

Wechselwirkende Fluide

Andreas Windisch

Vortrag zur Lehrveranstaltung
Computermethoden der statistischen Physik
28th June 2010

Problemstellung und Idee

- 1 Statistische Mechanik im Equilibrium: Gute Vorhersagen für wechselwirkende Fluide
- 2 Dichte ist ein geeigneter Parameter um thermodynamische Größen in einer Dichteentwicklung anzugeben
- 3 Radiale Dichteverteilungsfunktion
- 4 Virialkoeffizienten
- 5 Großkanonisches Potential in Termen von Kumulanten bzw. Clusterfunktionen

Virialentwicklung in der Thermodynamik

$$P = \left(\frac{nRT}{V} \right) \left(1 + \frac{n}{V} B_2(T) + \left(\frac{n}{V} \right)^2 B_3(T) + \dots \right) \quad (1)$$

Ein Mitbegründer der Theorie



Figure: Fritz Ursell, geboren 1923 in Düsseldorf, emigrierte 1937 nach Großbritannien. Er ist Fellow of the Royal Society

Der Weg zur radialen Verteilungsfunktion

Ausgangspunkt

Klassisches Fluid mit N Teilchen der Masse m , Dynamik bestimmt durch:

$$H^N(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{ij=1}^{N(N-1)/2} V(\mathbf{q}_{ij}) \quad (2)$$

Führen ein:

$$O_1^N(\mathbf{q}^N) = \sum_{i=1}^N O_1(\mathbf{q}_i) \quad (3)$$

$$O_2^N(\mathbf{q}^N) = \sum_{ij=1}^{N(N-1)/2} O_2(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \quad (4)$$

Mittelwerte der Phasenfunktionen

$$\langle O_1^N \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N O_1^N(\mathbf{q}^N) e^{-\beta H^N}}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N e^{-\beta H^N}} \quad (5)$$

$$= \int d\mathbf{q}_1 O_1(\mathbf{q}_1) n_1^N(\mathbf{q}_1; V, T),$$

$$\langle O_2^N \rangle = \frac{1}{2} \int d\mathbf{q}_1 \int d\mathbf{q}_2 O_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) n_2^N(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; V, T), \quad (6)$$

mit $n_1^N(\mathbf{q}_1; V, T)$ und $n_2^N(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; V, T)$ den Ein-Körper und Zwei-Körper reduzierten Verteilungsfunktionen:

$$n_l^N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_l; V, T) = \frac{1}{Q_N(V, T)} \frac{N!}{(N-l)!} \int d\mathbf{q}_{l+1} \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta V^N}, \quad (7)$$

Innere Energie über radiale Verteilungsfunktion

$$U(V, T, N) = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int 4\pi q^2 dq V(q) g_2^N(q; V, T), \quad (8)$$

Beispiel: ^{36}Ar : Strukturfaktor und radiale Verteilung

Strukturfaktor und radiale Verteilungsfunktion

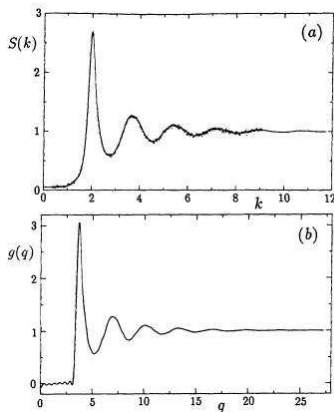


Figure: (a) Strukturfaktor $S(k)$ als Funktion von k in \AA^{-1} für flüssiges ^{36}Ar bei 85K, gemessen aus Neutron-Streuxperimenten. Die durchgezogene Linie ist der Fit an die Daten. (b) Die radiale Verteilungsfunktion $g(q)$ als Funktion von q in \AA , erhalten aus den Daten aus (a). Plots aus *J.L. Yarnell et. al., Phys.Rev.A7,2130(1973)*

Hardcore

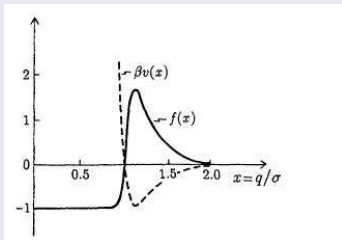


Figure: Die gestrichelte Linie ist der Plot eines 6-12 Lennard-Jones Potentials, die durchgezogene Linie ist der Plot des Ausdrucks $f(x) = e^{-\beta v(x)} - 1$. σ ist ein Maß für den Hardcore Radius. Die Plots sind für feste Temperatur. Entnommen aus *Reichl*

Kumulanten und Clusterfunktionen

$$Z_\mu(T, V) = \quad (9)$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} e^{\beta N \mu'} \int \dots \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N W_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N).$$

$$Z_\mu(T, V) = \quad (10)$$

$$\exp\left\{ \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \frac{1}{\lambda^{3l}} e^{\beta l \mu'} \int \dots \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_l U_l(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_l) \right\}$$

mit $U_l(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_l)$ die sogenannte *Clusterfunktion* oder auch *Ursell Funktion*.

Entwicklung und Koeffizientenvergleich

$$W_1(\mathbf{q}_1) = U_1(\mathbf{q}_1), \quad (11)$$

$$W_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = U_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) + U_1(\mathbf{q}_1)U_1(\mathbf{q}_2), \quad (12)$$

$$\begin{aligned} W_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) &= U_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) + U_1(\mathbf{q}_1)U_2(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \quad (13) \\ &+ U_1(\mathbf{q}_2)U_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3) + U_1(\mathbf{q}_3)U_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \\ &+ U_1(\mathbf{q}_1)U_1(\mathbf{q}_2)U_1(\mathbf{q}_3) \end{aligned}$$

Die ersten Terme

Erste Werte

$$W_1(\mathbf{q}_1) = 1, \quad (14)$$

$$W_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = (1 + f_{12}), \quad (15)$$

$$W_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23}) \quad (16)$$

$$W_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) = (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{14})(1 + f_{23}) \\ \cdot (1 + f_{24})(1 + f_{34}), \quad (17)$$

und so fort. Der Fall $N = 1$ enthält einen Term, der für $N = 2$ zwei Terme, $N = 3$ 8 Terme, $N = 4$ 64 Terme.

Clusterfunktionen

$$U_1(\mathbf{q}_1) = 1 \quad (18)$$

$$U_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = f_{12}, \quad (19)$$

$$U_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}. \quad (20)$$

Der Ausdruck für $U_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4)$ enthält bereits 38 Terme.

Graphen: Zwei Beispiele

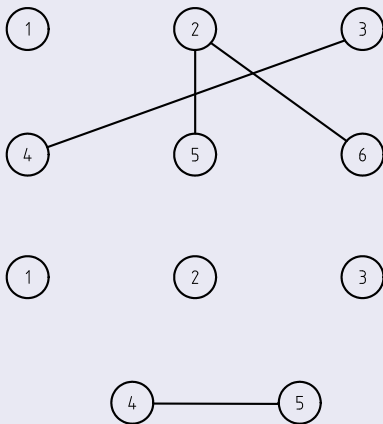


Figure: Oben: 6-Teilchen Graph, $f_{34}f_{25}f_{26}$. Unten: 5-Teilchen Graph, f_{45} .

Wechselwirkungen

Der graphische Ausdruck für $W_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$ kann nun in topologisch gleichwertige Wechselwirkungen zusammengefasst werden.

$$W_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \bullet\bullet + 3 \bullet\bullet\bullet + 3 \bullet\bullet\bullet + 3 \bullet\bullet\bullet$$

$$U_l(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_l) = \sum (\text{Alle unterschiedlichen } l\text{-Cluster}). \quad (21)$$

Ein l -Cluster ist ein l -Teilchen Graph in dem alle nummerierten Kreise verbunden sind. In einem l -Cluster muss es möglich sein alle nummerierten Kreise zu erreichen, indem man kontinuierlich den Verbindungslinien folgt. Graphische Ausdrücke für die ersten Clusterfunktionen sind gegeben durch

$$\begin{aligned} U_1(\mathbf{q}_1) &= \bullet, \\ U_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) &= \bullet\text{---}\bullet, \\ U_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) &= 3 \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet\text{---}\bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet\text{---}\bullet \end{array}, \end{aligned}$$

Virialentwicklung

$$\frac{PV}{\langle N \rangle k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} B_l(T) \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \right)^{l-1}. \quad (22)$$

Aus Koeffizientenvergleich mittels

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{l=1}^{\infty} \frac{\bar{b}_l(T) e^{\beta l \mu'}}{\lambda^{3l}} \right) \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \bar{b}_n(T) e^{\beta n \mu'}}{\lambda^{3n}} \right)^{-1} \quad (23) \\ &= \sum_{l'=1}^{\infty} B_{l'} \left(\sum_{n'=1}^{\infty} \frac{n' \bar{b}_{n'}(T) e^{\beta n' \mu'}}{\lambda^{3n'}} \right)^{l'-1}. \end{aligned}$$

folgt für die ersten vier Virialkoeffizienten:

$$B_1(T) = \bar{b}_1(T) = 1, \quad (24)$$

$$B_2(T) = -\bar{b}_2(T), \quad (25)$$

$$B_3(T) = 4\bar{b}_2^2(T) - 2\bar{b}_3(T), \quad (26)$$

$$B_4(T) = -20\bar{b}_2^3 + 18\bar{b}_2(T)\bar{b}_3(T) - 3\bar{b}_4(T) \quad (27)$$