

(5) Kleine Dichten:

$$g(r) = e^{-\beta v(r)} + \mathcal{O}(\rho) \quad (6.41)$$

NB: für  $\rho \rightarrow 0$  :  $g(r)$  bestimmt nur durch direkte  
w.w. ( $v(r)$ ) zwischen 2 Teilchen

$\rho \neq 0$  : effektive w.w. von 1 und 2  
vermittelt durch andere Teilchen [ $\approx \mathcal{O}(\rho)$ ]

Beweis:

immer geht  $g(r) := e^{-\beta w(r)}$  [richtige Verhalten  
für  $\rho \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$ ]

mit  $w(r) = -k_B T \ln g(r)$

$$\stackrel{N \gg 1}{=} -k_B T \left[ \ln \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} + \ln \frac{V^2}{N! Q_N} \right] \quad (6.42)$$

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \frac{e^{-\beta V_N}}{N! Q_N} \dots \text{potential der mittleren Kraft = direkten und indirekten w.w.}$$

mittlere Kraft auf Teilchen 1

$$\nabla_1 w(r_{12}) = -\nabla_1 k_B T \ln g(r_{12})$$

$$= -k_B T \frac{\nabla_1 g(r_{12})}{g(r_{12})}$$

$$\Rightarrow \nabla_1 g(r_{12}) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \underbrace{(-\beta \nabla_1 V_N)}_{V_N = \frac{1}{2} \sum_{ij} v(r_{ij})} \frac{e^{-\beta V_N}}{Q_N N!}$$

$$\nabla_1 V_N = \frac{1}{2} \nabla_1 \sum_k v(r_{1k}) + \frac{1}{2} \nabla_1 \sum_{\substack{i>1 \\ j>1}} v(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_k \nabla_1 v(r_{1k})$$

$$\Rightarrow \Gamma_1 = -\beta \nabla_1 v(r_{12}) \underbrace{\int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta V_N}}_{\substack{N! Q_N \\ N(N-1) g(r_{12})}} - \beta \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \nabla v(r_{13}) e^{-\beta V_N} - \beta \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \nabla_1 v(r_{14}) e^{-\beta V_N} \left. \vphantom{\int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N} \right\} \begin{array}{l} N-2 \\ \text{viele} \\ \text{gleich} \\ \text{mt.} \end{array}$$

$$\int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \nabla_1 v(r_{13}) e^{-\beta V_N} = \int d\mathbf{r}_3 \nabla_1 v(r_{13}) \underbrace{\int d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta V_N}}_{\substack{\text{3-Teilchen Dichte} \\ \frac{\rho^2}{N(N-1)(N-2)} g^{(3)}(r_1, r_2, r_3)}}$$

$$\Rightarrow \Gamma_1 = -\frac{\rho^2}{N(N-1)} Q_N N! g(r_{12}) - \frac{\rho^2 N! Q_N}{N(N-1)(N-2)} \int \nabla_1 v(r_{13}) g^{(3)}(r_1, r_2, r_3) d\mathbf{r}_3$$

$$\Rightarrow \nabla g(r_{12}) = -\beta \nabla_1 v(r_{12}) g(r_{12}) - \rho \beta \int d\mathbf{r}_3 \nabla_1 v(r_{13}) g^{(3)}(r_1, r_2, r_3)$$

$$\Rightarrow \nabla_1 w(r_{12}) = -k_B T \frac{\nabla_1 g(r_{12})}{g(r_{12})} = \nabla_1 v(r_{12}) + \rho \int d\mathbf{r}_3 \nabla v(r_{13}) \frac{g^{(3)}(r_1, r_2, r_3)}{g(r_{12})}$$

$$\rightarrow w(r_{13}) = v(r_{12}) + \mathcal{O}(\rho)$$

indirekte Kraft von Teilchen 3 gerichtet mit wahrsch. dichte für ort  $\mathbf{r}_3$

- Beispiele: aus: (1) G. Nägele *Theories of Fluid Microstructures*  
(2) Hansen, McDonald

(i)  $g(r)$  für „weiche“ Paarpotentiale  
↳ kein „hard core“

(ii)  $g(r)$  für Harde-Kugel-Dispersion

(iii)  $g(r)$  für flüssiges Argon [Morse & McDonald]

(iv)  $g(r)$  für Lennard-Jones-System

## 6) Messung von $g(r)$

- Methoden:
  - (i) „Messungen“ in Simulationen [Monte-Carlo-Simulationen]
  - (ii) für Kolloidsuspensionen: Microscopie-Bilder
  - (iii) Streuexperimente: Neutronen, Licht, ...

• Meßgröße in elastischen Streuexp:

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

o.B.  $\rightarrow$   $1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 dr [g(r) - 1] \frac{\sin kr}{kr}$  (6.43)

initial -int.  $\rightarrow$   $h(r)$

... statische Strukturfaktor

mit  $g(r) \stackrel{(6.36)}{=} \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_{i \neq j} S(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) S(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_i) \right\rangle$

(6.44)

s. Übung

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

Umkehrung:

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

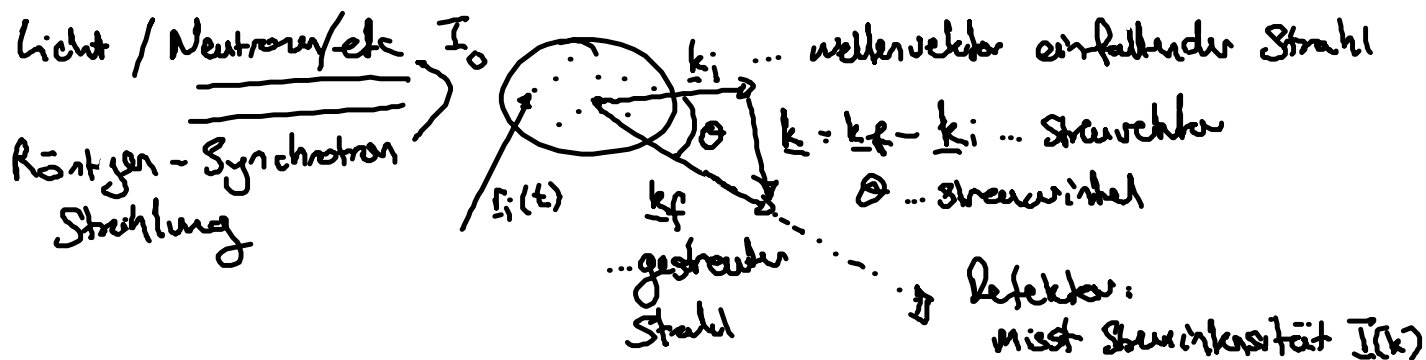
$$\stackrel{\text{O.B.}}{=} 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^\infty k dk \sin(kr) [S(k)-1]$$

Bemerkungen:

- (i) Messung  $S(k)$  für  $k=0 \dots \infty \rightarrow g(r)$
- (ii)  $S(k) \rightarrow 1$ ,  $k \rightarrow \infty$  [  $\sin(kr)$  mittelt alle Strukturen in  $k(r)$  raus ]

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

• Streuexperiment.



elastische Streuung:

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

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

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

mittlere Teilchenzahl im Streuquerschnitt

Formfaktor: Streuung am Teilchen

Streuung an Oszillationen in  $g(r)$

Bemerkungen:

(i) Auflösung der Strukturen in  $g(r)$ :  $\lambda$  charakter. Abmessung

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

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

$\rightarrow$  Licht, Kleinwinkel-Neutronenstreuung  
 Synchrotronstrahlung

(ii) Lichtstreuung:  $k_{\text{max}} = \frac{4\pi}{\lambda} [\theta = 180^\circ]$

$\rightarrow S(k)$  nicht vollständig auflösbar

(iii) Bsp.  $g(r)$  und  $S(q)$  für Ladungstabilisierte Kolloidsuspensionen [Folie]

## 6.5 Thermodynamische Größen

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

a) Energiegleichung: innere Energie (in Kanon. Ensemble)

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

$$\Rightarrow U = \underbrace{\frac{3}{2} N k_B T}_{\text{idealer Anteil}} + \underbrace{\langle V(\Gamma^N) \rangle}_{\text{zusätzlicher Anteil von Teilchen-NW}} \quad (6.48)$$

Berechnung von  $\langle V(\Gamma^N) \rangle$ : reine Paar-NW

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

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

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

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

$$d^3x_1 d^3x_2 = d^3R d^3r$$

$$R = \frac{1}{2}(\underline{x}_1 + \underline{x}_2)$$

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

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