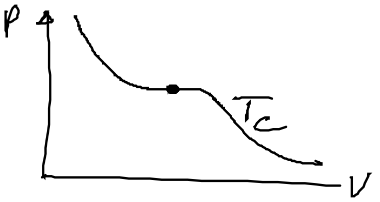
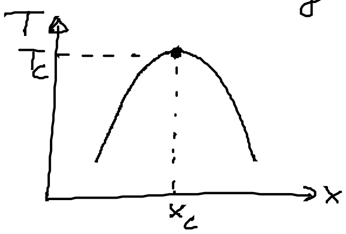
6.7 Theorie der krit. Opaleszenz

- van der Waals:



binäre Mischung



- Strukturfaktor:

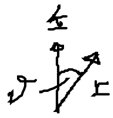
$$\boxed{\begin{aligned} S(k\to 0) &= 1 + \langle\rho\rangle \int d^3r\, \underbrace{h(r)}_{g-1} \\ &= \frac{1}{1-\langle\rho\rangle c(k\to 0)} \\ &= \langle\rho\rangle k_B T \chi_T \longrightarrow \infty \quad \text{für } T\to T_c \end{aligned}} \qquad (6.67)$$

$$\boxed{c(k\to 0) = 4\pi \int_0^\infty dr\, r^2 c(r) \longrightarrow \frac{1}{\langle\rho\rangle} \quad \text{für } T\to T_c}$$

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

- Strukturfaktor $S(k)$ nahe T_c:

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



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

$$\begin{aligned} &2\pi \int d\cos\vartheta\, dr\, r^2\, e^{-ikr\cos\vartheta}\, c(r) \\ &= 2\pi \int dr\, r^2 \frac{1}{-ikr} e^{-ikr\cos\vartheta}\Big|_{-1}^{1} c(r) \\ &= 2\pi \int dr\, r^2 \frac{1}{-ikr} \underbrace{\left(e^{-ikr} - e^{ikr}\right)}_{-2i\sin kr} c(r) \\ &= 4\pi \int dr\, r^2\, \frac{\sin kr}{kr}\, c(r) \end{aligned}$$

$$= 4\pi\rho \int_{-\infty}^{\infty} dr\, r^2\, \frac{\sin kr}{kr}\, c(r)$$

mit $\frac{\sin kr}{kr} \approx 1 - \frac{(kr)^2}{6} + O((kr)^4)$ $\quad \left[\sin x = x - \frac{x^3}{3!}\right]$

$$\boxed{\begin{aligned} \varrho c(k) &= c_0 - c_2 k^2 + O(k^4) \overset{(6.53a)}{<} 1 \\ \text{mit } c_0 &= \varrho c(k=0) = 4\pi\varrho \int_0^\infty dr\, r^2 c(r) \\ &\longrightarrow 1 \text{ für } T \to T_c \\ c_2 &= \frac{2\pi}{3}\varrho \int_0^\infty dr\, r^4 c(r) \end{aligned}}$$

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

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

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

$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} S(k) &= \frac{1}{c_2}\,\frac{1}{\xi^{-2}+k^2} \\ \text{mit } \xi(T) &= \left(\frac{c_2}{1-c_0}\right)^{1/2} \longrightarrow \infty,\ T \to T_c \\ &= [c_2 S(k=0)]^{1/2} \underset{(6.53)}{=} \left(c_2 \frac{\chi_T}{\chi_T^{id}}\right)^{1/2} \\ &\dots \text{Korrelationslänge} \end{aligned}} \quad (6.70)$$

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

• Bemerkungen:

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

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

γ ... kritischer Exponent!

hier: Universalitätsklasse des Flüssig-Gas-Phasenübergangs

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

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

(2) Deutung von ξ:

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

ϑ $\underline{r}$ $\underline{k}$

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

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

(3) bei $T = T_c$:

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

... algebraischer Abfall
$\equiv$ weitreichende Korrelationen!

- Messung von $S(k)$:
  für Streuintensität $I(k)$ gilt:

$$\boxed{\frac{1}{I(k)} \overset{(6.68)}{\sim} \frac{1}{S(k)} = c_2 \left(\xi^{-2} + k^2 \right)} \quad (6.74)$$

bestätigt durch Experiment! Bsp. Argon

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

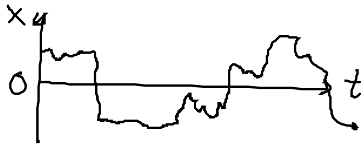
$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} h(r)\Big|_{T_c} &\sim \frac{1}{r^{1+\eta}} \\ S(k)\Big|_{T_c} &\sim \frac{1}{k^{2-\eta}} \end{aligned} \quad \text{mit } \eta = 0.04} \quad (6.75)$$

7. Theorie der linearen Antwort & Fluktuations-Dissipationstheorem

- Lit.: 1. David Chandler, Introduction to Modern Statistical Mechanics
  2. Hansen & McDonald
  3. Orginal Lit.: R. Kubo, J. Phys. Soc. Jap. 12, 570 (1957)

- Motivation:

Dynamik eines Systems <u>nahe</u> am thermischen GG Antwort ~ einwirkender Kraft $x = \chi F$	$\longleftrightarrow$	Eigenschaft des Systems <u>im</u> thermischen GG $\langle x(0)\, x(t) \rangle$ ... Zeitkorrelationsfkt



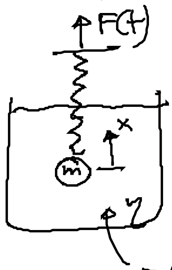
$\langle \ldots \rangle$ über viele Realisierungen von $x(t)$ im thermischen GG

NB: Ergodenhypothese

$$\langle x(0)\, x(t) \rangle = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} x(t')\, x(t'+t)\, dt'$$

- vereinfachte Version der Ableitung der Theorie der L. A.

7.1 Modellsystem harmonischer Oszillator

- 

viskose Flüssigkeit (Wärmebad)

Newtonsche Grundgleichung:

$$m\ddot{x} + \alpha \dot{x} + m\omega_0^2 x = F(t) \quad (7.1)$$

$\alpha = 6\pi\eta a$ ... Stokessche Reibungskoeff.

a ... Radius der Kugel

ω_0 ... Eigenfrequenz

- Behandlung im Komplexen: $x \in \mathbb{C}$
- Lösung von (7.1) für harmonische Kraft:

$$\left.\begin{aligned} F(t) &= F(\omega)\, e^{-i\omega t} \\ \text{Lsg. Ansatz: } x(t) &= x(\omega)\, e^{-i\omega t} \end{aligned}\right\} \longrightarrow (7.1) \quad \text{mit } \frac{\alpha}{m} = 2\gamma$$

$$\longrightarrow \quad m(-\omega^2 - 2\gamma i\omega + \omega_0^2)\, x(\omega) = F(\omega)$$

$$\boxed{\begin{aligned} x(\omega) &= \chi(\omega)\, F(\omega) \\ \text{mit } \chi(\omega) &= \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma)} \\ &= \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \end{aligned}} \qquad (7.2)$$

... dynamische Suszeptibilität
Antwortfunktion

NB: $[Fx] = $ Energie

- Greensche Funktion:

$$\left.\begin{aligned} \text{bel. Kraft: } \quad F(t) &= \int \frac{d\omega}{2\pi} F(\omega)\, e^{-i\omega t} \\ \text{Auslenkg: } \quad x(t) &= \int \frac{d\omega}{2\pi} x(\omega)\, e^{-i\omega t} \end{aligned}\right\} \begin{aligned} &\text{Fouriertrafo} \\ &\text{(FT)} \end{aligned}$$

$$(7.2) \xrightarrow[\text{der FT}]{\text{Faltungssatz}} \boxed{x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t-t')\, F(t')\, dt'} \qquad (7.3)$$

$$\text{mit } \chi(\tau) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \chi(\omega)\, e^{-i\omega\tau}$$

... Greensche Funktion von (7.1)

<u>Bem.</u>: (i) $\chi(\tau)$ ist Lsg. von (7.1) für $F(t') = \delta(t')$
(ii) Kausalität: $\chi(\tau) = 0$ für $\tau < 0$