## IV 3.3 Berechnung von Flüssigkeits-Eigenschaften

a) Druck ($\rightarrow$ Zustandsgl. $p(\rho, T)$)

Frage: Wie drückt man $p$ mikroskopisch aus?

↳ d.h. durch Teilchenorte, ..., Kräfte, ...

ein möglicher Zugang:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad \text{(siehe Übung!)}$$

(Bem: Aus Freier Energie über einen Ensemble-Mittelwert!

$\rightarrow$ für Ergebnis egal, da

Ensemble-Mittel = Zeit-Mittel!

(Aus Übung): $P = \rho k_B T - \left\langle \frac{\partial H^{pot}}{\partial V} \right\rangle$

Volumenableitung von $H^{pot}$ ausgedrückt durch skalierte Koordinaten!

Für inhomogenes Fluid:

$$P \longrightarrow \underline{\underline{P}} = \begin{pmatrix} P_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & P_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz} \end{pmatrix}$$

$$P_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{A_\alpha} \frac{\partial F}{\partial L_\alpha}$$

Fläche $\perp$ zu der betrachteten Raumrichtung $\underline{e}_\alpha$

Länge in Richtung $\underline{e}_\alpha$

$$\alpha = x, y, z$$

$$P_{\alpha\alpha} = \ldots\ldots = \varrho k_B T - \frac{1}{A_\alpha}\left\langle \frac{\partial H}{\partial L_\alpha} \right\rangle$$

Herleitung ist analog zu vorher!

$$= \ldots\ldots = \varrho k_B T + \frac{1}{2V}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i} (\underline{F}_{ij})_\alpha (\underline{r}_{ij})_\alpha \right\rangle$$

<u>mittlerer Druck</u>

$$\tilde{P} = \frac{1}{3}\,\underset{\text{Spur}}{\mathrm{Tr}}\,\underline{\underline{P}} = \varrho k_B T + \frac{1}{6V}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i} \underline{F}_{ij}\cdot \underline{r}_{ij} \right\rangle$$

wie vorher!

b) <u>Gesamte Energie:</u>

$$E = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i}{2}\underline{v}_i^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i} u(r_{ij}) \right\rangle$$

c) <u>Struktur in der Flüssigkeit</u>

→ Paarkorrelationsfunktion:

$$\rho^{(2)}(R_1, R_2) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} \delta(R_1 - r_i)\, \delta(R_2 - r_j) \right\rangle$$

stat. Def. der Zweiteilchendichte

$$= \rho^2 g(R_{12}) \quad \text{für homogenes Fluid!}$$

$$g(R_{12}) = \frac{1}{\rho^2 V 4\pi R_{12}^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{i \neq j} \delta(R_{12} - |r_i - r_j|) \right\rangle$$

(Siehe Übung!)

$$g(r) = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle}{N \rho 4\pi r^2}$$

statistische Def von $g(r)$ in einem homogenen Fluid!

## Praktisch:

→ diskretisiere den Abstand $r$ in Abschnitte der Dicke $\Delta r$

$$g(r) = \frac{\langle N^{\text{Pair}}(r) \rangle}{N\, \rho\, V^{\text{shell}}(r)}$$

$N^{\text{Pair}}(r)$: Zahl der Paare $(ij)$ mit $r \leq r_{ij} \leq r + \Delta r$

↑

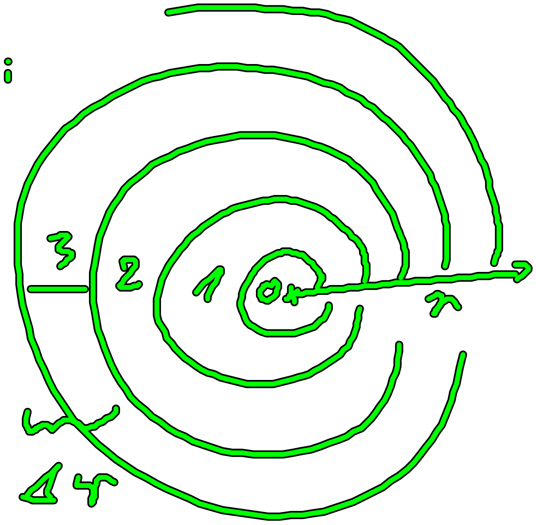
Dicke der Schale

z.B.: $\Delta r^* = \frac{\Delta r}{\sigma} = 0.05$

$$V^{\text{shell}}(r) = \frac{4\pi}{3}(r+\Delta r)^3 - \frac{4\pi}{3} r^3$$

$$\approx 4\pi r^2 \Delta r$$

zB 2D:




$$g(r) = \frac{\frac{\langle n^{\text{Paar}}(r)\rangle}{N}}{\varrho\, V^{\text{shell}}(r)} = \frac{\text{mittlere Zahl v. Paaren mit Abstand } r}{\text{Zahl von Paaren mit Abstand } r \text{ in einem idealen Gas!}}$$

$$\xrightarrow[r \to \infty]{} \; = 1 \quad !!$$

## d) Zeitkorrelationsfkt.

zB: Autokorrelationsfunktion der Geschwindigkeit,

$$C_{vv}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \langle \underline{v}_i(t) \cdot v_i(0) \rangle$$

Maß für die Erinnerung eines Teilchens an seine Geschw. bei $t=0$!

Wichtig: Im Gleichgewicht ist das Ergebnis unabh. von der Wahl des Startzeitpunkts!

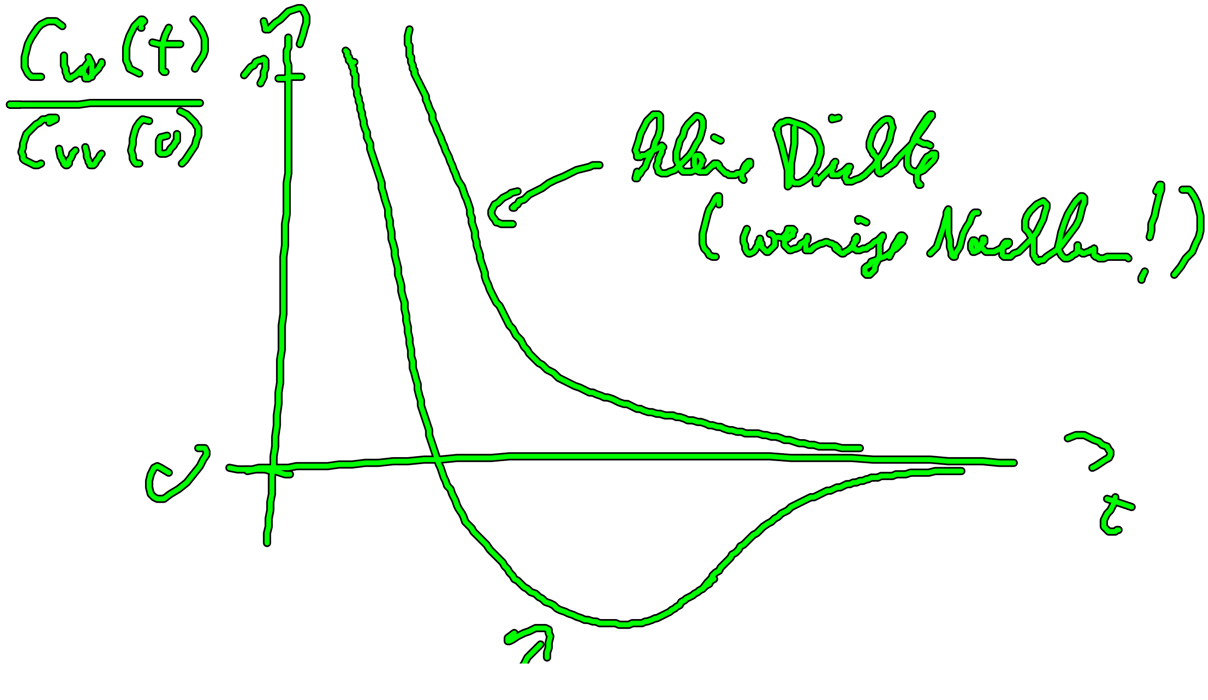
D.h. „0" ist ~~immer~~ eine Zeit nach der Equilibrierungsphase!

Eigenschaften:

$$C_{vv}(0) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \langle \underline{v}_i(0)^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$$

Äquipartitions-Theorem!

typischer Verlauf bei $t > 0$:



große Dichte
(viele Nachbarn)

<u>Interpretation</u>:

* kleine Dichte: Geschwindigkeit eines Teilchens verliert sehr schnell die „Erinnerung" an $\underline{v}_i(0)$

* hohe Dichte:
  „Käfig-Effekt"
  → bewegt sich in umgekehrte Richtung
  → $\underline{v}_i(t) \cdot \underline{v}_i(0) < 0$

Weitere physikalische Bedeutung von $C_{vv}(t)$:

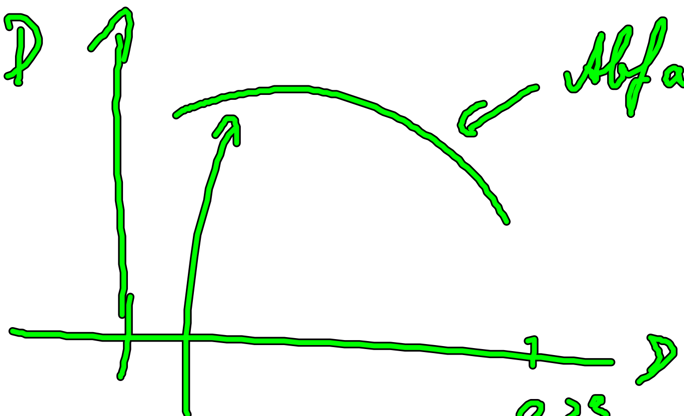
→ <u>Diffusionskoeffizient</u>:

$$D = \frac{1}{3} \int dt \, C_{vv}(t)$$

↑

Maß für die Beweglichkeit der Teilchen in einer Flüssigkeit.

Typischer Verlauf




Anstieg bei mittlerer Dichte.

Grund: Anstieg der Reichweite von $C_v(t)$
„memory effects"
(umgebendes Fluid reagiert immer langsamer auf Bewegungen des Target-Teilchens!)