

## 6. Korrelationsfunktionen

- 1 6.1 Einleitung
- 2 6.2 Korrelationsfunktionen, Strukturfaktor
- 3 6.3 Ornstein-Zernike Korrelationsfunktion

# 6.1 Einleitung

Bisher führten

- Molekularfeldnäherung
- Landau-Theorie
- Ginzburg-Landau-Theorie

zu falschen kritischen Exponenten

**Grund dieses Mangels:** Vernachlässigung der Korrelationen in all diesen Konzepten

**daher:**

eine genauere Untersuchung und Betrachtung von Korrelationen in der Nähe des kritischen Punktes ist unbedingt notwendig

**erster Schritt:**

Einführung des Konzepts von Korrelationsfunktionen und Streufunktionen

**Streuexperimente** (mit Licht, Röntgen, Neutronen, etc.) vermögen einen tieferen Einblick in kritische Phänomene zu geben

Streuintensität  $I(\Theta)$  liefert Informationen über Fluktuationen im Medium

$$I(\Theta) = I(q) \quad \text{mit} \quad q = 2q_0 \sin \Theta/2$$

- **räumlich inhomogene Systeme (Dichtefluktuationen)**: Fluktuationen werden durch die **Einteilchendichte**  $\rho(\mathbf{r})$  beschrieben; Gebiete verschiedener lokaler Dichten entsprechen Gebieten mit verschiedenen (lokalen) Brechungsindizes  $\rightarrow$  kritische Opaleszenz
- **magnetisch inhomogene Systeme**: Spinfluktuationen (kritischer Punkt: z.B. Curie-Punkt)

nähert man sich dem kritischen Punkt ( $T \sim T_c$ ), so wird die Streuintensität  $I(\Theta)$  sehr groß; ihre Divergenz wird aber nie erreicht

## 6.2 Korrelationsfunktionen, Strukturfaktor

- **magnetisches System:**

sei  $m(\mathbf{r})$  die lokale Magnetisierung, dann läßt sich die Korrelationsfunktion  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  definieren

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle [m(\mathbf{r}) - \langle m(\mathbf{r}) \rangle] [m(\mathbf{r}') - \langle m(\mathbf{r}') \rangle] \rangle$$

- **Flüssigkeit:**

in obiger Relation wird  $m(\mathbf{r})$  durch  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  ersetzt

ist das System räumlich homogen, dann gilt

$$\begin{aligned} \langle m(\mathbf{r}') \rangle &= \langle m(\mathbf{r}) \rangle = m = \frac{M}{N} \\ \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle &= \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle = \rho = \frac{N}{V} \end{aligned}$$

somit ist

$$G(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \rangle - m^2 \quad \text{bzw.} \quad G(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle - \rho^2$$

mit

$$\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0$$

d.h. die Spins (Teilchen) sind **unkorreliert**

es gilt: (ohne Beweis; dies läßt sich mit Hilfe des großkanonischen Ensembles beweisen)

$$\int d\mathbf{r} G(r) = \rho^2 k_B T \kappa_T \quad \text{Fluktuationstheorem}$$

da

$$\kappa_T \sim T^{-\gamma}$$

also  $\kappa_T$  bei  $T_c$  divergiert, "passiert" bei  $T_c$  etwas mit  $G(r)$

**Streuintensität  $I(\theta)$**

$$I(\Theta) = I(\mathbf{q}) = \langle \left| \sum_{i=1}^N a_j(\mathbf{q}) \right|^2 \rangle$$

$a_j(\mathbf{q})$  ist die Streuamplitude des Teilchens mit Index  $j$ , wobei

$$a_j(\mathbf{q}) = a_1(\mathbf{q}) \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1)]$$

man erhält somit für die normierte Streuintensität

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_0(\mathbf{q})} = \dots = \frac{1}{\rho} \int d\mathbf{r} \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}] G(\mathbf{r}) + \frac{V^2}{N} \rho^2 \delta(\mathbf{q}) \equiv \frac{1}{\rho} S(\mathbf{q})$$

$S(\mathbf{q})$  heißt der (statische) **Strukturfaktor**;  $I_0(\mathbf{q}) = N \sum_i a_1^2$  entspricht der Streuintensität wenn keine Streuung vorhanden wäre

offensichtlich gilt

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = S(0) = \rho^2 k_B T \kappa_T$$

d.h. auch der Grenzwert des Strukturfaktors bei kleinen Wellenvektoren bzw. kleinen Winkeln ("Kleinwinkelstreuung") divergiert bei Annäherung an den kritischen Punkt

## 6.3 Ornstein-Zernike Korrelationsfunktion

Ornstein und Zernike (ca. 1914) gelang erstmals eine Erklärung der kritischen Opaleszenz

Einführung von Korrelationsfunktionen

- **totale Korrelationsfunktion**

anstelle der Korrelationsfunktion  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  wird die **totale Korrelationsfunktion**  $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  über folgende Relation eingeführt

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle - \rho^2 = \langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})\delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') \rangle - \rho^2 = \dots = \rho\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho^2\tilde{\Gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

somit gilt (wobei die Tilde die Fourier-Transformation bezeichnet)

$$\frac{1}{\rho}S(q) = 1 + \rho\tilde{\Gamma}(q)$$

soferne das Medium homogen und isotrop ist

- Ornstein-Zernike (direkte) Korrelationsfunktion

über  $\Gamma(r)$  wird die Ornstein-Zernike Korrelationsfunktion  $c(r)$  [bzw.  $\tilde{c}(q)$ ] definiert:

$$\Gamma(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \rho \int d\mathbf{r}'' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) \Gamma(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|)$$

bzw.

$$\tilde{\Gamma}(q) = \tilde{c}(q) + \rho \tilde{c}(q) \tilde{\Gamma}(q)$$

Intepretation:

die **totale Korrelation** für zwei Teilchen positioniert an den Stellen  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$  ist die Summe aus der **direkten Korrelation** dieser Teilchen und der **indirekten Korrelation** dieser Teilchen, die über die anderen Teilchen des Systems realisiert wird

aus diesen Gleichungen ergeben sich folgende Relationen

$$\tilde{\Gamma}(q) = \tilde{c}(q) \left[ 1 + \rho \tilde{\Gamma}(q) \right] \quad \tilde{c}(q) = \frac{\tilde{\Gamma}(q)}{1 + \rho \tilde{\Gamma}(q)}$$

somit gelten die Relationen

$$S(q) = \rho \frac{1}{1 - \rho \tilde{c}(q)} \quad 1 - \rho \tilde{c}(q) = \frac{1}{1 + \rho \tilde{\Gamma}(q)}$$



## Ornstein-Zernike Näherung

basierend auf der direkten Korrelationsfunktion wird  $\check{c}(q)$  in eine Taylor-Reihe für **kleine  $q$ -Werte** entwickelt:

$$\check{c}(q) = \check{c}_0 + \check{c}_2 q^2 + \dots$$

wobei

$$\begin{aligned}\check{c}_0 &= \check{c}(q=0) = \int dr c(r) \propto \int dr r^2 c(r) \\ \check{c}_2 &= \frac{1}{2!} \left[ \frac{\partial^2}{\partial q^2} \check{c}(q) \right]_{q=0} = \dots \propto \int dr r^{2+2} c(r)\end{aligned}$$

unter Vernachlässigung der Terme vierter Ordnung (und höher), erhält man für den folgende Relation für den statischen Strukturfaktor

$$\begin{aligned}\frac{\rho}{S(q)} = 1 - \rho \check{c}(q) &\sim 1 - \rho \check{c}_0 - \rho \check{c}_2 q^2 + \dots \\ &\sim \underbrace{(-\rho \check{c}_2)}_{R^2} \left[ \underbrace{\frac{1 - \rho \check{c}_0}{(-\rho \check{c}_2)}}_{\kappa_1^2} + q^2 \right] \\ &\sim R^2 (\kappa_1^2 + q^2)\end{aligned}$$

Grenzwert  $q \rightarrow 0$ :

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\rho}{S(q)} = \frac{\rho}{\rho^2 k_B T \kappa_T} = 1 - \rho \tilde{c}_0 = R^2 \kappa_1^2$$

da offensichtlich  $\kappa_1^2 \propto \kappa_T^{-1}$ , gilt somit im Grenzwert  $T \rightarrow T_c$

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \kappa_1^2 = \lim_{T \rightarrow T_c} \kappa_T^{-1} \sim \tau^{+\gamma}$$

Ornstein-Zernike Plot:

inverser Strukturfaktor (also inverse Streuintensität) vs.  $q^2$  (sollte linear sein)

dabei ist  $\kappa_1^2$  der Abschnitt auf der Ordinate; man kann somit aus  $\kappa_1^2$  auf den kritischen Exponenten  $\gamma$  schließen

Korrelationsfunktion in der Ornstein-Zernike Näherung

- $d = 3$

aus

$$\frac{\rho}{S(q)} = R(\kappa_1^2 + q^2)$$

erhält man für (über die definierenden Gleichungen der Korrelationsfunktionen)

$$G(r) = \frac{1}{R^2} \frac{\exp[-\kappa_1 r]}{r}$$

$G(r)$  ist also für festes  $T$  eine in  $r$  exponentiell abfallende Funktion

dieser Ausdruck legt folgende Relation zwischen der **Korrelationslänge**  $\xi$  und  $\kappa_1$  nahe

$$\xi = \kappa_1^{-1}$$

wegen

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \kappa_1 = \lim_{T \rightarrow T_c} \xi^{-1} = 0$$

kann man – unter Einführung eines neuen **kritischen Exponenten**  $\nu$  – den folgenden, in der Nähe des kritischen Punktes gültigen Ansatz, machen

$$\xi \sim \tau^{-\nu}$$

in der Ornstein-Zernike Näherung gilt somit

$$\nu = \frac{\gamma}{2}$$

- $d$  beliebig

$$\begin{aligned} G(r) &\sim \int d\mathbf{q} \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}] S(q) \quad q \in \mathbb{R}^d \\ &\sim \int dq q^{d-1} S(q) \frac{1}{(qr)^{d/2-1}} J_{d/2-1}(qr) \end{aligned}$$

wobei

$$d\mathbf{q} = \left[ q^{d-1} dq \right] \left[ (\sin \theta)^{d-2} d\theta d\Omega_{d-1} \right]$$

die  $J_{d/2-1}(x)$  sind die **Bessel-Funktionen erster Art**, mit  $J_{3/2-1}(x) = \frac{\sin(x)}{x}$

es werden nun zwei Grenzwerte betrachtet:

- $T(> T_c)$  fest (also  $\kappa_1$  fest), aber  $r \rightarrow \infty$

$$G(r) \sim \frac{\exp[-\kappa_1 r]}{r^{\frac{d-1}{2}}} \left\{ 1 + \mathcal{O} \left( \frac{d-3}{\kappa_1 r} \right) \right\}$$

- $T \rightarrow T_c$  (also  $\kappa_1 \rightarrow 0$ ), aber  $r$  fest

$$G(r) \sim \begin{cases} \ln r \exp[-\kappa_1 r] \left\{ 1 + \mathcal{O} \left( \frac{1}{\ln \kappa_1 r} \right) \right\} & d = 2 \\ \frac{1}{r} \exp[-\kappa_1 r] & d = 3 \\ \frac{1}{r^{d-2}} \exp[-\kappa_1 r] \left\{ 1 + \mathcal{O}(\kappa_1 r) \right\} & d > 3 \end{cases}$$

sei weiters  $r$  groß, dann gilt

$$G(r)|_{T \simeq T_c} \sim \begin{cases} \ln r & d = 2 \\ \frac{1}{r^{d-2}} & d \geq 3 \end{cases}$$

für  $d = 2$  widerspricht das Verhalten von  $G(r)$  der analytischen (exakten) Lösung Onsagers für das Ising-Modell, wo

$$G(r)|_{T \simeq T_c} \sim r^{-1/4}$$

um diese Diskrepanz zu beheben, führt Fisher *ad hoc* folgenden Ausdruck für den statischen Strukturfaktor im Rahmen der Ornstein-Zernike Näherung ein

$$S(q) \sim \frac{R^{-2}}{\kappa_1^2 + q^{2-\eta}} \quad \text{für } T \rightarrow T_c$$

unter Einführung eines (neuen) kritischen Exponenten  $\eta$  für die daraus resultierende Korrelationsfunktion  $G(r)$  gilt dann

$$G(r)|_{T \simeq T_c; r \text{ gross}} \sim \frac{1}{r^{d-2-\eta}} \quad \text{für alle } d$$