

(iii) „Hypervernetzte Kettennäherung“ [hypernetted-chain approximation (HNC)]

• Begründung über eine diagrammatische Entwicklung

• Abschlussbed.::

$$g(r) \approx \underbrace{e^{-\beta v(r)}}_{g \rightarrow 0} + \underbrace{h(r) - c(r)}_{\text{Effekt indirekter Korrelationen}} \quad (6.65)$$

$$\iff c(r) \approx -\beta v(r) + \underbrace{g(r) - 1}_{h(r)} - \ln g(r)$$

Bem.: (1)  $g \rightarrow 0$ :  $h(r) \approx c(r) \xrightarrow{(6.65)} g(r) \approx e^{-\beta v(r)} \quad (6.41)$

(2)  $r \rightarrow \infty$ :  $g(r) \rightarrow 1 \xrightarrow{\text{in (6.65)}} c(r) \approx -\beta v(r) \quad (6.57)$

also: korrektes asymptotisches Verhalten für  $g \rightarrow 0$  und  $r \rightarrow \infty$

• Integralgl.:

(6.65)  $\rightarrow \ln [g(r) e^{\beta v(r)}] \approx h(r) - c(r)$

$\stackrel{(6.57)}{=} \int d^3 r' [g(|r-r'|) - 1] c(r')$  (6.66)

mit (6.65)  $\rightarrow$   $\ln g(r) + \beta v(r) = \int d^3 r' [g(|r-r'|) - 1] [g(r') - 1 - \ln g(r') - \beta v(r')]$

Bem.: gut für: „weiche“ Abstufung und weit reichende  
 Paarpotentiale (Coulomb-, „Yukawa-“, Dipol-WW)  
 nicht gut für harte Kugeln  
 → HNC Komponenten zu PY

## 6.7 Theorie der kritischen Opaleszenz

• Systeme:

(1) einkomponentiges System:  
 z.B. Argon bzw. Lennard-Jones-System  
 Phasendiagramme: s. Folien

Flüssig-Gas-Koexistenz: mittlere Dichte:

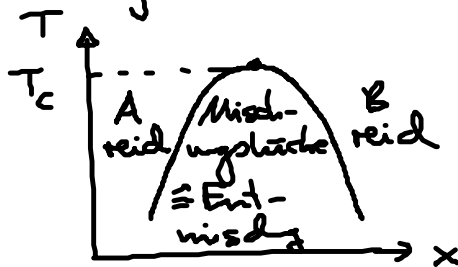
$$\rho = x \rho_g + (1-x) \rho_{fl.}$$

↑ Dichte Gas- ↑ Flüssigkeitsphase  
 x ... Dichteanteil Gas

Koexistenzlinie endet im kritischen Pkt.:  $\rho_g - \rho_{fl.} = 0!$

(2) binäre Mischung aus Flüssigkeit A und B  
 z.B. Hexan-Methanol-Gemisch

Phasendiagramm:



mittlere Dichte:  $\rho = (1-x) \rho_A + x \rho_B$

$T < T_c$ :  $x$  { klein A-reiche Phase („molekulare Mischung“!)  
 mittel Mischungsphase: Koexistenz/Entmischung in  
 groß B-reiche Phase  
 A-reiche und B-reiche Phase = Phasenseparation

$T > T_c$ : „molekulare Mischung“ für alle  $x$

$T = T_c$   
 $x = x_c$  } : kritische Punkt

• Bedeutung des krit. Punktes (vgl. Kap. 6.3):

isotherme Kompressibilität:  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = \frac{1}{S} \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T \rightarrow \infty$   
 für  $T \rightarrow T_c$

(1)  $\chi_T \stackrel{(5.35)}{=} \frac{\langle (\rho - \langle \rho \rangle)^2 \rangle}{\langle \rho \rangle^2} \rightarrow \infty$  für  $T \rightarrow T_c$

$\hat{=}$  starke Dichte fluktuation!

(2)  $S(k \rightarrow 0) \stackrel{(6.16)}{=} 1 + \langle \rho \rangle \int d^3r h(r) \stackrel{(6.59)}{=} \frac{1}{1 - \langle \rho \rangle c(k \rightarrow 0)}$  (6.67)  
 $\stackrel{(6.55)}{=} \langle \rho \rangle k_B T \chi_T \rightarrow \infty$  für  $T \rightarrow T_c$

Interpretation: Ausdehnung L von Gebieten mit  $\rho \neq \langle \rho \rangle$   
 $\rightarrow \infty$  für  $T \rightarrow T_c$

$\hat{=}$  weitreichende Korrelationen in  $h(r)$   
 bzw. zwischen Teilchen

$\rightarrow \int d^3r h(r) \rightarrow \infty$  für  $T \rightarrow T_c$

falls  $L \geq \lambda$  (sichtbares Licht)  $\rightarrow$  starke Lichtstreuung  
 $\rightarrow$  trübe Flüssigkeit, Mischung  
 $\hat{=}$  kritische Opaleszenz

Bsp: s. Folien [aus Nagels-Skript]  
 s. Film [auf Youtube]

(3) (6.67)  $\rightarrow$   $c(k \rightarrow 0) = 4\pi \int dr r^2 c(r)$  (6.68)  
 $\rightarrow \frac{1}{\langle \rho \rangle}$  für  $T \rightarrow T_c$

$\Rightarrow c(r)$  bleibt kurzreichweitig für  $T \rightarrow T_c$

• Strukturfaktor  $S(k)$  nahe  $T_c$ :

(i) Berechne zuerst  $c(k)$ :

$$g_c(k) = \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c(r)$$

$$\stackrel{\text{o.B.}}{=} 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \frac{\sin kr}{kr} c(r)$$

mit  $\frac{\sin kr}{kr} \approx 1 - \frac{(kr)^2}{6} + O((kr)^4)$

$$\rightarrow \boxed{\begin{aligned} g_c(k) &= c_0 - c_2 k^2 + O(k^4) \stackrel{(6.68)}{\leq} 1 \\ \text{mit } c_0 &= g_c(k=0) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 c(r) \\ &\stackrel{(6.68)}{\rightarrow} 1 \text{ f\u00fcr } T \rightarrow T_c \\ c_2 &= \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty dr r^4 c(r) \end{aligned}} \quad (6.69)$$

NB: i.f. Annahme:  $c_2 > 0$

(ii) mit  $S(k) = \frac{1}{1 - g_c(k)} \approx \frac{1}{1 - c_0 + c_2 k^2}$

$$\rightarrow \boxed{\begin{aligned} S(k) &\approx \frac{1}{c_2} \frac{1}{\xi^{-2} + k^2} \\ \text{mit } \xi(T) &= \left( \frac{c_2}{1 - c_0} \right)^{1/2} \rightarrow \infty, \quad T \rightarrow T_c \\ &= [c_2 S(k=0)]^{1/2} = \left( c_2 \frac{\chi_T}{\chi_T^id} \right)^{1/2} \\ &\dots \text{Korrelationsl\u00e4nge} \end{aligned}} \quad (6.70)$$

... Ornstein-Zernicke-Form von  $S(k)$   
nahe  $T_c$  f\u00fcr kleine  $k$  ( $\approx 1914$ )

• Bemerkungen:

(1) Annahme:  $\chi_T \sim (T - T_c)^{-\gamma}$  für  $T \rightarrow T_c$

$$\rightarrow \boxed{\chi(T) \sim (T - T_c)^{-\gamma/2} \text{ für } T \rightarrow T_c} \quad (6.71)$$

$\gamma$ ... kritischer Exponent!

hier: Universalitätsklasse des  
Flüssig-Gas-Phasenüberganges

Wert: Landau-Theorie:  $\gamma = 1$

Experiment & Renormierungsgruppe-  
theorie für kritische Phänomene:  $\gamma = 1,24$