

2. Statistische Physik

2.1 Formalismus

§1. Eine Flüssigkeit ist ein System bestehend aus viele, miteinander Wechselwirkenden Teilchen (Atome, Moleküle, Kolloide, ...), das typischerweise mit seiner Umgebung Energie und ggf. auch Teilchen austauscht.

Dies legt die Anwendung von Methoden der statistischen Physik nahe.

§2. Falls nur Energie mit einem Wärmebad ausgetauscht wird spricht man von einem geschlossenen System und seine Kopplung an die Umgebung wird als Kanonisch bezeichnet.

Falls Energie mit einem Wärmebad und Teilchen mit einem Teilchenreservoir ausgetauscht werden spricht man von einem offenen System und seine Kopplung an die Umgebung wird als großkanonisch bezeichnet.

Falls weder Energie noch Teilchen mit der Umgebung ausgetauscht werden liegt ein abgeschlossenes System vor, das durch mikrokanonische Kopplung gekennzeichnet ist.

§3. In der klassischen Mechanik wird der Zustand eines einzelnen Teilchens einer einfachen Flüssigkeit durch seine Position $\vec{r} \in \mathcal{V}$ innerhalb des Systemvolumens $\mathcal{V} \subseteq \mathbb{R}^d$ und durch seinen Impuls $\vec{p} \in \mathbb{R}^d$ beschrieben.

Der mechanische Zustand einer einfachen Flüssigkeit mit N Teilchen ist dann durch den Mikrozustand

$$\mathcal{E} = (\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N) \in (\mathcal{U} \times \mathbb{R}^{d})^N \quad (1)$$

gegeben.

§4. Im Fall eines geschlossenen Systems ist die Teilchenzahl N zeitlich konstant, während sie für offene Systeme wegen des möglichen Teilchenaustauschs mit dem Teilchenreservoir variabel ist. Deshalb soll im Folgenden die Teilchenzahl stets als Observable $N(\mathcal{E})$, d.h. als Funktion des Mikrozustands \mathcal{E} betrachtet werden.

§5. In der Klassischen Mechanik wird die zeitliche Entwicklung $\mathcal{E}(t)$ des Mikrozustands z.B. mit Hilfe des Hamilton-Formalismus beschrieben.

Bekanntermaßen sind die Hamilton-Gleichungen Differentialgleichungen 1. Ordnung in der Zeit t , sodass im Prinzip die Spezifikation der Anfangsbedingungen $\mathcal{E}(0)$ genügt, um $\mathcal{E}(t)$ zu bestimmen.

Dies stößt aber für große Teilchenzahlen $N(\mathcal{E}) \gg 1$ auf praktische Schwierigkeiten.

Tatsächlich wird aber zur Beschreibung des Phasenverhaltens und der Struktur einer Flüssigkeit nicht die volle Information in $\mathcal{E}(t)$ benötigt.

Stattdessen genügt es die Verteilung $P(\mathcal{E})$, d.h. das Wahrscheinlichkeitsmaß, für das Vorliegen des Mikrozustands \mathcal{E} zu kennen.

Die Verteilung $P(\mathcal{E})$ heißt in der statistischen Physik Makrozustand.

§6. Standard-Modell einer einfachen Flüssigkeit:

Teilchen mit Masse m im Systemvolumen $\mathcal{V} \subseteq \mathbb{R}^d$ auf die das externe Potential $V(\vec{v})$ wirkt und die untereinander nur paarweise mit Potential $U(\vec{v}_i, \vec{v}_j)$ wechselwirken.

⇒ Hamilton-Funktion

$$H(\mathcal{E}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})} \vec{p}_i^2 + \sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})} V(\vec{v}_i) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^{N(\mathcal{E})} U(\vec{v}_i, \vec{v}_j) \quad (2)$$

§7. In der statistischen Physik wird gezeigt, dass die Verteilung $P(\mathcal{E})$ der Mikrozustände \mathcal{E} durch die Boltzmann-Verteilung mit der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$p(\mathcal{E}) = \begin{cases} \frac{\exp(-\beta H(\mathcal{E}))}{Z} & , \text{kanonische Kopplung} \\ \frac{\exp(\beta \mu N(\mathcal{E}) - \beta H(\mathcal{E}))}{Z} & , \text{großkanonische Kopplung} \end{cases} \quad (3)$$

gegeben ist.

Hierin ist $\beta = \frac{1}{k_B T}$ mit der Boltzmann-Konstanten

$k_B \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ und der Temperatur T des Wärmebads;

μ im Fall der großkanonischen Kopplung ist das chemische Potential, d.h. die Arbeit, die zu leisten ist, um ein Teilchen ins Teilchenreservoir einzufügen.

Die Zustandsfunktion

$$Z = \begin{cases} \text{Tr}_{\mathcal{E}} \exp(-\beta H(\mathcal{E})) & , \text{kanonische Kopplung} \\ \text{Tr}_{\mathcal{E}} \exp(\beta \mu N(\mathcal{E}) - \beta H(\mathcal{E})) & , \text{großkanonische Kopplung} \end{cases} \quad (4)$$

ergibt sich mit dem Spurensymbol

$$T_e = \begin{cases} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{dN} N!} \prod_{i=1}^N \left(\int_{\mathcal{V}} d^d r_i \int_{\mathbb{R}^d} d^d p_i \right) & \text{kanonische Kopplung} \\ 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{dN} N!} \prod_{i=1}^N \left(\int_{\mathcal{V}} d^d r_i \int_{\mathbb{R}^d} d^d p_i \right) & \text{großkanonische Kopplung} \end{cases} \quad (5)$$

§8. Beispiel: Nicht-wechselwirkende Teilchen ($U=0$)

kanonische Kopplung:

$$\begin{aligned} Z_N &= \text{Tr}_e \exp(-\beta H(\mathcal{e})) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{dN} N!} \prod_{i=1}^N \left(\int_{\mathcal{V}} d^d r_i \int_{\mathbb{R}^d} d^d p_i \right) \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 - \beta \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i)\right) \\ &= \prod_{i=1}^N \left(\exp\left(-\frac{\beta \vec{p}_i^2}{2m} - \beta V(\vec{r}_i)\right) \right) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{dN} N!} \prod_{i=1}^N \left(\left(\int_{\mathcal{V}} d^d r_i \exp(-\beta V(\vec{r}_i)) \right) \left(\int_{\mathbb{R}^d} d^d p_i \exp\left(-\frac{\beta \vec{p}_i^2}{2m}\right) \right) \right) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{dN} N!} \left(\left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{d/2} \int_{\mathcal{V}} d^d r \exp(-\beta V(\vec{r})) \right)^N \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{d/2} \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{\Lambda^d} \int_{\mathcal{V}} d^d r \exp(-\beta V(\vec{r})) \right)^N \end{aligned} \quad (6)$$

mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge

$$\Lambda := \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}} \quad (7)$$

Für $T=300\text{K}$ und $m=1\text{u} \approx 1.7 \cdot 10^{-27}\text{kg}$ ist $\Lambda \approx 1\text{\AA}$.

großkanonische Kopplung:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Z} &= 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \exp(\beta \mu N) \mathcal{Z}_N \\
 &= 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{\exp(\beta \mu)}{\Lambda^d} \int d^d r \exp(-\beta V(\vec{r})) \right)^N \\
 &= \exp \left(J \int d^d r \exp(-\beta V(\vec{r})) \right)
 \end{aligned} \tag{8}$$

mit der Fugazität

$$J = \frac{\exp(\beta \mu)}{\Lambda^d} \tag{9}$$

§9. In der statistischen Physik wird gezeigt, dass der Ausdruck $-\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}$ das natürliche thermodynamische Potential ist, d.h.

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln \mathcal{Z}_N \quad \begin{array}{l} \text{freie Energie eines} \\ \text{geschlossenen Systems} \\ \text{(kanonische Kopplung)} \end{array} \tag{10}$$

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z} \quad \begin{array}{l} \text{großkanonisches Potential} \\ \text{eines offenen Systems} \\ \text{(großkanonische Kopplung)} \end{array} \tag{11}$$

§10. Beispiel: Freie nicht-wechselwirkende Teilchen ($V, U=0$)

$$\text{kanonisch: } \mathcal{Z}_N(T, V) \stackrel{G.L.}{=} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^d} \right)^N \tag{12}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow F(T, V, N) &\stackrel{G.L.}{=} -k_B T \left(N \ln \frac{V}{\Lambda^d} - \ln(N!) \right) \\
 &\stackrel{N \gg 1}{\approx} -k_B T \left(N \ln \frac{V}{\Lambda^d} - N(\ln N - 1) \right) \\
 &\quad \text{(Stirling-Formel)} \\
 &= k_B T N \left(\ln \frac{N \Lambda^d}{V} - 1 \right)
 \end{aligned} \tag{13}$$

großkanonisch: $Z = \sum_{\nu} \exp(-\beta \epsilon_{\nu})$ (14)

$$\Rightarrow \Omega(T, \nu, \mu) = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \sum_{\nu} \exp(-\beta \epsilon_{\nu}) \quad (15)$$

Äquivalenz zwischen kanonischer und großkanonischer Beschreibung:

$$-N = \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \stackrel{(15)}{=} - \frac{\sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \exp(-\beta \epsilon_{\nu})}{\sum_{\nu} \exp(-\beta \epsilon_{\nu})} \quad (16)$$

$$\Rightarrow \mu = k_B T \ln \frac{N \sum_{\nu} \exp(-\beta \epsilon_{\nu})}{\sum_{\nu} \epsilon_{\nu}} \quad (17)$$

Legendre-Transformation:

$$\Omega - \mu \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \stackrel{(15)-(17)}{=} -k_B T N + k_B T N \ln \frac{N \sum_{\nu} \exp(-\beta \epsilon_{\nu})}{\sum_{\nu} \epsilon_{\nu}} = F \quad (18)$$

§11. Erwartungswerte eines beliebigen Observablen $A(\epsilon)$:

$$\langle A \rangle := \text{Tr}_{\epsilon} (p(\epsilon) A(\epsilon)) \quad (19)$$

§12. Beispiel: Erwartungswert der Energie $H(\epsilon)$

kanonisch: $\langle H \rangle = \text{Tr}_{\epsilon} (p(\epsilon) H(\epsilon))$

$$= \frac{1}{Z_N} \text{Tr}_{\epsilon} (H(\epsilon) \exp(-\beta H(\epsilon)))$$

$$= \frac{1}{Z_N} \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\text{Tr}_{\epsilon} \exp(-\beta H(\epsilon))}_{= Z_N} \right)$$

$$= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F(T, \nu, N))$$

$$= F + \beta \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta}$$

$$= \frac{\partial \frac{1}{k_B \beta}}{\partial \beta} = - \frac{1}{k_B \beta^2} = - \frac{T}{\beta}$$

$$\langle U \rangle = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \\ = -S \quad (\text{Entropie})$$

$$= (U - TS) - T(-S)$$

$$= U$$

(20)

⇒ Der Erwartungswert der Energie ist die innere Energie.

2.2 Ein- und zweiteilchendichte

§1. Einteilchendichte-Observable:

$$\tilde{g}^{(1)}(\vec{r}, \mathcal{E}) := \sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(\mathcal{E})) \quad (1)$$

↑
Position des i -ten Teilchens
in Mikrozustand \mathcal{E}

Einteilchendichte:

$$g(\vec{r}) := g^{(1)}(\vec{r}) := \langle \tilde{g}^{(1)}(\vec{r}) \rangle = \text{Tr}_{\mathcal{E}} (p(\mathcal{E}) \tilde{g}^{(1)}(\vec{r}, \mathcal{E})) \quad (2)$$

Interpretation: Für ein beliebiges Teilchen $V' \in \mathcal{V}$ ist

$$\int_{V'} d^d r g^{(1)}(\vec{r}) \stackrel{(2)}{=} \text{Tr}_{\mathcal{E}} (p(\mathcal{E}) \int_{V'} d^d r \tilde{g}^{(1)}(\vec{r}, \mathcal{E})) \quad (3)$$

$$= \sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})} \int_{V'} d^d r \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(\mathcal{E}))$$

$$= \sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})} \Theta(\vec{r}_i(\mathcal{E}) \in V')$$

= Anzahl der Teilchen innerhalb
 V' in Mikrozustand \mathcal{E}

der Erwartungswert der Anzahl an Teilchen innerhalb V' .

§2. Zweitteilchendichte - Observable:

$$\tilde{g}^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \mathcal{E}) := \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^{N(\mathcal{E})} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(\mathcal{E})) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(\mathcal{E})) \quad (4)$$

Zweitteilchendichte:

$$g^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) := \langle \tilde{g}^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \rangle = \text{Tr}_{\mathcal{E}}(\rho(\mathcal{E}) \tilde{g}^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \mathcal{E})) \quad (5)$$

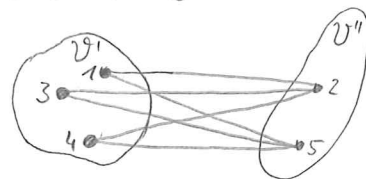
Interpretation: Seien $V', V'' \subseteq V$ mit $V' \cap V'' = \emptyset$. Dann ist

$$\int_{V'} d^d r' \int_{V''} d^d r'' g^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \stackrel{(5)}{=} \text{Tr}_{\mathcal{E}}(\rho(\mathcal{E}) \underbrace{\int_{V'} d^d r' \int_{V''} d^d r'' \tilde{g}^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'', \mathcal{E})}_{(6)}) \quad (6)$$

$$\stackrel{(4)}{=} \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^{N(\mathcal{E})} \int_{V'} d^d r' \int_{V''} d^d r'' \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i(\mathcal{E})) \delta(\vec{r}'' - \vec{r}_j(\mathcal{E}))$$

$$= \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^{N(\mathcal{E})} \Theta(\vec{r}_i(\mathcal{E}) \in V') \Theta(\vec{r}_j(\mathcal{E}) \in V'')$$

= Anzahl der Teilchenpaare mit einem Teilchen innerhalb V' und einem anderen ($i \neq j$) innerhalb V'' im Mikrozustand \mathcal{E}



→ $3 \cdot 2 = 6$ Teilchenpaare

der Erwartungswert des Anzahl der Teilchenpaare mit einem Teilchen innerhalb V' und einem anderen Teilchen innerhalb V'' .

§3. Für weit auseinander liegende Positionen $\vec{r}, \vec{r}' \in V$, d.h. für große Abstände $|\vec{r} - \vec{r}'|$, beeinflusst die Gegenwart von Teilchen bei \vec{r} nicht die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei \vec{r}' , d.h.

$$g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \stackrel{|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty}{\simeq} g^{(1)}(\vec{r}) g^{(1)}(\vec{r}'). \quad (7)$$

Die Abweichung hiervon für kleine Abstände $|\vec{r} - \vec{r}'|$ auf Grund von Korrelationen zwischen den Teilchen wird durch die Paarverteilungsfunktion

$$g(\vec{r}, \vec{r}') := \frac{g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')}{g^{(1)}(\vec{r}) g^{(1)}(\vec{r}')} \quad (8)$$

ausgedrückt.

Für große Abstände in einer Flüssigkeit gilt wegen Gl. (7)

$$g(\vec{r}, \vec{r}') \stackrel{|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty}{\simeq} 1 \quad (9)$$

§4. Zu bestimmen sei die Einteilchendichte $g^{(1)}(\vec{r}|\vec{r}')$ die sich einstellt, wenn eines der Flüssigkeitsteilchen an der Position \vec{r}' fixiert ist.

Die Hamilton-Funktion $H(\mathcal{E})$ der beweglichen Teilchen im Mikrozustand \mathcal{E} lautet:

$$\begin{aligned} H^{\vec{r}'}(\mathcal{E}) &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})} \vec{p}_i^2 + \sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})} (V(\vec{r}_i) + U(\vec{r}_i, \vec{r}')) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^{N(\mathcal{E})} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \\ &\stackrel{\substack{\vec{r}_{N(\mathcal{E})+1} = \vec{r}' \\ \vec{p}_{N(\mathcal{E})+1} = \vec{0}}}{=} \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})+1} \vec{p}_i^2 + \sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})+1} V(\vec{r}_i) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^{N(\mathcal{E})+1} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) - V(\vec{r}') \\ &= H(\mathcal{E}, \vec{r}', \vec{0}) - V(\vec{r}'). \end{aligned} \quad (10)$$

Der Mikrozustand $\mathcal{E}, \vec{r}', \vec{0}$ entsteht aus \mathcal{E} durch Hinzunahme eines weiteren Teilchens am Ort \vec{r}' mit Impuls $\vec{0}$.

Die großkanonische Zustandsumme für $H^{\vec{r}}(\mathcal{V})$ ist

$$Z^{\vec{r}} = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{J^N}{N!} \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_1 \dots \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_N \exp(-\beta H_{\text{pot}}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N))$$

$$\stackrel{\text{Gr. (10)}}{=} 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{J^N}{N!} \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_1 \dots \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_N \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_{N+1} \delta(\vec{r}_{N+1} - \vec{r}') \exp(-\beta H_{\text{pot}}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1})) \exp(\beta V(\vec{r}'))$$

$$= \left(\sum_{N=0}^{\infty} \frac{J^N}{N!} \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_1 \dots \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_{N+1} \delta(\vec{r}_{N+1} - \vec{r}') \exp(-\beta H_{\text{pot}}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})) \right) \exp(\beta V(\vec{r}'))$$

$$= \left(\sum_{N=0}^{\infty} \frac{J^N}{N!} \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_1 \dots \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_{N+1} \underbrace{\frac{1}{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} \delta(\vec{r}'_j - \vec{r}')}_{\tilde{g}^{(1)}(\vec{r}')} \exp(-\beta H_{\text{pot}}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})) \right) \exp(\beta V(\vec{r}'))$$

$$= \frac{\exp(\beta V(\vec{r}'))}{J} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{J^{N+1}}{(N+1)!} \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_1 \dots \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_{N+1} \tilde{g}^{(1)}(\vec{r}') \exp(-\beta H_{\text{pot}}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}))$$

$$= \frac{\exp(\beta V(\vec{r}'))}{J} Z \tilde{g}^{(1)}(\vec{r}') \quad (11)$$

Damit ergibt sich die Einpartikeldichte $g^{(1)}(\vec{r}|\vec{r}')$ um ein bei \vec{r}' fixiertes Teilchen:

$$g^{(1)}(\vec{r}|\vec{r}') = \frac{1}{Z^{\vec{r}'}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{J^N}{N!} \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_1 \dots \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_N \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \exp(-\beta H_{\text{pot}}^{\vec{r}'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N))$$

$$\stackrel{\text{Gr. (10)}}{=} \frac{1}{Z^{\vec{r}'}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{J^N}{N!} \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_1 \dots \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_N \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_{N+1} \delta(\vec{r}_{N+1} - \vec{r}') \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \exp(-\beta H_{\text{pot}}^{\vec{r}'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1})) \exp(\beta V(\vec{r}'))$$

$$= \frac{1}{Z^{\vec{r}'}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{J^N}{N!} \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_1 \dots \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_{N+1} \underbrace{\frac{1}{N+1} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N+1} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j)}_{\tilde{g}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')} \exp(-\beta H_{\text{pot}}^{\vec{r}'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})) \exp(\beta V(\vec{r}'))$$

$$= \frac{\exp(\beta V(\vec{r}'))}{J Z^{\vec{r}'}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{J^{N+1}}{(N+1)!} \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_1 \dots \int_{\mathcal{V}} d^d \vec{r}_{N+1} \tilde{g}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \exp(-\beta H_{\text{pot}}^{\vec{r}'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}))$$

$$= \frac{\exp(\beta V(\vec{r}'))}{J Z^{\vec{r}'}} Z \tilde{g}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$$

$$\stackrel{\text{Gr. (11)}}{=} \frac{g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')}{g^{(1)}(\vec{r}')} \quad (12)$$

Demnach ist die Paarverteilungsfunktion nach Gl. (8)

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{g^{(n)}(\vec{r} | \vec{r}')}{g^{(n)}(\vec{r})} \quad (13)$$

Sie lässt sich also schreiben als das Verhältnis der Einpartikeldichten mit und ohne fixiertem Teilchen bei \vec{r}' .

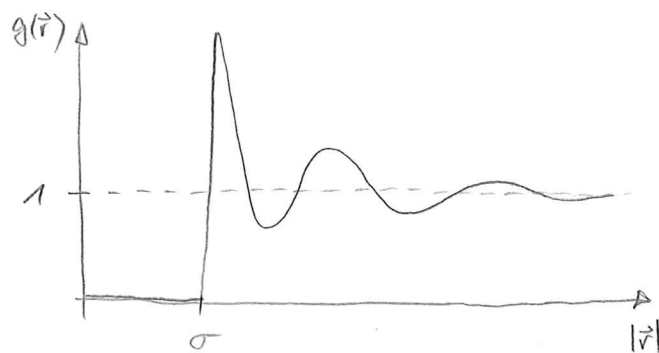
Demnach beschreibt $g(\vec{r}, \vec{r}')$ den Einfluss eines Teilchens bei \vec{r}' auf die Wahrscheinlichkeit, bei \vec{r} ein Teilchen zu finden.

Das Fehlen von langreichweitiger Ordnung (Gl. (9)) drückt sich durch

$$g^{(n)}(\vec{r} | \vec{r}') \stackrel{|\vec{r}-\vec{r}'| \rightarrow \infty}{\simeq} g^{(n)}(\vec{r}) \quad (14)$$

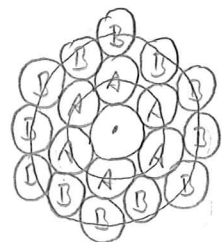
aus, d.h. die Einpartikeldichte bei \vec{r} ist unabhängig von der Gegenwart eines weit entfernten Teilchens bei \vec{r}' , $|\vec{r}-\vec{r}'| \rightarrow \infty$.

§5. Beispiel: Harte Kugeln



↑ ↑ ↑
1. Schicht 2. Schicht 3. Schicht

→ zunehmend diffus
⇒ keine langreichweitige Korrelation



σ : Kugeldurchmesser

2.3 Suszeptibilitäten und Korrelationsfunktionen

§1. Fragestellung: Die Länge des Erwartungswert einer Observable (z.B. $H(\mathcal{e}), N(\mathcal{e}), \tilde{S}(\vec{r}, \mathcal{e}), \dots$) von den thermodynamischen Feldern ($\beta, \mu, V(\vec{r}), \dots$) ab?

§2. Beispiele:

(a) kanonisch:
$$Z_N \stackrel{G.(1.1.4)}{=} \frac{1}{\mathcal{e}} \text{Tr}_V \exp(-\beta H(\mathcal{e})) \quad (1)$$

$$\Rightarrow \langle H \rangle = \frac{1}{Z_N} \text{Tr}_{\mathcal{e}} (H(\mathcal{e}) \exp(-\beta H(\mathcal{e}))) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \quad (2)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right) = \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)^2 - \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2}$$

$$= \langle H \rangle^2 - \langle H^2 \rangle = -\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle \quad (3)$$

Varianz = Autokorrelationsfunktion

Wegen $\langle H \rangle = U \stackrel{G.(1.1.2)}{}$ ist

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = \frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial \frac{1}{k_B \beta}}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B \beta^2} \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{k_B \beta^2} C_V \quad (4)$$

isochore
Wärmekapazität

$$\Rightarrow C_V = -k_B \beta^2 \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} = k_B \beta^2 \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle \quad (5)$$

(b) großkanonisch:
$$Z = \frac{1}{\mathcal{e}} \text{Tr}_{\mathcal{e}} \exp(\beta \mu N(\mathcal{e}) - \beta H(\mathcal{e})) \quad (6)$$

$$\Rightarrow \langle N \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}_{\mathcal{e}} (N(\mathcal{e}) \exp(\beta \mu N(\mathcal{e}) - \beta H(\mathcal{e}))) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu} \quad (7)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu} \right) = \frac{1}{\beta} \left(-\left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu} \right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2} \right)$$

$$= -\beta \langle N \rangle^2 + \beta \langle N^2 \rangle = \beta \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \quad (8)$$

Varianz = Autokorrelationsfunktion

Wegen $\frac{\partial p}{\partial \mu} = \beta$ ist

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial \mu} = \underbrace{|\Omega| \frac{\partial g}{\partial p}}_{\substack{\text{isotherme} \\ \text{Kompressibilität}}} \beta = |\Omega| \beta^2 \kappa_T \quad (9)$$

$$\Rightarrow \kappa_T = \frac{1}{|\Omega| \beta^2} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{\beta}{|\Omega| \beta^2} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \quad (10)$$

§3. Linear-Response-Theorem:

Gegeben sei ein System mit Hamilton-Funktion $H(\varphi)$ und ein zu einer Observablen $B(\varphi)$ konjugiertes thermodynamisches Feld h , d.h. es gilt $H(\varphi) = H_0(\varphi) - h B(\varphi)$ mit $H_0(\varphi)$ unabhängig von h .

Dann sind die Suszeptibilität $\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial h}$ eines beliebigen Observablen $A(\varphi)$ und die Korrelationsfunktion $\langle (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \rangle$ zueinander proportional:

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial h} = \beta \langle (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \rangle. \quad (11)$$

Beweis: Mit $Z = \text{Tr}_\varphi \exp(-\beta H(\varphi)) \stackrel{G.(1.1.4)}{=} \text{Tr}_\varphi \exp(-\beta H_0(\varphi) + \beta h B(\varphi))$ und $\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}_\varphi (A(\varphi) \exp(-\beta H(\varphi)))$ folgt

$$\frac{1}{Z} \text{Tr}_\varphi (A(\varphi) \exp(-\beta H(\varphi))) \text{ folgt}$$

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h} \frac{1}{Z} \text{Tr}_\varphi (A(\varphi) \exp(-\beta H_0(\varphi) + \beta h B(\varphi)))$$

$$= -\frac{1}{Z^2} \text{Tr}_\varphi (A(\varphi) \exp(-\beta H(\varphi))) \beta \text{Tr}_\varphi (B(\varphi) \exp(-\beta H(\varphi)))$$

$$+ \frac{1}{Z} \beta \text{Tr}_\varphi (A(\varphi) B(\varphi) \exp(-\beta H(\varphi)))$$

$$= -\beta \langle A \rangle \langle B \rangle + \beta \langle AB \rangle$$

$$= \beta \langle (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \rangle \quad (12)$$

□

§4. Einheitschendichte:

$$\begin{aligned}
 H(\mathcal{E}) &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})} \vec{p}_i^2 + \underbrace{\sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})} V(\vec{r}_i)} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^{N(\mathcal{E})} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \\
 &= \int_{\mathcal{V}} d^d r \sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) V(\vec{v}) \\
 &= \int_{\mathcal{V}} d^d r \tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}, \mathcal{E}) V(\vec{v})
 \end{aligned}$$

$$=: H_0(\mathcal{E}) + \int_{\mathcal{V}} d^d r \tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}, \mathcal{E}) V(\vec{v}) \quad (13)$$

⇒ Bei infinitesimaler Änderung von $V(\vec{v})$ um $\delta V(\vec{v})$ ist

$$\begin{aligned}
 &\exp(-\beta H_0(\mathcal{E}) - \beta \int_{\mathcal{V}} d^d r \tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}, \mathcal{E}) (V(\vec{v}) + \delta V(\vec{v}))) \\
 &= \exp(-\beta H_0(\mathcal{E}) - \beta \int_{\mathcal{V}} d^d r \tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}, \mathcal{E}) V(\vec{v})) \left(1 - \beta \int_{\mathcal{V}} d^d r' \tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}', \mathcal{E}) \delta V(\vec{v}') + \mathcal{O}(\delta V^2) \right)
 \end{aligned} \quad (14)$$

⇒ Variation, d.h. Anteil linear in δV

$$\delta \exp(-\beta H(\mathcal{E})) = -\beta \exp(-\beta H(\mathcal{E})) \int_{\mathcal{V}} d^d r' \tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}', \mathcal{E}) \delta V(\vec{v}') \quad (15)$$

⇒ Variation der Einheitschendichte:

$$\begin{aligned}
 \delta \tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}) &= \delta \frac{1}{Z} \frac{T_r}{\mathcal{E}} \left(\tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}, \mathcal{E}) \exp(-\beta H(\mathcal{E})) \right) \\
 &= -\frac{1}{Z^2} \frac{T_r}{\mathcal{E}} \left(\delta \exp(-\beta H(\mathcal{E})) \right) \frac{T_r}{\mathcal{E}} \left(\tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}, \mathcal{E}) \exp(-\beta H(\mathcal{E})) \right) \\
 &\quad + \frac{1}{Z} \frac{T_r}{\mathcal{E}} \left(\tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}, \mathcal{E}) \delta \exp(-\beta H(\mathcal{E})) \right) \\
 &= -\frac{1}{Z^2} \frac{T_r}{\mathcal{E}} \left(-\beta \int_{\mathcal{V}} d^d r' \tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}', \mathcal{E}) \delta V(\vec{v}') \exp(-\beta H(\mathcal{E})) \right) \frac{T_r}{\mathcal{E}} \left(\tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}, \mathcal{E}) \exp(-\beta H(\mathcal{E})) \right) \\
 &\quad + \frac{1}{Z} \frac{T_r}{\mathcal{E}} \left(\tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}, \mathcal{E}) \left(-\beta \int_{\mathcal{V}} d^d r' \tilde{\rho}^{(N)}(\vec{r}', \mathcal{E}) \delta V(\vec{v}') \exp(-\beta H(\mathcal{E})) \right) \right)
 \end{aligned}$$

$$\delta g^{(n)}(\vec{r}) = -\beta \int_V d^d r' \delta V(\vec{r}') \left(\langle \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}) \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}') \rangle - \underbrace{\langle \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}) \rangle}_{= g^{(n)}(\vec{r})} \underbrace{\langle \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}') \rangle}_{= g^{(n)}(\vec{r}')} \right)$$

$$= -\beta \int_V d^d r' \delta V(\vec{r}') \langle (\tilde{g}^{(n)}(\vec{r}) - g^{(n)}(\vec{r})) (\tilde{g}^{(n)}(\vec{r}') - g^{(n)}(\vec{r}')) \rangle$$

$$= -\beta \int_V d^d r' G(\vec{r}, \vec{r}') \delta V(\vec{r}') \quad \text{Yvon-Gleichung (16)}$$

Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') := \langle (\tilde{g}^{(n)}(\vec{r}) - g^{(n)}(\vec{r})) (\tilde{g}^{(n)}(\vec{r}') - g^{(n)}(\vec{r}')) \rangle$$

$$= \langle \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}) \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}') \rangle - g^{(n)}(\vec{r}) g^{(n)}(\vec{r}')$$

$$= \frac{1}{Z} \text{Tr} \left(\sum_{i,j=1}^{N(\varphi)} \delta(\vec{r}-\vec{r}_i) \delta(\vec{r}'-\vec{r}_j) e^{\beta \psi(\varphi)} \right)$$

$$= \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N(\varphi)} \delta(\vec{r}-\vec{r}_i) \delta(\vec{r}'-\vec{r}_j) + \sum_{i=1}^{N(\varphi)} \delta(\vec{r}-\vec{r}_i) \delta(\vec{r}'-\vec{r}_i) \\ = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \delta(\vec{r}-\vec{r}_i)$$

$$= \tilde{g}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \varphi) + \delta(\vec{r}-\vec{r}') \tilde{g}^{(1)}(\vec{r}, \varphi)$$

$$= g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') + \delta(\vec{r}-\vec{r}') g^{(1)}(\vec{r})$$

$$= g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') - g^{(1)}(\vec{r}) g^{(1)}(\vec{r}') + \delta(\vec{r}-\vec{r}') g^{(1)}(\vec{r})$$

$$= g^{(1)}(\vec{r}) g^{(1)}(\vec{r}') \left(g(\vec{r}, \vec{r}') - 1 \right) + \delta(\vec{r}-\vec{r}') g^{(1)}(\vec{r}) \quad (17)$$

$$=: h(\vec{r}, \vec{r}') \quad \text{Paarkorrelationsfunktion}$$

⇒ Änderungen der Einpartikeldichte $g^{(1)}(\vec{r})$ bei \vec{r} auf Grund von Änderungen des externen Potentials $V(\vec{r}')$ bei \vec{r}' sind gegeben durch die Suszeptibilität

$$\frac{\delta g^{(1)}(\vec{r})}{\delta V(\vec{r}')} = -\beta G(\vec{r}, \vec{r}'),$$

(18)

die proportional zur Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion $G(\vec{r}, \vec{r}')$ ist.
Diese hängt über die Paarkorrelationsfunktion h , und damit über
die Paarverteilungsfunktion mit der Struktur der Flüssigkeit
zusammen.

Das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung, d.h. kleine Werte
von $G(\vec{r}, \vec{r}')$ für große Abstände $|\vec{r} - \vec{r}'|$, führt zu einem nur
kurzreichweitigen Einfluss des externen Potentials $V(\vec{r}')$
auf die Einteilchendichte.

Daher zeigen Systeme ohne langreichweitige Ordnung
(Fluide) für große Abstände keinen Scherwiderstand
sondern Fließverhalten.