

3. Tagung "Theorie und Struktur der flüssigen Phase" : ausgewählte Vorträge und Kurzfassungen

Rostock: Wilhelm-Pieck-Universität, 1982

<https://purl.uni-rostock.de/rosdok/ppn187025855X>

Druck Freier  Zugang



OCR-Volltext

3. Tagung

Theorie und Struktur der flüssigen Phase



3. TAGUNG

"THEORIE UND STRUKTUR DER FLÜSSIGEN PHASE"

1. bis 3. Februar 1982

Rostock

Ausgewählte Vorträge und Kurzfassungen

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Sektion Physik

1982

Redaktion: Abt. Wissenschaftspublizistik der
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
DDR 2500 Rostock, Vogelsang 13/14
Fernruf 36 95 77

Leiter der Abt. Wissenschaftspublizistik:
Dipl.-Ges.-Wiss. Bruno Schrage

Herausgegeben von der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
unter Genehmigungs-Nr. C 136/82

Druck: Ostsee-Druck Rostock, Werk II Ribnitz

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	5
Yu.V. GURIKOV	
On Improvement of the Percus-Yerick approximation	6
E. KALMAN, P. KOVACS, G. PALINKAS, T. RADNAI, I. SERKE	
Hydrogen Bonded Liquids as Studied by Diffraction Methods	8
V.M. ADAMJAN, I.M. TKACHENKO	
High-Frequency Dielectric Function of Dense Coulomb Systems	13
M.I. SHLIOMIS, A.N. ZAKHLEVNYKH	
A simple Model of Biaxial Cholesteric Liquid Crystal	19
G. KELBG	
Oberflächeninstabilitäten magnetischer Flüssigkeiten	33
H. KRIENKE	
Radiale Verteilungsfunktionen und Potentiale von Durchschnittskräften für Mischungen geladener und ungeladener starrer Kugeln und Lennard-Jones-Moleküle	40
H. KRIENKE, A. STIPS	
Assoziationskonstante und Aktivitätskoeffizienten	53
A. STIPS, H. KRIENKE	
Massenwirkungskonstante und MSA-Theorie	59

Für die Auswahl der Beiträge und die Gestaltung
dieses Heftes sind verantwortlich Prof. Dr. G. Kelbg
und Dr. H. Krienke.

Die Schreifarbeiten und die technische Gestaltung
übernahmen Frau H. Bahlo und Frau R. Nareyka, denen
an dieser Stelle für ihre Mühe gedankt werden soll.

Vorwort

Die Tagung, deren Materialien hier veröffentlicht werden sollen, ist die dritte in einer Reihe der von der Hauptforschungsrichtung "Flüssigkeiten" organisierten Veranstaltungen. Diese Tagungen finden mit internationaler Beteiligung etwa alle 3 bis 5 Jahre statt. Seit der 2. Tagung "Theorie und Struktur der flüssigen Phase" in Rostock im Oktober 1976 hat das Wissenschaftsgebiet eine stürmische Weiterentwicklung erfahren. In der DDR werden in mehreren Forschungsprogrammen insbesondere für Physik und Chemie umfangreiche Arbeiten über Flüssigkeiten durchgeführt. Die Aufgabe der 3. Tagung war es, über die Ergebnisse dieser Forschungen zu informieren und Anwendungen aufzuzeigen unter besonderer Beachtung der interdisziplinären Aspekte des Forschungsgebietes. So wurden als Schwerpunkte dieser Tagung vom Vorbereitungskomitee gewählt:

- Theorie der Flüssigkeiten
- Aggregation und Ordnungsbildung in flüssigen Systemen
- Struktur und Eigenschaften elektrolytischer Lösungen und dichter Systeme mit Coulomb-Wechselwirkung
- spezielle Probleme kristalliner und magnetischer Flüssigkeiten.

Mit dieser Auswahl standen solche Themen zur Diskussion, die für die Weiterführung der Arbeiten der HFR "Flüssigkeiten" von besonderer Bedeutung sind.

Man kann einschätzen, daß die Zielstellung der Tagung voll erreicht wurde. An der Konferenz beteiligten sich 130 Wissenschaftler aus der DDR und 30 Kollegen aus anderen europäischen Staaten, darunter eine starke Delegation (16 Wissenschaftler) aus der Sowjetunion. 103 Beiträge wurden in Form von Postern und Vorträgen vorgestellt, wobei 14 größere Übersichtsvorträge das Vormittagsprogramm gestalteten, während die Kurzvorträge und Posterberichte in täglich drei Parallelsitzungen nachmittags zu den Themenkreisen Flüssigkeitstheorie, Flüssigkeitsstruktur, Elektrolyte, Coulombflüssigkeiten, kristalline Flüssigkeiten und magnetische Flüssigkeiten stattfanden.

Der vorliegende Band enthält einige ausgewählte Vorträge und Kurzfassungen von Beiträgen.

Junker Helbig

ON IMPROVEMENT OF THE PERCUS-YERICK APPROXIMATION

We write the Ornstein-Zernike equation in the convolution form

$$z = (h - z, h)$$

where $h(r) = g(r) - 1$ is the pair correlation function; $g(r)$ is the two-particle distribution function; the function $z(r)$ is determined as a sum of nodal diagrams. This function is simply related to the direct correlation function $c(r)$ as follows: $z = h - c$. In the Percus-Yerick approximation $h = \Delta y$, where $\Delta y = y - 1$; $y(r) = g(r) \exp(\beta u)$; $u(r)$ - the intermolecular potential, $\beta = 1/kT$, k - Boltzmann constant, T - an absolute temperature. It is proposed here to search corrections to the Percus-Yerick approximation considering the function $z(r)$ as the functional $z[y]$ represented as a functional expansion with constant coefficients

$$z[y] = \Delta y + \omega_2 (\Delta y)^2 + \omega_3 (\Delta y)^3 + \dots \quad (1)$$

Our problem was to reconstruct the density expansion of the function $z(r)$ in a rapid convergent expansion with the aid of the expansion variable transformation.

Using density expansions for functions $z(r)$ and $y(r)$, we obtain a set equations for the determination of coefficients $\omega_2, \omega_3, \dots$; these equations are $z_1 = a_1$

$$z_2 = a_2 + (1/2 + \omega_2) a_1^2 \quad (2)$$

and so on, where z_i and a_i ($i=1, 2, \dots$) are density expansion coefficients of functions $z(r)$ and $y(r) = \ln y$ ($kT y$ is the mean force potential). There are the exactly relations between these coefficients: $a_i = z_i + \mathcal{X}_i$, where $\mathcal{X}_i$ ($i=2, 3, \dots$) is a set of elementary diagrams having i field points.

Equations (2) is exactly solved in two cases: (1) if $\mathcal{X}_1 = 0$ ($i=2, 3, \dots$), then $\omega_2 = -1/2$, $\omega_3 = 1/3$ and so on; therefore $z[y] = \ln y$ that is in agreement with the hypernetted chain

approximations; (2) if $\alpha_2 = -(1/2)\alpha_1^2$ and similar approximations for $i=3, 4, \dots$, then $\omega_2 = \omega_3 = \dots = 0$; therefore $z[y] = \Delta y$ is in agreement with the Percus-Yerick approximation. To improve the Percus-Yerick approximation it is necessary to take more exactly into account elementary diagrams. For this purpose we represent the equation (2) in the integral form

$$(z_i - \bar{z}_i, 1) = 0 \quad (3)$$

where $\bar{z}_i$ is denoted by right-hand side of the equation (2). Equation (3) expresses coefficients ω_2, ω_3 and so on across some diagrams giving the contribute to fourth and fifth virial coefficients. Using the number value of these diagrams for the hard sphere model we found two coefficients of the expansion (1): $\omega_2 = -0,1354$, $\omega_3 = 0,0338$. Knowing coefficients ω_2 and ω_3 we can construct the Pade approximation of the expansion (1)

$$z[y] = \Delta y - 0,5416 \frac{(\Delta y)^2}{4 + \Delta y} \quad (4)$$

which represents the functional $z[y]$ beyond the convergence circle. To our mind, using of the representation (4) may improve essentially the Percus-Yerick approximation.

Anschrift des Verfassers:

Dr. Yu.L. Gurikov
Agrophysical Institute
14 Grazhdansky pr.
195220 Leningrad, K-220

The structure of various hydrogen bonded liquids has been investigated in recent years by X-ray and electron diffraction methods. This includes the studies of water and a series of electrolyte solutions, formamide and N-methyl-formamide and their solutions, methanol, methanol-water binary systems, and some ternary systems as e.g. $MgCl_2$ -methanol water.

All amide molecule have almost the same dipole moments and their relative permittivity varies from 30 up to 200.

/s. Fig. 1/

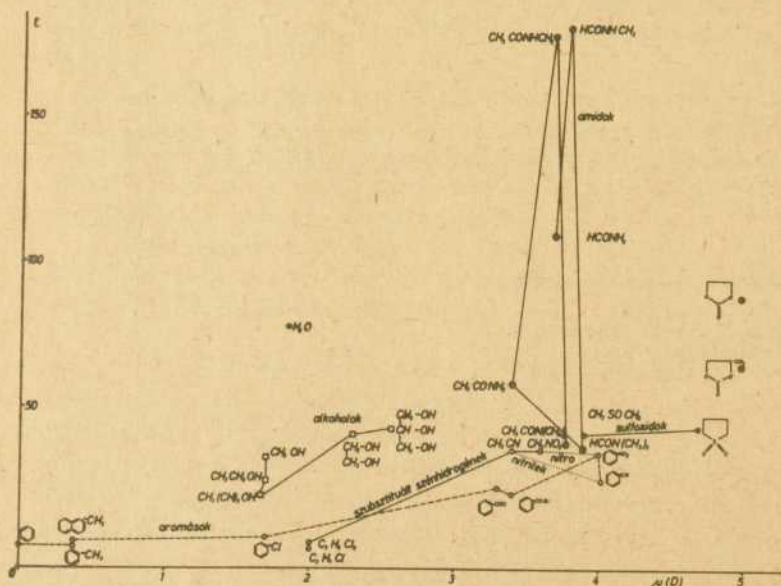


Fig.1 Relative permittivity, ϵ_r , of some liquids versus their dipole moment;

The relation of the total structure functions deduced from measured cross sections for any kind of diffractions is given via partial atom pair structure functions

$$H_t(k) = H_m(k) + H_d(k), \quad k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} [\text{\AA}^{-1}] \quad (1)$$

where H_m is the scattering of one molecule and H_d distinct structure function characterizes the liquid structure. Since the hydrogen bond distances r_{XY} and r_{YH} are shorter than the distances corresponding to van der Waals radii, they appear as first peaks in the total distinct pair correlation function G_d obtained by Fourier transformation of the distinct structure function H_d

$$G_d(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty k H_d(k) \sin kr dk \quad (2)$$

Formamide is a simple organic solvent containing moderately strong hydrogen bonds. Based on our combined X-ray and ED experiments the structure of the formamide molecule was found to be close to that in the gas phase, while the number of H-bonds per molecule approached four. This suggests that the main structural unit in the liquid is a cyclic dimer in which opposite O and N atoms are H-bonded, and two other formamide molecules can be attached on an average to the central molecule, as shown in the following figure.

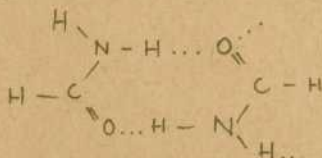


Fig.2 Cyclic dimer of formamide

The average distance of the N-H...O bond is nearly 2,80 Å. The relative change in the number of H-bonds proceeding from formamide to N-methyl-formamide and dimethyl-formamide, as well as the influence the liquid structure can clearly be

demonstrated by comparing the $G(r)$ functions derived from X-ray experiments.

The comparison of the X-ray distinct structure functions of the three amides /s.Fig.3/ shows, if there is hydrogen bond interaction the structure functions are more long ranged.

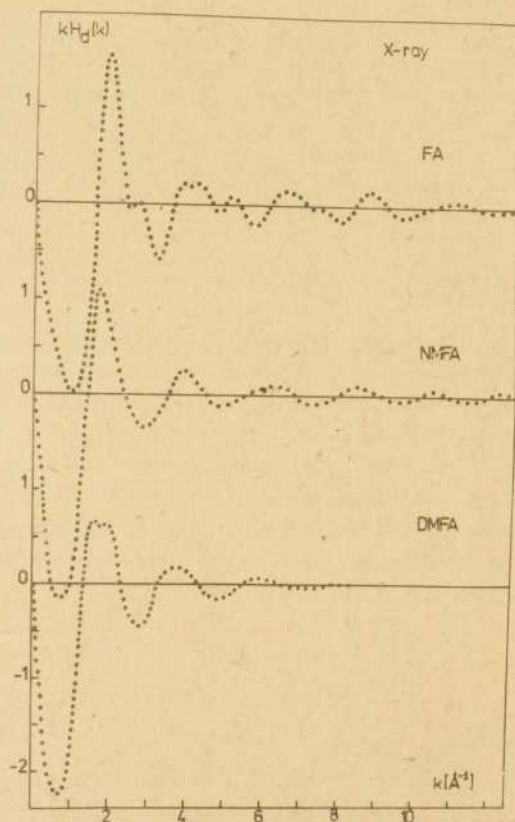


Fig.3 Distinct structure functions of amides

The corresponding weighted distinct correlation functions can be seen in Fig.4

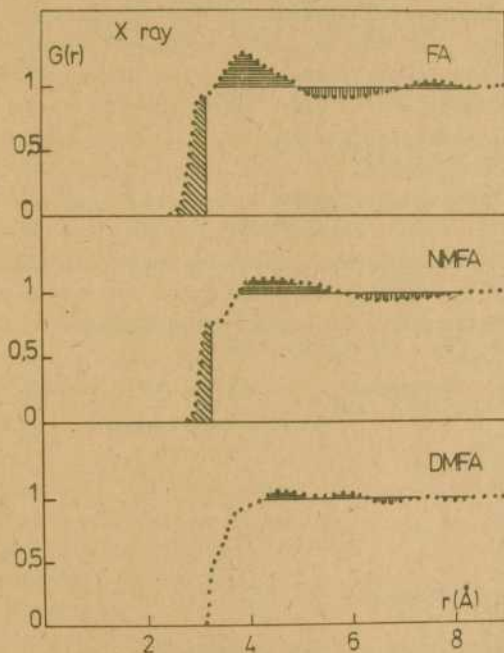


Fig.4 Distinct correlation functions of amides

The figure shows less hydrogen-bonded neighbours for NMF than for FA, and it is clearly seen, if the molecules are involved in more bonds, the liquid structure becomes more pronounced. The distance spectrum of DMFA is almost uniformly

determined by only van der Waals interactions that is by the shape of molecule.

References:

F.Hajdu, S.Lengyel, G.Pálinkás:
J.Appl.Cryst. 2 134 (1976)

N.Ohtomo, K.Tokiwano, K.Arakawa:
Bull.Chem.Soc.Jpn, 54, 1802 (1981)

E.Kálmán, G.Pálinkás, P.Kovács:
Mol.Phys. 54, 505 (1977)

G.Pálinkás, T.Radnai, F.Hajdu:
Z.Naturforsch. 35a, 107 (1980)

R.Caminiti, G.Licheri, G.Piccoluga, G.Pinna, T.Radnai:
J.Chem.Phys. 71 2473 (1979)

T.Radnai, G.Pálinkás, Gy.I.Szász, K.Heinzinger:
Z.Naturforsch. 36a (1981) in press

R.J. DeSando, G.H.Brown:
J.Phys.Chem. 72 1888 (1968)

Anschrift der Verfasser :

Dr. E. Kalman et al.
Central Research Institute for Chemistry
Hungarian Academy of Sciences
Pusztarszeri u. 59/67
1025 Budapest

HIGH-FREQUENCY DIELECTRIC FUNCTION OF DENSE COULOMB SYSTEMS

The present report is dedicated to the description of a relatively simple construction method of response functions to the spacially homogeneous perturbation. This method is based on exact relations and sum rules, without any model considerations. The idea of the approach is illustrated on an example of the investigation of the complex electrical conductivity and the dielectric function of the electroneutral Coulomb system, like a completely ionized plasma consisting of light (electrons) and heavy oppositely charged particles.

The homogeneous alternating electric field $\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$ excites in the system the alternating current with the density $\vec{j}(\omega)$. For sufficiently weak fields the Ohm's law is applicable, for example, in the isotropic case:

$$\vec{j}(\omega) = \hat{\sigma}(\omega) \vec{E}(\omega)$$

where $\hat{\sigma}(\omega) = \sigma_r(\omega) + i \sigma_1(\omega)$ - complex electrical conductivity. The real part of $\hat{\sigma}(\omega)$ is expressible in terms of the quantum mechanical characteristics of the system in the absence of the field by Kubo's formula:

$$\sigma_r(\omega) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\hbar(\omega/2T)}{6 \omega V} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{j}(t) \vec{j}(0) + (\vec{j}(0) \vec{j}(t)) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (1)$$

where $\vec{j}(t)$ - is the current operator in the Heisenberg representation, the averaging in eq.(1) is to be carried out with the equilibrium density operator, V - the volume of the system. The relations

$$\begin{aligned} \langle \vec{j}(t_1) \vec{j}(t_2) \rangle &= \langle (\vec{j}(t_1 - t_2) \vec{j}(0)) \rangle = \langle (\vec{j}(0) \vec{j}(t_2 - t_1)) \rangle \\ &= \overline{\langle (\vec{j}(t_2 - t_1) \vec{j}(0)) \rangle} \end{aligned} \quad (2)$$

imply, that for any times $t_1, \dots, t_k$ and arbitrary complex numbers $\xi_1, \dots, \xi_k$,

$$\sum_{s,e=1}^k \langle (\vec{j}(t_e - t_s) \vec{j}(0)) \rangle \xi_e \bar{\xi}_s = \overline{\langle ([\sum_{s=1}^k \xi_s \vec{j}(t_s)] [\sum_{e=1}^k \bar{\xi}_e \vec{j}(t_e)]) \rangle} \geq 0$$

Consequently, due to Bochner's theorem, $\bar{\sigma}_r(\omega)$ is non-negative, and as seen from eq.(1) and (2), is even. It follows from the causality principle or Kubo's formula [1] that the complex electrical conductivity is the bound value of an analytical in the lower semi-plane function and, hence, the representation

$$\bar{\sigma}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\bar{\sigma}_r(s)}{\omega - i\varepsilon - s} ds \quad (3)$$

is valid.

Letting $\omega \rightarrow \infty$ in eq.(3), and using the wellknown sum rule

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\sigma}_r(\omega) d\omega = \pi \frac{n e^2}{m} = \frac{\omega_p^2}{4}$$

where n_e is the electron number density in the system, ω_p is the plasma frequency, we get the asymptotic:

$$\bar{\sigma}(\omega) \underset{\omega \rightarrow \infty}{\sim} - \frac{i \omega_p^2}{4 \pi \omega} + O(1/\omega) \quad (4)$$

On the other hand, in the limit $\omega \rightarrow 0$ the function $\bar{\sigma}(\omega)$ converges to the static conductivity $\bar{\sigma}_0 = \omega_p^2 \tau / 4 \pi$, where, by definition, τ is the characteristic mean-free-path-time of the electrons. Thus, the classical Drude's formula

$$\bar{\sigma}(\omega) = \bar{\sigma}_0 (1 + i \omega \tau)^{-1} \quad (5)$$

relating the high-frequency conductivity to its static value, is the simplest interpolation of these two limit expressions. The notions underlying eq.(5), are valid for Coulomb systems only if $\omega_p \tau \gg 1$, which in dense systems, e.g. strongly-coupled plasmas, might not be satisfied. Besides, eq.(5) requires specification at $\omega \sim \omega_p$.

The natural step on this way consists in accounting for the next term of the asymptotic expansion (4). If the second frequency moment

$$S_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 \bar{\sigma}(\omega) d\omega$$

of the function $\bar{\sigma}_r(\omega)$ is finite, we find

$$\bar{\sigma}(\omega) \underset{\omega \rightarrow \infty}{\sim} - \frac{i \omega_p^2}{4 \pi \omega} - \frac{i S_2}{\pi \omega^3} + O(1/\omega^3) \quad (4')$$

(The first moment $S_1=0$ due to the evenness of $\bar{\epsilon}_r(\omega)$.)

The Nevanlinna's formula of the theory of moments [2] implies that any function $\bar{\epsilon}(\omega)$ defined by the transformation (5) of the non-negative even function $\bar{\epsilon}_r(\omega)$ having given moments $S_0 = \omega_p^2/4$ and $S_2 < \infty$ and satisfying the condition $\bar{\epsilon}_r(0) = \bar{\epsilon}_0$ is representable as

$$\bar{\epsilon}(\omega) = -\frac{i \omega_p^2}{4 \pi} \cdot \frac{\omega + q(\omega)}{\omega^2 - \Omega^2 + \omega q(\omega)}, \quad \Omega^2 = 4 S_2 / \omega_p^2 \quad (6)$$

here $q(\omega)$ is the limit value of an analytical in the lower semi-plane function $q(z)$, having the following properties:

- a) $\text{Im } q(z) < 0, \text{Im } z < 0$;
- b) $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} q(-i \epsilon) = -4 \pi i \bar{\epsilon}_0 \Omega^2 / \omega_p^2$;
- c) $\overline{q(-\omega)} = -q(\omega)$.

We have no phenomenological basis for the choice from the infinite set of functions possessing properties a) - c), of the function which on the substitution into eq.(6), would give an exact conductivity for any frequency, hence, choosing the simplest of such functions, i.e. the identical constant

$$q(\omega) = -4 \pi i \bar{\epsilon}_0 \Omega^2 / \omega_p^2 = -i (\tau \Omega) \Omega$$

we get the following interpolation formula for the electrical conductivity:

$$\bar{\epsilon}(\omega) = -\frac{i \omega_p^2}{4 \pi} \cdot \frac{\omega - i (\tau \Omega) \Omega}{\omega^2 - \Omega^2 - i (\tau \Omega) \Omega \omega} \quad (7)$$

for isotropic systems. Eq.(7) turns into Drude's formula in the limit $S_2 \rightarrow \infty$ (i.e. $\Omega^2 \rightarrow \infty$).

The dielectric function of the homogeneous isotropic system with free charges is related to $\bar{\epsilon}(\omega)$ by

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i \epsilon_i(\omega) = 1 - 4 \pi i \bar{\epsilon}(\omega) / \omega$$

and the high-frequency behaviour of $\epsilon(\omega)$ is completely determined by eq.(7):

$$\epsilon_r(\omega) - 1 = -\omega_p^2 \frac{\omega^2 + \Omega^2 (\tau \Omega)^2 - 1}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \omega^2 \Omega^2 (\tau \Omega)^2}, \quad \epsilon_i(\omega) = \frac{\Omega^3 \omega_p^3 (\tau \Omega)}{\omega [(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \omega^2 \Omega^2 (\tau \Omega)^2]} \quad (8)$$

To clarify the difference to which eq.(8) leads in comparison to relations arising from Drude's formula, it is necessary to find the values of the second moment S_2 and the conductivity.

Using for $\tilde{\epsilon}_r(\omega)$ the equivalent representation

$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = (3iV)^{-1} \int_0^\infty \langle [\vec{d}(0); \vec{J}(t)]_- \rangle \cos(\omega t) dt \quad (9)$$

where $\vec{d}(0)$ is the dipole moment operator of the system, and brackets $[...]_-$ denote the anticommutator, we obtain from eq. (9)

$$S_2 = (2\pi/6iV) \langle [\vec{d}(0); \vec{J}''(0)]_- \rangle \quad (10)$$

For a system of charged particles, interacting according to the Coulomb law, the exact relation

$$S_2 = \frac{\omega_p^4}{12} V N_e^{-2} \sum_{i,j=1}^{N/2} \langle \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \rangle \quad (11)$$

is obtainable, with N_e being the total number of electrons in the system ($N_e = N/2$, where N is the total number of charged particles). In the ideal-gas limiting case we get:

$$\langle \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \rangle = V^{-1}, \quad S_2^{\text{id}} = \omega_p^4/12 \quad (12)$$

For the nonideal Coulomb systems eq.(12) requires specifications. For the hydrogentype plasma

$$\sum_{i,j} \langle \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \rangle = N^2 (2\pi)^{-3} \int d\vec{k} K_{ei}(\vec{k})$$

where $K_{ei}(\vec{k})$ is the Fourier transform of the static correlation function of the local densities of electrons and ions. The calculations of $K_{ei}(\vec{k})$ by the temperature Green's functions method in the random phase approximation leads to [3]:

$$N K_{ei}(\vec{k}) = \frac{n}{4} (2\pi)^3 \delta(\vec{k}) - \frac{4\pi e^2 T}{n} \Pi_e(\vec{k}) \Pi_i(\vec{k}) [k^2 + 4\pi e^2 (\Pi_e(\vec{k}) + \Pi_i(\vec{k}))]^{-1},$$

where $\Pi_\nu(\vec{k}) = -2 \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \frac{\omega_\nu(\vec{q} + \vec{k}) - \omega_\nu(\vec{q})}{\epsilon_\nu(\vec{q} + \vec{k}) - \epsilon_\nu(\vec{q})},$

$$\epsilon_\nu(\vec{q}) = \vec{q}^2/2m_\nu, \quad \omega_\nu(\vec{q}) = \left\{ \exp \left[\frac{\epsilon_\nu(\vec{q}) - \mu_\nu}{T} \right] - 1 \right\}^{-1},$$

$$\nu = e, i$$

The corresponding expression for the dynamical electronic density autocorrelation function was used in /4/ for the successful description of the laser scattering spectra of moderately dense plasmas.

Following some simplifications we obtain after integration of $K_{e1}(k)$:

$$S_2 = \frac{\omega_p^4}{12} \left[1 + \frac{e^2}{1\lambda} (1 + \lambda/\lambda_D)^{-1} \right], \quad \Omega^2 = \frac{\omega_p^2}{3} \left[1 + \frac{e^2}{1\lambda} (1 + \lambda/\lambda_D)^{-1} \right]^{(13)}$$

where λ is the electron thermal wavelength and λ_D the Debye wavelength. In the same approximation the static conductivity of the system under consideration can be calculated according to reference /5/:

$$\zeta_0 = - \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{e^{7/2}}{\pi^2} \int_0^\infty E \frac{d\omega_e(E)}{dE} \gamma(E) dE \quad (14)$$

with $\gamma(E)$ being the electrons' mean-free-path

$$\gamma^{-1}(E) = \frac{\sqrt{m} e^2 n^2}{8 \sqrt{E} E^2} \int_0^{\sqrt{2mE}} q^3 \left\{ \frac{4\pi e}{q^2 + 4\pi e^2 [\Pi_e(\vec{q}) + \Pi_i(\vec{q})]} \right\}^2 \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{T}{2n_e} \cdot \frac{\Pi_e(\vec{q}) + \Pi_i(\vec{q})}{1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} [\Pi_e(\vec{q}) + \Pi_i(\vec{q})]} \right\} d\vec{q}$$

An elementary analysis shows that the imaginary part of the dielectric function $\epsilon_1(\omega)$, defined by eqs.(8), (13)-(15), decreases monotonically with increasing frequency if $\Omega\tau > (2-\sqrt{20}/3)^{1/2}$, and the monotonicity of $\epsilon_1(\omega)$ breaks down if $\Omega\tau < (2-\sqrt{20}/3)^{1/2}$ and it has extrema at frequencies:

$$\omega_{\pm} = \frac{\Omega}{\sqrt{10}} \left\{ 3(2 - \Omega^2\tau^2) \pm [9(2 - \Omega^2\tau^2)^2 - 20]^{1/2} \right\}^{1/2},$$

with the minus sign corresponding to the minimum, plus - to maximum. This result, as well as the results of computations according to eqs.(8), (13)-(15) are in qualitative agreement with the machine experiments data for dense plasmas /6/.

The approach developed here is easily generalized for any multi-particle systems with Coulomb interaction, for example, the liquid metals and super-ion conductors.

In conclusion, it should be mentioned, that the straightforward generalization of eq.(8) on the basis of Nevanlinna's formula is impossible, since for the Coulomb systems, the fourth moment of $\tilde{G}_r(\omega)$ turns to be infinite.

References

- /1/ R. Kubo: J.Phys.Soc.Japan 12, 570 (1957)
- /2/ N.I. Akhiezer: Classical problem of moments. Springer, 1967
- /3/ A.A. Abrikosov, L.P. Gor'kov, I.E. Dzyaloshinsky: Quantum Field Theoretical Methods in Statistical Physics, Pergamon, N.Y., 1965
- /4/ N.B. McNelis, I.M. Tkachenko: Phys.Rev. A21, 2176 (1980)
- /5/ V.M. Adamjan et al.: High-Temperature Thermophysics 18, 230 (1980) (in Russian)
- /6/ A.A. Valuev, ibid 18, 422 (1980) (in Russian)

Anschrift der Verfasser :

Prof. V.M. Adamjan, Dr. I.M. Tkachenko
Odessaer Staatliche Universität
Lehrstuhl für Theoretische Physik
Pasteur ul. 42
Odessa

A SIMPLE MODEL OF BIAxIAL CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL

Quite substantial number of solid materials composed of elongated rod-like molecules above the melting temperature T_m are transformed into anisotropic liquids - liquid crystals /1/. The main characteristic feature of the latter is the long-range orientational order in arrangement of molecular long axes. The liquid crystalline phase exists only in certain temperature interval $T_m < T < T_t$; at $T > T_t$ the long-range order is destroyed and liquid crystal is transformed into isotropic liquid (IL).

The simplest type of liquid crystalline order one finds in nematic liquid crystals (NLC), where the principal axes of the molecules are mainly oriented in one direction; the unit vector $\vec{n}$ along it is called the director. The long-range order in NLC is described by uniaxial orientation tensor

$$\eta_{ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} R (n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik})$$

where the scalar order parameter $R(T)$ is non-zero in anisotropic phase and vanishes for $T > T_t$.

Cholesteric liquid crystal (CLC) one can imagine as a spatially nonuniformed nematic with a director spirally twisted around certain axis. Directing z-axis of Cartesian coordinate system along the cholesteric spiral axis, we may write

$$\vec{n} = (\cos \alpha z, \sin \alpha z, 0)$$

where the wavenumber α is connected with the helical pitch p by relation $p = \pi/\alpha$.

Now existing phenomenological theories of nematic /2/ and cholesteric /3/ phases, based on expansion of the free energy in power series of the tensor order parameter (Landau expansion) has revealed essential difference between orientational state equations of NLC and CLC. In particular as it has been shown by Brazovskii and Dmitriev /3/, CLC orientational tensor

is always biaxial. According to [3] the degree of CLC biaxiality grows with the decrease of helical pitch and the character of CLC-IL phase transition changes.

The mean-field model of Maier and Saupe has occurred to be rather pertinent for theoretical description of NLC. The dependence $R(T)$ calculated according to this model demonstrates satisfactory agreement with the experimental data in the whole temperature range of nematic phase existence.

In the present paper the Maier-Saupe model is generalized for the case of biaxial cholesteric.

1. Orientational state equations

The orientation of individual liquid crystal molecule may be described by tensor

$$S_{ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} (v_i v_k - \frac{1}{3} \delta_{ik}) \quad (1.1)$$

where $\vec{v}$ - is a unit vector along the principal axis of the molecule. When the molecules are oriented randomly (isotropic phase of LC) the statistical average yields $\langle v_i v_k \rangle = \frac{1}{3} \delta_{ik}$, i.e. $\langle S_{ik} \rangle = 0$. In liquid crystalline phase the macroscopic orientational tensor $\eta_{ik} = \langle S_{ik} \rangle$ is non-zero. In general this symmetric traceless tensor of the second rank may be written as:

$$\eta_{ik} = \frac{Q}{\sqrt{2}} (\ell_i \ell_k - k_i k_k) + \sqrt{\frac{3}{2}} R (n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik}) \quad (1.2)$$

where $\vec{\ell}$, $\vec{k}$ and $\vec{n}$ - are unit orthogonal vectors; $Q(T)$ and $R(T)$ - are scalar orientational order parameters. From the presented above formulas it follows that

$$Q = \frac{\sqrt{3}}{2} [\langle (\vec{\ell} \vec{v})^2 \rangle - \langle (\vec{k} \vec{v})^2 \rangle], \quad R = \frac{3}{2} \langle (\vec{n} \vec{v})^2 \rangle - \frac{1}{2} \quad (1.3)$$

The coefficients in (1.2) are chosen so that $\eta_{lik}^2 = Q^2 + R^2$. For uniaxial nematic in the expression (1.2) there remains only one independent scalar order parameter. Indeed, if we choose $\vec{n}$ as a director then $\langle (\vec{\ell} \vec{v})^2 \rangle = \langle (\vec{k} \vec{v})^2 \rangle$ and $Q = 0$. Similarly for NLC with the director $\vec{\ell}$ one has to assume

$$\langle (\vec{k} \vec{v})^2 \rangle = \langle (\vec{n} \vec{v})^2 \rangle = \frac{1}{2} [1 - \langle (\vec{\ell} \vec{v})^2 \rangle]$$

and after substitution it to (1.3) finds $Q = -R\sqrt{3}$; the case of the director $\vec{k}$ corresponds to $Q = R\sqrt{3}$. In the following only CLC with the helical axis along $\vec{n}$ will be considered. For the cholesteric liquid crystal Q and R are independent parameters, and hence CLC is essentially biaxial. This biaxiality may be characterized by the quantity

$$D = \frac{\pi}{6} - \arctg \left| \frac{R}{Q} \right| \quad (1.4)$$

Let us obtain the CLC orientational state equations. According to the model /4/, the orientational part of NLC internal energy volume density $\mathcal{U}$ is a quadratic function of the tensor η_{ik} : $\mathcal{U} = -\frac{n\lambda}{2}\eta_{ik}^2$, where λ - is a molecular field constant, n - is the number of molecules per unit volume. In order to describe the macroscopically nonuniform (helicoidal) structure of CLC it is necessary to include into $\mathcal{U}$ the terms, depending on η_{ik} gradients:

$$\mathcal{U} = -\frac{n\lambda}{2}\eta_{ik}^2 + \frac{L_1}{2}\left(\frac{\partial \eta_{ik}}{\partial z_e}\right)^2 + \frac{L_2}{2}\left(\frac{\partial \eta_{ik}}{\partial z_i}\right)^2 - 2M\epsilon_{iej}\eta_{ik}\frac{\partial \eta_{ek}}{\partial z_j} \quad (1.5)$$

Here L_1 , L_2 and M - are material parameters (they may be expressed in terms of Frank elastic constants); ϵ_{iej} - is Levi-Civita tensor; the last linear in gradients term in (1.5) is connected with the absence of the inversion center in CLC molecules /1/.

Follow the basic idea of mean-field method let us assume that each molecule of CLC is coupled with all the others by means of effective orienting field H_{ik} /5/, which is defined by variational derivative of the energy (1.5) with respect to the orientation tensor η_{ik} :

$$\begin{aligned} H_{ik} &= -\frac{1}{n}\left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \eta_{ik}} - \frac{\partial}{\partial z_e} \cdot \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial (\frac{\partial \eta_{ik}}{\partial z_e})}\right) = \\ &= \lambda \eta_{ik} + \frac{L_1}{n} \Delta \eta_{ik} + \frac{L_2}{n} \cdot \frac{\partial^2 \eta_{ke}}{\partial z_i \partial z_e} + 4 \frac{M}{n} \epsilon_{iem} \frac{\partial \eta_{ke}}{\partial z_m} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Equations (1.1) and (1.6) make it possible to calculate the orientational part of the molecule energy /5/

$$E = -S_{ik} H_{ik} \quad (1.7)$$

The equilibrium distribution function of the molecule long axis orientation is determined by this energy as follows

$$W = z^{-1} \exp\left[-\frac{E}{T}\right], \quad z = \int \exp\left[-\frac{E}{T}\right] d\vec{v} \quad (1.8)$$

The statistical averaging of "microscopic" tensor S_{ik} with respect to W leads to self-consistent equations for macroscopic orientation tensor components

$$\eta_{ik} = \langle S_{ik} \rangle \equiv \int S_{ik} W d\vec{v} \quad (1.9)$$

In order to obtain the explicit form of this equations we set in (1.2)

$$\vec{l} = (\cos \alpha z, \sin \alpha z, 0), \quad \vec{k} = (-\sin \alpha z, \cos \alpha z, 0), \quad \vec{n} = (0, 0, 1)$$

For such choice of the ords the molecule energy (1.7) transforms into

$$E = -\lambda \left[\frac{\sqrt{3} Q \alpha}{2} \sin^2 \theta \cos 2(\varphi - \alpha z) - \frac{3R}{2} \sin^2 \theta \right] \quad (1.10)$$

Here θ and φ are the spherical coordinates of the unit vector $\vec{v}$

$$\alpha = 1 - 4 \frac{a^2 L_1}{n \lambda} + 8 \frac{\alpha M}{n \lambda} \quad (1.11)$$

The parameter a characterizes the spirality of cholesteric phase; the case of NLC corresponds to $a=0$, i.e. $a=1$. Notice that equations (1.10), (1.11) do not contain the elastic constant L_2 ; for the considered planar helicoidal structure the terms with L_2 in expressions (1.5) and (1.6) vanish.

Substituting E (1.10) to the distribution function W (1.8) one obtains after averaging a system of integral equations for Q and R :

$$Q = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial \ln \psi}{\partial \xi}, \quad R = 1 - \frac{3}{2} \frac{\partial \ln \psi}{\partial \eta}; \quad (1.12)$$

$$\psi = \int_0^1 \exp[\eta(1-x^2)] I_0[\xi(1-x^2)] dx,$$

$$\xi = \frac{\sqrt{3} Q \alpha}{2\tau}, \quad \eta = -\frac{3R}{2\tau},$$

where $x = (\vec{n} \cdot \vec{v})$, $\tau = T/\lambda$ - is dimensionless temperature, I_0 - is modified Bessel function of the first kind.

It can be seen from (1.12) that the equation for parameter Q contains the Bessel function $I_1[\xi(1-x^2)]$ inside the integral. There is always $Q=0$ solution because I_1 is an odd function of its arguments. In this case for R we get the well-known from Maier-Saupe theory /2/ equation

$$R = \frac{3}{2} \left(\frac{\partial \ln \Psi}{\partial \eta} - \frac{1}{3} \right), \quad (1.13)$$

$$\Psi(\eta) = \int_0^1 \exp[\eta x^2] dx, \quad \eta = \frac{3R}{2\tau}$$

which describes uniaxial nematic with the director $\vec{n}$. The same equation of state is obtained for nematic with directors $\vec{k}$ or $\vec{l}$. The latter fact is proved easily by setting in (1.12) $a=1$, $Q=\pm R\sqrt{3}$ and using on the identity

$$\int_0^1 \exp[m(1-x^2)] I_0[m(1-x^2)] dx = \int_0^1 \exp[2mx^2] dx$$

Notice also, that equations (1.12) allow the isotropic ($Q=R=0$) solution for all temperatures.

For the selection of the stable solutions of cholesteric state equations it is necessary to calculate the free energy $F = U - TS$, where the internal energy U and the entropy $S = -n \langle \ln W \rangle$ are defined by formulas (1.5) and (1.8). Performing the necessary calculations one finds for the orientation-dependent part of the free energy

$$\frac{\Delta F}{\lambda n} = \frac{1}{2} \alpha Q^2 + \frac{1}{2} R^2 - R - \tau \ln \Psi \quad (1.14)$$

(the free energy of isotropic phase has been subtracted here). Thermodynamic equilibrium conditions

$$\partial F / \partial R = 0, \quad \partial F / \partial Q = 0$$

coincide naturally with the self-consistent equations (1.12). The minimization of the free energy with respect to α provides the condition $d\alpha/d\alpha = 0$. Using (1.11) we find the wavenumber equilibrium value $\alpha_0 = M/L_1$. So in the above considered model the cholesteric pitch $p = \pi L_1 / M$ is determined by material constants

and does not depend on temperature. By substitution $\alpha = \alpha_0$ into (1.11) we find

$$\alpha = 1 + \frac{4M^2}{n\lambda L_1} > 1$$

(as can be seen from (1.5), λ and L_1 are positive).

One important property concerning the stability of the system (1.12) solutions one can obtain directly from (1.14):

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = -\frac{Q^2}{2} < 0$$

This inequality means that the cholesteric phase ($\alpha > 1$) is always more thermodynamically stable than the nematic one ($\alpha = 1$).

2. Temperature dependence of the order parameters

The system of integral equations (1.12) has been solved numerically by Gauss method. For different values of parameter $\alpha \geq 1$ the temperature dependence of Q and R was determined; simultaneously the free energy ΔF (1.14) and biaxiality D (1.4) have been calculated. The results of this solution are presented in figs. 1-4.

Curves 1 in fig.1 correspond to nematic ($\alpha = 1$, Q and R are connected by relation $Q = \pm R \sqrt{3}$), curves 2-5 - describe cholesteric with the increasing values of parameter α : curve 2 corresponds to $\alpha = 1.3$, curve 3 - $\alpha = 1.5$, curve 4 - $\alpha = 17/7$, curve 5 - $\alpha = 3$. The increase of α (i.e. decrease of cholesteric pitch) induce the rightward displacement of the curves. One can see from fig.1, that the states with $Q > 0$ and $Q < 0$ have identical temperature dependence. Moreover, their rates of stability are equal too, that is clear from (1.14) and (1.12): the free energy expression is an even function of Q .

In fig.2 the qualitative dependence $F(T)$ near the CLC-IL transition temperature T_t is presented. In the same figure the temperature dependence of one of the order parameters is plotted. In the fig.2 the stable segments of the curves are shown by solid lines. At the point T_t the free energies of isotropic and ordered phases become equal, i.e. T_t is the temperature of equilibrium CLC-IL phase transition. At this temperature the order parameter undergoes the finite jump (Q_t), inherent to the

first-order phase transition; parameter R undergoes a similar jump. For $T < T_t$ cholesteric phase is absolutely stable and for $T > T_t$ isotropic phase is absolutely stable.

Inside the temperature interval $T_t < T < T_c$ the cholesteric phase is metastable (segment BC in fig.2) and in the interval $T_* < T < T_t$ isotropic phase ($Q=R=0$) is metastable. The segment A'B'C corresponds to absolute unstable cholesteric phase.

Returning to fig.1, one notes that when parameter a increases (i.e. helical pitch diminishes) the equilibrium CLC-IL transition temperature T_t grows; simultaneously the two other characteristic temperatures - T_* and T_c - increase. The displacement of the curves $Q(T)$ and $R(T)$ is accompanied by their deformation: the width of the "first-order region" of phase transition ($T_c - T_*$) becomes smaller and at last disappears for certain characteristic value $a=a_*$ ($T_c = T_* = T_t$) - the so-called Tricritical point. For $a \geq a_*$ the CLC-IL transition is the second-order phase transition.

The dependence of the Curie temperature T_* on a can be found by means of expansion of the equations (1.12) into power series with respect to the order parameters Q and R ; the latter vanishes at $T=T_*$. The expansion of the integral Ψ (1.12) by powers of ξ and η yields

$$\Psi = 1 + \frac{2}{3}\eta + \frac{2}{15}\zeta + \frac{4}{15}\eta^2 + \frac{4}{35}\eta\zeta + \frac{2}{315}\zeta^2 + \dots \quad (2.1)$$

where the notation $\zeta = \xi^2$ is introduced. The solution of the orientation state equations near the Curie temperature is constructed in the form of power series with respect to small parameter ε , which determines the proximity of T to T_* :

$$T = T_* + T_1\varepsilon + T_2\varepsilon^2 + \dots, \quad (2.2)$$

$$\eta = \eta_1\varepsilon + \eta_2\varepsilon^2 + \dots, \quad \zeta = \zeta_1\varepsilon + \zeta_2\varepsilon^2 + \dots$$

Substituting (2.2) in (2.1) and (1.12), we find in zero order with respect to ε the Curie temperature $T_* = a/5$; for nematic ($a=1$) this formula gives the well-known result $T_* = \lambda/5$

/4/. In linear with respect to ϵ approximation we obtain

$$\eta_1 = \frac{75}{2\alpha} \cdot \frac{\tau_1}{17/7 - \alpha}, \quad \mathfrak{I} = \frac{7}{2} (\alpha - 1) \eta_1$$

Performing transformation from the variables η and $\mathfrak{I} = \mathfrak{I}^2$ to the order parameters Q and R by means of formulas (1.12) and using (2.2), we get finally

$$R = -5 \cdot \frac{\tau - \tau_*}{\alpha_* - \alpha}, \quad Q = \pm \sqrt{\frac{7(\alpha - 1)}{\alpha}} \cdot \sqrt{\frac{\tau - \tau_*}{\alpha_* - \alpha}} \quad (2.3)$$

where notation for the critical value of parameter $\alpha_* = 17/7$ is introduced. The value of α_* , as it can be seen from (2.3) is the singular point of the expansion (2.2). For $\alpha < \alpha_*$ the parameter Q in the point τ_* bifurcates to the rights (see curves 2 and 3 in fig.1), i.e. in this case the metastable region inherent to the first-order phase transition exists. For $\alpha > \alpha_*$ the solution $Q \sim \sqrt{\tau_* - \tau}$ (the Landau law) exists only for $\tau < \tau_*$ - the second-order phase transition.

Let us find the solution of equations (1.12) in the vicinity of the tricritical point $\tau_* = \alpha_*/5$. For this purpose we assume $\alpha = \alpha_*$ in equations (2.1) and (1.12) and employ the expansion (2.2) once again. Zero-order approximation defines the already known value $\tau_* = \alpha_*/5 = 17/35$. The first-order approximation yields $\tau_1 = 0$ and produces the relation $\mathfrak{I} = 5\eta_1$. The values of the expansion coefficients η_1 and $\mathfrak{I}_1$ are determined only in the second order with respect to ϵ . The final result is as follows

$$R = -\left[\frac{13 \cdot 17}{4 \cdot 53} (\tau_* - \tau)\right]^{1/2}, \quad Q = \pm \left[\frac{13 \cdot 49}{17 \cdot 53} (\tau_* - \tau)\right]^{1/4} \quad (2.4)$$

This formulas describe the vicinity of the point τ_* of the curve 4 in fig.1.

It is interesting to find out, how the character of solution of equations (1.12) under the conversion from nematic ($\alpha=1$) to cholesteric ($\alpha=1+\delta, \delta \ll 1$) changes. The above presented solution (2.3) does not describe this conversion: at $\alpha=1$ it gives $Q=0$ at $R \neq 0$ whereas it ought to be $Q=\pm R\sqrt{3}$. The solution in the case of a close to unity may be constructed with the aid

of series (2.2), completing them by expansion

$$\alpha = 1 + \alpha_1 \varepsilon + \alpha_2 \varepsilon^2 + \dots$$

The result is obtained in the second order of the perturbation theory:

$$R = -\frac{7}{2} \left(\tau - \frac{\alpha}{5} \right), \quad Q = \pm \frac{7\sqrt{3}}{2} \sqrt{\left(\tau - \frac{\alpha}{5} \right) \left(\tau - \frac{\alpha+2}{15} \right)} \quad (2.5)$$

For the cholesteric phase ($a=1+\delta$) these formulas determine two characteristic temperatures: one of them is the Curie temperature $\tau_* = a/5$, the other is $\tau_0 = (a+2)/15$; near τ_* and τ_0 the root law of bifurcation of the parameter $Q(\tau)$ takes place. At $a=1$ expressions (2.5) describe nematic near $\tau_* = \tau_0 = 1/5$:

$$Q = \pm R\sqrt{3} = \pm \frac{7\sqrt{3}}{2} (\tau - \tau_*)$$

These conclusions concerning the character of bifurcation of order parameters are confirmed by the results of numerical solution of equations (1.12), presented in fig.3. In this figure the curves 1 and 3 correspond to the value $a=1$, curves 2 and 2' - $a=1.1$; the stable segments of the curves are shown by solid lines. For the uniaxial nematic there exist two solutions one with $Q = \pm R\sqrt{3}$ (curves 1) and the other with $Q=0$ and R from (1.13) - curves 3. For $a > 1$ the selfcrossing of curves $Q(\tau)$ in the point τ_* disappears and two separate curves - 2 and 2' - appear; the latter corresponds to metastable state of CLC (that is why the solutions of type 2' are not shown in fig.1). Temperatures τ_* and τ_0 (see (2.5)) corresponds to the values $Q=0$ on the curves 2 and 2'.

Parameter D (1.4), which determines the biaxiality of cholesteric phase, is shown in fig.4 as a function of reduced temperature τ/τ_* for three values of a (curve 1 - $a=1.5$, 2 - $17/7$, 3 - $a=3$). As one can see from this figure, the measure of biaxiality increases while τ and a grow.

It is of great interest to find the experimental confirmations of the predictions of the theory about the possibility of the second-order phase transition CLC-IL in cholesterics with small helical pitch ($a \geq a_*$). For the typical cholesterics the value of a only slightly exceed unity $/1/$. We think, however,

that cholesterics with $a > a_*$ can be found among the materials belonging to the class of the so-called chiral nematics /6/, whose helical pitch is commensurable with the length of the molecules in the range of cholesteric mesophase existence.

References

- /1/ P.G. De Gennes : The Physics of Liquid Crystals (Clarendon Press, Oxford) 1974
- /2/ M.J. Stephen and J.P. Straley: Rev.Mod.Phys. 46, 617 (1974)
- /3/ S.A. Brazovskii and S.G. Dmitriev: Zh.Eksp.Teor.Fiz. 69, 979 (1975) (Sov.Phys. JETP 42, 497 (1976))
- /4/ W. Maier and A. Saupe: Zs.Naturforsch. 13a, 564 (1958); 14a, 882 (1959)
- /5/ M.I. Shliomis and Yu.L. Raikher: Zh.Eksp.Teor.Fiz. 74, 1760 (1978) (Sov.Phys. JETP 47, 918 (1978))
- /6/ M. Tsukamoto, T. Ohtsuka and K. Marimoto: Jap.J.Appl.Phys. 14, 1307 (1975)

Anschrift der Verfasser :

Prof. M.I. Schliomis,
Wissenschaftliches Zentrum Ural
der AdW der UdSSR
Abteilung für Polymer-Physik
1, Acad. Korolev St.
614013 Perm

Dr. A.N. Zaklevnykh
Staatliche Permer Universität
Perm

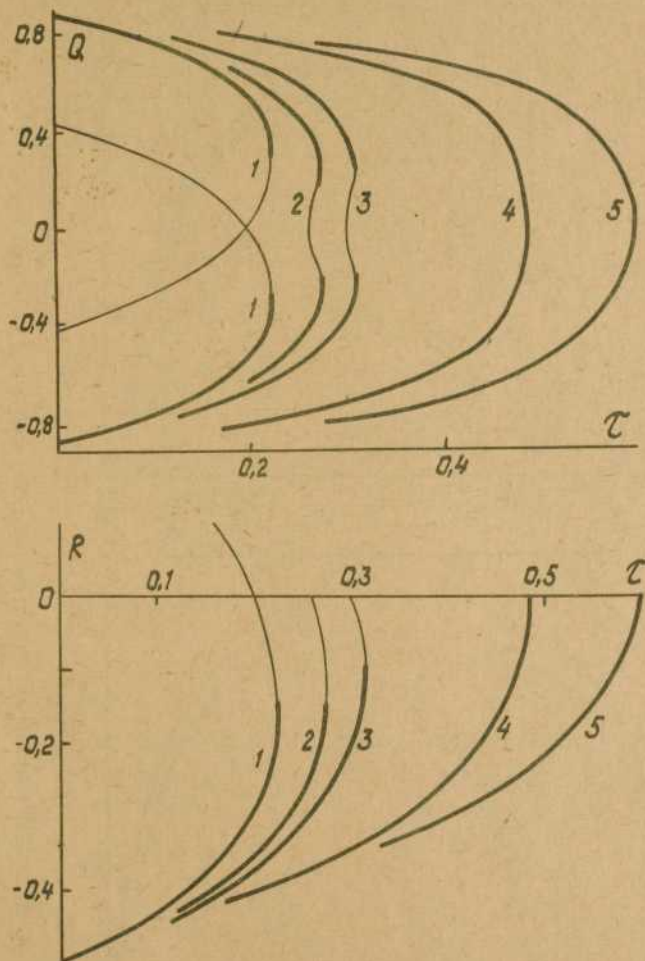


Fig.1 Temperature dependence of the order parameters Q and R for different values of a : 1 - $a = 1$; 2 - $a = 1.3$; 3 - $a = 1.5$; 4 - $a = 17/7$; 5 - $a = 3$.

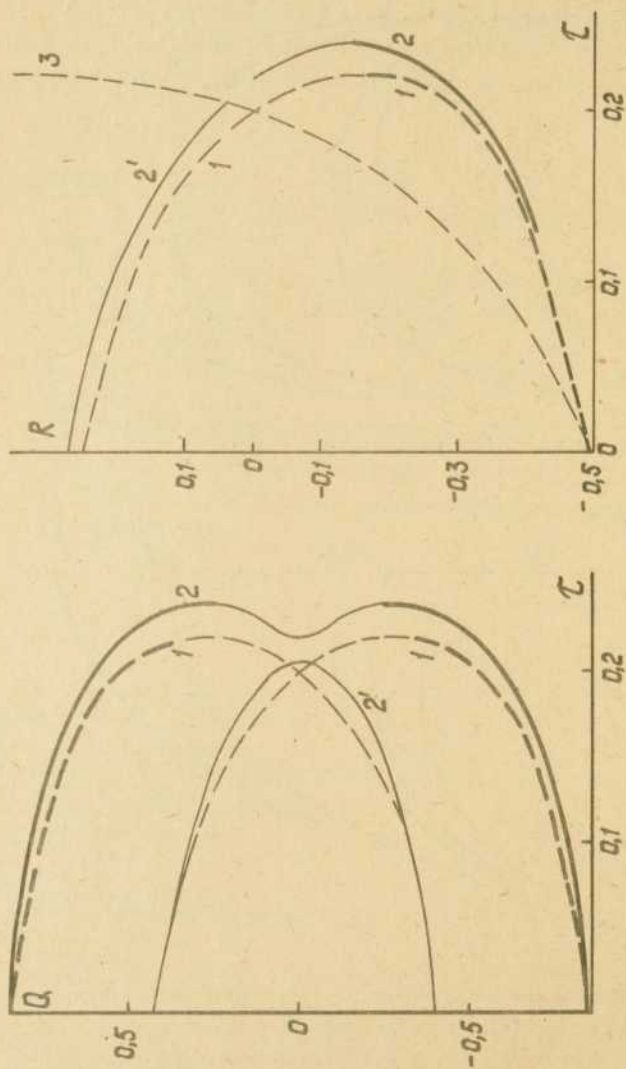


Fig. 3 Bifurcation of the order parameters Q and R under the conversion from nematic (curve 1, $a=1$) to cholesteric (curve 2, $a=1.1$).

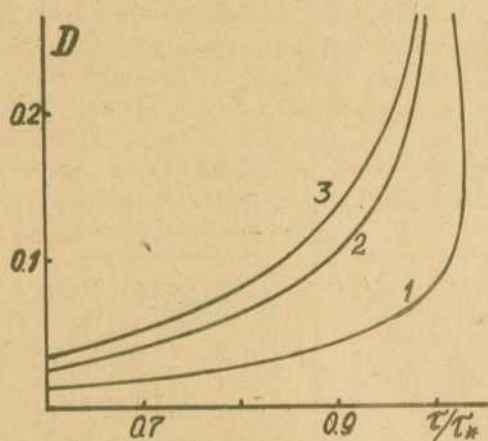


Fig.4 Temperature dependence of biaxiality for three values of a : curve 1 - $a = 1.5$; 2 - $a = 17/7$; 3 - $a = 3$.

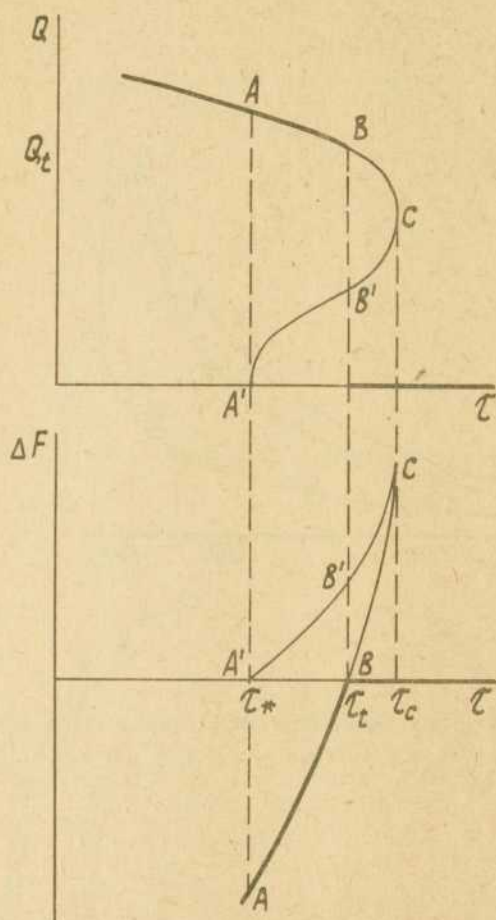


Fig.2 Schematic representation of Q and F temperature dependence (to the definition of characteristic temperatures T_* , T_t and T_c).

G. Kelbg

OBERFLÄCHENINSTABILITÄTEN MAGNETISCHER FLÜSSIGKEITEN

Magnetische Flüssigkeiten gehören zu den Ergebnissen kolloid-chemischer Forschungsarbeit. Denn aus konstitutioneller Sicht sind sie kolloidale Feststoffdispersionen in flüssiger Phase. Die disperse Phase besteht aus spontan magnetisierten ferro- oder ferrimagnetischen Eindomänen-Kristallen. Als Dispersionsmittel dienen je nach Verwendungszweck die verschiedensten anorganischen und organischen Lösungsmittel. Die Stabilisierung erfolgt durch grenzflächenaktive Stoffe.

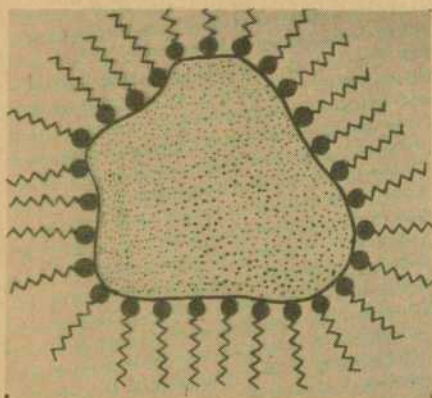


Abb.1
Disperse Teilchen mit
Tensidpolster.
Teilchendurchmesser
5 - 10 nm

Gegenüber normalen Flüssigkeiten besitzen die Magnetsole eine um 5 Größenordnungen erhöhte Magnetisierbarkeit. Magnetfelder rufen daher merkbare Oberflächen- und Volumkräfte hervor. Diese Eigenschaften können zu den vielfältigsten technischen Anwendungen genutzt werden.

Da magnetische Flüssigkeiten in die Zonen der größten Magnetfeldstärke hineingezogen werden, treten besondere Oberflächenstrukturen auf, die durch die magnetischen Kräfte, die Oberflächenspannung und die Schwerkraft bedingt sind.

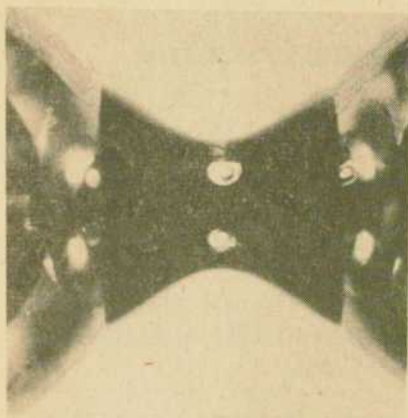


Abb.2
Freie glatte Oberfläche
einer magnetischen Flüssig-
keit zwischen Nord- und
Südpol eines Permanent-
magneten

Wird die Magnetfeldstärke oder die Magnetisierbarkeit erhöht, setzt von einem kritischen Wert eine Oberflächeninstabilität ein. Die Oberfläche erleidet eine Symmetrieänderung, indem sich spontan Spitzen oder Höcker bilden. Man spricht von einem Spikebildungsprozeß.

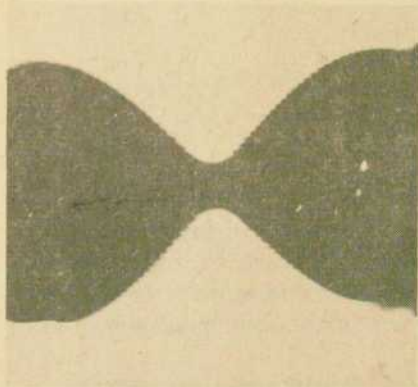


Abb.3
Einsetzen der Spikebildung
bei einer magnetischen
Flüssigkeit erhöhter Magne-
tisierbarkeit

Je nach Oberflächenspannung und Magnetisierbarkeit treten verschiedene Spikeformen spitzer oder stumpfer Art mit kleineren oder größeren Krümmungsradien der Kuppen auf.

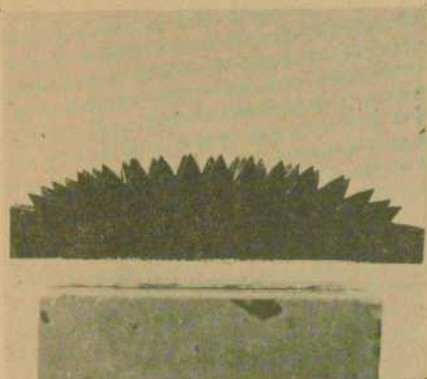


Abb.4
Spikebildung über einem
Permanentmagneten

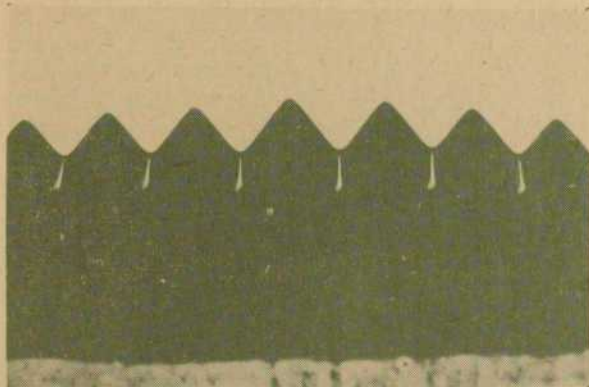


Abb.5 Spikebildung an der kante eines rechteckförmigen
Magneten

Dünne Filme magnetischer Flüssigkeiten werden durch senkrecht einwirkende Magnetfelder in Tropfen zerlegt. Die Tropfen ordnen sich in einer hexagonalen Struktur an. (s. Abb. 6)

Die Spikes auf der Oberfläche einer magnetischen Flüssigkeit besitzen meistens eine hexagonale Grundfläche. (s. Abb. 7)

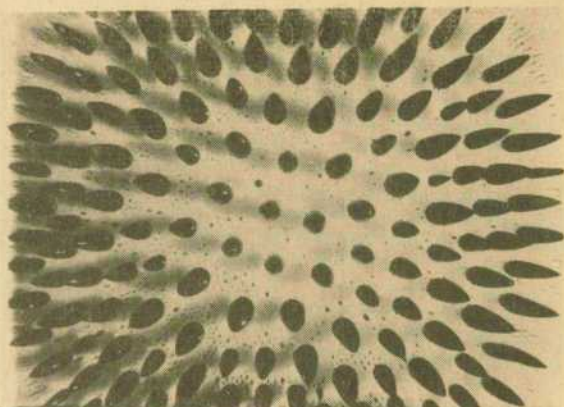


Abb.6 Tropfenbildung im Magnetfeld

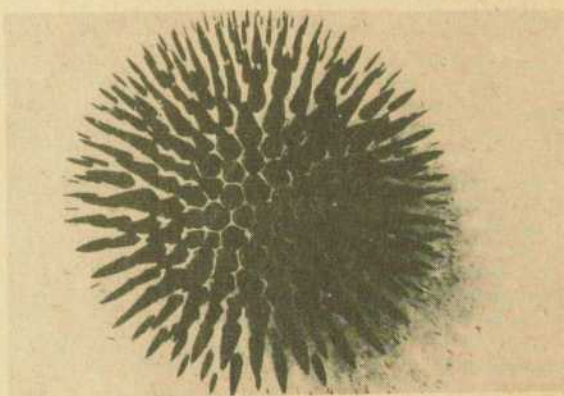


Abb.7 Hexagonale Spikes entstanden aus einem zerteilten dickeren Flüssigkeitsfilm

Magnetische Flüssigkeiten können auch mit anderen nichtmischbaren Flüssigkeiten überschichtet werden. Die Spikeform bzw. die Tropfengröße hängen dann von der relativen Oberflächenspannung ab.

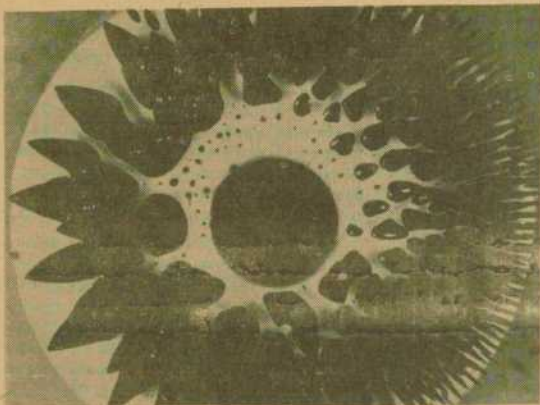


Abb.8 Ausbreitung einer grenzflächenaktiven Substanz in einer überschichteten Flüssigkeit. Mit der Ausbreitung tritt eine Umwandlung der größeren Tropfen in kleinere Tropfen ein durch Änderung der Oberflächenspannung.

Wird ein Magnetofluid-Film bestimmter Dicke einem senkrecht wirkenden Magnetfeld ausgesetzt, so können sich auch Bänder ausbilden. Diese Bänder sind metastabil und zerfallen bei Störungen in Tropfen.

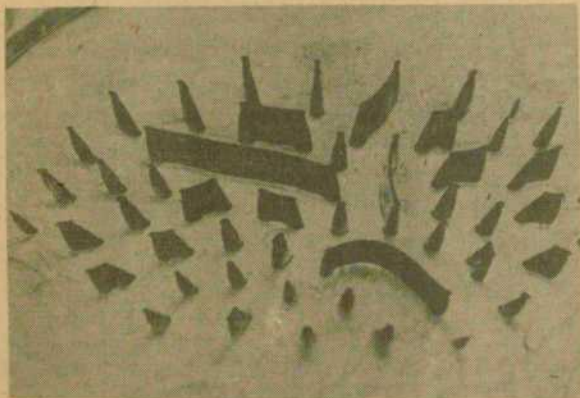


Abb.9 Bänderbildung bei magnetischen Flüssigkeiten im Magnetfeld

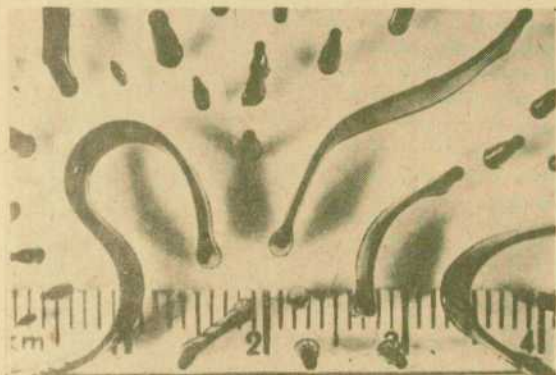


Abb.10 Bänder im Magnetfeld mit darunter liegendem Zentimeterstab

Grobdisperse Emulsionen magnetischer Flüssigkeiten lassen sich durch Magnetfelder auflösen, da die Teilchen in Polrichtung wandern und zur Koagulation gebracht werden.

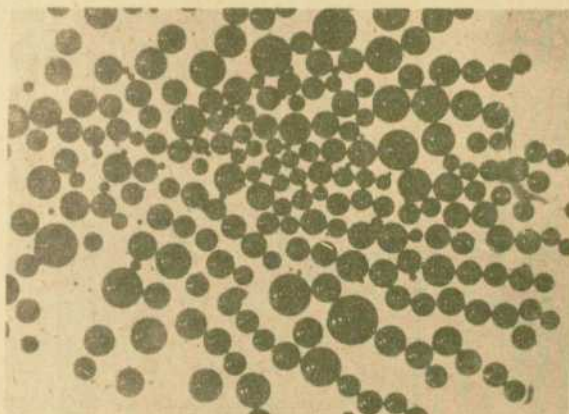


Abb.11 Grobdisperse Emulsion einer magnetischen Flüssigkeit im Magnetfeld. Die Tropfen wandern in Kettenform in die Bereiche höherer Feldstärke.

Die magnetischen Flüssigkeiten wurden von der Abteilung Kolloidchemie des ZIPC der AdW zur Verfügung gestellt.

Anschrift des Verfassers:

**Prof. Dr. G. Kelbg
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik
Universitätsplatz 3
2500 Rostock**

RADIALE VERTEILUNGSFUNKTIONEN UND POTENTIALE VON DURCH-
SCHNITTSKRÄFTEN FÜR MISCHUNGEN GELADENER UND UNGELADENER
STARRER KUGELN UND LENNARD-JONES-MOLEKÜLE

Anliegen

Für dichte klassische Systeme mit realistischen Wechselwirkungs-
potentialen sollen Strukturfunktionen berechnet werden. Zur Bestimmung der Radialverteilungsfunktionen (RDF) wird ein Formalismus benutzt, der die Trennung von weit- und kurzreichenden Anteilen des Wechselwirkungspotentials berücksichtigt /11/

$$\Psi_{ab}(12) = V'_{ab}(12) + V_{ab}(12)$$

Dabei erfolgt eine Renormalisierung der weitreichenden Anteile des Potentials, deren Abtrennung nach einem Optimierungskriterium erfolgt /1/.

1. Für Mischungen aus geladenen starren Kugeln kommt es zu einer Überlagerung der Hartkugel-Struktur durch die Coulombwechselwirkung. Die Ionenverteilung muß der lokalen Elektroneutralitätsforderung und höheren Momentenbedingungen genügen. Für sehr dichte Systeme erhält man eine relativ weitreichende, geordnete Struktur, die an den (gestörten) Aufbau eines Ionenkristalls erinnert. (Die Maxima der (++) RDF fallen in die Minima der (+-) RDF und umgekehrt.)
2. Man beschreibt diese Überlagerung durch eine verallgemeinerte Clusterentwicklung der RDF für Systeme mit kurz- und weitreichenden Wechselwirkungen. Ansätze dazu stammen von Lebowitz et al. /9/, Andersen et al. /1/ und Juchnowski und Golovko /5/. Eine mögliche Ableitung aus der BBGKY-Hierarchie führt auf

$$F_{ab}(r) = F_{ab}^0(r) e^{C_{ab}(r)} \left\{ 1 + \sum_c n_c \int d\mathbf{r}_c [F_{ac}^0 F_{bc}^0 (e^{C_{ac} + C_{bc}} - 1) + C_{ac} C_{bc} - F_{ac}^0 (e^{C_{ac}} - 1) - F_{bc}^0 (e^{C_{bc}} - 1)] + \sum_{c,d} n_c n_d \int \dots \right\}$$

F_{ab}^0 ist die (als bekannt angenommene) RDF eines Systems mit rein kurzreichenden Wechselwirkungen, C_{ab} stellt im wesentlichen ein renormalisiertes (abgeschirmtes) weitreichendes Potential dar, in dem der Einfluß der kurzreichenden Kräfte berücksichtigt wurde.

Aus der RDF bestimmt man in bekannter Weise thermodynamische Funktionen des Systems. Durch einen Aufladeprozess über den weitreichenden Anteil des Potentials $\lambda^2 V_{ab} \Rightarrow V_{ab}(\lambda)$ gewinnt man die Freie Energie

$$\bar{F} = \frac{F}{NKT} = \bar{F}^0 + 2\pi n \sum_{a,b} x_a x_b \int_0^1 d\lambda^2 \frac{\partial V_{ab}(\lambda)}{\partial \lambda^2} F_{ab}\{C_{ab}(\lambda),\} r^2 dr$$

Berücksichtigt man nur das erste Glied in der Entwicklung der RDF, resultiert in bekannter Weise

$$\bar{F} = \bar{F}^0 + \bar{F}^{HTA} + \bar{F}^{RING} + \Delta B_2$$

3. Wenn das kurzreichende Potential durch starre Kugeln repräsentiert wird, kann man für F_{ab} die bekannten Näherungslösungen der Integralgleichungstheorie einsetzen: $F_{ab}^0(r) = g_{ab}^{PY}(r)$. Für sehr hohe Dichten kann man die halbempirische Verbesserung dieser Lösung nach Verlet und Weis /10/ benutzen. Die Berechnung des abgeschirmten weitreichenden Potentials C_{ab} erfolgt in der mittleren sphärischen Approximation (MSA - Blum et al. /2-4/).
4. Für Systeme, die aus Neutralteilchen bestehen, bestimmt im flüssigen Zustand der kurzreichende abstoßende Anteil im Potential im wesentlichen die Verteilungsfunktion. Nach dem Verfahren von Weeks, Chandler und Andersen /12/ kann man dabei in einer Störungstheorie die RDF eines Systems aus Lennard-Jones-Molekülen durch die RDF eines Hart-Kugel-Systems mit effektivem (d.h. dichte- und temperaturabhängigen) Kontaktabstand $\sigma_{ab}^{eff}(T_{ab}^*, \rho^*)$ beschreiben. $\sigma_{ab}^{eff}/\sigma_{ab}$ hängt dabei stark vom L-J-Parameter $T_{ab}^* = \epsilon_{ab}/kT$, aber nur schwach von der reduzierten Dichte $\rho^* = \rho \sum_a x_a \sigma_a^3$.
5. Die unter Abschnitt 2 beschriebene verallgemeinerte Virialentwicklung wird mit einer nach 4 berechneten Referenzver-

teilungsfunktion $F_{ab}^{LJ}(r) = F_{ab}^O(r)$ bestimmt für den Fall von Lennard-Jones-Coulomb-1-6-12-Wechselwirkung. Für die Mischung solcher Moleküle mit ungeladenen L-J-Molekülen können Potentiale von Durchschnittskräften z.B. zwischen den Ionen bestimmt werden. Läßt man alle Teilchensorten geladen, so kann man die Verteilungsfunktionen für die Teilchen im Modell einer Salzschnmelze bestimmen. Eine solche Rechnung mit L-J-Parametern, die recht gut ein von Tosi und Fumi vorgeschlagenes exp-1-6-8-Potential für KBr wiedergeben, wurde durchgeführt und erbrachte mit dieser einfachen Methode eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten eines Molekulardynamik-Experimentes /8/.

6. Die Bestimmung der Verteilungsfunktion des Hartkugel-Referenzsystems in Percus-Yerick (Verlet-Weis)-Näherung erfolgt nach Baxters Verfahren zur Lösung der PY-Gleichung in der von Perram vorgeschlagenen numerischen Form /13/

$$rh_{ij}(r) = -q_{ij}(r) + 2\pi \sum_K q_K \int_{S_{jk}}^{R_{jk}} q_{ik}(t) (r-t) h_{kj}(r-t) dt$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} (6_{ii} - 6_{jj}), \quad R_{ij} = \frac{1}{2} (6_{ii} + 6_{jj})$$

$$q_{ij} = \frac{1}{2} a_i (r^2 - R_{ij})^2 + b_i (r - R_{ij}) \quad r < R_{ij} ; q_{ij} = 0 \quad r > R_{ij}$$

Eine semiempirische Korrektur der Verteilungsfunktionen erfolgt nach Verlet und Weis in der von Grundke und Henderson vorgeschlagenen Variante

$$g_{PY(VW)}^{PY}(r) = \theta(r - R_{ij}) [g_{ij}^{PY}(R_{ij}^*, r) + \frac{A_{ij}}{r} e^{b_{ij}(r - R_{ij})} \cos(b_{ij}(r - R_{ij}))], \quad R_{ij}^* = R_{ij} (1 - \frac{1}{16} \eta)^{\frac{1}{3}}$$

A_{ij} wird aus

$$g_{ij}^{VW}(R_{ij}) = \frac{1}{3} g_{ij}^{PY}(R_{ij}) + \frac{2}{3} g_{ij}^{SPT}(R_{ij})$$

bestimmt, (SPT - scaled particle theory), b_{ij} ermittelt man

$$\text{aus } \left(\frac{kT}{\epsilon} \frac{\partial q_i}{\partial \mu_j} \right)_{MCSL} = \delta_{ij} + q_j \int_0^\infty (g_{ij}^{PY(VW)} - 1) 4\pi r^2 dr$$

wobei das chemische Potential in der von Mansoori, Carnahan, Starling und Leland angegebenen Form verwendet wird:

$$\mu_i^{MCSL} = \frac{2}{3} \mu_i^{PYC} + \frac{1}{3} \mu_i^{PYV}$$

7. Der Coulomb-Anteil des Potentials der Durchschnittskraft wird in der MSA berechnet. Es gelingt, mit Hilfe der Wiener-Hopf-Faktorisierung, die Laplace-Transformierte zu bestimmen.

$$h_{ij} = c_{ij} + \sum_K q_K \int d\mathbf{r}_K c_{iK} h_{Kj} \quad ; \quad h_{ij} = h_{ij}^0 + \ell_{ij} \quad ; \quad c_{ij} = c_{ij}^0 - \beta V_{ij}$$

$$h_{ij} = h_{ij}^0 = -1 (r < R_{ij}) \quad ; \quad c_{ij} = -\beta V_{ij} (r > R_{ij}) \Rightarrow \ell_{ij} = \Delta g_{ij}^{MSA} (r > R_{ij})$$

Bei Vernachlässigung kleiner Terme, die von der Kopplung kurz- und weitreichender Wechselwirkungen herrühren, folgt

$$\Delta g_{ij}^{MSA}(s) = -\frac{e^2}{\epsilon K T} \frac{z_i}{(1 + \Gamma \delta_i)} \frac{z_j}{(1 + \Gamma \delta_j)} e^{-s \delta_{ij}} (s^2 + 2\Gamma s + 2\Gamma^2 (1 - \sum_\ell x_\ell e^{-s \delta_\ell}))^{-1}$$

Man kann diesen Ausdruck zurücktransformieren (Blum 1978):

$$\Delta g_{ij}^{MSA}(r) = -\frac{e^2}{\epsilon K T r} \frac{z_i}{(1 + \Gamma \delta_i)} \frac{z_j}{(1 + \Gamma \delta_j)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \sum_{\ell} \pi x_\ell (\Gamma r')^{m+1} e^{-\Gamma r'} (j_m(\Gamma r') - j_m(\Gamma r))$$

j_m = sphär. Besselfunktionen,

$$x_\ell = \frac{q_\ell z_\ell^2}{\sum_\ell q_\ell z_\ell^2} \quad ; \quad (2\Gamma)^2 = \lambda^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon K T} \sum_\ell q_\ell z_\ell^2 \quad ; \quad z_\ell^* = \frac{z_\ell - \Gamma \delta_\ell}{(1 + \Gamma \delta_\ell)} \quad ;$$

Für kleine Dichten gewinnt man den Übergang zur DHX-Form $\lambda^* \rightarrow \lambda$ für $\rho \rightarrow 0$

$$\phi_{ij}^{MSA} = \frac{e^2}{\epsilon K T r} \frac{z_i}{(1 + \Gamma \delta_i)} \frac{z_j}{(1 + \Gamma \delta_j)} (\theta(r - \delta_{ij}) e^{-\Gamma(r - \delta_{ij})} (\cos(\Gamma(r - \delta_{ij})) - \sin(\Gamma(r - \delta_{ij})) + \dots) \Rightarrow \frac{e^2}{\epsilon K T r} z_i z_j \frac{(1 - \alpha)(r - \delta_{ij})}{(1 + \alpha \delta_{ij})} \Rightarrow \ell_{ij}^{DHX} \text{ für } r > \delta_{ij}$$

8. WCA-Störungstheorie für Lennard-Jones-Moleküle und -Ionen:

Es erfolgt eine Zerlegung des Potentials in Referenz- und Störterm

$$\beta \psi_{ij}^{LJ} = \frac{4 \epsilon_{ij}}{K T} \left\{ \left(\frac{\delta_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{ij}}{r} \right)^6 \right\} = u_{ij}^0(r) + u_{ij}^P(r)$$

$$u_{ij}^0 = \beta \psi_{ij}^{LJ} + \epsilon_{ij} / K T \quad ; \quad u_{ij}^P = \epsilon_{ij} / K T \quad ; \quad r < r_{min}$$

$$u_{ij}^0 = 0 \quad ; \quad u_{ij}^P = \beta \psi_{ij}^{LJ} \quad ; \quad r > r_{min}$$

Die Freie Energie ergibt sich zu

$$\frac{F}{N K T} = \frac{F^0}{N K T} + \frac{1}{2} \rho \sum_i x_i \int_0^1 d\xi \int d\mathbf{r} F_{ij}(\xi, r) u_{ij}^P(r)$$

Für dichte Systeme bestimmt das durch die abstoßenden Wechselwirkungen charakterisierte Referenzsystem (0) die Ver-

teilung der Moleküle

$$F_{ij}(r, \xi) \Rightarrow F_{ij}^0(r, u_{ij}^0(r)) = e^{-u_{ij}^0} \gamma_{ij}^0(r)$$

Wir ersetzen dieses Referenzsystem durch ein effektives Hartkugel-System

$$\gamma_{ij}^0(r, \xi_{ij}, \epsilon_{ij}) \Rightarrow \gamma_{ij}^{PY(v,w)}(r, \xi_{ij}^{eff}(\epsilon_{ij}, \xi_{ij}))$$

Die Bestimmung von ξ_{ij}^{eff} erfolgt aus der Bedingung, daß die statischen Struktur faktoren

$$S_{ij}(k) = \delta_{ij} - \tilde{h}_{ij}(k) = \delta_{ij} - \int d\mathbf{w} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (F_{ij}(r) - 1)$$

von Referenz- und Hartkugelsystem für kleine Wellenvektoren zusammenfallen sollen.

$$\tilde{h}_{ij}^0(k=0) = \tilde{h}_{ij}^{PY(v,w)}(k=0)$$

Man kann diese Überlegungen auf Lennard-Jones-Ionen übertragen, wenn man das Referenzsystem durch ein System geladener starrer Kugeln mit effektivem Durchmesser ersetzt. Es resultiert dann für dichte geladene Systeme

$$F_{ij}^{LJC} = e^{-u_{ij}^0(r) + \psi_{ij}^{MSA}(r)} * \gamma_{ij}^{PY(v,w)}(r, \xi_{ij}^{eff})$$

Literatur

- /1/ H.C. Andersen, D. Chandler: J.Chem.Phys. 57, 1918 (1972)
- /2/ L. Blum: Mol.Phys. 30, 1529 (1975)
- /3/ L. Blum, J.S. Hoyer: J.Phys.Chem. 81, 1311 (1977)
- /4/ L. Blum: J.Stat.Phys. 19, 201 (1978)
- /5/ M.P. Golovko, O.A. Pizio: Ukr.Pis.Sh. 21, 653 (1976)
- /6/ D. Henderson, W.R. Smith: J.Stat.Phys. 19, 198 (1978)
- /7/ I.R. Juchnowski, M.F. Golovko: "Statisticheskaya teoriya klassicheskikh ravnomernykh Sistem" Kiev 1980
- /8/ F. Lantelme, P. Turq: Mol.Phys. 38, 1003 (1979)
- /9/ J.L. Lebowitz, G. Stell, S. Baer: J.Math.Phys. 6, 1282 (1965)
- /10/ L. Verlet, J.J. Weiss: Phys. Rev. A5, 939 (1972)

- /11/ G. Stell: in: "Modern Theoretical Chemistry", Vol 6A, ed.
B. Berne, N.York 1977, p.47
- /12/ J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen: J.Chem.Phys. 55,
5422 (1971)
- /13/ J.W. Perram: Mol.Phys. 30, 1505 (1975)

Anschrift des Verfassers:

Dr. H. Krienke
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik
Universitätsplatz 3
2500 Rostock

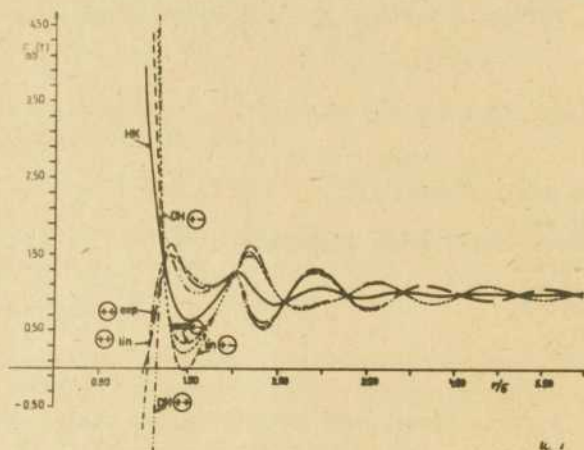


Abb.1 Radiale Verteilungsfunktionen eines Systems geladener starrer Kugeln vom Durchmesser $\sigma = 3.28 \text{ \AA}$ in verschiedenen Näherungen.

Es bedeuten: $HK = g_{ab}^{PY}(r)$ Hartkugel-Verteilung in Percus-Yevick-Approximation
 $e_{ab}^{MSA}(r)$ abgeschirmtes Potential in MSA-Approximation

$$lin = g_{ab}^{PY} + C_{ab}^{MSA} ; \quad exp = g_{ab}^{PY} e^{C_{ab}^{MSA}} ;$$

$$DH = g_{ab}^{PY} (1 + C_{ab}^{MSA})$$

$$\beta^* = \frac{e^2}{KT\sigma} = 100 , \quad \rho^* = \frac{N}{V} \sigma^3 = 0.85$$

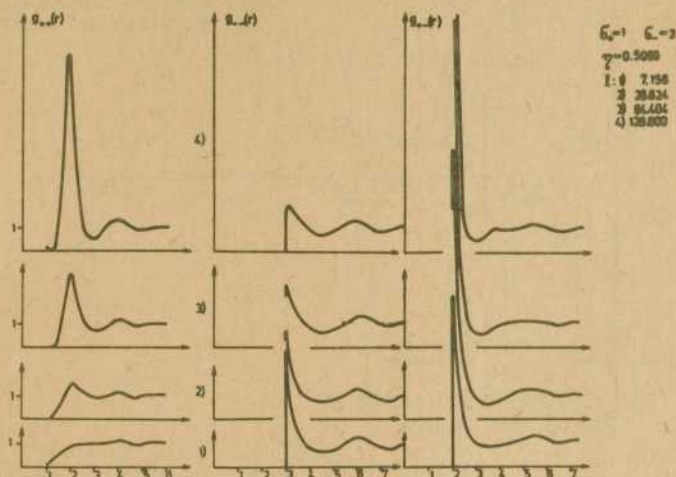


Abb.2 Radiale Verteilungsfunktionen für Mischungen geladener starrer Kugeln mit Ionendurchmessern $\sigma_+ = 1 \text{ \AA}$ und $\sigma_- = 3 \text{ \AA}$ bei verschiedenen Werten des Kopplungsparameters $l = e^2 / \epsilon k T$. Die reduzierte Dichte $\eta = \frac{\pi}{3} \rho (\sigma_+^3 + \sigma_-^3) = 0.5068$.

$$F_{++}(r) = g_{++}^{\text{PY(VW)}} \exp(C_{++}^{\text{MSA}});$$

$$F_{+-}(r) = g_{+-}^{\text{PY(VW)}} (1 + C_{+-}^{\text{MSA}})$$

Abb.3 RDF für Mischungen starrer Kugeln vom Durchmesser $\sigma_A = 1 \text{ \AA}$ und $\sigma_B = 3 \text{ \AA}$ bei verschiedenem Mischungsverhältnis. Die reduzierte Dichte $\eta = 0.4$.

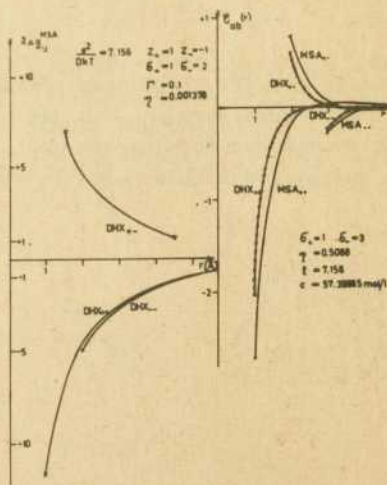
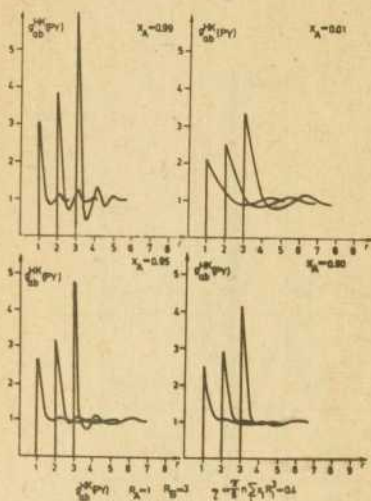


Abb.4 Abgeschirmtes Potential in MSA-Näherung: Im Niedrigdichtelimit ist $\epsilon_{AB}^{MSA} = \epsilon_{AB}^{DHX}$. Einsetzen von Ladungsschwingungen auch bei kleinen Kopplungsparametern $l = 7.156 \text{ \AA}$ für große Dichten ($\eta = 0.5068$).

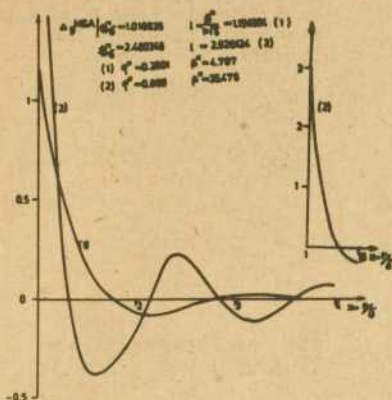


Abb. 5 Abgeschirmtes Potential in MSA-Näherung

- 1) $Q^* = 0.2862$
 $\beta^* = \ell/6 = 4.707$
- 2) $Q^* = 0.669$
 $\beta^* = 35.476$

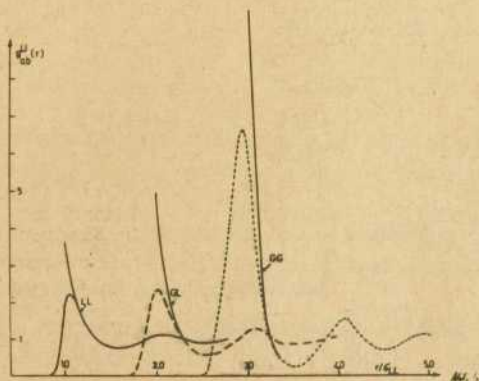


Abb. 6 Radiale Verteilungsfunktionen $g_{ab}^L(r)$ für eine Mischung von L-J-Molekülen, in der die Komponente L in sehr großem Überschuss vorliegt (Lösungsmittel $x_L = 0.9999$), Parameter der L-J-Potentiale $T_{LL}^* = 0.1376$, $T_{LG}^* = 0.1$, $T_{GG}^* = 0.0677$, $\epsilon_{LL}^{\text{eff}}/\epsilon_{LL} = 0.925$, $\epsilon_{GL}^{\text{eff}}/\epsilon_{GL} = 0.9023$, $\epsilon_{GG}^{\text{eff}}/\epsilon_{GG} = 0.895$, Parameter des effektiven Hartkugelsystems ($RD^{\text{eff}} = \text{---}$) $\epsilon_{LL}^{\text{eff}} = 1 \text{ \AA}$, $\epsilon_{GG}^{\text{eff}} = 3 \text{ \AA}$; $\epsilon_{LG}^{\text{eff}} = \frac{1}{2}(\epsilon_{LL}^{\text{eff}} + \epsilon_{GG}^{\text{eff}})$ reduzierte Dichte $\eta = 0.4$.

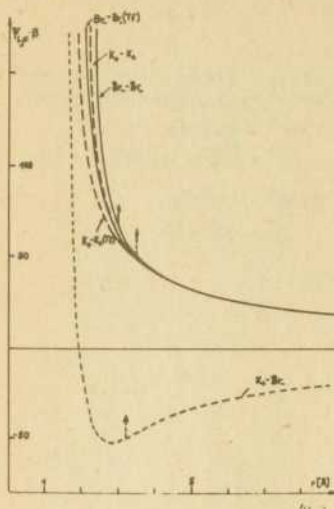


Abb.7 Tosi-Fumi (TF)-Potential für die Wechselwirkung der Ionen in einer KBr-Schmelze ($T=1020$ K)

$$\beta \psi_{ab}^{TF} = \frac{l_{ab}}{r} + b_{ab} \exp$$

$$(B(6_{ab}^{TF} - r)) + \frac{c_{ab}}{r^6} + \frac{d_{ab}}{r^8};$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

mit den Parametern $B = 2.832 \text{ \AA}^{-1}$ und

	K-K	Br-Br	K-Br
l_{ab}	163.9	163.9	-163.9 $\text{\AA}$
	4.55	6.80	4.40 $\text{\AA}$
c_{ab}	-172.5117	-13.1336	-425.9548 $\text{\AA}$
d_{ab}	-170.3819	-30.0298	-702.8255 $\text{\AA}$
b_{ab}	2.9994	1.7997	2.3995

(Lantelme, Turq, Mol.Phys. 1979)

Äquivalentes Lennard-Jones-Coulomb-Potential:

$$\beta \psi_{ab}^{LJC} = \frac{l_{ab}}{r} + \frac{4 \epsilon_{ab}}{kT} \left\{ \left(\frac{6_{ab}^{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{6_{ab}^{LJ}}{r} \right)^6 \right\}$$

mit den Parametern

	K-K	Br-Br	K-Br
l_{ab}	163.9	163.9	-163.9 $\text{\AA}$
	$5.62 \cdot 10^{-3}$	$5.962 \cdot 10^{-5}$	$1.867 \cdot 10^{-2}$
$T_{ab} = \frac{\epsilon_{ab}}{kT}$			
6_{ab}^{LJ}	4.55	6.80	4.40

$\uparrow = \text{effektive Hartkugelparameter} = 6_{ab}^{eff} \approx 6_{ab}^{TF}$

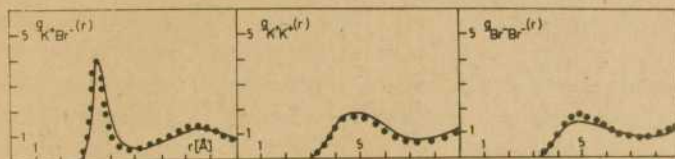


Abb.8 Radiale Verteilungsfunktionen $g_{ab}(r)$ für geschmolzenes KBr ($T=1020$ K). Die reduzierte Dichte beträgt $\eta^{\text{TF}} = \frac{\pi \rho \sum_a (G_{aa}^{\text{TF}})^3}{6} = 0.368 \approx \eta^{\text{eff}}$

..... = $g_{ab}(r)$ = Resultate eines Molekulardynamik-Computerexperimentes mit dem Tosi-Fumi-Potential der Abb.7 (Lantelme, Turq 1979)

$$\text{---} = F_{ab}^{\text{LJC}}(r) = \gamma_{ab}^{\text{PY(VW)}}(r, G_{ab}^{\text{eff}}) \cdot e^{-\beta u_{ab}^0(r, G_{aa}^{\text{LJ}})} + C_{ab}^{\text{MSA}}(r, G_{ab}^{\text{eff}})$$

aus der verallgemeinerten Virialentwicklung und einer WCA-Störungstheorie. Die Verteilungsfunktionen des zugrundeliegenden Referenzsystems harter Kugeln sind mit der PY-Theorie berechnet und nach Verlet-Weiss korrigiert.

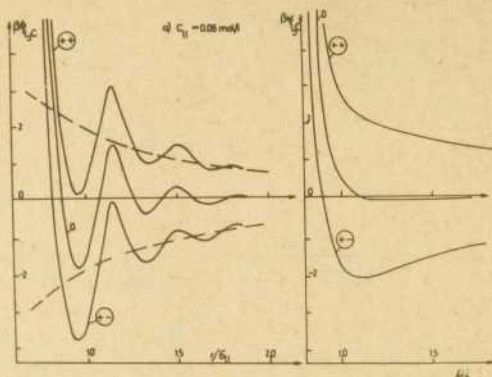


Abb.9a Potential der Durchschnittskraft $\beta \phi_{II}^{LJC} = -\ln F_{II}^{LJC}(r)$ für die Wechselwirkung zweier Ionen in einem Modellelektrolyten der Konzentration $c = 0.06 \text{ mol/l}$ bei einer reduzierten Gesamtdichte der Lösung von $\eta = \frac{\pi}{6} \rho (\chi_L (\epsilon_{LL}^{\text{eff}})^3 + \chi_I (\epsilon_{II}^{\text{eff}})^3) = 0.4$; $\epsilon_{LL}^{\text{eff}} = 1 \text{ \AA}$; $\epsilon_{II}^{\text{eff}} = 3 \text{ \AA}$

Lösungsmittel: L-J-Moleküle mit Wechselwirkungspara-

$$T_{LL}^* = 0.1376, \epsilon_{LL}^{\text{eff}} / \epsilon_{LL} = 0.925$$

gelöster Stoff: L-J-Ionen mit Wechselwirkungspara-

$$T_{II}^* = 0.0677, \epsilon_{II}^{\text{eff}} / \epsilon_{II} = 0.895, l_{II} = -7.156 \text{ \AA}$$

--- : Verlauf des Potentials der Durchschnittskraft ohne Berücksichtigung der molekularen Struktur des Lösungsmittels ($\beta \phi_{II}^{\text{Debye}}(r) \propto \frac{l_{II}}{r} e^{-\kappa r}$ (RPM))

Abb.9b Wechselwirkungspotential zwischen den Ionen, (O) ungeladene Moleküle

Zusammenfassung

Aus dem Verhältnis der Zahl der (+)-Komplexe zur Gesamtzahl der freien Ionen (+) bzw. (-) kann man verschiedene Massenwirkungskonstanten (MWK) ableiten, indem man nach dem Vorgehen von Bjerrum /4/ bzw. Ebeling und Kelbg /5/ ein Integral über die (+)-Radialverteilungsfunktion bildet mit systemabhängiger Abschneidevorschrift. Hierbei wird unsere Kenntnis des Systemverhaltens im Zusatzpotential und in der oberen Grenze des Integrals einzubauen sein. Verschiedene Vorschläge werden diskutiert.

1. Massenwirkungsgesetz und Assoziationskonstante

In der Chemie ergibt sich aus der Gleichheit der chemischen Potentiale idealer Systeme einer Gleichgewichtsreaktion das Massenwirkungsgesetz (MWG)

$$\frac{\tilde{n}_0}{\tilde{n}_1 \tilde{n}_2} = K_P^{\text{id}}(T) \quad (1)$$

$\tilde{n}_\alpha = \frac{\tilde{N}_\alpha}{V}$ - Teilchenzahldichte der Sorte α
 $K_P^{\text{id}}(T)$ ist die Massenwirkungskonstante (MWK)

Bei realen Elektrolytlösungen tritt an die Stelle der Teilchendichte die Aktivität der Bestandteile des Elektrolyten

$$\tilde{a}_i = \tilde{n}_i f_i(\{\tilde{n}_i\}) \quad (2)$$

f_i ist der Aktivitätskoeffizient der Sorte i
 (Kationen, Anionen, Ionenpaare)

Das führt zu folgendem modifizierten MWG:

$$\frac{\tilde{a}_0}{\tilde{a}_+ \tilde{a}_-} = \frac{\tilde{n}_0}{\tilde{n}_+ \tilde{n}_-} \frac{f_0(\tilde{n}_0)}{f_+ f_-} = K^{\text{real}}(T, p) \quad (3)$$

Das führt dazu, daß die entsprechende Definition (1) in diesem Falle zu einer dichteabhängigen "idealen" MWK führt:

$$\frac{\tilde{n}_0}{\tilde{n}_+ \tilde{n}_-} = \tilde{K}^{\text{id}}(T, \{n\}, p) \quad (1')$$

Der Zusammenhang zwischen k^{id} und k^{real} ist dann:

$$\tilde{K}^{id} = K^{real} \frac{f_+ f_-}{f_0} = K^{real}(T) \tilde{K}(T, p, \{n_i\}) \quad (4)$$

Diese Gleichungen zeigen die Auftrennung der in (1) definierten MWK, wobei sich der eine Faktor als abhängig von der Dichte der Assoziante und der freien Ionen erweist. Hierbei ergibt sich die Frage nach der physikalischen Bedeutung dieser Aufspaltung. Wir wollen im folgenden zeigen, daß man analoge Bestandteile $k^{real}(T)$ und $k(T, \{n_i\})$ aus einer allgemeinen MWK durch verschiedene Näherungen in den verwendeten Potentialmodellen erhalten kann. Folgende Form einer allgemeinen Zweierassoziationskonstanten kann man für Ionen mit hartem Kern annehmen, siehe auch /1/ dazu:

$$K_{+-}^{id} = \frac{\tilde{n}_+ \tilde{n}_-}{\tilde{n}_+ \tilde{n}_-} = \int_0^\infty F_{+-}^{(2)}(r) W_{+-}(r) 4\pi r^2 dr \quad (5)$$

$$F_{+-}^{(2)}(r) = \theta(r - R_{+-}) e^{-\beta \phi_{+-}(r)} \quad \text{radiale Verteilungsfunktion}$$

$$\phi_{+-}(r) \quad \text{Zusatzpotential der Durchschnittskraft}$$

$$W_{+-}(r) \quad \text{Gewichts- oder Abschneidefunktion}$$

Ein Ansatz ist z.B.: $W_{+-}(r) = 1 - \theta(r - q_{+-})$

$\theta(x)$ ist dabei die Sprungfunktion und q_{+-} muß geeignet gewählt werden. Die untere Grenze ist durch den Hart-Kugel-Abstand R_{+-} bestimmt /2/.

2. Näherungen für die Assoziationskonstante

Bjerrum wählte folgenden Ansatz

$$B1) \quad \phi_{+-}^B(r) = V_{+-}^{coul}(r) \quad (6)$$

$$B2) \quad q_{+-}^B \text{ aus } V_{+-}^{coul}(q_{+-}^B) = -2KT$$

Gleichbedeutend mit der Forderung

$$4\pi (q_{+-}^B)^2 \exp(-\beta V_{+-}^{coul}(q_{+-}^B)) = \text{Min}$$

Damit erhielt er die bekannte Assoziationskonstante /2/. In Elektrolyten ist aber wegen der kollektiven Wechselwirkungen

die Näherung des Coulombpotentials für das Potential der Durchschnittskraft nur eine in der Grenze unendlicher Verdünnung gültige Näherung.

Allgemeinere Ansätze kann man z.B. in folgender Form wählen:

$$A1) \quad \phi_{+-}(r) = \phi_{+-}^{\text{Debye}}(r) \quad (7)$$

$$\phi_{+-}(r) = \phi_{+-}^{\text{Debye-Hückel}}(r)$$

$$\phi_{+-}(r) = \phi_{+-}^{\text{MSA}}(r)$$

$$A2) \quad q_{+-} \text{ aus } q_{+-}(q_{+-}) = -2kT \quad /1/ \quad (8)$$

Man kann die Bedingung A2) verallgemeinern, wenn man auf die Vorstellung von Bjerrum zurückgeht, daß wir bis zum ersten Minimum des Integranden im Ausdruck (5) integrieren. Das bedeutet

$$A2') \quad q_{+-} \cdot \phi'_{+-}(q_{+-}) = 2kT \quad (8a)$$

Schrittweise kann man also hiermit eine Verbesserung der Bjerrumschen MWK erreichen, wobei wir den Punkt A2, die verbesserte Bestimmung der Integrationsgrenzen, getrennt von A1 behandeln wollen. Mit der folgenden Vorschrift vergleichen wir jetzt die einzelnen so erhaltenen MWK.

Vorschrift: 1) Entwickle ϕ_{+-} um $r=R_{+-}$ bis zum 1. Glied

$$2) \text{ Setze } q_{+-} = q_{+-}^B$$

Damit ergibt sich beispielsweise für das Debye-Potential:

$$-\beta \phi_{+-}^{\text{Debye}}(r) = b_{+-} \cdot R_{+-} \frac{e^{-\kappa r}}{r}; \quad \kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_i z_i^2 n_i \quad (9)$$

κ - inverser Abschirmradius

$$b_{+-} = -\frac{z_+ z_- e^2}{\epsilon kT R_{+-}} \text{ Bjerrum-Konstante}$$

die Entwicklung

$$-\beta \phi_{+-}(r) \approx \frac{b_{+-} R_{+-}}{r} - b_{+-} \kappa R_{+-} \quad (10)$$

Es folgt für die MWK:

$$K_{+-}^{\text{id}}(T, n) = \int_{R_{+-}}^{\infty} e^{+\frac{b_{+-} R_{+-}}{r}} W_{+-}(r) 4\pi r^2 dr e^{-b_{+-} \kappa R_{+-}} \quad (11)$$

$$= K^{\text{Bjerrum}}(T) (f_{\pm}^{\text{Debye}})^2 \quad (11a)$$

Diese Aufspaltung hat die gleiche Form wie (4). Es zeigt sich, daß die Näherung des Debye-Potentials für das Potential der Durchschnittskraft entsprechend die Näherung für den Aktivitätskoeffizienten in der Debyeschen Form liefert. Für bessere Potentialmodelle ergibt sich das gleiche Bild:

$$-\beta\phi_{+-}^{\text{Debye-Hückel}}(r) = b_{+-} R_{+-} \frac{e^{-\kappa R_{+-}}}{1 + \kappa R_{+-}} - \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (12)$$

$$\approx \frac{b_{+-} R_{+-}}{r} - \frac{b_{+-} \kappa R_{+-}}{1 + \kappa R_{+-}} \quad (12a)$$

Für die MWK folgt:

$$K^{\text{id}}(T, \{n_i\}) = K^{\text{Bjerrum}} e^{-\frac{b_{+-} \kappa R_{+-}}{1 + \kappa R_{+-}}} = K^{B_0} (f_{\pm}^{\text{DH}})^2 \quad (13)$$

Die MSA-Theorie liefert /3/:

$$-\beta\phi^{\text{MSA}}(r) = \frac{b_{+-} R_{+-}}{r} \frac{1}{(1 + \Gamma R_{++})} \frac{1}{(1 + \Gamma R_{--})} \left\{ \theta(r - R_{+-}) e^{-\Gamma(r - R_{+-})} \right. \\ \left. (\cos \Gamma(r + R_{+-}) - \sin \Gamma(r - R_{+-})) + \dots \right\} \quad (14)$$

Entwicklung an der Stelle $r = R_{+-}$ gibt:

$$-\beta\phi^{\text{MSA}}(r) \approx \frac{b_{+-} R_{+-}}{r} \frac{(1 - (2\Gamma r(1 + R_{++})) + 2\Gamma r)}{(1 + \Gamma R_{++})(1 + \Gamma R_{--})} + \dots \quad (14a)$$

Bei Beschränkung auf das RPM ergibt sich: ($R_{++} = R_{--} = R_{+-}$)

$$K^{\text{id}}(T, \{n_i\}) = K^B \exp\left(\frac{|z_+ z_-| e^2}{\epsilon k T} \frac{\Gamma}{1 + \Gamma R_{+-}}\right) \quad (15) \\ = K^B (f_{+-}^{\text{MSA}}(\{n_i\}))^2$$

Diese Rechnungen zeigen den Zusammenhang zwischen der Aufspaltung der MWK und den Aktivitätskoeffizienten, die sich für die entsprechenden Potentialmodelle ergeben.

Der Übergang von den Teilchendichten der Ionen (1) zu den Aktivitäten in Gleichung (3) entspricht damit einem Übergang vom Coulombpotential zum Potential der Durchschnittskraft. Zu beachten ist dabei, daß der Aktivitätskoeffizient der Komplexe $f_0 = 1$ bleibt. Das heißt, diese müssen sich ideal verhalten bzw. sie müssen in sehr kleiner Zahl vorliegen. Deshalb können die MWK (11), (13) und (15) auch nur Näherungen für verdünnte und schwachassoziiierende Elektrolyte sein.

3. Die Gewichtsfunktion $W_{\pm}(r)$

Wir betrachten nun den Punkt A2 aus Abschnitt 2. Bei der funktionalen Form von $W_{\pm}(r)$ beschränken wir uns auf eine Sprungfunktion. Verbesserungen gegenüber der Bjerrumschen Annahme

$$B2) \quad \frac{z_{+} z_{-} e^2}{\epsilon q_{+-}} = -2kT$$

können also nur in einer genaueren Bestimmung von q_{+-} bestehen. Wir verwenden wieder anstelle des Coulombpotentials das Potential der Durchschnittskraft. Dadurch werden auch bei der Bestimmung der Integrationsgrenzen die kollektiven Effekte berücksichtigt. Im einfachsten Fall ergibt sich für das Debye-Potential aus (8)

$$q_{+-} = \frac{|z_{+} z_{-}| e^2}{\epsilon kT} e^{-x q_{+-}} \quad \text{bzw.} \quad (16)$$

aus (8a)

$$q_{+-} = \frac{|z_{+} z_{-}| e^2}{\epsilon kT} \frac{e^{x q_{+-}}}{1 + x q_{+-}} \quad (16a)$$

Wie wir sehen, weichen die aus (8a) erhaltenen q_{+-} -Werte viel weniger von der ursprünglichen Bjerrum-Bedingung ab. Aus dieser transzendenten Gleichung läßt sich q_{+-} nur noch durch Iteration bestimmen. Durch (16) werden jetzt auch die Integrationsgrenzen von der Dichte des Systems abhängig und damit auch die ursprüngliche Bjerrumsche MWK. Gleichung (16) mit der entsprechenden Verwendung des Debye-Potentials im Integranden von (11) ist identisch mit einer von Ebeling in /1/ vorgeschlagenen MWK. Analog kann man die Grenzen für die anderen beiden betrachteten Potentialmodelle bestimmen.

4. Schlußbemerkungen

Folgender Zusammenhang wurde in dieser Arbeit deutlich: Der Übergang vom Coulombpotential zum Potential der Durchschnittskraft entspricht dem Übergang von den Teilchendichten der Ionen zu den Aktivitäten.

Bei kollektiven Wechselwirkungen wie im Coulombfall werden die durch das Verhältnis der gebundenen Teilchen zu den freien Ionen definiert werden, dichteabhängig. Diese Dichte-

abhängigkeit drückt sich sowohl im Auftreten des Aktivitätskoeffizienten in der Definition der MWK als auch in den variablen oberen Integrationsgrenzen aus. Bei dem Grenzübergang 0, der dem Übergang zur unendlich verdünnten Lösung entspricht, ergibt sich die Bjerrumsche MWK.

Die Autoren danken Prof. Ebeling für Diskussionen.

Literatur

- /1/ W. Ebeling: "Theorie of Ion Pairing for Gurney-Friedman Models of Electrolytes", Rostocker Phys. Manuskripte, H4 S. 125, Rostock 1979
- /2/ H. Falkenhagen, W. Ebeling, H.G. Hertz: "Theorie der Elektrolyte", Leipzig 1971
- /3/ L. Blum: J.Stat.Phys. 12, 201 (1978)
- /4/ N. Bjerrum: Kgl.Danske Videnskab.Selskab. 7, Nr.9 (1926)
- /5/ W. Ebeling, G. Kelbg: Z.phys.Chem. (Leipzig) 233, 354 (1966)

Anschrift der Verfasser :

Dr. H. Krienke,
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik
Universitätsplatz 3
2500 Rostock

Dipl.-Phys. A. Stips
Inst.f. Meereskunde der
AdW der DDR
2500 Rostock-Warnemünde

Zusammenfassung

Es wird eine Massenwirkungskonstante (MWK) für unsymmetrische Elektrolyte und für Elektrolyte mit einem kurzreichenden Potential abgeleitet. Damit werden dann in der MSA&MAL-Theorie von Ebeling und Grigo /2/ Aktivitätskoeffizienten berechnet.

1. Ableitung einer allgemeineren MWK

Eine Verbindung des Assoziationskonzeptes mit den Rechnungen für thermodynamische Größen wurde bereits in /1/ vorgeschlagen. Ebeling und Grigo verwendeten diese Idee und benutzten anstelle der Debye-Hückel-Theorie in /1/ die MSA-Theorie /2/. Die Rechnungen in /2/ zeigen eine gute Übereinstimmung der Werte des osmotischen Koeffizienten mit Monte-Carlo-Vergleichswerten. In dieser Arbeit wollen wir diese Theorie dazu nutzen, um Aktivitätskoeffizienten zu berechnen. Während in /2/ aufgrund der verwendeten MWK nur das Restricted Primitive Model (RPM) betrachtet werden konnte, wollen wir die weitere Ausdehnung auf unsymmetrische Elektrolyte behandeln. Dazu ist es nötig, eine allgemeinere MWK abzuleiten, denn es existieren noch keine brauchbaren Vorschläge hierfür. Folgende Forderungen stellen wir an die abzuleitende MWK:

1. sie muß für beliebige Bjerrum-Parameter positiv definit sein
2. für den Grenzfall des RPM soll sie in die MWK von Ebeling übergehen.

Zur Ableitung benutzen wir ein Vergleichsverfahren, das zuerst von Ebeling /3/ für das RPM benutzt wurde. Eine Darstellung der Methode ist auch in /4/ zu finden. Für die Einzelheiten in den Rechnungen wird auf /5/ verwiesen. Das physikalische Bild muß hier natürlich allgemeiner als in /3/ gewählt werden.

Folgende Formel gilt für den osmotischen Druck bei sehr großer Verdünnung für geladene starre Kugeln (PM):

$$\frac{P}{kT} = 2n_0 - \frac{n_0 e^2 \alpha}{3 \epsilon kT} \sum_a x_a z_a^2 - 8\pi n_0^2 \sum_{a,b} x_a x_b R_{ab}^3 \left[K_0(\xi_{ab}) - \frac{\xi_{ab}^3}{12} \right] \quad (1)$$

$$K_0(\xi) = -\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \xi - \frac{1}{2} \xi^2 - \frac{1}{6} (C + \ln 3) \xi^3 + \xi^3 B(\xi)$$

$$= \frac{1}{6} \xi^3 [E_i(\xi) - \ln |\xi| - C] - \frac{1}{6} e^\xi [2 + \xi + \xi^2] - \frac{1}{6} \xi^3 [C + \ln 3] - \frac{11}{6}$$

Folgende Beziehungen gelten: Vollständige Dissoziation von $\frac{n_0}{N_A}$ Molen Salz;

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_a n_a} = \frac{n_i}{2n_0} \quad \text{Molenbruch der Sorte } i \quad (3)$$

$$\alpha^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_a n_a z_a^2; \quad \eta_{ab} = \alpha R_{ab}; \quad \xi_{ab} = \frac{l_{ab}}{R_{ab}}; \quad \mu_{ab} = l_{ab} \alpha$$

$$l_{ab} = -\frac{l_a l_b}{\epsilon kT} \quad \text{Landaulänge}$$

Das ist das physikalische Bild des Elektrolyten. Um die Forderung der positiven Definitheit streng zu erfüllen, definieren wir im Gegensatz zum üblichen chemischen Bild ein neues. Wir machen folgenden Ansatz für das chemische Bild:

n_a^* = Teilchenzahldichten freier Kationen, freier Anionen und Komplexe

$$\frac{P}{kT} = \sum_a n_a^* + \frac{2\pi}{3} (\sum_a n_a^*)^2 \sum_{a,b} x_a^* x_b^* R_{ab}^3 + \frac{1}{4} (\sum_a n_a^*)^2 \frac{\sum_a x_a^* z_a^2 \sum_b x_b^* z_b^2 \eta_{ab}^2}{\sum_c x_c^* z_c^2} \quad (4)$$

$-\frac{1}{6} \frac{e^2 \alpha^*}{\epsilon kT} (\sum_a n_a^*) \frac{\sum_b x_b^* x_b^* z_b^2 z_b^2}{\sum_c x_c^* z_c^2} (1 - \frac{3}{2} \eta_{ab}^*) + \frac{\pi}{3} \sum_{a,b} x_a^* x_b^* R_{ab}^3 \xi_{ab}^3 (C + \frac{1}{2} + \ln 3)$
Schreibt man die Dichten und die dichteabhängigen Größen des chemischen Bildes mit Hilfe des MWG in Dichten der freien Teilchen des physikalischen Bildes um, erhält man durch Gleichsetzung der beiden Bilder folgende MWK:

$$K(T) = 8\pi \sum_{a,b} x_a x_b R_{ab}^3 \xi_{ab}^3 B(\xi_{ab}) \quad (5)$$

$$= 8\pi \sum_{a,b} x_a x_b R_{ab}^3 \sum_{m \geq 4}^{\infty} \frac{\xi_{ab}^m}{m!(m-3)}$$

$B(\xi_{ab})$ ist die Kirkwoodfunktion. Der Übergang zum RPM ist klar, es gibt nur $\xi_{++} = \xi_{--} = -\xi$

und $\xi_{+-} = \xi$

und alle ungeraden ξ -Potenzen heben sich hinweg, womit sich

die Ebelingsche MWK ergibt. Sie erfüllt ebenfalls die Bedingung, daß sie immer größer oder gleich Null ist. Das gleiche Verfahren kann man auch dazu verwenden, eine noch allgemeinere MWK abzuleiten. Wir gehen dazu von Modellelektrolyten mit einem zusätzlichen Kastenpotential aus. Mit diesem Modell lassen sich reale Elektrolyte schon recht gut mit Hilfe einer Anpassung der Parameter beschreiben /6/. Das physikalische Bild hat in diesem Fall folgendes Aussehen, wobei bereits der Grenzübergang $\eta \rightarrow 0$ innerhalb des 2. Virialkoeffizienten durchgeführt wurde:

$$\frac{P}{KT} = \sum_a n_a - \frac{\alpha}{6\epsilon KT} \sum_a n_a e_a^2 - \frac{2\pi}{3} \sum_{a,b} n_a n_b [R_{ab}^3 (1+t_{ab})] \quad (6)$$

$$(K_0(\xi_{ab}) - \frac{1}{12} \xi_{ab}^3) - t_{ab} R_{ab}'^3 (K_0(\xi'_{ab}) - \frac{\xi'_{ab}}{12})]$$

$$t_{ab} = e^{-\beta d_{ab}} - 1; \quad \xi'_{ab} = \frac{l_{ab}}{R'_{ab}}; \quad \eta'_{ab} = \alpha R'_{ab}$$

d_{ab} ist die Tiefe des Topfes

Die Breite des Topfes ist $(R'_{ab} - R_{ab})$.

Das chemische Bild leitet sich wieder aus den verschiedenen vorhin genannten Erwägungen heraus ab. Hierbei ergibt sich noch eine zusätzliche Grenzbedingung, denn für $\xi'_{ab} \rightarrow \xi_{ab}$ muß natürlich, damit die Theorie konsistent ist, die bereits vorhin abgeleitete MWK herauskommen.

Deshalb erscheint uns folgendes chemisches Bild zweckmäßig:

$$\begin{aligned} \frac{P}{KT} = & \sum_a n_a^* + \frac{2\pi}{3} (\sum_a n_a^*)^2 \sum_{a,b} x_a^* x_b^* [(1+t_{ab}) R_{ab}^3 - t_{ab} R_{ab}'^3] + \quad (7) \\ & + \frac{1}{4} (\sum_a n_a^*) \sum_{a,b} \frac{x_a^* x_b^* z_a^2 z_b^2}{\sum_c x_c^* z_c^2} [(1+t_{ab})(1-\frac{3}{2} \eta_{ab}^*) - t_{ab}(1-\frac{3}{2} \eta'_{ab})] - \\ & - \frac{1}{6} \frac{e^2 \alpha^*}{\epsilon KT} (\sum_a n_a^*) \sum_{a,b} \frac{x_a^* x_b^* z_a^2 z_b^2}{\sum_c x_c^* z_c^2} [(1+t_{ab})(1-\frac{3}{2} \eta_{ab}^*) - t_{ab}(1-\frac{3}{2} \eta'_{ab})] - \\ & - \frac{\pi}{3} [C + \ln 3 + \frac{1}{2}] (\sum_a n_a^*)^2 \sum_{a,b} x_a^* x_b^* \{ (1+t_{ab}) R_{ab}^3 \xi_{ab}^3 - t_{ab} R_{ab}'^3 \xi'_{ab}^3 \} \end{aligned}$$

$c = 0,5772157$ Eulersche Konstante

Damit erhält man folgende MWK als Resultat:

$$K(T) = 8\pi \sum_{a,b} x_a x_b \ell_{ab}^3 [(1+t_{ab}) B(\xi_{ab}) - t_{ab} B(\xi'_{ab})] \quad (8)$$

Auch diese MWK erfüllt die Bedingung, daß sie positiv definit ist. Die Willkür bei der Aufstellung des chemischen Bildes, die dahingehend ausgenutzt wurde, eine zweckmäßige MWK abzuleiten, entspricht der Willkür bei der Wahl eines Referenzsystems in der Clustertheorie der gemischten Entwicklungen. Auch an das Referenzsystem lassen sich nur allgemeine Forderungen stellen, und erst die Richtigkeit der Berechnungen einer thermodynamischen Größe begründet die Zweckmäßigkeit des Ansatzes. Das Ergebnis (8) nutzen wir in dieser Arbeit nicht aus, da die MSA-Theorie für zusätzliche kurzreichende Kräfte keine analytischen Formeln liefert, die die Rechnungen noch wesentlich vereinfachen.

2. MSA&MAL-Theorie

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten geschieht in folgender Weise: Ausgehend vom Massenwirkungsgesetz (MWG)

$$\frac{1-d}{\alpha^2} = n k(T) f_{\pm}^2(n) \quad (9)$$

d - Dissoziationsgrad

$f_{\pm}$ - Aktivitätskoeffizient

wird mit der MWK (5) und dem Aktivitätskoeffizienten der MSA-Theorie, siehe z.B. /6,7/, ein d -Wert berechnet. Dann wird $n_1 = \alpha n$ in den Formeln der MSA-Theorie gesetzt, wodurch sich ein modifizierter Aktivitätskoeffizient ergibt. Dadurch ergibt sich eine Iteration für den Aktivitätskoeffizienten und den Dissoziationsgrad. Für die Rechnungen und die verwendeten Programme möchten wir auf /7/ verweisen. Als Vergleichswerte nutzen wir MC-Daten aus /8/ und HNC-Werte aus /9/.

3. Resultate

In Bild 1 ist der Aktivitätskoeffizient für 1-1 Elektrolyte dargestellt. Der Verlauf von MSA&MAL ist zwar qualitativ richtig, die Abweichungen sind aber schon bei 0,1 mol/l größer als die Abweichungen der MSA-Theorie bei 1 mol/l. Dieses gilt sowohl für das RPM als auch für das PM. Das spricht gegen die Anwendung der MSA&MAL-Theorie, denn die MSA-Theorie liegt alleine schon recht gut.

Abbildung 2 stellt einen Fall dar, für den die Anwendung der MSA&MAL-Theorie nicht gerechtfertigt ist, da bei asymmetrischen 2-1 und 3-1 Elektrolyten Dreier- bzw. Viererassoziate strukturbestimmend sind. Diese werden durch die hier benutzte MWK nicht mit erfaßt. Noch besser als die MSA-Theorie sind verallgemeinerte Virialentwicklungen, die die kurzreichenden Kräfte in der Abschirmung berücksichtigen. Eine dieser Formen ist die $ORPA + \Delta B_2$ (MSA-Abschirmung), deren Verlauf die gestrichelte Kurve zeigt. Er ist nahezu identisch mit den MC-Punkten. Bei 2-2 Elektrolyten liegen die Verhältnisse anders. Infolge des großen Bjerrumparameters tritt starke Assoziation auf. Durch die MSA&MAL-Theorie wird eine eindeutig bessere Beschreibung des Verlaufs der MC-Punkte erreicht als durch die MSA-Theorie alleine, wenn auch die quantitative Übereinstimmung noch nicht völlig befriedigend ist. Bei stark assoziierenden Elektrolyten scheint die Anwendung des chemischen Bildes gerechtfertigt. Aber auch hier liegt $ORPA + \Delta B_2$ wieder wesentlich besser und gibt die MC-Punkte bis 2 mol/l nahezu exakt wieder.

Durch Abbildung 4 werden diese Aussagen für den Bereich kleiner Konzentrationen noch unterstrichen. Dabei ist auch zu erkennen, daß die absoluten Abweichungen in Abb. 1 viel größer erscheinen als sie es im Vergleich zu den anderen Darstellungen sind.

Schlußbemerkungen

Bei den Aktivitätskoeffizienten für verschiedene Modellelektrolyte wurde durch die Anwendung der MSA&MAL-Theorie nur für 2-2

Elektrolyte eine Verbesserung der Beschreibung gegenüber der MSA-Theorie erreicht. Deshalb erhebt sich die Frage, ob die in der MSA&MAL-Theorie berechneten Dissoziationsgrade physikalisch relevant sind, da sich nur durch eine Theorie, die vollständige Dissoziation annimmt (physikalisches Bild, verallgemeinerte Virialentwicklungen), das Verhalten des Elektrolyten bis zu hohen Konzentrationen quantitativ richtig beschreiben läßt.

Da im Coulombfall zur Beschreibung der Zweierassoziation immer das Verhalten des gesamten Vielteilchensystems herangezogen werden muß, ist die Definition einer entsprechenden MWK nicht eindeutig durchführbar, sondern von unserer Kenntnis des thermodynamischen Zustandes des Vielteilchensystems abhängig. Bei Erfüllung von Konvergenzforderungen und positiver Definitheit lassen sich deshalb auch andere Formen der MWK definieren. Die aus der Bedingung $F_{\text{Chem Phys}}^{\text{ex}} = F^{\text{ex}}$ gewonnene MWK berücksichtigt Anteile aus allen Typen der Wechselwirkung (++, +-, --) im System.

Die Autoren danken Prof. W. Ebeling und Prof. D. Kremp sowie Dipl.-Phys. M. Grigo für Diskussionen.

Literatur

- /1/ C.W. Davies: "Ion Association", Butterworths, London 1962
- /2/ W. Ebeling, M. Grigo: Ann.Phys. 37, 21 (1980)
- /3/ W. Ebeling: Z.phys.Chem. 249, 140 (1972)
- /4/ H. Falkenhagen, W. Ebeling, H.G. Hertz: "Theorie der Elektrolyte", Leipzig 1971
- /5/ A. Stips: Forschungsbeleg, Rostock 1980
- /6/ K. Scherwinski: Dissertation A, Rostock 1980
- /7/ A. Stips: Diplomarbeit, Rostock 1981
- /8/ J.P. Valleau, L.K. Cohen: J.Chem.Phys. Vol.72 Nr. 11 (1980) 5935
- /9/ J.C. Rasaiah, H.L. Friedman: J.Chem.Phys. Vol.48 Nr. 6 (1968) 2742

Anschrift der Verfasser:

Dipl. Phys. A. Stips
Institut für Meereskunde der
Akademie der Wissenschaften der DDR
2500 Rostock-Warnemünde

Dr. H. Krienke
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik
Universitätsplatz 3
2500 Rostock

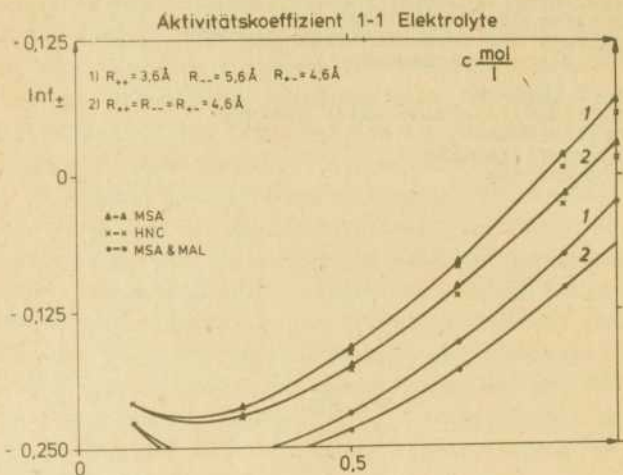


Abb. 1

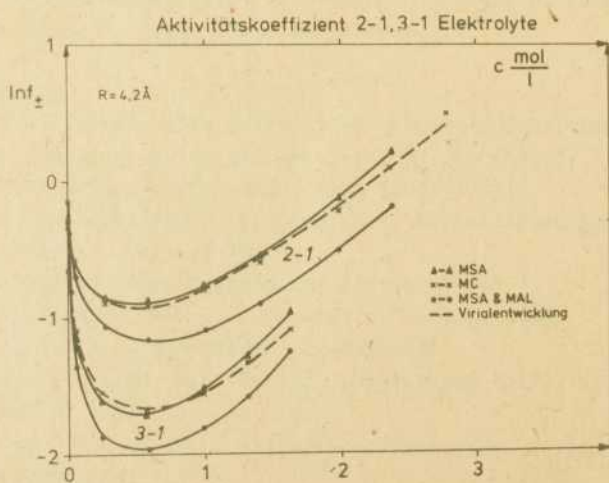


Abb. 2

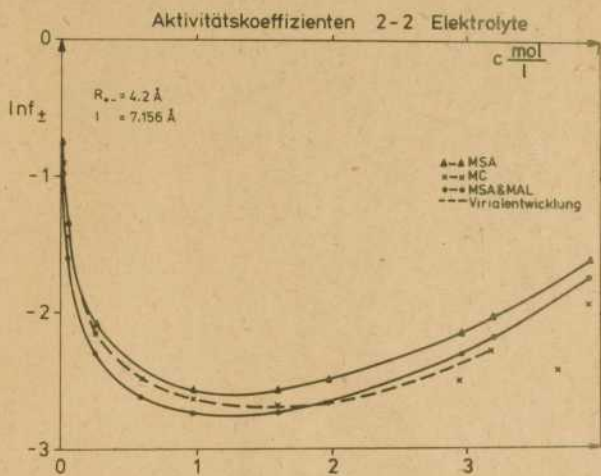


Abb. 3

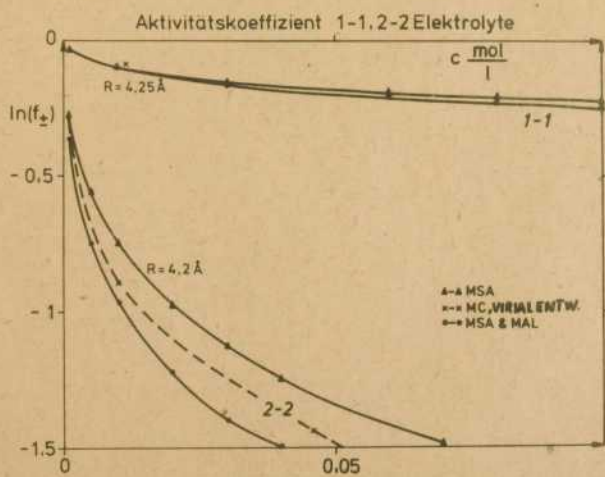


Abb. 4

the scale towards document

s and A.N. Zakhlevnykh

EL OF BIAxIAL CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL

national number of solid materials composed of d-like molecules above the melting temperature T_m med into anisotropic liquids - liquid crystals /1/. racteristic feature of the latter is the long-range l order in arrangement of molecular long axes. The alline phase exists only in certain temperature $< T < T_t$; at $T > T_t$ the long-range order is d liquid crystal is transformed into isotropic

plest type of liquid crystalline order one finds liquid crystals (NLC), where the principal axes of s are mainly oriented in one direction; the unit long it is called the director. The long-range order scribed by uniaxial orientation tensor

$$\eta_{ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} R(n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik})$$

calar order parameter $R(T)$ is non-zero in anisotro- and vanishes for $T > T_t$.

eric liquid crystal (CLC) one can imagine as a spa- niformed nematic with a director spirally twisted ain axis. Directing z-axis of Cartesian coordinate s the cholesteric spiral axis, we may write

$$\vec{n} = (\cos \alpha z, \sin \alpha z, 0)$$

avenumber α is connected with the helical pitch p $p = \pi/\alpha$.

isting phenomenological theories of nematic /2/ and /3/ phases, based on expansion of the free energy ries of the tensor order parameter (Landau expan- ealed essential difference between orientational ions of NLC and CLC. In particular as it has been azovskii and Dmitriev /3/, CLC orientational tensor