

## 6.6 Die OZ-Gleichung

a) 
$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int d^3 r_3 c(r_{13}) h(r_{32}) \quad (6.57)$$

$$h(r) = c(r) + \rho \int d^3 r' c(|r-r'|) h(r') \quad (6.58)$$

b) Abschlussbedingungen: („closure relations“)

- etwas technisch, Ein durch vermitteln
- ableitbar mit diagrammatischen Methoden
- Solen konsistent sein mit:
  - (1)  $g(r < 2a) = 0$  für  $v(r)$  mit „harten“ Kern
  - (2)  $c(r) \sim -\beta v(r)$ ,  $r \rightarrow \infty$

(i) mittlere sphärische Näherung [„mean-spherical approximation“ (MSA)]

- Ansatz:  $g(r < 2a) = 0$   
 $c(r > 2a) \approx -\beta v(r)$

in (6.54)  $\rightarrow h(r_{12}) \approx -\beta v(r_{12}) - \rho \int d^3 r_3 \beta v(r_{13}) h(r_{32}) \quad (6.61)$

- Vorteil: analytische Lösungen existieren!  
 .... lineare Integral-Gl.  
 harte Kugeln, Rechteck-, Coulomb-, Yukawa-, Dipol-Dipol-Potentiale  
 $\rightarrow$  Elektrolyt-Lösungen, polare Flüssigkeiten  
 Anwesenheit

(ii) Percus-Yevick-Näherung (PY):

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

„...“  
 ... Anteil von  $g$  um indirekte Korrelationen

es gilt:  $g(r) = e^{-\beta u(r)}$   
 Annahme  $g_{ind}(r) \approx e^{-\beta [u(r) - v(r)]} = g(r) e^{+\beta v(r)}$

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

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

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

• Bemerkungen

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

arbeite mit Kavitätsfkt.  $\gamma(r)$  mit

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

Realität: s. Folie, stimmt gut mit Simulation 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

• Als selbstbed.

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

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

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

Bem: (1)  $g \rightarrow 0$ :  $h(r) \approx c(r) \xrightarrow{\text{in (6.65)}} g(r) \approx e^{-\beta v(r)}$  (6.66)

(2)  $r \rightarrow \infty$ :  $g(r) \rightarrow 1 \xrightarrow{\text{in (6.65)}} c(r) \approx -\beta v(r)$  (6.67)

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

• Integralgl.:

$$(6.65) \rightarrow \ln [g(r) e^{\beta v(r)}] \approx h(r) - c(r) \quad (6.58) \int d^3 r' [g(|r-r'|) - 1] c(r')$$

$$\stackrel{\text{mit}}{(6.65)} \rightarrow \boxed{\ln g(r) + \beta v(r) = \int d^3 r' [g(|r-r'|) - 1] [g(r') - 1 - \ln g(r') - \beta v(r')]} \quad (6.66)$$

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

nicht gut für harte Kugeln

→ HNC komplementär zu PY

## 6.7 Theorie der kritischen Opaleszenz

• Systeme:

(1) ein komponentiges System:

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

Phasendiagramm: s. Folien

Flüssig-Gas-Koexistenz: mittlere Dichte

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

↑ Dichte Gas- ↑ Flüssigkeitsphase

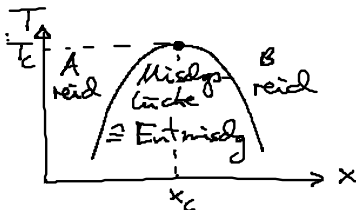
x ... Dichteanteil Gas

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

(2) binäre Mischung aus Flüssigkeit A und B:

z.B. Hexan-Methanol-Gemisch

Phasendiagramm:



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

$T < T_c$ :  $x$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{klein: A-reiche Phase („molekulare Mischung“!)} \\ \text{mittel: Mischlücke: Koexistenz/Entmischung in A-reiche und B-reiche Phase} \\ \text{groß: B-reiche Phase} \end{array} \right.$

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

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

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

isotherme Kompressibilität:  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T_c} = \frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial p} \right|_{T_c} \xrightarrow{T \rightarrow T_c} \infty$

$$(1) \chi_T \stackrel{(6.55)}{\sim} \frac{\langle (\rho - \langle \rho \rangle)^2 \rangle}{\langle \rho \rangle^2} \rightarrow \infty \text{ für } T \rightarrow T_c$$

$\hat{=}$  starke Dichtefluktuationen!

$$(2) S(k \rightarrow 0) \stackrel{(6.66)}{=} 1 + \langle \rho \rangle \int d^3r h(r) \stackrel{(6.58)}{=} \frac{1}{1 - \langle \rho \rangle c(k \rightarrow 0)} \quad (6.67)$$

$$\stackrel{(6.52)}{=} \langle \rho \rangle / \rho T \chi_T \rightarrow \infty \text{ für } T \rightarrow T_c$$

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

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

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

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

$\hat{=}$  kritische Opaleszenz

Bsp: s. Folien  
 s. Film

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\rightarrow g_c(k) = c_0 - c_2 k^2 + O(k^4) \quad (6.69)$$

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

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

NB: inf. Annahme  $c_2 > 0$

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

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

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

$$= [c_2 S(k=0)]^{1/2} \stackrel{(6.59)}{=} \left( c_2 \frac{\chi_T}{\chi_T - c_0} \right)^{1/2} \quad (6.70)$$

... Korrelationslänge [e.u.]

... Ornstein-Zernicke-Form von  $S(k)$   
nahe  $T_c$  für kleine  $k$  ( $\propto 1/k$ )