

6.6. Die OZ-Gleichung

a)
$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \int d^3 r_3 c(r_{13}) h(r_{32}) \quad (6.54)$$

$$\begin{aligned} \longrightarrow h(r_{12}) &= c(r_{12}) + \int d^3 r_3 c(r_{13}) c(r_{32}) \\ &+ \int d^3 r_3 \int d^3 r_4 c(r_{13}) c(r_{34}) c(r_{42}) + O(g^3, c^4) \end{aligned} \quad (6.55)$$

b) Abschließbedingung: („closure relation“)

(ii) Percus-Yevick-Näherung (PY):

$$c(r) = g(r) [1 - e^{\beta v(r)}] \quad (6.63)$$

$$\xrightarrow{\text{in(...)}} e^{\beta v(r)} g(r) = 1 + \int d^3 r' [g(|r-r'|) - 1] [1 - e^{\beta v(r')}] g(r') \quad (6.64)$$

... Percus-Yevick-Gl.

(nicht lineare Integralgl.)

• Bemerkung:

(1) analytisch lösbar für harte Kugeln in 3D:

arbeite mit Kanitzitätsfkt. $y(r)$ mit

$$y(r) = e^{\beta v(r)} g(r) = \begin{cases} g(r), & r > 2a = G \quad [v(r) = 0] \\ -c(r), & r < 2a \quad [\text{mit } g(r) = 0 \text{ in (6.63)}] \end{cases}$$

Resultate: s. Folie, stimmen gut mit Simulation überein

$$[S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)}]$$

(2) numerisch lösbar für beliebige $v(r)$

(3) gut für konverdiverzige Potentiale

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

• Begründung über diagrammatische Entwicklung

• Abschließbedingung: (ohne Motivation)

$$g(r) \approx e^{-\beta v(r) + h(r) - c(r)} \quad (6.65)$$

$\xrightarrow{g \rightarrow 0}$ $\xrightarrow{\text{Effekt indirekter Korrelationen}}$

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

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

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

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

• Integralgl.:
 (6.65) $\rightarrow \ln [g(r) e^{\beta v(r)}] = h(r) - c(r)$
 $\stackrel{(6.58)}{=} \int d^3 r' [g(|r-r'|) - 1] c(r')$

mit (6.65) \rightarrow

$$\ln g(r) + \beta v(r) = \int d^3 r' [g(|r-r'|) - 1] [g(r') - 1 - \ln g(r') - \beta v(r')] \quad (6.66)$$

Bem: gut für „weiche“ Abstufung und weitreichende Paarpotentiale (Coulomb-, Yukawa-, Dipol-WW)

nicht gut für harte Kugeln

\rightarrow HNC konvergiert zu PY

6.7 Theorie der kritischen Opaleszenz

• Systeme:

(1) ein-komp. System:

z.B. Argon bzw. Lennard-Jones-System

Phasendiagramme: s. Folien

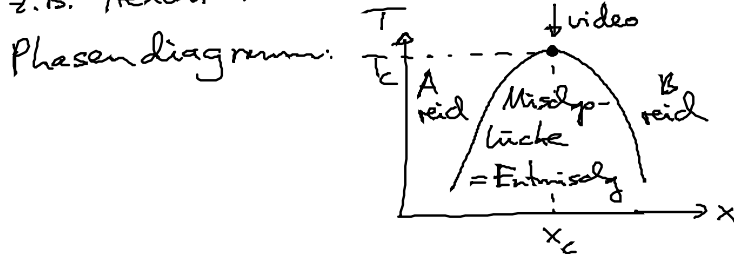
flüssig-Gas-Koexistenz: $\rho = x \rho_g + (1-x) \rho_{fl}$

Dichte Gas Dichte Flüssigkeitsphase
 $x \dots$ Dichteanteil Gas

Koexistenzlinie endet im kritischen Punkt: $\rho_g - \rho_{fl} = 0$

(2) binäre Mischung aus Flüssigkeit A und B:

z.B. Hexan-Methanol-Gemisch



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

$T < T_c$: x $\left\{ \begin{array}{l} \text{klein: A-reiche Phase (molekul. Mischung!)} \\ \text{mittel: Mischungslücke: Koexistenz/Entmischung in A-reicher u. B-reicher Phase} \\ \text{groß: B-reiche Phase} \end{array} \right.$

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

$T = T_c$ } kritischer Punkt
 $x = x_c$

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

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

(1) $\chi_T \stackrel{(6.35)}{\sim} \frac{\langle (\rho - \langle \rho \rangle)^2 \rangle}{\langle \rho \rangle^2} \rightarrow \infty$ für $T \rightarrow T_c$

≙ starke Dichtefluktuationen

$$(2) \quad S(k \rightarrow 0) \stackrel{(6.66)}{=} 1 + \langle \rho \rangle \int d^3 r h(r) \stackrel{(6.55)}{=} \frac{1}{1 - \langle \rho \rangle c(k \rightarrow 0)} \quad (6.67)$$

$$\stackrel{(6.57)}{=} \langle \rho \rangle \chi_T \rightarrow \infty \quad \text{für } T \rightarrow T_c$$

Interpretation: Ausdehnung L um Gebiete mit $\rho \neq \langle \rho \rangle$

$$\rightarrow \infty \quad \text{für } T \rightarrow T_c$$

≙ weitreichende Korrelationen in $h(r)$
bzw. zwischen Teilchen

$$\rightarrow \int d^3 r h(r) \rightarrow \infty \quad \text{für } T \rightarrow T_c$$

falls $L \geq \lambda$ (sichtbares Licht) \rightarrow starke Lichtstreuung

\rightarrow trübe Flüssigkeit,
Mischg.

Bsp: s. Folien
s. Film

$$(3) \quad (6.67) \rightarrow c(k \rightarrow 0) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 c(r)$$

$$\rightarrow \frac{1}{\langle \rho \rangle} \quad \text{für } T \rightarrow T_c$$

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