

(5.26a)
$$P = p k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int r^3 g(r) \frac{\partial v}{\partial r} dr \quad (6.50)$$

Bemerkungen: (i) repulsives Potential: $\frac{\partial v}{\partial r} < 0 \Rightarrow P > p k_B T$

(ii) Anwendung auf Flüssigkeit harter Kugeln:

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

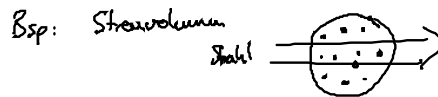
(6.50) $\xrightarrow[\text{[Hansen Mc Donald]}]{\text{Übungen}}$
$$\frac{P}{p k_B T} = 1 + \frac{2}{3} \rho \int (2a)^3 g(2a) \quad (6.51)$$

Wert bei Teilchenkontakt

c) Gleichung der Kompressibilität:

• Herleitung: Normierung von $g(r)$ aus (6.34): $\rho^2 \int g(r) d^3r = \frac{N(N-1)}{V} \quad (6.52)$

Betrachte offenes System: N fluktuiert $\hat{=}$ großkanon. Ensemble



also: Ersetze in (6.52) N, N^2 durch $\langle \dots \rangle$:

$$\begin{aligned} \rho^2 \int (g(r)-1) d^3r &= \frac{\langle N(N-1) \rangle}{V} - \frac{\langle N^2 \rangle}{V} \\ &= \rho \left(\frac{\langle N^2 - N \rangle}{\langle N \rangle} - \frac{\langle N^2 \rangle}{\langle N \rangle} \right) = \rho \left[\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} - 1 \right] \\ &\stackrel{(6.55)}{=} \rho k_B T \chi_T \end{aligned}$$

vgl. mit (6.46):

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

Bemerkungen:

(i) χ_T aus $S(k)$ für $k \rightarrow 0$! (Bes. Fall langer Wellenlängen)

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

(iii) nahe kritischen Pkt. (Vgl. von der Urbau's Gl., Kap 6.3)

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

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

6.6 Die Ornstein-Zernicke (OZ) - Gleichung

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

→ OZ-Gleichung [von Ornstein und Zernicke (1914) zur Berechnung von kritischer Opaleszenz]

verwendet: direkte Korrelationsfunktion $c(r)$

a) OZ-Gleichung und direkte Korrelationsfunktion

• für homogene und isotrope Flüssigkeit:

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

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

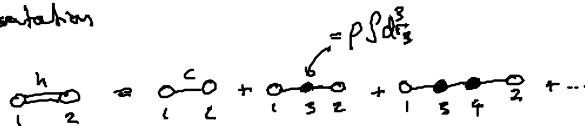
• Interpretation und Bedeutung von $c(r)$:

rekursive Lösung von (6.54):

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

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

graphische Repräsentation



Deutung / Bemerkungen:

$$(i) \rho \rightarrow 0 : h(r) = c(r) = e^{-\beta v(r)} - 1 + \mathcal{O}(\rho) \quad (6.56)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{fürs ... Meyer-Feld (6.18)}}$

... direkte Korrelationen zwischen 2 Teilchen!

(ii) rekursive Lsg. (6.55)

indirekte Korrelationen zwischen Teilchen 1 & 2

Bsp: zwischen Teilchen 1 u. 3, 3 u. 2

$c(r)$ direkte Korrelationsfeld.

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

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

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

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\substack{\text{für } r \rightarrow \infty \\ \text{Bsp. 2,}}}$

also: $v(r), c(r)$... die selbe Reichweite

weiterreichende Korrelationen von $h(r)$ durch indirekte Korrelationen!

s. Folien [Fig. 6.3 Stoz, Hansy McDonald]

Achtung: ionische Flüssigkeiten: Mischungen $\ominus \oplus$

$$v(r) \sim \frac{1}{r} \sim c(r), \quad h(r) \sim e^{-kV}$$

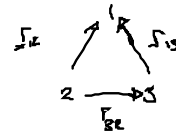
wegen Abschirmung



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

Umschreibung OZ-GI (6.54)

$$\Gamma = \Gamma_{12}, \Gamma' = \Gamma_{22} \rightarrow \Gamma - \Gamma' = \Gamma_{12}$$



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

Fourier
→
irreduzibel

$$h(k) = c(k) + p c(k) h(k) \quad | \quad p \Rightarrow p h(k) = \frac{p c(k)}{1-p c(k)} \stackrel{(6.43)}{=} S(k) - 1$$

$$\left[S(k) = \frac{1-pc}{1-pc(k)} \right] \rightarrow S(k) = \frac{1}{1-pc(k)} \quad (6.59)$$

Bem. (i) $S(k) \geq 0 \rightarrow pc(k) \leq 1 \quad (6.59a)$
(6.44)

(ii) (6.55) $\rightarrow \frac{1}{p k_B T \chi_T} = 1 - pc(k \rightarrow \infty) = 1 - 4\pi p \int_0^\infty r^2 c(r) dr \quad (6.60)$
 $S(k \rightarrow \infty)$

• also: $c(r)$... wichtige Größe

Abschlussbedingung = Relationen zwischen $c(r)$ und $h(r)$ [9.1], VCD

→ OZ-GI → geschlossenes Integralgl. für $h(r)$ bzw $g(r)$

b) Abschlussbedingung: ("closure relation")

- etwas technisch, Eindeute vereinfachen
- ableitbar mit diagrammatische Methoden
- Sollen konsistent mit

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

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

ii) mittlere sphärische Näherung ["mean-spherical approximation" (MSA)]

• Ansatz: $g(r < 2a) = 0$

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

in (6.54) $\rightarrow h(r_2) \approx -\beta v(r_2) - p \int \beta v(r_1) h(r_1) d^3r_1 \quad (6.61)$

... lineare Integral-GI

• Vorteil: analytisch Lösungen existieren!

harte Kugeln, Rechtecke-, Coulomb-, Yukawa-, Dipol WW-Potentiale

→ Anwendung: Elektrolyt-Lösungen, Polare Flüssigkeiten

(ii) Percus - Yevick - Näherung (PY)

gleich wie $[g(r')-1]c(r-r')$
wegen Fourier Transform

- Motivation (6.58) $\rightarrow c(r) = g(r) - [1 + \rho \int \{g(r-r')-1\} c(r') d^3r']$ (6.62)

umstellen von $h(r) = c(r) + \rho \int c(r-r') h(r') d^3r'$
 $h = g - 1$

ρ ist ... Anteil von g von indirekten Korrelationen

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

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

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

... Percus - Yevick - Gl