

Wh:

$$Z_{GH} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \beta^N Q_N$$

$$\approx \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (\beta \mu)^N = e^{\beta \mu}$$

$$\int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta H^{ww}(\mathbf{r}_1^N)}$$

einfachster Fall:

$$H^{ww} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} u(r_{ij})$$

$$= \sum_{i>j} u(r_{ij})$$

$$\begin{aligned} &u(r_{23}) \\ &+ u(r_{32}) \\ &= 2 \cdot u(r_{23}) \end{aligned}$$

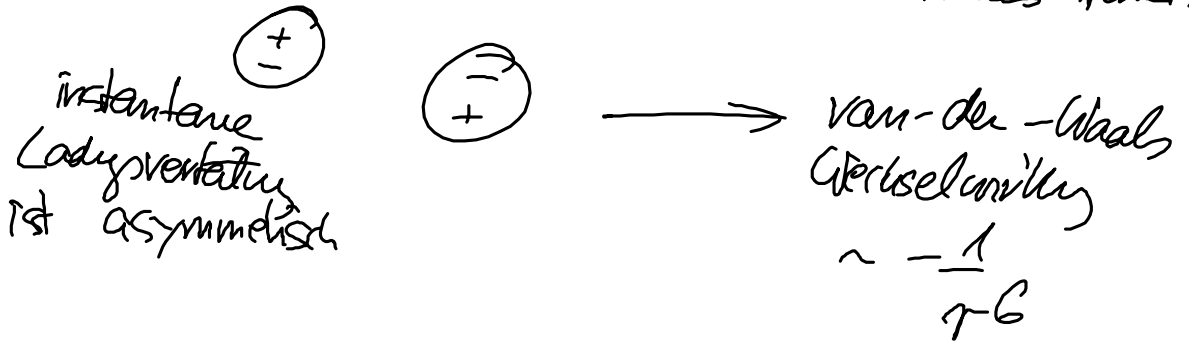
Vernachlässige also

3-Teilchen Wechselwirkungen und höhere WW (WW)

3 Teilchen WW:

a) induzierte Dipol-Dipol WW
(Fluktuierende in der Elektrostatik)

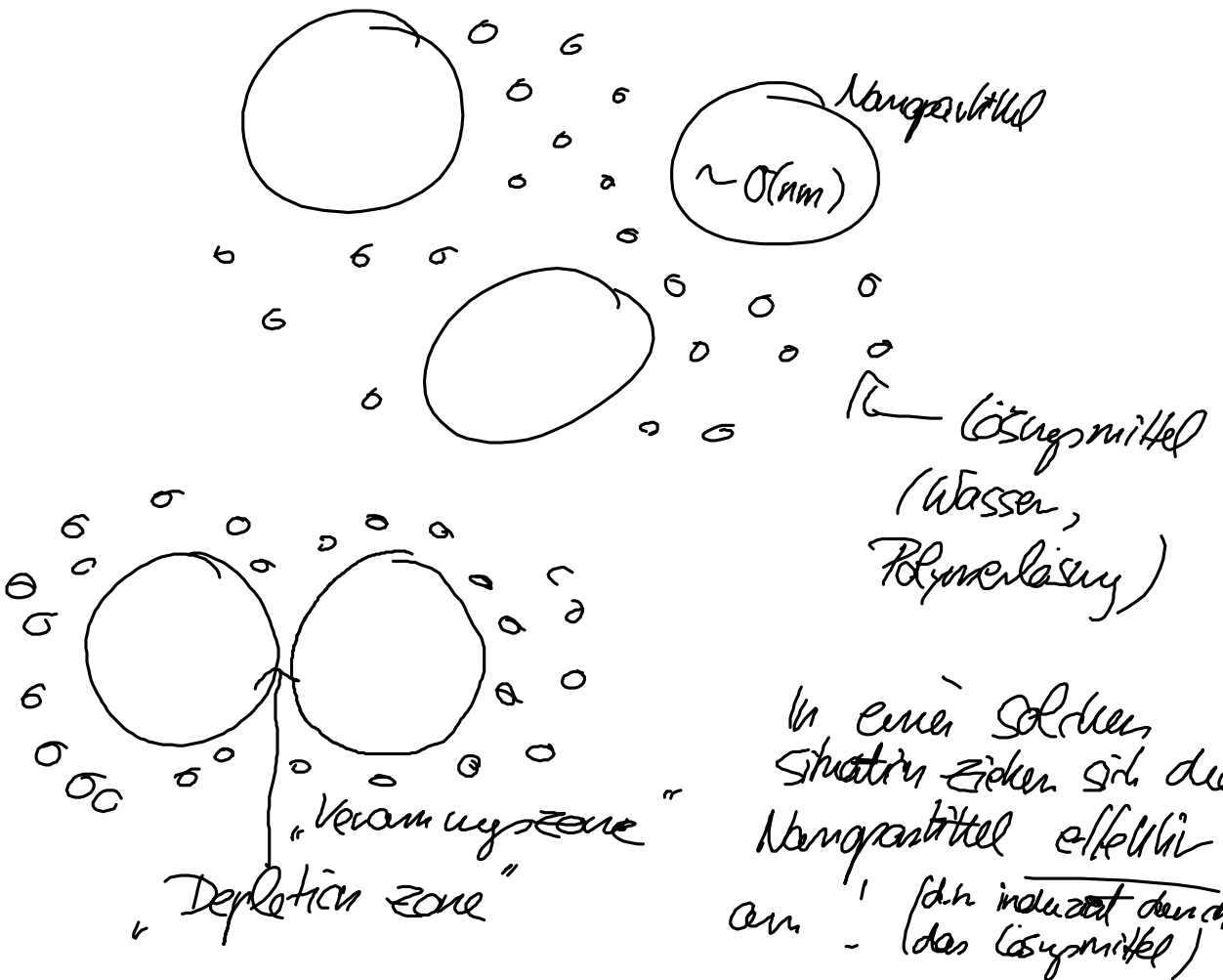
auf dem 2-Teilchen-Level: (zw. 2 elektrisch neutralen Atomen)



Zwischen 3 elektrisch neutralen Atomen heißt diese Art von WW Axialrod-Teller-WW

b) effektiv vielteilchen-WW in Systemen aus vielen Komponenten!

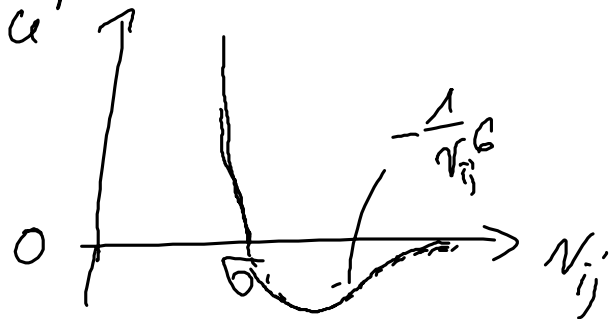
Beispiel zu b): Kolloid suspensionen



Wir betrachten jetzt wieder Systeme

mit $H^{(2)} = \sum_{i>j} u(r_{ij})$

typischer Verlauf des Paarpotentials in atomaren Systemen



σ : Durchmesser

aus der
Quantenmechanik

- Repulsion für $r_{ij} < \sigma$; Folge des Pauli-Prinzips

"lex" | die Elektronenhüllen
benachbarter Atome dürfen
nicht überlappen

- Attraktion für $r_{ij} > \sigma$;
→ Van-der-Waals-Wechselwirkungen

Problem:

- Es gibt keinen Fall, in dem Q_N (und damit Z_N)
exakt ausgerechnet werden kann!
Konfigurationsintegral!

⇒ gesamte Theorie kondensierter flüchtiger Phasen
besteht aus Näherungen!

- Selbst wenn man im Rahmen von Computersimulationen bestimmte Größen quasi-exakt berechnet, macht man immer noch Näherungen bei der Wahl des Hamiltonians!

I.7. Dreivalenzentwicklung

Gegeben sei ein Fluid mit bekanntem
 Paarpotential $u(r)$

Frage: Was ist die Zustandsgleichung?

$$p = p(S, T)$$

↗
↑
↖

Druck
 Teilchendichte
 Temperatur

⇒ Phasenübergänge!

Dreivalenzentwicklung:

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots$$

$$= \rho + \sum_{k=2}^{\infty} B_k(T) \rho^k$$

$$\boxed{\rho = \frac{N}{V}}$$

Ideales Gas: $pV = N k_B T \iff \frac{p}{k_B T} = \rho$

($H^{MW} = 0$
 $u(r) = 0 \implies$ keine WW!))

$B_k(T)$ k -ter Virialkoeffizient, hängt nur noch von $\frac{1}{T}$ ab!

Ziel: finde die Verbindung

$$B_k(T) \longleftrightarrow \text{Wechselwirkungen } u(r)$$

Ausgangspunkt:

$$\boxed{-PV = J = -k_B T \ln Z_{GN}}$$

\nearrow Druck \nearrow Volumen
 \nearrow Gibbs-Duhem Relation

Kanonische Zustandssumme zur Teilchenzahl N !

Wir hatten: $J = -k_B T \ln \left(\sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z_{kN}}{\lambda^{3N} N!} \right)$

für $N=0$: $\tilde{z}^0 = 1, 1^0 = 1, 0! = 1 \quad Q_0 = e^{-\beta 0} = 1$

$\Rightarrow J = -k_B T \ln(1 + W)$

$= -pV \quad W = \sum_{N=1}^{\infty} \tilde{z}^N z_{k,N}$

Wir machen nun eine Taylorreihe für den Logarithmus, d.h. wir entwickeln in Potenzen von W !

Begründung: $\tilde{z} = e^{\beta \mu}$ Maß für die Dichte.
 (ideales Gas: $\ln p \lambda^3 = \beta \mu$)
 $= \ln \tilde{z}$

Entwicklung in der Fugazität \tilde{z} (bzw. W)
 entspricht im wesentlichen eine Entwicklung in der Dichte!

Kombinatorische Aufgabe!

$J = -k_B T \left(\tilde{z} z_{k,1} + \tilde{z}^2 \left(z_{k,2} - \frac{1}{2} (z_{k,1})^2 \right) \right.$
 $\left. + \tilde{z}^3 \left(z_{k,3} + \frac{1}{3} (z_{k,1})^3 - z_{k,1} z_{k,2} \right) \right.$
 $\left. + O(\tilde{z}^4) \right)$ siehe nach
Berechnen von \tilde{z}

benutze: $J = -k_B T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{w^n (-1)^{n-1}}{n}$

betrachte die Koeffizienten von \tilde{z} in $\textcircled{*}$

$$z_{k,1} = \frac{1}{\lambda^3} \int d\underline{r}_1 = \frac{V}{\lambda^3}$$

$$z_{k,2} = \frac{1}{\lambda^6 Z} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 e^{-\beta u(r_{12})}$$

$$r_{12} = |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|$$

vernachlässige Randeffekte

\Rightarrow nach Integration über \underline{r}_2 hängt der Rest nicht mehr von \underline{r}_1 ab!
(in translationsinvarianten Systemen!)

$$= \frac{1}{\lambda^6 Z} V \int d\underline{r}_{12} e^{-\beta u(r_{12})}$$

\uparrow Integral über Verbindungsvektor!

Vorfaktor von Term \tilde{z}^2 in $\textcircled{*}$

$$z_{k,2} - \frac{1}{2} (z_{k,1})^2 = \frac{V}{(\lambda^3)^2} \left[\frac{1}{Z} \int d\underline{r}_{12} (e^{-\beta u(r_{12})} - 1) \right]$$

$$b_2(T)$$

„Clusterintegral“

höhere Terme:

Verfahren vom Term \tilde{z}^3 in $(*)$

$$b_3(T) = \frac{(\lambda^3)^3}{V} (z_{k,3} + \frac{1}{3} z_{k,1} - z_{k,1} z_{k,2})$$

Einsetzen in $(*)$

$$J = k_B T V \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{\tilde{z}}{\lambda^3} \right)^l b_l(T)$$

-pV

mit $b_1(T) = 1$

Clusterintegrale

Das ist noch nicht genau das, was wir wollten!
Obige Entwicklung enthält Potenzen ~~der~~
der Dichtigkeit $\tilde{z} = e \beta \mu$; virialentwicklung enthält
Potenzen der Dichte!

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

Um den Zusammenhang zu finden,

benutze:

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial J}{\partial \mu} = - \frac{\partial J}{\partial \tilde{z}} \frac{\partial \tilde{z}}{\partial \mu}$$

$$\tilde{z} = e^{\beta \mu}$$

$$= - \beta \tilde{z} \frac{\partial J}{\partial \tilde{z}}$$

$$\Rightarrow g = \frac{\langle N \rangle}{V} = \tilde{z} \frac{\partial}{\partial \tilde{z}} \left(\sum_{l=1}^{\infty} \frac{\tilde{z}^l}{(\lambda^3)^l} b_l(\tau) \right)$$
$$= \sum_{l=1}^{\infty} l \frac{\tilde{z}^l}{(\lambda^3)^l} b_l(\tau)$$

Wir wollen diesen Zusammenhang
nun nach \tilde{z} auflösen!

$$\rightarrow \text{Ansatz } \frac{\tilde{z}}{\lambda^3} = a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \mathcal{O}(\rho^4)$$

$$\text{Einsetzen in } g = \sum_{l=1}^{\infty} l \frac{\tilde{z}^l}{(\lambda^3)^l} b_l(\tau)$$

und Koeffizientenvergleich machen!

es ergibt sich:

$$a_1 = 1, \quad a_2 = -2b_2(T), \quad \dots$$

Kombiniere dies mit der Gleichung $J = -pV = -\frac{1}{\beta} V \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^l b_l(T)$

Ergebnis: (nach Sortieren der Terme
bzgl. Potenzen der Dichte)

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots$$

$$B_2(T) = -b_2(T) = -\frac{1}{z} \int d\mathbf{r}_{12} \underbrace{\left(e^{-\beta u(r_{12})} - 1 \right)}_{f(r_{12})}$$

Zweiter
Virialkoeffizient

" Mayer-Funktion "

$$B_3(T) = 4(b_2(T))^2 - 2b_3(T)$$

hier können bereits Terme der Art vor:

$$\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 f(r_{12}) f(r_{23}) f(r_{13})$$

Bemerkungen:

- Häufig genügt es, die Virialentwicklung
nur bis zur 2. Ordnung zu benutzen!

→ Beschreibung des Kondensations-
Phasenüberganges
von der Flüssigkeit

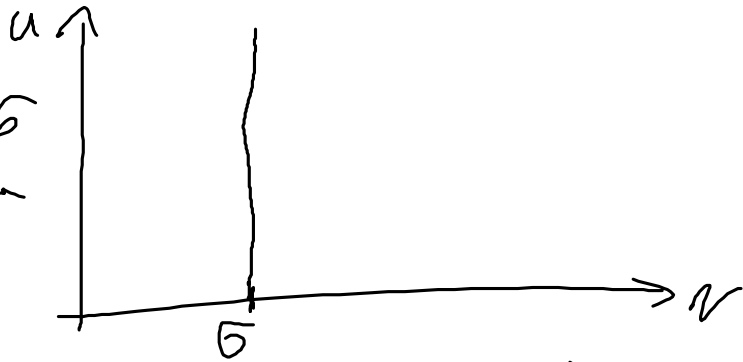
Phasenübergang von Gas
zur Flüssigkeit

nicht ausreichend zur Beschreibung des bei sehr
hoher Dichten auftretenden Kristallisationsphasenübergangs!

Zweiter Virialkoeffizient für einige
Standardpotentiale

a) Hard Kugeln

$$u_{HK}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases}$$



$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} dr_{12} \left(e^{-\beta u(r_{12})} - 1 \right)$$

$$= -\frac{4\pi}{2} \int_0^{\infty} dr r^2 \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right)$$

$$= -2\pi \left(\int_0^{\sigma} dr r^2 \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) + \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) \right)$$

0, da hier $u=0$

$$\mathcal{F}_2(T) = -2\pi \int_0^6 dr r^2 (-1)$$
$$= \frac{2\pi}{3} 6^3$$

hängt nicht von T ab!

das gilt auch für alle höhere $\mathcal{F}_k(T)$!

\Rightarrow Zustandsgleichung (und damit das physikalische Verhalten) harter Kugeln ist unabhängig von der Temperatur!