

## 7 PY-Theorie für Hartkugel - Systeme

### 7.1 Einführung

Kann man eine einfache Formel gewinnen, die den statischen Strukturfaktor  $S(k)$  bzw. die Korrelationsfunktionen für dichte Gase und Flüssigkeiten mit einfacher zentralsymmetrischer Wechselwirkung zwischen den Molekülen wenigstens qualitativ richtig wiedergibt? Die Form der Verteilungsfunktion wird uns durch die Clusterentwicklungen bzw. für hohe Dichten durch Computerexperimente geliefert. Das weitere Vorgehen besteht hier darin, die heuristischen Abschlußrelationen für die OZ-Gleichung, die zu den nichtlinearen Integralgleichungen vom MSA-Typ, HNC-Typ und PY-Typ führen, für bestimmte Wechselwirkungsklassen zu lösen und mit den Resultaten der numerischen Experimente zu vergleichen. Wir zeigen, daß relativ einfache analytische Lösungen der PY-Gleichung für starre Kugeln und ebenso analytische Lösungen der MSA-Gleichung für geladene starre Kugeln erhalten werden.

Für das Potential starrer Kugeln,

$$U^{HK}(r) = 0 \quad , \quad r \leq R; \quad U^{HK}(r) = \infty \quad , \quad r > R \quad (1)$$

kann man die PY- Gleichung in folgender Form darstellen:

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r') h(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}'$$
$$h(r) = -1 \quad , \quad r < R; \quad c(r) = 0 \quad , \quad r > R \quad (2)$$

Man hat also die Aufgabe, entweder  $h(r)$  für  $r > R$  oder  $c(r)$  für  $r < R$  zu ermitteln. Beide Wege zur Lösung sind möglich. Der erste führt über die Wiener-Hopf- Faktorisierung und liefert den Kern einer linearen Integralgleichung, mit der  $h$  für größere  $r$  sukzessive aus der Kenntnis dieser Funktion für kleinere  $r$  ermittelt wird. Der zweite Weg liefert  $c(r)$  als ein Polynom 3.Grades in  $r$  im Bereich  $r < R$ . Er wurde zuerst mit funktionentheoretischen Methoden von Wertheim und Thiele besprochen (1963). Ich folge hier einer von Kelbg (1980) entwickelten Methode, die nur durch Differentiation von Gl. (2) zum Ziel führt. Die einzelnen Schritte sind in Anhang 1 dargestellt.

Das bekannte Resultat für die direkte Korrelationsfunktion  $c(r)$  lautet schliesslich nach Einführung dimensionsloser Variablen  $x = \frac{r}{R}$  in Abhängigkeit vom dimensionslosen Raumerfüllungsfaktor

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho R^3 \quad (3)$$

$$c(x) = a_1 + a_2 x + a_3 x^3 \quad x \leq 1 \quad ; \quad c(x) = 0 \quad x > 1 \quad (4)$$

mit den Koeffizienten

$$a_1 = -\frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \quad ; \quad a_2 = 6\eta \frac{(1 + 0.5\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \quad ; \quad a_3 = \frac{\eta}{2} a_1 \quad (5)$$

Mit diesem Resultat kann man weitere strukturelle und thermodynamische Größen des Hartkugelgases leicht ermitteln.

## 7.2 Statischer Strukturfaktor und Thermodynamik eines Hartkugel - Systems

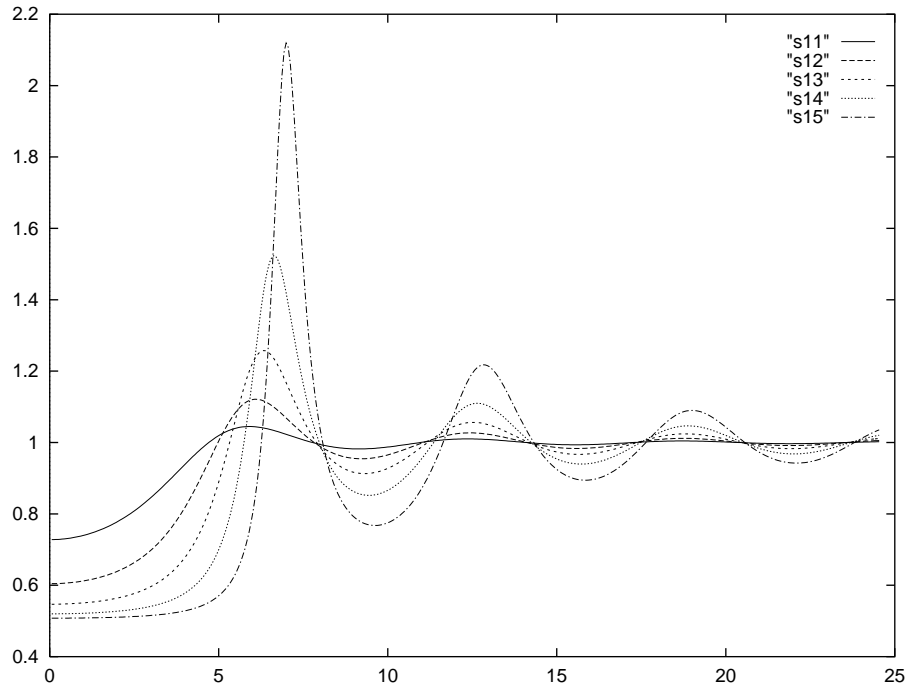
Der statische Strukturfaktor  $S(k)$  ergibt sich direkt aus der Fourier-Transformierten von Gl. (4)

$$\rho \hat{c}(q) = 4\pi\rho R^3 \int_0^1 \frac{\sin(qx)}{qx} (a_1 + a_2x + a_3x^3)x^2 dx \quad ; \quad q = kR \quad (6)$$

Das Ergebnis der Transformation von  $c(r)$  ist

$$\begin{aligned} \rho \hat{c}(q) = & 24\eta \left[ \frac{a_1}{q^3} [\sin(q) - q \cos(q)] + \frac{a_2}{q^4} [2q \sin(q) - (q^2 - 2) \cos(q) - 2] + \right. \\ & \left. \frac{a_3}{q^6} [(4q^3 - 24q) \sin(q) - (q^4 - 12q^2 + 24) \cos(q) + 24] \right] \end{aligned} \quad (7)$$

Man kann nun den statischen Strukturfaktor  $S(q)$  in Abhängigkeit von der reduzierten Wellenzahl  $q = kR$  direkt angeben und mit den relativen Intensitätskurven aus elastischen Streuexperimenten vergleichen. In der Abb. 7.1 ist das dargestellt. Man sieht, daß in dichten Systemen die abstoßenden Anteile in der Wechselwirkung die strukturelle Anordnung der Moleküle bestimmen und im Streuverhalten zum Ausdruck kommen.



**Abb.7.1** Statische Strukturfaktoren für Hartkugel- Systeme, PY- Approximation,  $\eta = 0.1$  bis  $\eta = 0.5$ .

Aus dem speziellen Wert des Strukturfaktors für  $q = 0$  können wir die isotherme Kompressibilität eines Hartkugelgases in PY-Approximation berechnen. Diese Größe ist durch den reziproken Koeffizienten  $a_1^{-1}$  der direkten Korrelationsfunktion bestimmt, den wir in Gl. (5) ermittelt haben. Man zeigt das auf folgende Weise. Aus Gl.(94) folgt, daß

$$a_1 = C'(r = 0) \quad (8)$$

Vergleicht man andererseits die Definitionsgleichung (64) für  $C'(0)$  mit dem Ausdruck (7) für die Fouriertransformierte der direkten Korrelationsfunktion, so findet man auch

$$a_1 = -1 + 4\pi\rho R^3 \int_0^1 c(x)x^2 dx = -1 + \rho\hat{c}(q=0) \quad (9)$$

da ja

$$\lim_{y \rightarrow 0} \frac{\sin(y)}{y} = 1 \quad (10)$$

Man hat also

$$\rho k_B T \kappa_T = 1 + \rho\hat{h}(q=0) = \frac{1}{1 - \rho\hat{c}(q=0)} = -\frac{1}{a_1} = \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2} \quad (11)$$

Man sieht, daß die Kompressibilität in Abhängigkeit vom zunehmenden Raumerfüllungsfaktor immer geringer wird, wie es auch sein muß. Den physikalisch möglichen Grenzwert bildet dabei die zufällig dichteste Kugelpackung, für die  $\eta = 0.713..$  ist.

Weitere thermodynamische Formeln lassen sich gewinnen. Aus der Definition der isothermen Kompressibilität haben wir die Beziehung

$$-a_1(\rho) = \frac{1}{k_B T} \left( \frac{dp}{d\rho} \right)_T \quad (12)$$

die man mit (11) zu einer Formel für den Druck des Systems integrieren kann.

$$\frac{p^c}{\rho k_B T} = -\frac{1}{\rho} \int_0^\rho a_1(\rho') d\rho' = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (13)$$

Dies ist die Kompressibilitätsformel für den Druck eines HK- Gases in PY-Approximation. Man kann den Näherungscharakter der PY-Approximation studieren, wenn man die thermodynamische Konsistenz des Ausdrucks Gl.(13) mit dem aus der Virialformel gewonnenen Druck  $p^v$  vergleicht. Man kann die Virialformel mit der Definition der Background-Korrelationsfunktion  $y(r)$  auch in folgender Form darstellen:

$$\frac{p^v}{\rho k_B T} = 1 + \frac{2\pi\rho}{3} \int_0^\infty \frac{d(\exp[-\beta U(r)])}{dr} y(r) r^3 dr \quad (14)$$

Für ein Hartkugel-Potential  $U(r) = U^{HK}(r)$  führt die Ableitung der entstehenden Sprungfunktion auf eine Deltafunktion  $\delta(r - R)$ , so daß die Auswertung des Integrals auf den Ausdruck

$$\frac{p^v}{\rho k_B T} = 1 + \frac{2\pi\rho}{3} R^3 g(r = R + 0) \quad (15)$$

führt. Man benötigt zur Bestimmung des Druckes eines Hartkugelgases also nur den Wert der Radialverteilungsfunktion am Kontaktpunkt  $g(R + 0) = 1 + h(R + 0)$ , der durch den Sprung der totalen Korrelationsfunktion bei  $r = R$  gegeben ist. Nach der OZ-Gleichung in der Form  $h = c + N$  muß dieser Sprung in der direkten Korrelationsfunktion  $c$  ebenfalls vorkommen, da die Summe der Nodalgraphen  $N$ , ( der Integralterm in der OZ- Gleichung) eine stetige Funktion in  $r$  ist. Es gilt an der Sprungstelle

$$N(r = R + 0) = N(r = R - 0) \quad (16)$$

Wir haben das für ein Hartkugel-Potential durch Ausrechnung des ersten Beitrages zu  $N$ , der durch das Durchdringungsvolumen gegeben ist, explizit gezeigt. Es ist also

$$h(R + 0) - h(R - 0) = c(R + 0) - c(R - 0) \quad (17)$$

In der PY-Approximation hat man mit den Gln. (4-5)

$$h(R+0) - (-1) = g(r=R+0) = 0 - (a_1 + a_2 + a_3) = \frac{1 + 0.5\eta}{(1 - \eta)^2} \quad (18)$$

Daraus resultiert für den Virialdruck nach Gl. (16)

$$\frac{p^v}{\rho k_B T} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (19)$$

Die Nichtübereinstimmung von Gl. (13) mit Gl. (19) weist auf den Näherungscharakter der PY-Approximation hin.

### 7.3 Radiale Verteilungsfunktion eines Hartkugelgases

Wenn man aus den erhaltenen Ergebnissen die totale Korrelationsfunktion  $h(r)$  ausrechnen will, ist man auf numerische Methoden angewiesen. Eine Möglichkeit dazu ist die numerische Fourier-Rücktransformation des Strukturfaktors  $S(q)$  in den Ortsraum. Dies führt auf gewisse numerische Probleme, da hier aus einer glatten Funktion eine Funktion mit Sprungstelle erzeugt wird. Im  $r$ -Raum kennt man bisher den Verlauf von  $c(r)$  und  $h(r)$  in  $0 < r < R$  und den Sprung beider Funktionen bei  $R$ . Eine direkte Iteration zu größeren Werten von  $r$  von dieser Kenntnis her läßt sich mit den bisher bekannten Formen der OZ-Gleichung Gl. (2) bzw. Gl. (51) nicht durchführen (warum?). Hier hilft die Methode der Wiener- Hopf- Faktorisierung der direkten Korrelationsfunktion, die von Wertheim und Baxter in die Flüssigkeitstheorie eingeführt wurde. Sie führt auf eine Darstellung der OZ-Gleichung, die die geforderte Eigenschaft besitzt.

Wir gehen dazu noch einmal von der Fourier-Transformation der OZ- Gleichung aus und stellen die räumliche Fourier- Transformierte, einer nur  $r$ -abhängigen Funktion als Fourier-Bessel-Transformierte dar:

$$\hat{h}(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \sin(kr) r h(r) dr \quad (20)$$

Eine partielle Integration führt auf

$$\hat{h}(k) = 2 \int_0^\infty \cos(kr) J(r) dr \quad (21)$$

mit

$$J(s) = 2\pi \int_{|s|}^\infty r h(r) dr = J(-s) \quad (22)$$

Da die Integration in Gl. (20) nur über positive  $r$  läuft, folgt die Geradheit der Funktion  $J(s)$  bei Erweiterung der Definition auf negative Argumente. Das gestattet die Darstellung von  $\hat{h}(k)$  durch eine eindimensionale Fourier-Transformierte der Funktion  $J(s)$ :

$$\hat{h}(k) = \int_{-\infty}^\infty \exp(iks) J(s) ds \quad (23)$$

mit der Rücktransformation

$$J(s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \exp(-iks) \hat{h}(k) dk \quad (24)$$

Völlig analoge Beziehungen kann man für  $\hat{c}(k)$  aufschreiben:

$$\hat{c}(k) = \int_{-\infty}^\infty \exp(iks) S(s) ds \quad (25)$$

mit

$$S(s) = 2\pi \int_{|s|}^{\infty} rc(r)dr = S(-s) \quad (26)$$

sowie eine Rücktransformationsformel analog zu Gl. (24):

$$S(s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-iks)\hat{c}(k)dk \quad (27)$$

Durch Multiplikation der OZ - Gl. mit  $\frac{\exp(-iks)}{2\pi}$  und anschließender Integration über  $-\infty < k < \infty$  gewinnen wir die gesuchte Form der OZ-Gleichung

$$J(s) = S(s) + \rho \int_{-\infty}^{\infty} S(t)J(s-t)dt \quad (28)$$

Mit der Einführung einer Hilfsfunktion  $Q(s)$  faktorisiert man nun die Funktion  $S(s)$ . Man definiert dazu

$$S(s) = Q(s) - \rho \int_0^{\infty} Q(t)Q(s+t)dt \quad (29)$$

und zeigt, daß

$$J(s) = Q(s) + \rho \int_0^{\infty} Q(t)J(s-t)dt \quad (30)$$

Differenziert man die Gl.n (29) und (30) und geht zu dimensionslosen Variablen  $x = \frac{s}{R}$  über, so folgen zwei Gleichungen für die direkte und die totale Korrelationsfunktion in Abhängigkeit von der dimensionslosen Hilfsfunktion

$$q(x) = \frac{Q(x)}{2\pi R^2} \quad (31)$$

$$xc(x) = -q'(x) + 12\eta \int_0^1 q'(y)q(x-y)dy \quad ; \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (32)$$

$$xh(x) = -q'(x) + 12\eta \int_0^1 q(y)(x-y)h(x-y)dy \quad ; \quad x > 0 \quad (33)$$

Dies sind die gesuchten Gleichungen, die die Berechnung von  $q(x)$  und daraus die von  $h(x)$  nach einem einfachen Algorithmus gestatten.

Der Beweis, daß das Paar von Gleichungen (29) und (30) der transformierten OZ-Gleichung (28) äquivalent sind, ist nicht schwer und wird in Anhang 2 wiedergegeben.

Aus Gl. (32) kann man  $q(x)$  ermitteln. Da  $xc(x) = C(x)$  ein Polynom 4. Grades in  $x$  ist, muß die Faktorfunktion  $q(x)$  ein Polynom 2. Grades in  $x$  sein. Wenn man berücksichtigt, daß  $c(x) = 0$  für  $x > 1$  ist, folgt daraus sofort

$$q'(x) = q(x) = 0 \quad ; \quad x > 1 \quad (34)$$

Aus den Gln. (26)und (29) hat man

$$q(x=1) = 0 \quad (35)$$

während aus Gl. (32)

$$q'(1) = -c(1) = a_1 + a_2 + a_3 \quad (36)$$

folgt. Aus Gl. (29) finden wir den Wert von  $q(0)$ :

$$q(0) = \int_0^1 c(y)y dy + 12\eta \int_0^1 [q(y)]^2 dy \quad (37)$$

Mit den aus den Gln. (34) bis (37) folgenden Ansätzen

$$q'(x) = \alpha x + \beta \quad (38)$$

$$q(x) = \frac{\alpha}{2}(x^2 - 1) + \beta(x - 1) \quad (39)$$

geht man in Gl. (36) und Gl. (37) ein und erhält zwei Gleichungen zur Bestimmung der noch unbekanntenen Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$ :

$$\alpha + \beta = a_1 + a_2 + a_3 \quad (40)$$

$$-\frac{\alpha}{2} - \beta - 12\eta \int_0^1 \left[ \frac{\alpha}{2}(x^2 - 1) + \beta(x - 1) \right]^2 = \frac{a_1}{2} \left( 1 + \frac{\eta}{4} \right) + \frac{a_2}{3} \quad (41)$$

Es folgen

$$\alpha = \frac{1 + 2\eta}{(1 - \eta)^2} \quad ; \quad \beta = -\frac{3\eta}{2(1 - \eta)^2} \quad (42)$$

Mit Gl. (39) und Gl. (42) geht man in Gl. (33) ein. Durch Diskretisierung von  $0 < x < 1$  ( $N$  Intervalle) und Integration mit Hilfe der Trapezregel kann man mit einem einfachen Algorithmus die totale Korrelationsfunktion eines Hartkugelsystems in PY-Approximation ausrechnen. Es reicht dazu die Kenntnis von  $h(x) = -1$  in  $0 < x < 1$  sowie die Kenntnis des Kontaktwertes, Gl. (18), um sukzessive weitere Werte  $h(1 + \frac{i}{M})$  ,  $i = 0, 1, 2, 3, \dots$  zu berechnen. Mit

$$q_i = q(x_i) \quad ; \quad T_i = x_i h(x_i) \quad ; \quad x_i = \frac{i}{M} \quad (43)$$

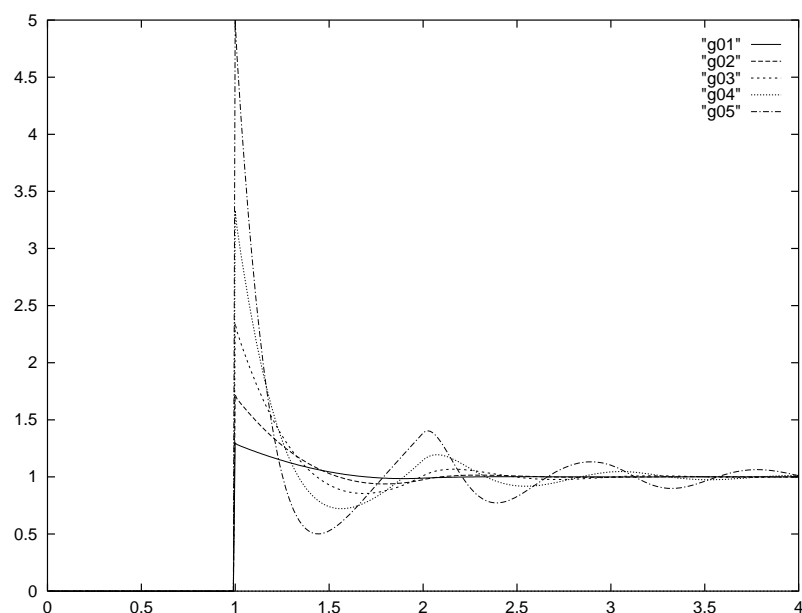
ergibt sich folgender Algorithmus:

$$T_{M+i} = \frac{12\eta \sum_{j=1}^{M-1} q_j T_{M+i-j}}{M - 6\eta q_0} \quad ; \quad i = 1, 2, \dots \quad (44)$$

Hierbei ist für  $T_M$  der Mittelwert  $[h(1 + 0) - h(1 - 0)]/2$  zu setzen:

$$T_M = \frac{1 + 0.5\eta}{2(1 - \eta)^2} \quad (45)$$

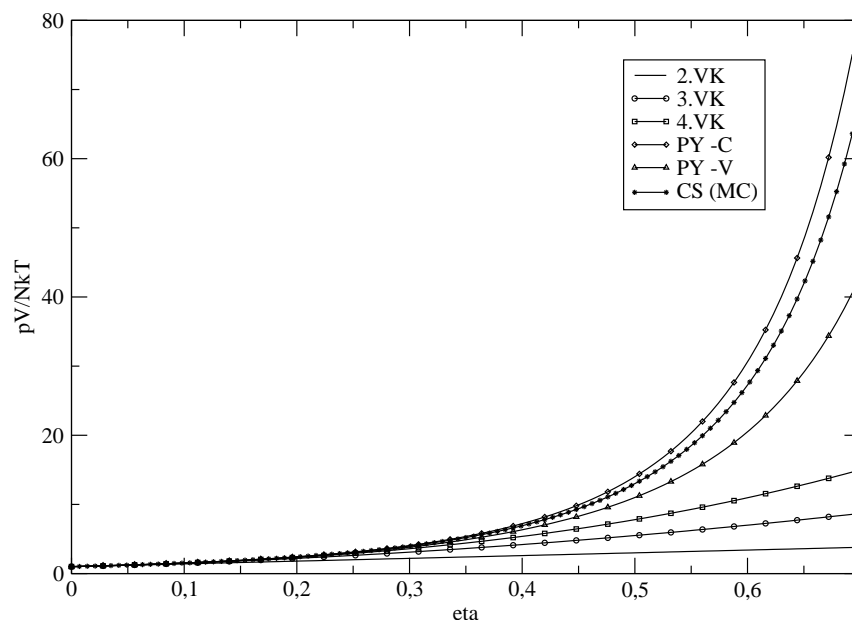
Ein Fortran - Programm zur Bestimmung der Radialverteilungen harter Kugeln in PY - Approximation ist in Anhang 3 dargestellt. Mit diesem Programm wurden die Radialverteilungsfunktionen berechnet, die in Abb. 7.2 zu sehen sind:



**Abb. 7.2** Radialverteilungsfunktionen für Hartkugel- Systeme, PY- Approximation,  $\eta = 0.1$  bis  $\eta = 0.5$ .

Mit diesem Programm wurden auch die Strukturformfaktoren aus Abb. 7.1 berechnet. Außerdem werden die direkten Korrelationsfunktionen  $c(r)$  in PY - Approximation sowie Druck und chemisches Potential eines Hartkugelgases in verschiedenen Approximationen berechnet. Abb. 7.3 zeigt die aus den verschiedenen Approximationen erhaltenen Druckkurven:

### Druck in Hartkugel -Systemen



**Abb. 7.3** Druck für Hartkugel- Systeme in verschiedenen Approximationen

## 7.4 Anhang 1: Berechnung der direkten Korrelationsfunktion - Kelbg - Methode

Ich folge hier einer von Kelbg (1980) entwickelten Methode, die nur durch Differentiation von Gl. (2) zum Ziel führt. Dazu wird Gl.(2) zunächst umgeformt. Wir wählen die Richtung von  $r$  als

z-Achse des Polarkoordinatensystems mit dem Ortsvektor  $\vec{r}' = (r', \theta, \phi)$  und gehen zu Bipolarkoordinaten über, indem wir setzen

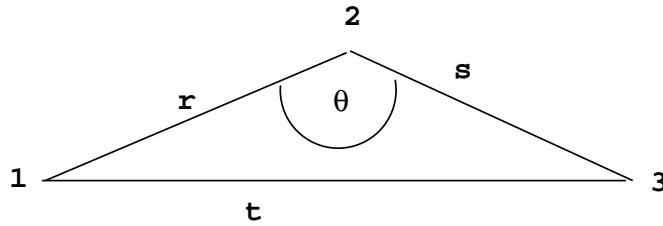
$$|\vec{r}'| = s \quad ; \quad |\vec{r}' - \vec{r}| = t \quad (46)$$

so daß

$$t = \sqrt{r^2 + s^2 - 2rs \cos(\theta)} \quad (47)$$

Hieraus auch

$$\sin(\theta)d\theta = \frac{t * dt}{rs} \quad (48)$$



**Abb. 7.4** Bipolarkoordinaten

Für  $\theta = 0$  ist  $t = |r - s|$ , für  $\theta = \pi$  ist  $t = r + s$ . Hieraus

$$h(r) = c(r) + 2\pi\rho \int_{s=0}^{\infty} \int_{t=|r-s|}^{r+s} c(s)h(t) \frac{t * s}{r} dt ds \quad (49)$$

Setzt man nun

$$C(r) = rc(r) \quad \text{und} \quad H(r) = rh(r) \quad (50)$$

so gewinnt man die OZ-Gl. in der für die weitere Rechnung geeigneten Form

$$H(r) = C(r) + 2\pi\rho \int_0^{\infty} C(s) ds \int_{|r-s|}^{r+s} H(t) dt \quad (51)$$

Man kann die Betrag-Striche in Gl.(51) durch die Aufteilung der  $s$ -Integration umgehen

$$H(r) = C(r) + 2\pi\rho \left( \int_0^r C(s)K(r,s) ds + \int_r^{\infty} C(s)K(s,r) ds \right) \quad (52)$$

mit

$$K(r,s) = \int_{r-s}^{r+s} H(t) dt \quad ; \quad K(s,r) = \int_{s-r}^{r+s} H(t) dt \quad ; \quad K(r,r) = \int_0^{2r} H(t) dt \quad (53)$$

Mittels der Formeln

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_x^a g(y)f(x,y)dy = \int_x^a g(y) \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} dy - g(x)f(x,x) \quad (54)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_a^{z(x)} g(y)f(z,y)dy = \int_a^{z(x)} g(y) \frac{\partial f(z,y)}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} dy + g(z)f(z,z) \frac{\partial z}{\partial x} \quad (55)$$

kann man die Differentiation von Gl. (51) nach  $r$  ausführen

$$\frac{d}{dr} \left( \int_0^r C(s)K(r,s)ds \right) = \int_0^r C(s)ds \frac{d}{dr} \left[ \int_{r-s}^{r+s} H(t)dt \right] + C(r) \int_0^{2r} H(t)dt = \quad (56)$$

$$\int_0^r C(s)ds [H(r+s) - H(r-s)] + C(r) \int_0^{2r} H(t)dt$$

$$\frac{d}{dr} \left( \int_r^\infty C(s)K(s,r)ds \right) = \int_r^\infty C(s)ds \frac{d}{dr} \left[ \int_{s-r}^{r+s} H(t)dt \right] - C(r) \int_0^{2r} H(t)dt = \quad (57)$$

$$\int_r^\infty C(s)ds [H(r+s) + H(s-r)] - C(r) \int_0^{2r} H(t)dt$$

Man kommt so auf

$$H'(r) = C'(r) + 2\pi\rho \left( \int_0^\infty C(s)H(r+s)ds - \int_0^r C(s)H(r-s)ds + \int_r^\infty C(s)H(s-r)ds \right) \quad (58)$$

Man kann die letzten beiden Glieder zusammenfassen, wenn man die nur für positive Werte ihres Arguments  $x$  definierte Funktion  $h(x)$  für negative  $x$  fortsetzt und dabei fordert, daß  $h(x)$  eine gerade Funktion in  $x$  sein soll:

$$h(-x) = h(x) \quad (59)$$

Diese Bedingung wird nahegelegt durch die Transformationsbeziehung zwischen statischem Strukturfaktor  $S(k)$  und der totalen Korrelationsfunktion  $h(r)$  :

$$h(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sin(kr)}{kr} \hat{h}(k) k^2 dk \quad (60)$$

Für reelle  $k$  muß  $h(r)$  eine gerade Funktion von  $r$  sein.

Damit wird

$$H(-x) = -H(x) \quad (61)$$

und Gl. (58) zu

$$H'(r) = C'(r) + 2\pi\rho \left( \int_0^\infty C(s)[H(r+s) - H(r-s)]ds \right) \quad (62)$$

Mit den Bedingungen  $H(r) = -r$  in  $r < R$  und  $C(s) = 0$  in  $s > R$  haben wir für  $r < R$ :

$$-1 = C'(r) + 2\pi\rho \left( \int_0^R C(s)H(r+s)ds + \int_0^R C(s)ds - \int_0^R C(s)s ds \right) \quad (63)$$

Hieraus folgt für die Steigung der Funktion  $C(r)$  im Ursprung:

$$C'(0) = -1 + 4\pi\rho \int_0^R C(s)s ds \quad (64)$$

Um die zweite Ableitung zu gewinnen, formt man das erste Teilintegral in Gl. (62) etwas um

$$\int_0^\infty C(s)H(r+s)ds = \int_0^\infty C(s)H(r+s)ds - \int_0^\infty H(s)H(r+s)ds + \int_0^\infty H(s)H(r+s)ds \quad (65)$$

Umformung des letzten Integrals in Gl. (65) mit ( $s \rightarrow s' = s + r$ ):

$$\int_0^\infty H(s)H(r+s)ds = \int_r^\infty H(s'-r)H(s')ds' = - \int_r^\infty H(r-s)H(s)ds = \quad (66)$$

$$- \int_0^\infty H(r-s)H(s)ds + \int_0^r H(r-s)H(s)ds$$

Dann ist

$$\int_0^\infty C(s)H(r+s)ds =$$

$$\int_0^\infty [C(s) - H(s)][H(r+s) + H(r-s)]ds - \int_0^\infty C(s)H(r-s)ds + \int_0^r H(s)H(r-s)ds \quad (67)$$

Im Bereich  $r < R$  führt das zweite Integral auf der rechten Seite wieder auf die beiden letzten Integrale von Gl. (63), während die Auswertung des letzten Integrals  $\frac{r^3}{6}$  ergibt: ( $H(s) = -s$ ;  $H(r-s) = s-r$ ;  $r < R$ )

$$\int_0^r H(s)H(r-s)ds = \int_0^r (-s)(s-r)ds = \frac{r^3}{6} \quad (68)$$

Als Ergebnis folgt in  $r < R$

$$2\pi\rho \int_0^\infty C(s)H(r+s)ds = 2\pi\rho \int_0^\infty [C(s) - H(s)][H(r+s) + H(r-s)]ds \quad (69)$$

$$+ 2\pi\rho r \int_0^R C(s)ds - 2\pi\rho \int_0^R sC(s)ds + \frac{\pi}{3}\rho r^3$$

Gl. (58) lautet für  $r < R$

$$H'(r) = C'(r) + 2\pi\rho \int_0^\infty C(s)H(r+s)ds + 2\pi\rho r \int_0^R C(s)ds - 2\pi\rho \int_0^R sC(s)ds \quad (70)$$

Nach Einsetzen von Gl. (69):

$$H'(r) = C'(r) + 2\pi\rho \int_0^\infty [C(s) - H(s)][H(r+s) + H(r-s)]ds \quad (71)$$

$$+ 4\pi\rho r \int_0^R C(s)ds - 4\pi\rho \int_0^R sC(s)ds + \frac{\pi}{3}\rho r^3$$

bildet man aus Gl. (71) die 2. Ableitung im Bereich  $r < R$ :

$$H''(r) = C''(r) + 2\pi\rho \int_0^\infty [C(s) - H(s)] \frac{d}{dr} [H(r+s) + H(r-s)]ds + 4\pi\rho \int_0^R C(s)ds + \pi\rho r^2 \quad (72)$$

oder

$$0 = C''(r) + 2\pi\rho \int_0^\infty [C(s) - H(s)] \frac{d[H(r+s) + H(r-s)]}{dr} ds + 2 \int_0^R C(s)ds + \frac{r^2}{2} \quad (73)$$

Wegen

$$\frac{d(H(r+s) + H(r-s))}{dr} = \frac{d[H(r+s) - H(r-s)]}{ds} \quad (74)$$

und der Bedingungen

$$C(0) = H(0) = 0 \quad \text{und} \quad H(\infty) = H(-\infty) = 0 \quad (75)$$

kann man das erste Integral I in Gl. (73) partiell integrieren

$$I = \int_0^\infty \frac{d[C(s) - H(s)]}{ds} [H(r+s) - H(r-s)] ds = \quad (76)$$

$$[[C(s) - H(s)][H(r+s) - H(r-s)]]_{s=0}^\infty - \int_0^\infty \frac{d}{ds} [C(s) - H(s)][H(r+s) - H(r-s)] ds$$

und erhält dafür

$$I = \int_0^\infty \frac{d[C(s) - H(s)]}{ds} [H(r+s) - H(r-s)] ds \quad (77)$$

Aus Gl.(58) folgt andererseits für den Differentialausdruck in Gl. (77) bei Berücksichtigung von Gl. (61) und Zusammenfassung der letzten beiden Integrale

$$\frac{d[C(s) - H(s)]}{ds} = -2\pi\rho \int_0^\infty C(t)[H(s+t) - H(s-t)] dt \quad (78)$$

Berücksichtigt man, dass  $C(r) = 0$  für  $r > R$ , kann man nun Gl. (73) auch so darstellen:

$$0 = C''(r) + 4\pi^2\rho^2 \int_0^R C(t)J(r,t)dt + 4\pi\rho \int_0^R C(s)ds + \pi\rho r^2 \quad (79)$$

Den Kern  $J(r,t)$

$$J(r,t) = \int_0^\infty [H(r+s) - H(r-s)][H(s+t) - H(s-t)] ds \quad (80)$$

im ersten Integral in Gl. (79) kann man ausrechnen.  $J(r,t)$  besteht aus 4 Integralen:

$$J(r,t) = I_1 + I_2 + I_3 + I_4 \quad (81)$$

Mit der Erweiterung des Definitionsbereiches von  $H(x)$  zu negativen  $x$  hin gelten in Gl. (80)  $-R \leq t \leq +R$  und  $-R \leq r \leq R$ . Dann lassen sich die Integrale in (81) mit Variablentransformationen umformen. Setzt man in  $I_1$   $r+s = u$ ,  $ds = du$ , folgt

$$I_1 = \int_0^\infty H(r+s)H(s+t)ds = \int_r^\infty H(u)H(t+u-r)du \quad (82)$$

Setzt man in  $I_4$   $s-t = u$ ,  $ds = du$ , folgt

$$I_4 = \int_0^\infty H(r-s)H(s-t)ds = - \int_{-t}^\infty H(t+u-r)H(u)du \quad (83)$$

Hieraus:

$$I_1 + I_4 = - \int_{-t}^r H(t+u-r)H(u)du \quad (84)$$

Ebenso setzt man in  $I_2$   $r+s = u$ ,  $ds = du$

$$I_2 = - \int_0^\infty H(r+s)H(s-t)ds = - \int_r^\infty H(u)H(u-r-t)du \quad (85)$$

und in  $I_3$   $s+t = u$ ,  $ds = du$ , folgt

$$I_3 = \int_0^\infty H(r-s)H(s+t)ds = \int_t^\infty H(u-t-r)H(u)du \quad (86)$$

so daß

$$I_2 + I_3 = \int_t^r H(u-t-r)H(u)du \quad (87)$$

Hieraus folgt für  $J(r, t)$ :

$$\begin{aligned} J(r, t) &= - \int_{-t}^r H(u)H(u-r+t)du + \int_t^r H(u)H(u-r-t)du = \\ &= - \int_{-t}^r (-u)(-u+r-t)du + \int_t^r (-u)(-u+r+t)du = -tr^2 + \frac{t^3}{3} \end{aligned} \quad (88)$$

Damit folgt für die zweite Ableitung

$$0 = C''(r) + \frac{(2\pi\rho)^2}{3} \int_0^R C(s)s^3 ds - (2\pi\rho r)^2 \int_0^R C(s)s ds + 4\pi\rho \int_0^R C(s)ds + \pi\rho r^2 \quad (89)$$

Hieraus ergibt sich wieder ein Ausdruck für  $C''(0)$ :

$$C''(0) = -4\pi\rho \int_0^R C(s) \left(1 + \frac{\pi\rho s^3}{3}\right) ds \quad (90)$$

Die weiteren Ableitungen im Bereich  $r < R$  folgen einfach:

$$C^{(3)}(r) = 2\pi\rho r(-1 + 4\pi\rho \int_0^R C(s)s ds) \quad (91)$$

so daß

$$C^{(3)}(0) = 0 \quad (92)$$

und

$$C^{(4)}(r) = 2\pi\rho(-1 + 4\pi\rho \int_0^R C(s)s ds) = C^{(4)}(0) = 2\pi\rho C'(0) \quad (93)$$

Alle höheren Ableitungen verschwinden. Deshalb lässt sich  $C(r)$  im Rahmen einer Taylorentwicklung um  $r = 0$  als Polynom 4. Grades mit Koeffizienten von bekannter funktionaler Form darstellen

$$C(r) = rC'(0) + \frac{1}{2}r^2 C''(0) + \frac{1}{24}r^4 C^{(4)}(0) \quad (94)$$

Durch Einsetzen von Gl. (94) in Gl. (64), Gl. (90) und Gl. (93) kann man die Integrationen ausführen und das entstehende Gleichungssystem explizit nach den Koeffizienten auflösen. Das führt auf Gl. (4) mit Gl. (5).

## 7.5 Anhang 2

Beweis der Wiener - Hopf - Zerlegung der OZ - Gleichung ( nach Hiroike ):

Man hat zu zeigen, daß die Funktion

$$F(s) = J(s) - S(s) - \rho \int_{-\infty}^{\infty} S(t)J(s-t)dt \equiv 0 \quad (95)$$

wird, wenn die Funktion

$$G(s) = J(s) - Q(s) - \rho \int_0^{\infty} Q(t)J(s-t)dt \quad (96)$$

unter Berücksichtigung von Gl. (29) zu 0 gemacht wird. Nun folgt mit (29) unter Berücksichtigung von (26)

$$F(s) = G(s) - \rho \int_0^{\infty} Q(t)(J(s+t) - Q(s+t))dt + I(s) \quad (97)$$

mit

$$I(s) = \rho^2 \int_0^{\infty} Q(t)dt \int_0^{\infty} Q(u)J(s+t-u)du \quad (98)$$

Unter Benutzung von

$$\int_0^{\infty} dy \int_y^{\infty} f(x,y,z)dz = \int_0^{\infty} dz \int_0^z f(x,y,z)dy \quad (99)$$

kann man Gl. (97) zu

$$F(s) = G(s) + \rho \int_0^{\infty} Q(t)G(s+t)dt \quad (100)$$

umformen. Hieraus folgt mit  $G(s) \equiv 0$  auch  $F(s) \equiv 0$ , was den Beweis komplettiert.

Ich habe diese Umformung etwas ausführlicher dargestellt, da viele analytische Verfahren zur Lösung von approximativen Integralgleichungen in der Flüssigkeitstheorie auf der Wiener- Hopf-Faktorisierung der direkten Korrelationsfunktion  $c(r)$  beruhen.

## 7.6 Anhang 3: Fortran Programm zur Berechnung von $g(\mathbf{r})$

Ein einfaches Programm, das diesen Algorithmus verwendet, lautet:

```

PROGRAM pyhk
C
  IMPLICIT REAL *8 (A-H,O-Z)
  DIMENSION HOR(1024),COR(1024),HOT(1024)
  INTEGER POINTS
  REAL SSP(1024),TTT(1024)
  CHARACTER*10 FNAME
  COMMON/TYP/JT,N,DR/LUDOL/PI
C
  PRINT*, ' PY- Theorie fuer Hartkugel-Potentiale '
  PRINT*, ' radiale Verteilungsfunktion g(r) '
  PRINT*, ' direkte Korrelationsfunktion c(r) '
  PRINT*, ' statischer Strukturfaktor S(k) '
  PRINT*, ' Thermodynamik '

```

```

PRINT*, ' Version 21.08.01 H.Krienke '

PI=3.1415926535897932 D0
C
1 POINTS=1024
  DR=0.01
  NM=10
  N=2**NM
  RM=DR*N
  DT=PI/(10*RM)
C
  JT=2
C
  Durchmesser R=1
900 PRINT*, ' ETA-HK =(PI/6.)(N/V)*R**3= '
    READ (*,*) ETA
    RO=6./PI*ETA
C
    CALL SHOR (N,DR,RO,HOR)
    call SHOt (N,Dt,RO,HOt)
C
    CALL SCOR (N,DR,RO,COR,cor0)
C
    pc=(1+eta+eta*eta)/(1-eta)**3
    PRINT*, 'Red. Druck nach Kompress. Formel '
    PRINT*, ' PV/NkT(c)=', Pc
    pvi=(1+2.*eta+3.*eta*eta)/(1-eta)**2
    PRINT*, 'Red. Druck nach Virialformel '
    PRINT*, ' PV/NkT(v)=', PVI
    yhk=(1+2.*eta)**2/(1-eta)**4
    PRINT*, ' Aktivitaetskoeffizient '
    PRINT*, ' y(HKPY)=', yhk

c
555 PRINT*, ' Radialverteilung g(r) '
C
    II=1
    DO 444 I=1,POINTS
      TTT(I)=SNGL(II*DR)
      SSP(I)= SNGL(1.0+HOR(II))
      II=II+1
444 CONTINUE
    CALL FPLOtXY4 (POINTS,SSP,TTT)
C
556 PRINT*, ' Direkte Korrelationsfunktion c(r) '
C
    II=1
    DO 446 I=1,POINTS
      TTT(I)=SNGL(II*DR)
      SSP(I)= SNGL(COR(II))

```

```

      II=II+1
446  CONTINUE
      CALL FPLOTTY4 (POINTS,SSP,TTT)
C
      PRINT*, ' S(k) '
      II=1
      DO 445 I=1,POINTS
      TTT(I)=SNGL( II*DT)
      SSP(I)= SNGL(HOt( II ))
      II=II+1
445  CONTINUE
      CALL FPLOTTY4 (POINTS,SSP,TTT)
C
666  PRINT*, ' NEUER LAUF? NN2>0: '
      READ(*,*) NN2
      IF (NN2.GT.0) GOTO 900
1003 CONTINUE
      END
C
      SUBROUTINE SHOR(N,DR,RO,HOR)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION HOR(1024),Q(1024)
C
      HOR(I)=h0(r)
      PI=3.1415926535897932 D0
      E=PI*RO/6.
      M=100
      A1=(1.+2.*E)/(1.-E)/(1.-E)
      A2=-1.5*E/(1.-E)/(1.-E)
      DO 1 I=1,99
1     HOR(I)=-1.
      DO 2 I=1,99
2     Q(I)=-I*DR
      Q(M)=(1.+E/2.)/2./(1.-E)/(1.-E)
      HOR(M)=(1.+E/2.)/(1.-E)/(1.-E)-1.
      DO 4 K=1,N-M
      P=0
      DO 3 I=1,99
3     P=P+(A1*((I*DR)*(I*DR)-1.)/2.+A2*(I*DR-1.))*Q(M+K-I)
      CONTINUE
      Q(M+K)=12.*E*DR*P/(1.+6.*E*(A1/2.+A2)*DR)
      HOR(M+K)=Q(M+K)/(1.+K*DR)
4     CONTINUE
      RETURN
      END
C
      SUBROUTINE SCOR(N,DR,RO,CORI,cor0)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION CORI(1024)
c     Direkte Korrelationsfunktion c(r)
      PI=3.1415926535897932 D0

```

```

E=PI*RO/6.
A11=(1.+2.*E)/(1.-E)/(1.-E)
A1=A11*A11
cor0 = -a1
A22=(1+0.5*E)/(1.-E)/(1.-E)
A2=-6*E*A22*A22
A3=0.5*E*A1
DO 1100 I=1,100
CORI(I)= -(A1+A2*( I*DR)+A3*( I*DR*I*DR*I*DR))
1100 continue
DO 1200 I=101,N
CORI(I)=0.d0
1200 continue
RETURN
END

C
SUBROUTINE SHOT(N,DT,RO,HOT)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION HOT(N)
C   Strukturfaktor ueber FT von h(r)=g(r)-1
C   HOT(I)=rho*h0(t) IN HK-PY-APPR.
PI=3.1415926535897932 D0
E=PI*RO/6.
A0=(1.+2.*E)/(1.-E)/(1.-E)
A0=A0*A0
A1=(1.+E/2.)/(1.-E)/(1.-E)
A1=-6.*E*A1*A1
A2=E*A0/2.
DO 1 I=1,N
T=DT*I
CO=-24.*E/T/T/T*(A0*(DSIN(T)-T*DCOS(T))+A1/T*(2.*T*
+ DSIN(T)-(T*T-2.)*DCOS(T)-2.))
+ +A2/T/T/T*((4.*T*T*T-24.*T)*DSIN(T)-(T*T*T*T
+ -12.*T*T+24.))
+ *DCOS(T)+24.))
HOT(I)=1+CO/(1.-CO)/2
1 CONTINUE
RETURN
END

C
SUBROUTINE PLOTXY4 (POINTS,SP,T)
c   Zeichenfiles (x-y)
INTEGER POINTS, I
REAL SP (1024), T(1024)
CHARACTER NAMEX*80
WRITE (*,'(T2,A)') 'Name fuer xy-Feld:'
READ (*,'(A)') NAMEX
OPEN (10,FILE = NAMEX,STATUS='unknown')
DO 10 I = 1,POINTS
WRITE (10,'(G12.6,5x,G12.6)') T (I),sp(i)

```

10       CONTINUE  
          CLOSE (10)  
          END