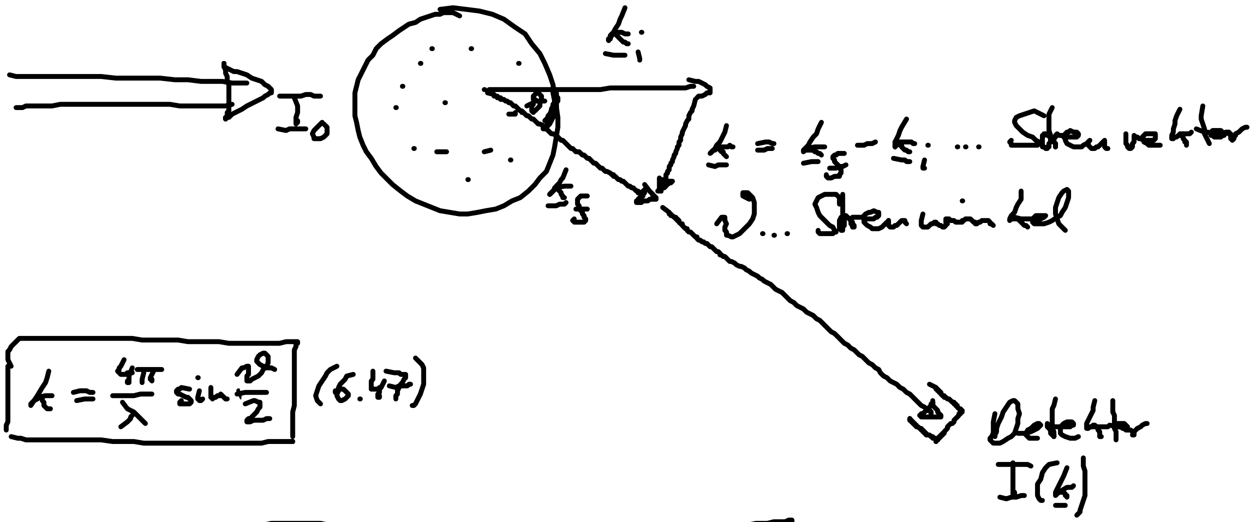
· Streuexperiment:



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

o.B.:

$$\boxed{I(k) \sim \langle N \rangle \, F(k) \quad S(k)} \quad (6.48)$$

$\langle N \rangle$: mittlere Teilchenzahl im Streuvolumen

$F(k)$: Formfaktor Streuung am Teilchen!

$S(k)$: Streuung an Oszillationen in $g(r)$!

Bemerkungen:

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

notwendig: $\lambda \sim$ charakt. Abmessungen

(1) atomare Flüssigkeiten: $a \approx 1$ Å

$\longrightarrow$ Röntgen-, Neutronenstrahlen

(2) Kolloide: $a \simeq 10\,nm - 1\,\mu m$

$\longrightarrow$ Licht, Kleinwinkel-Neutronstreuung

Synchrotronstreuung

(ii) Lichtstreuung: $k_{max} \overset{\vartheta = 180°}{=} \frac{4\pi}{\lambda} \longrightarrow$ S(k) nicht vollständig meßbar

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

6.5 Thermodynamische Größen

- Ziel: Berechnung thermodynamischer Größen mit Hilfe von g(r)

a) Energiegleichung:

- innere Energie? im kanonische Ensemble

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

$$\boxed{U = \underbrace{\frac{3}{2} N k_B T}_{\substack{\text{„idealer"} \\ \text{Anteil} \\ \text{(ideales Gas!)}}} + \underbrace{\langle V(\underline{r}^N) \rangle}_{\substack{\text{zusätzlicher} \\ \text{Anteil} \\ \text{von Teilchen-Ww}}}} \quad (6.48)$$

- Berechnung von $\langle V(\underline{r}^N) \rangle$: reine Paar-Ww

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

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

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

$$\overset{(6.35)}{\underset{(6.38)}{=}} \frac{\varrho^2}{2} \int d^3x_1\, d^3x_2\; v(\underbrace{|\underline{x}_1-\underline{x}_2|}_{r})\; g(\underbrace{|\underline{x}_1-\underline{x}_2|}_{r})$$

$$= \frac{\varrho^2}{2} V \int d^3r\; g(r)\, v(r)$$

$$\xrightarrow[d^3r = r^2 dr\, d\Omega]{\varrho = \frac{N}{V}} \boxed{\langle V(\underline{r}^N)\rangle = 2\pi \varrho N \int dr\, r^2 g(r)\, v(r)} \quad (6.49)$$

NB: $\varrho\, g(r)\, 4\pi r^2 dr$ ... 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 Virialgl. (5.26a)

$$PV = N k_B T - \frac{1}{6} \sum_{ij} \left\langle (\underline{r}_i - \underline{r}_j) \cdot \frac{\partial v(\underline{r}_i - \underline{r}_j)}{\partial(\underline{r}_i - \underline{r}_j)} \right\rangle$$

- Berechne:

$$\sum_{i\neq j} \left\langle (\underline{r}_i - \underline{r}_j) \cdot \frac{\partial v(\underline{r}_i - \underline{r}_j)}{\partial(\underline{r}_i - \underline{r}_j)} \right\rangle \quad \ldots \text{ Trick wie in a)}$$

$$= \varrho^2 \int d^3x_1\, d^3x_2\; g(|\underline{x}_1 - \underline{x}_2|)\; \underbrace{(\underline{x}_1 - \underline{x}_2)}_{\underline{r}} \cdot \underbrace{\frac{\partial v(\underline{x}_1 - \underline{x}_2)}{\partial\, \underline{x}_1 - \underline{x}_2}}_{\frac{\partial v(r)}{\partial r} \underbrace{\frac{\underline{r}}{r}}_{\underline{\nabla} r}}$$

$$= \varrho^2 V \int d^3r\; g(r)\, r \frac{\partial v}{\partial r}$$

$$= 4\pi \varrho^2 V \int dr\, r^3 g(r) \frac{\partial v}{\partial r}$$

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

Bemerkungen:

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

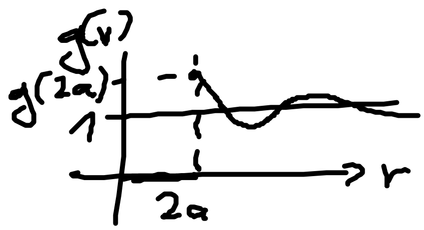
(ii) Anwendung auf Flüssigkeit harter Kugeln:

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

(6.50) Übung $\longrightarrow$

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

Wert bei Teilchenkontakt!



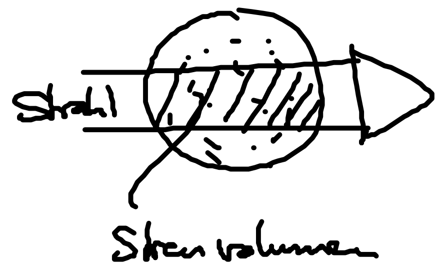
c) Gleichung der Kompressibilität:

• Herleitung:

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

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

Bsp: Streuvolumen



also: Ersetze in (6.52) N, N^2 durch $\langle \dots \rangle$:

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

$$\rho = \frac{\langle N\rangle}{V} \longrightarrow = \rho \frac{\langle N^2 - N\rangle}{\langle N\rangle} - \frac{\langle N\rangle^2}{\langle N\rangle}$$

$$= \rho \left[\underbrace{\frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{\langle N\rangle}}_{\underset{(5.36)}{=} \rho k_B T \chi_T} - 1 \right]$$

Vgl. mit (6.46):

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

Bemerkungen:

(i) χ_T aus $S(k)$ für $k \to 0$! (Grenzfall langer Wellenlängen)

(ii) ideales Gas: $S(k \to 0) = 1$ ✓

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

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

(iv) (6.53) gültig für beliebige Teilchen-WW
<u>nicht</u> nur Paar-WW

6.6 <u>Die Ornstein-Zernicke (OZ)-Gleichung</u>

• notwendig: Methode um $g(r)$ bzw $h(r)$ zu berechnen

$\longrightarrow$ OZ-Gleichung [von Ornstein & Zernicke (1914) zur Beschreibung von kritischer Opaleszenz]

verwendet: <u>direkte</u> Korrelationsfunktion $c(r)$

a) <u>OZ-Gleichung und direkte Korrelationen</u>

• homogene und istrope Flüssigkeit:

$$\boxed{h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int d^3r_3 \, c(r_{13}) \, h(r_{32})} \quad (6.54)$$

$[h = g - 1]$ ... Gl. für totale Korrelationsfunktion $h(r) = g(r) - 1$