

b) Abschlußbedingungen

• OZ-Gleichung: (6.58) $h(r) = c(r) + \rho \int c(|r-r'|) h(r') d^3r'$

• (1) $g(r < 2a) = 0$ für $v(r)$ mit „harten Kern“

(2) $c(r) = -\beta v(r)$, $r \rightarrow \infty$

(i) mittlere sphärische Näherung

(ii) Percus-Yevick-Näherung (PY):

• Motivation

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

... Anteil von g von indirekter Korrelation!

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

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

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

in (6.62) \rightarrow $e^{\beta v(r)} g(r) = 1 + \rho \int d^3r' [g(|r-r'|) - 1] [1 - e^{\beta v(r')}] g(r') \quad (6.64)$

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

• Bemerkungen:

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

arbeite mit Randwertfkt. $y(r)$ 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) „Hypervereinfachte Kettennäherung“ [hypernetted-chain approximation (HNC)]

• Begründung über eine diagrammatische Entwicklung

• Abschlußbed.:

$$g(r) \approx \underbrace{e^{-\beta v(r)}}_{g \rightarrow 0} + \underbrace{h(r) - c(r)}_{\text{Effekt indirekter Korrelation}} \quad (6.55)$$

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

Bem.: (1) $g \rightarrow 0$: $h(r) \approx c(r) \xrightarrow{(6.55)} g(r) \approx e^{-\beta v(r)} \quad (6.41)$

(2) $r \rightarrow \infty$: $g(r) \rightarrow 1 \xrightarrow{\text{in (6.55)}} c(r) \approx -\beta v(r) \quad (6.57)$

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

• Integralgl.:

$$(6.55) \rightarrow \ln [g(r) e^{\beta v(r)}] = h(r) - c(r) \\ = \rho \int d^3 r' [g(|r-r'|) - 1] c(r')$$

$$\xrightarrow{\text{mit (6.55)}} \ln g(r) + \beta v(r) = \rho \int d^3 r' [g(|r-r'|) - 1] [g(r') - 1 - \ln g(r') - \beta v(r')] \quad (6.56)$$

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

nicht gut für harte Kugeln

→ HNC Komponenten zu PY

6.7 Theorie der kritischen Opaleszenz

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

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

iso Barre Kompressibilität: $\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \Big|_T \rightarrow \infty$

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

$\hat{=}$ starke Dichtefluktuationen!

$$(2) S(k \rightarrow 0) \stackrel{(6.46)}{=} 1 + \langle \rho \rangle \int d^3r h(r) \stackrel{(6.53)}{=} \frac{1}{1 - \langle \rho \rangle c(k \rightarrow 0)}$$

$$\stackrel{(6.53)}{=} \langle \rho \rangle k_B T \chi_T \rightarrow \infty \quad f = T \rightarrow T_c$$

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

$$\rightarrow \int d^3r h(r) \rightarrow \infty \quad f = T \rightarrow T_c$$

falls $L \geq \lambda$ (sichtbares Licht) \rightarrow starke Lichtstreuung
 \rightarrow trübe Flüssigkeit, Mischung

$\hat{=}$ kritische Opaleszenz

Bsp: s. Folien
 s. Film

$$(3) (6.67) \quad c(k \rightarrow 0) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 c(r) \quad (6.68)$$

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

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

• Skizze des Faktors $S(k)$ nahe T_c :

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

$$\begin{aligned} \rho c(k) &= \rho \int d^2r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c(r) \\ &\stackrel{\text{o.B.}}{=} 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 \frac{\sin kr}{kr} c(r) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \rightarrow \rho c(k) &= c_0 - c_2 k^2 + O(k^4) \stackrel{(6.59a)}{\leq} 1 \\ \text{mit } c_0 &= \rho c(k=0) = 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 c(r) \quad (6.59) \\ &\stackrel{(6.58)}{\rightarrow} 1 \quad \text{für } T \rightarrow T_c \\ c_2 &= \frac{2\pi}{3} \rho \int_0^\infty dr r^4 c(r) \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

• Bemerkung:

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

→ $\xi(T) \sim (T - T_c)^{-\nu/2}$ für $T \rightarrow T_c$ (6.71)

ν ... kritischer Exponent

hier: Universalitätsklasse des flüssig-Gas-Phasenübergangs

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

Experiment & Renormierungsgruppe Theorie für kritische Phänomene: $\nu = 1,24$

(2) Derting von ξ :

$h(r) \stackrel{(6.65)}{=} \frac{1}{\xi} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} [S(\mathbf{k}) - 1]$

o.B. → $h(r) \stackrel{(6.70)}{\approx} \frac{1}{4\pi\xi^2} \frac{e^{-r/\xi}}{r} - \left[\frac{1}{\xi} S(\xi) \right]$ (6.72)

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

(3) bei $T = T_c$:

$\xi'' = \infty \rightarrow$

$h(r)|_{T_c} \sim \frac{1}{r}$ bzw $S(k)|_{T_c} \sim \frac{1}{k^2}$ (6.73)

... algebraische Abfall

≡ weitreichende Korrelationen!

• Messung von $S(k)$:

für Streuintensität $I(k)$ gilt:

$\frac{1}{I(k)} \stackrel{(6.48)}{\sim} \frac{1}{S(k)} = c_2 (\xi^{-2} + k^2)$ (6.74)

- ... bestätigt denselb Experiment! Bsp. Argon
- sehr nahe T_c und sehr kleine k :
Abweicht von (6.74) im Experiment
Renormierungsgruppe Theorie:

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