Dr. M. Bier (bier@is.mpg.de)
M.Sc. H. Bartsch

Physik der Flüssigkeiten I **WiSe 2017/18**

6. Übungsblatt (`http://www.is.mpg.de/dietrich/lehre/PdF`) **16. Januar 2018**

14. *Percus-Yevick-Näherung für harte Kugeln*

Vor Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie wurden Flüssigkeiten häufig mittels sogenannter *Integralgleichungstheorien* beschrieben. Diese bestanden darin, neben der Ornstein-Zernike-Gleichung

$$h(\mathbf{r},\mathbf{r}',[\varrho]) = c(\mathbf{r},\mathbf{r}',[\varrho]) + \int_{\mathcal{V}} \mathrm{d}^d r''\, c(\mathbf{r},\mathbf{r}'',[\varrho])\varrho(\mathbf{r}'')h(\mathbf{r}'',\mathbf{r}',[\varrho]), \tag{1}$$

die *eine* Gleichung für die *zwei* unbekannten Funktionen h und c darstellt, eine zweite Relation (genannt “closure relation”) zwischen h und c vorzuschreiben, um ein abgeschlossenes, eindeutig lösbares Gleichungssystem zu erhalten. Der Nachteil von Integralgleichungstheorien ist, dass die Resultate empfindlich von der Wahl der “closure relation” abhängen.

Eine häufig benutzte “closure relation” für ein dreidimensionales ($d = 3$) homogenes Fluid harter Kugeln mit dem Wechselwirkungspotential

$$U(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \begin{cases} \infty & , |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \le \sigma \\ 0 & , |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| > \sigma \end{cases} \tag{2}$$

geht zurück auf Percus und Yevick (PY):

$$g(\mathbf{r},\mathbf{r}',\varrho) = 0 \text{ für } |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \le \sigma, \tag{3}$$

$$c(\mathbf{r},\mathbf{r}',\varrho) = 0 \text{ für } |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| > \sigma. \tag{4}$$

Während Gl. (3) exakt ist für harte Kugeln mit Durchmesser σ, stellt Gl. (4) eine Näherung dar.

Man kann nun durch analytische Rechnung zeigen, dass die Gln. (1), (3) und (4) auf die direkte Korrelationsfunktion

$$c(\mathbf{r},\mathbf{r}',\varrho) = \begin{cases} \alpha + \beta x + \gamma x^3 & , x \le 1 \\ 0 & , x > 1 \end{cases} \tag{5}$$

führen, wobei $x := |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/\sigma$ und

$$\alpha = -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4},$$

$$\beta = \frac{6\eta(1+\frac{1}{2}\eta)^2}{(1-\eta)^4},$$

$$\gamma = -\frac{\eta(1+2\eta)^2}{2(1-\eta)^4},$$

mit der Packungsdichte $\eta = \frac{\pi}{6}\varrho\sigma^3$. Offensichtlich erfüllt Gl. (5) die Bedingung Gl. (4). In dieser Aufgabe soll nun numerisch überprüft werden, ob $g = h + 1$, wobei h aus der Ornstein-Zernike-Gleichung (1) mit c in Gl. (5) folgt, auch tatsächlich Bedingung Gl. (3) erfüllt.

Fortsetzung auf Seite 2

(a) Bestimmen Sie die Fourier-Transformierte $\widehat{c}(\mathbf{q}, \varrho)$ der direkten Korrelationsfunktion $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varrho)$ in Gl. (5).

(b) Bestimmen Sie die Fourier-Transformierte $\widehat{h}(\mathbf{q}, \varrho)$ der Paarkorrelationsfunktion $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varrho)$ aus der Ornstein-Zernike-Gleichung (1).

(c) Berechnen Sie die Paarkorrelationsfunktion $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varrho)$ numerisch aus $\widehat{h}(\mathbf{q}, \varrho)$ als Funktion des Abstands $r := |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ im Intervall $r/\sigma \in [0, 5]$ und für die Packungsdichten $\eta \in \{0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5\}$.

(d) Stellen Sie die Ergebnisse aus Aufgabenteil (c) graphisch dar und diskutieren Sie diese.

15. *Phasendiagramm des Gitter-Gas-Modells*

In der Vorlesung wurde das Phasendiagramm des Van-der-Waals-Fluids mit der großkanonischen Potentialdichte

$$\beta\omega_{\mathrm{VdW}}(\varrho) = \varrho\left(\ln\left(\varrho\Lambda^d\right) - 1 - \beta\mu - \ln(1 - \varrho b) - \beta a \varrho\right) \tag{6}$$

mit den üblichen Van-der-Waals-Parametern $a, b > 0$ diskutiert.

Betrachten Sie die folgende Modifikation, die man als Gitter-Gas-Modell bezeichnet:

$$\beta\omega_{\mathrm{GGM}}(\varrho) = \varrho\left(\ln\left(\varrho\Lambda^d\right) - \beta\mu\right) + \left(\frac{1}{b} - \varrho\right)\ln(1 - \varrho b) - \beta c \varrho^2 \tag{7}$$

mit $\beta c > 0$.

(a) Bestimmen Sie den Parameter βc in Gl. (7) so, dass $\beta\omega_{\mathrm{VdW}}(\varrho)$ und $\beta\omega_{\mathrm{GGM}}(\varrho)$ für kleine Packungsdichten $\phi = \varrho b$ bis auf Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\phi^3)$ übereinstimmen.

(b) Zeigen Sie, dass sich $\beta\omega_{\mathrm{GGM}}(\varrho)$ mit der *effektiven Temperatur*

$$T^* := \frac{b}{\beta c} \tag{8}$$

und dem *effektiven chemischen Potential*

$$\mu^* := \beta\mu - \ln\left(\frac{\Lambda^d}{b}\right) \tag{9}$$

in der Form

$$\beta\omega_{\mathrm{GGM}}(\varrho) = \frac{1}{b}\left(\phi\ln\phi + (1 - \phi)\ln(1 - \phi) - \phi\left(\mu^* + \frac{1}{T^*}\right) + \frac{1}{T^*}\phi(1 - \phi)\right) \tag{10}$$

schreiben lässt.

(c) Skizzieren Sie $\beta\omega_{\mathrm{GGM}}(\varrho)$ im Intervall $\phi \in [0, 1]$. Für welche Werte $\mu^* = \mu^*_{\mathrm{b}}(T^*)$ ist $\beta\omega_{\mathrm{GGM}}(\varrho)$ symmetrisch um $\phi = 1/2$?

(d) Bestimmen Sie die Zustandsgleichung $\beta p(\phi) b$.

(e) Bestimmen Sie die Binodalen $T^*_{\mathrm{b}}(\phi)$.

(f) Bestimmen Sie die Spinodalen $T^*_{\mathrm{s}}(\phi)$ und den kritischen Punkt.

(g) Erstellen Sie ein μ^*-T^*-Phasendiagramm und tragen Sie dort die Binodalen und den kritischen Punkt ein.

(h) Erstellen Sie ein ϕ-T^*-Phasendiagramm und tragen Sie dort die Binodalen, die Spinodalen, den kritischen Punkt sowie das Gebiet mit $\beta p(\phi) b \leq 0$ ein.