

1 Project Samenvatting

Fase veranderingen zijn fysisch interessante fenomenen. Het mathematisch beschrijven van bijvoorbeeld vloeistof gas transities is een gecompliceerd proces waar veel benaderingen en extrapolaties voor nodig zijn. De meest eenvoudige benadering van gassen zonder wisselwerking wordt gegeven door de ideale gaswet, die druk, dichtheid en temperatuur aan elkaar relateert. Een relatie tussen deze hoeveelheden geeft een volledige beschrijving van de toestand van een systeem en wordt daarom ook wel een toestandsvergelijking vgenoemd. De ideale gaswet geldt voor hoge temperaturen en lage dichtheden. Voor atmosferische omstandigheden kunnen gassen zoals zuurstof, stikstof, waterstof, edelgassen en zelfs zwaardere gassen zoals koolstofdioxide in redelijke mate worden beschreven door de ideale gaswet.

Voor substanties met een hogere dichtheid zijn er uitbreidingen van de ideale gaswet bekend in de literatuur, waarvan de viriaal (of cluster) expansie is de meest bekende is. Het beschrijft de interactie tussen alle deeltjes door paar interacties, waarbij tevens de interacties via andere deeltjes wordt meegenomen (een deeltje kan bijvoorbeeld een ander deeltjes beïnvloeden door zijn wisselwerking met een derde deeltje). Het is een reeks in termen van dichtheid die nog altijd slechts convergeert voor lage dichtheden. Voor voldoende hoge temperaturen (boven een bepaalde kritieke temperatuur) gaan stoffen continu van een gas-achtig gedrag een vloeistof-achtig gedrag. Deze overgangen worden tweede orde fase-overgangen genoemd en ze kunnen vrij nauwkeurig worden beschreven door extrapolaties rond deze kritische temperatuur. Eerste orde fase overgangen worden geobserveerd beneden de kritische temperatuur en zij worden gekarakteriseerd door latente warmte. Bij een dergelijke overgang kan een systeem (een typisch grote hoeveelheid) energie absorberen of uitstoten. Ze zijn veel complexer en interessanter om te bestuderen, omdat de wisselwerking tussen de deeltjes vele malen ingewikkelder. Toch worden ook hier typisch nog altijd paarsgewijze wisselwerkingen gebruikt.

In dit project zullen we een systeem beschouwen dat wordt beschreven door een Van der Waals soort vloeistof. Zo'n vloeistof wordt beschreven door een toestandsvergelijking, die een uitbreiding is van de ideale gaswet. Het neemt de incompressibiliteit van vloeistoffen mee alsook de aantrekkingskracht tussen de deeltjes. Dit resulteert in isothermen zoals in (het rechter druk volume ($p-V$) diagram) in figuur 1. Boven de kritische temperatuur, worden dalen de isothermen monotoon met het volume. De toestand tussen punten 2 en 6 worden beschreven door de horizontale lijn ertussen. Dit is zo vanwege

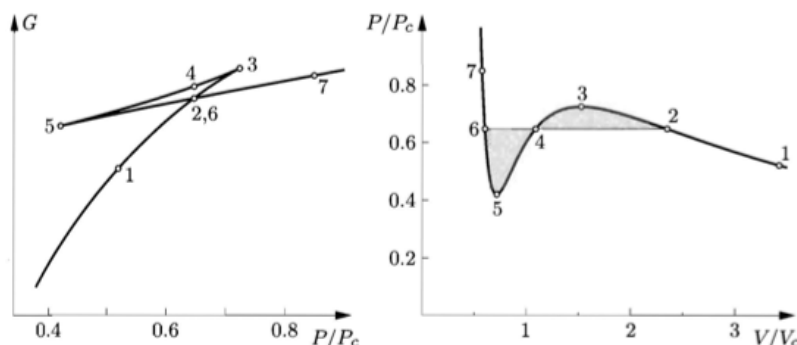


Figure 1: De Gibbs vrije energie als functie van druk voor een Van der Waals fluidum bij een temperatuur van $T=0.9T_c$. De bijbehorende isotherm in een druk volume ($p-V$) diagram is rechts weergegeven. De toestanden op de lijn 2-3-4-5-6 zijn onstabiel. De coördinaten worden weergegeven in eenheden van de kritische waarden (de extreme waarden waar een vloeistof nog kan bestaan).

de tweede hoofdwet van de thermodynamica, die postuleert dat elk systeem de neigt naar een evenwicht met maximale entropie (ofwel wanorde), of gelijk hieraan met minimale vrije energie. De (Gibbs) vrije energie die hoort bij de besproken isotherm, is de linker diagram in figuur 1. Dit toont aan dat de pure toestanden (zuiver vloeistof of zuiver gas) op de isotherm tussen de punten 2 en 6 niet stabiel zijn omdat deze een hogere hoeveelheid vrije energie hebben, dan de horizontale lijn die een vloeistof gas mengsel representeert. We zullen een dergelijke toestands vergelijking oplossen voor een typisch edelgas om punt 2 en 6 als in figuur 1 te bepalen¹, voor temperaturen tot de kritische temperatuur. Dit zal gebeuren in het formalisme wat klassieke dichtheids functionaal theorie (klassieke DFT) wordt genoemd, die werd ontwikkeld in de jaren zestig om moleculaire vloeistoffen te beschrijven en is afgeleid van de kwantum variant, die waarschijnlijkheidsverdelingen van elementaire deeltjes beschrijft. De moeilijkheid zit fysisch in het bepalen van een zogenaamde correlatie functie tussen deeltjes. We willen deze verkrijgen met behulp van een elegante theorie genaamd fundamentele maten theorie ('fundamental measure theory' FMT), die oorspronkelijk is ontwikkeld om de wisselwerking tussen harde bollen te omschrijven. Dit gebeurt door convoluties over de overlappende delen van de deeltjes, gewogen over de fundamentele

¹Schroeder D.V. (2000). An introduction to thermal physics. Addison Wesley

maten ervan (straal, oppervlak and volume) vandaar de naam FMT. Deze techniek is erg accuraat gebleken door vergelijkingen met computer simulaties. FMT is twee decennia geleden ontwikkeld maar pas sinds kort (2002) werd het gebruikt om correlatie functies te krijgen voor harde bollen. We zullen proberen om dit uit te breiden tot systemen van zachte bollen die deels kunnen overlappen en met aantrekkingskrachten werkend over lange afstanden. Wiskundig gezien leidt dit tot een integraal vergelijking die zeer uitdagend is om op te lossen. Het is een eerste stap naar het oplossen van een systeem van deeltjes met lang varieerden interacties enkel met behulp van FMT.