6.4. Die Paar-/radiale Verteilungsfunktion und ihre Messung

Ziel: Methode zur Beschreibung der Struktur von Flüssigkeiten und Kolloiden

$\longrightarrow$ mehr Info über System als durch Virialentwicklung für p

a) **Definition:**

- kanonisches (NVT) Ensemble:

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

... Wahrscheinlichkeitsdichte für N Teilchen an den Orten $\underline{r}^N = \{\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N\}$

NB: nach Integration über Impulse [s. Kap. 6.2a)]

- Führe ein:

n-Teilchendichte:

$$\boxed{\rho_N^{(n)}(\underline{r}^n) = \underbrace{\frac{N!}{(N-n)!}}_{\text{„Möglichkeit } n \text{ Teilchen aus } N \text{ zu wählen"}} \underbrace{\int d^3r_{n+1} \dots d^3r_N \; P_N(\underline{r}^N)}_{\text{Wahrscheinlichkeitsdichte für } n \text{ Teilchen am Ort } \underline{r}^n}} \tag{6.33}$$

Normierung: $$\boxed{\int d^3\underline{r}_1 \dots d^3\underline{r}_n \; \rho_N^{(n)}(\underline{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!}} \tag{6.34}$$

Bemerkung:

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

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

(2) $n=2$ $\iint d^3\underline{r}_1\, d^3 r_2\, \rho_N^{(2)}(\underline{r}^2) = N(N-1)$ ... Zahl der geordneten Teilchenpaare

(3) 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: $n=1$: $\rho(\underline{r}) = \rho(\underline{r} + \underline{t}) \longrightarrow \rho(\underline{r}) = \rho = \frac{N}{V}$

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

NB: kein Kristall

(4) alternative Definition:

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

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

Beweis: klar!

(5) ideales Gas: $V_N(\underline{r}^N) = 0$, $N!\,Q_N = V^N \longrightarrow P_N = \frac{1}{V^N}$

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

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

$\frac{N \cdot (N-1)}{N^2}$

[Wahrscheinlichkeit Teilchen 2 bei $\underline{r}_2$ zu finden, wenn $\underline{r}_1$ besetzt ist, ist $\sim \frac{N-1}{V}$]

(6) unkorrelierte Teilchen:

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

Bsp: (i) ideales Gas

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

Reichweite von Paarpotential $v(r)$

- n-Teilchenverteilungsfkt.:

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

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!"

- Paarverteilungsfkt.:

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

- radiale Verteilungsfunktion: (6.38)

homogene
isotrope } Flüssigkeit $\longrightarrow g(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = g(\underbrace{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|}_{r}) = g(r)$

mit $$\underline{g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2}\int d^3r_3 \ldots d^3r_N\, P_N(\underline{r}^N)}$$

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

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

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

$\dfrac{N(N-1)}{\rho V}$

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

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

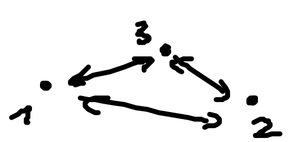
... (totale) Paarkorrelationsfunktion!

(5) Kleine Dichten:

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

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 $[\hat{=}\, O(\rho)]$



Beweis:

(6.38) $\longrightarrow$ $g(r) := e^{-\beta w(r)}$ (6.42)

mit $w(r_{12}) = -k_B T \ln g(r_{12})$

$$\overset{N\gg 1}{\underset{(6.38)}{=}} -k_B T \left[\ln \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N \, e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)} + \ln \frac{V^2}{N!\, Q_N} \right]$$

… Potential der mittleren Kraft

= direkte & indirekte Ww von Teilchen 1, 2