

## 6.6 Die Ornstein-Zernike (OZ)-Gleichung

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

→ OZ-Gleichung [Ornstein & Zernike (1914) zur Behandlung der kritischen Opaleszenz]

verwendet: direkte Korrelationsfunktion  $c(r)$

### a) OZ-Gleichung und direkte Korrelationen

• für homogene und isotrope Flüssigkeiten:

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

$r_{12} = |r_2 - r_1|$  ... Gl. für totale Korrelationsfunktion  $h(r) = g(r) - 1$

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

rekursive Lsg. von (6.54):

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

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

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

$$\begin{array}{c} h \\ \circ_1 \text{---} \circ_2 \\ \hline \circ_1 \text{---} \circ_2 \\ \hline \circ_1 \text{---} \bullet_3 \text{---} \circ_2 \\ \hline \circ_1 \text{---} \bullet_3 \text{---} \bullet_4 \text{---} \circ_2 \\ \hline \dots \end{array}$$

Deutung / Bemerkungen:

(i)  $g \rightarrow 0$ :  $h(r) = c(r) \stackrel{(6.54)}{=} \underbrace{e^{-\beta v(r)} - 1}_{f(r)} + O(g) \quad (6.56)$   
 $f(r) \dots$  Mayer-Fkt. (6.48)

... direkte Korrelationen zwischen 2 Teilchen!

(ii) rekursive Lsg. (6.55):

indirekte Korrelationen zwischen Teilchen 1 & 2

vermittelt z.B. zwischen Teilchen 1 & 3 und 3 & 2  
durch Korrelationen

→  $c(r) \dots$  direkte Korrelationsfkt.!

$h(r), g(r) \dots$  alle Korrelationen

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

(für beliebige  $g$ )

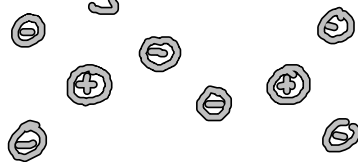
NB. für  $g \rightarrow 0$ :  $c(r) \approx h(r) = g(r) - 1 \stackrel{(6.54)}{=} e^{-\beta v(r)} - 1 \approx -\beta v(r)$   
 $\beta v(r) \ll 1$   
 $r \rightarrow \infty$

also:  $u(r), c(r) \dots$  dieselbe Reichweite  
weitreichende Korrelationen von  $h(r)$  durch indirekte  
Korrelationen! s. Folie

Achtung: ionische Flüssigkeiten: Mischung von  $\oplus, \ominus$

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

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



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

Umkehrschreibung von OZ-Gleichung (6.54)

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

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

Fourier-Transf.  
Faltung

$$h(k) = c(k) + \rho c(k) h(k)$$

$$\rightarrow \rho h(k) = \frac{\rho c(k)}{1 - \rho c(k)} = S(k) - 1 \quad (6.13)$$

$$\rightarrow \boxed{S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)}} \quad (6.53)$$

Bem.: (i)  $S(k) \geq 0 \rightarrow \rho c(k) \leq 1$  (6.53a)  
(6.4)

(ii) (6.53)  $\rightarrow \boxed{\frac{1}{S(k) T X_T} = 1 - \rho c(k \rightarrow 0) = 1 - 4\pi \rho \int_0^\infty dr r^2 c(r)} \quad (6.50)$

• also:  $c(r)$  .. wichtige Größe

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

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

b) Abschlußbedingungen: ("closure relation")

• etwas technisch, Eindruck vermitteln

• ableitbar mit diagrammatischen Methoden

• Sollen konsistent sein mit:

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

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

(i) mittlere sphärische Näherung [„mean-spherical approximation“ (MSA)]

• Ansatz:  $g(r < 2a) = 0$

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

in (6.54)  $\rightarrow h(r_{12}) = -\beta v(r_{12}) - \rho \int d^3 r_3 \beta v(r_{13}) h(r_{32}) \quad (6.51)$

... lineare Integral-Gl.

- Vorteil: analytische Lösungen existieren!  
harte Kugeln, Rechteck-, Coulomb-, Yukawa-, Dipol-Qu  
Potentiale  
Anwendungen → Elektrolyt-Lösungen, polare Flüssigkeiten

(ii) Percus-Yevick-Näherung (PY):

• Motivation:

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

... Anteil von  $g$  von indirekten Korrelationen!

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

Annahme  $g_{ind}(r) \approx e^{-\beta [u(r) - v(r)]} = g(r) e^{\beta v(r)}$

(6.52)  $c(r) \approx g(r) [1 - e^{\beta v(r)}]$  (6.63)

in (6.52)  $e^{\beta v(r)} g(r) = 1 + \rho \int d^3r' [g(|r-r'|) - 1] [1 - e^{\beta v(r')}] g(r')$  (6.64)

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

• Bemerkungen:

(1) analytisch lösbar für harte Kugeln in 3D:

arbeite mit Kavitätsfkt  $y(r)$  mit

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

Resultat: s. Folie

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

(3) gut für kurzreichweitige Potentiale

(iii) „Hyperreine Kettennäherung“ [hypernetted-chain approximation (HNC)]

• Begründung über eine diagrammatische Entwicklung

• Abschlussbed.:

$$g(r) \approx e^{-\beta v(r) + h(r) - c(r)} \quad (6.55)$$

$\xi \rightarrow 0!$       Effekt indirekter Korrelationen

$$\Leftrightarrow c(r) \approx -\beta v(r) + g(r) - 1 - \ln g(r)$$

Bem: (1)  $\xi \rightarrow 0$ :  $h(r) \approx c(r) \xrightarrow{(6.55)} g(r) \approx e^{-\beta v(r)}$  (6.54)

(2)  $r \rightarrow \infty$ :  $g(r) \rightarrow 1 \xrightarrow{(6.55)} c(r) \approx -\beta v(r)$  (6.57)

also: korrektes asymptotisches Verhalten für  $\xi \rightarrow 0$  und  $r \rightarrow \infty$

• Integralgl.:

$$(6.55) \rightarrow \ln [g(r) e^{\beta v(r)}] \approx h(r) - c(r)$$

$$\stackrel{(6.57)}{=} \int d^3 r' [g(|r-r'|) - 1] c(r')$$

mit (6.55)

$$\rightarrow \ln g(r) + \beta v(r) = \int d^3 r' [g(|r-r'|) - 1] [g(r') - 1 - \ln g(r') - \beta v(r')] \quad (6.56)$$

Bem: gut für „weiche“ Abstufung und weitreichende Paarpotentiale (Coulomb-, Yukawa-, Dipol-WW)

nicht gut für harte Kugeln

$\rightarrow$  HNC komplementär zu PY