

• radiale Verteilungsfunktion:

$$g(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = g(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) = g(r)$$

$$\text{mit } g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \int d^3r_3 \dots d^3r_N \rho_N(\underline{r}^N)$$

(6.38)

b) Messung von $g(r)$:

• Methoden:

(i) „Messung“ in Simulationen

(ii) für Kolloidsuspensionen: durch Auswertung von
Mikroskopiebildern

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

• Meßgröße in elastischen Streuexperimenten:

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

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

(6.43)

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = kr \cos\vartheta$$

... statischer Strukturfaktor

[Fouriertransformierte von $g(r)$ bzw $h(r)$]

mit $g(r) \stackrel{(6.35)}{(6.38)} \frac{1}{\rho^2} \langle \sum_{i \neq j} \delta(r_1 - r_i) \delta(r_2 - r_j) \rangle$ (6.44)

s. Übungen
(6.43) $S(k) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle = \langle \left| \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 \rangle \geq 0$

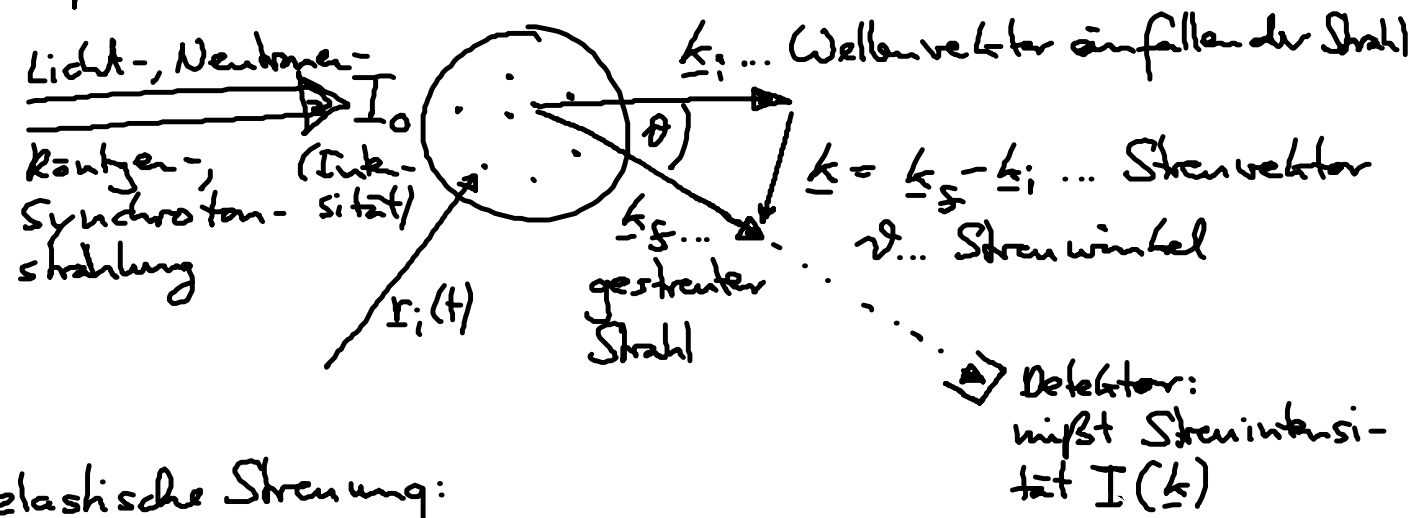
Umkehrung: $g(r) = 1 + \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{S(k)-1}{S} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ (6.45)
 $\stackrel{\text{o.B.}}{=} 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^\infty k dk \sin(kr) [S(k)-1]$

Bemerkungen:

- (i) Messe $S(k)$ für $k=0 \dots \infty \rightarrow g(r)!$
- (ii) $S(k) \rightarrow 1, k \rightarrow \infty$

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

• Streuexperiment



elastische Streuung:

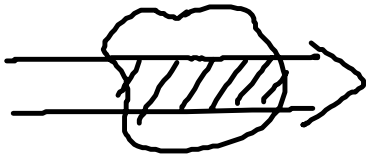
$|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_s| = \frac{2\pi}{\lambda}$

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

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

mittlere Teilchen - Formfaktor:
Zahl im Streuvolumen $\frac{4\pi}{3}$ Streuung am Teilchen

Streuung an Oszillationen in $g(r)$



Bemerkungen:

(i) Auflösung der Strukturen in $g(r)$:

notwendig: $\lambda \sim$ charakt. Abmessungen a $\left[S(k) \neq 0 \text{ für } k \approx \frac{2\pi}{a} \right]$

(1) atmäre Flüssigkeiten: $a \approx 1 \text{ \AA}$

→ Röntgen-, Neutronenstrahlen

(2) Kolloide: $a \approx 10 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$

→ Licht, Kleinwinkel-Neutronstreuung
Synchrotronstrahlung

(ii) Lichtstreuung: $k_{\max} \approx \frac{2\pi}{\lambda} \frac{4\pi}{180^\circ} \rightarrow S(k)$ nicht vollständig messbar

(iii) Bsp: $g(r)$ und $S(q)$ für ladungsstabilisierte Kolloidsuspensionen!

6.5 Thermodynamische Größen

• Ziel: Berechnung thermodynamischer Größe mit Hilfe von $g(r)$

a) Energiegleichung:

• innere Energie? im kanonischen Ensemble

$$U = \langle H \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle + \langle V(\mathbf{r}^N) \rangle$$

$$\rightarrow \boxed{U = \frac{3}{2} N k_B T + \langle V(\mathbf{r}^N) \rangle} \quad (6.48)$$

$\underbrace{\frac{3}{2} N k_B T}_{\text{"idealer Anteil (ideales Gas!)}}$
 $\underbrace{\langle V(\mathbf{r}^N) \rangle}_{\text{"zusätzlicher" (excess) Anteil von Teilchen-Wechselwirkungen}}$

• Berechnung von $\langle V(r^N) \rangle$: reine Paar-WW

$$\langle V(r^N) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle v(r_i - r_j) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3x_1 d^3x_2 \langle \delta(x_1 - r_i) \delta(x_2 - r_j) v(x_1 - x_2) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3x_1 d^3x_2 v(x_1 - x_2) \langle \delta(x_1 - r_i) \delta(x_2 - r_j) \rangle$$

$$\stackrel{(6.35)}{=} \frac{\rho^2}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 v(|x_1 - x_2|) g(|x_1 - x_2|)$$

$$\stackrel{(6.38)}{=} \frac{\rho^2}{2} V \int d^3r g(r) v(r)$$

$$\rho = \frac{N}{V}$$

$$\boxed{\langle V(r^N) \rangle = 2\pi \rho N \int dr r^2 g(r) v(r)} \quad (6.49)$$

NB: $\int g(r) 4\pi r^2 dr \dots$ Teilchen in Kugelschale, die mit einem der N Teilchen bei $r=0$ über $v(r)$ wechselwirken
 Faktor $\frac{1}{2}$: keine Doppelzählung

b) Druckgleichung:

• Druck? über Virialgleichung (5.26a)

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{6} \sum_{i,j} \langle (r_i - r_j) \cdot \frac{\partial v(r_i - r_j)}{\partial (r_i - r_j)} \rangle$$

• Berechne:

$$\begin{aligned} \sum_{i \neq j} \langle (r_i - r_j) \cdot \frac{\partial v(r_i - r_j)}{\partial (r_i - r_j)} \rangle &= \dots \text{Trick wie in a)} \\ &= \rho^2 \int d^3x_1 d^3x_2 g(|x_1 - x_2|) \underbrace{(x_1 - x_2)}_r \cdot \underbrace{\frac{\partial v(x_1 - x_2)}{\partial x_1 - x_2}}_{\frac{\partial v(r)}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial \underline{x}}} = v(r) \\ &= \rho^2 V \int d^3r g(r) r \frac{\partial v}{\partial r} \\ &= 4\pi \rho^2 V \int dr r^3 g(r) \frac{\partial v}{\partial r} \end{aligned}$$

in (5.26a) $\boxed{P = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int dr r^3 g(r) \frac{\partial v}{\partial r}} \quad (6.50)$

Bemerkungen:

(i) repulsives Potential: $\frac{\partial v}{\partial r} < 0 \rightarrow P > \rho k_B T$

(ii) Anwendung auf Flüssigkeit harter Kugeln:

$$v(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2a \\ 0, & r > 2a \end{cases}$$

(6.50) $\xrightarrow{\text{Übungen}}$ $\boxed{\frac{P}{\rho k_B T} = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho (2a)^3 g(2a)} \quad (6.51)$

Wert bei Teilchenkontakt

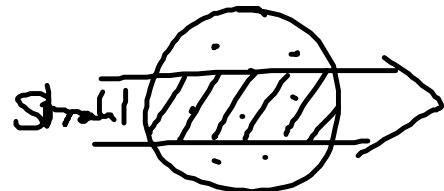
c) Gleichung der Kompressibilität:

• Herleitung:

Normierung von $g(r)$ aus (6.34): $\rho^2 \int d^3r g(r) = \frac{N(N-1)}{V} \quad (6.52)$

Betrachte offenes System: N fluktuiert $\hat{=}$ großkanonisches Ensemble

Bsp: Streuvolumen



also: Ersetze in (6.52)

N, N^2 durch $\langle \dots \rangle$

$$\rho^2 \int d^3r [g(r) - 1] \stackrel{\rho = \frac{\langle N \rangle}{V}}{=} \frac{\langle N(N-1) \rangle}{V} - \frac{\langle N \rangle^2}{V}$$

$$= \rho \left[\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} - 1 \right]$$

$$\stackrel{(5.35)}{=} \rho k_B T \chi_T$$

isotherme Kompressibilität

Vgl. mit (6.46)

$$S(k \rightarrow 0) = 1 + \rho \int d^3r [g(r) - 1] = \frac{\chi_T}{\chi_T^{id}} = \rho k_B T \chi_T \quad (6.53)$$

Bemerkungen:

(i) χ_T aus $S(k)$ für $k \rightarrow 0$! [Grenzfall lange Wellenlängen]

(ii) ideales Gas: $S(k \rightarrow 0) = 1$

(iii) nahe kritischem Pkt. (vgl. van der Waals Gl. Kap. 6.3 und später)

$$\chi_T \rightarrow \infty \implies S(k \rightarrow 0) \rightarrow \infty$$

(iv) (6.53) gültig für beliebige Teilchen-WW, nicht nur Paar-WW