6.6 Die Ornstein-Zernicke (OZ)-Gleichung

- notwendig: Methode um $g(r)$ bzw $h(r)$ zu berechnen

$\longrightarrow$ OZ-Gleichung [Ornstein & Zernicke (1914) zur Behandlung der kritischen Opaleszenz]

verwendet: **direkte** Korrelationsfunktion $c(r)$

a) OZ-Gleichung und direkte Korrelationen

- für homogene und isotrope Flüssigkeiten:

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

$r_{12} = |\underline{r}_2 - \underline{r}_1|$ ... Gl. für totale Korrelationsfunktion $h(r) = g(r) - 1$

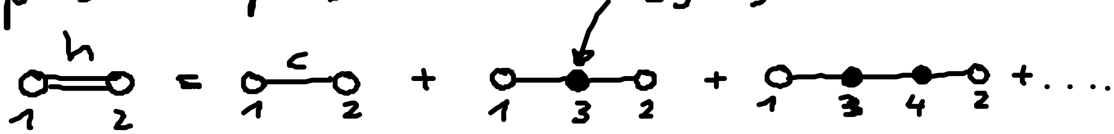
- Interpretation & Bedeutung von $c(r)$:

rekursive Lsg. von (6.54):

$$h_0 = c \longrightarrow (6.54) \longrightarrow h_1 = c + \rho\int cc \longrightarrow (6.54)$$

$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} h(r_{12}) = c(r_{12}) &+ \rho\int d^3r_3\, c(r_{13})\, c(r_{32}) \\ &+ \rho^2\int d^3r_3\, d^3r_4\; c(r_{13})c(r_{34})c(r_{42}) + O(\rho^3, c^4) \end{aligned}} \quad (6.55)$$

graphische Repräsentation: $= \rho\int d^3r_3$



Deutung / Bemerkungen:

(i) $\rho \to 0$: $\quad h(r) = c(r) \overset{(6.41)}{=} \underbrace{e^{-\beta v(r)} - 1}_{f(r) \ldots \text{ Meyer-Fkt. } (6.18)} + O(\rho) \qquad (6.56)$

… direkte Korrelationen zwischen 2 Teilchen!

(ii) rekursive Lsg. (6.55):

indirekte Korrelationen zwischen Teilchen 1 & 2 vermittelt durch Bsp: Korrelationen zwischen Teilchen 1 & 3 und 3 & 2

$\longrightarrow$ $c(r)$ … direkte Korrelationsfkt.!

$h(r), g(r)$ … alle Korrelationen

(iii) o.B.: $\boxed{c(r) = -\beta v(r) \quad \text{für } r \to \infty}$ (6.57)

(für beliebige ρ!)

NB: für $\rho \to 0$: $c(r) \approx h(r) = g(r) - 1 \overset{(6.41)}{=} e^{-\beta v(r)} - 1 \underset{\substack{\beta v \ll 1 \\ r \to \infty}}{\simeq} -\beta v(r)$

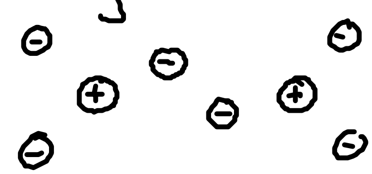
also: $v(r), c(r)$ … dieselbe Reichweite

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

Achtung: ionische Flüssigkeiten: Mischung von ⊕, ⊖

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

aber: $h(r) \sim e^{-\kappa r}$, wegen Abschirmung



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

Umschreibung von OZ-Gleichung (6.54)

$\underline{r} = \underline{r}_{12}, \ \underline{r}' = \underline{r}_{32} \longrightarrow \underline{r} - \underline{r}' = \underline{r}_{13}$

$$\longrightarrow \quad h(r) = c(r) + \varrho \int d^3r' \, c(|\underline{r}-\underline{r}'|)\, h(r') \qquad (6.58)$$

$$\xrightarrow[\text{Faltung}]{\text{Fourier-Trafo}} \quad h(k) = c(k) + \varrho\, c(k)\, h(k)$$

$$\longrightarrow \quad \varrho h(k) = \frac{\varrho c(k)}{1-\varrho c(k)} \underset{(6.43)}{=} S(k) - 1$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{S(k) = \frac{1}{1-\varrho c(k)}} \qquad (6.59)$$

<u>Bem</u>: (i) $S(k) \underset{(6.44)}{\geq} 0 \longrightarrow \varrho c(k) \leq 1 \qquad (6.59a)$

(ii) $(6.53) \longrightarrow \boxed{\frac{1}{\varrho k_B T \chi_T} = 1 - \varrho c(k\to 0) = 1 - 4\pi\varrho \int_0^\infty dr\, r^2 c(r)}$ (6.60)

- also: $c(r)$ … wichtige Größe

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

  $\longrightarrow$ OZ-Gleichung $\longrightarrow$ geschlossene Integralgl. für $h(r)$ bzw. $g(r)$

b) <u>Abschlußbedingungen</u>: ("closure relation")

- etwas technisch, Eindruck vermitteln
- ableitbar mit diagrammatischen Methoden
- Sollen konsistent sein mit:

  (1) $g(r < 2a) = 0$ für $v(r)$ mit "hartem" Kern

  (2) $c(r) = -\beta v(r)$, $r \to \infty$

(i) <u>mittlere sphärische Näherung</u> [„mean-spherical approximation" (MSA)]

- Ansatz: $g(r<2a) = 0$

  $c(r > 2a) = -\beta v(r)$

in $(6.54) \longrightarrow \quad h(r_{12}) = -\beta v(r_{12}) - \varrho \int d^3 r_3 \, \beta v(r_{13})\, h(r_{32}) \qquad (6.61)$

... lineare Integral-Gl.

- Vorteil: analytische Lösungen existieren!
  harte Kugeln, Rechteck-, Coulomb-, Yukawa-, Dipol-Ww
  Potentiale
  $\xrightarrow[\text{Anwendungen}]{}$ Elektrolyt-Lösungen, polare Flüssigkeiten

(ii) Percus-Yevick-Näherung (PY):

- Motivation:

$$\xrightarrow[h=g-1]{(6.58)} \quad c(r) = g(r) - \underbrace{\left[1 + \varrho \int d^3r' \left\{g(|\underline{r}-\underline{r}'|) - 1\right\} c(r')\right]}_{:= g_{ind}} \qquad (6.62)$$

... Anteil von g von indirekten Korrelationen!

es gilt: $g(r) = e^{-\beta w(r)}$

$$\xrightarrow[\text{nahme}]{\text{An-}} \quad g_{ind}(r) \approx e^{-\beta[w(r)-v(r)]} = g(r)\, e^{\beta v(r)}$$

$$\xrightarrow{(6.62)} \quad \boxed{c(r) \approx g(r)\left[1 - e^{\beta v(r)}\right]} \qquad (6.63)$$

$$\xrightarrow{\text{in } (6.62)} \quad \boxed{e^{\beta v(r)} g(r) = 1 + \varrho \int d^3r' \left[g(|\underline{r}-\underline{r}'|) - 1\right]\left[1 - e^{\beta v(r')}\right] g(r')} \qquad (6.64)$$

... Percus-Yevick-Gl.
(nicht lineare Integral-Gl.)

- Bemerkungen:
  (1) analytisch lösbar für harte Kugeln in 3D:
  arbeite mit Kavitätsfkt $y(r)$ mit

$$y(r) = e^{\beta v(r)} g(r) = \begin{cases} g(r), & r > 2a = \sigma \quad [v(r) = 0!] \\ -c(r), & r < 2a \quad [\text{mit } g(r) = 0 \text{ in } (6.63)] \end{cases}$$

  Resultate: s. Folie

(2) numerisch lösbar für beliebiges $v(r)$

(3) gut für kurzreichweitige Potentiale

(iii) „Hypervernetzte Kettennäherung" [hypernetted-chain approximation (HNC)]

- Begründung über eine diagrammatische Entwicklung
- Abschlußbed.:

$$\boxed{\begin{aligned} g(r) &\approx e^{\overbrace{-\beta v(r)}^{\rho\to 0!}\,+\,\overbrace{h(r)-c(r)}^{\text{Effekt indirekter Korrelationen}}} \\ \Longleftrightarrow\quad c(r) &\approx -\beta v(r) + g(r) - 1 - \ln g(r) \end{aligned}} \qquad (6.65)$$

Bem.: (1) $\rho \to 0$: $h(r) \approx c(r) \xrightarrow[(6.65)]{\text{in}} g(r) \approx e^{-\beta v(r)}$ (6.41)

(2) $r \to \infty$: $g(r) \to 1 \xrightarrow[(6.65)]{\text{in}} c(r) \approx -\beta v(r)$ (6.57)

also: korrektes asymptotisches Verhalten für $\rho \to 0$ und $r \to \infty$

- Integralgl.:

$$(6.65) \longrightarrow \ln\left[g(r)\, e^{\beta v(r)}\right] \approx h(r) - c(r) \overset{(6.58)}{=} \rho \int d^3r' \left[g(|\underline{r}-\underline{r}'|)-1\right] c(r')$$

mit (6.65)

$$\longrightarrow \boxed{\ln g(r) + \beta v(r) = \rho \int d^3r' \left[g(|\underline{r}-\underline{r}'|)-1\right]\left[g(r')-1 - \ln g(r') - \beta v(r')\right]} \qquad (6.66)$$

Bem.: gut für „weiche" Abstoßung und weitreichende Paarpotentiale (Coulomb-, Yukawa-, Dipol-WW)

nicht gut für harte Kugeln

$\longrightarrow$ HNC komplementär zu PY