

6 Struktur und Thermodynamik dichter Systeme II

6.1 Paarverteilungsfunktion und thermodynamische Funktionen

6.1.1 Energiegleichung - kalorische Zustandsgleichung

Zunächst wird eine Formel für die innere Exzeßenergie E^{ex} abgeleitet. Diese Größe ist definiert durch

$$E^{ex} = E - E^{id} = \langle U_N \rangle \quad (1)$$

E^{id} ist durch

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2)$$

gegeben und für Gl. (1) erhält man bei Beschränkung auf Zweier-Wechselwirkungen,

$$U_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i<j} U(i, j) \quad ; \quad i \neq j \quad (3)$$

und unter Berücksichtigung der Vorschrift

$$\langle A \rangle = \int A(\vec{r}^N) \rho_N(\vec{r}^N) d\vec{r}^N \quad ; \quad d\vec{r}^N = d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N = d(1), \dots, d(N) \quad (4)$$

mit

$$\rho_N(\vec{r}^N) = \frac{\exp[-\beta U_N(\vec{r}^N)]}{Q_N} \quad ; \quad \int \rho_N(\vec{r}^N) d\vec{r}^N = 1 \quad (5)$$

für die kanonische Mittelung im Ortsraum

$$\langle U_N \rangle = \frac{1}{Q} \int \exp(-\beta U_N) \left[\sum_{i<j} U(i, j) \right] d(1) \dots d(N) \quad (6)$$

Die Summe in Gl. (6) liefert $\frac{N(N-1)}{2}$ gleiche Terme $U(1, 2)$, da auch hier die Teilchenkoordinaten wieder Integrationsvariablen sind und deshalb umbenannt werden können. Das führt auf

$$\frac{E^{ex}}{N} = \frac{N-1}{2} \int \int U(1, 2) \left(\frac{1}{Q} \int \exp(-\beta U_N) d(3) \dots d(N) \right) d(1) d(2) \quad (7)$$

Mit der Definition von $g_2(1, 2)$ nach

$$g_2(\vec{r}', \vec{r}'') = g(\vec{r}', \vec{r}'') = V^2 \langle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}') \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}'') \rangle = \\ V^2 \frac{1}{Q} \int \exp[-\beta U_N(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)] d\vec{r}_3, \dots, d\vec{r}_N \quad (8)$$

folgt daraus

$$\frac{E^{ex}}{N} = \frac{N-1}{2V^2} \int \int U(1, 2) g_2(1, 2) d(1) d(2) \quad (9)$$

Beim Übergang zum thermodynamischen Limes wird daraus für räumlich homogene Systeme mit sphärisch- symmetrischen Wechselwirkungen

$$\frac{E^{ex}}{Nk_B T} = 2\pi\rho\beta \int_0^\infty U(r)g(r)r^2 dr \quad (10)$$

Die Gln. (9) bzw. (10) bezeichnet man als kalorische Zustandsgleichungen.

6.1.2 Druckgleichung - Virialformel

Es soll jetzt die oft benutzte Virialformel für den Druck p abgeleitet werden. Dabei geht man von der Ableitung der Freien Energie F nach dem Volumen V und der Darstellung von F durch das klassische Zustandsintegral Z nach

$$F = -k_B T \ln(Z) \quad (11)$$

und

$$Z_{klass} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp[-\beta H_N(\vec{p}^N, \vec{r}^N)] d\vec{p}^N d\vec{r}^N \quad (12)$$

ff. aus. Wir haben

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} \right)_{N,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln(Q)}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (13)$$

mit dem klassischen Konfigurationsintegral Q ,

$$Q = \int \exp[-\beta U_N(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N \quad (14)$$

Die $3N$ -fache Integration über die Koordinaten der N Teilchen führt zum Auftreten der Variablen V in den Integrationsgrenzen von Q . Dies wird - noch vor dem Übergang zum thermodynamischen Limes- durch eine Skalentransformation der Koordinaten umgangen. Für jedes x_k , $k = 1, \dots, 3N$, setzen wir

$$x_k = V^{\frac{1}{3}} x'_k \quad ; \quad 0 \leq x'_k \leq 1 \quad (15)$$

Damit wird

$$Q = V^N \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-\beta U_N) dx'_1 \dots dx'_{3N} \quad (16)$$

Für ein System mit sphärisch-symmetrischen Zweierwechselwirkungen führt die Ableitung der potentiellen Energie nach dem Volumen auf

$$\frac{\partial U_N}{\partial V} = \sum_{i < j} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial V} = \sum_{i < j} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}}{3V} \quad (17)$$

Damit folgt nach Ausführung der Ableitung und Rücktransformation der Koordinaten

$$\frac{\partial \ln(Q)}{\partial V} = \frac{N}{V} - \frac{1}{3Vk_B T} \int \frac{\exp(-\beta U_N)}{Q} \sum_{i < j} \left(r_{ij} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (18)$$

Die Summe in Gl. (18) ergibt wieder $\frac{N(N-1)}{2}$ gleiche Terme. Mit Gl. (8) folgt daraus

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V} - \frac{N(N-1)}{6k_B T V^3} \int \int \left(r_{12} \frac{dU(r_{12})}{dr_{12}} \right) g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (19)$$

Im thermodynamischen Limes und für homogene Systeme mit sphärisch-symmetrischen Wechselwirkungen resultiert daraus wieder

$$\frac{p}{\rho k_B T} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3k_B T} \int_0^\infty \frac{dU(r)}{dr} r^3 g(r) dr \quad (20)$$

6.1.3 Kompressibilitätsgleichung

Aus der Virialformel Gl. (20) kann man durch eine Cluster- oder Virialentwicklung der Radialverteilungsfunktion $g(r)$ die Virialentwicklung für den Druck gewinnen. Bevor dies durchgeführt wird, soll noch eine dritte Zustandsgleichung, die Kompressibilitätsformel, abgeleitet werden. Diese Gleichung macht eine Aussage über die Teilchenzahl-Fluktuationen im System und kann daher nicht aus den Grundgleichungen für ein kanonisches Ensemble hergeleitet werden, die von einer festen Teilchenzahl N ausgehen. Für eine klassische Betrachtung im großkanonischen Ensemble gehen wir von

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) Z(N, V, T) \quad (21)$$

aus und setzen dort das klassische Zustandsintegral Gl. (12) ein. Nach Ausführung der Impulsintegration, Einführung des Konfigurationsintegrals $Q(N, V, T)$ und Definition der absoluten Aktivität z durch

$$z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3} \quad (22)$$

gelangt man zu folgender Darstellung für die großkanonische Zustandssumme Ξ

$$\Xi = \exp\left(\frac{pV}{k_B T}\right) = \sum_{N \geq 0} \frac{z^N}{N!} Q(N, V, T) \quad (23)$$

Mittelwerte über Phasenfunktionen werden in diesen bezüglich der Teilchenzahl N offenen Systemen mit der Verteilungsfunktion

$$P_N(\vec{p}^N, \vec{r}^N) = \frac{\exp[-\beta(H(r, p) - \mu N)]}{h^{3N} N! \Xi} \quad ; \quad \sum_{N \geq 0} \int \dots \int P_N(\vec{p}^N, \vec{r}^N) d\vec{p}^N d\vec{r}^N = 1 \quad (24)$$

gebildet:

$$\langle D \rangle_{gk} = \sum_{N \geq 0} \int \dots \int P_N(\vec{p}^N, \vec{r}^N) D(\vec{p}^N, \vec{r}^N) d\vec{p}^N d\vec{r}^N \quad (25)$$

(Der Index gk bedeutet **großkanonische Mittelung**).

Völlig analog zur Einführung der 2- und 3-Teilchen-Verteilungsfunktionen kann man allgemeinere Funktionen - Dichte-Verteilungen der Ordnung h einführen. Bei festem N geschieht das nach dem Vorgehen der Mittelung über

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}', \vec{r}'') = V^2 \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}') \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}'') \quad (26)$$

ff. Als Phasenfunktion $A^h(1, \dots, h)$ wird die Zählfunktion gesucht, h Teilchen bei den festen Koordinaten $1, \dots, h$ aus N Teilchen herauszusuchen:

$$A^h(1, \dots, h) = \sum_{i < j < k}^N \dots \sum_k^N \delta(i-1) \delta(j-2) \dots \delta(k-h) \quad (27)$$

Kanonische Mittelung gemäß Gl. (4) liefert

$$\langle A^h \rangle_k = \rho_N^{(h)}(1, \dots, h) = \frac{N!}{(N-h)!} \frac{1}{Q} \int \dots \int \exp(-\beta U_N) d(h+1) \dots d(N) \quad (28)$$

Der Vergleich mit den Gln. (8) und

$$V^3 \frac{1}{Q_c} \int \exp(-\beta U_N(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}''', \vec{r}_4, \dots, \vec{r}_N)) d\vec{r}_4, \dots, d\vec{r}_N \quad (29)$$

zeigt, daß im thermodynamischen Limes

$$\rho_N^{(h)}(1, \dots, h) = \rho^h g_h(1, \dots, h) \quad (30)$$

Für die Normierung der durch Gl. (28) definierten Dichteverteilungen liest man ab

$$\int \dots \int \rho_N^{(h)}(1, \dots, h) d(1) \dots d(h) = \frac{N!}{(N-h)!} \quad (31)$$

Großkanonische Mittelung über die Phasenfunktion A^h gemäß (151) führt dagegen auf folgenden Ausdruck für die h-Teilchen-Dichte-Verteilungsfunktion $\rho^{(h)}(1, \dots, h)$ in einem offenen System

$$\langle A^h \rangle_{gk} = \rho^{(h)}(1, \dots, h) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N \geq h}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \rho_N^{(h)}(1, \dots, h) Q(N, V, T) \quad (32)$$

Terme mit $N < h$ tragen in der Summe über die Teilchenzahlen naturgemäß nicht bei. Für die Normierung dieser Dichtekorrelationsfunktionen folgt im großkanonischen Ensemble aus den Gln. (25), (31) und (32)

$$\int \dots \int \rho^{(h)}(1, \dots, h) d(1) \dots d(h) = \langle \frac{N!}{(N-h)!} \rangle \quad (33)$$

Insbesondere liefern

$$\int \rho^{(1)}(1) d(1) = \langle N \rangle \quad (34)$$

und

$$\int \int \rho^{(2)}(1, 2) d(1) d(2) = \langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \quad (35)$$

Dies kann man ausnutzen, um die mittlere quadratische Teilchenzahlfluktuation mit den Dichtekorrelationen zu verknüpfen:

$$\begin{aligned} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \\ &= \langle N \rangle + \int \int [\rho^{(2)}(1, 2) - \rho^{(1)}(1)\rho^{(1)}(2)] d(1) d(2) \end{aligned} \quad (36)$$

Für homogene Systeme ist

$$\rho^{(1)}(1) = \frac{\langle N \rangle}{V} = \rho \quad (37)$$

und bei Radialsymmetrie der Wechselwirkungen folgt

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{(2)}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \rho^2 g(r) \quad (38)$$

so daß

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(r)r^2 dr \quad (39)$$

mit der totalen Korrelationsfunktion des Systems $h(r)$

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (40)$$

Gl. (38) stellt die Kompressibilitäts-Zustandsgleichung dar. Um das zu zeigen, hat man die Verbindung der Fluktuationen mit der Kompressibilität des Systems zu untersuchen. Diese ist durch

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{V,T} \quad (41)$$

gegeben, was mittels Gl. (23) und Gl. (37) auch durch

$$\rho k_B T \kappa_T = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \ln(\Xi)} \right)_{V,T} \quad (42)$$

oder auch durch

$$\rho k_B T \kappa_T = \frac{z \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial z} \right)_{V,T}}{z \left(\frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial z} \right)_{V,T}} \quad (43)$$

ausgedrückt werden kann.

Aus der Thermodynamik folgt andererseits

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{V,T} = \frac{1}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T} \quad (44)$$

Für Phasenfunktionen, die nur von Teilchenzahlen abhängen, ist die großkanonische Mittelung gemäß Gl. (32) einfach durch

$$\langle X(N) \rangle_{gk} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N \geq h} \frac{z^N}{N!} X(N) Q(N, V, T) \quad (45)$$

Deshalb folgt für $X(N) = N$

$$\langle N \rangle = z \left(\frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial z} \right)_{V,T} \quad (46)$$

und

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = z \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial z} \right)_{V,T} \quad (47)$$

so daß mit Gl.(38) schließlich resultiert

$$k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{V,T} = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(r)r^2 dr \quad (48)$$

Die Kompressibilitätsformel Gl. (48) ist im Gegensatz zu den kalorischen und Virialzustandsgleichungen in den Formen Gl. (10) bzw. Gl. (20) nicht von der Annahme abhängig, daß U_N nur durch Zweierwechselwirkungen approximiert wird.

6.1.4 Chemisches Potential

Für das chemische Potential der Sorte i findet man (hier bezogen auf ein Teilchen):

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln(Z_N)}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (49)$$

Zur Berechnung des chemischen Potentials muß die Teilchenzahl verändert werden. Man betrachtet also zusätzlich Gesamtheiten mit $(N - 1)$ Teilchen. Mit

$$Z_N = \frac{Q_N}{\Lambda^{3N} N!} \quad (50)$$

und der Stirling - Approximation

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N \quad (51)$$

sowie mit

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_N)}{\partial N} \right)_{V,T} \approx \frac{\ln(Q_N) - \ln(Q_{N-1})}{N - (N - 1)} = \ln \frac{Q_N}{Q_{N-1}} \quad (52)$$

hat man

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln(N) + \ln(\Lambda^3) - \ln \frac{Q_N}{Q_{N-1}} \quad (53)$$

Die Verbindung zwischen $N - 1$ - und N - Teilchen - System wird hergestellt, indem man das Teilchen 1 zu den anderen hinzufügt und dabei seine Wechselwirkung mit allen anderen Teilchen mit Hilfe eines Kopplungsparameters ξ , $0 \leq \xi \leq 1$, einschaltet:

$$U_N(1, \dots, N; \xi) = \sum_{j=2}^N \xi U(\vec{r}_1, \vec{r}_j) + \sum_{2 \leq i < j \leq N} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (54)$$

Mit

$$Q_N(\xi) = \int \exp(-\beta U_N(\xi)) d\vec{r}^{2N} \quad ; \quad Q_N(\xi = 1) = Q_N \quad ; \quad Q_N(\xi = 0) = V Q_{N-1} \quad (55)$$

hat man

$$\ln \frac{Q_N}{Q_{N-1}} = \ln(V) + \ln \frac{Q_N(\xi = 1)}{Q_N(\xi = 0)} = \ln(V) + \int_0^1 \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \xi} d\xi \quad (56)$$

Weiter gilt

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \xi} = -\frac{1}{k_B T} \int \sum_{j=2}^N U(\vec{r}_1, \vec{r}_j) \exp(-\beta U_N(\xi)) d\vec{r}^{2N} \quad (57)$$

was mit Einführung der Paarkorrelationsfunktion $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ bzw. der Radialverteilungsfunktion $g(r)$ für sphärisch symmetrische Wechselwirkungen auf den Ausdruck

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln(\rho \Lambda^3) + \frac{\rho}{k_B T} \int_0^1 d\xi \int_0^\infty U(r) g(r, \xi) 4\pi r^2 dr \quad (58)$$

führt. Eine andere Schreibweise ist mit $U(r, \xi) = \xi U(r)$

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln(\rho \Lambda^3) + \frac{\rho}{k_B T} \int_0^1 d\xi \int_0^\infty \frac{\partial U(r, \xi)}{\partial \xi} g(r, \xi) 4\pi r^2 dr \quad (59)$$

6.1.5 Zusammenfassung des Abschnitts

Wir haben in den vorliegenden Ableitungen die wichtigen Zusammenhänge zwischen reduzierten Verteilungsfunktionen im Ortsraum und den thermodynamischen Funktionen abgeleitet und so eine statistisch-mechanische Begründung der verschiedenen Zustandsgleichungen erhalten. Die vorliegenden Formeln lassen sich ohne Schwierigkeiten auf Teilchenmischungen verschiedener Spezies verallgemeinern. Wenn man das Niedrigdichtelimit

$$\lim_{n \rightarrow 0} g_2(1, 2) = \exp[-\beta U(1, 2)] \quad (60)$$

für die Radialverteilungsfunktionen in die Zustandsgleichungen einsetzt, gewinnt man einen ersten Eindruck von der Abhängigkeit der thermodynamischen Funktionen des Systems von den zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Die hieraus erhaltenen Beziehungen gelten natürlich nur für verdünnte Gase. Man kann, von der BBGKY- Hierarchie

$$\nabla_1 g_2(1, 2) = -\beta \nabla_1 U(1, 2) g_2(1, 2) - \beta \frac{N-2}{V} \int g_3(1, 2, 3) \nabla_1 U(1, 3) d(3) \quad (61)$$

ausgehend, Korrekturterme in Form von Virialentwicklungen für die Zustandsgleichungen gewinnen. Dieser Weg läßt sich über Partialsummationen der erhaltenen Entwicklungen in Form von Integralgleichungen für die Korrelationsfunktionen fortführen und liefert so eine Thermodynamik stark korrelierter Systeme wie dichter Gase, Flüssigkeiten und Lösungen.

6.2 Cluster - oder Virialentwicklungen für Paarverteilungsfunktionen

Im vorigen Kapitel ist die zentrale Rolle der binären Korrelationsfunktionen als Bindeglied zwischen molekularer Struktur und der Thermodynamik dichter und stark korrelierter klassischer Systeme sichtbar geworden. Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, können durch Streuverfahren direkte experimentelle Äquivalente zu diesen Funktionen in Form der statischen Strukturfaktoren gewonnen werden. Darüber hinaus ist im Bereich linearer irreversibler Prozesse die Kenntnis der Gleichgewichtskorrelationen wichtiger Ausgangspunkt für eine Störungstheorie zur Ermittlung stationärer Nichtgleichgewichtskorrelationsfunktionen, mit denen man Phänomene wie Leitfähigkeit, Selbstdiffusion u.a. beschreibt.

Zu einem Verständnis der sukzessiven Approximationen für die Zweiteilchenkorrelationen gelangt man am besten durch eine Analyse der BBGKY-Hierarchie (vergleiche Gl. (6.120)ff). Aus Gl. (6.134) ist bereits die Grenzform Gl. (6.136) für verschwindende Dichte abgeleitet worden. Eine Erweiterung führt uns zu den sogenannten Cluster- Entwicklungen. Wir wollen uns wieder auf den Fall von Zweier-Wechselwirkungen Gl. (6.131) beschränken, um das Prinzip der Methode zu zeigen. Man erhält die allgemeine Form der Hierarchie, wenn man von der h -Teilchen-Dichtekorrelationsfunktion im Ortsraum $\rho_N^{(h)}(1, \dots, h)$ den Gradienten nach dem Ortsvektor (1) bildet. Mit Gl. (6.154) und Gl. (6.132) erhält man

$$-k_B T [\nabla_1 \rho_N^{(h)}(1, \dots, h)] = \rho_N^{(h)}(1, \dots, h) \left[\sum_{j=2}^h \nabla_1 U(1, j) \right] +$$

$$\int \rho_N^{(h+1)}(1, \dots, h+1) [\nabla_1 U(1, h+1)] d(h+1) \quad (62)$$

und

$$\rho_N^{(h)}(1, \dots, h) = \rho^h g_h(1, \dots, h) \quad (63)$$

Aus den Gln. (62) und (63) liest man z.B. für $h = 3$ das Niedrigdichtelimit $n \rightarrow 0$ für das Dreiteilchen-Potential der Durchschnittskraft

$$\Phi_3(1, 2, 3) = -k_B T \ln[g_3(1, 2, 3)] \quad (64)$$

analog zur Gewinnung von Gl. (6.131) ab. Mit den Gln. (62) und (6.155) folgt sofort

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \Phi_3(1, 2, 3) = U(1, 2) + U(1, 3) + U(2, 3) \quad (65)$$

also gerade die Superposition der Zweierwechselwirkungspotentiale zwischen 3 Teilchen -wie auch nicht anders zu erwarten. Von diesen Grenzfällen ausgehend, kann man Entwicklungen nach der Dichte ρ für $g_2(1, 2), g_3(1, 2, 3), \dots$ mit zunächst noch unbekanntem Entwicklungskoeffizienten K_{ij} ansetzen

$$g_2(1, 2) = \exp(-\beta U(1, 2)) [1 + \rho K_{21}(U) + \rho^2 K_{22}(U) + \dots] \quad (66)$$

und

$$g_3(1, 2, 3) = \exp(-\beta [U(1, 2) + U(1, 3) + U(2, 3)]) [1 + \rho K_{31}(U) + \rho^2 K_{32}(U) + \dots] \quad (67)$$

Man beginnt mit der Berechnung der unbekanntem Koeffizienten K_{ij} , indem man die Gln. (66) und (67) in die zweite Hierarchie-Gleichung (6.134) einsetzt

$$k_B T \nabla_1 g_2(1, 2) + [\nabla_1 U(1, 2)] g_2(1, 2) + \rho \int d(3) [\nabla_1 U(1, 3)] g_3(1, 2, 3) d(3) = 0 \quad (68)$$

und Terme mit gleichen Dichtepotenzien vergleicht:

$$k_B T \nabla_1 [\exp(-\beta U(1, 2)) (1 + \rho K_{21}(U) + \dots)] +$$

$$[\nabla_1 U(1, 2)] \exp[-\beta U(1, 2)] [1 + \rho K_{21}(1, 2) + \dots] +$$

$$\rho \int [\nabla_1 U(1, 3)] \exp[-\beta (U(1, 2) + U(1, 3) + U(2, 3))] [1 + \rho K_{31}(1, 2, 3) + \dots] d(3) = 0 \quad (69)$$

In dieser Entwicklung müssen alle Terme, die zu verschiedenen Potenzen von n gehören und damit linear unabhängig sind, einzeln verschwinden. Für den Term linear in ρ führt das zum Beispiel auf eine Bestimmungsgleichung für den ersten Koeffizienten $K_{21}(1, 2)$ der Dichteentwicklung für die binäre Verteilungsfunktion $g_2(1, 2)$:

$$\nabla_1 K_{21}(1, 2) = -\beta \int [\nabla_1 U(1, 3)] \exp[-\beta (U(1, 3) + U(2, 3))] d(3) \quad (70)$$

Die rechte Seite läßt sich so umformen, daß man den Operator ∇_1 vor das Integral ziehen und so die Integration über die Variable 1 auf beiden Seiten direkt ausführen kann. Das liefert

$$K_{21}(1, 2) = \int \exp[-\beta (U(1, 3) + U(2, 3))] d(3) + C \quad (71)$$

Den Wert der Konstanten, die von der Lage des Teilchens 2 relativ zur Lage des Teilchens 1 abhängt, kann man aus der natürlichen Randbedingung

$$\lim_{|1-2| \rightarrow \infty} g_2(1, 2) = 1 \quad (72)$$

für die Zweiteilchen-Verteilung ermitteln. Diese besagt nichts anderes, als daß die Korrelationen zwischen den Teilchen verschwinden müssen, wenn die Entfernungen zwischen ihnen sehr groß werden ($h(r) \rightarrow 0$ für $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty$). Das bedeutet natürlich, daß alle Entwicklungskoeffizienten $K_{2j}(1, 2)$, ($j = 1, 2, \dots$) in Gl.(66) bei großer Separation der Teilchen 1 und 2 verschwinden müssen.

$$\lim_{|1-2| \rightarrow \infty} K_{2j}(1, 2) = 0 \quad ; \quad (j = 1, 2, \dots) \quad (73)$$

Da die Lösung Gl. (71) die Struktur eines Integrals über die Ortskoordinate 3 eines dritten Teilchens hat, muß auch die Konstante von dieser Form sein. Das führt auf

$$K_{21}(1, 2) = \int f(1, 3)f(2, 3)d(3) \quad (74)$$

Hier ist die im weiteren oft verwendete Mayer-Funktion

$$f(i, j) = \exp[-\beta U(i, j)] - 1 \quad (75)$$

eingeführt worden. Um den zweiten Koeffizienten $K_{22}(1, 2)$ für $g_2(1, 2)$ zu berechnen, müssen wir $K_{31}(1, 2, 3)$, den ersten Entwicklungskoeffizienten der Drei-Teilchen- Verteilungsfunktion $g_3(1, 2, 3)$ kennen, denn der Vergleich der in ρ quadratischen Terme in Gl.(69) führt auf die Bestimmungsgleichung

$$\nabla_1 K_{22}(1, 2) = -\beta \int d(3)[\nabla_1 U(1, 3)]K_{31}(1, 2, 3) \exp[-\beta(U(1, 3) + U(2, 3))] \quad (76)$$

K_{31} wird nun aus der dritten Gleichung der Hierarchie (Gl.(62) mit $h = 3$) bestimmt. Die Rechnung geht analog zur Bestimmung von K_{21} und führt auf das Resultat

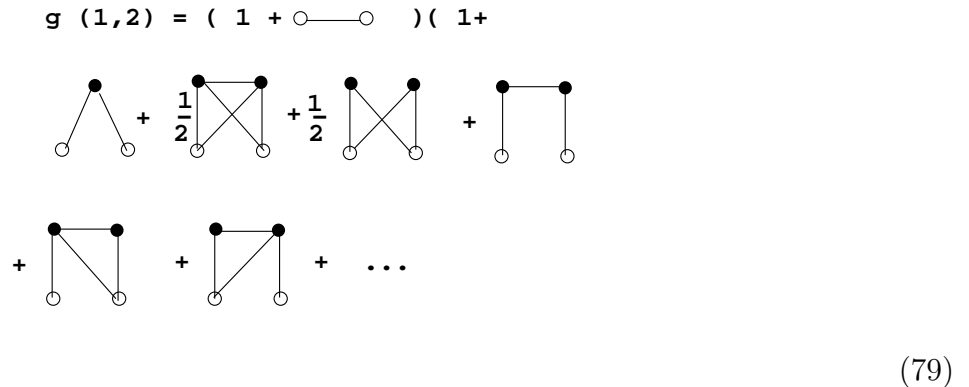
$$K_{31}(1, 2, 3) = \int [f(1, 4)f(2, 4)f(3, 4) + f(1, 4)f(2, 4) + f(1, 4)f(3, 4) + f(2, 4)f(3, 4)]d(4) \quad (77)$$

Geht man damit in Gl. (76) ein, kann man nach einigen Umformungen wieder die Integration ausführen, die Konstante unter Berücksichtigung der Randbedingung Gl. (73) bestimmen und erhält

$$\begin{aligned} K_{22}(1, 2) = & \frac{1}{2} \int \int [f(1, 3)f(2, 3)f(1, 4)f(2, 4)f(3, 4) + \\ & f(1, 3)f(1, 4)f(2, 4)f(2, 3) + 2f(1, 4)f(3, 4)f(1, 3)f(2, 3) + \\ & 2f(1, 4)f(2, 4)f(1, 3)f(2, 3) + 2f(1, 3)f(3, 4)f(2, 4)]d(3)d(4) \end{aligned} \quad (78)$$

Man sieht, daß die Bestimmung höherer Koeffizienten auf recht umfangreiche Ausdrücke führt. Deshalb ist eine graphische Darstellung eingeführt worden. Man beschreibt die Mayerfunktion $f(1, 2)$ durch eine Linie zwischen 1 und 2 und klassifiziert die Ortsvektoren nach Quellpunkten (Argumente im Ausdruck für die Verteilungsfunktion, über die nicht integriert wird- etwa 1 und 2 in der Darstellung von $g_2(1, 2)$ - offene Kreise) und nach Feldpunkten (Argumente, über die

integriert wird und die mit einem Dichtefaktor ρ belegt werden - ausgefüllte Kreise). Das führt z.B. auf die Gl. (66) entsprechende Darstellung

$$g(1,2) = (1 + \text{Diagram}) (1 + \text{Diagram}) \dots$$


Diese Darstellung umfaßt die Koeffizienten K_{21} und K_{22} . Bevor wir zur Angabe weiterer Graphen, ihrer Klassifizierung und partiellen Aufsummation kommen, wollen wir zunächst die bereits erhaltenen Resultate analysieren. Die Clusterentwicklung der 2 - Teilchen- Verteilungsfunktion Gl. (79) kann mittels der Gl. (20) in eine Virialentwicklung für den Druck des Systems überführt werden:

$$p = \rho k_B T (1 + \rho B(T, U) + \rho^2 C(T, U) + \rho^3 D(T, U) + \dots) \quad (80)$$

6.3 Druck eines Hartkugel - Gases

Wir wollen anhand der durch Gl. (78) gegebenen Resultate die Zusammenhänge zwischen den Virialkoeffizienten und einem einfachen Modell zwischenmolekularer Wechselwirkungen explizit studieren. Wir beginnen mit einer Berechnung der ersten Graphen für ein einfaches Modell von Hartkugel- Wechselwirkungen:

$$U^{HK}(r) = \infty \quad (r \leq R) \quad ; \quad U^{HK}(r) = 0 \quad (r > R) \quad (81)$$

Für die Mayer-Funktion Gl. (75) folgt

$$f^{HK}(r) = -1 \quad (r \leq R) \quad ; \quad f^{HK}(r) = 0 \quad (r > R) \quad (82)$$

Wenn man $K_{21}(r_{12})$ nach Gl. (74) berechnen will, hat man zu beachten, daß das Integral nur dann einen von 0 verschiedenen Wert liefert, wenn sowohl $f(r_{13})$ als auch $f(r_{23})$ von 0 verschieden sind. Das ist nach Gl. (82) nur in einem Bereich der Fall, den man durch das Durchdringungsvolumen $V_D(r_{12})$ zweier Kugeln vom Radius R , deren Zentren den Abstand r_{12} voneinander haben, kennzeichnen kann.

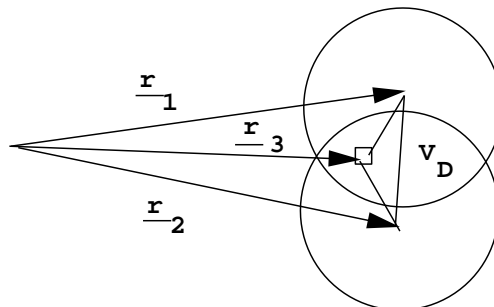


Abb. 6.1 Das Durchdringungsvolumen zweier Kugeln

Dafür hat man

$$V_D(r) = \frac{4\pi R^3}{3} \left(1 - \frac{3r}{4R} + \frac{r^3}{16R^3}\right) \quad (0 \leq r < 2R) \quad ; \quad V_D(r) = 0 \quad (r > 2R) \quad (83)$$

Das liefert den in der Dichte linearen Term in der Radialverteilungsfunktion eines Systems starrer Kugeln:

$$g_2(r) = \Theta(r - R) \left[1 + \Theta(2R - r) \frac{4\pi\rho R^3}{3} \left(1 - \frac{3r}{4R} + \frac{r^3}{16R^3}\right) + O(\rho^2)\right] \quad (84)$$

$\Theta(x)$ ist die Sprungfunktion

$$\Theta(x) = 0 \quad (x < 0) \quad ; \quad \Theta(x) = 1 \quad (x > 0) \quad (85)$$

Einen interessanten Aspekt dieses Resultats erhalten wir, wenn wir zu Gl. (84) das Potential der mittleren oder Durchschnittskraft bilden.

$$\beta W^{HK}(r) = \beta\Phi(r) = \beta U^{HK}(r) - \ln[1 + \rho K_{21}(r) + \dots] \quad (86)$$

Die Verteilungsfunktion Gl. (86) ist keine Sprungfunktion mehr, sondern ist im Bereich $R \leq r \leq 2R$ größer als 1. Das heißt für das Potential der Durchschnittskraft aber $\Phi \leq 0$ in diesem Bereich. Wir haben also effektiv anziehende Kräfte zwischen Teilchen, die überhaupt keine anziehenden Wechselwirkungen aufweisen. Diese effektive Anziehung zwischen den harten Kugeln kommt natürlich infolge des Vorhandenseins weiterer Teilchen zustande, die zwei beliebig herausgegriffene Kugeln effektiv zusammendrücken. Dieser sterische Effekt ist wegen der endlichen Ausdehnung der Moleküle in jedem von uns betrachteten Vielteilchensystem vorhanden. Er nimmt mit der Dichte stark zu, wie wir im weiteren noch sehen werden, ist also in Flüssigkeiten nicht zu vernachlässigen und beeinflusst alle anderen Erscheinungen im Nahwechselwirkungsbereich von zwei Teilchen in einem Bad weiterer Teilchen, gleich ob von derselben oder von anderer Sorte.

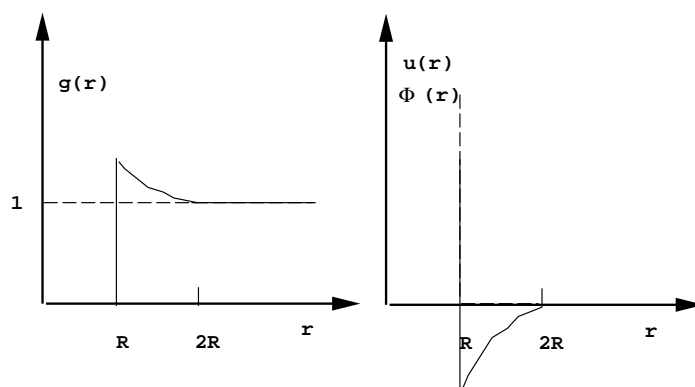


Abb. 6.2 a) Radialverteilungsfunktion harter Kugeln $g(r)$ bis zum 2. Clusterkoeffizienten, Gl. (84). b) Direktes WW- Potential harter Kugeln $U^{HK}(r)$, Gl.(81), und Potential der Durchschnittskraft $\Phi(r)$ bis zum 2. Clusterkoeffizienten, Gl. (86)

Man kann die gewonnenen Clusterentwicklungen für $g_2(r)$ nun in die Zustandsgleichungen für Innere Energie, Druck und Kompressibilität einsetzen, um die entsprechenden Entwicklungen für die thermodynamischen Funktionen zu erhalten. Wir demonstrieren das am Beispiel der Virialentwicklung für den Druck eines Hartkugelgases, indem wir Gl. (84) in Gl. (20) einsetzen und die entsprechenden Terme ausrechnen. Das gibt nach Gl. (81) für die 2. und 3. Virialkoeffizienten sphärisch symmetrischer Wechselwirkungspotentiale allgemein

$$B(u, T) = -\frac{1}{2} \int f(r) d\vec{r} \quad (87)$$

also mit Gl.(82):

$$B(U^{HK}) = \frac{2\pi R^3}{3} \quad (88)$$

und mit K_{21} aus Gl. (85) folgt für C :

$$C(U^{HK}) = \frac{4\pi R^3}{3} \int_0^1 f(x) K_{21}(x) x^2 dx = \frac{5}{8} B^2 \quad (89)$$

Bemerkenswert ist, daß bereits Ludwig Boltzmann den nächsten Virialkoeffizienten $D(U^{HK})$ für ein Hartkugelgas analytisch ausgerechnet und seinen Wert zu

$$D(U^{HK}) = 0.28695 B^3 \quad (90)$$

erhalten hat.

Damit kann man die Virialentwicklung für den reduzierten Druck eines Hartkugel - Gases angeben:

$$\frac{p}{\rho k_B T} = 1 + \rho B(U^{HK}) + \rho^2 C(U^{HK}) + \rho^3 D(U^{HK}) + \dots \quad (91)$$

Mit der Einführung des Raumerfüllungsfaktors

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho R^3 \quad (92)$$

wird

$$\rho B(U^{HK}) = 4\eta \quad (93)$$

und damit

$$\frac{p}{\rho k_B T} = 1 + 4\eta + 10\eta^2 + 18.3648\eta^3 + \dots \quad (94)$$

Die Berücksichtigung weiterer Virialkoeffizienten und die Aufsummation der entstehenden Reihe in Form einer Pade - Approximation führt zur berühmten Formel von Carnahan und Starling für den Druck eines Hartkugel - Gases:

$$\frac{p}{\rho k_B T} = \frac{1 + \eta + 1\eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (95)$$

Diese Formel beschreibt den Druck eines Hartkugel - Gases korrekt bis zu sehr hohen Dichten im Bereich der zufällig dichtesten Kugelpackung ($\eta = 0.71 \dots$). Dies wird durch die Ergebnisse von Computersimulationen (MC - und MD - Rechnungen) bestätigt.

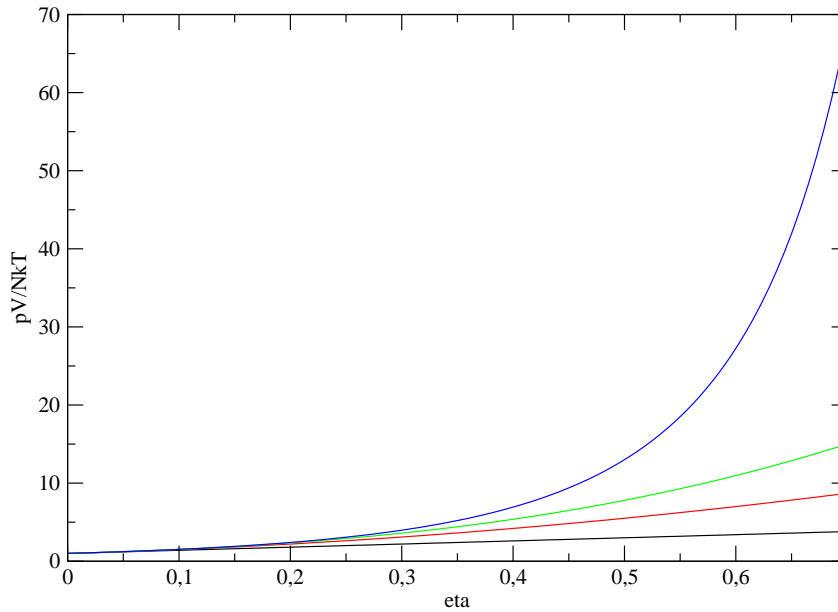


Abb. 6.3 Reduzierter Druck eines Hartkugelgases in Abhängigkeit vom Raumerfüllungsfaktor η in verschiedenen Approximationen: (von unten nach oben: Berücksichtigung des 2., 3. und des 4. Virialkoeffizienten, und Carnahan - Starling - Formel.

6.4 Ornstein - Zernike (OZ) - Gleichung

Aus den exakten Entwicklungen vom Typ Gl. (79) ist jedoch zu sehen, daß der Aufwand für die Berechnung höherer Koeffizienten enorm steigt. Geschlossene Berechnungsverfahren für die Zweiteilchen- Verteilungsfunktionen erhält man durch Partialsummationen bestimmter Klassen der Clusterkoeffizienten der Reihe Gl. (79). Das bedeutet, wie wir im folgenden sehen werden, in der Ausgangsgleichung Gl. (68) der Hierarchie die Näherung von $g_3(1, 2, 3)$ durch Funktionale von Zweiteilchen-Verteilungsfunktionen und damit den Übergang zu geschlossenen Integrodifferential- oder Integralgleichungen für $g(r)$ Ersetzt man in (68) $g_3(1, 2, 3)$ mit Hilfe der Kirkwood' schen Superpositionsapproximation

$$g_3(1, 2, 3) = g_2(1, 2)g_2(1, 3)g_2(2, 3) \quad (96)$$

so gelangt man zur Born-Green-Yvon(BGY)-Gleichung. Gl.(96) ist eine unmittelbare Verallgemeinerung des exakten Niedrigdichte- Limits Gl. (67) und drückt die Annahme aus , daß sich auch bei höheren Dichten die Potentiale der Durchschnittskräfte zwischen je zwei Teilchen ungestört superponieren. Mit der Gl.(64) haben wir nämlich anstelle von Gl. (96) auch

$$\Phi_3(1, 2, 3) = W(1, 2) + W(1, 3) + W(2, 3) \quad (97)$$

Dieser hier skizzierte Weg führt allerdings auf große numerische Probleme bei der Ausrechnung der so erhaltenen Gleichungen. Ein vorteilhafteres Vorgehen gelang durch die Einführung der direkten Korrelationsfunktion $c(1, 2)$ in die Theorie und über die Analyse ihrer Beziehung zur totalen Korrelationsfunktion $h(1, 2)$ (Gl.(6.165)), die durch die berühmte, von Ornstein und Zernike bereits 1914 angegebene Gleichung

$$h(1, 2) = c(1, 2) + \rho \int c(1, 3)h(2, 3)d(3) \quad (98)$$

gegeben wird. Wie kommt man zu dieser Gleichung, und was besagt sie? Zunächst ist es einmal eine Definition der direkten Korrelationsfunktion $c(1, 2)$. Wenn man $c(1, 2)$ kennt, läßt sich die

Gleichung durch Integral - Transformationen nach $h(1, 2)$ auflösen. Besonders einfach ist das im Fall sphärisch symmetrischer Wechselwirkungen, wo der Integralteil von Gl. (98) dann vom Faltungstyp ist und die Auflösung einfach durch Fouriertransformationen erfolgen kann ($r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$)

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r')h(|\vec{r} - \vec{r}'|)d\vec{r}' \quad (99)$$

Durch Anwendung der Transformationsformeln Gl. (4.6) wird daraus eine algebraische Beziehung zwischen $\hat{c}(k)$ und $\hat{h}(k)$:

$$\hat{h}(k) = \hat{c}(k) + \rho\hat{c}(k)\hat{h}(k) \quad (100)$$

die nach der einen oder anderen Funktion aufgelöst werden kann. Dabei ist

$$\hat{h}(k) = \int \exp(i\vec{k} * \vec{r})h(r)d\vec{r} = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \sin(kr)rh(r)dr \quad (101)$$

und eine analoge Beziehung gilt für $\hat{c}(k)$.

Die Bedeutung von $c(1, 2)$ und die verschiedenen Beiträge zu dieser Funktion kann man aus folgendem Vergleich erschließen. Man stellt nach Gl. (79) die Beiträge zur totalen Korrelationsfunktion $h(1, 2)$ durch 'Ausmultiplikation' der Klammern dar. Es ist offensichtlich, daß die Multiplikation mit $f(1, 2)$ eine Verbindung zwischen den Quellpunkten herstellt:

$$\begin{aligned}
 h(1, 2) = & \text{---} + \rho (\text{---} + \text{---}) \\
 & + \frac{1}{2}\rho^2 (\text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---}) \\
 & + \rho^2 (\text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---}) + \dots
 \end{aligned} \quad (102)$$

Man teilt den globalen Korrelationseffekt $h(1, 2)$ nun in einen direkten und in einen indirekten Anteil auf.

Der indirekte Einfluß auf Teilchen bei 1 wird von Teilchen bei 2 ausgeübt über alle möglichen dritten Teilchen auf Position 3. Das entspricht Graphen, die eine Faltungsstruktur der Integrale wiedergeben (Nodalgraphen) Diese Korrelationen zerfallen, wenn man den Integrationspunkt 3 nur weit genug von 1 und 2 entfernt.

Bei den Beiträgen der anderen Klasse ist das nicht der Fall. Diese Graphen kennzeichnen die direkten Korrelationen $c(1, 2)$ zwischen 1 und 2.

Aus Gl. (79) ergeben sich die ersten Nodalgraphen $N(1, 2)$ zu

$$\begin{aligned}
 N(1, 2) = & \text{---} + \text{---} \\
 & + \text{---} + \text{---} + \dots
 \end{aligned} \quad (103)$$

während die ersten Beiträge zu den direkten Korrelationen lauten (alle Graphen ohne Faltungsstruktur!)

$$\begin{aligned}
 c(1, 2) = & \text{---} + \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} \\
 & + \frac{1}{2} \text{---} + \frac{1}{2} \text{---} + \text{---} \\
 & + \text{---} + \text{---} + \dots
 \end{aligned}$$

(104)

Aus der Inspektion der Nodalgraphen, Gl. (103), wird klar, daß wir auf beiden Seiten des Knotens Graphen finden, die entweder zur Klasse der Graphen gehören, die durch $c(1, 2)$ gegeben sind, oder zu Graphen, die der breiteren Klasse von Graphen aus $h(1, 2)$ selbst angehören. Symbolisch läßt sich die OZ-Gleichung also so formulieren

$$h(1, 2) = c(1, 2) + N(1, 2) \quad (105)$$

mit

$$N(1, 2) = c(1, 2) * h(1, 2) \quad (106)$$

Der Stern (*) symbolisiert hier die Faltung. Aus der Struktur der zu $c(1, 2)$ gehörenden Graphen in (104) können wir das Verhalten der direkten Korrelationsfunktionen für große Abstände zwischen den Teilchen 1 und 2 folgern. Da alle höheren Graphen durch mehrfache Mayerbindungen zwischen 1 und 2 über weitere Teilchen gekennzeichnet sind, weist man leicht nach, daß für $r_{12} \rightarrow \infty$ der erste Graph den dominierenden Beitrag liefert, so daß man nach Entwicklung der Exponentialfunktion (die Linie stellt ja die Mayer-Funktion Gl. (75) dar) auf die wichtige Beziehung

$$\lim_{r_{12} \rightarrow \infty} c(1, 2) = \lim_{r_{12} \rightarrow \infty} (f(1, 2) + \dots) = -\beta U(1, 2) + \dots \quad (107)$$

geführt wird. Da andererseits die endliche Ausdehnung der Teilchen als ein Ausdruck des Pauli - Prinzips immer dazu führt, daß die Verteilungsfunktion bei kleinen Abständen verschwindet, hat man entsprechend

$$\lim_{r_{12} \rightarrow 0} h(1, 2) = -1 \quad (108)$$

6.5 Integralgleichungen

6.5.1 Mean Spherical Approximation (MSA)

Beide gesuchte Funktionen $c(1, 2)$ und $h(1, 2)$ sind also an den zueinander komplementären Grenzen ihres Definitionsbereiches $0 < r_{12} < \infty$ bekannt. Kann man einen Separationsparameter $r_{12} = R$ innerhalb des Definitionsbereiches beider Funktionen bestimmen, bei dem in Näherung gesetzt werden kann

$$h(1, 2) = -1 \quad ; \quad r_{12} \leq R \quad \text{und} \quad c(1, 2) = -\beta U(1, 2) \quad ; \quad r_{12} > R \quad (109)$$

so hat man eine zweite Beziehung zwischen $c(1, 2)$ und $h(1, 2)$ gewonnen. Zusammen mit der OZ-Gleichung (98) bilden die Beziehungen Gl. (109) eine Integralgleichung zur Bestimmung von $c(1, 2)$ und $h(1, 2)$ aus den zwischenmolekularen Wechselwirkungen $U(1, 2)$ bei gegebenem ρ und T , die sogenannte MSA-Gleichung (Mean Spherical Approximation).

Für wichtige Modellpotentiale mit hartem Kern ist der Kontaktabstand R (Teilchendurchmesser) ein geeigneter Parameter. In diesen Fällen (harte Kugeln mit oder ohne Punktmultipole im Zentrum) ist die MSA analytisch lösbar und liefert wichtige Grundaussagen für die Struktur einer Reihe realistischer molekularer Fluide.

Die Gln. (109) stellen eine sogenannte Abschlußrelation für die OZ-Integralgleichung dar, eine zweite Beziehung zwischen $c(1, 2)$ und $h(1, 2)$ in Abhängigkeit von $U(1, 2)$, um das Problem der Berechnung dieser Funktionen in einer bestimmten Näherung korrekt zu formulieren. Weitere Abschlußrelationen findet man durch folgende Überlegungen.

6.5.2 Die allgemeine Abschlußrelation

Geht man noch einmal von der Darstellung Gl. (79) aus, so liefern die Graphen in der zweiten Klammer die Clusterentwicklung der durch die Beziehung

$$g_2(1, 2) = \exp[-\beta U(1, 2)]y(1, 2) \quad (110)$$

definierten Background-Korrelationsfunktion $y(1, 2)$.

Die Graphen, die $y(1, 2)$ in Gl. (79) bilden, können in drei Klassen eingeteilt werden:

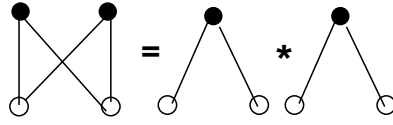
$$y(1, 2) = 1 + N(1, 2) + P(1, 2) + B(1, 2) \quad (111)$$

(i) Nodal - oder Serien - Graphen sind durch spezielle Feldpunkte gekennzeichnet (Knotenpunkte oder 'cutting points'), deren Entfernung den ursprünglichen Graphen in zwei Teilstücke zerfallen läßt, von denen jedes nur einen Quellpunkt enthält.

$$\mathbf{N}(1, 2) = \rho \left(\begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \circ \end{array} \right) + \rho^2 \left(\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \circ \end{array} \right) + \dots \quad (112)$$

(ii) Parallel - Graphen $P(1, 2)$ erlauben die Passage von einem Quellpunkt zum anderen auf wenigstens zwei verschiedenen Wegen über verbundene Feldpunkte. Parallele Graphen können als Produkte einfacherer Graphen geschrieben werden

$$\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \circ \end{array} = \begin{array}{c} \bullet \\ | \quad | \\ \circ \quad \circ \\ | \quad | \\ \bullet \end{array} \quad (113)$$



(114)

Gl. (114) steht für die Beziehung

$$\int \int f(1,3)f(2,3)f(2,4)f(1,4) d(3) d(4) = \left[\int f(1,3)f(2,3) d(3) \right] \left[\int f(2,4)f(1,4) d(4) \right] \quad (115)$$

Der Graph (113) ist der einzige Parallel - Graph in der Entwicklung von $y(1,2)$ bis zum quadratischen Term in ρ .

$$P(1,2) = \frac{1}{2}\rho^2 \left[\text{Graph} \right] + \dots$$

(116)

(iii) Brücken - oder elementare Graphen $B(1,2)$ sind alle Graphen von $y(1,2)$, die weder Serien - noch Parallel - Graphen sind. Mindestens zwei Feldpunkte sind bei diesen Graphen 'verbrückt', d.h. verbunden durch eine Mayer - Funktion f_{ij} . Der einzige Repräsentant von $B(1,2)$ in der Entwicklung von $y(1,2)$ bis zum quadratischen Term in ρ ist

$$B(1,2) = \frac{1}{2}\rho^2 \left[\text{Graph} \right] + \dots$$

(117)

Die Parallel - Graphen $P(1,2)$ in Gl. (79) verschwinden in einer exponentiellen Darstellung der Background - Korrelationsfunktion $y(1,2)$. Aus Gl. (110) definiert man den Exzeß - Term $\Delta W(1,2)$ des Potentials der Durchschnittskraft $W(1,2)$ in Bezug auf das direkte Wechselwirkungspotential $U(1,2)$

$$\Delta W(1,2) = \ln[y(1,2)] = -\beta[W(1,2) - U(1,2)] \quad (118)$$

Das erlaubt die Darstellung von $y(1,2)$ in der Form

$$y(1,2) = \exp[\Delta W(1,2)] = 1 + \Delta W(1,2) + \frac{1}{2}[\Delta W(1,2)]^2 + \dots \quad (119)$$

Ersetzt man $y(1,2)$ durch Gl. (111), erhält man die Graphen - Identität

$$N(1,2) + P(1,2) + B(1,2) = \Delta W(1,2) + \frac{1}{2}[\Delta W(1,2)]^2 + \dots \quad (120)$$

Die Summe aller Graphen - Produkte auf der rechten Seite von Gl. (120) muß offensichtlich gleich der Summe der Parallel - Graphen auf der linken Seite sein. Dann folgt

$$\Delta W(1, 2) = N(1, 2) + B(1, 2) \quad (121)$$

Gl. (121) wird gewöhnlich mit Hilfe des allgemeineren Verbundgraphen- Theorems hergeleitet (Friedman 1985, Hansen und McDonald 1987).

Für die Paarverteilungsfunktion resultiert also die Graphen - oder Cluster - Entwicklung (von engl. Cluster=Traube)

$$g_2(1, 2) = \exp[-\beta U(1, 2)][1 + N(1, 2) + P(1, 2) + B(1, 2)] \quad (122)$$

äquivalent zu

$$g_2(1, 2) = 1 + h(1, 2) = \exp[-\beta U(1, 2) + N(1, 2) + B(1, 2)] \quad (123)$$

oder auch

$$c(1, 2) = [1 + f(1, 2)] \exp[\Delta W(1, 2) + B(1, 2) - \Delta W(1, 2) - 1] \quad (124)$$

Kennt man eine Darstellung der Menge der elementaren Graphen $B(1, 2)$ in Abhängigkeit von der zwischenmolekularen Wechselwirkung $U(1, 2)$, dann bilden die Gleichungen (121) und (124) in Verbindung mit der Ornstein - Zernike Gleichung

$$h(1, 2) - c(1, 2) = N(1, 2) \quad (125)$$

ein System zur Berechnung der unbekanntenen Funktionen $c(1, 2)$ und $h(1, 2)$.

Annahmen über $B(12)$ sind der Start für Approximationslösungen des Problems der Berechnung binärer Verteilungsfunktionen im Ortsraum im Bereich hoher Dichten.

6.5.3 Hypernetted Chain Approximation (HNC)

Setzt man in den Gln. (121), (124) und (125) $B = 0$, so erhält man als eine zweite Beziehung zwischen h, c und U :

$$c(1, 2) = h(1, 2) - \ln(1 + h(1, 2)) - \beta U(1, 2) \quad (126)$$

Einsetzen von Gl. (126) in die OZ-Gleichung (125) liefert eine geschlossene nichtlineare Integralgleichung zur Bestimmung von $h(1,2)$ bei bekanntem zwischenmolekularen Potential. Der Name ergibt sich durch die Strukturen der entstehenden Graphen bei der iterativen Ausführung der Lösung. Sie nehmen die Form hypervernetzter Ketten von Mayerfunktionen an. Man benutzt

$$h = c + N \quad ; \quad c = (1 + f) \exp(N) - N - 1 \quad ; \quad N = c * c + c * c * c + \dots \quad (127)$$

und setzt im ersten Iterationsschritt:

$$N = 0 \quad ; \quad c = f = \exp(-\beta U) - 1 \quad ; \quad h = c \quad (128)$$

Hieraus folgt im zweiten Schritt

$$\mathbf{N} = \mathbf{c} * \mathbf{h} = \mathbf{f} * \mathbf{f} + \mathbf{f} * \mathbf{f} * \mathbf{f} + \dots$$

$$= \text{O} \text{---} \text{O}$$

(129)

und

$$\begin{aligned}
\mathbf{c} &= (\mathbf{1} + \mathbf{f}) \exp(\mathbf{N}) - \mathbf{N} - \mathbf{1} = \\
& \begin{array}{c} \text{f} \\ \circ \text{---} \circ + \circ \text{---} \circ + \circ \text{---} \circ + \\ \text{N} \\ \circ \text{---} \circ + \dots \end{array}
\end{aligned} \tag{130}$$

Man kann die so entstehenden Graphen nicht sukzessive ausrechnen. Die oben angegebene Beschreibung dient deshalb nur der Charakterisierung der Graphenklassen, die durch diese Integralgleichungsapproximation aus der exakten Entwicklung genommen werden. Die numerischen Lösungsverfahren nutzen die Tatsache aus, daß in der OZ- Gleichung zwischen h und c eine Faltnungsrelation besteht, Gl.(100), deren Auflösung mittels der Fouriertransformation Gl. (101) aus der algebraischen Beziehung

$$\rho \hat{h}(k) = \frac{\rho \hat{c}(k)}{1 - \rho \hat{c}(k)} \tag{131}$$

erfolgt. Im Wechsel werden die Gleichungen (126) im r -Raum und die Gleichungen (131) im k -Raum iterativ gelöst, bis die erhaltenen Funktionen sich um weniger als eine vorgegebene Schranke ändern. Die notwendigen Transformationen werden durch Diskretisierung der Vorschrift Gl. (101) und ihres Äquivalents für die Rücktransformation (s. Gl. (4.7)) numerisch durchgeführt. Die HNC-Approximation hat sich vor allem für weitreichende Potentiale (u.a. für Systeme mit Coulomb-Wechselwirkung nicht zu hoher Kopplungsstärke und nicht zu großer Dichte) bewährt. Sie erfüllt die lokale Elektroneutralitätsforderung für diese Potentiale. Es gibt allerdings kein Potential, für das einfache analytische Lösungen dieser Gleichung für die Korrelationsfunktionen existieren. Die HNC Gleichung versagt im Bereich kleiner Dichten und hoher Kopplungsparameter, z.B. beim Auftreten elektrostatischer Ionenassoziation.

6.5.4 Chemisches Potential in HNC - Näherung

Das Chemische Potential ist über einen Aufladeprozess aus der Paarverteilungsfunktion zu erhalten

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln(\rho \Lambda^3) + \frac{\rho}{k_B T} \int_0^1 d\xi \int_0^\infty \frac{\partial U(r, \xi)}{\partial \xi} g(r, \xi) 4\pi r^2 dr \tag{132}$$

Der Aufladeprozess kann in der HNC - Näherung ausgeführt werden. In diesem Falle gilt

$$g(r, \xi) = \exp[-\beta U(r, \xi) + \gamma(r, \xi)] \quad ; \quad \gamma(r, \xi) = h(r, \xi) - c(r, \xi) \tag{133}$$

und die Differentiation von g nach ξ führt auf

$$\frac{\partial g(r, \xi)}{\partial \xi} = \frac{\partial h(r, \xi)}{\partial \xi} = g(r, \xi) \frac{\partial(-\beta U(r, \xi))}{\partial \xi} + g(r, \xi) \frac{\partial(\gamma(r, \xi))}{\partial \xi} \tag{134}$$

Hieraus erhält man

$$\frac{\mu^{ex}}{k_B T} = -\rho \int_0^\infty c(r) 4\pi r^2 dr + \rho \int_0^1 d\xi \int_0^\infty h(r, \xi) \frac{\partial \gamma(r, \xi)}{\partial \xi} 4\pi r^2 dr \tag{135}$$

Das zweite Integral in dieser Gleichung kann man umformen. Die OZ - Gleichung im Aufladestand ξ des Teilchens 1 liefert nämlich

$$\gamma(1, 2; \xi) = \rho \int d^3h(1, 3; \xi)[h(2, 3) - \gamma(2, 3)] \quad (136)$$

mit der Fouriertransformation:

$$\hat{\gamma}(k, \xi) = \rho \hat{h}(k, \xi)(\hat{h}(k) - \hat{\gamma}(k)) \quad (137)$$

Mit dem Parseval'schen Theorem hat man andererseits

$$\rho \int_0^1 d\xi \int_0^\infty h(r, \xi) \frac{\partial \gamma(r, \xi)}{\partial \xi} 4\pi r^2 dr = \rho \int_0^1 d\xi \int_0^\infty \hat{h}(k, \xi) \frac{\partial \hat{\gamma}(k, \xi)}{\partial \xi} 4\pi k^2 dk \quad (138)$$

So kann die ξ - Integration im \vec{k} - Raum ausgeführt werden

$$\rho \int_0^\infty 4\pi k^2 dk \int_0^1 d\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{1}{2} \hat{h}(\xi) \hat{h}(\xi) (\hat{h} - \hat{\gamma}) \right) = \frac{\rho}{2} \int_0^\infty 4\pi r^2 dr h(r) \gamma(r) \quad (139)$$

Die Zusammenfassung ergibt

$$\frac{\mu^{ex}}{k_B T} = 4\pi \rho \int_0^\infty \left(\frac{1}{2} h(r) (h(r) - c(r)) - c(r) \right) r^2 dr \quad (140)$$

Percus-Yevick Approximation (PY)

Eine andere, oft verwendete Integralgleichungsapproximation soll noch abgeleitet werden, die Percus-Yevick-(PY)- Approximation. Man erhält sie, wenn man die Graphenentwicklung der Background-Korrelationsfunktion $y(1, 2)$, gegeben durch Gl. (111), in Gl. (79) einsetzt. Es ist also

$$g_2 = 1 + h = (1 + f)(1 + N + P + B) \quad (141)$$

Die Annahme $P + B = 0$ führt zur PY- Approximation:

$$1 + h = (1 + f)(1 + N) \quad (142)$$

was nach einer Umformung mit der OZ-Gl.(125) auch

$$c(1, 2) = (1 - \exp[\beta U(1, 2)])[1 + h(1, 2)] \quad (143)$$

geschrieben werden kann. Gl.(143) ergibt mit bekanntem $U(1,2)$ in die OZ-Gl.(98) eingesetzt eine weitere nichtlineare Integralgleichung zur Bestimmung von $h(1, 2)$, die PY-Gleichung. Diese Gleichung kann für starre Kugeln auf relativ einfache Weise analytisch gelöst werden, wie zuerst von Wertheim und von Thiele gezeigt wurde (1964). Die analytische Lösung der PY-Gleichung für starre Kugeln und der MSA-Gleichung für geladene starre Kugeln werden in den nächsten Kapiteln durchgeführt.