

30.11.2007

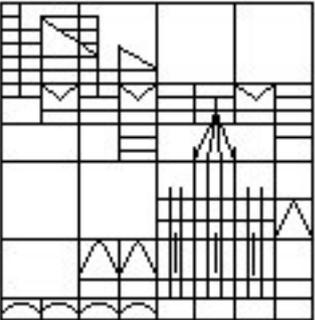
Paarverteilungsfunktion und Strukturfaktor

Seminar: Weiche Materie

Johanna Flock

Gliederung

- **Einleitung**
- **Kurze Wiederholung Statistischer Mechanik**
 - Ensemble
 - Statistische Beschreibung von Kolloid-Lösungen
- **Paarverteilungsfunktion**
 - Herleitung
 - Eigenschaften und Anwendungen
- **Strukturfaktor**
 - Dichtekorrelationen
 - Beispiele
- **Zusammenfassung**

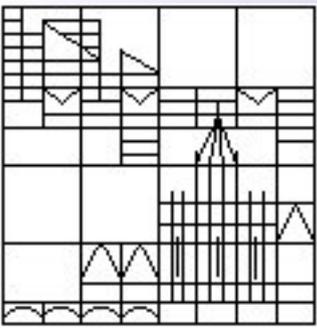


Was interessiert uns?

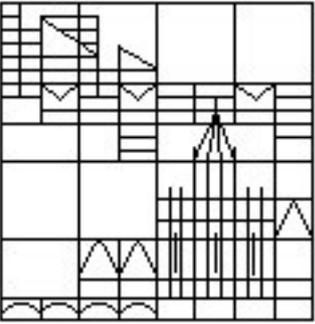
- Beschreibung des makroskopischen Zustands eines Systems gelöster Teilchen
 - Größe, Dichte, Verteilung und Wechselwirkungen der Teilchen
- Quantitative Beschreibung von Streuexperimenten an solchen Systemen durch Statistische Mechanik möglich

Wiederholung

Statistische Mechanik



- Jeder Makrozustand ist durch unabhängige thermodynamische Größen wie z.B. Temperatur, Druck, Volumen eindeutig definiert.
- Jeder Makrozustand kann durch eine Schar von Mikrozuständen beschrieben werden.



Wiederholung

Statistische Mechanik

- **Ensemble:**

Schar aller möglichen Mikrozustände, die mit den vorgegebenen unabhängigen thermodynamischen Variablen des Makrozustandes zulässig sind.

→ **Mikrokanonisch:** Isoliertes System, unabhängige

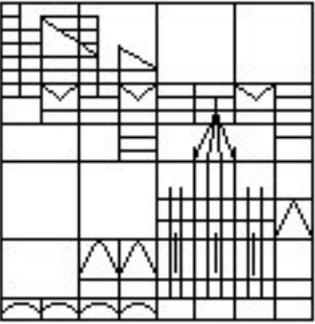
Variablen E, V, N

→ **Kanonisch:** Abgeschlossenes System mit

Wärmebad, unabhängige Variablen V, T, N

→ **Großkanonisch:** Offenes System, unabhängige

Variablen V, T, μ



Statistische Beschreibung von Kolloid-Lösungen

- Schwierig Kolloid-Lösung auf mikroskopischer Ebene zu beschreiben, deshalb:

- Nur Verteilungsfunktion der Kolloide von Bedeutung
- Einfluss der Lösungsmittelmoleküle hebt sich im zeitlichen Mittel auf
- Mikroskopische potentielle Gesamtenergie als Näherung einer Summe von Paarpotentialen

$$V(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{i,j})$$

- Kolloid-Lösung als Ansammlung von Superatomen

Wechselwirkungspotentiale

- Mögliche Wechselwirkungspotentiale können sein:

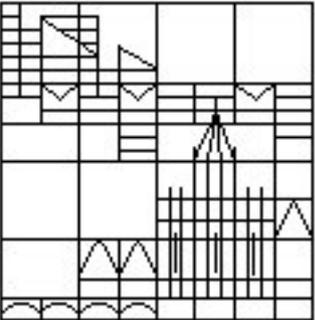
→ Modell harter Kugelschalen, die sich nicht durchdringen können:

$$v(r) = \begin{cases} \infty & ; r < \sigma \\ \mathbf{0} & ; r > \sigma \end{cases}$$

→ Lennard-Jones-Potential

$$v(r) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

→ Abgeschirmtes Coulomb- oder Yukawa-Potential



Kanonisches Ensemble

- System mikroskopisch durch Hamiltonian vollständig beschrieben

$$H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = T(\mathbf{p}^N) + V(\mathbf{r}^N)$$

- Verteilung der Mikrozustände im Phasenraum

$$f(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \frac{1}{N! h^{3N} Q_N(V, T)} e^{-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}$$

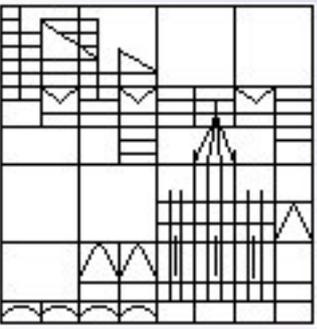
→ Normierungsfaktor: $N!$ → ununterscheidbare Teilchen

h → Planck-Konstante

Q_N → kanonische Zustandssumme

$\beta = (k_B T)^{-1}$ → inverse Temperatur

Kanonisches Ensemble



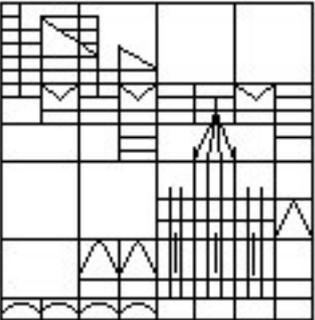
- Makroskopische Größen berechnen sich als Summe aus dem Mittel der Mikroskopischen, gewichtet mit der Verteilungsfunktion.

→ mikroskopische Dichte:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) \equiv \hat{\rho}(\mathbf{r}; \mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

→ makroskopische Dichte:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle \equiv \int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{r}^N \hat{\rho}(\mathbf{r}; \mathbf{r}^N) f(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$$



Kanonisches Ensemble

Konfigurationsraum

- Zustandssumme: $Q_N(V, T) = \frac{Z_N(V, T)}{N! \Lambda^{3N}}$

mit thermischer de-Broglie-Wellenlänge: $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

- Konfigurationsintegral: $Z_N(V, T) = \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta V(\mathbf{r}^N)}$

➔ **Verteilungsfunktion im Konfigurationsraum:**

$$f(\mathbf{r}^N) = \int d\mathbf{p}^N f(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \frac{1}{Z_N(V, T)} e^{-\beta V(\mathbf{r}^N)}$$

Reduzierte

Verteilungsfunktion

- $f(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N$ beschreibt Wahrscheinlichkeit, das System in einem Mikrozustand mit allen Teilchen unabhängig der Impulse bei Positionen in $d\mathbf{r}^N$ zu finden.
- $f(\mathbf{r}^N)$ enthält noch zu viel Information
- Es ist ausreichend eine kleine Zahl von n Teilchen vor dem Hintergrund der $N-n$ restlichen Teilchen zu betrachten

➔ **Reduzierte Verteilungsfunktion:**

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^N) \equiv \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{N!}{(N-n)!} \int d\mathbf{r}^{N-n} f(\mathbf{r}^N)$$

Reduzierte

Verteilungsfunktionen

- wichtig sind die auf ein bzw. zwei Teilchen reduzierten Verteilungsfunktionen

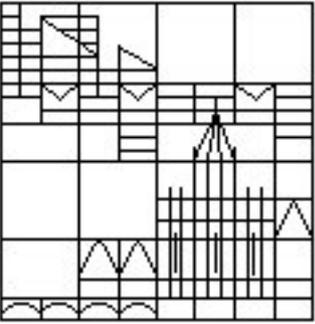
$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \quad \text{und} \quad \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

- wobei $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{Z_N(V, T)} \int d\mathbf{r}^{N-2} e^{-\beta V(\mathbf{r}^N)}$

- Normierung dieser beiden Verteilungen:

$$\int d\mathbf{r}_1 \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = N$$

$$\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1)$$



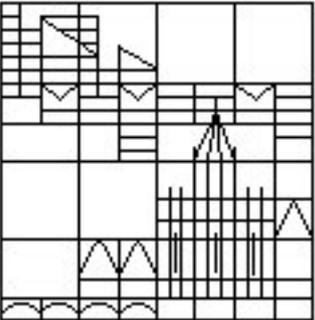
Paarverteilungsfunktion

- für unkorrelierte Teilchen sind die Verteilungen rein zufällig

$$\rightarrow \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)$$

- **Paarverteilungsfunktion** als Maß der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)}$$



Paarverteilungsfunktion

- Vereinfachung der Paarverteilungsfunktion bei Betrachtung spezieller Systeme:

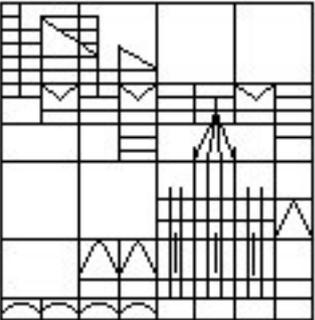
- in **homogenen** Systemen gilt Translationsinvarianz, somit gibt es keinen ausgezeichneten Punkt im System

$$\rightarrow \rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{N}{V} = \rho$$

- in **isotropen** Systemen gibt es keine ausgezeichnete Richtung und keinen ausgezeichneten Punkt

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \xrightarrow{\text{homogen}} g(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \xrightarrow{\text{isotrop}} g(r_{12})$$

$$\rightarrow g(r_{12}) = \frac{V^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right)}{Z_N(V, T)} \int d\mathbf{r}^{(N-2)} e^{-\beta V(\mathbf{r}^N)}$$



Paarverteilungsfunktion

- Spezialfall ideales System: $V(\mathbf{r}^N) \equiv 0$ und $Z_N = V^N$

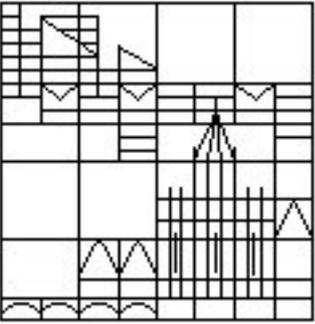
$$\rightarrow g(r_{12}) = 1 - \frac{1}{N} \approx 1$$

- **Abweichungen von $g(r_{12})$** in nicht idealen Systemen sind ein Zeichen für **Teilchenwechselwirkungen**

- aus Normierung und Tauschen der Integrationsvariablen von \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 zu \mathbf{r}_1 und $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$, ergibt sich die Anzahl der Teilchen in einer Kugelschale mit Radius r und Dicke dr um ein Teilchen bei $r=0$

- **Anzahl Teilchen in Kugelschale um Teilchen bei $r=0$:**

$$\rightarrow 4\pi\rho r^2 g(r) dr$$



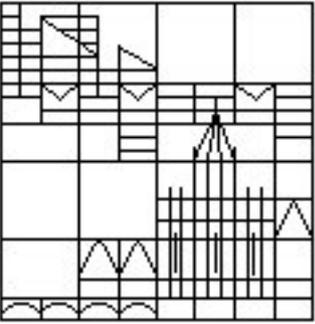
Paarverteilungsfunktion

- Anwendung der Paarverteilungsfunktion zur vereinfachten
Berechnung thermodynamischer Größen

- Schwierigkeit besteht nur noch darin Paarverteilungsfunktion zu finden

- **innere Energie:**
$$U = \frac{3}{2} N k_B T + 2 \pi \rho N \int_0^{\infty} dr r^2 v(r) g(r)$$

- **Druck:**
$$p = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{dv}{dr} g(r)$$



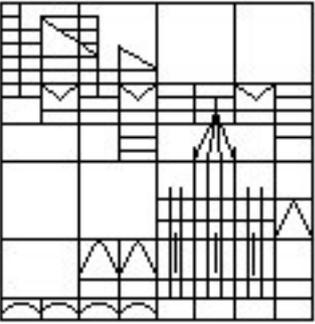
Paarverteilungsfunktion

- Näherung der Paarverteilungsfunktion für verschwindende Dichte:

- Großkanonische Verteilungsfunktion: $f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) = \frac{e^{-\beta(H_N(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) - \mu N)}}{N! h^{3N} \Xi(\mu, V, T)}$

- mit großkanonischer Zustandssumme Ξ : $\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N(V, T)$

- reduzierte Verteilungsfunktion: $\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N \geq n} \frac{z^N}{(N-n)!} \int d\mathbf{r}^{N-n} e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)}$



Paarverteilungsfunktion

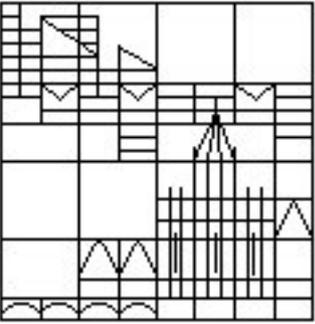
- durch einsetzen in Definition der Paarverteilungsfunktion und umstellen erhält man:

$$\Xi \left(\frac{\rho}{z} \right)^N g^{(2)}(r_{12}) = e^{-\beta v(r_{12})} + \sum_{N=3}^{\infty} \frac{z^{N-2}}{(N-2)!} \int \dots \int dr_{2+1} \dots dr_N e^{-\beta V_N(r_{12}^N)}$$

- für $\rho \rightarrow 0$, $z \rightarrow 0 \Rightarrow \rho/z \rightarrow 1$ u. $\Xi \rightarrow 1$,

fällt der hintere Term heraus, so dass die Paarverteilungsfunktion

$$g^{(2)}(r) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} \approx e^{-\beta v(r)}$$



Dichtekorrelationen

- **Korrelation** zwischen **lokalen Dichten** bei \mathbf{r} und \mathbf{r}' ausgedrückt über Paarverteilungsfunktion und mikroskopischer Dichte:

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle = \left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle$$

- Diagonalanteil $i=j$: $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_i \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r})$

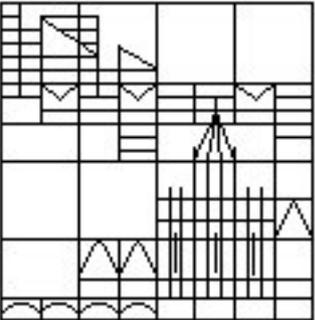
wobei $\rho(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) = \rho^{(1)}(\mathbf{r})$

- Nichtdiagonalelemente $i \neq j$:

$$\langle \dots \rangle = N(N-1) \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) \rangle = \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

- **Somit ist die Dichtekorrelationsfunktion**

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle = \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho^{(1)}(\mathbf{r})$$



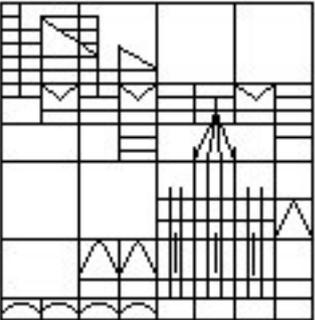
Dichtekorrelationen

- **Korrelation der Dichtefluktuationen** $\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\rho}(\mathbf{r}) - \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle$:

$$\begin{aligned} S_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &\equiv \langle \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle \\ &= \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}') \end{aligned}$$

- für **Streuexperimente** sind die **Fourierkomponenten** der **Dichtefluktuationen** von Bedeutung:

$$\delta \hat{\rho}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} - \langle \delta \hat{\rho}(\mathbf{q}) \rangle$$



Strukturfaktor

- Der **statische Strukturfaktor** ist definiert als:

$$S(q) = \frac{1}{N} \langle |\delta \hat{\rho}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}'} S_{\rho\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

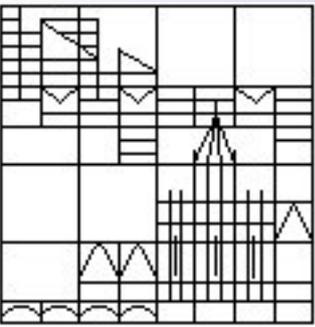
- für **homogene isotrope** Systeme:

$$S(q) = 1 + \rho \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} (g(r) - 1)$$

oder

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle - \frac{1}{N} \langle \hat{\rho}(\mathbf{q}) \rangle^2$$

Strukturfaktor



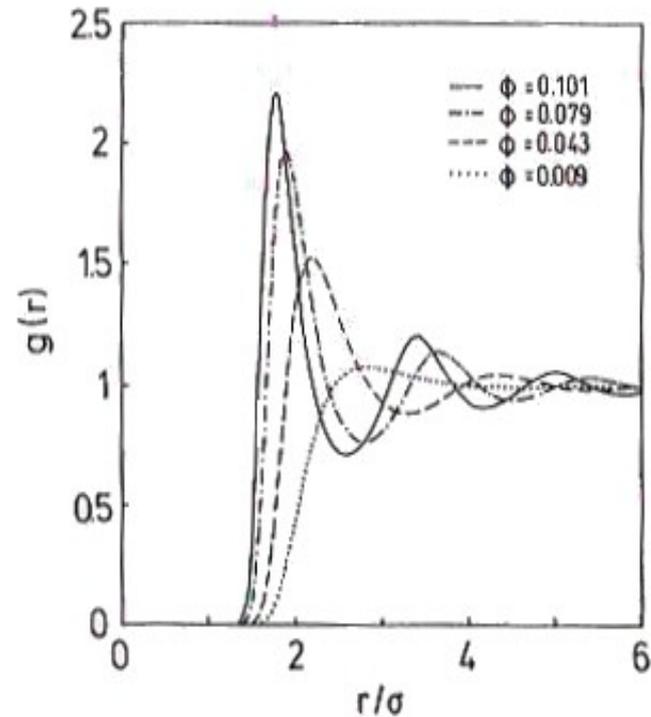
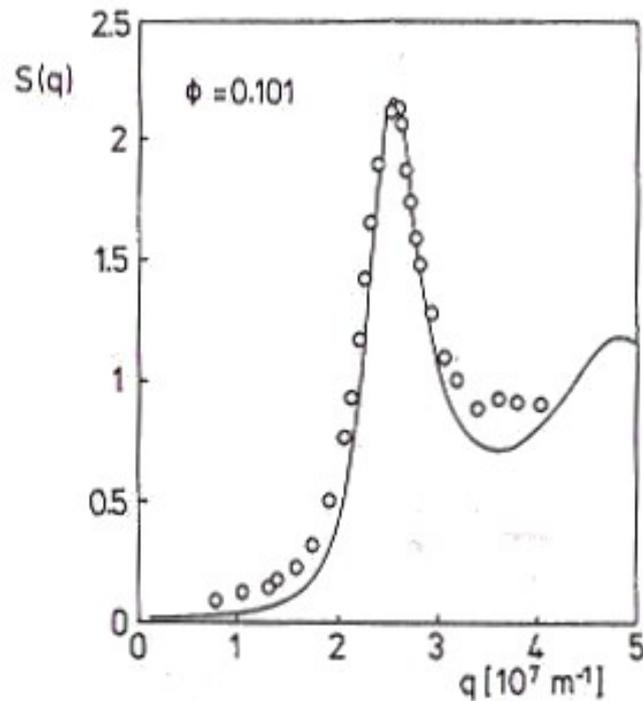
- für $q=0$ $\rightarrow S(0) = 1 + \rho \int d\mathbf{r} (g(\mathbf{r}) - 1)$

- und zusätzlich verschwindende Dichte $\rho \rightarrow 0$:

$$S(0) = 1 + \rho \int d\mathbf{r} (e^{-\beta v(\mathbf{r})} - 1)$$

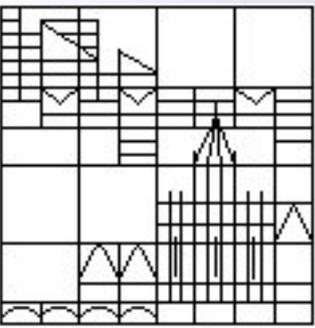
Beispiele Strukturfaktor und Paarverteilungsfunktion

$S(q)$ und $g(r)$ für Ladungs-stabilisierte Lösungen

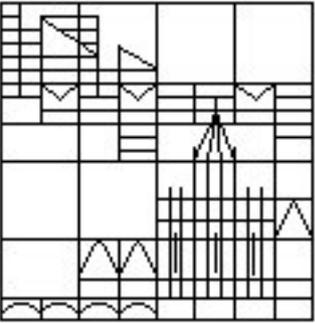


(G. Nägele, Phys. Reports 272 (1996))

Zusammenfassung



- Für die **Beschreibung** eines **makroskopischen Systems** sind die **Paarverteilungsfunktion** und der **Strukturfaktor** von **esentieller Bedeutung**:
- Die **Paarverteilungsfunktion** ist ein Maß für die Wechselwirkung **zwischen den Teilchen** in einem System
- Sie vereinfacht die **Beschreibung thermodynamischer Größen** wie zum Beispiel Druck und innere Energie
- Der **Strukturfaktor** kann **experimentell** in Streuexperimenten bestimmt werden
- Er beschreibt **Dichtefluktuationen** in einem System



Weiterführende Vorträge

- Die Berechnung der **Paarverteilungsfunktion** über die **Ornstein-Zernike-Gleichung**
- Bestimmung des **Strukturfaktors** aus **Streuexperimenten**