6.4. Die Paar-/radiale Verteilungsfunktion und ihre Messung

a) Definition

$$\boxed{P_N(\underline{r}^N) = \frac{e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)}}{N!\; Q_N(T,V)} \qquad Q_N(T,V) = \frac{1}{N!}\int e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)} d r^N} \quad (6.32)$$

- Führe ein:

n-Teilchendichte:

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

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

Bemerkungen:

(1) $n=1$: $\varrho_N^{(1)}(\underline{r}_1) = \varrho(\underline{r}) \dots$ Teilchendichte!

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

(2) homogenes System:

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

$\underline{t} \dots$ beliebiger Verschiebungsvektor!

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

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

NB: <u>kein</u> Kristall

(3) alternative Definition:

beachte mit $\rho_N(r_1', ..., r_n', ... r_N')$

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

Beweis: klar!

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

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

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

(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)

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

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

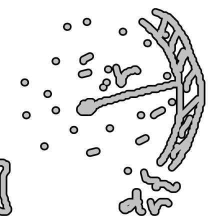
... beschreibt Struktur und Eigenschaften von Flüssigkeiten, Kolloiden für <u>reine</u> Paarwechselwirkung

<u>Eigenschaften</u>:

(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 $g(r)$:

$$\xrightarrow[(6.38)]{(6.37)} \boxed{\rho\int d^3r\, g(r) = \underbrace{N-1}_{\substack{N-1 \text{ Teilchen}\\ \text{für } r\neq 0!}} \longleftrightarrow 1+\rho\int d^3r\,[g(r)-1]=0} \quad (6.39)$$

Bem: (i) gilt für <u>konstante</u> Teilchenzahlen (kanon. Ensemble)

(ii) <u>Def</u>: $\boxed{h(r) = g(r) - 1}$ (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 [$\hat{=} O(\rho)$]

Beweis:

(6.38) $\longrightarrow$

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

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

mittlere Kraft auf Teilchen 1:

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

$$\Big[V_N = \frac{1}{2}\sum_{ij} v(r_{ij})\Big] \qquad = -\nabla_1 v(r_{12}) - \frac{\int d^3r_3 (N-2) \nabla_1 v(r_{13}) \, g^{(3)}(r_1, r_2, r_3) \, N!\,Q_N^{-1} V^{-3}}{N!\,Q_N^{-1} \, g(r_{12}) / V^2}$$

$v(r_{23})$

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

$v(r_{14})$

$v(r_{13})$

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

$\vdots$

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