6.4. Die Paar-/radiale Verteilungsfunktion und ihre Messung

a) Definition

$$\boxed{\begin{aligned} P_N(\underline{r}^N) &= \frac{e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)}}{N!\, Q_N(T,V)} \\ Q_N(T,V) &= \frac{1}{N!}\int e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)}\, dr^N \end{aligned}} \quad (6.32)$$

· Führe ein:

n-Teilchendichte:

$$\boxed{\rho_N^{(n)}(\underline{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!}\int d^3r_{n+1}\dots d^3r_N\; P_N(\underline{r}^N)} \quad (6.33)$$

Normierung: $$\boxed{\int d^3r_1\dots d^3r_n\; \rho_N^n(\underline{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!}} \quad (6.34)$$

Bemerkungen:

(1) $n=1$: $\rho_N^{(1)}(\underline{r}_1) = \rho(\underline{r})$ … Teilchendichte!

denn: $\int \rho(\underline{r})\, d^3r \overset{(6.34)}{=} N$

(2) homogenes System:

$$\rho_N^n(\underline{r}_1,\dots,\underline{r}_n) = \rho_N^{(n)}(\underline{r}_1+\underline{t},\dots,\underline{r}_n+\underline{t})$$

$\underline{t}$ … beliebiger Verschiebungsvektor!

Bsp: $n=1$: $\rho(\underline{r}) = \rho = \frac{N}{V}$

$n=2$: $\rho_N^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2) = \rho_N^{(2)}(\underline{r}_1-\underline{r}_2)$

NB: ~~kein~~ Kristall

berechne mit $\rho_N(\underline{r}_1', \dots, \underline{r}_n', \dots \underline{r}_N')$

(3) alternative Definition:

$$\boxed{\begin{aligned} \rho_N^{(n)}(\underline{r}^n) &= \Big\langle \sum_{i \neq j \neq \dots \neq s}^{N} \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_i')\, \delta(\underline{r}_2 - \underline{r}_j') \dots \delta(\underline{r}_n - \underline{r}_s') \Big\rangle \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \big\langle \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_1')\, \delta(\underline{r}_2 - \underline{r}_2') \dots \delta(\underline{r}_n - \underline{r}_n') \big\rangle \end{aligned}} \quad (6.35)$$

Beweis: klar!

(4) ideales Gas: $V_N(\underline{r}^N) = 0, \quad N! Q_N = V^N$ $\qquad \frac{1}{V^n}$

$$\frac{1}{V^n} = \frac{\rho^n}{N^n} \longrightarrow \rho_N^{(n)}(\underline{r}^n) = \rho^n \frac{N!}{N^n (N-n)!}$$

insbesondere: $\rho_N^{(2)} = \rho^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \longrightarrow \rho^2, \quad N \to \infty$

(5) unkorrelierte Teilchen:

$$\rho_N^{(n)}(\underline{r}^n) \xrightarrow[N \to \infty]{} \rho(\underline{r}_1) \dots \rho(\underline{r}_n)$$

Bsp: (i) ideales Gas

(ii) für $|\underline{r}_i - \underline{r}_j| \gg \xi$

Korrelationslänge

- n-Teilchenverteilungsfunktion:

Def:
$$\boxed{g_N(\underline{r}^n) = \frac{\rho_N^{n}(\underline{r}^n)}{\rho(\underline{r}_1) \dots \rho(\underline{r}_n)}} \quad (6.36)$$

insbes: $g_N(\underline{r}^n) \longrightarrow 1$, für unkorrelierte Teilchen ($\underline{r}_i - \underline{r}_j \gg \xi$)

„beschreibt Teilchenkorrelationen relativ zum idealen Gas!"

- Paarverteilungsfunktion:

$$\boxed{g(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \frac{\rho_N^{(2)}(\underline{r}^2)}{\rho(\underline{r}_1)\, \rho(\underline{r}_2)}} \quad (6.37)$$

• radiale Verteilungsfunktion: (6.38)

$$\boxed{\left.\begin{array}{l}\text{homogene}\\ \text{isotrope}\end{array}\right\} \text{Flüssigkeit} \longrightarrow g(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = g(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) = g(r) \quad \text{mit } g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2}\int d^3r_3 \ldots d^3r_N \, P_N(\underline{r}^N)}$$

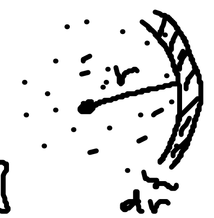
g hängt nicht von Richtung von $\underline{r}_1 - \underline{r}_2$ ab!

... beschreibt Struktur und Eigenschaften von Flüssigkeiten, Kolloiden für reine Paarwechselwirkung

Eigenschaften:

(1) $g(r \to \infty) \longrightarrow 1$

(2) $g(r) > 0$



(3) $\Delta N = \rho\, g(r)\, 4\pi r^2 dr$

... Zahl der Teilchen in Schale $[r, r+dr]$ wenn bei $r=0$ mit Sicherheit ein Teilchen sitzt

„Beweis": $g(r) = 1 \longrightarrow \Delta N = \frac{4\pi r^2 dr}{V} N$ ... Wert für Gleichverteilung, ideales Gas

(4) Normierung von $g(r)$:

$$\xrightarrow[(6.38)]{(6.34)} \boxed{\rho \int d^3r\, g(r) = \underbrace{N-1}_{\substack{N-1 \text{ Teilchen}\\ \text{für } r \neq 0!}} \longleftrightarrow 1 + \rho \int d^3r \,[g(r) - 1] = 0} \qquad (6.39)$$

Bem: (i) gilt für konstante Teilchenzahlen (kanon. Ensemble)

(ii) Def: $\boxed{h(r) = g(r) - 1}$ (6.40)

... (totale) Paarkorrelationsfunktion!

(5) kleine Dichten:

$$\boxed{g(r) = e^{-\beta v(r)} + O(\rho)} \quad (6.41)$$

NB: für $\rho \to 0$: $g(r)$ bestimmt durch direkte Ww $v(r)$ von Teilchen 1 und 2

für $\rho \neq 0$: effektive Ww von 1 und 2 vermittelt durch andere Teilchen $[\hat{=} O(\rho)]$

<u>Beweis</u>:

(6.38) $\longrightarrow$

$$\boxed{\begin{aligned} & g(r) := e^{-\beta w(r)} \\ & \text{mit } w(r_{12}) = -k_B T \ln g(r_{12}) \\ & \underset{N \gg 1}{\overset{(6.38)}{=}} -k_B T \left[\ln \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N \, e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)} + \ln \frac{V^2}{N! \, Q_N} \right] \end{aligned}} \quad (6.42)$$

… Potential der mittleren Kraft = direkte & indirekte Ww von Teilchen 1, 2

mittlere Kraft auf Teilchen 1:

$$-\nabla_1 w(r_{12}) = \frac{\int d^3 r_3 \dots d^3 r_N \, (-\nabla_1 V_N) \, e^{-\beta V_N}}{\int d^3 r_3 \dots d^3 r_N \, e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)}}$$

$\left[V_N = \frac{1}{2} \sum_{ij} v(r_{ij}) \right]$

$$= -\nabla_1 v(r_{12}) - \frac{\int d^3 r_3 \, (N-2) \nabla_1 v(r_{13}) \, g^{(3)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3) \, N! \, Q_N^{-1} \, V^3}{N! \, Q_N \, g(r_{12}) / V^2}$$

$v(r_{23})$
$v(r_{14})$
$v(r_{13})$
$\vdots$

$$\longrightarrow -\nabla_1 w(r_{12}) = -\nabla_1 v(r_{12}) - \rho \underbrace{\int d^3 r_3 \, \frac{g^{(3)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3)}{g(r_{12})} \nabla_1 v(r_{13})}_{\text{indirekte Kraft von Teilchen 3 gewichtet mit Wahrscheinlichkeit für Ort } \underline{r}_3\text{, wenn } \underline{r}_1, \underline{r}_2 \text{ mit Sicherheit vorliegen!}}$$

$$\longrightarrow w(r_{12}) = v(r_{12}) + O(\rho)$$

qed

- Beispiele: aus (1) G. Nägele, Theorie of Fluid Microstructures
  [Folien] (2) Hansen, Mc Donald

  (i) $g(r)$ für „weiche" Paarpotentiale

  kein „hard core"

  (ii) $g(r)$ für Harte-Kugel-Dispersion

  (iii) $g(r)$ für flüssiges Argon

  (iv) $g(r)$ für Lennard-Jones-System