

Samenvatting

Het mysterie van de entropie

De thermodynamica, of warmteleer, is één van de grote triomfen van de negentiende eeuwse fysica en is typisch negentiende eeuws van karakter: een klein aantal vaste basiswetten (de ‘hoofdwetten van de thermodynamica’) leidt via strikte logische deductie tot een wijd scala aan, in principe, exact meetbare voorspellingen. Met de thermodynamica kan niet alleen worden uitgerekend hoe efficiënt bijvoorbeeld een stoommachine kan zijn, maar ook worden voorspeld hoeveel warmer het water geworden is benedenaan een waterval. De oorsprong van de natuurkundige theorieën die in dit proefschrift zijn gebruikt, zijn bijna allemaal te herleiden tot de thermodynamica en haar ontwikkeling in de negentiende eeuw.

De thermodynamica is oorspronkelijk een stoommachine-theorie; de ontwikkeling ervan begon met de publicatie uit 1824 van Sadi Carnot (1796-1832): *“Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance”* (“Gedachten over het voortstuwende vermogen van vuur en over de machines die ertoe geëigend zijn om dit vermogen te ontwikkelen”). Carnot, die de zoon van een minister van oorlog onder Napoleon was, was geïrriteerd over de technologische achterstand van Frankrijk na de val van Napoleon, vooral wat de stoommachine betrof. Hij besloot om grondig uit te zoeken wat de maximale efficiëntie was van een stoommachine en welke concepten daarvoor belangrijk waren. Hoewel hij een theorie over warmte aanhing die later fout bleek te zijn (de warmtestoftheorie: de gedachte dat warmte een in hoeveelheid behouden vloeistof is) waren zijn concepten over stoommachine-cycli van groot belang voor de ontwikkeling van de thermodynamica door Clausius, Joule and Thomson, zo’n twintig jaar later.

De tweede hoofdwet

Van een aantal begrippen, zoals warmte, temperatuur, energie, had men voordat de thermodynamica werd ontwikkeld geen vastomlijnd idee. De thermodynamica gaat over deze begrippen, zij het dat er iets wordt aangenomen over het bestaan van moleculen. Er zijn twee belangrijke hoofdwetten. De eerste hoofdwet is de bekende wet van behoud van energie, die vastlegt dat de totale energie van het heelal altijd behouden blijft, in welke vorm dan ook.

De tweede hoofdwet lijkt concreet: er kan geen machine gebouwd worden die warmte uit de omgeving absorbeert en daaruit kracht genereert. Deze hoofdwet impliceert echter wel het bestaan van een ander begrip, dat lijkt op energie: de

entropie. De entropie is, in deze zin, een maat voor de energie die niet kan worden omgezet in arbeid (bruikbare kracht) en dus verloren gaat aan de omgeving: de tweede hoofdwet legt dus vast dat de entropie bij elke handeling gelijk blijft, of toeneemt.

De thermodynamica had warmte aan mechanische energie gekoppeld via temperatuur en entropie; iets wat erg handig is voor het maken van een stoommachine. Bovendien was de thermodynamica was een prachtige allesomvattende theorie, hoewel er één schoonheidsfout aan te merken was: niemand wist wat entropie eigenlijk was.

Is natuurkunde exact?

De kwestie van het wezen van de entropie werd opgelost door de ontdekkingen van de Oostenrijkse fysicus Ludwig Boltzmann (1844-1906) die in de jaren zeventig en tachtig van de negentiende eeuw zijn statistische mechanica introduceerde. Hij benaderde natuurkunde op een totaal andere manier.

Boltzmann kwam met een theorie waarin hij voorspelde dat een grote hoeveelheid moleculen samen het beste met statistiek kunnen worden beschreven. Deze statistische beschrijving voorspelde dat er 'een grote kans' is dat de tweede hoofdwet van de thermodynamica gevolgd werd. Bijvoorbeeld, de kans dat één gram water iets ronduit tegen de tweede hoofdwet in doet *gedurende de leeftijd van het heelal* is te verwaarlozen.

Hij introduceerde deze theorie in een tijd waarin het bestaan van moleculen nog steeds betwist werd. Belangrijker nog is dat vóór Boltzmann's theorie de fysica benaderd vanuit het idee dat haar wetten absoluut geldig waren en dat de voorspellingen van deze wetten in principe perfect waren. Het statistische karakter van deze theorie stuitte op heftig verzet van de fysici uit die tijd, die niet gewend waren aan natuurwetten die niet absoluut geldig waren. Karakteristiek voor de twintigste-eeuwse fysica werd echter, dat het toeval niet uitgesloten werd. Toeval een centraal element geworden in veel moderne theorieën.

Bewegingsruimte en wanorde

In de statistische mechanica van Boltzmann staat het begrip entropie voor de totale 'bewegingsruimte' van de moleculen. Omdat er zo ontzettend veel moleculen zijn, zullen de moleculen overal zitten waar ze kunnen zitten. De maat voor waar ze kunnen zitten is de bewegingsruimte, die Boltzmann definieerde als de entropie.

Nu wordt het begrip entropie, de bewegingsruimte, vaak geassocieerd met wanorde. Dit is niet geheel onterecht; vaak houdt het volledig benutten van de bewegingsruimte namelijk in, dat het systeem ernaar streeft om de deeltjes langs elkaar heen te laten bewegen. In onze belevingswereld komt dit bijvoorbeeld overeen met het feit dat een woning altijd 'vanzelf' stoffiger wordt en nooit andersom: het wordt nooit spontaan schoner. Men moet arbeid verrichten om het schoon te maken.

Het smelten van ijs is een andere illustratie van wanorde door entropie: in ijs zitten de watermoleculen aan elkaar ‘vast’ doordat ze elkaar in specifieke richtingen sterk aantrekken. Als de temperatuur hoger dan 0° Celsius wordt, krijgen de deeltjes genoeg energie om los te komen uit deze aantrekkingskracht en gaat de entropie domineren: de deeltjes gaan langs elkaar heen bewegen (omdat ze dan de meeste bewegingsruimte hebben) en ijs wordt vloeibaar.

Omdat het niet mogelijk is uit de wanordelijke bewegingen van moleculen arbeid terug te winnen, komt dit idee van entropie overeen met dat van de tweede hoofdwet van de thermodynamica. Men hoeft nu alleen nog uit te rekenen hoeveel manoeuvreerruimte er tot elk molecuul ter beschikking staat om alles te weten te komen over de gedragingen van een materiaal. Helaas is dat niet zo eenvouding.

Virtuele experimenten

De statistische mechanica is zeer succesvol gebleken. Met behulp van deze theorie zijn in de loop van de twintigste eeuw praktisch alle evenwichtsfenomenen die te maken hebben met wisselwerkingen tussen grote aantallen deeltjes bestudeerd. Verklaringen voor het bestaan van allerlei fases (toestanden van stoffen) en fase-overgangen (toestandswisselingen van stoffen zoals het smelten van ijs) zijn goed te begrijpen door het inzicht en het theoretische kader dat de statistische mechanica biedt.

Het is over het algemeen echter onmogelijk gebleken om ‘exacte’ oplossingen van de statistische mechanica te krijgen met puur theoretische overwegingen. De manier om deze exacte oplossingen te berekenen bestaat wel, maar is vaak wiskundig te moeilijk om uit te voeren. In plaats van naar deze exacte oplossingen te streven is het handiger gebleken om slimme aannames te maken en daarop gebaseerde vereenvoudigingen toe te passen om wiskundige problemen te omzeilen.

In de jaren vijftig kwam er een nieuw hulpmiddel ter beschikking van fysici. Computers werden gebruikt om virtuele experimenten uit te voeren die de werkelijkheid simuleren. Deze simulaties waren gebaseerd op de theorie van de statistische mechanica en rekenden gewoonweg uit wat voorheen onmogelijk was op te lossen met pen en papier. Ze maakten het voor het eerst mogelijk experimenten te doen op modellen in plaats van op echte gassen, vloeistoffen en vaste stoffen.

Een beperking van simulaties is dat ze, in vergelijking met de natuur, langzaam zijn. Daarom is het extreem tijdrovend om echte moleculen te simuleren en vaak moeten we het doen met vereenvoudigde versies. Van deze model-moleculen kan men dan nagaan of ze een gas- en een vloeistoffase hebben, wanneer ze een kristal vormen, enzovoort. Het nadeel van de eenvoud van de model-moleculen kan dan ook een voordeel worden: als je het eenvoudigste model-molecuul dat een bepaalde eigenschap geeft aan het systeem als geheel (het kristalliseert bijvoorbeeld), kan je er achter komen wat voor die eigenschap belangrijk is en waardoor het veroorzaakt wordt.

Harde bollen

Het systeem van harde bollen is één van de meest eenvoudige modelsystemen. Moleculen worden hier voorgesteld als harde bollen die elastisch met elkaar botsen in een ‘vat’. Omdat de bollen elkaar alleen voelen als ze botsen, hangt de bewegingsruimte niet af van de temperatuur (de bewegingssnelheid van de bollen), maar alleen van het totale volume van het ‘vat’ waar de bollen in zitten, en het aantal bollen. Omdat de fase (toestand, zoals vloeibaar of vast) alleen afhangt van waar de moleculen zich ten opzichte van elkaar bevinden, worden de fases van een harde-bollen systeem alleen bepaald door de dichtheid (het volume van het vat per deeltje).

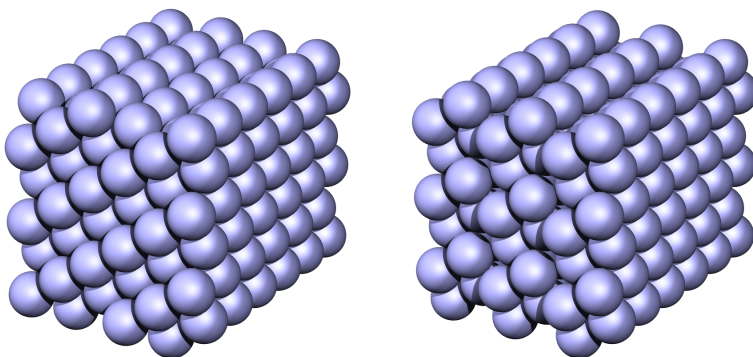
Toen in de jaren vijftig in Californië de eerste computersimulaties van harde-bollen systemen werden gedaan door Bernie Alder en Tom Wainwright, zag men tot ieders verbazing dat een systeem van harde bollen bij hogere dichtheden spontaan een geordend kristal; het bevroert. Blijkbaar is de bewegingsruimte van de deeltjes bij hogere dichtheden groter als ze netjes geordend in een kristal zitten dan wanneer ze (elkaar hinderend) langs elkaar heen kunnen bewegen.

Men was zeer verbaasd over het feit dat kristallen niet per sé vanwege de onderliggende aantrekkingskrachten van de moleculen ontstaan (wat overigens in natuurkundeboeken voor de middelbare school nog steeds beweerd wordt) maar vanwege de extra bewegingsruimte die verkregen wordt door ordening. Zo verbaasd zelfs, dat op de conferentie waar de resultaten werden gepresenteerd het door de nieuwe methode van computersimulaties bereikte resultaat door een groot gedeelte van deelnemers simpelweg niet geloofd werd. Uiteindelijk werd de kwestie zelfs in stemming gebracht — wat in de natuurwetenschappen hoogst ongebruikelijk is. Tegenwoordig is het idee dat stoffen bevriezen vanwege de onderlinge afstoting die de moleculen erin voelen als ze dicht bij elkaar komen (ze hebben een ‘vorm’), net zoals harde bollen, echter algemeen geaccepteerd.

Vijfhoeken

Wat er gebeurt bij het samendrukken van een systeem waarin deeltjes niet passen bij de vorm van het kristal, is in een deel van dit proefschrift onderzocht. Het systeem, dat onderzocht is door middel van simulaties, is dat van harde vijfhoeken (pentagons) op een vlak. Op een vlak willen deeltjes zich namelijk over het algemeen in een driehoekig rooster ordenen, dat niet past bij de vijfhoekigheid van vijfhoeken.

Bij lage dichtheden bewegen de vijfhoeken vrijelijk langs elkaar heen, zoals te zien is aan de linkerkant van afbeelding 8.6 op pagina 82. Ze wijzen alle kanten op; de ‘richting’ van de vijfhoek is weergegeven als een tint: hoe donkerder, hoe groter de hoek van het linkerpunt met een horizontale lijn. In het middelste plaatje staat een uitkomst van een simulatie bij een meer samengedrukt systeem waarbij de vijfhoeken zich ordenen op een driehoekig rooster, maar ze alle kanten blijven opwijzen. Pas bij de hoogste dichtheden gaan ze zich ook in de ‘wijsrichting’ ordenen en ontstaat de volledig geordende structuur van het laatste plaatje. Het



Figuur 8.8: De fcc (links) en hcp (rechts) stapelingen van harde bollen

resultaat van de simulaties is, dat het rooster niet meer gelijkzijdige driehoekig is, zoals bij het middelste plaatje, maar een beetje wordt samengedrukt door de ordening van de 'wijsrichting' van de vijfhoeken.

Stapelingen

Bij de harde-bollen-kristallen is er iets speciaals; er zijn meerdere varianten mogelijk. Dit heeft te maken met de beste manier waarop bollen gestapeld kunnen worden. In 1611 merkte Johannes Keppler (de ontdekker van de wetten van de planeetbanen) al een overeenkomst op tussen stapels van kanonskogels en de symmetrieën van sommige kristallen. De beste manier om harde bollen te stapelen is namelijk om ze in lagen neer te leggen die driehoekjes vormen (zie bijvoorbeeld afbeelding 1.1 op pagina 2). Deze lagen worden dan op elkaar gestapeld op zo'n manier dat de volgende laag in de 'gaten' van de laag eronder komen te zitten. Overigens is dit pas in 1999 wiskundig bewezen.

Bizar is het, dat een verzameling kris-kras langs elkaar heen bewegende harde bollen uiteindelijk spontaan een geordende pakking gaat aannemen. De harde bollen moeten hier dan wel een keuze maken: er zijn in het in het stapelen van de lagen twee keuzes. Dat maakt bij twee lagen niet uit, maar bij de derde laag kan men dan kiezen voor één van de twee stapelingen; de derde laag komt óf precies boven de eerste laag te liggen (dit heet *hexagonal close packing* of hcp; zie weer de afbeelding op pagina 2), óf de derde laag komt in de gaten van de tweede laag te zitten die niet precies boven de eerste laag zitten (dit heet *face centered cubic* of fcc), zodat er een regelmatige pakking ontstaat uit bouwstenen van telkens twee (hcp) of drie (fcc) lagen. Zie figuur 8.8 voor plaatjes van de zo gevormde kristallen.

Hoewel deze twee kristalvormen erg op elkaar lijken (de deeltjes hebben in beide soorten pakking bijvoorbeeld hetzelfde aantal 'buren'), is een paar jaar geleden gebleken dat het kristal iets meer bewegingsruimte heeft in de fcc pakking: ongeveer een tiende van een procent meer dan in hcp. Voor dit proefschrift is berekend dat, als de kristallen klein zijn, de bewegingsruimte van het kiezen van de

lagen belangrijk wordt, en de kristallen een wanordelijke stapeling gaan vormen: sommige lagen worden fcc en sommige hcp.

Bij grotere kristallen verandert de stapeling langzaam in fcc, omdat dan de winst van het kiezen van de lagen verdwijnt ten opzichte van de winst van het meer stabiele fcc: je kan immers maar één keer per laag een stapeling kiezen. Het bewegingsruimte-voordeel van de stabielere fcc pakking groeit ondertussen met het aantal deeltjes in het hele kristal.

Een andere, verrassende uitkomst van simulaties voor dit proefschrift is dat het verschil in elastische eigenschappen van de twee kristallen erg groot is. De elastische eigenschappen van een kristal zijn de 'vervormbaarheden' in bepaalde richtingen als het kristal op bepaalde manieren wordt vervormd. Het blijkt dat voor sommige vervormingen 'samendrukbaarheid' met meer dan 20% verschillen tussen fcc en hcp.

Nu zijn er echte stoffen die bestaan uit bouwstenen die lijken op harde bollen: colloïden. Stoffen als melk, verf en bloed bestaan uit oplossingen van dit soort deeltjes. Omdat ze zo klein zijn, bewegen ze langs elkaar op de manier waarop Boltzmann dat beschreven heeft in de statistische mechanica, net als de veel kleinere moleculen. Deze colloïdale deeltjes kunnen, net als de model-harde bollen, kristalliseren; een natuurlijk voorbeeld daarvan zijn opalen. Omdat de deeltjes ongeveer net zo groot zijn als de golflengte van zichtbaar licht, zijn er mogelijk toepassingen voor dit soort kristallen in het bouwen van materialen met speciale optische eigenschappen; de precieze stapeling van deze kristallen moet dan wel bekend zijn.

Roosterfouten

Voor dit proefschrift zijn simulaties gedaan om uit te rekenen hoeveel roosterfouten er te verwachten zijn. Dit is van belang voor praktische toepassingen: fouten, zoals het afwezig zijn van een deeltje (een zogeheten vacature), of het aanwezig zijn van een extra deeltje tussen de roosterplaatsen van het kristal (een interstitieel). Roosterfouten ontstaan spontaan, omdat de winst in bewegingsruimte voor een roosterfout (deze kan dan door het hele vat gaan) groter kan zijn dan het verlies in bewegingsruimte voor de kristaldeeltjes om de fout heen door de vervorming van het kristal.

Als elke harde bol even groot is, zijn deze aantallen klein (één op de 4000 roosterplekken heeft geen deeltje, en één op de 100 miljoen deeltjes is dan een interstitieel). In een colloïdale suspensie zijn echter niet alle deeltjes even groot. Het blijkt, dat als daarmee rekening wordt gehouden het aantal interstitiëlen dramatisch toeneemt als het verschil tussen het grootste en het kleinste deeltje groter wordt: met een factor van 1 miljoen; één op de vijftig deeltjes. Dit gebeurt omdat er een aantal deeltjes is dat klein genoeg is om makkelijker tussen de roosterplekken in te gaan zitten. Wil men dus goede colloïdale kristallen maken voor optische toepassingen, zal moet de spreiding van de deeltjesgroottes goed onder controle moeten houden.

De interstitiëlen bewegen verrassend snel door het kristal. Wanneer een interstitieel de plaats inneemt van een deeltje in het kristal, schuift de feitelijke inter-

stitiëel een stuk op. In figuur 5.3 op pagina 50 is de (op een vlak geprojecteerde) positie van de interstitiëel in een kristal gevolgd over langere tijd. Het onderliggende rooster is duidelijk te zien, samen met de sprongen. Vaak wordt er honderden keren heen en weer gesprongen. Het uiteindelijke effect is een soort ‘moleculaire stoelendans’.

Dit proefschrift illustreert dat er veel onverwachte rijkdom te vinden is in het gedrag van verzamelingen eenvoudige deeltjes. Het collectieve gedrag van simpele deeltjes als harde bollen biedt niet alleen verklaringen voor het gedrag van de ingewikkeldere echte moleculen, maar heeft zijn eigen, unieke eigenschappen waaraan de drang naar bewegingsruimte ten grondslag ligt.

