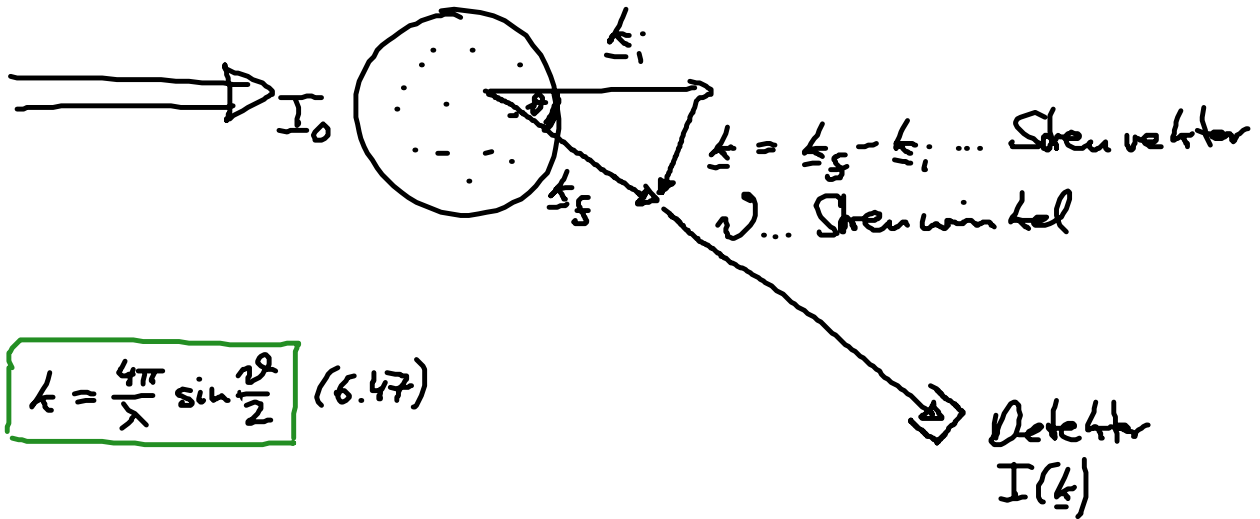


• Streuexperiment:



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

o.B.:

$$I(k) \sim \langle N \rangle F(k) S(k) \quad (6.48)$$

mittlere Teilchen-
zahl im Streu-
volumen

Formfaktor
Streuung am
Teilchen!

Streuung an
Oszillationen
in $g(r)$!

Bemerkungen:

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

notwendig: $\lambda \sim$ charakt. Abmessungen

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

→ Röntgen-, Neutronenstrahlen

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

→ Licht, Kleinwinkel-Neutronstreuung

Synchrotronstreuung

(ii) Lichtstreuung: $k_{\text{max}} \stackrel{\nu=1}{=} \frac{4\pi}{\lambda} \rightarrow S(k)$ 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 kanonischen Ensemble

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
 & \stackrel{(6.35)}{(6.38)} \frac{\rho^2}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 v(\underbrace{|x_1 - x_2|}_r) g(\underbrace{|x_1 - x_2|}_r) \\
 & = \frac{\rho^2}{2} V \int d^3r g(r) v(r)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\rho = \frac{N}{V}}{d^3r = r^2 dr d\Omega} \rightarrow \boxed{\langle V(r^N) \rangle = 2\pi \rho N \int dr r^2 g(r) v(r)} \quad (6.49)
 \end{aligned}$$

NB: $\rho g(r) 4\pi r^2 dr \dots$ Teilchen in Kugelschale, die mit einander N Teilchen bei $r=0$ über $v(r)$ wechselwirken

Faktor $\frac{1}{2}$: keine Doppelzählung

b) Druckgleichung:

• Druck? über Virialgl. (5.26a)

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

• Berechnung:

$$\sum_{i \neq j} \langle (r_i - r_j) \cdot \frac{\partial v(r_i - r_j)}{\partial (r_i - r_j)} \rangle \dots \text{Trick wie in a)}$$

$$= \rho^2 \int d^3x_1 d^3x_2 g(|x_1 - x_2|) \underbrace{(x_1 - x_2)}_r \cdot \underbrace{\frac{\partial v(x_1 - x_2)}{\partial (x_1 - x_2)}}_{\frac{\partial v(r)}{\partial r} \frac{r}{r}}$$

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

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

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

Bemerkungen:

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

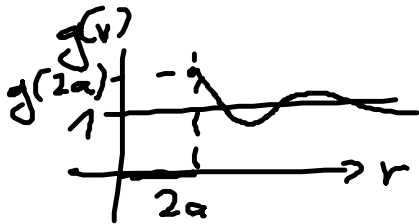
(ii) Anwendung auf Flüssigkeit harter Kugeln:

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

(6.50) Übung

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

Wert bei
Teilchenkontakt!



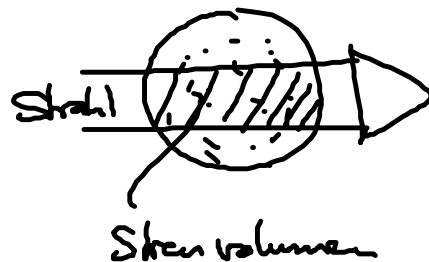
c) Gleichung der Kompressibilität:

Herleitung:

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

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

Bsp: Stabvolumen



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

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

$$\int d^3r = \frac{\langle N \rangle}{V} \Rightarrow \int d^3r \frac{\langle N^2 - N \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{\langle N^2 - N \rangle}{\langle N \rangle} - \frac{\langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

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

$$\stackrel{(5.36)}{=} \rho k_B T \chi_T$$

Vgl. mit (6.46):

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

Bemerkung:

(i) χ_T aus $S(k)$ für $k \rightarrow 0$! (Grenzfall lange Wellenlänge)

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

(iii) nahe kritische Pkt.

(vgl. von der Waals Gl. Kap. 6.3)

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

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



6.6 Die Ornstein-Zerniche (OZ)-Gleichung

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

→ OZ-Gleichung [von Ornstein & Zerniche (1914) zur Berechnung von kritischer Opaleszenz]

verwendet: direkte Korrelationsfunktion $c(r)$

a) OZ-Gleichung und direkte Korrelationen

• homogene und isotrope Flüssigkeit:

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

[$h = g - 1$]

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