

6.4 Die Paar-/radiale Verteilungsfunktion und ihre Messung

a)

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

mit $Q_N(T, V) = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta U_N(r^N)} dr^N$

• n -Teilchen dichte:

$$S_N^{(n)}(r^N) = \frac{N!}{(N-n)!} \int d^3r_{n+1} \dots d^3r_N P_N(r^N) \quad (6.34)$$

• n -Teilchen Verteilungsfunktion:

Def:

$$g_N(r^N) = \frac{S_N^{(n)}(r^N)}{g(r_1) \dots g(r_n)} \quad (6.36)$$

• Paarverteilungsfunktion:

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

• radiale Verteilungsfunktion:

homogene } Flüssigkeit $\rightarrow g(r_1, r_2) = g(r)$
isotrope }

$$\text{mit } g(r) = \frac{N(N-1)}{g^2} \int d^3r_3 \dots d^3r_N P_N(r^N) \quad (6.38)$$

⋮

(5) Kleine Dichten:

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

NB: für $\rho \rightarrow 0$: $g(r)$ 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 [$\leq O(\rho)$]

Beweis:

(6.38) \rightarrow

$$g(r) := e^{-\beta w(r)} \quad [\text{gilt immer!}]$$

(6.42)

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

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

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

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

mittlere Kraft auf Teilchen 1.

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

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

$$\rightarrow -\nabla_1 w(r_{12}) = -\nabla_1 v(r_{12}) - \int d^3 r_3 \frac{\int d^3 r_1 \dots d^3 r_N v(r_{13}) g^{(3)}(r_1, r_2, r_3)}{g(r_{12})} \nabla_1 v(r_{13})$$

indirekte Kraft von Teilchen 3 gewichtet mit Wahrscheinlichkeit für Ort r_3 , wenn r_1, r_2 mit Sicherheit vorliegen!

$$\rightarrow w(r_{12}) = v(r_{12}) + O(\rho) \quad \text{ged.}$$

- Beispiele: aus (1) G. Nägele, *Themes of Fluid Microstructures*
[→ Folie] (2) Hansen, McDonald

(i) $g(r)$ für „weiche“ Paarpotentiale
↑ kein „hard core“

(ii) $g(r)$ für Ante-Kugel-Dispersion

(iii) $g(r)$ für flüssiges Argon [→ Hansen McDonald]

(iv) $g(r)$ für Lennard-Jones-System

b) Messung von $g(r)$

• Methoden

(i) Messung* in Simulationen [MC-Simulation]

(ii) für Kolloidsuspensionen: durch Auswertung von Mikroskopie Bildern

(iii) Streuexperimente: Neutronen, Licht, ...

• Meßgröße in elastischen Streuexperimenten:

$$S(k) = 1 + \int d^3r [g(r) - 1] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (6.43)$$

$$\stackrel{\text{o.B.}}{=} 1 + 4\pi \int_0^\infty r^2 dr [g(r) - 1] \frac{\sin kr}{kr}$$

$h(r)$... totale Paar-Korrelations fkt.

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} &= kr \cos \vartheta \\ d\Omega &= d\cos \vartheta d\varphi \end{aligned}$$

... statischer Strukturfaktor

mit $g(r) \stackrel{(6.35)}{(6.38)} \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \right\rangle$

$$\stackrel{\text{s. Übung 8}}{\Rightarrow} S(k) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle = \left\langle \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 \right\rangle \geq 0 \quad (6.44)$$

Umkehrung:

$$\begin{aligned} g(r) &= 1 + \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{S(k) - 1}{\rho} e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &\stackrel{\text{o.B.}}{=} 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^\infty k dk \sin(kr) [S(k) - 1] \end{aligned} \quad (6.45)$$

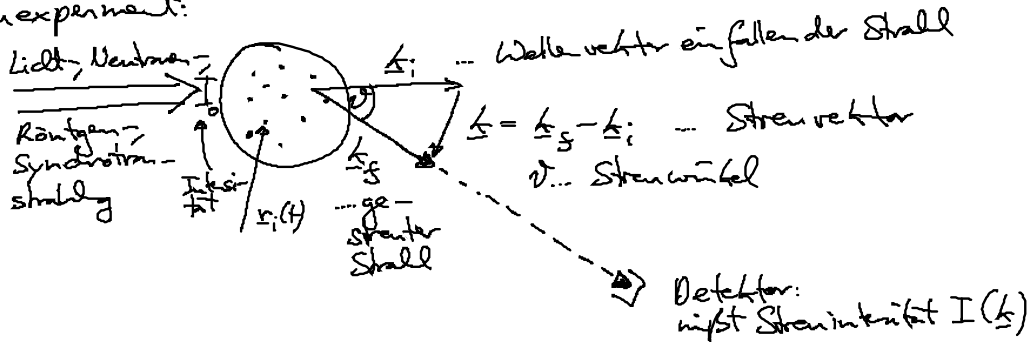
Bemerkungen:

(i) Messung $S(k)$ für $k \rightarrow 0 \dots \infty \rightarrow g(r)!$

(ii) $S(k) \rightarrow 1$ für $k \rightarrow \infty$

(iii) $S(k \rightarrow 0) = 1 + \rho \int d^3r [g(r) - 1]$ (6.46)

• Streuexperiment:



elastische Streuung:

$|k_i| = |k_s| = \frac{2\pi}{\lambda}$

Skizze
 $\sin \frac{\theta}{2} = \frac{k}{2\pi \lambda}$

$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ (6.47)

o. Bsp: $I(k) \sim \langle N \rangle F(k) S(k)$ (6.48)

mittlere Teilchenzahl im Streuvolumen

Formfaktor Streuung am Teilchen!

Streuung an Oszillationen in $g(r)$

Bemerkungen:

(i) Auflösung der Strukturen in $g(r)$: notwendig $\lambda \sim$ charakt. Abmessung a

(1) atomare Räumlichkeiten: $a \approx 1 \text{ \AA}$
 \rightarrow Röntgen-, Neutronenstrahlen

(2) Kolloide: $a \approx 10 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$
 \rightarrow Licht, Kleinwinkel-Neutronstreuung, Synchrotronstreuung

(ii) Lichtstreuung: $k_{\text{max}} \stackrel{\theta=180^\circ}{=} \frac{4\pi}{\lambda} \rightarrow S(k)$ nicht vollständig meßbar

(iii) Bsp: $g(r)$ und $S(k)$ für Ladungsstabilisierte Kolloid suspension!