

6.5 Thermodynamische Größen

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

a) Energiegleichung:

• innere Energie? im kanonischen Ensemble

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

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

„idealer“
Anteil
(ideales Gas) zusätzlicher
Anteil von
Teilchen-WW

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

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

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

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

$$\stackrel{(6.38)}{=} \frac{\rho^2}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 v(\underbrace{|x_1 - x_2|}_r) g(\underbrace{|x_1 - x_2|}_r)$$

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

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

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 Virialgl. (5.26a)

$$pV = N k_B T - \frac{1}{6} \sum_{ij} \langle (r_i - r_j) \cdot \frac{\partial v(r_i - r_j)}{\partial (r_i - r_j)} \rangle$$

• Bredne

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

in (S. 26a) \rightarrow
$$P = \rho \left(\frac{2}{3} T - \frac{2}{3} \rho \int dr r^3 g(r) \frac{\partial v}{\partial r} \right) \quad (6.50)$$

Bemerkung

(i) repulsives Potential: $\frac{\partial v}{\partial r} < 0 \rightarrow P > \rho \frac{2}{3} T$

(ii) Anwendung auf Flüssigkeit harter Kugeln:

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

(6.50) $\xrightarrow[\text{Hansen, McDonald}]{\text{Übung}}$
$$\frac{P}{\rho \frac{2}{3} T} = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho (2a)^3 g(2a) \quad (6.51)$$

Wert bei Teilchenkontakt

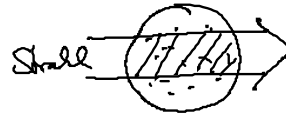
c) Gleichung der Kompressibilität:

• 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 $\hat{=}$ groß kanonisches Ensemble

Bsp: Stenrvolumen



also: Ersetze in (6.52)

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

$$\begin{aligned} \rho^2 \int d^3r [g(r) - 1] &= \frac{\langle N(N-1) \rangle}{\rho^2 V} - \frac{\langle N \rangle^2}{\rho^2 V} \\ &= \rho \left[\frac{\langle N^2 - N \rangle}{\langle N \rangle} - \frac{\langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \right] \end{aligned}$$

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

$$\stackrel{(6.26)}{=} \rho \chi_T \chi_T$$

Vgl. mit (6.46)

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

Bemerkungen

(i) χ_T aus $S(k)$ für $k \rightarrow 0$! (Ganzfall langer Wellenlänge!)

(ii) ideales Gas: $S(k \rightarrow 0) = 1$ ✓
 \uparrow
 $g(r) = 1$

(iii) nahe kritische Punkt (vgl. van der Waals Gl., Kap. 6.3)

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

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

6.6 Die Ornstein-Zernicke (OZ) - Gleichung

- notwendig: Methode um $g(r)$ bzw. $h(r)$ zu berechnen
 \rightarrow OZ - Gleichung [von Ornstein & Zernicke (1914) zur Berechnung von kritischer Opaleszenz]

verwendet: direkte Korrelationsfunktion $c(r)$

a) OZ - Gleichung und direkte Korrelationen

- für homogene und isotrope Flüssigkeiten:

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

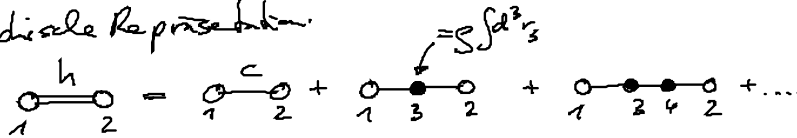
... Gl. für totale Korrelationsfunktion $h(r) = g(r) - 1$

• Interpretation & Bedeutung von $c(r)$:
 rekursive Lsg. von (6.54):

$$h_0 = c \rightarrow (6.54) \rightarrow h_1 = c + g \int c c \rightarrow (6.57)$$

$$\rightarrow \boxed{h(r_{12}) = c(r_{12}) + g \int d^3 r_3 c(r_{13}) c(r_{23}) + g^2 \int d^3 r_3 d^3 r_4 c(r_{13}) c(r_{34}) c(r_{42}) + O(g^3, c^4)} \quad (6.55)$$

graphische Repräsentation:



Deutung / Bemerkungen:

(i) $g \rightarrow 0$: $h(r) = c(r) \stackrel{(6.41)}{=} \underbrace{e^{-\beta v(r)} - 1}_{f(r) \dots \text{Mayer-Fkt. (6.18)}} + O(g) \quad (6.56)$
 $g(r) - 1$

... direkte Korrelation zwischen 2 Teilchen!

(ii) rekursive Lsg. (6.55):

in direkte Korrelation zwischen Teilchen 1 & 2

Bsp: zwischen Teilchen 1 & 3 und 3 & 2

$\rightarrow c(r)$... direkte Korrelationsfkt.

$h(r), g(r)$... alle Korrelationen

(iii) o.B.: $\boxed{c(r) \sim -\beta v(r) \text{ für } r \rightarrow \infty} \quad (6.57)$
 ... alle B.O.B.!

NB für $g \rightarrow 0$: $c(r) = h(r) = g(r) - 1 \stackrel{(6.41)}{=} e^{-\beta v(r)} - 1$

also: $v(r), c(r)$... dieselbe Reichweite!
 $\beta v \ll 1$ für $r \rightarrow \infty$

weitreichende Korrelationen von $h(r)$ durch indirekte Korrelationen! s. Folie

[Fig. 5.3, S. 108, Hansen & McDonald]

Achtung: ionische Flüssigkeiten: Mischung \oplus, \ominus

$v(r) \sim \frac{1}{r} \sim c(r)$

aber: $h(r) \sim e^{-\alpha r}$

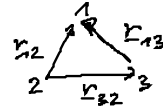
wege Abschirmung



• Verbindung $c(r) \leftrightarrow S(k)$?

Umschreibung von OZ-Gl. (6.54)

$$r = r_{12}, \quad r' = r_{32} \rightarrow r - r' = r_{13}$$



$$\rightarrow h(r) = c(r) + \rho \int d^3 r' c(|r-r'|) h(r') \quad (6.58)$$

Fourier-Transform
Faltung

$$h(k) = c(k) + \rho c(k) h(k) \quad | \int$$

$$\rho h(k) (1 - \rho c(k)) = \rho c(k)$$

$$\rho h(k) = \frac{\rho c(k)}{1 - \rho c(k)} = S(k) - 1$$

$$\rightarrow \boxed{S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)}} \quad (6.59)$$

Remi: (i) $S(k) \geq 0 \rightarrow \rho c(k) \leq 1$ (6.59a)

$$(ii) \quad (6.53) \xrightarrow{(6.44)} \frac{S(k=0)}{\rho \frac{4\pi}{3} r^3} = \frac{1}{\rho \frac{4\pi}{3} r^3} = 1 - \rho c(k \rightarrow 0) = 1 - 4\pi \rho \int_0^\infty dr r^2 c(r) \quad (6.60)$$

• also. $c(r)$... wichtige Größe

Abschlussbedingung = Relation zwischen $c(r)$ & $h(r)$ [$g(r)$], $v(r)$

\rightarrow OZ-Gl. \rightarrow geschlossene Integralgl. für $h(r)$ bzw. $g(r)$