

1.3. ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ ΤΥΠΟΥ ΜΕΣΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΣΤΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

1.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στατιστικά σύνολα ισορροπίας: Γενική κατάστρωση για την πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων από μοριακά χαρακτηριστικά.

Στην πράξη: Ακριβής, αναλυτική επίλυση της κατάστρωσης αυτής είναι αδύνατη για τα περισσότερα μιcroσκοπικά μοντέλα της μιcroσκοπικής δομής και αλληλεπιδράσεων.

Είναι απαραίτητη η εισαγωγή προσεγγίσεων προκειμένου να φτάσει κανείς σε επίλυση κλειστής μορφής.

Μία πηγή δυσκολίας: Ανάγκη άθροισης για ένα πολύ μεγάλο αριθμό μιcroματαστάσεων, ή απεικονίσεων. π.χ. $Z(N, V, T) = \sum_{\text{όλες οι απεικονίσεις}} \exp[-\beta V(\text{απεικόνιση})]$

Προσεγγίσεις τύπου μέσου πεδίου: Αμελούνται οι συσχετίσεις μεταξύ διαφόρων τμημάτων του συστήματος σε κάποιο επίπεδο, και κατ' αυτόν τον τρόπο περιορίζεται ο αριθμός απεικονίσεων που πρέπει να θεωρηθούν.

Συνήθειες ταυτιές:

1. Ορισμός μίας μεταβλητής (παράμετρος τάξεως: order parameter)

που παρέχει μία συλλογική περιγραφή της απεικόνισης

(π.χ. μαγνήτιση, πυκνότητα, συμμόρφωση).

Εξαγωγή μίας προσεγγιστικής έκφρασης για την ενέργεια Helmholtz ή Gibbs συναρτήσει της παραμέτρου τάξεως. Ελαχιστοποίηση αυτής της έκφρασης για επιβολή της συνθήκης θερμοδυναμικής ισορροπίας.

2. Προσέγγιση ιδιοτήτων ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων σωματιδίων με θεώρηση ενός "ισοδύναμου" συστήματος μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων που βρίσκονται υπό την επίδραση ενός πεδίου. Το πεδίο αυτό ("μέσο πεδίο") περιγράφει πώς, κατά μέσον όρο, η συμπεριφορά κάθε σωματιδίου επηρεάζεται από την παρουσία άλλων σωματιδίων γύρω του.

Θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος εξαγονται επιβάλλοντας τη συνθήκη της αυτο-συνέπειας (self-consistency): Η απόκριση που προκαλεί το μέσο πεδίο επενεργώντας σε ένα σωματίδιο πρέπει να είναι συνεπής προς τη μέση κατάσταση των γύρω σωματιδίων που προκαλούν το πεδίο.

Οι προσεγγίσεις τύπου μέσου πεδίου αγνοούν τις διακυμάνσεις στη μικροκατάσταση ενός συστήματος, και κατά συνέπεια δεν είναι ικανοποιητικές υπό συνθήκες όπου οι διακυμάνσεις παίζουν καθοριστικό ρόλο για τη μακροσκοπική συμπεριφορά του συστήματος (π.χ. κοντά σε κριτικά σημεία).

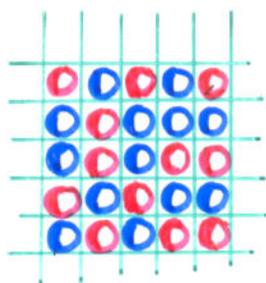
Σύντομα, ο όρος "προσέγγιση τύπου μέσου πεδίου" χρησιμοποιείται αρκετά παλαιά για να υποδηλώσει μία τεράστια ποικιλία προσεγγίσεων, από τις πιο απλοϊκές έως τις πιο εξεζητημένες. Είναι καλύτερο να αποφεύγει κανείς τον όρο "μέσο πεδίο", και να αποκαλεί την προσέγγιση που χρησιμοποιεί με το όνομά της (π.χ. προσέγγιση Bragg-Williams, ομογενής χημική προσέγγιση, προσέγγιση Debye-Hückel, προσέγγιση Flory, κλπ).

Στη συζήτησή μας θα αναφερθούμε σε δύο παραδείγματα:

- Προσέγγιση Bragg-Williams σε απλό μοντέλο πλέγματος για την εξαγωγή θερμοδυναμικών ιδιοτήτων διμερών μολύβδων.
- Εξαγωγή της καταστατικής εξίσωσης van der Waals.

1.3.2. Απλό μοντέλο δυαδικού μίγματος:

Η προσέγγιση Bragg-Williams



πλέγμα
με
 N θέσεις



Ενέργειες:



Σύσταση του μίγματος καθορίζεται από τους αριθμούς ατόμων (μορίων) N_A , N_B

Μοριακά υλάσματα

$$x_A = N_A/N$$

$$x_B = N_B/N \quad (1.3.1)$$

$$N = N_A + N_B$$

Μοντέλο πλέγματος

για δυαδικό κράμα μετάλλων τύπου αντικατάστασης (substitutional solid solution)

ή και για δυαδικό μίγμα υγρών.

- Αριθμός συντάξεως z
- Μιά θέση στο πλέγμα μπορεί να καταλαμβάνεται από άτομα (μόρια) τύπου A ή B.
- Αποκλείεται η κατάληψη μίας θέσης από περισσότερα του ενός άτομα (μόρια) (φαινόμενο απομειόμενου όγκου)
- Άτομα που καταλαμβάνουν γειτονικές θέσεις στο πλέγμα αλληλεπιδρά με ελκτική ενέργεια W_{AA} , W_{AB} , W_{BB}

ΣΚΟΠΟΣ: Εξαγωγή μιάς έκφρασης για την πλεονάζουσα ελεύθερη ενθαλπία αναμίξεως συναρτήσει της σύστασης και της θερμοκρασίας:

$$g^E = \underset{\text{διάλυμα}}{g}(T, x_A) \equiv \underset{\text{ιδανικό διάλυμα}}{g}(T, x_A) - g^{id}(T, x_A)$$

και κατά συνέπεια την περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του διαλύματος (συντελεστές ενεργότητας, διάγραμμα φάσεων, κλπ)

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ: Η χρήση του απλού μοντέλου πλέγματος προϋποθέτει μη μεταβολή όγκου κατά την αναμίξη

$$\Delta v_{\text{mix}} \equiv v^E = 0$$

Κατά συνέπεια, οι θερμοδυναμικές ιδιότητες αναμίξεως δεν εξαρτώνται από την πίεση, και

$$a^E = g^E \quad \text{για κάθε } T, x_A \quad (1.3.2)$$

μοριακή μοριακή
Ενέργεια Ενέργεια
Helmholtz Gibbs

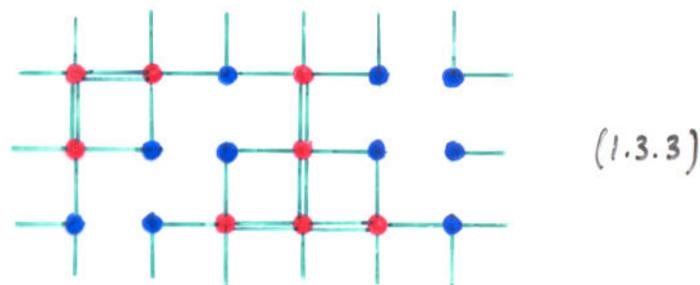
Στατιστικο-μηχανική ανάλυση υπό συνθήκες σταθερών N_A , N_B , T
(κανονικό στατιστικό σύνολο)

Απλά ισοζύγια για τους αριθμούς ζευγών.

Έστωσαν N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} } = ολικοί αριθμοί ζευγών γειτονικών ατόμων AA , BB , AB σε μία συμπευρισμένη απεικόνιση.

Τότε,

$$\begin{aligned} N_A + N_B &= N \\ \frac{1}{2} N_A &= 2 N_{AA} + N_{AB} \\ \frac{1}{2} N_B &= 2 N_{BB} + N_{AB} \end{aligned}$$



Δυναμική ενέργεια μίγματος σαν συνάρτηση αριθμών ζευγών

$$\begin{aligned} E &= N_{AA} w_{AA} + N_{BB} w_{BB} + N_{AB} w_{AB} \stackrel{(1.3.3)}{=} \\ &= \frac{1}{2} N_A w_{AA} + \frac{1}{2} N_B w_{BB} + N_{AB} (w_{AB} - \frac{1}{2} w_{AA} - \frac{1}{2} w_{BB}) = \\ &= E_A + E_B + \frac{1}{2} N_{AB} \omega \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

$E_A \equiv \frac{1}{2} N_A w_{AA}$ = ολική δυναμική ενέργεια καθαρού πλέγματος N_A ατόμων.

$E_B \equiv \frac{1}{2} N_B w_{BB}$ = ολική δυναμική ενέργεια καθαρού πλέγματος N_B ατόμων.

$$\omega = z \left(w_{AB} - \frac{w_{AA}}{2} - \frac{w_{BB}}{2} \right)$$

Ενέργεια εναλλαγής
(interchange energy)



Ολική μεταβολή ενέργειας ανά
εναλλασσόμενο άτομο:
 $\frac{2z w_{AB} - z w_{AA} - z w_{BB}}{2} = \omega$

Αρνητικές αποκλίσεις
από συμπεριφορά
ιδανικού μίγματος:

Θετικές αποκλίσεις
από συμπεριφορά
ιδανικού μίγματος:

$\omega < 0$

$\omega > 0$

(αλληλεπίδραση ανομοίων
πιο ευνοϊκή από
αλληλεπίδραση ομοίων)

(αλληλεπίδραση
ομοίων πιο ευνοϊκή
από αλληλεπίδραση ανομοίων)

Γιά συστήματα με αλληλεπιδράσεις τύπου van der Waals,

$|w_{AB}| \approx (|w_{AA}| |w_{BB}|)^{1/2}$ (κανόνας Lorentz-Berthelot)

και συνεπώς

$\omega = \frac{z}{2} (|w_{AA}|^{1/2} - |w_{BB}|^{1/2})^2 = v^* \left[\left(\frac{z}{2v^*} |w_{AA}| \right)^{1/2} - \left(\frac{z}{2v^*} |w_{BB}| \right)^{1/2} \right]^2 =$
 $= v^* \left[\left(\frac{|E_A|}{N_A v^*} \right)^{1/2} - \left(\frac{|E_B|}{N_B v^*} \right)^{1/2} \right]^2 = v^* \left[\left(\frac{|E_A|}{V_A} \right)^{1/2} - \left(\frac{|E_B|}{V_B} \right)^{1/2} \right]^2$

ή $\omega = v^* (\delta_A - \delta_B)^2$

όπου v^* = όγκος καταλαμβανόμενος από ένα άτομο
 $|E|/V$ = "πυκνότητα σκευτικής ενέργειας"
 (cohesive energy density) καθ. συστατικών
 δ = παράμετρος διαλυτότητας
 του Hildebrand.

Κανονική συνάρτηση διακερισμού:

$$Q(N_A, N_B, T) = \sum_{\substack{\text{όλες οι} \\ \text{απειμονίσεις}}} \exp(-\beta E_{\text{απειμονίσεις}}) =$$

$$= \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp\left[-\beta \left(E_A + E_B + \frac{N_{AB}}{z} \omega\right)\right] \quad (1.3.5)$$

↑
αριθμός απειμονίσεων με N_{AB} γειτονικά ζεύγη ατομίων ατόμων.

Μέχρι εδώ, η κατάσταση του προβλήματος είναι αμυβής.

Θέλουμε, τώρα, εισάγοντας μία κατάλληλη παραδοχή, να παρακάμψουμε την ανάγκη θεωρήσης όλων των δυνατών απειμονίσεων.

Προσέγγιση Τύπου Μέσου Πεδίου

Σε κατάσταση ισορροπίας, και όταν βρισκόμαστε μακριά από κρίσιμα σημεία, περιμέναμε πως η κατανομή των N_{AB} που προσλαμβάνει το σύστημα καθώς διακυμαίνεται θα εμφανίσει ένα πολύ ισχυρό μέγιστο κοντά στην μέση τιμή της $\langle N_{AB} \rangle$.

Αντικαθιστώντας, λοιπόν, το N_{AB} μέσα στον εκθετικό όρο της (1.3.5) με αυτή τη μέση τιμή, παίρνουμε

$$Q_{MF}(N_A, N_B, T) = \exp\left[-\beta \left(E_A + E_B + \frac{\langle N_{AB} \rangle}{z} \omega\right)\right] \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \quad (1.3.6)$$

(Σημείωση: Η αντικατάσταση αυτή σημαίνει πως αμελούμε τις διακυμάνσεις στο N_{AB})

Αλλά

$$\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) = \text{ολικός αριθμός απειμονίσεων } N_A \text{ μορίων τύπου } A$$

και N_B μορίων τύπου B σε $N = N_A + N_B$ θέσεις πλέγματος

$$\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (1.3.7)$$

και η συνάρτηση διαμερισμού γίνεται

$$Q_{MF}(N_A, N_B, T) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \exp\left[-\beta(E_A + E_B + \frac{\langle N_{AB} \rangle}{z} \omega)\right] \quad (1.3.8)$$

Πώς μπορούμε να εκφράσουμε το $\langle N_{AB} \rangle$?

Προσέγγιση τυχαίας ανάμιξης Bragg-Williams:

"Δέν υπάρχει τάξη σε μικρή κλίμακα ευτός απ' αυτή που προέρχεται από την τάξη σε μεγάλη κλίμακα".

$$\langle N_{AB} \rangle \approx N_{AB}^* \equiv N_A z \left(\frac{N_B}{N}\right)$$

$\langle N_{AB} \rangle$: μέσος αριθμός ζευγών γειτόνων AB (χαρακτηριστικός της τάξης σε μικρή κλίμακα)
 N_{AB}^* : "τυχαίο μίγμα" (όλες οι αλληλεπιδράσεις ίδιες)
 N_A : αριθ. μορίων τύπου A
 z : αριθ. θέσεων γύρω από μία θέση στο πλέγμα
 $\left(\frac{N_B}{N}\right)$: κλάσμα θέσεων πλέγματος που καταλαμβάνονται από τύπου B μόρια. (χαρακτηριστικός τάξης σε μεγάλη κλίμακα)

(1.3.9)



Λεπτομερής διάταξη μορίων γύρω από ένα κεντρικό μόριο απηραθίσταται από ένα "μέσο" περιβάλλον σύστασης ίδιας με την του άλα διαλύματος.

Αγνοούνται συσχετίσεις στην τοπική διάταξη των μορίων προαλούμενες από διαφορετικές αλληλεπιδράσεις

Στην πραγματικότητα

$$\omega < 0 \Rightarrow \langle N_{AB} \rangle > N_{AB}^*$$

$$\omega > 0 \Rightarrow \langle N_{AB} \rangle < N_{AB}^*$$

(φαινόμενα τοπικής συστάσεως: local composition)

Λυνδύοντας (1.3.8) και (1.3.9),

$$Q_{MF}(N_A, N_B, T) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \exp\left[-\beta(E_A + E_B + \frac{N_A N_B}{N} \omega)\right] \quad (1.3.10)$$

Θερμodynamικές ιδιότητες από την προσέγγιση Bragg-Williams

$$A(N_A, N_B, T) = - \frac{1}{\beta} \ln Q_{MF}(N_A, N_B, T) =$$

$$= k_B T \left[N_A \ln \left(\frac{N_A}{N} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N} \right) \right] + E_A + E_B + \frac{N_A N_B}{N} \omega \quad (1.3.11)$$

Ενέργεια Helmholtz ανάμιξης:

$$\Delta A_{mix}(N_A, N_B, T) = A(N_A, N_B, T) - \underbrace{A_A(N_A, T)}_{\text{ισο με } E_A} - \underbrace{A_B(N_B, T)}_{\text{ισο με } E_B}$$

(καθαρά συστατικά δεν είχαν εντροπική συνεισφορά: μόρια του ίδιου τύπου υποθέθηκαν μη διαυρίσιμα)

$$\frac{\Delta A_{mix}(N_A, N_B, T)}{N} = k_B T \left\{ \frac{N_A}{N} \ln \left(\frac{N_A}{N} \right) + \frac{N_B}{N} \ln \left(\frac{N_B}{N} \right) \right\} + \frac{N_A}{N} \frac{N_B}{N} \omega$$

Γραμμομοριακή ενέργεια Helmholtz ανάμιξης:

$$\Delta a_{mix}(x_A, T) = \underbrace{RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}_{\Delta a_{mix}^{id}} + \underbrace{\frac{N_{Avog}}{N} \omega}_{\omega'} x_A x_B \quad (1.3.12)$$

ή (1.3.2) $a^E(x_A, T) \equiv \underline{g^E(x_A, T) = \omega' x_A x_B} \quad (1.3.13)$

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

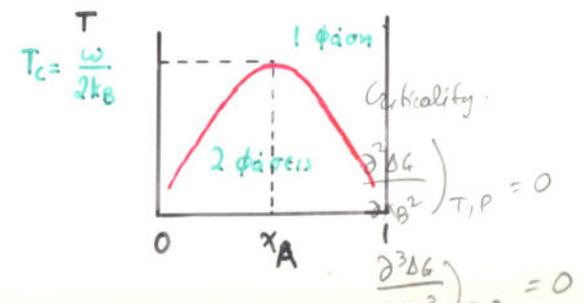
- Με την προσέγγιση Bragg-Williams, οι αποκλίσεις του μίγματος από την ιδανική συμπεριφορά είναι καθαρά ενθαλπικές:

$$h^E(x_A, T) = \frac{\partial (g^E/T)}{\partial (1/T)} = \omega' x_A x_B, \quad s^E = \frac{h^E - g^E}{T} = 0 \quad \left(\begin{array}{l} \text{δεν επιτρέψαμε} \\ \text{απόκλιση από} \\ \text{τακία διάταξη} \\ \text{μορίων στο πλέγμα} \end{array} \right) \quad (1.3.14)$$

- Το διάλυμα είναι "κανονικό" (regular) : $s^E = 0, v^E = 0$

- Συντελεστής ενεργότητας: $\ln \gamma_A = \frac{\omega}{k_B T} x_B^2, \ln \gamma_B = \frac{\omega}{k_B T} x_A^2$ (μοντέλο Margules δύο δευτετών) (1.3.15)

- Διάγραμμα φάσεων (περίπτωση $\omega > 0$)



1.3.3. Βελτιωμένη προσέγγιση μέσου πεδίου για το μοντέλο πλέγματος: Η Οιονεί Χημική Προσέγγιση (Quasichemical Approximation) (Bethe-Peierls, Guggenheim)

ΣΚΟΠΟΣ: Να ληφθούν υπ' όψη φαινόμενα τοπικής συστάσεως

Ακριβής συνάρτηση διαμερισμού:

$$Q(N_A, N_B, T) = \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp\left[-\beta(E_A + E_B + \frac{N_{AB}}{2} \omega)\right] \quad (1.3.5)$$

\uparrow αριθμός απεικονίσεων που περιέχουν N_{AB} ζεύγη γειτονικών ατόμων (μορίων) διαφορετικού τύπου.

ΒΑΣΙΚΗ ΙΔΕΑ:

- Επινόηση μίας προσεγγιστικής έκφρασης για το $g(N_A, N_B, N_{AB})$
- Χρήση της προσεγγιστικής αυτής έκφρασης για τον προσδιορισμό της μέγιστης τιμής του όρου $g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp\left[-\beta(E_A + E_B + \frac{N_{AB}}{2} \omega)\right]$ και της αντίστοιχης τιμής του N_{AB} .
- Αντιπατάσταση της συνάρτησης διαμερισμού από τον μέγιστο αυτό όρο (προσέγγιση μεγίστου όρου: maximum term approximation. Διαιαολογείται στο θερμοδυναμικό όρο, μακριά από υρίσημα σημεία).

Η οιονεί χημική προσέγγιση για το $g(N_A, N_B, N_{AB})$:

Υποθέτουμε τυχαία ανάμιξη ζευγών AB , BA , AA , BB (αντι μεμονωμένων μορίων, όπως είχε γίνει για Bragg-Williams).

(Οι συσχετίσεις δομής απομύθονται σε επίπεδο ζευγών)

$$g(N_A, N_B, N_{AB}) = h(N_A, N_B) \frac{(N_{AA} + N_{BB} + N_{AB})!}{N_{AA}! N_{BB}! \left(\frac{N_{AB}}{2}\right)! \left(\frac{N_{BA}}{2}\right)!} = h(N_A, N_B) \frac{\left[\frac{1}{2} z (N_A + N_B)\right]!}{N_{AA}! N_{BB}! \left[\left(\frac{N_{AB}}{2}\right)!\right]^2} \quad (1.3.16)$$

\uparrow διορθωτικός συντελεστής που εξαρτάται από N_A, N_B αλλά όχι N_{AA}, N_{BB}, N_{AB}

\uparrow σχέσεις (1.3.3)

Ο διαρθωτικός συντελεστής υπολογίζεται με βάση την απαίτηση ότι η (1.3.16) ισχύει και στην περίπτωση που τα A, B σχηματίζουν ένα τυχαίο μίγμα της ίδιας συστάσεως:

$$g(N_A, N_B, N_{AB}^*) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = h(N_A, N_B) \frac{\left[\frac{1}{2} z (N_A + N_B)\right]^!}{N_{AA}^*! N_{BB}^*! \left[\left(\frac{N_{AB}^*}{2}\right)!\right]^2} \quad (1.3.17)$$

$$\text{όπου } N_{AA}^* = \frac{z}{2} \frac{N_A^2}{N_A + N_B}, \quad N_{BB}^* = \frac{z}{2} \frac{N_B^2}{N_A + N_B}, \quad N_{AB}^* = \frac{z N_A N_B}{N_A + N_B}$$

Συνδυάζοντας (1.3.16) και (1.3.17)

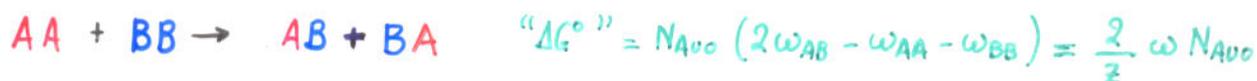
$$g(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \frac{(N_{AA}^*)! (N_{BB}^*)! \left[\left(\frac{1}{2} N_{AB}^*\right)!\right]^2}{\left(\frac{z}{2} N_A - \frac{N_{AB}}{2}\right)! \left(\frac{z}{2} N_B - \frac{N_{AB}}{2}\right)! \left[\left(\frac{1}{2} N_{AB}\right)!\right]^2} \quad (1.3.18)$$

συνάρτηση μόνον του N_{AB}

Χρήση της (1.3.18) μέσα στην (1.3.5) και αναζήτηση της τιμής του N_{AB} που μεγιστοποιεί τον όρο $g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp[-\beta(E_A + E_B + \frac{N_{AB}}{2} \omega)]$ οδηγεί στην ακόλουθη εξίσωση ως προς την τιμή αυτή, $\langle N_{AB} \rangle$, και τις τιμές $\langle N_{AA} \rangle$, $\langle N_{BB} \rangle$ που λαμβάνονται απ' αυτή με εφαρμογή των εξισώσεων (1.3.3):

$$\frac{\left(\frac{1}{2} \langle N_{AB} \rangle\right)^2}{\langle N_{AA} \rangle \langle N_{BB} \rangle} = \exp\left(-2\beta \frac{\omega}{z}\right) \quad (1.3.19)$$

Μπορεί κανείς να δει την εξ. (1.3.19) σαν μία συνθήκη "χημικής ισορροπίας" για την "αντίδραση"



Η ονομασία "οιονεί χημική προσέγγιση" έγκειται σ' αυτήν την παρατήρηση.

Χρησιμοποιώντας την (1.3.19) και την προσέγγιση μέγιστου όρου για τη

συνάρτηση διαμερισμά, μπορεί κανείς να εξαγάγει ευφράσεις για τις

θερμοδυναμικές ιδιότητες του μίγματος (πρβλ. Prausnitz, J.M., et al,

Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria)

1.3.4. Εξάρωση της Καταστατικής Εξίσωσης van der Waals

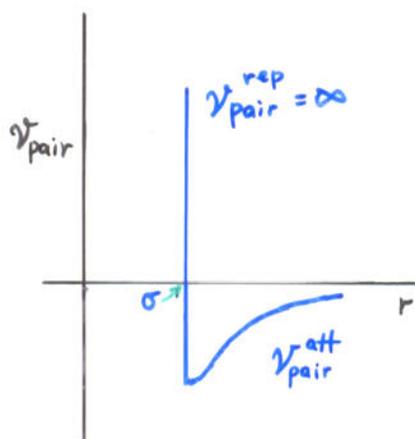
Johannes Diderik van der Waals : Ph.D. Thesis, Leiden, 1873 - Nobel Prize, 1910.

Σημείο Αφύπνισης: $P = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{N,T} = k_B T \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_{T,N}$ (1.2.39)

$$Z(N, V, T) = \int \exp[-\beta \mathcal{V}(r_1, \dots, r_N)] d r_1 \dots d r_N \quad (1.2.38)$$

Παραδοχή αθροιστικότητας κατά ζεύγη:

$$\mathcal{V}(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \mathcal{V}_{\text{pair}}(|r_i - r_j|) \equiv \sum_{i < j} \mathcal{V}_{\text{pair}}(r_{ij}) \quad (1.3.20)$$



Διαπιστώσεις του van der Waals:

- Το δυναμικό διαμοριακής αλληλεπίδρασης αποτελείται από ένα πολύ απότομο απωστικό τμήμα σε μικρές αποστάσεις και από ένα πιο ομαλό ελπιτικό τμήμα
- Η δομή του ρευστού καθορίζεται κυρίως από τις απωστικές δυνάμεις

Θεωρούμε τη συνάρτηση δυναμικού

$$\mathcal{V}_{\text{pair}}(r) = \begin{cases} \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{rep}}(r) = \infty, & r \leq \sigma \quad \leftarrow \text{"συληρή σφαίρα" διαμέτρου } \sigma \\ \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{att}}(r), & r > \sigma \end{cases} \quad (1.3.21)$$

$$V_e = \frac{4}{3} \pi \sigma^3$$

αποκλειόμενος όγκος
ενός μορίου



διάμετρος
συληρης
σφαίρας
(διάμ. υφάσεως)

"αποκλειόμενος όγκος" (1.3.22)

Τα κέντρα άλλων μορίων
δεν μπορούν να έλθουν
πλησιέστερα από σ
προς το κέντρο μορίου.

Ολοκλήρωμα απειονίσεων

$$Z(N, V, T) = \int \exp[-\beta \mathcal{V}^{\text{rep}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)] \exp[-\beta \mathcal{V}^{\text{att}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)] d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N \quad (1.3.23)$$

$$\sum_{i < j} \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{rep}}(r_{ij}) \qquad \sum_{i < j} \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{att}}(r_{ij})$$

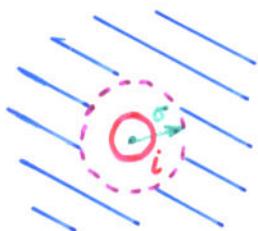
Προσέγγιση μέσου πεδίου για τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις :

Αντικαθιστούμε τον όρο $\mathcal{V}^{\text{att}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)$, που εξαρτάται από την απειόνιση του συστήματος, με έναν όρο μέσου πεδίου

$$\mathcal{V}^{\text{att}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) \approx \mathcal{V}_{\text{MF}}^{\text{att}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \mathcal{V}_{\text{MF},i}^{\text{att}} \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{Μέση ελκτική δυναμική} \\ \text{ενέργεια που αισθάνεται} \\ \text{το μόριο } i \text{ λόγω των} \\ \text{αλληλεπιδράσεών του με} \\ \text{όλα τα άλλα μόρια} \end{array}$$

διορθωτικός συντελεστής, ώστε οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις να μη συμπεριληφθούν δύο φορές

(1.3.24)



ρ = πυκνότητα μοριακών κέντρων

Υπολογισμός $\mathcal{V}_{\text{MF},i}^{\text{att}}$:

Τα κέντρα όλων των άλλων μορίων γύρω από ένα κεντρικό μόριο θεωρείται πως αποτελούν ένα συνεχές υλικό ομοιόμορφης πυκνότητας ρ για όλες τις αποστάσεις $\sigma \leq r < \infty$.

(Αγνοούνται συσχετίσεις στη χωρική κατανομή των μορίων για αποστάσεις $r \geq \sigma$).

$$\mathcal{V}_{\text{MF},i}^{\text{att}} = \int_{\sigma}^{\infty} \underbrace{4\pi r^2 dr}_{\text{αριθμός μορίων σε σφαιρικό φλοιό που βρίσκεται σε απόσταση } r \text{ έως } r+dr \text{ από το κεντρικό μόριο.}} \rho \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{att}}(r) \quad (1.3.25)$$

Συνδυάζοντας (1.3.23) και (1.3.25),

$$Z(N, V, T) = \exp\left[-\beta \frac{N}{2} \int_{\sigma}^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{att}}(r)\right] \int \exp[-\beta \mathcal{V}^{\text{rep}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)] d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N \quad (1.3.26)$$

ή

$$Z(N, V, T) = Z^{\text{att}}(N, V, T) Z^{\text{rep}}(N, V) \quad (1.3.27)$$

όπου

$$Z^{\text{att}}(N, V, T) = \exp\left[-\beta \frac{N^2}{V} 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{att}}(r) r^2 dr\right] \quad (1.3.28)$$

$$Z^{\text{rep}}(N, V) = \int \exp[-\beta \mathcal{V}^{\text{rep}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)] d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N = \int d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N \quad (1.3.29)$$

0 (αλληλεπικάλυψη)
ή 1 (όχι αλληλεπικάλυψη)

όλες οι απεικονίσεις
N σκληρών σφαιρών
σε όγκο V, που δεν
χαρακτηρίζονται από
αλληλεπικάλυψη

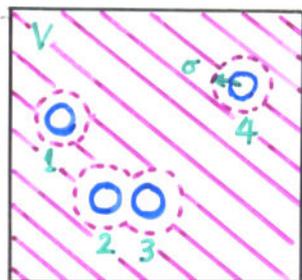
Προσεγγιστικός υπολογισμός $Z^{\text{rep}}(N, V)$

- Z^{rep} μπορεί να γραφτεί σαν γινόμενο "ελευθέρων όγκων" που είναι διαθέσιμοι κατά την προσθήκη του 1ου, 2ου, ..., Nου μορίου στο σύστημα:

$$Z^{\text{rep}}(N, V) = \int d\underline{r}_1 \frac{\int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2}{\int d\underline{r}_1} \frac{\int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 d\underline{r}_3}{\int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2} \dots \frac{\int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \dots d\underline{r}_N}{\int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \dots d\underline{r}_{N-1}} = \prod_{i=1}^N V_f^{(i)} \quad (1.3.30)$$

\downarrow \downarrow \downarrow \dots \downarrow
 $V_f^{(1)}$ $V_f^{(2)}$ $V_f^{(3)}$ \dots $V_f^{(N)}$

όπου $V_f^{(i)}$ = ελεύθερος όγκος, διαθέσιμος στο κέντρο μιάς i -στης σκληρής σφαίρας ωσ προστίθεται σε μιά τυχαία απεικόνιση $(i-1)$ σκληρών σφαιρών μέσα στον όγκο V κατά τέτοιο τρόπο ώστε δεν υπάρχει επικάλυψη με τις προϋπάρχουσες σφαίρες. Ελεύθερος όγκος υπολογίζεται σαν μέση τιμή ως προς όλες τις απεικονίσεις των $(i-1)$ σφαιρών ωσ δεν χαρακτηρίζονται αλληλεπικάλυψη.

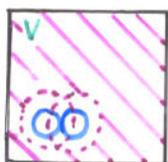


π.χ. $V_f^{(5)}$ = μέση τιμή του γραμμοσιασμένου όγκου (εντός V , εκτός όλων των αποκλειόμενων όγκων) ως προς όλες τις απεικονίσεις των 1,2,3,4 που δεν παρουσιάζουν αλληλεπιδράσεις των μορίων.

Προφανώς, $V_f^{(1)} = V$
 $V_f^{(2)} = V - V_e$

Προσέγγιση van der Waals για τον ελεύθερο όγκο: $V_f^{(i)} = V - (i-1)V_e$ (1.3.31)

- Η προσέγγιση (1.3.31) υποεπιμαί τον $V_f^{(i)}$, γιατί δεν λαμβάνει υπ' όψη ότι οι αποκλειόμενοι όγκοι των σωματιδίων 1,2,...,N-1 μπορεί να αλληλοεπικαλύπτονται.



π.χ: Για την παραπλεύρως απεικόνιση, ο όγκος που είναι διαθέσιμος για προσθήκη ενός τρίτου μορίου υπερβαίνει το $V - 2V_e$.

- Η προσέγγιση (1.3.31) λαμβάνει υπ' όψη της τη συσχέτιση μεταξύ των θέσεων ζευγών μορίων, αλλ' αγνοεί πλήρως τις συσχετίσεις μεταξύ τριάδων, τετράδων, ... σωματιδίων.
- Η προσέγγιση (1.3.31) γίνεται ικανοποιητική για χαμηλές πυκνότητες:

$$N V_e \ll V, \quad \eta \quad \rho V_e \ll 1$$

(1.3.32)

Υποθέτουμε πως η σχέση (1.3.32) ισχύει για το σύστημά μας.

Συνδυάζοντας (1.3.30) και (1.3.31),

$$Z^{rep}(N, V) = \prod_{i=1}^N [V - (i-1)V_e] = V^N \prod_{i=1}^N \left[1 - (i-1) \frac{V_e}{V}\right] \quad \eta$$

$$\frac{Z^{rep}(N, V)}{V^N} = \left[1 - \frac{V_e}{V}\right] \left[1 - 2 \frac{V_e}{V}\right] \dots \left[1 - (N-1) \frac{V_e}{V}\right] \quad (1.3.33)$$

Χρησιμοποιώντας τη συνθήκη (1.3.32) ελευθερώμε τις πράξεις στο δεξιό μέλος της (1.3.33) και κρατάμε μόνον τον όρο πρώτης τάξεως:

$$\begin{aligned} \frac{Z^{rep}(N, V)}{V^N} &\approx 1 - \left[\frac{V_e}{V} + 2 \frac{V_e}{V} + \dots + (N-1) \frac{V_e}{V}\right] = 1 - \frac{V_e}{V} [1+2+\dots+(N-1)] = \\ &= 1 - \frac{V_e}{V} \frac{(N-1)N}{2} \approx 1 - \frac{V_e}{V} \frac{N^2}{2} = 1 - \frac{NV_e}{2V} \quad N \approx \left(1 - \frac{NV_e}{2V}\right)^N \quad (1.3.34) \end{aligned}$$

Τελικά, λοιπόν, $Z^{rep}(N, V) = V^N \left(1 - \frac{NV_e}{2V}\right)^N = V^N \left(1 - \frac{N}{V} \frac{2}{3} \pi \sigma^3\right)^N \quad (1.3.35)$

Εισάγουμε τον συμβολισμό:

$a = -2\pi N_{Av0}^2 \int_{\sigma}^{\infty} \mathcal{V}_{pair}^{att}(r) r^2 dr \quad (1.3.36)$
$b = N_{Av0} \frac{2}{3} \pi \sigma^3 = N_{Av0} 4V_{HS} = N_{Av0} \frac{V_e}{2} \quad (1.3.37)$

μοριακός όγκος
σκληρής σφαίρας
αποκλεισμένος
όγκος μορίου

Λύνοντας τις εξισώσεις (1.3.27), (1.3.28), (1.3.35)-(1.3.37) δίνει

$$Z(N, V, T) = \exp\left(\beta a \frac{N^2}{V N_{Av0}^2}\right) V^N \left(1 - \frac{Nb}{V N_{Av0}}\right)^N \quad (1.3.38)$$

ή $\ln Z(N, V, T) = N \ln V + N \ln \left(1 - \frac{Nb}{V N_{Av0}}\right) + \frac{1}{k_B T} a \frac{N^2}{V N_{Av0}}$

Χρησιμοποιώντας την (1.2.39),

$$P = k_B T \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N} = k_B T \left[\frac{N}{V} + \frac{N^2 b}{V^2 N_{Av0}} \frac{1}{1 - \frac{Nb}{V N_{Av0}}} - \frac{1}{k_B T} a \frac{N^2}{V^2 N_{Av0}^2} \right] \quad (1.3.39)$$

Αλλά $\frac{V_{NAvo}}{N} = v$, γραμμικοποιεί όμοια ρευστά.

Η (1.3.39) δίνει

$$P = RT \left[\frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} \frac{1}{1 - \frac{b}{v}} \right] - \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v} \frac{1}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

ή

$$\boxed{\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v-b) = RT}$$

Καταστατική Εξίσωση
van der Waals

(1.3.40)

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

- Παρότι ποσοτικά ανακριβής, η εξίσωση van der Waals ενοποίησε όλη τη μέχρι τότε γνώση περί των ιδιοτήτων ρευστών:
 - Ερμήνευσε αποκλίσεις από τον νόμο τελείων αερίων.
 - Πρόβλεψε φαινόμενα ισορροπίας ατμών-υγρού, και την ύπαρξη κρίσιμου σημείου.
 - Υποστήριξε τη μοριακή θεωρία.
- Η εικόνα απότομων απωστικών αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας και ελιπτικών αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας, και η ιδέα ότι η δομή των ρευστών εξαρτάται κυρίως από τις απωστικές αλληλεπιδράσεις, υπήρξαν πολύ σημαντικές. Στην ουσία ο van der Waals εισήγαγε την πρώτη στατιστικο-μηχανική θεωρία διαταραχών (perturbation theory), χρησιμοποιώντας το ρευστό σκληρών σφαιρών σαν ρευστό αναφοράς.
- Για ρευστά τύπου σκληρών σφαιρών υπάρχουν σήμερα καταστατικές εξισώσεις πολύ πιο ακριβείς από αυτή που λαμβάνεται από την van der Waals θέτοντας την παράμετρο έλξης $a=0$.

1.5. ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΛΑΣΣΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

1.5.1. Συνάρτηση πυκνότητας η σωματιδίων και συνάρτηση κατανομής η σωματιδίων στο κανονικό στατιστικό σύνολο.

Σύστημα: Ρευστό αποτελούμενο από N μονατομικά μόρια σε όγκο V , θερμοκρασία T .

Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας στο χώρο απεικονίσεων:

$$\rho(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{\exp[-\beta \mathcal{V}(r_1, \dots, r_N)]}{\int \exp[-\beta \mathcal{V}(r_1, \dots, r_N)] dr_1 \dots dr_N} = \frac{1}{Z(N, V, T)} \exp[-\beta \mathcal{V}(r_1, \dots, r_N)] \quad (1.5.1)$$

$\rho(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N =$ πιθανότητα να βρούμε το μόριο 1 στη θέση r_1 έως $r_1 + dr_1$, μόριο 2 στη θέση r_2 έως $r_2 + dr_2$, ..., μόριο N στη θέση r_N έως $r_N + dr_N$

Η ποσότητα $\rho^{1 \dots n}(r_1, \dots, r_n) = \int \rho(r_1, \dots, r_N) dr_{n+1} dr_{n+2} \dots dr_N$ είναι τέτοια ώστε

$\rho^{1 \dots n}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n =$ πιθανότητα να βρούμε το μόριο 1 στη θέση r_1 έως $r_1 + dr_1$, το μόριο 2 στη θέση r_2 έως $r_2 + dr_2$, ..., το μόριο n στη θέση r_n έως $r_n + dr_n$

Στην πράξη ενδιαφέρει περισσότερο η πιθανότητα να βρούμε **ένα μόριο** στη θέση r_1 έως $r_1 + dr_1$, **ένα μόριο** στη θέση r_2 έως $r_2 + dr_2$, ..., **ένα μόριο** στη θέση r_n έως $r_n + dr_n$, **ανεξάρτητα από την ταυτότητα των μορίων.**

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας γι' αυτό είναι ανάλογη της ποσότητας

$$N(N-1) \dots (N-n+1) \rho^{1 \dots n}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \rho^{1 \dots n}(r_1, \dots, r_n)$$

τρόποι να επιλεγεί το πρώτο μόριο

τρόποι να επιλεγεί το δεύτερο μόριο

τρόποι να επιλεγεί το n -στό μόριο

συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για μία δεδομένη n -άδα μορίων.

Ορισμός της συνάρτησης πυκνότητας η σωματιδίων:

$$P_N^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \exp[-\beta \mathcal{V}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)] d\underline{r}_{n+1} \dots d\underline{r}_N}{Z(N, V, T)} \quad (1.5.2)$$

συνάρτηση η σημείων στο χώρο

$P_N^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_n$ πιθανότητα να βρει κανείς μία απεικόνιση που περιλαμβάνει ένα σωματίδιο σε θέση \underline{r}_1 έως $\underline{r}_1 + d\underline{r}_1$, ένα σωματίδιο σε θέση \underline{r}_2 έως $\underline{r}_2 + d\underline{r}_2$, ..., ένα σωματίδιο σε θέση \underline{r}_n έως $\underline{r}_n + d\underline{r}_n$.

Κανονικοποίηση: $\int P_N^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!}$ (1.5.3)

Στην ειδική περίπτωση ενός ιδανικού αερίου, $\mathcal{V}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = 0$ και $Z(N, V, T) = V^N$.

Τότε,

$$P_N^{ig(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \cdot \frac{1}{V^n} = \rho^n \frac{N!}{N^n (N-n)!} = \rho^n \left(1 + O\left(\frac{n^2}{N}\right) \right)$$

μοριακή πυκνότητα

Ορισμός της συνάρτησης κατανομής η σωματιδίων:

$$g_N^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) = \frac{P_N^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n)}{\rho^n} \quad (1.5.4)$$

Η $g_N^{(n)}$ μετράει το βαθμό στον οποίο η δομή ενός ρευστού σε ισορροπία απαχίζει από την πλήρη τυχαιότητα που θα χαρακτήριζε ένα ιδανικό αέριο.

1.5.2. Συνάρτηση πυκνότητας η σωματιδίων και συνάρτηση κατανομής η σωματιδίων στο μέγα κανονικό στατ. σύνολο.

Αριθμός σωματιδίων στο σύστημα διαυμαίνεται, υπό σταθερό χημικό δυναμικό μ ή ενεργότητα $z = \exp(\beta\mu)$

Συνάρτηση πυκνότητας η σωματιδίων (μορίων):

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \sum_{N=n}^{\infty} \frac{N!}{(N-n)!} \int dr_{n+1} \dots dr_N \frac{\exp[-\beta \mathcal{V}_N(r_1, \dots, r_N) + \beta \mu N]}{N! \Lambda^{3N} \Xi(\mu, V, T)}$$

← από ολοκλήρωση της σ.π.π. $\rho^{(n)}$ πάνω στο χώρο ορμών N σωματιδίων.

ή

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{\zeta^N}{(N-n)!} \int \exp[-\beta \mathcal{V}_N(r_1, \dots, r_N)] dr_{n+1} \dots dr_N$$

$$\text{όπου } \zeta = \frac{\exp(\beta \mu)}{\Lambda^3}$$

(1.5.5)

$$\text{ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗ: } \int \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle$$

← μέση τιμή ως προς μέγεθος κανον. σίνατο.

(1.5.6)

Στην ειδική περίπτωση ενός ιδανικού αερίου,

$$\rho^{ig(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{\sum_{N=n}^{\infty} \frac{\zeta^N}{(N-n)!} V^{N-n}}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\zeta^N}{N!} V^N} = \zeta^n = \left(\frac{p \Lambda^3}{\Lambda^3} \right)^n = \rho^n$$

$$\mu^{ig} = \frac{1}{\beta} \ln(p \Lambda^3)$$

← μέση μοριακή πυκνότητα $\rho = \langle N \rangle / V$

Συνάρτηση κατανομής η σωματιδίων (μορίων):

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n)}{\rho^n} \quad (1.5.7)$$

1.5.3. Η συνάρτηση κατανομής ζευγών (pair distribution function)

Ορισμοί

$$\text{NVT: } g_N^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{\rho_N^{(2)}(r_1, r_2)}{\rho^2} = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \exp[-\beta \mathcal{V}_N(r_1, \dots, r_N)] dr_3 \dots dr_N}{\mathcal{Z}(N, V, T)} \quad (1.5.8)$$

$$\text{μVT: } g^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{\rho^{(2)}(r_1, r_2)}{\rho^2} = \frac{\sum_{N=2}^{\infty} \frac{1}{(N-2)!} \frac{\exp(N\beta\mu)}{\Lambda^{3N}} \int \exp[-\beta \mathcal{V}_N(r_1, \dots, r_N)] dr_3 \dots dr_N}{\rho^2 \Xi(\mu, V, T)} \quad (1.5.9)$$

ΚΑΝΟΝΙΚΗ ΠΟΙΗΣΗ :

$$\int \rho_N^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 = \rho^2 \int g_N^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 = N(N-1) \quad (1.5.10)$$

$$\int \rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 = \rho^2 \int g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 = \langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \quad (1.5.11)$$

Ασυμπτωτικό όριο για μεγάλες αποστάσεις $|\underline{r}_1 - \underline{r}_2| \rightarrow \infty$

Συσχέτιση μεταξύ των θέσεων μορίων εμφανίζεται. Δομή γίνεται ίδια μ' αυτήν ενός ιδανικού αερίου στην ίδια πυκνότητα.

$$\lim_{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2| \rightarrow \infty} g_N^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \frac{\rho_N^{ig^{(2)}}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}{\rho^2} = \frac{\rho^2 \frac{N(N-1)}{N^2}}{\rho^2} = 1 - \frac{1}{N} \quad (1.5.12)$$

$$\lim_{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2| \rightarrow \infty} g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \frac{\rho^{ig^{(2)}}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}{\rho^2} = \frac{\rho^2}{\rho^2} = 1 \quad (1.5.13)$$

- Σε ένα **ομογενές** μέσο, η δομή παρουσιάζει τα ίδια χαρακτηριστικά γύρω από οποιοδήποτε σημείο.

$g_N^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ και $g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ εξαρτώνται μόνο από το διάνυσμα σχετικής θέσης:

$$g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_1 + \underline{r}_2 - \underline{r}_1) \equiv g^{(2)}(\underline{r}_2 - \underline{r}_1) \equiv g^{(2)}(\underline{r}_{12}) \quad (\text{ΟΜΟΓΕΝΕΣ}) \quad (1.5.14)$$

- Σε ένα **ομογενές και ισότροπο** μέσο, η δομή εξαρτάται από το μέτρο, αλλά όχι τη διεύθυνση του διανύσματος διαμοριακής απόστασης:

$$g_N^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \equiv g(|\underline{r}_2 - \underline{r}_1|) = g(r_{12}) = g(r) \quad (\text{ΟΜΟΓΕΝΕΣ, ΙΣΟΤΡΟΠΟ}) \quad (1.5.15)$$

Φυσική ερμηνεία

$$\frac{1}{N(N-1)} \rho^2 g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \text{Πιθανότητα να βρεθεί ένα μόριο στη θέση } r_1 \text{ έως } r_1+dr_1$$

και ένα άλλο μόριο στη θέση r_2 έως r_2+dr_2

παράγωγων
κανονικοποιήσεως

$$\frac{1}{N(N-1)} \rho^2 \frac{g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2}{\frac{dr_1}{\int dr_1}} = \text{Πιθανότητα να βρεθεί ένα μόριο στη θέση } r_2 \text{ έως } r_2+dr_2,$$

προυποτιθεμένου ότι υπάρχει ένα μόριο στη θέση r_1 έως r_1+dr_1 .

$$\frac{1}{N(N-1)} \rho^{2(N-1)} \frac{g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2}{\frac{dr_1}{\int dr_1}} = \text{Μέσος αριθμός μορίων που αναμένεται να βρεθούν στη}$$

θέση r_2 έως r_2+dr_2 , προυποτιθεμένου ότι υπάρχει ένα μόριο
στη θέση r_1 έως r_1+dr_1 .

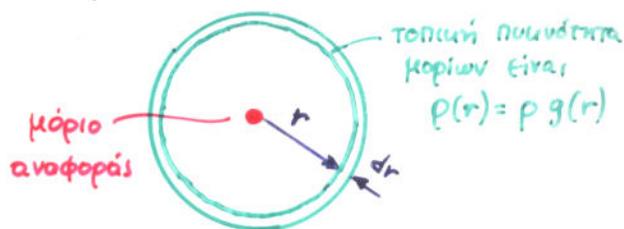
Αλλά $\int dr_1 = V$; $N/V = \rho$ και, για δεδομένο r_1 , $dr_2 = d(r_2 - r_1) = dr_{12}$. Τότε

$$\rho g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_{12} = \text{Μέσος αριθμός μορίων σε στοιχείο όγκου } r_{12} \text{ έως } r_{12}+dr_{12},$$

οριζόμενο σε αναφορά προς θέση r_1 , προυποτιθεμένου ότι έχει
τεθεί ένα μόριο στη θέση r_1 .

$\rho g_N^{(2)}(r_1, r_2) =$ Αναμενόμενη **πυκνότητα** (αριθμός μορίων ανά μονάδα όγκου) στη
θέση r_{12} , οριζόμενη εν αναφορά προς θέση r_1 , στην οποία
υπάρχει ένα μόριο.

Σε ένα ομογενές και ισότροπο μέσο,



$\rho(r) \equiv \rho g(r)$ = Τοπική πυκνότητα μορίων σε ένα σφαιρικό κέλυφος
ακτίνας r έως $r+dr$ με κέντρο σε ένα συμμετρικό
μόριο του ρευστού, κατόπιν γήψεως μέσης τιμής ως προς
όλες τις απεικονίσεις του ρευστού. (1.5.16)

Εναλλακτική ερμηνεία

$$\frac{\rho^2}{N(N-1)} g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \text{Πιθανότητα να βρεί κανείς ένα μόριο στη θέση } r_1 \text{ έως } r_1 + dr_1, \\ \text{και ένα δεύτερο στη θέση } r_2 \text{ έως } r_2 + dr_2$$

$$\frac{\rho^2}{N(N-1)} \int_{|r_{12}| \text{ μεταξύ } r \text{ και } r+dr} g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \text{Πιθανότητα να βρεί κανείς ένα ζεύγος μορίων} \\ \text{σε απόσταση } r \text{ έως } r+dr \text{ το ένα από το άλλο.}$$

Σε ένα ομογενές και ισότροπο μέσο,

$$\int_{|r_{12}| \text{ μεταξύ } r \text{ και } r+dr} g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = V \int_{|r_{12}| \text{ μεταξύ } r \text{ και } r+dr} g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_{12} = V \int_{r_{12} \text{ μεταξύ } r \text{ και } r+dr} 4\pi r_{12}^2 g(r_{12}) dr_{12} = \\ = V \cdot 4\pi r^2 g(r) dr = \frac{N^2}{\rho^2} \frac{1}{V} 4\pi r^2 g(r) dr.$$

Επομένως

$$\frac{N}{N-1} \frac{1}{V} g(r) 4\pi r^2 dr = \text{Πιθανότητα να βρεί κανείς ένα ζεύγος μορίων} \\ \text{σε απόσταση } r \text{ έως } r+dr \text{ μεταξύ τους} \\ (1.5.17)$$

ΠΟΡΙΣΜΑ:

$$\frac{N(N-1)}{2} \frac{N}{N-1} \frac{1}{V} g(r) 4\pi r^2 dr = \frac{1}{2} N\rho g(r) 4\pi r^2 dr \equiv \frac{1}{2} N\rho g(r) d^3r =$$

ολικός αριθμός
ζευγών από
N μόρια

Μέσος αριθμός ζευγών μορίων που βρίσκονται σε απόσταση
r έως r+dr μεταξύ τους.

Σε ένα ομογενές και ισότροπο μέσο ισχύει:

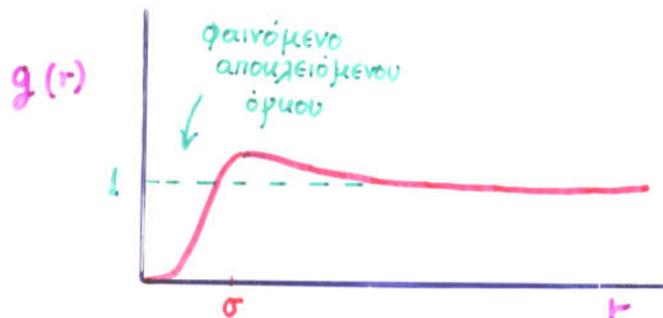
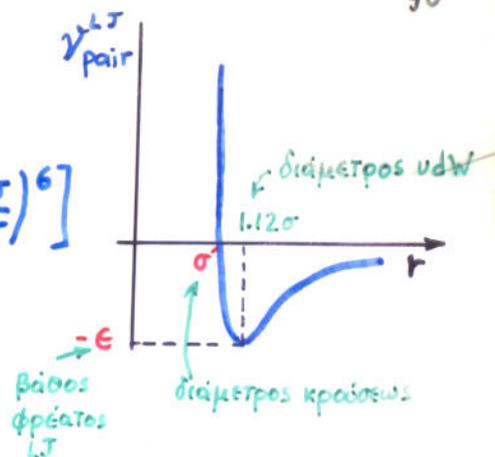
$$\left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \mathcal{A}(|r_i - r_j|) \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathcal{A}(|r_i - r_j|) \right\rangle =$$

$$\text{Γενικότερα: } \frac{1}{2} \left\langle N\rho \int d^3r \mathcal{A}(r) g(r) \int d^3r_1 \int d^3r_2 g(r_1, r_2) \mathcal{A}(r_1, r_2) \right\rangle$$

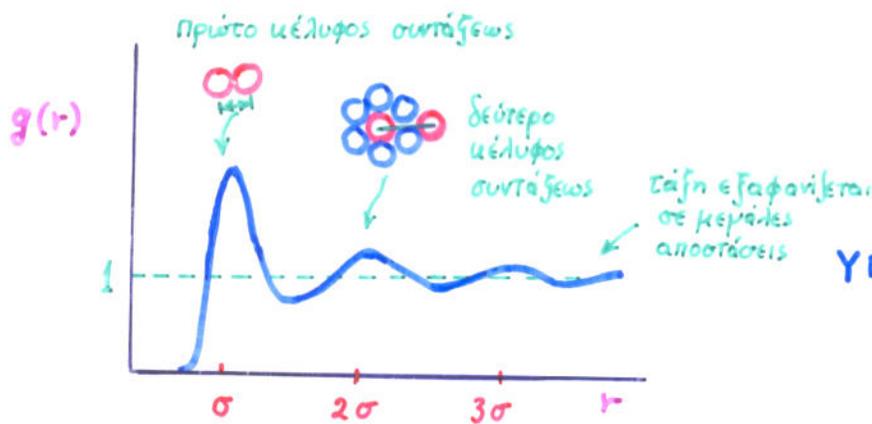
όπου $\mathcal{A}(r)$ οποιαδήποτε ποσότητα που εξαρτάται από την απόσταση
δύο μορίων.

Τυπική συμπεριφορά του $g(r)$

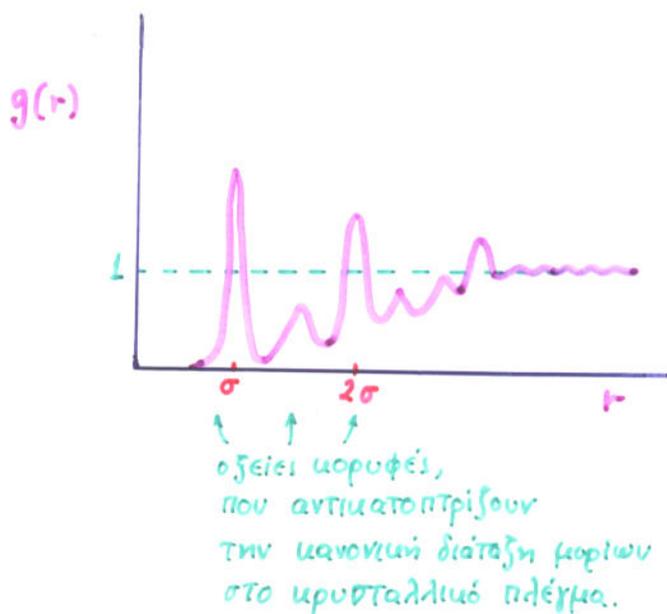
π.χ. Ρευστό Lennard-Jones,
$$V_{pair}^{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$



ΑΕΡΙΟ Πολύ ασθενή στοιχειακή δομή

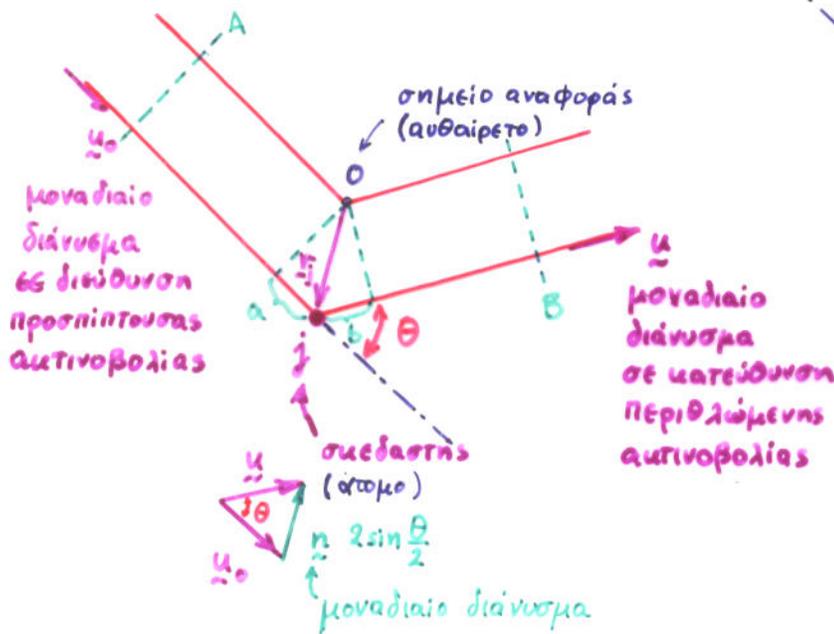


ΥΓΡΟ Τάξη σε μικρές αποστάσεις (short range structure)



ΣΤΕΡΕΟ Τάξη σε μεγάλες αποστάσεις
π.χ. σε κρύσταλλο fcc
μέγιστα σε $r/\sigma = 1.12, r/\sigma = 1.58,$
 $r/\sigma = 2.24, \dots$

1.5.4. Πειραματική μέτρηση της $g(r)$: Περίθλαση ακτίνων X ή νετρονίων



Απλός υπολογισμός της περιθλώμενης έντασης από ένα σύνολο N σκευαστών.

Προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει τη διεύθυνση \underline{u}_0 .

Περιθλώμενη ακτινοβολία μελετάται υπό γωνία θ .

Μοναδιαίο σίνοσμα κατά διεύθυνση περιθλώμενης ακτινοβολίας: \underline{n}

\underline{r}_j : θέση ενός από τους σκευαστές σκεπτικά με σημείο αναφοράς O .

Θεωρείται μόνον η ακτινοβολία που σκευάζεται υπό την ίδια σκέπη όπως η προσπίπτουσα

(Ελαστική σκέδαση: elastic scattering)

Φάση ακτινοβολίας εξαρτάται από το δρόμο.

Διαφορά δρόμων μεταξύ ακτίνων μέσω του j και μέσω του O :

$$a+b = \underline{r}_j \cdot \underline{u}_0 - \underline{r}_j \cdot \underline{u} = \underline{r}_j \cdot (\underline{u}_0 - \underline{u}) = -\underline{r}_j \cdot \underline{n} \cdot 2 \sin \frac{\theta}{2} = -2 \underline{r}_j \cdot \underline{n} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.5.18)$$

όπου \underline{n} = μοναδιαίο σίνοσμα κατά την κατεύθυνση $\underline{u} - \underline{u}_0$

Διαφορά φάσης μεταξύ ακτίνων μέσω του j και μέσω του σημείου αναφοράς O στο σημείο B :

$$\phi_j = 2\pi \frac{a+b}{\lambda} = -r_j \cdot \tilde{\eta} \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = -r_j \cdot k \quad (1.5.19)$$

όπου $\tilde{k} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \tilde{\eta} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} (\underline{u} - \underline{u}_0) = \text{"\u0391\u03c1\u03b9\u03c3\u03bc\u03b1 \u03c3\u03b5\u03b4\u03ac\u03c3\u03b5\u03c9\u03c2"} \quad (1.5.20)$
(scattering vector)

Ηλεκτρικό πεδίο στο B λόγω σκέδασης από το j :

$$E_j = A \cos [2\pi \nu t - \phi_j]$$

\swarrow
πλάτος
ταλάντωσης
 \swarrow
συχνότητα
ταλάντωσης

Συνολικό ηλεκτρικό πεδίο από όλους τους σκεδαστές

$$E = \sum_{j=1}^N A \cos [2\pi \nu t - \phi_j] \quad (1.5.21)$$

\u038c\u03c1\u03b1\u03c3\u03b7 \u03c4\u03b7\u03c2 \u03c3\u03b5\u03b4\u03ac\u03b4\u03b5\u03bc\u03b5\u03bd\u03b7\u03c2 \u03b1\u03c1\u03b9\u03b8\u03c1\u03bf\u03b2\u03b1\u03bb\u03b9\u03b1\u03c2 \u03b5\u03b9\u03bd\u03b1 \u03b1\u03bd\u03ac\u03b4\u03b7\u03c1\u03b7 \u03c4\u03b7\u03c2 \u03bc\u03b5\u03c4\u03c1\u03c9\u03c2 \u03c4\u03b7\u03c2 \u0395\u00b2

\u039c\u03b1\u03c4\u03ac \u03bc\u03b9\u03b1 \u03c0\u03b5\u03c1\u03b9\u03cc\u03b4\u03bf:

$$I(\theta) = K \frac{\int_0^{1/\nu} E^2 dt}{\int_0^{1/\nu} dt} = K \nu A^2 \int_0^{1/\nu} \left(\sum_{j=1}^N \cos [2\pi \nu t - \phi_j] \right)^2 dt =$$

$$= K \nu A^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int_0^{1/\nu} \cos [2\pi \nu t - \phi_i] \cos [2\pi \nu t - \phi_j] dt =$$

$$= K \nu A^2 \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int_0^{1/\nu} \{ \cos (4\pi \nu t - \phi_i - \phi_j) + \cos (\phi_i - \phi_j) \} dt =$$

$$= K \nu A^2 \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos (\phi_i - \phi_j) \frac{1}{\nu} = K \frac{A^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos (\phi_i - \phi_j) \quad (1.5.19)$$

$$= K \frac{A^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos [\tilde{k} \cdot (r_i - r_j)]$$

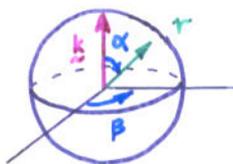
\u039a\u03b1\u03b8\u03c9\u03c2 $\theta \rightarrow 0$, $I(\theta) \rightarrow I(0) = K \frac{A^2}{2} N^2$ (\u03c3\u03b5\u03b4\u03ac\u03b4\u03b5\u03bc\u03b5\u03bd\u03b7 \u03b1\u03c1\u03b9\u03b8\u03c1\u03bf\u03b2\u03b1\u03bb\u03b9\u03b1 \u03c5\u03c0\u03cc \u03bc\u03c9\u03c1\u03b9\u03b1 $\theta \rightarrow 0$)

\u039a\u03b1\u03b9 \u03b5\u03c0\u03bf\u03bc\u03b5\u03bd\u03c9\u03c2

$$\frac{I(\theta)}{I(0)} = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos [\tilde{k} \cdot (r_i - r_j)] \quad (1.5.22)$$

Η παραπάνω ανάλυση ισχύει για μία συγκεκριμένη ακεκκόνιση των συστήματος των N σκεδασιών. Λαμβάνοντας τη μέση τιμή ως προς όλες τις ακεκκονίσεις σε ένα ομογενές και ισότροπο ρευστό,

$$\begin{aligned} \frac{I(\theta)}{I(0)} &= \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos[\underline{k} \cdot (\underline{r}_i - \underline{r}_j)] \right\rangle = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N 1 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \cos[\underline{k} \cdot (\underline{r}_i - \underline{r}_j)] \right\rangle = \\ &\stackrel{\text{ορισμός } g_N^{(2)}}{=} \frac{1}{N} + \frac{\rho^2}{N^2} \int g_N^{(2)}(\underline{r}_i, \underline{r}_j) \cos[\underline{k} \cdot (\underline{r}_i - \underline{r}_j)] d\underline{r}_i d\underline{r}_j = \\ &= \frac{1}{N} + \frac{\rho^2}{N^2} V \int g(\underline{r}_{ji}) \cos[\underline{k} \cdot \underline{r}_{ji}] d\underline{r}_{ji}, \text{ ή} \\ \frac{I(\theta)}{I(0)} &= \frac{1}{N} + \frac{\rho}{N} \int g(\underline{r}) \cos(\underline{k} \cdot \underline{r}) d\underline{r} \end{aligned} \quad (1.5.23)$$



Χρησιμοποιώντας σφαιρικές συντεταγμένες, το ολοκλήρωμα (1.5.23) μπορεί να γραφτεί σαν:

$$\begin{aligned} \int g(\underline{r}) \cos(\underline{k} \cdot \underline{r}) d\underline{r} &= \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \sin\alpha d\alpha g(r) \cos(kr \cos\alpha) = \\ &= - \int_0^\infty 2\pi r^2 g(r) dr \cdot \frac{1}{kr} \int_0^\pi d(kr \cos\alpha) \cos(kr \cos\alpha) = \\ &= \int_0^\infty \frac{2\pi r^2}{kr} g(r) dr \int_{-kr}^{kr} \cos y dy = \int_0^\infty 2\pi r^2 g(r) \frac{1}{kr} dr [\sin y]_{-kr}^{kr} = \\ &= \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} g(r) dr \end{aligned}$$

Επομένως,

"Συνάρτηση Ίκεδάσεως" (scattering function)

$$\frac{I(\theta)}{I(0)} = \frac{1}{N} \left[1 + \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} g(r) dr \right] \quad (1.5.24)$$

Επίσης, το ολοκλήρωμα

$$\int g(\underline{r}) \sin(\underline{k} \cdot \underline{r}) d\underline{r} = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \sin\alpha d\alpha g(r) \sin(kr \cos\alpha) = \int_0^\infty \frac{2\pi r^2}{kr} g(r) dr \int_{-kr}^{kr} \sin y dy = 0 \quad (1.5.25)$$

και επομένως η (1.6.23) μπορεί να γράφεται σαν:

$$\frac{I(\theta)}{I(0)} = \frac{1}{N} \left\{ 1 + \rho \int g(\underline{r}) [\cos(\underline{k} \cdot \underline{r}) - i \sin(\underline{k} \cdot \underline{r})] d\underline{r} \right\} =$$

$$= \frac{1}{N} \left[1 + \rho \int g(\underline{r}) e^{-i \underline{k} \cdot \underline{r}} d\underline{r} \right] \quad (1.5.25)$$

Ορίζουμε τον **στατικό παράγοντα δομής (static structure factor) $S(\underline{k})$** σαν

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

Για ένα ισότροπο ρευστό, $S(k) = 1 + \rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} g(r) dr$

Η σύνδεση μεταξύ $S(\underline{k})$ και πειραμάτων σκέδασης είναι η εξής:

$$S(\underline{k}) = N \frac{I(\theta)}{I(0)} = N \cdot \frac{\text{Σκεδαζόμενη ένταση υπό γωνία } \theta}{\text{Σκεδαζόμενη ένταση στο όριο } \theta \rightarrow 0} \quad (1.5.27)$$

- Η ποσότητα $S(\underline{k}) - 1$ είναι ο μετασχηματισμός κατά Fourier της ποσότητας $\rho g(\underline{r})$.
Κατά συνέπεια, η $g(\underline{r})$ μπορεί να ληφθεί από τον πειραματικό $S(\underline{k})$ μέσω αντίστροφου μετασχηματισμού Fourier,

$$\rho g(\underline{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(i \underline{k} \cdot \underline{r}) [S(\underline{k}) - 1] d\underline{k} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} 4\pi k^2 \frac{\sin(kr)}{kr} [S(k) - 1] dk \quad (1.5.28)$$

Δεδομένου ότι $\rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} dr = N \delta(k)$, είναι $\delta(k)$ συνάρτηση δ του Dirac, η εξίσωση (1.5.28) γράφεται συχνά

$$S(\underline{k}) - 1 = \rho \int [g(\underline{r}) - 1] e^{-i \underline{k} \cdot \underline{r}} d\underline{r} \quad (|\underline{k}| \neq 0) \quad (1.5.29)$$

Γενικές ιδιότητες του παράγοντα δομής:

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad S(k) \propto I(\theta)$$

$$S(k) - 1 = \rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} [g(r) - 1] dr, \quad g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^{\infty} k \sin(kr) [S(k) - 1]$$

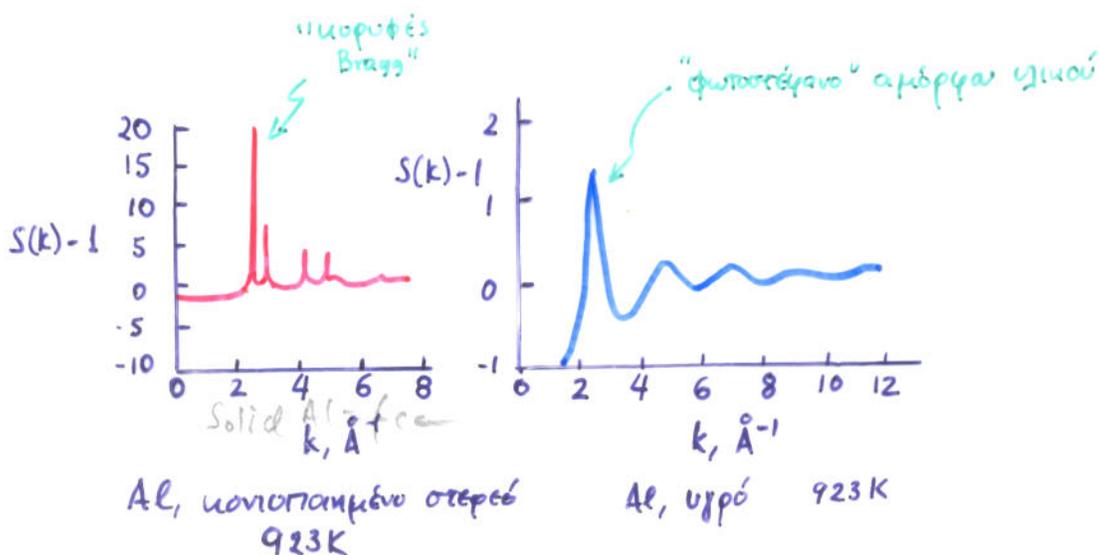
$S(k)$ εμφανίζει κορυφές σε τιμές $k = \frac{2\pi}{\Delta r}$, όπου Δr χαρακτηριστικές αποστάσεις μεταξύ διαδοχικών μεγίστων της $g(r)$.

Η περιοχή χαμηλών k (περιοχή "μικρών γωνιών" = small angle region) του $S(k)$ περιέχει πληροφορία για δομικά χαρακτηριστικά με μεγάλα χαρακτηριστικά μήκη. Η περιοχή υψηλών k (περιοχή "επιχειρών γωνιών" = wide angle region) περιέχει πληροφορίες για δομικά χαρακτηριστικά μικρής εμβέλειας.

Περάσματα σκέδασης ακτίνων X, νετρονίων, ηλεκτρονίων υπό ευρείς γωνίες χρησιμοποιούνται για να βρεθεί το $g(r)$ σε υγρά.

Περάσματα σκέδασης νετρονίων υπό μικρές γωνίες χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό του σχήματος και διαστάσεων ολόκληρων αμοιβαίων σε πολυμερικά υλικά.

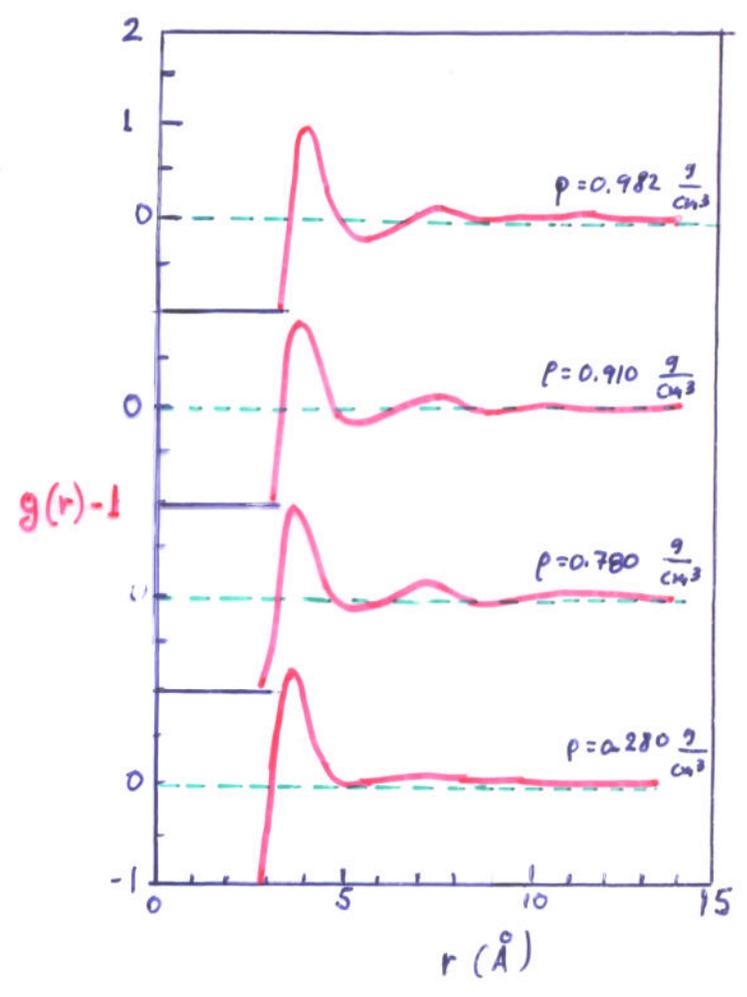
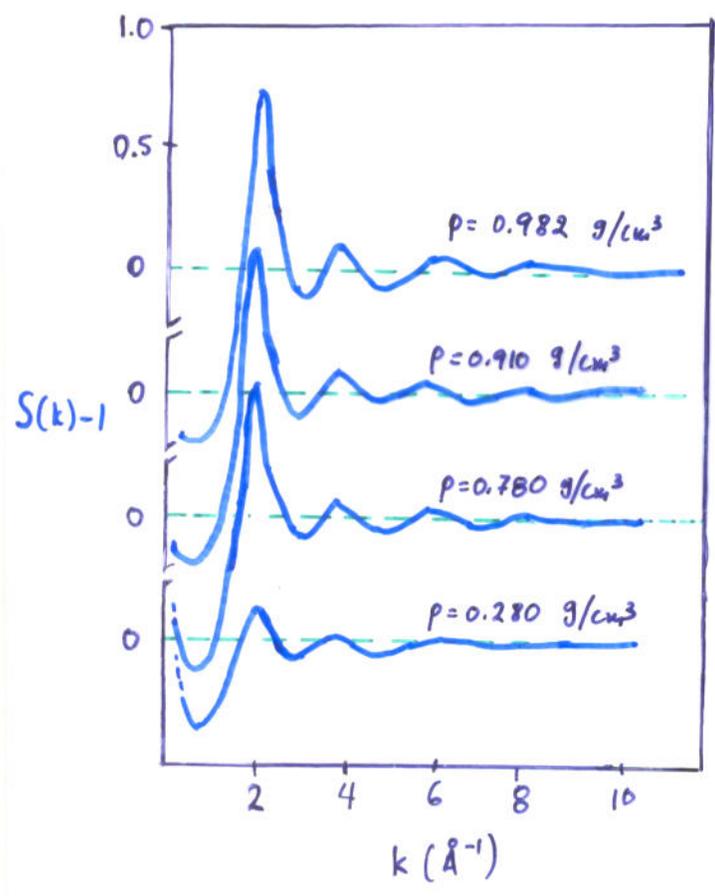
Παραδείγματα



Από, -125°C

(Pings, C.J. Chemical Engineering Education, Winter 1990, p.18)

Παράμετροι LJ:
 $\sigma = 3.38 \pm 0.06 \text{ \AA}$
 $\epsilon/k_B = 134 \pm 10 \text{ K}$



1.5.5. Θερμodynamικές ιδιότητες από τη συνάρτηση κατανομής ζευγών, $g(r)$

Εσωτερική ενέργεια

"Εσωτερική ενέργεια περισσεύας" (excess internal energy) ορίζεται ως προς τέλει αέριο στην ίδια πυκνότητα και θερμοκρασία.

$$U^{ex}(N, V, T) = U(N, V, T) - U^ig(N, V, T) \equiv \langle \mathcal{V}(r_1, \dots, r_N) \rangle \quad (1.5.30)$$

Υποθέτοντας προσδεσιμότητα κατά ζεύγη για την ολική δυναμική ενέργεια, και συμβολίζοντας με $\mathcal{V}_{pair}(r)$ το δυναμικό αλληλεπίδρασης ενός ζεύγους,

$$U^{ex}(N, V, T) = (\text{Αριθ. μορίων}) \sum_{\substack{\text{όλες οι δυνατές} \\ \text{αποστάσεις } r \text{ από} \\ \text{ένα συγκεκριμένο μόριο}}} \left(\begin{array}{l} \text{Αναμενόμενος αριθμός μορίων} \\ \text{σε συγκεκριμένο κέλυφος αυτών } r \\ \text{και } r+dr \end{array} \right) \mathcal{V}_{pair}(r) \frac{1}{2}$$

ή, χρησιμοποιώντας (1.5.16)

$$U^{ex}(N, V, T) = N \int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr \mathcal{V}_{pair}(r) \frac{1}{2}, \quad \eta$$

$$U^{ex}(N, V, T) = U(N, V, T) - U^ig(N, V, T) = \frac{N}{2} \rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 g(r) \mathcal{V}_{pair}(r) dr. \quad (1.5.31)$$

"ΕΞΙΣΩΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ"
(Energy Equation)

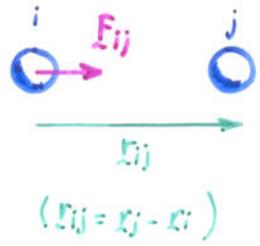
Πίεση

Έχουμε ήδη δει (θεώρημα virial για την περίπτωση προσδεσιμών κατά ζεύγη δυναμικών συναρτήσεων):

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (r_i - r_j) \cdot F_{ij} \right\rangle = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{\substack{\text{όλα τα} \\ \text{ζεύγη}}} \sum (r_i - r_j) \cdot F_{ij} \right\rangle$$

Η δύναμη που εξασκείται μεταξύ δύο μορίων που διέπονται από το δυναμικό $\mathcal{V}_{pair}(r)$ σχετίζεται με το δυναμικό ως εξής:

$$\underline{F}_{ij} = - \nabla_{\underline{r}_{ji}} V_{pair}(r_{ij}) = \nabla_{\underline{r}_{ij}} V_{pair}(r_{ij}) = \frac{\partial V_{pair}}{\partial r} \Big|_{r=r_{ij}} \frac{\underline{r}_{ij}}{r_{ij}}$$



$\frac{\partial V_{pair}}{\partial r} \Big|_{r=r_{ij}} > 0$
 υποδηλώνει ελκτική δύναμη

και επομένως

$$(\underline{r}_i - \underline{r}_j) \cdot \underline{F}_{ij} = - \underline{r}_{ij} \cdot \underline{F}_{ij} = - \frac{\partial V_{pair}}{\partial r} \Big|_{r=r_{ij}} \frac{r_{ij}^2}{r_{ij}} = - r_{ij} \frac{\partial V_{pair}}{\partial r} \Big|_{r=r_{ij}} \quad (1.5.32)$$

Αντικαθιστώντας στο θεώρημα virial, και χρησιμοποιώντας τον ορισμό της συνάρτησης $g(r)$,

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \int_0^\infty \frac{N(N-1)}{2} \underbrace{\frac{N}{N-1} \frac{1}{V} 4\pi r^2 g(r) dr}_{\text{ποσοτό ζευγών που βρίσκονται σε απόσταση r έως r+dr}} \underbrace{\left[-r \frac{\partial V_{pair}}{\partial r} \right]}_{\text{επιεισοφορία στη συνάρτηση virial από δεδομένο ζεύγος}}$$

$$P = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int_0^\infty r \frac{\partial V_{pair}}{\partial r} 4\pi r^2 g(r) dr \quad (1.5.33)$$

ΨΕΞΙΣΤΩΣΗ ΠΡΕΣΣΗΣ
(Pressure Equation)

Ισόθερμος Συντελεστής Συμπιεστότητας

Επισημαίναμε ήδη μία ενδιαφέρουσα σχέση ανάμεσα στον ισόθερμο συντελεστή συμπιεστότητας και τη συνάρτηση κατανομής ζευγών, που απορρέει από την κανονικοποίηση της συνάρτησης $g^{(2)}$ στο μέγα κανονικό σύστημα:

$$\rho^2 \int g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 = \rho^2 V \int g^{(2)}(\underline{r}_{12}) d\underline{r}_{12} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \quad (1.5.11)$$

Από την άλλη μεριά, ανάλυση των διακυμάνσεων στο μέγα Κανονικό Στατιστικό Σύστημα μας οδήγησε στο συμπέρασμα

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T \quad (1.5.34)$$

ισόθερμος συμπιεστικός
συντελεστής

Συνδυάζοντας (1.5.11) και (1.5.34),

$$\rho^2 V \int g^{(2)}(\underline{r}_{12}) d\underline{r}_{12} = k_B T \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T + \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \rho^2 V \kappa_T + \rho^2 V^2 - \rho V$$

$$\eta' \quad \rho k_B T \kappa_T = \rho \int g^{(2)}(\underline{r}) d\underline{r} - \rho V + 1 = 1 + \rho \int g^{(2)}(\underline{r}) d\underline{r} - \rho \int d\underline{r}$$

$$\eta' \quad \rho k_B T \kappa_T = 1 + \rho \int [g^{(2)}(\underline{r}) - 1] d\underline{r} = 1 + \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 [g^{(2)}(r) - 1] dr \quad (1.5.35)$$

ΕΞΙΣΩΣΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ
(compressibility equation)

- Η εξίσωση συμπιεστότητας δεν προϋποθέτει προαπαιτούμενη της δυναμικής ενέργειας κατά σειρά.
- Εν όψει της εξίσωσης (1.5.29), μπορεί να εξαχθεί μία άλλη σχέση μεταξύ του ισόθερμου συμπιεστικού συντελεστή συμπιεστότητας και του παράγωγου όριου στο όριο $k \rightarrow 0$ (σχέση συμπιεστότητας και φάσματος περίθλασης)

$$\lim_{\underline{k} \rightarrow \underline{0}} S(\underline{k}) = \rho k_B T \kappa_T = \frac{\kappa_T}{\kappa_T^0} \quad (1.5.36)$$

προκύβη από
πεπερασμένα \underline{k} .
Δεν περιλαμβάνει
forward scattering.

1.5.6. Δυναμιό Μέσης Δυνάμεως (Potential of mean force)

Ορίζουμε μία συνάρτηση με μονάδες ενέργειας, χαρακτηριστική ενός ζεύγους μορίων, $w_N^{(2)}(r_1, r_2)$, ως εξής:

$$g_N^{(2)}(r_1, r_2) \equiv \exp[-\beta w_N^{(2)}(r_1, r_2)] \quad (1.5.37)$$

Εξ ορισμού της $g_N^{(2)}$ (εξίσ. 1.5.8):

$$g_N^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \exp[-\beta V(r_1, r_2, \dots, r_N)] d^3r_3 \dots d^3r_N}{Z(N, V, T)}$$

Επομένως:

$$w_N^{(2)}(r_1, r_2) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{N(N-1)}{N^2} \frac{V^2}{Z(N, V, T)} \right] - \frac{1}{\beta} \ln \int \exp[-\beta V(r_1, \dots, r_N)] d^3r_3 \dots d^3r_N$$

Παίρνοντας τώρα την κλίση της $w_N^{(2)}(r_1, r_2)$ ως προς r_1 :

$$\nabla_{r_1} w_N^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{\int \nabla_{r_1} V(r_1, r_2, \dots, r_N) \exp[-\beta V(r_1, r_2, \dots, r_N)] d^3r_3 \dots d^3r_N}{\int \exp[-\beta V(r_1, r_2, \dots, r_N)] d^3r_3 \dots d^3r_N}$$

Αλλά $-\nabla_{r_1} V(r_1, r_2, \dots, r_N) = F_1(r_1, r_2, \dots, r_N)$, ολική δύναμη πάνω στο 1 για δεδομένη απεικόνιση r_2, r_3, \dots, r_N

Σ' ένα ομογενές σύστημα, η $w_N^{(2)}(r_1, r_2)$ θα εξαρτάται μόνο από τη σχετική θέση r_{12} , και $\nabla_{r_1} w_N^{(2)}(r_1, r_2) = -\nabla_{r_{12}} w_N^{(2)}(r_{12})$
 $r_{12} = r_2 - r_1$

Έχουμε, λοιπόν

ολική δύναμη πάνω στο 1

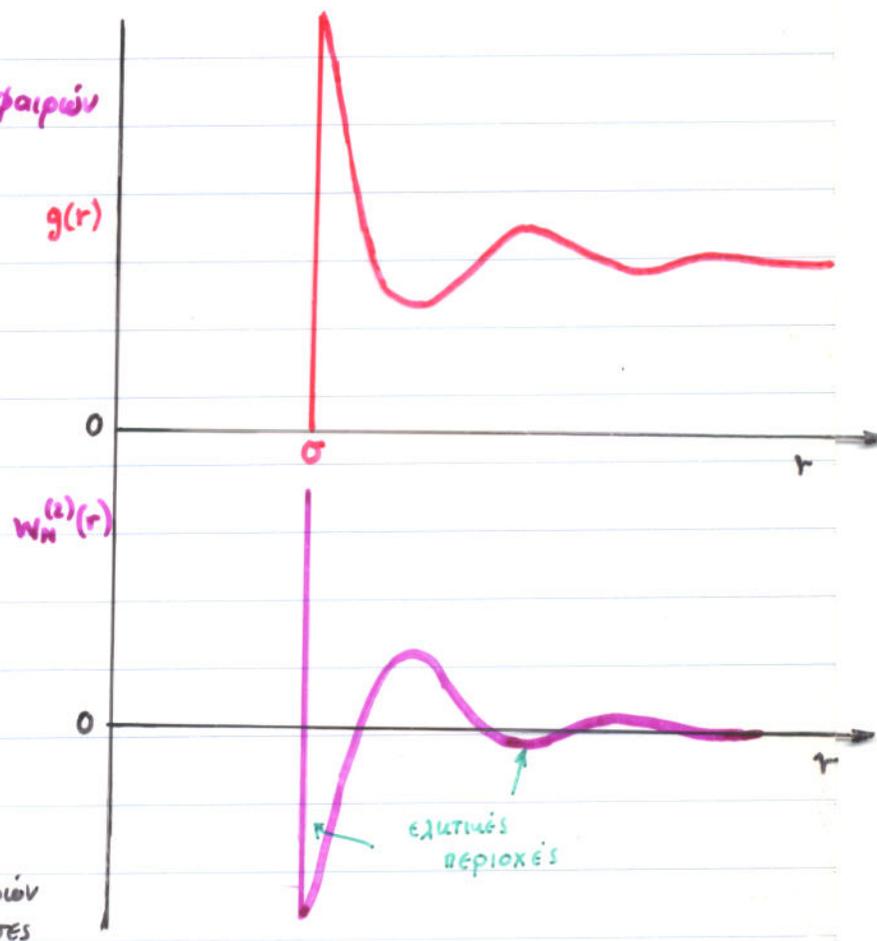
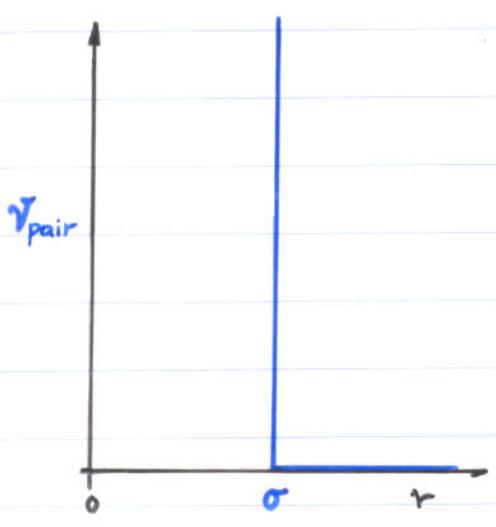
$$\nabla_{\mathbf{r}_{12}} W_N^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) = \frac{\int F_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \exp[-\beta V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_N}{\int \exp[-\beta V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_N} = \langle F_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} \quad (1.5.38)$$

Από την εξίσωση (1.5.38) είναι φανερό πως η ποσότητα

$W_N^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) \equiv -k_B T \ln g_N^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$ μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα δυναμικό που προμαλεί τη δύναμη αλληλεπίδρασης που αισθάνεται το μόριο 1 από όλα τα άλλα μόρια, για δεδομένη σχετική θέση \mathbf{r}_{12} των 1, 2. Η δύναμη αυτή αποτελεί μέσο όρο ως προς όλες τις δυνατές απεικονίσεις των υπόλοιπων $(N-2)$ μορίων. Γι' αυτό το λόγο η ποσότητα $W_N^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$ ονομάζεται και **δυναμικό μέσης δυνάμεως (potential of mean force)**.

Είναι αξιοπαρατήρητο πως το δυναμικό $W_N^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$ μπορεί να είναι ελκτικό για ορισμένες περιοχές της απόστασης r_{12} , ακόμα και σε περιπτώσεις όπου το δυναμικό $\gamma_{pair}(\mathbf{r}_{12})$ είναι καθαρά απωστικό.

Παράδειγμα: Σύστημα σκληρών σφαιρών



Ερμηνεία:
 Βραβηρισμός κεντρικών σφαιρών από περιβάλλουσες σφαίρες οδηγεί σε ισοδύναμη έλξη (effective attraction) μεταξύ κεντρικών σφαιρών

1.5.7. Οριακή συμπεριφορά της $g(r)$ σε χαμηλές πυκνότητες.

Εφαρμογή: Δεύτερος συντελεστής virial σαν συνάρτηση του δυναμικού αλληλεπίδρασης ζευγών μορίων.

Καθώς η πυκνότητα ρ ενός ρευστού μειώνεται, η αλληλεπίδραση δύο μορίων σε καθορισμένη απόσταση r μεταξύ τους δεν επηρεάζεται από τα υπόλοιπα $(N-2)$ μόρια.

Έτσι, το δυναμικό μέσης δύναμης $W_N^{(2)}(r) \rightarrow \mathcal{V}_{\text{pair}}(r)$

και

Καθώς $\rho \rightarrow 0$, $g(r) \rightarrow \exp[-\beta \mathcal{V}_{\text{pair}}(r)]$ ΟΡΙΟ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ
ΤΗΣ $g(r)$ (1.5.39)

Εφαρμογή

Χρησιμοποιώντας το όριο χαμηλής πυκνότητας για την $g(r)$, εφόσ. (1.5.39), μέσα στην εξίσωση πίεσης (1.5.33), παίρνουμε:

Χαμηλές πυκνότητες:

$$\frac{\beta P}{\rho} \approx 1 - \frac{2\pi\beta}{3} \rho \int_0^{\infty} \exp[-\beta \mathcal{V}_{\text{pair}}(r)] r^3 \frac{d\mathcal{V}_{\text{pair}}}{dr} dr =$$

$$= 1 + \frac{2\pi}{3} \rho \int_0^{\infty} r^3 d[\exp\{-\beta \mathcal{V}_{\text{pair}}(r)\}] =$$

$$= 1 + \frac{2\pi}{3} \rho \left\{ [r^3 \exp\{-\beta \mathcal{V}_{\text{pair}}(r)\}]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \exp[-\beta \mathcal{V}_{\text{pair}}(r)] 3r^2 dr \right\} =$$

$$= 1 + \frac{2\pi}{3} \rho \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ R^3 - 3 \int_0^R \exp[-\beta \mathcal{V}_{\text{pair}}(r)] r^2 dr \right\} =$$

\downarrow
 $3 \int_0^R r^2 dr$

$$= 1 + \frac{2\pi}{3} \rho 3 \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R [1 - \exp\{-\beta \mathcal{V}_{\text{pair}}(r)\}] r^2 dr$$

ή

$$\frac{BP}{P} = 1 - 2\pi\rho \int_0^{\infty} [\exp\{-\beta\mathcal{V}_{\text{pair}}(r)\} - 1] r^2 dr$$

ή

$$\frac{BP}{P} = 1 + B_2(T)\rho$$

Καταστατική εξίσωση virial,
με απουσία όλων των όρων
πέραν του δεύτερου

όπου

Δεύτερος συντελεστής virial

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} [\exp\{-\beta\mathcal{V}_{\text{pair}}(r)\} - 1] r^2 dr \quad (1.5.40)$$

Συνάρτηση Συσχέτισης Ζευγών $h(r)$ (pair correlation function)
 και Συνάρτηση Άμεσης Συσχέτισης Ζευγών $c(r)$ (direct correlation function)

ΟΡΙΣΜΟΣ: Συνάρτηση συσχέτισης ζευγών, $h(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \equiv g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) - 1$

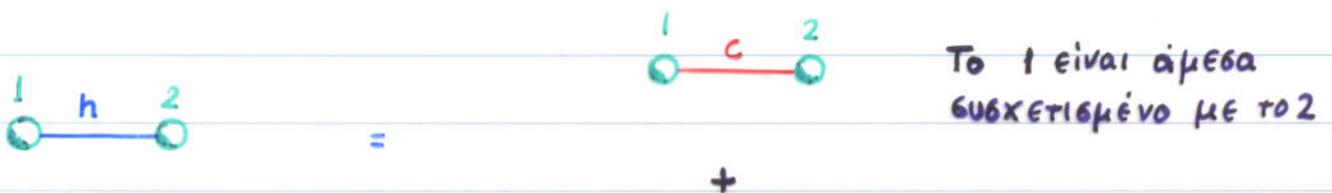
Για ομογενές, ισότροπο ρευστό, $h(r_1, r_2) = h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$

Η h είναι μέτρο της ολικής επίδρασης που ασκεί ένα μόριο 1
 πάνω σ' ένα άλλο μόριο 2 που βρίσκεται σε απόσταση r_{12} από το 1
 (total correlation)

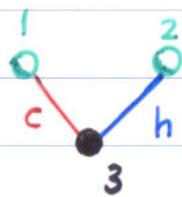
Ornstein και Zernike (1914): Χωρισμός της $h(r_{12})$ σε δύο
 κομμάτια:

Συνάρτηση άμεσης συσχέτισης $c(r_{12})$

Συνάρτηση έμμεσης συσχέτισης $h(r_{12}) - c(r_{12})$



Θέσεις 1 και 2 είναι
 συσχετισμένες γιατί



Το 1 είναι άμεσα
 συσχετισμένο μ' ένα
 τρίτο μόριο 3, το οποίο
 με τη σειρά του είναι
 συσχετισμένο με το 2
 (άμεσα ή έμμεσα, μέσω
 άλλων μορίων).

Εξίσωση Ornstein - Zernike:

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

Αποτελεί έναν ορισμό της c .

Αναδρομική εφαρμογή της εξίσωσης Ornstein-Zernike δίνει:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) c(r_{32}) d^3 r_3 + \rho^2 \iint c(r_{13}) c(r_{34}) c(r_{42}) d^3 r_3 d^3 r_4 + \dots$$



(άθροισμα "αλυσίδων" από άμεσες συσχετίσεις που έχουν τα άκρα τους στα 1 και 2 και διέρχονται από άλλα μόρια του υγρού).

Η εξίσωση Ornstein-Zernike γίνεται ιδιαίτερα απλή στο μετασχηματισμένο χώρο Fourier, αξιοποιώντας το θεώρημα συνέλιξης.

Έστω $\hat{h}(\underline{k}) = \int h(\underline{r}) e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} d^3 r$, $\hat{c}(\underline{k}) = \int c(\underline{r}) e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} d^3 r$

Η εξίσωση O-Z δίνει: $\hat{h}(\underline{k}) = \hat{c}(\underline{k}) + \rho \hat{c}(\underline{k}) \hat{h}(\underline{k})$

$$\text{ή } \hat{h}(\underline{k}) = \frac{\hat{c}(\underline{k})}{1 - \rho \hat{c}(\underline{k})}$$

Σχέση με τον παράγοντα δομής

Έχουμε δείξει $S(\underline{k}) = 1 + \rho \int [g(\underline{r}) - 1] e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} d^3 r = 1 + \rho \hat{h}(\underline{k})$ ($\underline{k} \neq 0$)

επομένως $S(\underline{k}) = \frac{1}{1 - \rho \hat{c}(\underline{k})}$

Η $\hat{c}(\underline{k})$ είναι πειραματικά προσδιορίσιμη.

Η εξίσωση συμπιεστότητας δίνει:

$$\lim_{\underline{k} \rightarrow 0} S(\underline{k}) = \frac{\kappa_T}{\kappa_T^i g} = \rho k_B T \kappa_T = \frac{1}{1 - \rho \hat{c}(0)} \Rightarrow$$

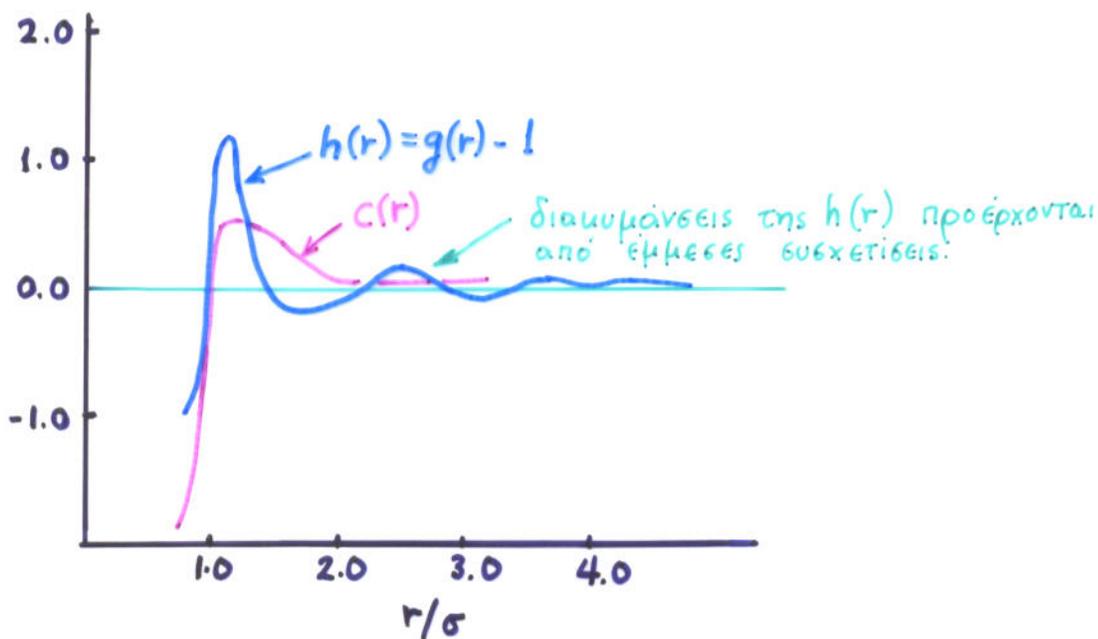
$$\Rightarrow \hat{c}(0) = 1 - \frac{1}{\rho k_B T \kappa_T} = 1 - \frac{\kappa_T^i g}{\kappa_T}$$

Ποιός ο λόγος εισαγωγής της $c(r)$?

Γενική παρατήρηση: Η $c(r)$ έχει εμβέλεια συγγενική μ' αυτή του δυναμικού αλληλεπίδρασης ζεύγους $V_{\text{pair}}(r)$. (δηλ. είναι σημαντικά διαφορετική του μηδενός για αποστάσεις συγγενικές με την εμβέλεια του δυναμικού).

Κατά συνέπεια, σε μη ιοντικά ρευστά, η εμβέλεια της $c(r)$ θα είναι σημαντικά μικρότερη της της $h(r)$.

π.χ. ρευστό Lennard-Jones:



Σε μοριακά ρευστά πρέπει να θεωρηθούν συσχετίσεις τόσο εντός των μορίων (ενδομοριακές) όσο και μεταξύ των μορίων (διαμοριακές). Μια επέκταση της εξίσωσης Ornstein-Zernike για μοριακά ρευστά αποτελεί τη βάση του μοντέλου RISM (Reference Interaction Site Model) των Chandler and Andersen (1972).