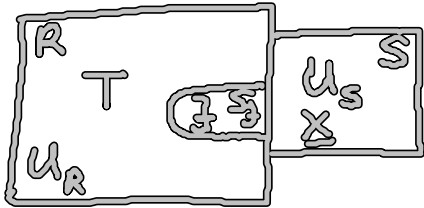


5.3 Gibbs kanonisches Ensemble

- Kopple System an Wärmereservoir R und an Element S , das Kraftvariable f konstant hält:



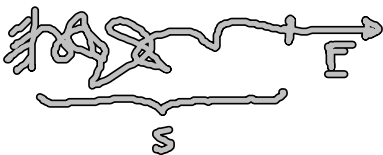
U_S , Wegvariable X fluktuieren
 Makrozustand von S : T, f, N, \dots

Energie von $S \cup S_f$:

$$U_S - f \cdot X$$

an S von S_f
 verrichtete Arbeit,
 d.h. Energie von S_f
 nimmt ab

- Beispiel: Kraftdehnungskurve von DNS



- Wahrscheinlichkeit für Mikrozustände von $S \cup S_f$ mit Energie $U_S - f \cdot X$:

$$P(s) = \frac{e^{-\beta(U_S - f \cdot X)}}{Z_f(T, f, N, \dots)} \quad (5.27)$$

$$Z_f(T, f, N, \dots) = \sum_s e^{-\beta(U_S - f \cdot X)}$$

- Bemerkungen:

$$(i) \langle X \rangle = k_B T \frac{\partial \ln Z_f}{\partial f} = - \frac{\partial G}{\partial f} \quad (5.28)$$

$$\longrightarrow G(T, f, N) = - k_B T \ln Z_f \quad (5.29)$$

... thermodynamisches Potential

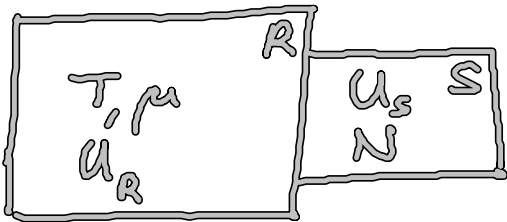
NB: $\langle X^n \rangle_c = \frac{\partial^n \ln \mathcal{Z}_1}{\partial (\beta J)^n} \quad (5.29a)$

(ii) Enthalpie G :

$$G \stackrel{(5.29)}{=} -k_B T \ln \mathcal{Z}_1 = \langle U_S - J \cdot X \rangle = - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_1}{\partial \beta} \quad (5.30)$$

5.4. Großkanonisches Ensemble

• Kopple System an Wärme- und Teilchenreservoir:



U_S, N fluktuieren

Macrozustand von S : T, μ, V, \dots

• Wahrscheinlichkeit $P(s)$ für Mikrozustand mit $U_{S(s)}$ und N :
(Herleitung analog zum kanon. Ensemble):

$$P(s) = \frac{e^{-\beta(U_{S(s)} - \mu N)}}{\mathcal{Z}_G(T, V, \mu, \dots)} \quad (5.31)$$

$$\mathcal{Z}_G(T, V, \mu) = \sum_s e^{-\beta(U_{S(s)} - \mu N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \underbrace{\sum_{s(N)} e^{-\beta U_{S(s)}}}_{\mathcal{Z}_N}$$

$\mathcal{Z}_G \dots$ großkanonische Zustandssumme

• Bemerkungen:

$$(i) \langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln Z_G \stackrel{TD}{=} - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (5.32)$$

$$\rightarrow \Omega = -k_B T \ln Z_G \quad \dots \text{großes Potential} \quad (5.33)$$

$$(ii) \langle N^2 \rangle_G = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (5.34) \\ = \frac{\partial^2}{\partial (\beta \mu)^2} \ln Z_G = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \langle N \rangle$$

NB: $\ln Z_G \dots$ Erzeugende der Kumulanten von N

$$(iii) \langle N^2 \rangle_G \stackrel{(5.34)}{\sim} \langle N \rangle$$

$$\rightarrow \frac{\Delta N = \sqrt{\langle N^2 \rangle_G}}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \rightarrow 0, \langle N \rangle \rightarrow \infty$$

\rightarrow im thermodynam. Limes ist N scharf
 \rightarrow Äquivalenz zu anderen Ensembles

(iv) Verbindung zu isothermer Kompressibilität:

$$\chi_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{S} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

$$\left[S = \frac{N}{V} - S \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right]$$

o.B.

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = g k_B T \chi_T \quad (5.35)$$

$$\underbrace{[\chi_T^{\text{id}}]^{-1}}$$

... von idealem Gas!

6. Reale Gas, Flüssigkeiten und kolloidale Suspensionen

- Motivation: weg von idealen Gasen, hin zu realen Systemen
- System: charakterisiert durch Wechselwirkungspotential der Atome etc.
- Ziel: Berechnung von Zustandsgleichungen, Strukturgrößen, ...
- Methode: Näherungsverfahren
- Lit: (s. Literaturliste)
 1. Schwabl
 2. Plischke, Bergesen
 3. Kardar
 4. Jean-Pierre Hansen / Ian R. McDonald
 5. G. Nägele

6.1 Die Systeme und ihre Paarpotentiale

- System von N Teilchen: Ort \mathbf{r}_i , $i=1 \dots N$ [nicht mehr \mathbf{q}_i !!]
Abkürzung: $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$
Impulse: \mathbf{p}_i , $i=1, \dots, N$
- gesamte potentielle Energie:
$$V_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = V_N(\mathbf{r}^N)$$

$$= \text{Ww-energie} + \underbrace{\text{äußere Felder}}_{=0, \text{ im Moment}}$$

• Form von V_N :

- Annahmen: (i) Vernachlässigung von 3-, 4-, ... Teilchen-Ww
 (ii) sphärische Teilchen

$$\rightarrow V_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{(i,j)=1 \\ (i \neq j)}}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (6.1)$$

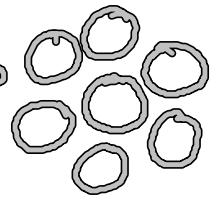
$v(r)$... Paarpotential, Zentralkräfte

a) Gas, Flüssigkeiten:

• verdünnte Gas: keine Ordnung

dichte Gas / Flüssigkeiten: - kurzreichweitige Korrelationen

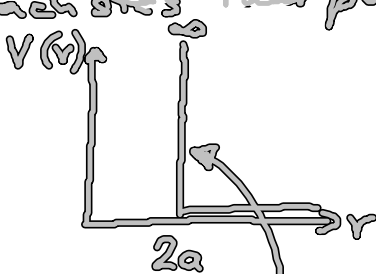
Grund: ausgeschlossen
Volumen



- Stöße

• Flüssigkeit harter Kugeln („hard spheres“):

einfachstes Paarpotential für Atome, Moleküle:



$$v(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2a \quad \text{.. Durchmesser der Kugel} \\ 0, & r > 2a \end{cases} \quad (6.2)$$

„starke Abstoßung“ durch Überlapp der e^- -Hüllen

Rem: (i) gut, falls $v(r)$ von „harten Kern“ („hard core“) dominiert

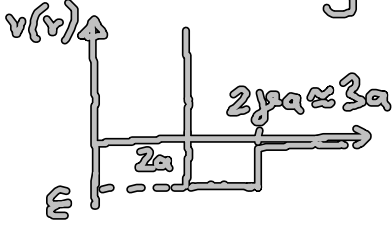
→ erzeugt kurzreichweitige Ordnung, charakteristisch für Flüssigkeiten

(ii) fest-flüssig Phasenübergänge

kein gas- " " "

(iii) viel fächer untersucht in Comp. Simulationen

• „Square-well“ Flüssigkeiten: harte Kugel & rechteckiger Potentialtopf

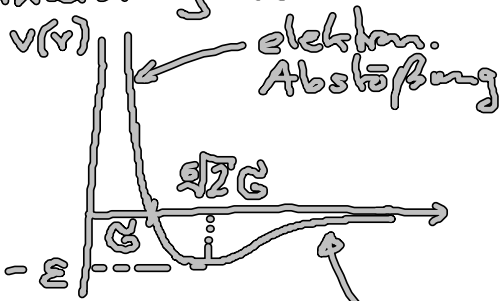


$$v(r) = \begin{cases} \infty & ; r < 2a \\ -\varepsilon & ; 2a < r < 2pa \\ 0 & ; r > 2pa \end{cases} \quad (6.3)$$

Bem: (i) Anziehung → gas-flüssig Phasenübergang

(ii) Comp. Simulationen

• Lennard-Jones Potential:



$$v(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6.4)$$

phänomenologisch

van-der-Waals-Anziehung:
 $v(r) \sim \frac{1}{r^6}$

Bsp: Argon

$$\sigma = 0,34 \text{ nm}$$

$$\varepsilon = 2,5 k_B T$$

Raumtemperatur

Bem: (i) gut für Edelgase (Ar, Kr, Xe), kugelförmige Moleküle CH_4

(ii) das Potential für Comp. Simulationen

b) Kolloidale Suspensionen:

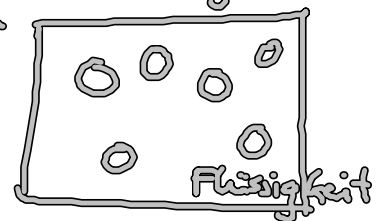
• System: kolloidale Teilchen (Radius: $a = 10 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$) in Flüssigkeit

Bsp: Kunststoff / Polymer - Kugeln

Glas - "

globuläre Proteine

⋮



• Anwendung: Farbe, Tinte, Milch (Fett in Wasser), ...

• Modellsystem für stat. Mechanik
atomare Systeme
(in therm. GG) } z.B. - interessantes
Phasenverhalten
- Phasenübergänge

Grund: einstellbares Pseudopotential