6.6 Die Ornstein-Zernicke (OZ)-Gleichung

a) OZ-Gleichung und direkte Korrelationen

- für homogene und istrope Flüssigkeiten:

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

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

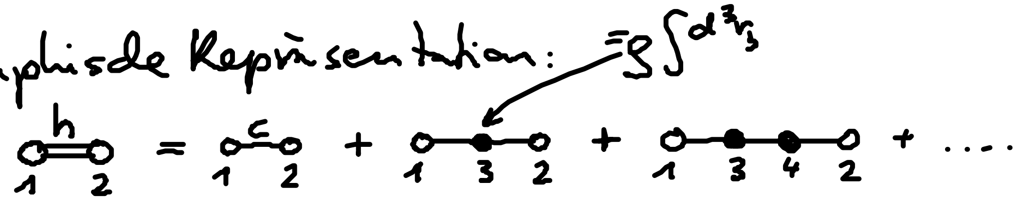
- Interpretation & Bedeutung von $c(r)$:

rekursive Lsg. von (6.54):

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

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

graphische Repräsentation:



Deutung / Bemerkung:

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

... direkte Korrelationen zwischen 2 Teilchen!

(ii) rekursive Lsg. (6.55):

indirekte Korrelationen zwischen Teilchen 1 & 2

Bsp: zwischen Teilchen 1 & 3 und 3 & 2

$\longrightarrow$ $c(r)$ ... <u>direkte</u> Korrelationsfkt.!

$h(r), g(r)$ ... <u>alle</u> Korrelationen

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

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

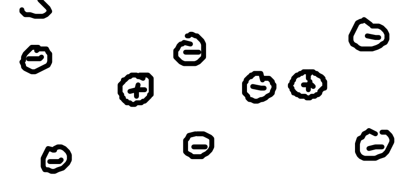
also: $v(r), c(r)$ ... dieselbe Reichweite!

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

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

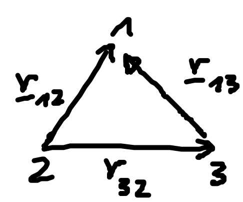
$v(r) \sim \frac{1}{r} \sim c(r)$

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



• Verbindung: $c(r) \longleftrightarrow S(k)$?

Umschreibung von OZ-Gleichung (6.54):



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

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

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

$$\rightarrow \rho h(k)(1 - \rho c(k)) = \rho c(k) \longrightarrow \rho h(k) = \frac{\rho c(k)}{1 - \rho c(k)} \overset{(6.43)}{=} S(k) - 1$$

$$\rightarrow S(k) = \frac{1 \cancel{- \rho c} \cancel{+ \rho c}}{1 - \rho c} \longrightarrow \boxed{S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)}} \quad (6.59)$$

Bem.: (i) $S(k) \underset{(6.44)}{\geq} 0 \longrightarrow \rho c(k) \leq 1$ (6.59a)

(ii) (6.53) $\longrightarrow [S(k\to 0)]^{-1} = \boxed{\begin{aligned} \frac{1}{\rho k_B T \chi_T} &= 1 - \rho c(k \to 0) \\ &= 1 - 4\pi\rho \int dr\, r^2 c(r) \end{aligned}}$ (6.60)

• also: $c(r)$ ... wichtige Größe

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

b) Abschlußbedingung: („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) $c(r) = -\beta v(r)$, $r \to \infty$

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

• Ansatz: $g(r<2a) = 0$
$c(r>2a) \approx -\beta v(r)$

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

... lineare Integral Gl. für h

• Vorteil: analytische Lösungen existieren!
harte Kugeln, Rechteck-, Coulomb-, Yukawa-, Dipol-Ww-Potential

$\xrightarrow[\text{Anwendungen}]{}$ Elektrolyt-Lösungen, polare Flüssigkeiten

(ii) Percus-Yevick-Näherung (PY): (6.62)

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

$[h(r) = c(r) + \varrho \int c(r-r')h(r')]$

... Anteil von g von indirekten Korrelationen!

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

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

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

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

... Percus-Yevick-Gl.
(nichtlineare Integral-Gl.)

• Bemerkungen:

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

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

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

(3) gut für kurzreichweitige Potentiale