

6.7 Theorie der kritischen Opaleszenz

Systeme:

(1) ein Komponentige Systeme:

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

Phasendiagramme: s. Folie

Flüssig-Gas-Koexistenz: mittlere Dichte:

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

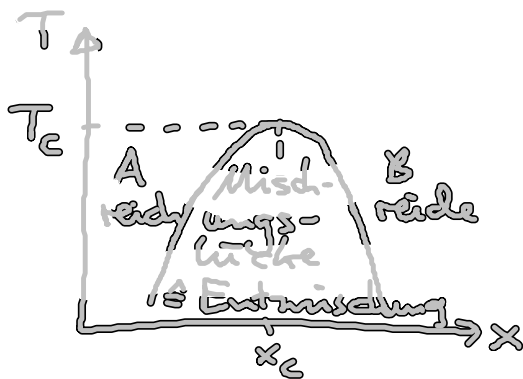
Dichte Gas- Flüssigkeitsphase

x... Dichtanteil Gas

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

(2) binäre Mischung aus Flüssigkeiten A und B

z.B. Hexan-Methanol-Gemisch



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

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

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

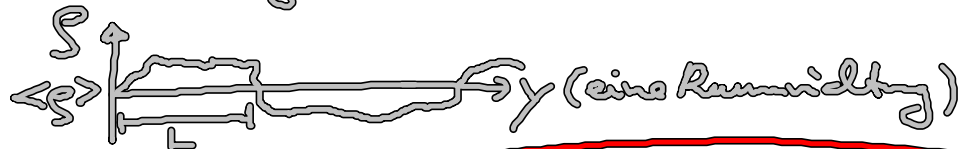
$T = T_c$
 $x = x_c$ } kritische Punkt

• Bedeutung des krit. Punktes (vgl. Kap. 6.3):

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

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

≙ starke Dichte fluktuationen!



$$(2) S(k \rightarrow 0) \stackrel{(6.46)}{=} 1 + \langle \rho \rangle \int d^3 r h(r) \stackrel{(6.51)}{=} \frac{1}{1 - \langle \rho \rangle c(k \rightarrow 0)} \stackrel{(6.57)}{=} \langle \rho \rangle k_B T \chi_T \rightarrow \infty \text{ für } T \rightarrow T_c$$

Interpretation:

Ausdehnung L von Gebieten mit $\rho \neq \langle \rho \rangle$

$\rightarrow \infty$ für $T \rightarrow T_c$

≙ weitreichende Korrelationen in $h(r)$

bzw. zwischen Teilchen

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

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

≙ kritische Opaleszenz

$$(3) (6.67) \rightarrow c(k \rightarrow 0) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 c(r) \rightarrow \frac{1}{\langle \rho \rangle} \text{ für } T \rightarrow T_c$$

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

• Strukturfaktor $S(k)$ nahe T_c :

(i) Berechne zuerst $c(k)$: $\leftarrow kr \cos r$

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

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

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

$$\begin{aligned} \rightarrow \rho c(k) &= c_0 - c_2 k^2 + O(k^4) \\ \text{mit } c_0 &= \rho c(k=0) = 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 c(r) \\ &\stackrel{(6.68)}{\rightarrow} 1 \text{ f\u00fcr } T \rightarrow T_c \\ c_2 &= \frac{2\pi}{3} \rho \int_0^\infty dr r^4 c(r) \end{aligned} \quad (6.69)$$

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

[gilt, falls $v(r) < 0$ gen\u00fcgend weitreichend ist,
dann $c(r) \approx -\beta v(r)$ f\u00fcr $r \rightarrow \infty$]

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

$$\begin{aligned} \rightarrow S(k) &\approx \frac{1}{c_2} \frac{1}{\xi^{-2} + k^2} \\ \text{mit } \xi(T) &= \left(\frac{c_2}{1 - c_0} \right)^{1/2} \\ &= [c_2 S(k=0)]^{1/2} = \left(c_2 \frac{\chi_T}{\chi_T^id} \right)^{1/2} \\ &\dots \text{ Korrelationsl\u00e4nge} \end{aligned} \quad (6.70)$$

... Ornstein-Zernike-Form von $S(k)$
nahe T_c f\u00fcr kleine k (≈ 1914)
[universelle Eigenschaft!]

• Bemerkungen:

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

$$\rightarrow \xi(T) \sim (T-T_c)^{-\beta/2} \quad (6.71)$$

β ... kritischer Exponent

hier: Universalitätsklasse des Flüssig-Gas-Phasenübergangs

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

Experiment & Renormierungsgruppen-Theorie für kritische Phänomene: $\beta=1,24$

(2) Deutung von ξ :

$$h(r) \stackrel{(6.71)}{=} \frac{1}{\xi} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} [S(k)-1]$$

$$\stackrel{\text{o.B.}}{\rightarrow} h(r) \stackrel{(6.70)}{=} \frac{1}{4\pi r \xi} \frac{e^{-r/\xi}}{r} - \left[\frac{1}{\xi} S(k) \right] \quad (6.72)$$

... Yukawa-Form der Korrelationen mit Reichweite ξ

(3) bei $T=T_c$:

$$\xi = \infty \rightarrow h(r) \Big|_{T_c} \sim \frac{1}{r} \quad \text{bzw.} \quad S(k) \Big|_{T_c} \sim k^{-2} \quad (6.73)$$

... algebraischer Abfall

= weitreichende Korrelationen!

• Messung von $S(k)$:

für Streuintensität $I(k)$ gilt:

$$\frac{1}{I(k)} \stackrel{(6.49)}{\sim} \frac{1}{S(k)} = c_2 (\xi^{-2} + k^2) \quad (6.74)$$

bestätigt durch Experiment! Bsp. Argon
[s. Folie]

- sehr nahe T_c und sehr kleine k :

Abweichungen von (6.74) im Experiment

Renormierungsgruppen-Theorie:

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

6.8 Monte-Carlo-Simulation

- Lit.:
 1. Plischke & Bergersen
 2. Hansen & McDonald
 3. K. Binder & D.W. Heermann, Monte-Carlo-Simulation
in Statistical Physics (Springer)
 - (4. Wikipedia)
- nur Grundidee!