E. K. ve Abbaspour, M., 2006, Molecular dynamics simulation of argon, krypton, and xenon using two-body and three-body intermolecular potentials, *Journal of chemical theory and computation*, 2 (4), 920-926.

Guérin, H., 2012, Improved analytical thermodynamic properties of the triangular-well fluid from perturbation theory, *Journal of Molecular Liquids*, 170, 37-40.

Guérin, H., 2015, Unified SAFT-VR theory for simple and chain fluids formed of square-well, triangular-well, Sutherland and Mie segments, *Journal of Molecular Liquids*, 203, 187-197.

Guérin, H., 2020, First-order mean spherical approximation (FMSA) for the Buckingham Exp (αE, m) potential, *Journal of Molecular Liquids*, 305, 112812.

Henderson, D. ve Barker, J., 1971, Physical Chemistry: An Advanced Treatise: Liquid State: Vol. VIII. Cap. 6, Academic Press. New York.

Koyuncu, M., 2011, Equation of state of a long-range triangular-well fluid, *Molecular Physics*, 109 (4), 565-573.

Labík, S. ve Smith, W., 1994, Scaled particle theory and the efficient calculation of the chemical potential of hard spheres in the NVT ensemble, *Molecular Simulation*, 12 (1), 23-31.

Largo, J. ve Solana, J., 2000, A simplified perturbation theory for equilibrium properties of triangular-well fluids, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 284 (1-4), 68-78.

Largo, J. ve Solana, J., 2003, Theory and computer simulation of the first-and second-order perturbative contributions to the free energy of square-well fluids, *Molecular Simulation*, 29 (6-7), 363-371.

Largo, J. ve Solana, J., 2016, Thermodynamic properties of a hard-core Lennard-Jones fluid from computer simulation and the coupling parameter series expansion, *Molecular Physics*, 114 (16-17), 2391-2399.

Longuet-Higgins, H., 1951, The statistical thermodynamics of multicomponent systems, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 205 (1081), 247-269.

Lopes, J. T. ve Franco, L. F., 2020, Prediction of isochoric heat capacity: Discrete versus continuous potentials, *Fluid Phase Equilibria*, 506, 112380.

Mansoori, G. A. ve Canfield, F. B., 1969, Variational approach to the equilibrium thermodynamic properties of simple liquids. I, *The Journal of chemical physics*, 51 (11), 4958-4967.

Marcelli, G. ve Sadus, R. J., 1999, Molecular simulation of the phase behavior of noble gases using accurate two-body and three-body intermolecular potentials, *The Journal of chemical physics*, 111 (4), 1533-1540.

Mick, J. R., Soroush Barhaghi, M., Jackman, B., Rushaidat, K., Schwiebert, L. ve Potoff, J. J., 2015, Optimized Mie potentials for phase equilibria: Application to noble gases and their mixtures with n-alkanes, *The Journal of chemical physics*, 143 (11), 114504.

Montero, A. M. ve Santos, A., 2019, Triangle-well and ramp interactions in one-dimensional fluids: A fully analytic exact solution, *Journal of statistical physics*, 175 (2), 269-288.

Nagamiya, T., 1940, Statistical mechanics of one-dimensional substances I, *Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan. 3rd Series*, 22 (8-9), 705-720.

Nezbeda, I., 2001, Can we understand (and model) aqueous solutions without any long range electrostatic interactions?, *Molecular Physics*, 99 (19), 1631-1639.

Orea, P. ve Odriozola, G., 2013, Constant-force approach to discontinuous potentials, *The Journal of chemical physics*, 138 (21), 214105.

Paricaud, P., 2006, A general perturbation approach for equation of state development: Applications to simple fluids, ab initio potentials, and fullerenes, *The Journal of chemical physics*, 124 (15), 154505.

Rasaiah, J. ve Stell, G., 1970, Upper bounds on free energies in terms of hard-sphere results, *Molecular Physics*, 18 (2), 249-260.

Reddy, M. R. ve Swamy, K., 1980, Integral Equations and the Optimised Cluster Theory for Triangular Well Potential, *Physics and Chemistry of Liquids an International Journal*, 10 (2), 127-141.

Reddy, M. S. ve Murthy, A. K., 1983, Perturbation theory for a microemulsion with triangular well potential, *Pramana*, 20 (3), 217.

Reyes, Y., Bárcenas, M., Odriozola, G. ve Orea, P., 2016, Thermodynamic properties of triangle-well fluids in two dimensions: MC and MD simulations, *The Journal of chemical physics*, 145 (17), 174505.

Rivera, L., Robles, M. ve de Haro, M. L., 2012, Equation of state and liquid–vapour equilibrium in a triangle-well fluid, *Molecular Physics*, 110 (11-12), 1317-1323.

Sengupta, A. ve Adhikari, J., 2016, Prediction of fluid phase equilibria and interfacial tension of triangle-well fluids using transition matrix Monte Carlo, *Chemical Physics*, 469, 16-24.

Sinha, A. ve Sinha, S., 1979, Quantum corrections to the equation of state of a fluid with a triangular-well potential, *The Journal of chemical physics*, 70 (7), 3502-3508.

Sinha, S., 1979, Quantum corrections to the second virial coefficient of a gas with a triangular-well potential, *The Journal of chemical physics*, 70 (6), 3094-3095.

Smith, W., Henderson, D. ve Barker, J., 1975, Perturbation theory and the triangular well potential, *Canadian Journal of Physics*, 53 (1), 5-12.

Solana, J. R., 2013, Perturbation theories for the thermodynamic properties of fluids and solids. CRC Press, pp:133-149.

Swamy, K. ve Wankhede, P., 1978, Analytical expression for the Helmholtz free energy of a triangular well fluid for n = 2 in the Barker-Henderson perturbation theory, *Chemical Physics*, 34 (1), 113-117.

Swamy, K., Reddy, M. R. ve Wankhede, P., 1981, Perturbative solution to order βε of the Percus-Yevick equation for triangular well potential for n = 2, *Pramana*, 17 (2), 143-158.

Trejos, V. M., Martínez, A. ve Valadez-Pérez, N. E., 2018, Statistical fluid theory for systems of variable range interacting via triangular-well pair potential, *Journal of Molecular Liquids*, 265, 337-346.

van Westen, T. ve Gross, J., 2017, A critical evaluation of perturbation theories by Monte Carlo simulation of the first four perturbation terms in a Helmholtz energy expansion for the Lennard-Jones fluid, *The Journal of chemical physics*, 147 (1), 014503.

Wang, G. ve Lai, S., 2002, Phase diagram for an attractive triangular potential within van der Waals-like theory, *Journal of non-crystalline solids*, 312, 236-241.

Wankhede, P. ve Swamy, K., 1977, A note on the perturbation theory and the triangular well potential, *Canadian Journal of Physics*, 55 (7-8), 632-634.

Weeks, J. D., Chandler, D. ve Andersen, H. C., 1971, Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids, *The Journal of chemical physics*, 54 (12), 5237-5247.

Wertheim, M., 1984a, Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations, *Journal of statistical physics*, 35 (1-2), 35-47.

Wertheim, M., 1984b, Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics, *Journal of statistical physics*, 35 (1-2), 19-34.

Wertheim, M., 1986, Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization, *Journal of statistical physics*, 42 (3-4), 477-492.

Zhang, B.-J., 1999, Calculating thermodynamic properties from perturbation theory: I. An analytic representation of square-well potential hard-sphere perturbation theory, *Fluid Phase Equilibria*, 154 (1), 1-10.

Zhou, S., 2009, Thermodynamics and phase behavior of a triangle-well model and density-dependent variety, *The Journal of chemical physics*, 130 (1), 014502.

Zwanzig, R. W., 1954, High-temperature equation of state by a perturbation method. I. Nonpolar gases, *The Journal of chemical physics*, 22 (8), 1420-1426.

Zwanzig, R. W., 1955, High-temperature equation of state by a perturbation method. II. polar gases, *The Journal of chemical physics*, 23 (10), 1915-1922.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Enes YILDIRIM
Uyruğu	**:**	TC
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	
Telefon	**:**	
e-mail	**:**	

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Sarayönü Çok Programlı Lisesi	2010
Üniversite	:	Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği	2015
Üniversite	:	Anadolu üniversitesi, iktisat bölümü	2020

YAYINLAR

Enes Yıldırım, Mustafa Koyuncu, 2021, Üçgen Kuyu Potansiyeli ile Modellenen Ar ve Xe Akışkanlarının Termodinamik Özellikleri, *S.Ü. Fen Fak. Fen Dergisi*,47:80-93.