b) Abschlußbedingungen

- OZ-Gleichung: (6.58) $h(r) = c(r) + \varrho \int c(|\underline{r}-\underline{r}'|)\, h(\underline{r}')\, d^3r'$
- (1) $g(r<2a) = 0$ für $v(r)$ mit „harten Kern"
  (2) $c(r) = -\beta v(r)$, $r \to \infty$

(i) mittlere sphärische Näherung

(ii) Percus-Yevick-Näherung (PY):

- Motivation

$$(6.58) \xrightarrow[h=g-1]{} c(r) = g(r) - \underbrace{\left[1 + \varrho \int d^3r' \{g(|\underline{r}-\underline{r}'| - 1\}\, c(r')\right]}_{:= g_{ind}} \quad (6.62)$$

... Anteil von g von indirekter Korrelation!

Es gilt: $g(r) = e^{-\beta w(r)}$

$$\xrightarrow{\text{Annahme}} g_{ind}(r) \approx e^{-\beta[w(r)-v(r)]} = g(r)\, e^{+\beta v(r)}$$

$$\xrightarrow{(6.62)} \boxed{c(r) \approx g(r)\left[1 - e^{\beta v(r)}\right]} \quad (6.63)$$

$$\xrightarrow{\text{in } (6.62)} \boxed{e^{\beta v(r)} g(r) = 1 + \varrho \int d^3r' \left[g(|\underline{r}-\underline{r}'|) - 1\right]\left[1 - e^{\beta v(r')}\right] g(r')} \quad (6.64)$$

... Percus-Yevick-Gl.
(nichtlineare Integralgl.)

- Bemerkungen:

(1) analytisch lösbar für harte Kugeln in 3D:
arbeite mit Kavitätsfkt. $y(r)$ mit

$$y(r) = e^{\beta v(r)} g(r) = \begin{cases} g(r) & , r > 2a = \sigma \\ -c(r) & , r < 2a \end{cases}$$

Resultate: s. Folie, stimmen gut mit Simulationen überein!

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

(3) gut für kurzreichweitige Potentiale

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

- Begründung über eine diagrammatische Entwicklung
- Abschlußbed.:

$$\boxed{\begin{aligned} g(r) &\approx \underbrace{e^{-\beta v(r)}}_{\rho \to 0} {}^{+\overbrace{h(r)-c(r)}^{\text{Effekt indirekter Korrelation}}} \\ \longleftrightarrow \quad c(r) &\approx -\beta v(r) + \underbrace{g(r)-1}_{h(r)} - \ln g(r) \end{aligned}} \tag{6.65}$$

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

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

also: korrektes asymptotisches Verhalten für $\rho \to 0$ und $r \to \infty$

- Integralgl.:

$$(6.65) \longrightarrow \ln\left[g(r) e^{\beta v(r)}\right] = h(r) - c(r)$$

$$= \rho \int d^3r' \left[g(|\underline{r}-\underline{r}'|) - 1\right] c(\underline{r}')$$

$$\xrightarrow{\text{mit } (6.65)} \boxed{\ln g(r) + \beta v(r) = \rho \int d^3r' \left[g(|\underline{r}-\underline{r}'|)-1\right]\left[g(\underline{r}') - 1 - \ln g(\underline{r}') - \beta v(\underline{r}')\right]} \tag{6.66}$$

Bem.: gut für: „weiche" Abstoßung und weitreichende Paarpotentiale (Coulomb-, Yukawa-, Dipol-Ww)

nicht gut für harte Kugeln

$\longrightarrow$ HNC komplementär zu PY

6.7 Theorie der kritischen Opaleszenz

• **Systeme:**

(1) einkomponentiges System:

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

Phasendiagramm: s. Folien

Flüssig-Gas-Koexistenz: mittlere Dichte:

$$\rho = x \underbrace{\rho_g}_{\text{Dichte Gas}} + (1-x) \underbrace{\rho_{fl}}_{\text{Flüssigkeitsphase}}$$

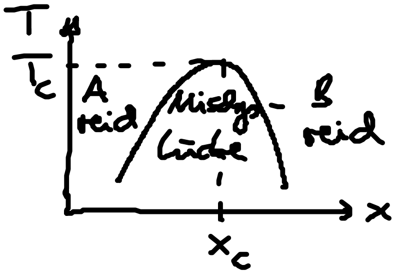
x ... Dichteanteil Gas

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

(2) binäre Mischung aus Flüssigkeit A und B

z.B. Hexan-Methanol-Gemisch

Phasendiagramm:



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

$T < T_c$: $x \begin{cases} \text{klein} & \text{A-reiche Phase („molekulare Mischung"!)} \\ \text{mittel} & \text{Mischungslücke: Koexistenz/Entmischung in A-reiche \& B-reiche Phase} \\ \text{groß} & \text{B-reiche Phase} \end{cases}$

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

$\left.\begin{array}{l} T = T_c \\ x = x_c \end{array}\right\}$: kritischer Punkt

- Bedeutung des kritischen Punktes (vgl. Kap. 6.3)

isotherme Kompressibilität: $\chi_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{T_c} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial p}\Big|_{T_c} \longrightarrow \infty$

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

$\hat{=}$ starke Dichtefluktuationen!

(2) $$\boxed{\begin{aligned} S(k\to 0) &\overset{(6.46)}{=} 1 + \langle\rho\rangle \int d^3r\, h(r) \overset{(6.53)}{=} \frac{1}{1 - \langle\rho\rangle c(k\to 0)} \\ &\overset{(6.53)}{=} \langle\rho\rangle k_B T \chi_T \longrightarrow \infty \text{ für } T \to T_c \end{aligned}}$$

Interpretation: Ausdehnung L von Gebieten mit $\rho \neq \langle\rho\rangle$

$\longrightarrow \infty$ für $T \to T_c$

$\hat{=}$ weitreichende Korrelationen in $h(r)$

bzw zwischen Teilchen

$\longrightarrow \int d^3r\, h(r) \longrightarrow \infty$ für $T \to T_c$

falls $L \gtrsim \lambda$ (sichtbares Licht) $\longrightarrow$ starke Lichtstreuung

$\longrightarrow$ <u>trübe</u> Flüssigkeit, Mischung

$\hat{=}$ kritische Opaleszenz

<u>Bsp:</u> s. Folien

s. Film

(3) (6.67) $$\boxed{\begin{aligned} c(k\to 0) &= 4\pi \int_0^\infty dr\, r^2 c(r) \\ &\longrightarrow \frac{1}{\langle\rho\rangle} \text{ für } T \to T_c \end{aligned}}$$ (6.68)

$\Longrightarrow$ $c(r)$ <u>bleibt</u> <u>kurzreichweitig</u> für $T \to T_c$

• Strukturfaktor $S(k)$ nahe T_c:

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

$$\varrho c(k) = \varrho \int d^3r \, e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}} \, c(r)$$

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

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

$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} \varrho c(k) &= c_0 - c_2 k^2 + O(k^4) \overset{(6.59a)}{\leq} 1 \\ \text{mit } c_0 &= \varrho c(k{=}0) = 4\pi\varrho \int_0^\infty dr \, r^2 c(r) \\ &\xrightarrow{(6.68)} 1 \text{ für } T \to T_c \\ c_2 &= \frac{2\pi}{3}\varrho \int_0^\infty dr \, r^4 c(r) \end{aligned}} \quad (6.69)$$

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

[gilt, falls $v(r) < 0$ genügend weitreichend ist, denn $c(r) = -\beta v(r)$ für $r \to \infty$]

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

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

... Ornstein-Zernicke-Form von $S(k)$ nahe T_c für kleine k (≈ 1914)

• Bemerkungen:

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

$$\longrightarrow \boxed{\xi(T) \sim (T-T_c)^{-\gamma/2} \text{ für } T \to T_c} \quad (6.71)$$

γ ... kritischer Exponent

hier: Universalitäts klasse des Flüssig-Gas-Phasenübergangs

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

Experiment & Renormierungsgruppen theorie für kritische Phänomene: $\gamma = 1{,}24$

(2) Deutung von ξ:

$$h(r) \overset{(6.45)}{=} \frac{1}{S} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\, e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} \left[S(k)-1\right]$$

$$\xrightarrow{\text{o.B.}} \boxed{h(r) \overset{(6.70)}{\approx} \frac{1}{4\pi g c_2} \frac{e^{-r/\xi}}{r} - \left[\frac{1}{S}\,\delta(\underline{r})\right]} \quad (6.72)$$

... Yukawa-Form der Korrelationen mit Reichweite ξ!

(3) bei $T = T_c$:

$$\xi \text{ "} = \infty \text{"} \longrightarrow \boxed{h(r)\Big|_{T_c} \sim \frac{1}{r} \quad \text{bzw} \quad S(k)\Big|_{T_c} \sim \frac{1}{k^2}} \quad (6.73)$$

... algebraischer Abfall

$\equiv$ weitreichende Korrelationen!

• Messung von $S(k)$:

für Streuintensität $I(k)$ gilt: $\boxed{\frac{1}{I(k)} \overset{(6.48)}{\sim} \frac{1}{S(k)} = c_2\left(\xi^{-2} + k^2\right)}$ (6.74)

... bestätigt durch Experiment! Bsp. Argon

- sehr nahe T_c und sehr kleine k:
  Abweichung von (6.74) im Experiment
  Renormierungsgruppentheorie:

$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} h(r)\Big|_{T_c} &\sim \frac{1}{r^{1+\eta}} \\ S(k)\Big|_{T_c} &\sim \frac{1}{k^{2-\eta}} \end{aligned} \quad \text{mit } \eta = 0.04} \qquad (6.75)$$