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

Physik der Flüssigkeiten II **SoSe 2018**

11. Übungsblatt (`http://www.is.mpg.de/dietrich/lehre/PdF`) **29. Mai 2018**

24. *Struktur des RPM-Fluids*

Betrachten Sie in $d = 3$ Raumdimensionen das restricted primitive model (RPM) eines ionischen Fluids, bestehend aus Kationen $\oplus$ (Durchmesser D, Ladung Ze) und Anionen $\ominus$ (Durchmesser D, Ladung $-Ze$). Für dieses Modell existiert eine analytische Lösung des homogenen Systems im Rahmen der mean-spherical approximation (MSA, §4.4.2)

$$g_{ij}(r) = 0 \qquad \text{für } r \leq D, \tag{1}$$

$$c_{ij}(r) = -Z_i Z_j \frac{\ell_B}{\epsilon r} \qquad \text{für } r > D \tag{2}$$

mit $i, j \in \{\oplus, \ominus\}$, $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, der Bjerrum-Länge $\ell_B = \beta e^2/(4\pi\epsilon_0)$ (vgl. Gl. (9.1.2)) und der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Lösungsmittels.

Diese Lösung lässt sich für $r \leq D$ beschreiben durch

$$\begin{aligned} c_{\oplus\oplus}(r) = c_{\ominus\ominus}(r) &= c^{PY}(r) + \frac{\Delta c(r)}{2}, \\ c_{\oplus\ominus}(r) = c_{\ominus\oplus}(r) &= c^{PY}(r) - \frac{\Delta c(r)}{2}. \end{aligned} \tag{3}$$

Hierin ist $c^{PY}(r)$ die direkte Korrelationsfunktion harter Kugeln mit Durchmesser D in der Percus-Yevick-Näherung (siehe Übungsblatt 6, Aufgabe 14). Ferner ist

$$\Delta c(r) = -\frac{2\ell_B}{\epsilon D}\left(2 - \frac{Br}{D}\right) B, \qquad B := \frac{\kappa D + 1 - \sqrt{1 + 2\kappa D}}{\kappa D}, \tag{4}$$

mit der inversen Debye-Länge κ, $\kappa^2 = 8\pi\ell_B I/\epsilon$ (vgl. Gl. (9.1.25)), wobei $I = Z^2\varrho_\oplus = Z^2\varrho_\ominus$ die Ionenstärke (vgl. Gl. (9.1.15)) ist.

(a) Im Folgenden seien nur einwertige Ionen, d.h. $Z = 1$, betrachtet. Machen Sie sich klar, dass dann die direkten Korrelationsfunktionen von der Form

$$c_{ij}(r) = \bar{c}_{ij}(r/D, \eta, T^*) \tag{5}$$

sind mit geeigneten Funktionen $\bar{c}_{ij}$, der Packungsdichte $\eta = \pi D^3(\varrho_\oplus + \varrho_\ominus)/6$ und der effektiven Temperatur $T^* := \epsilon D/\ell_B$.

(b) Bestimmen Sie den Teilchen-Teilchen-Strukturfaktor $S_{NN}(q)$ (vgl. Gl. (9.1.44)) und den Ladungs-Ladungs-Strukturfaktor $S_{QQ}(q)$ (vgl. Gl. (9.1.45)) als Funktionen von $q^* := qD$.

(c) Berechnen und diskutieren Sie die Strukturfaktoren $S_{NN}(q)$ und $S_{QQ}(q)$ für Parameter im Bereich $\eta \in [0, 0.5]$, $T^* \in [0.1, 1]$.

Fortsetzung auf Seite 2

25. *Nichtlokale statische dielektrische Funktion*

Betrachten Sie ein ionisches Fluid der Ionenstärke I aus einwertigen, nicht-polarisierbaren Kationen und Anionen in einem Medium mit relativer Dielektrizitätskonstante $\bar{\epsilon}$.

In einem externen elektrischen Feld

$$\mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{D}(\mathbf{r})}{\epsilon_0\bar{\epsilon}} \tag{6}$$

mit der durch eine statische externe Ladungsverteilung erzeugten elektrischen Verschiebung $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ und der Permittivität des Vakuums ϵ_0 wird das ionische Fluid einerseits durch Polarisation des Mediums und anderseits durch Verschiebung der Ionen polarisiert. Die durch Verschiebungspolarisation der Ionen induzierte lokale Ladungsdichte ist durch

$$Q(\mathbf{r}) = e\sum_i Z_i\varrho_i(\mathbf{r}) \tag{7}$$

gegeben.

Die Polarisation des ionischen Fluids lässt sich durch die nichtlokale statische dielektrische Funktion $\epsilon(\mathbf{r})$ ausdrücken:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \int\limits_{\mathcal{V}} \mathrm{d}^d r'\ \epsilon(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}'). \tag{8}$$

(a) Leiten Sie für die Fourier-Transformierten $\widehat{\epsilon}(\mathbf{q})$, $\widehat{Q}(\mathbf{q})$ und $\widehat{\phi}^{\text{ext}}(\mathbf{q})$ die Beziehung

$$\frac{\bar{\epsilon}}{\widehat{\epsilon}(\mathbf{q})} = 1 + \frac{\widehat{Q}(\mathbf{q})}{\epsilon_0\bar{\epsilon}\mathbf{q}^2\widehat{\phi}^{\text{ext}}(\mathbf{q})} \tag{9}$$

her.

(b) Zeigen Sie mit Hilfe der Yvon-Gleichung Gl. (2.3.16)

$$\frac{\widehat{Q}(\mathbf{q})}{\widehat{\phi}^{\text{ext}}(\mathbf{q})} = -2\beta e^2 I S_{QQ}(\mathbf{q}), \tag{10}$$

wobei $S_{QQ}(\mathbf{q})$ der Ladungs-Ladungs-Strukturfaktor ist, und leiten Sie den Zusammenhang

$$\frac{\bar{\epsilon}}{\widehat{\epsilon}(\mathbf{q})} = 1 - \left(\frac{\kappa}{|\mathbf{q}|}\right)^2 S_{QQ}(\mathbf{q}) \tag{11}$$

her.

(c) Überprüfen Sie anhand der RPA (§9.1.8) und anhand der MSA (Aufgabe 24), dass der Ladungs-Ladungs-Strukturfaktor $S_{QQ}(\mathbf{q})$ für kleine Wellenzahlen $\mathbf{q} \to 0$ die Asymptotik

$$S_{QQ}(\mathbf{q}) = \left(\frac{|\mathbf{q}|}{\kappa}\right)^2 + \mathcal{O}(|\mathbf{q}|^4) \tag{12}$$

zeigt. Schließen Sie daraus auf die Asymptotik für $\widehat{\epsilon}(\mathbf{q} \to 0)$ und interpretieren Sie diese.

Fortsetzung auf Seite 3

26. *Stillinger-Lovett-Summenregeln*

Betrachten Sie ein homogenes ionisches Fluid in $d = 3$ Raumdimensionen mit N Ionensorten. Die Teilchen der Sorte $i \in \{i, \ldots, N\}$ haben die Valenz Z_i und die Teilchenzahldichte ϱ_i.

(a) Drücken Sie den Ladungs-Ladungs-Strukturfaktor $S_{QQ}(q), q = |\mathbf{q}|$, durch die partiellen Paarkorrelationsfunktionen $h_{ij}(r), r = |\mathbf{r}|$, mit $i, j \in \{1, \ldots, N\}$ aus.

(b) Entwickeln Sie $S_{QQ}(q)$ aus Aufgabenteil (a) in einer Taylor-Reihe bis zum Grad 3 um $q = 0$. Drücken Sie die Koeffizienten durch die partiellen Paarkorrelationsfunktionen $h_{ij}(r), r = |\mathbf{r}|$, mit $i, j \in \{1, \ldots, N\}$ aus.

(c) Für $S_{QQ}(q)$ ist das asymptotische Verhalten

$$S_{QQ}(q \to 0) = \left(\frac{q}{\kappa}\right)^2 + \mathcal{O}(q^4) \tag{13}$$

bekannt (vgl. Gl. (9.1.47) oder Übungsaufgaben 24 und 25). Identifizieren Sie die Koeffizienten der Terme bis Grad 3 mit denen aus Aufgabenteil (b). Die beiden nichttrivialen Beziehungen nennt man *Stillinger-Lovett-Summenregeln*.

(d) Überpruefen Sie, ob die Stillinger-Lovett-Summenregeln für die Debye-Hückel-Näherung Gl. (9.1.35) der Vorlesung erfüllt sind.