

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:

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

... Anteil von g um indirekte Korrelationen

es gilt: $g(r) = e^{-\beta u(r)}$

An-
nahme $g_{ind}(r) \approx e^{-\beta[u(r)-v(r)]} = g(r) e^{+\beta v(r)}$

(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

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

Realität: s. Folie, stimme 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.

$$\left. \begin{aligned} g(r) &\approx e^{-\beta v(r) + h(r) - c(r)} \\ &\quad \underbrace{\hspace{2cm}}_{g \rightarrow 0} \quad \text{Effekt indirekter Korrelationen} \end{aligned} \right\} (6.65)$$

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

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

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

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

nicht gut für harte Kugeln

\rightarrow HNC Komplementär zu PY

6.7 Theorie der kritischen Opaleszenz

• Systeme:

(1) ein Komponenteniges System:

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

Phasendiagramm: s. Folien

Flüssig-Gas-Koexistenz: mittlere Dichte

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

\uparrow Dichte Gas- \uparrow Flüssigkeitsphase

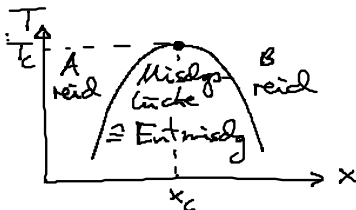
$x \dots$ Dichteanteil Gas

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

(2) binäre Mischung aus Flüssigkeit A und B:

z.B. Hexan-Methanol-Gemisch

Phasendiagramm: $\frac{T}{T_c}$



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

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

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

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

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

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

(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) $S(k \rightarrow 0) \stackrel{(6.66)}{=} 1 + \langle \rho \rangle \int d^3r h(r) \stackrel{(6.58)}{=} \frac{1}{1 - \langle \rho \rangle c(k \rightarrow 0)} \stackrel{(6.67)}{=} \langle \rho \rangle / \rho T \chi_T \rightarrow \infty \text{ für } T \rightarrow T_c$

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) $c(k \rightarrow 0) = 4\pi \int_0^r dr r^2 c(r) \xrightarrow{T \rightarrow T_c} \frac{1}{\langle \rho \rangle}$ (6.68)

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

• Strukturfaktor $S(k)$ nahe T_c :

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

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

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

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

$$\rightarrow \boxed{\begin{aligned} g_c(k) &= c_0 - c_2 k^2 + O(k^4) \\ \text{mit } c_0 &= g_c(k=0) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 c(r) \\ c_2 &= \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty dr r^4 c(r) \end{aligned}} \quad (6.69)$$

NB: inf. Annahme $c_2 > 0$

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

$$\rightarrow \boxed{\begin{aligned} S(k) &\approx \frac{1}{c_2} \frac{1}{\xi^2 + k^2} \\ \text{mit } \xi(T) &= \left(\frac{c_2}{\chi - c_0} \right)^{1/2} \rightarrow \infty \quad T, T_c \\ &= [c_2 S(k=0)]^{1/2} \stackrel{(6.59)}{=} \left(c_2 \frac{\chi_T}{\chi_T^2} \right)^{1/2} \end{aligned}} \quad (6.70)$$

... Korrelationslänge [s.u.]

... Ornstein-Zernicke-Form von $S(k)$
nahe T_c für kleine k (≈ 13.14)