

aus letzter Vorlesung:

$$g(r) := e^{-\beta \omega(r)} \quad \text{mit } \omega(r_{12}) = -k_B T \ln g(r_{12})$$

$$\stackrel{N \gg 1}{=} -k_B T \left[ \ln \int_1^S d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta V_N(r^N)} + \ln \frac{V^2}{N! \Omega_0} \right]$$

$$\omega(r_{12}) = V(r_{12}) + \mathcal{J}(p)$$

• Beispiele: (1) G. Nägele, *Theories of Fluid Microstructures*

(2) Hansen, McDonald

- (i)  $g(r)$  für „weiche“ Paarpotentiale [folien.]
- (ii)  $g(r)$  für harte-Kugel-Dispersion
- (iii)  $g(r)$  für flüssiges Argon
- (iv)  $g(r)$  für Lennard-Jones-System

### b) Messungen von $g(r)$

• Methoden

(i) „Messungen“ in Simulationen [Monte-Carlo-Simulationen]

(ii) für Kolloidsuspensionen: durch Auswertung von Mikroskopiebildern

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

• Meßgröße in elastischen Streuexperimenten:

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

$$\left( \begin{array}{l} \text{wicht.} \\ \text{integr.} \end{array} \right) = 1 + 4\pi \rho \int_0^\infty r^2 \underbrace{(g(r) - 1)}_{h(r)} \frac{\sin kr}{kr} dr$$

↳ totale Paar-Korrelations-Fkt.

... statistischer Strukturfaktor

mit  $g(\vec{r}_{ij}) = \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_j) \right\rangle$  (6.37)

übungen  $\rightarrow$   $S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle = \left\langle \left| \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \right|^2 \right\rangle \geq 0$  (6.44)

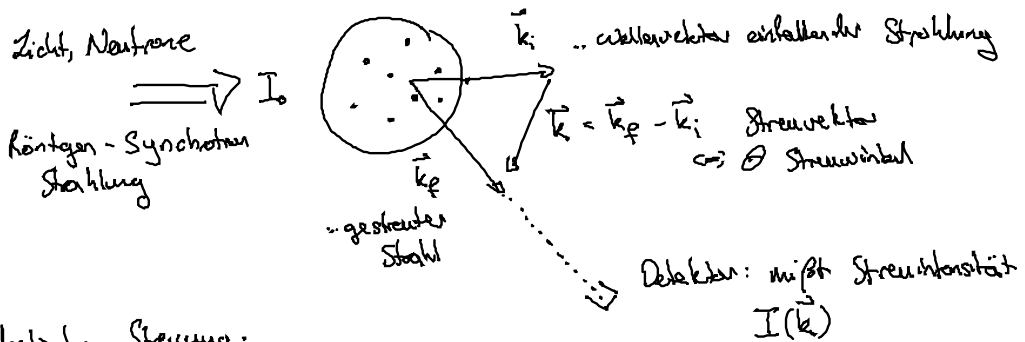
$g(r) = 1 + \int \frac{S(\vec{k}) - 1}{\rho} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}$  (6.45)

$= 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^\infty k \sin(kr) [S(k) - 1] dk$

Bemerkungen:

- (i) Messung  $S(k)$  für  $k \rightarrow 0 \dots \infty \rightarrow g(r)$
- (ii)  $S(k) \rightarrow 1, k \rightarrow \infty$  [mittelt alle Strukturen in  $h(r)$  raus (für  $k$  groß)]
- (iii)  $S(k \rightarrow 0) = 1 + \rho \int (g(\vec{r}) - 1) d^3r$  (6.46)

• Streuexperiment:



elastische Streuung:

$|k_i| = |k_f| = \frac{2\pi}{\lambda}$  [Stahl verliert keine Energie]

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

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

mittlere Teilchenzahl im Streuvolumen [bestimmt durch Strahlenschnitt]

Formfaktor Streuung am Teilchen

Streuungen an den Oszillationen in  $g(r)$

Bemerkungen:

(i) Auflösung der Struktur in  $g(r)$ : Abhängigkeit  $\lambda \sim$  charakter. Abmessung

(1) atomare Flüssigkeiten:  $a \approx 1 \text{ \AA}$   
 $\rightarrow$  Röntgen; Neutronenstreuung

(2) kolloidale Flüssigkeiten:  $a \approx 10 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$   
 $\rightarrow$  Licht, Kleinwinkel-Neutronenstreuung  
 Synchrotronstrahlung

(ii) Lichtstreuung:  $k_{\text{max}} \stackrel{\theta=180^\circ}{=} \frac{4\pi}{\lambda} \rightarrow$   $S(k)$  nicht vollständig meßbar

(iii) Bsp.  $g(r)$  und  $S(k)$  für ladungsneutralisierte Kolloid Suspensionen [Folie]

## 6.5 Thermodynamische Größen

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

a) Energiegleichung:

• innere Energie? im kanonischen Ensemble

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

$$\rightarrow U = \underbrace{\frac{3}{2} N k_B T}_{\text{"idealer" Anteil}} + \underbrace{\langle V(\vec{r}^N) \rangle}_{\text{Zusätzlicher Anteil von Teilchen } \omega \rightarrow \omega}$$
(6.49)

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

$$\begin{aligned} \langle V(\vec{r}^N) \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3x_1 d^3x_2 \langle \delta(x_1 - r_i) \delta(x_2 - r_j) v(x_1 - x_2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3x_1 d^3x_2 v(x_1 - x_2) \langle \delta(x_1 - r_i) \delta(x_2 - r_j) \rangle \\ &\stackrel{(6.35)}{=} \frac{\rho^2}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 v(\underbrace{|x_1 - x_2|}_r) g(\underbrace{|x_1 - x_2|}_r) \end{aligned}$$

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

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

$$d^3r = r^2 dr d\Omega$$

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

b) Drukgleichung

über Virialgleichung (6.26a)

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

• Berechnung:  $\sum_{i,j} \langle (r_i - r_j) \cdot \frac{\partial V(r_i - r_j)}{\partial (r_i - r_j)} \rangle = \dots$  Trick wie in (a)

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

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

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

in (6.26a)  $\rightarrow \boxed{P = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int r^3 g(r) \frac{\partial v}{\partial r} dr} \quad (6.50)$