

6.4. Die Paar-/radiale Verteilungsfunktion und ihre Messung

Ziel: Methode zur Beschreibung der Struktur von Flüssigkeiten und Kolloiden

→ mehr Info über System als durch Virialentwicklung für P

a) Definition:

• kanonisches (NVT) Ensemble:

$$P_N(\underline{r}^N) = \frac{e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)}}{N! Q_N(T, V)} \quad (6.32)$$

$$\text{mit } Q_N(T, V) = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)} d\mathbf{r}^N$$

... Wahrscheinlichkeitsdichte für N Teilchen an den Orten $\underline{r}^N = \{r_1, \dots, r_N\}$

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

• Führe ein:

n -Teilchendichte:

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

„Möglichkeit n Teilchen aus N zu wählen“
Wahrscheinlichkeitsdichte für n Teilchen an Orten \underline{r}^n

Normierung:

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

Bemerkung:

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

dann: $\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\underline{r}) d^3r \stackrel{(6.24)}{=} N$

(2) $n=2$ $\iint d^3r_1 d^3r_2 \rho_N^{(2)}(\underline{r}^2) = N(N-1) \dots$ Zahl der geordneten Teilpaare

(3) homogenes System:

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

$\underline{t} \dots$ beliebiger Verschiebungsvektor

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

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

NB: kein Kristall

(4) alternative Definition:

$$\rho_N^{(n)}(\underline{r}^n) = \left\langle \sum_{i \neq j \neq \dots \neq s}^N \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_i') \delta(\underline{r}_2 - \underline{r}_j') \dots \delta(\underline{r}_n - \underline{r}_s') \right\rangle$$

bedeutet $P_N(\underline{r}_1', \dots, \underline{r}_{n-1}' - \underline{r}_n')$

$$= \frac{N!}{(N-n)!} \left\langle \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_1') \delta(\underline{r}_2 - \underline{r}_2') \dots \delta(\underline{r}_n - \underline{r}_n') \right\rangle \quad (6.35)$$

Beweis: klar!

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

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

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

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

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

(6) unkorrelierte Teilchen:

$$g_N(\underline{r}^N) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} g(r_1) \dots g(r_n)$$

Bsp: (i) ideales Gas

(ii) für $|r_i - r_j| \gg \xi$

Reichweite von Paarpotential $v(r)$

• n-Teilchenverteilungsfkt.:

Def: $g_N(\underline{r}^N) = \frac{g_N(\underline{r}^N)}{g(r_1) \dots g(r_n)}$ (6.36)

insbes: $g_N(\underline{r}^N) \rightarrow 1$, für unkorrelierte Teilchen
($|r_i - r_j| \gg \xi$)

„beschreibt Teilchenkorrelationen relativ zum idealen Gas!“

• Paarverteilungsfkt.:

$$g(r_1, r_2) = \frac{g_N^{(2)}(\underline{r}^2)}{g(r_1) g(r_2)}$$
 (6.37)

• radiale Verteilungsfunktion:

(6.38)

homogene } Flüssigkeit $\rightarrow g(r_1, r_2) = g(\underbrace{|r_1 - r_2|}_r) = g(r)$
isotrope }

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

beschreibt Struktur und Eigenschaften von Flüssigkeiten, Kolloiden
für reine Paarwechselwirkung

Eigenschaften:

(1) $g(r \rightarrow \infty) \rightarrow 1$

(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“: $g(r)=1 \rightarrow \Delta N = N \frac{4\pi r^2 dr}{V}$... Wert f. Gleichverteilung, ideales Gas

(4) Normierung $g(r)$:

$$\frac{(6.34)}{(6.38)} \rightarrow \rho \int d^3r g(r) = N-1 \iff 1 + \rho \int d^3r [g(r)-1] = 0 \quad (6.39)$$

$\underbrace{N-1}_{N-1 \text{ Teilchen f\"ur } r \neq 0}$

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

Bem: (i) gilt f\"ur konstante Teilchenzahl (kanon. Ensemble)

(ii) Def: $h(r) = g(r) - 1$ (6.40)

... (totale) Paar-Korrelationsfunktion!

(5) Kleine Dichten:

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

NB: f\"ur $\rho \rightarrow 0$: $g(r)$ bestimmt direkt die WW $v(r)$ von Teilchen 1 und 2

f\"ur $\rho \neq 0$: effektive WW von 1 und 2 vermittelt durch andere Teilchen [$\neq O(\rho)$]



Beweis:

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

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

(6.42)

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

... Potential der mittleren Kraft

= direkte & indirekte Ww von Teilchen
1, 2