

5 Struktur und Thermodynamik dichter Systeme I

5.1 Konfigurationsintegral und Paarverteilungsfunktion

Wenn die mikroskopische Phasenfunktionen $A(\vec{r}^N)$ nur von den Koordinaten abhängen, kann man zum Konfigurationsmittel übergehen:

$$\langle A \rangle = \int A(\vec{r}^N) \rho_N(\vec{r}^N) d\vec{r}^N \quad (1)$$

Hierbei ist die Wahrscheinlichkeitsdichte im Konfigurationsraum

$$\rho_N(\vec{r}^N) = \frac{\exp[-\beta U_N(\vec{r}^N)]}{Q_N} \quad (2)$$

Das Konfigurationsintegral ist

$$Q_N = \int \exp[-\beta U_N(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N \quad (3)$$

In den meisten Fällen wird man nicht über die benötigte Information zur Berechnung der Ensemble- Mittelwerte verfügen. Die Phasenfunktionen sind häufig nur als Funktionen weniger Ortskoordinaten bekannt, z.B. als Funktionen von 1, 2 oder 3 Ortsvektoren. Informationen über die Wechselwirkungsenergien in einem N-Teilchen-System liegen meist in Form der Kenntnis von Zweier-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln vor, über Dreier- und höhere Wechselwirkungen ist meist wenig bekannt. In diesen Fällen ist eine weitere Reduzierung der Beschreibung von Ensemble-Mittelwerten durch die Einführung der molekularen Verteilungsfunktionen (hier im Orts- oder Konfigurationsraum) möglich. Wir gewinnen die 2, 3 usw.-Teilchen-Verteilungsfunktionen durch eine spezielle Wahl der Phasenfunktionen im Ortsraum $A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. Sei

$$A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}', \vec{r}'') = V^2 \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}') \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}'') \quad (4)$$

$\delta(\vec{r})$ ist wieder die dreidimensionale Dirac'sche Delta- Funktion A ist eine mikroskopische Zählfunktion. Sie beschreibt das gleichzeitige Verweilen des Teilchens 1 bei \vec{r}' und des Teilchens 2 bei \vec{r}'' . V^2 ist ein Normierungsfaktor. Bildet man das Ensemble-Mittel über die spezielle Phasenfunktion A , so erhält man die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, gleichzeitig im System ein Teilchen bei \vec{r}' und ein zweites bei \vec{r}'' anzutreffen. Die Ausführung der Rechnung gibt die Zwei- Teilchen-Verteilungsfunktion $g_2(\vec{r}', \vec{r}'')$ oder auch $g(\vec{r}', \vec{r}'')$:

$$g_2(\vec{r}', \vec{r}'') = g(\vec{r}', \vec{r}'') = V^2 \langle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}') \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}'') \rangle =$$

$$V^2 \frac{1}{Q} \int \exp[-\beta U_N(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)] d\vec{r}_3, \dots, d\vec{r}_N \quad (5)$$

Ganz analog definiert man die höheren molekularen Verteilungsfunktionen im Ortsraum. So ist

$$g_3(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}''') = V^3 \langle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}') \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}'') \delta(\vec{r}_3 - \vec{r}''') \rangle =$$

$$V^3 \frac{1}{Q_c} \int \exp(-\beta U_N(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}''', \vec{r}_4, \dots, \vec{r}_N)) d\vec{r}_4, \dots, d\vec{r}_N \quad (6)$$

usw. Alle diese Funktionen sind auf 1 normiert für den Fall fehlender Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Für homogene Systeme hängt g_2 nur vom Differenzvektor $\vec{r} = \vec{r}' - \vec{r}''$ ab. Für

sphärisch-symmetrische Wechselwirkungen z.B. vom Hart- Kugel- ,Lennard-Jones- oder Coulomb-Typ reduziert sich das weiter auf eine nur vom Betrag des Abstandsvektors r abhängige Funktion, die Radialverteilungsfunktion $g(r)$. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, im vorgegebenen System im Abstand r von einem beliebig herausgegriffenen Teilchen ein weiteres Teilchen zu finden. Wenn man in einer kristallinen Anordnung von Teilchen, z.B. in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter, ein beliebiges Teilchen herausgreift und die mittlere Zahl der Nachbarn $\bar{N}(r_i)$ in nacheinander gezogenen Kugelschalen vom Radius r_i bestimmt, erhält man eine Stufenfunktion

$$\bar{N}(r_i + \Delta r_i) = \bar{N}(r_i) + \Delta \bar{N}(r_i) \quad ; \quad \Delta N(r_i) = 12, 6, 24, \dots \quad (7)$$

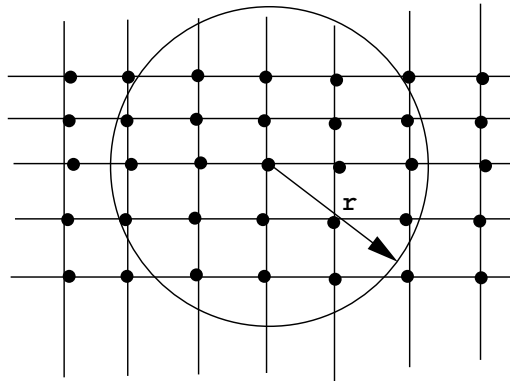


Abb. 5.1 Bestimmung der Koordinationszahl $\bar{N}(r)$ in einem idealen Kristall.

Macht man das gleiche in einem idealen Gas, erhält man $\bar{N}(r)$ als kubische Funktion von r :

$$\bar{N}(r) = \frac{4\pi\rho r^3}{3} \quad (8)$$

mit der konstanten Teilchendichte $\rho = \frac{N}{V}$.

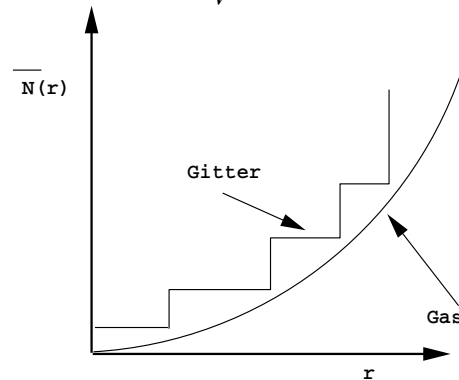


Abb. 5.2 Mittlere Koordinationszahl $\bar{N}(r)$ in einem idealen Kristall und in einem idealen Gas.

Die Koordinationszahl $\bar{N}(r)$ wird durch eine lokale Dichtefunktion $\rho(r)$ bestimmt

$$\bar{N}(r) = 4\pi \int_0^r \rho(r')(r')^2 dr' \quad (9)$$

Die lokale Dichtefunktion $\rho(r)$ setzt sich aus der (über makroskopische Bereiche konstanten) Teilchendichte $\rho = N/V$ und der Radialverteilungsfunktion $g(r)$ zusammen, die die Änderungen im mikroskopischen Bereich beschreibt:

$$\rho(r) = \rho g(r) \quad (10)$$

und die Änderung von $\bar{N}(r)$ ist:

$$d\bar{N}(r) = \rho g(r) dV(r). \quad (11)$$

Die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ zu $\bar{N}(r)$ erhält man durch Differenzieren

$$g(r) = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\bar{N}(r + \Delta r) - \bar{N}(r)}{4\pi\rho r^2 \Delta r} \quad (12)$$

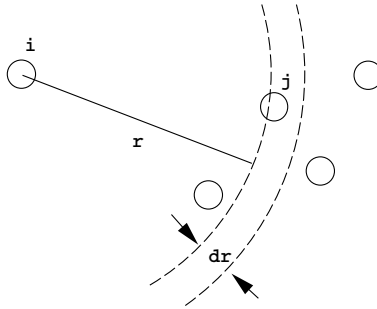


Abb. 5.3 Zur Ermittlung der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$.

Die Haupteigenschaften von $g(r)$ sind:

- $g(r) = 1$ für große Abstände.
- $g(r) = 0$ für kleine Abstände.
- $g(r) = 1$ für ideale Gase.
- $g(r) = \exp(-U(r)/k_B T)$ für sehr verdünnte Gase.
- $g(r) = \exp(-W(r)/k_B T)$ im allgemeinen Fall. $W(r)$ ist die effektive Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen in der Flüssigkeit - das Potential der mittleren Kraft.

5.2 BBGKY - Hierarchie

Wie ist die Struktur der Radialverteilungsfunktion beschaffen? Eine Aussage dazu, die auf die angegebene Form $g(r) = \exp(-W(r)/k_B T)$ führt, liefert die folgende Überlegung. Wir differenzieren die Zweiteilchen-Verteilungsfunktion nach dem Ortsvektor r_1 und gewinnen so einen Zusammenhang mit der Dreiteilchen-Verteilungsfunktion - die zweite Gleichung der berühmten Bogoljubov-Born-Green-Kirkwood- Yvon- (BBGKY)-Hierarchie. Dazu geht man von der Definitionsgleichung für g_2 aus

$$\nabla_1 g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{V^2}{k_B T Q} \int \exp(-\beta U_N) (\nabla_1 U_N) d\vec{r}_3, \dots, d\vec{r}_N \quad (13)$$

(∇_1 kennzeichnet die Gradientenbildung nach 1: $\vec{e}_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \dots$) Wir wollen im folgenden annehmen, daß die Wechselwirkungsenergie U_N durch eine Summe von Paarwechselwirkungen approximiert werden kann. Die folgenden Ableitungen ließen sich auch im allgemeineren Fall durchführen. Sie werden aber sehr viel komplexer. Zudem sind wegen der mangelhaften Kenntnis

von Dreierwechselwirkungen für sehr viele reale Systeme statistisch- mechanische Untersuchungen auf das nun folgende Approximationsniveau beschränkt. Also sei

$$U_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j} U(i, j) \quad ; \quad i \neq j \quad (14)$$

mit $U(i, j)$ als potentieller Energie der Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen. Dann wird

$$\nabla_1 U_N = \nabla_1 U(1, 2) + \nabla_1 \left(\sum_{j=3}^N U(1, j) \right) \quad (15)$$

Führt man die Ableitung aus, hat man zu beachten, daß die unter der Summe stehenden Koordinaten 3 bis N Integrationsvariablen darstellen, wir also $N - 2$ gleiche Terme erhalten, welche unter Berücksichtigung der Definition von g_3 in folgender Form formuliert werden können:

$$\nabla_1 g_2(1, 2) = -\beta \nabla_1 U(1, 2) g_2(1, 2) - \beta \frac{N-2}{V} \int g_3(1, 2, 3) \nabla_1 U(1, 3) d(3) \quad (16)$$

$d(3)$ steht abkürzend für $d\vec{r}_3$. Nach Division durch g_2 und Übergang zum thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \frac{N}{V} \rightarrow \rho$ kann man die obige Gleichung als Kraftbilanz formulieren:

$$-\nabla_1 W(1, 2) = -\nabla_1 U(1, 2) + \rho \int [-\nabla_1 U(1, 3)] \frac{g_3(1, 2, 3)}{g_2(1, 2)} d(3) \quad (17)$$

Die Durchschnittskraft $-\nabla_1 W(1, 2)$ von 2 auf 1 ist gleich der direkten Kraft $-\nabla_1 U(1, 2)$ von 2 auf 1 plus der gewichteten, die Lage von 2 berücksichtigenden und integrierten mittleren Kraft von allen anderen Teilchen (3) auf 1.

$$W(1, 2) = -k_B T \ln[g_2(1, 2)] \quad (18)$$

ist das Potential der Durchschnittskraft von 2 auf 1, Für geringe Dichte ρ folgt das Niedrigdichte- Limit der Radialverteilungsfunktion in Form eines Boltzmann- Faktors mit dem direkten Potential $U(1, 2)$:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g_2(1, 2) = \exp[-\beta U(1, 2)] \quad (19)$$

Für Lennard - Jones - Wechselwirkungsenergien, gegeben durch

$$\frac{U^{LJ}(r)}{k_B T} = 4B^* \left[\left(\frac{R}{r} \right)^{12} - \left(\frac{R}{r} \right)^6 \right] \quad (20)$$

und dargestellt in Abb. 5.4

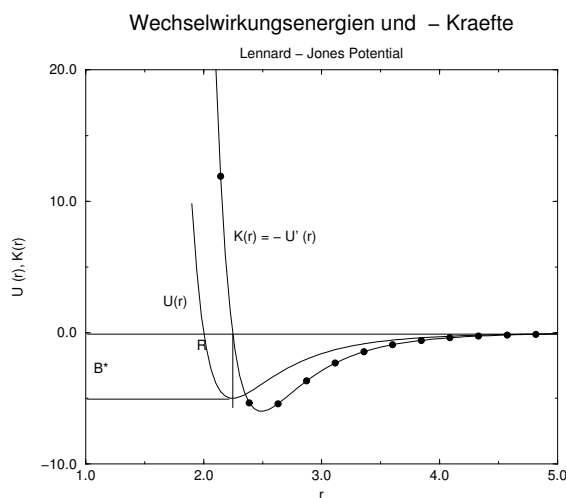


Abb. 5.4 Lennard - Jones - Wechselwirkungsenergien und - Kräfte

folgt z.B. für $g(r)$ für niedrige und für hohe Dichten eine Form der radialen Verteilungsfunktion wie in der Abbildung 5.5 dargestellt:

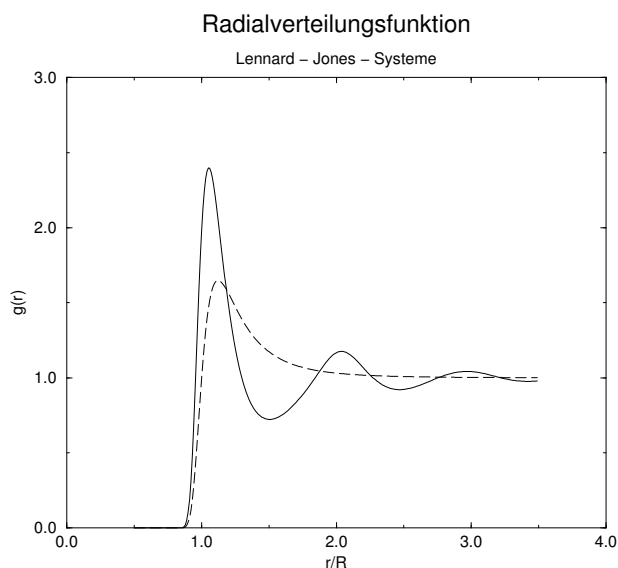


Abb. 5.5 Radialverteilungsfunktionen eines Lennard - Jones - Systems für niedrige Dichten ($\rho^* = (NR^3)/V = 0.001$, gestrichelte Kurve) und für hohe Dichten $\rho^* = (NR^3)/V = 0.8$, ausgezogene Kurve).

Die ausgezogene Kurve gilt im sehr dichten (flüssigen) Bereich. In beiden Fällen ist der reduzierte Wechselwirkungsparameter $B^* = \epsilon/k_B T = 0.5$.

5.3 Experimentelle Bestimmung von $g(r)$ - statischer Strukturfaktor

Die Verteilungsfunktionen machen Aussagen über Ortskorrelationen im r -Raum und damit über Gestalt und Nahordnung der Moleküle in dichten fluiden Systemen. Sie sind nicht direkt beobachtbare Größen. Ihre Fourier-Transformierten dagegen hängen unmittelbar mit der relativen Streuintensität zusammen, die in einem elastischen Streuexperiment am interessierenden molekularen

System mit x -, e -, oder n -Strahlen gemessen wird. Sie bestimmen den statischen Strukturfaktor dieses Systems, wie wir nun zeigen.

Wir betrachten dazu die Streugeometrie an einem beliebig herausgegriffenen Teilchen (Atom) beim Ortsvektor \vec{r}_1 des Systems mit gegebenem N, V, T . Eine einfallende ebene Welle der Intensität

$$I_0 = \Phi_0 \Phi_0^* \quad (21)$$

mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 und der Amplitude

$$\Phi_0 = a_0 \exp(i\vec{k}_0 * \vec{r}_1) \quad (22)$$

wird in eine Kugelwelle mit richtungsabhängiger Amplitude

$$\Phi_1(\theta) = a(\theta) \frac{\exp(i\vec{k}_1 * \vec{r}_1)}{r} \quad (23)$$

gestreut. Wegen der Bedingung elastischer Streuung sind die die Beträge der Wellenvektoren von ein und ausfallender Welle gleich:

$$|\vec{k}_1| = k_1 = |\vec{k}_0| = k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (24)$$

(λ ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, θ der Streuwinkel.)

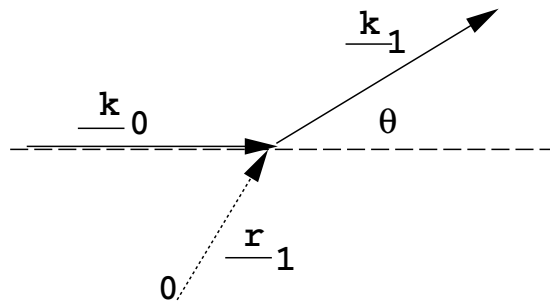


Abb. 5.6 Elastische Streuung an einem Streuzentrum

Die Größe $a(\theta)$ ist von der Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls abhängig. Wir betrachten nun ein zweites Streuzentrum bei \vec{r}_j :

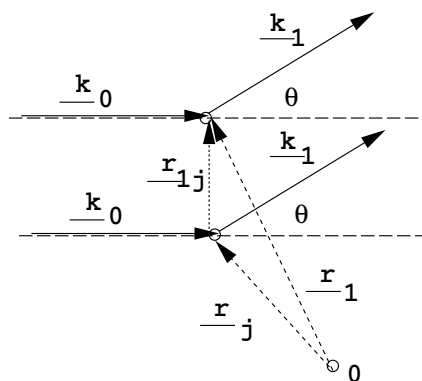


Abb. 5.7 Zur Wechselwirkung zwischen Streuzentren

Bei Streuung in den gleichen Winkel besteht eine Phasendifferenz der von beiden Streuzentren ausgehenden Kugelwellen. Sie ist darstellbar durch die beiden Differenzvektoren

$$\vec{r}_{1j} = \vec{r}_1 - \vec{r}_j \quad (25)$$

$$\vec{k} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1 \quad (26)$$

$$k = 2k_1 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (27)$$

Die Streuamplitude für das Atom j bei \vec{r}_j ist also

$$\Phi_j(k) = \Phi_1(k) \exp[-i\vec{k} * (\vec{r}_1 - \vec{r}_j)] \quad (28)$$

$\Phi_1(k)$, der Atomformfaktor oder die Streuamplitude eines einzelnen isolierten Teilchens (Atoms, Moleküls), kann durch Experimente an verdünnten Systemen oder durch theoretische Berechnungen ermittelt werden und wird im weiteren als bekannt angesehen. Für N identische Atome ohne Korrelation untereinander ist die Bedingung unabhängiger Streuung erfüllt und es gilt für die Gesamtintensität, die in eine bestimmte, durch den Wellenvektor k charakterisierte Richtung gestreut wird

$$I(k) = \sum_{j=1}^N \Phi_j(k) \Phi_j^*(k) = \sum_{j=1}^N |\Phi_j(k)|^2 = N |\Phi_1(k)|^2 = I_0(k) \quad (29)$$

Wegen der Wechselwirkung der Teilchen gibt es jedoch Ortskorrelationen im System. Im einfachsten Fall führt die Ausdehnung starrer Kugeln zu einer Anordnung, die nicht jeden Punkt in der Nachbarschaft eines beliebig herausgegriffenen Moleküls als gleich wahrscheinlich für das Auffinden des Zentrums eines Nachbarmoleküls erscheinen läßt. Deshalb bestimmt im allgemeinen Fall die Interferenz der Streuamplituden die Streuintensität, und man hat die Amplituden zu addieren und dann das Quadrat zu bilden. Die Phasenfaktoren, die in diesem Falle zu berücksichtigen sind, sind jedoch mikroskopische Ortsfunktionen. Makroskopisch werden nur ihre Mittelwerte gemessen. Deshalb muß auch eine Ensemblemittelung über die erhaltenen Ausdrücke durchgeführt werden. Das führt auf

$$I(k) = \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \Phi_j(k) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \left| \Phi_1(k) \sum_{j=1}^N \exp[-i\vec{k} * (\vec{r}_1 - \vec{r}_j)] \right|^2 \right\rangle = \quad (30)$$

$$\left| \Phi_1(k) \right|^2 \left\langle \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N \exp[-i\vec{k} * (\vec{r}_l - \vec{r}_j)] \right\rangle \quad (31)$$

Der erste Term dieser Beziehung kann durch die Intensität I_0 ausgedrückt werden. Im zweiten Term, der die Ensemblemittelung enthält, kann mit Hilfe der Dirac'schen Deltafunktion eine Umformung vorgenommen werden. Wegen

$$\int f(x') \delta(x - x') dx = f(x) \quad (32)$$

hat man

$$S = \left\langle \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N \exp[-i\vec{k} * (\vec{r}_l - \vec{r}_j)] \right\rangle = \quad (33)$$

$$\int \int \exp[-i\vec{k} * (\vec{r}' - \vec{r}'')] < \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \delta(\vec{r}'' - \vec{r}_l) > d\vec{r}' d\vec{r}'' \quad (34)$$

Die Doppelsumme kann zerlegt werden in N Terme mit $l = j$ und in die $N(N - 1)$ Terme, in denen $l \neq j$ ist. Das führt auf

$$S = \frac{N}{V} \int V < \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) > d\vec{r}' + \quad (35)$$

$$\int \int \exp[-i\vec{k} * (\vec{r}' - \vec{r}'')] < \left(\sum_{l=1}^N \sum_{j=1, j \neq l}^N \right) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \delta(\vec{r}'' - \vec{r}_l) > d\vec{r}' d\vec{r}'' \quad (36)$$

Mit der Definition der Ein- und Zweiteilchenverteilungsfunktion im Ortsraum führt das auf

$$S = \frac{N}{V} \int g_1(\vec{r}') d\vec{r}' + \frac{N(N - 1)}{V^2} \int \int \exp[-i\vec{k} * (\vec{r}' - \vec{r}'')] g_2(\vec{r}', \vec{r}'') d\vec{r}' d\vec{r}'' \quad (37)$$

Damit hat man für die Intensität der Streustrahlung in einem homogenen Medium mit Korrelationen $\vec{r}' - \vec{r}'' = \vec{r}$

$$I(\vec{k}) = I_0(\vec{k}) \left(1 + \frac{N - 1}{V} \int \exp(i\vec{k} * \vec{r}) g_2(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad (38)$$

Man kann jetzt zum thermodynamischen Limes übergehen und die unphysikalische Deltafunktion vom Resultat der Rechnung abziehen, die durch die Berücksichtigung des Grenzwertes der Verteilungsfunktion $g_2(\vec{r}) = 1$ für $r \rightarrow \infty$ entstehen würde. In diesem Falle hätte man

$$I_v(\vec{k}) = I_0(\vec{k}) [1 + \rho \delta(\vec{k}) (2\pi)^3] \quad (39)$$

mit

$$\delta(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(i\vec{k} * \vec{r}) d\vec{r} \quad (40)$$

Der δ - Term entspricht der Vorwärtsstreuung. Er gibt nur für $k = 0$ einen Beitrag. Man zieht ihn ab und definiert

$$i(\vec{k}) = I(\vec{k}) - I_0(\vec{k}) \rho \delta(\vec{k}) (2\pi)^3 = I_0(\vec{k}) \left[1 + \rho \int \exp(i\vec{k} * \vec{r}) (g_2(\vec{r}) - 1) d\vec{r} \right] \quad (41)$$

Damit ist die relative Streuintensität, der sogenannte statische Strukturfaktor $S(k)$, mit der Fourier-Transformierten der totalen Korrelationsfunktion $h(r) = g(r) - 1$ verknüpft. Für einfache Systeme mit sphärisch symmetrischen Wechselwirkungen hat man

$$S(k) = \frac{i(k)}{I_0(k)} = 1 + \rho \hat{h}(k) \quad (42)$$

Dabei ist

$$\hat{h}(k) = \int \exp(i\vec{k} * \vec{r}) h(r) d\vec{r} = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \sin(kr) r h(r) dr \quad (43)$$

Charakteristische Formen des statischen Strukturfaktors für Systeme von harten Kugeln (Durchmesser R) verschiedener Dichte zeigt die folgende Abbildung:

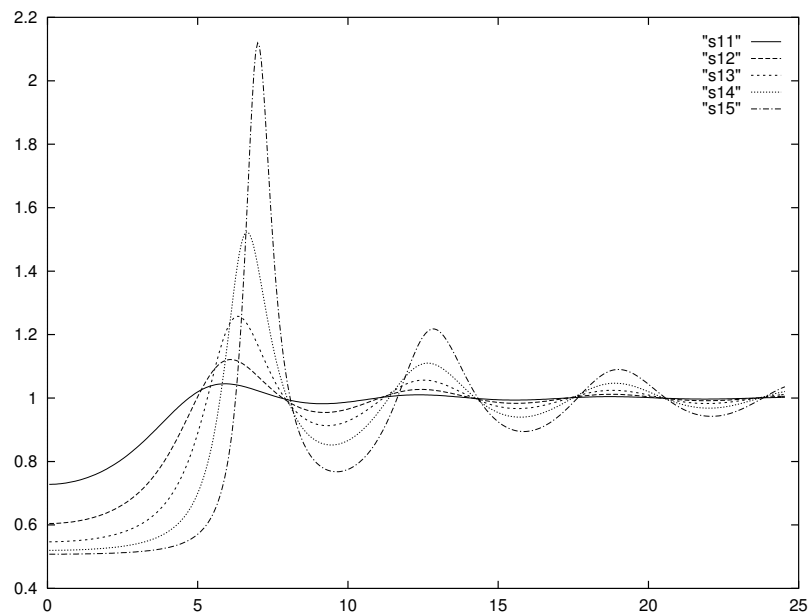


Abb. 5.8 Statischer Strukturfaktor $S(k)$ für Systeme von harten Kugeln mit verschiedenem Raumerfüllungsfaktor $0.1 \leq \eta = (\pi NR^3)/(6V) \leq 0.5$.

Diese Kurven sind mit Hilfe der Percus - Yevick - Integralgleichungsapproximation gewonnen worden, die einen relativ einfachen analytischen Ausdruck für $S(k)$ liefert. Trotzdem wird der Verlauf der experimentellen Daten für eine Reihe von Systemen (Edelgase, flüssige Metalle) qualitativ richtig wiedergegeben. Strukturelle Ordnung wird in dichten fluiden Systemen im wesentlichen durch die Raumerfüllung der Teilchen bestimmt, d.h. durch die repulsiven Anteile in den zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Diese werden für einfache Fluide in erster Näherung durch Hartkugel - Modelle richtig wiedergegeben.