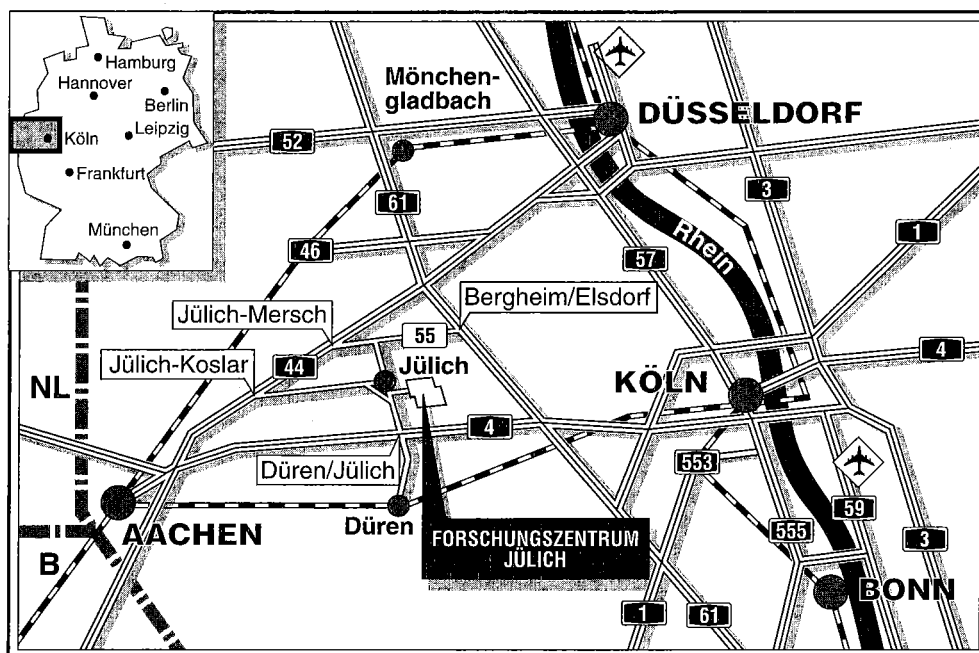


Institut für Festkörperforschung

**Perkolutionsmodelle für Sol-Gel-
Übergänge an Oberflächen**

Martin Abel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3193

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-3193

D38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Perkulationsmodelle für Sol-Gel- Übergänge an Oberflächen

Martin Abel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Gelation	1
1.2	Perkolation	4
1.3	Modellierung	5
1.4	Überblick über die Arbeit	6
2	Einführung in die Perkolationstheorie	9
2.1	Verteilung der Perkolationscluster und die mittlere Clustergröße	11
2.2	Perkolationswahrscheinlichkeit und Ordnungsparameter	15
2.3	Kritisches Verhalten im Volumen	16
2.4	Systeme mit Oberfläche: Tiefenprofile	19
2.5	Kritisches Verhalten des halibunendlichen Systems	22
2.5.1	Unperkolierte Phase, Oberflächenphase und Bulkphase	23
2.5.2	Der Oberflächenübergang	25
2.5.3	Der gewöhnliche Übergang	25
2.5.4	Der außergewöhnliche Übergang	26
2.5.5	Der spezielle Übergang	26
2.6	Zusammenhang mit dem q -Potts-Modell	27
2.6.1	Das q -Potts-Modell	27
2.6.2	Der Perkolationslimes $q \rightarrow 1$ des Potts-Modells	29
3	Mean-Field-Theorie der Perkolation	33
3.1	Die Mean-Field-Theorie des Potts-Modells	34
3.2	Die Mean-Field-Theorie der Perkolation	37
3.3	Die Mean-Field-Perkolation des homogenen Bulksystems	39

3.4	Das halbunendliche System	42
3.5	Lösungsstrukturen der Selbstkonsistenzgleichung	44
3.6	Das Phasendiagramm	47
3.7	Die Profile des Ordnungsparameters	50
3.8	Die mittlere Clustergröße	52
3.9	Numerische Iteration der Selbstkonsistenzgleichungen	61
3.10	Die iterierten Profile des Ordnungsparameters	67
3.11	Die iterierte mittlere Clustergröße	70
3.12	Langreichweitige Oberflächenstörungen	77
3.13	Klassifikation ortsabhängiger Kopplungen	78
3.14	Mean-Field-Klassifikation ortsabhängiger Kopplungen	79
3.15	Cross-over für $K_B \lesssim K_{B,C}$	82
3.16	Numerische Iteration ortsabhängiger Kopplungskonstanten	84
4	Computersimulation der Perkolation	87
4.1	Numerische Methoden	88
4.1.1	Hoshen-Kopelmans-Methode	88
4.1.2	Leath-Methode	89
4.1.3	Ziff-Methode	89
4.2	Der RMKR-Algorithmus	90
4.3	Das Bulksystem	94
4.4	Das halbunendliche System	101
4.5	Ordnungsparameterprofile und Phasendiagramm	103
4.5.1	Ergebnisse in zwei Dimensionen	103
4.5.2	Ergebnisse in drei Dimensionen	105
4.6	Die mittlere Clustergröße	109
4.7	Die Clusterverteilung	114
4.8	Klassifikation langreichweitiger Oberflächenstörungen	121
4.9	Simulation langreichweitiger Störungen	124
5	Korrelierte Perkolation	129
5.1	Degression realer Systeme zum Gittermodell der Perkolation	130
5.2	Korrelierte-Site-korrelierte-Bond-Perkolation	133

5.3	Korrelierte Perkolation	137
5.4	Computersimulationen in Benetzungsschichten	143
6	Zusammenfassung	153
6.1	Oberflächensysteme	153
6.2	Klassifikation ortsabhängiger Besetzungskonzentrationen	155
6.3	Korrelierte Perkolation	156
A	Programme	159
	Literaturverzeichnis	165

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Gelation

Der Begriff *Gelation* bezeichnet den Phasenübergang einer Substanz von einem Aggregatzustand, bestehend aus einer Ansammlung von Moleküllkonglomeraten endlicher Masse (*Sol*), in einen Aggregatzustand mit (mindestens) einem Makromolekül „unendlicher“ Masse (*Gel*). Der Prozeß der Gelation ist folglich mit der Formation eines die gesamte Probe durchsetzenden Netzwerkes verknüpft [E.6, E.7]. Im Gegensatz zu den üblichen Phasenübergängen, wie z.B. dem Flüssig-Gas-Übergang des Wassers, ist der Sol-Gel-Übergang nicht mit einer Phasentrennung verbunden. Das Sol befindet sich innerhalb des Gels [I]. Abhängig von der Bindungsstruktur zwischen den Molekülen des Netzwerkes unterscheidet man reversible und irreversible Gele:

In reversiblen Gelen entstehen bzw. brechen die Bindungen entsprechend dem thermischen Gleichgewicht des umgebenden Wärmebades. Die Struktur der Phasendiagramme solcher Systeme ist in Abbildung (1.1) exemplarisch für ein Gelatin-Wasser-Methanol-Gemisch dargestellt [I.27]. Sie zeigen jeweils eine durch die Divergenz der Viskosität festgelegten Sol-Gel-Übergang sowie eine Spinodale, deren Lokation durch divergierende Konzentrationsfluktuationen definiert ist. Bei 50% Methanolanteil liegt die maximale spinodale Temperatur, die dem kritischen Punkt entspricht, oberhalb der Gelationslinie. Die Probe ist an diesem Punkt ein Sol. Mit fallender Methanolkonzentration sinkt auch die kritische Temperatur, bis schließlich bei einer Methanolkonzentration von ca. 30% die Gelationslinie gerade im kritischen Punkt endet. Unterhalb dieser Marge ist die Probe am kritischen Punkt ein Gel. Ähnliche Resultate lassen sich auch mit verwandten Gelatin-Wasser-Alkohol-

Mischungen erzielen. Allen diesen Experimenten ist die Existenz einer maximalen Temperatur gemeinsam, oberhalb derer keine Gelation möglich ist.

Irreversible Gele zeichnen sich durch permanente Bindungen aus, deren Verteilung für eine bestimmte „quenching“-Temperatur charakteristisch ist. Die für diese Temperatur typische Verteilung der Moleküle auf Multimere — evtl. einschließlich eines unendlichen Netzwerkes — bleibt gegenüber nachfolgenden Temperaturvariationen resistent, was i.a. zum sogenannten Gelkollaps führt. Experimentell läßt sich dieser Kollaps z.B. an verschiedenen Acrylamid-Wasser-Aceton-Gemischen beobachten. Abhängig vom Grad der Hydratation beobachtet man in Abbildung (1.2) einen stetigen bzw. unstetigen Kollaps des Gels [I.26]. In jedem Fall ist der Übergang jedoch umkehrbar. Bei Übergängen erster Ordnung führt somit eine „infinitesimale“ Änderung der Lösungsmittelkonsistenz bzw. der Temperatur zu einer endlichen Variation des Gelvolumens. Unter günstigen Bedingungen kann das Gel so abrupt auf $V_{nach} = 1/500 V_{vor}$ seines ursprünglichen Volumens V_{vor} zusammenfallen.

Die Unterscheidung zwischen reversiblen und irreversiblen Gelen ist experimen-

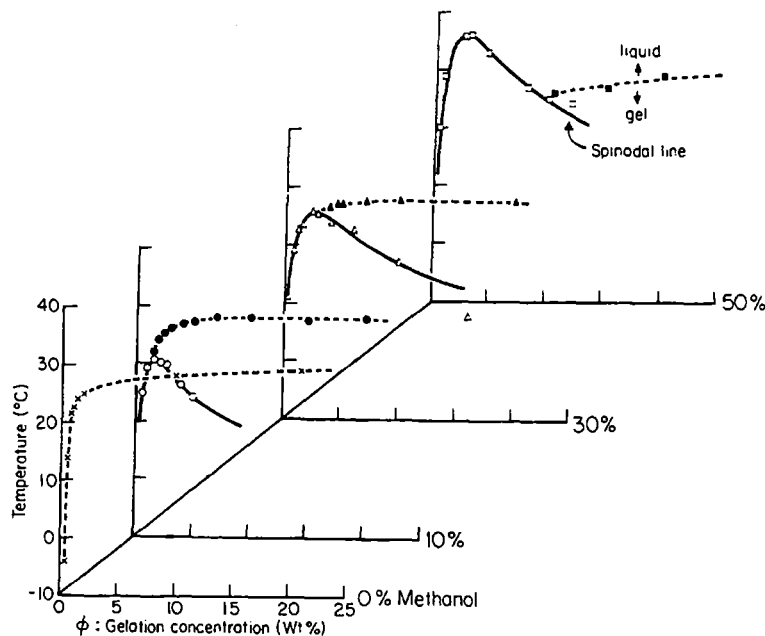


Abbildung 1.1: Sol-Gel-Übergang (●) und spinodale Temperatur (○) von Gelatin-Wasser-Methanol-Gemischen als Funktion der Gelatinkonzentration [I.27].

tell von prinzipieller Relevanz, denn während sich reversible Gele ausschließlich „in situ“, d.h. im Gleichgewicht mit ihrem Reaktionsbad, ausmessen lassen, haben irreversible Gele oder solche, die durch Einfrieren bzw. chemische Inaktivierung der Reaktionsgruppen künstlich „irreversibel“ gehalten werden („quenched gels“), den Vorzug, ungeändert aus ihrer Lösung extrahierbar und separat vermeßbar zu sein. Da in den Löchern des Gels noch endliche Cluster eingeschlossen sind, ist diese Separation nicht immer einfach, doch kann dann z.B. der Gelanteil durch Wiegen recht einfach bestimmt werden. Weiterhin liefern Lichtstreuexperimente [I.6, I.11, I.30] Aufschlüsse über die mittlere Clustergröße und die Korrelationslänge des Systems, Rotationsrelaxationsmessungen an in das Gel eingebetteten ferromagnetischen Teilchen [I.7] erlauben Rückschlüsse auf die Viskosität, und Rheometerexperimente [I.1]

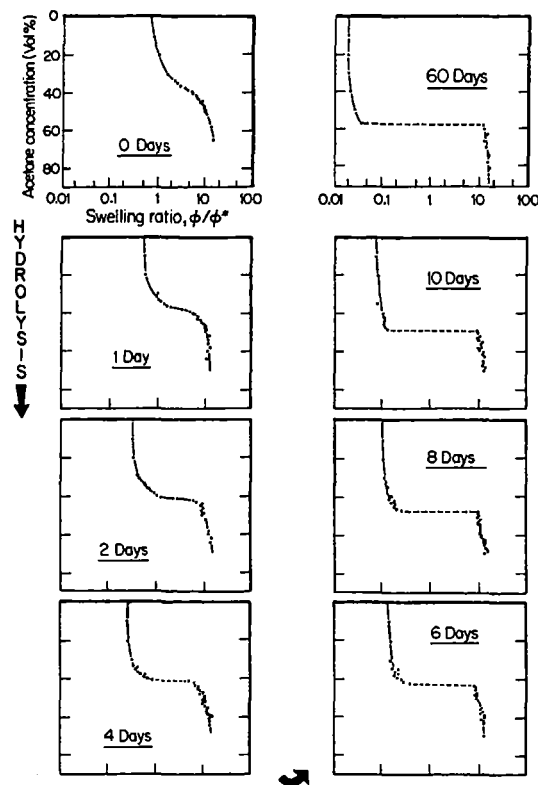


Abbildung 1.2: Abhängigkeit der Acetonkonzentration vom Volumenbruch $\phi/\phi^* = V_{vor}/V_{nach}$ bei zunehmender Hydratation des Gelnetzwerkes. Alle Kurven beziehen sich auf Gele in 0.4 Vol% TEMED-Lösung. Nur dem rechten, oberen Plot liegt eine 4.0 Vol% TEMED-Lösung zugrunde. Die Tagesangaben indizieren die Hydrationszeiten [I.26].

liefern Aussagen über den Schermodul.

Die ersten Ansätze zur theoretischen Untersuchung solcher Systeme basieren auf „klassischen“ Theorien, die sich schon bald als nicht kongruent zu den experimentellen Daten, speziell zu gemessenen kritischen Exponenten, erweisen. Überlegungen, welche den Gelationsprozeß auf ein Perkulationsproblem abbilden [E.27], stellen bis heute eine den experimentellen Messungen adäquate Beschreibung der physikalischen Situation dar.

1.2 Perkolation

Ein Perkulationsmodell befaßt sich mit einem Ensemble von Objekten im Raum, die jeweils paarweise aneinander gebunden sein können. Die Frage, ob zwei Objekte verbunden sind, wird durch einen probabilistischen Algorithmus beantwortet, dessen Details vom Umfeld, in dem das Modell eingesetzt wird, abhängen. Prinzipiell unterscheidet man zwei fundamentale Mechanismen: Bei der *Bond*-Perkolation nehmen die Objekte raumfeste Positionen ein, und die Verbindungen (Links) zwischen ihnen werden zufällig gesetzt, während bei der *Site*-Perkolation die Objekte zufällig verteilt und die Links abhängig von den Objektpositionen gesetzt werden. Dabei ist der Terminus „zufällig“ im mathematischen Sinne zu verstehen, d.h. jede Konfiguration tritt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf. Die Objekte selbst verteilen sich also nicht notwendigerweise unabhängig voneinander im Raum, sondern ihre Positionen können auch korreliert sein.

Zwei Objekte i und j der Verteilung heißen durch einen Pfad miteinander verbunden, wenn es (mindestens) eine Folge von Objekten gibt, die bei i startet, bei j endet und deren Elemente paarweise miteinander verbunden sind. Die Wahrscheinlichkeit, einen solchen Pfad zu finden, ist durch die Paarverbindungsfunktion $C_{ij}(p)$ gegeben. Sie hängt, außer von den Positionen i und j , noch von anderen Parametern des Modells ab, wie z.B. der Besetzungskonzentration. Darauf aufbauend können die Objekte in *Cluster* partitioniert werden, so daß Paare von Objekten des selben Clusters miteinander verbunden sind, während es keine Verbindung zwischen Objekten in unterschiedlichen Clustern gibt. Die Clustergröße wächst also mit der Anzahl der Links. Diese Variation der Clustergröße s als Funktion der Systemparameter, und damit einhergehend die mittlere Anzahl der Cluster gegebener Größe s pro Objekt des Ensembles, $n_s(p)$, sind in der Perkolationstheorie von grundlegendem Interesse.

Die meisten Systeme, auf welche Perkolationstheorien angewendet werden, beinhalten so viele Objekte, daß Randeinflüsse ignoriert werden können. Stattdessen betrachtet man sie im thermodynamischen Limes mit unendlicher Anzahl von Objekten in einem unbeschränkten Volumen. In solchen unendlichen Systemen entwickelt sich oberhalb einer kritischen Link-Wahrscheinlichkeit p_C (mindestens) ein unendlicher Cluster, der den gesamten Raum durchdringt. Das System befindet sich in einem perkolierten Zustand. Es zeigt sich, daß der Übergang von einem unperkolierten in einen perkolierten Zustand einem Phasenübergang gleichkommt. Als Ordnungsparameter fungiert die Perkulationswahrscheinlichkeit $P_i(p)$, die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ist, das Objekt an der Position i in einem unendlichen Cluster vorzufinden. Er bleibt identisch null in der unperkolierten Phase und erreicht positive Werte bis maximal eins in der perkolierten Phase. Die Phasengrenze ist i.a. durch eine Hyperfläche im Parameterraum des betrachteten Systems beschreibbar.

Obwohl diesem Perkulationsübergang ein rein geometrisches Phänomen zugrunde liegt, in dem die Cluster klar definierte, statische Gebilde beschreiben, begründet seine formale Nähe zu kritischen Phänomenen den erfolgreichen Einsatz von Perkolationstheorien in vielen Gebieten der modernen Wissenschaft. Das Spektrum reicht von Perkulationsproblemen in porösen Materialien [I.19], Leitfähigkeitsuntersuchungen [I.18], Ordnungsverhalten verdünnter Magnete [I.4] und Absorptionsspektren optischer Fasern [I.10] über Random-Clumping-Studien [I.23], Überlastungsuntersuchungen in Telefon- und Computernetzen [I.5] sowie Vulkanisations- und Gelationsmodelle [I.8] bis hin zu zeitabhängigen Perkulationsproblemen wie Waldbrandanalysen [E.30, I.20], Studien zur Epidemieausbreitung [E.8] u.v.a.m. .

1.3 Modellierung

Ausgangspunkt für die Modellierung des Gelationsprozesses im Rahmen von Gitter-Perkulationsmodellen ist die Vorstellung, daß die vernetzbaren Monomere (Funktionalität $f \geq 3$) in einer Konzentration $p^{(site)}$ und die an der Bindungsreaktion unteiligten Lösungsmittelbausteine in einer Konzentration $1 - p^{(site)}$ die Gitterplätze (Sites) besetzen, während die auf den Gitterbindungen (Bonds) vorliegenden Katalysatoreinheiten immer dann, wenn zwei Monomere sich innerhalb eines cross-link-Querschnittes von typischerweise einer Gittereinheit aufhalten, mit einer Rate $p^{(rate)}$ ($= 1$) eine Vernetzungsreaktion katalysieren. Die räumliche Verteilung der ein-

zelenen Bausteine wird dabei durch die a priori nicht ausgeschlossenen, durch Wechselwirkungen vermittelten Korrelationen mitbestimmt. In diesem Bild gehören zwei Monomere zum gleichen Makromolekül bzw. Cluster, wenn sie direkt, oder indirekt über andere Monomere des selben Clusters, durch katalysierte Bindungen (gesetzte Bonds) verbunden sind. Ein aus s Monomeren zusammengesetztes Makromolekül wird dann als s -Cluster bezeichnet; ein einzelnes Monomer ohne Bonds zu seinen nächsten Nachbarn als 1-Cluster oder Isolani geführt. Abhängig von der Größe der Besetzungskonzentrationen befindet sich das System bei $p^{(site)} \approx 0$ oder $p^{(bond)} \approx 0$ in einem Zustand mit einer Verteilung von Clustern endlicher Größe (Sol), oder es entwickelt sich bei $p^{(site)} \approx 1$ und $p^{(bond)} \approx 1$ (mindestens) ein unendlicher Cluster (Gel), der durch das gesamte System perkoliert und ggf. in seinen Löchern noch kleinere, endliche Cluster einschließt. Im allgemeinen existiert deshalb bei mittleren Besetzungskonzentrationen entlang einer Phasenraumlinie $f(p^{(site)}, p^{(bond)}) \equiv 0$ ein scharfer Phasenübergang, an dem der perkolierende Cluster erstmals auftritt: „unterhalb“ des Überganges bildet sich ein Sol, „oberhalb“ ein Gel, und der Übergang selbst modelliert den Prozeß der Gelation.

1.4 Überblick über die Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird der Gelationsprozeß in der Nähe von Oberflächen im Rahmen halbbunendlicher Perkulationsmodelle theoretisch untersucht. Es werden Mean-Field-Approximationen der Bond-Perkolation sowie Computersimulationen zur Site-Perkolation und korrelierten Perkolation in Benetzungsschichten durchgeführt. Für ortsabhängige Besetzungskonzentrationsprofile findet man eine allgemeingültige Klassifikation in relevante, marginale und irrelevante Störungen.

Die Arbeit beginnt in Kapitel 2 mit einer Einführung in die Perkulationstheorie. Zunächst werden die wichtigsten Bulkperkulationsgrößen eingeführt und deren kritisches Verhalten am Bulkübergang analysiert. Der zweite Teil des Kapitels präsentiert die Erweiterung auf halbbunendliche Modelle, die darin vorkommenden Phasen sowie die Ortsabhängigkeiten der Oberflächenperkulationsgrößen speziell auch in der Umgebung der verschiedenen Phasengrenzen. Abschließend wird der Zusammenhang von Perkulationsproblemen mit einem speziellen Limes eines assoziierten q -Potts-Modell beschrieben.

Das 3. Kapitel behandelt die Mean-Field-Theorie der Bond-Perkolation halb-

unendlicher Modelle. Es werden analytische und iterative Lösungsmethoden eingesetzt und ihre Resultate miteinander verglichen. Im ersten Teil des Kapitels wird für Oberflächensysteme das Phasendiagramm, Lösungsstrukturen des Ordnungsparameters sowie ein darauf aufbauender limitierter Satz von Lösungsstrukturen der mittleren Clustergröße bestimmt. Der zweite Teil des Kapitels befaßt sich mit der analytischen Klassifikation ortsabhängiger Besetzungskonzentrationen auf Basis allgemeiner Mean-Field-Theorien.

Im 4. Kapitel wird die Site-Perkolation in halibunendlichen Modellen mittels Computersimulationen untersucht. Dazu wird ein speziell an die Simulation großer, dreidimensionaler Systeme angepaßter Algorithmus entwickelt, mit Hilfe dessen im ersten Teil des Kapitels die Lage des Oberflächenüberganges, Profile des Ordnungsparameters und der mittleren Clustergröße sowie die ortsabhängige Clusterverteilung bestimmt werden. Anschließend findet man im zweiten Teil des Kapitels eine den Mean-Field-Resultaten analoge Klassifikation ortsabhängiger Besetzungskonzentrationen.

Kapitel 5 zeigt für die korrelierte Perkolation die Redundanz des Perkulationsordnungsparameters auf Mean-Field-Niveau. Anhand von Computersimulationen werden Profile des Ordnungsparameters und Eigenschaften von Oberflächenclustern in Ising-korrelierten Benetzungsschichten analysiert.

Die Arbeit schließt in Kapitel 6 mit der Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse. Im Anhang sind die Grundelemente des verwendeten Simulationsprogrammes aufgelistet.

Kapitel 2

Einführung in die Perkolationstheorie

Ein Gitterperkulationsmodell befaßt sich mit den Verbindungseigenschaften der Gitterplätze (Site) i auf dem Gitter $\mathcal{G}$. Dabei unterscheidet man zwischen der Bond-Perkolation, bei der die Verbindungen (Links) zwischen benachbarten Sites des voll besetzten Gitters mit einer Wahrscheinlichkeit $p^{(bond)}$ gesetzt werden, und der Site-Perkolation, die bei $p^{(bond)} \equiv 1$ durch eine Besetzungskonzentration $p^{(site)}$ charakterisiert ist. Im folgenden werden nur unkorrelierte (random) Systeme betrachtet, d.h. jeder Bond bzw. Site wird unabhängig vom Zustand seiner nächsten Nachbarn (NN) gesetzt.

Zwei Sites i und j des Systems heißen durch einen Pfad verbunden, wenn es (mindestens) eine Folge besetzter Gittersites gibt, die bei i startet, bei j endet und deren Elemente paarweise miteinander verbunden sind. Aufbauend auf dieser Definition können die Sites in Cluster partitioniert werden, so daß Paare von Sites des selben Clusters verbunden sind, während es keine Verbindungen zwischen Sites in unterschiedlichen Clustern gibt (vergl. Abbildung (2.1)):

*„Die Perkolationstheorie beschäftigt sich mit Clustern,
d.h. mit Gruppen benachbarter, besetzter Sites.“ [E.30]*

Im ersten Kapitel werden die grundlegenden Erkenntnisse dieser Theorie vorgestellt:

Nach einem Einstieg in die Komplexität der Clusterstrukturen werden in Abschnitt 2.1 die wichtigsten Clustererwartungswerte wie z.B. Perkulationswahrschein-

lichkeit und mittlere Clustergröße definiert sowie deren Verknüpfung zur mittleren Anzahl der Cluster gegebener Größe s (s -Cluster) pro Gitterplatz dargelegt. In Abschnitt 2.2 zeigt sich, daß die Perkulationswahrscheinlichkeit die fundamentalen Attribute eines einen Phasenübergang zweiter Ordnung beschreibenden Ordnungsparameters aufweist, was darauf führt, in Abschnitt 2.3 das Verhalten der Observablen des homogenen Bulkperkolationssystems in der Nähe des kritischen Punktes auf Basis des Skaleninvarianzansatzes zu betrachten. Daraus entwickelt sich eine zweiparametrische Schar kritischer Bulkexponenten, die die algebraische Struktur der Observablen am Phasenübergang beschreibt. Die Erweiterung auf halbbunendliche Systeme mit ortsabhängigen Observablen geschieht in Abschnitt 2.4. Argumentativ findet man eine Einteilung der Ordnungsparameterprofile in vier naive Profiltypen. In Abschnitt 2.5 wird zunächst das Oberflächenphasendiagramm entwickelt, die naiven Ordnungsparameterprofile den einzelnen Phasen zugeordnet und schließlich für die Oberflächen-erwartungswerte die Exponentenrelationen an den vier Phasenübergängen skizziert. Zuletzt wird in Abschnitt 2.6 der Zusammenhang des Perkolationssystems mit einem speziellen $q \rightarrow 1$ -Limes des q -Potts-Modells etabliert.

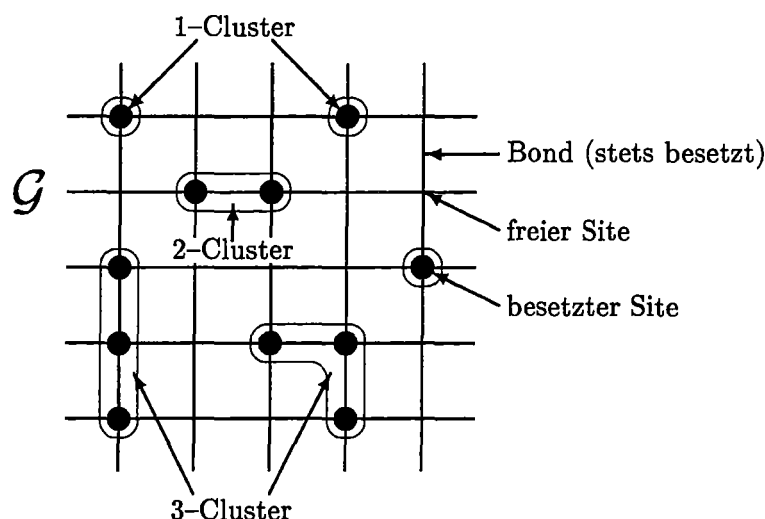


Abbildung 2.1: Definition der Site-Perkolation und ihrer Cluster am Beispiel des 2d-s.q.-Gitters.

2.1 Verteilung der Perkolationscluster und die mittlere Clustergröße

Das Prinzip des Aufbaus größerer Cluster ist in Abbildung (2.1) am Beispiel der Site-Perkolation illustriert: Es ist offensichtlich, daß bei $p \equiv p^{(site)} \approx 0$ nur wenige Sites besetzt sind, weshalb sich bevorzugt kleine, vereinzelte Cluster bilden. Umgekehrt belegt für $p \approx 1$ ein einziger, großer Cluster die Majorität der Gitterplätze. Dieser Cluster, der zwei gegenüberliegende Seiten des Systems verbindet, wird als perkolierender Cluster bezeichnet. Der Übergang zwischen beiden Situationen vollzieht sich bei der kritischen Besetzungskonzentration p_C , die im Limes unendlicher Systeme (thermodynamischer Limes) aufgrund der dann verschwindenden Randeffekte einen scharfen Übergang definiert. Die absoluten Werte von p_C reagieren sehr sensitiv bezüglich der verwendeten Gittertypen, Verknüpfungsregeln usw. Sie können in Tabelle (4.1) für die in dieser Arbeit benutzten Siteperkolationssysteme und z.B. in [E.30, E.3] für weitere Perkolationstypen nachgelesen werden.

In Abbildung (2.2) ist der Übergang von einem unperkolierten in einen perkolierten Zustand anhand typischer Clusterkonfigurationen eines 2d-s.q.-Site-Problems dokumentiert: Für $p < p_C$ findet man in (2.2a) nur endliche Cluster. Diese vereinigen sich mit wachsendem p zu immer größeren Clustern, bis schließlich bei p_C erstmals ein das gesamte System penetrierender, perkolierender Cluster entsteht (2.2b), der dann oberhalb von p_C mit p zunehmend dichter wird (2.2c). Es sind aber stets auch endliche Cluster zu entdecken, deren Struktur Ziel der folgenden Untersuchungen ist.

Da s -Cluster — speziell im Bereich großer s — mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten in verschiedenen Formen auftreten, ist zu ihrer Untersuchung zunächst eine Definition für die mittlere, lineare Ausdehnung eines solchen Objekts nötig. Als geeignete Längenskala hat sich der über alle s -Clusterkonfigurationen gemittelte Gyrationradius

$$\langle R_g^2 \rangle_s = \frac{1}{s} \sum_{i \in s} \langle |r_i - \bar{r}^*|^2 \rangle_s \quad (2.1)$$

mit dem jeweiligen Clusterschwerpunkt

$$\bar{r}^* = \frac{1}{s} \sum_{i \in s} r_i \quad (2.2)$$

bewährt. Damit ist z.B. der mittlere Abstand zweier Clustersites durch $2 \langle R_g^2 \rangle_s$ gegeben.

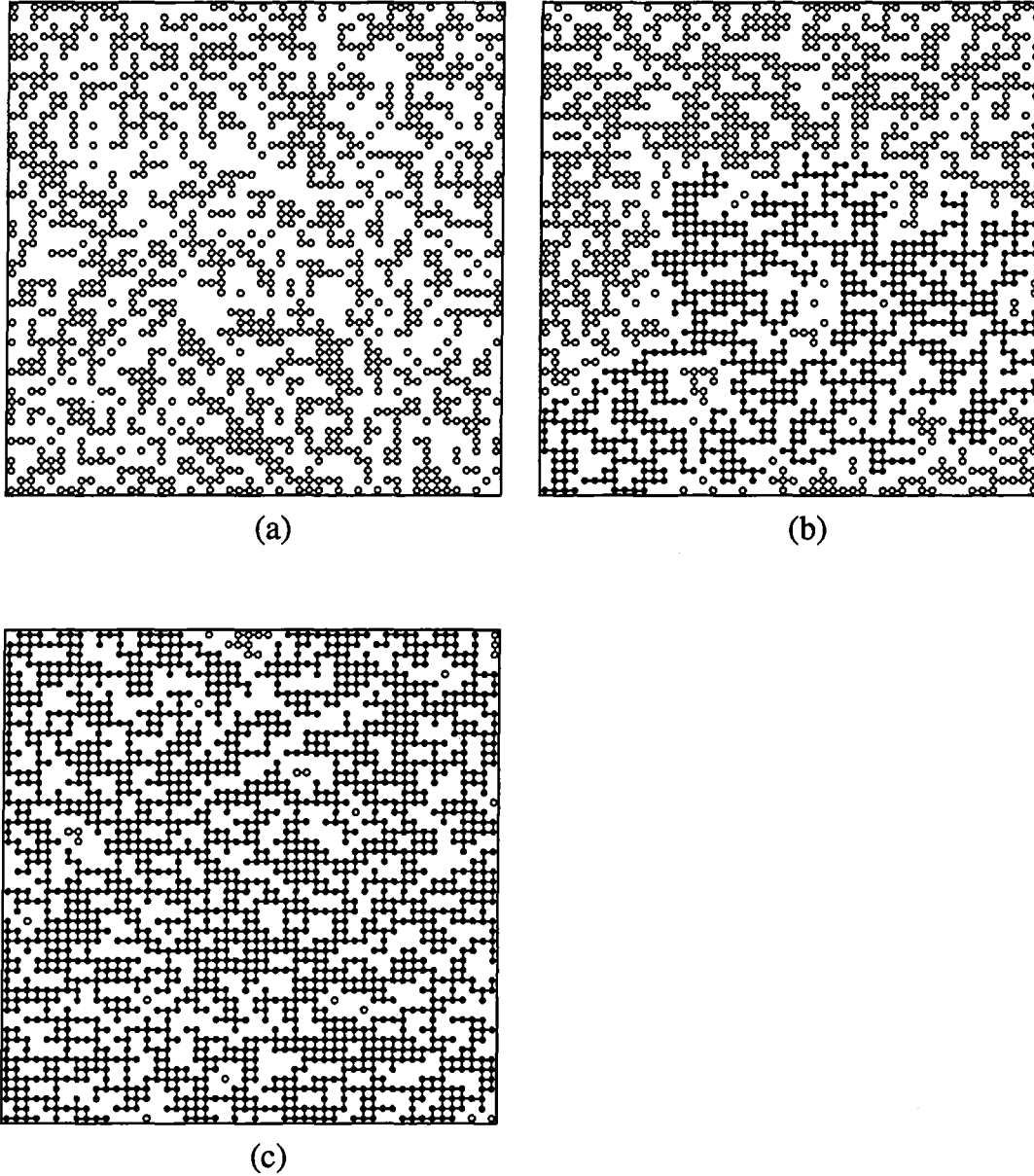


Abbildung 2.2: Typische Clusterkonfigurationen in einem 50×50 -2d-s.q.-Gitter bei den Besetzungskonzentrationen (a): $p = 0.50 < p_C$, (b): $p = 0.60 \approx p_C$ und (c): $p = 0.70 > p_C$. Gesetzte Sites sind in endlichen Clustern durch offene Kreise (○) und im perkolierenden Cluster durch gefüllte Kreise (●) markiert. Zur Verdeutlichung der zusammenhängenden Strukturen sind Sites desselben Clusters durch Bonds (–) miteinander verbunden. Freie Gitterplätze werden nicht dargestellt.

Nach Mandelbrot [J.19] offenbart sich die fraktale Struktur eines Objektes anhand des allgemeinen Skalenansatzes

$$\text{Masse} \propto \text{Länge}^{d_M}, \quad (2.3)$$

wobei d_M eine von der euklidischen Dimension d des Einbettungsraumes abweichende fraktale Dimension bezeichnet. Für große, aber endliche s -Cluster des Perkolationsproblems findet man auf Basis von $s \propto \langle R_g^2 \rangle_s^{d_M/2}$ die fraktalen Dimensionen

$$\begin{aligned} p > p_C &: d_M = d \\ p = p_C &: d_M = d_f < d \\ p < p_C &: d_M = d_f' < d_f \end{aligned} \quad ; \quad s \rightarrow \infty. \quad (2.4)$$

Man hat folglich nur im Bereich $p < p_C$ fraktale Dimensionen, die mit selbstähnlichen Clusterstrukturen mit Löchern auf allen Skalen einhergehen (vergl. Abbildung (2.2)). Diese Löcher induzieren einen zusätzlichen Anstieg der den Sites des s -Clusters benachbarten, nicht besetzten Perimetersites t , woraus für den mittleren Perimeter eines s -Clusters die asymptotische Relation

$$\langle t \rangle_s \propto \begin{cases} s & : p \leq p_C \\ s^{1-\frac{1}{d}} & : p > p_C \end{cases} \quad ; \quad s \rightarrow \infty \quad (2.5)$$

resultiert. Wegen der Proportionalität von s und t kann der Perimeter für $p \leq p_C$ nicht als Oberfläche im regulären Sinne interpretiert werden. Selbst der externe Perimeter — er schließt nur die Perimetersites ein, die durch einen Pfad unbesetzter Sites mit einem Punkt im Unendlichen verbunden sind — erfüllt nicht das Kriterium $t \propto s^{1-\frac{1}{d}}$ einer regulären Oberfläche. Folglich erwartet man Clusterstrukturen mit Einstülpungen und Verästelungen auf allen Skalen, was visuell auch in Abbildung (2.2) zu verifizieren ist.

Neben den spezifischen Clusterstrukturen ist man oft an Erwartungswerten über alle möglichen Clusterverteilungen auf dem Gitter $\mathcal{G}$ interessiert; die mittlere Anzahl der Cluster, die Perkolationswahrscheinlichkeit oder die mittlere Clustergröße, um nur die wichtigsten anzusprechen. Zu deren Berechnung erweist sich die mittlere Anzahl der s -Cluster pro Gitterplatz, $n_s(p)$, als eine fundamentale Größe:

Die Wahrscheinlichkeit, einen beliebigen Site des Gitters besetzt vorzufinden, ist durch die Besetzungskonzentration p vorgegeben. Da alle Sites unabhängig (unkorreliert) gesetzt werden, faktorisieren sich die p -Werte bei s besetzten Sites zu p^s . Eine zusammenhängende Anordnung von s Sites repräsentiert genau dann einen

s -Cluster und nicht einen Teil eines noch größeren Konglomerats, wenn alle t Perimetersites unbesetzt bleiben, was mit einer Wahrscheinlichkeit $(1-p)^t$ zu Buche schlägt. Der Konfigurationsanteil zur Gesamtwahrscheinlichkeit akkumuliert sich aus den verschiedenen Möglichkeiten, aus s Sites auf dem Gitter $\mathcal{G}$ einen s -Cluster mit t Perimetersites zu generieren. Nach Summation der Einzelanteile gelangt man zur „lattice-animals“-Darstellung [J.13]

$$n_s(p) = \sum_t g_{st} p^s (1-p)^t. \quad (2.6)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß die Gittertranslationen im Konfigurationsmittel unberücksichtigt bleiben. Ihr Beitrag zu (2.6) ergibt, unter Vernachlässigung von Randeffekten in großen Gittern $\mathcal{G}$, einen Faktor $|\mathcal{G}|$, weshalb $n_s(p)$, in der Tat die mittlere Anzahl von s -Clustern pro Gitterplatz beschreibt. Weiterhin liefert $g_s = \sum_t g_{st}$ die Gesamtzahl der Konfigurationen eines s -Clusters. Mit Abbildung (2.1) verifiziert man, daß z.B. für 3-Cluster auf 2d-s.q.-Gittern die Konfigurationen

$$\begin{array}{lll} \text{gestreckt} & : & s = 3, \quad t = 8, \quad g_{st} = 2 \quad (\text{horizontal/vertikal}) \\ \text{gewinkelt} & : & s = 3, \quad t = 7, \quad g_{st} = 4 \quad (90^\circ\text{-Rotationen}) \end{array} \quad (2.7)$$

auf $n_3(p) = 2 p^3 (1-p)^8 + 4 p^3 (1-p)^7$ führen, und g_3 ist sechs. Ähnliche, evtl. computergestützte Abzählungen der s -Clusterkonfigurationen in d Dimensionen sind natürlich nur für sehr kleine s durchführbar [E.33].

Die mittlere Anzahl der Cluster insgesamt summiert sich aus den Anteilen $n_s(p)$ der s -Cluster

$$K(p) = \sum_{s=1}^{(\infty)} n_s(p). \quad (2.8)$$

(∞) symbolisiert, daß ein evtl. vorhandener, unendlicher, perkolierender Cluster explizit aus der Summe ausgeschlossen ist. $K(p)$ referiert lediglich endliche Cluster. Die Wahrscheinlichkeit einen beliebigen Site in einem unendlichen Cluster vorzufinden ist durch

$$P(p) = p - \sum_{s=1}^{(\infty)} s n_s(p) \quad (2.9)$$

gegeben. Relation (2.9) impliziert die logische Aussage, daß ein mit der Besetzungskonzentration p gesetzter Site entweder mit der Wahrscheinlichkeit $P(p)$ zum perkolierenden Cluster oder mit der Summe der Wahrscheinlichkeiten $p_s(p) = s \cdot n_s(p)$ zu einem der endlichen Cluster gehört. $S(p)$, die mittlere Clustergröße, ist die Summe der Anteile der verschiedenen Clustergrößen s gewichtet mit deren Wahrscheinlichkeit

$p_s(p)$:

$$S(p) = \sum_{s=1}^{(\infty)} s^2 n_s(p). \quad (2.10)$$

Auch hier ist der unendliche Cluster wieder von der Summation ausgeschlossen. Definiert man die Korrelations- oder Paarverbindungsfunktion $C_{ij}(p)$ als die Wahrscheinlichkeit, mit der zwei Gittersites i und j zum selben Cluster gehören, dann ist die mittlere Anzahl der Sites, mit welchen ein besetzter Site z.B. im Gitterursprung $i = 0$ durch einen Pfad verbunden ist, gerade die mit $C_{0j}(p)$ gewichtete Summe über alle Gitterplätze j . Das entspricht genau der mittleren Clustergröße:

$$S(p) = \sum_{j \in \mathcal{G}} C_{0j}(p). \quad (2.11)$$

Aus diese Weise erhält man eine Äquivalenz des zweiten Moments der Clusterverteilung mit der Gittersumme der Paarverbindungsfunktion.

Nachdem Struktur und Statistik der endlichen Cluster näher beleuchtet sind, wird im nächsten Abschnitt der bisher weitgehend unberücksichtigte perkolierende Cluster in den Mittelpunkt der Diskussion gerückt.

2.2 Perkulationswahrscheinlichkeit und Ordnungsparameter

In endlichen Systemen der Lineardimension L heißt ein Cluster „unendlicher“ oder perkolierender Cluster, wenn er zwei diametrale Oberflächen des Systems verbindet. Der Gyrationradius $\langle R_g^2 \rangle_s^{1/2}$ eines solchen Clusters ist damit durch die Systemabmessungen festgelegt. Der Cluster hat keine fraktale Dimension; seine Dimension entspricht der des Einbettungsraums. Unterhalb p_C wächst der größte Cluster nur logarithmisch mit L , was als eine fraktale Dimension von null interpretiert werden kann. Einzig bei $p = p_C$ weist der perkolierende Cluster eine im eigentlichen Sinne fraktale Dimension $0 < d_f < d$ auf. Wie man schon in Abbildung (2.2b) erkennt, hat dieser Cluster eine komplexe Struktur. Er besteht aus zusammenhängenden Gebilden (Blobs) mit Löchern auf allen Skalen und vielen freien Enden (Dangling Ends), auf die der Hauptteil der Masse konzentriert ist. Diese Gebilde sind partiell durch einen einzigen Pfad (Link) miteinander verbunden, der u.U. die Perkulationseigenschaft des gesamten Clusters aufrecht erhält. Auch Knoten (Nodes) zwischen den Links sind möglich. Links, Nodes und Blobs formen den Backbone des Netzwerks.

Die Wahrscheinlichkeit $P(p)$ bei gleichverteilter Auswahl unter den Gittersites eines zu erwischen, das zu dem Netzwerk gehört, läßt sich, wie schon gesehen, mit Relation (2.9), oder alternativ unter zu Hilfenahme der Faktorisierungseigenschaft der Paarverbindungsfunktion

$$P^2(p) = \lim_{|r_i - r_j| \rightarrow \infty} C_{ij}(p) \quad (2.12)$$

berechnen. Die Frage, ob P im thermodynamischen Limes gegen null strebt oder einen endlichen, positiven Wert annimmt, kann auch mittels der fraktalen Dimension geklärt werden:

$$P(p) \asymp L^{d_f - d} \begin{cases} \equiv 0 & : p \leq p_C \\ > 0 & : p > p_C \end{cases} ; \quad L \rightarrow \infty. \quad (2.13)$$

Damit weist P die Grundeigenschaften eines Ordnungsparameters auf: P ist null in der unperkolierten Phase und positiv in der perkolierten Phase. Der Übergang bei p_C ist stetig, weshalb P als Ordnungsparameter eines Phasenüberganges zweiter Ordnung fungiert.

Letzte Aussage vollzieht den Schritt von der probabilistischen Beschreibung des Perkulationsproblems hin zu einer Behandlung im Rahmen des Formalismus kritischer Phänomene, deren wichtigsten Erkenntnisse, die Skalentheorie und die Universalität, im folgenden Abschnitt am Beispiel des homogenen Bulksystems verifiziert werden.

2.3 Kritisches Verhalten im Volumen

Ein homogenes Bulksystem ist durch die Ortsunabhängigkeit seiner Observablen charakterisiert. Diese in den vorangegangenen Abschnitten stillschweigend vorausgesetzte Situation kann formal innerhalb einer Behandlung unendlich ausgedehnter Perkolationssysteme mit räumlich homogener Besetzungskonzentration p generiert werden. Die räumliche Translationsinvarianz des Modells induziert die Translationsinvarianz aller Observablen. In Abbildung (2.3) ist der typische Verlauf von $P_B(p)$ und $S_B(p)$ skizziert. Der Index B steht für „Bulk“.

Für den singulären Anteil des ersten Moments der Clusterverteilung, den Ordnungsparameter P_B , erwartet man im Limes $p \rightarrow p_C^+$ einen wurzelartigen Verlauf. Das zweite Moment der Clusterverteilung, die mittlere Clustergröße $S_B(p)$, sollte

beidseitig des kritischen Punktes einen algebraisch divergierenden singulären Anteil besitzen. Beide Fälle lassen sich im Rahmen der Skalentheorie und ihrer kritischen Exponenten erfassen. Die Skalenhypothese basiert auf der Vorstellung, daß am kritischen Punkt alle Skalen divergieren, wodurch eine Invarianz bezüglich Skalentransformationen resultiert, d.h. vergrößert man einen Ausschnitt des Systems auf die Abmessungen des Originals, so ist kein Unterschied zwischen Ausschnitt und Original festzustellen. Als Konsequenz daraus müssen alle Observablen homogene Funktionen H ihrer Argumente q_i sein.

$$H(q_i) = b^{D_H} H\left(\frac{q_i}{b^{D_i}}\right) \quad (2.14)$$

b bezeichnet einen beliebigen Skalenfaktor, D_i bzw. D_H die Skalendimensionen von q_i bzw. H . Angewandt auf die mittlere Anzahl der s -Cluster pro Gitterplatz findet man die Skalenform

$$n_s(p) \rightarrow n(s, \Delta p) \quad ; \quad s \rightarrow \infty, \Delta p \equiv (p - p_C) \rightarrow 0 \quad (2.15)$$

$$= b^{D_n} n\left(\frac{s}{b^{d_f}}, \frac{\Delta p}{b^{-1/\nu}}\right) \quad ; \text{Relation (2.14)} \quad (2.16)$$

$$= s^{D_n/d_f} n(1, \Delta p \cdot s^{1/(\nu d_f)}) \quad ; \quad b = s^{1/d_f} \quad (2.17)$$

$$= s^{-\tau} \mathcal{N}(\Delta p \cdot s^\sigma) \quad ; \quad \frac{1}{\sigma} = \nu d_f, \tau = -\frac{D_n}{d_f}, \quad (2.18)$$

wobei über die präzise Form der Skalenfunktion $\mathcal{N}(x) = n(1, x)$ keine Aussagen gemacht werden. Asymptotische Betrachtungen führen auf einen endlichen Wert

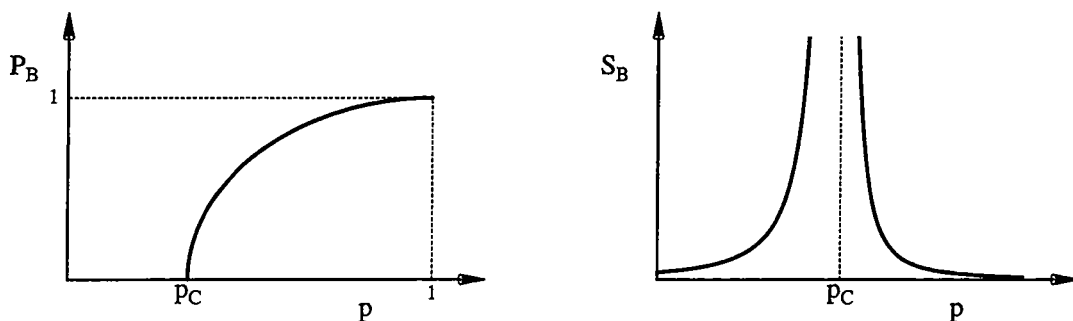


Abbildung 2.3: Typischer Verlauf des Ordnungsparameters $P_B(p)$ und der mittleren Clustergröße $S_B(p)$ in der Nähe des kritischen Punktes p_C .

$\mathcal{N}(0)$, woraus sich ein algebraischer Zerfall $n_s \asymp s^{-\tau}$ am kritischen Punkt entwickelt, sowie auf die Asymptote $\mathcal{N}(x) \rightarrow x^{\tau/\sigma}$ falls $x \rightarrow \infty$. Dazwischen durchläuft $\mathcal{N}(x)$ i.a. ein Maximum.

Ausgehend von (2.18) können Skalenrelationen für weitere Observablen ermittelt werden. Darin vorkommende kritische Exponenten sind mittels σ und τ darstellbar, und die jeweiligen Amplituden lassen sich mit $\mathcal{N}(x)$ verknüpfen. Dies soll am Beispiel der laut (2.8) aus n_s berechenbaren mittleren Anzahl der Cluster pro Gitterplatz nachvollzogen werden.

$$K(p) = \sum_{s=1}^{(\infty)} n_s(p) \quad (2.19)$$

$$\asymp \sum_{s=1}^{(\infty)} s^{-\tau} \mathcal{N}(\Delta p \cdot s^\sigma) \quad (2.20)$$

$$\asymp \int s^{-\tau} \mathcal{N}(\Delta p \cdot s^\sigma) ds \quad (2.21)$$

$$= \frac{1}{\sigma} \int x^{\frac{1-\tau}{\sigma}-1} \mathcal{N}(x) dx \cdot (\Delta p)^{\frac{\tau-1}{\sigma}} \quad ; \quad x = \Delta p \cdot s^\sigma \quad (2.22)$$

$$= K_\pm |\Delta p|^{2-\alpha} \quad ; \quad 2-\alpha = \frac{\tau-1}{\sigma} \quad (2.23)$$

In gleicher Weise findet man:

$$P(p) \asymp P_+ (\Delta p)^\beta \quad ; \quad \beta = \frac{\tau-2}{\sigma} \quad (2.24)$$

$$S(p) \asymp S_\pm |\Delta p|^{-\gamma} \quad ; \quad -\gamma = \frac{\tau-3}{\sigma} \quad (2.25)$$

Hieraus lassen sich die bekannten Skalenrelationen erzeugen, mit deren Hilfe man bei Kenntnis von zweien (in dieser Arbeit sind dies meist β und γ , wie in Tabelle (4.1) angegeben) die jeweils benötigten Exponenten berechnen kann. Ihre Werte sind „universell“, d.h. unabhängig von Site- oder Bond-Perkolation, den unterliegenden Gittertypen usw., da es sich hierbei um Informationen handelt, die auf der am kritischen Punkt divergierenden Längenskala irrelevant werden. Im Gegensatz dazu ist die Gitterdimension d eine relevante Größe.

Die Paarverbindungsfunktion $C_{ij}(p) \equiv C_r(p)$ trägt eine zusätzliche Ortsabhängig-

keit $r \equiv |\underline{r}_i - \underline{r}_j|$, die ebenfalls mit (2.14) behandelt werden kann

$$C_{ij}(p) \rightarrow C(p, r) \quad (2.26)$$

$$\asymp r^{-\frac{2\beta}{\nu}} \mathcal{C}(\Delta p \cdot r^{1/\nu}). \quad (2.27)$$

Die Skalendimension $-\frac{2\beta}{\nu}$ von $\mathcal{C}(x)$ wird im Limes großer r aus (2.12), (2.24) bestimmt. Die Korrelationslänge

$$\xi^2 \equiv \frac{\sum_r r^2 C_r(p)}{\sum_r C_r(p)} \asymp \xi_{\pm}^2 |\Delta p|^{-2\nu} \quad ; \quad r \rightarrow \infty \quad (2.28)$$

divergiert bei p_C wie erwartet mit dem Korrelationsexponenten ν . Ein Vergleich von (2.25) mit der aus (2.27) gefundenen Darstellung für $S(p)$ induziert die „Hyperscaling-Relation“

$$d \nu = 2\beta + \gamma, \quad (2.29)$$

in die erstmals die Dimension d des Einbettungsraumes eingeht. (2.29) verliert oberhalb der kritischen Dimension $d_C = 6$ seine Gültigkeit, und in den Skalengesetzen kommt es zu logarithmischen oder komplizierteren Korrekturen.

2.4 Systeme mit Oberfläche: Tiefenprofile

Entgegen den Anschauungen des vorigen Abschnitts sind reale Systeme durch Oberflächen begrenzt. Deren theoretischer Behandlung liegt das Konzept, eines sich im Halbraum $r \geq 0$ unendlich ausdehnenden Modells mit einer an Vakuum grenzenden, planaren Oberfläche bei $r = 0$ zugrunde. Wählt man die Besetzungskonzentrationen für alle Sites der Ebenen E_r konstant p_r , bleibt die Translationsinvarianz parallel zur Oberfläche erhalten und die Observablen sind allein Funktionen des Abstandes r von der Oberfläche. Die Ortsabhängigkeit z.B. der Größen

$$K_r(\{p_r\}) = \sum_{s=1}^{(\infty)} n_s(\{p_r\}, r) \quad (2.30)$$

$$P_r(\{p_r\}) = p_r - \sum_{s=1}^{(\infty)} s n_s(\{p_r\}, r) \quad (2.31)$$

$$S_r(\{p_r\}) = \sum_{s=1}^{(\infty)} s^2 n_s(\{p_r\}, r) \quad (2.32)$$

und deren Interpretation im Rahmen des halbbunendlichen Modells fundiert auf der mittleren Anzahl der s -Cluster pro Gitterplatz von E_r

$$n_s(\{p_r\}, r) \equiv \frac{1}{s} \sum_{s'=1}^s s' n_{ss'}(\{p_r\}, r). \quad (2.33)$$

Sie akkumuliert sich aus den Beiträgen s' zur Ebene E_r der Cluster vorgegebener Größe s , gewichtet mit deren Anzahl $n_{ss'}$ pro Gitterplatz, welche als Erwartungswert über alle Gitterkonfigurationen die Ortsabhängigkeit trägt. In gewissem Sinne handelt es sich bei (2.33) um eine Mittelung von Projektionen der s -Cluster des Einbettungsraumes in der Hyperebene E_r . Weil die Identität $p_s(r) = s n_s(r)$ für die Wahrscheinlichkeit, einen Site der Ebene E_r in einem endlichen Cluster der Größe s zu finden, erhalten bleibt, dokumentiert P_r aus (2.31) die Wahrscheinlichkeit, bei gleichverteilter Auswahl eines Sites der Ebene E_r genau einen zu erwischen, der zum unendlichen Netzwerk gehört. Analog addieren sich in (2.32) alle Beiträge von s -Clustern entsprechend ihrer Wahrscheinlichkeit, einen Anteil an der Ebene E_r zu halten, zur mittleren Clustergröße S_r .

Typische Ortsabhängigkeiten, z.B. des Ordnungsparameters P_r , können in reinen Oberflächensystemen mit einer Oberflächenbesetzungskonzentration p_S bei $r = 0$ und einer sonst homogenen Bulkbesetzungskonzentration p_B für $r > 0$ studiert werden. Zunächst erwartet man aufgrund fehlender NN in der Oberfläche eine geringere Perkolationstendenz, d.h. die kritischen Punkte sollten i.a. eine Relation $p_{B,C} \leq p_{S,C}$ erfüllen. Weiterhin läßt die Kombination von je zwei Zuständen (oberhalb/unterhalb $p_C = +/ -$) in Bulk und Oberfläche vier fundamentale Profiltypen erwarten:

$[-, -]$: Ist weder Bulk noch Oberfläche perkoliert, also $P_0 = P_\infty = 0$, bleibt für den Profilverlauf nur die identische Nullfunktion.

$[-, +]$: Eine perkolierte Oberfläche mit $P_0 > 0$ ist durch einen sich in der Oberfläche ausdehnenden, unendlichen Cluster charakterisiert. Dieser breitet sich auch in den oberflächennahen Regionen des Bulksystems aus, so daß das Profil in den Bulk hin abfällt und asymptotisch dem Grenzwert $P_\infty = 0$ zustrebt. Oberflächenperkolation induziert keine Bulkperkolation. Diese Situation ist in Abbildung (2.4a) exemplarisch anhand eines mittels Computersimulationen (vergl. Kapitel 4) erhaltenen Profils dargestellt.

$[+, -]$: Perkolation im Bulk zieht wegen der Existenz eines unendlichen Netzwerkes $P_\infty > 0$ nach sich. Obwohl das Netzwerk zur Oberfläche hin ausdünn,

dringt es letztlich bis in die Oberfläche vor und verursacht dort einen positiven Ordnungsparameter $P_0 > 0$, d.h. Bulkperkolation induziert Oberflächenperkolation. Summa summarum startet P_r auf der Oberfläche mit positivem P_0 , wächst typischerweise monoton mit r an und konvergiert gegen den Bulkwert P_∞ (vergl. Abbildung (2.4b)).

[+, +]: Im Falle mit vernetztem Bulk und vernetzter Oberfläche sind sowohl P_∞ als auch P_0 von Hause aus positiv. Gewöhnlich wird das Oberflächennetzwerk dichter sein als das des Bulks, so daß der in Abbildung (2.4c) visualisierte, mit von der Oberfläche in den Bulk abfallendem Verlauf von P_r , die Regel sein wird. Bei Parameterkonstellationen mit z.B. genügend hoher Bulkbesetzungskonzentration p_B ist auch ein ansteigender Verlauf von P_r denkbar.

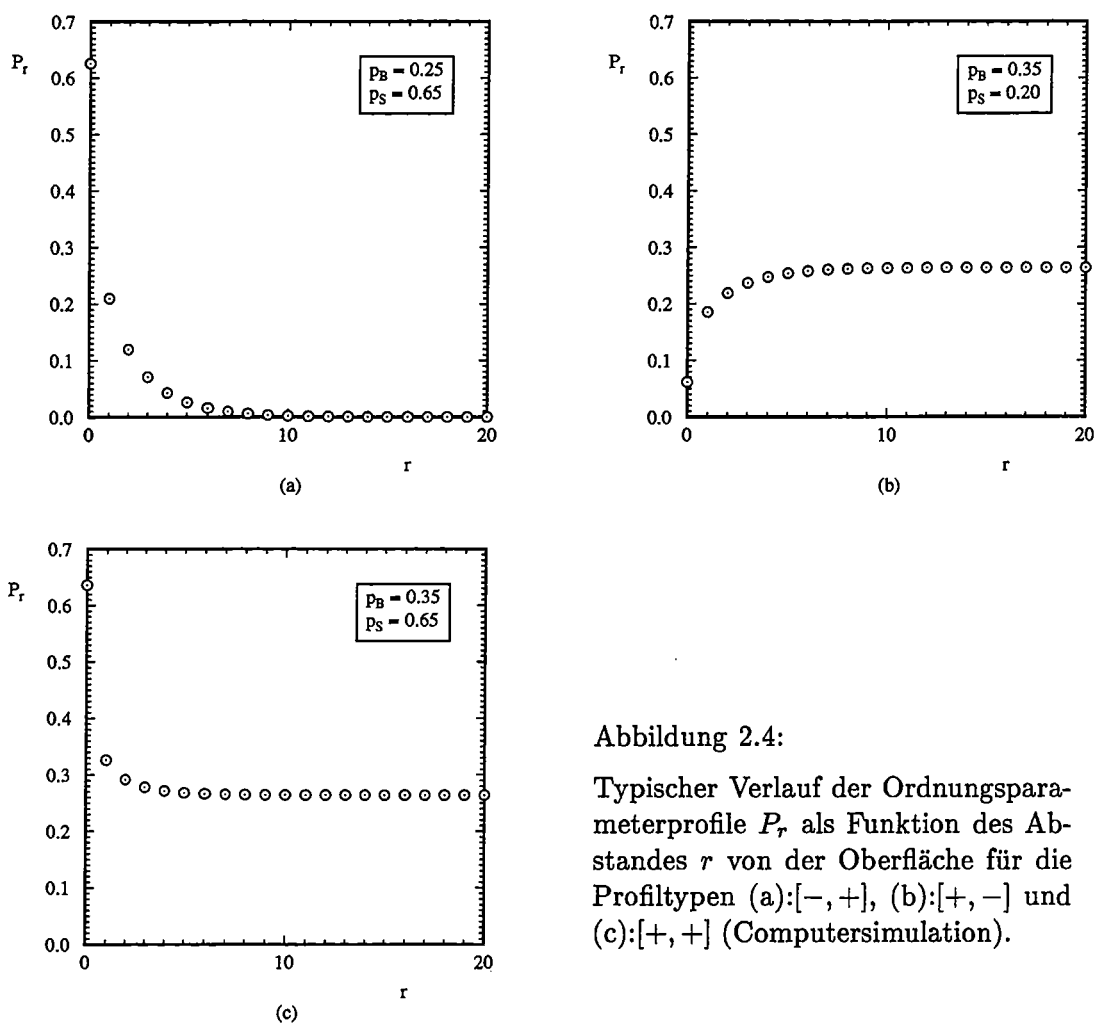


Abbildung 2.4:

Typischer Verlauf der Ordnungsparameterprofile P_r als Funktion des Abstandes r von der Oberfläche für die Profiltypen (a):[-, +], (b):[+ , -] und (c):[+, +] (Computersimulation).

Diese grobe Einteilung der möglichen P_r -Profile ist nicht notwendig vollständig, doch gibt sie einen Überblick über die wesentlichen Profiltypen des Systems. Auch die Grenzen zwischen den vier Regionen müssen nicht durch die Werte $p_{B,C}$ und $p_{S,C}$ festgelegt sein. Aufgrund von Kooperationen zwischen Oberfläche und Bulk kann es zu Verschiebungen der Grenzlinien kommen. Während die Grenzen zwischen den Regionen $[-, -] \leftrightarrow [-, +]$ bzw. $[-, -] \leftrightarrow [+,-]$, $[-, +] \leftrightarrow [+, +]$ mit einem nicht differenzierbaren Wechsel des Oberflächen- bzw. des Bulkordnungsparameters von null zu positiven Werten einhergehen und somit Phasenübergänge beschreiben, ist der Wechsel $[+, -] \leftrightarrow [+, +]$ differenzierbar und folglich kein Phasenübergang.

Im nächsten Abschnitt werden deshalb Struktur und Lage der Phasen und Übergangslinien bestimmt.

2.5 Kritisches Verhalten des halbunendlichen Systems

Die (weitgehende) Monotonie und die zu erwartende stetige Entwicklung der Ordnungsparameterprofile als Funktion der externen Parameter p_B und p_S erlaubt die Reduktion der Diskussion des Gesamtprofils auf die drei aussagekräftigen Größen [J.8]

$$\text{Bulkperkolation} \quad : \quad P_B = \lim_{r \rightarrow \infty} P_r \quad (2.34)$$

$$\text{Oberflächenperkolation:} \quad P_0 = \lim_{r \rightarrow 0} P_r \quad (2.35)$$

$$\text{Exzeßperkolation} \quad : \quad P_S = \sum_{r=0}^{\infty} [P_r - P_B] \quad (2.36)$$

P_B beschreibt den Perkulationszustand im fernen Bulk, P_0 auf der Oberfläche, und P_S mißt die Gesamtabweichung des Oberflächenprofils vom Bulkwert. In Analogie zu P_B (vergl. Abschnitt 2.3) sind auch P_0 und P_S in der Nähe entsprechender Phasenübergänge durch Skalenfunktionen beschreibbar, deren kritische Exponenten durch die Definitionen [J.5, J.8]

$$\text{Bulk} : \quad K_B \asymp K_{\pm} |\Delta p|^{2-\alpha} \quad ; \quad P_B \asymp P_{+} (\Delta p)^{\beta} \quad ; \quad S_B \asymp S_{\pm} |\Delta p|^{-\gamma} \quad (2.37)$$

$$\text{Oberfl.:} \quad K_0 \asymp K_{\pm}^{(1)} |\Delta p|^{2-\alpha_1} \quad ; \quad P_0 \asymp P_{\pm}^{(1)} (\Delta p)^{\beta_1} \quad ; \quad S_0 \asymp S_{\pm}^{(1)} |\Delta p|^{-\gamma_1} \quad (2.38)$$

$$\text{Exzeß : } K_S \asymp K_{\pm}^{(S)} |\Delta p|^{2-\alpha_S} ; \quad P_S \asymp P_{\pm}^{(S)} (\Delta p)^{\beta_S} ; \quad S_S \asymp S_{\pm}^{(S)} |\Delta p|^{-\gamma_S} \quad (2.39)$$

festgelegt werden. Eine a priori anzunehmende Differenzierung der Exponenten bezüglich der Richtung der Annäherung an den Übergang ist bei der Perkolation nicht nötig. Es ist klar, daß die Werte der neuen Exponenten und ihre Relationen untereinander vom jeweiligen Phasenübergang $\Delta p \in \{\Delta p_B, \Delta p_S^*\}$ abhängen.

Die Struktur des Phasendiagrammes liefert eine Real-Space-Renormalization-Group(RSRG)-Behandlung des Oberflächenproblems [D.9]. Ihre Resultate sind in Abhängigkeit von der Dimension d des Einbettungsraumes in Abbildung (2.5) für die Fälle $d = 2$ in (a) und $d = 3$ in (b) unterschieden.

2.5.1 Unperkolierte Phase, Oberflächenphase und Bulkphase

In dreidimensionalen Systemen findet man alle im vorigen Abschnitt intuitiv konstruierten Profile: Für kleine p_S markiert $p_{B,C}$ den „gewöhnlichen Übergang“ (*ordinary transition* (o)), der die „unperkolierte Phase“ (*non percolative phase* (P_{NP}))

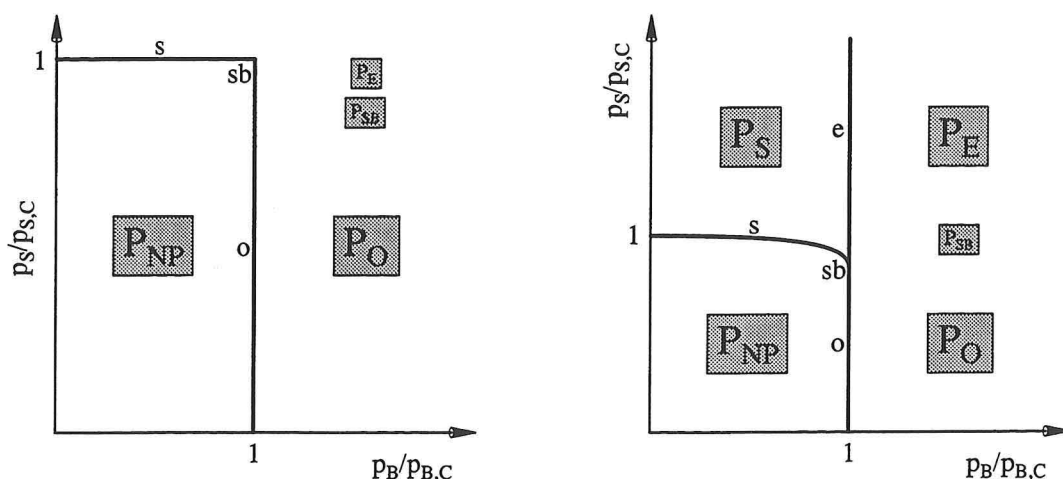


Abbildung 2.5: Struktur der Phasendiagramme der Oberflächenperkolation mit den Parametern p_B (Bulkbesetzungskonzentration) und p_S (Oberflächenbesetzungskonzentration) für (a): $d = 2$ und (b): $d = 3$.

mit analog zu $[-, -]$ identisch verschwindendem Ordnungsparameter $P_r \equiv 0$ von der „gewöhnlichen Phase“ (*ordinary phase* (P_O)) separiert, welche durch einen in den Bulk ansteigenden Ordnungsparameter $0 < P_0 \leq P_r \leq P_B$ charakterisiert ist (vergl. $[+, -]$). Zu großen p_S hin ist P_{NP} durch den „Oberflächenübergang“ (*surface transition* (s)) von der Oberflächenphase (*surface phase* (P_S)) getrennt. Sie definiert sich durch ein von $P_0 > 0$ auf den Bulkwert $P_B = 0$ monoton fallendes Ordnungsparameterprofil (vergl. $[-, +]$). Aufgrund der Kooperation der Oberfläche mit dem Bulk beschreibt s eine bei $(0, p_{S,C})$ startende, monoton mit p_B fallende und algebraisch gemäß $p_S^* - p_S^{(sb)} \asymp (p_{B,C} - p_B)^{1/\Phi}$ [C.2] in den Punkt $sb = (p_{B,C}, p_S^{(sb)})$ einlaufende Funktion $p_S^*(p_B)$. Am multikritischen Punkt sb hat man den „speziellen Übergang“ (*surface bulk transition* (sb)). Oberhalb sb heißt die Linie $p_B \equiv p_{B,C}$ der Bulkübergänge dann „außergewöhnlicher Übergang“ (*extraordinary transition* (e)). Rechts von ihr findet man die „außergewöhnliche Phase“ (*extraordinary phase* (P_E)). In P_E fallen die Ordnungsparameterprofile vom Oberflächenwert $P_0 > 0$ auf einen positiven Bulkwert $P_B > 0$ ab (vergl. $[+, +]$).

Durch die Definition der Übergänge o und e werden die Profile der Bulkphase $P_B > 0$ in „gewöhnliche Profile“ in P_O (asymptotische Approximation des Bulkwertes von unten) und „außergewöhnliche Profile“ in P_E (asymptotische Approximation des Bulkwertes von oben) unterteilt. Das Grenzprofil zwischen beiden Situationen — die Amplitude des asymptotisch exponentiellen Zerfalls wechselt hier das Vorzeichen — wird oft als „spezielles Profil“ und die Menge deren Vorkommens im Phasenraum als „spezielle Phase“ (*surface bulk phase* (P_{SB})) bezeichnet. Es sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, daß die Nomenklatur „Phase“ für P_E , P_{SB} und P_O einzig aus dem didaktischen Grund der Analogie zu den wirklichen Phasen P_{NP} und P_S gewählt wird. P_E , P_{SB} und P_O sind durch das Profil des Ordnungsparameters definierte, disjunkte Teilmengen der *einen*, für $p_B > p_{B,C}$ vorkommenden, Bulkphase. Zwischen ihnen finden keine Phasenübergänge statt. Der Ordnungsparameter variiert in der gesamten Bulkphase in stetig differenzierbarer Art und Weise.

Im Gegensatz dazu beschreiben die Kurven o , e und s Phasenübergänge zweiter Ordnung.

In zwei Dimensionen kooperieren Oberfläche und Bulk nicht miteinander. Der Oberflächenübergang s bleibt bis $p_B = p_{B,C}$ auf dem Niveau $p_S^* \equiv p_{S,C} \equiv 1$ und auch sb kommt bei $sb = (p_{B,C}, p_{S,C})$ zu liegen. Als Konsequenz daraus sowie aus $p_{S,C} \equiv 1$ hat man in zwei Dimensionen weder einen außergewöhnlichen Übergang e

noch eine Oberflächenphase P_S . Eine Aufspaltung der Bulkphase in P_E , P_{SB} und P_O ist weiterhin möglich.

2.5.2 Der Oberflächenübergang

Renormierungsgruppenuntersuchungen [J.8] zeigen, daß fernab der kritischen Bulklinie das Oberflächensystem durch ein effektives $(d - 1)$ -dimensionales Bulksystem beschreibbar ist. Anschaulich ist diese Aussage anhand einfacher Korrelationsbetrachtungen zu verstehen. Die endliche Bulkkorrelationslänge führt auf eine exponentiell in den Bulk abfallende Korrelationsfunktion. Das Oberflächensystem hat eine mittlere Dicke von der Größenordnung der Korrelationslänge. Nach Anwendung weniger RSRG-Schritte hat man ein effektives $(d - 1)$ -dimensionales Bulksystem generiert. Damit sind die universellen Eigenschaften des Oberflächenüberganges durch die des $(d - 1)$ -dimensionalen Bulksystems festgeschrieben. Insbesondere erfüllen die in (2.37)–(2.39) definierten kritischen Exponenten des Oberflächensystems die Relationen

$$\alpha_1 = \alpha_S = \alpha^{(d-1)} \quad (2.40)$$

$$\beta_1 = \beta_S = \beta^{(d-1)} \quad (2.41)$$

$$\gamma_1 = \gamma_S = \gamma^{(d-1)}, \quad (2.42)$$

und auch die Skalenrelationen des Bulksystems sind anwendbar. Die Oberflächenkorrelationslänge skaliert wie $\xi_{\parallel} \propto |\Delta p_S^*|^{-\nu^{(d-1)}}$. Dabei ist zu beachten, daß die Lage des Oberflächenüberganges natürlich von der Bulkbesetzungskonzentration p_B abhängt, d.h. $\Delta p_S^* = p_S - p_S^*(p_B)$.

2.5.3 Der gewöhnliche Übergang

Knapp oberhalb des ordentlichen Überganges wird z.B. die Frage nach Oberflächenperkolations durch die Existenz eines unendlichen Netzwerkes im Bulk beantwortet, das vom Bulk bis in die Oberflächenschicht hineinreicht. Auch bei anderen Observablen scheint das Oberflächenverhalten bulkinduziert. Dieses einfache Argument wird durch Renormierungsgruppenrechnungen weitgehend gestützt [J.8]. So lassen sich

die Exponenten der Exzeßgrößen (2.39) allein aus den kritischen Bulkexponenten

$$\alpha_S = \alpha + \nu \quad ; \quad \beta_S = \beta - \nu \quad ; \quad \gamma_S = \gamma + \nu \quad (2.43)$$

und die lokalen Oberflächengrößen (2.38) aus den kritischen Bulkexponenten sowie *einem* weiteren Oberflächenexponenten, z.B. $\eta_{\parallel}$, der dem asymptotischen Verhalten der Korrelationsfunktion in der Oberfläche entnommen ist, gemäß

$$\alpha_1 = \alpha - 1 \quad ; \quad \beta_1 = \frac{\nu}{2}(d - 2 + \eta_{\parallel}) \quad ; \quad \gamma_1 = \frac{\nu}{2}(4 - \eta - \eta_{\parallel}) \quad (2.44)$$

bestimmen. Weitere Exponenten sind mittels der bekannten Skalenrelationen zugänglich. Aufgrund der Invarianz des gewöhnlichen Überganges bezüglich Variationen in p_S gilt stets $\Delta p_B = p_B - p_{B,C}$.

2.5.4 Der außergewöhnliche Übergang

Die charakteristische Eigenschaft des außergewöhnlichen Überganges ist der Aufbau eines perkolierenden Bulkclusters in Anwesenheit einer bereits perkolierten Oberfläche. Das momentane Verständnis dieses Überganges basiert auf Interpretationen von Mean-Field-Ergebnissen [C.2, J.5]. Verschiedene skalentheoretische Ansätze liefern Indizien für die Darstellbarkeit kritischer Oberflächenexponenten durch Bulkexponenten, doch sind die Ergebnisse nicht widerspruchsfrei etabliert. Eine adäquate Untersuchung dieses Überganges beispielsweise im Rahmen einer Renormierungsgruppe scheint bis dato nicht möglich, so daß keine definitiven Aussagen über die Relationen der Exponenten (2.37)–(2.39) getroffen werden können.

2.5.5 Der spezielle Übergang

Am speziellen Übergang sind Bulk- und Oberflächensystem zugleich kritisch, weshalb an diesem multikritischen Punkt *sb* beide Skalenfelder, $\Delta p_B = p_B - p_{B,C}$ und $\Delta p_S^* = p_S - p_S^*(p_B)$, relevant sind. Die Beschreibung des multikritischen Verhaltens bei *sb* fundiert deshalb auf vier unabhängigen kritischen Exponenten; zwei Bulk- und zwei lokale Oberflächenexponenten, z.B. $\eta_{\parallel}$ und Φ . $\eta_{\parallel}$ beschreibt wieder den algebraischen Zerfall der Korrelationsfunktion innerhalb der Oberfläche, und Φ [C.2] ist der cross-over-Exponent, der das algebraische Einlaufen des Oberflächenüberganges $p_S^*(p_B)$ in den Punkt *sb* dominiert. Die Exponenten der lokalen Größen aus (2.38) bestimmen sich zu

$$\alpha_1 = \alpha + \nu + \Phi - 1 \quad ; \quad \beta_1 = \frac{\nu}{2}(d - 2 + \eta_{\parallel}) \quad ; \quad \gamma_1 = \frac{\nu}{2}(4 - \eta - \eta_{\parallel}), \quad (2.45)$$

während die Exponenten der Exzeßgrößen (2.39) wieder allein aus den kritischen Bulkexponenten berechnet werden können

$$\alpha_S = \alpha + \nu \quad ; \quad \beta_S = \beta - \nu \quad ; \quad \gamma_S = \gamma + \nu. \quad (2.46)$$

2.6 Zusammenhang mit dem q -Potts-Modell

Bisher wird das Perkulationsproblem aus rein probabilistischem Blickwinkel gesehen. Die Entstehung diverser Phasen und Phasenübergänge sowohl im Bulk- als auch im Oberflächensystem lassen jedoch eine Verbindung zu thermodynamischen Modellen, die i.a. durch eine Konfigurationsenergie in Form eines Hamiltonoperators definiert sind, erahnen. Tatsächlich lassen sich verschiedene Perkulationsmodelle im Rahmen eines speziellen $q \rightarrow 1$ -Limes assoziierter q -Potts-Modelle darstellen [A.16, B]. Die mathematisch weitestgehend äquivalente Herleitung verschiedener Perkulationsmodelle wird in den folgenden Abschnitten exemplarisch für die Bond-Perkolation skizziert.

2.6.1 Das q -Potts-Modell

Es sei $\mathcal{G}$ ein d -dimensionales Raumgitter auf dessen Gitterplätzen Potts-Spins σ_i sitzen, die je einen der q Werte $\sigma_i \in \{0, 1, \dots, q-1\}$ annehmen können. Das Potts-Modell ist dann in seiner Standarddarstellung durch die Konfigurationsenergie [A.8, A.12]

$$-\beta \mathcal{H}(q; \{\sigma\}) = \sum_{\langle i, j \rangle} K_{ij} \delta(\sigma_i, \sigma_j) + \sum_i L_i \delta(\sigma_i, 0) \quad (2.47)$$

und die Angabe von Randbedingungen auf $\partial \mathcal{G}$ eindeutig definiert. Wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, werden in dieser Arbeit stets periodische Randbedingungen (*PBC*) benutzt. Dabei bezeichnet $\langle i, j \rangle$ die Summation über alle Bonds zwischen nächsten Nachbarn (*NN*) i und j auf $\mathcal{G}$ und $\delta(\alpha, \beta)$ das Kronecker-Symbol

$$\delta(\alpha, \beta) \equiv \begin{cases} 1 & : \alpha = \beta \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases}. \quad (2.48)$$

Zur Vereinfachung werden die auf die Temperatur $k_B T = \frac{1}{\beta}$ bezogenen

$$\begin{aligned} \text{Kopplungskonstanten} & \quad K_{ij} = \beta J_{ij} \quad (> 0) \\ \text{und Felder} & \quad L_i = \beta H_i \end{aligned}$$

verwendet. Es ist klar, daß im Grenzwert $\lim_{T \rightarrow 0^+} \lim_{\{L\} \rightarrow 0^+}$ der Grundzustand q -fach entartet ist, da sich alle Spins in genau einem der q Zustände befinden, während für $\lim_{T \rightarrow \infty} \lim_{\{L\} \rightarrow 0^+}$ jeder Spin σ_i mit gleicher Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{q}$ irgendeinen der q Zustände annimmt. Demnach sollte es für mittlere Temperaturen einen Phasenübergang von einer geordneten Tieftemperaturphase in eine ungeordnete Hochtemperaturphase geben. Die Übergangstemperatur β_C ergibt sich aus der freien Energie $[G]$

$$-\beta F(q; \{K\}, \{L\}) = \ln \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta \mathcal{H}(q; \{\sigma\})}. \quad (2.49)$$

Sie ist für $|\mathcal{G}| < \infty$ als endliche Summe analytischer Funktionen für alle $\beta \in \mathbb{R}_0^+$ analytisch. Erst im thermodynamischen Limes

$$-\beta f(q; \{K\}, \{L\}) \equiv \lim_{|\mathcal{G}| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\mathcal{G}|} [-\beta F(q; \{K\}, \{L\})] \quad (2.50)$$

können nichtanalytische Bereiche auftreten, die dann mit Phasenübergängen identifiziert werden.

Im Falle isotroper Kopplungen $K_{ij} \equiv K$ ergibt sich im Nullfeldlimes für die freie Energie in $d = 1$ Dimensionen

$$-\beta f(q; K, L \rightarrow 0^+) = \ln(e^K + q - 1), \quad (2.51)$$

und somit tritt für alle $q \in \mathbb{R}_0^+$ nur für $\beta \rightarrow \infty$ ein Phasenübergang auf.

In $d = 2$ Dimensionen ist zwar f bisher nicht explizit als Funktion von K darstellbar, jedoch kann z.B. für das s.q. Gitter eine im thermodynamischen Limes exakte Dualitätstransformation durchgeführt werden. Das duale Modell ist dann ebenfalls ein s.q. q -Potts-Modell mit der modifizierten Kopplung K^* , die mit K die Relation [A.5, A.9, A.12]

$$(e^{K^*} - 1)(e^K - 1) = q \quad (2.52)$$

erfüllt. Weil K^* eine streng monoton fallende Funktion von K ist, sind also die Hochtemperatüreigenschaften des Systems explizit durch die Tieftemperatüreigenschaften gegeben und umgekehrt. Ist weiterhin die kritische Temperatur β_C eindeutig — was nur für $q = 2$ und $q > 4$ rigoros gezeigt ist [A.4, J.20] — so kann bei β_C auf $K = K^*$ geschlossen werden, und somit folgt

$$\beta_C J \equiv K_C = \ln(1 + \sqrt{q}). \quad (2.53)$$

d	$q^*(d)$
2	4
3	2.2
$4 - \infty$	2

Tabelle 2.1: Oberhalb $q^*(d)$ ist der Phasenübergang von erster Ordnung [A.1, A.3, A.11].

Der Phasenübergang ist für $q > 4$ von erster Ordnung (d.h. diskontinuierlich) und für $q \leq 4$ von höherer Ordnung (d.h. kontinuierlich) [A.3].

Für $d > 2$ ist der Phasenübergang für große q ebenfalls diskontinuierlich [A.6]. Es gibt also auch hier eine untere Schranke $q^*(d)$ oberhalb derer der Übergang unstetig ist. Ausgiebige Untersuchungen haben für $q^*(d)$ die in Tabelle (2.1) aufgelisteten Werte ergeben. Der Übergang des in dieser Arbeit interessierenden Perkulationslimes $q \rightarrow 1$ ist damit für alle Dimensionen von zweiter Ordnung.

2.6.2 Der Perkulationslimes $q \rightarrow 1$ des Potts-Modells

Die formale Hochtemperaturentwicklung der Potts-Zustandssumme führt für beliebige Gitter $\mathcal{G}$ auf die sogenannte *Graphenentwicklung* der Zustandssumme [B.10]

$$\mathcal{Z}(q; K, L) = \sum_{\mathcal{G}' \subseteq \mathcal{G}} v^{b(\mathcal{G}')} \prod_c \left(e^{L s_c(\mathcal{G}')} + q - 1 \right). \quad (2.54)$$

Dabei werden nur der besseren Übersicht wegen alle $K_{ij} \equiv K$, $L_i \equiv L$ und $v = e^K - 1$ gewählt. Die Summe erstreckt sich über *alle* Untergitter $\mathcal{G}'$ von $\mathcal{G}$, das Produkt enthält alle verbundenen Cluster c von $\mathcal{G}'$ einschließlich einzelner Sites, und $b(\mathcal{G}')$ bzw. $s_c(\mathcal{G}')$ sind jeweils die Anzahl der Bindungen bzw. die Anzahl der Sites eines Clusters c auf dem Untergitter $\mathcal{G}'$. Über diese Entwicklung kann nun das Potts-Modell für beliebige $q \in \mathbb{R}$ definiert werden. Dabei geht i.a. die mikroskopische Bedeutung des Hamiltonoperators $\mathcal{H}$ verloren. Hingegen bleibt die Eigenschaft der freien Energie $-\beta F = \ln \mathcal{Z}$, die erzeugende Funktion physikalisch relevanter Observablen zu sein, stets erhalten. Insbesondere läßt sich für $q = 1$ durch die Definition [A.16]

$$G(K, L) \equiv \left[\frac{\partial}{\partial q} - \beta F(q; K, L) \right]_{q=1}$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial q} \ln \mathcal{Z}(q; K, L) \right]_{q=1} \quad (2.55)$$

die erzeugende Funktion $G(K, L)$ der Bond-Perkolation bestimmen. Einsetzen von (2.54) liefert nach einigen elementaren Rechenschritten

$$\begin{aligned} g(K, L) &\equiv \lim_{|\mathcal{G}| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\mathcal{G}|} G(K, L) \\ &= \langle \sum_c e^{-L s_c(\mathcal{G}')} \rangle, \end{aligned} \quad (2.56)$$

wobei

$$\langle \mathcal{X} \rangle \equiv \lim_{|\mathcal{G}| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\mathcal{G}|} \langle \mathcal{X} \rangle_{\mathcal{G}} \quad (2.57)$$

$$\langle \mathcal{X} \rangle_{\mathcal{G}} = \sum_{\mathcal{G}' \subseteq \mathcal{G}} p^{b(\mathcal{G}')} (1-p)^{b(\mathcal{G})-b(\mathcal{G}')} \mathcal{X}(\mathcal{G}') \quad (2.58)$$

$$p = 1 - e^{-K} \quad (2.59)$$

benutzt wird. Alle interessierenden Perkulationsgrößen lassen sich aus $g(K, L)$ ableiten [A.16]:

- mittlere Anzahl der Cluster pro Gitterplatz

$$K(p) = \langle \sum_c 1 \rangle = \lim_{L \rightarrow 0^+} g(K, L) \quad (2.60)$$

- Perkulationswahrscheinlichkeit

$$P(p) = p^{(site)} - \langle \sum_c s_c(\mathcal{G}') \rangle = p^{(site)} + \lim_{L \rightarrow 0^+} \frac{\partial g}{\partial L}(K, L) \quad (2.61)$$

- mittlere Clustergröße pro Gitterplatz

$$S(p) = \langle \sum_c s_c^2(\mathcal{G}') \rangle = \lim_{L \rightarrow 0^+} \frac{\partial^2 g}{\partial L^2}(K, L). \quad (2.62)$$

In ähnlicher Weise kann die Paarverbindungsfunktion $C(\mathbf{r}, p)$ mit der Zweipunktkorrelationsfunktion $\Gamma_{\alpha\alpha}(\mathbf{0}, \mathbf{r})$ des Potts-Modells in Verbindung gebracht werden [B.10]:

$$C(\mathbf{r}, p) = \left[\frac{\partial}{\partial q} \Gamma_{\alpha\alpha}(\mathbf{0}, \mathbf{r}) \right]_{q=1}. \quad (2.63)$$

Die kritische Besetzungskonzentration p_C ist diesem Formalismus ebenfalls zugänglich, denn bezeichnet

$$\Lambda(q; e^{-K_C}) \equiv 0 \quad (2.64)$$

den kritischen Punkt K_C des zugehörigen q-Potts-Modells, dann führen die obigen Überlegungen mit (2.59) auf die Relation

$$\Lambda(1; 1 - p_C) \equiv 0. \quad (2.65)$$

Dies ist insbesondere für zweidimensionale planare Gitter von besonderem Interesse, da hier die Funktion Λ für manche Gittertypen mittels einer Dualitätstransformation exakt bestimmt werden kann. Allgemein ergibt sich somit zwischen p_C auf $\mathcal{G}$ und p_C^* auf dem zu $\mathcal{G}$ dualen Gitter $\mathcal{D}$ die Summenregel

$$p_C + p_C^* \equiv 1. \quad (2.66)$$

Somit hat das in dieser Arbeit relevante selbstduale s.q. Gitter $p_C = p_C^* = \frac{1}{2}$.

Das Site-Perkolationsproblem kann ebenfalls als der $q \rightarrow 1$ -Limes eines q-Potts-Modells betrachtet werden [B.5]. Dazu müssen allerdings Multisite-Wechselwirkungen K und Multisite-Felder M eingeführt werden, und auch das Gitter, auf dem dieses assoziierte q-Potts-Modell lebt, ist nicht das Perkolationsgitter $\mathcal{G}$, sondern ein aus $\mathcal{G}$ abgeleitetes sogenanntes „Überdeckendes Gitter“ (covering-lattice), dessen Sites sich gerade auf den Bonds des ursprünglichen Gitters $\mathcal{G}$ befinden. Die graphentheoretische Behandlung dieses Modells verläuft analog zum Bond-Perkolationsfall und liefert als erzeugende Funktion der Site-Perkolations [B.5]

$$g(K, L) \equiv \left[\frac{\partial}{\partial q} - \beta f(q; K, L) \right]_{q=1} \quad (2.67)$$

$$= \langle b(\mathcal{G}') \rangle - \left(\gamma - \frac{1}{2} \right) p + \left\langle \sum_c e^{-L s_c(\mathcal{G}')} \right\rangle, \quad (2.68)$$

wobei γ die Koordinationszahl von $\mathcal{G}$ ist. Die Besetzungskonzentration p ist durch

$$p = 1 - e^{-(K+L)} \quad (2.69)$$

gegeben, und e^L berechnet sich aus K und M gemäß [A.16]

$$e^L = \frac{e^{K+M} - 1}{e^K - 1}. \quad (2.70)$$

Aus $g(K, L)$ können nun wieder alle Perkolationsgrößen auf $\mathcal{G}$ berechnet werden. Die Aussagen (2.61) – (2.66) übertragen sich exakt. Einzig

$$g(K, 0^+) = \langle b(\mathcal{G}') \rangle - \left(\gamma - \frac{1}{2} \right) p + \langle n(\mathcal{G}') \rangle \quad (2.71)$$

liefert nicht mehr direkt die mittlere Clusterzahl $\langle n(\mathcal{G}') \rangle$ allein, wie im Falle der Bond-Perkolation.

Kapitel 3

Mean-Field-Theorie der Perkolation

Bisher kann das Perkulationsproblem für die physikalisch relevanten Raumdimensionen $d \in \{2, 3\}$ keiner analytischen Lösung zugeführt werden. Es liegt daher nahe, sich mittels einer Mean-Field-Beschreibung erste qualitative Aussagen über das Verhalten solcher Systeme zu beschaffen. Aufgrund der Feststellung, daß kein direkter Übergang zu einer Mean-Field-Theorie der Perkolation möglich scheint, führt der Weg über die im vorigen Kapitel aufgezeigte Verbindung zum q -Potts-Modell und dessen Mean-Field-Approximation (*MFA*).

Da das kritische Verhalten von Bond- und Site-Perkolation gleich ist [B.3, E.5], die analytische Behandlung der Site-Perkolation aufgrund der Multisite-Wechselwirkungen und -Felder auf dem covering-lattice etwas umständlich erscheint, wird in den Abschnitten 3.1 und 3.2 mittels des Potts-Modells (2.47) auf dem Originalgitter $\mathcal{G}$ eine Mean-Field-Theorie der Bond-Perkolation hergeleitet. Deren homogene Bulkversion wird in Abschnitt 3.3 vorgestellt. Anschließend definiert Abschnitt 3.4 das halbumendliche Modell, für welches das Phasendiagramm (Abschnitt 3.6) und die Profile des Ordnungsparameters (Abschnitt 3.7) sowie der mittleren Clustergröße (Abschnitt 3.8) in den einzelnen Phasen und speziell an den Übergängen zwischen diesen Phasen auf Basis analytischer Approximationslösungen detailliert untersucht werden. Das in Abschnitt 3.9 vorgestellte Iterationsverfahren gestattet eine numerische Summation der Selbstkonsistenzgleichungen. Diese wird in Abschnitt 3.10 für den Ordnungsparameter und in Abschnitt 3.11 für die mittlere Clustergröße durchgeführt, wobei ihre Resultate jeweils mit den Prognosen der analytischen Approximationslösung

verglichen werden. Abschnitt 3.12 motiviert kurz das Interesse an langreichweitigen Oberflächenstörungen, wofür Abschnitt 3.13 die bekannte Renormierungsgruppenklassifikation zusammenfaßt. Abschnitt 3.14 präsentiert eine darüber hinausgehende Mean-Field-Klassifikation einschließlich einer Diskussion des cross-over-Verhaltens des Ordnungsparameters in der Nähe des außergewöhnlichen Übergangs (Abschnitt 3.15). Die Ergebnisse werden in Abschnitt 3.16 anhand numerischer Iterationen eindrucksvoll bestätigt.

3.1 Die Mean-Field-Theorie des Potts-Modells

Im vorigen Kapitel hat man gesehen, daß sich die erzeugende Funktion $g(K, L)$ der Perkolation als ein spezieller $q \rightarrow 1$ -Limes der freien Energie eines assoziierten q -Potts-Modells darstellen läßt. Da selbst im einfacheren Fall der Bond-Perkolation für die Raumdimensionen $d \in \{2, 3\}$ die Zustandssumme (2.54) für beliebige q nicht exakt auszuwerten ist, liegt es nahe, sich mittels einer Mean-Field-Beschreibung [A.5, A.10] zunächst qualitative Aussagen über das q -Potts-Modell zu beschaffen. Dazu werden an Stelle der Potts-Spins $\sigma_i \in \{0, 1, \dots, q-1\}$ die Variablen

$$\lambda_k \equiv \omega^{\sigma_k} \quad \text{mit} \quad \omega \equiv e^{\frac{2\pi i}{q}} \quad (3.1)$$

eingeführt. Mit

$$\sum_{s=0}^{q-1} \lambda_i^s = q \cdot \delta(\sigma_i, 0) \quad (3.2)$$

$$\sum_{s=0}^{q-1} \lambda_j^{q-s} \lambda_i^s = q \cdot \delta(\sigma_i, \sigma_j) \quad (3.3)$$

berechnet sich die reduzierte Konfigurationsenergie zu

$$-\beta \mathcal{H}(q; \{\lambda\}) = \frac{1}{q} \sum_{s=0}^{q-1} \left\{ \sum_{\langle i, j \rangle} K_{ij} \lambda_j^{q-s} \lambda_i^s + \sum_i L_i \lambda_i^s \right\}. \quad (3.4)$$

Substituiert man nun in der Doppelsumme $\sum_{\langle i, j \rangle}$ über alle Nächste-Nachbar-Bonds für $x \in \{\lambda_i^s, \lambda_j^{q-s}\}$ die Identität $x \equiv (x - \langle x \rangle) + \langle x \rangle$, multipliziert das resultierende Produkt aus und sortiert die entsprechenden Terme, so erhält man unter Vernachlässigung der Fluktuationsterme $(\lambda_i^s - \langle \lambda_i^s \rangle) \cdot (\lambda_j^{q-s} - \langle \lambda_j^{q-s} \rangle)$ bei symmetrischer Kopplung $K_{ij} \equiv K_{ji}$ für $-\beta \mathcal{H}(q; \{\lambda\})$ die Mean-Field-Approximation (MFA)

$$-\beta \mathcal{H}^{(MFA)}(q; \{\lambda\}) = \sum_{i \in \mathcal{G}} -\beta \mathcal{H}_1^{(MFA)}(q; \lambda_i) \quad (3.5)$$

mit der effektiven Ein-Teilchen-Energie

$$\begin{aligned} -\beta \mathcal{H}_1^{(MFA)}(q; \lambda_i) &= \frac{1}{q} \sum_{s=0}^{q-1} \left[\sum_{\langle j|i \rangle} K_{ij} \langle \lambda_j^{q-s} \rangle + L_i \right] \cdot \lambda_i^s \\ &- \frac{1}{q} \sum_{s=0}^{q-1} \sum_{\langle j|i \rangle} \frac{1}{2} K_{ij} \langle \lambda_j^{q-s} \rangle \langle \lambda_i^s \rangle. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Die darin auftretenden Erwartungswerte $\langle \cdot \rangle$ müssen innerhalb dieser Approximation selbstkonsistent bestimmt werden. Mit dem Ansatz

$$\langle \lambda_i^s \rangle = \left\{ \begin{array}{ll} 1 & : s \mid q \\ R_i & : s \nmid q \end{array} \right\} \quad (3.7)$$

ergibt sich für den reellen Ordnungsparameter $R_i \in [0, 1]$ die Selbstkonsistenzgleichung [A.10]

$$R_i = \frac{\exp(\sum_{\langle j|i \rangle} K_{ij} R_j + L_i) - 1}{\exp(\sum_{\langle j|i \rangle} K_{ij} R_j + L_i) + q - 1}. \quad (3.8)$$

Aus der Summendarstellung (3.5) der Konfigurationsenergie folgt weiterhin die für Mean-Field-Theorien übliche Faktorisierung von Produkterwartungswerten

$$\langle \prod_{i=1}^N f_i(\lambda_{k_i}) \rangle = \prod_{i=1}^N \langle f_i(\lambda_{k_i}) \rangle, \quad (3.9)$$

worin sich u.a. das Verschwinden von Korrelationen und Fluktuationen manifestiert. Die Selbstkonsistenzgleichung (3.8) wiederum ist dazu geeignet, Erwartungswerte beliebiger N-Punktfunktionen $f(\{\lambda_{k_i}\}_{i=1}^N)$ mittels der Ordnungsparameter $\{R_{k_i}\}_{i=1}^N$ allein auszudrücken:

$$\langle f(\{\lambda_{k_i}\}) \rangle = \sum_{\{\lambda_{k_i}\}} f(\{\lambda_{k_i}\}) \prod_{i=1}^N \left[\frac{1 - R_{k_i}}{q} + R_{k_i} \delta(1, \lambda_{k_i}) \right]. \quad (3.10)$$

Wie zu erwarten reduziert sich (3.10) für Produktfunktionen $f(\{\lambda_{k_i}\}) = \prod_i f_i(\lambda_{k_i})$ auf Gleichung (3.9). Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Zustand λ^* zu finden, ist folglich [A.10]

$$\langle \delta(\lambda_i, \lambda^*) \rangle = \frac{1 - R_i}{q} + R_i \delta(1, \lambda^*), \quad (3.11)$$

und im thermodynamischen Limes unendlich großer Systeme erhält man mit (3.11) für die freie Energie pro Teilchen:

$$-\beta f^{(MFA)}(q; \{K\}, \{L\}) = \lim_{|G| \rightarrow \infty} \frac{1}{|G|} \left\{ -\beta U^{(MFA)} + \frac{1}{k_B} S^{(MFA)} \right\} \quad (3.12)$$

$$= \lim_{|\mathcal{G}| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\mathcal{G}|} \sum_{i \in \mathcal{G}} \left\{ \langle -\beta \mathcal{H}_1^{(MFA)}(q; \lambda_i) \rangle - \sum_{\{\lambda\}} \langle \delta(\lambda_i, \lambda) \rangle \ln \langle \delta(\lambda_i, \lambda) \rangle \right\} \quad (3.13)$$

$$= \lim_{|\mathcal{G}| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\mathcal{G}|} \sum_{i \in \mathcal{G}} \left\{ \frac{1}{q} \left[\sum_{\langle j|i \rangle} \frac{1}{2} K_{ij} + L_i \right] + \frac{q-1}{q} \left[\sum_{\langle j|i \rangle} \frac{1}{2} K_{ij} R_i R_j + L_i R_i \right] - \frac{1}{q} [1 + (q-1)R_i] \ln [1 + (q-1)R_i] - \frac{q-1}{q} [1 - R_i] \ln [1 - R_i] + \ln q \right\}. \quad (3.14)$$

Es ist nun leicht nachzurechnen, daß die Selbstkonsistenzgleichung (3.8) äquivalent ist zur Extremalbedingung $\frac{\partial -\beta f(q; \{K\}, \{L\})}{\partial R_i} = 0$, so daß der Gleichgewichtszustand durch

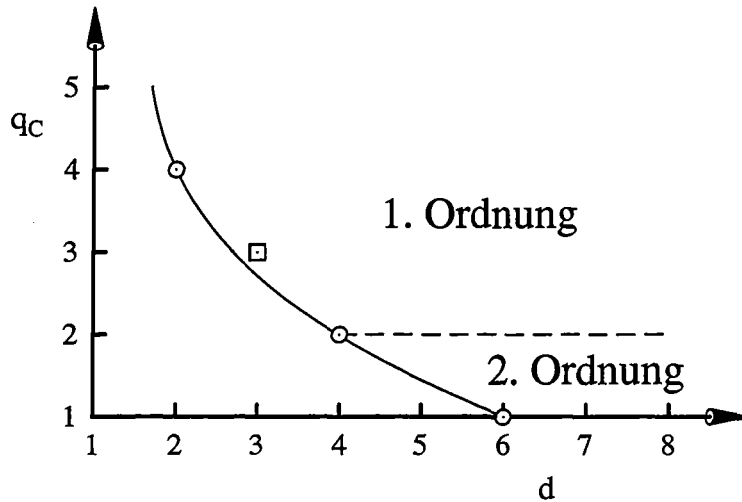


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung von $q_c(d)$ oberhalb dessen der Phasenübergang mittels einer MFA beschrieben werden kann. Die bekannten kritischen Werte sind:

$$\begin{aligned} q_c(1+\epsilon) &\propto e^{2/\epsilon} & [\text{A.2, A.11}] \\ q_c(2) &= 4 & [\text{A.3, A.10}] \\ q_c(4) &= 2 & \text{z.B. [G]} \\ q_c(6) &= 1 & [\text{A.13}] \end{aligned}$$

Für $q = d = 3$ ist der Übergang von erster Ordnung [A.11].

diejenige Lösung von (3.8) gegeben ist, für die die freie Energie $-\beta f(q; \{K\}, \{L\})$ aus (3.14) maximal wird.

Die freie Energie fungiert auch in dieser Mean-Field-Approximation als erzeugendes Funktional für alle relevanten physikalischen Größen. Sie hat z.B. für das homogene Bulksystem ($K_{ij} \equiv K_B$) die Form (γ = Koordinationszahl)

$$\begin{aligned} -\beta f_B(q; K_B, L_B) &= \frac{1}{q} \left[\frac{\gamma}{2} K_B + L_B \right] + \frac{q-1}{q} \left[\frac{\gamma}{2} K_B R_B^2 + L_B R_B \right] \\ &\quad - \frac{1}{q} [1 + (q-1)R_B] \ln [1 + (q-1)R_B] \\ &\quad - \frac{q-1}{q} [1 - R_B] \ln [1 - R_B] + \ln q. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Hieraus erhält man mittels einer einfachen Kurvendiskussion im Limes $L_B \rightarrow 0^+$ einen für $q \leq 2$ stetigen Phasenübergang (zweiter Ordnung) bei $\gamma K_{B,C} = q$ und für $q > 2$ einen unstetigen Phasenübergang (erster Ordnung), der durch einen Sprung des Ordnungsparameters von $R_B = 0$ auf $R_B = R_C = \frac{q-2}{q-1}$ bei $\gamma K_{B,C} = 2 \frac{q-1}{q-2} \ln(q-1)$ [A.10] gekennzeichnet ist. Durch einen Vergleich mit dem für $d = 2$ bekannten exakten Ergebnis für das kritische q -Potts-Modell [A.10] kann gezeigt werden, daß diese Mean-Field-Ergebnisse in führender Ordnung einer Entwicklung nach großen q in $d = 2$ Dimensionen exakt sind. In der Tat erhält man aus diesen exakten Betrachtungen, daß das zweidimensionale Potts-Modell für $q > 4$ einen Phasenübergang erster Ordnung und für $q \leq 4$ einen zweiten Ordnung aufweist (vergl. Tabelle (2.1)). Im allgemeinen kann man also davon ausgehen, daß es für jede Dimension d ein kritisches $q_c(d)$ gibt, oberhalb dessen die Mean-Field-Näherung Gültigkeit besitzt. Die bislang bekannten Werte für $q_c(d)$ sind in Abbildung (3.1) schematisch dargestellt.

3.2 Die Mean-Field-Theorie der Perkolation

Perkolation ist ein rein geometrisches Problem, das ohne einen Hamiltonoperator auskommt. Bei gegebener Site-Konzentration $p^{(site)}$ und Bond-Besetzungswahrscheinlichkeit $p^{(bond)}$ haben alle Konfigurationen die gleiche „Energie“. Man hat es also mit einem mikrokanonischen Ensemble zu tun, für das die erzeugende Funktion die Dimension einer Entropie hat. Dennoch zeigt sich in Abschnitt 2.6.2, daß das Problem der Perkolation als ein spezieller Limes eines kanonischen q -Potts-Ensembles dargestellt werden kann. Bezeichnet also $\mathcal{A}$ die Abbildung, die die erzeugende Funktion $-\beta f(q; \{K\}, \{L\})$ des entsprechenden q -Potts-Modells auf die erzeugende Funktion

$g(\{p^{(site)}\}, \{p^{(bond)}\})$ abbildet

$$\mathcal{A} : -\beta f(q; \{K\}, \{L\}) \mapsto g(\{p^{(site)}\}, \{p^{(bond)}\}) \equiv \mathcal{A}[-\beta f] \quad (3.16)$$

und ist $\mathcal{B}$ eine Abbildung, welche $g(\{p^{(site)}\}, \{p^{(bond)}\})$ auf $g^{(MFA)}(\{p^{(site)}\}, \{p^{(bond)}\})$ projiziert, also die Perkolation auf ihre Mean-Field-Theorie reduziert,

$$\mathcal{B} : g(\{p^{(site)}\}, \{p^{(bond)}\}) \mapsto g^{(MFA)}(\{p^{(site)}\}, \{p^{(bond)}\}) \equiv \mathcal{B}[g], \quad (3.17)$$

so erhalte man die gesuchte Mean-Field-Theorie einfach durch

$$g^{(MFA)}(\{p^{(site)}\}, \{p^{(bond)}\}) = (\mathcal{A} \circ \mathcal{B})[-\beta f]. \quad (3.18)$$

Da aber $\mathcal{B}$ nicht explizit bekannt ist, macht man sich die Kenntnis einer Mean-Field-Näherung für das q -Potts-Modell zunutze. Bezeichnet

$$\mathcal{C} : -\beta f(q; \{K\}, \{L\}) \mapsto -\beta f^{(MFA)}(q; \{K\}, \{L\}) \equiv \mathcal{C}[-\beta f] \quad (3.19)$$

die Abbildung, die — wie im vorigen Abschnitt dargestellt — das q -Potts-Modell auf seine Mean-Field-Approximation transformiert, und

$$\mathcal{D} : -\beta f^{(MFA)}(q; \{K\}, \{L\}) \mapsto g^{(MFA)}(\{p^{(site)}\}, \{p^{(bond)}\}) \equiv \mathcal{D}[-\beta f^{(MFA)}] \quad (3.20)$$

wiederum deren Reduktion zur Perkolation auf Mean-Field-Niveau, so bekommt man

$$g^{(MFA)}(\{p^{(site)}\}, \{p^{(bond)}\}) = (\mathcal{C} \circ \mathcal{D})[-\beta f]. \quad (3.21)$$

Weil beide Darstellungen, (3.18) und (3.21), die gleiche Theorie ergeben sollen, also $\mathcal{A} \circ \mathcal{B} = \mathcal{C} \circ \mathcal{D}$, erhält man folgendes kommutatives Diagramm:

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} q\text{-Potts-Modell} \\ (\mathcal{G}, \{K\}, \{L\}, \mathcal{H}_q) \end{array} & \xrightarrow{\mathcal{A}} & \begin{array}{c} \text{Perkolation} \\ (\mathcal{G}', \{p^{(site)}\}, \{p^{(bond)}\}) \end{array} \\
 \downarrow \mathcal{C} & \swarrow \text{//} & \downarrow \mathcal{B} \\
 \begin{array}{c} q\text{-Potts-MFA} \\ (\mathcal{G}, \{K\}, \{L\}, \mathcal{H}_q^{(MFA)}) \end{array} & \xrightarrow{\mathcal{D}} & \begin{array}{c} \text{Perkolation MFA} \\ (\mathcal{G}', \{p^{(site)}\}, \{p^{(bond)}\}) \end{array}
 \end{array} \quad (3.22)$$

Unter der Annahme, daß die Transformation q -Potts-Modell $\mapsto$ Perkolation im Originalproblem die gleiche ist wie auf Mean-Field-Niveau, d.h. $\mathcal{A} = \mathcal{D}$, hat $\mathcal{B}$ die formale Darstellung

$$\mathcal{B} = \mathcal{A}^{-1} \circ \mathcal{C} \circ \mathcal{A} \quad (3.23)$$

und man erhält für die Erzeugende der Bond-Perkolation die MF-Darstellung [A.10]

$$g^{(MFA)}(\{K\}, \{L\}) = (\mathcal{C} \circ \mathcal{A})[-\beta f] \quad (3.24)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial q} - \beta f^{(MFA)}(q; \{K\}, \{L\}) \right]_{q=1} \quad (3.25)$$

$$= \lim_{|\mathcal{G}| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\mathcal{G}|} \sum_{i \in \mathcal{G}} \left\{ \left[\sum_{\langle j|i \rangle} \frac{1}{2} K_{ij} R_i R_j + L_i R_i \right] - \left[\sum_{\langle j|i \rangle} \frac{1}{2} K_{ij} + L_i \right] + [1 - R_i] (1 - \ln[1 - R_i]) \right\}. \quad (3.26)$$

Die Verwendung der Parametersätze $(\{p^{(site)}\}, \{p^{(bond)}\})$ bzw. $(\{K\}, \{L\})$ ist äquivalent, da beide durch eindeutige Abbildungen ineinander überführt werden können, weshalb zukünftig für die Mean-Field-Perkolation die Potts-Parameter $(\{K\}, \{L\})$ benutzt werden. Insbesondere sieht man anhand von (3.23), daß jeder Operator $\mathcal{Q}$, der mit $\mathcal{A}$ und $\mathcal{C}$ vertauscht, auch mit $\mathcal{B}$ vertauscht. Somit können dann alle Formeln, die in Abschnitt 2.6.2 für $g(\{K\}, \{L\})$ gewonnen wurden, auf $g^{(MFA)}(\{K\}, \{L\})$ übertragen werden. Mittels (2.61) erhält man für den Ordnungsparameter

$$P_i^{(MFA)} = 1 + \lim_{\{L\} \rightarrow 0^+} \frac{\partial g^{(MFA)}(\{K\}, \{L\})}{\partial L_i} = R_i, \quad (3.27)$$

weshalb auch in Zukunft für den Ordnungsparameter der Mean-Field-Perkolation die Notation R_i beibehalten wird. R_i ist wiederum durch das Maximum von $g(\{K\}, \{L\})$ gegeben. Die Extremalbedingung $\frac{\partial g^{(MFA)}}{\partial R_i} = 0$ führt auf die Selbstkonsistenzgleichung

$$\sum_{\langle j|i \rangle} K_{ij} R_j + L_i + \ln[1 - R_i] = 0. \quad (3.28)$$

3.3 Die Mean-Field-Perkolation des homogenen Bulksystems

Betrachtet man ein homogenes System, dessen Lineardimensionen groß im Vergleich zur Korrelationslänge ξ sind, so wird das Bulkverhalten unabhängig von etwaigen

kurzreichweitigen Oberflächeneinflüssen durch einen räumlich konstanten Ordnungsparameter $R_i \equiv R_B$ beschrieben. Um das kritische Verhalten solcher Bulksysteme zu studieren, wird im folgenden von einem unendlich ausgedehnten, homogenen Volumensystem ausgegangen, dessen Erzeugende (3.26) sich im externen Feld L_B

$$g^{(MFA)}(K_B, L_B) = \frac{\gamma}{2} K_B R_B^2 + L_B R_B - \frac{\gamma}{2} K_B - L_B + [1 - R_B](1 - \ln[1 - R_B]) \quad (3.29)$$

schreibt, woraus man für $L_B \rightarrow 0^+$ sofort die mittlere Anzahl der Cluster pro Gitterplatz als Funktion von $R_B(K_B, 0)$ ablesen kann. Die Selbstkonsistenzgleichung des Ordnungsparameters $R_B(K_B, L_B)$ ergibt sich aus (3.28) zu

$$\gamma K_B R_B + L_B + \ln[1 - R_B] = 0. \quad (3.30)$$

Mittels des reellen Astes der $\mathcal{W}$ -Funktion [H.4], die durch die Funktionalgleichung $\mathcal{W}(x) \cdot e^{\mathcal{W}(x)} = x$ definiert ist, erhält man aus (3.30) für den Ordnungsparameter die Lösung

$$R_B(K_B, L_B) = 1 + \frac{\mathcal{W}\left(-\frac{K_B}{K_{B,C}} e^{-\frac{K_B}{K_{B,C}} - L_B}\right)}{\frac{K_B}{K_{B,C}}} \quad (3.31)$$

mit

$$K_{B,C} \equiv \frac{1}{\gamma}. \quad (3.32)$$

$R_B(K_B, L_B)$ hat den in Abbildung (3.2) dargestellten Verlauf. Im Nullfeldlimes

$$R_B(K_B) \equiv \lim_{L_B \rightarrow 0^+} R_B(K_B, L_B) = 1 + \frac{\mathcal{W}\left(-\frac{K_B}{K_{B,C}} e^{-\frac{K_B}{K_{B,C}}}\right)}{\frac{K_B}{K_{B,C}}} \quad (3.33)$$

α	-1
β	1
γ	1
δ	2
ν	$\frac{1}{2}$
η	0

Tabelle 3.1: Kritische Bulkexponenten der Mean-Field-Perkolation [E.30].

gehört R_B für $K_B \rightarrow K_{B,C}^+$ dem Skalengesetz

$$R_B(K_B) \rightarrow 2 k^\beta \quad \text{mit} \quad \beta = 1 \quad (3.34)$$

und

$$k \equiv \frac{K_B}{K_{B,C}} - 1. \quad (3.35)$$

Wegen $\lim_{K_B \rightarrow K_{B,C}^+} R_B(K_B) = \lim_{K_B \rightarrow K_{B,C}^-} R_B(K_B) = 0$ ist der Phasenübergang wie erwartet von zweiter Ordnung. Auf der Phasengrenze selbst führen kleine positive Bulkfelder L_B auf das Skalengesetz

$$R_B(K_{B,C}, L_B) \rightarrow \sqrt{2} L_B^{\frac{1}{\delta}} \quad \text{mit} \quad \delta = 2. \quad (3.36)$$

Unter Verwendung der Skalenrelationen [G] können aus diesen beiden Exponenten die in Tabelle (3.1) aufgelisteten Bulkexponenten berechnet werden. Bei der Berechnung

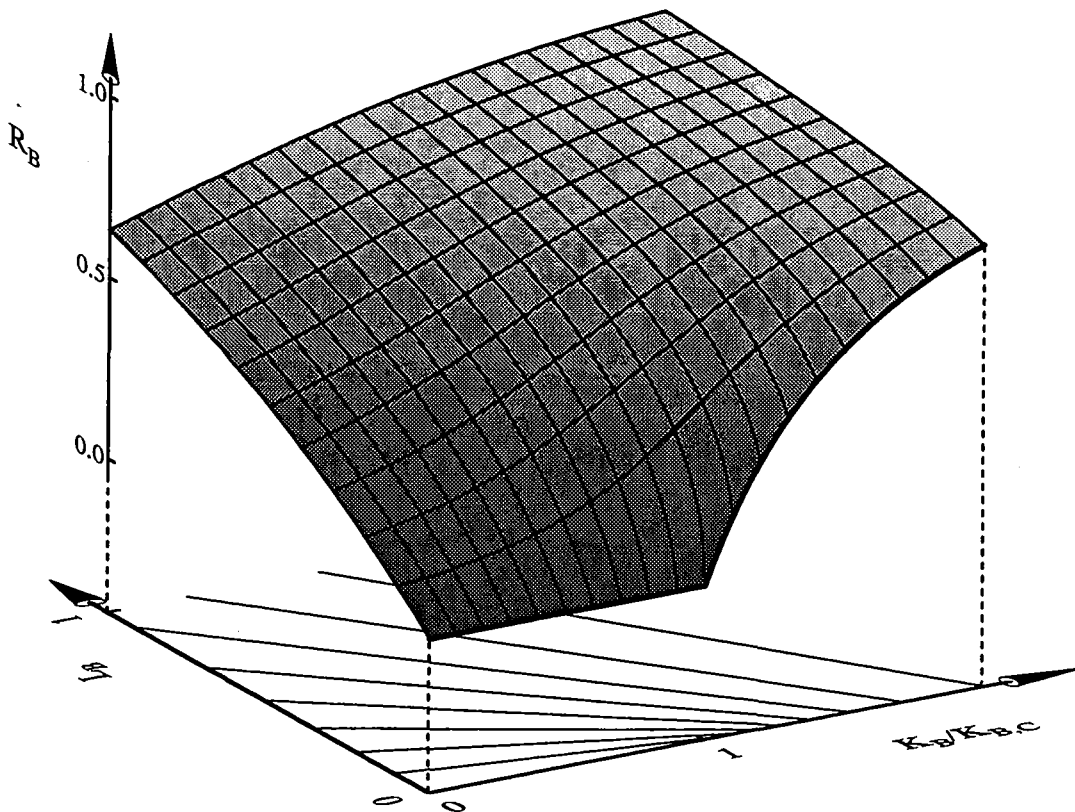


Abbildung 3.2: Gitternetzdarstellung des Ordnungsparameters $R_B(K_B, L_B)$ des Bulksystems gemäß (3.31). Die Geraden in der Definitionsebene entsprechen aufeinanderfolgenden Höhenlinien zur Höhendifferenz $\frac{1}{10}$.

der Korrelationsexponenten η und ν wird in der Hyperscaling-Relation die kritische Dimension $d_C = 6$ verwendet. Die Korrelationslänge ist durch die Relation

$$2 \left(\cosh \left(\frac{1}{\xi} \right) - 1 \right) + \frac{1}{K_{B,C}} - \frac{1}{K_B} \frac{1}{1 - R_B} = 0 \quad (3.37)$$

bestimmt, woraus für $K_B \rightarrow K_{B,C}$ und $L_B \equiv 0$

$$\frac{1}{\xi} \asymp \frac{|k|^\nu}{\sqrt{K_{B,C}}} \quad \text{mit} \quad \nu = \frac{1}{2} \quad (3.38)$$

resultiert. Die mittlere Clustergröße pro Gitterplatz $S_B(K_B, L_B)$ ergibt sich gemäß (2.61) und (2.62) durch Differentiation des Ordnungsparameters $R_B(K_B, L_B)$ nach dem externen Bulkfeld. Aus (3.30) berechnet man

$$S_B(K_B, L_B) = \frac{1}{\frac{1}{1 - R_B(K_B, L_B)} - \frac{K_B}{K_{B,C}}}, \quad (3.39)$$

was im Nullfeldlimit für $K_B \rightarrow K_{B,C}$ auf das Skalengesetz

$$S_B(K_B) \equiv \lim_{L_B \rightarrow 0^+} S_B(K_B, L_B) \longrightarrow |k|^{-\gamma} \quad \text{mit} \quad \gamma = 1 \quad (3.40)$$

führt.

3.4 Das halbunendliche System

Reale physikalische Systeme sind durch Oberflächen begrenzt, wodurch eine explizite Ortsabhängigkeit physikalischer Meßgrößen, wie z.B. der Perkulationswahrscheinlichkeit oder der mittleren Clustergröße, induziert wird. Die charakteristische Längenskala, auf der diese Größen variieren, ist durch die Korrelationslänge ξ festgelegt, so daß sich Oberflächeneinflüsse zunehmend dann bemerkbar machen, wenn die Korrelationslänge an die Lineardimensionen des Systems heranreicht. Dies tritt typischerweise bei Annäherung an einen Phasenübergang ein, wenn ξ gemäß (3.38) sehr groß wird. Das auch experimentell zugängliche Temperaturverhalten der Oberflächengrößen ist i.a. verschieden von dem der entsprechenden Volumengrößen.

Die theoretische Behandlung von Oberflächensystemen führt auf den Formalismus der halbunendlichen Modelle [J.5, J.8]. Man untersucht ein im Halbraum $r \geq 0$ unendlich ausgedehntes System mit einer an Vakuum grenzenden, planaren

Oberfläche bei $r = 0$. Formal wird ein solches Modell durch folgende Wahl der Kopplungskonstanten erzeugt:

$$K_{ij} = \begin{cases} 0 & : r < 0 \\ K_r^{\parallel, \perp} & : r \geq 0 \end{cases}. \quad (3.41)$$

Dabei wird durch die Ortsabhängigkeit der Kopplungen $K_r^{\parallel}$ in bzw. $K_r^{\perp}$ zwischen den Ebenen, die aufgrund der Translationsinvarianz des Systems parallel zur Oberfläche nur Funktionen des Abstandes r von der Oberfläche sein können, der Einfluß des Fehlens nächster Nachbarn auf die mikroskopische Struktur nahe der Oberfläche berücksichtigt. Die Eindringtiefe dieser Oberflächenstörung in den Bulk ist wiederum von der Größenordnung der Korrelationslänge, so daß K_r asymptotisch dem Bulkwert K_B zustrebt:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} K_r^{\parallel, \perp} = K_B. \quad (3.42)$$

Die dem System durch diese Wahl der Kopplungen — und evtl. ebenfalls vorhandener Felder L_r — aufgeprägte Symmetrie überträgt sich auf die erzeugende Funktion. Sie hat z.B. für die in dieser Arbeit benutzten Gitter mit kubischer Symmetrie ($\gamma = 2d$) die Gestalt

$$\begin{aligned} g^{(MFA)}(\{K\}, \{L\}) = \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{r=0}^{N-1} \left[\frac{1}{2} K_{r-\frac{1}{2}}^{\perp} R_{r-1} + (d-1) K_r^{\parallel} R_r + \frac{1}{2} K_{r+\frac{1}{2}}^{\perp} R_{r+1} + L_r \right] \cdot R_r \\ - \left[\frac{1}{2} K_{r-\frac{1}{2}}^{\perp} + (d-1) K_r^{\parallel} + \frac{1}{2} K_{r+\frac{1}{2}}^{\perp} + L_r \right] \\ + [1 - R_r] (1 - \ln [1 - R_r]). \end{aligned} \quad (3.43)$$

Es ist klar, daß auch das Grenzwertverhalten von $K_r^{\parallel, \perp}$ sich auf die physikalischen Observablen vererbt. Daraus ergibt sich z.B. für den Ordnungsparameter R_r im Unendlichen die Randbedingung

$$\lim_{r \rightarrow \infty} R_r = R_B, \quad (3.44)$$

und der Bulkwert R_B ist durch (3.31) gegeben. Für endliche Abstände r ist R_r durch die Selbstkonsistenzgleichung (vergl. auch den naiven $q \rightarrow 1$ -Limes der allgemeinen Mean-Field-Gleichungen in [A.7, A.8])

$$K_{r-\frac{1}{2}}^{\perp} R_{r-1} + 2(d-1) K_r^{\parallel} R_r + K_{r+\frac{1}{2}}^{\perp} R_{r+1} + L_r + \ln[1 - R_r] = 0 \quad ; \quad r > 0 \quad (3.45)$$

gegeben, und an der Oberfläche bei $r = 0$ erhält man die Randbedingung

$$2(d-1)K_0^{\parallel}R_0 + K_{\frac{1}{2}}^{\perp}R_1 + L_0 + \ln[1-R_0] = 0 \quad ; \quad r = 0. \quad (3.46)$$

Die nichtlineare Differenzengleichung (3.45) liefert in Kombination mit den Randbedingungen (3.44) und (3.46) die gesuchten extremalen Profile zu (3.43), von denen wiederum dasjenige thermodynamisch stabil ist, das $g^{(MFA)}$ maximiert.

3.5 Lösungsstrukturen der Selbstkonsistenzgleichung

Anhand plausibler Argumente war bereits im vorigen Abschnitt geschlossen worden, daß Oberflächenstörungen der Form (3.42) das Bulkverhalten halbunendlicher Systeme nicht beeinflussen. Es ist jedoch intuitiv klar, daß der Bulk sehr wohl Einfluß auf das Verhalten des Ordnungsparameters R_0 auf der Oberfläche hat. Um eine qualitative Vorstellung von den in solchen Oberflächensystemen auftretenden Phasen und den Profilen des Ordnungsparameters zu bekommen, ist es zweckmäßig die für die Topologie des Phasendiagrammes offensichtlich irrelevante Ortsabhängigkeit der Kopplungen im Bulk zu unterdrücken und nur auf der Oberfläche selbst eine vom Bulkwert K_B abweichende Kopplungsstärke K_S zu betrachten

$$K_r^{\parallel,\perp} = \left\{ \begin{array}{ll} K_S & : \quad r = 0 \\ K_B & : \quad r > 0 \end{array} \right\}. \quad (3.47)$$

In gleicher Weise können auch die externen Felder

$$L_r = \left\{ \begin{array}{ll} L_S & : \quad r = 0 \\ L_B & : \quad r > 0 \end{array} \right\} \quad (3.48)$$

angenommen werden, so daß in die Selbstkonsistenzgleichung nur noch die Bulkkopplungen K_B und Bulkfelder L_B eingehen

$$K_B R_{r-1} + 2(d-1)K_B R_r + K_B R_{r+1} + L_B + \ln[1-R_r] = 0 \quad ; \quad r > 0, \quad (3.49)$$

während K_S und L_S einzig in der Oberflächenrandbedingung

$$2(d-1)K_S R_0 + K_B R_1 + L_S + \ln[1-R_0] = 0 \quad ; \quad r = 0 \quad (3.50)$$

eine Rolle spielen.

Im folgenden sollen nun die verschiedenen Lösungsstrukturen der Selbstkonsistenzgleichung (3.49) unter den beiden Randbedingungen (3.44) und (3.50) bestimmt

werden, wobei sich dann die Phasengrenzen als Linien des Übergangs zwischen verschiedenen Lösungsstrukturen erweisen. Der Ansatz

$$R_r = R_B + \delta R_r \quad (3.51)$$

übersetzt die Randbedingung (3.44) im Unendlichen in

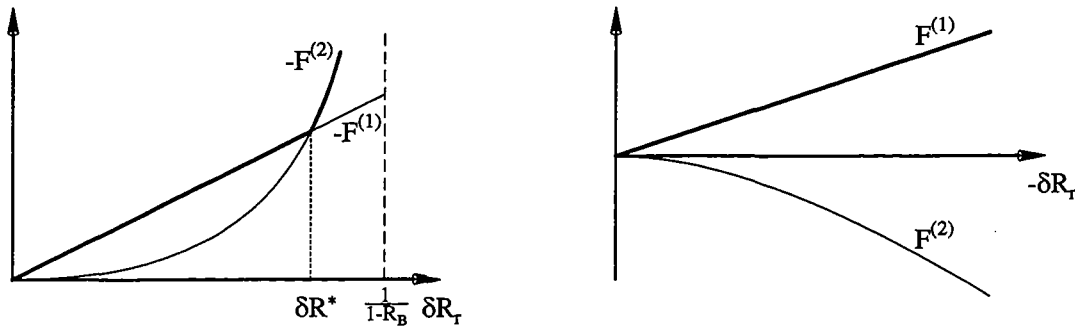
$$\lim_{r \rightarrow \infty} \delta R_r = 0, \quad (3.52)$$

und der asymptotische Bulkwert ist durch die Lösung (3.31) der Bulkgleichung (3.30) gegeben. Auf diese Weise wird die explizite Feldabhängigkeit der Gleichung (3.49) in die leichter zu handhabende implizite Feldabhängigkeit via $R_B(K_B, L_B)$ transformiert, was die Inhomogenität eliminiert. Unter Verwendung der Funktionalgleichung des Logarithmus reduziert sich Gleichung (3.49) dann auf die Bulkgleichung

$$\Delta^2 \delta R_r + \underbrace{\left(\frac{1}{K_{B,C}} - \frac{1}{K_B} \cdot \frac{1}{1 - R_B} \right) \delta R_r}_{F^{(1)}} + \underbrace{\frac{1}{K_B} \left(\ln \left[1 - \frac{\delta R_r}{1 - R_B} \right] + \frac{\delta R_r}{1 - R_B} \right)}_{F^{(2)}} = 0 \quad (3.53)$$

für die Störung δR_r . Die Aufteilung auf die einzelnen Summanden $F^{(1)}$ und $F^{(2)}$ wird dabei derart vorgenommen, daß

$$F^{(1)} = O(\delta R_r) \quad \text{und} \quad F^{(2)} = O((\delta R_r)^2) \quad (3.54)$$



(a) : $\delta R_r \geq 0$

(b) : $\delta R_r \leq 0$

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der „Kräfte“ $F^{(1)}$ und $F^{(2)}$ aus (3.53). Der fett eingezeichnete, größere Term von beiden liefert die jeweilige Lösungsstruktur.

gilt und somit jeder in Balance mit dem zweiten Differenzenquotienten $\Delta^2 \delta R_r \equiv \delta R_{r-1} - 2\delta R_r + \delta R_{r+1}$ zu einer anderen Lösungsstruktur führt. Wie man anhand von Abbildung (3.3) erkennt, ist für $0 \leq \delta R_r < \delta R^*$ stets $-F^{(1)} > -F^{(2)}$. δR_r ist in diesem Bereich durch

$$\Delta^2 \delta R_r^{(<)} = -F^{(1)} \quad (3.55)$$

bestimmt. Die Lösung ist das exponentielle Zerfallsgesetz

$$\delta R_r^{(<)} = A e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (3.56)$$

mit einer noch näher zu spezifizierenden Amplitude A und der durch

$$2 \left(\cosh \left(\frac{1}{\xi} \right) - 1 \right) + \frac{1}{K_{B,C}} - \frac{1}{K_B} \frac{1}{1 - R_B} = 0 \quad (3.57)$$

gegebenen Bulk-Korrelationslänge ξ (vergl. (3.37)). Im Fall $\delta R^* < \delta R_r \leq \frac{1}{1-R_B}$ ist dagegen $-F^{(2)} > -F^{(1)}$. Hier erfüllt δR_r die Gleichung

$$\Delta^2 \delta R_r^{(>)} = -F^{(2)}, \quad (3.58)$$

die in sehr guter Näherung die Lösung

$$\delta R_r^{(>)} = \frac{12K_B(1-R_B)^2}{(r+r_0)(r+r_0+1)} \quad (3.59)$$

hat. Der Parameter r_0 ist mittels der Oberflächenrandbedingung (3.50) zu berechnen. Der cross-over von diesem algebraischen Abfall zum exponentiellen Zerfall wird über die differenzierbare Anpassung

$$\delta R_{r^*}^{(<)} = \delta R_{r^*}^{(>)} \quad (3.60)$$

$$\frac{d}{dr} \delta R_{r^*}^{(<)} = \frac{d}{dr} \delta R_{r^*}^{(>)} \quad (3.61)$$

für den cross-over-Abstand r^* und die Amplitude A aus (3.56) ermittelt. Für $\delta R_r > 0$ ergibt sich daraus der globale Verlauf

$$\delta R_r = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{12K_B(1-R_B)^2}{(r+r_0)(r+r_0+1)} & : 0 \leq r < r^* \\ \frac{12K_B(1-R_B)^2}{(r^*+r_0)(r^*+r_0+1)} e^{-\frac{r-r^*}{\xi}} & : r^* \leq r < \infty \end{array} \right\} ; \quad \delta R_r > 0 \quad (3.62)$$

mit

$$\begin{aligned} r^* + r_0 &= \xi - \frac{1}{2} + \sqrt{\left(\xi - \frac{1}{2}\right)^2 + \xi} \\ &\approx 2\xi. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Hieraus wird ersichtlich, daß abseits der kritischen Bulkkopplung der algebraische Teil von δR_r nur in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche eine Rolle spielt, und der exponentielle Zerfall bis fast an die Oberfläche heranreicht, während mit zunehmender Annäherung an $K_{B,C}$ $r^* \propto \xi$ anwächst, bis schließlich für $K_B = K_{B,C}$ der algebraische Abfall $\propto r^{-2}$ sich bis ins Unendliche erstreckt. Der cross-over-Wert δR_{r^*} stimmt dabei relativ gut mit dem durch obiges Balanceverfahren induzierten Wert δR^* überein, der aus

$$\begin{aligned} F^{(2)} &= F^{(1)} \\ \Leftrightarrow \quad \ln \left[1 - \frac{\delta R^*}{1 - R_B} \right] &= \left(\frac{K_B}{K_{B,C}} (1 - R_B) - 2 \right) \left(\frac{\delta R^*}{1 - R_B} \right) \end{aligned} \quad (3.64)$$

berechnet werden kann. Alternativ ist noch der Fall $\delta R_r \leq 0$ zu behandeln, der natürlich nur für $R_B \geq 0$ relevant ist. Da $F^{(1)} \geq 0$ und $F^{(2)} \leq 0$ für alle $-\delta R_r \geq 0$, hat man hier

$$\Delta^2 \delta R_r = -F^{(1)} \quad (3.65)$$

mit der Lösung

$$\delta R_r = A e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (3.66)$$

zu betrachten. Dabei ist A eine durch die Oberflächenrandbedingung zu bestimmende Amplitude und ξ wiederum die Bulkkorrelationslänge. Somit hat man für $\delta R_r \leq 0$ einen global exponentiellen Verlauf (einschließlich eines zunächst linearen Verlaufs für $r \ll \xi$)

$$\delta R_r = A e^{-\frac{r}{\xi}} \quad : \quad 0 \leq r < \infty \quad ; \quad \delta R_r \leq 0. \quad (3.67)$$

Weiterhin ist klar, daß in den Fällen, in denen die Oberflächenrandbedingung an A keine von null verschiedene bzw. für r_0 keine endliche Lösung besitzt, die triviale Lösung

$$\delta R_r \equiv 0 \quad (3.68)$$

als dritte Lösungsstruktur fungiert.

3.6 Das Phasendiagramm

Mit Hilfe der drei Fundamentallösungen (3.62), (3.67) und (3.68) kann nun das Phasendiagramm bestimmt werden. Dabei macht man von der Tatsache Gebrauch, daß bei Annäherung an einen Phasenübergang zweiter Ordnung der Ordnungsparameter stetig gegen null strebt, so daß hier stets $\delta R_r < \delta R^*$ erfüllt ist und (3.62) sich auch

global auf den exponentiellen Zerfall (3.67) reduziert. Substituiert man also den globalen Ansatz $\delta R_r = A e^{-\frac{r}{\xi}}$ in die Oberflächenrandbedingung (3.50), erhält man für die Amplitude A die Gleichung

$$\begin{aligned} & \left[\frac{K_S}{K_{S,C}} + K_B e^{-\frac{1}{\xi}} \right] \cdot A + \ln \left[1 - \frac{A}{1 - R_B} \right] \\ &= \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{K_{B,C}}{K_{S,C}} \right) \frac{K_B}{K_{B,C}} - \frac{K_S}{K_{S,C}} \right] \cdot R_B + (L_B - L_S) \end{aligned} \quad (3.69)$$

mit der analog zu $K_{B,C} = \frac{1}{2d}$ definierten kritischen Oberflächenkopplung $K_{S,C} = \frac{1}{2(d-1)}$ des $(d-1)$ -dimensionalen Oberflächensystems. Wegen (3.37) ergibt sich für $e^{-\frac{1}{\xi}}$ die Darstellung

$$e^{-\frac{1}{\xi}} = -\frac{1}{2} \left[2(d-1) - \frac{1}{K_B} \cdot \frac{1}{1-R_B} \right] - \sqrt{\frac{1}{4} \left[2(d-1) - \frac{1}{K_B} \cdot \frac{1}{1-R_B} \right]^2 - 1}. \quad (3.70)$$

Mit der Definition

$$\begin{aligned} \frac{K_S^*(K_B)}{K_{S,C}} &\equiv 1 - K_B e^{-\frac{1}{\xi}} \\ &= 1 + \frac{1}{2} \left[2(d-1)K_B - \frac{1}{1-R_B} \right] + \sqrt{\frac{1}{4} \left[2(d-1)K_B - \frac{1}{1-R_B} \right]^2 - K_B^2} \end{aligned} \quad (3.71)$$

reduziert sich (3.69) dann auf die nichtlineare Amplitudengleichung

$$\begin{aligned} & \left[\frac{K_S}{K_{S,C}} - \frac{K_S^*}{K_{S,C}} + 1 \right] \cdot A + \ln \left[1 - \frac{A}{1 - R_B} \right] \\ &= \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{K_{B,C}}{K_{S,C}} \right) \frac{K_B}{K_{B,C}} - \frac{K_S}{K_{S,C}} \right] \cdot R_B + (L_B - L_S). \end{aligned} \quad (3.72)$$

Aufgrund des exponentiellen Ansatzes ist $\delta R_0 = A$, und A liefert direkte Aussagen über den Wert des Ordnungsparameters $R_0 = R_B + \delta R_0$ auf der Oberfläche. Im Nullfeldlimites $L_S \rightarrow 0^+$, $L_B \rightarrow 0^+$, $R_B \equiv R_B(K_B, L_B) \rightarrow R_B(K_B, 0^+) \equiv R_B(K_B)$ werden die Phasengrenzen zweiter Ordnung durch die Menge der Punkte $\{K_B, K_S\}$ des Phasenraumes beschrieben, für die $A(K_B, K_S)$ stetig aber nicht differenzierbar ist.

Für $K_B \leq K_{B,C}$ ist $R_B(K_B) \equiv 0$, und die rechte Seite von (3.72) verschwindet. Die verbleibende homogene Amplitudengleichung hat dann für $K_S \leq K_S^*$ nur die Lösung $A \equiv 0$. Diese Phase heißt „unperkolierende Phase“ (*non-percolative phase* (P_{NP}): $R_r \equiv 0$). Im Fall $K_S > K_S^*$ ist die zusätzliche Lösung mit $A > 0$ die

physikalisch relevante, weil sie die Erzeugende maximiert. Wegen $R_0 > 0$ und $R_B = 0$ spricht man hier von der „Oberflächenphase“ (*surface phase* (P_S)): $R_0 > 0, R_B = 0$). Beide Phasen sind durch den „Oberflächenübergang“ (*surface transition* (s))

$$\frac{K_S^*(K_B)}{K_{S,C}} = 1 + \frac{1}{2} [2(d-1)K_B - 1] + \sqrt{\frac{1}{4} [2(d-1)K_B - 1]^2 - K_B^2} \quad (3.73)$$

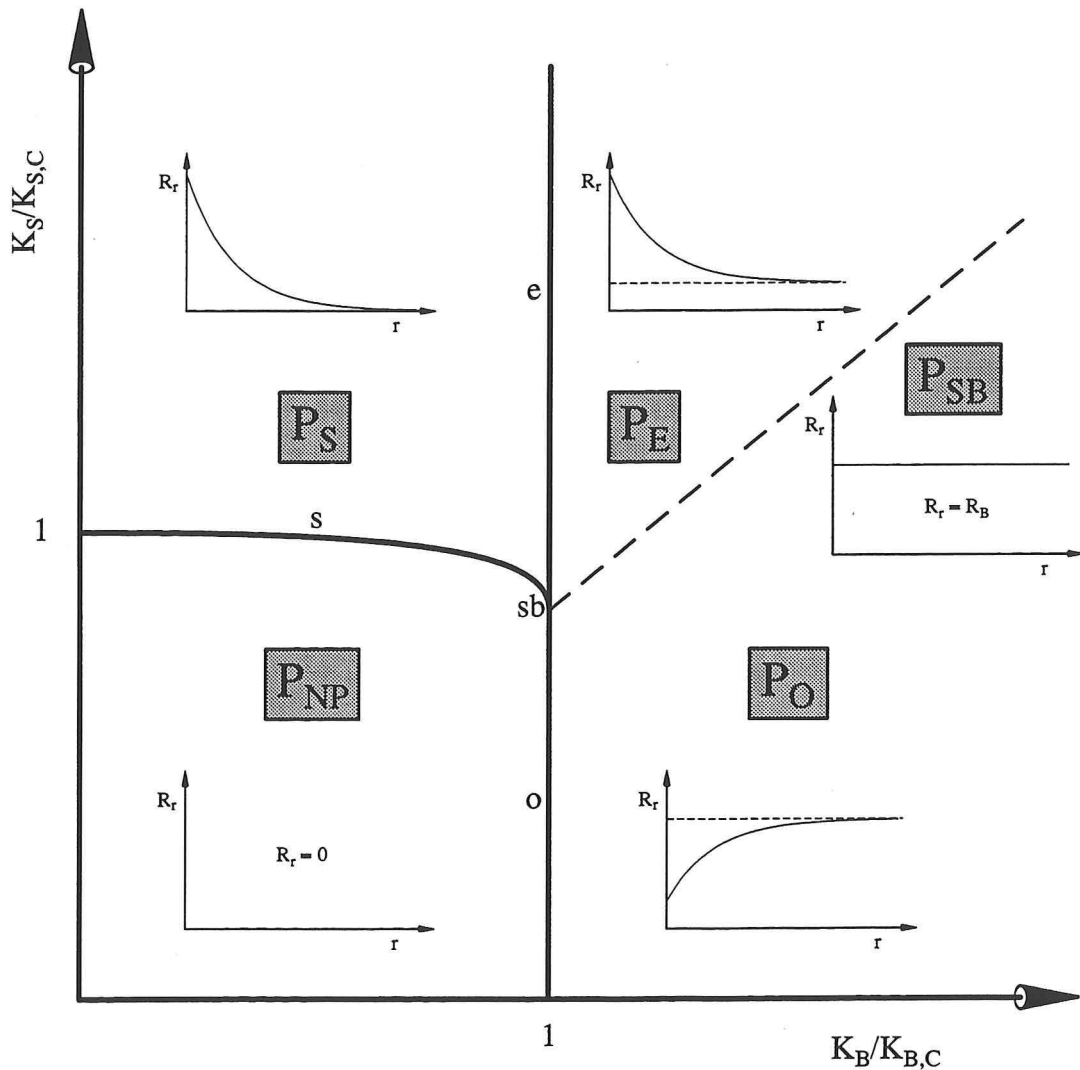


Abbildung 3.4: Phasendiagramm der MFP des halbinendlichen Oberflächensystems. Die Nomenklatur ist dem Text angepaßt. Kleine Buchstaben beziehen sich auf die Phasengrenzen, große, grau unterlegte Kürzel auf die Phasen selbst. Die Skizzen veranschaulichen den typischen Verlauf des Ordnungsparameters R_r in den jeweiligen Phasen.

voneinander getrennt: $K_S^*(K_B)$ startet bei $K_B = 0$ mit horizontaler Tangente im kritischen Punkt $K_{S,C}$ des $(d-1)$ -dimensionalen isolierten Oberflächensystems, fällt mit zunehmendem K_B streng monoton ab und erreicht bei $sb = (K_{B,C}, \frac{1}{2}(K_{B,C} + K_{S,C}))$ ihren Endpunkt mit vertikaler Tangente. Der multikritische Punkt sb unterteilt die Linie $K_B \equiv K_{B,C}$ der Bulkübergänge in zwei Anteile. Unterhalb sb spricht man vom „gewöhnlichen Übergang“ (*ordinary transition* (o)), während der Teil der Phasengrenze oberhalb sb als „außergewöhnlicher Übergang“ (*extraordinary transition* (e)) bezeichnet wird. Bei sb selbst hat man den „speziellen Übergang“ (*surface bulk transition* (sb)). Rechts dieser Linie der Bulkübergänge, im Gebiet $K_B > K_{B,C}$, ist $R_B > 0$, und die Profile des Ordnungsparameters streben asymptotisch diesem positiven Bulkwert zu. Die rechte Seite von (3.72) ist hier nur noch entlang der Linie

$$\frac{\bar{K}_S(K_B)}{K_{S,C}} \equiv \frac{1}{2} \left(1 + \frac{K_{B,C}}{K_{S,C}} \right) \cdot \frac{K_B}{K_{B,C}} \quad ; \quad K_B \geq K_{B,C} \quad (3.74)$$

null, wofür $A \equiv 0$ resultiert. Diese „spezielle Phase“ (*surface bulk phase* (P_{SB}) : $R_0 = R_B \geq 0$) ist demnach durch einen bis hin zur Oberfläche ortsunabhängigen Ordnungsparameter $R_r \equiv R_B$ charakterisiert. Sie endet für $K_B \rightarrow K_{B,C}^+$ im multikritischen Punkt sb . Schließlich liefert die inhomogene Amplitudengleichung (3.72) für $K_S < \bar{K}_S$ Lösungen $A < 0$, weshalb man diese Phase als „gewöhnliche Phase“ (*ordinary phase* (P_O) : $0 < R_0 < R_B$) und entsprechend die für $K_S > \bar{K}_S$ durch Lösungen $A > 0$ gekennzeichnete Phase als „außergewöhnliche Phase“ (*extraordinary phase* (P_E) : $R_0 > R_B > 0$) deklariert. Beide Phasen werden durch die Linie $K_S = \bar{K}_S$ der speziellen Phase separiert, die jedoch keinen Phasenübergang beschreibt, da $A(K_B, K_S)$ sich hier stetig und differenzierbar ändert. Im Gegensatz dazu beschreiben die Kurven o , e und s Phasenübergänge zweiter Ordnung. Das resultierende Phasendiagramm ist in Abbildung (3.4) zusammenfassend dargestellt (vergl. auch [C.8, J.5, J.8]).

3.7 Die Profile des Ordnungsparameters

Die Annahme eines global exponentiellen Verlaufs des Ordnungsparameterprofils beruht auf der in unmittelbarer Nähe eines Phasenüberganges zweiter Ordnung sicherlich erfüllten Bedingung $\delta R_r < \delta R^*$, weshalb dieses die adäquate Methode zur Bestimmung von Phasengrenzen darstellt. Für beliebige Phasenraumpunkte müssen jedoch die Fundamentallösungen (3.62), (3.67) sowie (3.68) benutzt werden, die im folgenden den verschiedenen Phasen zugeordnet werden sollen:

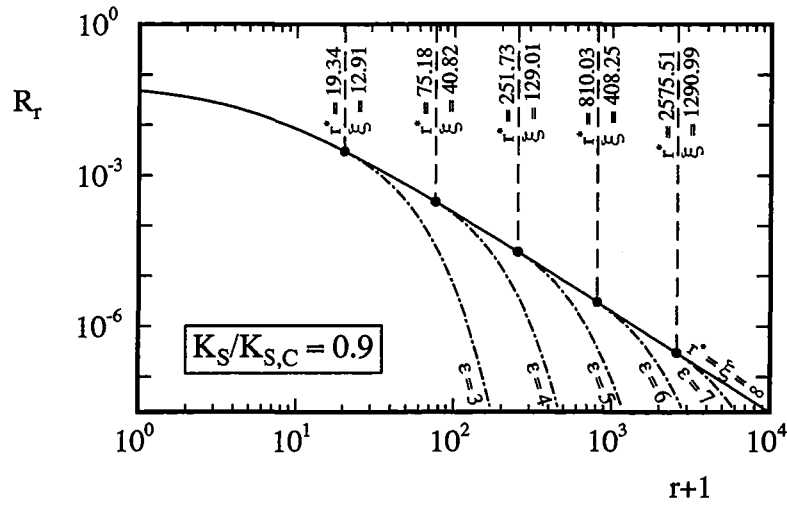


Abbildung 3.5: Cross-over-Verhalten von R_r bei Annäherung an die Phasengrenze e für die Bulkkopplungen $\frac{K_B}{K_{B,C}} = 1 - 10^{-\epsilon}$ (punktuierte Linien). Die durchgezogene Linie gehört zu $\frac{K_B}{K_{B,C}} = 1$ auf e . Mit $\bullet$ sind die cross-over-Orte $r^* \approx 2\xi$ gemäß (3.63) markiert.

In der unperkolierten Phase erfüllt nur $\delta R_0 \equiv 0$ die Oberflächenrandbedingung, und wegen $R_B \equiv 0$ gilt

$$P_{NP} : R_r \equiv 0. \quad (3.75)$$

Überschreitet man mit wachsendem K_S die Phasengrenze s zur Oberflächenphase, hat (3.49) die Lösung:

$$P_S : R_r = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{12K_B}{(r+r_0)(r+r_0+1)} & : 0 \leq r < r^* \\ \frac{12K_B}{(r^*+r_0)(r^*+r_0+1)} e^{-\frac{r-r^*}{\xi}} & : r^* \leq r < \infty \end{array} \right\}. \quad (3.76)$$

R_r ist also maximal auf der Oberfläche und fällt dann exponentiell auf den Bulkwert $R_B = 0$ ab. Bei Annäherung an s geht R_r auf ganz $\mathbb{R}_+$ gleichmäßig gegen null. Bewegt man sich andererseits auf die Phasengrenze e zur außergewöhnlichen Phase hin zu, so wächst ξ an. Für Werte $r < r^* \approx 2\xi$ hat man zunächst einen algebraischen Verlauf, der dann bei $r = r^*$ zu exponentiellem Zerfall überkreuzt. Dieses Verhalten ist in Abbildung (3.5) skizziert. Auf der Phasengrenze e selbst ist $\xi = \infty$, und man hat

$$e : R_r = \frac{2}{(r+r_0)(r+r_0+1)} \quad (3.77)$$

für alle r , worin das Fehlen jeglicher Längenskala am Phasenübergang deutlich wird. Rechts von e schließlich befindet man sich in der außergewöhnlichen Phase. Hier hat

(3.49) die Lösung:

$$P_E : R_r = R_B + \left\{ \begin{array}{ll} \frac{12K_B(1-R_B)^2}{(r+r_0)(r+r_0+1)} & : 0 \leq r < r^* \\ \frac{12K_B(1-R_B)^2}{(r^*+r_0)(r^*+r_0+1)} e^{-\frac{r-r^*}{\xi}} & : r^* \leq r < \infty \end{array} \right\}. \quad (3.78)$$

Auch hier ist R_r an der Oberfläche am größten, allerdings fällt er jetzt auf den endlichen Bulkwert $R_B = R_B(K_B)$ ab. Bei Annäherung $k \rightarrow 0^+$ an die Phasengrenze e zeigt R_r das gleiche cross-over-Verhalten wie eben bei $k \rightarrow 0^-$. Damit hat man einen stetigen Übergang des Ordnungsparameterprofils von P_S über e nach P_E . Die gewöhnliche Phase ist charakterisiert durch den Abfall des Ordnungsparameters nahe der Oberfläche. Die Lösung von (3.49) in dieser Phase lautet

$$P_O : R_r = R_B + A e^{-\frac{r}{\xi}}. \quad (3.79)$$

Im Limes $r \rightarrow \infty$ wird wieder der Bulkwert $R_B = R_B(K_B)$ erreicht, und bei $k \rightarrow 0^+$ geht R_r gleichmäßig gegen null. P_O und P_E sind durch die spezielle Phase P_{SB} getrennt, die nur auf der durch (3.74) definierten Linie existiert. Der Ordnungsparameter ist für alle r konstant

$$P_{SB} : R_r \equiv R_B(K_B). \quad (3.80)$$

Bei Annäherung an e auf (3.74) geht also R_r homogen, gleichmäßig gegen null. Am speziellen Übergang sb ist dann

$$sb : R_r \equiv 0. \quad (3.81)$$

Damit sind alle Profile des Ordnungsparameters klassifiziert. Ihre Struktur ist im Phasendiagramm (3.4) für die verschiedenen Phasen skizziert.

3.8 Die mittlere Clustergröße

Aus den Überlegungen in Abschnitt 3.2 resultiert mit Gleichung (2.62), daß sich die mittlere Clustergröße pro Gitterplatz $S(\{K\}, \{L\})$ durch zweifache Differentiation der Erzeugenden nach den externen Feldern bestimmen läßt

$$S_{i,j}(\{K\}, \{L\}) = \lim_{\{L\} \rightarrow 0^+} \frac{\partial^2 g}{\partial L_i \partial L_j}(\{K\}, \{L\}). \quad (3.82)$$

Weil die erste Variation von g nach L_i auf den Ordnungsparameter R_i führt, der als Funktion der externen Felder durch die Selbstkonsistenzgleichung (3.49) gegeben ist, ergibt sich $S_{i,j}(\{K\}, \{L\})$ entweder durch Differentiation des feldabhängigen

Ordnungsparameters

$$S_{i,j}(\{K\}, \{L\}) = \lim_{\{L\} \rightarrow 0^+} \frac{\partial R_i}{\partial L_j}(\{K\}, \{L\}) \quad (3.83)$$

oder — und das ist äquivalent — durch Lösung der Selbstkonsistenzgleichung

$$\sum_{\langle k|i \rangle} K_{ik} S_{k,j} - \frac{1}{1 - R_i} S_{i,j} = -\delta_{i,j}, \quad (3.84)$$

die aus dem totalen Differential von (3.28) resultiert. Insbesondere wurde in (3.84) der Grenzwert $\lim_{\{L\} \rightarrow 0^+}$ bereits durchgeführt, so daß der Ordnungsparameter $R_i = R_i(\{K\})$ am Gitterplatz i einzig als Funktion der Kopplungen und nicht auch noch, wie in (3.83) notwendig, als Funktion der externen Felder bekannt sein muß.

Für die in dieser Arbeit untersuchten halibunendlichen Systeme resultiert aus (3.47) – (3.50) das tridiagonale System

$$S_{r-1,\sigma} + \left(2(d-1) - \frac{1}{K_B} \cdot \frac{1}{1-R_r} \right) S_{r,\sigma} + S_{r+1,\sigma} = -\frac{1}{K_B} \delta_{B,\sigma} \quad ; \quad r > 0 \quad (3.85)$$

mit der Oberflächenrandbedingung

$$\left(2(d-1) \frac{K_S}{K_B} - \frac{1}{K_B} \cdot \frac{1}{1-R_0} \right) S_{0,\sigma} + S_{1,\sigma} = -\frac{1}{K_B} \delta_{S,\sigma} \quad ; \quad r = 0. \quad (3.86)$$

Der Index $r \in \mathbb{N}_0$ mißt wieder den Abstand der betrachteten Ebene r von der Oberfläche $r = 0$, $\sigma \in \{B, S\}$ gibt an, ob vor der Durchführung des Nullfeldlimes nach dem Bulkfeld L_B oder dem Oberflächenfeld L_S variiert wird. Auch hier folgt aus der Translationsinvarianz von Kopplungen und Feldern die Translationsinvarianz von $S_{r,\sigma}$ parallel zur Oberfläche und aus den asymptotischen Bulkwerten resultiert

$$\lim_{r \rightarrow \infty} S_{r,\sigma} = \begin{cases} 0 & : \quad \sigma = S \\ S_B & : \quad \sigma = B \end{cases}. \quad (3.87)$$

S_B bezeichnet die in (3.39) abgeleitete mittlere Clustergröße pro Gitterplatz im Bulk.

Im folgenden werden für $\sigma \equiv B$ analytische Approximationslösungen dieses Gleichungssystems vorgestellt und deren Struktur für die verschiedenen Phasen studiert. Wie schon in Abschnitt 3.6 gesehen, kann für den Ordnungsparameter R_r fast überall (d.h. in diesem Zusammenhang stets „überall im Phasenraum, außer in unmittelbarer Nähe des außergewöhnlichen Übergangs e “) der Ansatz

$$R_r = R_B(K_B, L_B) + A(K_B, L_B; K_S, L_S) e^{-r/\xi(K_B, L_B)} \quad (3.88)$$

mit einer durch die Oberflächenrandbedingung (3.50) festgelegten Amplitude A gemacht werden. Mittels Gleichung (3.83) berechnet sich für die mittlere Clustergröße pro Gitterplatz die fast überall gültige Darstellung

$$S_r = S_B(K_B, L_B \rightarrow 0^+) + \left[\frac{\partial A}{\partial L_B} - A \frac{\partial \left(\frac{1}{\xi} \right)}{\partial L_B} \cdot r \right]_{\substack{L_B \rightarrow 0^+ \\ L_S \rightarrow 0^+}} \cdot e^{-r/\xi(K_B, L_B \rightarrow 0^+)}. \quad (3.89)$$

Nähert man sich dem außergewöhnlichen Übergang e , so wächst S_B stetig an, bis er schließlich auf e divergiert. Aufgrund des Fehlens einer Längenskala sollte, analog zum algebraischen Abfall von R_r in (3.77), S_r algebraisch anwachsen. Tatsächlich verifiziert man, daß

$$S_r = \frac{1}{10K_{B,C}} (r + r_0)(r + r_0 + 1) \quad \text{auf} \quad e \quad (3.90)$$

die Selbstkonsistenzgleichung (3.85) löst. Auch hier hat man, wie schon in (3.89), keine freien Parameter mehr, da r_0 durch die Anpassung des Ordnungsparameters auf der Oberfläche und auch der für $K_B \approx K_{B,C}$ relevant werdende cross-over-Abstand, der den Übergang von diesem algebraischen zum exponentiellen Verhalten (3.89) festlegt, durch den cross-over-Abstand r^* des Ordnungsparameters aus (3.63) manifestiert sind.

Die Darstellung (3.89) für S_r hat folgende Eigenschaften, wobei alle feldabhängigen Größen im Nullfeldlimites $L_\sigma \rightarrow 0^+$ genommen werden:

S_r startet bei $r = 0$ mit dem Oberflächenwert

$$S_0 = S_B + \frac{\partial A}{\partial L_B} \quad (3.91)$$

und strebt asymptotisch dem positiven Bulkwert S_B gemäß

$$S_r - S_B \asymp \begin{cases} r e^{-r/\xi} & : A \neq 0 \\ e^{-r/\xi} & : A \equiv 0 \end{cases} \quad (3.92)$$

zu. Für endliche $r \in \mathbb{N}_0$, d.h. falls

$$\frac{\frac{\partial A}{\partial L_B}}{A} + \frac{\frac{\partial \left(\frac{1}{\xi} \right)}{\partial L_B}}{\left(\frac{1}{\xi} \right)} \geq 0 \quad ; \quad A, \frac{1}{\xi} \neq 0 \quad (3.93)$$

hat S_r bei

$$r_{EP} = \xi + \frac{\frac{\partial A}{\partial L_B}}{A \frac{\partial \left(\frac{1}{\xi} \right)}{\partial L_B}} \quad \text{ein} \quad \begin{cases} \text{Maximum} & : A < 0 \\ \text{Minimum} & : A > 0 \end{cases} \quad (3.94)$$

und rechts des Extremums bei

$$r_{WP} = r_{EP} + \xi \quad (3.95)$$

einen Wendepunkt. Der Funktionswert bei r_{WP} läßt sich aus (3.85) berechnen:

$$S_{r_{WP}} = \frac{1}{\frac{1}{1-R_{r_{WP}}} - \frac{K_B}{K_{B,C}}} \quad (3.96)$$

Insbesondere gehorchen $r_{EP} - \xi = r_{WP} - 2\xi$ dem gleichen funktionalen Gesetz.

Die Diskussion von S_r in den verschiedenen Phasen reduziert sich also im wesentlichen auf die des Verhältnisses $\frac{\partial A}{\partial L_B}$. Implizite Differentiation der Amplitudengleichung (3.72) liefert

$$\frac{\partial A}{\partial L_B} = \frac{1 + \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{K_{B,C}}{K_{S,C}} \right) \frac{K_B}{K_{B,C}} - \frac{K_S}{K_{S,C}} \right] S_B + \left[\frac{S_B}{(1-R_B-A)(1-R_B)} + \frac{\partial(\frac{1}{\xi})}{\partial L_B} \left(1 - \frac{K_S^*}{K_{S,C}} \right) \right] A}{\frac{K_S}{K_{S,C}} - \frac{K_S^*}{K_{S,C}} + 1 - \frac{1}{1-R_B-A}}, \quad (3.97)$$

und A ergibt sich zu

$$\frac{A}{1-R_B} = 1 + \frac{\mathcal{W}(-Ue^{I-U})}{U} \quad (3.98)$$

mit

$$U = (1-R_B) \left[\frac{K_S}{K_{S,C}} - \frac{K_S^*}{K_{S,C}} + 1 \right]$$

$$I = \left[\frac{\bar{K}_S}{K_{S,C}} - \frac{K_S}{K_{S,C}} \right] R_B + (L_B - L_S).$$

Beide Größen sind in Abbildung (3.6) dargestellt. Es zeigt sich, daß

$$\begin{aligned} A > 0 & : P_S, P_E, e \\ A = 0 & : P_{NP}, P_{SB}, s, o \\ A < 0 & : P_O \end{aligned} \quad (3.99)$$

gilt, und bei Annäherung an die Phasengrenzen s, o bzw. P_{SB} folgt A den Skalengesetzen

$$A \propto 2 \left(\frac{K_S}{K_{S,C}} - \frac{K_S^*}{K_{S,C}} \right) \quad \text{für } K_S \rightarrow K_S^{*+} \quad (3.100)$$

$$A \propto -2 \left(\frac{K_B}{K_{B,C}} - 1 \right) \quad \text{für } K_B \xrightarrow{o} K_{B,C}^+ \quad (3.101)$$

$$A \propto \frac{R_B}{\frac{\bar{K}_S}{K_{S,C}} - \frac{K_S^*}{K_{S,C}} + 1 - \frac{1}{1-R_B}} \left(\frac{\bar{K}_S}{K_{S,C}} - \frac{K_S}{K_{S,C}} \right) \quad \text{für } K_S \rightarrow \bar{K}_S. \quad (3.102)$$

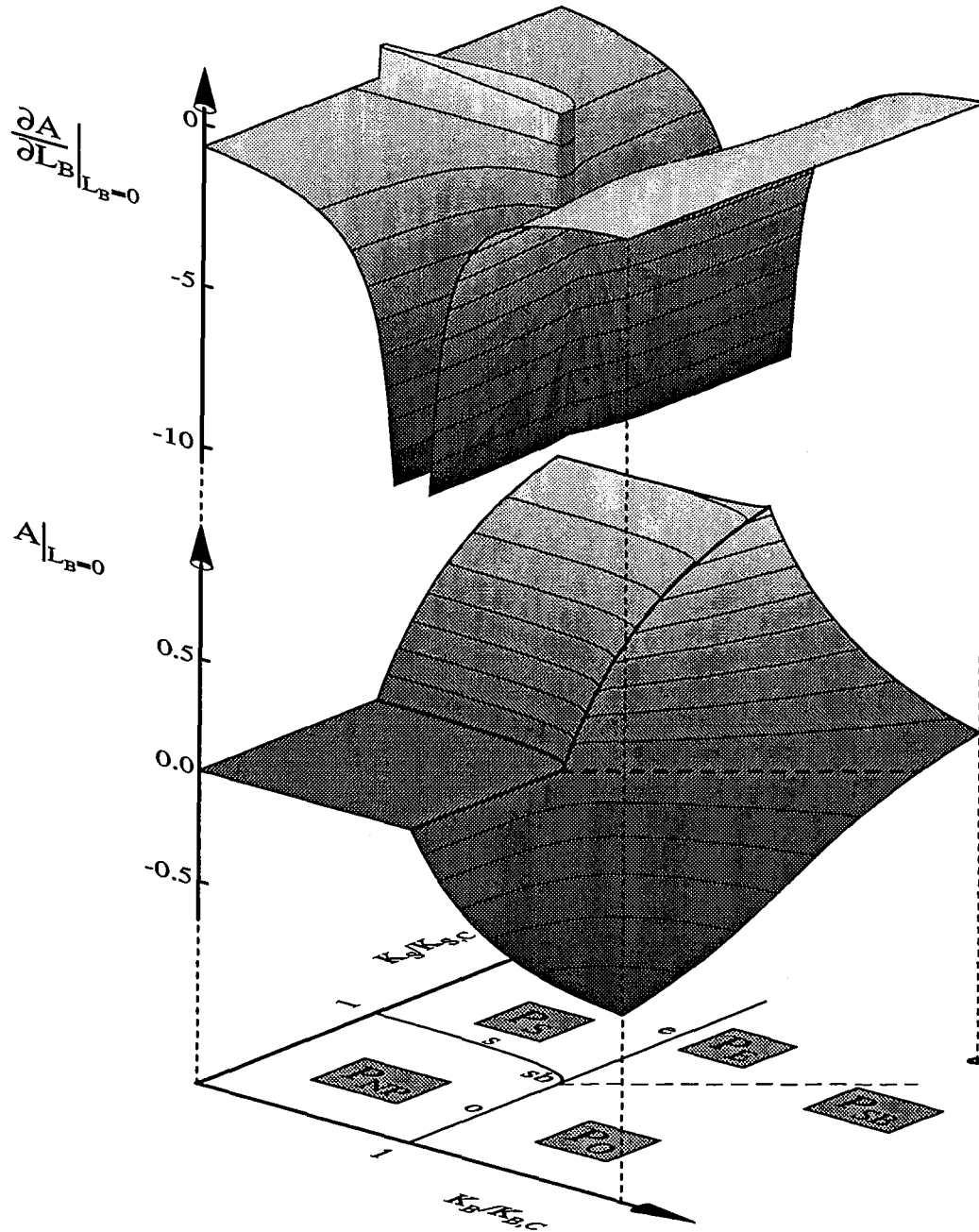


Abbildung 3.6: Dreidimensionaler Höhenlinienplot von A und $\frac{\partial A}{\partial L_B}$ über dem Phasendiagramm aus Abbildung (3.4): Beide Größen sind außerhalb der Linien s , e , o analytisch. A hat entlang dieser Phasengrenzen einen Knick, $\frac{\partial A}{\partial L_B}$ eine Divergenz. Aufeinander folgende Höhenlinien haben bei A eine Differenz von $\frac{1}{10}$, bei $\frac{\partial A}{\partial L_B}$ von 1. Das Nullniveau ist ebenfalls durch jeweils eine Höhenlinie vertreten.

Abgesehen vom einfach zusammenhängenden Gebiet $\mathcal{M} = \{(K_B, K_S) | \frac{\partial A}{\partial L_B} > 0\}$, das die Linie s der Oberflächenübergänge enthält und in Abbildung (3.7) durch die nach links geneigte Schraffierung identifiziert wird, ist $\frac{\partial A}{\partial L_B}$ stets negativ. In der Umgebung von s , o bzw. e verhält sich der singuläre Anteil von $\frac{\partial A}{\partial L_B}$ dann wie

$$\frac{\partial A}{\partial L_B} \asymp \left[\frac{\frac{\bar{K}_S}{K_{S,C}} - \frac{K_S^*}{K_{S,C}}}{\frac{K_B}{K_{B,C}} - 1} - 1 \right] \left| \frac{K_S}{K_{S,C}} - \frac{K_S^*}{K_{S,C}} \right|^{-1} \quad \text{für } K_S \rightarrow K_S^* \quad (3.103)$$

$$\frac{\partial A}{\partial L_B} \asymp - \left| \frac{K_B}{K_{B,C}} - 1 \right|^{-1} \quad \text{für } K_B \xrightarrow{o} K_{B,C} \quad (3.104)$$

$$\frac{\partial A}{\partial L_B} \asymp \frac{\frac{1}{2} \sqrt{K_{B,C}} A}{\frac{K_S}{K_{S,C}} + K_{B,C} - \frac{1}{1-A}} \cdot \left| \frac{K_B}{K_{B,C}} - 1 \right|^{-\frac{3}{2}} \quad \text{für } K_B \xrightarrow{e} K_{B,C}. \quad (3.105)$$

Während die geschlossene Phasenraumkurve $\partial\mathcal{M}$ das Gebiet $\mathcal{M}$ mit $S_0 > S_B$ vom Rest des Phasenraumes mit $S_0 < S_B$ trennt, ist gemäß (3.93) die Menge $\mathcal{L} = \{(K_B, K_S) | \frac{\partial A}{\partial L_B}/A + \frac{\partial \xi^{-1}}{\partial L_B}/\xi^{-1} > 0\}$ der Teil des Phasenraumes, für den S_r ein Extremum aufweist. Mittels der Darstellungen (3.37), (3.72) und (3.97) kann für $\mathcal{L}$ die Zerlegung $\mathcal{L} = \mathcal{L}^+ \cup P_O$ mit $\overline{\mathcal{L}^+} \cap \overline{P_O} = \{sb\}$ bewiesen werden. $\mathcal{L}^+$ bezeichnet dabei das in P_S und P_E durch die Linien L_S und L_E sowie die Oberflächenphasengrenze s umrandete Gebiet (vergl. Abbildung (3.7)). L_S startet für $K_B = 0$ bei $K_S = K_{S,C}$, verläuft oberhalb von $\mathcal{M}$ und hat bei den durch die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{\frac{\partial A}{\partial L_B} + \frac{\partial(\frac{1}{\xi})}{\partial L_B}}{A} &= 0 \\ A \frac{\partial^2 A}{\partial L_B \partial K_S} - \frac{\partial A}{\partial L_B} \frac{\partial A}{\partial K_S} &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} \frac{K_B^{(U)}}{K_{B,C}} \approx 0.83821332 \\ \frac{K_S^{(U)}}{K_{S,C}} \approx 1.09022414 \end{cases} \quad (3.106)$$

gegebenen Koordinaten einen Umkehrpunkt. Danach ist L_S wieder rückläufig und nähert sich für $K_S \rightarrow \infty$ asymptotisch dem Bulkwert $K_B^{(S)} < K_B^{(U)}$. L_E dagegen ist, ausgehend von sb , streng monoton und strebt für $K_S \rightarrow \infty$ dem Bulkwert $K_B^{(E)}$ zu. Die Grenzwerte $K_B^{(S,E)}$ erhält man mittels der für L_S und L_E gleichen Lösung $\xi^{(S,E)}$ von

$$\left(\frac{1}{\xi^{(S,E)}} \right) \sinh \left(\frac{1}{\xi^{(S,E)}} \right) - \cosh \left(\frac{1}{\xi^{(S,E)}} \right) = \frac{1}{2K_{B,C}} - 1 \quad (3.107)$$

$$\text{d.h.} \quad \frac{1}{\xi^{(S,E)}} \approx 1.76542659$$

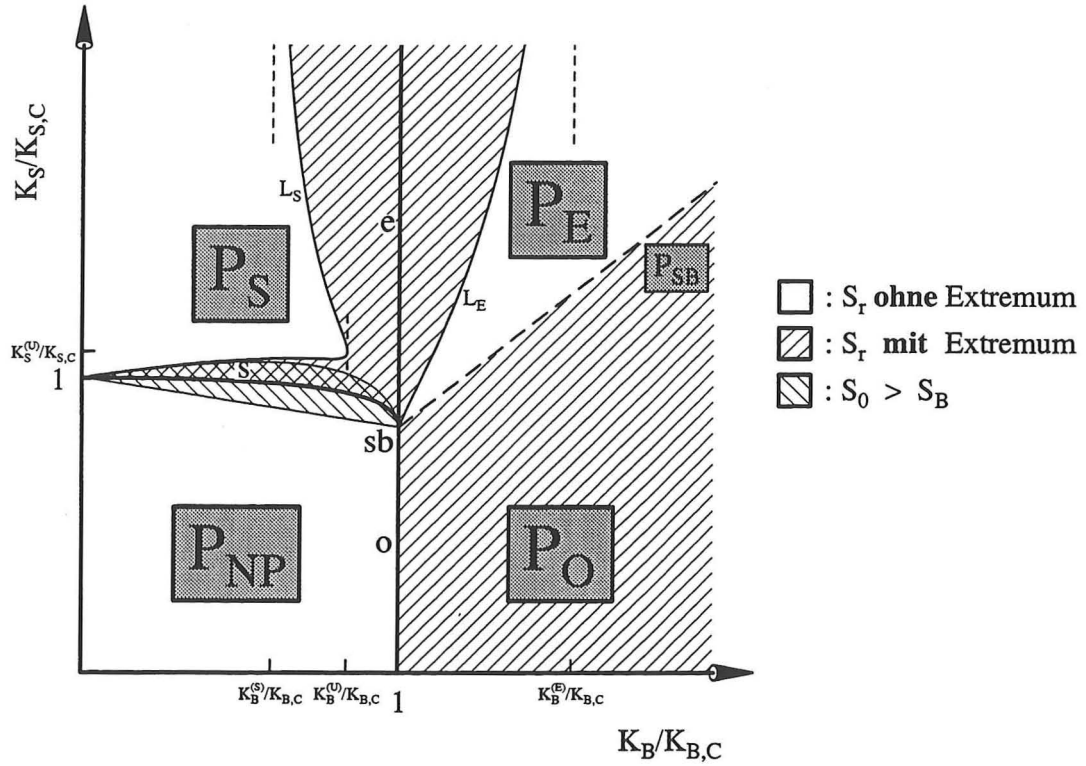


Abbildung 3.7: Aufteilung des Phasenraumes in Gebiete unterschiedlicher Struktur mit/ohne Extremum bzw. $S_0 \lesseqgtr S_B$ laut analytischer Rechnung mit der globalen Darstellung (3.89) für S_r . Während $\mathcal{M}$ (Linksschraffur) geschlossen ist, ist $\mathcal{L}$ (Rechtsschraffur) nach oben offen. Die Zahlenwerte der eingezeichneten Achslabel sind in (3.106), (3.108) angegeben.

aus der Gleichung

$$K_B^{(S,E)}(1 - R_B) = \frac{1}{2 \left(\cosh \left(\frac{1}{\xi(S,E)} \right) - 1 \right) + \frac{1}{K_{B,C}}} \Rightarrow \begin{cases} \frac{K_B^{(S)}}{K_{B,C}} \approx 0.59909066 \\ \frac{K_B^{(E)}}{K_{B,C}} \approx 1.54912007. \end{cases} \quad (3.108)$$

Damit können in den verschiedenen Phasen die prinzipiellen Verläufe von S_r diskutiert werden:

In der unperkolierten Phase P_{NP} ist S_r aufgrund $A = 0$ rein exponentiell. Für $(K_B, K_S) \notin \overline{\mathcal{M}} \cap P_{NP}$ ist S_r streng monoton wachsend und bei Annäherung an o

divergiert $-\frac{\partial A}{\partial L_B}$ laut (3.104) im gleichen Maße wie S_B . Ist dagegen $(K_B, K_S) \in \mathcal{M} \cap P_{NP}$, so ist S_r streng monoton fallend, und für $K_S \rightarrow K_S^{*-}$ divergiert $S_0 - S_B$ gemäß (3.103), während S_B endlich bleibt. Auf der Phasenraumlinie

$$\partial \mathcal{M} \cap P_{NP} \equiv \left\{ (K_B, K_S) \left| \frac{K_S}{K_{S,C}} = 1 - K_B \right. \right\} \quad (3.109)$$

ist $\frac{\partial A}{\partial L_B} = 0$ und somit $S_r \equiv S_B$ konstant.

Die Oberflächenphase P_S hat $A > 0$, weshalb sich S_r hier dem Bulkwert S_B asymptotisch $\propto re^{-r/\xi}$ von unten annähert. Phasenraumpunkte $(K_B, K_S) \notin \overline{\mathcal{M}} \cap P_S$ führen dazu, daß die mittlere Clustergröße an der Oberfläche S_0 kleiner ist als im Bulk S_B . Somit ist S_r links von L_S , wo gemäß obiger Überlegungen kein Minimum vorliegt, streng monoton. Nahe L_S bildet sich dann zunächst ein Wendepunkt, der von der Oberfläche in den Bulk wandert, je mehr man sich L_S nähert. Auf L_S hat S_r erstmals ein Minimum auf der Oberfläche, das dann ebenfalls in den Bulk rutscht, um so weiter man sich ins Innere von $\mathcal{L}^+$ begibt. Strebt man in $\mathcal{L}^+$ der Linie s der Oberflächenübergänge zu, wechselt zunächst beim Überschreiten der Phasenraumlinie $\partial \mathcal{M} \cap P_S$ $\frac{\partial A}{\partial L_B}$ das Vorzeichen, woraus $S_0 > S_B$ resultiert. Im Limes $K_S \rightarrow K_S^{*+}$ divergiert dann $S_0 - S_B$ in der durch (3.103) gegebenen Weise, und man erkennt, daß auch die Lokation des Minimums divergiert:

$$r_{\min} - \xi \asymp \sqrt{\frac{1}{4} [2(d-1)K_B - 1]^2 - K_B^2} \left[\frac{K_S^*}{K_{S,C}} + K_B - 1 \right] \left(\frac{K_S}{K_{S,C}} - \frac{K_S^*}{K_{S,C}} \right)^{-2} \quad (3.110)$$

für $K_S \rightarrow K_S^{*+}$.

Gleiches gilt auch für die Größe $r_{WP} - 2\xi$.

Die außergewöhnliche Phase P_E weist wegen $A > 0$ und $\frac{\partial A}{\partial L_B} < 0$ Strukturen mit $S_0 < S_B$ und asymptotischer Konvergenz von unten $\propto re^{-r/\xi}$ gegen S_B auf. Rechts von L_E ist S_r deshalb streng monoton wachsend, also ohne Extremum. Nähert man sich L_E , entsteht zunächst wieder ein Wendepunkt und schließlich beim Überqueren von L_E auch ein Oberflächenminimum, das weiter in den Bulk vordringt, je weiter man sich ins Innere von $\mathcal{L}^+$ begibt.

In der speziellen Phase P_{SB} ist der Ansatz (3.89) mit $A = 0$ exakt. Es entwickelt sich ein global exponentielles Verhalten mit $\frac{\partial A}{\partial L_B} < 0$.

P_O ist durch $A < 0$ und $\frac{\partial A}{\partial L_B} < 0$ charakterisiert, so daß sich eine Struktur mit Maximum bei $r_{\max}$ aus (3.94) ausbildet. S_r startet mit $S_0 < S_B$, durchläuft das

Maximum $S_{r_{\max}} > S_B$ und strebt von oben $\propto re^{-r/\xi}$ gegen den Bulkwert S_B . Die Lage des Maximums skaliert wie

$$r_{\max} - \xi \asymp \frac{2(1 - R_B)^2}{S_B R_B} \sqrt{\frac{1}{4} \left[2(d-1)K_B - \frac{1}{1 - R_B} \right]^2 - K_B^2} \left(\frac{\bar{K}_S}{K_{S,C}} - \frac{K_S}{K_{S,C}} \right)^{-1} \quad (3.111)$$

für $K_S \rightarrow \bar{K}_S^-$.

Analoges gilt auch für $r_{WP} - 2\xi$. Wegen (3.79) gilt dieses Verhalten überall in P_O , also auch im Limes $K_B \rightarrow K_{B,C}^+$, und es ist kein zusätzliches echtes cross-over-Verhalten zu berücksichtigen.

Zuletzt ist zu ergänzen, daß die aus (3.88) hervorgehende Beschreibung (3.89) für S_r um so besser ist, je näher A bei null liegt. Für die Gebiete des Phasenraumes mit $A = 0$ ($R_r = R_B$ exakt!) ist auch $\frac{\partial A}{\partial L_B}$ und somit S_r aus (3.89) exakt. Deshalb liefern diese Ansätze für R_r und S_r nur in P_{NP} , P_{SB} , s und o exakte Lösungen und in P_S bzw. P_E , P_O vorwiegend nahe der Phasenraumlinien s bzw. P_{SB} gute Approximationen des durch die zugehörigen nichtlinearen Gleichungen beschriebenen Verhaltens, weshalb z.B. die abgeleiteten Skalengesetze (3.110) und (3.111) für $r_{EP} - \xi$ fast überall exakt sind. Andererseits können z.B. für große K_S unphysikalische Lösungen mit partiell negativem S_r auftreten, so daß die nach oben offene Form von $L_S \cup L_E$ für das nichtlineare System (3.44), (3.49), (3.50) in Frage zu stellen ist. Ein weiteres Indiz gegen die Existenz eines Minimums in S_r für große K_S liefert der bei Annäherung an den außergewöhnlichen Übergang e auftretende cross-over vom algebraischen Verhalten gemäß (3.90) zum exponentiellen Verhalten (3.89) bei $r \approx r^*$ aus (3.63): Wegen $r_0 > 0$ ist zunächst S_r aus (3.90) streng monoton wachsend. Auf der anderen Seite erfolgt die asymptotische Annäherung von S_r an S_B sowohl in P_S als auch in P_E stets von unten, was die Existenz eines Wendepunktes bei $r \gtrsim r^*$ erzwingt. Ein Minimum hingegen kann dann nur noch in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche aufgrund der für kleine r möglichen Korrekturen zu (3.90) entstehen, die zudem mit wachsendem K_S verschwinden, so daß dann oberhalb eines maximalen K_S S_r streng monoton sein muß. Andererseits muß jedoch der Verlauf von L_S bei kleinen K_B und das Einmünden von L_E in sb innerhalb von P_E als gesichert angesehen werden. Dies legt die Hypothese nahe, daß $L_S \cup L_E$ — von $(0, K_{S,C})$ kommend — in P_S ein Maximum durchläuft, die Phasengrenze e oberhalb von sb schneidet und schließlich in P_E nach sb läuft. Ein solches Verhalten würde auch in keinem Widerspruch zur obigen Rechnung stehen, da diese auf dem Ansatz (3.89) für S_r beruht, der bekanntlich in der Nähe von e seine Gültigkeit verliert. Somit wird eine Annäherung an e von diesem

Ansatz nicht unterstützt. Weil andererseits der Endpunkt sb von $L_S \cup L_E$ nur von P_E aus erreicht werden kann, muß der „Umweg über Unendlich“ unter Umgehung der mit (3.89) nicht erreichbaren Phasengrenze e genommen werden.

Dies zu untersuchen ist u.a. das Ziel der folgenden Abschnitte, in denen die numerische Iteration des nichtlinearen Systems im Vordergrund steht.

3.9 Numerische Iteration der Selbstkonsistenzgleichungen

Alle physikalisch relevanten Größen einer MFA lassen sich durch den Ordnungsparameter ausdrücken. Da die den Ordnungsparameter bestimmende nichtlineare Selbstkonsistenzgleichung (3.44) — (3.50) nicht exakt summierbar ist, ist man — abgesehen von analytischen Approximationslösungen, wie sie in Abschnitt 3.5 diskutiert werden — auf numerische Lösungsmethoden angewiesen. In der vorliegenden Arbeit wird ein iteratives Verfahren angewandt (Fixpunktiteration [H.7]), dessen Konvergenzeigenschaften (die Existenz eines Fixpunktes wird durch den *Schauderschen Fixpunktsatz* [H.3] garantiert) sich anhand der Bulkgleichung (3.30) illustrieren lassen. Diese Gleichung legt die Rekursionsvorschrift

$$R_B^{(t+1)} = \Phi(R_B^{(t)}) \equiv 1 - e^{-\frac{K_B}{K_{B,C}} R_B^{(t)} - L_B} ; \quad R_B^{(0)} \in (0, 1] \quad (3.112)$$

nahe, deren Fixpunkte $R_B^* = \Phi(R_B^*)$ (3.30) lösen. In Abbildung (3.8) ist für verschiedene Parameterbereiche $\Phi(R_B)$ gegen R_B dargestellt, und die Richtungen auf der R_B -Achse bezeichnen den Fluß der durch (3.112) gegebenen Abbildung Φ . Man erkennt, daß für jeden Startwert $R_B^{(0)} \in (0, 1]$ die Folge $\{R_B^{(t)}\}_{t=0}^{\infty}$ gegen den maximalen Fixpunkt $R_B^* = R_B(K_B, L_B)$ aus (3.31) konvergiert. Zur Bestimmung der asymptotischen Konvergenzgeschwindigkeit wird $\Phi(R_B)$ um R_B^* bis einschließlich zweiter Ordnung entwickelt, und man erhält für den Fehler $\delta R_B^{(t)} \equiv R_B^{(t)} - R_B^*$ die nichtlineare Differenzengleichung erster Ordnung

$$\Delta \delta R_B^{(t)} \doteq \underbrace{\left[\frac{K_B}{K_{B,C}} (1 - R_B^*) - 1 \right] \delta R_B^{(t)}}_{F^{(1)}} - \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{K_B}{K_{B,C}} \right)^2 (1 - R_B^*) (\delta R_B^{(t)})^2}_{F^{(2)}}. \quad (3.113)$$

Diese kann mit dem in Abschnitt 3.5 vorgestellten Balance-Verfahrens analysiert werden:

Für $\delta R_B^{(t)} \leq 0$ resultiert eine monoton wachsende Folge $\{\delta R_B^{(t)}\}_{t=0}^{\infty}$ mit

$$\delta R_B^{(t+1)} \asymp \left[\frac{K_B}{K_{B,C}} (1 - R_B^*) \right] \delta R_B^{(t)}, \quad (3.114)$$

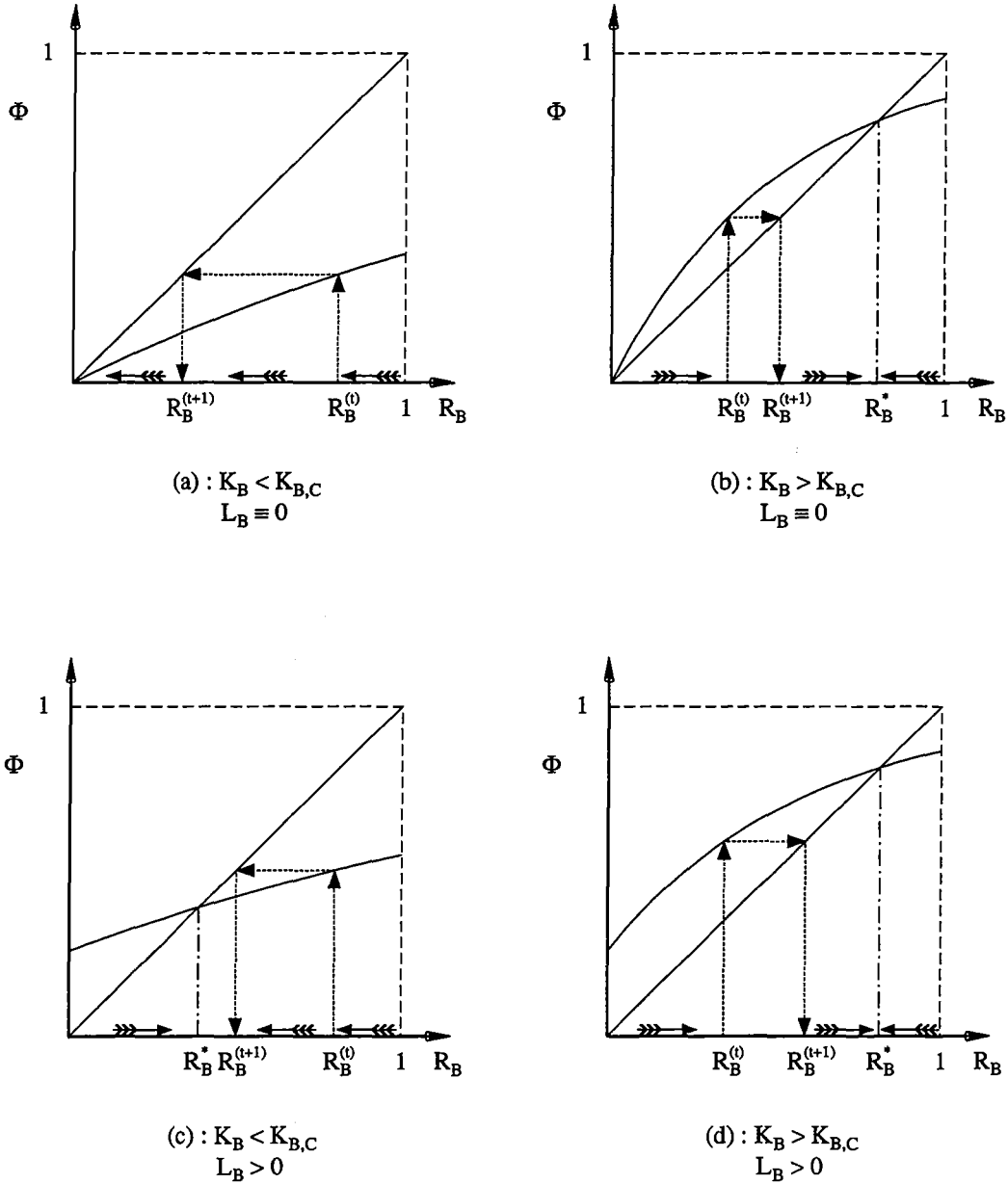


Abbildung 3.8: Darstellung der Entstehung der Flußdiagramme der kontraktiven Abbildung Φ aus (3.112) für die vier relevanten Parameterkonstellationen. Der Fluß ist durch die Pfeile oberhalb der R_B -Achse gekennzeichnet.

woraus

$$\delta R_B^{(t)} \asymp \delta R_B^{(0)} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad ; \quad \frac{1}{\tau} = -\ln \left[\frac{K_B}{K_{B,C}} (1 - R_B^*) \right] \quad (3.115)$$

und eine zu erwartende Iterationszahl

$$T \asymp \ln \left| \frac{\delta R_B^{(0)}}{\delta R_B^{(T)}} \right| \cdot \tau, \quad (3.116)$$

die nur logarithmisch mit der Genauigkeit $|\delta R_B^{(T)}|$ anwächst, folgt.

Umgekehrt führt der Fall $\delta R_B^{(t)} \geq 0$ auf eine monoton fallende Folge $\{\delta R_B^{(t)}\}_{t=0}^{\infty}$, die durch

$$\delta R_B^{(t)} \asymp \begin{cases} \delta \hat{R}_B \cdot \frac{\tau}{t+t_0} & : 0 \leq t < \hat{t} \\ \delta \hat{R}_B \cdot e^{-\frac{t-\hat{t}}{\tau}} & : \hat{t} \leq t < \infty \end{cases} \quad (3.117)$$

mit

$$\begin{aligned} t_0 &= \frac{\delta \hat{R}_B}{\delta R_B^{(0)}} \cdot \tau \\ \hat{t} &= \tau - t_0 = \left[1 - \frac{\delta \hat{R}_B}{\delta R_B^{(0)}} \right] \cdot \tau \\ \delta \hat{R}_B &= \delta R_B^{(\hat{t})} = \frac{2}{(1 - R_B^*) \left(\frac{K_B}{K_{B,C}} \right)^2} \cdot \frac{1}{\tau} \end{aligned} \quad (3.118)$$

gegeben ist. Die zu erwartende Iterationszahl zur Zielgenauigkeit $|\delta R_B^{(T)}|$ ergibt sich damit zu

$$T \asymp \begin{cases} \ln \left| \frac{\delta R_B^{(0)}}{\delta R_B^{(T)}} \right| \cdot \tau & : 0 \leq \delta R_B^{(T)} \leq \delta R_B^{(0)} \leq \delta \hat{R}_B \\ \left[1 - \frac{\delta \hat{R}_B}{\delta R_B^{(0)}} + \ln \left| \frac{\delta \hat{R}_B}{\delta R_B^{(T)}} \right| \right] \cdot \tau & : 0 \leq \delta R_B^{(T)} \leq \delta \hat{R}_B \leq \delta R_B^{(0)} \\ \delta \hat{R}_B \left[\frac{1}{\delta R_B^{(T)}} - \frac{1}{\delta R_B^{(0)}} \right] \cdot \tau & : 0 \leq \delta \hat{R}_B \leq \delta R_B^{(T)} \leq \delta R_B^{(0)} \end{cases} \quad (3.119)$$

Die erste Formel zeigt, wie schon in (3.116), nur eine logarithmische Abhängigkeit in $|\delta R_B^{(T)}|$, so daß für eine Fehlertoleranz von $10^{-\epsilon}$ im wesentlichen $O(\epsilon)$ Iterationen nötig werden. Hingegen hat man im Fall $\delta \hat{R}_B \leq \delta R_B^{(T)}$ für T die sehr starke Abhängigkeit $\propto \frac{1}{\delta R_B^{(T)}}$, d.h. um eine Präzision von ϵ Nachkommastellen zu gewährleisten muß man $O(10^\epsilon)$ Iterationen durchführen. Die mittlere Formel beschreibt den cross-over zwischen den beiden äußeren. Um bei vorgegebener Zielprecision (z.B. Maschinengenauigkeit) die Iterationszahl zu minimieren, ist es zweckmäßig, R_B^* möglichst von unten zu approximieren. Dann gilt stets (3.116) und der cross-over

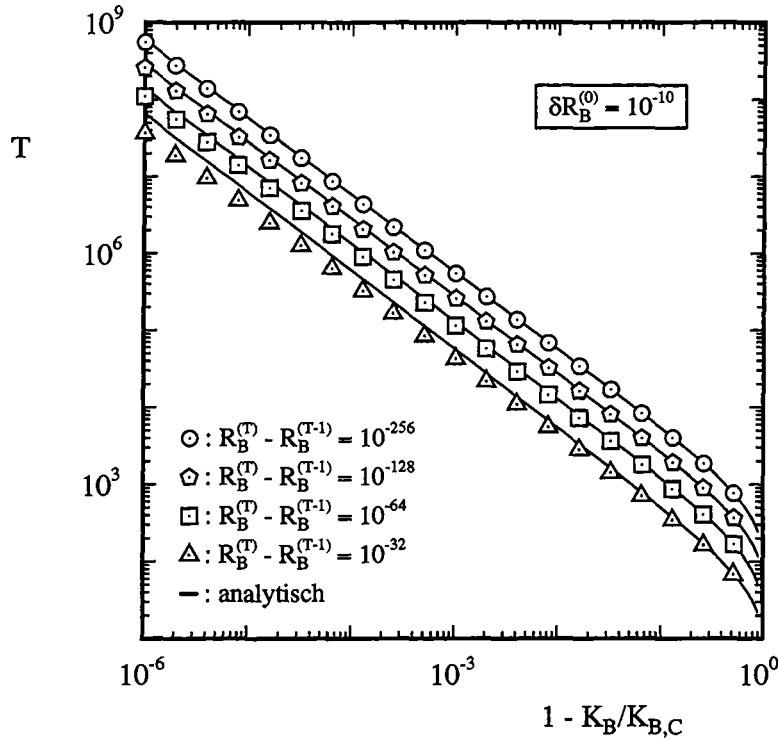


Abbildung 3.9: Iterationszahlen zur Approximation von $R_B = 0$ mittels (3.112) zu gegebenem Startfehler $\delta R_B^{(0)} = 10^{-10}$ und variabler Zielgenauigkeit $\delta R_B^{(T)}$ als Funktion von $1 - \frac{K_B}{K_{B,C}}$. Die Entstehung von Geraden der Steigung -1 bestätigt $T \propto |k|^{-1}$, die Parallelverschiebung untermauert die logarithmische Abhängigkeit von der Zielgenauigkeit: $T \propto \ln |\delta R_B^{(T)}|$.

in (3.119) wird umgangen. In jedem Fall ist die zugrunde liegende Zeitskala aber durch τ gegeben. Im Limes kleiner $k = \frac{K_B}{K_{B,C}} - 1$ divergiert $\tau \propto |k|^{-1}$, so daß auch $T \propto |k|^{-1}$ ansteigt je näher man dem Bulkübergang bei $k = 0$ kommt. In Abbildung (3.9) ist dieses Skalengesetz von T für $\delta R_B^{(0)} = 10^{-10}$ und $R_B^{(T)} - R_B^{(T-1)} = 10^{-\epsilon}$, d.h. $\delta R_B^{(T)} = \left[1 - \frac{K_B}{K_{B,C}}(1 - R_B^*)\right]^{-1} \cdot 10^{-\epsilon}$ mit $\epsilon \in \{32, 64, 128, 256\}$, aufgetragen. Zum Vergleich sind die für die Durchführung der Iteration tatsächlich benötigten Iterationszahlen eingetragen. Daraus geht hervor, daß die durch (3.116) prognostizierten Laufzeiten authentisch sind. Gleichzeitig ist klar, daß der Algorithmus (3.112) gerade wegen seiner Eigenschaft $T \propto |k|^{-1}$ für $k \rightarrow 0$ nicht geeignet ist, um das System in unmittelbarer Nähe des Bulküberganges zu untersuchen. Dieser Nachteil der Rekursion wird jedoch für den in dieser Arbeit relevanten Parameterbereich durch mehrere

Vorteile überkompensiert:

1. Die Folge konvergiert zum maximalen Fixpunkt unabhängig vom gewählten Startwert $R_B^{(0)} \in (0, 1]$
2. Φ kann durch die intrinsische C -Funktion $\expm1(x) \equiv e^x - 1$ ausgewertet werden, was
 - α) eine sehr schnelle Auswertung mittels Polynomdarstellung bis maximal fünfter Ordnung erlaubt,
 - β) für $e^x \approx 1$ Rundungsfehler minimiert und
 - γ) im Fall $R_B \rightarrow 0$ die volle *double*-Struktur bis zu Absolutwerten von $R_B \approx 10^{-323}$ auszunutzen im Stande ist.

Insbesondere ist die Möglichkeit 2. γ für die Bestimmung des Ordnungsparameterprofils in halibunendlichen Systemen unverzichtbar, da δR_r typischerweise exponentiell mit r zerfällt und man so mit der Mantissengenauigkeit allein nur einen sehr schmalen Bereich nahe der Oberfläche untersuchen könnte. Aus diesem Grunde wird in dieser Arbeit (3.112) verwendet und auf die Anwendung von Iterationsverfahren höherer Ordnung verzichtet. Wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, wird als Fehlerschranke in (3.116) stets die Maschinengenauigkeit benutzt, d.h. alle betrachteten Iterationen werden so lange iteriert, bis sich nichts mehr ändert.

Analog zum Bulksystem kann nun aus (3.49) und (3.50) ein Gauß-Seidel-Verfahren zur iterativen Approximation des Ordnungsparameterprofils R_r in halibunendlichen Systemen abgeleitet werden. Dazu berechnet man zunächst mit (3.112) den asymptotischen Bulkwert $R_B(K_B, L_B)$ und iteriert die Abweichungen δR_r von diesem mit

$$\delta R_r^{(t+1)} = (1 - R_B) \left(1 - e^{-K_B \left(\delta R_{r-1}^{(t+1)} + 2(d-1)\delta R_r^{(t)} + \delta R_{r+1}^{(t)} \right)} \right) \quad ; \quad r > 0. \quad (3.120)$$

Durch die Aufsplittung von R_r in R_B und δR_r kann somit für δR_r die volle *double*-Struktur gemäß 2. γ ausgenutzt werden, wodurch die exponentiell verschwindende Abweichung vom Bulkwert noch tief in den Bulk verfolgt werden kann. Den Oberflächenwert $R_0^{(t+1)}$ erhält man aus der Randbedingung

$$R_0^{(t+1)} = 1 - e^{-2(d-1)K_S R_0^{(t)} - K_B R_1^{(t)} - L_S} \quad ; \quad r = 0. \quad (3.121)$$

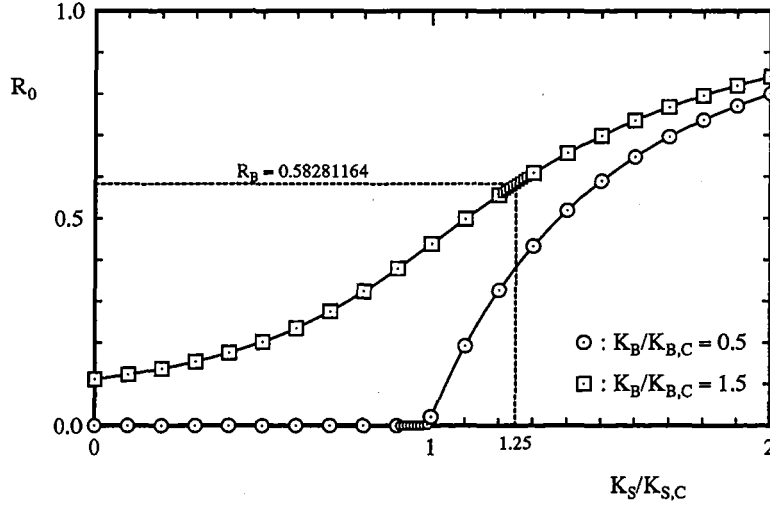


Abbildung 3.10: Iterationsdaten für den Oberflächenordnungsparameter R_0 als Funktion von K_S . Unterhalb $K_{B,C}$ hat man einen Oberflächenübergang bei $K_S^* \approx 0.98941529 K_{S,C}$. Oberhalb $K_{B,C}$ ist R_0 analytisch, und die Bedingung $R_0 = R_B$ liefert die spezielle Phase P_{SB} bei $\bar{K}_S = 1.25 K_{S,C}$.

Die Startwerte $\delta R_r^{(0)}$ sind weitestgehend beliebig wählbar. Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß der die asymptotische Konvergenzgeschwindigkeit bestimmende maximale Eigenwert der durch (3.120), (3.121) induzierten Ableitungsmatrix im Limes großer Systeme durch

$$\lambda_{\max}^{\Phi} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \left\{ \begin{array}{ll} (1 - R_0^*) \left(1 + \frac{K_S}{K_{S,C}} - \frac{K_S^*}{K_{S,C}} \right) & : K_S \rightarrow K_S^* \\ \frac{\frac{1}{K_{B,C}} - 1}{\frac{1}{K_B(1-R_B)} - 1} & : K_B \rightarrow K_{B,C} \end{array} \right\} \quad (3.122)$$

gegeben ist, so daß die Laufzeitabschätzungen des Bulksystems auch auf diese halbunendlichen Modelle übertragen werden können. Deshalb wird zur Minimierung der Iterationszahlen auch im halbunendlichen Modell möglichst $\delta R_r^{(0)} < 0$ gewählt. Weiterhin resultiert aus dieser Korrespondenz, daß auch (3.120), (3.121) gegen den maximalen Fixpunkt konvergiert. Dabei werden die Randbedingungen (3.50) und (3.52) automatisch erfüllt.

Die implizite Einhaltung der Randbedingungen ist in Abbildung (3.10) illustriert, wo für ein System mit 10 000 Ebenen der Oberflächenordnungsparameter R_0 gegen die Oberflächenkopplung K_S aufgetragen ist. Unterhalb $K_{B,C}$ ist für $K_S < K_S^*$

$R_0 \equiv 0$ und für $K_S > K_S^*$ wächst R_0 monoton an. Der Nullpunkt von R_0 stimmt ausgezeichnet mit dem durch die Gleichung (3.73) für die Phasengrenze s bestimmten Wert $K_S^* \approx 0.98941529 K_{S,C}$ überein. Bei Werten $K_B > K_{B,C}$ ist R_0 dagegen eine differenzierbare Funktion von K_S . R_0 fällt von Werten größer als R_B in P_E auf Werte kleiner als R_B in P_O ab. Der Übergang $R_0 = R_B$ vollzieht sich wieder in sehr guter Übereinstimmung mit (3.74) entlang der speziellen Phase, also im Beispiel aus Abbildung (3.10) für $K_B = 1.5 K_{B,C}$ mit $R_B \approx 0.58281164$ bei $\bar{K}_S = 1.25 K_{S,C}$.

Zum Vergleich der iterierten Größe $R_0 - R_B$ als Funktion von (K_B, K_S) mit dem Äquivalent $A = R_0 - R_B$ der analytischen Betrachtung aus Abbildung (3.6) zu Abschnitt 3.8 sei bereits hier auf die in Abschnitt 3.11 näher untersuchte Abbildung (3.15) hingewiesen.

Weiterhin kann nun auch der gesamte Verlauf der Iterationslösung des Ordnungsparameters mit den Approximationslösungen und den daraus resultierenden cross-over-Aussagen aus Abschnitt 3.7 verglichen werden.

3.10 Die iterierten Profile des Ordnungsparameters

In Abbildung (3.11) ist für ein 10 000-Ebenen System der für die Phasen P_S , P_E und P_O typische Verlauf des Ordnungsparameters R_r nahe der Oberfläche dargestellt. Als durchgezogene Linien sind jeweils die in Abschnitt 3.7 für die einzelnen Phasen ermittelten approximativen analytischen Kurven eingezeichnet:

Zunächst ist klar, daß $R_r \equiv 0$ in P_{NP} exakt wiedergegeben wird.

Der typische Verlauf des Ordnungsparameters in der Oberflächenphase P_S ist in Abbildung (3.11a) für den Phasenraumpunkt $(0.90 K_{B,C}, 1.50 K_{S,C})$ dargestellt. Einerseits ist K_B hier noch deutlich von $K_{B,C}$ separiert, so daß man den cross-over vom algebraischen zum exponentiellen Zerfall gemäß (3.76) bei $r^* \approx 1$ praktisch vernachlässigen und von global exponentiellem Verhalten ausgehen kann. Wie die logarithmische Auftragung dann bestätigt, ist die Stärke des Zerfalls einzig durch die inverse Korrelationslänge ξ^{-1} festgelegt. Andererseits ist auch K_S so weit von K_S^* entfernt, daß R_0 nicht mehr klein gegen eins ist, und es so in unmittelbarer Nähe der Oberfläche zu Korrekturen des asymptotisch exponentiellen Zerfalls kommen kann, die jedoch bei Annäherung an K_S^* gegen null gehen. Diese Korrekturen, die sich in Abbildung (3.11a) im wesentlichen auf die ersten beiden Ebenen

beschränken, sind dafür verantwortlich, daß die Iterationsdaten in dieser Auftragung für große r mit konstantem Abstand unterhalb der berechneten Asymptote verlaufen. Interessanterweise wird jedoch der Wert von R_0 selbst durch den analytischen Ansatz (3.76) ausgezeichnet wiedergeben. Bewegt man sich auf die Phasengrenze

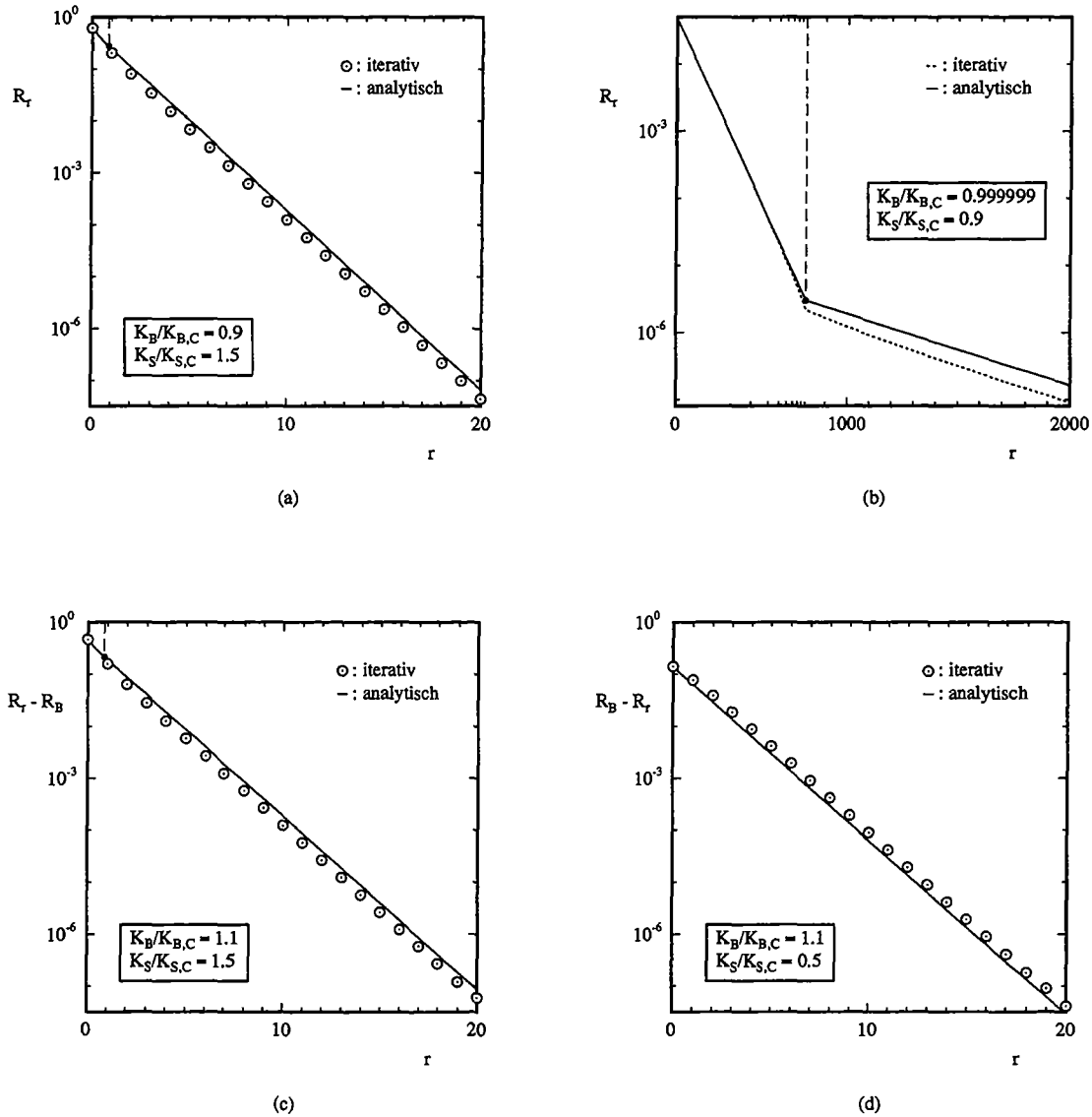


Abbildung 3.11: Typische Profile des Ordnungsparameters $|R_r - R_B|$ als Funktion des Abstandes r von der Oberfläche in logarithmischer Darstellung. Die Geraden weisen auf ein annähernd globales exponentielles Verhalten hin. In (b) ist die sehr gute analytische Beschreibung des cross-overs bei $r^* \approx 810$ illustriert.

e zur außergewöhnlichen Phase P_E zu, dann wächst mit ξ auch r^* und somit der Bereich, in dem R_r gemäß (3.76) algebraisch abklingt. Eine solche Situation ist für den Phasenraumpunkt $((1 - 10^{-6})K_{B,C}, 0.90K_{S,C})$ in Abbildung (3.11b) illustriert. Die spezielle doppellogarithmische Auftragung $\log R_r$ vs. $\log(r + r_0)(r + r_0 + 1)$ mit $r_0 \approx 5.96909545$, in der R_r aus (3.76) für $r < r^* \approx 810$ eine Gerade wird, zeigt insbesondere die hervorragende Güte der in (3.76) verwendeten Approximationslösung (3.59) von (3.58) und des durch die Gleichungen (3.60) und (3.61) erhaltenen Anpassungswert für den cross-over-Abstand r^* . Rechts von r^* läßt der einfach logarithmische Plot den cross-over zum durch ξ^{-1} manifestierten exponentiellen Zerfall deutlich zum Vorschein treten.

In Abbildung (3.11c) ist $R_r - R_B$ für den Phasenraumpunkt $(1.10K_{B,C}, 1.50K_{S,C})$ in P_E dargestellt. Auch hier ist K_B weit genug von $K_{B,C}$ entfernt, und man kann den bei $r^* \approx 1$ stattfindenden cross-over gemäß (3.78) vernachlässigen und von einem durch ξ^{-1} bestimmten exponentiellen Verhalten bis hin zur Oberfläche ausgehen, was durch die Auftragung $\ln(R_r - R_B)$ vs. r bestätigt wird. Die im Diagramm auftretenden Korrekturen nahe der Oberfläche sind wiederum darauf zurückzuführen, daß $R_0 - R_B$ nicht mehr klein gegen eins ist, und für $R_r - R_B$ gelten die gleichen Aussagen wie oben in Abbildung (3.11a) für R_r . Diese Korrekturen gehen gleichmäßig gegen null, wenn K_S gegen $\bar{K}_S$ strebt. Bewegt man sich andererseits auf die Phasengrenze e zur Oberflächenphase P_S zu, zeigt $R_r - R_B$ das gleiche cross-over-Verhalten wie R_r im Falle $k \rightarrow 0^-$. Dies wird durch numerische Rechnungen, auf deren Visualisierung aus Platzgründen hier verzichtet werden soll, in der unmittelbaren Nähe des außergewöhnlichen Überganges e bestätigt.

In der speziellen Phase ist $R_r = R_B$ wieder exakt.

Für die gewöhnliche Phase ist in Abbildung (3.11d) am Phasenraumpunkt $(1.10K_{B,C}, 0.50K_{S,C})$ ein typisches Ordnungsparameterprofil skizziert. In der logarithmischen Darstellung erkennt man den globalen, bis an die Oberfläche hinreichenden, exponentiellen Verlauf von $R_B - R_r$. Die Steigung der Gerade ist wiederum ξ^{-1} aus (3.37). Der Abfall von R_r zur Oberfläche bewirkt, daß die Amplitude A aus (3.79) negativ ist. Auch hier sind die kleinen Abweichungen an der Oberfläche dadurch bedingt, daß $R_B - R_r$ nicht klein gegen eins ist. Diese werden jedoch bei Annäherung von K_S an $\bar{K}_S$ und — aufgrund des Fehlens eines echten cross-overs für $K_B \rightarrow K_{B,C}^+$ in P_O — auch bei Annäherung an die Phasengrenze o zur unperkolierten Phase P_{NP} gleichmäßig verschwinden.

Insgesamt resultiert aus obigem Vergleich der „exakten“ Iterationslösungen von (3.120), (3.121) zu (3.49), (3.50), daß die in Abschnitt 3.7 zusammengestellten Approximationslösungen für die einzelnen Phasen die adäquaten Darstellungen für das Profil des Ordnungsparameters liefern. Davon ausgehend sind in Abschnitt 3.8 detaillierte Aussagen über das Verhalten der mittleren Clustergröße S_r abgeleitet worden, deren Übertragbarkeit auf das iterierte System im folgenden Abschnitt untersucht wird.

3.11 Die iterierte mittlere Clustergröße

Die numerische Bestimmung der mittleren Clustergröße S_r mittels des linearen Gleichungssystems (3.85), (3.86) erfordert zunächst die Berechnung des Ordnungsparameters R_r im Nullfeldlimit. Letzteres muß mit besonderer Sorgfalt geschehen, um das numerische Artefakt $R_r \equiv R_B$ für alle $r > r_{\max} \in \mathbb{N}$ zu möglichst großen $r_{\max}$ hin zu verschieben. Anhand von (3.85) kann man leicht verifizieren, daß für alle $r > r_{\max}$ $S_r \propto e^{-r/\xi}$ zerfällt, was sofort im Widerspruch zum allgemeinen Ergebnis (3.89) steht und jede Struktur von S_r unterdrückt. Andererseits hat sich gezeigt, daß schon für relativ kleine $r_{\max}$ die Tridiagonalmatrix (3.85), (3.86) schwach singulär ist, so daß das Gleichungssystem mittels einer konventionellen C -Routine i.a. nicht eindeutig lösbar ist.

Um diese numerischen Probleme zu minimieren, wird ein zweistufiges Verfahren angewandt:

1. Mittels der Iterationsvorschrift (3.120), (3.121) wird δR_r unter voller Ausnutzung der C -double-Struktur selbstkonsistent bestimmt.
2. Auf der Basis einer 500-stelligen Mantisse wird mittels eines kommerziellen Algebrasystems [H.2] aus δR_r der Ordnungsparameter R_r erzeugt, eventuell einige Schritte nachiteriert und schließlich in das Gleichungssystem (3.85), (3.86) eingesetzt. Dieses wird dann durch Vorwärts-Rückwärts-Elimination gelöst.

Das Ergebnis einer solchen Vorgehensweise ist in Abbildung (3.12) aufgetragen:

In der unperkolierten Phase P_{NP} ist S_r wegen $R_r = R_B \equiv 0$ rein exponentiell. Die Iterationsdaten werden durch die analytische Darstellung (3.89) exakt interpoliert, und die in Abschnitt 3.8 für P_{NP} abgeleiteten Aussagen können übernommen

werden. Insbesondere die Linie (3.109) mit $S_0 = S_B$ wird in Abbildung (3.12a) für $K_B = 0.90K_{B,C}$ bei $K_S = 0.85K_{S,C}$ exemplarisch bestätigt. Sie kann ungeändert aus Abbildung (3.7) in Abbildung (3.13) übertragen werden.

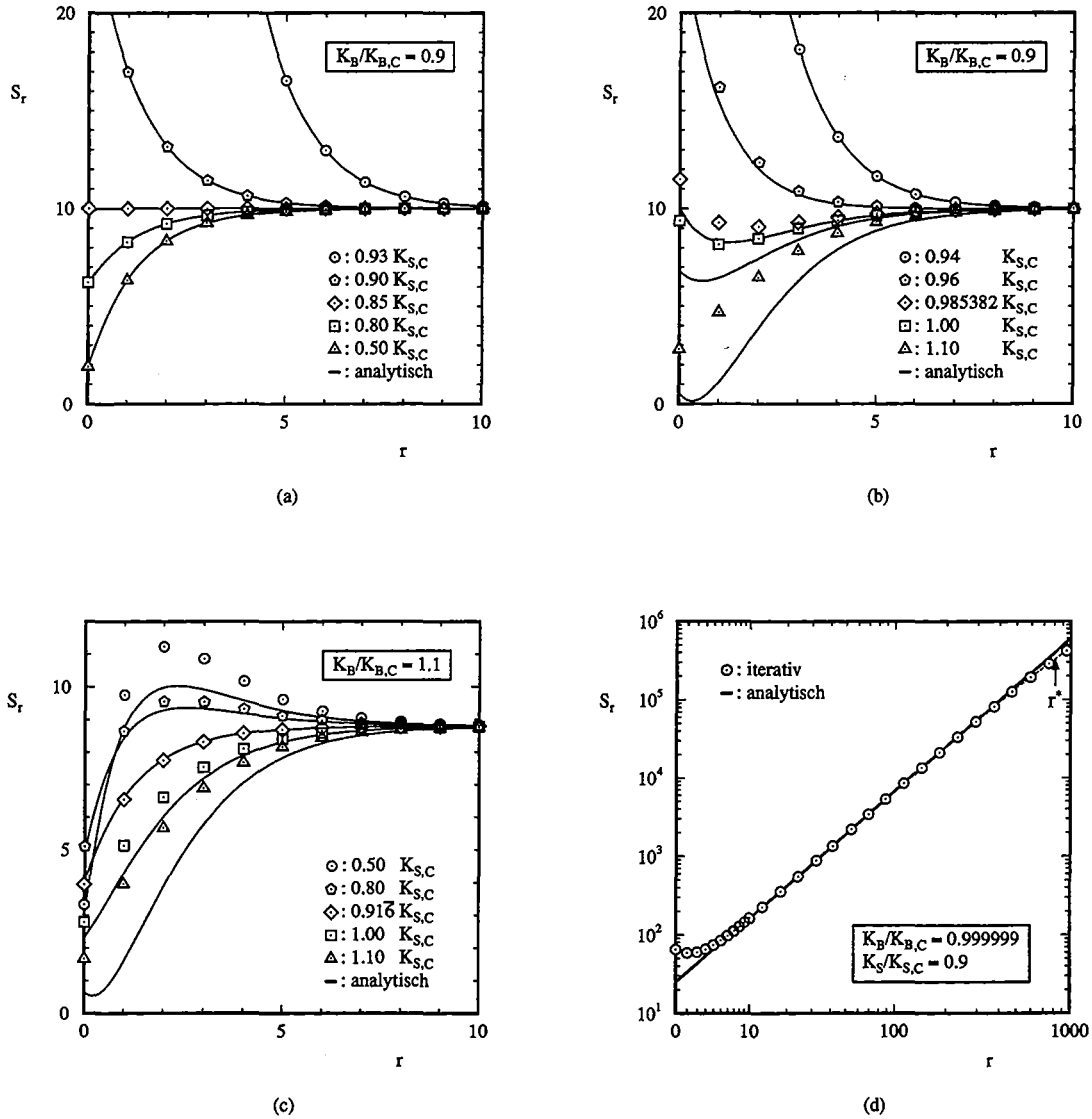


Abbildung 3.12: Mittlere Clustergröße S_r als Funktion von r für die verschiedenen Phasen. (a): P_{NP} , (b): P_S , (c): $P_E \cup P_O$. Die analytischen Approximationen sind um so besser, je kleiner A ist. In (d) sieht man den cross-over bei $r^* \approx 810$, den quadratischen Anstieg und das schwache Oberflächenminimum gemäß Abbildung (3.13)

mit $S_0 > S_B$. Mit weiter wachsendem K_S rutscht das Maximum von S_r immer näher an die Oberfläche, bis es schließlich bei Erreichen der in Abbildung (3.13) mit $L_{S,E}$ indizierten Linie verschwindet. $L_{S,E}$ ist durch die Bedingung $S_0 = S_1$, was eigentlich einem Minimum zwischen den Ebenen null und eins entspricht, gegeben. Aber auch die Festlegung des Oberflächenminimums durch Relationen höherer Ordnung führt lediglich auf Graphen, die noch etwas höher als $L_{S,E}$ verlaufen, in ihrer Struktur jedoch mit $L_{S,E}$ übereinstimmen: $L_{S,E}$ starte bei $(0, K_{S,C})$ und wird für kleine K_B durch die Kurve L_S aus Abbildung (3.7) gut wiedergegeben. Danach durchläuft $L_{S,E}$ ein Maximum, schneidet bei $(K_{B,C}, 0.93804118K_{S,C})$ die Phasengrenze e und läuft in P_E , nachdem sie den Rückkehrpunkt $(1.01137100K_{B,C}, 0.88562867K_{S,C})$ passiert hat, wiederum in Übereinstimmung mit L_E zum Endpunkt sb . Dies ist genau das am Ende des Abschnittes 3.8 prognostizierte Verhalten. Außerhalb des von $L_{S,E} \cup s$ begrenzten Gebietes sind dann keine Minima mehr möglich. Abbildung (3.12b) zeigt dies wiederum am Beispiel von $K_S = 1.1K_{S,C}$. Hingegen hat die zugehörige analytische Kurve ein Minimum, da $K_B = 0.90K_{B,C} > K_B^{(U)}$, und alle analytischen Kurven weisen ein Minimum auf.

Ähnliches gilt auch in Abbildung (3.12c) für die analytische Kurve zu $(1.10K_{B,C}, 1.10K_{S,C}) \in \mathcal{L}^+$, wohingegen die entsprechende Iterationskurve wegen $K_B > K_B^{(R)}$ in P_E streng monoton ist. Bei $K_S = \frac{11}{12}K_{S,C}$ in P_{SB} ist S_r wieder rein exponentiell und die Iterationsdaten werden durch die analytischen Kurven exakt interpoliert. In P_O bildet S_r , wie in der analytischen Rechnung, stets ein Maximum aus, weshalb in Abbildung (3.13) — wie in Abbildung (3.7) — der gesamte Bereich P_O mit einer nach rechts geneigten Schraffur zu belegen ist.

In der speziellen Auftragung $\log S_r$ vs. $\log(r+r_0)(r+r_0+1)$ mit $r_0 \approx 5.96909545$, in der S_r aus (3.90) eine Gerade wird, zeigt Abbildung (3.12d) die sehr gute Überdeckung des quadratischen Anstiegs durch die Iterationsdaten. Weiterhin liegt der gewählte Phasenraumpunkt innerhalb des Gebietes, für welches S_r ein Minimum aufweisen soll, und in der Tat hat man nahe der Oberfläche ein schwaches Minimum vorliegen.

Die Gültigkeit des Ansatzes (3.89) und die daraus resultierende asymptotische Annäherung von S_r an S_B wird für die Daten aus Abbildung (3.12) mittels der Auftragung $(S_r - S_B) e^{r/\xi}$ vs. r , in der S_r zu einer einfachen Geraden degeneriert, in Abbildung (3.14) aufgelöst. Man erkennt sofort, daß alle eingezeichneten Iterationsdaten einer linearen Regression folgen. Die Übereinstimmung mit den analytischen

Geraden sind wieder um so besser, je flacher diese verlaufen, und sind insbesondere dann exakt, wenn $A = 0$, d.h. $(S_r - S_B) e^{r/\xi}$ eine Konstante ist. Damit ist ein Ansatz der Form $S_r = (a + b r) e^{-r/\xi}$ gerechtfertigt, und die Aussagen über das asymptotische Verhalten von S_r aus Abschnitt 3.8 können übernommen werden. Die Geradenparameter sind in Folge (3.89) aus $\frac{\partial A}{\partial L_B}$, A zu berechnen. Die Diskre-

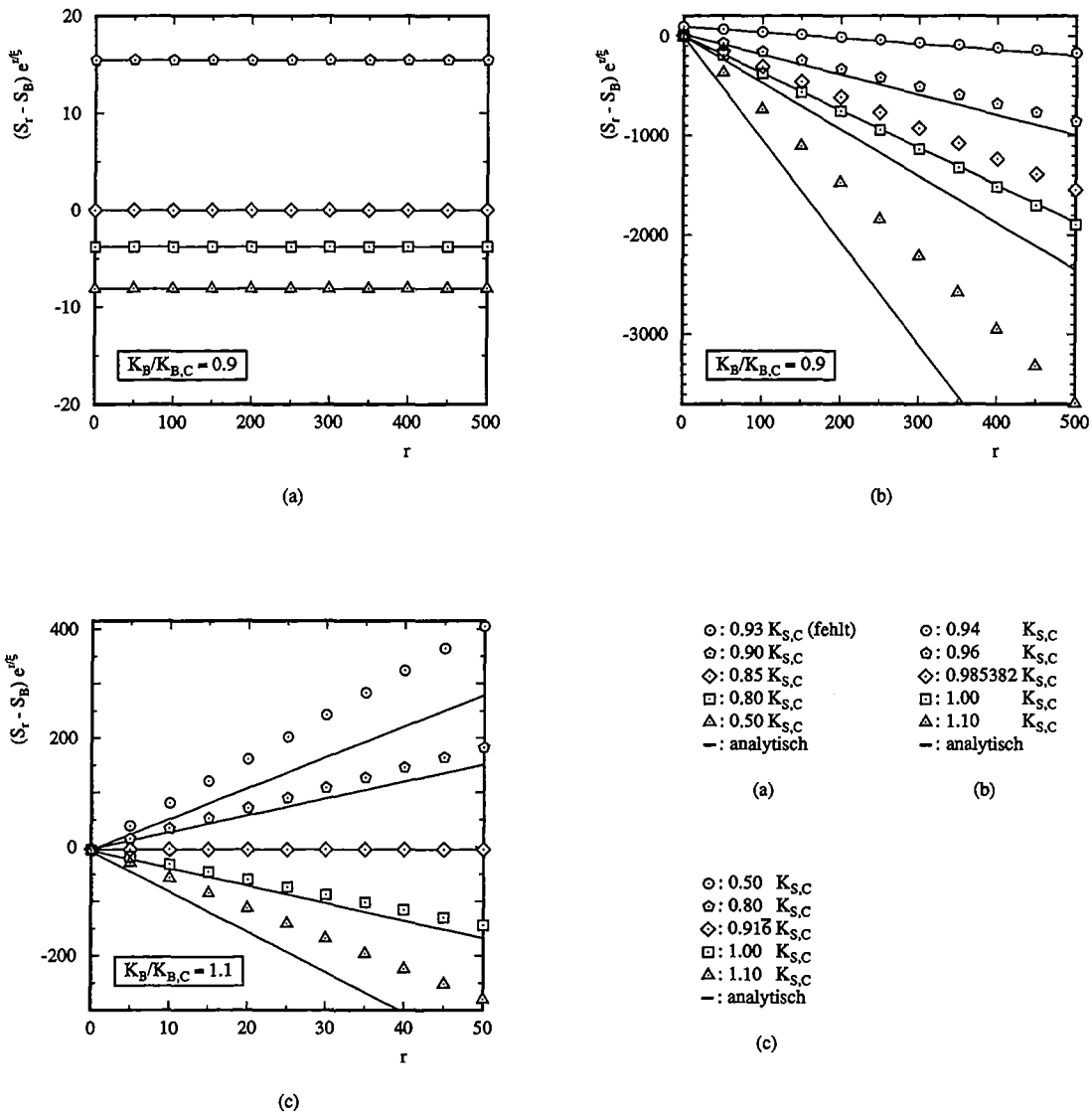


Abbildung 3.14: Die Auftragung der Daten aus Abbildung (3.10) in Form der reduzierten mittleren Clustergröße $(S_r - S_B) e^{r/\xi}$ gegen r zeigt, daß der Ansatz (3.89) innerhalb der Phasen (a): P_{NP} , (b): P_S , (c): $P_E \cup P_O$ korrekt ist und S_r asymptotisch gemäß (3.92) an S_B heranläuft.

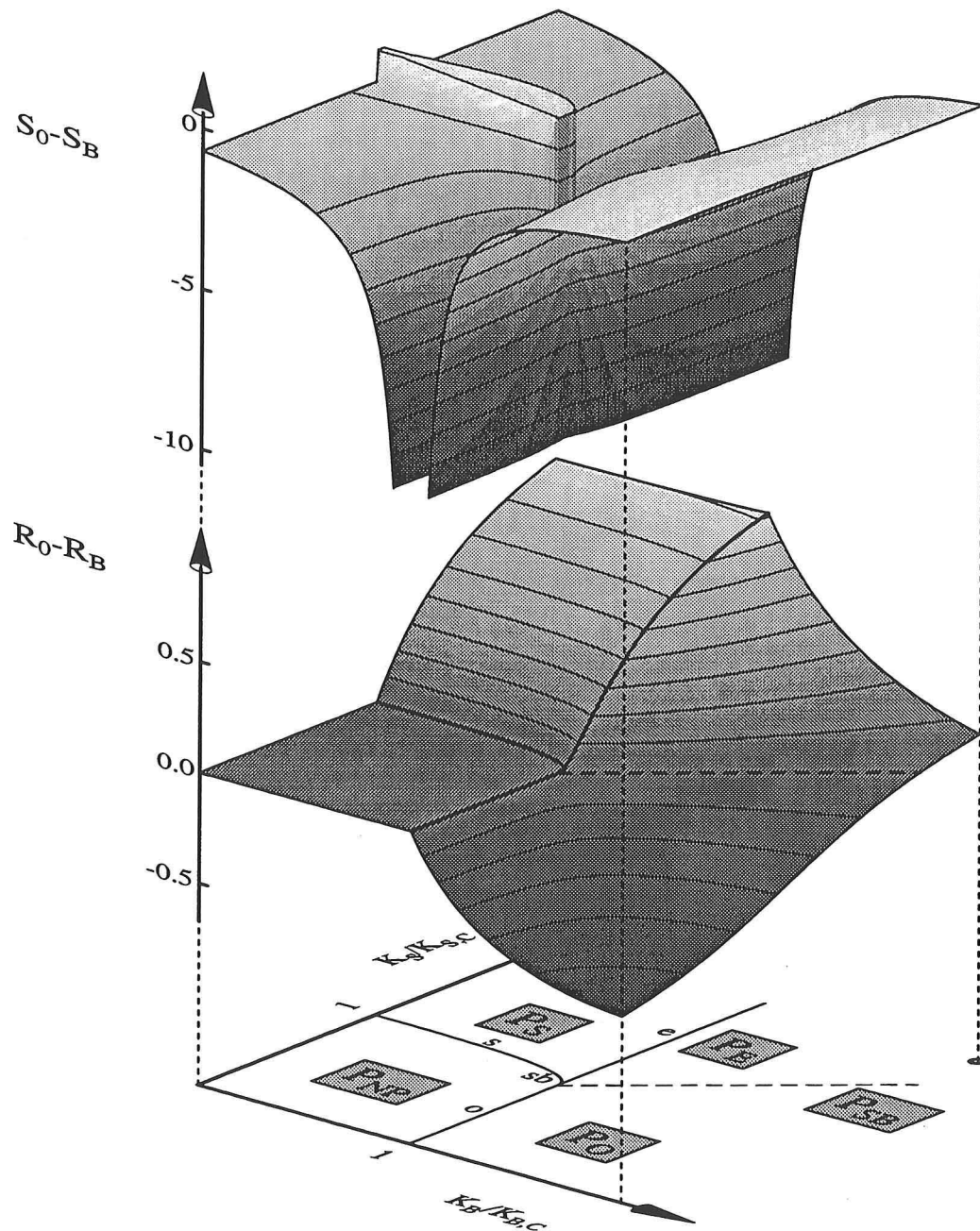


Abbildung 3.15: Dreidimensionaler Höhenlinienplot der Iterationsdaten von $R_0 - R_B$ und $S_0 - S_B$ über dem Phasendiagramm aus Abbildung (3.4): Beide Größen stimmen ausgezeichnet mit ihrem analytischen Pendant aus Abbildung (3.6) überein. Die Skalierung der Niveaulinien entspricht der aus Abbildung (3.6).

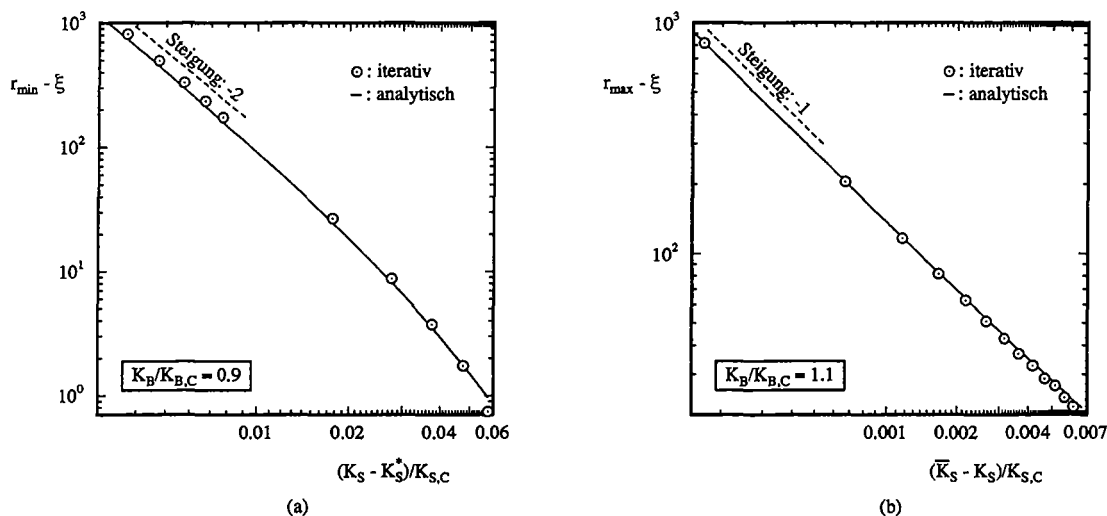


Abbildung 3.16: Skalenverhalten des

- (a) : Minimums für $K_S \rightarrow K_S^{*+}$ in P_S
 (b) : Maximums für $K_S \rightarrow \overline{K}_S$ in P_O

für S_r . Die asymptotische Steigung gemäß (3.110), (3.111) wird jeweils links im Plot angenommen.

panz zwischen den so bestimmten analytischen Kurven und den Iterationsdaten ist hauptsächlich in den bereits in Abschnitt 3.10 angesprochenen Korrekturen zu R_r nahe der Oberfläche zu sehen. Dennoch werden $R_0 - R_B$ und $S_0 - S_B$ durch A und $\frac{\partial A}{\partial L_B}$ gut reproduziert, wie ein vergleichender Blick auf die bezüglich gleicher Skalen über dem Phasendiagramm aufgetragenen Größen A und $\frac{\partial A}{\partial L_B}$ in Abbildung (3.6) bzw. $R_0 - R_B$ und $S_0 - S_B$ in Abbildung (3.15) bestätigt. Signifikante Abweichungen zwischen den assoziierten Größen beider Abbildungen sind für die unteren Plots auf die unmittelbare Umgebung von e beschränkt. Die Höhenlinien von $R_0 - R_B$ stoßen z.B. in P_S mit endlichem Winkel auf e , während die von A jeweils parallel zu s verlaufen und deshalb tangential auf e stoßen. In den oberen Plots sind die Abweichungen im wesentlichen auf ein schmales Band entlang der Linie der Bulkübergänge beschränkt, weshalb hier im Vergleich der beiden Abbildungen kein Unterschied festzustellen ist.

In Abbildung (3.16) wird das Skalenverhalten der Lokation des Minimums (Bild (a)) von S_r bei Annäherung von oben an die Oberflächenphasengrenze s und analog das des Maximums (Bild (b)) im Grenzwert $K_S \rightarrow \overline{K}_S$ untersucht. Als analytische Lösung sind die aus (3.94) gewonnenen Orte für das entsprechende Extremum einge-

zeichnet. Die Übereinstimmung mit den Iterationsdaten ist erwartungsgemäß (vergl. Diskussion am Ende von Abschnitt 3.8) ausgezeichnet und zwar auch in dem im doppellogarithmischen Plot nichtlinearen Bereich. Der entsprechend lineare Bereich mit der gestrichelt eingetragenen asymptotischen Steigung am jeweils linken Rand des Bildes bestätigt direkt die aus (3.94) abgeleiteten Skalengesetze (3.110) für $r_{\min} - \xi$ bei $K_S \rightarrow K_S^{*+}$ und (3.111) für $r_{\max} - \xi$ im Limes $K_S \rightarrow \overline{K}_S^-$.

3.12 Langreichweitige Oberflächenstörungen

Die Ursache für die bisher betrachteten Oberflächenstörungen werden primär in der Rekonstruktion der Oberfläche [I.3] gesehen. Die Reichweite dieser Störungen ist also auf die Längenskala der Korrelationslänge begrenzt, so daß die Annäherung etwaiger Meßgrößen an den Bulkwert stets exponentiell mit dem Abstand von der Oberfläche erfolgt. Lediglich in unmittelbarer Nähe der zweiten Ordnung Phasenübergänge ist in einem cross-over-Bereich bis zum Abstand $r^* \approx 2\xi$ ein algebraischer Abfall mit einem streng vorgegebenen Exponenten möglich. Für den Ordnungsparameter beträgt dieser Exponent gerade zwei ((3.76)–(3.78)).

Oberflächenstörungen können durchaus auch andere Ursachen haben, wie eine zusätzliche Ladungsverteilung auf der Oberfläche, die mit den die cross-links vermittelnden Katalysatormolekülen wechselwirkt. Je nach Art der Wechselwirkung können verschiedene Typen von Wechselwirkungspotentialen auftreten:

- Können die Oberflächenladungen durch andere gelöste Ionen kompensiert werden, so registrieren die Katalysatormoleküle typischerweise ein exponentiell in den Bulk abfallendes Oberflächenpotential, dessen Reichweite durch die Ionenkonzentration mitbestimmt wird [I.12].
- Handelt es sich bei den Katalysatormolekülen um elektrostatisch neutrale Moleküle, so können sie nur via elektrostatischer Multipolmomente mit der Oberfläche wechselwirken, was — thermisch gemittelte — algebraische Oberflächenprofile der Form $\frac{1}{r^\sigma}$, $\sigma \geq 2$ nach sich zieht [J.16, I.12], und schließlich sind auch
- direkte langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen der Form $\frac{1}{r}$ möglich.

Insgesamt sind Form und Stärke der Wechselwirkung kaum Grenzen gesetzt, wodurch

eine explizite Behandlung aller Möglichkeiten praktisch ausgeschlossen ist. Deshalb ist man bestrebt, die Vielfalt der Oberflächenpotentiale in verschiedene Äquivalenzklassen aufzuteilen. Als äquivalent werden dabei diejenigen Kopplungsformen eingestuft, die z.B. ein strukturell gleiches Ordnungsparameterprofil erzeugen.

3.13 Klassifikation ortsabhängiger Kopplungen

Die adäquate Methode, Klassifizierungen in der Physik anzugehen, ist die Renormierungsgruppe [J.22]. Es stellt sich heraus, daß die angestrebte Klasseneinteilung unabhängig vom speziellen Verlauf der Kopplungen — d.h. gemäß (4.20) der Bondbesetzungskonzentration p_r — nahe der Oberfläche ($K_r \notin \{0, \infty\}$) ist, sondern allein durch die Asymptotik von K_r bestimmt wird. Unter der Annahme einer asymptotischen Form

$$K_r^{\parallel, \perp} \equiv K_r \asymp K_{B,C} + A r^{-\alpha} \quad ; \quad \alpha \geq 0 \quad \text{für} \quad r \gg 0 \quad (3.123)$$

kann gezeigt werden, daß die Störung $A r^{-\alpha}$ *irrelevant* ist für $\alpha > \frac{1}{\nu}$ [D.2, D.3]. Man sieht das gleiche kritische Verhalten wie im Fall $A = 0$. Somit können, zumindest was die Strukturen der erhaltenen Lösungsformen angeht, die Ergebnisse der vorigen Abschnitte als universell für alle kurzreichweitigen Kopplungen angesehen werden. Eine Kopplungsform wird als kurzreichweitig eingestuft, wenn sie asymptotisch schneller als $r^{-\frac{1}{\nu}}$ abfällt. Speziell der Ordnungsparameter sollte für alle kurzreichweitigen Oberflächenstörungen gemäß [D.1, D.11]

$$R_r \asymp r^{-\frac{\beta}{\nu}} \quad \text{für} \quad r \gg 0 \quad (3.124)$$

zerfallen. Im Fall $\alpha < \frac{1}{\nu}$ dagegen ist die Störung *relevant*, und das kritische Verhalten solcher Systeme wird vom Exponenten α bestimmt. Die Amplitude A separiert die beiden Regime $A > 0$ und $A < 0$. Für das kritische System sollte der Ordnungsparameter dann wie

$$R_r \asymp r^{-\gamma} \quad \text{mit} \quad \gamma = \gamma(\alpha) \quad \text{für} \quad r \gg 0 \quad (3.125)$$

gehen. Der Fall $\alpha = \frac{1}{\nu}$ wird als *marginal* bezeichnet; er ist hochgradig nicht universell. Es gibt i.a. eine kritische Amplitude $A_C \neq 0$, die die Regime $A > A_C$, $A = A_C$ und $A < A_C$ trennt. Die kritischen Exponenten können explizit von der Amplitude abhängen [D.2, D.3].

In den nächsten Abschnitten sollen nun diese Aussagen anhand der Selbstkonsistenzgleichung für allgemeine Mean-Field-Theorien verifiziert und mittels numerischer Iterationen für die in dieser Arbeit interessierende Mean-Field-Theorie der Perkolation überprüft werden.

3.14 Mean-Field-Klassifikation ortsabhängiger Kopplungen

Der Ordnungsparameter R_r einer Mean-Field-Theorie halbumendlicher Modelle mit ortsabhängigen Kopplungen K_r ist durch Selbstkonsistenzgleichungen vom Typ

$$K_{r-\frac{1}{2}} R_{r-1} + 2(d-1) K_r R_r + K_{r+\frac{1}{2}} R_{r+1} = \Omega(R_r) \quad (3.126)$$

(es sei o.B.d.A. ein einfach kubisches Gitter unterlegt) und die Angabe der beiden Randbedingungen an der Oberfläche und im Bulk festgelegt. Ω bezeichnet eine i.a. nichtlineare Funktion, die für kleine Argumente R_r den kritischen Exponenten β und die Amplitude R_+ des Bulkordnungsparameters R_B mittels der Reihenentwicklung

$$\Omega(R_r) \doteq \Omega(0) + \Omega'(0) R_r + R_+^{-\frac{1}{\beta}} R_r^{1+\frac{1}{\beta}} \quad (3.127)$$

definiert. Um im Bulksystem bei einer endlichen Kopplungsstärke einen Phasenübergang zwischen einer geordneten ($R_B > 0$) und einer ungeordneten Phase ($R_B \equiv 0$) erzeugen zu können, muß $\Omega(0) \equiv 0$ sein. Weiterhin kann durch Renormierung der Kopplungskonstanten $\Omega'(0) = 1$ erreicht werden, so daß man o.B.d.A.

$$\Omega(R_r) \doteq R_r + R_+^{-\frac{1}{\beta}} R_r^{1+\frac{1}{\beta}} \quad (3.128)$$

schreiben kann. Hieraus wird nun für Kopplungen der Asymptotik

$$K_r \asymp K_B + A r^{-\alpha} \quad ; \quad \alpha \geq 0 \quad \text{für} \quad r \gg 0 \quad (3.129)$$

die asymptotische Form des Ordnungsparameters R_r speziell für den Grenzfall $K_B \rightarrow K_{B,C}^-$ extrahiert:

Die Überlegungen der vorigen Abschnitte führen für konstante Bulkkopplungen darauf, daß sich R_r stets exponentiell dem Bulkwert R_B nähert und nur in unmittelbarer Umgebung des Bulkphasenüberganges, wo die Bulkkorrelationslänge ξ divergiert, von zunächst algebraischem Zerfall bei etwa $r \approx r^* \approx 2\xi$ auf dann exponentiellen Zerfall überkreuzt. Es liegt daher nahe, den Ansatz

$$R_r \equiv R_B + \delta R_r \quad \text{mit} \quad \delta R_r \equiv c(r) \cdot e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (3.130)$$

mit einer schwächer als exponentiell zerfallenden Amplitudenfunktion $c(r)$ zu machen. Substituiert man diesen Ansatz in (3.126), macht von

$$\frac{c(r \pm 1)}{c(r)} \doteq 1 \pm \frac{c'(r)}{c(r)} + \frac{1}{2} \frac{c''(r)}{c(r)} \quad (3.131)$$

sowie der Entwicklung (3.128) Gebrauch und balanciert Terme gleicher Ordnung in $\frac{1}{r}$, so resultiert in nullter Ordnung

$$\frac{K_B}{K_{B,C}} R_B = \Omega(R_B) \quad (3.132)$$

$$2 \left(\cosh \left(\frac{1}{\xi} \right) - 1 \right) + \frac{1}{K_{B,C}} - \frac{1}{K_B} = 0. \quad (3.133)$$

Gleichung (3.132) ist gerade die Selbstkonsistenzgleichung des Bulkordnungsparameters R_B im Nullfeldlimites mit der im hier betrachteten Phasenraumgebiet $K_B \leq K_{B,C}$ eindeutigen Lösung $R_B \equiv 0$, und (3.133) reproduziert die für alle Mean-Field-Theorien gleiche Relation (3.37) für die Bulkkorrelationslänge ξ . Analog liefert die erste für $\frac{1}{\xi} = 0$ nicht verschwindende Ordnung die allgemeine Beziehung

$$\frac{A}{K_{B,C}} r^{-\alpha} + K_{B,C} \frac{c''(r)}{c(r)} = \left(\frac{c(r)}{R_+} \right)^{\frac{1}{\beta}}, \quad (3.134)$$

welche für die Amplitudenfunktion $c(r)$ den Ansatz

$$c(r) = R \cdot r^{-\gamma} \cdot (\ln r)^{-\delta_1} \cdot (\ln \ln r)^{-\delta_2} \cdot \dots \quad (3.135)$$

induziert. In (3.134) eingesetzt erhält man in niedrigster Ordnung

$$\frac{A}{K_{B,C}} r^{-\alpha} + \gamma(\gamma+1) K_{B,C} r^{-\frac{1}{\nu}} = \left(\frac{R}{R_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} r^{-\frac{\gamma}{\beta}} \quad \text{und} \quad \delta_i \equiv 0 \quad \forall i. \quad (3.136)$$

Asymptotisches Ausbalancieren ergibt für $\gamma = \gamma(\alpha)$ drei zu unterscheidende Fälle:

$$\begin{aligned} \alpha > \frac{1}{\nu} : \quad \left(\frac{R}{R_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} r^{-\frac{\gamma}{\beta}} &= \gamma(\gamma+1) K_{B,C} r^{-\frac{1}{\nu}} \\ \Rightarrow \quad \gamma &= \frac{\beta}{\nu}, \quad \left(\frac{R}{R_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} &= \left(\frac{\beta}{\nu} \right) \left(\left(\frac{\beta}{\nu} \right) + 1 \right) K_{B,C} \end{aligned} \quad (1.162a)$$

$$\begin{aligned} \alpha = \frac{1}{\nu} : \quad \left(\frac{R}{R_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} r^{-\frac{\gamma}{\beta}} &= \left(\frac{A}{K_{B,C}} + \gamma(\gamma+1) K_{B,C} \right) r^{-\frac{1}{\nu}} \\ \Rightarrow \quad \gamma &= \frac{\beta}{\nu}, \quad \left(\frac{R}{R_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} &= \frac{A}{K_{B,C}} + \left(\frac{\beta}{\nu} \right) \left(\left(\frac{\beta}{\nu} \right) + 1 \right) K_{B,C} \end{aligned} \quad (1.162b)$$

$$\begin{aligned} \alpha < \frac{1}{\nu} : \quad \left(\frac{R}{R_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} r^{-\frac{\gamma}{\beta}} &= \frac{A}{K_{B,C}} r^{-\alpha} \\ \Rightarrow \quad \gamma &= \beta \cdot \alpha, \quad \left(\frac{R}{R_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} &= \frac{A}{K_{B,C}} \end{aligned} \quad (1.162c)$$

Gleichung (3.137a) beschreibt eine *irrelevante* Störung. Alle Kopplungen, die asymptotisch schneller als $r^{-\frac{1}{\nu}}$ abfallen, produzieren am Bulkphasenübergang einen mit $r^{-\frac{\beta}{\nu}}$ abfallenden Ordnungsparameter. Dies trifft insbesondere auch für die im ersten Teil dieses Kapitels betrachteten kurzreichweitigen Störungen gemäß (3.47) zu, weshalb alle asymptotisch schneller als $r^{-\frac{1}{\nu}}$ zerfallenden Kopplungen als kurzreichweitig und somit irrelevant bezeichnet werden. Die strukturellen Eigenschaften z.B. des Ordnungsparameters sind im Limes $K_B \rightarrow K_{B,C}$ für alle Elemente dieser Klasse durch die in Abschnitt 3.7 beschriebenen cross-over-Phänomene beschreibbar. Hingegen bewirkt eine langreichweitige, also langsamer als $r^{-\frac{1}{\nu}}$ zerfallende und somit *relevante* Störung aus Gleichung (3.137c), eine Modifikation des asymptotischen Ordnungsparameters. Die Variation in K_r wird auf R_r übertragen, und es gilt: $\gamma = \gamma(\alpha) = \beta \cdot \alpha$. Die Amplitude hat, wie erwartet, keinen Einfluß auf den Exponenten γ . Ihr Vorzeichen separiert lediglich die beiden Regime $A > 0$ bzw. $A < 0$. Gleichung (3.137b) repräsentiert das Verhalten des Ordnungsparameters unter dem Einfluß einer *marginalen* Störung mit $\alpha = \frac{1}{\nu}$. Ist $A \neq A_C$, mit der kritischen Amplitude

$$A_C = -\left(\frac{\beta}{\nu}\right) \left(\left(\frac{\beta}{\nu}\right) + 1 \right) K_{B,C}^2, \quad (3.138)$$

liegt auch hier $\gamma = \alpha = \frac{\beta}{\nu}$ vor, was sich stetig in den bisherigen Verlauf von $\gamma(\alpha)$ einfügt. A_C trennt wieder die Regime $A > A_C$ und $A < A_C$. Im Spezialfall $A = A_C$ resultiert in nächst höherer Ordnung

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{1}{\nu} \\ A = A_C \end{array} \right\} : \left(\frac{R}{R_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} r^{-\frac{\gamma}{\beta}} (\ln r)^{-\frac{\epsilon_1}{\beta}} = (2\gamma + 1) \delta_1 K_{B,C} r^{-\frac{1}{\nu}} (\ln r)^{-\frac{1}{2\nu}} \quad (3.139)$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \gamma = \frac{\beta}{\nu} \\ \delta_i = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\beta}{2\nu} & : i = 1 \\ 0 & : i > 1 \end{array} \right\} \\ \left(\frac{R}{R_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{\nu} \right) \left(2 \left(\frac{\beta}{\nu} \right) + 1 \right) K_{B,C} \end{array} \right.$$

woraus sich bei R_r zum algebraischen Abfall noch eine logarithmische Korrektur ergibt. Abbildung (3.18) faßt u.a. noch einmal den Verlauf des Ordnungsparameterexponenten γ als Funktion des Kopplungsstörungsexponenten α zusammen.

Diese über die Selbstkonsistenzgleichungen allgemeiner Mean-Field-Theorien erhaltene Klassifikation von Kopplungsstörungen weist exakt die gleichen Regime auf, wie sie mittels einfacher Renormierungsgruppenargumente [D.3] bzw. exakter Rechnungen für das 2d-Isingmodell [D.2] gefunden werden. Ebenfalls in Übereinstimmung mit diesen beiden Methoden ergibt sich aus obiger MF-Betrachtung, daß le-

diglich der asymptotische Schwanz von K_r , nicht jedoch der spezielle Verlauf nahe der Oberfläche, die Klassifikation bestimmt. Zusätzlich liefert die MFA noch Exponenten und Amplituden für den Verlauf des Ordnungsparameters und aller daraus ableitbaren Größen.

3.15 Cross-over für $K_B \lesssim K_{B,C}$

Die im vorigen Abschnitt abgeleiteten asymptotischen Gesetze für R_r sind — wie in der Herleitung zu Gleichung (3.134) zitiert — nur für $\frac{1}{\xi} = 0$, also genau am außergewöhnlichen Übergang e , gültig. In Analogie zum kurzreichweitigen Fall erwartet man auch hier für $K_B \lesssim K_{B,C}$ zunächst einen algebraischen Abfall mit $R_r \propto r^{-\gamma(\alpha)}$, der dann jenseits einer gewissen Längenskala zu dann exponentiellem Zerfall überkreuzt. Im Gegensatz zum kurzreichweitigen Fall, wo dieser cross-over beim doppelten der einzigen intrinsischen Längenskala des Systems, der Bulkkorrelationslänge ξ , gegeben durch

$$\xi^{-1} = \text{Arcosh} \left(1 + \frac{\frac{1}{K_B} - \frac{1}{K_{B,C}}}{2} \right) \quad (3.140)$$

$$\asymp \frac{1}{\sqrt{K_{B,C}}} \left(1 - \frac{K_B}{K_{B,C}} \right)^\nu \quad (3.141)$$

geschieht, hat man hier durch die explizite Abhängigkeit der Kopplungen K_r vom Ort eine weitere Länge definiert. Sie ist durch den Schnittpunkt von K_r mit der kritischen Bulkkopplung $K_{B,C}$ gegeben:

$$r_{B,C}^{-1} = \left(\frac{K_{B,C}}{A} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \cdot \left(1 - \frac{K_B}{K_{B,C}} \right)^{\frac{1}{\alpha}}. \quad (3.142)$$

$r_{B,C}$ separiert die Bereiche $r < r_{B,C}$ mit $K_r > K_{B,C}$ und algebraischem Zerfall von R_r von $r > r_{B,C}$ mit $K_r < K_{B,C}$ und exponentiellem Zerfall von R_r . Da beide Koeffizienten in (3.141), (3.142) von der Größenordnung eins sind, ist $r_{B,C} > \xi$ genau dann, wenn $\alpha < \frac{1}{\nu}$ und umgekehrt, so daß im kurzreichweitigen Fall $\alpha > \frac{1}{\nu}$ wieder die Bulkkorrelationslänge ξ die Rolle der cross-over-Länge übernimmt:

$$r_1^{(co)} = \max\{r_{B,C}; 2\xi\} \asymp \left(1 - \frac{K_B}{K_{B,C}} \right)^{-\max\{\frac{1}{\alpha}; \nu\}} \quad (3.143)$$

Eine Reduktion von $r_1^{(co)}$ zu endlichen Werten für $K_B \lesssim K_{B,C}$ hat aber auch Konsequenzen für das im vorigen Abschnitt an Gleichung (3.136) durchgeführte

Balance-Verfahren. Konnte man oben noch den asymptotisch größeren der beiden Summanden der linken Seite von (3.136) unabhängig von den Amplituden einfach durch Vergleich der r -Exponenten festlegen und diesen Term dann mit der rechten Seite balancieren, so ist dies nun aufgrund der Beschränkung von r durch $r_1^{(co)}$ nicht mehr zulässig. Beide Summanden müssen, einschließlich ihrer Wichtung durch die jeweilige Amplitude, berücksichtigt werden. Logarithmische Differentiation von Gleichung (3.136) führt auf eine ortsabhängige effektive Amplitude

$$\left(\frac{R_{\text{eff}}}{R_+}\right)^{\frac{1}{\beta}} = \frac{A}{K_B} r^{\frac{\gamma_{\text{eff}}}{\beta} - \alpha} + \gamma_{\text{eff}}(\gamma_{\text{eff}} + 1) K_B r^{\frac{\gamma_{\text{eff}}}{\beta} - \frac{1}{\nu}}, \quad (3.144)$$

wobei sich der ortsabhängige effektive Exponent γ_{eff} (selbstkonsistent) aus der Gleichung

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{eff}} &= \beta \cdot \left\{ \frac{1}{\nu} + \frac{\alpha - \frac{1}{\nu}}{1 + \left(\frac{r}{r_2^{(co)}}\right)^{\alpha - \frac{1}{\nu}}} \right\} \\ &= \beta \cdot \left\{ \alpha + \frac{\frac{1}{\nu} - \alpha}{1 + \left(\frac{r}{r_2^{(co)}}\right)^{\frac{1}{\nu} - \alpha}} \right\} \end{aligned} \quad (3.145)$$

mit der Länge

$$r_2^{(co)} = \left(\frac{A}{\gamma_{\text{eff}}(\gamma_{\text{eff}} + 1) K_B^2} \right)^{\frac{1}{\alpha - \frac{1}{\nu}}} \quad (3.146)$$

berechnen läßt. γ_{eff} läuft also bei endlichen r anfangs oberhalb der Geraden $\beta \cdot \alpha$, erreicht bei $\alpha = \frac{\beta}{\nu}$ exakt $\gamma_{\text{eff}} = \gamma = \frac{\beta}{\nu}$, schwingt dann über den Wert $\frac{\beta}{\nu}$ hinaus, durchläuft bei $\alpha > \frac{\beta}{\nu}$ ein Maximum und nähert sich im Limes großer α von oben wieder dem Grenzwert $\frac{\beta}{\nu}$ (vergl. Abbildung (3.18)). Im Limes $r \rightarrow \infty$ konvergiert γ_{eff} gleichmäßig gegen $\gamma(\alpha)$. Betrachtet man andererseits γ_{eff} als Funktion von r bei z.B. festem $\alpha < \frac{1}{\nu}$, so stellt man fest, daß bei entsprechend kleinem $r \ll r_2^{(co)}$ (d.h. $A \ll 1$) γ_{eff} zunächst nahe dem Exponenten $\frac{\beta}{\nu}$ startet und erst für große $r \gg r_2^{(co)}$ allmählich dem zu erwartenden Wert $\gamma = \beta \cdot \alpha$ zustrebt. Allgemein ergibt sich bei geeigneter Wahl von A ($A \ll 1$ für $\alpha < \frac{1}{\nu}$ bzw. $A \gg 1$ für $\alpha > \frac{1}{\nu}$), daß γ_{eff} in der Nähe des größeren, „falschen“ Exponenten startet und für große r zum kleineren, „richtigen“, d.h. nach (3.137) zu erwartenden, asymptotischen Exponenten übergeht. Die Längenskala, auf der dieser cross-over vonstatten geht, ist durch $r_2^{(co)}$ aus (3.146) bestimmt. Insbesondere ist in Fällen mit $r_2^{(co)} > r_1^{(co)}$ der bis $r_1^{(co)}$ zu messende Abfall von R_r zwar algebraisch, allerdings mit einem von den Vorhersagen (3.137) abweichendem Exponenten.

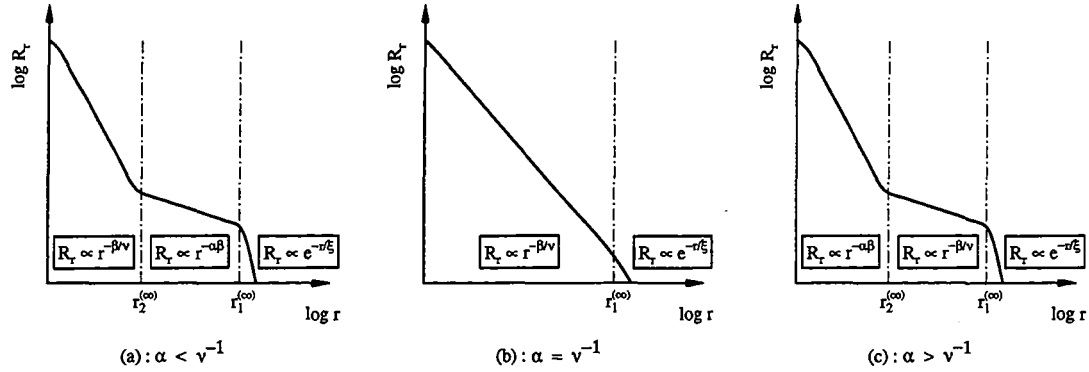


Abbildung 3.17: Cross-over-Verhalten des Ordnungsparameters R_r als Funktion von r . Nahe der Oberfläche zerfällt R_r zunächst mit $\max\{\frac{\beta}{\nu}; \alpha\beta\}$ und kreuzt dann bei $r_2^{(co)}$ zum asymptotischen Zerfall mit $\min\{\frac{\beta}{\nu}; \alpha\beta\}$ über. Der Übergang zum exponentiellen Verhalten erfolgt in jedem Fall bei $r_1^{(co)}$.

In Abbildung (3.17) ist der typische Verlauf von R_r bei $K_B \lesssim K_{B,C}$ zusammenfassend skizziert.

Im nächsten Abschnitt werden nun die Aussagen (3.137) unter Zuhilfenahme der cross-over-Ergebnisse dieses Abschnittes mit numerischen Iterationslösungen verglichen, um ihre Gültigkeit speziell für die Mean-Field-Perkolation auch numerisch zu verifizieren.

3.16 Numerische Iteration ortsabhängiger Kopplungskonstanten

Die numerischen Iterationen für ortsabhängige Kopplungskonstanten erfolgen auf der Basis der allgemeinen Selbstkonsistenzgleichungen (3.45), (3.46) in Ausnutzung der in Abschnitt 3.9 vorgestellten Verfahren. Dabei sind die Kopplungen gemäß

$$K_r^{\parallel, \perp} \equiv K_r = K_B + (K_S - K_B) (r + 1)^{-\alpha} \quad ; \quad \alpha \geq 0 \quad (3.147)$$

mit $K_B \lesssim K_{B,C}$ gewählt.

Zunächst werden für ein 10 000-Ebenen-System die Profile des Ordnungsparameters am Phasenraumpunkt ($K_B = (1 - 10^{-6})K_{B,C}$, $K_S = 10K_{S,C}$) mit den Exponenten $\alpha \in \{0.5, 0.6, \dots, 3.0, 3.5, 4.0, 5.0, \dots, 10.0\}$ bestimmt. Zur genaueren Analyse

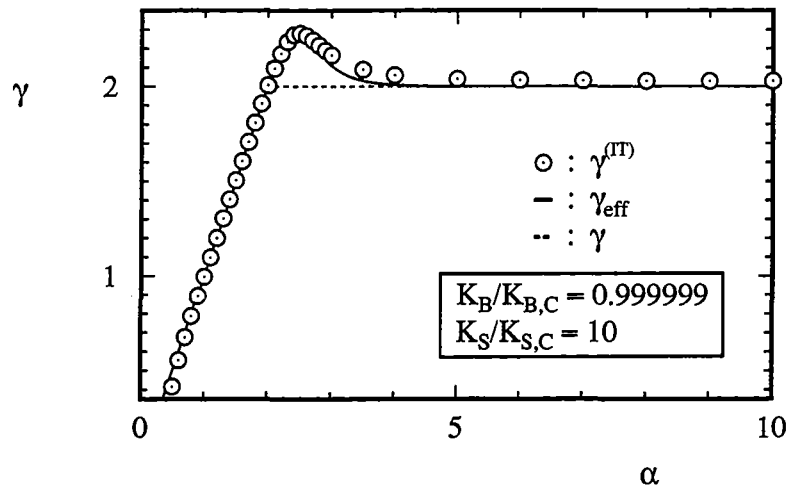


Abbildung 3.18: Darstellung des (effektiven) Iterationsexponenten $\gamma^{(IT)}$ in Abhängigkeit vom Kopplungsexponenten α . Zum Vergleich ist für das spezielle iterierte System der zu erwartende effektive Exponent γ_{eff} aus (3.145) und der daraus für $r \rightarrow \infty$ resultierende asymptotische Exponent γ aus (3.137) eingetragen.

sind die durch lineare Regression aus diesen Daten errechneten Ordnungsparameterexponenten $\gamma^{(IT)}$ in Abbildung (3.18) gegen den via K_r dem System oktroyierten Kopplungskonstantenexponenten α aufgetragen. Es zeigt sich, daß die durchgezogene eingezeichnete Funktion $\gamma_{\text{eff}}(\alpha)$, die die cross-over-Effekte auf γ aus (3.137) berücksichtigt, die gemessenen Datenpunkte der Iterationen sehr gut interpoliert. Für $K_B = K_{B,C}$ kann deshalb von dem durch (3.137) vorhergesagten asymptotischen Verhalten (hier durch die unterbrochene Linie dargestellt) ausgegangen werden. Die leichten Abweichungen für sehr kleine α beruhen auf der Konkavität, also dem noch nicht asymptotischen Verhalten der entsprechenden Graphen. Die schwächere Konvergenz der Daten für große α könnte auf weitere cross-over-Korrekturen in $\gamma_{\text{eff}}(\alpha)$ zurückzuführen sein. Die Ortsabhängigkeit von $\gamma_{\text{eff}}(\alpha)$ wird jeweils durch Substitution des Schwerpunktes des Regressionsintervalls für $\gamma^{(IT)}$ aufgelöst.

In Abbildung (3.19) wird nun das cross-over-Verhalten von R_r für die gegen $K_{B,C}$ laufende Folge von Bulkkopplungen $K_B = (1 - 10^{-\epsilon})K_{B,C}$ mit $\epsilon \in \{2, 3, 4, 5, 6\}$ und $\alpha = 0.7 < 2 = \frac{1}{\nu}$ untersucht. Die Amplitude $A = K_S - K_B$ aus (3.147) ist so eingestellt, daß der cross-over vom algebraischen zum exponentiellen Verhalten von R_r bei $r_1^{(co)} = 1000$ fix ist, und in der Tat bilden alle Graphen den cross-over bei

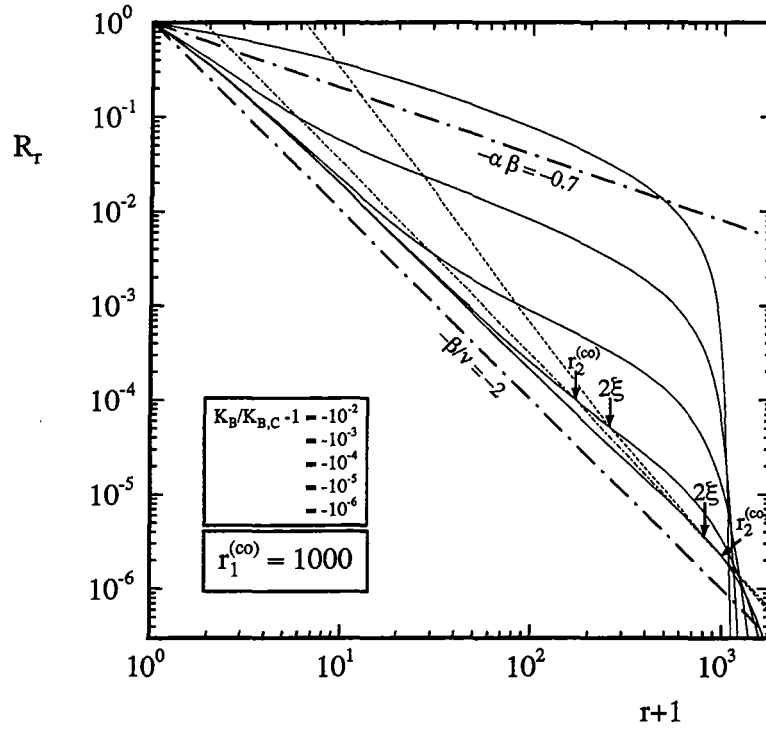


Abbildung 3.19: Numerische Verifikation des in Abbildung (3.17) skizzierten cross-over-Verhaltens für R_r bei festem $r_1^{(co)}$ und via K_B variiertem $r_2^{(co)}$. Die cross-over-Orte $r_1^{(co)}$ aus (3.143) und $r_2^{(co)}$ aus (3.146) werden durch die Iteration bestätigt, und das Überkreuzen von einem Exponenten nahe $\max\{\frac{\beta}{\nu}; \alpha\beta\} = \frac{\beta}{\nu}$ zu einem Exponenten nahe dem asymptotischen Wert $\min\{\frac{\beta}{\nu}; \alpha\beta\} = \alpha\beta$ ist deutlich zu sehen.

etwa 1000 aus. $r_2^{(co)}$ variiert mit K_B und stimmt ebenfalls mit den in der Iteration beobachteten cross-over-Orten überein. Wie im vorigen Abschnitt festgestellt, mißt man links von $r_2^{(co)}$ einen für $\alpha = 0.7$ „falschen“ asymptotischen Exponenten nahe $\frac{\beta}{\nu} = 2$, während rechts von $r_2^{(co)}$ Werte nahe dem „richtigen“ asymptotischen Exponenten $\beta \cdot \alpha = 0.7$ festgestellt werden. Die erhaltenen Werte sind um so genauer, je breiter die zugehörigen Bereiche $|r_2^{(co)} - 0|$ bzw. $|r_1^{(co)} - r_2^{(co)}|$ sind. Speziell im Fall $\epsilon = 6$ mit $r_1^{(co)} \equiv r_2^{(co)}$ fehlt der Bereich rechts von $r_2^{(co)}$ komplett, und man bestimmt als Exponenten sehr genau den Wert $\frac{\beta}{\nu}$, erhält aber keine Aussagen mehr über den tatsächlichen asymptotischen Zerfall von R_r im Limes $r \rightarrow \infty$ bei $K_B \rightarrow K_{B,C}^-$.

Kapitel 4

Computersimulation der Perkolatation

Mit der Computersimulation wird ein umfassendes Instrument zur Untersuchung statischer und dynamischer Eigenschaften komplexer Vielteilchensysteme sowohl auf globaler als auch auf lokaler Ebene bereitgestellt. Auch für unter gewissen Voraussetzungen exakt lösbare Modelle können so z.B. für spezielle Gittertypen, Randbedingungen, Dotierungen usf. weitere exakte Resultate gewonnen werden. Dabei ist vor allem die korrekte Behandlung der *Fluktuationen* ein wesentlicher Vorteil der Computersimulation, da diese einer nur oberhalb der kritischen Raumdimension — sie liegt in vielen Fällen weit oberhalb der physikalisch relevanten Raumdimensionen zwei und drei und speziell für das Perkulationsproblem bei $d_C = 6$ — gültigen MFA unzugänglich sind. Andererseits sind durch die Restriktion der Simulation auf endliche Systeme alle Erwartungswerte physikalisch relevanter Observablen stets analytische Funktionen der Systemparameter. Es treten keine (scharfen) Phasenübergänge auf (Critical Rounding [J.4], Shift Effect [J.4, J.9, J.12]), so daß zur Erlangung der Observablenwerte im thermodynamischen Limes ein entsprechendes Finite-Size-Scaling [J.2] durchzuführen ist.

Wie schon in Abschnitt 2.6.2 gesehen, läßt sich auch das Perkulationsproblem in diesem Rahmen der kritischen Phänomene behandeln. Zudem ergibt sich aus dem statischen Charakter der Perkolatation der simulationstechnische Vorteil, daß keine Relaxationszeiten ins (thermodynamische) Gleichgewicht (Critical Slowing Down [J.17]) bzw. Korrelationszeiten [J.10] zwischen den einzelnen zu mittelnden Konfigurationen abgewartet werden müssen. Man kann sich ganz auf ein sich an die Simulation ver-

schiedener Systemgrößen anschließendes Finite-Size-Scaling konzentrieren.

Das Kapitel beginnt in Abschnitt 4.1 mit der Präsentation bekannter, numerischer Simulationstechniken. Da keine dieser Methoden den speziellen Erfordernissen der in dieser Arbeit untersuchten Fragestellungen genügt, wird in Abschnitt 4.2 zunächst ein neuer, rekursiv arbeitender Algorithmus entwickelt und seine Optimierung hinsichtlich der Simulation sehr großer Systeme skizziert. Seine Effizienz und Leistungsfähigkeit wird in Abschnitt 4.3 anhand von Simulationen zwei- und dreidimensionaler Bulksysteme dokumentiert. Abschnitt 4.4 definiert das halbumendliche System und die formalen Ortsabhängigkeiten der Observablen. Separat für zwei- und dreidimensionale Modelle werden in Abschnitt 4.5 die Profile des Ordnungsparameters bestimmt. Besonderes Augenmerk erfährt sein algebraischer Zerfall am außergewöhnlichen Übergang. Die Zuordnung der Profile zu den einzelnen Phasen geht mit einer hochwertigen Analyse des funktionalen Verlaufs des Oberflächenüberganges dreidimensionaler s.c.-Systeme als Funktion der Bulkbesetzungskonzentration einher. Detaillierte Untersuchungen zum Verlauf der mittleren Clustergröße in den einzelnen Phasen und speziell in der Nähe der Oberflächenübergänge folgen in Abschnitt 4.6. Unterschiede in den s -Clusterverteilungsfunktionen in zwei und drei Dimensionen werden in Abschnitt 4.7 ergründet. Thema von Abschnitt 4.8 ist dann die Klassifikation langreichweitiger Oberflächenstörungen anhand allgemeiner Skalenargumente. Der Nachweis ihrer Gültigkeit gelingt auf Basis ausgiebiger Computersimulationen in Abschnitt 4.9.

4.1 Numerische Methoden

Vom rein numerischen Standpunkt reduziert sich das Problem der Perkolation im wesentlichen auf die Generierung von Perkolationsclustern und die anschließende Auswertung von Anzahl, Größe, Unterstrukturen usw. derselben. Dazu werden in der Literatur drei fundamentale Algorithmen bereitgestellt:

4.1.1 Hoshen-Kopelmans-Methode

Beim Hoshen-Kopelmans-Algorithmus [E.14] werden mit Hilfe eines Indexarrays die gesetzten Sites so indiziert, daß nach Durchlaufen des Systems alle zu einem Cluster gehörigen Sites dem gleichen Clusterindex zugeordnet sind. Taucht also (wenigstens) ein Index auf beiden gegenüberliegenden Seiten des Perkolationssystems

auf, so existiert ein „unendlicher“ Cluster und das System ist perkoliert. In dieser Weise kann die kritische Besetzungswahrscheinlichkeit p_C bestimmt werden. Führt man im Indexarray zusätzlich noch die Clustergröße mit, kann z.B. durch Sortierung der Cluster nach der Größe s die Clusterverteilungsfunktion n_s bestimmt werden. Der Vorteil des Algorithmus, bei der Untersuchung d -dimensionaler Gitter nur ein $(d - 1)$ -dimensionales Untergitter abspeichern zu müssen, wird jedoch durch den schnell wachsenden Indexarray schon bei moderaten Systemgrößen wieder zunichte gemacht. Zwar kann dieser Nachteil durch das Nakanishi-Recycling [E.20] teilweise aufgefangen werden, doch bleibt auch weiterhin die Auswertung clusterspezifischer Eigenschaften, begründet durch die Struktur des Algorithmus, faktisch unmöglich.

4.1.2 Leath-Methode

Die Methode von Leath [E.17] erzeugt, ausgehend von einem besetzten Site am Gitterursprung, schalenweise einen einzigen Perkulationscluster, indem zunächst die Nächsten-Nachbarn des Sites im Ursprung, dann wiederum deren Nächste-Nachbarn usw. mit der Wahrscheinlichkeit p besetzt bzw. mit $1 - p$ blockiert werden. Dieser Prozeß wird so lange fortgesetzt, bis entweder keine freien Sites mehr vorhanden sind oder z.B. die gewünschte Anzahl von Schalen erzeugt ist. Ein Cluster der Größe s wird mit der Wahrscheinlichkeit $p_s = s n_s$ generiert. Aufgrund des sukzessiven Aufbaus eignet sich diese Methode besonders zur effizienten Auswertung struktureller und physikalischer Eigenschaften dieser Cluster wie z.B. backbone [E.13] und skeleton [E.11].

4.1.3 Ziff-Methode

Ziffs Methode [E.36] erzeugt für zweidimensionale Gitter direkt den externen Perimeter (hull) eines Perkulationsclusters in Form eines self-avoiding-walks (SAW) auf dem Perkulationsgitter. Sie ist die effektivste Art der Berechnung von p_C , denn nur bei p_C ist die Anzahl der in bzw. gegen den Uhrzeigersinn laufenden SAWs gleich. Auch einige Perimeterexponenten, die mit dem Exponenten ν der Korrelationslänge zusammenhängen [E.37], lassen sich auf diese Weise sehr genau bestimmen. Darüber hinaus sind die Möglichkeiten dieses Algorithmus jedoch sehr begrenzt, und er ist deshalb hier nur der Vollständigkeit wegen aufgeführt.

Im Hinblick auf die in dieser Arbeit anstehende Simulation halbumendlicher Modelle und die daraus resultierende Notwendigkeit der Auswertung von Clustereigen-

schaften als Funktion des Abstandes von der Oberfläche wird unmittelbar klar, daß nur ein Algorithmus, der, wie Leaths, die Cluster nacheinander generiert und dabei seine jeweilige Position auf dem Gitter kennt, für diese Aufgabe in Frage kommt.

Ein solcher rekursiv — anstatt schalenweise — arbeitender Algorithmus, der in der vorliegenden Arbeit speziell für die Anwendung in großen, dreidimensionalen, halbbunendlichen Modellen konzipiert und optimiert wird, ist Inhalt des folgenden Abschnitts.

4.2 Der RMKR-Algorithmus

Der RMKR-Algorithmus ist ein Rekursionsalgorithmus, der auf der Basis von Multispinencoding, Koordinatencoding und Restarting blockweise abgebrochener Rekursionen operiert. Während mit dem vollständigen Bitcoding (auch vollständiges Multispinencoding genannt) die rekursiv agierenden Gitteralgorithmen verstärkt Anwendung finden, bleibt — speziell für die Simulation großer Systeme — das Problem der Stackregulierung weitgehend ungelöst. Hierzu wird im folgenden eine neue, CPU-optimierte Form der Stackmemory sparenden Koordinatenkomprimierung sowie eine auf verschiedenste Anforderungserfordernisse akkommodierbare Methode des Abbruchs und anschließender Wiederaufnahme der Rekursionen vorgestellt. Diese Abbrüche haben den Sinn, den von der Rekursion beschriebenen Stack rechtzeitig vor dem Überlauf wieder abzubauen, um ihn dann nach Wiederaufnahme der Rekursion erneut aufzubauen usw.. Es ist klar, daß das Halten der Balance zwischen Auf- und Abbau des Stacks ein wesentliches Element der Effektivität des Algorithmus verinnerlicht. Bei der Simulation sehr großer Systeme, für die z.B. die codierten Bitinformationen des Gitters allein schon den vorhandenen Kernspeicher des Computersystems übertreffen, ist die zusätzliche Wechselwirkung dieses Balanceverfahrens mit den regelmäßigen Aufrufen des Swappers zu beachten, so daß neben der programmiertechnischen Optimierung des Programmcodes und der darin vorzunehmenden optimalen Wahl der Registervariablen auch eine „experimentelle“ Optimierung verschiedener Parameter des Algorithmus notwendig wird. Im folgenden soll allerdings nur auf den programmiertechnischen Aspekt dieser Problemstellung eingegangen werden:

Die Nächste-Nachbar-Rekursion ist für das s.c. Gitter von der Form

```

void site( $i, j, k$ )
    ⋮
    Gitter[ $k$ ][ $j$ ][ $i$ ] = BEFRAGT
    ⋮
    if( randy() < p[ $k$ ][ $j$ ][ $i$ ] )
        ⋮
        ... site( $i+1, j, k$ ) ...
        ... site( $i-1, j, k$ ) ...
        ... site( $i, j+1, k$ ) ...
        ... site( $i, j-1, k$ ) ...
        ... site( $i, j, k+1$ ) ...
        ... site( $i, j, k-1$ ) ...
        ⋮
    ⋮

```

(4.1)

wobei an den Gitterrändern entsprechende Randbedingungen zu beachten sind. Startet man mit einem beliebigen mit FREI ($\equiv 0$) gekennzeichneten Gitterpunkt $\underline{r} = (i, j, k)$ als Rekursionsverankerung, so wird dieser Gitterplatz durch die Relation $\text{Gitter}[k][j][i] = \text{BEFRAGT} (\equiv 1)$ zunächst entwertet, um ihn für weitere Zugriffe der Rekursion zu sperren. Danach wird die Besetzungskonzentration des Punktes, $p[k][j][i]$, mit einer gleichverteilt generierten Pseudozufallszahl, $\text{randy}()$, verglichen. Ist $\text{randy}() \geq p[k][j][i]$, dann bleibt $\underline{r}$ unbesetzt und gehört folglich nicht zu einem Cluster. Die Rekursion bricht für diesen Punkt ab. Bleibt hingegen $\text{randy}() < p[k][j][i]$, wird der Gitterplatz als besetzt betrachtet, die Erwartungswerte für den aktuellen Cluster aktualisiert, und von allen seinen z.B. sechs nächsten Nachbarn auf dem 3d-s.c.-Gitter, die das Merkmal FREI tragen, startet die Rekursion erneut. Auf diese Weise wird, ausgehend von einem Startpunkt, das Gitter rekursiv so lange durchlaufen, bis der sich so bildende Cluster fertig aufgebaut ist oder auf dem Gitter keine freien Nächsten-Nachbarn mehr zur Verfügung stehen. Eine solche Rekursion ist gerade für physikalische Fragestellungen optimal, da sie Clusterinformationen schon während des Aufbaues liefert, und so z.B. ein bereits perkolierter Cluster nicht mehr ganz aufgebaut werden muß, wenn man lediglich daran interessiert ist, ob der Cluster perkoliert oder nicht. Zudem ist die Rekursion in Richtung und Art (z.B. schalenweise) steuerbar, wodurch sich Strukturelemente von Clustern oft sehr effektiv auswerten lassen. Um den Abbruch der Rekursion zu garantieren, ist es zwingend, jeden einmal befragten Gitterplatz unmittelbar zu entwerten und für weitere Zugriffe der Rekursion zu sperren. Deshalb muß für jeden Site des Gitters die 1-bit-Information FREI/BEFRAGT d.h. 0/1 im Speicher abgelegt werden, so daß

Ein ebenfalls lauffzeitkritisches Element der Simulation großer Systeme stellt die Erzeugung von Pseudozufallszahlen dar. In der vorliegenden Arbeit wird der sehr schnelle Kongruenzzufallszahlengenerator `randy()` benutzt, der, als Macro definiert, direkt in den Sourcecode des Programmes integriert wird. Definition und Listing von `randy()` sind im Anhang A aufgelistet.

Zuletzt sei darauf hingewiesen, daß auch die enorme Akkumulation des (ortsabhängigen) Datenmaterials während der Simulation einer entsprechenden Verwaltung mittels geordneter, multivarianter, dynamischer Arrays bedarf. Dieses Problem wird in der vorliegenden Arbeit durch die in Anhang A ausgedruckte Sortierfunktion `Array_sort(.)` gelöst.

4.3 Das Bulksystem

Durch die Simulation der zwei- bzw. dreidimensionalen Bulksysteme sollen zunächst die aus der Literatur [E.3, E.30] bekannten und in Tabelle (4.1) aufgelisteten universellen Bulkexponenten und die für das s.q. bzw. s.c. nur approximativ bekannten kritischen Bulkkonzentrationen $p_{B,C}$ der Site-Perkolation etabliert werden. Dazu werden für die Systemgrößen

$$\begin{aligned} \text{s.q.} &: L \in \{500, 1000, 2000, 10000\} \\ \text{s.c.} &: L \in \{100, 250, 500, 1000\} \end{aligned} \quad (4.11)$$

der Perkulationsgrad

$$R_B(p_B) = \langle \sum_c' \chi_c^{(P)} \rangle \quad \text{mit} \quad \chi_c^{(P)} \equiv \begin{cases} 1 & : \text{Cluster } c \text{ perkoliert} \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases}, \quad (4.12)$$

Gitter	$p_{B,C}$	β	γ	ν
l.c.	1^a	1^a	1^a	1^a
s.q.	0.5927460^b	$5/36^d$	$43/18^d$	$4/3^d$
s.c.	0.31161^c	0.417 ± 0.003^e	1.795 ± 0.005^e	0.875 ± 0.008^e

Tabelle 4.1: Beste Approximationen für die kritischen Bulkkonzentrationen des Site-Perkulationsproblems für 1d-l.c., 2d-s.q. bzw. 3d-s.c. Gitter sowie exakte Werte und beste Abschätzungen für die Bulkexponenten: ^aExakt z.B.[E.30]; ^bNumerische Methode [E.38]; ^cNumerische Methode [E.32]; ^dExakt [E.21, E.22]; ^eNumerische Methode [E.32].

die als Ordnungsparameter fungierende Perkulationswahrscheinlichkeit

$$P_B(p_B) = p_B - \langle \sum_c s_c \rangle \quad (4.13)$$

$$= p_B - \sum_{s=1}^{(\infty)} s n_s \quad ; \quad n_s \equiv \langle \sum_{|c|=s} 1 \rangle \quad (4.14)$$

und die mittlere Clustergröße

$$S_B(p_B) = \langle \sum_c s_c^2 \rangle \quad (4.15)$$

$$= \sum_{s=1}^{(\infty)} s p_s \quad ; \quad p_s \equiv s n_s \quad (4.16)$$

als Funktion der Bulkbesetzungskonzentration p_B bestimmt und in den Abbildungen (4.1a,c,e) für zwei bzw. (4.2a,c,e) für drei Dimensionen dargestellt. Der Strich an $\sum'_c$ in (4.12) zeigt an, daß, entgegen der üblichen Definition, in dieser Summe auch über die perkolierenden, unendlichen Cluster zu summieren ist. Das Konfigurationsmittel $\langle . \rangle$ wird jeweils durch eine Mittelung über 1000 für 2d-s.q. bzw. 100 für 3d-s.c. unabhängige Konfigurationen approximiert. Gemäß Definition (4.12) repräsentiert $R_B(p_B)$ die Wahrscheinlichkeit, daß eine beliebige Konfiguration (mindestens) einen perkolierenden Cluster, d.h. einen sich von der oberen zur unteren Hyperebene des Systems erstreckenden Cluster, enthält. Für kleine p_B ist $R_B(p_B)$ somit (nahe) null und für große p_B entsprechend (nahe) eins. Der in endlichen Systemen stetige Übergang von null nach eins vollzieht sich bei der kritischen Bulkonzentration $p_{B,C}$ und ist um so steiler, je größer die Lineardimensionen L gewählt sind. Im thermodynamischen Limes konvergiert R_B als Funktion von L dann gegen das Heavyside-Funktional $\Theta(p_B - p_{B,C})$. Eine Folge der Definition (4.12) ist die Mehrfachzählung von Konfigurationen mit mehr als einem perkolierenden Cluster, so daß es in kleinen Systemen, in welchen die mehrfachperkolierten einen nicht unerheblichen Anteil der insgesamt perkolierten Konfigurationen darstellen, zu einem Überspringen von $R_B(p_B)$ zu Werten größer als eins oberhalb von $p_{B,C}$ kommen kann. Der Effekt ist um so stärker ausgeprägt, je höher die Dimension ist, weshalb z.B. bei $L = 500$ in zwei Dimensionen kein Überspringen zu beobachten ist, wohingegen in drei Dimensionen trotz 500-facher Teilchenzahl der Effekt deutlich zum Vorschein tritt. Einen weiteren Unterschied zwischen zwei und drei Dimensionen erkennt man in den Symmetrieeigenschaften von $R_B(p_B)$: Während im Rahmen der Meßgenauigkeit die $R_B(p_B)$ antisymmetrisch bezüglich ihres Wendepunktes in der Nähe von $(p_{B,C}, 1/2)$ sind und ein tangenshyperbolicusähnliches Profil aufweisen, sind die Daten für drei

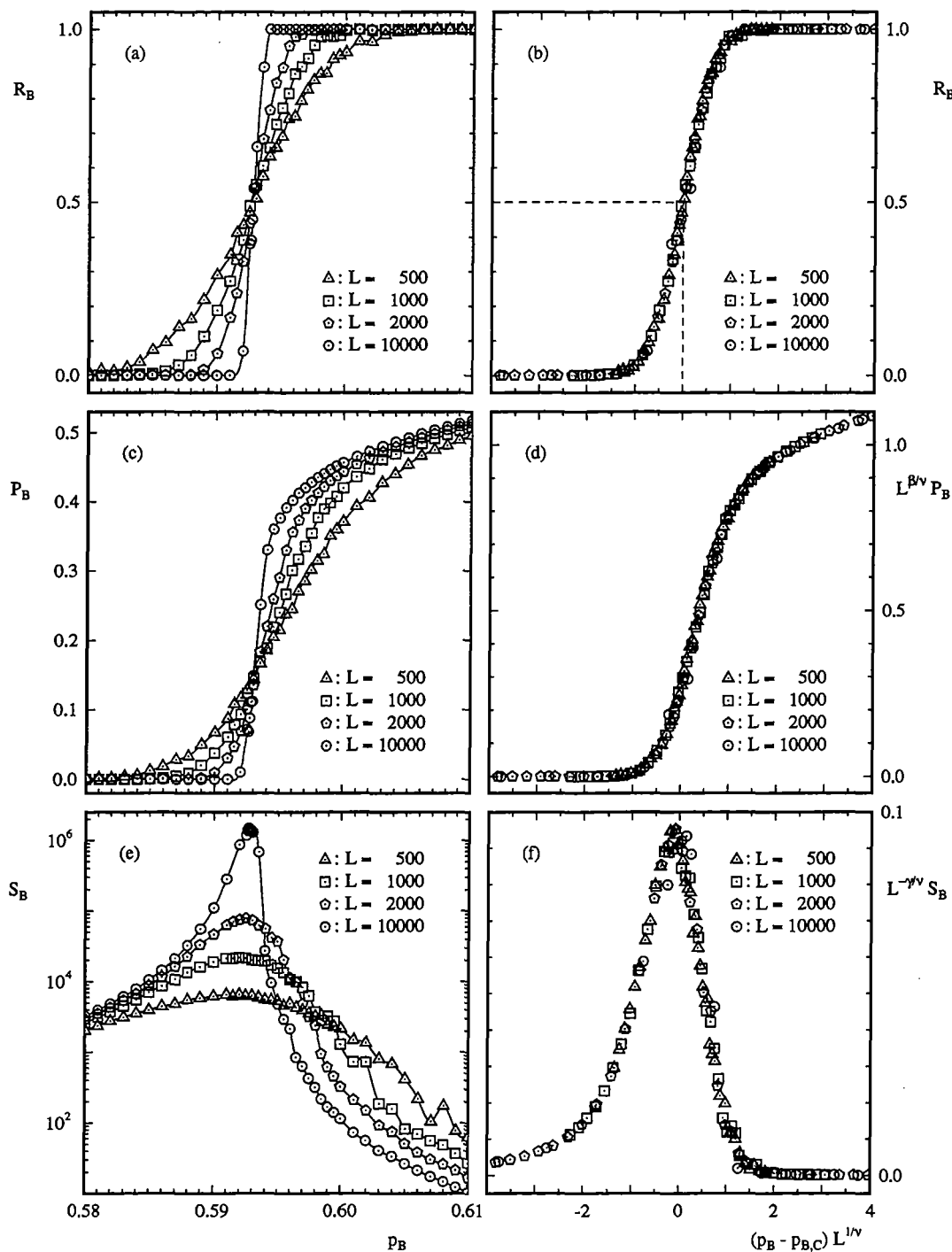


Abbildung 4.1: Originaldaten (links) sowie Finite-Size-Skalierung (rechts) des Perkolationsgrades R_B , der Perkolationswahrscheinlichkeit P_B und der mittleren Clustergröße S_B im 2d-s.q. Site-Perkolationsystem als Funktion der homogenen Bulkonzentration p_B .

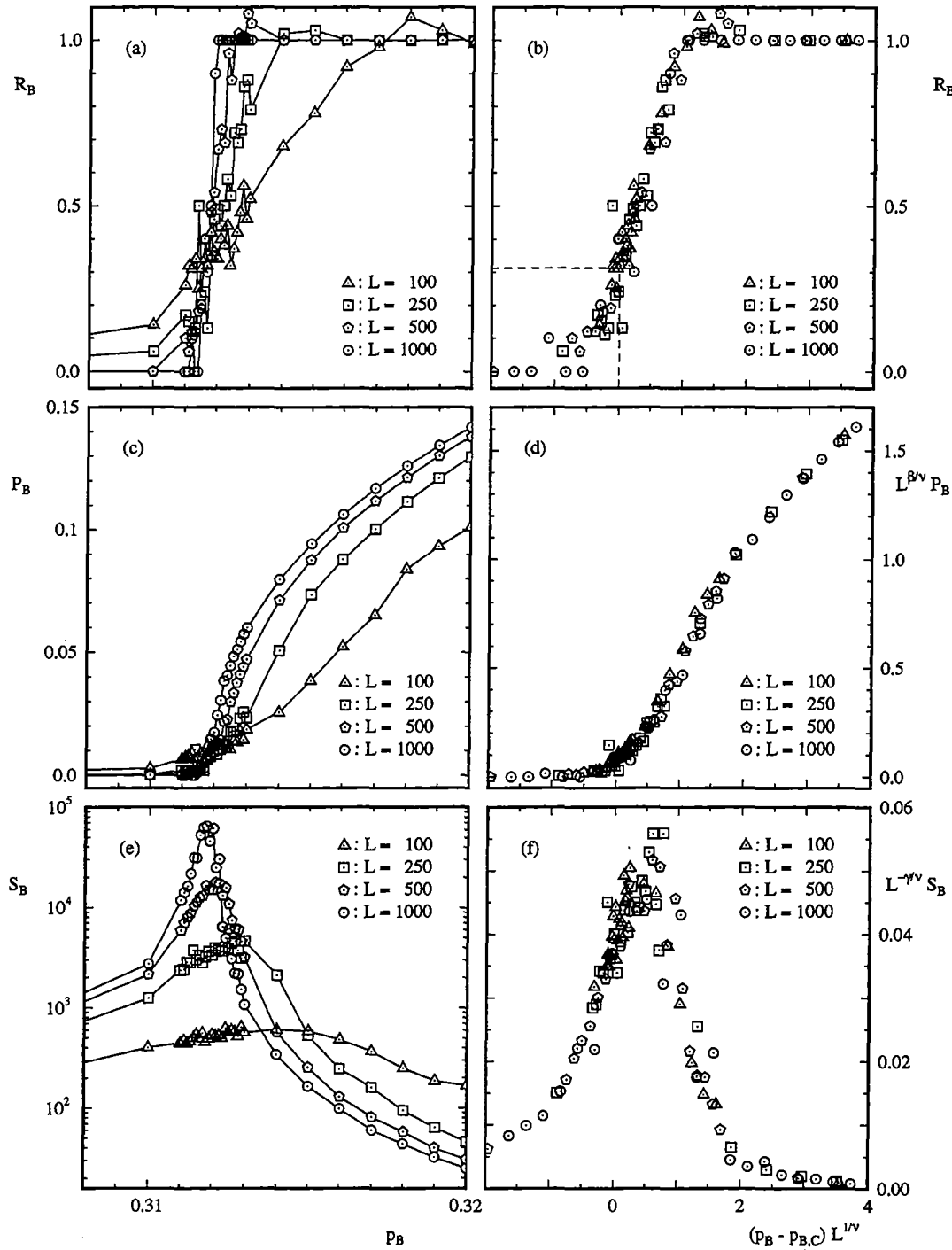


Abbildung 4.2: Originaldaten (links) sowie Finite-Size-Skalierung (rechts) des Perkolationsgrades R_B , der Perkolationswahrscheinlichkeit P_B und der mittleren Clustergröße S_B im 3d-s.c. Site-Perkolationsystem als Funktion der homogenen Bulkonzentration p_B .

Dimensionen durch keine spezielle Symmetrie charakterisiert. Ihre Schnittpunkte bei $p_{B,C}$ erreichen, im Gegensatz zum Funktionswert $\frac{1}{2}$ in zwei Dimensionen, konform zum Fixpunkt der „real space renormalization group“-Transformationen (RSRG) [D.14, D.15, E.39] sehr genau den Wert $p_{B,C}$. Mittels dieser Funktionswerte lassen sich innerhalb eines Finite-Size-Scalings die in Tabelle (4.1) aufgelisteten kritischen Bulkonzentrationen $p_{B,C}$ in der angegebenen Genauigkeit (letzte Dezimale) bestimmen. Die mit $R_B(p_B)$ assoziierten Skalenfunktionen, definiert durch

$$R_B(p_B) = \mathcal{R}(z) \quad \text{mit} \quad z = (p_B - p_{B,C}) L^{\frac{1}{\nu}}, \quad (4.17)$$

sind jeweils in den Abbildungen (b) dargestellt.

Die Perkulationswahrscheinlichkeit $P_B(p_B)$ subsummiert in der Form von Gleichung (4.13), (4.14) die Wahrscheinlichkeit, daß ein beliebig herausgegriffenes Teilchen zu einem perkolierenden Cluster gehört. Im thermodynamischen Limes ist $P_B(p_B) \equiv 0$ unterhalb von $p_{B,C}$, skalt knapp oberhalb von $p_{B,C}$ wie $P_B(p_B) \propto (p_B - p_{B,C})^\beta$ und schmiegt sich asymptotisch für $p_B \rightarrow 1$ von unten gegen p_B . In endlichen Systemen ist diese Kurvenform in der Umgebung von $|z| < 1$ wieder abgerundet. Ihre Schnittpunkte lokalisieren sich nahe $p_{B,C}$. Die Akkuratesses der in den Abbildungen (d) dargestellten und mittels der in Tabelle (4.1) aufgelisteten kritischen Exponenten erhaltenen Skalenfunktionen, die durch Relationen der Form

$$P_B(p_B) = L^{-\frac{\beta}{\nu}} \mathcal{P}(z) \quad \text{mit} \quad z = (p_B - p_{B,C}) L^{\frac{1}{\nu}} \quad (4.18)$$

gegeben sind, bestätigen die angegebenen Werte von β und ν eindrucksvoll.

Die mittlere Clustergröße $S_B(p_B)$ aus (4.15), (4.16) ist als zweite Ableitung der Erzeugenden nach dem externen, homogenen Bulkfeld auf die Summe der Wahrscheinlichkeiten ein beliebiges Teilchen in einem *endlichen* Cluster zu finden, also gemäß (4.13), (4.14) auf $p_B - P_B(p_B)$ statt auf eins, bezogen. Im Umfeld des kritischen Punktes zeigt sie das typische Verhalten einer thermodynamischen Responsefunktion: $S_B(p_B)$ bildet ein Maximum aus, dessen Lokation mit zunehmender Systemgröße im Parameterbereich mit positivem Ordnungsparameter gegen die bulkkritische Besetzungskonzentration konvergiert (Shift-Effekt [J.4, J.9, J.12]). Dabei wächst der Funktionswert von $S_B(p_B)$ am Maximum (Critical Rounding [J.4]) stetig an und divergiert schließlich im thermodynamischen Limes wie $S_B(p_B) \propto |p_B - p_{B,C}|^{-\gamma}$. Die Skalenfunktionen $\mathcal{S}(z)$, auf welche die $S_B(p_B)$ zu den verschiedenen Lineardimensionen L kollabieren und über

$$S_B(p_B) = L^{\frac{\gamma}{\nu}} \mathcal{S}(z) \quad \text{mit} \quad z = (p_B - p_{B,C}) L^{\frac{1}{\nu}} \quad (4.19)$$

definiert sind, sind in den Abbildungen (f) aufgetragen. Auch hier kann die Qualität der Überdeckung der Datensätze zu den verschiedenen Systemgrößen als Bestätigung für die Werte von γ und ν aus Tabelle (4.1) gewertet werden.

Insgesamt resultiert aus der Güte der Skalenfunktionen ein entsprechendes Skalenverhalten der Meßgrößen, so daß in zwei Dimensionen schon anhand von Daten relativ kleiner Systeme ($L = O(10^3)$) ein akkurates Finite-Size-Scaling durchzuführen ist. Somit kann die verfügbare Rechenzeit zur Erhöhung der Mittelungszahlen, d.h. zur Minimierung der statistischen Fehler speziell in der Nähe des kritischen Punktes, verwendet werden. In drei Dimensionen muß man mit Systemen der Lineardimensionen $L = O(10^3)$, d.h. mit mehr als 10^9 Teilchen, in den Bereich großer bis sehr großer Systeme vordringen, um Eigenschaften von Meßgrößen im kritischen Bereich direkt erfassen zu können (vergl. R_B, P_B). Dies geht i.a. zu Lasten der Mittelungszahlen, so daß die statistischen Fehler hier u.U. beträchtlich ausfallen können. Andererseits sind zum Zweck der Skalenanalyse auch „sauber“ gemittelte Daten zu moderaten Systemgrößen $L = O(10^2)$ durchaus ausreichend, wie das Zusammenfallen der Datensätze aus diesem Bereich zu einer Skalenfunktion bestätigt.

Es gibt aber auch Erwartungswerte, wie z.B. die mittlere Anzahl von Clustern der Größe s pro Gitterplatz, n_s , die bei der Berechnung von Erwartungswerten physikalisch relevanter Observablen eine zentrale Rolle spielt (4.14), (4.16), deren Verhalten am kritischen Punkt nur mit sehr großen Systemen, die auch eine Generierung sehr großer Cluster gestatten, sinnvoll untersucht werden kann. Eine solche Untersuchung von n_s bei $p_{B,C}$ ist in Abbildung (4.3) für zwei- bzw. dreidimensionale Systeme mit 10^{11} bzw. 10^{10} Teilchen dargestellt. Dazu werden die aus jeweils 10 unabhängigen Mittelungsdurchläufen (ein sweep benötigt auf einer R4000 Indigo etwa 25 bzw. 1.5 Stunden Laufzeit) für jede vorkommende Clustergröße einzeln gesammelten Häufigkeiten (so lassen sich nachträglich noch beliebige andere Erwartungswerte berechnen!) zur besseren Visualisierung in sogenannten „bins“ [E.18, E.23] zusammengefaßt, so daß auf der logarithmischen Abszissenskala äquidistant jeder zehntel Einheit ein Datenpunkt zugeordnet wird. Für große Cluster s erwartet man eine Skalenform [E.30]

$$n_s(p_B) = s^{-\tau} \mathcal{N}(z) \quad \text{mit} \quad z = (p_B - p_{B,C}) s^{\frac{1}{\beta+\gamma}}, \quad (4.20)$$

die bei $p_{B,C}$ zu einem Potenzgesetz entartet. Die doppellogarithmische Auftragung zeigt in beiden Fällen eine Gerade, deren Steigung Fishers Exponenten τ [J.11] ergibt:

$$\begin{array}{llll} \text{s.q.} & : & L = 316\,228 & \Rightarrow \tau = 2.050 \quad (2.054945) \\ \text{s.c.} & : & L = 2\,155 & \Rightarrow \tau = 2.178 \quad (2.188) \end{array} \quad (4.21)$$

Die Übereinstimmungen mit den in Klammern angegebenen und mittels der Skalenrelation $\tau = 3 - \frac{\gamma}{\gamma+\beta}$ aus Tabelle (4.1) berechneten Werten ist für eine solch subtile Meßgröße wie n_s sehr gut und kann als Bestätigung der Tabellenwerte angesehen werden. Abweichungen von dieser Geraden im Bereich kleiner Cluster sind auf die erst asymptotische Gültigkeit des Skalengesetzes im Limes großer Cluster zurückzuführen, während die Abweichungen bei sehr großen Clustern aus der Anhebung derer Häufigkeit durch das Zerschneiden des unendlichen Clusters an den Systemrändern resultiert. Somit sind auch in solch großen Systemen die Einflüsse der Systemränder u.U. noch deutlich festzustellen.

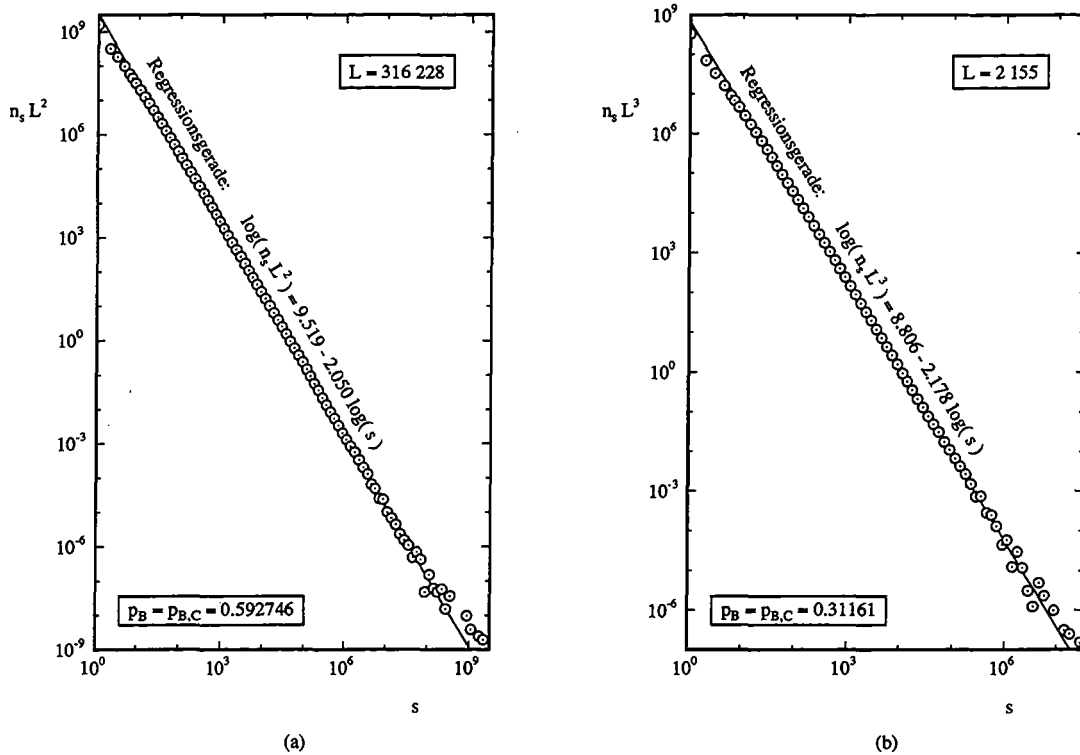


Abbildung 4.3: Doppellogarithmische Auftragung der Clusteranzahl $L^d n_s$ gegen die Clustergröße s für (a): 2d-s.q. bzw. (b): 3d-s.c. Perkolationssysteme mit 10^{11} bzw. 10^{10} Sites bei Mittelung über jeweils 10 unabhängige Konfigurationen an der kritischen Bulkonzentration $p_{B,C}$. Die Entwicklung von Geraden manifestiert die Skalenrelation $n_s \propto s^{-\tau}$ aus (4.20).

4.4 Das halbunendliche System

Der Behandlung halbunendlicher Modelle liegt das Konzept eines sich im Halbraum $r \geq 0$ unendlich ausdehnenden Systems mit einer an Vakuum grenzenden, planaren Oberfläche bei $r = 0$ zugrunde. Es wird durch die Wahl

$$p_i = \begin{cases} 0 & : r < 0 \\ p_r & : r \geq 0 \end{cases} \quad (4.22)$$

der Besetzungskonzentrationen als Funktion des Abstandes r von der Oberfläche generiert. Im Limes großer Abstände wird aufgrund der Asymptotik

$$\lim_{r \rightarrow \infty} p_r = p_B \quad (4.23)$$

eine entsprechende Konvergenz physikalischer Observablen, die wegen der Translationsinvarianz des Systems parallel zur Oberfläche ebenfalls nur Funktionen des Abstandes r von der Oberfläche sein können, gegen ihren Bulkwert induziert. Die Ableitung formaler Darstellungen für diese Meßgrößen baut auf der in Abschnitt 2.6.2 für die Bulkgrößen vorgestellten Methode auf, indem in den entsprechenden Graphenentwicklungen der Potts-Zustandssumme zunächst ortsabhängige Kopplungen und Felder berücksichtigt werden und dann der $q \rightarrow 1$ -Limes gemäß Definition 2.55 ausgeführt wird. Diese Vorgehensweise resultiert in der für Bond- und Site-Perkolation ähnlichen Repräsentation

$$G(\{p\}, \{L\}) = \left\langle \sum_c e^{-\sum_{k \in c} L_k} \right\rangle_g \quad (4.24)$$

der erzeugenden Funktion, wobei das Konfigurationsmittel $\langle . \rangle_g$ über (2.58) und die nunmehr ortsabhängigen Besetzungskonzentrationen $\{p\}$ durch Abbildungen vom Typ (2.59); (2.69), (2.70) gegeben sind. Hieraus berechnet man mittels Differentiation nach den lokalen Feldern $\{L\}$ und anschließender Aufintegration aller Sites einer Ebene E_r im Abstand r von der Oberfläche, worin sich die Translationsinvarianz des Systems parallel zur Oberfläche manifestiert, für die Perkulationswahrscheinlichkeiten P_r der einzelnen Ebenen E_r

$$P_r(\{p\}) = \lim_{\{L\} \rightarrow 0^+} \lim_{\substack{|E_r| \rightarrow \infty \\ |g| \rightarrow \infty}} \frac{1}{|E_r|} \sum_{i \in E_r} \left[p_i^{(site)} + \frac{\partial G}{\partial L_i}(\{p\}, \{L\}) \right] \quad (4.25)$$

$$= p_r^{(site)} - \lim_{\{L\} \rightarrow 0^+} \lim_{\substack{|E_r| \rightarrow \infty \\ |g| \rightarrow \infty}} \frac{1}{|E_r|} \sum_{i \in E_r} \left\langle \sum_c e^{-\sum_{k \in c} L_k} \delta(i \in c) \right\rangle_g \quad (4.26)$$

$$= p_r^{(site)} - \lim_{\{L\} \rightarrow 0^+} \lim_{\substack{|E_r| \rightarrow \infty \\ |G| \rightarrow \infty}} \frac{1}{|E_r|} < \sum_c e^{-\sum_{r'} s_c |_{E_{r'}} L_{r'}} s_c |_{E_r} >_g \quad (4.27)$$

$$= p_r^{(site)} - \sum_{s=1}^{(\infty)} \sum_{s'=1}^s s' \underbrace{\lim_{\substack{|E_r| \rightarrow \infty \\ |G| \rightarrow \infty}} \frac{1}{|E_r|} < \sum_{\substack{|c|=s \\ |c \cap E_r|=s'}} 1 >_g}_{\equiv n_{s,s'}(r)} \quad (4.28)$$

$$\equiv p_s(r)$$

und analog für die mittlere Clustergröße

$$S_r(\{p\}) = \lim_{\{L\} \rightarrow 0^+} \lim_{\substack{|E_r| \rightarrow \infty \\ |G| \rightarrow \infty}} \frac{1}{|E_r|} \sum_{i \in E_r} \sum_{j \in G} \frac{\partial^2 G}{\partial L_j \partial L_i}(\{p\}, \{L\}) \quad (4.29)$$

$$= \lim_{\{L\} \rightarrow 0^+} \lim_{\substack{|E_r| \rightarrow \infty \\ |G| \rightarrow \infty}} \frac{1}{|E_r|} \sum_{i \in E_r} \sum_{j \in G} < \sum_c e^{-\sum_{k \in c} L_k} \delta(i \in c) \delta(j \in c) >_g \quad (4.30)$$

$$= \lim_{\{L\} \rightarrow 0^+} \lim_{\substack{|E_r| \rightarrow \infty \\ |G| \rightarrow \infty}} \frac{1}{|E_r|} < \sum_c e^{-\sum_{r'} s_c |_{E_{r'}} L_{r'}} s_c s_c |_{E_r} >_g \quad (4.31)$$

$$= \sum_{s=1}^{(\infty)} s p_s(r). \quad (4.32)$$

Relation (4.28) genügt der intuitiven Vorstellung, daß ein mit der Besetzungskonzentration $p_r^{(site)}$ in der Ebene E_r gesetzter Gitterplatz entweder dem perkolierenden Cluster (mit der Perkulationswahrscheinlichkeit P_r) oder einem der endlichen Cluster angehört. Die $p_s(r)$ stehen dabei für die Wahrscheinlichkeiten, bei gleichverteilter Auswahl eines Gitterplatzes der Ebene E_r genau einen solchen zu finden, der zu einem Cluster der Größe s gehört. Sie akkumuliert sich aus den Beiträgen s' zur Ebene E_r der Cluster vorgegebener Gesamtgröße s gewichtet mit deren Anzahl $n_{s,s'}$ pro Gitterplatz. In Anlehnung an das Konzept halbunendlicher Modelle sind $p_s(r)$, $n_{s,s'}(r)$ hier im thermodynamischen Limes definiert, werden jedoch in gleicher Bedeutung später auch zur Beschreibung endlicher Systeme verwendet. S_r summiert sich gemäß (4.30) aus der Zweipunktkorrelationsfunktion

$$C_{ij}(\{p\}) = < \sum_c \delta(i \in c) \delta(j \in c) >_g \quad (4.33)$$

die, gemäß ihrer Definition, angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit zwei Gitterplätze i und j zum gleichen Cluster gehören. (4.32) zeigt S_r als Mittelung über alle endlichen Cluster.

4.5 Ordnungsparameterprofile und Phasendiagramm

In Anlehnung an die Vorgehensweise in Abschnitt 2.53 kann, für kurzreichweitige Störungen der Besetzungskonzentration p_r mit der Asymptotik (4.23), zur Festlegung des Phasendiagramms die Ortsabhängigkeit der p_r unterdrückt und nur auf der Oberfläche bei $r = 0$ eine vom Bulkwert p_B abweichende Oberflächenkonzentration p_S betrachtet werden:

$$p_r = \left\{ \begin{array}{ll} p_S & : r = 0 \\ p_B & : r > 0 \end{array} \right\}. \quad (4.34)$$

Die daraus resultierenden Phasendiagramme sind für zwei und drei Dimensionen unterschiedlich:

4.5.1 Ergebnisse in zwei Dimensionen

In zwei Dimensionen hat man zwar den gewöhnlichen Bulkübergang o , der die unperkolierte Phase P_{NP} von der gewöhnlichen Phase P_O separiert, jedoch kann sich

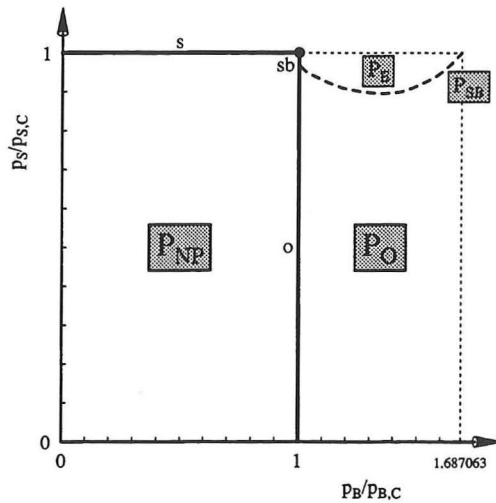


Abbildung 4.4:

Phasendiagramm des 2d-s.q. Perkolationssystems. Die fehlende Kooperation zwischen Oberfläche und Bulk verhindert das Entstehen einer Oberflächenphase. Der Oberflächenübergang s ist durch die Konstante $p_S^*(p_B) \equiv p_{S,C} \equiv 1$ gegeben.

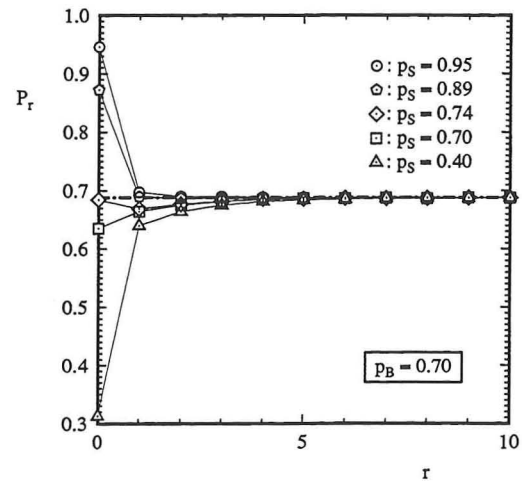


Abbildung 4.5:

Profil des Ordnungsparameters oberhalb des gewöhnlichen Überganges o bei $p_B = 0.70$ in zwei Dimensionen. Der Wechsel von asymptotisch sich von oben (P_E) zu sich von unten (P_O) annähernden Profilen erfolgt bei etwa $p_S \approx 0.89$ (P_{SB}).
($L = 10\,000$; Mittelungen = 100)

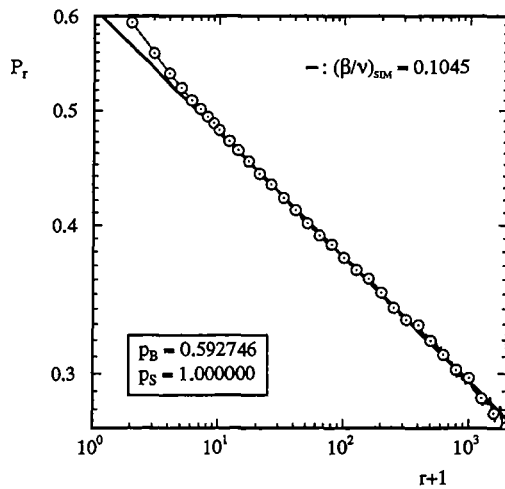


Abbildung 4.6:

Doppellogarithmische Auftragung der Perkulationswahrscheinlichkeit P_r als Funktion des Abstandes r von der Oberfläche am Phasenraumpunkt sb . Die sich entwickelnde Gerade bestätigt den algebraischen Zerfall $P_r \propto r^{-\beta/\nu}$. ($L = 10\,000$; Mittelungen = 100)

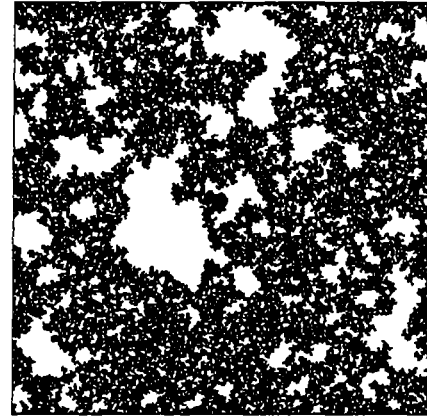


Abbildung 4.7:

Charakteristischer Perkulationscluster eines 500×500 -Systems mit periodischen Randbedingungen bei sb . Die Oberflächen befinden sich am oberen und unteren Rand des Systems.

aufgrund des Fehlens einer konstruktiven Kooperation der Oberfläche mit dem sich anschließenden Bulk und des Auftretens des Überganges einer isolierten Oberfläche (eindimensionaler Bulkübergang) erst bei der maximalen Konzentration $p_{S,C} \equiv 1$ keine Oberflächenphase P_S ausbilden. Der Oberflächenübergang s ist durch den konstanten Wert $p_S^*(p_B) \equiv p_{S,C} \equiv 1$ gegeben. Entsprechend hat der spezielle Übergang sb die Koordinaten $(p_{B,C}, p_{S,C})$ und der außergewöhnliche Übergang e fehlt (vergl. Abbildung (4.4)). Im erweiterten Sinne bedeutet dies jedoch nicht, daß es auch keine außergewöhnliche Phase geben kann, denn wie Abbildung (4.5) zeigt existieren oberhalb von o auch Profile des Ordnungsparameters mit $P_0 > P_B$, die sich ihrem Bulkwert asymptotisch exponentiell von oben nähern, also der außergewöhnlichen Phase P_E zuzurechnen sind. Die Nullstelle der Amplitude dieses exponentiellen Zerfalls bestimmt die Lage der speziellen Phase P_{SB} , die auf Basis von low-level-Daten für Abbildung (4.4) approximativ bestimmt und durch die gestrichelte Linie wiedergegeben wird. P_{SB} ist hier *nicht* durch einen räumlich konstanten Ordnungsparameter — das ist eine Besonderheit der MFA und resultiert dort aus der Vernachlässigung von Korrelationen — charakterisiert. Knapp unterhalb von P_{SB} ist zunächst noch $P_0 > P_B$, P_r durchläuft ein Minimum und schmiegt sich asymptotisch von unten an

P_B an, weshalb diese Profile als zu P_O gehörig klassifiziert werden. Für kleine p_S schließlich erhält man streng monoton wachsende Profile. Bei Annäherung an sb , z.B. entlang s , registriert man auf der Skala der Korrelationslänge wieder einen cross-over von einem zunächst algebraischen, gemäß $P_r \asymp r^{-\beta/\nu}$, zu einem exponentiellen Zerfall von P_r . Im Punkt sb selbst weitet sich diese Struktur dann zu einem globalen algebraischen Abfall aus. Dies ist in Abbildung (4.6) zu sehen, wo sich in der doppellogarithmischen Auftragung eine Gerade mit der Steigung $-(\beta/\nu)_{SIM} = -0.1045$ entwickelt, die den zu erwartenden exakten Wert $-(\beta/\nu) = -5/48 = -0.1041\bar{6}$ ausgezeichnet approximiert. Eine Visualisierung eines charakteristischen, solchem algebraischen Zerfall gehorchenden Perkulationsclusters eines 500×500 -Systems mit periodischen Randbedingungen bei sb ist in Abbildung (4.7) dargestellt. Neben der fraktalen Struktur mit Löchern auf allen Skalen ist vor allem seine durch den extrem langsamen Zerfall des Clusters bedingte hohe Dichte zu erwähnen.

4.5.2 Ergebnisse in drei Dimensionen

Das dreidimensionale Oberflächensystem zeigt wegen $0 < p_{B,C} < p_{S,C} < 1$ alle im MFA-Phasendiagramm (3.4) gefundenen Phasen. Innerhalb der Oberflächenphase P_S ist die Oberfläche perkoliert, während der Bulk unperkoliert bleibt. P_r fällt hier asymptotisch exponentiell auf null ab, was im semilogarithmischen Plot (4.9a) überzeugend illustriert ist. In P_E bzw. P_O ist die Annäherung an den Bulkwert von

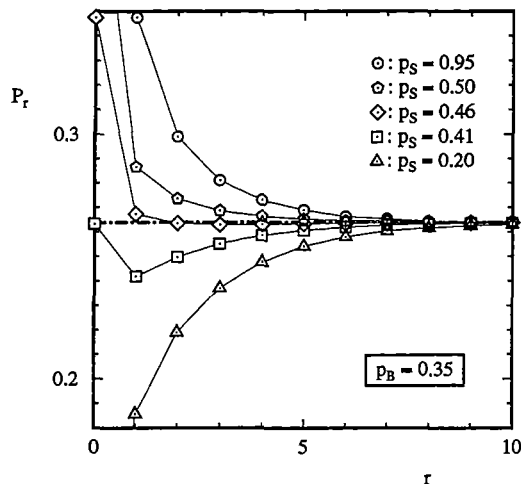


Abbildung 4.8:

Ordnungsparameterprofile P_r beim Wechsel von P_E nach P_O .

oben bzw. von unten ebenfalls exponentiell, weshalb sich in den entsprechenden semilogarithmischen Darstellungen (4.9c) bzw. (4.9d) Geraden ausbilden, die dann oberhalb 10 Gittereinheiten lediglich bedingt durch die statistischen Fluktuationen der Simulationsdaten um den Bulkwert zusammenbrechen. Der Nulldurchgang der Amplitude dieses Exponentialgesetzes wird auch hier wieder zur Definition der speziellen Phase P_{SB} herangezogen. In Abbildung (4.8) lokalisiert man $\bar{p}_S(p_B)$ für $p_B = 0.35$ bei $\bar{p}_S \approx 0.46$. Das Grenzprofil ist monoton fallend und we-

gen des Vorhandenseins von Korrelationen keinesfalls konstant (im Gegensatz zu den MFA-Ergebnissen). Für p_S knapp unterhalb $\bar{p}_S(p_B)$ bildet P_r ein Minimum aus und konvergiert schließlich von unten gegen p_B . Entsprechend werden diese Profile, wie auch die streng monoton wachsenden bei deutlich kleineren p_S , zur gewöhnlichen Phase gerechnet. Der cross-over von $P_0 > P_B$ zu $P_0 < P_B$ vollzieht sich deshalb innerhalb der gewöhnlichen Phase und speziell im in Abbildung (4.8) dargestellten Fall $p_B = 0.35$ bei $p_S \approx 0.41$. Zu kleineren p_B hin wird mit zunehmender Korrelationslänge der exponentielle Zerfall immer langreichweitiger, bis es in unmittelbarer Nähe zu e wieder zum cross-over vom zunächst algebraischen $P_r \propto r^{-\beta/\nu}$ zum exponentiellen Zerfall kommt. Diese Situation ist in Abbildung (4.9b) zusammengefaßt:

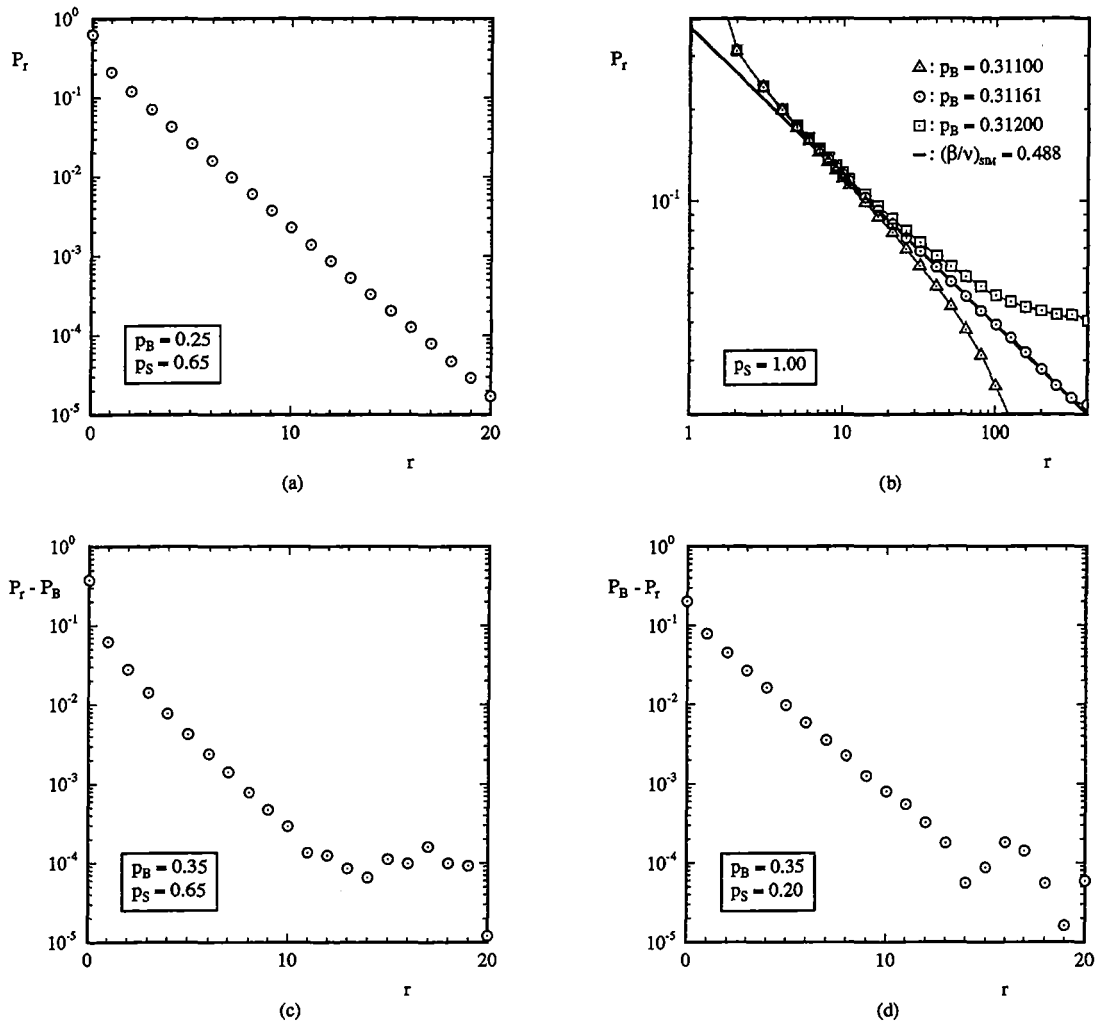


Abbildung 4.9: Typisches Verhalten von P_r in den Phasen (a): P_S , (b): Umgebung von e , (c): P_E und (d): P_O in asymptotisch angepaßter Darstellung.

Bei $p_B = 0.312$ befindet man sich noch deutlich in P_E . Der algebraische Verlauf knickt bei $r \approx 100$ nach oben ab und schmiegt sich exponentiell einem endlichen Bulkwert an. Auf e selbst erstreckt sich der algebraische Zerfall bis ins Unendliche. Der Exponent der Simulation $-(\beta/\nu)_{SIM} = -0.488 \pm 0.013$ bewegt sich im Bereich des mittels der Tabellenwerte (4.1) berechneten Exponenten $-(\beta/\nu) = -0.477 \pm 0.006$. $p_B = 0.311$ liegt klar in der Oberflächenphase P_S . Man erkennt den cross-over zum Exponentialgesetz bei weniger als hundert Abszisseneinheiten. Als Bulkwert wird $P_B \equiv 0$ erreicht. Die Grenze von P_S zur unperkolierten Phase P_{NP} markiert den Oberflächenübergang s . Im Gegensatz zum oben diskutierten zweidimensionalen Fall kommt es im dreidimensionalen System zu einer Kooperation zwischen Oberfläche und Bulk, so daß für die s bestimmende Kurve $p_S^*(p_B)$ ein nichttrivialer Verlauf zu erwarten ist. Um diese Phasenraumkurve im thermodynamischen Limes zu berechnen, wird an den Stützstellen

$$p_B \in \{0.000, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200, 0.250, 0.300, 0.310, 0.311, p_{B,C}\} \quad (4.35)$$

für die Systemgrößen

$$L \in \underbrace{\{10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100\}}_{100\,000}, \underbrace{\{200, 400\}}_{10\,000}, \underbrace{\{600, 800\}}_{1\,000} \quad (4.36)$$

zunächst jeweils auf drei Nachkommastellen genau das p_S -Intervall ermittelt, in dem der Oberflächenperkulationsgrad R_0 den Wert $1/2$ annimmt. Dann wird durch den so mittels linearer Interpolation abgeschätzten Übergangswert ein Intervall der Breite $\Delta p_S = 10^{-3}$ zentriert und in elf äquidistante, neue Simulationenwerte im Abstand 10^{-4} aufgeteilt, für die wiederum R_0 berechnet wird. Aus den erhaltenen elf Meßwerten wird schließlich durch lineare Regression der Übergangswert $R_0(p_S^*(p_B, L)) = 1/2$ ermittelt. Die Anzahl der unabhängigen Mittelungen pro Simulation eines Datenpunktes sind für die verschiedenen Systemgrößen in (4.36) unter den Klammern angegeben. Auf diese Weise erhält man für jede Stützstelle p_B als Funktion der Systemgröße vierzehn Datenpunkte von $p_S^*(p_B, L)$, die durch die Finite-Size-Auftragung p_S^* vs. $L^{-1/\nu}$ asymptotisch auf Geraden zu liegen kommen. Die besten Approximationen dieser Geraden werden durch lineare Regression bestimmt und sind in Abbildung (4.10) auf logarithmischer Abszissenskala und logarithmisch gestreckter Ordinate zur optischen Anschauung der Güte des Datenmaterials als durchgezogene Linien eingezeichnet. Sie sind bis $p_B \approx 0.250$ monoton wachsend und oberhalb eines Schwellwertes monoton fallend. Ursache hierfür ist die Festlegung des oberflächenkritischen Punktes endlicher Systeme durch die Relation $R_0 \equiv 1/2$, welche nur für echt zweidimensionale

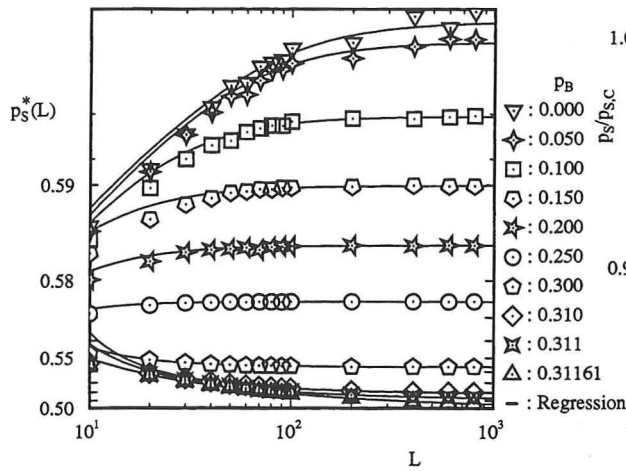


Abbildung 4.10:

p_S^* als Funktion der Systemgröße L . Der Oberflächenübergang s wird für endliche Systeme durch die Relation $R_0(p_S^*) \equiv 1/2$ festgelegt.

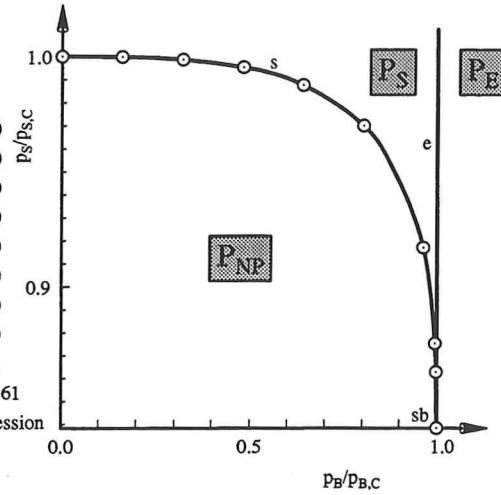


Abbildung 4.11:

Oberflächenübergang s im 3d-s.c. Perkolationssystem. Die Kooperation zwischen Oberfläche und Bulk bedingt einen monoton fallenden Verlauf von $p_S^*(p_B)$ zum Endpunkt sb .

Systeme (Oberflächencluster bei $p_B \rightarrow 0^+$) optimal ist (vergl. Diskussion zu Abbildung (4.1a,b) bzw. (4.2a,b)). Analog sind in echt dreidimensionalen Systemen (Oberflächencluster bei $p_B \rightarrow p_{B,C}^+$) die Relation $R_0 \equiv p_{B,C}$ und entsprechend für Systeme mit $0 < p_B < p_{B,C}$ und Oberflächenclustern einer „Dimension“ zwischen zwei und drei Werte von R_0 zwischen $1/2$ und $p_{B,C}$ optimal. Da innerhalb des oben skizzierten Auswertungsverfahrens $R_0 \equiv 1/2$ bei allen p_B angewendet wird, kommt es mit zunehmendem p_B zu einer systematischen Verschiebung des Oberflächenüberganges $p_S^*(p_B)$ in Richtung größerer p_S , die um so stärker ausfällt, je größer p_B und je flacher der Verlauf von $R_0(p_B)$, d.h. je kleiner L ist. Schließlich schaltet $p_S^*(L)$ oberhalb eines Schwellwertes nahe $p_B \approx 0.250$ von monoton wachsend zu monoton fallend um. Diese auswertungsbedingte Verschiebung beeinflusst natürlich nicht den im Limes großer L angenommenen asymptotischen Wert, der die Nullkoordinate der dem jeweiligen p_B entsprechenden Regressionsgeraden der Finite-Size-Auftragung und somit $p_S^*(p_B)$ im thermodynamischen Limes repräsentiert. Der Graph von $p_S^*(p_B)$ ist in Abbildung (4.11) visualisiert. Es ergibt sich eine mit waagerechter Tangente bei $p_B = 0$ startende, monoton fallende Kurve, die bei $p_B = p_{B,C}$ mit senkrechter Tangente in den Punkt sb läuft. Einzig der Punkt sb selbst hat eine für diese Auftragung signifikante Varianz, die z.B. auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß die

Bestimmung seiner Lage auf Basis des Skalengesetzes $(p_S^* - p_S^{(sb)}) \asymp (p_{B,C} - p_B)^{1/\Phi}$ [C.2] auf einen leicht tieferen Wert führt.

Zuletzt ist in Abbildung (4.12) ein zweidimensionaler Schnitt entlang der Ebene $y = L/2$ eines typischen perkolierenden Clusters unter Annahme periodischer

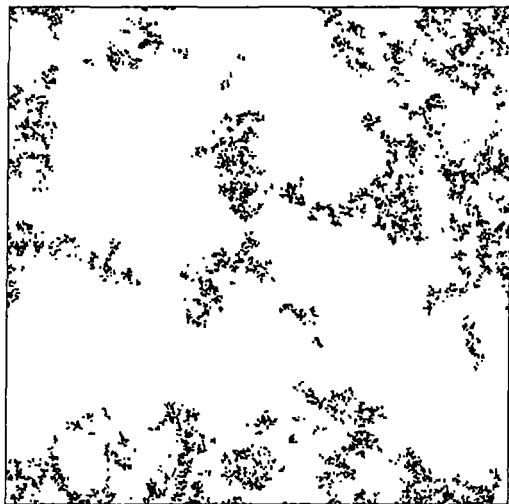


Abbildung 4.12:

Typischer Perkulationscluster eines 500^3 -Systems mit periodischen Randbedingungen am multikritischen Punkt sb .

(senkrecht zur Bildebene) miteinander verbunden.

Randbedingungen am sb -Punkt dargestellt. Die Oberflächen befinden sich an den oberen bzw. unteren Kanten des Bildes. Aufgrund der kleineren Perkolationsschwellen ist der Cluster insgesamt dünner besetzt als in zwei Dimensionen, so daß diesmal die auf allen Skalen vertretenen Löcher den Hauptteil des Bildes belegen. Zusätzlich ist die Struktur des Schnittes sehr unzusammenhängend. Ein von der Oberfläche startender Pfad im Cluster stirbt schon nach wenigen Gittereinheiten und ein Weg von der unteren zur oberen Oberfläche ist innerhalb des Schnittes ausgeschlossen. Die einzelnen Inseln sind über die dritte Dimension

Nachdem nun die Struktur der Phasendiagramme zwei- und dreidimensionaler Oberflächensysteme untersucht sowie die Eigenschaften des unendlichen Clusters und speziell seine Variation als Funktion des Abstandes r von der Oberfläche in den einzelnen Phasen systematisch analysiert und als strukturell übereinstimmend mit den Prognosen der MF-Theorie der Perkolation erkannt sind, stellen die endlichen Cluster — deren mittlere Größe und Verteilung als Funktion von r — das Thema der nächsten Abschnitte.

4.6 Die mittlere Clustergröße

Die weitreichende strukturelle Kongruenz des Verlaufs der Perkulationswahrscheinlichkeit P_r der Simulationssysteme (ausgenommen der Umgebung der nur asymptotisch definierbaren speziellen Phase P_{SB}) mit den Prognosen der MFP in den ver-

schiedenen Phasen lassen auch für die mittlere Clustergröße (4.29)–(4.32) ähnliche Äquivalenzen vermuten. Schon ein einfacher Vergleich der Simulationsdaten aus Abbildung (4.13) bzw. (4.14) für zwei- bzw. dreidimensionale Systeme mit den MFP-Graphen aus Abbildung (3.12) bestätigt diese Hypothese:

In der unperkolierten Phase P_{NP} (vergl. Abbildungen (4.13a) bzw. (4.14a)) sind Bulk- und Oberflächencluster endlich und können mittels p_B und p_S weitgehend unabhängig voneinander variiert werden. Es entwickeln sich zumeist monotone Profile S_r , die sich asymptotisch in führender Ordnung exponentiell dem Bulkwert S_B annähern. Die Amplitude ist negativ bei kleinen p_S und positiv nahe dem Oberflächenübergang's. Die Phasenraumlinie, auf der die Amplitude gerade null wird, separiert beide Gebiete. Sie stellt das in der Simulation wieder asymptotisch definierte Pendant zu (3.109) der MFP dar. S_r ist auf dieser Linie nicht konstant, sondern monoton fallend, wie man in Abbildung (4.13a) bzw. (4.14a) für die approximativen Oberflächenkonzentrationen $p_S = 0.85$ bzw. $p_S = 0.40$ erkennt. Insbesondere ist $S_0 > S_B$. Der in der MFP gleichzeitig stattfindende Wechsel zu $S_0 < S_B$ vollzieht sich in der Simulation bei kleineren p_S ($p_S \approx 0.75$ bzw. $p_S \approx 0.36$). Trotz gleicher mittlerer Clustergröße in Oberfläche und Bulk resultiert aus den unterschiedlichen Korrelationen ein schwaches Oberflächenminimum, das dann mit weiter absinkendem p_S wieder verschwindet.

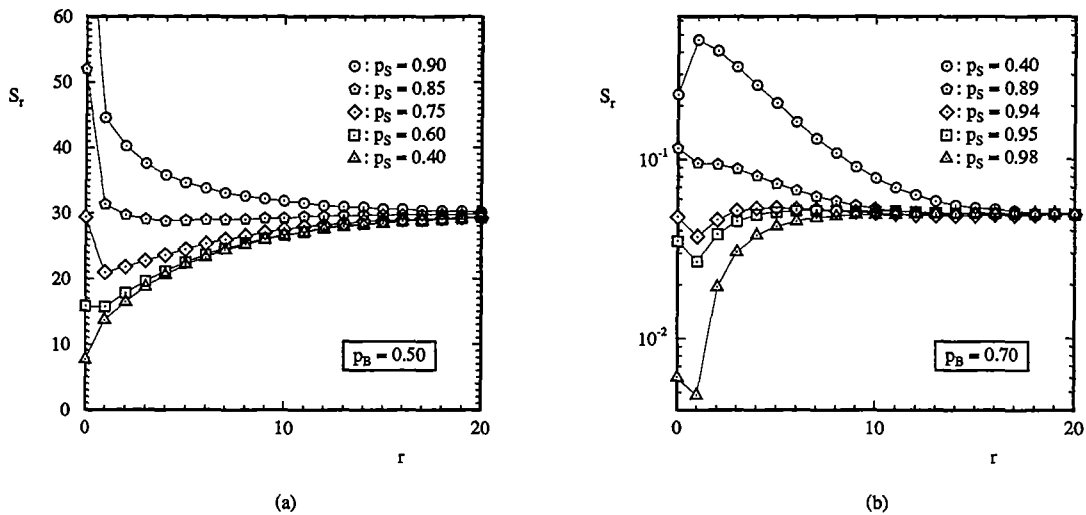


Abbildung 4.13: Mittlere Clustergröße S_r des 2d-s.q. Perkolationssystems als Funktion von r in den Phasen (a): P_{NP} , (b): P_O , P_{SB} , P_E .

Die Profile der mittleren Clustergröße in den Phasen P_O , P_{SB} , P_E oberhalb der bulkkritischen Linie werden durch den unendlichen Cluster dominiert. In der gewöhnlichen Phase P_O (vergl. Abbildungen (4.13b) bzw. (4.14c)) überwiegt bei kleinen p_S das Fehlen der NN-Sites in der Oberfläche, so daß der unendliche Cluster zur Oberfläche hin ausdünn. In den entstehenden Löchern können sich die endlichen Cluster ausbreiten, und es kommt zu einem exponentiellen Anstieg der mittleren

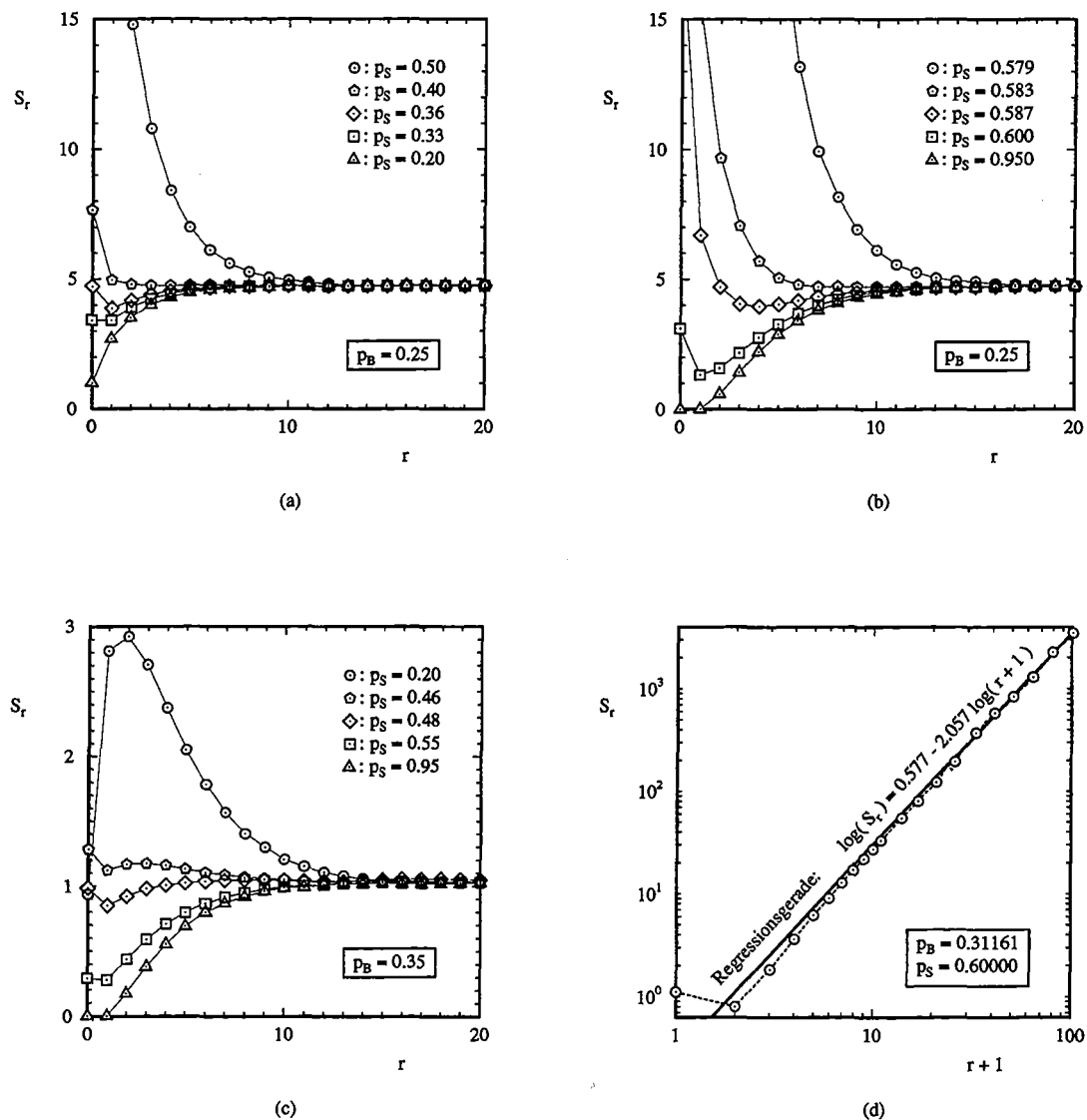


Abbildung 4.14: Mittlere Clustergröße S_r des 3d-s.c. Perkolationsystems als Funktion von r in den Phasen (a): P_{NP} , (b): P_S , (c): P_O, P_{SB}, P_E , (d): außergewöhnlicher Übergang e .

Clustergröße zur Oberfläche hin. Auf der Oberfläche selbst wird S_0 durch p_S reguliert. Für kleine p_S entsteht so ein stark ausgeprägtes Oberflächenmaximum, dessen Lokation mit steigendem p_S weitestgehend ortsfest bleibt. Seine Ausprägung wird allerdings immer schwächer, bis es schließlich ganz verschwindet und die Profile S_r nur noch monoton fallend sind. Im Gegensatz zu den MFP-Prognosen divergiert die Lage des Maximums also nicht bei Annäherung an $\bar{p}_S$, sondern verschwindet schon vorher.

Auch die Form von S_r in der durch die Asymptotik des Ordnungsparameters P_r definierten speziellen Phase P_{SB} (vergl. Abbildungen (4.13b) bzw. (4.14c)) ist streng monoton fallend mit $S_0 > S_B$ ($\bar{p}_S \approx 0.89$ bzw. $\bar{p}_S \approx 0.46$).

Bei nun in der außergewöhnlichen Phase P_E (vergl. Abbildungen (4.13b) bzw. (4.14c)) ansteigendem p_S breitet sich der unendliche Cluster verstärkt aus und macht durch sein Vordringen in den Bulk die Räume für endliche Cluster nahe der Oberfläche wieder enger. Es vollzieht sich ein Wechsel zu sich dem Bulkwert asymptotisch von unten nähernden Profilen. Die Trennlinie ist durch global fast konstante Profile ($p_S \approx 0.95$ bzw. $p_S \approx 0.48$) gegeben. Aufgrund unterschiedlicher Korrelationen in Bulk und Oberfläche ist S_0 zunächst noch größer als S_B , und es bildet sich ein Oberflächenminimum aus. Mit weiter zunehmendem p_S sinkt S_0 unter S_B ab, und das Oberflächenminimum geht verloren, so daß S_r wieder streng monoton wird.

Das dreidimensionale System verfügt zusätzlich noch über eine Oberflächenphase P_S (vergl. Abbildung 4.14b) mit perkolierendem Oberflächencluster. Große p_S bedeuten deshalb, daß fast alle gesetzten Sites der Oberfläche zum perkolierenden Cluster gehören und nur wenige für zumeist kleine endliche Cluster verbleiben. Infolgedessen ist $S_0 \approx 0$, und S_r steigt mit r monoton auf die mittlere Clustergröße S_B des Bulks an. Mit fallendem p_S wachsen die Löcher im Oberflächencluster und damit auch die mittlere Größe der sich in eben diesen befindenden endlichen Cluster rascher an als in den oberflächennahen Schichten, weshalb sich unterhalb einer der MFP-Phasenraumlinie $L_{S,E}$ aus Abbildung (3.13) äquivalenten Phasenraumlinie in S_r ein Oberflächenminimum ausbildet. In Fortsetzung dieses Prozesses erreicht S_0 auf einer zu $\partial\mathcal{M} \cap P_S$ aus Abbildung (3.13) assoziierten Phasenraumkurve den Bulkwert S_B und wächst mit weiterer Annäherung an den Oberflächenübergang s schnell an. Parallel dazu wird das Oberflächenminimum immer flacher und seine Lokation in den Bulk hinausgetragen. Die von der MFP vorhergesagte algebraische Divergenz (vergl. Abbildung (3.16a)) ist in Abbildung (4.15) für die Simulation verifiziert. Die doppel-

logarithmische Auftragung von $r_{\min} - \xi$ vs. $p_S - p_S^*$ liefert eine Regressionsgerade mit der Steigung -2.191 . Relation (3.110) resultiert aus (3.94), wonach $r_{\min} - \xi \propto \frac{\delta A}{\delta L_B} = \frac{\delta S_0}{\delta R_0} \propto (p_S - p_S^*)^{-(\gamma_S + \beta_S)}$ ist. Mit $\gamma_S \equiv \gamma + \nu$ sowie $\beta_S \equiv \beta - \nu$ [J.8] berechnet sich laut Tabelle (4.1) ein theoretischer Exponent von $-(\gamma_S + \beta_S) = -(\gamma + \beta) = -2.212$, der mit der gemessenen Geradensteigung hervorragend übereinstimmt.

Bei Annäherung an den außergewöhnlichen Übergang e in P_S divergiert S_B , und S_r beginnt schon nahe der Oberfläche mit einem algebraischen Anstieg, der jenseits eines cross-over-Abstandes von der Größe der Korrelationslänge ξ zur exponentiellen Approximation des Bulkwertes von unten übergeht. Auf e selbst ist der algebraische Anstieg von S_r global, was Abbildung (4.14d) bestätigt. Die asymptotische Regression liefert einen Exponenten, der mit 2.057 leicht, aber bestimmt, größer als zwei ist. Er kann mittels des Skalenansatzes

$$n_s(r) \asymp s^{-\tau} \mathcal{N}\left(\frac{s}{r^{d_f}}\right) \quad (4.37)$$

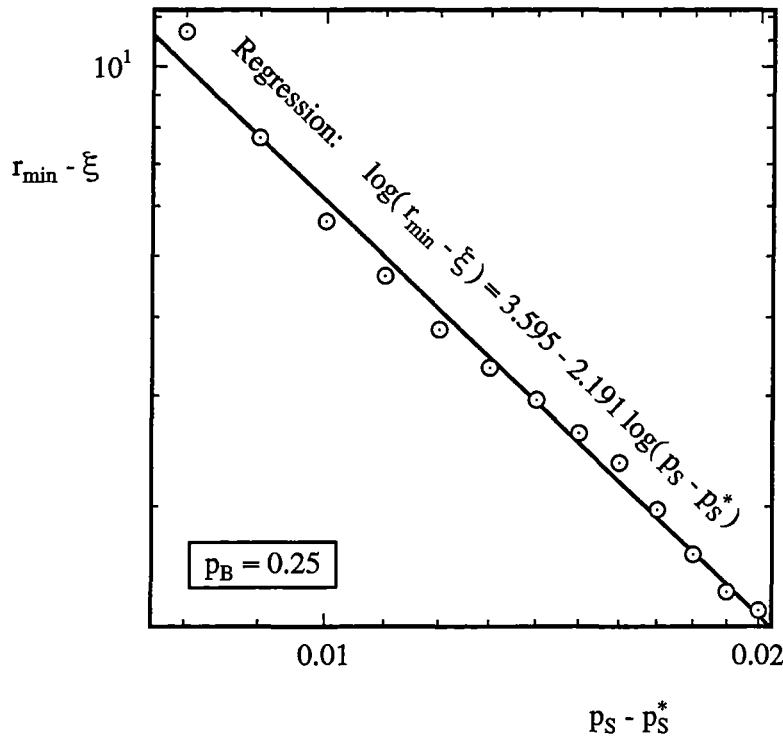


Abbildung 4.15: Divergenz der Lokation des Minimums von S_r bei Annäherung an den Oberflächenübergang s aus P_S in doppellogarithmischer Auftragung.

mit der am bulkkritischen Punkt fraktalen Clusterdimension $d_f \equiv \frac{\beta+\gamma}{\nu}$ und Relation (4.32) als Darstellung von S_r gemäß

$$S_r \asymp \sum_s s p_s(r) \quad (4.38)$$

$$= \sum_s s^2 n_s(r) \quad (4.39)$$

$$\asymp \int s^{2-\tau} \mathcal{N}\left(\frac{s}{r^{d_f}}\right) ds \quad (4.40)$$

$$\propto r^{(3-\tau)d_f} \quad (4.41)$$

zu $(3 - \tau)d_f = \gamma/\nu = 2.051$ identifiziert werden. Zusätzlich läßt die Wahl von $p_S = 0.60 \approx p_{S,C}$ (vergl. Abbildungen (3.13) und (3.12d)) die Existenz eines Oberflächenminimums vermuten und in der Tat erkennt man in der ersten Ebene ein solches.

4.7 Die Clusterverteilung

Der im vorigen Abschnitt ausführlich diskutierte funktionale Verlauf der mittleren Clustergröße S_r gibt Auskunft über die örtliche Variation der „charakteristischen Cluster“. Über dessen s -Fluktuation oder gar über die Ortsabhängigkeit der Verteilung für Cluster einer definierten Größe s liefert sie keine Informationen. Hierzu wird in diesem Paragraphen $p_s(r)$, die Wahrscheinlichkeit einen Site der Ebene r in einem Cluster der Ausdehnung s zu finden, näher unter die Lupe genommen. In den Abbildungen (4.16)–(4.17) zu den Phasenraumpunkten aus Abbildung (4.13) des zweidimensionalen Systems bzw. entsprechend in den Abbildungen (4.18)–(4.20) zu jenen aus Abbildung (4.14) des dreidimensionalen Systems sind einige $p_s(r)$ für die oberflächennahen Ebenen $0 \leq r \leq 10$ auf logarithmischer Ordinatenkala aufgetragen. Die asymptotisch im Bulk stets von oben nach unten geordneten Graphen zu den ansteigenden Clustergrößen $s \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100\}$ zeigen eine in führender Ordnung exponentielle Konvergenz gegen den jeweiligen Bulkwert $p_s(\infty)$. Der r -funktionale Zusammenhang ist für die dargestellten Kurven der Phasen P_{NP} , P_O , P_{SB} und P_E in zwei und drei Dimensionen strukturell (d.h. in den Kurvenformen aber abgesehen von den Überschneidungen) äquivalent:

In P_{NP} (vergl. Abbildungen (4.16) bzw. (4.18)) werden bei kleinen p_S zunächst die kleinen Cluster von der Oberfläche bevorzugt, während die größeren in den Bulk abgedrängt werden. Die mittelgroßen Cluster häufen sich in einer oberflächennahen

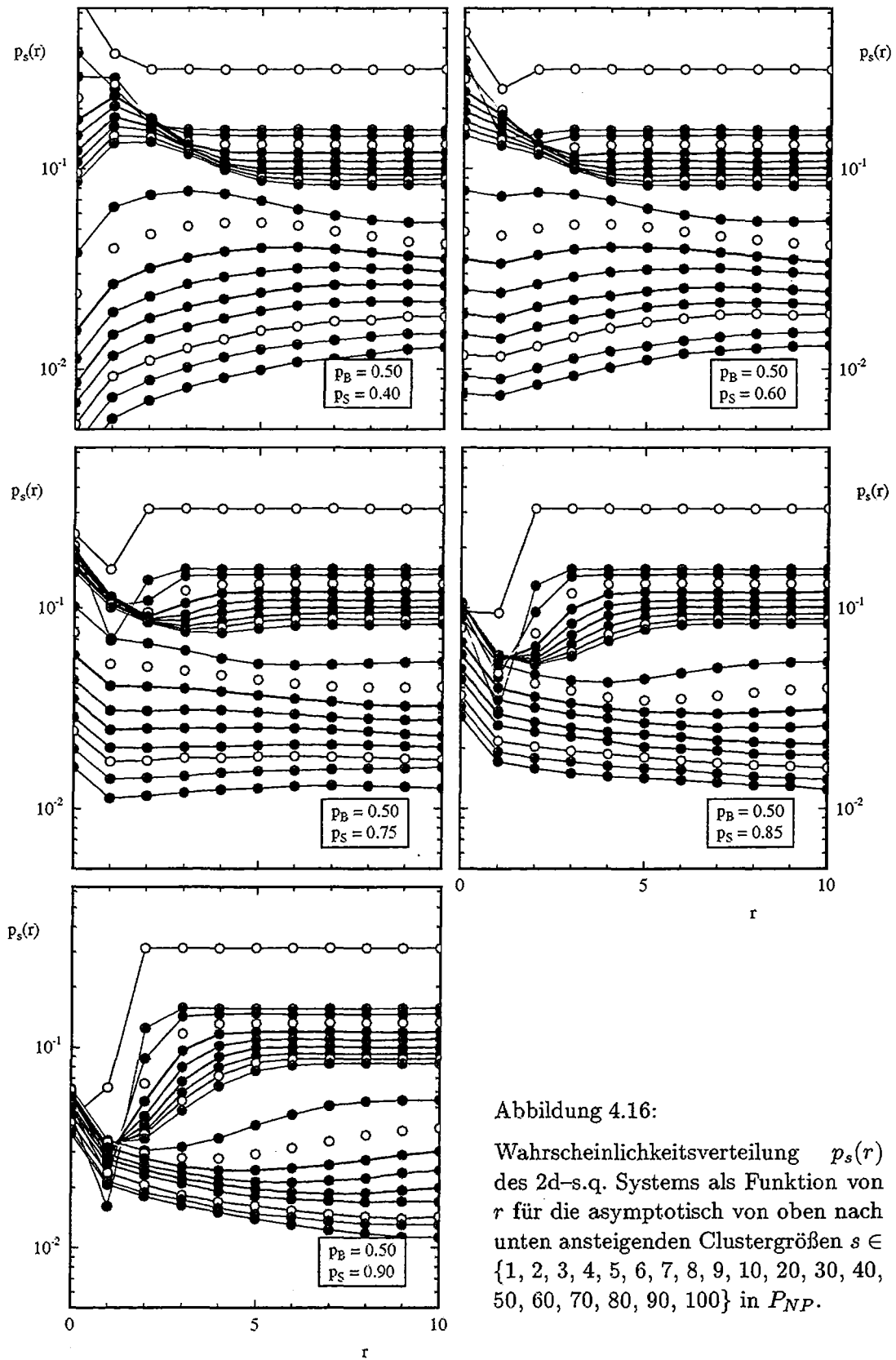


Abbildung 4.16:

Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_s(r)$ des 2d-s.q. Systems als Funktion von r für die asymptotisch von oben nach unten ansteigenden Clustergrößen $s \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100\}$ in P_{NP} .

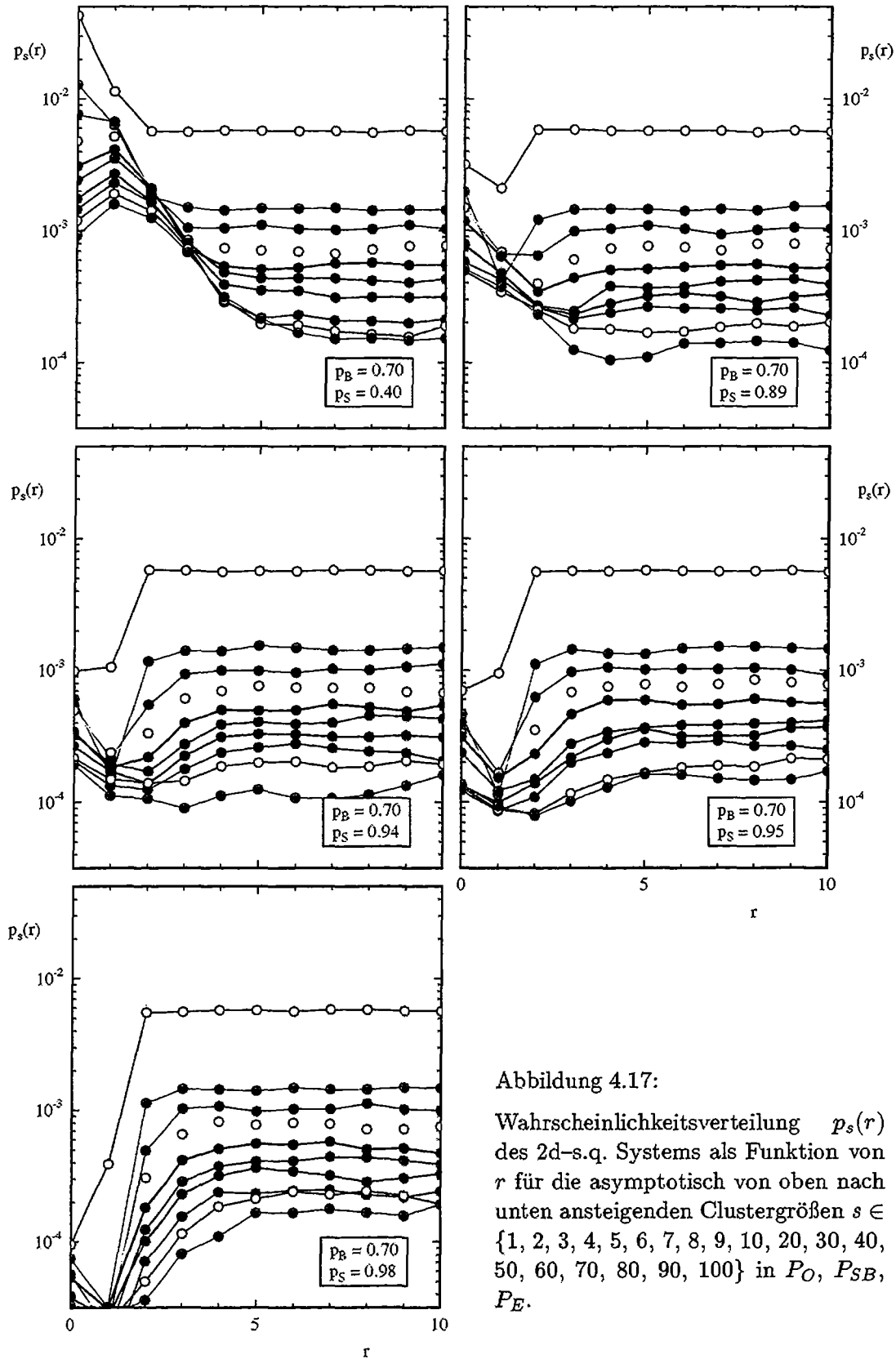


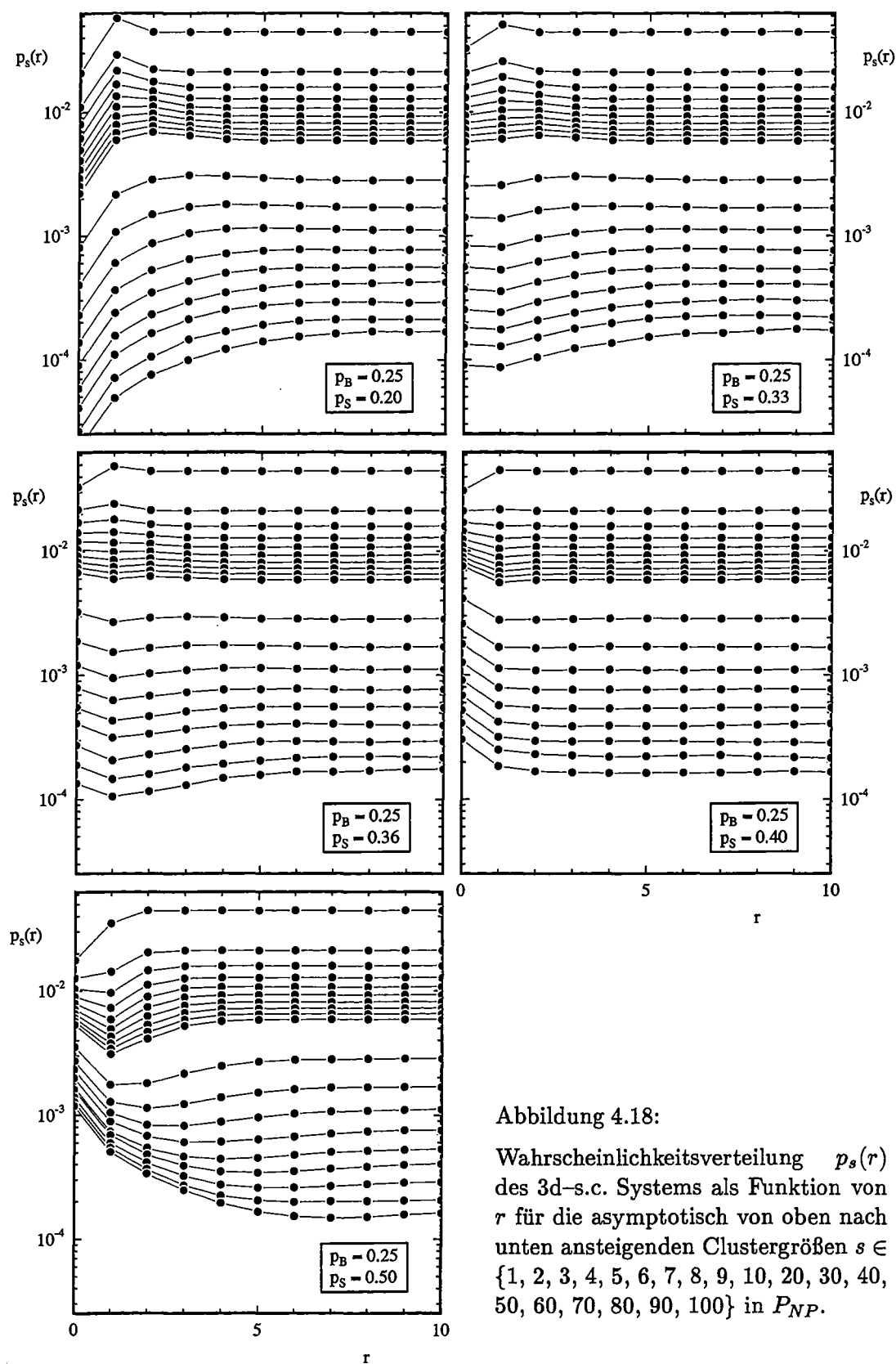
Abbildung 4.17:

Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_s(r)$ des 2d-s.q. Systems als Funktion von r für die asymptotisch von oben nach unten ansteigenden Clustergrößen $s \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100\}$ in P_O , P_{SB} , P_E .

Schicht und zwar um so näher an der Oberfläche, je kleiner sie sind. Ein Anstieg von p_s bewirkt nun eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit mittlere und große Cluster in der Oberfläche zu finden, wohingegen die für kleine Cluster absinkt, bis schließlich beim Oberflächenübergang s die Inversion des Ausgangszustandes vorliegt: Die Oberfläche bevorzugt die großen Cluster, der Bulk die kleinen, und die mittleren werden speziell in der oberflächennahen Schicht weniger oft gefunden als in Oberfläche oder Bulk. $p_s(r)$ weist für solche Cluster ein Minimum auf, das mit zunehmender Clustergröße in den Bulk rutscht.

Die Phasen P_O , P_{SB} , P_E (vergl. Abbildungen (4.17) bzw. (4.20)) verfügen über einen perkolierenden Bulkcluster, in dessen Löchern sich die in $p_s(r)$ eingehenden endlichen Cluster befinden. Aufgrund der Normierung von $p_s(r)$ auf die ganze Ebene E_r und nicht nur auf den von den endlichen Clustern eingenommenen Teil davon ist der Absolutwert von $p_s(r)$ deutlich herabgesetzt. In gleichem Maße ist auch die Statistik der Auswertung speziell in zwei Dimensionen von der Tatsache betroffen, daß nunmehr ein Großteil der gesetzten Sites zum unendlichen Cluster gehören und nicht mehr zur Bildung endlicher Cluster zur Verfügung stehen. Für kleine p_s in P_O finden sich in der Oberfläche vorwiegend kleine Cluster. Andererseits dünnt der perkolierende Cluster zur Oberfläche hin aus. In den sich ausweitenden Löchern können sich dann verstärkt auch mittlere und große Cluster aufbauen, so daß diese $p_s(r)$ ein Maximum durchlaufen, das mit s in den Bulk gleitet. Bei großen p_s werden nun, im Vergleich zum Bulk, auch die großen Cluster die Oberfläche aufsuchen, während die kleinen von dort mehr und mehr verdrängt werden. Dieser Prozeß setzt sich bei Annäherung an P_{SB} fort. Gleichzeitig nimmt in der Oberfläche der Anteil des perkolierenden Clusters mit p_s zu, und in P_E ist $P_0 > P_B$, was mit einer Reduktion der für endliche Cluster bereitstehenden Löcher einhergeht. Zuerst werden die großen, dann die mittleren und kleinen in der Oberfläche wieder selten. $p_s(r)$ entwickelt ein Minimum und erreicht den Bulkwert von unten. Es resultiert eine Verarmung an entsprechenden Clustern an der Oberfläche. Im Limes $p_s \rightarrow 1$ akkumulieren sich fast alle gesetzten Oberflächensites im perkolierenden Cluster: $p_s(0) \rightarrow 0$ für alle s .

Abbildung (4.19) komplettiert mit der Darstellung von $p_s(r)$ in der Oberflächenphase P_S des dreidimensionalen Systems die Diskussion der einzelnen Phasen. Am Oberflächenübergang s entwickelt sich langsam ein perkolierender Oberflächencluster, in dessen Löchern die großen Cluster der oberflächennahen Schicht nur schwer Platz finden. $p_s(r)$ zeigt bei großen s daher nahe der Oberfläche ein Minimum, das



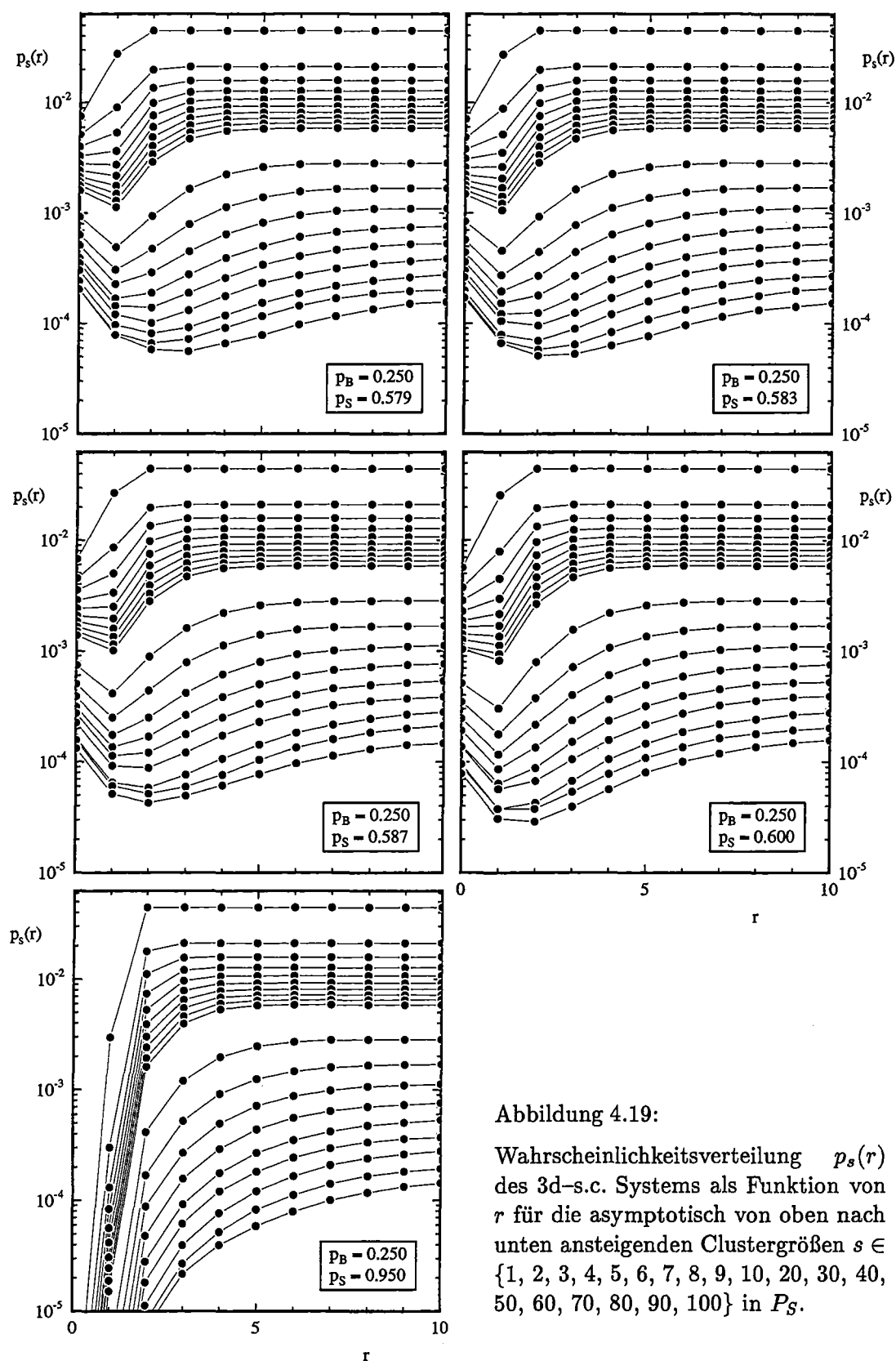


Abbildung 4.19:

Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_s(r)$ des 3d-s.c. Systems als Funktion von r für die asymptotisch von oben nach unten ansteigenden Clustergrößen $s \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100\}$ in P_S .

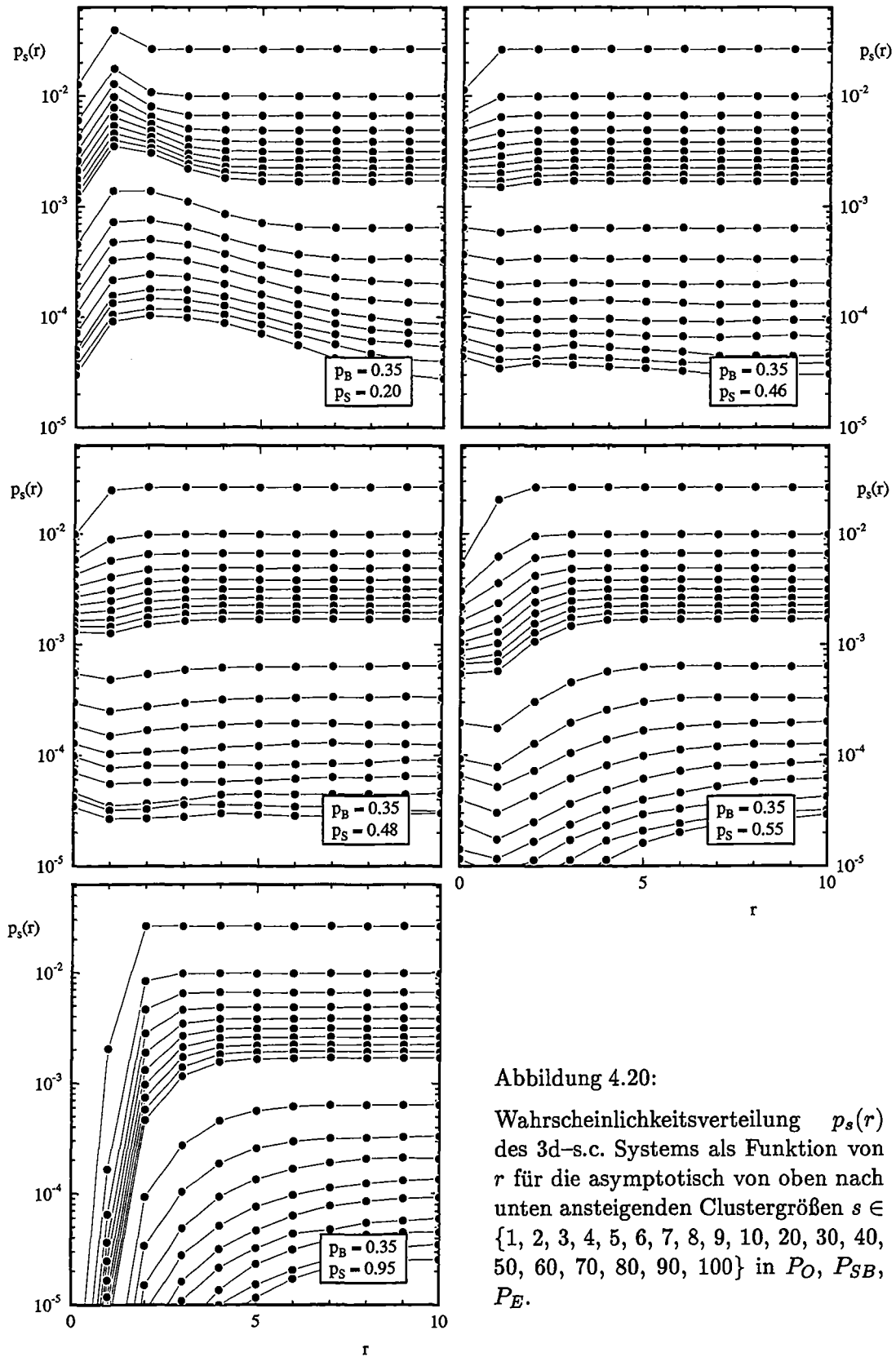


Abbildung 4.20:

Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_s(r)$ des 3d-s.c. Systems als Funktion von r für die asymptotisch von oben nach unten ansteigenden Clustergrößen $s \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100\}$ in P_O , P_{SB} , P_E .

mit s abflacht. Ein anwachsendes p_s läßt den unendlichen Cluster immer kompakter werden, so daß auch die Wahrscheinlichkeit, mittlere und kleine Cluster in bzw. nahe der Oberfläche zu finden, stark abnimmt. Die Struktur von $p_s(r)$ mit Minimum weicht schließlich einer streng monoton wachsenden Form. Insgesamt liefert P_S einen stetigen Übergang zwischen den $p_s(r)$ -Strukturen unterhalb s in P_{NP} und denjenigen rechts der kritischen Bulkonzentration in P_E .

Allgemein stellt sich heraus, daß die Anpassung von $p_s(r)$ an den asymptotischen Bulkwert $p_s(\infty)$ um so schneller vonstatten geht, je kleiner s ist. Speziell für $s = 1$ ist in allen abgebildeten Fällen der Grenzwert in der zweiten Ebene praktisch erreicht. In dieser direkten Umgebung der Oberfläche registriert man auch den auffallendsten Unterschied zwischen zwei und drei Dimensionen; die Überkreuzungen. Während im Rahmen der simulierten dreidimensionalen Systeme $p_s(r)$ für alle r monoton fallend zu sein scheint, kommt es in zwei Dimensionen regelmäßig zu Überkreuzungen. Dies hat zur Folge, daß z.B. Sites aus Clustern mittlerer Größe in bestimmten Abständen zur Oberfläche unwahrscheinlicher sind als jene aus kleinen oder großen Clustern. Soweit in der Simulation beobachtet ist dieser Effekt auf Cluster unterhalb einer Maximalgröße beschränkt, oberhalb derer $p_s(r)$ auch in zwei Dimensionen wieder zu monoton fallendem Verhalten bezüglich s übergeht.

4.8 Klassifikation langreichweitiger Oberflächenstörungen

Bisher schlagen sich die den Simulationen intrinsischen Fluktuationen und Korrelationen lediglich in einer Dimensionsabhängigkeit der kritischen Exponenten nieder. Die mittels dieser kritischen Exponenten und Amplituden ausgedrückte Ortsabhängigkeit, z.B. des Profils des Ordnungsparameters in der Umgebung des außergewöhnlichen Überganges e , kann in diesem Rahmen aus einer MFA ohne Fluktuationen und Korrelationen geschlossen werden. Ähnliches ist deshalb auch für langreichweitige Störungen der Besetzungskonzentration p_r zu erwarten, zumal die MF-Klassifikation aus Abschnitt 3.14 die Prognosen der Fluktuationen und Korrelationen explizit beinhaltenden Renormierungsgruppenbehandlung des Problems aus Abschnitt 3.13 exakt reproduzieren. Um auch die für die Simulation relevanten kritischen Amplituden und cross-over-Längen sowie speziell den einer Simulation lediglich zugänglichen effektiven Exponenten γ_{eff} des Ordnungsparameterprofils im Grenzwert $p_B \rightarrow p_{B,C}$ am

außergewöhnlichen Übergang e zu extrahieren, wird im folgenden auf Basis skalentheoretischer Ansätze eine Interpretation von Gleichung (3.136) durchgeführt.

Betrachtet man die linke Seite von Gleichung (3.136) genauer, so erkennt man, daß je einer der Summanden den kurz- bzw. langreichweitigen Part des Modells verinnerlicht. Die Summe aus beiden ist (asymptotisch) mit dem Ordnungsparameterprofil gleichzusetzen, für welches auf e der algebraische Ansatz $P_r \asymp P r^{-\gamma}$ Sinn macht. Unter der Annahme, daß auch unter Mitnahme von Fluktuationen und Korrelationen der Aufbau von Gleichung (3.136) erhalten bleibt, kann analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 3.14 eine Klassifikation langreichweitiger Oberflächenpotentiale vorgenommen werden. Die dazu notwendigen Terme der linken Seite können separat gefunden werden: Für kurzreichweitige p_r ergibt sich der Verlauf von P_r aus den Darstellungen (4.14) und (4.28) sowie der auf e gültigen Skalenform (4.37) für die Anzahl von Clustern der Größe s im Abstand r von der Oberfläche $n_s(r)$ zu

$$P_r = p_r - \sum_s p_s(r) \quad (4.42)$$

$$= (p_r - p_{B,C}) + \sum_s s \cdot [n_s - n_s(r)] \quad (4.43)$$

$$\asymp \int s^{1-\tau} [1 - \mathcal{N}(\frac{s}{r^{d_f}})] ds \quad (4.44)$$

$$= \int y^{1-\tau} [1 - \mathcal{N}(y)] dy \cdot r^{(2-\tau)d_f} \quad (4.45)$$

$$\equiv B^\beta P_+ r^{-\frac{\beta}{\nu}}. \quad (4.46)$$

Das bestimmte Integral entspricht einem konstanten Faktor ($B^\beta P_+$), und aus den Skalenrelationen $d_f = \frac{\beta+\gamma}{\nu}$ sowie $\tau = 3 - \frac{\gamma}{\beta+\gamma}$ berechnet man für den r -Exponenten das erwartete $-\frac{\beta}{\nu}$. Der Einfluß langreichweitiger Oberflächenstörungen der Form $p_r \asymp p_B + A r^{-\alpha}$ kann nahe $p_{B,C}$ direkt aus der Annahme

$$P_r \equiv P_B(p_r) \quad (4.47)$$

$$\asymp P_+(p_r - p_{B,C})^\beta \quad (4.48)$$

$$\asymp A^\beta P_+ r^{-\alpha\beta} \quad (4.49)$$

abgeschätzt werden. Zusammengesetzt ergeben beide Anteile die Gleichung (3.136) entsprechende Relation

$$A r^{-\alpha} + B r^{-\frac{1}{\nu}} = \left(\frac{P}{P_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} r^{-\frac{\gamma}{\beta}}. \quad (4.50)$$

Asymptotisches Ausbalancieren führt für $\gamma = \gamma(\alpha)$ wieder auf die drei zu unterscheidenden Fälle:

$$\begin{aligned} \alpha > \frac{1}{\nu} : \left(\frac{P}{P_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} r^{-\frac{\gamma}{\beta}} &= B r^{-\frac{1}{\nu}} \\ \Rightarrow \gamma &= \frac{\beta}{\nu}, \quad \left(\frac{P}{P_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} = B \end{aligned} \quad (2.44a)$$

$$\begin{aligned} \alpha = \frac{1}{\nu} : \left(\frac{P}{P_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} r^{-\frac{\gamma}{\beta}} &= (A + B) r^{-\frac{1}{\nu}} \\ \Rightarrow \gamma &= \frac{\beta}{\nu}, \quad \left(\frac{P}{P_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} = A + B \end{aligned} \quad (2.44b)$$

$$\begin{aligned} \alpha < \frac{1}{\nu} : \left(\frac{P}{P_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} r^{-\frac{\gamma}{\beta}} &= A r^{-\alpha} \\ \Rightarrow \gamma &= \beta \cdot \alpha, \quad \left(\frac{P}{P_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} = A. \end{aligned} \quad (2.44c)$$

Gleichung (4.51a) beschreibt eine *irrelevante* Störung mit α -unabhängigem Exponenten $\frac{\beta}{\nu}$, (4.51c) eine *relevante* Störung mit linearem Einfluß von α auf den γ -Exponenten, und (4.51b) zeigt den *marginalen* Fall mit $\gamma = \beta\alpha = \frac{\beta}{\nu}$ und kritischer Amplitude $A_C = -B$ im Falle deren Auftretens P_r mit logarithmischen Korrekturen zu versehen ist.

Die strukturelle Übereinstimmung mit den MFA-Ergebnissen aus Abschnitt 3.15 impliziert auch den für $p_B \lesssim p_{B,C}$ auftretenden cross-over vom algebraischen zum exponentiellen Zerfall. Im kurzreichweitigen Fall ist dieser bei einer durch die Bulk-korrelationslänge $\xi^{-1} \propto (p_B - p_{B,C})^\nu$ fixierten Längenskala zu erwarten. Diese konkurriert mit der zweiten durch $p_{r,B,C} = p_{B,C}$ zu $r_{B,C}^{-1} = \left(\frac{1}{A} \right)^{\frac{1}{\alpha}} (p_{B,C} - p_B)^{\frac{1}{\alpha}}$ gegebenen Längenskala des Systems, so daß der cross-over vom algebraischen zum exponentiellen Verhalten des Ordnungsparameters P_r bei

$$r_1^{(co)} = \max\{r_{B,C}; 2\xi\} \propto (p_{B,C} - p_B)^{-\max\{\frac{1}{\alpha}; \nu\}} \quad (4.52)$$

stattfindet. Die Reduktion von $r_1^{(co)}$ zu endlichen Werten für $p_B \lesssim p_{B,C}$ hat zur Konsequenz, daß in Gleichung (4.50) kein asymptotisches Balanceverfahren angewendet werden kann, und beide Summanden der linken Seite müssen entsprechend ihrer Wichtung durch die jeweiligen Amplituden berücksichtigt werden. Logarithmische Differentiation von Gleichung (4.50) führt auf die ortsabhängige effektive Amplitude

$$\left(\frac{P_{\text{eff}}}{P_+} \right)^{\frac{1}{\beta}} = A r^{\frac{\gamma_{\text{eff}}}{\beta} - \alpha} + B r^{\frac{\gamma_{\text{eff}}}{\beta} - \frac{1}{\nu}}, \quad (4.53)$$

wobei sich der ortsabhängige effektive Exponent γ_{eff} aus der Gleichung

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{eff}} &= \beta \cdot \left\{ \frac{1}{\nu} + \frac{\alpha - \frac{1}{\nu}}{1 + \left(\frac{r}{r_2^{(co)}} \right)^{\alpha - \frac{1}{\nu}}} \right\} \\ &= \beta \cdot \left\{ \alpha + \frac{\frac{1}{\nu} - \alpha}{1 + \left(\frac{r}{r_2^{(co)}} \right)^{\frac{1}{\nu} - \alpha}} \right\}\end{aligned}\quad (4.54)$$

mit der zweiten cross-over-Länge

$$r_2^{(co)} = \left(\frac{A}{B} \right)^{\frac{1}{\alpha - \frac{1}{\nu}}} \quad (4.55)$$

rekrutiert. Insgesamt resultiert für den Ordnungsparameter das schon aus den MFA-Untersuchungen des Abschnittes 3.15 gefundene und in Abbildung (3.17) zusammenfassend skizzierte cross-over-Verhalten, das im folgenden auch anhand expliziter Simulationen in zwei und drei Dimensionen verifiziert wird.

4.9 Simulation langreichweitiger Störungen

Zur Regulation der Oberfläche bei $r = 0$ werden für die Simulation Besetzungskonzentrationen der Form

$$p_r = p_B + A (r + 1)^{-\alpha} \quad \alpha \geq 0 \quad (4.56)$$

mit $p_B \lesssim p_{B,C}$ gewählt. Falls nicht ausdrücklich abweichend angegeben, ist $A = p_S - p_B$ gesetzt, und die Besetzungskonzentration $p_0 = p_S$ auf der Oberfläche ist genau eins. Diese Wahl hat den simulationstechnische Vorteil, daß der perkolierende Cluster von jedem Site der Oberfläche aus generiert werden kann und nicht erst identifiziert werden muß. Außerdem ist die Störungsamplitude A dadurch maximal, so daß man den Einfluß einer langreichweitigen Störung schon möglichst nahe an der Oberfläche (endliche Systeme!) beobachten kann, und auch die zu erwartenden cross-over-Effekte im Bereich $\alpha \approx \frac{1}{\nu}$ sind durch diese Wahl von A am deutlichsten zu sehen. Als Standardsimulationsbedingungen werden jeweils

$$\begin{array}{lll} \text{s.q.} & : & L = 10\,000 \quad , \quad \text{Mittelungen} = 1\,000 \\ \text{s.c.} & : & L = 1\,000 \quad , \quad \text{Mittelungen} = 100 \end{array} \quad (4.57)$$

und periodische Randbedingungen angenommen.

Zunächst soll der Verlauf der asymptotischen Ordnungsparameterexponenten $\gamma^{(SIM)}$ als Funktion der dem System via p_r oktroyierten Besetzungskonzentrationsexponenten α untersucht werden. Dazu werden am bulkkritischen Punkt $p_B = p_{B,C}$ für die α -Exponenten die Profile des Ordnungsparameters ermittelt, doppellogarithmisch aufgetragen und $\gamma^{(SIM)}$ als die asymptotische Steigung von P_r in dieser Auftragung mittels linearer Regression bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung (4.21) für zwei bzw. in Abbildung (4.22) für drei Dimensionen dargestellt. Es zeigt sich ein den MF-Daten aus Abbildung (3.18) entsprechendes Verhalten: Für $\alpha < \frac{1}{\nu}$ ist die Störung relevant und $\gamma^{(SIM)}$ folgt sehr genau der asymptotischen Prognose $\gamma = \beta\alpha$. Wegen $\beta < 1$ ist die Variation in P_r also langreichweitiger als die in p_r selbst. Die leichten Abweichungen bei sehr kleinen α beruhen auch hier wieder auf der Konkavität, also dem noch nicht asymptotischen Verhalten der entsprechenden Graphen im endlichen System. Andererseits wird für große α der kurzreichweitige Limes $\gamma = \frac{\beta}{\nu}$

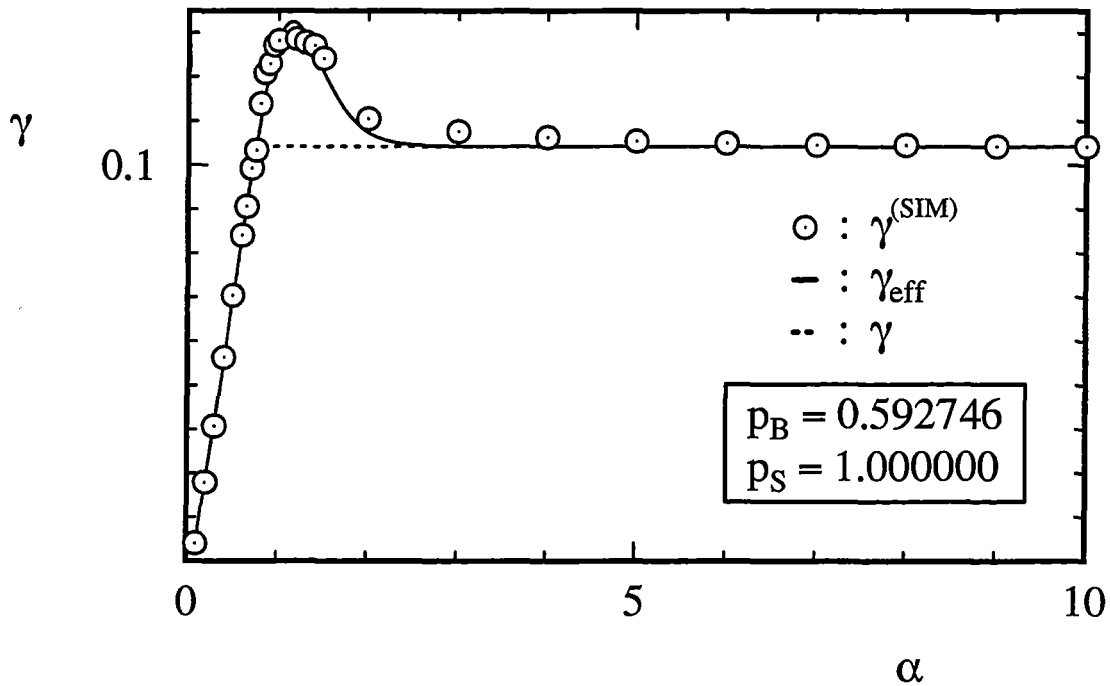


Abbildung 4.21: Darstellung des (effektiven) Simulationsexponenten $\gamma^{(SIM)}$ in Abhängigkeit vom Konzentrationsexponenten α . Zum Vergleich ist für das spezielle simulierte 2d-s.q. System der zu erwartende effektive Exponent γ_{eff} aus (4.54) und der daraus für $r \rightarrow \infty$ resultierende asymptotische Exponent γ aus (4.51) eingetragen.

beliebig genau approximiert. Im Bereich $\alpha \gtrsim \frac{1}{\nu}$ schwingt $\gamma^{(SIM)}$ zunächst über den asymptotischen Wert $\frac{\beta}{\nu}$ hinaus, durchläuft ein Maximum und erreicht mit zunehmendem α die Asymptote von oben. Das Überschwingen ist hier durch die maximale Wahl der Störungsamplitude $A = 1 - p_B$ besonders ausgeprägt und kann, wie die Interpolation der Simulationsdaten durch die eingezeichnete Kurve sowohl in zwei als auch in drei Dimensionen bestätigt, im Rahmen des effektiven Exponenten γ_{eff} aus Gleichung (4.54) verstanden werden. Obwohl die Simulationsdaten einen etwas flacheren Verlauf des Maximums und eine zu größeren α hin schwächere Konvergenz nahelegen, besteht jedoch kein Zweifel daran, daß im Limes unendlicher Systeme die Simulationsdaten entsprechend der durch γ_{eff} vorgegebenen Art und Weise gegen die in den Abbildungen jeweils als unterbrochene Linie eingezeichnete asymptotische Ordnungsparameterexponentenfunktion $\gamma = \gamma(\alpha)$ aus Gleichung (4.51) konvergieren.

In Abbildung (4.23) ist exemplarisch für zwei Dimensionen das cross-over-Ver-

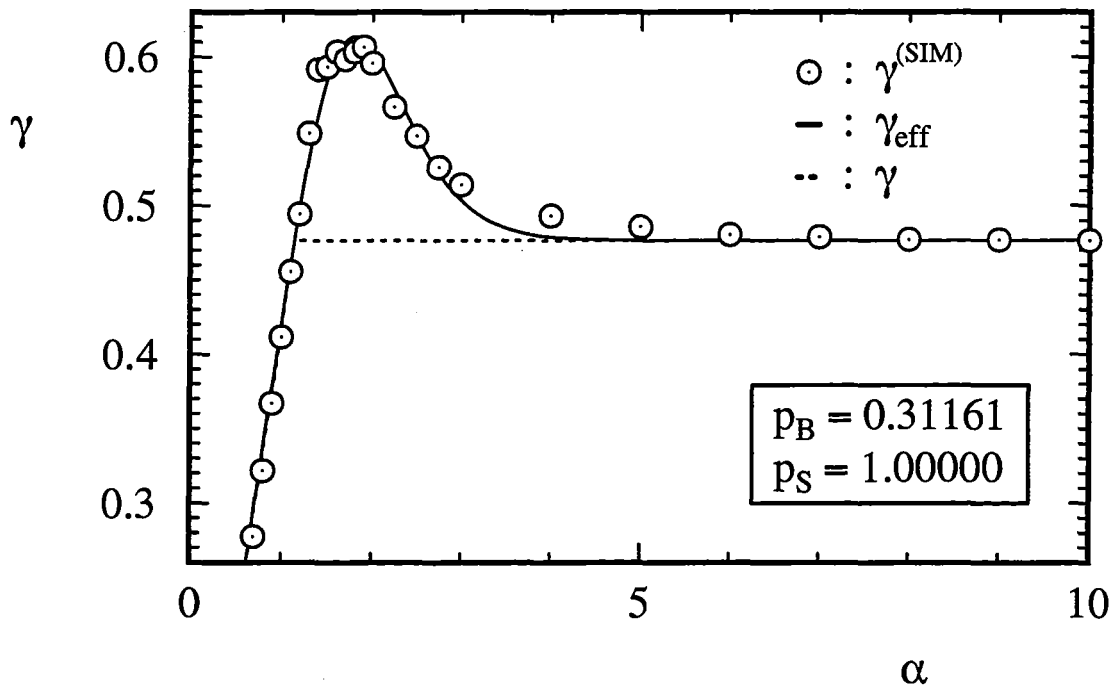


Abbildung 4.22: Darstellung des (effektiven) Simulationsexponenten $\gamma^{(SIM)}$ in Abhängigkeit vom Konzentrationsexponenten α . Zum Vergleich ist für das spezielle simulierte 3d-s.c. System der zu erwartende effektive Exponent γ_{eff} aus (4.54) und der daraus für $r \rightarrow \infty$ resultierende asymptotische Exponent γ aus (4.51) eingetragen.

halten von P_r für die gegen $p_{B,C}$ laufende Folge von Bulkbesetzungskonzentrationen $p_B \in \{0.5800, 0.5900, 0.5910, 0.5920, 0.5923, 0.5927\}$ bei einem langreichweitigen Exponenten $\alpha = \frac{3}{10} < \frac{3}{4} = \frac{1}{\nu}$ dargestellt. Die Amplitude $A \in \{0.101245, 0.021812, 0.013869, 0.005926, 0.003543, 0.000365\}$ wird gerade so eingestellt, daß $r_{B,C} \equiv 1000$ resultiert. Tatsächlich bilden die ersten vier Graphen den cross-over zum exponentiellen Zerfall bei etwa 1000 aus. Für die beiden letzten Kurven liegt p_B so nahe bei $p_{B,C}$, daß $2\xi > r_{B,C} = 1000$ wird, und 2ξ übernimmt die Funktion des cross-over-Abstandes. Damit wird $r_1^{(co)} = \max\{r_{B,C}; 2\xi\}$ experimentell betätigt.

Die Existenz des zweiten cross-over-Abstandes $r_2^{(co)}$, der den Übergang vom „falschen“, betragsmäßig größeren, oberflächennahen zum „richtigen“, betragsmäßig kleineren, asymptotischen Exponenten beschreibt, ist in Abbildung (4.24a) bzw. Abbildung (4.24b) für zwei bzw. drei Raumdimensionen dargestellt. Bei $p_B = p_{B,C}$ und langreichweitigem Exponenten $\alpha = \frac{3}{10}$ wird darin die Amplitude A der Störung immer weiter herabgesetzt, wodurch gemäß Gleichung (4.55) $r_2^{(co)} \propto \left(\frac{1}{A}\right)^{\frac{1}{\nu-\alpha}}$ in den

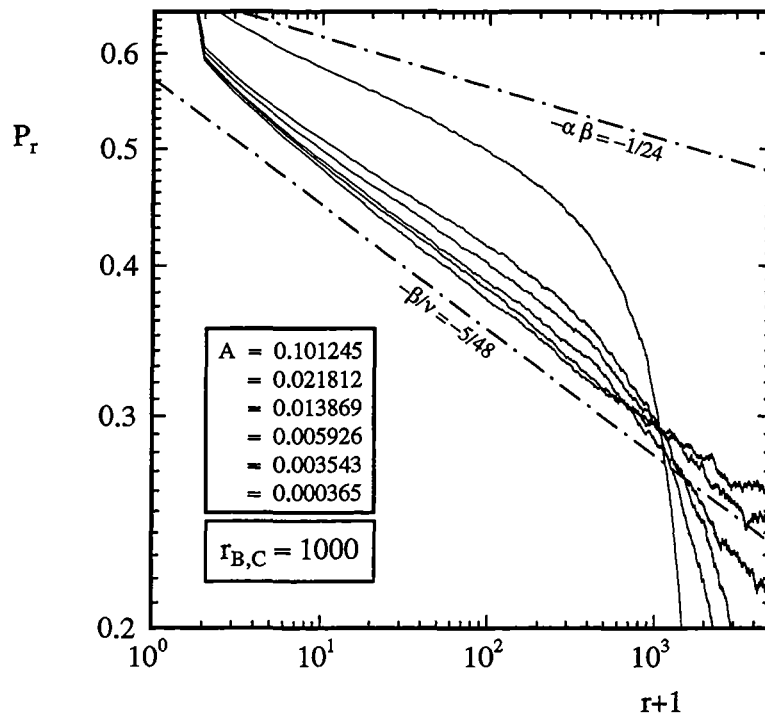


Abbildung 4.23: Überprüfung der Relation (4.52) für den cross-over zum exponentiellen Zerfall anhand von Simulationen des 2d-s.q. Systems.

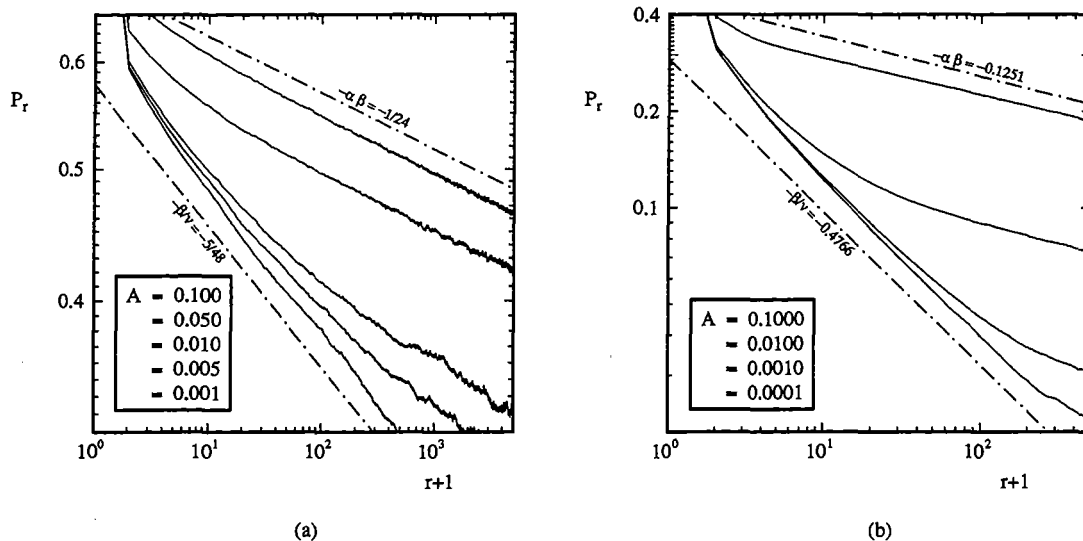


Abbildung 4.24: Nachweis der Existenz des cross-over-Abstandes $r_2^{(co)}$ gemäß Gleichung (4.55) für das (a): 2d-s.q. (b): 3d-s.c. System. Die Simulation wird bei $p_B = p_{B,C}$ durchgeführt. In Kombination mit dem Ergebnis aus Abbildung (4.23) resultiert für P_r das in Abbildung (3.17) skizzierte cross-over-Verhalten.

Bulk divergiert und der linksseitige Bereich mit „falschem“ Exponenten nahe $\frac{\beta}{\nu}$ den rechtsseitigen mit „richtigem“ asymptotischen Exponenten bei $\alpha\beta$ immer weiter in den Bulk hinausdrängt, bis er schließlich aus dem der Simulation endlicher Systeme zugänglichen Bereich ganz verschwindet und man für P_r sehr genau den Exponenten $\frac{\beta}{\nu}$ mißt, aber keine Aussage mehr erhält über den tatsächlichen asymptotischen Verlauf von P_r .

Das auf MF-Basis in Abschnitt 3.14 entwickelte und in diesem Abschnitt auf die Simulation übertragene Konzept zur Beschreibung des Einflusses langreichweitiger Störungen auf den Zerfall des Ordnungsparameters am bulkkritischen Punkt $p_B = p_{B,C}$ kann somit auch für Systeme mit Fluktuationen und Korrelationen als zutreffend angesehen werden.

Kapitel 5

Korrelierte Perkolation

In den vorausgegangenen Kapiteln betrachtet man den Gelationsprozeß im Rahmen der reinen Bond- (MFA) oder Siteperkolation (Simulation). Ausgangspunkt für diese Modellierung ist, z.B. in der Siteperkolation, die Vorstellung, daß die zu vernetzen- den Monomere (Funktionalität $f \geq 3$) in einer Konzentration $p^{(site)}$ und die an der Reaktion unbeteiligten Lösungsmittelbausteine in einer Konzentration $1 - p^{(site)}$ vor- kommen, während die im Überschuß $p^{(bond)} = 1$ vorliegenden Katalysatormoleküle immer dann, wenn zwei Monomere sich innerhalb eines cross-link-Querschnittes von typischerweise einer Gittereinheit aufhalten, mit einer Rate von 100% eine Vernet- zungsreaktion katalysieren. Dieses zur Bond-Site-Perkolation erweiterbare Szena- rio beschreibt viele den Gelationsprozeß treibenden Effekte in hinreichender Form [E.29], doch entbehrt es aufgrund des a priori strikt wechselwirkungsfreien Charak- ters aller am Prozeß beteiligten Elemente einer gewissen Realitätsnähe. Um diesen Nachteil abzufangen, wird im folgenden ein umfassendes Modell der korrelierten- Site-korrelierten-Bond-Perkolation entwickelt.

Das Kapitel beginnt in Abschnitt 5.1 mit einer (idealisierten) Vorstellung vom Ablauf des Gelationsprozesses in realen Systemen und dessen Abstraktion zum Git- termodell der korrelierten-Site-korrelierten-Bond-Perkolation. Dieses Modell wird in Abschnitt 5.2 in einen mathematischen Rahmen gefaßt, woraus allgemeine Darstel- lungen der Erwartungswerte physikalischer Meßgrößen resultieren. Im Hinblick auf die Computersimulation des Modells spezifiziert Abschnitt 5.3 die intermolekularen Wechselwirkungen, so daß sich die Zustandssumme des thermischen Systems nach einigen graphentheoretischen Entwicklungen auf die eines effektiven Isingmodells re- duziert. Das darauf aufgesetzte Perkulationsproblem führt auf die korrelierte Per-

kolation, die auf Basis von Computersimulationen in Abschnitt 5.4 in verschiedenen Phasenraumgebieten des thermischen Systems untersucht wird. Spezielles Interesse finden dabei die Perkolationseigenschaften in Benetzungsschichten.

5.1 Degression realer Systeme zum Gittermodell der Perkolation

In realen Systemen unterscheidet man, abhängig von der Bindungsstruktur zwischen den Molekülen des unendlichen Netzwerkes, reversible und irreversible Gele. Bei reversiblen Gelen entstehen bzw. brechen die Bindungen entsprechend dem thermischen Gleichgewicht des umgebenden Wärmebades. Die Wahrscheinlichkeit $p^{(bond)}$,

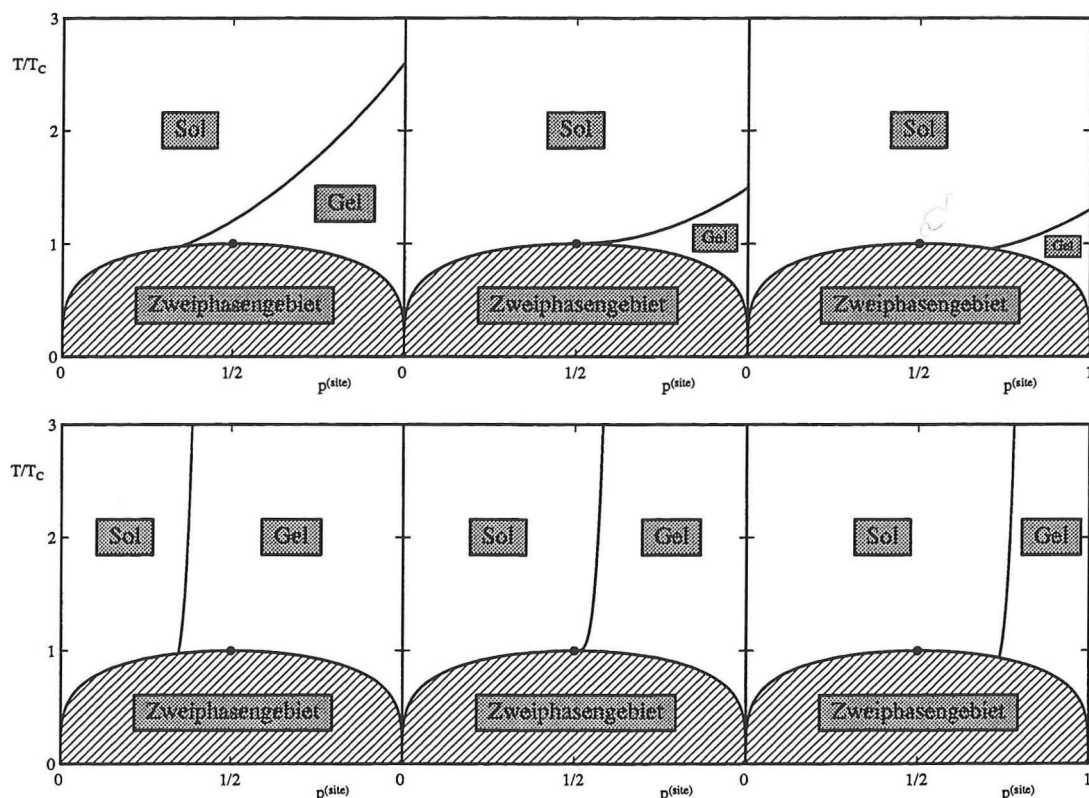


Abbildung 5.1: Phasendiagramme binärer Monomerlösungen für reversible (oben) bzw. irreversible Gele (unten) bei jeweils drei verschiedenen Monomerkonzentrationen, so daß der kritische Punkt der Lösung (•) im Gel (links), auf der Perkulationslinie (mitte) oder im Sol (rechts) liegt. Im irreversiblen Fall bezeichnet T die „quenching“-Temperatur, die für die Bindungsstruktur charakteristisch ist; später kann sich T wieder ändern, und es kann aufgrund der dann vorhandenen Makromoleküle zu einer Modifikation des Phasendiagramms kommen [E.29].

daß zwei benachbarte Monomere durch einen Bond verbunden sind, ist eine Funktion der Temperatur. Wie in Abbildung (5.1, oben) skizziert, beobachtet man i.a. zwei Phasenübergangslinien: die Phasenseparationslinie begrenzt das Zweiphasengebiet, wo das System in eine monomerreiche und monomerarme Phase aufspaltet; die Perkulationslinie separiert die Hochtemperaturregion des Sols von der erst unterhalb einer gewissen Maximaltemperatur möglichen Tieftemperaturregion des Gels [I.27]. Letztere kann durch Variation der Systemparameter in ihrer Lage beeinflusst werden. Das kritische Verhalten von Perkulationserwartungswerten in ihrer Nähe ist i.a. durch das kritische Verhalten von random-Perkolationssystemen beschreibbar. Nur wenn die Perkulationslinie im kritischen Punkt des Monomersystems endet, registriert man dort die kritischen Exponenten des Monomersystems. Im Gegensatz dazu zeichnen sich die irreversiblen Gele durch permanente Bindungen aus, deren Verteilung für eine bestimmte „quenching“-Temperatur charakteristisch ist. Die für diese Temperatur typische Clusterverteilung — evtl. einschließlich eines unendlichen Netzwerkes — bleibt gegen nachfolgende Temperaturänderungen resistent, wodurch es zum sogenannten Gelkollaps [I.26], einem Phasenübergang erster Ordnung, kommen kann. Im Phasendiagramm (5.1, unten) beobachtet man eine steile, bis zu unendlichen „quenching“-Temperaturen reichende Perkulationslinie, deren Lage z.B. durch die Konzentration der die Bonds vermittelnden Katalysatormoleküle beeinflussbar ist. Auch hier sind die kritischen Eigenschaften der Perkulationslinie i.a. durch diejenigen der random-Perkolation bestimmt. Nur wenn die Perkulationslinie im kritischen Punkt des Monomersystems endet, findet man dort ein abweichendes kritisches Verhalten.

In der vorliegenden Arbeit werden irreversible Gele behandelt. Monomerkonzentration $p^{(site)}$, Katalysatorkonzentration $p^{(bond)}$ und „quenching“-Temperatur T werden als unabhängige Parameter behandelt. Dies unterstützt folgende Vorstellung vom Gelationsprozeß: Zunächst befinden sich Lösungsmittelbausteine (Konzentration $1 - p^{(site)}$), Monomere und Katalysatormoleküle entsprechend ihrer Wechselwirkungen untereinander bei der vorgegebenen Temperatur T im thermischen Gleichgewicht. Nach externer Aktivierung der Katalyse ist immer dann, wenn zwei benachbarte Monomere sich innerhalb eines cross-link-Querschnittes aufhalten, ein evtl. dazwischen sitzendes Katalysatormolekül in der Lage, mit einer Erfolgsrate $p^{(rate)}$ — es kann o.B.d.A. $p^{(rate)} \equiv 1$ angenommen werden — eine Vernetzungsreaktion zu katalysieren, an deren Ende die beiden Monomere durch eine permanente Bindung miteinander verbunden sind. Ist die Aktivierungsphase der Katalyse, gemessen an internen Zeitskalen der Moleküldynamik, genügend kurzzeitig, so liegt

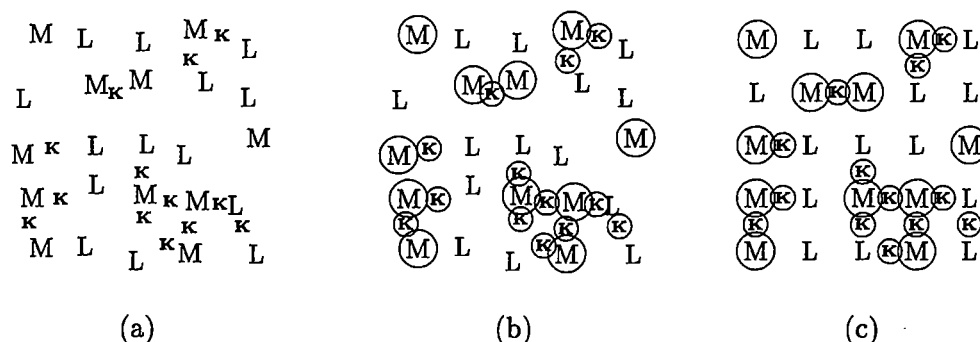


Abbildung 5.2: Schrittweise Degression der „realen“ Situation einer Monomerlösung in (a) über ein Kontinuumsmodell in (b) zum Gitterperkulationsmodell (c), dessen Darstellung in der Sprache der Perkolation in Abbildung (5.3) skizziert ist.

der Vernetzungsreaktion eine „statische“ Molekülverteilung zugrunde. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, daß zwei benachbarte Monomere durch einen Link verbunden sind, durch das Produkt aus der Wahrscheinlichkeit, ein Katalysatormolekül zwischen zwei benachbarten Monomeren vorzufinden, und der Erfolgsrate $p^{(rate)} (\equiv 1)$ der Katalysereaktion gegeben. Die Lösungsmittelbausteine bleiben von solchen Vernetzungsreaktionen ausgeschlossen. Sie bauen keine Bindungen auf. Nach anschließender Deaktivierung der Katalyse verbleibt man mit einer durch die Wechselwirkungen der Bausteine im thermischen Gleichgewicht begründeten Korrelationen mitbestimmten Verteilung von Multimeren (Cluster). Die Frage, ob sich ein unendlicher Cluster ausbildet, hängt von den speziellen Werten der Parameter $p^{(site)}$, $p^{(bond)}$ und T ab.

Die Modellierung obigen Gelationsprozesses führt unmittelbar auf korrelierte Kontinuumsperkulationsmodelle. Ausgehend von einer (korrelierten) räumlichen Ausgangsverteilung der Elementarbausteine (vergl. Abbildung (5.2a)) wird jeder aktiven, d.h. für die Vernetzung relevanten, Einheit ein Wirkungsquerschnitt zugemessen, der die Erfolgsrate der Katalyse repräsentiert. Sind dann zwei M-Bausteine über einen K-Baustein miteinander verbunden, also die paarweise Schnittmenge ihrer Wirkungsquerschnitte ist nicht leer, so gehören sie zum selben Cluster (vergl. Abbildung (5.2b)). In einem nächsten Schritt kann die kontinuierliche Verteilung der Elemente im Raum auf diskrete Gitterplätze eingeschränkt werden, so daß man zum Gittermodell aus Abbildung (5.2c) gelangt, dessen Darstellung als Gitterperkulationsmodell in Abbildung (5.3) realisiert ist. Dieser Schritt wird von Perkulationsproblemen insofern

figurationsenergie $\mathcal{H}_K$ einer solchen Anordnung kann typischerweise in Site-Anteil $\mathcal{H}_S$, Bond-Anteil $\mathcal{H}_B$ und Wechselwirkungsanteil $\mathcal{H}_W$ aufgesplittet werden, wobei letzterer die Interaktion zwischen $\mathcal{G}$ und $\mathcal{G}_c$ moderiert.

$$\mathcal{H}_K(\{n\}, \{\mu\}; \{c\}, \{\kappa\}) = \mathcal{H}_S(\{n\}, \{\mu\}) + \mathcal{H}_B(\{c\}, \{\kappa\}) + \mathcal{H}_W(\{n\}, \{\mu\}; \{c\}, \{\kappa\}) \quad (5.1)$$

Auf den durch die Besetzungszahlen $\{n\}$, $\{c\}$ festgelegten Untergittern $\mathcal{G}_{\{n\}, \{c\}} \subseteq \mathcal{G} \cup \mathcal{G}_c$ werden im physikalischen Sinne nur solche Objekte als Cluster identifiziert, die aus via Bonds verbundenen Sites bestehen. Konfigurationen mit Bonds, die nur an einem Site „hängen“, werden nicht explizit unterschieden. Einzelsites, sogenannte Isolans, finden, eo ipso, als 1-Cluster Einzug in die Mittelung. Eine dieser Vorstellung folgende Zählweise wird, in Erweiterung des in [B.7] vorgestellten Verfahrens, durch den q -Potts-Operator

$$-\beta\mathcal{H}_q(\{n\}, \{c\}; \{\sigma\}) = \sum_{\langle i,j \rangle} K_{ij} n_i n_j c_{\langle ij \rangle} \delta(\sigma_i, \sigma_j) + \sum_i L_i n_i \delta(\sigma_i, 0) \quad (5.2)$$

induziert, der, zu $-\beta\mathcal{H}_K$ addiert, auf allen Sites von $\mathcal{G}_{\{n\}, \{c\}}$ die q -Potts-Variable $\sigma_i \in \mathbb{Z}/q\mathbb{Z}$ installiert. In Anlehnung an das von Wu z.B. in [A.4, A.15, B.5, B.10] benutzten Verfahrens berechnet sich die bezüglich $\mathcal{H}_K + \mathcal{H}_q$ gebildete Graphenentwicklung der Zustandssumme zu

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n\}} \sum_{\{c\}} \sum_{\{\mu\}} \sum_{\{\kappa\}} e^{-\beta\mathcal{H}_K} \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta\mathcal{H}_q} \quad (5.3)$$

$$= \sum_{\{n\}} \sum_{\{c\}} e^{-\beta\mathcal{H}_R} \sum_{\mathcal{G}' \in \mathcal{G}_{\{n\}, \{c\}}} v^{b(\mathcal{G}')} \prod_c \left[e^{Ls_c(\mathcal{G}')} + q - 1 \right] \quad (5.4)$$

mit dem durch Aussummation innerer Freiheitsgrade $\{\mu\}, \{\kappa\}$ erhaltenen resultierenden Operator

$$e^{-\beta\mathcal{H}_R} \equiv \sum_{\{\mu\}} \sum_{\{\kappa\}} e^{-\beta\mathcal{H}_K} \quad (5.5)$$

und den bereits aus Gleichung (2.54) bekannten Abkürzungen. Abweichend zählt $b(\mathcal{G}')$ hier nur die Bonds zwischen gesetzten Sites. Gemäß Gleichung (2.55), (2.56) berechnet man die Erzeugende der Perkolation im $q \rightarrow 1$ -Limes:

$$g(L, K) \equiv \lim_{|\mathcal{G}| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\mathcal{G}|} \left[\frac{\partial}{\partial q} \ln \mathcal{Z} \right]_{q=1} \quad (5.6)$$

$$= \langle \langle \sum_c e^{-Ls_c(\mathcal{G}')} \rangle_{\mathcal{G}_{\{n\}, \{c\}}} \rangle_{\mathcal{H}_R} \quad (5.7)$$

Das äußere Konfigurationsmittel

$$\langle f \rangle_{\mathcal{H}_R} \equiv \frac{\sum_{\{n\}} \sum_{\{c\}} f(\{n\}, \{c\}) e^{-\beta \mathcal{H}_R}}{\sum_{\{n\}} \sum_{\{c\}} e^{-\beta \mathcal{H}_R}} \quad (5.8)$$

wichtet die gebildeten Gitterkonfigurationen thermisch bezüglich $\mathcal{H}_R$, während die innere Gittermittelung analog zu (2.57)–(2.59) definiert ist und die darin zusätzlich auftretende Variable $p = 1 - e^{-K}$ die Wahrscheinlichkeit für die Anlage eines Links durch eine zwischen zwei Monomeren (Sites) sitzende Katalysatoreinheit (Bond) beschreibt. Sie kann im Limes $K \rightarrow \infty$ nach eins geführt werden, und die Wahrscheinlichkeit für einen Link ist allein durch die Wahrscheinlichkeit, eine Katalysatoreinheit zwischen zwei Monomeren zu finden, gegeben. Sites und Bonds sind sowohl untereinander durch $\mathcal{H}_S$ und $\mathcal{H}_B$ als auch miteinander durch $\mathcal{H}_W$ korreliert, weshalb dieser Fall hier als korrelierte-Site-korrelierte-Bond-Perkolation geführt wird. Bekannte (unkorrelierte) Spezialfälle können mittels Restriktionen an $\mathcal{H}_K$ aus (5.1) wiedergefunden werden. Die physikalisch interessierenden Perkulationsgrößen lassen sich aus $g(K, L)$ ableiten:

- mittlere Anzahl der Cluster pro Gitterplatz

$$\begin{aligned} K(p, \mathcal{H}_R) &= \langle \langle \sum_c 1 \rangle_{\mathcal{G}_{\{n\}, \{c\}}} \rangle_{\mathcal{H}_R} \\ &= \lim_{L \rightarrow 0^+} g(K, L) \end{aligned} \quad (5.9)$$

- Perkulationswahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} P(p, \mathcal{H}_R) &= \langle s(\mathcal{G}_{\{n\}, \{c\}}) \rangle_{\mathcal{H}_R} - \langle \langle \sum_c s_c(\mathcal{G}') \rangle_{\mathcal{G}_{\{n\}, \{c\}}} \rangle_{\mathcal{H}_R} \\ &= p^{(site)} + \lim_{L \rightarrow 0^+} \frac{\partial g}{\partial L}(K, L) \end{aligned} \quad (5.10)$$

- mittlere Clustergröße pro Gitterplatz

$$\begin{aligned} S(p, \mathcal{H}_R) &= \langle \langle \sum_c s_c^2(\mathcal{G}') \rangle_{\mathcal{G}_{\{n\}, \{c\}}} \rangle_{\mathcal{H}_R} \\ &= \lim_{L \rightarrow 0^+} \frac{\partial^2 g}{\partial L^2}(K, L) \end{aligned} \quad (5.11)$$

- Paarverbindungsfunktion

$$\begin{aligned} C_{ij}(p, \mathcal{H}_R) &= \langle \langle \sum_c \delta(i \in c) \delta(j \in c) \rangle_{\mathcal{G}_{\{n\}, \{c\}}} \rangle_{\mathcal{H}_R} \\ &= \lim_{\{L\} \rightarrow 0^+} \frac{\partial^2 g}{\partial L_i \partial L_j}(\{K\}, \{L\}) \end{aligned} \quad (5.12)$$

Speziell für die im weiteren untersuchte Perkulationswahrscheinlichkeit ergibt sich unter Annahme der Vertauschbarkeit von L - und q -Limes mit Gleichung (5.10) aus Gleichung (5.3) die praktische Darstellung

$$P(p, \mathcal{H}_R) = p^{(site)} + \lim_{q \rightarrow 1} \frac{\partial}{\partial q} \left[\lim_{|\mathcal{G}| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\mathcal{G}|} \sum_{i \in \mathcal{G}} \langle n_i \delta(\sigma_i, 0) \rangle_{\mathcal{H}_R + \mathcal{H}_q} \right]_{\{L\} \rightarrow 0^+}, \quad (5.13)$$

die in MFA mit faktorisierenden Erwartungswerten $\langle n_i \delta(\sigma_i, 0) \rangle_{\mathcal{H}_R^{(MFA)} + \mathcal{H}_q^{(MFA)}} = \langle n_i \rangle_{\mathcal{H}_R^{(MFA)} + \mathcal{H}_q^{(MFA)}} \cdot \langle \delta(\sigma_i, 0) \rangle_{\mathcal{H}_q^{(MFA)}}$ auf die einfache Repräsentation

$$P(p, \mathcal{H}_R^{(MFA)}) = \langle n \rangle_{\mathcal{H}_R^{(MFA)}} + \lim_{q \rightarrow 1} \langle n \rangle_{\mathcal{H}_R^{(MFA)} + \mathcal{H}_q^{(MFA)}} \frac{\partial}{\partial q} \langle \delta(\sigma, 0) \rangle_{\mathcal{H}_q^{(MFA)}} \quad (5.14)$$

$$= \langle n \rangle_{\mathcal{H}_R^{(MFA)}} - \lim_{q \rightarrow 1} \langle n \rangle_{\mathcal{H}_R^{(MFA)} + \mathcal{H}_q^{(MFA)}} \left[1 - \langle \lambda \rangle_{\mathcal{H}_q^{(MFA)}} \right] \quad (5.15)$$

kollabiert. Während $\langle \lambda \rangle$ allein durch $\mathcal{H}_q^{(MFA)}$ festgelegt ist (Kopplungen und Felder werden durch $\langle n \rangle$, $\langle c \rangle$ Faktoren renormiert), geht in die Bestimmung von $\langle n \rangle$ neben $\mathcal{H}_R^{(MFA)}$ auch $\mathcal{H}_q^{(MFA)}$ ein. Erst im Limes $K \rightarrow \infty$, d.h. 100%ige Anlage eines in der thermischen Konfiguration möglichen Links, fällt mit $\langle \lambda \rangle_{\mathcal{H}_q^{(MFA)}} \rightarrow 1$ der $\mathcal{H}_q^{(MFA)}$ -Anteil aus $\langle n \rangle$ heraus, und man erhält

$$P(p, \mathcal{H}_R^{(MFA)}) = \langle n \rangle_{\mathcal{H}_R^{(MFA)}}, \quad K \rightarrow \infty. \quad (5.16)$$

Physikalisch bedeutet Relation (5.16), daß auf Mean-Field-Niveau der Perkulationsordnungsparameter direkt an die mittlere Teilchenzahl pro Gitterplatz, also die Site-Besetzungskonzentration, gekoppelt ist. Außerhalb der Multiphasengebiete variiert $\langle n \rangle$ allerdings in stetig differenzierbarer Weise, so daß P keinen Phaseübergang zeigt, obwohl intuitiv klar ist, daß unterhalb einer gewissen Teilchenzahlkonzentration keine Perkolation mehr möglich ist. Dies ist eine Folge der Substitution direkter NN-Wechselwirkungen durch mittlere Felder, wodurch z.B. Fluktuationen der Art, daß ein besetzter Site *keinen* Nächsten-Nachbarn hat, unterdrückt werden. Solche Effekte werden jedoch innerhalb einer Bethe-Cluster-Approximation berücksichtigt (vergl. z.B. [B.7]). Im Hinblick auf die prinzipiellen Effekte genügt jedoch die Vorstellung, daß im Bereich großer Teilchenzahlkonzentrationen das Resultat (5.16) anzunehmen ist, wohingegen unterhalb einer kritischen Konzentration von der Größenordnung der reziproken Gitterkoordinationszahl $P = 0$ Sinn macht. Dieser Übergang sollte bezüglich P in stetiger, aber nicht differenzierbarer Art und Weise, d.h. unter Beibehaltung eines Phasenüberganges zweiter Ordnung, vonstatten gehen.

5.3 Korrelierte Perkolation

Mit Blick auf die Simulation korrelierter Systeme muß zunächst eine Spezifikation der in Gleichung (5.1) noch ganz allgemein gehaltenen Konfigurationsenergie $\mathcal{H}_K$ erfolgen. Durch die Wahl des Gittergas-Hamiltonians

$$-\beta\mathcal{H}_S(\{n\}) = \sum_{\langle i,j \rangle} K_{ij}^{(S)} n_i n_j + \sum_i L_i^{(S)} n_i \quad ; \quad i, j \in \mathcal{G} \quad (5.17)$$

$$-\beta\mathcal{H}_B(\{c\}) = \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} K_{\alpha\beta}^{(B)} c_\alpha c_\beta + \sum_\alpha L_\alpha^{(B)} c_\alpha \quad ; \quad \alpha, \beta \in \mathcal{G}_c \quad (5.18)$$

und Vernachlässigung weiterer innerer Freiheitsgrade wird den Sites auf $\mathcal{G}$ bzw. den Bonds auf $\mathcal{G}_c$ eine attraktive Wechselwirkung (ferroelektrische Kopplungen $K > 0$) vermittelt, die auf den jeweiligen Gittern einer Clusterung Vorschub leistet. Die Teilchenzahlen auf den separierten Gittern werden durch die externen Felder reguliert. Der Wechselwirkungsanteil in $\mathcal{H}_K$ soll der Produktkopplungsform

$$-\beta\mathcal{H}_W(\{n\}; \{c\}) = \sum_{\langle i, \alpha \rangle} I_{i\alpha} n_i c_\alpha \quad (5.19)$$

genügen. Im Falle positiver Wechselwirkungskopplungen $I > 0$ gibt es so für die Bonds c_α einen verstärkten Anreiz, sich zwischen den Sites aufzuhalten, und umgekehrt, was die Möglichkeit der Entstehung großer Perkolutionscluster fördert.

Dieses Modell wurde im Rahmen einer Mean-Field-Approximation intensiv untersucht. Es zeigt sich ein Bulkübergang zweiter Ordnung entlang der Hyperfläche $(K_B^{(S)}/K_{B,C}^{(S)} - 1)(K_B^{(B)}/K_{B,C}^{(B)} - 1) = 2\gamma I_B^2$ mit den klassischen Gittergasexponenten und Koordinationszahl γ . Im halbunendlichen Oberflächensystem wird der asymptotisch exponentielle Zerfall z.B. der Erwartungswerte $\langle n_r \rangle$, $\langle c_r \rangle$ durch die größere zweier konkurrierender Korrelationslängen bestimmt (cross-over-Effekt inklusive). Es existieren Oberflächenübergang, spezielle Phase und vieles mehr. Aufsetzten des Perkolutionsproblems reproduziert jedoch, wie in allen MFA, nur das allgemeine Resultat (5.15), (5.16), weshalb auf eine eingehende Darstellung der MFA-Ergebnisse hier verzichtet wird.

Aufgrund des weitgehend unbekannten fünfdimensionalen Bulk- bzw. zehndimensionalen Oberflächenphasendiagrammes des thermischen Systems (5.3)–(5.19) erscheint die systematische Untersuchung perkolutiver Eigenschaften des Systems ein

„aussichtsloses Unterfangen“. Um das Phasendiagramm des zugrundeliegenden thermischen Modells zumindest topographisch verfügbar zu haben, wird im folgenden zunächst auf die Kopplungen der Bonds auf $\mathcal{G}_c$ verzichtet ($K^{(B)} = 0$). Zwar sind diese auf dem separaten $\mathcal{G}_c$ nun unkorreliert, doch werden via $I_{i\alpha}$ Korrelationen des Sitesystems auf $\mathcal{G}_c$ transferiert. Die Vorteile dieser Wahl läßt die Graphenentwicklung der Zustandssumme erkennen:

$$\mathcal{Z}_K = \sum_{\{n\}} \sum_{\{c\}} e^{-\beta \mathcal{H}_K(\{n\}, \{c\})} \quad (5.20)$$

$$= \sum_{\{n\}} e^{-\beta \mathcal{H}_S(\{n\})} \prod_{\alpha} \left[1 + e^{L_{\alpha}^{(B)} + \sum_{\langle i|\alpha \rangle} I_{\alpha i} n_i} \right] \quad (5.21)$$

$$= \sum_{g' \in \mathcal{G}} \left[\prod_b v_b \right] \cdot \prod_c \left[\underbrace{\prod_{i \in c} w_i}_{\text{Sites in } c} \cdot \underbrace{\prod_{b \in c} x_{b_c}}_{\text{Bonds in } c} \cdot \underbrace{\prod_{b' \in \partial c} y_{b'}^{\pm}}_{\text{Randbonds von } c} \right] \cdot \left[\underbrace{\prod_{b_f} z_{b_f}}_{\text{freie Bonds}} \right] \quad (5.22)$$

mit den Abkürzungen

$$v_b = e^{K_b^{(S)}} \quad (5.23)$$

$$w_i = e^{L_i^{(S)}} \quad (5.24)$$

$$x_b = 1 + e^{L_b^{(B)} + I_b^+ + I_b^-} \quad (5.25)$$

$$y_b^{\pm} = 1 + e^{L_b^{(B)} + I_b^{\pm}} \quad (5.26)$$

$$z_b = 1 + e^{L_b^{(B)}} \quad (5.27)$$

und der in der Graphentheorie üblichen Nomenklatur. ($\pm$) unterscheidet die beiden zu einem Bond b gehörigen Kopplungen I . Die auftretenden Produkte erfüllen die formalen Identitäten

$$\prod_b = \prod_c \prod_{b_c \in c} \quad (5.28)$$

$$\prod_{b \in \partial c} = \prod_{i \in c} \prod_{\langle j|i \rangle} / \left(\prod_{b_c \in c} \cdot \prod_{b'_c \in c} \right) \quad (5.29)$$

$$\prod_{b_f} = \prod_E / \left(\prod_b \cdot \prod_c \prod_{b' \in \partial c} \right) \quad (5.30)$$

$$= \prod_E \cdot \prod_b / \left(\prod_c \prod_{i \in c} \prod_{\langle j|i \rangle} \right). \quad (5.31)$$

Relation (5.28) entspricht der Aussage, daß die Summe über die Bonds aller Cluster gerade die Gesamtzahl der gesetzten Bonds ergibt, (5.29) bedeutet, daß die Anzahl

der Randbonds eines Clusters der Summe über alle Nächsten-Nachbarn der Sites des Clusters vermindert um die auf diese Weise doppelt gezählten Bonds innerhalb des betrachteten Clusters c entspricht, und in (5.30) summieren sich die freien Bonds b_f ohne Bindung an einen Site, die gesetzten Bonds b und die Randbonds aller Cluster zur Gesamtzahl E der auf dem Gitter $\mathcal{G}$ möglichen Bonds. Eingesetzt in (5.22) resultiert

$$\mathcal{Z}_K = \prod_{b \in E} [1 + e^{L_b^{(B)}}] \cdot \mathcal{Z}_{LG}(\{K^{\text{eff}}\}, \{L^{\text{eff}}\}) \quad (5.32)$$

mit der Zustandssumme

$$\mathcal{Z}_{LG} = \sum_{g' \in \mathcal{G}} \left[\prod_b v_b \right] \cdot \left[\prod_c \prod_{i \in c} w_i \right] \quad (5.33)$$

für Gittergase mit Konfigurationsenergie gemäß (5.3) und den effektiven Kopplungen und Feldern

$$v_b^{\text{eff}} = v_b \frac{x_b z_b}{y_b^+ y_b^-} \quad (5.34)$$

$$w_i^{\text{eff}} = w_i \prod_{\langle j|i \rangle} \frac{y_b^{(j)}}{z_b}. \quad (5.35)$$

Für das homogene Bulksystem resultiert daraus die Repräsentation

$$\mathcal{Z}_K = [1 + e^{L^{(B)}}]^E \cdot \mathcal{Z}_{LG}(K^{\text{eff}}, L^{\text{eff}}) \quad (5.36)$$

$$e^{K^{\text{eff}}} = e^{K^{(S)}} \frac{(1 + e^{L^{(B)} + 2I})(1 + e^{L^{(B)}})}{(1 + e^{L^{(B)} + I})^2} \quad (5.37)$$

$$e^{L^{\text{eff}}} = e^{L^{(S)}} \left(\frac{1 + e^{L^{(B)} + I}}{1 + e^{L^{(B)}}} \right)^\gamma \quad (5.38)$$

der Zustandssumme, und man stellt fest, daß sowohl das Bond-Feld $L^{(B)}$ als auch die Interaktionskonstante I lediglich zu einer Renormierung der Gittergaskopplungen und -Felder führen und so als externe Parameter redundant sind. Das vormals gekoppelte System auf $\mathcal{G} \cup \mathcal{G}_c$ mit fünf Parametern wird durch den $K^{(B)} \rightarrow 0$ -Limes auf $\mathcal{G}_c$ in ein einfaches Gittergassystem mit nur noch zwei Konstanten überführt. Analog verifiziert man aufgrund der „Lokalität“ der Transformation (5.34), (5.35) für Oberflächensysteme eine Reduktion von zehn auf vier relevante Parameter. Das Phasendiagramm für Gittergase wird über die Relation

$$\mathcal{Z}_{LG}(\{K^{LG}\}, \{L^{LG}\}) = \left[\prod_b e^{-K_b^I} \right] \left[\prod_i e^{L_i^I} \right] \mathcal{Z}_I(\{K^I\}, \{L^I\}) \quad (5.39)$$

$$K_{ij}^I = \frac{1}{4} K_{ij}^{LG} \quad ; \quad L_i^I = \frac{1}{2} L_i^{LG} + \frac{1}{4} \sum_{\langle j|i \rangle} K_{ij}^{LG} \quad (5.40)$$

etabliert, die die Zustandssumme des Gittergases mit der des Isingmodells [A.15, A.16, J.20]

$$-\beta \mathcal{H}_I(\{s\}) = \sum_{\langle i,j \rangle} K_{ij}^I s_i s_j + \sum_i L_i^I s_i \quad ; \quad s_i \in \{-1, +1\} \quad (5.41)$$

in symmetrischer Standardspindarstellung in Zusammenhang bringt. Für letzteres ist die Struktur des Oberflächenphasendiagrammes bekannt [F.1, F.5, F.6, F.8, F.9, F.10, F.11, F.13]. Speziell in zwei Dimensionen reduziert sich das recht umfangreiche wetting-Phasendiagramm auf die einfache Form aus Abbildung (5.4): Die Fluktuationen der eindimensionalen Phasengrenze sind so stark, daß der Rougheningübergang

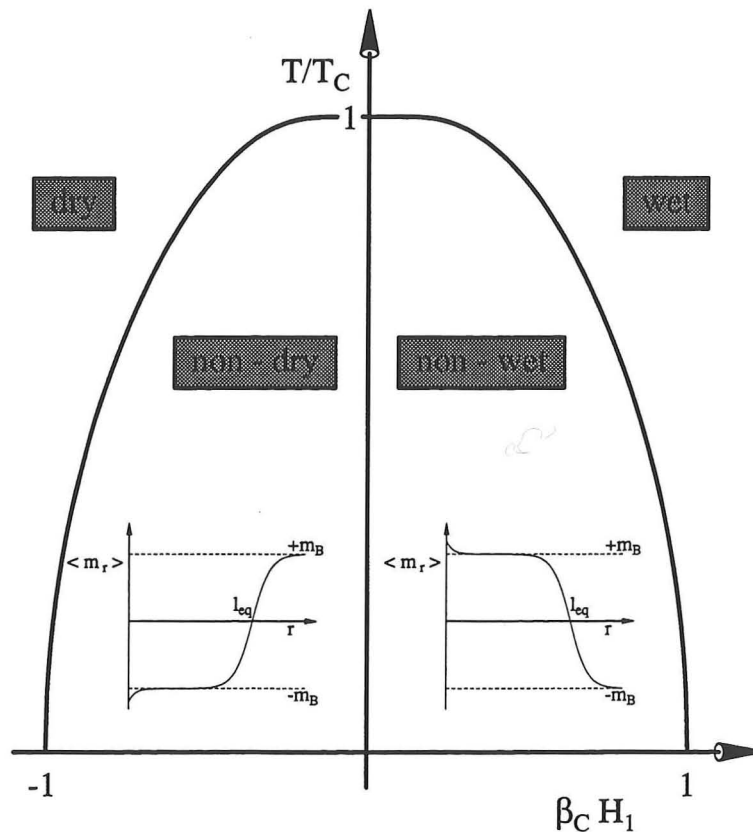


Abbildung 5.4: wetting/drying-Phasendiagramm für das 2d-s.q. Isingmodell [F.1, F.13]. Die dick durchgezogene Linie markiert für $K^{\parallel} = K^{\perp} = K$ den wetting/drying-Übergang zweiter Ordnung.

nach $T_R = 0$ gedrängt und so das „layering“ des Gittermodells für alle $T > 0$ ausgeschmiert wird. Auch der pre-wetting-Übergang fehlt. Thermodynamische Singularitäten können deshalb nur bei Koexistenz auftreten. Für das 2d-s.q.-System mit der in Gleichung (5.41) implizierten (kurzreichweitigen) Nächste-Nachbar-Wechselwirkung der Stärke $\beta J_{ij}^I \equiv K_{ij}^I = K^{\parallel, \perp}$ für die Richtungen parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche und lokalem Oberflächenfeld $\beta H_i^I \equiv L_i^I = L_1 \delta(i \in E_0)$ erhält man mittels Transfermatrixmethoden [F.1] für alle $0 < T < T_C$ einen wetting-Übergang zweiter Ordnung bei der durch

$$e^{2K^{\parallel}} [\cosh(2K^{\perp}) - \cosh(2L_1)] = \sinh(2K^{\perp}) \quad (5.42)$$

gegebenen wetting-Temperatur T_W . Insbesondere beobachtet man $T_W \rightarrow T_C$ für $H_1 \rightarrow 0$, wobei T_C über [J.20, J.21]

$$\sinh(2K^{\parallel}) \sinh(2K^{\perp}) = 1 \quad (5.43)$$

festgelegt ist, $\beta_C H_1 \rightarrow 1$ für $T_W \rightarrow 0^+$, sowie die Symmetrie bezüglich H_1 , so daß (5.42) auch den drying-Übergang bei T_D beschreibt. Bei Annäherung $T \rightarrow T_W^-$ divergiert die Dicke l_{eq} der Benetzungsschicht gemäß

$$l_{eq} \asymp (T_W - T)^{\beta_S} \quad ; \quad \beta_S = -1 \quad (5.44)$$

Unter der Maßgabe einer entsprechend dicken Benetzungsschicht ist der Ordnungsparameter des zu (5.41) gehörenden Oberflächensystems, die Magnetisierung pro Gitterplatz als Funktion des Abstandes r von der Oberfläche

$$\langle m_r \rangle_{\mathcal{H}_I} = \lim_{|E_r| \rightarrow \infty} \frac{1}{|E_r|} \sum_{i \in E_r} \langle s_i \rangle_{\mathcal{H}_I} \quad (5.45)$$

$$= 2 \langle n_r \rangle_{\mathcal{H}_{LG}} - 1, \quad (5.46)$$

im Inneren der Schicht approximativ durch den Bulkwert $m_r \approx m_B$ gegeben, und die Existenz eines die Benetzungsschicht penetrierenden Perkulationsclusters ist im $K \rightarrow \infty$ -Limes bezüglich $\mathcal{H}_q$ aus (5.2) auf die Behandlung der korrelierten Perkolation im Bulk zurückgeführt. Dieses System ist in der Literatur weithin bekannt [D.5, D.6, E.12, E.28, E.29]. Man erhält das in Abbildung (5.5) dargestellte Phasendiagramm: Außerhalb des Zweiphasengebietes separiert die Perkulationslinie $p_{B,C}(T)$ die Phasenraumregion mit nur endlichen Clustern (links; kleine $\langle n \rangle$) von der mit unendlichem, perkulierendem Cluster (rechts; große $\langle n \rangle$). Im Limes $T \rightarrow \infty$ oder verschwindender NN-Kopplungen $K^{(S)} \rightarrow 0$ sind die Sites zufällig verteilt. Man

reproduziert den Site-Perkolationslimes mit $p_{B,C}(T \rightarrow \infty) = p_{B,C} = \langle n \rangle_{\mathcal{H}_{LG}}$ aus Tabelle (4.1). Mit fallendem T bewirkt der steigende Einfluß der NN-Kopplung die Formation von Clustern, und $p_{B,C}(T)$ nimmt ab. Aufgrund der in zweidimensionalen Gittern auftretenden geometrischen Restriktionen ist eine Koexistenz von unendlichen (+)- und (-)-Clustern ausgeschlossen. $p_{B,C}(T)$ endet deshalb im kritischen Punkt des Isingmodells. An diesem multikritischen Punkt werden magnetische und perkulative Fluktuationen gleichzeitig kritisch. Diese Besonderheit bewirkt eine Abweichung der kritischen Exponenten dieses Punktes von den auf dem Rest von $p_{B,C}(T)$ geltenden Perkolationsexponenten aus Tabelle (4.1). Insbesondere zieht die symmetrische Lage dieses Endpunktes nach sich, daß für Systeme im Zweiphasenkoexistenzgebiet (z.B. wetting-Filme) die im Sinne (5.46) dichtere Phase mit positiver Magnetisierung stets perkoliert, während die dünnere Phase unperkoliert bleibt. In Anwendung der das MF-Ergebnis (5.16) erweiternden Aussagen aus Abschnitt 5.2 wird an der Grenze zwischen beiden Phasen $P_r \approx \frac{1}{2}(1 + \langle m_r \rangle_{\mathcal{H}_I})$ bis fast hin zur Interfacelokation $\langle m_r \rangle_{\mathcal{H}_I} = 0$ gelten und, bei entsprechend kurzreichweitigem

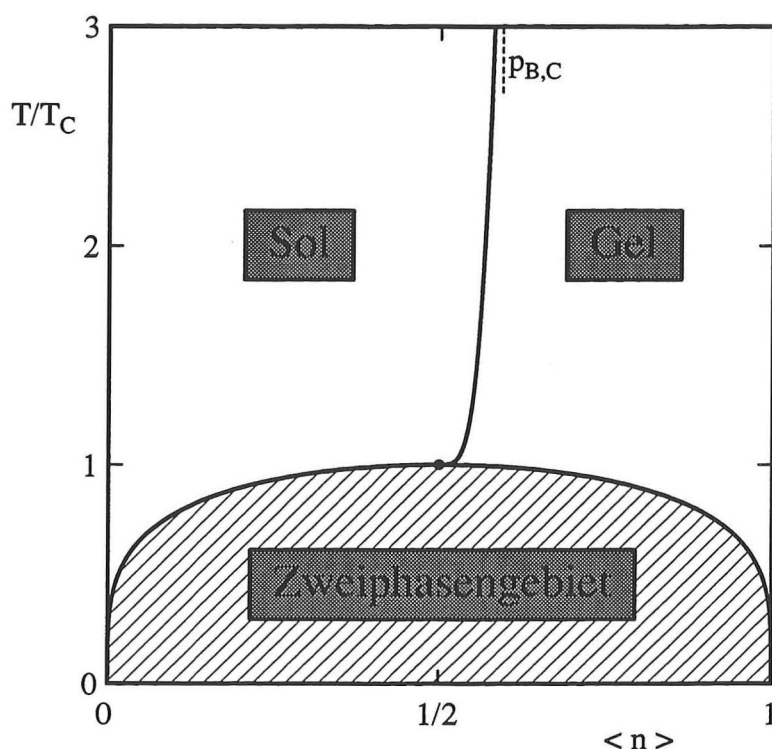


Abbildung 5.5: Phasendiagramm der korrelierten Perkolation für das 2d-s.q. Bulk-system [D.6].

Übergang der Magnetisierung zum negativen Gleichgewichtswert, unterhalb dieser Marge P_r exponentiell auf null abfallen. Dieses Verhalten wird anhand von Computersimulationen im nächsten Abschnitt untersucht.

5.4 Computersimulationen zur korrelierten Perkolation in Benetzungsschichten

Die Simulation des 2d-s.q. Perkulationsproblems bedingt zunächst die Generierung Ising-korrelierter Gitterkonfigurationen. In dieser Arbeit wird dazu ein Ising-Simulierer auf Basis des Metropolis-Algorithmus [H.5] verwendet. Die Spinkonfigurationen werden in einem der Perkulationsroutine aus Abschnitt 4.2 angepaßten Multispincoding verwaltet. Zur Minimierung der Relaxationszeiten und der durch den Zufallszahlengenerator bedingten Korrelationen wird das Gitter statt linear im bekannten Schachbrettmuster abgearbeitet. An den Systemrändern werden periodische Randbedingungen in x -Richtung und freie Randbedingungen in z -Richtung angebracht. Unter Standardsimulationsbedingungen werden sowohl für die 1000×1000 - als auch für die 10000×100 -Systeme zunächst 10 000 MCS zur Thermalisierung (ohne Auswertung der Konfigurationen) simuliert, und während der anschließenden Mittelungsphase über weitere 10 000 MCS wird die Simulation alle 100 MCS angehalten, um die erzeugte Spinkonfiguration zur Clusterauswertung an die Perkulationsroutine aus Abschnitt 4.2 zu übergeben. Dabei interpretiert diese (+)-Spins als gesetzte und (-)-Spins als freie Gitterplätze, weshalb im weiteren $\langle n \rangle$ im Sinne von (5.46) synonym für $\langle m \rangle$ verwendet wird. Auf diese Weise werden pro Parametersatz 100 unabhängige Konfigurationen zur Mittelung bereitgestellt.

Zur Erzeugung von Schichtsystemen werden die antisymmetrischen Oberflächenfelder $0 < H_1 = -H_{L_z}$ an den freien Rändern in z -Richtung angelegt, so daß die Oberfläche bei $r = 0$ die (+)-Spins bevorzugt, die ggf. dort eine Benetzungsschicht aufbauen. Ohne Bulkfeld gelten die gleichen Aussagen auch für die (-)-Spins nahe der Oberfläche bei $r = L_z - 1$, und der Übergang von (+) zu (-) vollzieht sich aus Symmetriegründen in der Systemmitte. Die Simulation startet deshalb mit einem scharfen Magnetisierungskink bei $r = \frac{L_z}{2}$. Legt man ein negatives Bulkfeld $H_B < 0$ an, so wird durch diese Symmetriebrechung die Minusphase preferiert. Sie breitet sich auf Kosten der Plusphase aus und drängt diese an die Oberfläche bei $r = 0$ ab, wo sich bei betragsmäßig genügend schwachem H_B im Gleichgewicht eine Domänen-

wand entwickelt. Als Startkonfiguration wird in diesen Fällen ein scharfer Kink bei $r \approx 20$ vorgegeben.

In Abbildung (5.6) ist die Situation für $H_B = 0$, $H_1 = 0.5$ und die Temperatur-

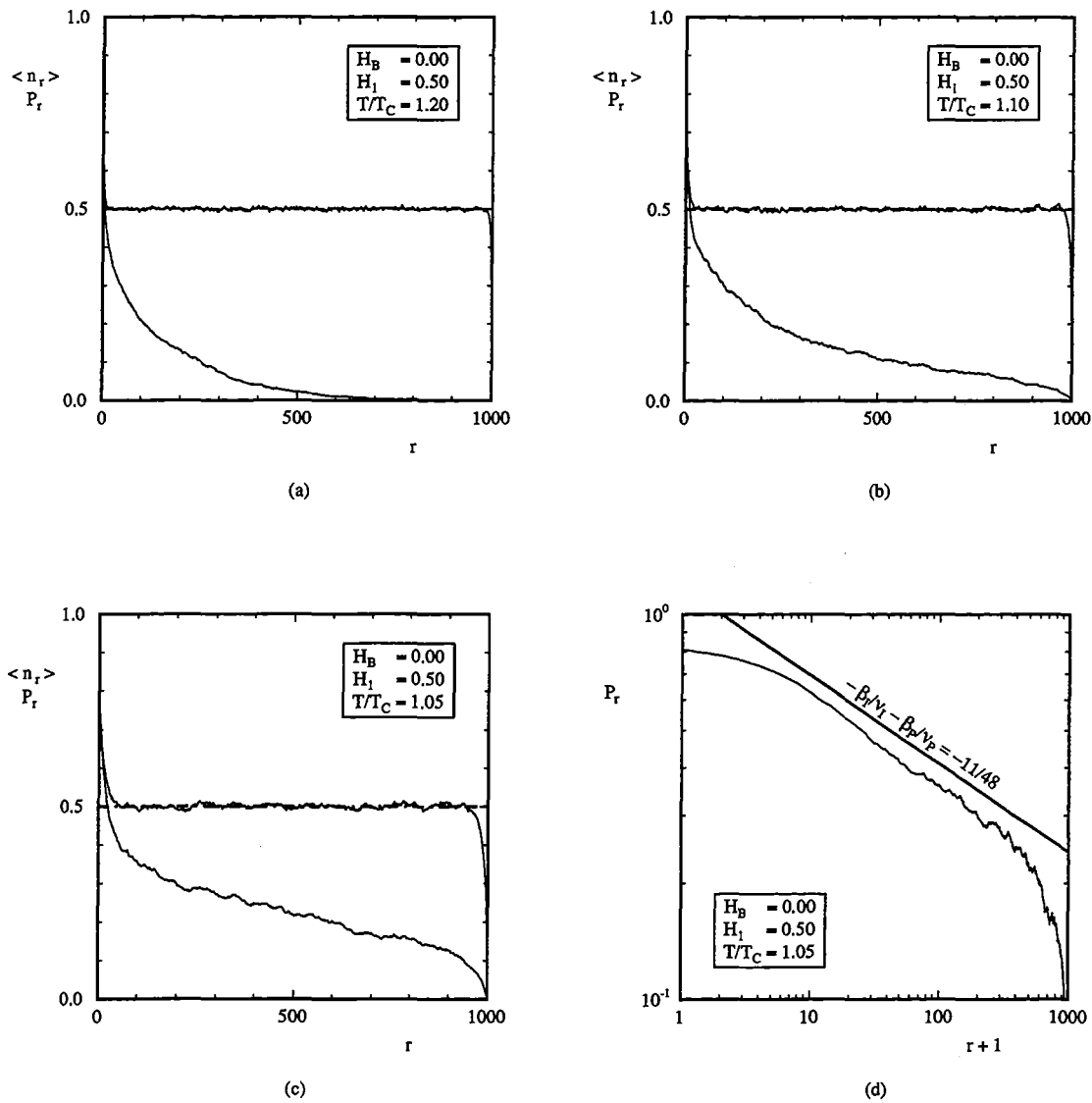


Abbildung 5.6: In (a)–(c) sind mittlere Besetzungszahl $\langle n_r \rangle$ und Perkolationsordnungsparameter P_r als Funktion des Abstandes r von der Oberfläche in der Solphase bei Annäherung an den multikritischen Punkt dargestellt. Der cross-over zum algebraischen Zerfall ist in (d) doppellogarithmisch geplottet.

folge $\frac{T}{T_C} \in \{1.20, 1.10, 1.05\}$ dargestellt. Wegen $T > T_C$ ist der bereits nach wenigen Gittereinheiten erreichte Bulkwert der Magnetisierung $m_B = 0$, d.h. $n_B = \frac{1}{2}$, und die darunter eingezeichneten Profile des Perkulationsordnungsparameters P_r zeigen alle den die Solphase charakterisierenden Abfall auf den Bulkwert $P_B = 0$. Bei Annäherung an T_C nehmen mit den Fluktuationen auch die Korrelationen (ξ_I) des Spinsystems zu. In gleicher Weise nähert man sich auf dem gewählten T-Pfad aber auch dem Perkulationübergang, woran das Anwachsen perkulativer Korrelationen

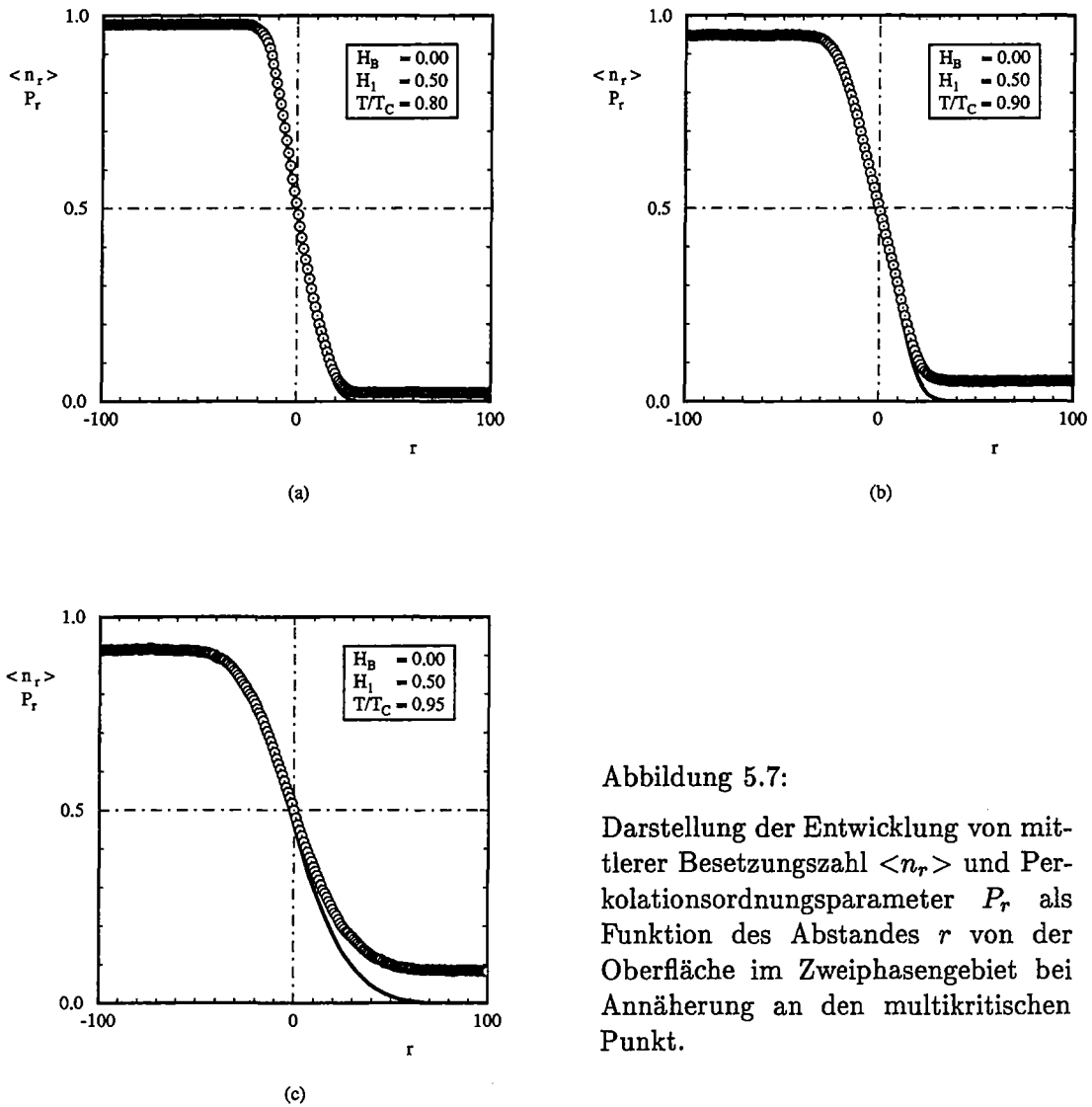


Abbildung 5.7:

Darstellung der Entwicklung von mittlerer Besetzungszahl $\langle n_r \rangle$ und Perkulationsordnungsparameter P_r als Funktion des Abstandes r von der Oberfläche im Zweiphasengebiet bei Annäherung an den multikritischen Punkt.

(ξ_P) gekoppelt ist. Der zunächst rein exponentielle Zerfall von P_r wird immer langreichweitiger und kreuzt nahe T_C zu einem algebraischen Abfall über. Aufgrund der deutlich sichtbaren Übertragung der Fluktuationen in $\langle n_r \rangle$ auf P_r ist zu erwarten, daß entlang der gewählten T-Linie $\xi_P \gg \xi_I$ ist. Das Spingitter ist für das Perkolationssystem „überschaubar“, und der Perkulationsordnungsparameter P_r nimmt in der Ebene E_r des Isinggitters einen Anteil $\propto r^{-\beta_P/\nu_P}$ in Anspruch. Das Isinggitter selbst dünnt $\propto r^{-\beta_I/\nu_I}$ aus, woraus insgesamt ein Zerfall $P_r \propto r^{-(\beta_P/\nu_P + \beta_I/\nu_I)}$ resultiert. Die doppellogarithmische Auftragung in Abbildung (5.6d) bestätigt diese Hypothese.

Mit $\frac{T}{T_C} \in \{0.80, 0.90, 0.95\}$ und $H_B = 0$, $H_1 = 0.5$ befindet man sich im Zweiphasengebiet. Die Symmetrie der Anordnung forciert die Entwicklung einer wetting- und drying-Schicht, die in der Systemmitte ineinander übergehen. In Abbildung (5.7) sind die zu den verschiedenen T-Werten simulierten Magnetisierungsprofile auf den jeweiligen Wandort verschoben eingetragen. Handhabung und Sortierung solcher Wandprofile ist in [J.1] ausführlich beschrieben. Die Plateaus reproduzieren sehr genau den Bulkwert [G.1, J.20]

$$m_B = \left[1 - \frac{1}{\sinh^2(2K^{\parallel}) \sinh^2(2K^{\perp})} \right]^{\frac{1}{8}}, \quad (5.47)$$

und die Breite des Überganges skaliert mit der Korrelationslänge ξ_I [J.6, J.7]. Der Anteil an (+)-Spins der Ebene E_r , die zum Oberflächencluster gehören, P_r , folgt entsprechend den MFA-Prognosen aus Abschnitt 5.2 zunächst der mittleren Besetzungszahl $\langle n_r \rangle$ an (+)-Spins, $P_r \approx \langle n_r \rangle$, und fällt dann spätestens ab $\langle n_r \rangle = \frac{1}{2}$ exponentiell auf null ab.

Um speziell das Verhalten des Perkulationsordnungsparameters an langsam zerfallenden Magnetisierungsflanken zu untersuchen, ohne jedoch immer näher an den kritischen Punkt des Isingsystems heran zu müssen, wird im folgenden von der flacheren Form des Magnetisierungsprofils $\langle m_r \rangle_{\mathcal{H}_I}$ und der damit einhergehenden Divergenz der Gleichgewichtslage l_{eq} der wetting-Interface im Falle des „complete wetting“ Gebrauch gemacht, indem ein kleines, aber endliches, negatives Bulkfeld $H_B < 0$ angelegt wird, das die Plus-Minus-Symmetrie bricht und die Wand an die $r = 0$ -Oberfläche drückt. Abhängig von der (T, H_1) -Kombination bleibt im Limes $H_B \rightarrow 0^-$ dann $l_{eq} < \infty$, falls (T, H_1) in der non-wet-Region des Phasendiagrammes (5.4) liegt, bzw. l_{eq} divergiert gemäß [F.2]

$$l_{eq} \asymp (-H_B)^{-\frac{1}{3}} \quad ; \quad H_B \rightarrow 0^-, \quad (5.48)$$

wenn (T, H_1) in der wet-Region von Abbildung (5.1) zu liegen kommt.

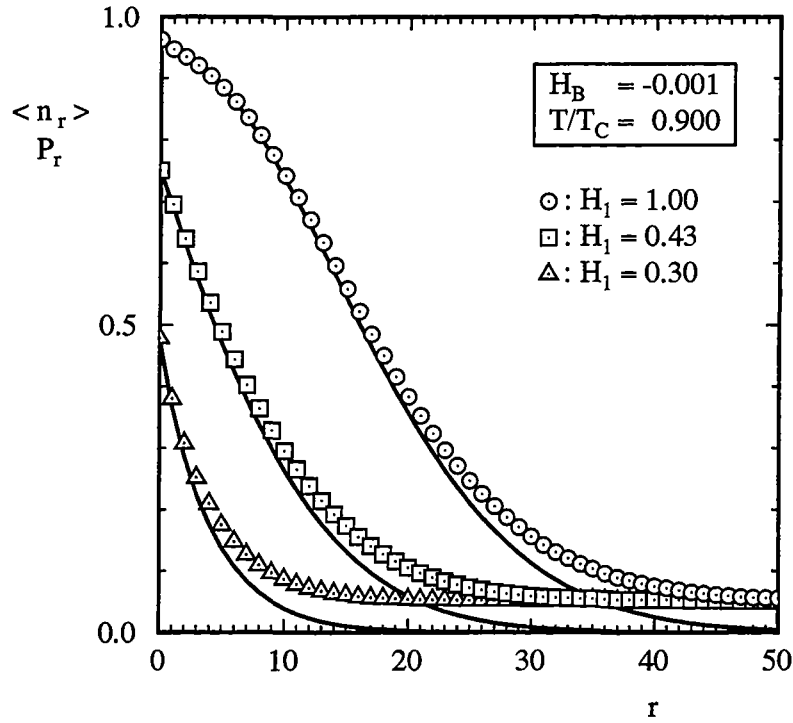
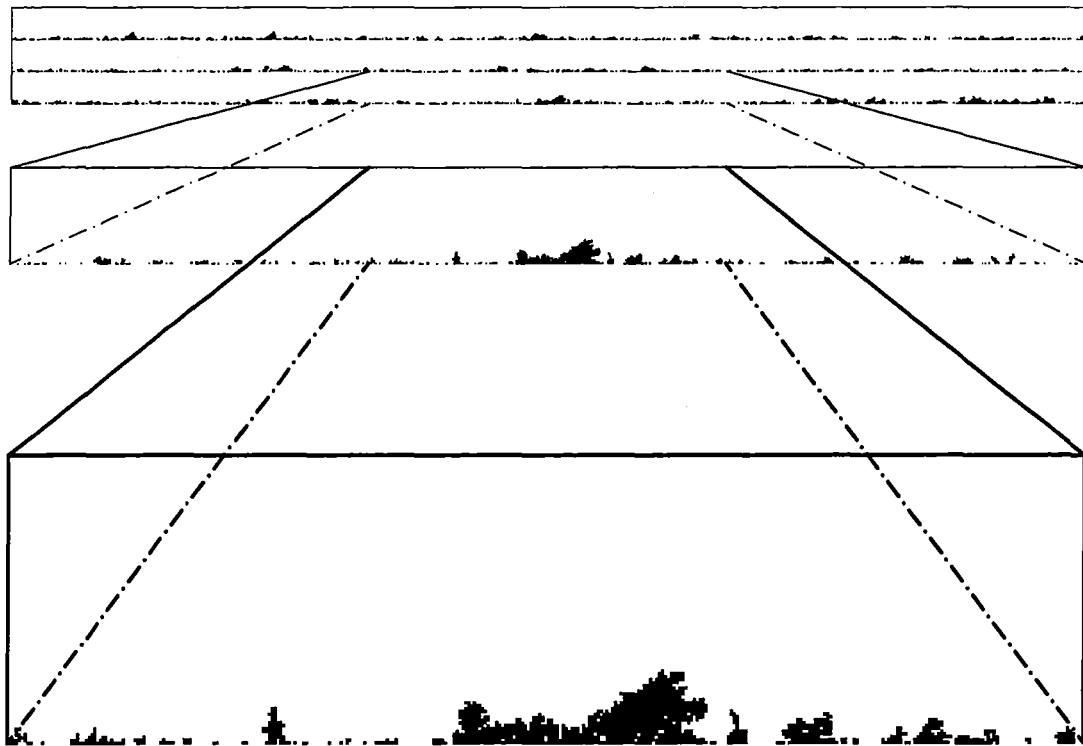


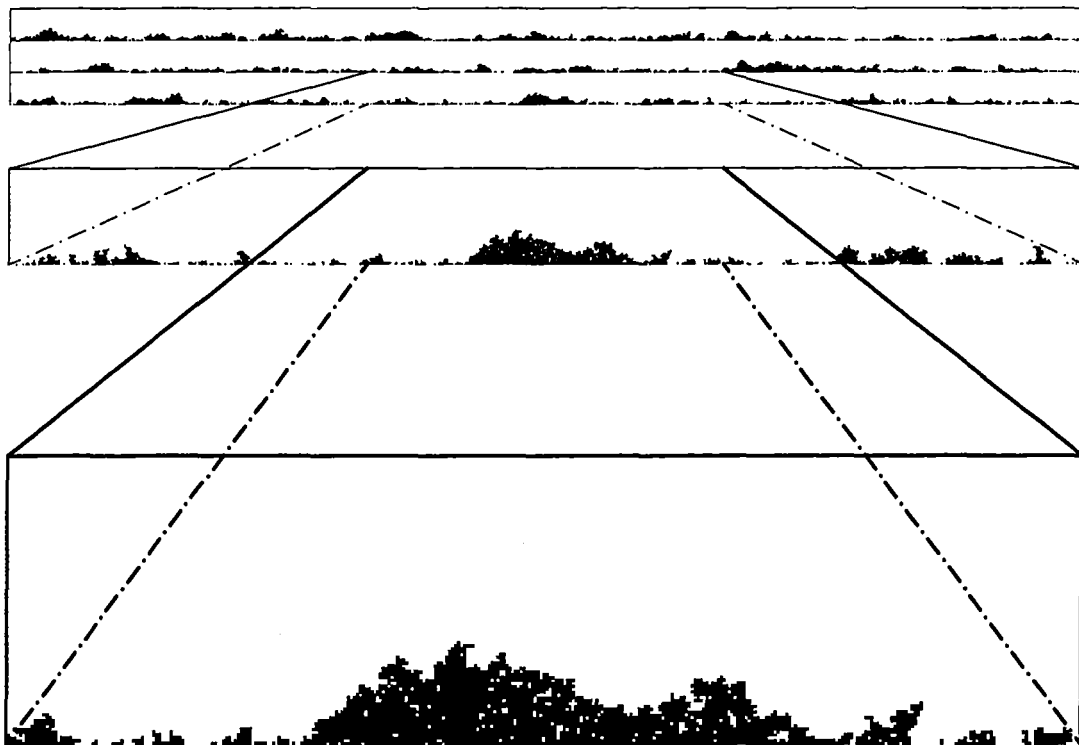
Abbildung 5.8: Profile der mittleren Besetzungszahl $\langle n_r \rangle$ und Perkolationsordnungsparameter P_r nahe der Oberfläche oberhalb, am und unterhalb des kritischen Oberflächenfeldes $H_{1,kr} \approx 0.43$.

In der Simulation von $10\,000 \times 100$ -Systemen wird $H_B = 0.001$ bei $T = 0.90 T_C$ fest eingestellt. Der mit dieser Temperatur im Bulknullfeldlimit assoziierte kritische Wert $H_{1,kr}$ des Oberflächenfeldes berechnet sich aus Gleichung (5.42) zu $H_{1,kr} \approx 0.43$. Die gewonnenen Magnetisierungs- und Perkolationsprofile sind in Abbildung (5.8) für $H_1 = 0.30 < H_{1,kr}$, $H_1 = 0.43 \approx H_{1,kr}$ und $H_1 = 1.00 > H_{1,kr}$ aufgetragen. Auch hier bestätigt sich weitgehend das Bild von $P_r \approx \langle n_r \rangle$, solange $\langle n_r \rangle > \frac{1}{2}$ und anschließend rapidem Zerfall ab $\langle n_r \rangle \approx \frac{1}{2}$.

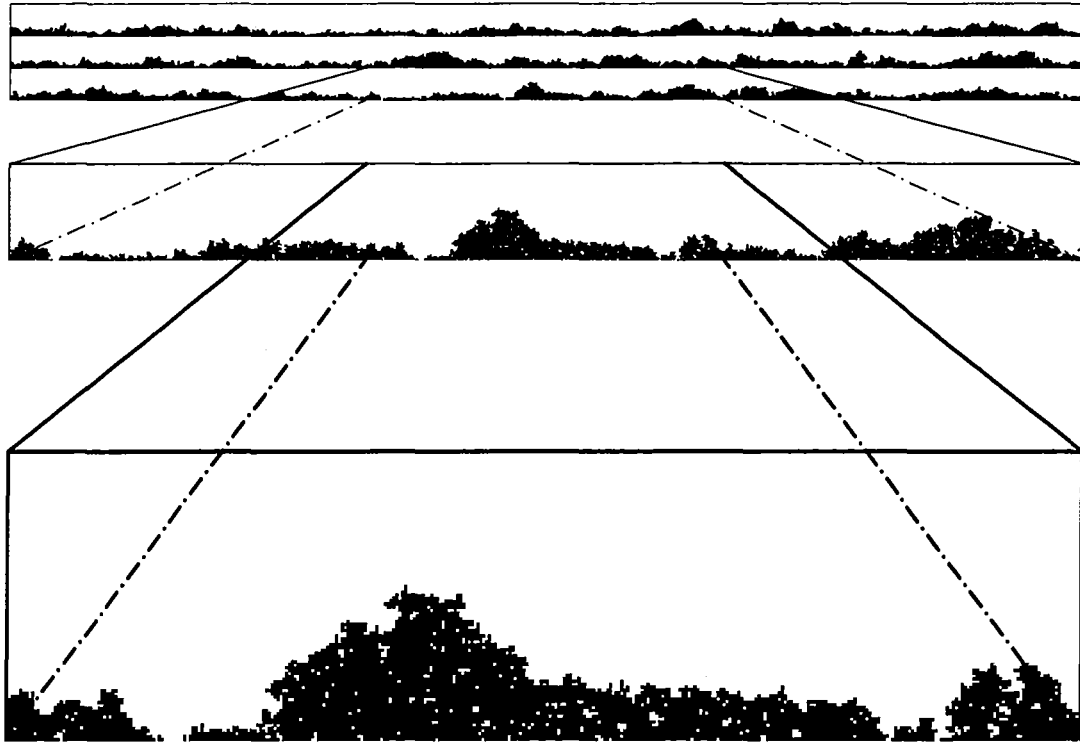
Nun gestattet der funktionale Verlauf von P_r nur wenig Einsicht in die perkolutiven Eigenschaften eines wetting-layers. Zunächst ist klar, daß die starke Asymmetrie der Lineardimensionen der Benetzungsschicht eine Unterscheidung von lateraler Oberflächenperkolation mit $L_x = 10\,000$ und transversaler Schichtperkolation von der Oberfläche bis zum mittleren Wandort bei $l_{eq} < L_z = 100$ bedingt. Aufgrund der geringen Dicke der Schicht kann das System mittels weniger „real space renormalization group“-Schritten (RSRG) [D] auf ein eindimensionales Perkolationsystem zurück-



(a)



(b)



(c)

Abbildung 5.9: Charakteristische Oberflächenclusterkonfigurationen am Ende der Simulationen zu Abbildung (5.8) einschließlich drei- und neunfacher Ausschnittsvergrößerungen. (a): $H_1 = 0.30$, (b): $H_1 = 0.43$, (c): $H_1 = 1.00$.

geführt werden, dessen kritische Besetzungskonzentration $p_{B,C} \equiv 1$ ist. Somit kann die Oberfläche nur im Limes $H_1 \rightarrow \infty$ perkolieren. Bei endlichem H_1 koexistieren separate Oberflächencluster, die unabhängig voneinander in den Bulk wachsen. Diese Situation ist in Abbildung (5.9) für die Endkonfigurationen der Profile aus Abbildung (5.8) visualisiert. Im jeweils obersten Bild ist das gesamte $10\,000 \times 100$ -System mit periodischen Randbedingungen in x -Richtung, in drei Teile zerschnitten, übereinander gezeichnet. Der Abstand der einzelnen Ebenen spiegelt im gleichen Maßstab die z -Ausdehnung des Systems wider. Die darunter aufgefächerten Vergrößerungen zeigen einen typischen Systemausschnitt in drei- bzw. neunfacher Auflösung. Exemplarisch verifiziert man sofort das obige RSRG-Argument, wonach es keine in x -Richtung durchperkolierenden Oberflächencluster, sondern nur separate, endliche Oberflächencluster gibt.

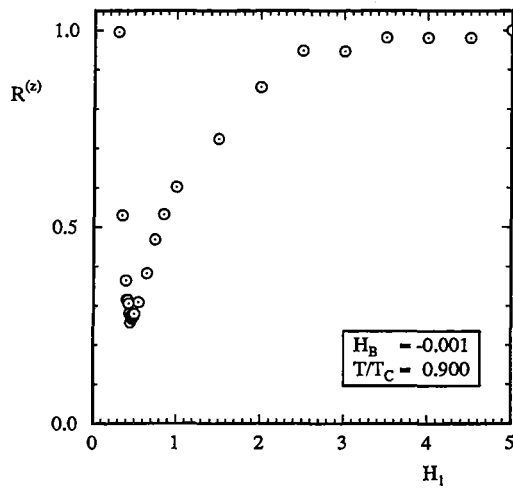


Abbildung 5.10:

layer-Perkolationsgrad $R^{(z)}$ als Funktion des Oberflächenfeldes H_1 . Das Minimum wird bei $H_1 \approx 0.45 > H_{1,kr}$ angenommen.

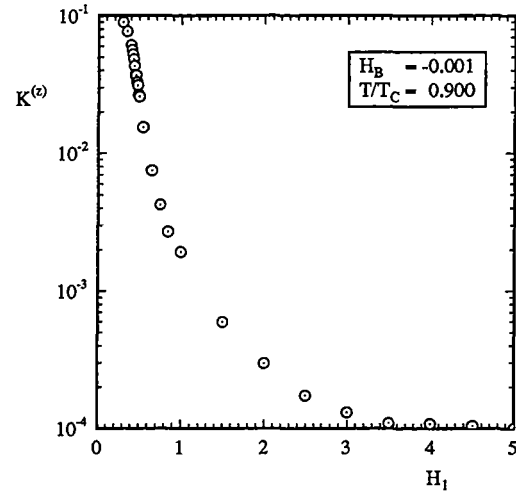


Abbildung 5.11:

Mittlere Anzahl der Cluster pro Oberflächengitterplatz als Funktion des Oberflächenfeldes H_1 .

Der Anteil dieser Cluster, die bis zum mittleren Wandort — definiert durch den Nulldurchgang des Polarisationsprofils $\langle m_r \rangle_{\mathcal{H}_I} = 0$ — vordringen, bestimmt den layer-Perkolationsgrad $R^{(z)}$. Er ist in Abbildung (5.10) gegen H_1 aufgetragen. Innerhalb der non-wet-Region des Phasendiagrammes (5.4) ist die Benetzungsschicht, auch bedingt durch die großen Abstände zwischen den einzelnen Oberflächenclustern (vergl. (5.9a)), so schmal, daß quasi jeder Oberflächencluster die Interface-Marke erreicht. Mit Annäherung an $H_{1,kr} \approx 0.43$ wachsen die Fluktuationen der lokalen Spinkonfiguration um den mittleren Wandort. Man beobachtet zunehmend Cluster, die deutlich über den mittleren Wandort hinausreichen und somit zu $R^{(z)}$ beitragen, und parallel dazu auch immer öfter solche, welche die Interface-Marke nicht mehr erreichen, also nicht mehr zu $R^{(z)}$ beitragen können (vergl. Abbildung (5.9b)). $R^{(z)}$ sinkt. Oberhalb $H_{1,kr}$ wird dieser Prozeß durch die Angliederung kleiner und kleinster Cluster an große schließlich kompensiert. $R^{(z)}$ durchläuft ein Minimum (hier bei $H_1 \approx 0.45$) und steigt wieder an. Im Limes großer H_1 überleben nur noch Cluster großer Basislänge in der Oberfläche und entsprechenden Fluktuationen bis hin zum mittleren Wandort, so daß hier faktisch jeder Cluster durch die Benetzungsschicht perkoliert (vergl. Abbildung (5.9c)). $R^{(z)}$ strebt wieder gegen eins. Existenz und Lokation des $R^{(z)}$ -Minimums indizieren für $H_B \rightarrow 0^-$ Existenz und Lokation des wetting-Überganges.

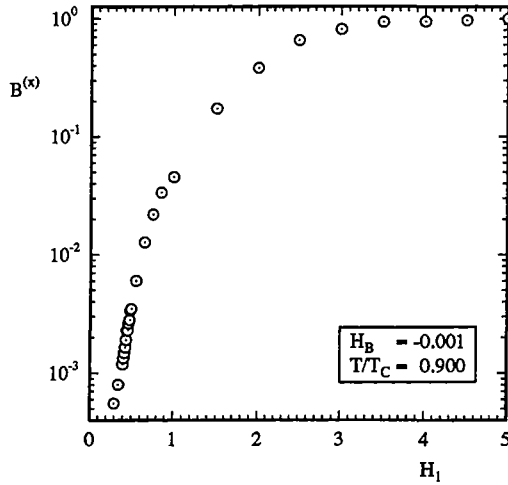


Abbildung 5.12:

Mittlere Basislänge pro Oberflächengitterplatz als Funktion des Oberflächenfeldes H_1 .

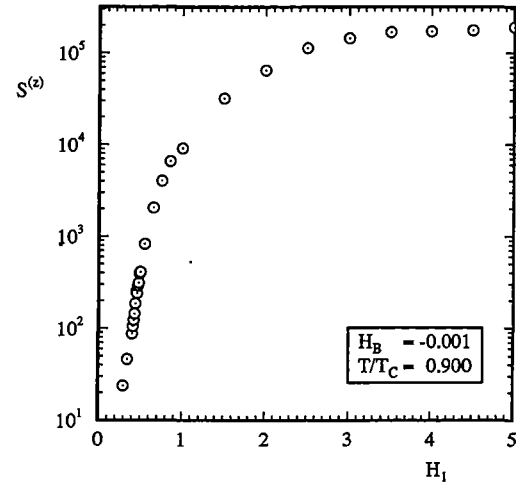


Abbildung 5.13:

Mittlere Anzahl der Sites in Oberflächenclustern als Funktion des Oberflächenfeldes H_1 in absoluter Auftragung.

Im Gegensatz zum layer-Perkolationsgrad $R^{(z)}$ sind die mittlere Anzahl der Cluster pro Oberflächengitterplatz $K^{(z)}$, die mittlere Basislänge pro Oberflächengitterplatz $B^{(x)}$ und die in allen diesen Oberflächenclustern insgesamt vereinte Anzahl der Sites $S^{(z)}$ monotone Funktionen des Oberflächenfeldes H_1 . Die Größen sind in den Abbildungen (5.11)–(5.13) dargestellt: $K^{(z)}$ fällt monoton auf L_x^{-1} ab, was im Limes großer H_1 auf einen einzigen, die gesamte Oberfläche überdeckenden Cluster hinweist. Dies wird durch die sich parallel entwickelnde asymptotische Konvergenz von $B^{(x)}$ gegen eins gestützt. Beide Resultate werden als Bestätigung des obigen RSRG-Argumentes gewertet. Auch die für das simulierte $10\,000 \times 100$ -System absolut aufgetragene Anzahl der Sites in Oberflächenclustern konvergiert von unten gegen einen Grenzwert, der durch die mittlere Dicke des wetting-layers gegeben sein sollte, die wiederum eine Funktion des externen Feldes H_B ist, so daß zumindest aus $S^{(z)}$ bei $H_B \rightarrow 0^-$ die Lage des wetting-Überganges extrahierbar sein sollte. Bei dem betrachteten endlichen $H_B = -0.001$ scheint jedoch keine der Größen sensitiv für den wetting-Übergang zu sein.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Gelationsprozeß in der Nähe von Oberflächen auf Basis halibunendlicher Perkulationsmodelle theoretisch untersucht. Dazu wird in Kapitel 3, auch zwecks Generierung analytischer Aussagen, zunächst eine Mean-Field-Approximation des Bondperkulationsproblems durchgeführt, deren strukturelle Ergebnisse für den Ordnungsparameter und die mittlere Clustergröße dann in Kapitel 4 mit denen einer direkten Computersimulation verglichen werden. Kapitel 5 beleuchtet die Redundanz des Perkulationsordnungsparameters korrelierter Perkulationssysteme auf Mean-Field-Niveau sowie einige perkulative Eigenschaften von zweidimensionalen Ising-korrelierter Benetzungsschichten.

6.1 Oberflächensysteme

Im Bereich großer Raumdimensionen $d > d_C = 6$ ist das Phasendiagramm des halibunendlichen Perkulationsystems zum analytisch exakt bestimmten **Mean-Field** Phasendiagramm aus Abbildung (3.4) isomorph. Die für die einzelnen Phasen analytisch berechneten Approximationslösungen des Ordnungsparameters sind monoton und konvergieren gleichmäßig gegen null, wenn man sich den Phasengrenzen zweiter Ordnung, s und o , bzw. dem multikritischen Punkt sb nähert. Auch das cross-over-Verhalten mit rein algebraischem Zerfall $\propto r^{-\frac{\beta}{\nu}}$ am außergewöhnlichen Übergang e vollzieht sich bezüglich der Phasenraumparameter in stetiger Weise (vergl. Abschnitt 3.7). Die Adäquatheit dieser Approximationslösungen mit den exakten Iterationsergebnissen des kompletten, nichtlinearen Systems rechtfertigt deren Verwendung zur Herleitung analytischer Lösungsstrukturen für die mittlere Clustergröße in Abschnitt

3.8. Sie weisen in der gewöhnlichen Phase ein Maximum auf, dessen Lage in den Bulk divergiert, wenn man sich der speziellen Phase nähert. In Teilen von Oberflächenphase und außergewöhnlicher Phase existieren Profile der mittleren Clustergröße mit einem Minimum, das bei Annäherung an den Oberflächenübergang ebenfalls in den Bulk divergiert (vergl. Abbildung (3.16)). Außerhalb dieser Gebiete sind die Profile monoton. Asymptotisch erreichen sie ihren Bulkwert $\propto e^{-r/\xi}$, falls der Ordnungsparameter ortsunabhängig ist, und $\propto r e^{-r/\xi}$ sonst (vergl. Abbildung (3.14)). Eine detaillierte Aufschlüsselung der in den Phasenraumgebieten vorkommenden Strukturen ist in Abbildung (3.13) visualisiert.

Das Phasendiagramm des Oberflächensystems hat in **drei Dimensionen** die gleiche Topographie wie das Mean-Field-Phasendiagramm, doch kann die Lage der Übergangslinien bisher ausschließlich auf Basis von Computersimulationen bestimmt werden. Dazu wird in der vorliegenden Arbeit zunächst ein auf die Simulation großer, dreidimensionaler Modelle ausgerichteter, laufzeit- und speicherplatzoptimierter Algorithmus entwickelt (vergl. Abschnitt 4.2), womit im Rahmen von Simulationen mit bis zu 10^{10} Teilchen inklusive Finite-Size-Scaling der Verlauf von Bulk- und Oberflächenübergang bestimmt wird (vergl. Abbildung (4.11)). In der Umgebung einer asymptotisch definierten speziellen Phase sind die Profile des Ordnungsparameters *nicht* monoton, sondern durchlaufen ein relativ ortsfestes Minimum. Abseits dieser Region sind die Profile monoton und entsprechen den gefundenen Mean-Field-Strukturen. Insbesondere der cross-over am außergewöhnlichen Übergang produziert einen algebraischen Zerfall $\propto r^{-\frac{\beta}{\nu}}$ (vergl. Abbildung (3.9)). Demgegenüber weist die mittlere Clustergröße eine größere Vielfalt an Strukturen auf. So findet man z.B. in der unperkolierten bzw. außergewöhnlichen Phase zusätzliche Profile mit Oberflächenminimum. Weiterhin divergiert in der gewöhnlichen Phase bei Annäherung an die spezielle Phase entgegen den Mean-Field-Prognosen die Lage des Maximums nicht in den Bulk, sondern verschwindet schon vorher. In der Oberflächenphase ist die Mean-Field-Struktur erhalten. Die Lage des Minimums divergiert mit dem Exponenten $\beta + \gamma$ in den Bulk (vergl. Abbildung (4.15)) und am außergewöhnlichen Übergang wird der cross-over zum algebraischen Anstieg der mittleren Clustergröße $\propto r^{\frac{\gamma}{\nu}}$ gefunden (vergl. Abbildung (4.14)). Aufschlüsse über die Ursachen dieser Formen liefern die in Abschnitt 4.8 ausführlich diskutierten Untersuchungen zur Clusterverteilung.

Oberflächensysteme in **zwei Dimensionen** haben weder eine Oberflächenphase noch einen außergewöhnlichen Übergang [E.4]. In dieser Arbeit durchgeführte Computersimulationen mit bis zu 10^{11} Teilchen haben gezeigt, daß für Ordnungsparameter und mittlere Clustergröße die Aussagen des dreidimensionalen Systems, soweit sie die im zweidimensionalen Modell vorhandenen Phasen betreffen, weitgehend übernommen werden können. Abweichend fallen z.B. bei den Simulationen zur Clusterverteilung in Abschnitt 4.8 die Überkreuzungen der Profile zu verschiedenen Clustergrößen auf. Dies hat zur Folge, daß in der Nähe der Oberfläche Sites aus Clustern „mittlerer“ Größe seltener sind als solche aus kleineren oder größeren Clustern.

6.2 Klassifikation ortsabhängiger Besetzungskonzentrationen

Eine analytische **Klassifikation ortsabhängiger Besetzungskonzentrationen** erfolgt unter Verwendung allgemeiner Eigenschaften von Mean-Field-Theorien halb-unendlicher Modelle in Abschnitt 3.14. Für Störungen der Bulkbesetzungskonzentration, die asymptotisch wie $A r^{-\alpha}$ variieren, unterscheidet man am außergewöhnlichen Übergang drei Regime:

irrelevante Störungen ($\alpha > \frac{1}{\nu}$) : Alle Störungen, die asymptotisch schneller als $r^{-\frac{1}{\nu}}$ zerfallen, generieren am außergewöhnlichen Übergang einen mit $r^{-\frac{\beta}{\nu}}$ abfallenden Ordnungsparameter. Die strukturellen Eigenschaften des Ordnungsparameters in der Nähe des außergewöhnlichen Überganges sind für alle Elemente dieser Klasse der als kurzreichweitig eingestuften Störungen durch die in Abschnitt 3.7 behandelten cross-over-Phänomene beschreibbar.

relevante Störungen ($\alpha < \frac{1}{\nu}$) : Langreichweitige und somit langsamer als $r^{-\frac{1}{\nu}}$ zerfallende Störungen bewirken eine Modifikation des asymptotischen Verhaltens des Ordnungsparameters. Er zerfällt $\propto r^{-\beta\alpha}$. Die Amplitude A der Störung separiert die Subregime $A < 0$ und $A > 0$.

marginale Störungen ($\alpha = \frac{1}{\nu}$) : Störungen, die asymptotisch gerade wie $r^{-\frac{1}{\nu}}$ zerfallen, bilden die Grenze zwischen obigen Regimen. Der Ordnungsparameter zerfällt mit dem Exponenten $\beta\alpha = \frac{\beta}{\nu}$. Es existiert eine kritische Störungsamplitude A_C , welche die Subregime $A < A_C$, $A = A_C$ und $A > A_C$ separiert. Innerhalb des Subregimes $A = A_C$ erfährt der algebraische Abfall des Ordnungsparameters noch eine logarithmische Korrektur.

Diese über die Selbstkonsistenzgleichungen allgemeiner Mean-Field-Theorien erhaltene Klassifikation weist die gleichen Regime auf, wie sie mittels Renormierungsgruppenargumenten [D.2, D.3] gefunden werden. Auch hier ist lediglich die Asymptotik der Besetzungskonzentrationen, nicht jedoch der spezielle Verlauf nahe der Oberfläche, für die Klassifikation maßgebend. Zusätzlich zur Renormierungsgruppe liefert die Mean-Field-Approximation Exponenten und Amplituden des Ordnungsparameters und aller daraus ableitbaren Größen.

In Abschnitt 3.15 wird das **cross-over-Verhalten** des Ordnungsparameters in der Umgebung des außergewöhnlichen Überganges analysiert. Zunächst ist durch die Ortsabhängigkeit der Besetzungskonzentration eine zweite Längenskala definiert, die mit der systemimmanenten Korrelationslänge um die Rolle der cross-over-Länge zum exponentiellen Zerfall konkurriert. Innerhalb des dadurch festgelegten Bereichs des algebraischen Zerfalls des Ordnungsparameters steuert eine zweite cross-over-Länge den Wechsel vom schnelleren zum langsameren, asymptotisch relevanten algebraischen Zerfall des Ordnungsparameters, der im Rahmen des berechneten effektiven Exponenten erfaßt werden kann. Das gesamte cross-over-Szenario ist in Abbildung (3.17) dargestellt.

In Abschnitt 4.9 wird anhand ausgiebiger **Simulationen in zwei und drei Dimensionen** die Übertragbarkeit obigen Szenarios nachgewiesen.

6.3 Korrelierte Perkolation

Mittels graphentheoretischer Methoden wird eine neue, allgemeine Darstellung der Erzeugenden der Perkolation und der daraus ableitbaren physikalisch relevanten Observablen für korrelierte-Site-korrelierte-Bond-Perkolation entwickelt. Aus der Faktorisierungseigenschaft von Produkterwartungswerten auf Mean-Field-Niveau wird die Äquivalenz des Perkolationsordnungsparameters zur Teilchenzahlkonzentration extrahiert (vergl. (5.16)). Es findet kein separater Perkolationsübergang statt, und der Mean-Field-Ordnungsparameter ist redundant.

Die Spezifikation des generellen Modells durch die Wahl Ising-korrelierter Sites und freier Bonds, die via Produktkopplung mit angrenzenden Sites wechselwirken, führt im Rahmen einer Graphenentwicklung auf ein effektives Isingmodell und somit auf das Problem der korrelierten Perkolation in Benetzungsschichten. Die Simula-

tion in zwei Dimensionen zeigt, ohne externes Feld, im Zweiphasengebiet stets eine perkolierte und eine unperkolierte Schicht im Gleichgewicht. Außerhalb des Zweiphasengebietes ist die Solphase durch einen Abfall des Ordnungsparameters auf null charakterisiert, der mit Annäherung an den multikritischen Punkt aufgrund zunehmender Korrelationen im Spinsystem immer langreichweitiger wird und zu einem algebraischen Zerfall mit einem Exponenten bei $\frac{\beta_I}{\nu_I} + \frac{\beta_P}{\nu_P}$ übergeht. Im schwachen externen Feld bildet sich eine dünne Benetzungsschicht nahe der Oberfläche, deren strukturelle und perkolative Eigenschaften in den Abbildungen (5.8) ff. untersucht werden. Während der layer-Perkulationsgrad ein Minimum nahe dem kritischen Oberflächenfeld ausbildet, scheinen z.B. mittlere Clusterzahl oder Oberflächenclusterbasislänge nicht sensitiv für den wetting-Übergang zu sein.

Anhang A

Programme

Auf den folgenden Seiten sind die *C*-Source-Codes der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Simulations- und Sortierfunktionen sowie die darin benutzten Macros aufgelistet. Der dem Programm zugrundeliegende Algorithmus ist in Abschnitt 4.2 skizziert. Seine Umsetzung in den Programmteilen *main()*, *site()* und *array_sort()* ist durch die eingefügten Kommentare selbsterklärend:

main() umfaßt das Hauptprogramm, in dem die Variablen initialisiert, die Iterationen gesteuert und die Ergebnisse ausgegeben werden,
site() ist die in Abschnitt 4.2 skizzierte rekursive Clusterfunktion, die das Gitter durchläuft und die einzelnen Cluster generiert, und
array_sort() organisiert die speicherplatzoptimierte Sortierung großer Datenmengen auf Basis linearer Arrays.

Die Rekursion wird in *site()* blockweise abgebrochen, die Abbruchsorte in den codierten Koordinaten *koord_x*, *koord_y* sowie *koord_z* verwaltet, und nach auslaufen der Rekursion wird sie in *main()* mit diesen Startkoordinaten sukzessive wieder gestartet.

Die Macro-Repräsentation des Zufallszahlengenerators sowie der Bitmanipulationsoperatoren sind in den Kommentarheadern erklärt.

Zur Laufzeitoptimierung sind die Registervariablen explizit gesetzt, so daß bezgl. der Registerorganisation ein Eingreifen des automatischen Optimierers unterbleiben sollte.

```

#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <limits.h>
#include <malloc.h>

/* ----- Lade Array-Sortier-Struktur ----- */
#include "d_array_vert.s"

/* ----- Macro - Bitmanipulationsfunktionen laden ----- */
#include "bitdefs.h"

/* ----- Macro - Zufallszahlengenerator laden ----- */
#include "random.h"

/* ----- <const> - Werte f"ur den globalen Gebrauch ----- */

#define ANZ_X 1000UL /* Lin. Dim. in X-Richtung */
#define ANZ_Y 1000UL /* Lin. Dim. in Y-Richtung */
#define ANZ_Z 1000UL /* Lin. Dim. in Z-Richtung */

#define ITMAX 100UL /* Max. Iterationszahl */

#define RESTART_X 64UL /* Max. Rek. in X-Richtung */
#define RESTART_Y 64UL /* Max. Rek. in Y-Richtung */
#define RESTART_Z 64UL /* Max. Rek. in Z-Richtung */

#define BITS 5UL /* BITS = log_2(bits von UL) */
#define GITTER_Z (bit_div(ANZ_Z,BITS) + (bit_mod(ANZ_Z,BITS)+1UL:0UL))

/* ----- BIT-Variablen zur Koordinatenabspeicherung in <koord> ----- */

#define SHIFT_X 0UL /* Shiftkonst. f. <koord_x> */
#define SHIFT_Y 10UL /* Shiftkonst. f. <koord_y> */
#define SHIFT_Z 20UL /* Shiftkonst. f. <koord_z> */

#define MASK_X 1023UL /* x = koord[] >> (X) & MASK_X */
#define MASK_Y 1023UL /* y = koord[] >> (Y) & MASK_Y */
#define MASK_Z 4095UL /* z = koord[] >> (Z) & MASK_Z */

/* ----- BOOL'sche Variablen ----- */

#define FREI 0UL /* Gitterplatz unbesetzt */
#define BEFRAGT 1UL /* Gitterplatz besetzt */

/* ----- Lade Macro - Hilfsfunktionen ----- */

#define PROBAB(p) ((unsigned long int)( 2147483647.0 * (p) + 0.5 ))

#define min(x, y) ((x) < (y) ? (x) : (y))
#define max(x, y) ((x) < (y) ? (y) : (x))

/* ----- <static> - Variablen f"ur den globalen Gebrauch ----- */

static unsigned long int
ClusterNr = 1UL, /* Aktuelle Clusternummer */
ClusterGr = 0UL, /* Aktuelle Clustergr"o"e */
PercolStat = 0UL; /* Perkoliert == 1UL */

static unsigned long int
Gitter[GITTER_Z][ANZ_Y][ANZ_X]; /* Aktuelles Gitter */

static unsigned long int
index_x, /* Anz. Elemente <koord_x> */
index_y, /* Anz. Elemente <koord_y> */
index_z, /* Anz. Elemente <koord_z> */
*koord_x, /* Abbruchkoordinate (bin"ar) */
*koord_y, /* Abbruchkoordinate (bin"ar) */
*koord_z; /* Abbruchkoordinate (bin"ar) */

static unsigned long int
p[ANZ_Z]; /* Besetzungskonzentration */

static double
P[ANZ_Z]; /* Ordnungsparameter (z=k) */

main()
/* ----- */
/* Hauptprogramm zur Initialisierung und Iteration der Site-Perkolation */
/* auf dem 3d-s.c. Gitter mit ortsabh"angiger Besetzungskonzentration p_r */
/* ----- */
/* Scriptgesteuerte Substitution "unbekannter" Pr"aprozessor-Macros */
/* ----- */
/* Optimierung f"ur R4000/SOI: cc -O2 -mips2 */
/* ----- */
/* (c) Martin Abel ; Version v1.0 ; 13.02.1995 */
/* ----- */

{
register unsigned long int
i, j, k, /* Koordinaten-Laufvariablen */
it, /* Iterations-Laufvariablen */
help, h; /* Hilfsvariable */

void
site(); /* Rekursive Clusterfunktion */

struct Array_Sort
{
Cluster_Vert, /* Sort. Clustergro"enarray */
array_sort(); /* Sortierfunktion */
}

/* ----- */
/* ----- Initialisierung ----- */
/* ----- */

/* Besetzungskonzentration als Funktion von z=k abspeichern */

for( k = 0UL; k < ANZ_Z - 1UL - k; k++ )
{
p[k] = PROBAB( W_BULK + (W_SURF-W_BULK)*pow(((double)(k+1UL),EIP0) ));
p[ANZ_Z - 1UL - k] = p[k];
}

/* Speicherplatzallokierung f"ur Abbruchkoordinatenarrays */

index_x = 0UL;
index_y = 0UL;
index_z = 0UL;

koord_x = (unsigned long int*)malloc( sizeof(unsigned long int) );
koord_y = (unsigned long int*)malloc( sizeof(unsigned long int) );
koord_z = (unsigned long int*)malloc( sizeof(unsigned long int) );

if( koord_x == NULL || koord_y == NULL || koord_z == NULL )
{
printf( " Speicherplatzallokierung von\n" );
printf( " <koord_x>\n" );
printf( " <koord_y>\n" );
printf( " oder <koord_z>\n" );
printf( " fehlgeschlagen!\n" );
exit( 1 );
}

/* Initialisiere <Cluster_Vert> */

Cluster_Vert = NULL;

/* Zufallszahlengenerator initialisieren */

srand( 987654321UL );

/* ----- */
/* ----- ITMAX Iterationen ----- */
/* ----- */

for( it = 0UL; it < ITMAX; it++ )
{
/* Initialisiere <Gitter[k][j][i]> i=1,2,...,ANZ_X-1 */
/* j=1,2,...,ANZ_Y-1 */
/* k=1,2,...,ANZ_Z-1 */
/* gem"a" dem Code: */
/* <Gitter[k][j][i]> = FREI wenn unbesetzt */
/* <Gitter[k][j][i]> = BEFRAGT wenn benutzt */

for( k = 0UL; k < GITTER_Z; k++ )
for( j = 0UL; j < ANZ_Y; j++ )

```

```

for( i = OUL ; i < ANZ_X ; i++ )
    Gitter[k][j][i] = FREI ;

/* Durchlaufe 3-dim. Gitter um Clusterverteilung zu bestimmen */

for( k = OUL ; k < ANZ_Z ; k++ )
    for( j = OUL ; j < ANZ_Y ; j++ )
        for( i = OUL ; i < ANZ_X ; i++ )
            if( bit_test( Gitter[bit_div(k,BITS)][j][i] \
                , bit_mod(k,BITS) ) == FREI )
            {
                PercStat = OUL ;
                index_x = OUL ;
                index_y = OUL ;
                index_z = OUL ;

                site( (k<<SHIFT_Z) + (j<<SHIFT_Y) + (i<<SHIFT_X) ) ;

                /* Wurde ein Abbruch gemeldet? */

                while( index_x || index_y || index_z )
                {
                    /* Zuerst Streifen parallel zur Oberfl"ache */
                    for( h = OUL ; h < index_x ; h++ )
                    {
                        /* Rekursion solange wieder aufnehmen, */
                        /* bis kein Abbruch mehr gemeldet wird! */

                        if( bit_test(Gitter\
                            [bit_div(koord_x[h]>>SHIFT_ZMASK_Z,BITS)]\
                            [koord_x[h]>>SHIFT_YMASK_Y]\
                            [koord_x[h]>>SHIFT_XMASK_X]\
                            , bit_mod(koord_x[h]>>SHIFT_ZMASK_Z,BITS) ) \
                            == FREI )
                        {
                            site( koord_x[h] ) ;
                        }
                    }

                    index_x = OUL ;

                    for( h = OUL ; h < index_y ; h++ )
                    {
                        /* Rekursion solange wieder aufnehmen, */
                        /* bis kein Abbruch mehr gemeldet wird! */

                        if( bit_test(Gitter\
                            [bit_div(koord_y[h]>>SHIFT_ZMASK_Z,BITS)]\
                            [koord_y[h]>>SHIFT_YMASK_Y]\
                            [koord_y[h]>>SHIFT_XMASK_X]\
                            , bit_mod(koord_y[h]>>SHIFT_ZMASK_Z,BITS) ) \
                            == FREI )
                        {
                            site( koord_y[h] ) ;
                        }
                    }

                    index_y = OUL ;

                    /* Gehe zum n"achsten Streifen! */

                    help = index_z ;

                    for( h = OUL ; h < help ; h++ )
                    {
                        /* Rekursion solange wieder aufnehmen, */
                        /* bis kein Abbruch mehr gemeldet wird! */

                        if( bit_test(Gitter\
                            [bit_div(koord_z[h]>>SHIFT_ZMASK_Z,BITS)]\
                            [koord_z[h]>>SHIFT_YMASK_Y]\
                            [koord_z[h]>>SHIFT_XMASK_X]\
                            , bit_mod(koord_z[h]>>SHIFT_ZMASK_Z,BITS) ) \
                            == FREI )
                        {
                            site( koord_z[h] ) ;
                        }
                    }

                    /* L"osche bereits abgehandelte Startwerte */

                    for( h = help ; h < index_z ; h++ )
                        koord_z[h-help] = koord_z[h] ;

                    index_z -= help ;
                }

                if( k == OUL && PercStat == IUL )
                {
                    /* Perkolierender Cluster wurde gefunden */

                    printf( "Perkoliert Xu : Nummer = Xu , Gr"o"Be = Xu\n"
                        , it , ClusterNr , ClusterGr ) ;

                    PercStat = OUL ;
                }
            }

            if( ClusterGr > OUL )
            {
                /* Es wurde wirklich ein Cluster erzeugt */

```

```

/* Sortiere Clusterg"ro"Ben aufsteigend */

Cluster_Vert = array_sort( Cluster_Vert
    , ClusterGr , IUL ) ;

/* R"ucksetzen der Werte! */

ClusterGr = OUL ;
ClusterNr++ ;
}
}

/* ----- */
/* ----- Ausgabe der Ergebnisse ----- */
/* ----- */

/* Ausgabe des Ordnungsparameters */

for( k = OUL ; k < ANZ_Z ; k++ )
    printf( "P[ Xu ] = %g\n" , k , P[k]/(double)(ANZ_X*ANZ_Y*ITMAX) ) ;
printf( "\n\n" ) ;

/* Ausgabe des sortierten Cluster-Arrays */

printf( "Clusterverteilung: (X,Y):PBC; (Z):FREIE RB\n\n\n" ) ;
printf( " Clustergr"o"Be <-> H"aufdigkeit\n\n" ) ;
for( i = Cluster_Vert[0].add ; i <= Cluster_Vert[0].sep ; i++ )
    printf( " %14u %14u\n" , Cluster_Vert[i].sep
        , Cluster_Vert[i].add ) ;
}

```



```

        , (index_z*1UL)*sizeof(unsigned long int) );
if( koord_z == NULL )
{
    printf( " Speicherplatzrealloccierung von\n" );
    printf( "          <koord_z>\n" );
    printf( " fehlgeschlagen!\n" );
    exit( 6 );
}

/* Z-Koordinate in den bits: 31 ... 20 */
/* Y-Koordinate in den bits: 19 ... 10 */
/* X-Koordinate in den bits: 09 ... 00 */

koord_z[index_z] = (h<<SHIFT_Z) + (j<<SHIFT_Y) + (i<<SHIFT_X);
index_z++;
}

h = k + 1UL;
if( h < ANZ_Z
&& bit_test( Gitter[bit_div(h,BITS)][j][i],bit_mod(h,BITS) ) == FREI )
if( k % RESTART_Z )
site( (h<<SHIFT_Z) + (j<<SHIFT_Y) + (i<<SHIFT_X) );
else
{
    /* Merke, wo diese abgebrochene Rekursion wieder starten soll! */
    koord_z = (unsigned long int*)realloc( koord_z
        , (index_z*1UL)*sizeof(unsigned long int) );
if( koord_z == NULL )
{
    printf( " Speicherplatzrealloccierung von\n" );
    printf( "          <koord_z>\n" );
    printf( " fehlgeschlagen!\n" );
    exit( 7 );
}

/* Z-Koordinate in den bits: 31 ... 20 */
/* Y-Koordinate in den bits: 19 ... 10 */
/* X-Koordinate in den bits: 09 ... 00 */

koord_z[index_z] = (h<<SHIFT_Z) + (j<<SHIFT_Y) + (i<<SHIFT_X);
index_z++;
}
}
}

```

```

#include <limits.h>
#include <sys/types.h>
#include <malloc.h>

/* ----- Lade <struct Array_Sort> ----- */
#include "d_array_vert.s"

struct Array_Sort *array_sort( S , sep , add )

/* ----- */
/* Sortiere die Strukturelemente <Array_Sort> nach aufsteigenden */
/* Separationsparameter <sep> in <S[.].sep> */
/* und summiere die */
/* Einträge <add> in <S[.].add> */
/* Der */
/* Übergabepointer <S> */
/* wird dabei als Array behandelt! Er muss zur Initialisierung */
/* der Struktur beim ersten Aufruf von array_sort() gen"n" */
/* S == NULL */
/* initialisiert sein! */
/* R"uckgabe: */
/* <struct Array_Sort> - Pointer auf das neue (wieder sortierte) */
/* <struct Array_Sort> - Array: */
/* S[0].add == "Erstes besetztes Arrayelement" (anf) */
/* S[0].sep == "Letztes besetztes Arrayelement" (end) */
/* S[anf].add \ */
/* S[anf].sep | */
/* . | */
/* . | - Numerisch aufsteigend sortiert! */
/* . | */
/* S[end].add | */
/* S[end].sep / */
/* ----- */
/* (c) Martin Abel ; Version v1.0 ; 13.02.1996 */
/* ----- */

register struct Array_Sort *S ;
register unsigned long int sep ;
register unsigned long int add ;

{
if( S == NULL )
{
    /* Es wurde noch nichts getan */
    /* --> Lege neues Array an! */

    S = (struct Array_Sort*)malloc( 2UL * sizeof(struct Array_Sort) );

if( S == NULL )
{
    printf( " Speicherplatzalloccierung von <S> in" );
    printf( " <array_sort> fehlgeschlagen!\n" );
    exit( 1 );
}

/* Benutze Null-Element zur Arrayl"angenabspeicherung! */

S[0].sep = 1UL ; /* Letzte Eintragung im Array */
S[0].add = 1UL ; /* Erste Eintragung im Array */

/* Eintragen der neuen Werte! */

S[1].sep = sep ;
S[1].add = add ;
}
else
{
    /* Einsortieren der neuen Daten! */

register unsigned long int
    limit_1 = S[0].add ,
    limit_2 = S[0].sep ;

if( sep <= S[limit_1].sep )
{
    /* Untersuche Kettenanfang */

if( sep == S[limit_1].sep )
{
    /* Das Element wurde bei <limit_1> gefunden! */

```

```

    S[limit_1].add += add ;
}
else
{
    /* Das Element mu\3 vorne angehangt werden! */
    /* Speicherplatz f\ur neues Element besorgen! */

    S = (struct Array_Sort*)realloc( S
        , ( S[0].sep + 2UL ) * sizeof(struct Array_Sort) );

    if( S == NULL )
    {
        printf( " Speicherplatzrealloierung von <S> in" );
        printf( " <array_sort> fehlgeschlagen!\n" );
        exit( 4 );
    }

    /* Null-Element updaten */

    S[0].sep++;

    /* Alte Daten ein Feld nach hinten schieben! */

    for( limit_1 = S[0].sep ; limit_1 > 1UL ; limit_1-- )
    {
        S[limit_1].sep = S[limit_1-1UL].sep ;
        S[limit_1].add = S[limit_1-1UL].add ;
    }

    /* Eintragen der neuen Werte! */

    S[1UL].sep = sep ;
    S[1UL].add = add ;
}
}
else if( S[limit_2].sep <= sep )
{
    /* Untersuche Kettenende */

    if( S[limit_2].sep == sep )
    {
        /* Das Element wurde bei <limit_2> gefunden! */

        S[limit_2].add += add ;
    }
    else
    {
        /* Neues Element mu\3 hinten angehangt werden! */

        limit_2++;

        S = (struct Array_Sort*)realloc( S
            , ( limit_2 + 1UL ) * sizeof(struct Array_Sort) );

        if( S == NULL )
        {
            printf( " Speicherplatzrealloierung von <S> in" );
            printf( " <array_sort> fehlgeschlagen!\n" );
            exit( 2 );
        }

        /* Null-Element updaten */

        S[0].sep = limit_2 ;

        /* Eintragen der neuen Werte! */

        S[limit_2].sep = sep ;
        S[limit_2].add = add ;
    }
}
else
{
    /* Suche nach <sep> mittels Intervallschachtelung! */

    register unsigned long int
        mitte = 1UL ;

    while( mitte )
    {
        if( S[mitte] = ( limit_1 + limit_2 ) >> 1UL ].sep == sep )
        {
            /* Das Element wurde bei <mitte> gefunden! */

            S[mitte].add += add ;

            mitte = 0UL ;
        }
        else if( sep < S[mitte].sep )
        {
            /* Es mu\3 in [ limit_1 ... mitte ] gesucht werden! */

            if( limit_2 - limit_1 == 1UL )
            {

```

```

                /* Neues Element zwischen <limit_1> und <limit_2> */
                /* einf\ugen. Zuerst neuen Speicherplatz besorgen! */

                S = (struct Array_Sort*)realloc( S
                    , ( S[0].sep + 2UL ) * sizeof(struct Array_Sort) );

                if( S == NULL )
                {
                    printf( " Speicherplatzrealloierung von <S> in" );
                    printf( " <array_sort> fehlgeschlagen!\n" );
                    exit( 4 );
                }

                /* Null-Element updaten */

                S[0].sep++;

                /* Alte Daten ein Feld nach hinten schieben! */

                for( mitte = S[0].sep ; mitte > limit_2 ; mitte-- )
                {
                    S[mitte].sep = S[mitte-1UL].sep ;
                    S[mitte].add = S[mitte-1UL].add ;
                }

                /* Eintragen der neuen Werte! */

                S[limit_2].sep = sep ;
                S[limit_2].add = add ;

                mitte = 0UL ;
            }
        }

        limit_2 = mitte ;
    }
}
else if( S[mitte].sep < sep )
{
    /* Es mu\3 in [ mitte ... limit_2 ] gesucht werden! */

    if( limit_2 - limit_1 == 1UL )
    {
        /* Neues Element zwischen <limit_1> und <limit_2> */
        /* einf\ugen. Zuerst neuen Speicherplatz besorgen! */

        S = (struct Array_Sort*)realloc( S
            , ( S[0].sep + 2UL ) * sizeof(struct Array_Sort) );

        if( S == NULL )
        {
            printf( " Speicherplatzrealloierung von <S> in" );
            printf( " <array_sort> fehlgeschlagen!\n" );
            exit( 4 );
        }

        /* Null-Element updaten */

        S[0].sep++;

        /* Alte Daten ein Feld nach hinten schieben! */

        for( mitte = S[0].sep ; mitte > limit_2 ; mitte-- )
        {
            S[mitte].sep = S[mitte-1UL].sep ;
            S[mitte].add = S[mitte-1UL].add ;
        }

        /* Eintragen der neuen Werte! */

        S[limit_2].sep = sep ;
        S[limit_2].add = add ;

        mitte = 0UL ;
    }

    limit_1 = mitte ;
}
}

/* R\uckgabe des neuen Pointers */

return( S );
}

```



```

/*-----*/
/*
/*      Macro - Zufallszahlengenerator
/*
/*-----*/
/*
/*      Startwertinitialisierung:
/*
/*
/*          seed( x )
/*
/*          x > 0 : Startwert = x
/*          x <= 0 : Startwert = time
/*
/*      Integer-Zufallszahlen:
/*
/*          0 < rand() < 2^31
/*
/*      Double-Zufallszahlen:
/*
/*          0 < drand() <= 1
/*
/*-----*/
/*
/*      (c) Martin Abel ; V1.0 ; 13.02.1995
/*
/*-----*/

```

```
static unsigned long int b_r = (unsigned long int) 9228907 ;
static unsigned long int g_r = (unsigned long int) 0x55555555 ;
static unsigned long int m_r = (unsigned long int) 0xffffffff ;

static double n_r = 4.5666128730773917e-10 ;
```

```

/* ----- Integerversion ----- */
#define lrandy()    ( ( g_r == b_r ) & m_r )
/* ----- Doubleversion ----- */
#define drandy()    ( ( ( g_r == b_r ) & m_r ) * n_r )
/* ----- Initialisierung ----- */

extern long int time();

#define seedy( x )    ( (x) <= 0L ? ( g_r = time( 0L ) ) : ( g_r = (x) ) )

```

```

/*-----*/
/*
/* Macro - Bitmanipulationsfunktionen
/*-----*/
/*
/* Variablen Deklarationen:
/*
/* unsigned long int x;
/* 0 <= x <= ULONG_MAX
/*
/* unsigned long int n;
/* 0 <= n < 32
/*
/*
/* Eingabeparameter unver"andert:
/*
/* bit_div(x,n) = Setzt n-tes bit in
/* x auf "1"
/* bit_set_0(x,n) = Setzt n-tes bit in
/* x auf "0"
/* bit_flip(x,n) = Flips n-tes bit in
/* x auf "b"
/*
/*
/* bit_set(x,n,b) = Setzt n-tes bit in
/* x auf "b"
/*
/*-----*/
/*
/* (c) Martin Abel ; V1.0 ; 13.02.1995
/*
/*-----*/

```

```
/* ----- Funktionen lassen Eingabewerte unverändert! ----- */
```

```
# define bit_div(x, n)      ((x) >> (n))
# define bit_and(x, m)      ((x) & (~IUL << (n)) - IUL)
# define bit_test(x, n)     ((x) >> (n) & IUL)
# define bit_set_1(x, n)    ((x) | (~IUL << (n)))
# define bit_set_0(x, n)    ((x) & (~IUL << (n)))
# define bit_flip(x, n)     ((x) ^ (~IUL << (n)))

# define bit_set(x, n, b)   ((b) == OUL ?
7: (x) | (~IUL << (n)) \
: (x) | (~IUL << (n)))
```


Literaturverzeichnis

[A] q-Potts-Modell

- [A.1] A. Aharony, E. Pytte, Phys. Rev. **B23**, 362, (1981)
- [A.2] D. Andelman, A.N. Berker, J. Phys. **A14**, L91, (1981)
- [A.3] R.J. Baxter, J. Phys. **C6**, L445, (1973)
- [A.4] A. Hintermann, H. Kunz, F.Y. Wu, J. Stat. Phys. **19**, 623, (1978)
- [A.5] T. Kihara, Y. Midzuno, J. Shizume, J. Phys. Soc. Jap. **9**, 681, (1954)
- [A.6] R. Kotecky, S.B. Shlosman, Comm. Math. Phys. **83**, 493, (1982)
- [A.7] R. Lipowsky, Z. Physik **45**, 229, (1982)
- [A.8] R. Lipowsky, *Das halb-unendliche Potts-Modell*, Dissertation, München, (1982) und Referenzen darin
- [A.9] L. Mittag, M.J. Stephen, J. Math. Phys. **12**, 441, (1971)
- [A.10] L. Mittag, M.J. Stephen, J. Phys. **A7**, L109, (1974)
- [A.11] B. Nienhuis, E.K. Riedel, M. Schick, Phys. Rev. **B23**, 6055, (1981)
- [A.12] R.B. Potts, Proc. Camb. Phil. Soc. **48**, 106, (1952)
- [A.13] G. Toulouse, Nuovo Cim. **B23**, 234, (1974)
S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **36**, 69, (1976)
D.S. Gaunt et. al., J. Phys. **A9**, 1104 & 1899, (1976)
D.S. Gaunt et. al., J. Phys. **A11**, 1369, (1978)
- [A.14] Y.K. Wang, F.Y. Wu, J. Phys. **A9**, 593, (1976)
- [A.15] F.Y. Wu, J. Stat. Phys. **18**, 115, (1978)
- [A.16] F.Y. Wu, Rev. Mod. Phys. **54**, 235, (1982)

[B] Perkolation: Graphentheorie

- [B.1] A. Coniglio, J.W. Essam, J. Phys. **A11**, 1917, (1977)
- [B.2] A.G. Dunn, J.W. Essam, J.M. Loveluck, J. Phys. **C8**, 743, (1975)
- [B.3] J.W. Essam, K.M. Gwilym, M.J. Loveluck, J. Phys. **C9**, 365, (1976)
- [B.4] P.W. Kasteleyn, C.M. Fortuin, J. Phys. Soc. Jap. Suppl. **26**, 11, (1969)
P.W. Kasteleyn, C.M. Fortuin, Physica **57**, 536, (1972)

- [B.5] H. Kunz, F.Y. Wu, J. Phys. **C11**, L1, (1978)
- [B.6] A.C.N. de Magalhães, J.W. Essam, F.Y. Wu, J. Phys. **A23**, 2651, (1990)
- [B.7] K.K. Murata, J. Phys. **A12**, 81, (1979)
- [B.8] B. Nienhuis, E.K. Riedel, M. Schick, J. Phys. **A13**, L189, (1980)
H.W.J. Blöte, M.P. Nightingale, B. Derrida, J. Phys. **A14**, L45, (1981)
- [B.9] M.J. Stephen, Phys. Rev. **B15**, 5674, (1977)
- [B.10] F.Y. Wu, *Studies in Foundations and Combinatorics Advances in Mathematics Supplementary Studies: Graph Theory in Statistical Physics*, ed. G.C. Rota, Academic Press, London, **1**, 151, (1978)
- [B.11] F.Y. Wu, J. Phys. **A14**, L39, (1980)

[C] Perkolation: Mean-Field

- [C.1] R. Blossey, M. Schick, Phys. Rev. **A44**, 1134, (1991)
- [C.2] A.J. Bray, M.A. Moore, J. Phys. **A10**, 1927, (1977)
- [C.3] A. Coniglio, H.E. Stanley, W. Klein, Phys. Rev. Lett. **42**, 518, (1979)
- [C.4] K. De'Bell, J.W. Essam, J. Phys. **A14**, 1993, (1981)
- [C.5] J.W. Evans, J. Phys. **A20**, 6487, (1987)
- [C.6] M.R. Giri, M.J. Stephen, G.S. Grest, Phys. Rev. **B16**, 4971, (1977)
- [C.7] A.B. Harris, T.C. Lubensky, Phys. Rev. **B24**, 2656, (1981)
- [C.8] W. Koreta, Z. Pytel, Phys. Stat. Sol. **B154**, K1, (1989)
- [C.9] F. di Liberto, G. Monroy, C. Palmieri, J. Phys. **A16**, 405, (1983)
- [C.10] T.C. Lubensky, M.H. Rubin, Phys. Rev. **B12**, 3885, (1975)
- [C.11] A. Theumann, Phys. Rev. **B19**, 6295, (1979)

[D] Perkolation: Renormierungsgruppe

- [D.1] E. Brézin, S. Leibler, Phys. Rev. **B27**, 594, (1983)
- [D.2] T.W. Burkhardt, I. Guim, J. Phys. **A16**, L721, (1983)
- [D.3] T.W. Burkhardt, I. Guim, H.J. Hilhorst, J.M.J. van Leeuwen, Phys. Rev. **B30**, 1486, (1984)
- [D.4] A. Coniglio, M. Daoud, J. Phys. **A12**, L259, (1979)
- [D.5] A. Coniglio, T.C. Lubensky, J. Phys. **A13**, 1783, (1980)
- [D.6] A. Coniglio, W. Klein, J. Phys. **A13**, 2775, (1980)
- [D.7] A. Coniglio, F. di Liberto, G. Monroy, J. Phys. **A14**, 3017, (1981)
- [D.8] C. Dasgupta, Phys. Rev. **B14**, 1221, (1976)
- [D.9] K. De'Bell, J. Phys. **C12**, L605, (1979)
- [D.10] K. De'Bell, J. Phys. **C13**, 3809, (1980)
- [D.11] M.E. Fisher, P.G. de Gennes, C. R. Acad. Sci. Paris **287**, 207, (1978)

- [D.12] A.B. Harris, T.C. Lubensky, W.K. Holcomb, C. Dasgupta, Phys. Rev. Lett. **35**, 327, (1975)
- [D.13] T.C. Lubensky, M.H. Rubin, Phys. Rev. **B11**, 4533, (1975)
- [D.14] P.J. Reynolds, W. Klein, H.E. Stanley, J. Phys. **C10**, L167, (1977)
- [D.15] H.E. Stanley, P.J. Reynolds, S. Redner, F. Family, Topics in Current Physics: *Real-Space Renormalisation*, ed. T.W. Burkhardt and J.M.J. van Leeuwen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 169, (1982)

[E] Perkolaton: Allgemein und Simulation

- [E.1] J. Adler, Y. Meir, A. Aharony, A.B. Harris, Phys. Rev. **B41**, 9183, (1990)
- [E.2] K. Binder, D. Stauffer, *Topics in Current Physics: Application of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*, ed. K. Binder, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 241, (1984)
- [E.3] A. Bunde, S. Havlin, *Fractals and Disordered Systems*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1991)
- [E.4] J.P. Clerc, J.P. Carton, J. Roussenq, D. Stauffer, J. Phys. Lett. (Paris) **42**, L249, (1981)
- [E.5] J.W. Essam, Rep. Prog. Phys. **43**, 833, (1980)
- [E.6] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, New York, (1971)
P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3083, 3091, 3096, (1941)
W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys. **11**, 45, (1943)
W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys. **12**, 125, (1944)
- [E.7] P.G. de Gennes, *Scaling Properties in Polymer Physics*, Cornell University, New York, (1979)
- [E.8] P. Grassberger, J. Phys. **A18**, L215, (1985)
P. Grassberger, J. Phys. **A19**, 1681, (1986)
P. Grassberger, Math. Biosci. **62**, 157, (1986)
- [E.9] P. Grassberger, J. Phys. **A25**, 5867, (1992)
- [E.10] S.W. Haan, R. Zwanzig, J. Phys. **A10**, 1547, (1977)
T. Vicsek, J. Kertesz, J. Phys. **A14**, L31, (1981)
E.T. Gawlinsky, H.E. Stanley, J. Phys. **A14**, L291, (1981)
- [E.11] S. Havlin, R. Nossal, B. Trus, G.H. Weiss, J. Phys. **A17**, L957, (1984)
- [E.12] D.W. Heermann, D. Stauffer, Z. Phys. **B44**, 339, (1981)
- [E.13] H.J. Herrmann, H.E. Stanley, Phys. Rev. Lett. **53**, 1121, (1984)
D.C. Hong, H.E. Stanley, J. Phys. **A16**, L475, (1984)
- [E.14] J. Hoshen, R. Kopelman, Phys. Rev. **B14**, 3428, (1976)
- [E.15] C.K. Hu, Phys. Rev. **B29**, 5103, (1984)
- [E.16] H. Kesten, *Percolation Theory for Mathematicians*, Birkhauser, Boston, (1982)

- [E.17] P.L. Leath, Phys. Rev. **B14**, 5046, (1976)
- [E.18] A. Margolina, Z. Djordjevic, H.E. Stanley, D. Stauffer, Phys. Rev. **B28**, 1652, (1983)
A. Margolina, H. Nakanishi, D. Stauffer, H.E. Stanley, J. Phys. **A17**, 1683, (1984)
- [E.19] R.A. Monetti, E.V. Ablano, Phys. Rev. **B49**, 199, (1993)
- [E.20] H. Nakanishi, H.E. Stanley, Phys. Rev. **B22**, 2466, (1980)
- [E.21] B. Nienhuis, J. Phys. **A15**, 199, (1982)
- [E.22] M.P.M. den Nijs, J. Phys. **A12**, 1857, (1979)
- [E.23] D.C. Rapaport, J. Phys. **A18**, L175, (1985)
- [E.24] S. Redner, J. Stat. Phys. **29**, 309, (1982)
- [E.25] S. Redner, Phys. Rev. **B25**, 3242, (1982)
- [E.26] P.J. Reynolds, H.E. Stanley, W. Klein, Phys. Rev. **B21**, 1223, (1980)
- [E.27] D. Stauffer, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **72**, 1354, (1976)
- [E.28] D. Stauffer, J. Phys. Lett. (Paris) **42**, L99, (1981)
- [E.29] D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam, *Advances in Polymer Science: Gelation and Critical Phenomena*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 103, (1982)
- [E.30] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London, (1985)
D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London, 2nd ed., (1991)
- [E.31] D. Stauffer, H.F. Eicke, Physica **A182**, 29, (1992)
- [E.32] P.N. Strensky, R.M. Bradley, J.M. Debierre, Phys. Rev. Lett. **66**, 1330, (1991)
- [E.33] M.F. Sykes, D.S. Gaunt, M. Glen, H. Ruskin, J. Phys. **A9**, 87, 1705, 1899, (1976) J. Phys. **A11**, 1369, (1978) J. Phys. **A14**, 287, (1981)
- [E.34] F.Y. Wu, Rev. Mod. Phys. **54**, 235, (1982)
- [E.35] M. Yanuka, R. Engelman, J. Phys. **A23**, L339, (1990)
- [E.36] R.M. Ziff, P.T. Cummings, G. Stell, J. Phys. **A17**, 3009, (1984)
R.M. Ziff, J. Stat. Phys. **28**, 838, (1982)
- [E.37] R.M. Ziff, Phys. Rev. Lett. **56**, 545, (1986)
- [E.38] R.M. Ziff, B. Sapoval, J. Phys. **A19**, 1169, (1987)
- [E.39] R.M. Ziff, Phys. Rev. Lett. **69**, 2670, (1992)

[F] Benetzungsübergänge

- [F.1] D.B. Abraham, Phys. Rev. Lett. **44**, 1165, (1980)
- [F.2] D.B. Abraham, E.R. Smith, Phys. Rev. **B26**, 1480, (1982)
- [F.3] D.B. Abraham, D.A. Huse, Phys. Rev. **B38**, 7169, (1988)
- [F.4] K. Binder, D.P. Landau, Phys. Rev. **B37**, 1745, (1988)

- [F.5] K. Binder, *Monte Carlo Simulation of Wetting Transitions*, Proceedings EWSSW, Bulgaria, (1994)
- [F.6] S. Dietrich, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, London, **V12**, 1, (1988)
- [F.7] D.S. Fisher, D.A. Huse, Phys. Rev. **B32**, 247, (1985)
- [F.8] M.E. Fisher, J. Stat. Phys. **34**, 667, (1984)
M.E. Fisher, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **82**, 1569, (1986)
- [F.9] G. Forgacs, R. Lipowsky, Th. M. Nieuwenhuizen, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, London, **V14**, 135, (1991)
- [F.10] R. Lipowsky, M.E. Fisher, Phys. Rev. **B36**, 2126, (1987)
- [F.11] H. Nakanishi, M.E. Fisher, Phys. Rev. Lett. **49**, 1565, (1982)
- [F.12] R. Pandit, M. Schick, M. Wortis, Phys. Rev. **B26**, 5112, (1982)
- [F.13] D.E. Sullivan, M.M. Telo da Gamma, *Fluid Interfacial Phenomena*, ed. C.A. Croxton, John Wiley & Sons Ltd., New York, 45, (1986)

[G] Allgemeine Thermodynamik

- [G.1] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons Ltd., New York, (1987)
- [G.2] S.K. Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena*, Benjamin, (1976)
- [G.3] H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford, (1971)

[H] Mathematik, Numerik, Simulation

- [H.1] M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, (1970)
I.S. Gradshteyn, I.M. Rhyshik, *Tables of Series, Products and Integrals*, (1981)
- [H.2] Algebrasysteme: MATHEMATICA 2.0/2.2, Maple V
- [H.3] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, (1985)
I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Ergänzende Kapitel zum Taschenbuch der Mathematik*, (1986)
und Referenzen darin
- [H.4] R.M. Corless, G.H. Gonnet, D.E.G. Hare, D.J. Jeffrey, *On Lambert's W Function*, Canada, (1993)
- [H.5] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087, (1953)
R.J. Glauber, J. Math. Phys. **4**, 294, (1963)
W. Hengartner, R. Theodorescu, *Einführung in die Monte-Carlo-Methode*, (1978)
K. Binder, D. Stauffer, *Topics in Current Physics: Application of the Monte*

- Carlo Method in Statistical Physics*, ed. K. Binder, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1, (1984)
- [H.6] B.W. Kernighan, D.M. Ritchie, *Programmieren in C*, (1983)
C.J. Batory, BYTE, 419, (1988)
- [H.7] J. Stoer, *Einführung in die numerische Mathematik I/II*, (1983)
W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes in C* (1988)

[I] Gelation: Experiment

- [I.1] M. Adam et. al., Pure Appl. Chem. **53**, 1489, (1981)
- [I.2] J. Bastide, R. Duplessix, C. Picot, Macromolecules **17**, 83, (1984)
- [I.3] Bergmann, Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, W. de Gruyter, (1980)
- [I.4] R.J. Birgenau, R.A. Cowley, G. Shirane, H.J. Guggenheim, Phys. Rev. Lett. **37**, 940, (1976)
- [I.5] S.R. Broadbent, J.M. Hammersley, Proc. Camb. Phil. Soc. **53**, 629, (1957)
K.W. Cattermole, Bull. Inst. Math. Appl. **11**, 94, (1975)
- [I.6] W. Burchard et. al., Macromolecules **6**, 642, (1973)
- [I.7] J. Dumas, J.C. Bacri, J. Phys. (Paris) **41**, L279, (1980)
- [I.8] P.G. de Gennes, La Recherche **72**, 919, (1976)
- [I.9] P.G. de Gennes, Macromolecules **14**, 1637, (1981)
- [I.10] C.H.L. Goodman, NATURE **257**, 370, (1975)
- [I.11] M. Gordon et. al., Macromol. Chem. **176**, 2413, (1975)
- [I.12] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Solid Forces*, Academic Press, Orlando, (1985)
- [I.13] J.F. Joanny, POLYMER **21**, 71, (1980)
- [I.14] S. Katayama, Y. Hirokawa, T. Tanaka, Macromolecules **17**, 2641, (1984)
- [I.15] S. Katayama, A. Ohata, Macromolecules **18**, 2781, (1985)
Y. Hirokawa, T. Tanaka, E. Sato, Macromolecules **18**, 2782, (1985)
- [I.16] M.W. Kim, D.G. Pfeiffer, P. Pincus, J. Phys. Lett. (Paris) **45**, L953, (1984)
- [I.17] P.M. Lam, Phys. Rev. **B38**, 2813, (1988)
- [I.18] B.J. Last, D.J. Thouless, Phys. Rev. Lett. **27**, 1719, (1971)
T. Viscek, J. Kertesz, J. Phys. **A14**, L31, (1981)
J. Kertesz, J. Phys. (Paris) **42**, L393, (1981)
W.T. Elam, A.R. Kernstein, J.J. Rehr, Phys. Rev. Lett. **53**, 1515, (1984)
- [I.19] S. Levine, P. Reed, G. Shutts, G. Neale, Powder Technol. **17**, 163, (1977)
- [I.20] G. Mackay, N. Jan, J. Phys. **A17**, L757, (1984)
A.L. Ritzenberg, R.I. Cohen, Phys. Rev. **B30**, 4036, (1984)
M. Barma, J. Phys. **A18**, L277, (1985)
W. von Niessen, A. Blumen, Canadian Journal of Forest Research **18**, 805, (1988)

- [I.21] J.V. Maher, W.I. Goldburg, Phys. Rev. Lett. **53**, 60, (1984)
- [I.22] J.M. di Meglio, C. Taupin, Macromolecules **22**, 2388, (1989)
- [I.23] S. Roach, *Theory of Clumping* Methuen, London, (1968)
- [I.24] G. Rossi, K.A. Mazich Phys. Rev. **A44**, R4793, (1991)
- [I.25] H. Tanaka, T. Sigehuzi, Phys. Rev. **E49**, R39, (1994)
- [I.26] T. Tanaka, Phys. Rev. **A17**, 763, (1978)
T. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **40**, 820, (1978)
- [I.27] T. Tanaka, G. Swislow, I. Ohmine, Phys. Rev. Lett. **42**, 1556, (1979)
- [I.28] T. Tanaka, D. Fillmore, S.T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah, Phys. Rev. Lett. **45**, 1636, (1980)
- [I.29] T. Tanaka et. al., NATURE **325**, 796, (1987)
- [I.30] R.S. Whitney, W. Burchard, Macromol. Chem. **181**, 869, (1980)
- [I.31] D. Sievers, J. Phys. Lett. (Paris) **41**, L535, (1980)

[J] Diversa

- [J.1] M. Abel, *Domänenwände im dreidimensionalen Isingmodell: Monte-Carlo-Methoden und Modellrechnungen*, Diplomarbeit, Saarbrücken, (1991)
M. Abel, R. Siems, Ferroelectrics, **126**, 275, (1992)
M. Abel, R. Siems, Ferroelectrics, **126**, 281, (1992)
- [J.2] M.N. Barber, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, London, **V8**, 146, (1983)
- [J.3] R.J. Baxter, *Exactly solved Models in Statistical Mechanics*, Academic Press, New York, (1982)
- [J.4] K. Binder, Physica **62**, 508, (1972)
- [J.5] K. Binder, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, London, **V8**, 1, (1983)
- [J.6] E. Brézin, J.C. Le Guillon, J. Zinn-Justin, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, London, **V6**, 127, (1976)
- [J.7] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. **28**, 258, (1958)
- [J.8] H.W. Diehl, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, London, **V10**, 76, (1986)
- [J.9] A.E. Ferdinand, M.E. Fisher, Phys. Rev. **185**, 832, (1969)
- [J.10] A.M. Ferrenberg, D.P. Landau, K. Binder, *Statistical and Systematic Errors in Monte Carlo Sampling* Preprint (1990)
- [J.11] M.E. Fisher, Physics **3**, 255, (1967)
- [J.12] M.E. Fisher, M.N. Barber, Phys. Rev. Lett. **28**, 1516, (1972)
- [J.13] P.G. de Gennes, P. Lafore, J.P. Millot, J. Phys. Chem. Solids **11**, 105, (1959)
- [J.14] A.E. Gonzalez, S. Muto, J. Chem. Phys. **73**, 4668, (1980)

- [J.15] E. Ising, Z. Phys. **31**, 253, (1928)
- [J.16] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons Ltd., New York, (1975)
- [J.17] C. Kalle, V. Winkelmann, J. Statist. Phys. **28**, 639, (1982)
- [J.18] R. Lipowsky, H. Wagner, Z. Phys. **B42**, 355, (1981)
- [J.19] B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, (1982)
- [J.20] B.M. McCoy, T.T. Wu, *The two-dimensional Ising Model*, Harvard University Press, (1973)
- [J.21] L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 117, (1944)
- [J.22] K.G. Wilson und weitere Autoren in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. C. Domb and M.S. Green, Academic Press, London, **V6**, 1 ff, (1976)
- [J.23] R. Zorn, H.J. Herrmann, C. Rebbi, Comp. Phys. Comm. **23**, 337, (1981)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Reinhard Lipowsky danke ich für die Überlassung des Themas und die wertvollen Anregungen und Diskussionen während der Anfertigung der Arbeit.

Den Mitarbeitern des Institutes Theorie II des Forschungszentrums Jülich, insbesondere Herrn Frank Jülicher und Herrn Wolfgang Schnitzler, schulde ich Dank für zahlreiche nützliche Gespräche.

Meiner Frau Dr. Christine Abel danke ich für die Ermutigungen und Ratschläge während schwieriger Phasen der Arbeit, ihre Geduld und Unterstützung in der Zeit meiner beruflichen Tätigkeit im letzten Jahr der Arbeit sowie für das abschließende Korrekturlesen.

Besonderen Dank schulde ich meinem Bruder Thomas Abel für das Korrekturlesen der Arbeit und dessen tatkräftige Unterstützung am Forschungszentrum Jülich während meiner beruflichen Tätigkeit in Frankfurt.

Meinen Eltern danke ich, daß sie mir das Studium der Physik ermöglichten und so zur freien Entfaltung meiner Persönlichkeit wesentlich beitrugen.

Dem Land Nordrhein-Westfalen danke ich für die Bereitstellung eines Forschungstipendiums.

Jül-3193

Februar 1996

ISSN 0944-2952