

• radiale Verteilungsfunktion:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = g(r) \quad (6.38)$$

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

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:

$$S(k) = 1 + \rho \int d^3r [g(r) - 1] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (6.43)$$

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

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

... statischer Strukturfaktor

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

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

s. Übungen
(6.43) $S(k) = \frac{1}{N} \langle \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1)} \rangle = \langle | \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} |^2 \rangle \geq 0$

Umkehrung: $g(r) = 1 + \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{S(k)-1}{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ (6.45)
 $\stackrel{0 \leq k}{=} 1 + \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty k dk \sin(kr) [S(k)-1]$

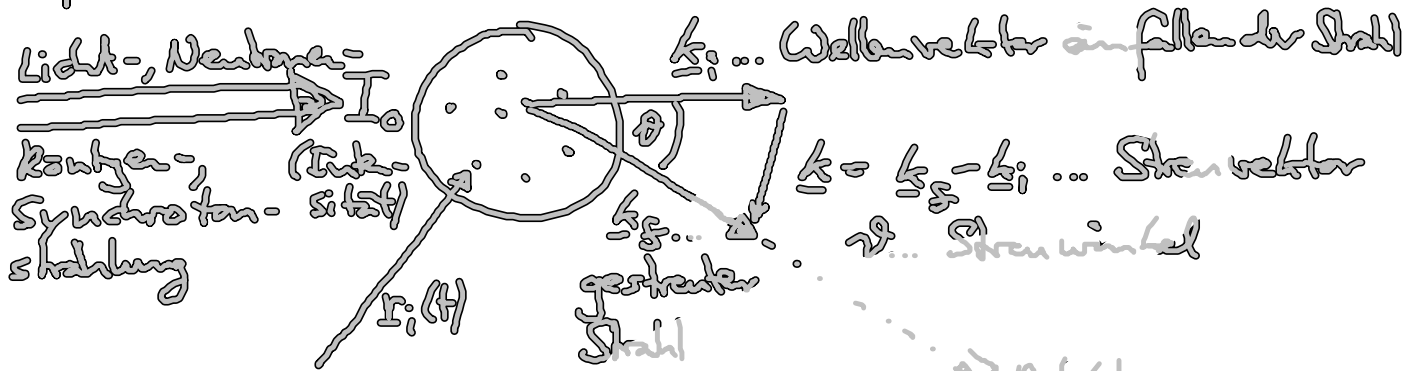
Bemerkungen:

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

(ii) $S(k) \rightarrow 1, k \rightarrow \infty$

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

Streuexperimente



elastische Streuung:

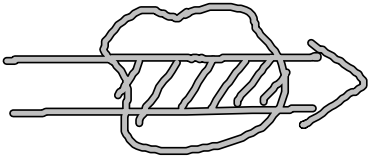
$$|k_i| = |k_s| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

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

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

mittlere Teilchen-Formfaktor:
Zahl im Streu-
volumen \propto Streuung an
Teilchen

Streuung an
Oszillatoren
in $g(r)$



Bemerkungen:

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

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

(1) atomare 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: $k_{\text{max}} \approx \frac{2\pi}{\lambda} \frac{4\pi}{\lambda} \rightarrow S(k)$ 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? in kanonischer Ensemble

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

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

$\underbrace{\quad}_{\text{"idealer" Anteil (ideales Gas!)}}$
 $\underbrace{\quad}_{\text{"zusätzlicher" (excess) Anteil von Teilchen-WW}}$

• Berechnung von $\langle V(\mathbf{r}^N) \rangle$: reine Paar-Wer

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

$$= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3x_1 d^3x_2 \langle \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{r}_j) v(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3x_1 d^3x_2 v(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) \langle \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{r}_j) \rangle$$

$$\stackrel{(6.35)}{=} \frac{\rho^2}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 v(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) \underbrace{g(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)}_r$$

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

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

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

NB: $\int g(r) 4\pi r^2 dr$.. 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)

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{6} \sum_{i \neq j} \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \frac{\partial v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle$$

• Berechnung:

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

in (5.26a)

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

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

Wert bei Teilchenkontakt

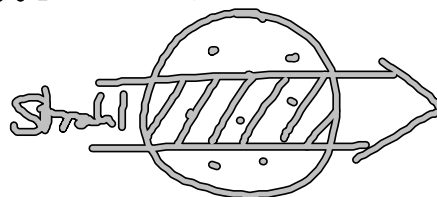
c) Gleichung der Kompressibilität:

• 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: Strahlvolumen



also: Ersetze in (6.52)

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

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

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

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

$$(5.35) \quad = \rho k_B T \chi_T$$

isotherme Kompressibilität

Vgl. mit (6.46)

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

Bemerkungen:

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

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

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

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

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