

Wh:

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

$$\approx \sum_{N=0}^N (e^{\beta \mu})^N = e^{\beta \mu N}$$

$$\int da_1 \dots \int da_N e^{-\beta H^{ww}(a_i)}$$

einfachster Fall:

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

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

$u(r_{23})$ $+ u(r_{32})$ $= 2 \cdot u(r_{23})$

Vernachlässige also

3-Teilchen Wechselwirkungen und höhere ww
(ww)

3 Teilchen ww:

a) induzierte Dipol-Dipol ww
(Polarisierbarkeit in der Elektrostatik)

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

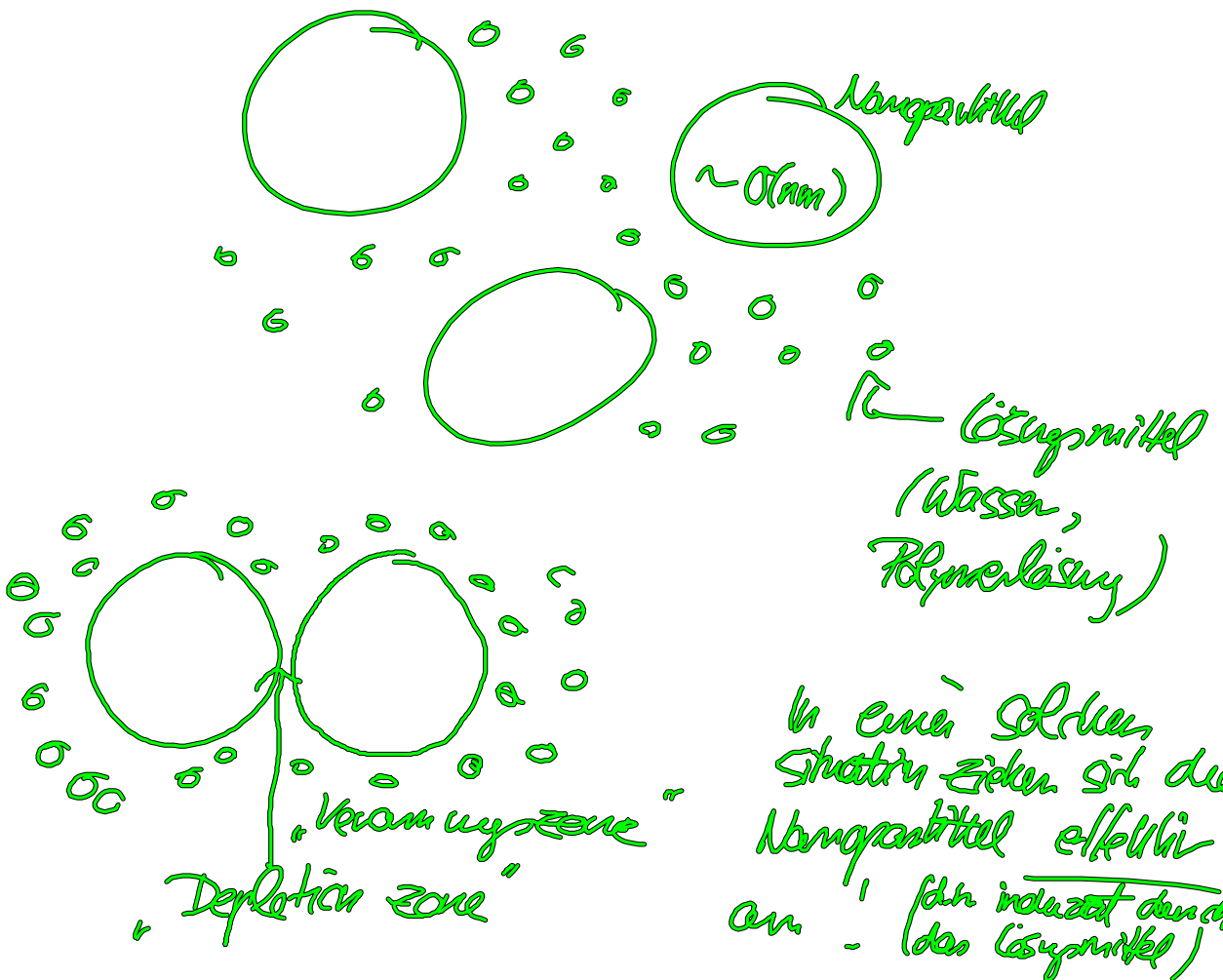
instabile Ladungsverteilung
ist asymmetrisch

$\begin{matrix} \oplus \\ \ominus \end{matrix}$ $\begin{matrix} \ominus \\ \oplus \end{matrix}$ \longrightarrow van-der-Waals
Wechselwirkung
 $\sim -\frac{1}{r^6}$

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

b) \odot effektiv viel stärkeren WW in Systemen aus
vielen Komponenten!

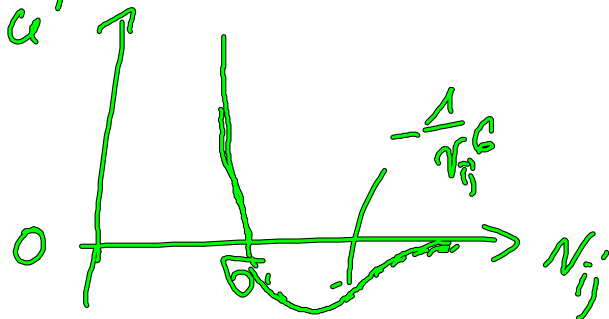
Beispiel zu b): Kolloid Suspension



Wir betrachten jetzt wieder Systeme

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

typischer Verlauf des Paarpotentials in atomaren Systemen



b : Durchmesser

aus der / Quantenmechanik

- Repulsives für $r_{ij} < b$; Folge des Pauli-Prinzips

„ex“ | die Elektronenhüllen benachbarter Atome dürfen nicht überlappen

- Attraktiv für $r_{ij} > b$:
→ Van-der-Waals-Wechselwirkungen

Problem:

- Es gibt keinen Fall, in dem Q_N (und damit Z_{GR}) exakt ausgerechnet werden kann!
Kontinuumsmittel!

⇒ gesamte Theorie kondensierter flüchtiger Phasen besteht aus Näherungen!

- Selbst wenn man im Rahmen von Computarsimulationen bestimmte Größen quasi-exakt bestimmt, macht man immer noch Höhenym bei der Wahl des Hamiltonians!

I.7. Die Vinalentwicklung

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

Frage: Was ist die Zustandsgleichung?

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

↗
↑
↖

Druck

 Teilchendichte

 Temperatur

⇒ Phasenübergänge!

Vinalentwicklung:

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

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

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

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 T ab!

Ziel: finde die Verbindung

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

Ausgangspunkt:

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

Durch \uparrow \uparrow
 keine \uparrow
 Gibbs-Duhem
 Relation

Kanonische
 Zustandssumme
 zu Teilchenzahl
 N !

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

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

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

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

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 einer Entwicklung in der Dichte!

Kombinatorische Aufgabe!

$$J = -k_B T \left(\tilde{z} z_{k,1} + \tilde{z}^2 \left(z_{k,2} - \frac{1}{2} (z_{k,1})^2 \right) \right)$$

⊛

$$+ \tilde{z}^3 \left(z_{k,3} + \frac{1}{3} (z_{k,1})^3 - z_{k,1} z_{k,2} \right)$$

$$+ O(\tilde{z}^4)$$

schaut nach
Berechnen von \tilde{z}

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

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

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

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

$$N_{12} = |N_1 - N_2|$$

vernachlässige Randeffekte

\Rightarrow nach Integration über N_2 hängt der Rest nicht mehr von N_1 ab!
(in translationsinvarianten Systemen!)

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

\uparrow Integral über Verbindungsvektor!

Vorfaktor von Term \hat{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:

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

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

Einsetzen in $(*)$

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

-pV

mit $b_1(T) = 1$

Clusterintegral

Das ist noch nicht genau das, was wir wollten!
 Diese Entwicklung enthält Potenzen ~~der~~
 der Densität $\tilde{z} = \rho \lambda^3$; Virialentwicklung enthält
 Potenzen der Dichte!

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

Um den Zusammenhang zu finden,

benutze:

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial J}{\partial \mu} = - \frac{\partial J}{\partial \tilde{z}} \frac{\partial \tilde{z}}{\partial \mu} \quad \boxed{\tilde{z} = e^{\beta \mu}}$$

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

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

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

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

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

und Koeffizientenvergleich machen!

es ergibt sich:

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

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

Ergebnis: (nach Sortieren der Terme
bezgl. 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 “

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

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
oder Flüssigkeit

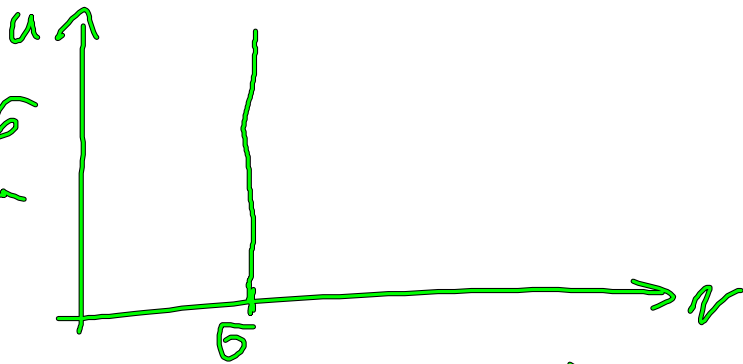
Phasenübergang von Gas
zur Flüssigkeit

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

Zweiter Virialkoeffizient für einige
Standardpotentiale

a) Harte Kugeln

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



$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left(e^{-\beta u(r_{12})} - 1 \right)$$

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

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

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 $\mathcal{F}_k(T)$!

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