

(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.:

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

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

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
Paarpotiale (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:

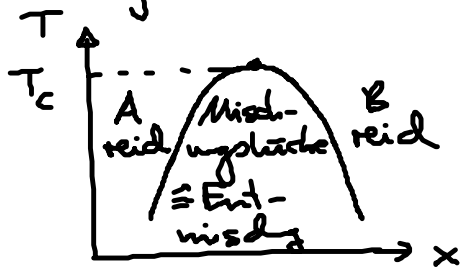
$$\rho = x \rho_g + (1-x) \rho_{fl.}$$

↑ ↑
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 $\left\{ \begin{array}{l} \text{kleine A-reiche Phase („molekulare Mischung“!)} \\ \text{mittel Mischungsphase: Koexistenz/Entmischung in} \\ \text{große B-reiche Phase} \end{array} \right.$
A-reiche und B-reiche Phase = Phasentrennung

$T > T_c$: „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 Dichtefluktuation!

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

$$\rightarrow g_c(k) = c_0 - c_2 k^2 + O(k^4) \stackrel{(6.69a)}{\leq} 1$$

mit $c_0 = g_c(k=0) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 c(r)$ (6.69)

$\stackrel{(6.69b)}{\rightarrow} 1$ für $T \rightarrow T_c$

$$c_2 = \frac{2a}{3} \int_0^\infty dr r^4 c(r)$$

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

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

$$\rightarrow S(k) \approx \frac{1}{c_2} \frac{1}{\xi^{-2} + k^2}$$

mit $\xi(T) = \left(\frac{c_2}{1 - c_0} \right)^{1/2} \rightarrow \infty, T \rightarrow T_c$ (6.70)

$$= [c_2 S(k=0)]^{1/2} = \left(c_2 \frac{\chi_T}{\chi_T^id} \right)^{1/2}$$

... Korrelationslänge

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

• Bemerkungen:

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

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

γ ... kritischer Exponent!

hier: Universalitätsklasse des
Flüssig-Gas-Phasenüberganges

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

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