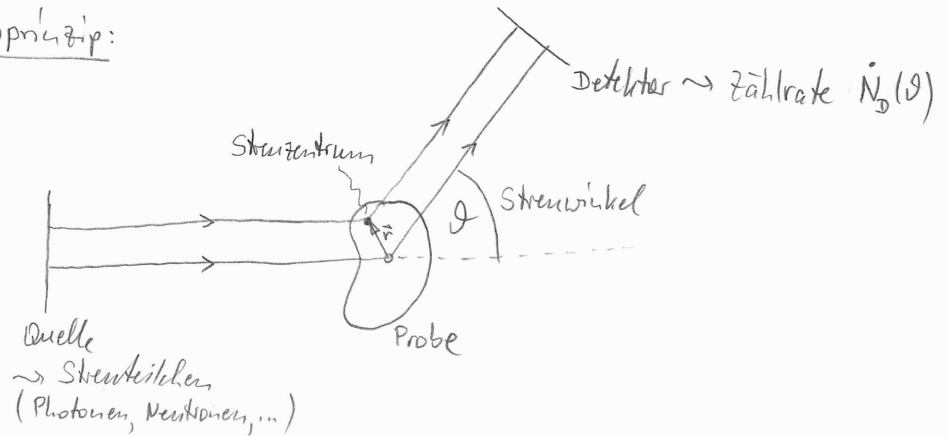


# 6. Struktur von Flüssigkeiten

## 6.1 Streuexperimente

### §1. Messprinzip:



§2. Die gemessene Zählrate  $N_D(\vartheta)$  ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit bestimmter Impulsänderungen der Streuteilchen beim Durchtritt durch die Probe.

Sie ist daher ein Maß für die Abschwächung von der Impulserhaltung und daher von der Homogenität des Raumes, wie ihn die Streuteilchen „sehen“.

Diese Inhomogenität des Raumes hängt mit der Anordnung der Atome in der Probe, d.h. mit der Struktur der Probe zusammen.

Daher liefern Streuexperimente ganz generell Informationen über die Struktur der Probe.

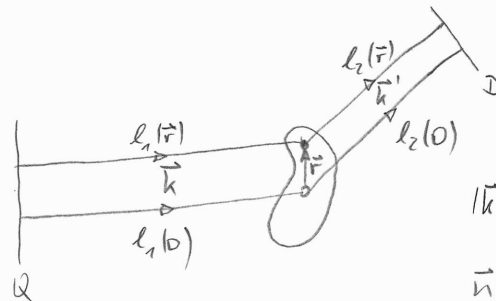
§3. Im Folgenden soll nur elastische Streuung betrachtet werden, bei der sich nur die Richtung der Impulse der Streuteilchen ändert, aber nicht der Impulsbetrag, d.h. die Energie.

## Typische elastische Streumethoden:

Name der Methode	Streuteilchen	Streuzentren
Small-angle x-ray scattering (SAXS)	Röntgen-Photonen	Elektronenwolken
Small-angle neutron scattering (SANS)	Neutronen	Atomkerne mit Spin $\neq 0$

### §4. Beispiel: Small-angle x-ray scattering (SAXS)

- Streugeometrie:



$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| =: k_0 =: \frac{\omega_0}{c}$$

$$\vec{n} := \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}, \quad \vec{n}' := \frac{\vec{k}'}{|\vec{k}'|}$$

$$\Rightarrow l_1(\vec{r}) = l_1(0) + \vec{r} \cdot \vec{n} \quad (1)$$

$$l_2(\vec{r}) = l_2(0) - \vec{r} \cdot \vec{n}' \quad (2)$$

- Das elektrische Feld des Quelle Q sei gegeben durch

$$\begin{aligned} \vec{E}_Q(t) &:= \hat{E}_Q \sin(\omega_0 t), & \hat{E}_Q \perp \vec{n} \\ &=: \frac{1}{2\pi} \int d\omega \hat{E}_Q(\omega) \exp(-i\omega t), & \hat{E}_Q(\omega) = \frac{\pi}{i} \hat{E}_Q (\delta(\omega + \omega_0) - \delta(\omega - \omega_0)) \end{aligned} \quad (3)$$

- Dann folgt die elektrische Feldstärke des einlaufenden Strahls  $\vec{E}_n(\vec{r}, t)$  an der Position  $\vec{r}$  zu

$$\begin{aligned} \vec{E}_n(\vec{r}, t) &= \vec{E}_Q \left( t - \frac{l_1(\vec{r})}{c} \right) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int d\omega \hat{E}_Q(\omega) \exp(-i\omega \left( t - \frac{l_1(\vec{r})}{c} \right)) \end{aligned} \quad (4)$$

- Die Feldstärke  $\vec{E}_n(\vec{r}, t)$  führt bei  $\vec{r}$  zur lokalen Polarisation

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{r}, t, \mathcal{E}) &= \alpha \epsilon_0 \vec{E}_n(\vec{r}, t) \hat{g}^{(n)}(\vec{r}, \mathcal{E}) \\ &= \frac{\alpha \epsilon_0}{2\pi} \int d\omega \hat{E}_Q(\omega) \exp(-i\omega(t - \frac{r_1(\vec{r})}{c})) \hat{g}^{(n)}(\vec{r}, \mathcal{E}) \end{aligned} \quad (5)$$

mit der Polarisierbarkeit  $\alpha$ .

- Das auf Grund der durch  $\vec{E}_n(\vec{r}, t)$  polarisierten Probe am Detektor D erzeugte Magnetfeld ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} \vec{B}_D(t, \mathcal{E}) &= \frac{\mu_0}{4\pi c} \frac{\alpha \epsilon_0}{2\pi} \vec{n}' \times \int d\omega \omega^2 \hat{E}_Q(\omega) \int d^3r \frac{\exp(i\frac{\omega}{c} l_2(\vec{r}))}{l_2(\vec{r})} \\ &\quad \cdot \exp(-i\omega(t - \frac{r_1(\vec{r})}{c})) \hat{g}^{(n)}(\vec{r}, \mathcal{E}) \\ &\approx \frac{\alpha}{8\pi^2 c^3 l_2(0)} \vec{n}' \times \int d\omega \omega^2 \hat{E}_Q(\omega) \int d^3r \hat{g}^{(n)}(\vec{r}, \mathcal{E}) \exp(-i\omega(t - \frac{r_1(\vec{r}) + l_2(\vec{r})}{c})) \\ &\quad \stackrel{\substack{\omega(\vec{r}, 0) \\ = \frac{1}{c}(l_1(0) + l_2(0)) \\ + \vec{r} \cdot (\vec{n}' - \vec{n})}}{\omega(\vec{r}, 0)}}{\omega(\vec{r}, 0)} \\ &= \frac{\alpha}{8\pi^2 c^3 l_2(0)} \vec{n}' \times \int d\omega \omega^2 \hat{E}_Q(\omega) \exp(-i\omega(t - \frac{l_1(0) + l_2(0)}{c})) \int d^3r \hat{g}^{(n)}(\vec{r}, \mathcal{E}) \\ &\quad \exp(-i \frac{\omega}{c} (\vec{n}' - \vec{n}) \cdot \vec{r}) \\ &\quad = \hat{g}^{(n)}(\frac{\omega}{c} (\vec{n}' - \vec{n}), \mathcal{E}) \\ &= \frac{\alpha \vec{n}' \times \hat{E}_Q}{8\pi^2 i c^3 l_2(0)} \underbrace{\omega^2}_{= c^2 k_0^2} \left( \exp(i\omega_0(t - \frac{l_1(0) + l_2(0)}{c})) \hat{g}^{(n)}(-\frac{\omega_0}{c} (\vec{n}' - \vec{n}), \mathcal{E}) \right. \\ &\quad \left. - \exp(-i\omega_0(t - \frac{l_1(0) + l_2(0)}{c})) \hat{g}^{(n)}(\frac{\omega_0}{c} (\vec{n}' - \vec{n}), \mathcal{E}) \right) \quad (6) \\ &\quad = \vec{k}' - \vec{k} = i\vec{q} \\ &\quad \text{Streuvektor} \end{aligned}$$

- Das elektrische Feld am Detektor ist  $\vec{E}_D(t, \mathcal{E}) = c \vec{B}_D(t, \mathcal{E}) \times \vec{n}'$ , was zum Poynting-Vektor am Detektor

$$\begin{aligned} \vec{J}_D(t, \mathcal{E}) &= \frac{1}{\mu_0} \vec{E}_D(t, \mathcal{E}) \times \vec{B}_D(t, \mathcal{E}) = \frac{c}{\mu_0} (\vec{B}_D(t, \mathcal{E}) \times \vec{n}') \times \vec{B}_D(t, \mathcal{E}) \\ &= \frac{c}{\mu_0} (\vec{n}' (\vec{B}_D(t, \mathcal{E})^2) - \underbrace{\vec{B}_D(t, \mathcal{E}) (\vec{B}_D(t, \mathcal{E}) \cdot \vec{n}')}_{=0}) \end{aligned}$$

$$\vec{J}_D(t, \vec{r}) = \frac{c}{\mu_0} B_D(t, \vec{r})^2 \vec{u}'$$

$$= \frac{c}{\mu_0} \left( \frac{\alpha \vec{u}' \times \hat{E}_Q}{8\pi c l_2(t_0)} k_0^2 \right)^2 \left( \exp(2i\omega_0(t - \dots)) \dots - 2 |\hat{S}^{(1)}(\vec{q}, \vec{r})|^2 + \exp(-2i\omega_0(t - \dots)) \dots \right) \vec{u}' \quad (7)$$

- Mittelung über die Zeit  $t$ , die Mikrozustände  $\mathcal{E}$  und die Polarisationsrichtungen  $\hat{E}_Q$ , d.h.  $(\vec{u}' \times \hat{E}_Q)^2 = \hat{E}_Q^2 (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta)$ , liefert

$$\vec{J}_D = \frac{\alpha^2 \hat{E}_Q^2 (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta) k_0^4}{32\pi^2 \mu_0 c l_2(t_0)^2} \langle |\hat{S}^{(1)}(\vec{q})|^2 \rangle \vec{u}' \quad (8)$$

- Mit der Detektorfläche  $A_D = l_2(t_0)^2 d\Omega$  und der Energie pro Teilchen  $\hbar\omega_0$  ergibt sich die Detektorzählrate

$$N_D(\vartheta) = \frac{|\vec{J}_D| A_D}{\hbar\omega_0} = \frac{\alpha^2 (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta) k_0^4}{32\pi^2 \mu_0 c \hbar\omega_0} \hat{E}_Q^2 \langle |\hat{S}^{(1)}(\vec{q})|^2 \rangle d\Omega, \quad (9)$$

wobei  $d\Omega$  der Raumerwinkel ist, unter dem der Detektor von der Probe aus gesehen wird.

- Die Teilchenstromdichte der einfallenden Strahlung ist durch  $J_Q := \frac{\hat{E}_Q^2}{\mu_0 c \hbar\omega_0}$  gegeben.

Damit erhält man den differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma(\vartheta)}{d\Omega} = \frac{N_D(\vartheta) / d\Omega}{J_Q N} = \frac{\alpha^2 (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta) k_0^4}{32\pi^2 N} \langle |\hat{S}^{(1)}(\vec{q})|^2 \rangle, \quad (10)$$

wobei  $N$  die Zahl der Streuzentren (Atome) bezeichnet.

- Aus technischen Gründen kann der differentielle Streuquerschnitt  $\frac{d\sigma(\vartheta)}{d\Omega}$  nur für  $\vartheta > 0$ , d.h.  $\vec{q} \neq 0$ , bestimmt werden.

Hierfür enthält wegen

$$\langle |\hat{S}^{(1)}(\vec{q})|^2 \rangle = \langle \hat{S}^{(1)}(\vec{q}) \hat{S}^{(1)}(-\vec{q}) \rangle$$

$$= \left| \int d^d r \int d^d r' \langle \hat{S}^{(1)}(\vec{r}) \hat{S}^{(1)}(\vec{r}') \rangle \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')) \right|$$

$$\stackrel{\text{G. (2.3.17)}}{=} \left| \int d^d r \int d^d r' G(\vec{r}, \vec{r}') \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')) + |\hat{S}^{(1)}(\vec{q})|^2 \right| \quad (11)$$

einen Beitrag von der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion  $G(\vec{r}, \vec{r}')$  sowie von der Einteilchendichte  $g^{(n)}(\vec{r})$ .

Für genügend stark abfallende Paarkorrelationen und hinreichend langsam oszillierende Einteilchendichte lassen sich beide Beiträge im  $\vec{q}$ -Raum separieren.

## 6.2 Strukturfaktor

§1. Mit Hilfe von Gl. (2.3.17) lässt sich Gl. (6.1.11) in die Form

$$\begin{aligned} \langle |\hat{g}^{(n)}(\vec{q})|^2 \rangle &= \int d^d r \int d^d r' g^{(n)}(\vec{r}) g^{(n)}(\vec{r}') h(\vec{r}, \vec{r}') \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')) \\ &\quad + \int d^d r g^{(n)}(\vec{r}) + |\hat{g}^{(n)}(\vec{q})|^2 \end{aligned} \quad (1)$$

schreiben.

Da weder  $g^{(n)}(\vec{r})$  noch  $h(\vec{r}, \vec{r}')$  beliebig stark oszillieren, werden der 1. und 3. Term auf der rechten Seite von Gl. (1) für  $|\vec{q}| \rightarrow \infty$  verschwinden, sodass

$$\lim_{|\vec{q}| \rightarrow \infty} \langle |\hat{g}^{(n)}(\vec{q})|^2 \rangle = \int d^d r g^{(n)}(\vec{r}) = N \quad (2)$$

die Gesamttteilchenzahl ist.

§2. Für  $\vec{q} \neq 0$  wird der Strukturfaktor  $S(\vec{q})$  definiert durch

$$S(\vec{q}) := \frac{1}{N} \langle |\hat{g}^{(n)}(\vec{q})|^2 \rangle \quad (3)$$

und anschließend stetig nach  $\vec{q} = 0$  fortgesetzt:

$$S(0) := \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} S(\vec{q}). \quad (4)$$

Demnach ist  $S(\vec{q})$  bei  $\vec{q}=0$  stetig und es gilt wegen Gl.(2)

$$\lim_{|\vec{q}| \rightarrow \infty} S(\vec{q}) = 1 \quad (5)$$

§3. Für ein homogenes System ( $g(\vec{r}) = \text{const}$ ) ist  $\hat{g}^{(1)}(\vec{q}) = (\rho_N)^d g \delta(\vec{q})$  und daher gilt nach Gl. (1) für  $\vec{q} \neq 0$

$$\begin{aligned} \langle |\hat{g}^{(1)}(\vec{q})|^2 \rangle &= \underbrace{\int d^d r' g}_{= N} \left( g \underbrace{\int d^d r \underbrace{h(\vec{r}, \vec{r}')}_{= h(\vec{r}-\vec{r}')} \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}-\vec{r}'))}_{= \hat{L}(\vec{q})} + 1 \right) \\ &= N (g \hat{L}(\vec{q}) + 1). \end{aligned} \quad (6)$$

Demnach lautet der Strukturfaktor homogenes Systeme nach §2 (für alle  $\vec{q}$ )

$$S(\vec{q}) = 1 + g \hat{L}(\vec{q}), \quad (7)$$

d.h. es ergibt sich als Fourier-Transformierte der Paarkorrelationsfunktion.

Umgekehrt ergibt sich die Paarkorrelationsfunktion, und damit die Paarverteilungsfunktion, aus dem Strukturfaktor:

$$g(\vec{r}) = h(\vec{r}) + 1 = 1 + \frac{1}{(\rho_N)^d g} \int d^d q (S(\vec{q}) - 1) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}). \quad (8)$$

Mit der DTG für homogene System Gl.(3.2.13) kann Gl.(7) auch als

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{1 - g \hat{L}(\vec{q})}, \quad (9)$$

d.h. Kenntnis der direkten Korrelationsfunktion ermöglicht sofort die Bestimmung des Strukturfaktors.

§4. Nach Gl. (2.3.10) gilt für die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial \mu} \quad (110)$$

Mit des ELG eines homogenen Systems

$$\rho = \frac{1}{\lambda^d} \exp(\beta \mu + c^{(n)}(\rho)) \quad (111)$$

folgt

$$\frac{\partial \rho}{\partial \mu} = \rho (\beta + c^{(n)'}(\rho)) \frac{\partial \rho}{\partial \mu} \quad (112)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial \mu} = \frac{\beta \rho}{1 - \rho c^{(n)'}(\rho)} \quad (113)$$

$$\Rightarrow \kappa_T = \frac{\beta \rho}{1 - \rho c^{(n)'}(\rho)} = \frac{\kappa_T^{id}}{1 - \rho c^{(n)'}(\rho)}, \quad (114)$$

wobei  $\kappa_T^{id} = \beta \rho$  die isotherme Kompressibilität eines nicht wechselwirkenden Systems (ideales Gas) mit Temperatur  $\frac{1}{k_B \beta}$  und Eichteildendichte  $\rho$  ist.

Nach Gl. (3.2.1) ist nun

$$c^{(n)'}(\rho) = \int d^d r \frac{\delta c^{(n)}(0, \rho)}{\delta \rho(\vec{r})} \Big|_{\rho} = \int d^d r c^{(2)}(0, \vec{r}, \rho) = \hat{c}(0) \quad (115)$$

also

$$\kappa_T = \frac{\kappa_T^{id}}{1 - \rho \hat{c}(0)} \quad (116)$$

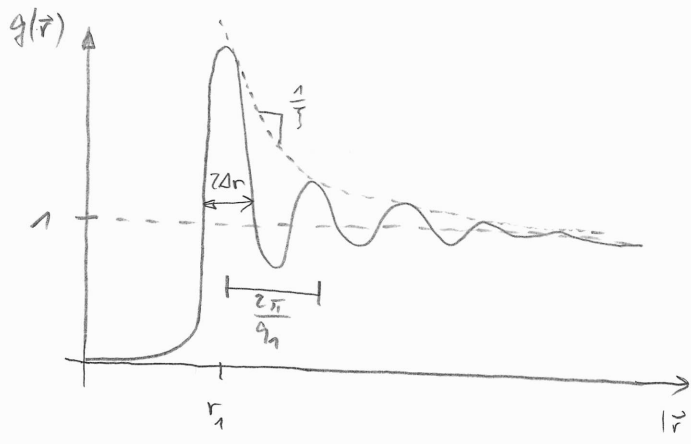
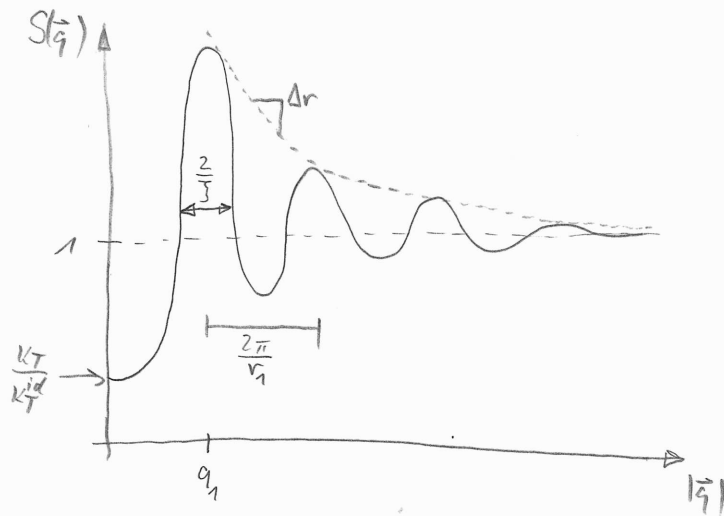
und damit mit Gl. (9) ist

$$S(0) = \frac{\kappa_T}{\kappa_T^{id}}. \quad (117)$$

Der Wert  $S(0)$  des Strukturfaktors  $S(\vec{q})$  bei  $\vec{q} = 0$  ist das Verhältnis der isothermen Kompressibilität des Systems zu der eines idealen Gases bei der selben Temperatur und der selben Dichte.

Damit enthält der Strukturfaktor  $S(\vec{q})$  alle Informationen über das Platzverhalten.

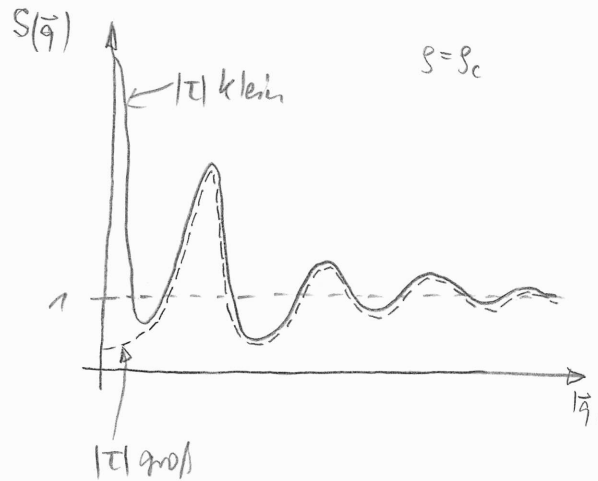
§5. Vergleich von Strukturfaktor und Paarverteilungsfunktion:



$S(\vec{q})$	$g(\vec{r})$
<u>Position</u> $q_n$ des Hauptpeaks	<u>Periodenlänge</u> (= Schichtabstand) $\frac{2\pi}{q_n}$
<u>Breite</u> $\frac{2}{\xi}$ des Hauptpeaks	<u>Abklinglänge</u> (= Korrelationslänge) $\xi$
<u>Periodenlänge</u> $\frac{2\pi}{r_n}$	<u>Position</u> der nächsten Nachbarn $r_n$
<u>Abklinglänge</u> $\frac{1}{\Delta r}$	<u>Unschärfe</u> der ersten Schicht $2\Delta r$



§6. Bei Annäherung an einen kritischen Punkt divergiert die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T \sim |\tau|^{-\beta}$ ,  $\tau = \frac{T-T_c}{T_c}$ , und daher nach Gl. (17) auch  $S(0) \sim |\tau|^{-\beta}$ .



z.B. Ar

Nah am kritischen Punkt entsteht also ein Hauptpeak bei  $\vec{q}=0$  mit Breite  $\frac{1}{\xi} \xrightarrow{\tau \rightarrow 0} 0$ .

Dies entspricht einem asymptotisch monotonen Abfall der Paarverteilungsfunktion  $g(\vec{r})$  auf der Längenskala der Korrelationslänge  $\xi$ , welche am kritischen Punkt divergiert.

Nach der Theorie von Ornstein und Zernike, die auf der Annahme

$$\hat{C}(\vec{q}) \approx C_0 + C_2 \vec{q}^2, \quad C_2 < 0 \quad (18)$$

für kleine  $|\vec{q}|$  beruht, folgt aus Gl. (9)

$$S(\vec{q}) \approx \frac{1}{1 - \rho C_0 - \rho C_2 \vec{q}^2}$$

$$= \frac{1}{1 - \rho C_0}$$

$$1 + \frac{-\rho C_2}{1 - \rho C_0} \vec{q}^2$$

$$= \frac{S(0)}{1 + \left(\frac{\xi \vec{q}}{a_2}\right)^2}$$

Ornstein-Zernike-  
Strukturfaktor

(19)

mit der Ornstein-Zernike-Korrelationslänge

$$\xi_{0z} = \sqrt{\frac{-\rho c_2}{1-\rho c_6}}$$

(20)

Durch Fitten des Ornstein-Zernike-Strukturfaktors Gl. (19) an gemessene Daten kann die Ornstein-Zernike-Korrelationslänge  $\xi_{0z}$  bestimmt werden.