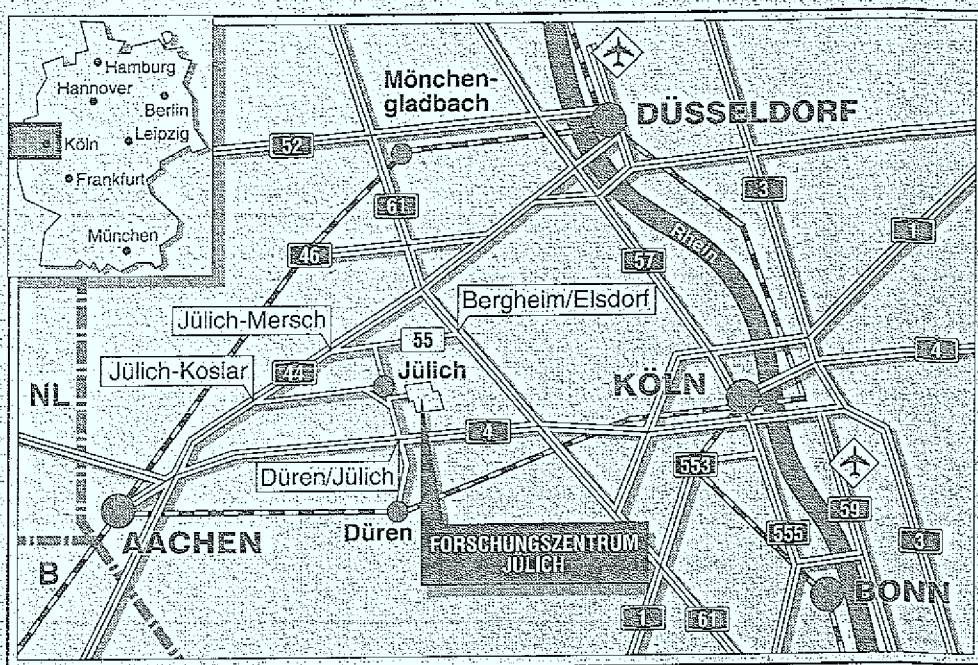


Institut für Festkörperforschung

Benetzungs- und Adhäsions- übergänge 1. Ordnung

Annette Ammann



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2981

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jüli-2981

D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Benetzungs- und Adhäsions- übergänge 1. Ordnung

Annette Ammann

Handwritten text, possibly a signature or a name, written in a cursive script.

Handwritten text, possibly a date or a short phrase, written in a cursive script.

Handwritten text, possibly a list or a series of notes, written in a cursive script.

Summary

Both interfaces and membranes show unbinding transitions, at which a fluctuating surface unbinds from a wall. At the wetting transition of an interface the energy of the interface fluctuations is governed by the surface tension, whereas the bending rigidity gives the essential contribution at the adhesion transition of a membrane. In this work first-order unbinding transitions are considered, i. e. transitions showing a discontinuous detachment of the surface.

In the mean-field approximation the semi-infinite Ising model in three dimensions is expected to show second order wetting transitions for a certain range of parameters. But a comparison of Monte-Carlo data for the Ising model and predictions for a effective interface model (derived from the Ising model) show discrepancies for the scaling properties at the phase transition. To solve the contradiction, some additional terms have been introduced in the effective model recently. Of special relevance is a surface tension, which depends on the location of the interface and which is expected to generate first-order transitions. In this thesis, the nature of this wetting transition is studied by Monte-Carlo simulations and finite-size scaling, which clearly indicates a discontinuous transition.

Results of functional renormalization group calculations suggest that for a membrane in a short-range potential no first-order adhesion transition should occur. But on the other hand, a simple Landau-Peierls argument predicts such discontinuous transitions. To study the possibility of first order transitions, Monte-Carlo simulations of a membrane in a double-well potential are considered. As a result, one finds a phase diagram which is similar to the corresponding phase diagram of an interface in a double-well potential: a line of first-order transitions ending at a critical point. In addition, this critical point of the membrane model belongs to the same universality class as the critical point of the 2-dimensional Ising model. Finally, for a short-ranged adhesion potential the decay times of a metastable bound state were observed by Monte-Carlo simulations indicating a discontinuous transition.

Zusammenfassung

Sowohl bei Grenzflächen als auch bei Membranen lassen sich Entbindungsübergänge beobachten, die durch das Ablösen einer fluktuierenden Fläche von einer Wand beschrieben werden können. Dabei unterscheidet sich der Benetzungsübergang einer Grenzfläche von dem Adhäsionsübergang einer Membran in der Weise, daß die Energie der Grenzflächenfluktuationen durch eine Oberflächenspannung bestimmt wird, wohingegen bei einer Membran die Biegesteifigkeit den wesentlichen Energiebeitrag liefert. In dieser Arbeit werden Entbindungsübergänge 1. Ordnung betrachtet, d. h. Übergänge, bei denen die Ablösung der Fläche unstetig erfolgt.

Im Rahmen der Molekularfeld-Näherung werden für das 3-dimensionale Ising-Modell im halbumendlichen Raum bei einer geeigneten Wahl der Parameter Benetzungsübergänge 2. Ordnung vorhergesagt. Ein Vergleich der Ergebnisse von Monte-Carlo-Simulationen des Ising-Modells und Vorhersagen eines effektiven Grenzflächenmodells, das vom Ising-Modell abgeleitet wurde, zeigen jedoch eine bisher nicht verstandene Diskrepanz für das Skalenverhalten am Phasenübergang. Um diesen Widerspruch zu klären, wurden in einer neueren Arbeit weitere relevante Terme in dem effektiven Grenzflächenmodell berücksichtigt. Von besonderer Bedeutung ist eine abstandsabhängige Oberflächenspannung, die zu einem Phasenübergang 1. Ordnung führen soll. In der vorliegenden Arbeit wird an Hand einer Monte-Carlo-Simulation die Unstetigkeit des Phasenübergangs nachgewiesen.

Für eine Membran in einem kurzreichweitigen Potential wurde auf Grund einer Vorhersage einer funktionalen Renormierungsgruppe bisher angenommen, daß keine Adhäsionsübergänge 1. Ordnung existieren. Ein einfaches Landau-Peierls-Argument sagt jedoch unstetige Phasenübergänge voraus. Um nachzuprüfen, ob Phasenübergänge 1. Ordnung auftreten, wird in dieser Arbeit zuerst eine Monte-Carlo-Simulation für eine Membran in einem Doppelmulden-Potential durchgeführt. Es ergibt sich ein ähnliches Phasendiagramm wie für eine Grenzflächen in einem Doppelmulden-Potential: eine Linie von Phasenübergängen 1. Ordnung, die in einem kritischen Punkt endet. Wie die Simulationen zeigen, stimmen die Exponenten am Phasenübergang 2. Ordnung mit den Exponenten des Ising-Fixpunktes in zwei Dimensionen überein. Anschließend werden für kurzreichweitige Adhäsionspotentiale die Zerfallszeiten des metastabilen gebundenen Zustands mittels Monte-Carlo-Simulation gemessen. Die Ergebnisse weisen auf einen Phasenübergang 1. Ordnung hin.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	5
1.1	Phasenübergänge von Grenzflächen und Membranen	5
1.1.1	Grenzflächen	5
1.1.2	Membranen	9
1.2	Modelle für Benetzungs- und Adhäsionsübergänge	12
1.2.1	Modelle	12
1.2.2	Grundlegende Eigenschaften	16
1.2.3	Phasenübergänge 1. Ordnung	19
1.3	Überblick	22
2	Eigenschaften von Phasenübergängen 1. Ordnung	24
2.1	Überblick	24
2.2	Definition von Phasenübergängen 1. und 2. Ordnung	25
2.3	Finite-Size-Scaling für Phasenübergänge 1. Ordnung	28
2.3.1	Finite-Size-Scaling verschiedener Größen	29
2.3.2	Ableitung des Finite-Size-Scaling	35
2.4	Monte-Carlo-Simulation einer Grenzfläche im Doppelmulden- Potential	43

2.4.1	Modell	43
2.4.2	Ergebnisse der Simulationen	44
3	Benetzungsübergang 1. Ordnung in $d = (2 + 1)$ Dimensionen	50
3.1	Einleitung	50
3.2	Bisherige Ergebnisse zum Benetzungsübergang	54
3.2.1	Renormierungsgruppen-Ergebnisse und ihre Diskrepanz zu den Simulationen	54
3.2.2	Abstandsabhängige Oberflächenspannung	58
3.3	Benetzungsübergang mit abstandsabhängiger Oberflächenspannung	61
3.3.1	Sattelpunktsnäherung	61
3.3.2	Monte-Carlo-Simulation	64
4	Membran im Doppelmulden-Potential	74
4.1	Einleitung	74
4.2	Stabilität der geordneten Phase	76
4.3	Phasenübergang 2. Ordnung	78
4.3.1	Renormierung und Skalenfunktionen	78
4.3.2	Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation	81
5	Adhäsionsübergang 1. Ordnung einer Membran	87
5.1	Einleitung	87
5.2	Vorhersagen für die Zerfallszeit	88
5.2.1	Becker-Döring-Theorie	89
5.3	Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation	92

6 Zusammenfassung der Ergebnisse	98
A Spektrum der Oberflächenanregungen einer Benetzungsschicht	101
A.1 Einleitung	101
A.2 Bisherige Ergebnisse	103
A.3 Oberflächenmoden an einer Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche	106
A.3.1 Modell	106
A.3.2 Spektrum der Grenzflächenmoden	108
A.3.3 Vergleich mit bisherigen Ergebnissen	113
A.4 Weitere Aspekte	115
B ϵ -Entwicklung	117

1. $\frac{1}{2} \log \frac{1}{2}$ (1 point)

2. $\frac{1}{2} \log \frac{1}{2}$ (1 point)

3. $\frac{1}{2} \log \frac{1}{2}$ (1 point)

4. $\frac{1}{2} \log \frac{1}{2}$ (1 point)

5. $\frac{1}{2} \log \frac{1}{2}$ (1 point)

6. $\frac{1}{2} \log \frac{1}{2}$ (1 point)

Kapitel 1

Einführung

In dieser Arbeit werden Benetzungsübergänge von Grenzflächen und Adhäsionsübergänge von Membranen untersucht. Um einen Einblick zu gewinnen, welche physikalischen Vorgänge sich hinter diesen Phasenübergängen verbergen, werden im folgenden einige Beispiele angeführt, um anschließend die zugehörigen Modelle und ihre Eigenschaften vorzustellen. Da in dieser Arbeit ein besonderes Interesse an Phasenübergängen 1. Ordnung besteht, wird in den folgenden Abschnitten hierzu immer wieder Bezug genommen. Eine ausführliche Diskussion von Phasenübergängen 1. Ordnung kann im nächsten Kapitel nachgelesen werden.

1.1 Phasenübergänge von Grenzflächen und Membranen

1.1.1 Grenzflächen

Grenzflächen treten überall dort auf, wo zwei physikalisch unterschiedliche Phasen aufeinander treffen, zum Beispiel zwei nicht mischbare Flüssigkeiten wie Wasser und Öl. Unter den vielen Phänomenen, die man an Grenzflächen beobachten kann, sind in dieser Arbeit speziell Benetzungsübergänge von Interesse.

Zum Verständnis, was sich hinter dem Begriff Benetzungsübergang verbirgt, wird ein Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche betrachtet

(Abb. 1.1). Hierbei ist das feste Substrat nicht im chemischen Gleichgewicht mit der Flüssigkeit und dem Gas. Für die Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche ist die Energie pro Oberfläche, die Grenzflächenspannung, durch Σ_{lg} gegeben, für die Festkörper-Gas-Grenzfläche durch Σ_{sg} und die Festkörper-Flüssigkeits-Grenzfläche durch Σ_{sl} . Bekannt ist, daß sich in Abhängigkeit von der Art der Flüssigkeit für den Tropfen unterschiedliche Kontaktwinkel θ ergeben (Abb. 1.1).

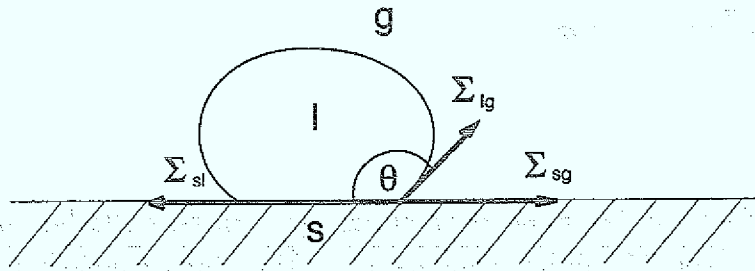


Abbildung 1.1: Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche

Dieser Kontaktwinkel θ läßt sich über die Young-Gleichung berechnen, die aus der Forderung des Kräftegleichgewichts am Berührungspunkt der 3 Phasen folgt:

$$\cos(\theta) = \frac{\Sigma_{sg} - \Sigma_{sl}}{\Sigma_{lg}}. \quad (1.1)$$

Bei einer Änderung der Temperatur, des Drucks oder anderer thermodynamischer Größen verändern sich die Grenzflächenspannungen, und somit kann sich auch der Kontaktwinkel θ ändern. Insbesondere für den Fall, daß man sich entlang der Flüssigkeits-Gas-Koexistenzlinie dem kritischen Punkt nähert, kann θ gegen Null gehen und es gilt die Gleichung $\Sigma_{sg} = \Sigma_{lg} + \Sigma_{sl}$. Dieser Übergang von einem Tropfen zu einer Flüssigkeitsschicht wurde von Cahn zum ersten Mal vorhergesagt [20]. Ein einzelner Tropfen stellt eine kanonische Gesamtheit dar, da sich die Anzahl der Moleküle innerhalb der Beobachtungszeit nicht ändert. Untersucht man den gleichen Übergang für eine großkanonische Gesamtheit, in der die Teilchenzahl nicht begrenzt ist und die im folgenden immer betrachtet wird, dann beobachtet man dort, daß eine Flüssigkeitsschicht molekularer Dicke auf eine unendlich dicke Flüssigkeitsschicht anwächst. Dies entspricht einem Phasenübergang, dem sogenannten Benetzungsübergang, für den nicht nur

die Dicke der Schicht sondern auch die Fluktuationen einzelner Grenzflächen-segmente um die mittlere Schichtdicke divergiert. Es sei hier bemerkt, daß im Experiment die Flüssigkeitsschicht niemals unendlich dick wird, da sie durch die Gravitation begrenzt ist.

Man spricht jedoch nicht nur von Benetzung, wenn eine Flüssigkeit einen Festkörper bedeckt, sondern ganz allgemein dann, wenn sich zwischen der Grenzfläche zweier Phasen α und β eine Schicht einer anderen Phase γ einschleibt. So kann es zur Benetzung an einer Festkörperoberfläche entlang der Koexistenzlinie fest-flüssig oder entlang der Sublimationskurve kommen. Ein weiteres Beispiel für einen Benetzungsübergang liegt beim Oberflächenschmelzen von Kristallen vor. Hierbei schiebt sich zwischen den geordneten Zustand des Festkörpers und das Gas eine ungeordnete Oberflächenschicht ein, die immer weiter in den Kristall eindringt und zum Schmelzen des ganzen Kristalls führt. Als letztes Beispiel seien noch binäre Flüssigkeiten angeführt, bei denen experimentell Schichtfolgen wie in Abbildung 1.2 beobachtet werden können. Die Phase α hat dabei eine höhere Dichte als die Phase β , so daß man eigentlich

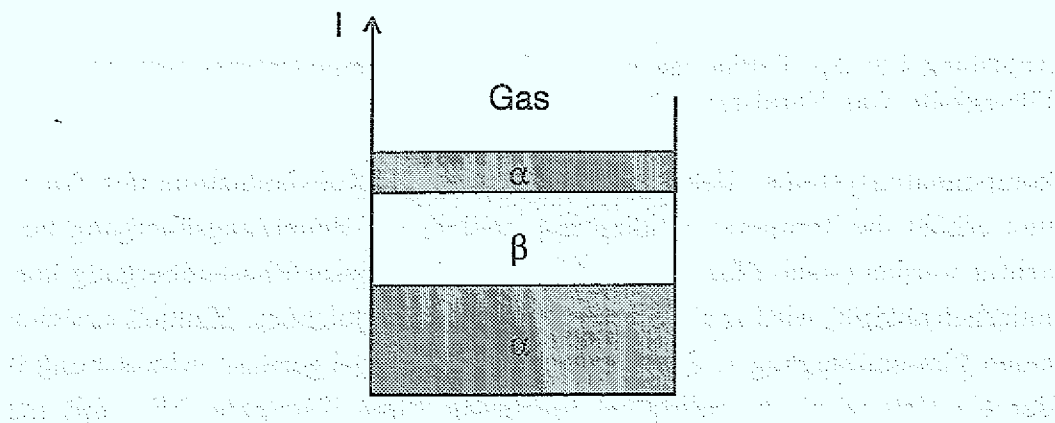


Abbildung 1.2: Schichtfolge bei Benetzung für eine binäre Mischung. Man würde eine Schichtfolge α - β -Gas erwarten würde. Da jedoch die Grenzflächenenergie zwischen der α -Phase und dem Gas geringer ist als zwischen der β -Phase und dem Gas, hat sich zwischen die β -Schicht und das Gas eine α -Schicht eingeschoben. Daß die Dicke der α -Schicht in diesem Fall endlich bleibt, liegt an der Gravitation.

Bei Benetzungsübergängen lassen sich Phasenübergänge 2. Ordnung, bei denen die Schichtdicke kontinuierlich anwächst, von Phasenübergängen 1. Ord-

nung unterscheiden, für die eine endliche Schicht unstetig in den vollständig benetzten Zustand mit unendlicher Schichtdicke übergeht. Für ein Einkomponentensystem in der Nähe der Flüssigkeits-Gas-Koexistenzlinie, das in Kontakt mit einer Wand ist, sind in Abbildung 1.3 die möglichen Phasenübergänge in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Abweichung $\Delta\mu = (\mu_l - \mu_c)$ des chemischen Potentials μ_l der Flüssigkeit von dem chemischen Potential μ_c entlang der Koexistenzlinie dargestellt. Dabei ist T_c der kritische Punkt des Ein-

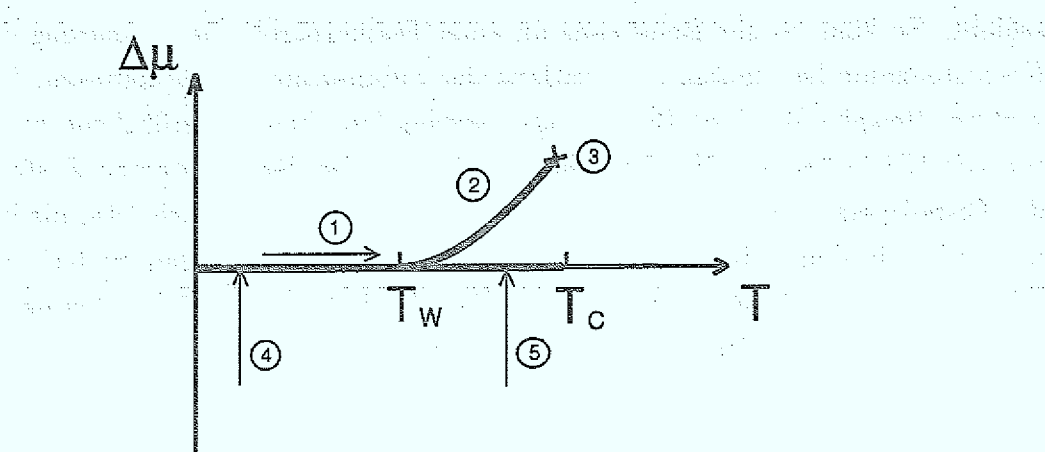


Abbildung 1.3: $\Delta\mu$ - T -Phasendiagramm für ein Einkomponentensystem entlang der Flüssigkeits-Gas-Koexistenzlinie

komponentensystems. Befindet man sich auf der Koexistenzlinie mit $\Delta\mu = 0$ und erhöht die Temperatur, dann kann bei T_w ein Benetzungsübergang beobachtet werden (siehe Pfad (1) in Abb. 1.3). Falls dieser Phasenübergang kontinuierlich abläuft, wird er als kritische Benetzung bezeichnet. Handelt es sich um einen Phasenübergang 1. Ordnung, dann existiert bei geringer Abweichung von der Koexistenzlinie weiterhin ein unstetiger Phasenübergang (dies gilt nicht für Benetzung in 2-dimensionalen Systemen). Dies führt zu einer Linie von Phasenübergängen, die sogenannte prewetting-Linie (siehe Phasengrenze (2) in Abb. 1.3), die an einem kritischen Punkt (3) endet. Bei der Annäherung an die Koexistenzlinie für $T < T_w$ wird sich nur eine Benetzungsschicht endlicher Dicke ausbilden (4). Man bezeichnet dies als unvollständige Benetzung. Für $T > T_w$ wird jedoch wieder die Dicke der Benetzungsschicht divergieren und ein Phasenübergang stattfinden, der unter dem Begriff vollständige Benetzung bekannt ist (5).

Ein Beispiel für einen Benetzungsübergang 1. Ordnung kann an Seifenfil-

men beobachtet werden. Dort lassen sich zwei Zustände mit unterschiedlicher Schichtdicke unterscheiden. Für die etwas dickere Schicht ist der Seifenfilm auf Grund der Interferenz des Lichtes an den beiden Grenzflächen des Films farbig, wohingegen der dünne Film dem Auge als schwarz erscheint [23].

Detaillierte Beschreibungen und weiterführende Literaturangaben zu Benetzungsübergängen können in den Übersichtsartikeln [60, 32, 24, 81] nachgelesen werden.

1.1.2 Membranen

Membranen treten in Organismen zur Abgrenzung und Lokalisierung einzelner Funktionsbereiche auf. Betrachtet man z. B. eine tierische oder pflanzliche Zelle (Abb. 1.4), dann sieht man, daß Membranen zur Zellbegrenzung, zur Abgrenzung des Zellkerns, des Golgiapparats, des Endoplasmatischen Retikulums usw. eingesetzt werden [2].

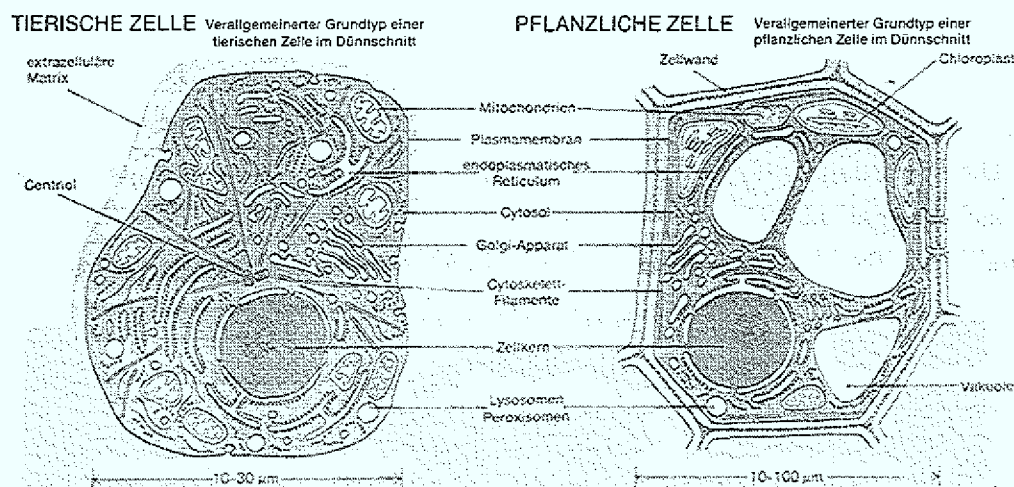


Abbildung 1.4: Modelle einer tierischen und pflanzlichen Zelle aus [2]

Zellmembranen sind im allgemeinen aus Lipiden aufgebaut, die sich in einer Doppelschicht anordnen, da es für die hydrophoben Fettsäurereste der Lipidmoleküle ungünstig ist, mit der wässrigen Lösung der Umgebung in Berührung zu kommen (Abb. 1.5). In Organismen sind diese Membranen für Stoffwechselfunktionen mit Proteinen durchsetzt, Zuckermoleküle sind angelagert und

zur Stabilisierung werden Molekül-Netzwerke verwendet [2]. Um in physikalischen Experimenten gut definierte und reproduzierbare Systeme untersuchen zu können, beschränkt man sich zunächst auf Lipid-Doppelschichten ohne Proteine, Zuckermoleküle und Netzwerke.

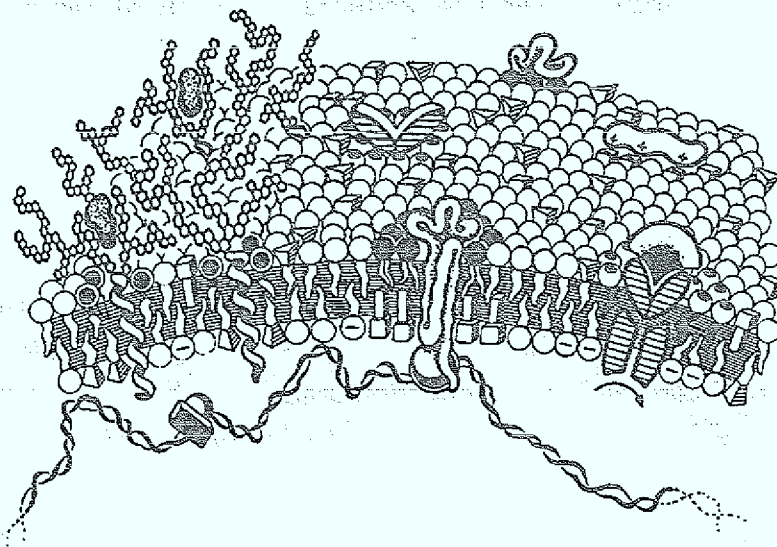


Abbildung 1.5: Querschnitt durch eine Zellmembran [79]

Diese werden im folgenden als Membranen bezeichnet. Experimentell lassen sich Stapel von Membranen (Abb. 1.7) und geschlossene Formen unterschiedlicher Topologie, sogenannte Vesikel (Abb. 1.6), herstellen [48, 82].



Abbildung 1.6: Vesikel unterschiedlicher Topologie aus [48]

Für Membranen beobachtet man Phasenübergänge, die den Benetzungsübergängen von Grenzflächen sehr ähnlich sind. Divergiert die Dicke einer flüssigen Benetzungsschicht, die eine Wand bedeckt und in Kontakt mit dem

Gas steht, dann entfernt sich hierbei die Grenzfläche Flüssigkeit–Gas immer weiter von der Wand und die einzelnen Grenzflächenpunkte fluktuieren immer stärker um die mittlere Lage der Grenzfläche. Das gleiche Verhalten läßt sich für Membranen beobachten, die sich etwa bei Änderung der Temperatur von der Wand ablösen: Der Abstand zwischen Membran und Wand wird immer größer, und die Fluktuationen der Membran drängen sie von der Wand ab. Diese Phasenübergänge, bei denen sich eine Membran von einer Wand trennt oder sich zwei oder mehr Membranen voneinander abstoßen, werden als Adhäsionsübergänge bezeichnet und wurden in der Arbeit [59] zum ersten Mal vorhergesagt.

In Abbildung 1.7 ist für einen Stapel von Membranen ein solcher Übergang zu sehen [40]. Bei $T = 22.8^{\circ}\text{C}$ ist der Stapel entbunden (Abb. 1.7 (a)). Nach Erniedrigung der Temperatur auf $T = 22.1^{\circ}\text{C}$ haften die Membranstücke aneinander (Abb. 1.7 (b)). Das Wasser, das sich bisher zwischen den Membranen befunden hat, sammelt sich in der gut sichtbaren Ausbeulung (Abb. 1.7 (2)) an, da es auf der Zeitskala des Experiments nicht in den Außenraum diffundieren kann. Die Theorie der Adhäsionsübergänge von Membranstapeln wurde in [74, 42] untersucht.

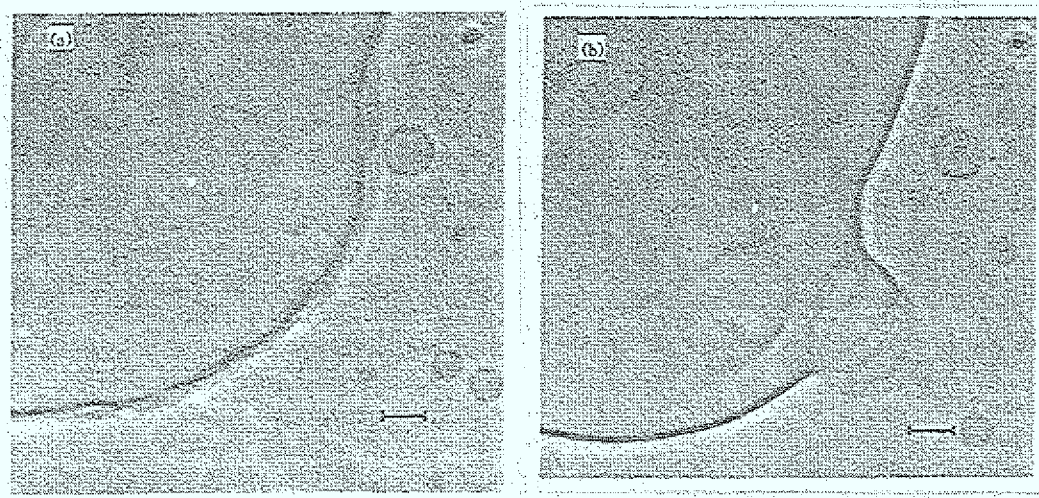


Abbildung 1.7: Adhäsionsübergang für einen Stapel von Membranen [40]

Weitere Entbindungsübergänge von Membranen ergeben sich für Vesikel, die an einer Oberfläche haften und sich bei Änderung thermodynamischer Parameter ablösen (Abb. 1.8).

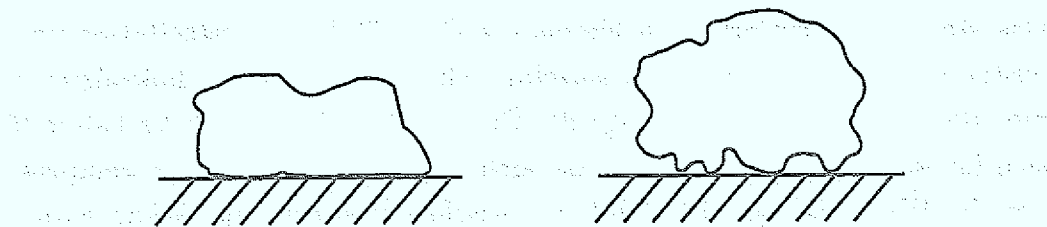


Abbildung 1.8: Adhäsionsübergang für ein Vesikel

Auch bei Adhäsionsübergängen können stetige und unstetige Phasenübergänge, also Phasenübergänge 1. Ordnung und 2. Ordnung unterschieden werden. Eine weitergehende Übersicht über das Verhalten von Membranen ist in [66, 67] zu finden.

1.2 Modelle für Benetzungs- und Adhäsionsübergänge

Nachdem im letzten Abschnitt Beispiele für Phasenübergänge von Grenzflächen und Membranen betrachtet wurden, sollen nun die Modelle zur Beschreibung dieser Systeme behandelt werden. Dazu werden im folgenden die Konfigurationsenergien für Benetzungsübergänge von Grenzflächen und für Adhäsionsübergänge von Membranen mit den dabei verwendeten Näherungen vorgestellt. Anschließend folgt eine Darstellung der grundlegenden Eigenschaften dieser Modelle, die insbesondere eine Diskussion von Phasenübergängen 1. Ordnung einschließt.

1.2.1 Modelle

Eine Benetzungsschicht kann für isotrope Substanzen wie in Abbildung 1.9 durch ein Feld $l(x, y)$ parametrisiert werden, da die intrinsische Dicke der Grenzfläche durch die Korrelationslänge der Volumenphasen festgelegt wird, die hier mikroskopische Längenskalen sind. Dabei ist $l(x, y)$ der Abstand zwischen den beiden Grenzflächen, die an die Benetzungsschicht angrenzen. Für eine Konfiguration läßt sich die Energie dieser Benetzungsschicht als Summe der Oberflächenenergie an der Grenzfläche und eines effektiven Potentials $V(l)$

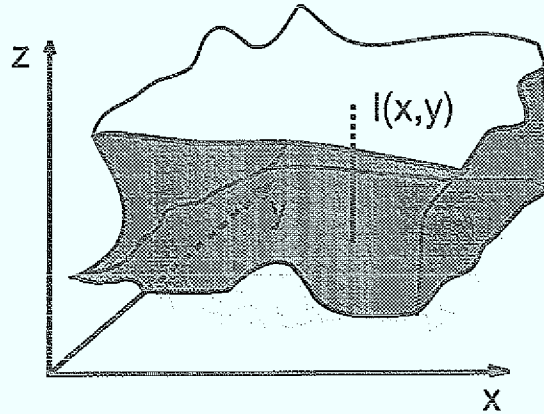


Abbildung 1.9: Geometrie der Benetzungsschicht

schreiben [56, 61]:

$$\mathcal{H}(l) = \int d^2r \left[\frac{\Sigma}{2} (\nabla l)^2 + V(l) \right]. \quad (1.2)$$

Σ ist hierbei die Oberflächenspannung und der Term $\int d^2r 1/2 (\nabla l)^2$ in (1.2) folgt aus dem Integral $\int dA$ über die Grenzfläche mit der Näherung, daß Überhänge und Blasen selten sind und daß die Bedingung $(\nabla l)^2 \ll 1$ gilt. Für viele Benetzungsübergänge bei isotropen Substanzen kann die Energie der Grenzfläche durch eine Oberflächenspannung Σ beschrieben werden, die nur von thermodynamischen Parametern jedoch nicht von der Konfiguration abhängt. Wie in Kapitel 3 dieser Arbeit beschrieben wird, ist es sinnvoll, auch kompliziertere Modelle zu betrachten, bei denen Σ eine Funktion des Feldes l ist.

Um das effektive Potential $V(l)$ zu erhalten, werden die Wechselwirkungsenergien zwischen den Molekülen aufsummiert und es ergeben sich in Abhängigkeit von den Wechselwirkungen auf molekularer Skala verschiedene Potentiale $V(l)$. Da für die Grenzfläche nur positive Schichtdicken l auftreten können, gilt für die Potentiale die Bedingung $V(l) = \infty$ für $l < 0$. Der Zustand mit endlicher Schichtdicke ist zumeist durch ein Minimum des Potentials für kleine l gekennzeichnet. Ein typisches Potential ist in Abbildung 1.10 wiedergegeben. Nähere Details zur Herleitung der Potentiale können in [60, 44, 24] nachgelesen werden.

Für eine Membran, die an eine ebene Oberfläche gebunden ist, oder zwei Membranen, die miteinander wechselwirken, setzt sich die Energie aus zwei Beiträgen zusammen: Einem Beitrag, der sich daraus ergibt, daß die

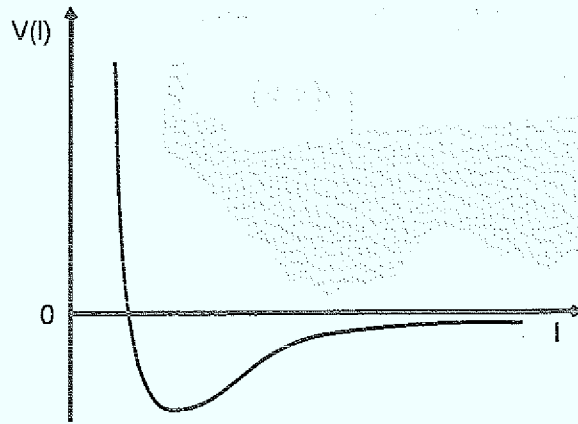


Abbildung 1.10: Potential für einen Benetzungsübergang

Krümmung einer Membranoberfläche Energie kostet, und einem Beitrag, der aus der Wechselwirkung der Membran mit der Wand oder einer anderen Membran herrührt. Solange die Lipidmoleküle sich frei in der Membranfläche bewegen, treten in der Konfigurationsenergie keine Terme auf, die die Energiekosten bei Scherung berücksichtigen müßten. Ist die Geometrie für eine Membran vor einer Wand in der (u, v) -Ebene wie in Abbildung 1.11 definiert, dann kann die Konfigurationsenergie der Membran geschrieben werden als [59, 39]:

$$\mathcal{H}(\vec{r}) = \int dx dy \sqrt{\det(g)} \left[\frac{\kappa}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^2 + V(\vec{r}(x, y)) \right]. \quad (1.3)$$

Dabei wird die Membran durch die inneren Koordinaten (x, y) parametrisiert. Diese Koordinaten sind in der Weise definiert, daß für eine Membran, die unverzerrt und flach in der (u, v) -Ebene liegt, die inneren x, y -Koordinaten mit den äußeren u, v -Koordinaten übereinstimmen. Der Ort eines einzelnen Membranpunkts ist durch $\vec{r} = (u(x, y), v(x, y), l(x, y))$ gegeben. Somit stellt die Membran eine mathematische Fläche dar, die durch Größen aus der Differentialgeometrie charakterisiert werden kann. In der Konfigurationsenergie (1.3) treten die beiden Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 der Fläche bzw. die mittlere Krümmung $(1/R_1 + 1/R_2)$ und die Determinante $\det(g)$ des metrischen Tensors der Fläche auf.

Besteht für einen Adhäsionsübergang eine Wechselwirkung zwischen der Wand und der Membran, die nicht von den Koordinaten u und v abhängt, dann wird sich die Membran parallel zur Wand ausrichten. In diesem Fall vernachlässigt man die Auslenkungen u und v parallel zur Ebene und nimmt an,

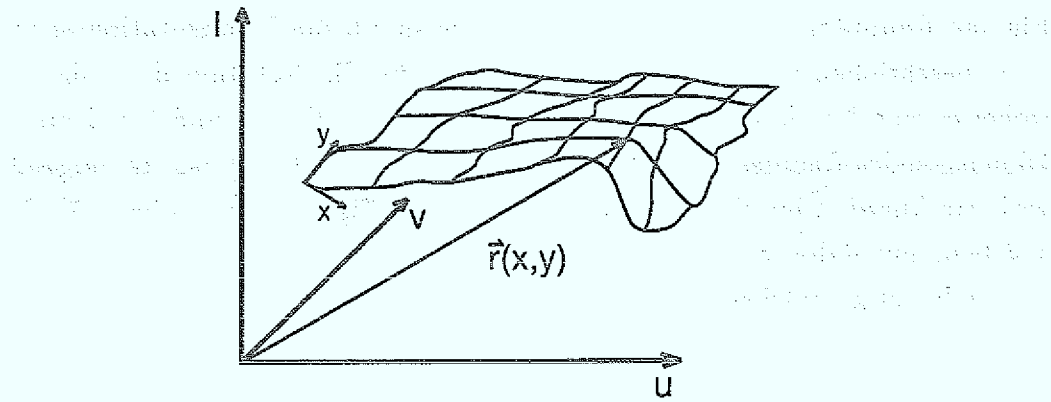


Abbildung 1.11: Geometrie der Membran

daß $(\partial_i l)^2$ klein gegenüber $(\partial_i^2 l)^2$ ist. Die Energie einer Membrankonfiguration kann in dieser Näherung geschrieben werden als [59]:

$$\mathcal{H}(l) = \int d^2 r \left[\frac{\kappa}{2} (\Delta l)^2 + V(l) \right]. \quad (1.4)$$

Die Potentiale $V(l)$ sind dabei von ähnlicher Gestalt wie bei der Grenzfläche (Abb. 1.10).

Sowohl bei der Grenzfläche als auch bei der Membran werden bei der Herleitung der obigen Modelle Überhänge und molekulare Details vernachlässigt. Diese Näherungen lassen sich für Benetzungs- und Adhäsionsübergänge, die auch als Entbindungsübergänge bezeichnet werden, rechtfertigen, falls bei diesen Phasenübergängen die ungebundene Fläche stark fluktuiert. Beim Entbindungsübergang stoßen dann die Fluktuationen senkrecht zur Wand die Fläche ab und für große Abstände werden Oberflächenmoden mit kleinem Wellenvektor immer wichtiger. Da die Fluktuationen im ungebundenen Zustand mit einer hohen Entropie verbunden sind, werden die Phasenübergänge dadurch verursacht, daß der Entropiegewinn des ungebundenen Zustands größer wird als der Energieverlust durch das Verlassen des attraktiven Potentials.

Auf dem Hintergrund dieser Betrachtung ist es verständlich, daß nach der durchgeführten Näherung die Konfigurationsenergien der Benetzungs- (1.2) und der Adhäsionsübergänge (1.4) sehr ähnlich sind und zu der Klasse von Modellen gehören, die durch folgende Konfigurationsenergie definiert sind [62, 63, 64, 65]:

$$\mathcal{H}(l) = \int d^{d-1} r \left[\frac{K}{2} (\nabla^n l)^2 + V(l) \right]. \quad (1.5)$$

Für die Raumdimension dieser Systeme, die durch die Konfigurationsenergie (1.5) beschrieben werden, verwendet man häufig die Notation $d = (d_{\parallel} + 1)$, wobei es sich bei $d_{\parallel}$ um die Dimension parallel zur Fläche und bei d um die Dimension des Raumes handelt, in den die Fläche eingebettet ist. Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die elementaren Eigenschaften dieser Modelle gegeben, um dabei einige Begriffe zu definieren, die in dieser Arbeit immer wieder benötigt werden.

1.2.2 Grundlegende Eigenschaften

Betrachtet man (1.5) zuerst einmal ohne Potential, dann können die Fluktuationen der Fläche durch einen Exponenten charakterisiert werden. Er wird über die Korrelationsfunktion $\Delta C(r) = 1/2 \langle (l(r) - l(0))^2 \rangle$ definiert, die sich für große $r = |\vec{r}|$ wie $\Delta C(r) \sim r^{2\zeta}$ mit $\zeta = (2n + 1 - d)/2$ verhält, solange die Relation $\zeta > 0$ gilt. ζ wird als Rauigkeitsexponent bezeichnet und bestimmt das Skalenverhalten der Rauigkeit der Fläche, denn für ein Flächenstück der Lineardimension $L_{\parallel}$ gilt, daß die Auslenkung senkrecht zur Fläche im Mittel $L_{\perp} = \sqrt{\Delta C(L_{\parallel})} \sim L_{\parallel}^{\zeta}$ ist (Abb. 1.12). Da der Rauigkeitsexponent für eine

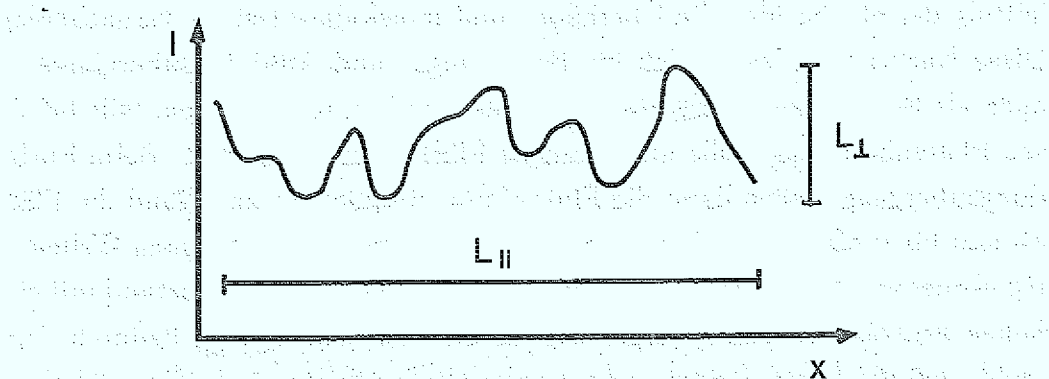


Abbildung 1.12: Rauigkeit einer Fläche

Grenzfläche $\zeta = 0$, für eine Grenzlinie $\zeta = 1/2$ und für eine Membran $\zeta = 1$ ist, werden bei einer Membran die einzelnen Flächensegmente auf großen Skalen viel stärker um die Mittellage fluktuieren als bei einer Grenzfläche.

Für Adhäsions- und Benetzungsübergänge hat es sich als sinnvoll erwiesen folgende drei Längenskalen zu betrachten: den mittleren Abstand $\bar{l} = \langle l(\vec{r}) \rangle$,

die mittlere Fluktuationsamplitude $\xi_{\perp} = \sqrt{\langle (l(\vec{r}) - \bar{l})^2 \rangle}$, die unabhängig vom Ort ist, und die Korrelationslänge $\xi_{\parallel}$ der Oberflächenfluktuationen, die definiert ist über $\langle (l(\vec{r}) - \bar{l})(l(\vec{0}) - \bar{l}) \rangle \sim \exp(-|\vec{r}|/\xi_{\parallel})$, wobei $\langle \rangle$ der statischen Mittelung entspricht. Falls es sich bei dem Entbindungsübergang um einen Phasenübergang 2. Ordnung handelt wird $\xi_{\parallel}$ als Korrelationslänge der Fläche divergieren. Unabhängig von der Ordnung des Übergangs streben jedoch $\xi_{\perp}$ und $\bar{l}$ gegen unendlich. Einzelheiten über diese Phasenübergänge können für Membranen in [64, 65] und für Grenzflächen in [32, 60, 61, 58, 64, 65] nachgelesen werden.

Die bisherige Klassifikation dieser Phasenübergänge wurde in $d = (1 + 1)$ mit Transfermatrix-Rechnungen durchgeführt. Um für beliebige Dimensionen Aussagen machen zu können, wurde eine funktionale Renormierungsgruppe entwickelt [32, 61], die eine Renormierung des Potentials, jedoch nicht des Feldes beinhaltet. Mit Hilfe dieser funktionalen Renormierungsgruppe ist es möglich die Fixpunktpotentiale dieser Modelle zu bestimmen und die jeweils zum Fixpunkt gehörigen Divergenzen zu untersuchen. Die möglichen Fixpunkte der funktionalen Renormierungsgruppe hängen nur noch von einem Parameter $\tau = (d - 1)/\zeta$ und dem Potential ab. Dies hat zur Folge, daß Systeme mit gleichem τ im Rahmen dieser funktionalen Renormierungsgruppe die gleichen Fixpunkte aufweisen. Ein Beispiel hierzu ist eine Membran in $d = (2 + 1)$ und eine Grenzlinie in $d = (1 + 1)$ Dimensionen, für die beide $\tau = 2$ ist. Es soll hier erwähnt werden, daß für schwache Wechselwirkungspotentiale $V(l)$ eine Näherung der funktionalen Renormierungsgruppe existiert, die sogenannte lineare funktionale Renormierungsgruppe. Diese erhält man aus der vollständigen Renormierungsgruppe, indem man das renormierte Potential nach dem ursprünglichen Potential $V(l)$ entwickelt und nur den linearen Term berücksichtigt [32].

Wie bei der Herleitung der Modelle angedeutet, spielt die Entropie, die sich durch die möglichen Konfigurationen einer fluktuierenden Grenzfläche oder Membran ergibt, für Benetzungs- und Adhäsionsübergänge eine wichtige Rolle. Deshalb hat es sich als nützlich erwiesen ein Potential V_{fl} einzuführen, daß diesen Entropiebeitrag heuristisch berücksichtigt. Im folgenden wird V_{fl} für ein System in $d = (d_{\parallel} + 1)$ Dimensionen hergeleitet, das die Lineardimension L besitzt und sich in einem gebundenen Zustand mit der Korrelationslänge $\xi_{\parallel} < L$ befindet [66].

V_{fl} entspricht dabei dem Entropieverlust des gebundenen Zustands relativ zum ungebundenen Zustand, der sich dadurch ergibt, daß im gebundenen Zustand Oberflächenmoden mit einem Wellenvektor $|q| < \pi/\xi_{||}$ unterdrückt werden. Da die Entropie proportional zu der Anzahl der möglichen Moden ist, müssen zur Bestimmung von V_{fl} die Anzahl N_u der Moden des ungebundenen Zustands und N_g des gebundenen Zustands bestimmt werden. Ist die molekulare Länge des Systems durch a gegeben, folgt für den ungebundenen Zustand:

$$N_u = \frac{(\pi/a)^{d_{||}}}{(\pi/L)^{d_{||}}} = \left(\frac{L}{a}\right)^{d_{||}}, \quad (1.6)$$

wie auch mit Hilfe von Abbildung 1.13 für $d_{||} = 1$ gesehen werden kann. Im gebundenen Zustand ist

$$N_g = \frac{(\pi/a)^{d_{||}}}{(\pi/L)^{d_{||}}} - \frac{(\pi/\xi_{||})^{d_{||}}}{(\pi/L)^{d_{||}}} = \left(\frac{L}{a}\right)^{d_{||}} - \left(\frac{L}{\xi_{||}}\right)^{d_{||}} \quad (1.7)$$

(Abb. 1.13). Somit ist die Anzahl der unterdrückten Moden $N_u - N_g = (L/\xi_{||})^{d_{||}}$. Für das Fluktuationspotential V_{fl} , das den Entropieverlust pro Fläche beschreibt, erhält man schließlich

$$V_{fl} \sim \frac{k_B T (N_u - N_g)}{L^2} \sim \frac{k_B T}{\xi_{||}^{d_{||}}} = \frac{k_B T}{\xi_{||}^{d-1}} \quad (1.8)$$

Für einen Benetzungs- oder Adhäsionsübergang folgt mit der Relation $\xi_{\perp} \sim (T/K)^{1/2} \xi_{||}^{\zeta}$ und der Annahme $\xi_{\perp} \sim \bar{l}$ das Potential

$$V_{fl} = c_{fl} T \left(\frac{T}{K}\right)^{\frac{\tau}{2}} \bar{l}^{-\tau} \quad \text{mit} \quad \tau = (d-1)/\zeta, \quad (1.9)$$

wobei K im Fall einer Grenzfläche der Grenzflächenspannung Σ und im Fall einer Membran der Biegesteifigkeit κ entspricht. Dabei ist c_{fl} eine dimensionslose Konstante [62].



Abbildung 1.13: Mögliche Wellenvektoren q für Oberflächenanregungen einer Grenzlinie mit der Lineardimension L und einer molekularen Länge a ; Für die gebundene Grenzlinie sind die Wellenvektoren zwischen $-\pi/\xi_{||}$ und $\pi/\xi_{||}$ unterdrückt

Daß das Potential V_{fl} für die Benetzungs- und Adhäsionsübergänge von Bedeutung ist, zeigt sich auch daran, daß V_{fl} von dem Parameter τ abhängt, der in der funktionalen Renormierungsgruppe auftritt. Für $\tau = \infty$ bzw. $\zeta = 0$ fällt das Fluktuationspotential exponentiell mit $\bar{l}$ ab [60]. Dies ergibt sich für Grenzflächen mit $n = 1$ bei $d = 3$ und für Membranen mit $n = 2$ bei $d = 5$ Dimensionen. n ist dabei der Parameter aus der Konfigurationsenergie (1.5).

Mit Hilfe des Fluktuationspotentials kann durch Vergleich von $V_{fl}(\bar{l})$ und dem Wechselwirkungspotential $V(\bar{l})$ der Einfluß der Fluktuationen auf den gerade betrachteten Phasenübergang in erster Näherung abgeschätzt werden. Für Phasenübergänge 2. Ordnung läßt sich z. B. die obere kritische Dimension d_c für ein Potential $V(\bar{l})$ in der Weise angeben, daß bei d_c das Potential $V_{fl}(\bar{l})$ asymptotisch für große $\bar{l}$ mit der gleichen Potenz bzw. exponentiell wie das Potential $V(\bar{l})$ abfällt [57].

1.2.3 Phasenübergänge 1. Ordnung

In diesem Abschnitt werden Potentiale mit Energiebarrieren (Abb. 1.14) betrachtet, die in Molekularfeld-Näherung einen Phasenübergang 1. Ordnung zeigen, deren zugehörige freie Energien jedoch auf Grund der Fluktuationen keinen Phasenübergang 1. Ordnung aufweisen müssen. Für Grenzlinien, Grenzflächen

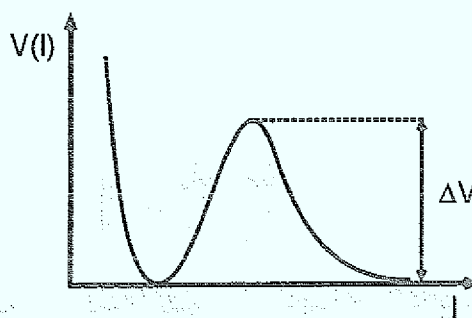


Abbildung 1.14: Potential mit einer Energiebarriere ΔV

und Membranen werden die Wechselwirkungspotentiale $V(l)$ in Hinblick auf die Frage betrachtet, ob Phasenübergänge 1. Ordnung zu beobachten sind oder nicht.

Mit Hilfe des vorher eingeführten Potential V_{fl} lassen sich die Wechselwir-

kungspotentiale $V(\bar{l})$ in zwei Klassen einteilen. Gilt asymptotisch für große $\bar{l}$ die Bedingung $V_{fl} < V$, dann können sicherlich Phasenübergänge 1. Ordnung beobachten werden, da für große $\bar{l}$ immer das Wechselwirkungspotential $V(\bar{l})$ mit der Potentialbarriere dominiert. Im Falle, daß für große $\bar{l}$ asymptotisch $V_{fl} > V$ ist, muß die Existenz möglicher Phasenübergänge 1. Ordnung für die jeweiligen Systeme im Detail untersucht werden.

Für Grenzlinien ergibt sich mit Hilfe von Transfermatrix-Rechnungen das Resultat, daß für alle Potentiale, die schneller als V_{fl} abfallen, d. h. in diesem Fall, daß sie mit einer höheren Potenz als $1/l^2$ gegen Null streben, keine Phasenübergänge 1. Ordnung existieren [90]. Im Vergleich dazu können für Grenzflächen Phasenübergänge 1. Ordnung beobachtet werden, sobald die Potentialbarriere hoch genug ist, da τ unendlich ist und somit V_{fl} exponentiell mit l abfällt. Das unterschiedliche Verhalten von Grenzlinien und Grenzflächen für Potentiale $V(l)$, die schneller als eine Potenz gegen Null streben, kann an Hand eines einfachen Landau-Peierls-Argument für ein Doppelmulden-Potential verständlich gemacht werden.

Betrachtet wird eine Grenzlinie bzw. Grenzfläche in einem der Minima des Doppelmulden-Potentials (Abb. 1.15). Um eine erste Vorhersage über die Exi-

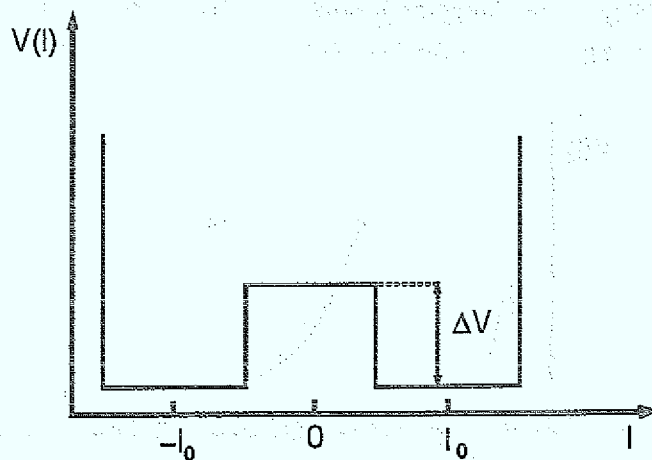


Abbildung 1.15: Doppelmulden-Potential

stenz oder Nichtexistenz eines Phasenübergangs 1. Ordnung machen zu können, wird die freie Energie typischer Anregungen, die die Energiebarriere überschreiten, abgeschätzt. Für eine Grenzlinie sind charakteristische Anregungen Segmente, die sich im anderen Minimum befinden (Abb. 1.16). Die entsprechenden

Anregungen für Grenzflächen sind Inseln (Abb. 1.16).

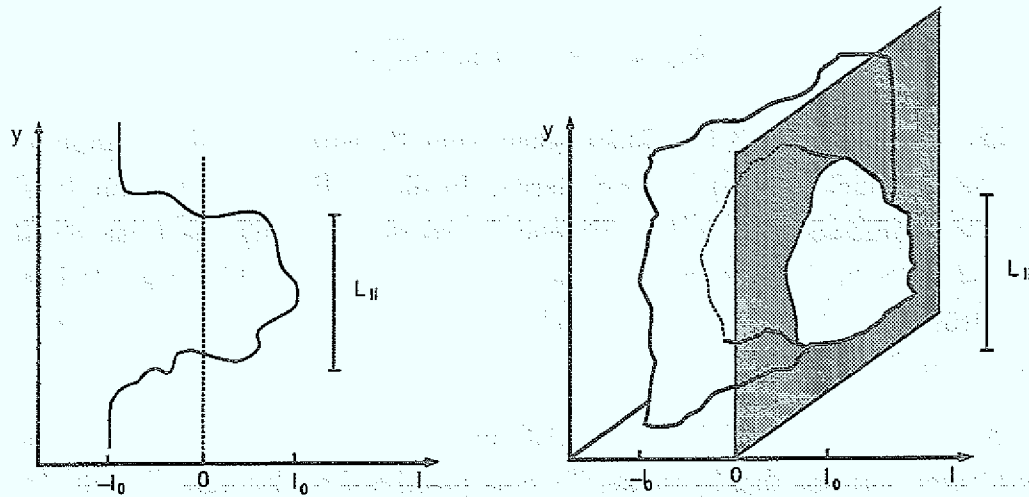


Abbildung 1.16: Grenzliniensegment und Insel bei einer Grenzfläche als typische Anregungen im Doppelmulden-Potential

Die freie Energie eines Segments oder einer Insel setzt sich zusammen aus dem freien Energiebeitrag F_I , der durch Überschreitung der Potentialbarriere entsteht, und dem Entropiebeitrag, der berücksichtigt, wieviele Möglichkeiten es für ein System der Lineardimension L gibt, Inseln einzubauen. Da für eine Grenzlinie in $d = (1 + 1)$ Dimensionen die freie Energie F_I im wesentlichen der Energie entspricht, die bei der Überwindung der Potentialbarriere auftritt, wird sie proportional zur Höhe der Barriere ΔV sein und es ergibt sich folglich für die Grenzlinie als freie Energie eines Segments:

$$F_{GL} \approx c_1 \Delta V - c_2 k_B T \ln(L). \quad (1.10)$$

Im thermodynamischen Limes gilt unabhängig von ΔV für jede Segmentgröße $L_{||}$ die Bedingung $F_{GL} < 0$. Es wird folglich immer für das System günstig sein, Segmente beliebiger Größen einzubauen. Da diese Anregungen keine gebrochene Symmetrie des Systems zulassen, existieren für Grenzlinien keine Phasenübergänge 1. Ordnung.

Betrachtet man hingegen eine Insel für eine Grenzfläche in $d = (2 + 1)$ Dimensionen, dann ist die freie Energie F_I proportional zum Umfang der Insel

(siehe dazu die etwas detailliertere Herleitung von F_I für eine Membran in Kapitel 4.2.). Somit ergibt sich für eine Grenzfläche der Lineardimension L mit einer Insel vom Durchmesser $L_{||}$ die zusätzliche freie Energie:

$$F_{GF} \approx f_I L_{||} - \tilde{c}_2 k_B T \ln(L). \quad (1.11)$$

Es läßt sich zeigen, daß in Abhängigkeit vom Potential und der Temperatur Parameterbereiche mit $f_I > 0$ existieren. In diesen Bereichen gilt für Inseln, deren Durchmesser $L_{||}$ von der Größenordnung der Systemgröße L ist, die Relation $F_{FG} > 0$. Folglich werden im thermodynamischen Limes große Inseln unterdrückt, die Symmetrie bleibt gebrochen und es sollten Phasenübergänge 1. Ordnung beobachtbar sein.

Auf Grund der Gleichungen (1.10) und (1.11) kann in dieser Näherung geschlossen werden, daß Systeme, die eine positive freie Energie F_I aufweisen, in $d = (1 + 1)$ Dimensionen keinen Phasenübergang 1. Ordnung zeigen, da F_I unabhängig von der Segmentgröße ist. Hingegen existieren in $d = (2 + 1)$ Dimensionen auf Grund der Abhängigkeit von F_I von der Inselgröße unstetige Phasenübergänge.

Für Membranen war bisher nicht klar, ob für den Fall, daß die Relation $V_{fl} > V$ asymptotisch für große l gilt, Phasenübergänge 1. Ordnung existieren. Denn einerseits ist für eine Membran der Exponent $\tau = 2$ wie bei einer Grenzlinie und die funktionale Renormierungsgruppe sagt bei gleichem τ die gleiche Fixpunktstruktur vorher. Andererseits läßt sich das Landau-Peierls-Argument für Grenzflächen auch auf Membranen übertragen [36, 69].

1.3 Überblick

Die Arbeit ist in folgender Weise gegliedert. In Kapitel 2 wird der Begriff eines Phasenübergangs 1. Ordnung definiert und das finite-size-scaling für diese Übergänge angegeben, da es in dieser Arbeit sehr oft um die Fragestellung der Existenz oder Nichtexistenz eines Phasenübergangs 1. Ordnung geht.

Wie in Kapitel 3 zu sehen ist, können Fluktuationen nicht nur Phasenübergänge 1. Ordnung verhindern, sondern es ist auch möglich, daß sich durch den Einfluß der Fluktuationen für ein System, dessen Potential keine

Energiebarriere zeigt, ein Phasenübergang 1. Ordnung ergibt. Dies wird in der Näherung der linearen funktionalen Renormierungsgruppe für eine Grenzfläche vorhergesagt, deren Oberflächenspannung mit dem Abstand l von der Wand zunimmt [46, 29, 30]. Ob dieses System unter der Berücksichtigung aller Freiheitsgrade wirklich einen Phasenübergang 1. Ordnung zeigt, wird in Kapitel 3 mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation untersucht.

Wie in Abschnitt 1.2.3 gesagt wurde, ist es auf Grund des Widerspruchs zwischen dem Landau-Peierls-Argument und den Renormierungsgruppen-Vorhersagen nicht klar, ob für Membranen in kurzreichweitigen Potentialen Phasenübergänge 1. Ordnung existieren. Um diese Frage zu klären wurde zuerst eine Membran im Doppelmulden-Potential und anschließend in einem Potential mit einer Energiebarriere, das einen Adhäsionsübergang zeigt, an Hand von Monte-Carlo-Simulationen untersucht. Die Ergebnisse und ihre Diskussion sind in Kapitel 4 und 5 nachzulesen.

Außer den Phasenübergängen 1. Ordnung für Grenzflächen und Membranen wurde in dieser Arbeit auch noch das Spektrum von Oberflächenanregungen einer Flüssigkeitsschicht betrachtet, die einen Festkörper benetzt. Die existierenden Moden an der Flüssigkeits-Flüssigkeits- oder Flüssigkeits-Gas-Grenzflächen werden im Anhang A diskutiert in Abhängigkeit von den drei relevanten Längen des Systems: der Dicke der Benetzungsschicht $\bar{l}$, der Korrelationslänge $\xi_{||}$ der Oberflächenfluktuationen und einer inneren Länge l_i .

Kapitel 2

Eigenschaften von Phasenübergängen 1. Ordnung

2.1 Überblick

In diesem Kapitel werden grundlegende Definitionen und Eigenschaften von Phasenübergängen 1. Ordnung behandelt, die für die folgenden drei Kapitel von Bedeutung sind. Zuerst werden für unendliche Systeme Phasenübergänge 1. Ordnung und Phasenübergänge 2. Ordnung definiert. Um in Kapitel 3 die Simulationsergebnisse endlicher Systeme in Bezug auf einen Phasenübergang 1. Ordnung hin prüfen zu können, wird anschließend ein Überblick über das finite-size-scaling bei Phasenübergängen 1. Ordnung gegeben. Hierbei wird sowohl die Systemgrößenabhängigkeit einzelner meßbarer Größen als auch die Theorie zur Herleitung des finite-size-scaling von Interesse sein.

Um für Grenzflächen geeignete Kriterien zum Nachweis eines Phasenübergangs 1. Ordnung zu finden, werden zum Abschluß Simulationen einer Grenzfläche im Doppelmulden-Potential betrachtet. Je nach Parameterwahl weist dieses Modell Bereiche mit Phasenübergängen 1. Ordnung und Bereiche, in denen keine Phasenübergänge stattfinden, auf. Hier soll noch erwähnt werden, daß in Kapitel 4 eine ähnliche Simulation für eine Membran im Doppelmulden-Potential ausgeführt wird, wobei dort jedoch die Untersuchung des Phasenübergangs 2. Ordnung mit den zugehörigen Exponenten im Vordergrund steht.

2.2 Definition von Phasenübergängen 1. und 2. Ordnung

Der Begriff eines Phasenübergangs 1. oder 2. Ordnung ist für Systeme im thermodynamischen Limes definiert. Im folgenden sollen die betrachteten Systeme durch die freie Energie

$$F(h, T, L) := -k_B T \ln[Z(h, T, L)] \quad (2.1)$$

beschrieben werden, die von einem Feld h , der Temperatur T und der Linear-dimension L des Systems abhängt. Die Zustandsumme $Z(h, T, L)$ ist für das Ordnungsparameterfeld $m(\vec{r})$ definiert über:

$$Z(h, T, L) := \int [dm(\vec{r})] \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \mathcal{H}[m(\vec{r}), h, L] \right), \quad (2.2)$$

wobei $\mathcal{H}(m(\vec{r}), h, L)$ die Konfigurationsenergie ist.

Im folgenden werden die einzelnen Begriffe und Definitionen für Phasenübergänge angegeben, die sich bei einer Änderung des Feldes h ergeben. Analoge Betrachtungen gelten jedoch für entsprechende Größen von Phasenübergängen, die bei Temperaturänderung stattfinden. Bei einem Phasenübergang 1. Ordnung ist am Phasenübergangspunkt h_p die erste Ableitung von F nach dem Feld h unstetig und die zweite Ableitung führt auf eine δ -Funktion (Abb. 2.1). In anderen Worten der mittlere Ordnungsparameter

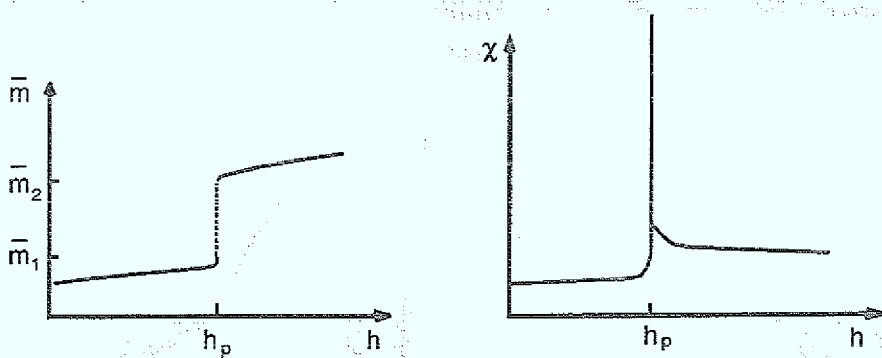


Abbildung 2.1: Mittlerer Ordnungsparameter und Suszeptibilität eines feldgetriebenen Phasenübergangs 1. Ordnung

$\bar{m} = L^{-d} \partial F / \partial h$ ändert sich am Phasenübergangspunkt unstetig und die zu-

gehörige Suszeptibilität $\chi = L^{-d} \partial^2 F / \partial h^2$ zeigt eine Singularität. Beim Phasenübergangspunkt h_p sind beide Werte des Ordnungsparameters, $\bar{m}_1$ und $\bar{m}_2$, möglich. Man spricht dann von der Koexistenz zweier Phasen bei $h = h_p$.

Im Vergleich dazu ist bei einem Phasenübergang 2. Ordnung die erste Ableitung des Potentials nach dem Parameter h stetig. Die zweite Ableitung weist jedoch beim Phasenübergangspunkt eine Singularität auf (Abb. 2.2).

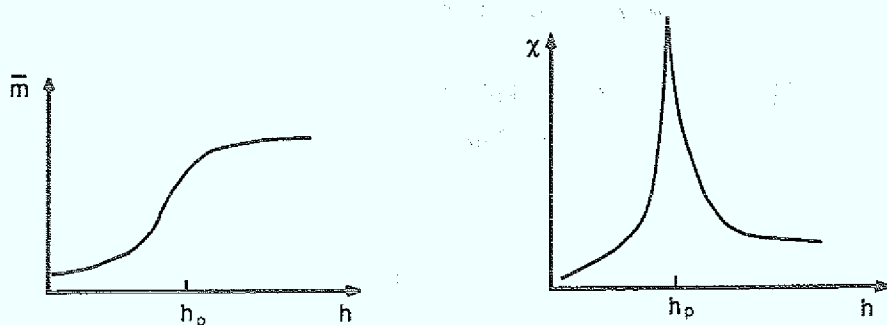


Abbildung 2.2: Mittlerer Ordnungsparameter und Suszeptibilität eines feldgetriebenen Phasenübergangs 2. Ordnung

Bei endlichen Systemen, die endlich viele Freiheitsgrade haben, treten in den Potentialen keine Divergenzen und keine Unstetigkeiten auf, solange die Konfigurationsenergie keine Divergenzen und Unstetigkeiten in den relevanten Parametern zeigt. Somit sind die Definitionen für Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung für endliche Systeme nicht mehr brauchbar. Zum Beispiel zeigt der Ordnungsparameter und die Suszeptibilität in Abhängigkeit von h in beiden Fällen ungefähr einen Verlauf wie in Abbildung 2.3.

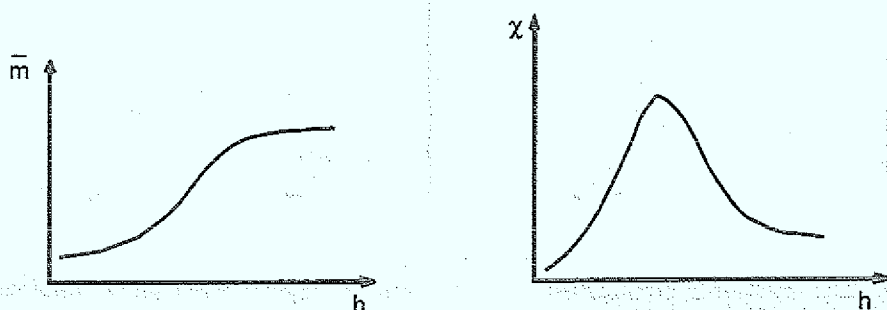


Abbildung 2.3: Mittlerer Ordnungsparameter und Suszeptibilität eines feldgetriebenen Phasenübergangs 1. oder 2. Ordnung bei endlicher Lineardimension L

Eine Unterscheidung eines Phasenübergangs 1. Ordnung von einem Phasenübergang 2. Ordnung ist an Hand der Graphen nicht mehr möglich. Es ist jedoch für endliche Systeme sehr nützlich die freie Energie mit festgehaltenem Ordnungsparameter m zu betrachten, die für eine Feldtheorie mit dem Feld $m(\vec{r})$ folgendermaßen definiert ist:

$$\tilde{F}(m, h, T, L) := -k_B T \ln \left[\int [dm(\vec{r})] \delta\left(\frac{\int d^d r m(\vec{r})}{L^d} - m\right) \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \mathcal{H}(m(\vec{r}), h, L)\right) \right]. \quad (2.3)$$

Für die Größe $\tilde{F}(m, h, T, L)$ ergibt sich nach Integration über den Ordnungsparameter die Zustandssumme $Z(h, T, L)$ des Systems, wie an Hand von (2.5) ersichtlich ist:

$$\int dm \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \tilde{F}(m, h, T, L)\right) = \int [dm(\vec{r})] \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \mathcal{H}(m(\vec{r}), h, T)\right) = Z(h, T, L). \quad (2.4)$$

Außerdem läßt sich die Wahrscheinlichkeit $P(m, h, T, L)$, daß das System den Ordnungsparameter m annimmt, mit Hilfe von $\tilde{F}(m, h, T, L)$ ausdrücken durch

$$P(m, h, T, L) = \frac{\exp\left(-\frac{1}{k_B T} \tilde{F}(m, h, T, L)\right)}{Z(h, T, L)}. \quad (2.5)$$

Falls es sich bei dem Übergang um einen Phasenübergang 1. Ordnung handelt, wird $\tilde{F}(m, h, T, L)$ für sehr große L die Minima der koexistierenden Phasen aufweisen, wie es z. B. in Abbildung 2.4 bei einem Entbindungsübergang 1. Ordnung für unterschiedliche Feldwerte gezeigt wird. Für diesen Fall weist $\tilde{F}(m, h, T, L)$ ein Minimum bei endlichem m für den gebundenen Zustand und ein Minimum im unendlichen für den ungebundenen Zustand auf.

Am Phasenübergangspunkt h_p werden im thermodynamischen Limes diese beiden Minima von gleicher Höhe sein. Bei Abweichung von h_p wird derjenige Zustand, dessen Minimum im thermodynamischen Limes in ein globales Minimum übergeht, als stabiler Zustand bezeichnet. Für den anderen Zustand wird sich ein lokales aber kein globales Minimum für großes L ergeben, und man spricht von einem metastabilen Zustand. Für Phasenübergänge 1. Ordnung in Systemen, bei denen N Phasen koexistieren, weist $\tilde{F}(m, h, T, L)$ in der Nähe des Phasenübergangs für größere L mindestens N Minima auf. Im

Fall eines Entbindungsübergangs 2. Ordnung wird im Vergleich zu einem Phasenübergang 1. Ordnung für große L nur ein Minimum auftreten, dessen Lage am Phasenübergangspunkt gegen unendlich strebt (Abb. 2.4).

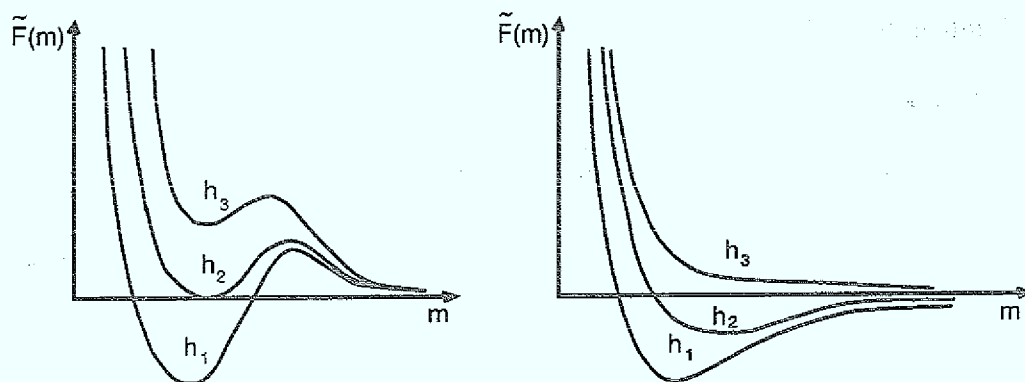


Abbildung 2.4: Freie Energie $\tilde{F}$ bei festgehaltenem Ordnungsparameter für einen Phasenübergang 1. und 2. Ordnung bei endlicher Lineardimension L

2.3 Finite-Size-Scaling für Phasenübergänge

1. Ordnung

Allein die Betrachtung von $\tilde{F}(m, h, T, L)$ für festes L reicht jedoch nicht aus, um die Existenz, die Ordnung und die Lage eines Phasenübergangs zu bestimmen, sondern es muß finite-size-scaling angewandt werden. Darunter versteht man die Betrachtung geeigneter Größen eines Systems in Abhängigkeit von der Lineardimension L . Dieses Verfahren läßt für große L Rückschlüsse auf die Ordnung und Lage eines Phasenübergangs zu. Da bei der Bestimmung des finite-size-scaling von Größen sehr häufig aufwendige Rechnungen nötig sind, wird im folgenden Abschnitt das Skalenverhalten von fünf Größen ohne Herleitung angegeben. Um jedoch einen Eindruck zu vermitteln, wie sich diese Systemgrößen-Abhängigkeiten ergeben, werden anschließend Modelle vorgestellt, die zur Beschreibung von Phasenübergängen 1. Ordnung entwickelt wurden und mit deren Hilfe das finite-size-scaling bestimmt wird. Bei den folgenden Betrachtungen wird das Skalenverhalten immer an Hand eines feldgetriebenen Phasenübergangs dargestellt. Die Ergebnisse können jedoch auf temperaturgetriebene Phasenübergänge übertragen werden und es ergibt sich für einander

entsprechende Größen dasselbe finite-size-scaling.

2.3.1 Finite-Size-Scaling verschiedener Größen

In diesem Abschnitt soll das finite-size-scaling von fünf unterschiedlichen Größen für einen nicht notwendigerweise symmetrischen Phasenübergang 1. Ordnung vorgestellt werden, d. h. es muß nicht unbedingt die Bedingung

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[\frac{\partial^\nu F}{\partial h^\nu} \Big|_{h_p + \epsilon} \right] = (-1)^\nu \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[\frac{\partial^\nu F}{\partial h^\nu} \Big|_{h_p - \epsilon} \right] \quad (2.6)$$

für die Ableitung der freien Energie F nach dem Feld h am Phasenübergang h_p erfüllt sein. Außerdem werden Systeme betrachtet, für die am Phasenübergangspunkt zwei Phasen nebeneinander koexistieren und deren Geometrie durch einen d -dimensionalen Kubus mit periodischen Randbedingungen gegeben ist. Es sei hier bemerkt, daß die Geometrie und die Randbedingungen des Systems das finite-size-scaling wesentlich beeinflussen [4, 78, 21]. In Hinblick auf die nachfolgenden Simulationen wird ein feldgetriebener Phasenübergang betrachtet, bei dem das finite-size-scaling des mittleren Ordnungsparameters, der Suszeptibilität, der vierten Kumulante des Ordnungsparameterfeldes, der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einer Phase und der Höhe der Energiebarriere zwischen den beiden Phasen untersucht wird. Hierbei ist von Interesse, welche Größen zur Bestimmung der Lage und welche zur Bestimmung der Ordnung des Phasenübergangs geeignet sind. Da im folgenden Phasenübergänge bei konstanter Temperatur betrachtet werden, wird bei den Funktionen die Variable T vernachlässigt. Somit wird das System durch die freie Energie $F(h, L)$ beschrieben. Bei $h = h_p$ soll der Phasenübergang 1. Ordnung stattfinden.

Mittlerer Ordnungsparameter:

Der mittlere Ordnungsparameter ist definiert als $\bar{m}(h, L) = L^{-d} \partial F / \partial h$ und entspricht dem statistischen Mittelwert des über den Raum gemittelten Ordnungsparameterfelds $m(\vec{r})$:

$$\bar{m}(h, L) = \left\langle \frac{1}{L^d} \int d^d r m(\vec{r}) \right\rangle = \langle m \rangle. \quad (2.7)$$

Für unterschiedliche L werden sich typischerweise Kurven wie in Abbildung 2.5 ergeben. Für den Schnittpunkt $h_1(L)$, der über die Relation $\bar{m}(h_1(L), L) =$

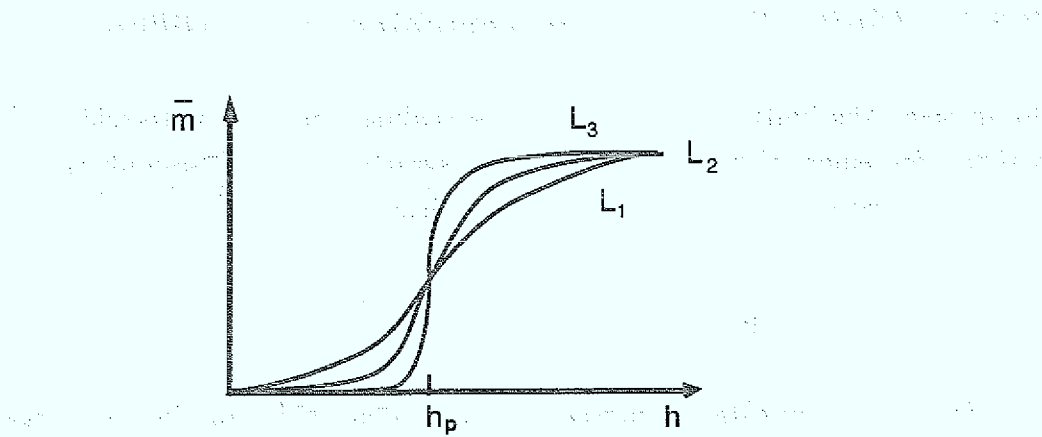


Abbildung 2.5: Mittlerer Ordnungsparameter $\bar{m}$ für einen feldgetriebenen Phasenübergang 1. Ordnung für verschiedene Systemgrößen ($L_1 < L_2 < L_3$)

$\bar{m}(h_1(L), 2L)$ definiert ist, gilt $|h_1(L) - h_p| = O(\exp(-L/\tilde{L}))$ [13, 15], wobei $\tilde{L}$ von der Größenordnung der Korrelationslänge ist. Die nur exponentielle Abweichung $h_1(L)$ von h_p kann bei Simulationen zur Abschätzung des Phasenübergangspunkts verwendet werden, da sich die Kurven zumeist schon für mittlere Systemgrößen im Rahmen der Ablese- und Meßgenauigkeit in einem Punkt schneiden.

Suszeptibilität:

Bei der Suszeptibilität

$$\chi(h, L) = \frac{1}{L^d} \frac{\partial^2 F}{\partial h^2} = \frac{\partial \bar{m}}{\partial h} = \frac{L^d}{k_B T} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2) \quad (2.8)$$

wird sich die Höhe χ_{max} , die Breite der Kurve $\Delta\chi_{max}$ und die Lage des Maximums $h_2(L)$ mit der Systemgröße L verändern. Für die drei Größen, die in Abbildung 2.6 definiert sind, wird folgende Abhängigkeit von der Systemgröße vorhergesagt [13, 53]:

$$\begin{aligned} \chi_{max} &\sim L^d (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2) \sim L^d \\ \Delta\chi_{max} &\sim L^{-d} \\ \delta h := |h_2(L) - h_p| &\sim L^{-d'}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

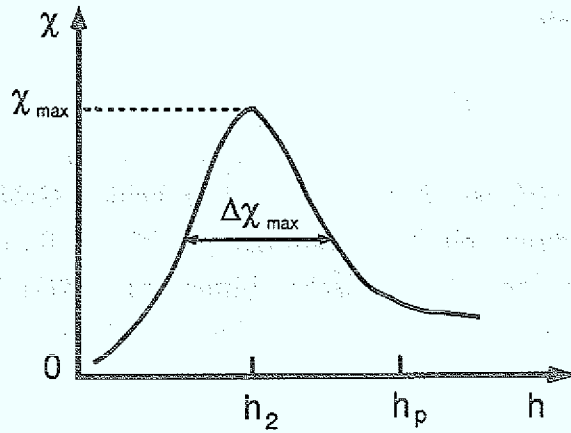


Abbildung 2.6: Suszeptibilität χ für einen feldgetriebenen Phasenübergang 1. Ordnung bei endlicher Lineardimension L

wobei d' entweder d oder $2d$ ist.

$\Delta\chi_{\max}$ ist proportional zu L^{-d} , da $\chi_{\max}$ proportional zu L^d und die Fläche unter der Suszeptibilitäts-Kurve bis auf exponentielle Korrekturen unabhängig von der Systemgröße L ist. Für δh wird eine Proportionalität zu L^{-2d} vorhergesagt, wenn unter- oder oberhalb des Phasenübergangs jeweils nur ein Zustand die stabile Phase bestimmt [13, 17]. Ein Beispiel hierzu ist ein asymmetrischer Phasenübergang eines Spin-Modells, für das oberhalb des Phasenübergangs ein Zustand mit positiven Spins und unterhalb ein Zustand mit negativen Spins die Phase dominiert. Ist jedoch einer der Phasen durch mehrere Zustände gleicher freier Energie gekennzeichnet, dann ist $d' = d$. Dies zeigt sich zum Beispiel an den Phasenübergängen 1. Ordnung der Potts-Modelle in 2 Dimensionen für $q > 4$, bei denen die geordnete Phase durch q verschiedene Zustände festgelegt wird [53]. Die Skaleneigenschaft von δh sollte geeignet sein, um den Phasenübergangspunkt zu bestimmen, und das Skalenverhalten von $\chi_{\max}$, $\Delta\chi_{\max}$ und δh können als Hinweis auf einen Phasenübergang 1. Ordnung verwendet werden.

4. Kumulante und 2. Kumulante:

Definiert man die 2. Kumulante als

$$U_2(h, L) := \frac{\langle m^2 \rangle}{\langle m \rangle^2} \quad (2.10)$$

und die 4. Kumulante als

$$U_4(h, L) := \frac{\langle m^4 \rangle}{\langle m^2 \rangle^2}, \quad (2.11)$$

wobei $m = L^{-d} \int d^d r m(\vec{r})$ ist, dann weisen diese beiden Größen bei einem Phasenübergang 1. Ordnung ein Maximum auf [22, 53, 10, 6], das relativ zur Lage des Maximums im thermodynamischen Limes um δh verschoben ist. Die Höhen der Maxima U_{2max} und U_{4max} hängen hierbei folgendermaßen von der Systemgröße L ab:

$$U_{2max} = const. + \frac{c_2}{L^d} + O(L^{-2d}) \quad (2.12)$$

$$U_{4max} = const. + \frac{c_4}{L^d} + O(L^{-2d}) \quad (2.13)$$

Für die Verschiebung des Maximums δh relativ zum Wert im thermodynamischen Limes gilt sowohl für die 2. als auch die 4. Kumulante die gleiche L -Abhängigkeit wie für die Suszeptibilität. Das bedeutet, wenn unter- und oberhalb des Phasenübergangs nur ein Zustand von Bedeutung ist, gilt $\delta h \sim L^{-2d}$. Bei Existenz mehrerer Zustände kann jedoch $\delta h \sim L^{-d}$ beobachtet werden [53]. Die L -Abhängigkeit der Lage des Maximums δh kann verwendet werden, um den Ort des Phasenübergangs zu bestimmen und das finite-size-scaling der Höhe und Lage, um einen Phasenübergang 1. Ordnung nachzuweisen.

Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einer Phase:

Betrachtet man bei einem Phasenübergang 1. Ordnung die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ordnungsparameters für ein endliches System $P(m, h, L)$, wie in (2.5) definiert, dann erhält man für den Fall zweier koexistierender Phasen ungefähr eine Kurve wie in Abbildung 2.7. Bezeichnet man das Minimum in der Wahrscheinlichkeitsverteilung mit $m_s(h, L)$, dann läßt sich die Wahrscheinlichkeit $P_1(h, L)$, daß sich das System in der Phase 1 befindet, definieren über

$$P_1(h, L) := \int_0^{m_s} P(m, h, L) dm. \quad (2.14)$$

Trägt man nun $P_1(h, L)$ als Funktion von h für verschiedene L in der Nähe des Phasenübergangs auf, dann erhält man z. B. Kurven wie in Abbildung 2.8.

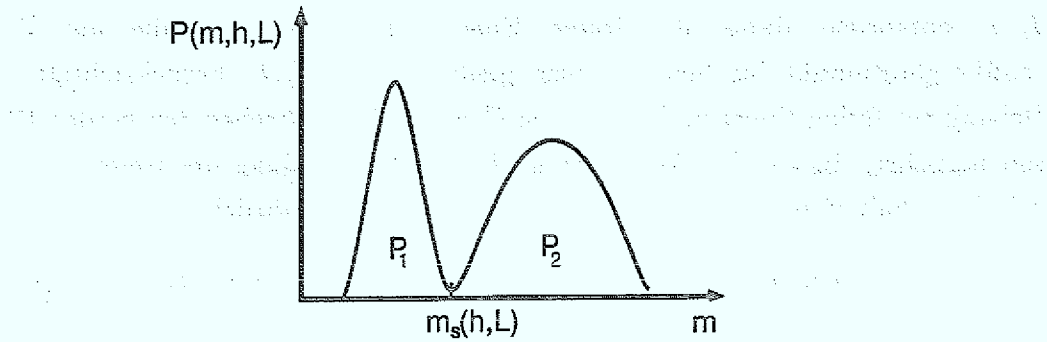


Abbildung 2.7: Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(m, h, L)$ des Ordnungsparameters m bei endlich großer Lineardimension L

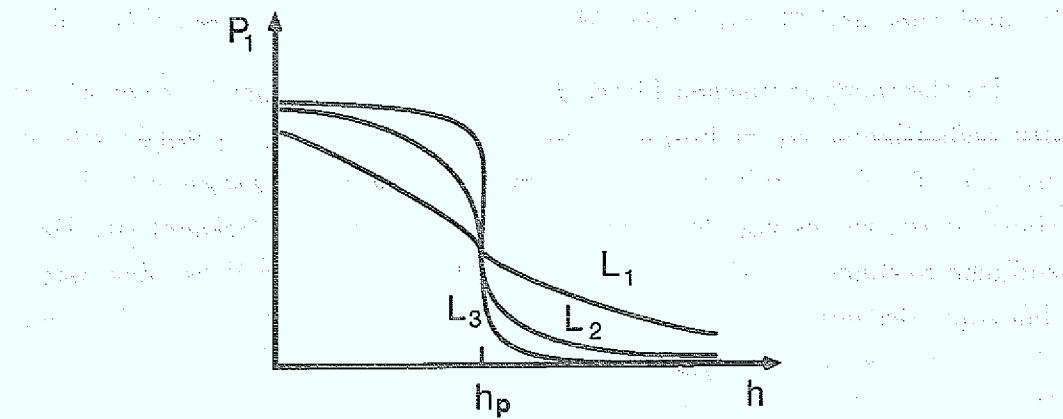


Abbildung 2.8: Aufenthaltswahrscheinlichkeit P_1 des Systems in der Phase 1 in Abhängigkeit vom Feld h und der Lineardimension ($L_1 < L_2 < L_3$)

Wie in [16] gezeigt, weicht der Schnittpunkt $h_3(L)$ von Kurven unterschiedlicher Systemgröße, der über die Relation $P_1(L, h_3(L)) = P_1(2L, h_3(L))$ definiert ist, nur exponentiell von h_p ab. Es gilt somit $|h_3(L) - h_p| = O(\exp(-cL))$. Mit Hilfe dieses Schnittpunkts $h_3(L)$ kann die Lage des Phasenübergangspunkts abgeschätzt werden.

Energiebarriere:

In einem endlichen System der Größe L lässt sich die freie Energie $F(h, L)$ in der Nähe des Phasenübergangspunkts nach Potenzen in L entwickeln [52]:

$$F(h, L) = f_b(h)L^d + f_s(h)L^{d-1} + O(L^{d-2}). \quad (2.15)$$

$f_b(h)$ entspricht dabei der freien Energie pro Volumen, die am Phasenübergangspunkt für beide Phasen gleich ist und $f_s(h)$ berücksichtigt den Beitrag zur freien Energie, der von den Grenzflächen zwischen den beiden Phasen herrührt. In gleicher Weise ist auch eine Entwicklung der freien Energie mit festgehaltenem Ordnungsparameter (2.4) nach L möglich:

$$\tilde{F}(m, h, L) = \tilde{f}_b(m, h)L^d + \tilde{f}_s(m, h)L^{d-1} + O(L^{d-2}). \quad (2.16)$$

Im Fall zweier koexistierenden Phasen kann $\tilde{F}(m, h, L)$ am Phasenübergangspunkt $h = h_p$ z. B. wie in Abbildung 2.9 gegeben sein, wobei $m_1(L)$ und $m_2(L)$ die beiden Minima der freien Energie bei festgehaltenem Ordnungsparameter kennzeichnen und für $m_3(L)$ das Maximum der Energiebarriere erreicht wird.

Im thermodynamischen Limes geht $\tilde{F}(m, h, L)L^{-d}$ über in $\tilde{f}_b(m, h)$. Mit den Definitionen $m_1 = \lim_{L \rightarrow \infty} m_1(L)$ und $m_2 = \lim_{L \rightarrow \infty} m_2(L)$ gilt, daß $\tilde{f}_b(m, h)$ für ein m mit $m_1 < m < m_2$ am Phasenübergangspunkt $h = h_p$ konstant ist, wie es von der freien Enthalpie des Systems bekannt ist. Da für endliche Systeme der Phasenübergangspunkt $h(L)$ in der Weise definiert ist, daß zumindestens die Gleichung $h(L) = h_p + O(L^{-1})$ gilt, und außerdem $m_i(L)$ als $m_i(L) = m_i + O(L^{-1})$ mit $i = 1, 2, 3$ geschrieben werden kann, ergibt sich für die freien Energiebarrieren:

$$\Delta_1 \tilde{F}(h(L), L) := \tilde{F}(m_3(L), h(L), L) - \tilde{F}(m_1(L), h(L), L) \sim B_{1S} L^{d-1} + O(L^{d-2}) \quad (2.17)$$

und

$$\Delta_2 \tilde{F}(h(L), L) := \tilde{F}(m_3(L), h(L), L) - \tilde{F}(m_2(L), h(L), L) \sim B_{2S} L^{d-1} + O(L^{d-2}). \quad (2.18)$$

Mit Hilfe von $\Delta_1 \tilde{F}(h(L), L)$ und $\Delta_2 \tilde{F}(h(L), L)$ kann nun die Existenz oder Nichtexistenz eines Phasenübergangs 1. Ordnung nachgewiesen werden [53, 41]. Denn wachsen $\Delta_1 \tilde{F}(h(L), L)$ und $\Delta_2 \tilde{F}(h(L), L)$ in der Nähe des Phasenübergangspunkts mit wachsendem L an, dann kann man für große L immer zwei koexistierende Zustände unterscheiden, die durch eine unendlich hohe freie Energiebarriere voneinander getrennt sind. Es liegt folglich ein Phasenübergang 1. Ordnung vor. Nimmt jedoch $\Delta_1 \tilde{F}(h(L), L)$ oder $\Delta_2 \tilde{F}(h(L), L)$ mit anwachsendem L ab oder bleibt konstant, dann kostet es nur endlich viel freie Energie beliebig viele Phasengrenzen in das System einzubauen und es

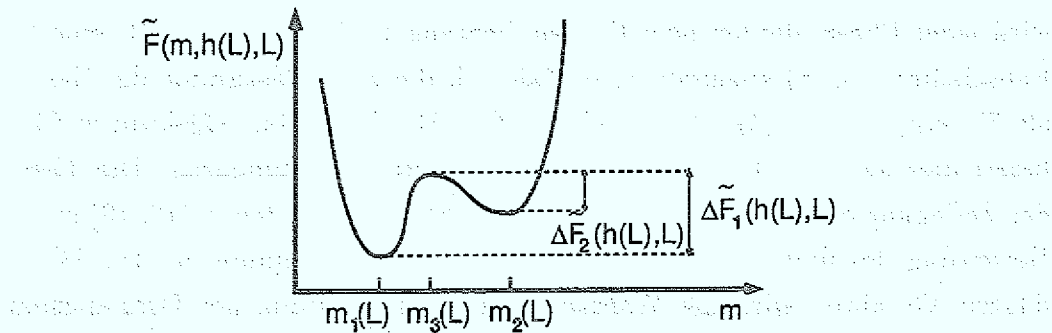


Abbildung 2.9: Freie Energie $\tilde{F}(m, h(L), L)$ für festgehaltenen Ordnungsparameter bei einem Phasenübergang 1. Ordnung für endliche Systemgrößen am Phasenübergangspunkt

lassen sich keine zwei voneinander getrennten Phasen beobachten. Im wesentlichen soll dieses Kriterium bei den folgenden Simulationen zum Nachweis eines Phasenübergangs 1. Ordnung angewendet werden.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß im Fall von unsymmetrischen Phasenübergängen für endliche Systemgrößen, die beiden Minima von $\tilde{F}(m, h(L), L)$ am Phasenübergangspunkt nicht auf gleicher Höhe sein müssen. Man kann z. B. $h(L)$ über die Bedingung wählen, daß die Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt in einer Phase bei beiden Phasen gleich groß ist. In diesem Fall werden die Flächen unter den beiden Gaußkurven in Abbildung 2.7 gleich sein und es ist somit nicht notwendig, daß die Maxima der Gaußkurven auf gleicher Höhe sind. Da $\tilde{F}(m, h(L), L)$ über eine Exponentialfunktion mit $P(m, h(L), L)$ verknüpft ist (2.5), ist es verständlich, daß sich die Minima dieser Funktion nicht auf gleicher Höhe befinden.

2.3.2 Ableitung des Finite-Size-Scaling

Nachdem das finite-size-scaling für einen Phasenübergang 1. Ordnung bei einigen Größen angegeben worden ist, sollen in diesem Abschnitt die Modelle skizziert werden, mit denen diese L -Abhängigkeit abgeleitet wurde. Zur Ableitung des finite-size-scaling sind drei Verfahren bekannt. Das erste Verfahren wendet in Analogie zu den Phasenübergängen 2. Ordnung die Renormierungsgruppe auf Phasenübergänge 1. Ordnung an. An Hand von Skalenhypothesen läßt sich dann das finite-size-scaling ableiten [75, 28, 77]. Beim zweiten Verfahren

wird jeder Phase, die bei dem Phasenübergang 1. Ordnung auftritt, eine freie Energiedichte $f_q(h)$ zugeordnet, so daß sich die Zustandssumme des Systems als $\sum_q \exp[-(f_q L^d)/(k_B T)]$ schreiben läßt. Mit Hilfe von Näherungen für f_q liefert dies dann die Grundlage zur Berechnung von Momenten. Die Theorie der Zerlegung der Zustandssumme kann nachgelesen werden in [12, 13] und die Herleitung des finite-size-scaling aus dieser Zustandssumme in [14, 53]. Im letzten Verfahren wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ordnungsparameters $P(m, h, L)$ bestimmt, indem man jeder Phase beim Phasenübergang 1. Ordnung eine freie Energiedichte bei festgehaltenem Ordnungsparameter $\tilde{f}_q(m, h)$ zuordnet. Da sich $P(m, h, L)$ als $\sum_q N_q \exp[-(\tilde{f}_q L^d)/(k_B T)]$ schreiben läßt, wobei N_q eine Normierungskonstante ist, kann nach einer Näherung für $\tilde{f}_q$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(m, h, L)$ verwendet werden, um das finite-size-scaling aller Momente zu berechnen. Die beiden zuletzt genannten Verfahren werden im folgenden näher erläutert.

Theorie zur Zerlegung der Zustandssumme:

Ist die freie Energie $F(h, L)$ bekannt, dann läßt sich daraus das finite-size-scaling für den mittleren Ordnungsparameter $\bar{m}(h, L) = L^{-d} \partial F / \partial h$, die Suszeptibilität $\chi(h, L) = L^{-d} \partial^2 F / \partial h^2$ und weiterer Momente von Ordnungsparameter m bestimmen. Deshalb ist es von Interesse, eine Näherung für die Zustandssumme in der Nähe eines Phasenübergangs 1. Ordnung zu finden. Das Ziel ist hierbei, die Zustandssumme als Summe über Beiträge aus den einzelnen Phasen zu schreiben: $\sum_q \exp(-\frac{1}{k_B T} f_q L^d)$. Hierzu müssen die freien Energiedichten $f_q(h)$ pro Phase in der Nähe des Phasenübergangs sowohl für stabile als auch für metastabile Zustände definiert werden. Außerdem ist es für das finite-size-scaling von Bedeutung, den Fehler für die durchgeführten Näherungen abzuschätzen. Diese Zerlegung der Zustandssumme nach den einzelnen Phasen wurde von Borgs mit Hilfe einer Clusterentwicklung durchgeführt. Im folgenden wird diese Zerlegung der Zustandssumme skizziert und erläutert, um anschließend das finite-size-scaling einiger Größen abzuleiten.

Es wird ein System von kubischer Geometrie mit periodischen Randbedingungen betrachtet, für das N verschiedene Phasen q beim Phasenübergang 1. Ordnung nebeneinander koexistieren. Unter einer Kontur in diesem System wird eine Grenze zwischen zwei Phasen verstanden. In einem 3-dimensionalen

System können als Phasengrenze Flächen oder Schläuche auftreten. Für durchgehende Konturen, wie in Abbildung 2.10 dargestellt, wird die Energie der Fläche proportional zu L^2 und des Schlauchs proportional zu L mit der Systemgröße L anwachsen.

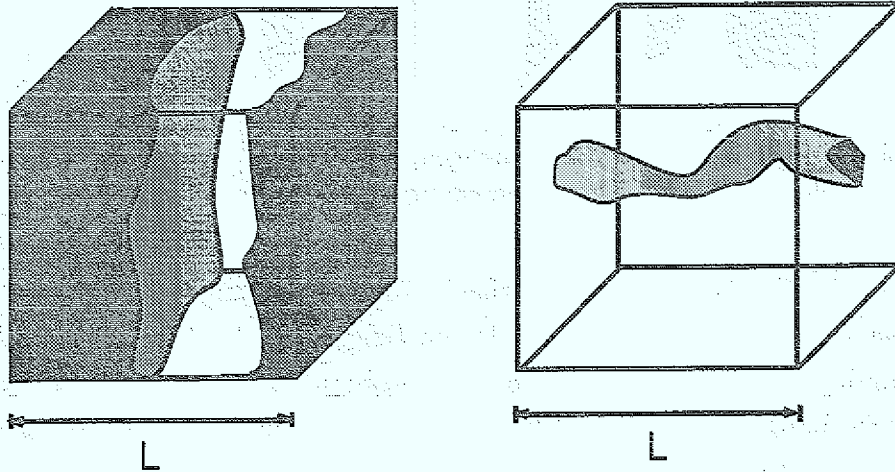


Abbildung 2.10: Phasengrenze in Form einer Fläche oder eines Schlauchs in 3 Dimensionen

Wie an Hand der folgenden Argumentation noch ersichtlich wird, ist es sinnvoll die Zustandssumme Z_{per} in zwei Beiträge Z_{gc} und Z_{lc} zu unterteilen. Der Beitrag Z_{lc} enthält diejenigen Konfigurationen, die aus einer perkolierenden Phase mit Anregungen aus anderen Phasen bestehen (Abb. 2.11) und in Z_{gc} werden die restlichen Konfigurationen zusammengefaßt, in denen Konturen von einer Seite des Kubus zur anderen reichen (Abb. 2.11). Da bei den Konfigurationen von Z_{lc} immer eine Phase vorherrschend ist, kann dieser Anteil der Zustandssumme als $Z_{lc} = \sum_q Z_q$ geschrieben werden, wobei Z_q die Konfigurationen der Phase q mit Anregungen anderer Phasen enthält. Mit Hilfe von Z_q kann eine freie Energiedichte f_q der Phase q über $f_q := -\lim_{L \rightarrow \infty} ((k_B T)/L^d \ln(Z_q))$ definiert werden. An dieser Stelle wird verständlich, daß die Zerlegung der Zustandssumme in die beiden Beiträge Z_{lc} und Z_{gc} notwendig war, um für jede Phase eine freie Energiedichte f_q bestimmen zu können.

Der Beitrag $Z_b := \sum_q \exp[-(f_q L^d)/(k_B T)]$ zur Zustandssumme Z_{lc} umfaßt Konfigurationen mit Anregungen andere Phasen, deren Kontur nicht von der Größenordnung der Systemgröße L sind. In endlichen Systemen kommen zu dem Term Z_b in erster Korrektur zur Zustandssumme Z_{lc} Konfigurationen

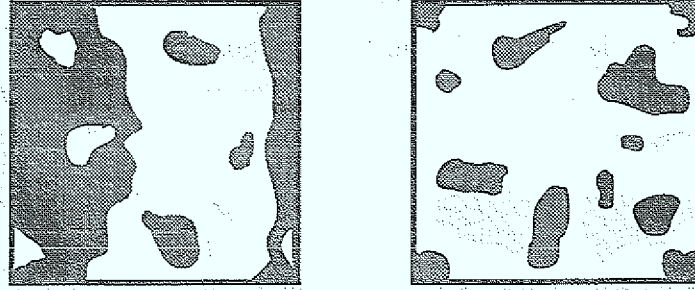


Abbildung 2.11: Konfiguration mit durchgehender Phasengrenze für zwei Phasen und Konfiguration einer Phase, die mit Anregungen einer anderen Phase durchsetzt ist

hinzu, die Schläuche mit einer Oberfläche von der Größenordnung der Lineardimension L des Systems enthalten. Deren Beitrag zur Zustandssumme Z_{lc} läßt sich durch $Z_b O(\exp[-L/\tilde{L}])$ abschätzen, wobei es sich bei $\tilde{L}$ um eine charakteristische Länge des Systems handelt, auf die im folgenden noch eingegangen wird. Somit ist es verständlich, daß die Clusterentwicklung [13] für Z_{lc} folgende Abschätzung erhält:

$$Z_{lc} = \left(\sum_q \exp(-f_q \frac{L^d}{k_B T}) \right) [1 + O(\exp(-L/\tilde{L}))]. \quad (2.19)$$

Da die Konfigurationen in Z_{gc} mindestens eine durchgehende Kontur und somit mindestens einen Schlauch, dessen Oberfläche proportional zu L ist, enthält, läßt sich Z_{gc} mit der gleichen Argumentation wie bei Z_{cl} mit $f = \min_q(f_q)$ nach oben abschätzen durch

$$Z_{gc} \leq \exp(-f \frac{L^d}{k_B T}) \cdot O(\exp(-L/\tilde{L})) \leq \left(\sum_q \exp(-f_q \frac{L^d}{k_B T}) \right) O(\exp(-L/\tilde{L})). \quad (2.20)$$

Mit den obigen Näherungen läßt sich die Zustandssumme Z_{per} schreiben als:

$$Z_{per} = \left(\sum_q \exp(-f_q \frac{L^d}{k_B T}) \right) [1 + O(\exp(-L/\tilde{L}))]. \quad (2.21)$$

Wie schon erwähnt, handelt es sich bei $\tilde{L}$ um eine charakteristische Länge des Systems. Aus der Clusterentwicklung ergibt sich $\tilde{L}$ als ein Vielfaches der Lineardimension eines Clusters mit der Energie $k_B T$. Somit ist $\tilde{L}$ proportional der Korrelationslänge ξ des Volumens, die die Clustergrößen bestimmt. Hieraus

ist ersichtlich, daß für eine Systemgröße L von der Größenordnung ξ eine Definition einer Phase q , die mit Clustern von anderen Phasen durchsetzt ist, nicht mehr sinnvoll ist und somit eine Clusterentwicklung nicht mehr durchgeführt werden kann.

Um etwas über das finite-size-scaling in der Nähe des Phasenübergangs aussagen zu können, werden die freien Energiedichten $f_q(h)$ um h_p entwickelt:

$$f_q(h) = f_q(h_p) + \bar{m}_q(h - h_p) + \frac{\chi_q}{2}(h - h_p)^2 + O((h - h_p)^3), \quad (2.22)$$

Dabei ist der mittlere Ordnungsparameter $\bar{m}_q$ und die Suszeptibilität χ_q für die Phase q definiert durch

$$\bar{m}_q := - \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{k_B T}{L^d} \frac{\partial}{\partial h} \ln(Z_q)|_{h=h_p} \quad (2.23)$$

und

$$\chi_q := - \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{k_B T}{L^d} \frac{\partial^2}{\partial h^2} \ln(Z_q)|_{h=h_p}. \quad (2.24)$$

Somit ergibt sich für die Zustandssumme in dieser Näherung:

$$Z_{per}(h, L) = \left(\sum_q \exp[-(m_q(h - h_p) + \frac{\chi_q}{2}(h - h_p)^2 + O((h - h_p)^3)) \frac{L^d}{k_B T}] [1 + O(\exp(-\frac{L}{\tilde{L}}))] \right) \quad (2.25)$$

Sie kann zur Berechnung von Momenten verwendet werden. Mit Hilfe von (2.26) können nun die Größen, die sich aus Z_{per} berechnen lassen, bestimmt und ihre Abhängigkeit von L studiert werden.

So kann z. B. leicht eingesehen werden, warum beim Ordnungsparameter und bei der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für eine Phase der Schnittpunkt von Kurven zu unterschiedlichen Systemgrößen nur um eine exponentielle Korrektur vom Phasenübergangspunkt h_p abweicht.

Für den mittleren Ordnungsparameter $\bar{m}(h, L) = L^{-d} \partial F / \partial h$ gilt mit der Zustandssumme (2.26)

$$\bar{m}(h, L) = \frac{\sum_q \bar{m}_q \exp(-f_q \frac{L^d}{k_B T})}{\sum_q \exp(-f_q \frac{L^d}{k_B T})} [1 + O(\exp(-\frac{L}{\tilde{L}}))] := \bar{m}'(h, L) [1 + O(\exp(-L/\tilde{L}))]. \quad (2.26)$$

Da die freie Energie für alle Phasen am Phasenübergangspunkt h_p gleich ist, ist dort $\bar{m}'(h, L)$ von L unabhängig. Definiert man den Schnittpunkt zweier Kurven $h_1(L)$ über die Relation $\bar{m}(h_1(L), L) = \bar{m}(h_1(L), 2L)$, dann ergibt sich nach Einsetzen von (2.26) und der Verwendung der Bedingung für $\bar{m}'(h, L)$, daß $h_1(L) = h_p + \sum_{k,\nu} h_{k\nu} \exp(-k(L/\tilde{L}_\nu)^\nu)$ eine mögliche Lösung ist und die Werte von $h_{k\nu}$ über Koeffizientenvergleich bestimmt werden können. $h_1(L)$ unterscheidet sich somit nur um eine exponentielle Korrektur von h_p .

Die gleiche Schlußfolgerung kann für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P_s(h, L)$ in einer Phase s angewandt werden, die gegeben ist durch

$$P_s(h, L) = \frac{\exp(-f_s(h) \frac{L^d}{k_B T})}{\sum_q \exp(-f_q(h) \frac{L^d}{k_B T})} [1 + O(\exp(-L/\tilde{L}))]. \quad (2.27)$$

Wiederum gilt mit der Definition von $f_q(h)$ nach Gleichung (2.22), daß $h_3(L)$ definiert durch $P_q(h_3(L), L) = P_q(h_3(L), 2L)$ nur um eine exponentielle Korrektur von h_p abweicht. Wie man sieht, kann beim finite-size-scaling des mittleren Ordnungsparameters und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einer Phase auch für mehrere koexistierende Phasen eine exponentielle Korrektur beobachtet werden.

Um das finite-size-scaling für die Suszeptibilität und die Kumulanten herzuleiten, sind längere Rechnungen nötig, die hier nicht dargestellt werden. Da jedoch die Zustandssumme eine Funktion von L^d ist, ist es verständlich, daß das finite-size-scaling thermodynamischer Größen von Potenzen von L^d abhängt.

Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ordnungsparameters:

Häufig wird das finite-size-scaling der Suszeptibilität und höherer Momente nicht über die Zustandssumme (2.26), sondern über die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ordnungsparameters bestimmt. Deshalb werden in diesem Abschnitt zwei Möglichkeiten angeführt, wie man diese Wahrscheinlichkeitsverteilung bestimmen kann.

Die erste Methode wurde von Lee und Kosterlitz [53] für einen temperaturgetriebenen Phasenübergang 1. Ordnung angewendet und ermöglicht die Ableitung der Wahrscheinlichkeitsverteilung aus der Zustandssumme. Ist die

Zustandssumme

$$Z(T, L) = \int_0^\infty dE \Omega(E, L) \exp[-E/(k_B T)] \quad (2.28)$$

bekannt, dann erhält man die Anzahl $\Omega(E, L)$ der Zustände mit der Energie E über die Umkehrung der Laplace-Transformation. Mit der Kenntnis von $\Omega(E, L)$ ergibt sich dann die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ordnungsparameters $P(E, L)$, da $P(E, L)$ definiert ist als

$$P(E, L) = (\Omega(E, L)/N) \exp[-E/(k_B T)]. \quad (2.29)$$

N ist dabei die Normierungskonstante für die Wahrscheinlichkeitsverteilung. Das gleiche Verfahren kann auch für einen feldgetriebenen Phasenübergang angewendet werden, indem man die Zustandssumme definiert als

$$Z(h, L) = \int_0^\infty dm W(m, L) \exp(-h \cdot m), \quad (2.30)$$

wobei $W(m, L)$ die Anzahl der Zustände ist, bei denen der Ordnungsparameter den Wert m annimmt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P(m, L) = (W(m, L)/N) \exp(-m \cdot h) \quad (2.31)$$

ergibt sich wiederum, nachdem $W(m, L)$ mittels der Laplace-Transformation bestimmt wurde.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ordnungsparameters wurde in [22, 10, 6] entwickelt und angewendet. Hierbei verwendet man die Bedingung, daß die Wahrscheinlichkeit für einen Wert m des Ordnungsparameters, gleich der Summe über die Wahrscheinlichkeiten ist, daß in der Phase q der Ordnungsparameter den Wert m hat. Dies schreibt sich dann als:

$$P(m, h, L) = \sum_q N_q \exp\left(-\tilde{f}_q(m, h) \frac{L^d}{k_B T}\right) = \sum_q P_q(m, h, L). \quad (2.32)$$

Die $\tilde{f}_q(m, h)$ können im Rahmen einer Clusterentwicklung bestimmt werden, bei der diesmal die Zustandssumme mit festgehaltenem Ordnungsparameter (2.4) zerlegt wird. Ist $\tilde{F}(m, h, L)$ am Phasenübergangspunkt h_p wie in Abbildung (2.12) mit einem Minimum bei $m_q(L)$ für die Phase q gegeben, dann ist $\tilde{f}_q(m, h)$ so definiert, daß $m_q = \lim_{L \rightarrow \infty} m_q(L)$ auch ein Minimum von $\tilde{f}_q$ ist und $\partial \tilde{f}_q / \partial m|_{m_q, h_p} = 0$ gilt.

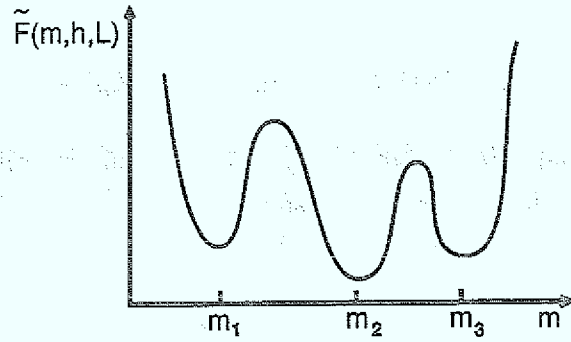


Abbildung 2.12: Freie Energie $\tilde{F}(m, h, L)$ bei festgehaltenem Ordnungsparameter am Phasenübergangspunkt $h = h_p$

In der Nähe des Phasenübergangspunkts h_p kann $\tilde{f}_q(m, h)$ um h_p und m_q entwickelt werden und es ergibt sich dann:

$$\begin{aligned}
 \tilde{f}_q(m, h) &= \tilde{f}_q(m, h_p) + \frac{\partial \tilde{f}_q}{\partial m} \Big|_{m_q, h_p} (m - m_q) + \frac{\partial \tilde{f}_q}{\partial h} \Big|_{m_q, h_p} (h - h_p) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \tilde{f}_q}{\partial m^2} \Big|_{m_q, h_p} (m - m_q)^2 + \frac{\partial^2 \tilde{f}_q}{\partial h \partial m} \Big|_{m_q, h_p} (h - h_p)(m - m_q) \\
 &\quad + O((h - h_p)^2, (m - m_q)^3) \\
 &= \tilde{f}_q(m_q, h_p) + \frac{L^d}{2\chi_q} (m - m_q)^2 + (h - h_p)m \\
 &\quad + O((h - h_p)^2, (m - m_q)^3), \tag{2.33}
 \end{aligned}$$

so daß sich $P(m, h, L)$ schreiben läßt als

$$P(m, h, L) \simeq \sum_q N'_q \exp \left[-\frac{L^d}{2\chi_q} (m - m_q)^2 \right] \exp[-(h - h_p)m]. \tag{2.34}$$

Die N'_q bestimmen sich durch die Bedingung, daß am Phasenübergangspunkt jede Phase mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftritt [13, 17].

2.4 Monte-Carlo-Simulation einer Grenzfläche im Doppelmulden-Potential

2.4.1 Modell

Nachdem im vorherigen Abschnitt das finite-size-scaling für Phasenübergänge 1. Ordnung vorgestellt wurde, sollen nun für eine Grenzfläche die Vorhersagen an Hand einer Monte-Carlo-Simulation untersucht werden. Ziel ist es hierbei, ein geeignetes Kriterium für eine Grenzfläche zu finden, mit dessen Hilfe man entscheiden kann, wann ein Übergang, der für endliche Systeme auf Grund koexistierender Phasen nach einem Phasenübergang 1. Ordnung aussieht, im thermodynamischen Limes auch wirklich einen Phasenübergang 1. Ordnung ist. Deshalb wird das Modell einer Grenzfläche im Doppelmulden-Potential, das auch unter dem Namen ϕ^4 -Theorie bekannt ist, in 2 Dimensionen ober- und unterhalb des kritischen Punkts simuliert. Das bedeutet, daß die Grenzfläche einmal entlang der Koexistenzlinie und einmal im Einphasengebiet betrachtet wird. Die Konfigurationsenergie $\mathcal{H}(l)$, die der Simulation zugrundeliegt, ist gegeben durch:

$$\frac{\mathcal{H}(l)}{k_B T} = \int d^2 r \left[\frac{1}{8\pi\omega} (\nabla l)^2 - t l^2 + u l^4 + h l \right], \quad (2.35)$$

wobei ω umgekehrt proportional zur Oberflächenspannung ist. In Abhängigkeit von den Parametern h und t erhält man das Phasendiagramm, das in Abbildung 2.13 dargestellt ist, mit einem Phasenübergang 1. Ordnung für $t > t_c$ bei h -Änderung (Pfad 1) und einem Phasenübergang 2. Ordnung für $h = 0$ und $t = t_c$ (Pfad 2). Simulationen und Renormierungsgruppen-Betrachtungen zeigen, daß t_c größer als Null ist [72, 91].

Zur Simulation des Doppelmulden-Potentials wird die (x, y) -Ebene diskretisiert, so daß das Ordnungparameterfeld $l(\vec{r})$ auf einem 2-dimensionalen Quadratgitter mit periodischen Randbedingungen definiert ist. Als zugehörige diskretisierte Konfigurationsenergie wird gewählt:

$$\frac{\mathcal{H}_d(l)}{k_B T} = \sum_{\langle i, j \rangle} \frac{1}{16\pi\omega} (l_i - l_j)^2 + \sum_i (-t l_i^2 + u l_i^4 + h l_i), \quad (2.36)$$

wobei $\langle i, j \rangle$ einer Summation über nächste Nachbarn entspricht.

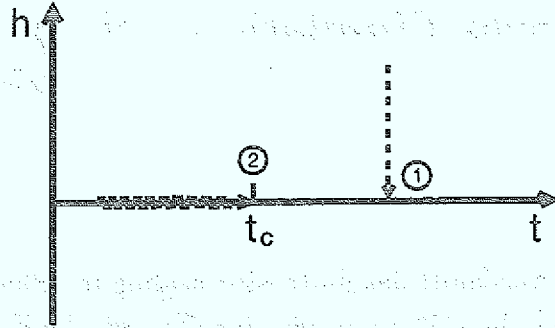


Abbildung 2.13: Phasendiagramm für eine Grenzfläche im Doppelmulden-Potential

Das so definierte Modell kann auf der Cray Y-MP mit zwei Untergittern vektorisiert werden, wobei die dimensionsbehafteten Größen mit Hilfe des Abschneideparameters Δr und der Energieskala $k_B T$ auf dimensionslose Größen umgeformt werden. Mit Hilfe dieses Programms wurde für die Parameterwerte $\omega = 0.25$ und $u = 0.1$ und für die Lineardimensionen $L = 10, 20, 40$ des Gitters zuerst t_c bestimmt, um dann anschließend für $t > t_c$ und $t < t_c$ die Übergänge bei Änderung von h für die Lineardimensionen $L = 6, 10, 14, 20, 30, 40$ zu betrachten. Die Ergebnisse dieser Simulationen werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

2.4.2 Ergebnisse der Simulationen

Zur Bestimmung des Phasenübergangspunkts t_c wird analog zu der Arbeit von Milchev et al. [72] eine Größe verwendet, die sich aus der 4. Kumulante U_4 ergibt und über die Gleichung

$$\tilde{U}_4 := 1 - \frac{U_4}{3} = 1 - \frac{\langle l^4 \rangle}{3\langle l^2 \rangle^2} \quad (2.37)$$

definiert ist. Dabei ist der Ordnungsparameter l für das diskretisierte Modell durch $l = \sum_i l_i / N$ gegeben. Wie die Ergebnisse aus der Simulation in Abbildung 2.14 zeigen, schneiden sich die Kurven $\tilde{U}_4(t)$ im Rahmen der Meßgenauigkeit in einem Punkt, so daß aus der Abbildung $t_c = (0.598 \pm 0.005)$ abgelesen werden kann. Dieser Wert stimmt mit den Vorhersagen aus den Daten von [72] überein.

Daß es sich bei dem Schnittpunkt der Kurven wirklich um t_c handelt, zeigt die folgende Betrachtung. Im Fall eines Phasenübergangs 1. Ordnung

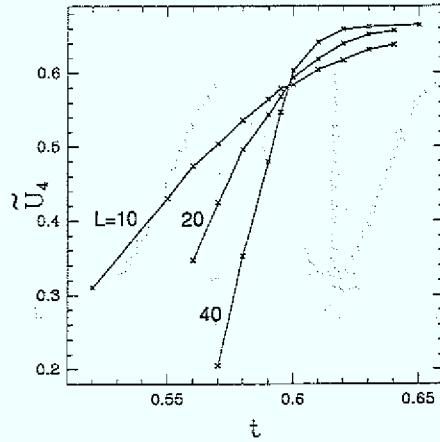


Abbildung 2.14: $\tilde{U}_4$ für den Phasenübergang 2. Ordnung beim Doppelmulden-Potential für verschiedene Systemgrößen L ($u = 0.1, \omega = 0.25$)

wird der Mittelwert des Ordnungsparameters $\langle l \rangle$ im thermodynamischen Limes einen endlichen Wert, z. B. $\langle l \rangle = l_0$ oder $\langle l \rangle = -l_0$, annehmen. Findet kein Phasenübergang statt, dann ist $\langle l \rangle = 0$. Wird für $t < t_c$ und $t > t_c$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ordnungsparameters durch eine Überlagerung zweier identischer Gauß-Verteilungen um l_0 bzw. $-l_0$ und der Breite σ beschrieben (Abb. 2.15), dann ergibt sich für $\tilde{U}_4$ die Beziehung

$$\tilde{U}_4(l_0, \sigma) = \frac{2l_0^2(2\sigma^2 + l_0^2)}{3(\sigma^2 + l_0^2)^2}. \quad (2.38)$$

Im Falle eines Phasenübergangs 1. Ordnung für $t > t_c$ ändert sich l_0 für große L nur noch geringfügig und σ wird immer kleiner, so daß $\tilde{U}_4$ dem Grenzwert $2/3$ zustrebt. Außerdem wächst $\tilde{U}_4$ mit anwachsendem L an, da für $L_2 > L_1$ die Beziehungen $\sigma(L_2) < \sigma(L_1)$ und $\partial \tilde{U}_4 / \partial \sigma^2 < 0$ gelten. Im Gegensatz dazu erhält man für $t < t_c$ das asymptotische Verhalten $\tilde{U}_4 \approx 0$ für große L und $\tilde{U}_4$ nimmt mit anwachsendem L ab, da $l_0(L_2) < l_0(L_1)$ für $L_2 > L_1$ und $\partial \tilde{U}_4 / \partial l_0^2 > 0$ ist.

Nachdem t_c bestimmt ist, wird wiederum für die Parameter $\omega = 0.25$ und $u = 0.1$ das System unter der Veränderung des h -Feldes betrachtet und zwar einmal für $t = 0.61 > t_c$ und einmal für $t = 0.59 < t_c$. Im ersten Fall sollte dann ein Phasenübergang 1. Ordnung im thermodynamischen Limes zu beobachten sein, wohingegen im zweiten Fall überhaupt kein Phasenübergang stattfindet. Der Phasenübergangspunkt ist bekannt und liegt für alle Systemgrößen bei $h = 0$, da das Potential $V(l) = -tl^2 + ul^4$ relativ zu $l = 0$ symmetrisch ist

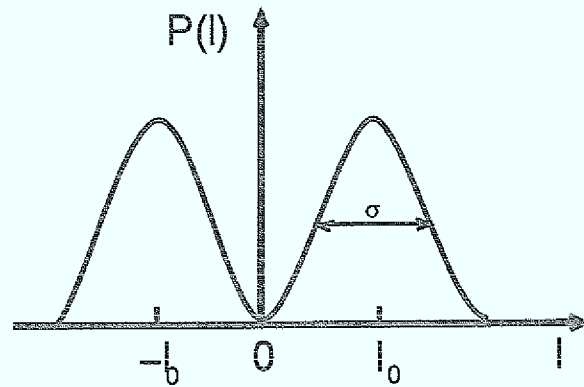


Abbildung 2.15: Überlagerung zweier Gauß-Verteilungen um $\pm l_0$ mit der Breite σ

und dies die Existenz eines symmetrischen Phasenübergang in Bezug auf h zur Folge hat. Gemessen wurde die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ordnungsparameters $P(l)$ bei $h = 0$, wobei l definiert ist als $l = \sum_i l_i / N$. Daraus konnte die freie Energie bei festgehaltenem Ordnungsparameter und die Höhe der Energiebarriere $\Delta \tilde{F}(L)$ bestimmt werden. Außerdem wurde bei $h = 0$ noch die Suszeptibilität pro Fläche $\tilde{\chi} := \chi / L^2 = (\langle l^2 \rangle - \langle l \rangle^2)$ und $\tilde{U}_4$ berechnet. Falls ein Phasenübergang 1. Ordnung stattfindet, zeigt $\tilde{\chi}$ ein Maximum und $\tilde{U}_4$ ein Minimum als Funktion von h beim Phasenübergangspunkt $h = 0$. Die gemessenen Größen sind in Abhängigkeit von der Systemgröße L in den Abbildungen 2.16, 2.17, 2.18 und 2.19 dargestellt.

Dieser Abschnitt soll mit einer Diskussion der Ergebnisse abgeschlossen werden. Vergleicht man die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ordnungsparameters bei $t = 0.59$ mit der bei $t = 0.61$ (Abb. 2.16), dann sieht man deutlich, daß für $t = 0.59$ die beiden Maxima der Verteilung im Gegensatz zu $t = 0.61$, wo die beiden Maxima immer höher und schmaler werden, verschmelzen. Dies hat zur Folge, daß die freie Energiebarriere $\Delta \tilde{F}(L)$ bei $t = 0.59$ mit L abnimmt und bei $t = 0.61$ anwächst (Abb. 2.17) und entspricht der Vorhersage der Arbeit von Lee und Kosterlitz [52]. Es sei hier jedoch darauf hingewiesen, daß $\Delta \tilde{F}(L)$ bei $t = 0.61$ für den zugänglichen L -Bereich nicht proportional zur Potenz L^{d-1} anwächst, wie man es für große L erwarten würde, sondern durch $\Delta \tilde{F} \sim L^m$ mit $m = 0.32 \pm 0.01$ gegeben ist.

Berechnet man die Suszeptibilität pro Fläche $\tilde{\chi}(L) = \langle l^2 \rangle - \langle l \rangle^2$ für eine

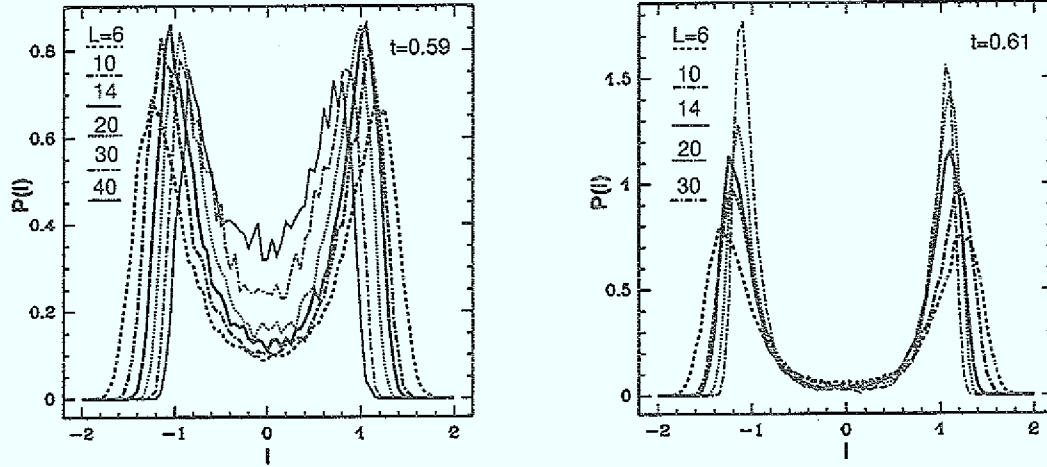


Abbildung 2.16: Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(l)$ für $t = 0.59$ und 0.61 in Abhängigkeit von der Lineardimension L ($u = 0.1, \omega = 0.25, h = 0$)

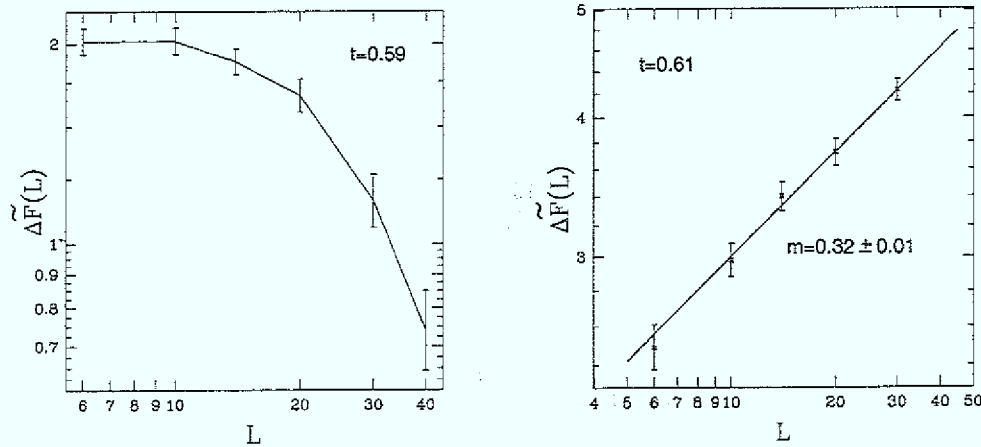


Abbildung 2.17: Energiebarriere $\Delta\tilde{F}(L)$ für $t = 0.59$ und 0.61 in Abhängigkeit von der Lineardimension L ($u = 0.1, \omega = 0.25, h = 0$)

einfache Gauß-Verteilung um $l = 0$ mit der Breite σ , dann ergibt sich $\tilde{\chi} = \sigma^2$. Für zwei Gauß-Verteilungen um $\pm l_0$ (Abb. 2.15) gilt hingegen $\tilde{\chi} = \sigma^2 + l_0^2$. Da im thermodynamischen Limes σ gegen Null geht, wird man an Hand der obigen Formeln annehmen, daß für einen Phasenübergang 1. Ordnung $\tilde{\chi}$ einem festen Wert zustrebt, der ungleich Null ist. Findet kein Phasenübergang statt, dann wird $\tilde{\chi}$ gegen Null gehen. Wie in Abbildung 2.18 zu sehen ist, kann dieses Verhalten von $\tilde{\chi}$ für diese Simulation noch nicht beobachtet werden, da die bei der Simulation verwendeten Systemgrößen zu klein waren. Erst für größere L

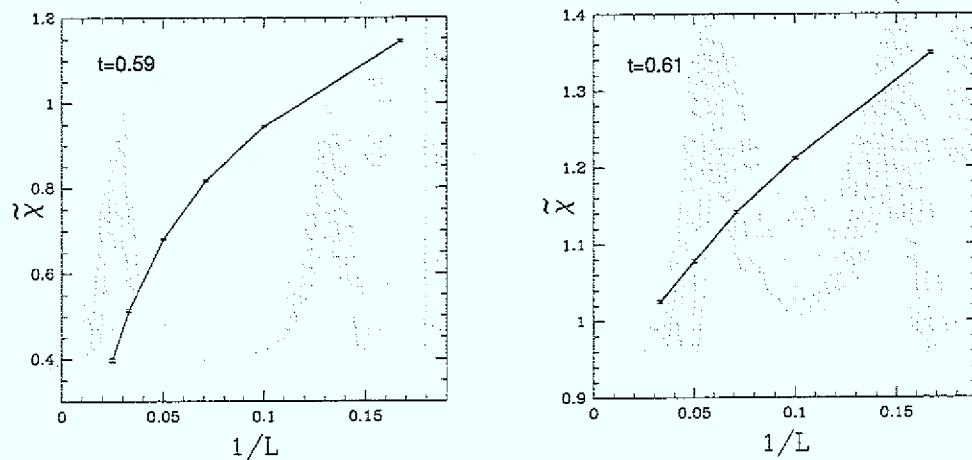


Abbildung 2.18: Suszeptibilität pro Fläche $\tilde{\chi}(L)$ für $t = 0.59$ und 0.61 in Abhängigkeit von der Lineardimension L ($u = 0.1, \omega = 0.25, h = 0$)

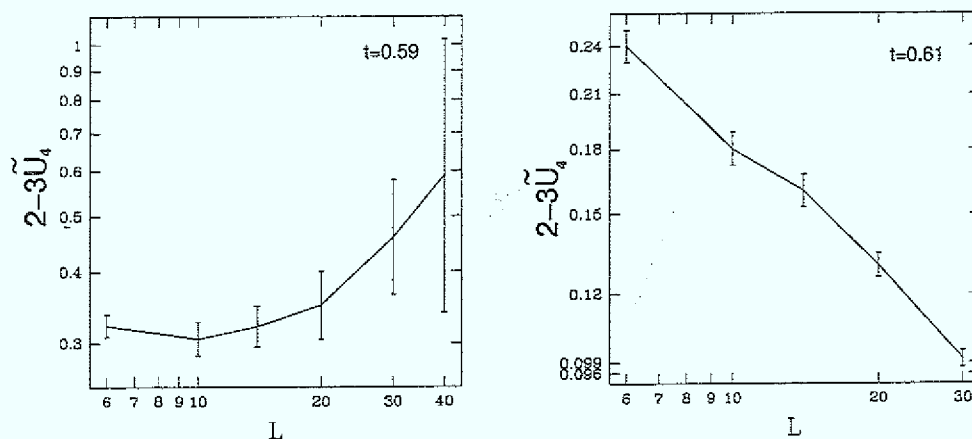


Abbildung 2.19: $\tilde{U}_4(L)$ für $t = 0.59$ und 0.61 in Abhängigkeit von der Lineardimension L ($u = 0.1, \omega = 0.25, h = 0$)

kann entschieden werden, ob $\tilde{\chi}$ mit $1/L$ gegen Null oder gegen eine Konstante ungleich Null strebt.

Wie sich $\tilde{U}_4$ in Abhängigkeit von der Systemgröße ober- und unterhalb von t_c verhält, wurde bei der Bestimmung von t_c ausführlich diskutiert. Die Größe $2 - 3\tilde{U}_4$ sollte für $t < t_c$ gegen 2 und für $t > t_c$ gegen 0 gehen. Wie man der Abbildung 2.19 entnehmen kann, stimmen die Daten zumindest qualitativ mit dieser Vorhersage überein.

Welche Kriterien sind nun geeignet, um bei dem Benetzungsübergang die Existenz oder Nichtexistenz eines Phasenübergangs 1. Ordnung nachzuweisen? Daß $\tilde{U}_4$ im thermodynamischen Limes für einen Phasenübergang 1. Ordnung gegen $2/3$ strebt und ansonsten gegen Null, trifft nur für symmetrische Phasenübergänge zu, bei denen $\langle l \rangle = 0$ ist. Das sieht man unter anderem daran, daß sich für zwei Gauß-Verteilungen, deren Maxima sich bei $c + l_0$ und $c - l_0$ befinden, folgendes $\tilde{U}_4$ ergibt:

$$\tilde{U}_4 = \frac{2(l_0 + c)^2(2\sigma^2 + (l_0 + c)^2)}{3(\sigma^2 + (l_0 + c)^2)^2}. \quad (2.39)$$

Da $\tilde{U}_4$ unabhängig davon, ob $l_0 = 0$ ist oder nicht, für σ gegen Null den Wert $2/3$ annimmt, ist der Wert $2/3$ für $\tilde{U}_4$ am Phasenübergangspunkt nicht charakteristisch für einen Phasenübergang 1. Ordnung. Es sei hier bemerkt, daß das Minimum von $\tilde{U}_4$ als Funktion von h jedoch einen Phasenübergang 1. Ordnung kennzeichnet. Im Gegensatz dazu sollte $\tilde{\chi}$ für einen Phasenübergang 1. Ordnung im thermodynamischen Limes unabhängig vom Mittelwert $\langle l \rangle$ immer einem Wert ungleich Null zustreben und bei Nichtexistenz Null werden. Wie diese Simulation jedoch zeigt, dürfen die Systemgrößen L , um dieses Verhalten beobachten zu können, nicht zu klein sein. Hingegen scheint das Kriterium, daß bei einem Phasenübergang 1. Ordnung die Energiebarriere $\Delta\tilde{F}(L)$ mit L anwachsen muß, schon für relativ kleine Systemgrößen erfüllt zu sein (Abb. 2.17).

Kapitel 3

Benetzungsübergang

1. Ordnung in $d = (2 + 1)$ Dimensionen

3.1 Einleitung

Schränkt man das einfache Ising-Modell in 3 Dimensionen durch eine Wand auf den halbunendlichen Raum ein, dann lassen sich Benetzungsübergänge beobachten. Hierzu wird zusätzlich zu der Ising-Wechselwirkung J und dem Magnetfeld H im Volumen eine kurzreichweitige Kopplung J_s der Wandspins und ein Wandmagnetfeld H_1 eingeführt, so daß die Konfigurationsenergie gegeben ist durch

$$\mathcal{H}(\{s_i\}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle Vol.} s_i s_j - J_s \sum_{\langle i,k \rangle Wand} s_i s_k - H \sum_{i Vol.} s_i - H_1 \sum_{k Wand} s_k. \quad (3.1)$$

Hierbei kann s_i die Werte $+1$ und -1 annehmen. In (3.1) bedeutet $\langle i,j \rangle$ eine Summation über nächste Nachbarn und die Wandspins sind mit k gekennzeichnet. Für eine geeignete Wahl und Änderung der Parameter J und J_s , der Felder H und H_1 und der Temperatur T läßt sich eine Schicht von Ising spins mit gleichem Vorzeichen beobachten, die sich von der Wand ins Volumen ausbreitet. Das Modell wurde mit Hilfe analytischer Methoden auf Benetzungsübergänge hin untersucht. Hierauf basierend sind für interessante Parameterwerte Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt worden [8]. Diese Ergebnisse haben die Autoren von [8] veranlaßt das in Abbildung 3.1 dargestellte Phasendiagramm für

Benetzungsübergänge des Ising-Modells bei $H = 0$ anzunehmen.

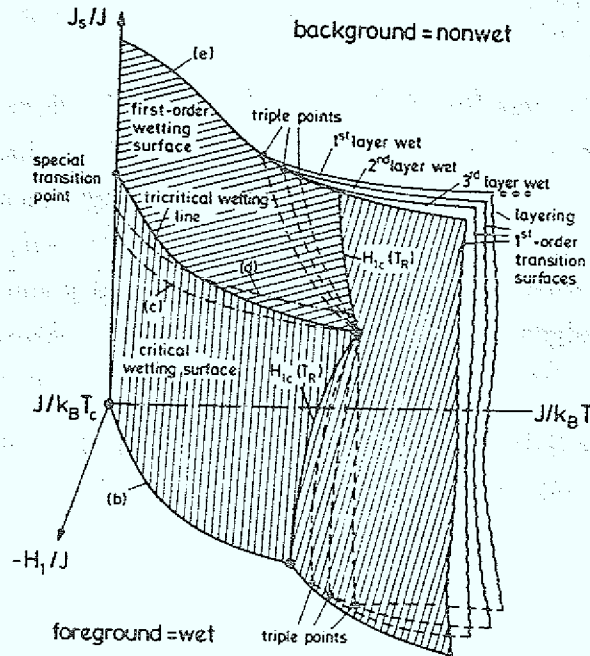


Abbildung 3.1: Phasendiagramm der möglichen Benetzungsübergänge für das Ising-Modell im halbusendlichen Raum im Fall $H=0$ [8]

Grob lassen sich die möglichen Phasenübergänge in folgender Weise gliedern: Für Temperaturen, die viel niedriger als die Rauigkeitstemperatur T_R sind, finden bei Änderung von H_1 Phasenübergänge 1. Ordnung statt, bei denen die Benetzungsschicht jeweils um eine zusätzliche Monoschicht anwächst. Diese Flächen von Phasenübergängen 1. Ordnung enden in der Nähe von T_R in Tripelpunkt-Linien. Gilt für die Temperatur T die Relation $T_R \ll T < T_c$, wobei T_c die kritische Temperatur ist, dann wird bei einer Änderung von H_1 für große Werte von J_s/J ein Phasenübergang 1. Ordnung und für kleine Werte von J_s/J ein Phasenübergang 2. Ordnung vorhergesagt. Diese beiden Bereiche berühren sich entlang einer kritischen Linie.

Für diese Arbeit sind die Phasenübergänge bei kleinem J_s/J interessant. Die Annahme, daß in diesem Gebiet Phasenübergänge 2. Ordnung auftreten, beruht im wesentlichen auf der Untersuchung eines Kontinuumsmodells [73, 55] in Molekularfeld-Näherung. Dieses Modell beschreibt für $T > T_R$ die Benetzungsübergänge des einfachen Ising-Systems. Seine Konfigurationsenergie ist

gegeben durch:

$$\mathcal{H}[m(\vec{r}')] = \int d^2r' \left(\left[\frac{k}{2} (\nabla m(\vec{r}'))^2 + \Phi(m(\vec{r}')) + H \cdot m \right] dz + \Phi_1(m_1) \right). \quad (3.2)$$

Dabei ist $m(\vec{r}')$ die mittlere Spindichte und das Potential $\Phi(m)$ im Volumen zeigt bei m_1 und m_2 zwei Minima für die beiden möglichen Phasen des Ising-Systems. Das Oberflächenfeld H_1 und die zusätzliche Ising-Wechselwirkung J_1 an der Wand werden durch das Wandpotential $\Phi_1(m_1) = -H_1 m_1 + g/2 \cdot m_1^2$ berücksichtigt, wobei m_1 die Spindichte an der Wand und g eine Funktion der Kopplung J_1 ist. Im folgenden ist z die Koordinate, die den Abstand zur Wand mißt, und die Koordinaten parallel zur Wand werden mit $\vec{r}$ bezeichnet.

Bestimmt man die Sattelpunktslösungen $\hat{m}(z, \hat{l})$ von (3.2) mit den entsprechenden Randbedingungen an der Wand und für große z [73, 55], dann ergeben sich Profile wie in Abbildung 3.2. Das Ordnungparameterfeld $\hat{m}(z, \hat{l})$ hängt

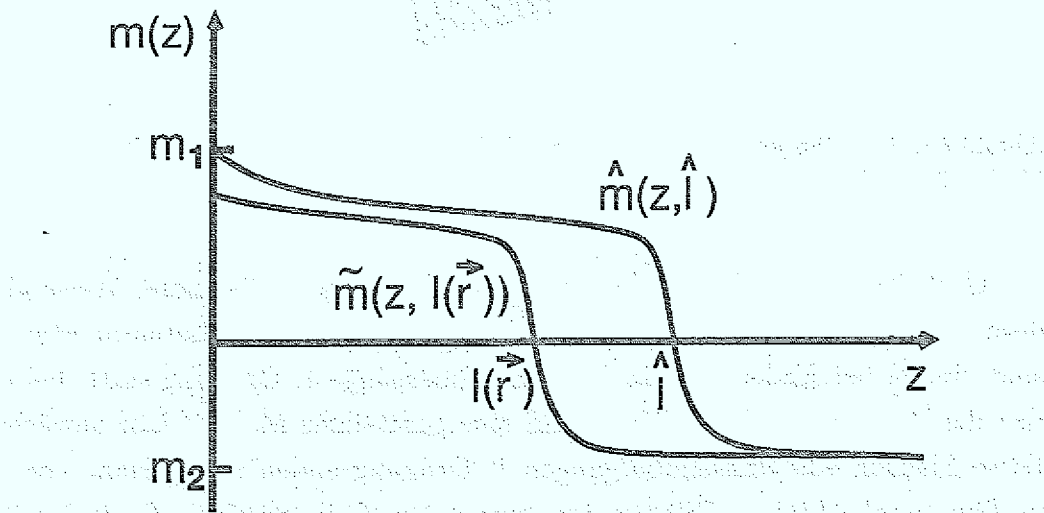


Abbildung 3.2: Ordnungparameter-Profile $\hat{m}(z, \hat{l})$ und $\tilde{m}(z, l(\vec{r}))$

nur von der z -Koordinate ab und geht in der Umgebung von $\hat{l}$ von m_1 nach m_2 über. Bei einer Änderung von H_1 wächst die Dicke $\hat{l}$ der Benetzungsschicht an und divergiert am Phasenübergangspunkt.

Um über die Phasenübergänge Aussagen machen zu können, die über die Molekularfeld-Näherung hinausgehen, wurde aus dem Modell (3.2) ein effektives Grenzflächenmodell abgeleitet [56]. Hierbei läßt man für das Ordnungparameterfeld $m(z, \vec{r})$ spezielle Fluktuationen $\tilde{m}(z, l(\vec{r}))$ um die Sattelpunktslösung

$\hat{m}(z, \hat{l})$ zu, bei denen der Verlauf des Profils um $l(\vec{r}) - \hat{l}$ verschoben ist (Abb. 3.2) und für die somit gilt:

$$\tilde{m}(z, l(\vec{r})) = \hat{m}(z - (l(\vec{r}) - \hat{l}), \hat{l}). \quad (3.3)$$

Nach Einsetzen von $\tilde{m}(z, l(\vec{r}))$ in (3.2) und Integration über die z -Koordinate ergibt sich das effektive Grenzflächenmodell:

$$\mathcal{H}(l) = \int d^2r \left[\frac{\Sigma}{2} (\nabla l)^2 + V(l) \right] \quad (3.4)$$

in Abhängigkeit von dem Feld $l(\vec{r})$, das die Grenzfläche der Benetzungsschicht beschreibt, mit dem Potential

$$V(l) = \begin{cases} a \exp(-\frac{l}{\xi_B}) + b \exp(-2\frac{l}{\xi_B}) & l > 0 \\ \infty & l < 0. \end{cases} \quad (3.5)$$

In der Konfigurationsenergie werden hierbei Terme von dritter Ordnung in $\exp(-l)$ vernachlässigt und höhere Gradienten-Terme wie z. B. $\nabla^2 l$, $(\nabla l)^4$ nicht berücksichtigt, da sie für den zu betrachtenden Phasenübergang 2. Ordnung nicht relevant sind. Außerdem erhält man einen abstandsabhängigen Beitrag zur Oberflächenspannung der Form $\Delta \tilde{\Sigma}(l)(\nabla l)^2$, der in [56] abgeleitet, aber dessen Konsequenzen nicht näher untersucht wurden.

Wie man an Hand des Potentials sieht, ist l durch die Wand bei $l = 0$ auf Werte größer als Null beschränkt. Die Reichweite des Benetzungspotentials wird durch die Korrelationslänge ξ_B der Volumenfluktuationen bestimmt und Σ ist die Oberflächenspannung. Dieses Modell ist nicht nur für das Ising-Modell von Interesse, sondern sollte allgemein auf Benetzungsübergänge anwendbar sein, deren benetzende Substanz kurzreichweitigen Wechselwirkungen unterliegt. Ein Beispiel stellt eine Yukawa-Flüssigkeit dar, deren Moleküle über eine abgeschirmte Coulombkraft wechselwirken [86].

Bei der Herleitung des effektiven Grenzflächenmodells ergibt sich für die oben genannten Fälle die Relationen $a < 0$ und $b > 0$ und somit kann bei (3.4) in Molekularfeld-Näherung für den Grenzwert $a = 0$ ein Phasenübergang 2. Ordnung beobachtet werden. Dies entspricht dem Benetzungsübergang, der bei einer Änderung von H_1 in der Molekularfeld-Näherung von Modell (3.2) auftritt.

Mit Hilfe der linearen funktionalen Renormierungsgruppe lassen sich für die Benetzungsübergänge 2. Ordnung des effektiven Grenzflächenmodells die charakteristischen Exponenten bestimmen. Ein Vergleich mit den Monte-Carlo-Simulationen des Isingmodells zeigt jedoch, daß das Skalenverhalten, das von der Renormierungsgruppe vorhergesagt wird, mit den Ergebnissen der Simulation für die zugänglichen Längenskalen nicht übereinstimmt. Es wurden immer wieder Versuche unternommen diese Diskrepanz zu klären. Unter anderem wurden in [46, 29, 30] bei der Herleitung des effektiven Grenzflächenmodells weitere Terme berücksichtigt, die sich als relevant für den Benetzungsübergang erweisen. Der wesentliche Beitrag ist hierbei eine l -abhängige Oberflächenspannung. In der Näherung der linearisierten Renormierungsgruppe ergibt sich für das neu hergeleitete Grenzflächenmodell ein Phasenübergang 1. Ordnung in dem Parameterbereich, für den die Molekularfeld-Näherung einen Phasenübergang 2. Ordnung vorhersagt.

In der vorliegenden Arbeit wird das erweiterte Modell aus [29] mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulationen auf einen Phasenübergang 1. Ordnung hin untersucht. Hierzu werden in Abschnitt 3.2 zuerst die Ergebnisse der Renormierungsgruppen-Untersuchungen des effektiven Grenzflächenmodells und ihre Diskrepanz zu den Simulationen angeführt, um anschließend die Herleitung und die Eigenschaften des erweiterten Modells mit der l -abhängigen Oberflächenspannung zu beschreiben. Im letzten Kapitel wird zuerst eine Sattelpunktsauswertung für die freie Energie bei festgehaltenem Ordnungsparameter für das erweiterte Modell ausgeführt, bevor die Resultate der Monte-Carlo-Simulation diskutiert werden.

3.2 Bisherige Ergebnisse zum Benetzungsübergang

3.2.1 Renormierungsgruppen-Ergebnisse und ihre Diskrepanz zu den Simulationen

Ersetzt man in dem effektiven Grenzflächenmodell (3.4) l/ξ_B durch l , mißt also den Abstand zwischen Wand und Benetzungsoberfläche in Einheiten der

Korrelationslänge ξ_B , dann schreibt sich die Konfigurationsenergie als:

$$\mathcal{H}(l) = \int d^2r \left[\frac{1}{8\pi\omega} (\nabla l)^2 + V(l) \right] \quad (3.6)$$

mit dem Potential

$$V(l) = \begin{cases} a \exp(-l) + b \exp(-2l) & l > 0 \\ \infty & l < 0, \end{cases} \quad (3.7)$$

wobei ω durch $\omega = (k_B T)/(4\pi\xi_B^2\Sigma)$ gegeben ist. Eine Sattelpunktsnäherung ist nicht geeignet, um den Phasenübergang, der bei Änderung von a auftritt, zu untersuchen, da $d=(2+1)$ die obere kritische Dimension für Grenzflächen im Fall kurzreichweitiger Potentiale ist. In dieser Dimension können nur Phasenübergänge, deren Wechselwirkungs-Potentiale mit einer Potenz abfallen, durch eine Molekularfeld-Näherung ausreichend beschrieben werden [57].

Wendet man auf das Modell Renormierungsgruppen-Verfahren an, insbesondere die lineare funktionale Renormierungsgruppe, dann zeigen die Resultate weiterhin einen Phasenübergang 2. Ordnung [56, 19, 27]. Die dabei auftretenden Divergenzen der Korrelationslänge der Oberflächenfluktuationen $\xi_{||}$ und der Dicke $\bar{l}$ der Benetzungsschicht weisen kein universelles Verhalten auf, sondern werden durch den Parameter ω bestimmt. Für das Skalenverhalten beim Phasenübergang können in Abhängigkeit von ω drei Bereiche und der Übergangsbereich für $\omega = 2$ unterschieden werden. Ist $\tau \sim (a - a_c)$, wobei a_c der Parameter ist, für den der Phasenübergang stattfindet, dann erhält man folgendes kritische Verhalten für $\xi_{||}$ und $\bar{l}$. Im ersten Bereich mit $\omega \leq 1/2$ ergibt sich [56, 19, 27] mit $\nu_{||} = (1 - \omega)^{-1}$

$$\xi_{||} \sim \tau^{-\nu_{||}} \quad (3.8)$$

und

$$\bar{l} \sim \frac{1 + 2\omega}{1 - \omega} \ln[1/\tau]. \quad (3.9)$$

Für die Fälle $\frac{1}{2} < \omega < 2$ findet man [19, 27] mit $\nu_{||} = (\sqrt{2} - \sqrt{\omega})^{-2}$ und $\tilde{\nu}_{||} = \sqrt{\omega/8\nu_{||}}$

$$\xi_{||} \sim \tau^{-\nu_{||}} (\ln[1/\tau])^{-\tilde{\nu}_{||}} \quad (3.10)$$

und

$$\bar{l} \sim \frac{\sqrt{8\omega}}{(\sqrt{2} - \sqrt{\omega})^2} \left(\ln[1/\tau] - \frac{1}{8}(2 + \omega) \ln[\ln[1/\tau]] \right). \quad (3.11)$$

Schließlich erhält man für $\omega > 2$ die wesentlichen Singularitäten der Form

$$\xi_{||} \sim \exp \left[\frac{1}{c\tau} \left(\ln \left[\frac{1}{c\tau} \right] + \ln \left[\ln \left[\frac{1}{c\tau} \right] \right] \right) \right], \quad (3.12)$$

$$\bar{l} \sim \sqrt{8\omega} \frac{1}{c\tau} \left(\ln \left[\frac{1}{c\tau} \right] + \ln \left[\ln \left[\frac{1}{c\tau} \right] \right] \right) \quad (3.13)$$

und für $\omega = 2$ gilt

$$\xi_{||} \sim \exp \left[\frac{A}{\tau^2} \right], \quad (3.14)$$

$$\bar{l} \sim \frac{1}{\tau^2}. \quad (3.15)$$

Für ω zwischen 0 und 2 ist $a_c = 0$ wie in der Molekularfeld-Näherung, während sich für $\omega > 2$ ein endlicher Wert $a_c < 0$ ergibt.

Die hier betrachtete kritische Benetzung tritt beim Ising-Modell für den Fall auf, daß im Volumen kein Magnetfeld eingeschaltet ist und eine Veränderung des Oberflächenfeldes H_1 an der Wand oder die Änderung der Temperatur T den Phasenübergang bewirkt. Für dieses System läßt sich jedoch auch eine vollständige Benetzung beobachten. Wählt man $a > a_c$ und schaltet ein Magnetfeld H ein, so daß sich eine endliche dicke Benetzungsschicht ergibt, dann wird für den Grenzwert $H = 0$ die Wand vollständig benetzt. Das Potential für diesen Phasenübergang ist für $l > 0$ gegeben durch $V(l) = a \exp(-l) + H \cdot l$. In der Nähe des Phasenübergangs zeigen $\xi_{||}$ und $\bar{l}$ in Abhängigkeit von ω folgendes Skalenverhalten [57]. Für $\omega < 2$ ergibt sich mit $\nu_{||} = \frac{1}{2}$

$$\xi_{||} \sim H^{-\nu_{||}}, \quad (3.16)$$

$$\bar{l} \sim \frac{2+\omega}{2} \ln \left(\frac{1}{H} \right) \quad (3.17)$$

und für $\omega > 2$

$$\xi_{||} \sim H^{-\nu_{||}}, \quad (3.18)$$

$$\bar{l} \sim \sqrt{2\omega} \left(\ln \left[\frac{1}{H} \right] - \frac{1}{4} \ln \left[\ln \left[\frac{1}{H} \right] \right] \right) \quad (3.19)$$

Für diejenigen Parameter J_s , J und T des Ising-Modells, für die der Phasenübergang 2. Ordnung auftreten sollte, wurden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Dabei wurde sowohl der kritische als auch der vollständige Benetzungsübergang untersucht. Aus der Abhängigkeit der Größe $\bar{l}$ und $\xi_{||}$ von den Feldern H_1 und H konnten die Exponenten des Phasenübergangs bestimmt

werden. Ein Vergleich mit den Renormierungsgruppen-Vorhersagen ergibt für das Ising-Modell in dem relevanten Parameterbereich ein $\omega < 0.5$ [7, 8, 9]. Berechnet man jedoch ω über die Definition $\omega = (k_B T)/(4\pi\xi_B^2\Sigma)$, indem man ξ_B und Σ des Isingmodells im Volumen verwendet, dann folgt ein $\omega > 0.6$ [31]. Um diese Diskrepanz zu verstehen, wurden mehrere Erklärungsversuche unternommen, die im folgenden dargestellt werden.

Es ist möglich, daß das unterschiedliche Skalenverhalten bei den Renormierungsgruppen-Vorhersagen und den Monte-Carlo-Simulationen auf typische Fehler bzw. Beschränkungen von Monte-Carlo-Simulationen zurückzuführen ist. So wurde in der Arbeit [7, 8, 9] überlegt, ob die simulierten Systeme vielleicht zu klein waren oder das kritische Verhalten erst sehr nahe bei a_c beobachtet werden kann. Gegen diese Erklärung sprechen aber die Simulationen zum Modell (3.6) [34].

Diese Diskrepanz kann auch dadurch entstehen, daß bei der Herleitung von $\mathcal{H}(L)$ Fehler oder nicht erlaubte Näherungen gemacht wurden. Die Arbeiten [35, 76, 26] weisen z. B. darauf hin, daß die Reichweite ξ des kurzreichweitigen Potentials $\exp(-l/\xi)$ nicht durch die Korrelationslänge ξ_B der Fluktuationen im Volumen, sondern durch eine weitere Länge, die durch die Wand erzeugt wird [68], gegeben ist. Da diese Länge ξ größer als ξ_B ist, ergibt sich ein $\omega_\xi = (k_B T)/(4\pi\xi^2\Sigma)$, das kleiner als ω_{ξ_B} ist. Somit könnte möglicherweise die Diskrepanz zwischen den Monte-Carlo-Simulationen und den Renormierungsgruppen-Vorhersagen verstanden werden.

Daß es sich bei dem Phasenübergang, der durch (3.6) beschrieben wird, möglicherweise nicht um den gleichen Phasenübergang wie beim Isingmodell handelt, wird in den Arbeiten von Jin und Fisher [29, 30, 46] vermutet. Sie leiten das effektive Grenzflächenmodell auf eine neue Art und Weise her und zeigen an Hand von Renormierungsgruppen-Untersuchungen, daß relevante Terme vernachlässigt wurden, die das Verhalten am Phasenübergang wesentlich beeinflussen. Diese Arbeiten [29, 30, 46] sollen im folgenden etwas ausführlicher dargestellt werden.

3.2.2 Abstandsabhängige Oberflächenspannung

Bei der Herleitung von $\mathcal{H}(l)$ in Abschnitt 3.1 wurden Profile $\tilde{m}(z, l(\vec{r}))$ berücksichtigt, die außer den Randbedingungen an der Wand und für große z noch die Bedingung $\tilde{m}(z, l(\vec{r})) = \hat{m}(z - (l(\vec{r}) - \hat{l}), \hat{l})$ erfüllen. In den Arbeiten [29, 30] werden zwei andere Nebenbedingungen verwendet. Dort werden als Profile $\tilde{m}(z, l(\vec{r}))$ Sattelpunktslösungen von (3.2) betrachtet, die für den Fall $m_1 > 0$ und $m_2 < 0$ entweder der Nebenbedingung

$$\tilde{m}(z = l(\vec{r}), l(\vec{r})) = 0 \quad (3.20)$$

oder der Integralbedingung

$$l(\vec{r}) = \int_0^\infty dz \frac{(\tilde{m}(z, l(\vec{r})) - m_2)^p}{(m_1 - m_2)^p} \quad (3.21)$$

genügen, wobei p eine natürliche Zahl ist. Unter Verwendung solcher Profile ergibt sich nach Ausintegration der z -Koordinate:

$$\mathcal{H}(l) = \int d^2r \left[\frac{\Sigma_c(l)}{2} (\nabla l)^2 + V_c(l) \right], \quad (3.22)$$

wobei l wieder in Einheiten der Korrelationslänge ξ_B gemessen wird. $\Sigma_c(l)$ und $V_c(l)$ sind für $l > 0$ gegeben durch:

$$\begin{aligned} \Sigma_c(l) &= \Sigma_{cc} + (s_{10} + s_{11}l) \exp(-l) + (s_{20} + s_{21}l + s_{22}l^2) \exp(-2l) + \dots \\ V_c(l) &= h \cdot l + (w_{10} + w_{11}l) \exp(-l) + (w_{20} + w_{21}l + w_{22}l^2) \exp(-2l) + \dots \end{aligned} \quad (3.23)$$

Da sich bei $l = 0$ eine Wand befindet, sind negative Werte für l über die Bedingung $V_c(l) = \infty$ für $l < 0$ verboten. Untersuchungen des Modells mit Hilfe der linearen funktionalen Renormierungsgruppe zeigen [46], daß die Oberflächensteifigkeit unter dem Renormierungsgruppenfluß gegen den Grenzwert Σ_{cc} strebt. Von größerer Wichtigkeit für den Phasenübergang ist jedoch, daß das Potential $V(l)$ durch den l -abhängigen Anteil der Oberflächensteifigkeit $\Delta\Sigma(l) = \Sigma(l) - \Sigma_{cc}$ in folgender Weise renormiert wird:

$$V_{\alpha t}(l) = V_c(l) + \frac{\omega \xi_B^2 \Lambda^2}{d-1} (1 - \exp[-(d-1)t]) \Delta\Sigma_c(l), \quad (3.24)$$

wobei Λ der Abschneideparameter des Impulses und t der Parameter des Renormierungsgruppenflusses ist. Vernachlässigt man für diesen Phasenübergang

Beiträge 3. Ordnung in $\exp(-l)$ und läßt die Terme weg, deren Koeffizienten bei einer der oben genannten Möglichkeiten $\mathcal{H}(l)$ abzuleiten Null sind, dann bleiben für das Potential und die Oberflächensteifigkeit folgende für den Phasenübergang relevante Terme übrig [46]:

$$\begin{aligned}\Sigma_{cr}(l) &= \Sigma_{cc} + s_{10} \exp(-l) + (s_{20} + s_{21}l) \exp(-2l) \\ V_{cr}(l) &= h \cdot l + w_{10} \exp(-l) + (w_{20} + w_{21}l) \exp(-2l).\end{aligned}\quad (3.25)$$

Die Koeffizienten Σ_{cc} , s_{20} , w_{20} , w_{21} sind immer positiv, s_{12} ist immer negativ und w_{10} , s_{10} wechseln das Vorzeichen am Phasenübergangspunkt der Molekularfeld-Näherung.

Um diese Phasenübergänge zu untersuchen und deren Ordnung zu bestimmen, wird in [30, 46] das sogenannte "matching"-Verfahren [27] angewandt. Hierzu wird das Potential solange renormiert bis die Korrelationslänge $\xi_{||}$ der Oberflächenfluktuationen von der Größenordnung der Korrelationslänge ξ_B der Fluktuationen im Volumen ist. Wird diese Bedingung erfüllt, dann ist es gerechtfertigt, den Phasenübergang mit Hilfe des renormierten Potentials in einer Molekularfeld-Näherung zu betrachten.

Um somit die Ordnung des Phasenübergangs zu bestimmen, muß die Gestalt des renormierten Potentials (3.24) betrachtet werden. Wie man an Hand von (3.25) sieht, zeigt V_{cr} einen Phasenübergang 2. Ordnung und dies wird auch durch die Terme $s_{10} \exp(-l)$ und $s_{20} \exp(-2l)$ aus $\Delta\Sigma_c(l)$ nicht verändert. Erst der Term $s_{12}l \exp(-2l)$ mit einem negativen Vorzeichen ermöglicht für $|s_{21}| > w_{21}$ einen Phasenübergang 1. Ordnung.

In Abbildung 3.3 aus [46] sind schematisch die Bereiche dargestellt für die ein Phasenübergang 1. Ordnung beobachtet werden kann. Dabei ist $q \sim -s_{12}$ und τ proportional zu $T - T_{cw}^0$ bzw. $H_1 - H_{1c}^0$, wobei für T_{cw}^0 oder H_{1c}^0 der Phasenübergang in Molekularfeld-Näherung stattfindet.

In der Arbeit [46] wird noch gezeigt, daß für die relevanten Parameter des Ising-Modells Phasenübergänge 1. Ordnung für das Modell (3.22) auftreten. Da diese Phasenübergänge jedoch sehr schwach 1. Ordnung sind, ist es möglich, daß die Systemgrößen bei der Simulation des Isingmodells zu klein waren, um diesen Übergang zu beobachten. Jedoch könnten diese Phasenübergänge 1. Ordnung

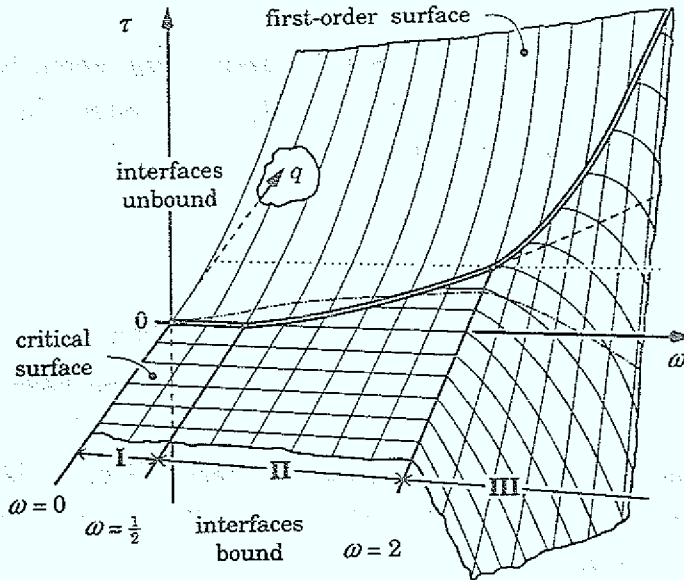


Abbildung 3.3: Phasendiagramm für das Modell (3.22) in Abhängigkeit von $q \sim -s_{21}$, $\tau \sim T - T_{cw}^0$ und ω .

die schwächere Divergenz der Korrelationslänge erklären, die bei der Monte-Carlo-Simulation im Vergleich zu den Renormierungsgruppen-Vorhersagen beobachtet werden.

Ob diese zusätzlichen relevanten Terme in $H(l)$ die Diskrepanz zwischen den Monte-Carlo-Simulationen und Renormierungsgruppen-Vorhersagen beseitigen, wird in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht, sondern es wird im Rahmen einer Monte-Carlo-Simulation geprüft, ob der Term $s_{12}l \exp(-2l)$ wirklich Anlaß zu einem Phasenübergang 1. Ordnung gibt. Dabei wird folgende Konfigurationsenergie für die Simulation verwendet:

$$\frac{\mathcal{H}(l)}{k_B T} = \int d^2 r [\Sigma(l)(\nabla l)^2 + V(l)] \quad (3.26)$$

mit

$$\begin{aligned} \Sigma(l) &= \Sigma_\infty - c \cdot l \exp(-2l) \\ V(l) &= a \exp(-l) + b \exp(-2l). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Der Definitionsbereich für das Feld l ist wiederum durch die Wand auf positive Werte beschränkt.

3.3 Benetzungsübergang mit abstandsabhängiger Oberflächenspannung

Nachdem sich bei der Simulation des Doppelmulden-Potentials in Abschnitt 2.4 gezeigt hat, daß sich die Abhängigkeit der Energiebarriere $\Delta\tilde{F}(L)$ von der Linedimension L des Systems als Kriterium für die Existenz oder Nichtexistenz eines Phasenübergangs 1. Ordnung eignet, soll dieses Kriterium auch auf das System mit der Konfigurationsenergie (3.26) angewendet werden. Zuerst wird jedoch die freie Energie mit festgehaltenem Ordnungsparameter in Gaußscher Näherung berechnet, um zu sehen, wie in diesem Modell, das in Molekularfeld-Näherung nur einen Phasenübergang 2. Ordnung zeigt, ein Phasenübergang 1. Ordnung entstehen kann. Anschließend werden die Ergebnisse der Simulation dargestellt.

3.3.1 Sattelpunktsnäherung

Die freie Energie pro $k_B T$ mit vorgegebenen Ordnungsparameter l_0 ist für das betrachtete Modell gegeben über $\tilde{F}(l_0) := -\ln[Z(l_0)]$ mit

$$Z(l_0) = \int_{-\infty}^{\infty} [dl] \delta\left(\int d^2r (l(\vec{r}) - l_0)\right) \exp\left[-\frac{\mathcal{H}(l)}{k_B T}\right], \quad (3.28)$$

wobei $\mathcal{H}(l)$ die Konfigurationsenergie (3.26) ist. $\tilde{F}(l_0)$ soll in diesem Abschnitt über eine Sattelpunktsauswertung bestimmt werden. Dazu muß eine Konfiguration $l(\vec{r})$ gefunden werden, die $\mathcal{H}(l)$ minimiert und die Nebenbedingung $\mathcal{N}(l) := \int d^2r [l(\vec{r}) - l_0] = 0$ erfüllt. Wie sich zeigt, ist $l(\vec{r}) = l_0$ für alle $\vec{r}$ eine mögliche Sattelpunktslösung.

Bei der Berechnung von $\tilde{F}(l_0)$ geht außer der Sattelpunktsauswertung als eine weitere Näherung noch die Vernachlässigung der Wand ein, indem über das Feld l von $-\infty$ nach ∞ integriert wird. Diese Näherung läßt sich auf der einen Seite rechtfertigen, da auf Grund der Exponentialfunktion in $V(l)$ negative Werte von l vermieden werden. Auf der anderen Seite beeinflusst die Wand das kritische Verhalten von kontinuierlichen Übergängen, wie es z. B. die Renormierungsgruppen-Untersuchungen des Modells (3.6) zeigen [56, 19, 27].

Zum Nachweis, daß $l(\vec{r}) = l_0$ eine Sattelpunktslösung von $\mathcal{H}(l_0)$ ist, muß

nachgewiesen werden, daß das Funktional $J\{l\} = \mathcal{H}\{l\} + \mu\mathcal{N}\{l\}$ unter der Bedingung $\mathcal{N}\{l\} = 0$ für $l(\vec{r}) = l_0$ ein Minimum besitzt, wobei μ der Lagrangeparameter ist. Da die Nebenbedingung $\mathcal{N}\{l\} = \int d^2r[l(\vec{r}) - l_0] = 0$ für $l(\vec{r}) = l_0$ natürlich erfüllt ist, bleibt zu untersuchen, ob an der Stelle $l(\vec{r}) = l_0$ die 1. Funktionalableitung $\delta J/\delta l(\vec{r})|_{l_0}$ Null und die 2. Funktionalableitung $\delta^2 J/(\delta l(\vec{r})\delta l(\vec{r}'))|_{l_0}$ größer als Null ist. Da die beiden Funktionalableitungen definiert sind über die Entwicklung

$$J\{l\} = J\{l_0\} + \int d^2r \frac{\delta J}{\delta l(\vec{r})}|_{l_0} \delta l(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^2r d^2r' \frac{\delta^2 J}{\delta l(\vec{r})\delta l(\vec{r}')}|_{l_0} \delta l(\vec{r})\delta l(\vec{r}') + \dots \quad (3.29)$$

mit $\delta l(\vec{r}) = l(\vec{r}) - l_0$, lassen sich die beiden Bedingungen für ein Minimum wie folgt formulieren. Damit die 1. Funktionalableitung gleich Null ist, muß für $l(\vec{r}) = l_0$ die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial l}(\nabla l)^2 + 2\Sigma(l)\nabla^2 l - \frac{\partial V}{\partial l} - \mu = 0 \quad (3.30)$$

erfüllt werden. Dies ist mit $\mu = -\partial V/\partial l|_{l_0}$ möglich. Für die 2. Funktionalableitung ergibt sich in der Integralschreibweise

$$\int d^2r d^2r' \frac{\delta^2 J}{\delta l(\vec{r})\delta l(\vec{r}')} = \int d^2r [\Sigma(l_0)(\nabla \delta l(\vec{r}))^2 + (\frac{a}{2} \exp(-l_0) + 2b \exp(-2l_0))\delta l^2(\vec{r})]. \quad (3.31)$$

Man sieht, daß für $\Sigma(l_0) > 0$ und a, b positiv die 2. Funktionalableitung immer größer als Null ist. Somit ist für diese Parameter eine Sattelpunktauswertung möglich und die Zustandssumme kann näherungsweise berechnet werden, indem in (3.28) $\mathcal{H}(l)$ ersetzt wird durch

$$\mathcal{H}(l_0) + \int d^2r \left(\frac{\delta \mathcal{H}}{\delta l(\vec{r})}|_{l_0} \delta l(\vec{r}) \right) + \int d^2r d^2r' \left(\frac{\delta^2 \mathcal{H}}{\delta l(\vec{r})\delta l(\vec{r}')}|_{l_0} \delta l(\vec{r})\delta l(\vec{r}') \right). \quad (3.32)$$

Da sich $\delta(\int d^2r(l(\vec{r}) - l_0))$ schreiben läßt als $\int d\lambda \exp(-i\lambda \int d^2r(l(\vec{r}) - l_0))$, erhält man nach einer Fouriertransformation der $\delta l(\vec{r})$ für die Zustandssumme

$$Z(l_0) = \exp \left[- \int d^2r V(l_0) \right] \times \quad (3.33) \\ \times \int [d\tilde{l}_{\vec{q}}] \delta(\tilde{l}_{\vec{0}}) \exp \left[- \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \left(\Sigma(l_0)\vec{q}^2 + \frac{1}{2} \frac{d^2 V}{dl^2}|_{l_0} \right) \tilde{l}_{\vec{q}} \tilde{l}_{-\vec{q}} \right].$$

Die Funktionalintegration über die $\tilde{l}_\vec{r}$ läßt sich ausführen, da es sich bei den Integranden um Gaußkurven handelt. Die daraus berechnete freie Energie $\tilde{F}(l_0)$ bei festgehaltenem Ordnungsparameter zeigt einen Phasenübergang 1. Ordnung, dessen Lage, aber nicht dessen Existenz von der Wahl des Cutoffs im reziproken Raum abhängt. Für einen sphärischen Cutoff π/δ ergibt sich zum Beispiel folgende Energiedichte bei festgehaltenem Ordnungsparameter:

$$\tilde{f}(l_0) = \tilde{F}(l_0)/L^2 = \quad (3.34)$$

$$V(l_0) + \frac{\pi}{8\delta^2} \ln \left(\frac{\Sigma(l_0)}{\Sigma_\infty} \right) + \frac{\pi}{8\delta^2} \ln \left(1 + \frac{\delta^2 B(l_0)}{\pi^2} \right) + \frac{B(l_0)}{8\pi} \ln \left(1 + \frac{\pi^2}{\delta^2 B(l_0)} \right)$$

mit

$$V(l_0) = a \exp(-l_0) + b \exp(-2l_0),$$

$$\frac{\Sigma(l_0)}{\Sigma_\infty} = 1 - \frac{c}{\Sigma_\infty} l_0 \exp(-2l_0),$$

$$B(l_0) = \frac{a \exp(-l_0) + 4b \exp(-2l_0)}{2\Sigma_\infty (1 - \frac{c}{\Sigma_\infty} l_0 \exp(-2l_0))},$$

$$\Sigma_\infty = \frac{1}{8\pi\omega}. \quad (3.35)$$

In Abbildung 3.4 ist für die Parameterwahl $\omega = 0.15$, $c = 1.4$, $b = 1$ und $\delta = 1$ ein solcher Phasenübergang 1. Ordnung abgebildet.

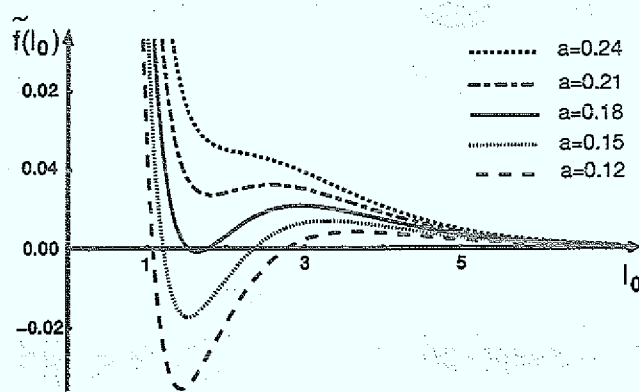


Abbildung 3.4: Freie Energiedichte $\tilde{f}(l_0)$ bei festgehaltenem Ordnungsparameter l_0 für $\omega = 0.15$, $c = 1.4$, $b = 1$ und $\delta = 1$

3.3.2 Monte-Carlo-Simulation

Nachdem das Modell mit der Konfigurationsenergie (3.26) unter der linearen Renormierungsgruppe und in der Sattelpunkts-Näherung einen Phasenübergang 1. Ordnung zeigt, bleibt zu untersuchen, ob sich die Art dieses Phasenübergangs ändert, wenn man alle Fluktuationen berücksichtigt. Die dazu durchgeführte Monte-Carlo-Simulation soll in diesem Abschnitt diskutiert werden.

Modell

Um die Methoden zum Nachweis eines Phasenübergangs 1. Ordnung von Kapitel 2 anwenden zu können, sollten die Konfigurationen, die in der Simulation auftreten, den Phasenraum ausreichend überdecken. Für einen Benetzungsübergang ist dies prinzipiell schwer, da der Phasenraum des vollständig benetzten Zustands nicht in endlicher Zeit zu durchlaufen ist. Sobald die Grenzfläche den gebundenen Zustand verläßt, kommt sie innerhalb der Simulationszeit nicht mehr in diesen zurück. Deshalb muß ein System betrachtet werden, das für große l ebenfalls begrenzt ist. Man könnte dort zum Beispiel eine harte Wand einbauen. Eine andere Möglichkeit, die bei der hier beschriebenen Simulation verwendet wurde, ist die Spiegelung des Potentials an einer Ebene, so daß an Stelle von $V(l)$ und $\Sigma(l)$ das symmetrische Potential $V_s(l)$ und die symmetrische Oberflächenspannung $\Sigma_s(l)$ simuliert werden (Abb. 3.5 und 3.6). Diese symmetrischen Größen sind definiert über

$$V_s(l) := \begin{cases} a \exp(-l) + b \exp(-2l) & \text{für } 0 < l < \frac{D}{2} \\ a \exp(-(D-l)) + b \exp(-2(D-l)) & \text{für } \frac{D}{2} < l < D \\ \infty & \text{für } l \leq 0, l \geq D \end{cases} \quad (3.36)$$

und

$$\Sigma_s(l) := \begin{cases} \Sigma_\infty - cl \exp(-2l) & \text{für } 0 < l < \frac{D}{2} \\ \Sigma_\infty - c(D-l) \exp(-2(D-l)) & \text{für } \frac{D}{2} < l < D, \end{cases} \quad (3.37)$$

wobei D der Abstand zwischen den beiden Wänden ist. Wie an Hand der Simulationsergebnisse deutlich wird, führt dieses Potential auf einen Übergang von

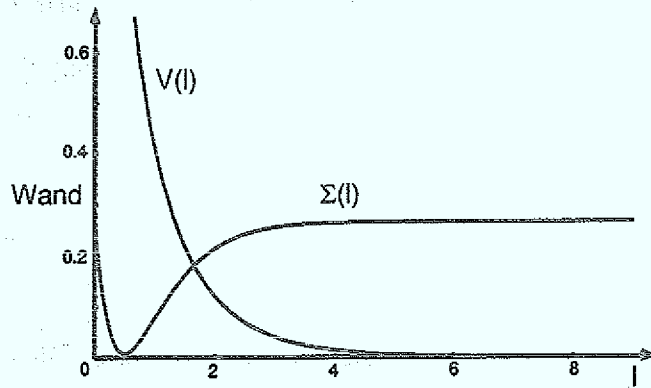


Abbildung 3.5: Potential $V(l)$ und Oberflächenspannung $\Sigma(l)$ für $\omega = 0.15$, $a = 0.75$, $b = 1$, $c = 1.4$

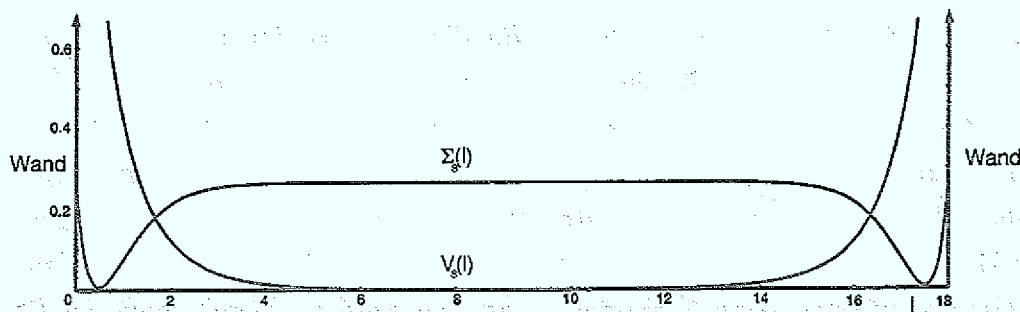


Abbildung 3.6: Symmetrisches Potential $V_s(l)$ und symmetrische Oberflächenspannung $\Sigma_s(l)$ für $\omega = 0.15$, $a = 0.75$, $b = 1$, $c = 1.4$ und $D = 18$

einem Zustand, bei dem die Grenzfläche entweder an der rechten oder der linken Wand gebunden ist, zu einem Zustand, bei dem sich die Grenzfläche in der Mitte befindet. Dieser Übergang entspricht für $D = \infty$ dem Phasenübergang, der untersucht werden soll.

Da dieser Übergang durch Veränderung des Parameters a bewirkt wird, ist es sinnvoll als Ordnungsparameter die Ableitung der freien Energiedichte nach dem Feld a zu verwenden, die gegeben ist durch:

$$e = \frac{1}{L^d} \int d^d r [\exp[-l(\vec{r})] \theta(l(\vec{r})) \theta\left(\frac{D}{2} - l(\vec{r})\right) + \exp[-(D - l(\vec{r}))] \theta\left(l(\vec{r}) - \frac{D}{2}\right) \theta(D - l(\vec{r}))]. \quad (3.38)$$

Der Ordnungsparameter e kann Werte zwischen $\exp(-D/2)$ und 1 annehmen.

und wird sich im Fall eines Phasenübergangs 1. Ordnung unstetig ändern.

Zur Ausführung der Monte-Carlo-Simulation wird das Feld $l(x, y)$ auf einem Quadratgitter in der (x, y) -Ebene diskretisiert. Als Konfigurationsenergie ergibt sich dann:

$$\frac{\mathcal{H}_d}{k_B T} = \sum_{\langle i, j \rangle} \frac{1}{2} \left[\frac{1}{8\pi\omega} - cl_i \exp(-l_i) \right] (l_i - l_j)^2 + \sum_i [a \exp(-l_i) + b \exp(-2l_i)] \quad (3.39)$$

Dabei werden alle Größen auf dimensionslose Größen zurückgeführt, indem sie in den Einheiten von $k_B T$ und dem Gitterabstand Δr gemessen werden. Die so diskretisierte Konfigurationsenergie mit periodischen Randbedingungen kann mit 2 Untergittern auf der Cray Y-MP vektorisiert werden. Ausgeführt wurde die Monte-Carlo-Simulation für den Parametersatz $\omega = 0.15$, $c = 1.4$ und $b = 1$, für den Abstand $D = 18$ und für die Gittergrößen mit der Lineardimension $L = 6, 10, 14, 20, 30$. Hierbei wurde der Parameter b willkürlich 1 gesetzt und der Abstand D und die Systemgrößen in der Weise eingestellt, daß sich innerhalb sinnvoller Monte-Carlo-Simulationszeiten noch gute Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Ordnungsparameters ergeben. Außerdem wurden die Parameter ω und c relativ zueinander so gewählt, daß $\Sigma(l)$ ein tiefes Minimum aufweist, ohne Null oder negativ zu werden. Damit auch ein Phasenübergang 1. Ordnung bei Änderung des Parameters a beobachtet werden kann, wurde schließlich der Parameter ω mit dem zugehörige c entsprechend eingestellt.

Ergebnisse der Simulation

Gemessen wird in der Simulation die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(e)$ des Ordnungsparameters e für verschiedene Parameter a und Systemgrößen der Lineardimension L , wobei pro Meßpunkt 10^7 – 10^8 Monte-Carlo-Schritte pro Gitter durchgeführt werden. Der Ordnungsparameter e ist dabei für das diskretisierte Modell definiert durch:

$$e := \frac{1}{N} \sum_i \left[\exp(-l_i) \theta(l_i) \theta\left(\frac{D}{2} - l_i\right) + \exp(-(D - l_i)) \theta\left(l_i - \frac{D}{2}\right) \theta(D - l_i) \right], \quad (3.40)$$

wobei über alle N Gitterpunkte i summiert wird. Zusätzlich wird noch die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(l)$ von $l := \sum_i l_i / N$ betrachtet.

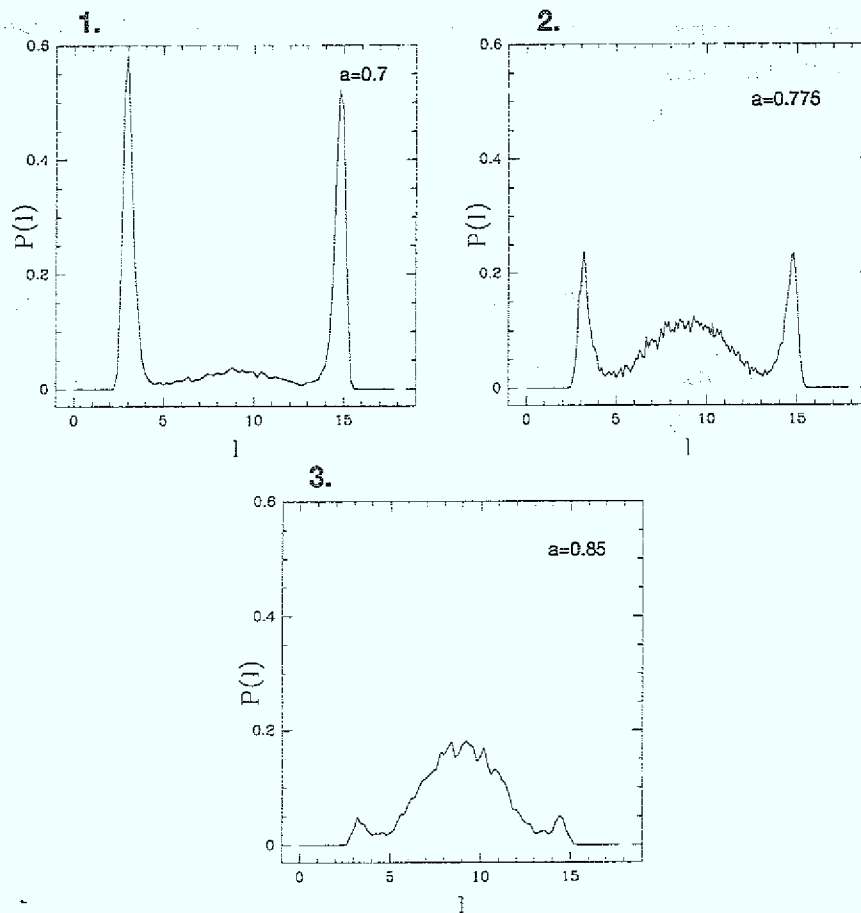


Abbildung 3.7: Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(l)$ für $L = 20$ bei $a = 0.7, 0.775, 0.85$

In Abbildung 3.7 ist $P(l)$ für die feste Systemgröße mit der Lineardimension $L = 20$ für drei verschiedene Werte von a dargestellt. Die Bilder legen nahe, daß sich zwischen dem gebundenen Zustand bei $a = 0.7$ und dem ungebundenen Zustand bei $a = 0.85$ ein Phasenübergang 1. Ordnung ereignet.

Um nachzuweisen, daß es sich wirklich um einen Phasenübergang 1. Ordnung handelt und um die Lage des Phasenübergangs zu bestimmen, muß das Modell für unterschiedliche Systemgrößen L betrachtet werden. Dazu wird im folgenden zuerst mit Hilfe der Wahrscheinlichkeit, daß sich das System in der "ungebundenen" Phase befindet, die Lage des Phasenübergangs a_p bestimmt. Anschließend werden zum Nachweis eines Phasenübergangs 1. Ordnung die Energiebarrieren bei a_p untersucht. Den Abschluß dieses Abschnitts bildet dann eine Betrachtung von Momenten des Ordnungsparameters e .

Die Wahrscheinlichkeiten P_l und P_e , daß sich das System in der ungebundenen Phase befindet, lassen sich mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(l)$ und $P(e)$ definieren als

$$P_l := \int_{l_0}^{D-l_0} P(l)dl / \int_0^D P(l)dl \quad (3.41)$$

$$P_e := \int_0^{e_0} P(e)de / \int_0^1 P(e)de \quad (3.42)$$

l_0 und e_0 sind dabei die Minima der Wahrscheinlichkeitsverteilungen in der Nähe des Phasenübergangspunkts, wie es z. B. für $L = 20$ und $a = 0.775$ in Abbildung 3.8 dargestellt ist

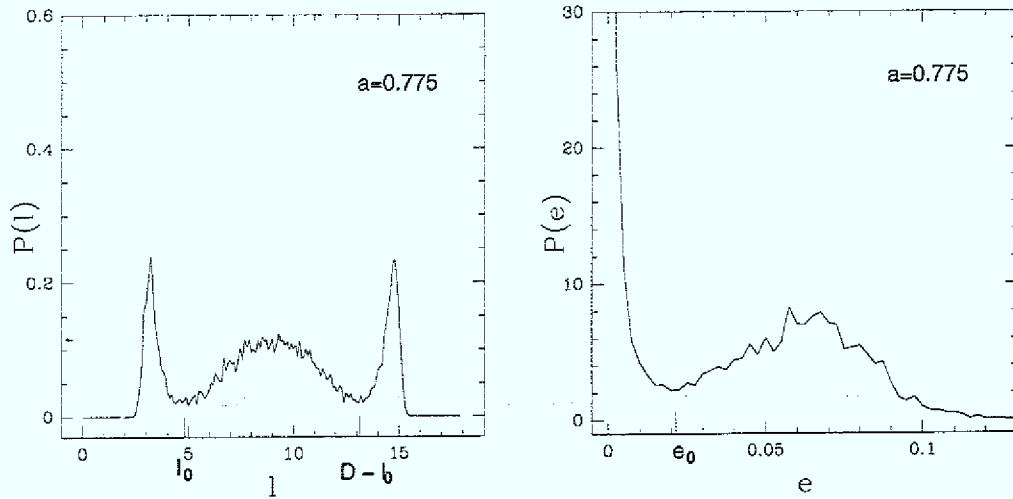


Abbildung 3.8: Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(l)$ und $P(e)$ für $L = 20$ und $a = 0.775$ zur Definition von l_0 und e_0

Wie in Abschnitt 2.3 bei der Diskussion des finite-size-scalings für Phasenübergänge 1. Ordnung gezeigt wurde, sollten die Kurven P_l und P_e als Funktion von a für verschiedene L einen Schnittpunkt aufweisen, der sich nur um eine exponentielle Korrektur vom Phasenübergangspunkt a_p unterscheidet (siehe 2.27). Die Abbildungen 3.9 bestätigen diese Annahme. Andererseits schneiden sich die Kurven weit oberhalb von den Werten $P_l = 1/3$ und $P_e = 1/3$, die man am Phasenübergangspunkt erwarten würde [16, 52]. Diese sehr großen Abweichungen sind noch nicht geklärt. Vielleicht rühren sie von den zu kleinen Systemgrößen her, für die die Simulationen durchgeführt wurden. An Hand der

Graphen ist es jedoch möglich, die Lage des Übergangs auf $a_p = 0.775 \pm 0.005$ einzugrenzen. Zum Nachweis, daß es sich um einen Phasenübergang 1. Ordnung

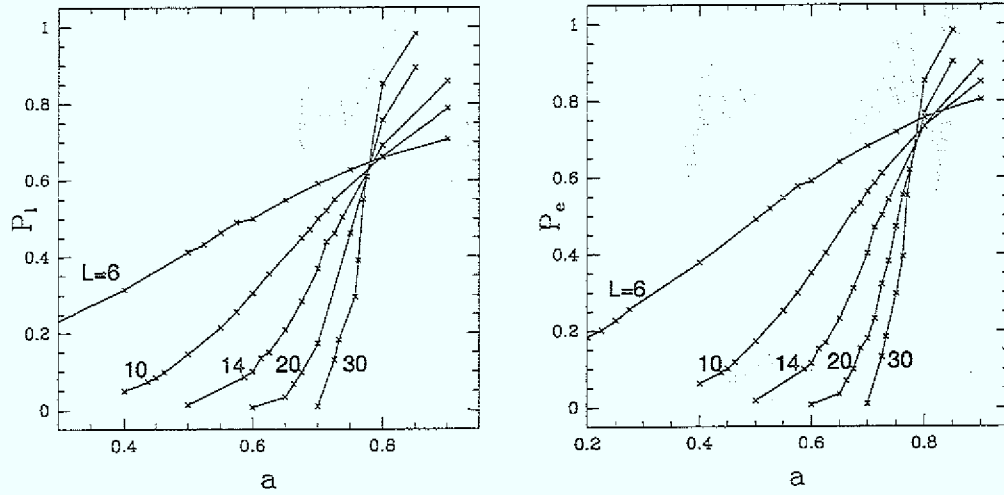


Abbildung 3.9: Wahrscheinlichkeit, daß das System sich in der ungebundenen Phase befindet, als Funktion von a für verschiedene L

handelt, werden die freien Energien $\tilde{F}(l)$ und $\tilde{F}(e)$ bei festgehaltenem Ordnungsparameter in der Nähe des Übergangs untersucht. Diese beiden Größen sind definiert durch

$$\tilde{F}(l) := -\ln[P(l)] \quad (3.43)$$

$$\tilde{F}(e) := -\ln[P(e)]. \quad (3.44)$$

In den Abbildungen 3.10 sind $\tilde{F}(l)$ und $\tilde{F}(e)$ bei $a_p = 0.77$ für verschiedene L aufgetragen. Man sieht deutlich, daß die Energiebarrieren zwischen den gebundenen Zuständen und dem ungebundenen Zustand anwachsen.

Zur genauen Betrachtung ist in den Abbildungen 3.11 die Höhe der Energiebarriere für $\tilde{F}(l)$ als Funktion von L doppeltlogarithmisch aufgetragen. Dabei sind die Energiebarrieren $\Delta_g \tilde{F}(L)$ und $\Delta_u \tilde{F}(L)$ definiert als

$$\Delta_g \tilde{F}(L) := \tilde{F}(l_{gmin}) - \tilde{F}(l_{max}) \quad (3.45)$$

$$\Delta_u \tilde{F}(L) := \tilde{F}(l_{umin}) - \tilde{F}(l_{max}), \quad (3.46)$$

wobei l_{gmin} und l_{umin} die Lage des Minimums von $\tilde{F}(l)$ für den gebundenen bzw. ungebundenen Zustand und l_{max} die Lage des Maximums der Energiebarriere

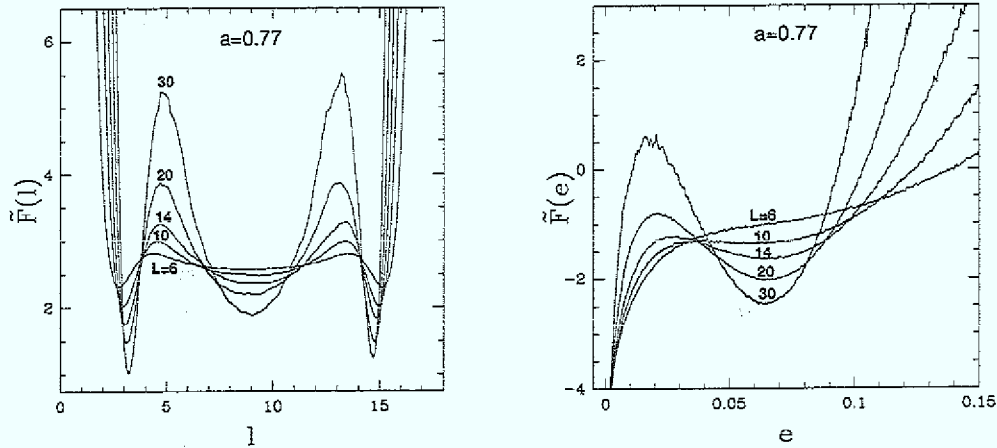


Abbildung 3.10: Freie Energie $\tilde{F}(l)$ und $\tilde{F}(e)$ bei festgehaltenem Ordnungsparameter für $a = 0.77$ und verschiedene L

kennzeichnet. Wie mit Hilfe der Graphen 3.11 für $a_p = 0.77$ gesehen werden kann, ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta_g \tilde{F}(L) &\sim L^{m_1} \quad \text{mit} \quad m_1 = 1.3 \pm 0.1 \quad \text{und} \\ \Delta_u \tilde{F}(L) &\sim L^{m_2} \quad \text{mit} \quad m_2 = 1.7 \pm 0.1. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Die Energiebarriere wächst folglich mit L an. Für $a_p = 0.78$ wurden auch $\tilde{F}(l)$ und $\tilde{F}(e)$ für verschiedene Lineardimension L bestimmt und daraus $\Delta_g \tilde{F}(L)$ und $\Delta_u \tilde{F}(L)$ abgeleitet. Es zeigt sich, daß die Kurven sich in derselben Weise verhalten wie bei $a_p = 0.77$. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß es sich um einen Phasenübergang 1. Ordnung handelt.

Außer den bisher betrachteten Größen kann auch das finite-size-scaling von Momenten von e einen Hinweis auf die Ordnung des Übergangs geben. Deshalb sind in Abbildung 3.12 und 3.13 für verschiedene Systemgrößen L und als Funktion von a folgende Größen aufgetragen:

- (1) mittlerer Ordnungsparameter $\bar{e} = \langle e \rangle$
- (2) 4. Kumulante $U_4 := \langle e^4 \rangle / \langle e^2 \rangle^2$
- (3) Suszeptibilität pro Fläche $\tilde{\chi}_e := \langle e^2 \rangle - \langle e \rangle^2$

Die Klammern $\langle \rangle$ entsprechen einer Mittelung über e mit dem Gewicht $P(e)$.

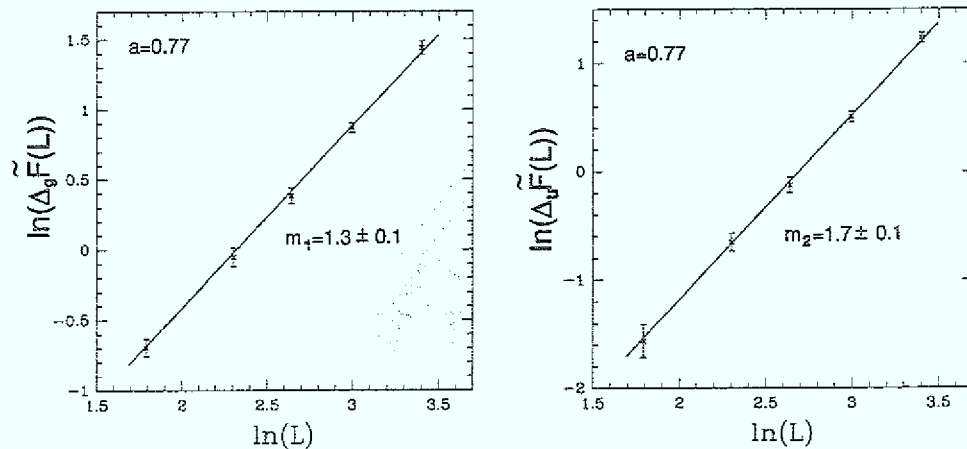


Abbildung 3.11: Energiebarriere von $\tilde{F}(L)$ für $a = 0.77$ als Funktion von L

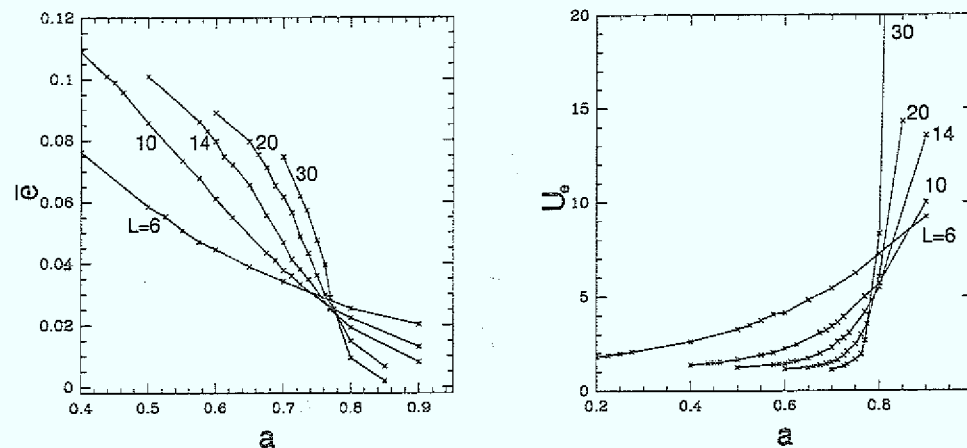


Abbildung 3.12: Mittlerer Ordnungsparameter $\bar{e}$, 4. Kumulante U_e als Funktion von a für verschiedene L

Die Kurven zu unterschiedlichem L für den mittleren Ordnungsparameter $\bar{e}$ schneiden sich für große L im Rahmen der Meßgenauigkeit in dem Punkt $a_p = (0.775 \pm 0.005)$. Dieses Verhalten ist auf dem Hintergrund der finite-size-scaling Theorie verständlich, die für die Schnittpunkte eine exponentielle Korrektur in Bezug zu a_p vorhersagt. Im Gegensatz dazu kann bei den Werten von a , für die Simulationen durchgeführt wurden, nicht das von der Theorie postulierte Maximum für die 4. Kumulante beobachtet werden.

Betrachtet man schließlich die Suszeptibilität pro Fläche $\tilde{\chi}_e$, dann zeigt sich,

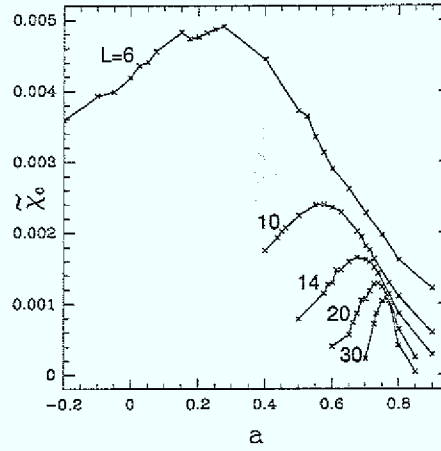


Abbildung 3.13: Suszeptibilität pro Fläche $\tilde{\chi}_e$ als Funktion von a für verschiedene L

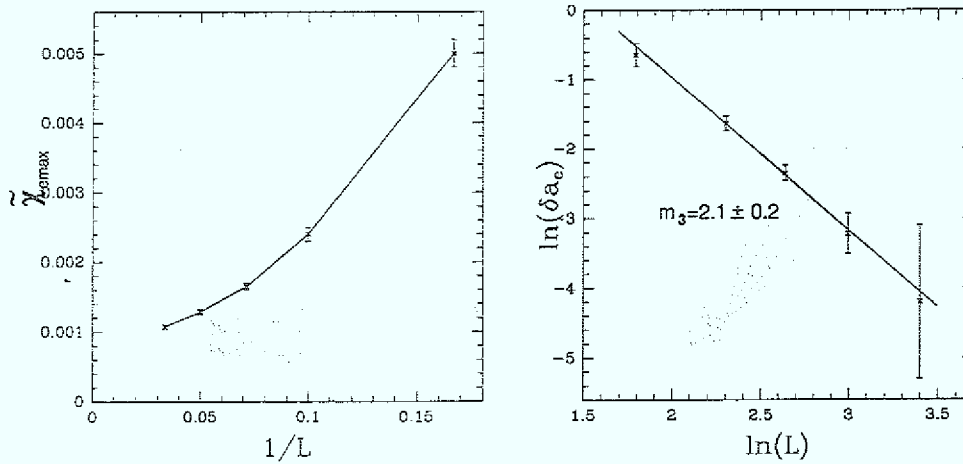


Abbildung 3.14: Maximum von $\tilde{\chi}_e$ und Lage des Maximums δa_e relativ zum Phasenübergangspunkt a_p als Funktion von L

daß $\tilde{\chi}_e$ für große L zu einem konstanten Wert übergeht (Abb. 3.14). Für die Abweichung der Lage des Maximums der Suszeptibilität vom Phasenübergangspunkt a_p als Funktion von L ergibt sich (Abb. 3.14)

$$\delta a_e \sim L^{-m_3} \quad \text{mit} \quad m_3 = -2.1 \pm 0.2. \quad (3.48)$$

Erinnert man sich an den Abschnitt 2.3, dann wird im Rahmen der Theorie des finite-size-scalings für δa_e eine Proportionalität zu L^{-2} für Phasenübergänge vorhergesagt, bei denen eine Phase durch mehrere Zustände

bestimmt wird. Da in dem hier behandelten Modell die gebundene Phase durch zwei Zustände bestimmt wird, ist die Systemgrößenabhängigkeit von δa_e verständlich.

Die Ergebnisse der Simulation zeigen, daß es sich für $D = 18$ um einen Phasenübergang 1. Ordnung handelt. Um zu entscheiden, ob es sich für den Grenzwert $D \rightarrow \infty$ auch um einen Phasenübergang 1. Ordnung handelt, müßte dieser Übergang als Funktion von D untersucht und die Ergebnisse auf große D extrapoliert werden. Auf Grund sehr langer Relaxationszeiten wurden Simulationen für weitere Parameter D jedoch nicht ausgeführt.

Kapitel 4

Membran im Doppelmulden-Potential

4.1 Einleitung

Wie in Abschnitt 1.4 erwähnt wurde, existieren für Grenzlinien in $d = (1+1)$ Dimensionen keine Phasenübergänge 1. Ordnung, wenn die Wechselwirkungspotentiale für große l schneller als $1/l^2$ abfallen [90]. Da im Rahmen der funktionalen Renormierungsgruppe die Fixpunktstruktur für Membranen in $d = (2+1)$ Dimensionen mit der für Grenzlinien in $d = (1+1)$ Dimensionen übereinstimmt, wird auf Grund dieser Renormierungsmethode erwartet, daß auch für Membranen in kurzreichweitigen Potentialen keine Phasenübergänge 1. Ordnung zu beobachten sind [36]. Dies würde bedeuten, daß der Entropiegewinn durch die Fluktuationen der Membran jegliche Barriere eines kurzreichweitigen Wechselwirkungspotentials überwindet.

Auf der anderen Seite ist jedoch bekannt, daß die funktionale Renormierung Näherungen enthält, die nicht immer gerechtfertigt sind. Insbesondere ist die Skalentransformation dieser Renormierungsmethode, die gegeben ist durch $\vec{r} \rightarrow \vec{r}/b$ und $l \rightarrow l/b^\zeta$ mit dem Rauigkeitsexponenten $\zeta = (2n - d + 1)/2 = (2n - d_{||})/2$, so konstruiert, daß $\mathcal{H}_0(l) = \int d^d r K/2(\nabla^n l)^2$ aus (1.5) unter dieser Transformation invariant ist und nur das Potential $V(l)$ renormiert wird. Dies aber hat zur Folge, daß nur Phasenübergänge, bei denen keine Renormierung des Feldes l auftritt, im Rahmen dieser Renormierungs-

methode betrachtet werden können. Ein bekanntes Beispiel für eine Feldrenormierung findet sich im Fall $d_{||} > 1$ für das Modell einer Grenzfläche im Doppelmulden-Potential, dessen Konfigurationsenergie gegeben ist durch

$$\frac{\mathcal{H}(l)}{k_B T} = \int d^d r \left[\frac{\Sigma}{2} (\nabla l)^2 + V_D(l) \right] \quad (4.1)$$

mit dem Potential

$$V_D(l) = -tl^2 + ul^4 + hl. \quad (4.2)$$

Dieses Modell wurde schon in Abschnitt 2.4 für $d_{||} = 2$ betrachtet. Der Phasenübergang 2. Ordnung, der bei t_c stattfindet (Abb. 2.13) gehört zu derselben Universalitätsklasse wie der Paramagnet-Ferromagnet-Phasenübergang des einfachen Ising-Modells und wurde deshalb sehr ausführlich untersucht. Daher ist bekannt, daß für diesen Phasenübergang 2. Ordnung eine Renormierung des Feldes auftritt [91, 3, 18]. Dieser kritische Punkt ist der Endpunkt der Koexistenzkurve bei $h = 0$ und $t > t_c$, an der die beiden geordneten Phasen mit $\langle l \rangle < 0$ und $\langle l \rangle > 0$ koexistieren [72].

In dem folgenden Kapitel wird eine Membran in einem derartigen Doppelmulden-Potential untersucht, deren Konfigurationsenergie sich für beliebige Dimension $d_{||}$ folgendermaßen schreibt:

$$\frac{\mathcal{H}(l)}{k_B T} = \int d^d r \left[\frac{\kappa}{2} (\Delta l)^2 + V_D(l) \right]. \quad (4.3)$$

Dabei wird als erstes der Frage nachgegangen, ob auch für eine Membran im Potential $V_D(l)$ ein Phasenübergang 1. Ordnung zu beobachten ist. Hierzu wird im nächsten Abschnitt das Landau-Peierls-Argument, das in der Einführung auf eine Grenzfläche angewandt wurde, auf eine Membran übertragen und gezeigt, daß im Rahmen dieser Näherung eine gebrochene Symmetrie für das Modell zu erwarten ist. Somit sollten sich unstetige Phasenübergänge bei h -Änderung beobachten lassen. Um die Vorhersagen des Landau-Peierls-Argument nachzuprüfen, wurde eine Monte-Carlo-Simulation für eine Membran im Doppelmulden-Potential durchgeführt. An Hand der Auswertung der Daten der Simulation für $h = 0$ läßt sich die Lage des kritischen Punktes und damit die Koexistenzlinie, an der die Symmetrie gebrochen ist, bestimmen. Daher können Phasenübergänge 1. Ordnung bei einer Änderung von h beobachtet werden.

Der Phasenübergang 2. Ordnung bei t_c wurde genauer untersucht. Insbesondere wurden die kritischen Exponenten für diesen Übergang bestimmt. Die Ergebnisse hierzu sind in Abschnitt 4.3 dargestellt. Dabei wird zuerst eine kurze Einführung zur Methode der Renormierung gegeben und die im folgenden benötigten Skalenfunktionen hergeleitet, um anschließend die Resultate der Monte-Carlo-Simulation zu diskutieren. Eine ϵ -Entwicklung bis zur 1. Ordnung in ϵ um die obere kritische Dimension $d_c = 8$, die zu diesem Phasenübergang durchgeführt wurde, kann im Anhang B nachgelesen werden.

Weiterhin wird in Abschnitt 4.4 eine ϵ -Entwicklung bis zur 1. Ordnung in ϵ um die obere kritische Dimension $d_c = 8$ für diesen Phasenübergang durchgeführt.

4.2 Stabilität der geordneten Phase

In der Einführung wurden typische Anregungen von Grenzlinien und Grenzflächen daraufhin untersucht, ob sie die gebrochene Symmetrie beim Doppelmulden-Potential aufheben und folglich Phasenübergänge 1. Ordnung verhindern. Für Grenzflächen waren diese charakteristischen Anregungen Inseln, die von einem Potentialminimum in das andere reichen. Für die Argumentation, daß für Grenzflächen Phasenübergänge 1. Ordnung existieren, war wichtig, daß die freie Energie F_I ohne Translationsentropie für eine Insel positiv und proportional dem Inseldurchmesser ist. Auch bei Membranen im Doppelmulden-Potential sind typische Anregungen Inseln. Um somit Vorhersagen über die Existenz oder Nichtexistenz von Phasenübergängen 1. Ordnung bei Membranen machen zu können, soll im folgenden die freie Energie einer Insel für eine Membran im Doppelmulden-Potential für $h = 0$ in Analogie zu den Arbeiten [36, 69] abgeschätzt werden. Wie an Hand von Gleichung (4.2) und Abbildung 4.1 ersichtlich, gilt für die Höhe ΔV der Potentialbarriere des Doppelmulden-Potentials die Relation $\Delta V \sim t^2/u$ und für die Breite $l_b \sim \sqrt{t/u}$.

Die freie Energie F_I einer Insel mit dem Durchmesser $L_{||}$ wird sich als Differenz einer Linienspannung σ mal Umfang der Insel und einer Entropie S_I schreiben lassen:

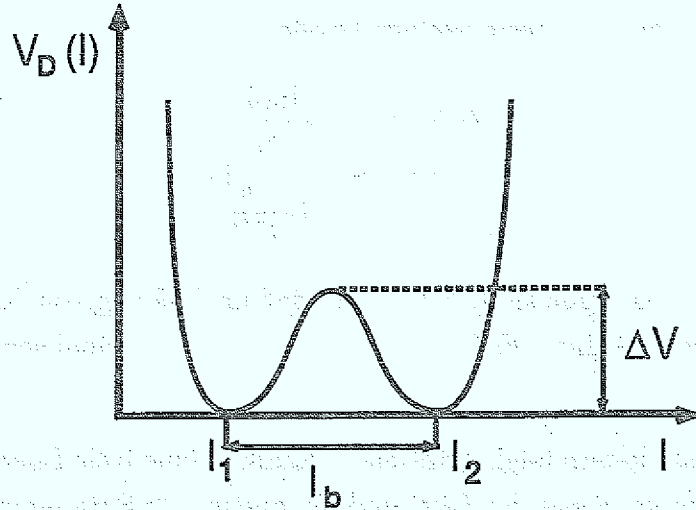


Abbildung 4.1: Doppelmulden-Potential für $\hbar = 0$

$$\frac{F_I}{k_B T} = c_1 \sigma L_{\parallel} - \frac{S_I}{k_B T}. \quad (4.4)$$

Für die Linienspannung σ der Insel kann angenommen werden, daß sie proportional zu ΔV und s ist, wobei s die Strecke bezeichnet, die die Membran benötigt um die Potentialbarriere zu überqueren (Abb. 4.2). Bezeichnet κ die Biegesteifigkeit pro $k_B T$ und ist $a_{\perp}$ die Projektion von s auf die Ebene senkrecht zur l -Achse, dann gilt für $\kappa \gg 1$ mit $a_{\perp} \sim \kappa^{1/2} l_b$ die Bedingung $a_{\perp} \gg l_b$ und damit ist $s \sim a_{\perp}$. Für die Linienspannung erhält man schließlich die Relation $\sigma \sim \Delta V \cdot a_{\perp}$.

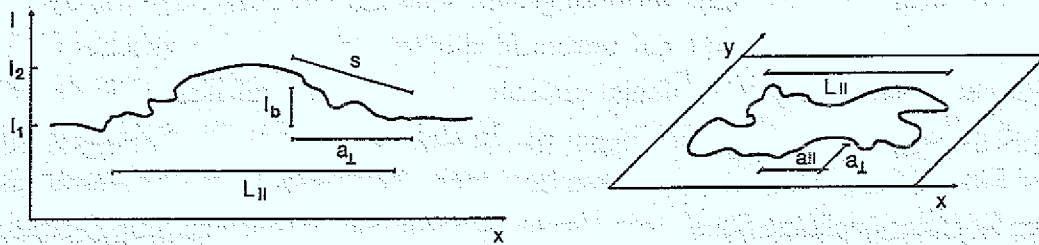


Abbildung 4.2: Insel und Querschnitt durch eine Insel

Die Entropie der Insel entspricht im wesentlichen der Entropie einer geschlossenen Zufallsgrenzlinie mit dem Durchmesser $L_{\parallel}$ und der Korrelationslänge $a_{\parallel} \sim \sigma a_{\perp}^2$ und ist somit durch $S_I \sim k_B T \ln(3^{L_{\parallel}/a_{\parallel}})$ gegeben (Abb.

4.2). Nach dem Einsetzen der einzelnen Größen in (4.4) ergibt sich:

$$\begin{aligned}\frac{F_I}{k_B T} &= \left(\tilde{c}_1 \Delta V a_{\perp} - c_2 \frac{\ln(3)}{a_{\parallel}} \right) L_{\parallel} \\ &= \left(\tilde{c}_1 \frac{t^{5/2} \kappa^{1/2}}{u^{3/2}} - \tilde{c}_2 \frac{u^{5/2}}{t^{7/2} \kappa^{3/2}} \right) L_{\parallel}\end{aligned}\quad (4.5)$$

wobei $\tilde{c}_1$ und $\tilde{c}_2$ Konstanten sind. Man sieht, daß unabhängig von der Inselgröße $L_{\parallel}$ die freie Energie der Insel F_I für $t_c \sim u^{2/3}/\kappa^{1/3}$ Null wird und somit für $t > t_c$ positiv und für $t < t_c$ negativ ist.

Die Ergebnisse liefern folglich für eine Membran eine freie Energie, die proportional zum Durchmesser der Insel und für bestimmte Parameter positiv ist. Somit kann wie bei einer Grenzfläche gefolgert werden, daß für eine Membran auch Phasenübergänge 1. Ordnung auftreten. Außerdem ergibt sich im Rahmen dieses Stabilitätskriteriums, das dem Landau-Peierls-Argument bei Volumenphasen entspricht, ein kritischer Punkt, der durch den Vorzeichenwechsel von F_I gekennzeichnet ist und für den die Bedingung $t_c > 0$ gilt.

4.3 Phasenübergang 2. Ordnung

4.3.1 Renormierung und Skalenfunktionen

Phasenübergänge 2. Ordnung sind dadurch gekennzeichnet, daß die Korrelationslänge des Systems divergiert und somit der Maßstab und die Bezugslänge für die Strukturen des Systems verloren gehen. Dies hat zur Folge, daß das System am Phasenübergangspunkt auf unterschiedlichen Längenskalen gleiches physikalisches Verhalten zeigt, solange man sich auf einer Längenskala befindet, die groß gegenüber molekularen Längen ist. In anderen Worten, das System ist unter Längenskalen-Transformationen invariant. Außerdem führt das Anwachsen der Korrelationslänge bei einigen thermodynamischen Größen zu Singularitäten am Phasenübergangspunkt.

Diese Eigenschaften des Systems an einem Phasenübergang 2. Ordnung lassen sich mit sogenannten Renormierungsgruppen-Methoden untersuchen. Dabei umfaßt eine Renormierungsgruppen-Transformation eine Skalentransformation des Systems und eine anschließende Ausintegration der kurzreichwelligen

Fluktuationen. Der Phasenübergangspunkt für die Systeme läßt sich dadurch bestimmen, daß man die Parameter des Modells, bzw. die gesamte Konfigurationsenergie in der Weise wählt, daß die aus der freien Energie hergeleiteten Korrelationsfunktionen — das heißt die meßbaren Größen — unter Längentransformation invariant bleiben. Man spricht dann von einem Fixpunkt der Renormierungsgruppe. Das Studium kleiner Abweichungen von dem Fixpunkt ermöglicht die Untersuchung der Divergenzen thermodynamischer Größen nahe dem Phasenübergang 2. Ordnung.

Häufig kann die Renormierungsgruppen-Transformation als Transformation der Parameter der Konfigurationsenergie geschrieben werden. Linearisiert man die Renormierungsgruppen-Transformation um den Fixpunkt, ändert sich zum Beispiel die Temperaturabweichung von einer kritischen Temperatur unter der Transformation in erster Näherung mit $t_R = b^{y_t} t$, wobei b der Längentransformationsparameter und der Exponent y_t eine reelle Zahl ist [89, 70]. Wendet man dieses Transformationsverhalten mit einigen weiteren Annahmen auf die freie Energie an, dann können Aussagen über das singuläre Verhalten thermodynamischer Größen in der Nähe des Fixpunkts gemacht werden.

Da das Verhalten bei Phasenübergängen 2. Ordnung nur von den Eigenschaften auf großen Skalen und nicht von den mikroskopischen Details abhängt, können Modelle, die auf mikroskopischen Skalen unterschiedlich sind, die gleichen Exponenten aufweisen. Alle Modelle, die zu einem Fixpunkt, definiert durch seine charakteristischen Exponenten, gehören, werden in einer Universalitätsklasse zusammengefaßt.

Exponenten und Skalenrelationen für den Phasenübergang 2. Ordnung im Doppelmulden-Potential

In diesem Kapitel werden Skalenfunktionen und Exponenten aufgeführt, die für die Monte-Carlo-Simulation und die ϵ -Entwicklung im nächsten Abschnitt von Bedeutung sind. Für den betrachteten Phasenübergang 2. Ordnung im Doppelmulden-Potential kann man annehmen, daß der Anteil der freien Energiedichte f , der zum singulären Verhalten am kritischen Punkt beiträgt, sich nahe dem Phasenübergangspunkt unter der Renormierungsgruppe transfor-

miert wie [21, 70]:

$$f(\tau, h) = b^{-d_{||}} F(b^{y_t} \tau, b^{y_h} h). \quad (4.6)$$

h ist dabei das Feld, das an l koppelt und $\tau = (T/T_c - 1)$ die Abweichung der Temperatur von der kritischen Temperatur, wobei nahe T_c gilt, daß $\tau \sim (t - t_c)$ ist. Wählt man den Skalenparameter b in der Weise, daß die Relation $b^{y_t} \tau = c$ erfüllt ist, dann ergibt sich als Skalenfunktion der freien Energiedichte:

$$f(\tau, h) = \tau^{d_{||}/y_t} \Phi \left(\frac{h}{\tau^{y_h/y_t}} \right). \quad (4.7)$$

Die Exponenten derjenigen Größen, die sich aus der Ableitung der freien Energiedichte nach τ oder h ergeben, können durch y_t und y_h ausgedrückt werden. Einige Größen mit zugehörigem Exponenten sind hier aufgelistet:

(1) spezifische Wärme: $\chi_T = \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \Big|_{h=0} \sim |\tau|^{-\alpha}, \quad \alpha = 2 - d_{||}/y_t$

(2) mittl. Ordnungsparameter: $\bar{l} = \frac{\partial f}{\partial h} \Big|_{h=0} \sim |\tau|^\beta, \quad \beta = (d_{||} - y_h)/y_t$

(3) Suszeptibilität: $\chi_h = \frac{\partial^2 f}{\partial h^2} \Big|_{h=0} \sim |\tau|^{-\gamma}, \quad \gamma = (2y_h - d_{||})/y_t$

(4) mittl. Ordnungsp. bei $\tau = 0$: $\bar{l} = \frac{\partial f}{\partial h} \Big|_{\tau=0} \sim |h|^{1/\delta}, \quad \delta = y_h/(d_{||} - y_h).$

Nimmt man an, daß sich die Korrelationsfunktion $G(r, \tau, h) = \langle l(\vec{r})l(0) \rangle$ mit $r = |\vec{r}|$ unter der Renormierungsgruppe transformiert wie [21, 70]

$$G(r, \tau, h) = b^{-2x} G(r \cdot b^{-1}, \tau b^{y_t}, h \cdot b^{y_h}) \quad (4.8)$$

und definiert ξ über den exponentiellen Abfall von $G(r) \sim \exp(-r/\xi)$, dann ergeben sich aus der Formel $\chi = \int d^d r G(r)$ noch zwei weitere Exponenten ν und η , die über die folgenden Gleichungen definiert sind:

(5) Korrelationslänge: $\xi|_{h=0} \sim |\tau|^{-\nu} \quad \nu = 1/y_t$

(6) Korrelationsf. bei $\tau = 0$: $G(r)|_{\tau=0, h=0} \sim |r|^{-d_{||}+4-\eta} \quad \eta = d_{||} + 4 - 2y_h.$

Die bisher genannten sechs Exponenten sind durch die beiden unabhängigen Parameter y_t und y_h ausgedrückt. Somit können vier voneinander unabhängige Gleichungen für die Exponenten hergeleitet werden, die sogenannten Skalenrelationen:

$$\begin{aligned} (1) \quad & \alpha + 2\beta + \gamma = 2 \\ (2) \quad & \alpha + \beta(1 + \delta) = 2 \\ (3) \quad & \alpha = 2 - d_{||}\nu \\ (4) \quad & \gamma = \nu(4 - \eta). \end{aligned} \quad (4.9)$$

Die dritte Gleichung, die als einzige von $d_{||}$ abhängt, wird als Hyperskalen-Relationen bezeichnet und trifft in der Molekularfeld-Näherung nicht zu.

Bei einer Monte-Carlo-Simulation oder in einem Experiment hat man im allgemeinen ein endliches System vorliegen. In diesem Fall kann die Linear-dimension des Systems L auch als Parameter des Modells betrachtet werden, dem bei der Skalentransformation der Exponenten $y_L = -1$ zugeordnet ist. Für das Skalenverhalten der freien Energiedichte, deren Singularitäten beim Phasenübergang von Bedeutung sind, kann dann folgender Ansatz gemacht werden [21]:

$$f(\tau, h, L) = b^{-d_{||}} f(b^{y_t} \tau, b^{y_h} h, b^{-1} L) \quad (4.10)$$

Mit geeigneter Wahl von b läßt sich wiederum der mittlere Ordnungsparameter $\bar{l}(L, \tau)$ und die Suszeptibilität $\chi_h(L, \tau)$ schreiben als:

$$\bar{l} = \frac{\partial f}{\partial h} \Big|_{h=0} = L^{-\beta/\nu} \Phi_l(\tau L^{1/\nu}), \quad (4.11)$$

$$\chi_h = \frac{\partial^2 f}{\partial h^2} \Big|_{h=0} = L^{\gamma/\nu} \Phi_\chi(\tau L^{1/\nu}), \quad (4.12)$$

wobei f die freie Energiedichte für eine Membran ist, die sich in einem der Minima des Doppelmulden-Potentials befindet.

4.3.2 Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation einer Membran im Doppelmulden-Potential in $d = (2 + 1)$ Dimensionen dargestellt

werden. Die Konfigurationsenergie der Membran ist durch (4.3) gegeben. Zur Simulation wird der Laplaceoperator auf einem Quadratgitter mit den Koordinaten (i, j) und dem Gitterabstand Δr durch

$$\Delta_d l_{i,j} = \frac{l_{i,j+1} + l_{i,j-1} + l_{i-1,j} + l_{i+1,j} - 4l_{i,j}}{\Delta r^2} \quad (4.13)$$

diskretisiert und es werden periodische Randbedingungen gewählt. Dies ermöglicht eine Einteilung des Feldes in 5 voneinander unabhängige Untergitter [74], so daß das Programm auf der Cray Y-MP vektorisiert werden kann. Alle dimensionsbehafteten Größen werden wieder mit Hilfe von $k_B T$ und dem Abschneideparameter Δr auf dimensionslose Größen umgeschrieben. Gemessen wurde in der Simulation für die Parameter $\kappa = 0.32$, $u = 10$, $h = 0$ und für verschiedene t und Lineardimensionen L des Gitters die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(l)$ des Ordnungsparameters, der definiert ist als $l = |\sum_i l_i|/L^2$, wobei der Index i über die L^2 Gitterpunkte läuft. Dabei wurden pro Meßpunkt zwischen 10^7 und 10^8 Monte-Carlo-Schritte pro Gitterplatz durchgeführt. Für die Lineardimensionen $n_s = 3, 4, 6, 8, 10, 14, 20$ der Untergitter, die den Gesamtgittergrößen $L^2 = 5n_s = 45, 80, 180, 320, 500, 980, 2000$ entsprechen, konnten folgende Größen in Abhängigkeit von t bestimmt werden:

(1) mittlerer Ordnungsparameter: $\bar{l} = \langle l \rangle$

(2) Suszeptibilität pro Fläche: $\tilde{\chi}_l = \frac{\chi_l}{L^2} = \langle l^2 \rangle - \langle l \rangle^2$

(3) 2. Kumulante: $U_2 = \frac{\langle l^2 \rangle}{\langle l \rangle^2}$

(4) 4. Kumulante: $U_4 = \frac{\langle l^4 \rangle}{\langle l^2 \rangle^2}$

wobei die Klammer $\langle \rangle$ einer statistischen Mittelung entspricht. Analog zum Phasenübergang 2. Ordnung für eine Grenzfläche im Doppelmulden-Potential (siehe Abschnitt 2.4) wurde die 4. Kumulante und hier zusätzlich noch die 2. Kumulante [7] verwendet, um die Lage des Phasenübergangspunkts zu bestimmen. Die gemessenen Kurven sind in Abbildung 4.3 dargestellt und wie die etwas genaueren Ausschnitte (Abb. 4.4) um den Phasenübergangspunkt zeigen, ergibt sich für den kritischen Punkt t_c , der dem Schnittpunkt der Kurven von unterschiedlicher Systemgröße L im thermodynamischen Limes entspricht,

der Wert $t_c = 12.275 \pm 0.025$.

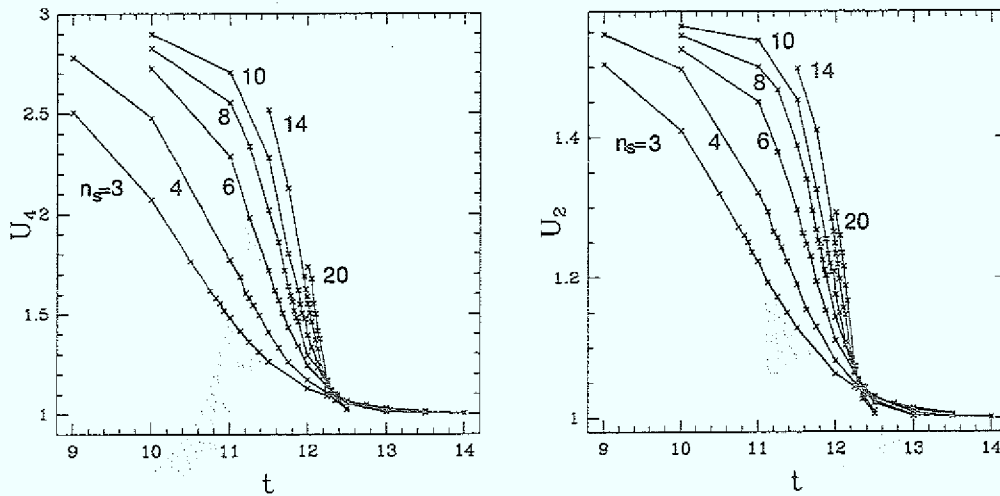


Abbildung 4.3: 4. und 2. Kumulante, U_4 und U_2 , als Funktion von t für verschiedene Systemgrößen $L = \sqrt{5}n_s$ ($\kappa = 0.32$, $u = 10$, $h = 0$)

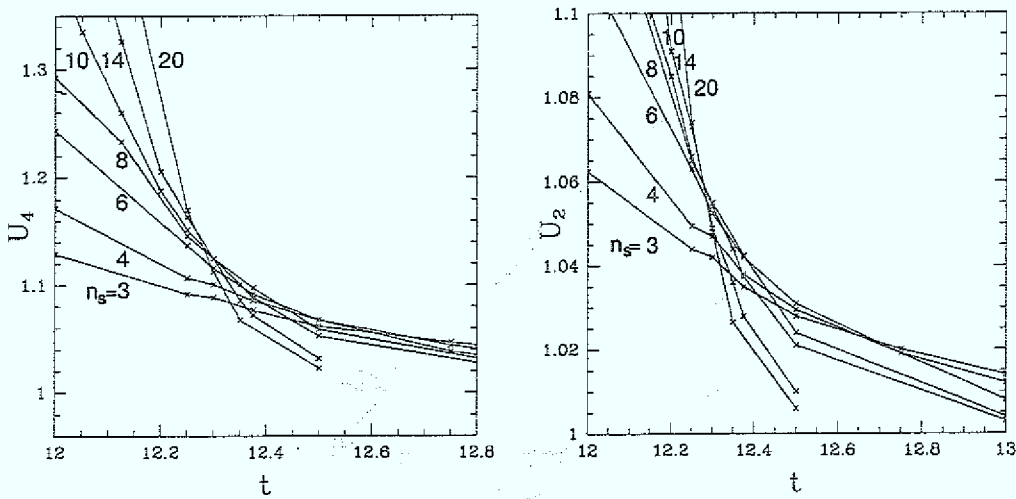


Abbildung 4.4: 4. und 2. Kumulante in der Nähe des Übergangs ($\kappa = 0.32$, $u = 10$, $h = 0$)

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß das Verhalten der 4. Kumulante U_4 in Abhängigkeit von den Systemgrößen für $t > t_c$ einen Zustand gebrochener Symmetrie vorhersagt, wie in Abschnitt 2.4 erklärt wurde. Folglich existiert oberhalb von t_c eine Linie von Phasenübergängen 1. Ordnung, die sich

bei einer Änderung des h -Feldes beobachten lassen. Diese Linie endet in dem kritischen Punkt t_c , dessen Exponenten im folgenden bestimmt werden. Dazu wird der mittlere Ordnungsparameter $\bar{l}$ und die Suszeptibilität pro Fläche $\tilde{\chi}_l$ in Abhängigkeit von t und der Systemgröße L betrachtet (Abb. 4.5).

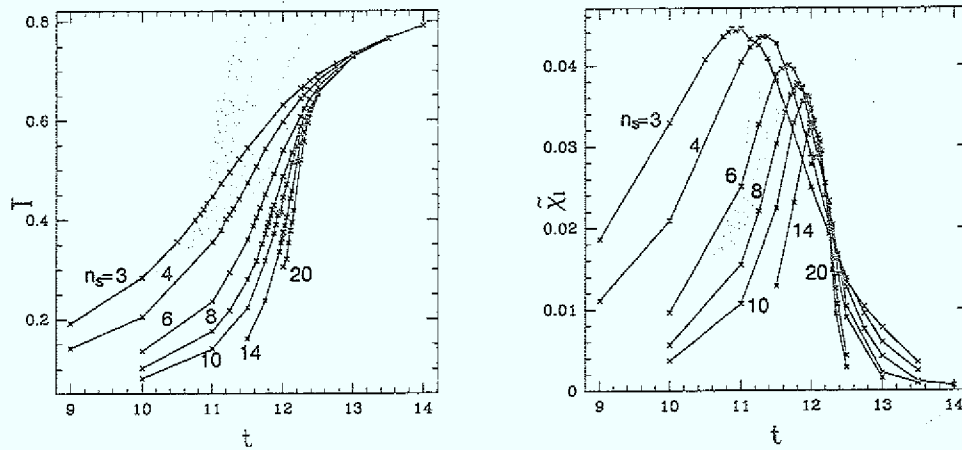


Abbildung 4.5: Mittlerer Ort $\bar{l}$ und Suszeptibilität pro Fläche $\tilde{\chi}_l$ als Funktion von t für verschiedene Systemgrößen $L = \sqrt{5}n_s$ ($\kappa = 0.32$, $u = 10$, $h = 0$)

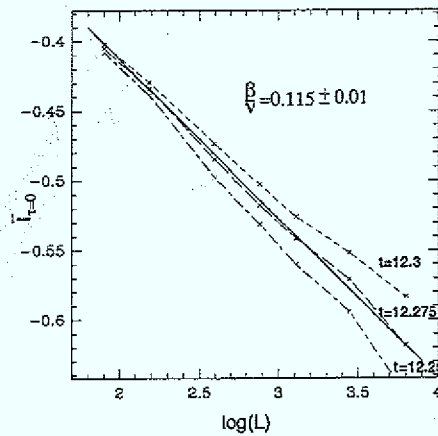


Abbildung 4.6: Finite-size-scaling für den mittleren Ort $\bar{l}$ in der Nähe des Phasenübergangspunkts ($\kappa = 0.32$, $u = 10$, $h = 0$, $t_c = 12.275 \pm 0.025$)

Wie man an Hand der Skalenfunktionen (4.11) und (4.12) sieht, erhält man für den mittleren Ordnungsparameter $\bar{l}$ am Phasenübergangspunkt t_c die Abhängigkeit $\bar{l}|_{t=0} \sim L^{-\beta/\nu}$, wobei L die Lineardimension des Systems ist. Außerdem gilt für das Maximum der Suszeptibilität pro Fläche, daß

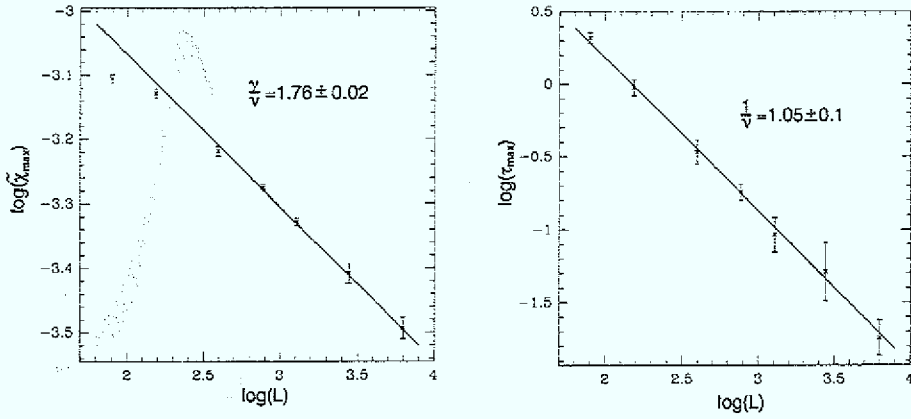


Abbildung 4.7: Finite-size-scaling für die Höhe $\tilde{\chi}_{max}$ und die Verschiebung der Lage τ_{max} des Maximums der Suszeptibilität pro Fläche ($\kappa = 0.32$, $u = 10$, $h = 0$, $t_c = 12.275 \pm 0.025$)

für die Abhängigkeit der Amplitude von der Systemgröße die Bedingung $\tilde{\chi}_{max} \sim L^{\gamma/\nu-2}$ zu trifft und die Verschiebung τ_{max} der Lage relativ zum Phasenübergangspunkt t_c proportional zu $L^{-1/\nu}$ ist. Diese drei Größen: $\bar{l}|_{\tau=0}$, $\tilde{\chi}_{max}$ und τ_{max} sind doppeltlogarithmisch als Funktion von L in Abbildung 4.6 und 4.7 aufgetragen und es können folgende Exponenten abgelesen werden:

- (1) $\gamma = (1.67 \pm 0.2)$
- (2) $\nu = (0.95 \pm 0.1)$
- (3) $\beta = (0.11 \pm 0.02)$.

Die Skalenrelation $\beta = (2\nu - \gamma)/2$, die sich aus den Skalenrelationen (4.9) herleitet, wird im Rahmen der Meßgenauigkeit mit $\beta = (0.115 \pm 0.15)$ erfüllt.

Vergleicht man die gemessenen Exponenten γ , ν und β mit den entsprechenden Exponenten für eine Grenzfläche im Doppelmulden-Potential, die derselben Universalitätsklasse wie das Isingmodell angehören und deren Exponenten in $d_{||} = 2$ nach [3, 91] durch $\gamma = 7/4$, $\nu = 1$ und $\beta = 1/8$ gegeben sind, dann folgt aus den Daten der Monte-Carlo-Simulation, daß eine Membran im Doppelmulden-Potential im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleichen Exponenten wie eine Grenzfläche im Doppelmulden-Potential aufweist und somit in $d_{||} = 2$ Dimensionen ebenfalls zur Universalitätsklasse des Isingmodells gehört.

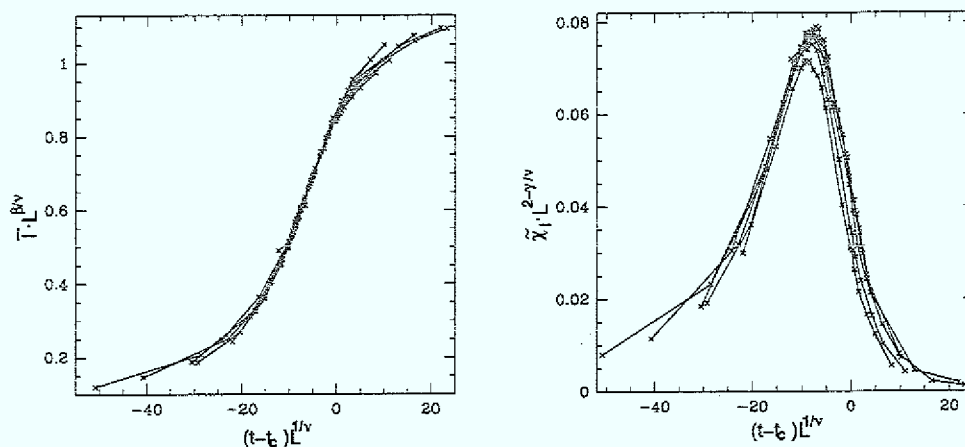


Abbildung 4.8: Skalierte Größen $\bar{\tau} L^{\beta/\nu}$ und $\tilde{\chi}_1 L^{2-\gamma/\nu}$ als Funktion von $\tau L^{1/\nu} = (t - t_c) L^{1/\nu}$ für verschiedene L ($\kappa = 0.32$, $u = 10$, $h = 0$, $\gamma = 7/4$, $\beta = 1/8$, $\nu = 1$)

Diese Schlussfolgerung wird auch durch die Skalendarstellung in Abbildung 4.8 gestützt, in der alle Daten für verschiedene L -Werte auf einer Kurve zusammenfallen.

Kapitel 5

Adhäsionsübergang 1. Ordnung einer Membran

5.1 Einleitung

Nachdem in Kapitel 4 gezeigt wurde, daß eine Membran im Doppelmulden-Potential einen Phasenübergang 1. Ordnung für $t > t_c$ aufweist, wird in diesem Kapitel untersucht, ob eine Membran in einem kurzreichweitigen Potential einen Adhäsionsübergang 1. Ordnung zeigt. Das dabei verwendete Potential ist aus dem Doppelmulden-Potential abgeleitet und ist definiert über

$$V(l) := \begin{cases} -t(l - l_{max})^2 + u(l - l_{max})^4 + \frac{t_0^2}{4u} & \text{für } -\infty < l \leq (l_{max} + \delta s) \\ 0 & \text{für } l_{max} + \delta s < l, \end{cases} \quad (5.1)$$

wobei δs gegeben ist durch

$$\delta s := \sqrt{\frac{t}{2u}(1 - \sqrt{1 - (\frac{t_0}{t})^2})} \quad \text{für } t > t_0 \quad (5.2)$$

Für $t_0 = 2.6$, $u = 1$, $t = 3.0$ und $l_{max} = 3$ ist das Potential in Abbildung 5.1 wiedergegeben. Solange t und t_0 größer als t_c sind, ist auf Grund der Ergebnisse von Kapitel 4 bei Änderung von t ein Phasenübergang 1. Ordnung zu erwarten.

In diesem Kapitel wird an Hand einer Monte-Carlo-Simulation gezeigt, daß sich für ein $t_0 > t_c$ ein Adhäsionsübergang für das Potential (5.1) beobachten

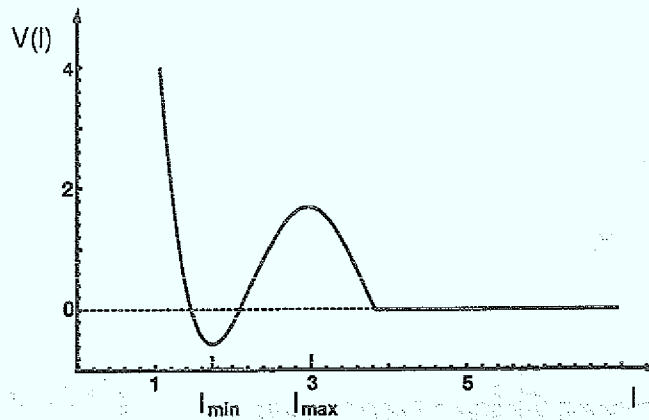


Abbildung 5.1: Vom Doppelmuldenpotential abgeleitetes Adhäsionspotential ($t_0 = 2.6$, $u = 1$, $t = 3$, $l_{max} = 3$)

läßt. Da die Energiebarriere zwischen dem gebundenen und dem ungebundenen Zustand für die gewählten Parameter so hoch ist, daß die Membran sehr lange benötigt, um diese Barriere zu überwinden, konnte in den Simulationen nicht die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(l)$ des Ordnungsparameters wie in Abschnitt 3.3.2 gemessen werden. Um trotzdem für die Modelle im thermodynamischen Limes Vorhersagen machen zu können, wurde stattdessen die Zerfallszeit τ des metastabilen Zustands bestimmt. Im folgenden werden zuerst in Abschnitt 5.2 einige Resultate aus der Theorie über die Zerfallszeit angegeben, bevor in Abschnitt 5.3 auf die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation eingegangen wird.

5.2 Vorhersagen für die Zerfallszeit

Betrachtet man ein endliches System, das im thermodynamischen Limes einen Phasenübergang 1. Ordnung mit zwei koexistierenden Phasen zeigt, dann besitzt dessen freie Energie bei festgehaltenem Ordnungsparameter (siehe Kapitel 2) in der Nähe des Phasenübergangs 2 Minima. Bei Abweichung vom Phasenübergangspunkt wird eines der Minima höher liegen und metastabil sein. Beginnt man mit einer Konfiguration im metastabilen Zustand, dann wird das System innerhalb einer mittleren Zerfallszeit τ in den stabilen Zustand übergehen. Das System benötigt zum Übergang vom metastabilen zum stabilen Zustand eine endliche Zeit, da die dazwischenliegende freie Energiebarriere

überwunden werden muß.

Für die Zerfallszeit τ gibt es theoretische Abschätzungen [37, 1, 5], die im wesentlichen folgende Abhängigkeit von der Lineardimension des Systems L und den Parametern der $(\{a_i\})$ Konfigurationsenergie vorhersagen:

$$\tau = \tau_0(\{a_i\}, L) \exp\left(\frac{E_b(\{a_i\}, L)}{k_B T}\right), \quad (5.3)$$

wobei E_b die Höhe der Energie- oder der freien Energiebarriere und τ_0 eine Zeitskala ist. Die Formel (5.3) läßt sich an Hand folgender einfachen Betrachtung verständlich machen: Für die Wahrscheinlichkeit P_Z , daß der metastabile Zustand zerfällt, kann angenommen werden, daß sie ein Produkt ist aus der Häufigkeit f , mit der das System pro Zeiteinheit versucht die freie Energiebarriere zu überwinden und der Wahrscheinlichkeit P_E , daß das System es auch schafft über die Barriere hinwegzukommen. Da P_E proportional zu $\exp[-E_b/(k_B T)]$ ist, ergibt sich für die zu P_Z umgekehrt proportionale Zerfallszeit τ :

$$\tau \sim \frac{1}{P_Z} \sim \frac{1}{f \cdot P_E} \sim \frac{1}{f} \exp\left(\frac{E_b}{k_B T}\right). \quad (5.4)$$

Für das vorliegende Modell mit dem Potential (5.1) soll die Zerfallszeit in Abhängigkeit von L und den Parametern des Systems im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie, der Becker-Döring-Theorie [5, 37, 1], hergeleitet werden. Dazu wird im folgenden zuerst ein kurzer Überblick über die Theorie gegeben, bevor die freie Energie des sogenannten kritischen Tropfens für den Adhäsionsübergang der Membran berechnet wird.

5.2.1 Becker-Döring-Theorie

In der Becker-Döring-Theorie [5, 37, 1] wird angenommen, daß bei endlicher Temperatur die metastabile Phase mit Tröpfchen der stabilen Phase durchsetzt wird. Dabei ist in einem d -dimensionalen System die Anzahl der Tröpfchen mit dem Radius r proportional zu $L^d \exp(-\frac{E(r)}{k_B T})$. $E(r)$ ist die Energie eines Tröpfchens und setzt sich zusammen aus der Oberflächenenergie $\sim \Sigma \cdot r^{d-1}$ mit der Oberflächenspannung Σ und dem Unterschied in den freien Energien der beiden Bulk-Phasen $\sim \Delta\mu r^d$. Dabei sind c_1 und c_2 Proportionalitätskonstanten. Somit ergibt sich:

$$E(r) = c_1 \Sigma r^{d-1} - c_2 \Delta\mu r^d. \quad (5.5)$$

Wie in Abbildung 5.2 dargestellt ist, zeigt die Energie $E(r)$ als Funktion von r ein Maximum für den Radius $r^* = ((d-1)\Sigma)/(d\Delta\mu)$. Erreicht ein Tröpfchen diesen kritischen Radius r^* , dann ist keine zusätzliche Energie nötig, um r weiter zu vergrößern und der metastabile Zustand wird zerfallen. Man bezeichnet einen Tropfen mit dem Radius r^* als kritischen Tropfen und dessen Energie ist durch $E(r^*) = \tilde{c}(d)\Sigma^d/\Delta\mu^{d-1}$ gegeben. Im Rahmen der Nukleationstheorie

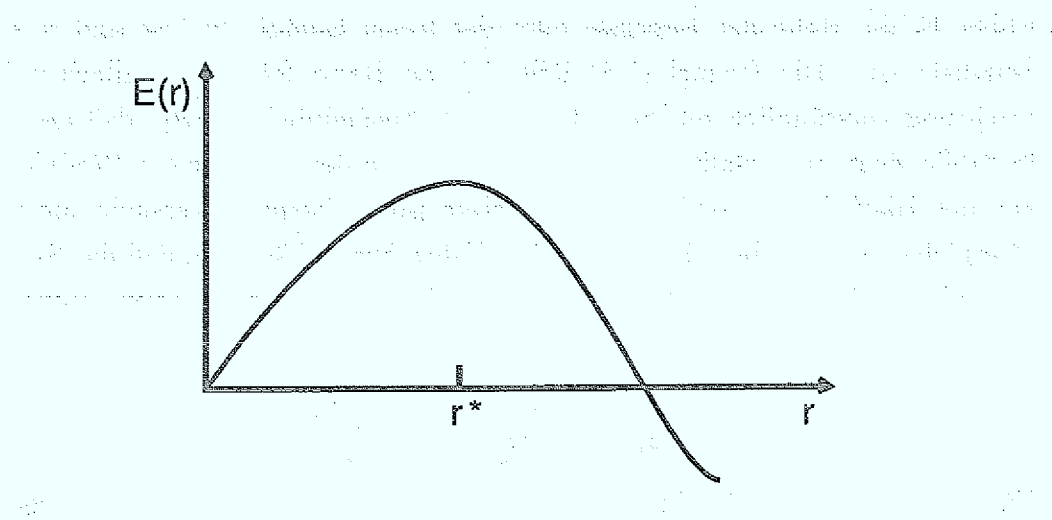


Abbildung 5.2: Energie $E(r)$ eines Tröpfchens in Abhängigkeit vom Radius r .

stellt man sich vor, daß die Bildung eines einzelnen kritischen Tropfens, dessen Radius r^* kleiner als die Lineardimension L des Systems ist, den Zerfall des metastabilen Zustands bewirkt. Somit ist die Energiebarriere E_b durch die maximale Energie $E(r^*)$ gegeben, die unabhängig von L ist. Da die Häufigkeit für das Auftreten eines kritischen Tropfens proportional zur Systemgröße L^d ist, ergibt sich in der Becker–Döring–Theorie für die Zerfallszeit

$$\tau = \frac{c}{L^d} \exp\left(\frac{E(r^*)}{k_B T}\right), \quad (5.6)$$

wobei c noch von den Parametern des Modells abhängen kann. Am Phasenübergangspunkt, der durch $\Delta\mu = 0$ gekennzeichnet ist, divergiert der Radius r^* , die Energie $E(r^*)$ und somit auch die Zerfallszeit τ .

Abschätzung der Energie des kritischen Tropfens für den Ablöseübergang einer Membran

Für eine Membran in $d = (2 + 1)$ Dimensionen, die sich im metastabilen gebundenen Zustand des Systems mit dem Potential (5.1) befindet, gibt es auch Tröpfchen, die von dem gebundenen in den ungebundenen Zustand reichen (Abb. 5.3).

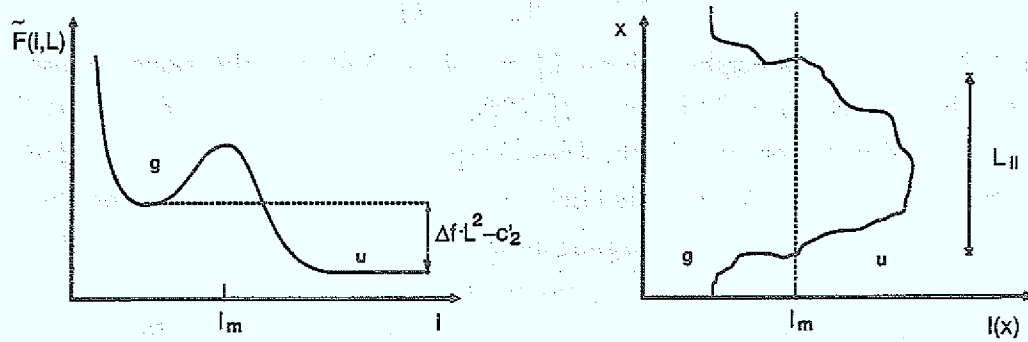


Abbildung 5.3: Freie Energie $\tilde{F}(l, L)$ bei festgehaltenem Ordnungsparameter für ein System der Lineardimension L ; Tropfenbildung im metastabilen gebundenen Zustand

Im folgenden soll die freie Energie eines Tröpfchens in Anlehnung an die Arbeit [69] mit dem Durchmesser $L_{||}$ bestimmt werden, um daraus analog zur Becker-Döring-Theorie den kritischen Radius und die Anregungsenergie E_b zu bestimmen. Die freie Energie setzt sich wieder zusammen aus einem Beitrag, der den freien Energieunterschied zwischen den beiden Phasen für das Tröpfchen berücksichtigt und der Oberflächenenergie des Tropfens. Bei der Berechnung der freien Energie der beiden Phasen wird für die Entropie das Fluktuations-Potential verwendet, das für eine Membran, wie in Abschnitt 1.3 hergeleitet, durch $V_{fl} \sim 1/(\kappa \xi_{\perp}^2)$ gegeben ist. Da im gebundenen Zustand die Bedingung $\xi_{\perp} \sim \sqrt{t/u}$ gilt und für den ungebundenen Zustand $\xi_{\perp} \sim L_{||}$ ist, ergibt sich für ein Membransegment mit dem Durchmesser $L_{||}$ in der gebundenen Phase die freie Energie

$$\frac{F_g}{k_B T} = \left(\frac{-(t^2 - t_0^2)}{4u} + \frac{c_1' u}{\kappa t} \right) L_{||}^2 \quad (5.7)$$

und in der ungebundenen Phase

$$\frac{F_u}{k_B T} = c_2' \quad (5.8)$$

Als Oberflächenenergie wird die in Abschnitt 4.1 berechnete freie Energie $F_I = f_I L_{\parallel}$ der Insel für das Doppelmulden-Potential verwendet (4.5). Somit folgt in dieser Näherung für die freie Energie $\mathcal{F}_T$ eines Tropfens im Potential (5.1):

$$\frac{\mathcal{F}_T}{k_B T} = \frac{\Delta f}{k_B T} L_{\parallel}^2 + \frac{f_I}{k_B T} L_{\parallel} + c_2' \quad (5.9)$$

mit

$$\frac{\Delta f}{k_B T} = \frac{t^2 - t_0^2}{4u} - \frac{c_1' u}{\kappa t}. \quad (5.10)$$

Der kritische Radius ergibt sich zu $L_{\parallel}^* = -f_I/(2\Delta f)$ und die Energiebarriere ist gegeben durch $E_b = E(L_{\parallel}^*) = -f_I^2/(2\Delta f) + c_1'$. Für $\Delta f = 0$ divergiert der kritische Radius gegen unendlich. Dies entspricht dem Phasenübergangspunkt t_p . Da die Bedingung $\Delta f = 0$ die Gleichung $(t_p^2 - t_0^2)t_p - (c_1' u^2)/\kappa = 0$ ergibt, ist der Wert $t = t_p$ am Phasenübergangspunkt größer als t_0 . Das bedeutet, daß der Wert von $V(l)$ am Phasenübergang negativ ist, wie z. B. in Abbildung (5.1) dargestellt ist. Interessiert man sich für die Divergenz von E_b in der Nähe von t_p , dann muß $\Delta f(t) = \Delta f(t_p) + \partial(\Delta f)/\partial t|_{t_p}(t - t_p) + \dots$ untersucht werden. Da die beiden Bedingungen $\Delta f(t_p) = 0$ und $\partial(\Delta f)/\partial t|_{t_p} > 0$ gelten, wird in der Nähe von t_p die Abhängigkeit $E_b \sim (t_p - t)^{-1}$ gültig sein.

Faßt man die Ergebnisse der Betrachtung nochmals zusammen, dann erwartet man, daß in der Nähe des Phasenübergangs für die Zerfallszeit die Relationen $\tau \sim L^{-2}$ und $\ln(\tau) \sim (t_p - t)^{-1}$ gelten, wobei der Wert des Phasenübergangspunkts t_p größer als t_0 ist.

5.3 Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation

Um einen Adhäsionsübergang 1. Ordnung für eine Membran im Potential (5.1) untersuchen zu können, wurde zuerst für die Membran im symmetrischen Doppelmulden-Potential mit Hilfe der 4. und 2. Kumulante t_c bestimmt. Für die Parameter $u = 1$ und $\kappa = 0.32$ ergab sich $t_c = (2.335 \pm 0.01)$. Es wurde hierbei das Programm von Abschnitt 4.2 verwendet. Zur Monte-Carlo-Simulation der Adhäsionsübergänge wird in demselben Programm das Doppelmulden-Potential durch das Potential (5.1) ersetzt. Die wesentliche Größe, die bei der Monte-Carlo-Simulation gemessen wird, ist die Zerfallszeit τ des metastabilen Zustands, die in folgender Weise bestimmt wird. Jede Simulation wird

mit der Anfangskonfiguration $l(x, y) = l_{min}$ für alle (x, y) begonnen, wobei l_{min} die Lage des Minimums des Potentials ist (Abb. 5.1). Innerhalb einer Zeit von $\tau_R < 10^2$ Monte-Carlo-Schritten relaxiert $\xi_\perp$ für die Membran im metastabilen Zustand. Nach weiteren $10^3 - 10^8$ Monte-Carlo-Schritten überschreitet die mittlere Lage l der Membran, die für ein System mit N Gitterpunkten definiert ist durch $l = \sum_i l_i / N$, die Potentialbarriere bei l_{max} (Abb. 5.1) und die Membran geht in den ungebundenen Zustand über. Als τ wird die Zeit bezeichnet, die vom Anfang der Simulation bis zum Überschreiten von l_{max} (Abb. 5.4) benötigt wird. Da bei der Simulation die Bedingung $\tau_R \ll \tau$ erfüllt ist, kann τ als Zerfallszeit verwendet werden. Gemessen wird τ in Abhängigkeit

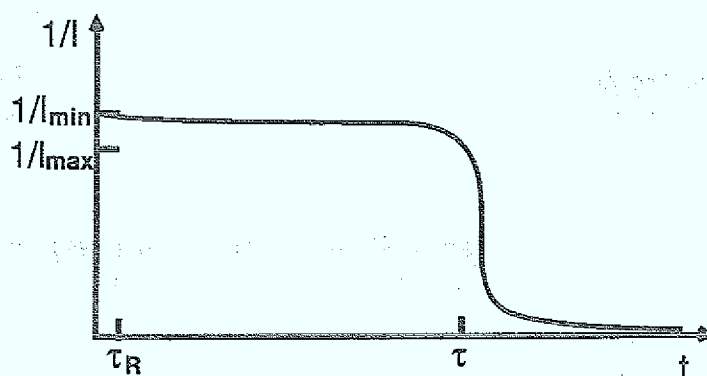


Abbildung 5.4: Inverses der mittleren Lage der Membran als Funktion der Zeit t .

von t für die Parameter $u = 1$, $t_0 = 2.6$, $\kappa = 0.32$ und für die Lineardimensionen $n_s = 3, 4, 6, 10, 30, 50$ des Untergitters, die den Gesamtgittergrößen $L^2 = \sqrt{5} n_s = 45, 80, 180, 500, 4500, 12500$ entsprechen. Dabei handelt es sich bei τ um einen Mittelwert über 20 Messungen. Im folgenden soll die Zerfallszeit τ zuerst als Funktion von L und dann als Funktion von t diskutiert werden.

Aus den Vorhersagen der klassischen Nukleationstheorie würde man erwarten, daß die Relation $\tau \sim L^{-2}$ gilt. Betrachtet man jedoch die beiden Abbildungen 5.5, in denen $\ln(\tau)$ bzw. $\ln(\tau L^2)$ als Funktion von $\ln(L)$ wiedergegeben ist, dann sieht man, daß diese Abhängigkeit nicht für den ganzen Parameterbereich von t und L beobachtet werden kann.

So nimmt für kleine L und große t die Zerfallszeit τ mit anwachsendem L zu. Das rührt daher, daß in diesen Fällen der Radius des kritischen Tröpfchens größer als die Systemgröße ist und somit τ umgekehrt proportional der Wahr-

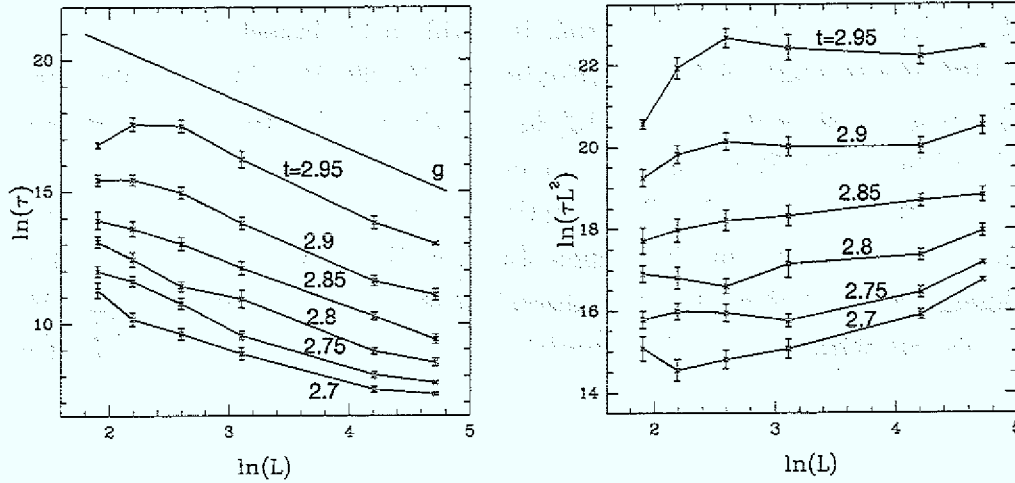


Abbildung 5.5: Die Zerfallszeit τ und die normierte Zerfallszeit τL^2 in Abhängigkeit von der Lineardimension L für verschiedene Parameter t ; Vergleichsgerade g mit der Steigung -2

scheinlichkeit ist, daß das gesamte Membranstück den Energiewall $\Delta E = f^* L^2$ überwindet, wobei f^* eine Energiedichte ist. In diesem Fall sollte $\tau \sim \exp(f^* L^2)$ gelten.

Für große L und kleine t fällt τ schwächer als mit L^{-2} ab. Dies kann in der Weise verstanden werden, daß zum Zerfall in diesem Bereich nicht nur ein Nukleationstropfen sondern sehr viele beitragen [85] und man somit nicht mehr im Gültigkeitsbereich der Nukleationstheorie ist. Diese Annahme wird durch typische Momentaufnahmen der Membran beim Zerfall bestätigt. Für die Parameter $t = 0.95$ und $n_s = 50$ beobachtet man, wie in Abbildung 5.7 dargestellt ist, zumeist einen Nukleationstropfen, der den Zerfall des metastabilen Zustands verursacht. Hingegen treten bei $t = 2.7$ und $n_s = 50$ mehrere Nukleationstropfen auf, die dann miteinander verschmelzen (Abb. 5.8). Die erwartete Proportionalität von τ zu L^{-2} läßt sich somit nur für große t und mittlere L beobachten, wie an Hand der gemessenen Zerfallszeiten für $t = 2.9$ und 2.95 in Abbildung 5.5 gesehen werden kann.

Betrachtet man die Zerfallszeit τ als Funktion von t , dann besagt die Nukleationstheorie, daß in der Nähe des Phasenübergangspunkts t_p die Relation

$$\frac{1}{\ln(\tau)} \simeq \frac{t_p - t}{\ln\left(\frac{c'}{L^2}\right)(t_p - t) + \tilde{K}} \quad (5.11)$$

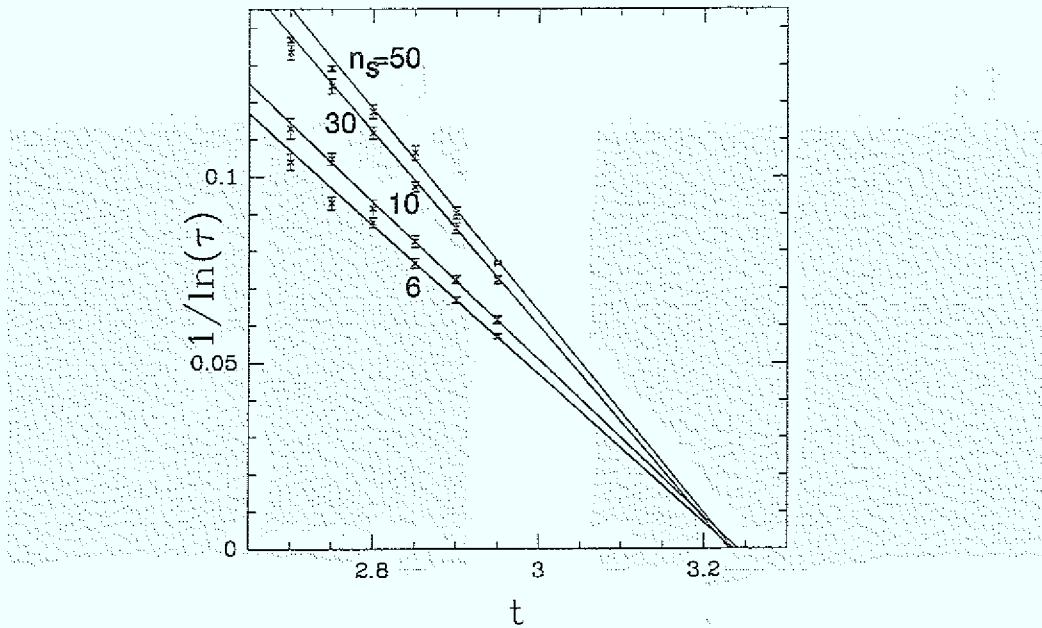


Abbildung 5.6: Zerfallszeit als Funktion des Parameters t

gilt, wobei $\tilde{K} = f_I^2 / (2\partial f / \partial t|_{t_p} k_B T)$ und $c' = c \exp[c'_1 / (k_B T)]$ ist. In Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für $1/\ln(\tau)$ als Funktion von t für die Gittergrößen $L^2 = 180, 500, 4500, 12500$ dargestellt. Man sieht, daß in der Nähe des Phasenübergangs die Meßwerte auf einer Geraden liegen, die die Achse bei $t_p = 3.23 \pm 0.02$ schneiden. Die Kurven zu den Systemgrößen $L^2 = 45$ und 80 wurden nicht betrachtet, da in diesen Fällen für $t = 2.9$ und 2.95 der Durchmesser des kritischen Tropfens von der Größenordnung oder größer als die Systemgröße ist und somit die Asymptotik für t nach t_p nicht beobachtet werden kann. Außerdem ist für $L^2 = 45$ und 80 die Größe $\ln(c'/L^2)$ so groß, daß das asymptotische Verhalten $1/\ln(\tau) \sim (t_p - t)$ noch nicht abgelesen werden kann.

Die Simulationen ergeben somit, daß in der Nähe von t_p die für die Nukleation charakteristische L -Abhängigkeit für mittlere Systemgrößen beobachtet werden kann. Außerdem erhält man nahe bei t_p im Fall großer L , daß für die Zerfallszeit die Abhängigkeit $\tau \sim \exp[\tilde{K}/(t_p - t)]$ gilt. Diese Ergebnisse weisen auf die Existenz eines Phasenübergangs 1. Ordnung für eine Membran in einem kurzreichweitigen Potential hin, dessen Phasenübergangspunkt bei

$t = t_p = 3.32 \pm 0.02$ relativ zu $t_0 = 2.6$ zu größeren t hin verschoben ist.

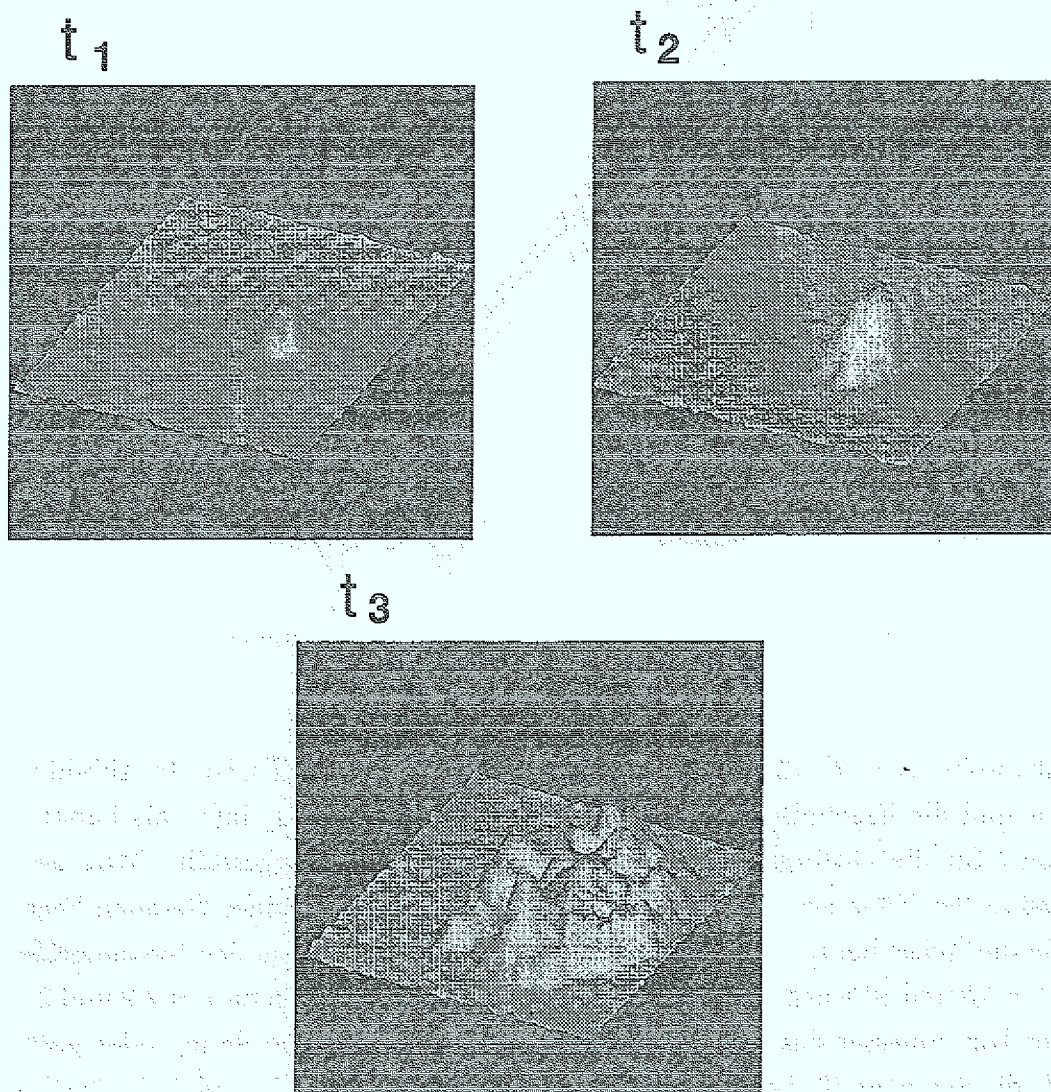


Abbildung 5.7: Wachstum eines Nukleationstropfen für $t = 2.95$, $u = 1$, $\kappa = 0.32$, $n_s = 50$ zu 3 unterschiedlichen Zeiten ($t_1 < t_2 < t_3$)

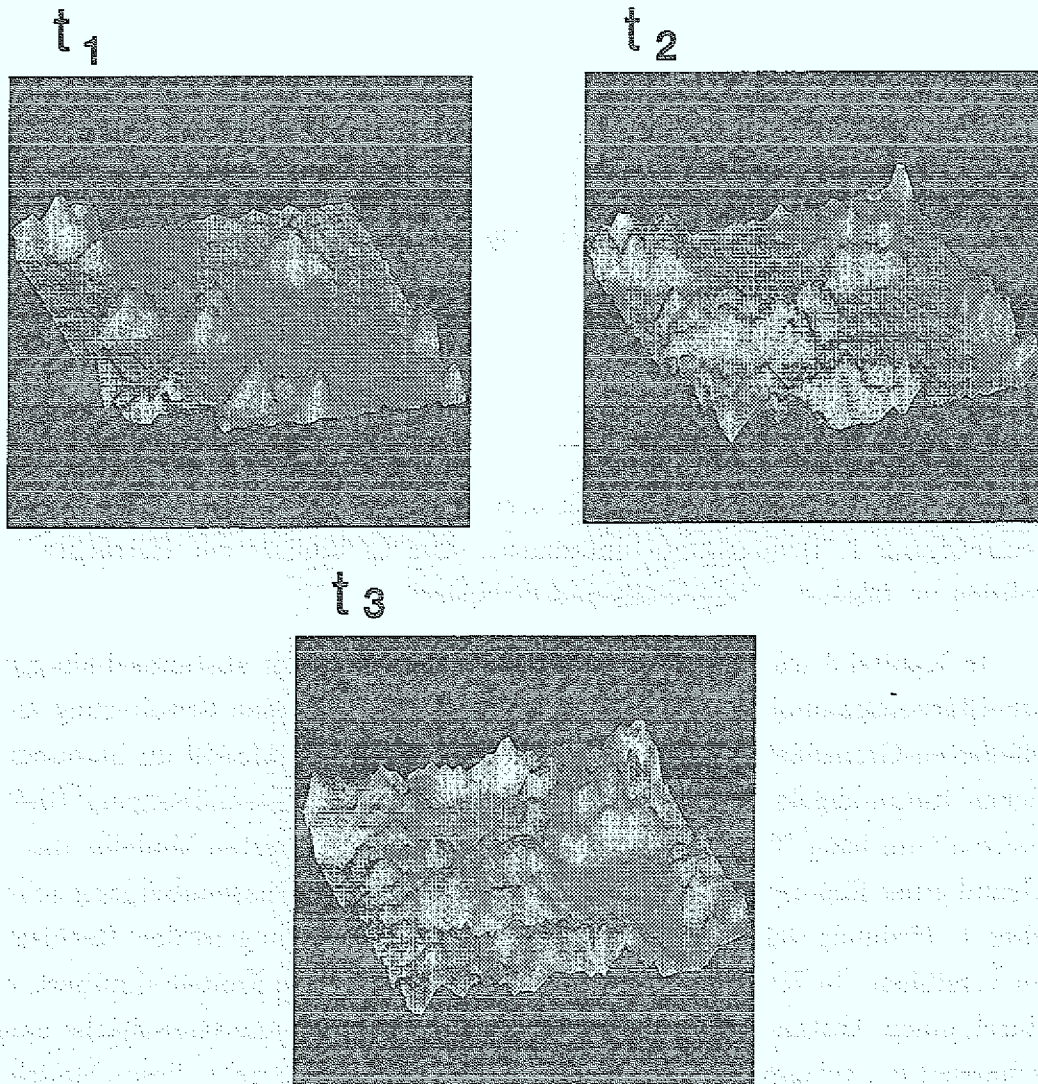


Abbildung 5.8: Wachstum mehrere Nukleationstropfen für $t = 2.7$, $u = 1$, $\kappa = 0.32$, $n_s = 50$ zu 3 unterschiedlichen Zeiten ($t_1 < t_2 < t_3$)

Kapitel 6

Zusammenfassung der Ergebnisse

In den Kapiteln 3, 4 und 5 wurden drei verschiedene Modelle auf einen Phasenübergang 1. Ordnung hin untersucht. Die Ergebnisse der Betrachtungen werden im folgenden dargestellt und diskutiert.

In Kapitel 3 wurde ein Grenzflächenmodell mit einer abstandsabhängigen Oberflächenspannung betrachtet. Dieses Modell stellt eine Erweiterung eines effektiven Grenzflächenmodells dar, das aus dem Ising-Modell im halbumendlichen Raum abgeleitet wurde, das jedoch bei einem Phasenübergang Diskrepanzen zum Ising-Modell aufweist. Mit Hilfe des erweiterten Modells, das auf Grund einer Renormierungsgruppen-Vorhersage einen Phasenübergang schwacher 1. Ordnung zeigen soll, hofft man diese Abweichung in den Resultaten zu verstehen. In Kapitel 3 wird nun ein symmetrisches Modell simuliert, das durch einen Abstand D zweier Wände, innerhalb derer die Grenzfläche eingeschlossen ist, gekennzeichnet ist. Im Grenzwert $D = \infty$ geht dieses Modell in das erweiterte Grenzflächenmodell über. An Hand der Ergebnisse einer Monte-Carlo-Simulation für $D = 18$ sieht man, daß für diesen speziellen Abstand ein Phasenübergang 1. Ordnung stattfindet.

Da $D = 18$ im Vergleich zu den auftretenden Längen des Modells groß ist (siehe Abb. 3.6), läßt sich vermuten, daß auch für größere Abstände D die Potentialbarrieren zwischen den koexistierenden Phasen mit zunehmender Systemgröße anwachsen und sich nur der Parameterwert a_p am Pha-

senübergangspunkt zu kleineren Werten von a hin verschiebt. Somit könnte man für den gewählten Parametersatz einen unstetigen Phasenübergang für dieses Grenzflächenmodell mit abstandsabhängiger Oberflächenspannung im Grenzwert $D = \infty$ beobachten.

Um jedoch zu entscheiden, ob dieser Phasenübergang 1. Ordnung des erweiterten Grenzflächenmodells den Phasenübergang beim Ising-Modell beschreibt, müssen noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Zum Beispiel könnte man das erweiterte Grenzflächenmodell für Parameter simulieren, die den relevanten Ising-Modell-Parametern entsprechen, obgleich die vorhergesagten großen Korrelationslängen der Grenzflächenfluktuationen den Nachweis eines Phasenübergangs 1. Ordnung erschweren werden. Außerdem müßten noch weitere Simulationen zum Ising-Modell durchgeführt werden, um einen Vergleich zu ermöglichen. Aber auch hier wird die Tatsache, daß der Phasenübergang schwach 1. Ordnung ist, zur Folge haben, daß bei den Simulationen große Systeme benötigt werden, um die Ordnung des Phasenübergangs zu bestimmen.

In Kapitel 4 wurde das Phasendiagramm einer Membran im Doppelmulden-Potential untersucht. Die Resultate der Monte-Carlo-Simulation zeigen die Phasenübergänge 1. Ordnung, die man auf Grund eines Landau-Peierls-Argument erwartet hat. Außerdem konnte für den kritischen Punkt, dem Endpunkt der Koexistenzlinie, gezeigt werden, daß die zugehörigen Exponenten im Rahmen der Meßgenauigkeit der Simulation mit den Exponenten des Ising-Fixpunktes in 2 Dimensionen übereinstimmen. Folglich ergeben sich für eine Grenzfläche und eine Membran im Doppelmulden-Potential nicht nur ähnliche Phasendiagramme, sondern auch die gleichen Exponenten am kritischen Punkt. Dies ist auf dem Hintergrund verständlich, daß bei beiden Systemen die Symmetrie durch Inselanregungen, deren Linienspannung am kritischen Punkt gegen Null strebt, gebrochen wird.

An Hand der Ergebnisse aus der Simulation könnte man vermuten, daß bei der Diskretisierung des Laplace-Operators Gradiententerme entstanden sind, die diese Exponenten verursacht haben. Dies ist jedoch auszuschließen, da diesselbe Diskretisierung auch für Adhäsionsübergänge verwendet wurde und man dort das für Membranen erwartete Skalenverhalten beobachten konnte.

Mit Hilfe einer ϵ -Entwicklung um die obere kritische Dimension $d_c = 8$ wurde versucht, die Resultate der Monte-Carlo-Simulation zu stützen (siehe Anhang B). Es zeigt sich jedoch, daß der Fixpunkt, der durch die ϵ -Entwicklung erhalten wird, nicht mit dem Fixpunkt aus der Simulation übereinstimmt. Dies kann sicherlich darauf zurückgeführt werden, daß die obere kritische Dimension $d_c = 8$ weit von der Dimension $d = 2$ entfernt ist. Von Interesse wäre somit noch ein weiteres analytisches Verfahren, mit dessen Hilfe genauere Aussagen über den hier untersuchten kritischen Punkt erzielt werden können, als dies bei der ϵ -Entwicklung der Fall ist.

In Kapitel 5 wurde der Fragestellung nachgegangen, ob es für eine Membran in einem kurzreichweitigen Adhäsionspotential mit einer Energiebarriere einen Phasenübergang 1. Ordnung gibt. Für das vorliegende Modell wurden Zerfallszeiten des metastabilen Zustands mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation bestimmt. Die Resultate konnten auf dem Hintergrund der Becker-Döring-Theorie, einer Nukleationstheorie für Phasenübergänge 1. Ordnung, verstanden werden und sie gaben Anlaß zu der Annahme, daß es sich bei diesem Adhäsionsübergang um einen Phasenübergang 1. Ordnung handelt.

Das bei der Simulation verwendete Potential wächst für großen negativen Abstand mit einer Potenz l^4 an, enthält jedoch keine Wand, die das gegenseitige Durchdringen von Membranen verhindert. Wie jedoch die heuristischen Abschätzungen der freien Energie für eine Membran zeigen, sollte für ein Modell mit einer Wand weiterhin ein Phasenübergänge 1. Ordnung möglich sein.

Von zusätzlichem Interesse wäre bei diesen Phasenübergängen 1. Ordnung eine genaue Untersuchung des Zerfalls von metastabilen Zuständen. Zum Beispiel läßt sich die Abhängigkeit des kritischen Nukleationstropfenradius von den Parametern des Modells mit Hilfe von Simulationen bestimmen. Solche Betrachtungen könnten nicht nur für eine Membran sondern auch für eine Grenzfläche von Bedeutung sein, da die bisher beobachteten Benetzungsübergänge in $d = (2 + 1)$ Dimensionen alle von 1. Ordnung sind.

Anhang A

Spektrum der Oberflächenanregungen einer Benetzungsschicht

A.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird eine fluide Schicht der Dicke $\bar{l}$ betrachtet, die eine Wand benetzt und in Kontakt mit einem Gas oder einer Flüssigkeit steht (Abb. A.1). Bei endlicher Temperatur wird die Grenzfläche zwischen den beiden

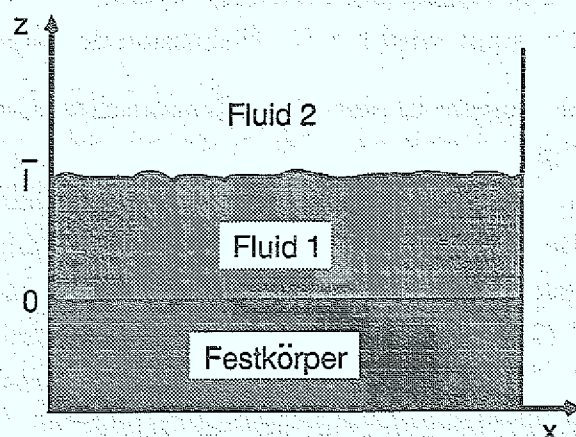


Abbildung A.1: Benetzung eines Festkörpers durch Fluid 1

fluiden Substanzen um den Mittelwert $\bar{l}$ fluktuieren. Um das Spektrum dieser Oberflächenanregungen zu bestimmen, kann näherungsweise angenommen

werden, daß die fluiden Substanzen inkompressibel sind. Die hydrodynamische Gleichungen, mit denen das System beschrieben werden soll, werden in linearer Näherung in der Geschwindigkeit $\vec{v}$ gelöst. Somit reicht es zur Charakterisierung der Grenzflächenanregungen aus, eine einzelne Fourierkomponente einer ebenen Welle, die sich in der Grenzfläche z. B. in x -Richtung ausbreitet, zu betrachten. Das Geschwindigkeitsfeld einer solchen Welle mit dem Wellenvektor q' ist gegeben durch:

$$\vec{v}(x, z) = \begin{pmatrix} \tilde{v}_x(z) \\ 0 \\ \tilde{v}_z(z) \end{pmatrix} \exp(iq'x - \gamma't) \quad \text{mit} \quad \gamma' = i\omega' + \alpha', \quad (\text{A.1})$$

wobei ω' die Frequenz und α' der Dämpfungskoeffizient ist. Zusätzlich werden $\tilde{v}_x$ und $\tilde{v}_z$ eine Funktion von z sein, um das Eindringen der Oberflächenanregungen in die beiden angrenzenden fluiden Substanzen zu beschreiben.

Das Spektrum der Oberflächenanregungen, d. h. γ' als Funktion von q' , sollte im wesentlichen durch die relevanten Längen des Systems bestimmt werden. Für die hier betrachtete Grenzfläche existieren zwei für die Benetzung charakteristischen Längen: die Dicke $\bar{l}$ der Benetzungsschicht und die Korrelationslänge $\xi_{||}$ der Oberflächenfluktuationen, die im folgenden immer mit l' und ξ' bezeichnet werden. Außerdem tritt noch eine intrinsische Länge l_i auf, die das Verhältnis von den Reibungs- zu den Trägheitskräften in der fluiden Substanz charakterisiert. Die Bedeutung der Länge l_i und ihre Abhängigkeit von den Parametern der Substanz wird bei der Diskussion der Ergebnisse erörtert.

Die linearen Näherungen in der hydrodynamischen Gleichung können für kleine Geschwindigkeitsamplituden und Auslenkungen an der Grenzfläche durchgeführt werden. Somit sollte sich das in dieser Näherung betrachtete Spektrum für Benetzungspotentiale, die schwächer abfallen als das in der Einführung hergeleitete Fluktuationspotential, beobachten lassen. Für Grenzflächen in $d = (2 + 1)$ Dimensionen sind das Potentiale, die mit einer Potenz gegen Null streben. In diesem Fall ist eine Beschreibung des Systems durch eine Molekularfeld-Näherung ausreichend [57] und die beiden Längen l' und ξ' sind definiert über die Relationen

$$\partial V(z)/\partial z|_{l'} = 0 \quad \text{und} \quad \xi'^2 := \Sigma/(\partial^2 V(z)/\partial z^2)|_{l'}, \quad (\text{A.2})$$

wobei es sich bei Σ um die Oberflächenspannung und bei $V(z)$ um das effektive

Potential handelt, die die Konfigurationsenergie (1.2) der Grenzfläche bestimmen.

Im folgenden Abschnitt wird zuerst ein Überblick über die Ergebnisse gegeben, die bisher für das Spektrum der Oberflächenwellen bekannt sind. Anschließend wird das Oberflächenspektrum von einer Flüssigkeit in Kontakt mit einem Gas systematisch in Abhängigkeit von den drei relevanten Längen diskutiert. Hierzu wird zuerst das Modell vorgestellt, mit dessen Hilfe die Anregungen an der Grenzfläche beschrieben werden, um anschließend die möglichen Moden zu betrachten. Abweichungen des Spektrums, die daher rühren, daß sich die Flüssigkeit nicht mehr in Kontakt mit einem Gas sondern mit einer Flüssigkeit vergleichbarer Dichte befindet, werden im letzten Abschnitt betrachtet. Außerdem werden weitere Lösungen der Dispersionsrelation für die Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche erwähnt, die für den Grenzwert $l' \rightarrow \infty$ in transversale Wellen im Volumen übergehen.

A.2 Bisherige Ergebnisse

Das Spektrum von Oberflächenwellen wurde bereits für viele Systeme bestimmt. Zum Beispiel wurden Moden für Grenzflächen von einfachen Flüssigkeiten [54, 49, 71, 45, 87], anisotropen Flüssigkeiten [51], Polymerlösungen [38], Grenzflächen, die mit einer Schicht von Lipiden bedeckt sind, [51] und für Doppelschichtmembranen [49, 83, 50] berechnet. In diesem Abschnitt wird nun ein Überblick über die bisher bekannten Moden von einfachen Flüssigkeiten gegeben, die dann im nächsten Abschnitt in das gesamte Spektrum der Oberflächenwellen eingeordnet werden.

Für den Fall, daß die Dicke des Benetzungsfilms und die Korrelationslänge so groß sind, daß diese beiden Größen das Spektrum nicht beeinflussen, wurde die Dispersionsrelation in drei unterschiedlichen Fällen gelöst. Das erste Resultat stammt von Levich [54] und behandelt Flüssigkeits-Gas-Grenzflächen unter dem Einfluß der Gravitation. Dabei wird die Viskosität und Dichte des Gases vernachlässigt, da sie relativ zur Dichte und Viskosität der Flüssigkeit klein sind. In Abhängigkeit von der intrinsischen Länge

$$l_i := \frac{\eta^2}{\Sigma \rho} \quad (\text{A.3})$$

lassen sich für die Moden zwei verschiedene Bereiche unterscheiden. Für den Fall, daß die Trägheitskräfte für das Verhalten der Flüssigkeit wichtig sind, dies entspricht der Bedingung $q > 1/l_i$, erhält Levich eine propagierende Mode. Bestimmen jedoch für $q < 1/l_i$ die Reibungskräfte das Relaxationsverhalten der Oberflächenanregungen, dann ergeben sich zwei überdämpfte Moden. Wird die Viskosität der Flüssigkeit mit η und die Dichte mit ρ bezeichnet und ist die Grenzflächenspannung durch Σ gegeben, dann ist die Dispersionsrelation der Frequenz ω' und des Dämpfungskoeffizienten α' für die propagierende Mode gegeben durch:

$$\omega' \approx \left(\frac{\Sigma}{\rho} q'^3 + g q' \right)^{1/2} \quad \alpha' \approx \frac{2\eta}{\rho} q'^2 \quad (\text{A.4})$$

und für die zwei gedämpften Moden durch:

$$\alpha'_1 \approx 0.91 \frac{\eta}{\rho} q'^2 \quad \alpha'_2 \approx \frac{\rho}{2\eta q'} \left(\frac{\Sigma}{\rho} q'^2 + g \right). \quad (\text{A.5})$$

Eine anderes System wurde von L. Kramer [49] betrachtet. Er untersuchte eine Flüssigkeits-Flüssigkeits-Grenzfläche von Flüssigkeiten gleicher Viskosität η und Dichte ρ und erhielt für $q < 1/l_i$ die propagierende Mode

$$\omega' \approx \left(\frac{\Sigma}{2\rho} q'^3 \right)^{1/2} \quad \alpha' \approx \frac{\eta}{2\sqrt{2}\rho} q'^2 \quad (\text{A.6})$$

und für $q > 1/l_i$ die beiden überdämpften Moden

$$\alpha'_1 \approx \frac{\eta}{\rho} q'^2 \quad \alpha'_2 \approx \frac{\Sigma q'}{4\eta}. \quad (\text{A.7})$$

Das allgemeinste Modell zweier Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Viskosität und Dichte wurde von Meunier [71] unter Berücksichtigung der Gravitation betrachtet und ergab unter der Voraussetzung $q < 1/l_i$ die Frequenz:

$$\omega'^2 \approx q'^3 \frac{(\Sigma + (\rho_2 - \rho_1)g/q'^2)}{(\rho_1 + \rho_2)} \left(1 - f\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}, \frac{\eta_1}{\eta_2}\right) u^{-1/4} \right), \quad (\text{A.8})$$

wobei u gegeben ist durch

$$u = \frac{(\Sigma q'^2 + (\rho_2 - \rho_1)g)(\rho_2 + \rho_1)}{4(\eta_2 + \eta_1)^2 q'^3} \quad (\text{A.9})$$

und die Funktion f von der Ordnung 1 ist. Aus (A.9) läßt sich für die Bedingung $\rho_1 = 0$ die Frequenz (A.4) und für $\rho_2 = \rho_1$ die Frequenz (A.6) herleiten. Zusammenfassend kann somit für das Spektrum von Benetzungsschichten großer Dicke mit einer großen Korrelationslänge gesagt werden, daß für $q < 1/l_i$ eine propagierende Mode existiert, für die gilt $\omega' \sim q'^{3/2}$ und $\alpha' \sim q'$, und daß für $q > 1/l_i$ zwei überdämpfte Moden mit den Dispersionsrelationen $\alpha'_1 \sim q'$ und $\alpha'_2 \sim q'^2$ zu beobachten sind.

Untersucht man eine Benetzungsschicht mit geringer Dicke l' , dann wird sich das Spektrum ändern, da die Wand die Oberflächenwellen daran hindert, sich frei in der Benetzungsschicht auszubreiten. Der Einfluß endlicher Schichtdicken auf das Spektrum wurde bei dünnen Filmen [88], wie zum Beispiel Seifenfilmen, ausführlich untersucht. Es gibt jedoch auch Ergebnisse zu dünnen Benetzungsschichten von Jain und Ruckstein [45] sowie Voeght und Joos [87]. Im wesentlichen zeigen diese zwei Artikel, daß für den Fall $q'l' > 1$ die bekannte propagierende Mode und die zwei überdämpften Moden existieren und daß nur für $q'l' < 1$ die endliche Schichtdicke die Gestalt des Spektrums beeinflusst. Als neues Resultat erhalten sie für $q'l' < 1$ eine überdämpfte Mode mit einem Dämpfungskoeffizienten $\alpha' \sim q'^4$. Grenzt die Benetzungsschicht bei l' an ein Gas, dann ist die Dämpfungskonstante gegeben durch [87]:

$$\alpha' \approx \frac{\Sigma l'^3}{3\eta} q'^4. \quad (\text{A.10})$$

Um die Stabilität von Benetzungsschichten abzuschätzen, die sich in einem metastabilen Zustand befinden, haben Jain und Ruckstein [45] sowie Safran und Klein [80] eine Kraftdichte Φ in ihren Rechnungen berücksichtigt. Diese Kraftdichte wirkt an der Grenzfläche und ist eine Funktion der Auslenkung $h_{q'}$ von einem Grenzflächenpunkt relativ zu l' . Die Berücksichtigung einer Kraftdichte verändert die Dämpfungskonstanten der überdämpften Moden in folgender Art und Weise:

$$\alpha' \approx \left(\Sigma q'^2 + \frac{\partial \Phi}{\partial h_{q'}} \right) \frac{q'^2 l'^3}{3\eta} \quad q'l' < 1, \quad (\text{A.11})$$

$$\alpha' \approx \left(\Sigma q'^2 + \frac{\partial \Phi}{\partial h_{q'}} \right) \frac{1}{2\eta q'} \quad q'l' > 1. \quad (\text{A.12})$$

Somit sind alle Moden für kleine $1/\xi'$ bekannt und zum Teil wurde auch die Veränderung des Spektrums durch den Einfluß der Gravitation oder eines Potentials mitberücksichtigt. Der Zweck des folgenden Abschnitts ist es, den Einfluß der Gravitation und des Potentials auf das Spektrum systematisch zu studieren. Dies entspricht im wesentlichen der Diskussion des Spektrums in Abhängigkeit von drei Längen: der Korrelationslänge, der Schichtdicke und der intrinsischen Länge.

A.3 Oberflächenmoden an einer Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche

A.3.1 Modell

In diesem Abschnitt sollen die Moden von Oberflächenanregungen an einer Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche hergeleitet werden, wobei die Flüssigkeit eine Wand benetzt (Abb. A.2).

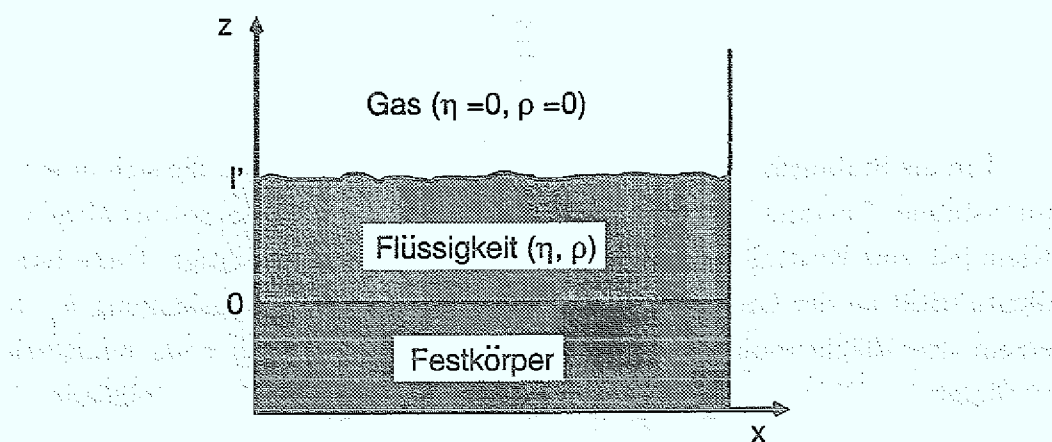


Abbildung A.2: Geometrie der Benetzungsschicht

Die Viskosität und Dichte des Gases werden vernachlässigt, da sie im Vergleich zu der Viskosität und der Dichte der Flüssigkeit sehr klein sind. Somit besteht die Bestimmung der Oberflächenmoden in der Lösung der Navier-

Stokes-Gleichung für eine Flüssigkeitsschicht der Dicke l' mit entsprechenden Randbedingungen. Ist ρ die Dichte und η die Viskosität der Flüssigkeit und berücksichtigt p die Druckänderungen in der Flüssigkeit, dann schreibt sich die in der Geschwindigkeit linearisierte Navier-Stokes-Gleichung als:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\nabla p + \eta \Delta \vec{v}. \quad (\text{A.13})$$

Für die Flüssigkeit wird angenommen, daß sie inkompressibel ist und an der Festkörperoberfläche bei $z = 0$ haftet. Somit sind nur diejenigen Lösungen der Navier-Stokes-Gleichung gesucht, die die Bedingungen

$$\nabla \vec{v} = 0 \quad \text{in der Flüssigkeit} \quad (\text{A.14})$$

$$\text{und } \vec{v}(0) = \vec{0} \quad \text{an der Festkörperoberfläche} \quad (\text{A.15})$$

erfüllen. Betrachtet man Moden, die sich in x -Richtung ausbreiten, kann gemäß der Einleitung folgender Ansatz für die z -Komponente der Geschwindigkeit gewählt werden:

$$v_z = \tilde{v}_z \exp(iq'x - \gamma't) \quad \text{mit } \gamma' = i\omega' + \alpha'. \quad (\text{A.16})$$

Als Lösung der Differentialgleichung (A.13) erhält man unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen für die Geschwindigkeitsamplitude $\tilde{v}_z(z)$ [87]:

$$\begin{aligned} \tilde{v}_z(z) = & a_1 \left(\cosh \left[\sqrt{(q'^2 - \frac{\gamma'\rho}{\eta})} z \right] - \cosh[q'z] \right) \\ & + a_2 \left(\sinh \left[\sqrt{(q'^2 - \frac{\gamma'\rho}{\eta})} z \right] - \frac{\sqrt{q'^2 - \frac{\gamma'\rho}{\eta}}}{q'} \sinh[q'z] \right). \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Im folgenden ist die Wurzel von $(q'^2 - (\gamma'\rho)/\eta)$ immer in der Weise definiert, daß der Realteil positiv ist. Die x -Komponente der Geschwindigkeit v_x ergibt sich mit Hilfe der Inkompressibilitätsbedingung aus der z -Komponente der Geschwindigkeit v_z durch $v_x = i/q' \partial_z v_z$. Um die Dispersionsrelation für die Moden herzuleiten, muß berücksichtigt werden, daß an der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas ein Kräftegleichgewicht herrschen muß. Dies führt zu weiteren Nebenbedingungen an die Geschwindigkeitsamplitude:

$$T_{zx}|_{z=l'} = 0 \quad T_{zz}|_{z=l'} = -\frac{\delta \mathcal{H}_{q'}}{\delta h_{q'}}, \quad (\text{A.18})$$

wobei

$$T_{ij} = \eta(\partial_i v_j - \partial_j v_i) - p\delta_{ij} \quad (\text{A.19})$$

die Komponenten des Flüssigkeits-Spannungstensors sind und es sich bei $\mathcal{H}_{q'}$ um die Energie pro Oberflächenmode handelt. Ist die Konfigurationsenergie der Grenzfläche als Funktion von h , der Auslenkung der Grenzfläche aus der Gleichgewichtslage l' , in Gaußscher Näherung durch

$$\mathcal{H} = \int d^2x \left[\frac{\Sigma}{2} ((\nabla h)^2 + \xi'^{-2} h^2) \right] \quad (\text{A.20})$$

gegeben, dann folgt für die Energie pro Oberflächenmode

$$\mathcal{H}_{q'} = \frac{\Sigma}{2} (q'^2 + \xi'^{-2}) |h_{q'}|^2. \quad (\text{A.21})$$

Berücksichtigt man, daß die Ableitung der Auslenkung $h_{q'}$ nach der Zeit gleich der Geschwindigkeit an der Grenzfläche ist und somit für die Fourierkomponenten die Relation $h_{q'} = -v_z/\gamma'$ gilt, dann lassen sich die Grenzbedingungen (A.18) auswerten und führen auf eine implizite Darstellung der Dispersionsrelation. Diese Gleichung läßt sich in geeigneter Weise mit dimensionslosen Größen schreiben, die mit Hilfe der intrinsischen Länge $l_i = \eta^2/(\Sigma\rho)$ in folgender Weise definiert sind:

$$\gamma = \frac{\gamma' \eta^3}{\Sigma^2 \rho}, \quad q = q' l_i, \quad \xi = \frac{\xi'}{l_i}, \quad l = \frac{l'}{l_i}. \quad (\text{A.22})$$

Verwendet man noch die Bezeichnung $y = \sqrt{q^2 - \gamma}$, dann hat die implizite Gleichung für die Dispersionsrelation die folgende Gestalt:

$$q(q^2 + \frac{1}{\xi^2})(q \tanh(y l) - y \tanh(q l)) = -\frac{4y q(q^2 + y^2)}{\cosh(q l) \cosh(y l)} \quad (\text{A.23})$$

$$+ y((y^2 + q^2)^2 + 4q^4) - (q(q^2 + y^2)^2 + 4q^3(q^2 + y^2)^2 + 4q^3 y^2) \tanh(q l) \tanh(y l).$$

A.3.2 Spektrum der Grenzflächenmoden

Die Lösungen $\gamma = \gamma(q, l, \xi)$ der impliziten Dispersionsrelation wurden zum Teil über eine Störungstheorie nach q bzw. $1/q$ oder numerisch mit Hilfe des Newton-Verfahrens ermittelt. Es hat sich gezeigt, daß außer den drei skalierten Wellenvektoren $1/l$, $1/\xi$ und $q_3 := 1$ noch die beiden Wellenvektoren

$$q_1 := \sqrt{3}\xi l^{-5/2} \quad \text{und} \quad q_2 := 2^{-1/3}\xi^{-2/3} \quad (\text{A.24})$$

für die Modenwechsel von Bedeutung sind. Für die sechs möglichen Verhältnisse von $1/\xi$, $1/l$ und $q_3 = 1$ sind die Resultate in Tabelle A.1 in dimensionslosen Größen dargestellt. Die Moden sind für anwachsendes q nacheinander aufgelistet und die Modenwechsel bei q_1 , q_2 , $1/l$, $1/\xi$ und q_3 angezeigt. Für die Fälle 2 und 3 treten die gleichen Moden auf, unabhängig von der Lage von $1/\xi$ und $1/l$ relativ zu 1. Dies gilt in gleicher Weise auch für die Fälle 4 und 5. Im Fall 6 existieren in Abhängigkeit von der Lage von q_1 zwei unterschiedliche Folgen für die Moden. In den Abbildungen A.3 und A.4 sind dieselben Moden in einem $1/l$ - q -Diagramm dargestellt für den Fall, daß ξ einen festen Wert hat und entweder größer (Abb. A.3) oder kleiner (Abb. A.4) als eins ist.

Zum Überblick kann das Spektrum der Moden entlang der q -Achse in drei Bereiche eingeteilt werden. Definiert man q_d als $q_d := \min(q_1, 1/l)$ und q_u als $q_u := \max(q_2, q_3 = 1)$, dann entnimmt man Tabelle A.1 folgende Gliederung. Für $q < q_d$ existieren Moden, die auf Grund kleiner Benetzungsschichtdicken überdämpft sind, zwischen q_d und q_u können propagierende Wellen beobachtet werden und wenn $q > q_u$, dann findet man wiederum überdämpfte Moden, die diesmal durch die große Viskosität der Flüssigkeit gedämpft sind. In welcher Weise q_d und q_u von den Längen l und ξ abhängen, läßt sich mit Hilfe einiger einfacher Argumente herleiten und soll deshalb hier kurz erläutert werden.

Der skalierte Wellenvektor q_d wird durch die Forderung festgelegt, daß für $q = q_d$ die Eindringtiefe der Oberflächenwelle von der Größenordnung der Dicke der Benetzungsschicht l ist. Wie an Hand der Geschwindigkeit der Welle abgelesen werden kann (A.17), entspricht die Eindringtiefe dem Minimum von $1/q$ und $1/\Re[y] = 1/\Re[\sqrt{q^2 - \gamma}]$, wobei $\Re$ der Realteil der jeweiligen Größen ist. Wenn somit die Eindringtiefe $1/q$ ist, dann ist q_d gleich dem Inversen der Benetzungsschichtdicke $1/l$. Für den Fall, daß die Eindringtiefe durch $1/\Re[y]$ gegeben ist, führt die Definition von q_d auf $\Re[y]l \approx 1$. Da die Bedingung $q < \Re[\sqrt{q^2 - \gamma}]$ erfüllt ist und für $q < q_d$ der Dämpfungskoeffizient der überdämpften Welle durch $\alpha = l^3/(3\xi^2)q^2$ gegeben ist, folgt die Bedingung $\Re[y]l \approx \sqrt{\alpha}l \approx 1$ und somit ist in diesem Fall $q_d = q_1 = \sqrt{3}\xi l^{-5/2}$. Dieses Resultat wurde auch durch Lösung der Gleichung (A.24) für verschiedene l und ξ mit Hilfe des Newton-Verfahrens bestätigt.

Der Wellenvektor q_u hingegen kennzeichnet die Längenskala, auf der die Bedeutung der Trägheit für die Dynamik der Flüssigkeit von derselben Größenord-

(1) $1/l \ll 1/\xi \ll 1$				
$\alpha \approx \frac{l^3}{(3\xi^2)}q^2$ $\omega \approx 0$	$\alpha \approx 0.35(\frac{1}{l})^{3/4}(\frac{q}{\xi})^{1/2}$ $\omega \approx l^{1/2}(\frac{q}{\xi})$	$\alpha \approx 2q^2$ $\omega \approx (\frac{1}{\xi})q^{1/2}$	$\alpha \approx 2q^2$ $\omega \approx q^{3/2}$	$\alpha_1 \approx 0.91q^2$ $\alpha_2 \approx \frac{1}{2}q$
q_1	$1/l$	$1/\xi$	1	q
(2) $1/l \ll 1 \ll 1/\xi$, (3) $1 \ll 1/l \ll 1/\xi$				
$\alpha \approx \frac{l^3}{(3\xi^2)}q^2$ $\omega \approx 0$	$\alpha \approx 0.35(\frac{1}{l})^{3/4}(\frac{q}{\xi})^{1/2}$ $\omega \approx l^{1/2}(\frac{q}{\xi})$	$\alpha \approx 2q^2$ $\omega \approx (\frac{1}{\xi})q^{1/2}$	$\alpha_1 \approx 0.91q^2$ $\alpha_2 \approx \frac{1}{(2\xi^2)}\frac{1}{q}$	$\alpha_1 \approx 0.91q^2$ $\alpha_2 \approx \frac{1}{2}q$
$l_{(3)}$	q_1	$1/l$	$l_{(2)}$	$1/\xi$
(4) $1/\xi \ll 1 \ll 1/l$, (5) $1 \ll 1/\xi \ll 1/l$				
$\alpha \approx \frac{l^3}{(3\xi^2)}q^2$ $\omega \approx 0$	$\alpha \approx \frac{l^3}{3}q^4$ $\omega \approx 0$			$\alpha_1 \approx 0.91q^2$ $\alpha_2 \approx \frac{1}{2}q$
$l_{(5)}$	$1/\xi$	$l_{(4)}$	$1/l$	q
(6) $1/\xi \ll 1/l \ll 1$				
$\alpha \approx \frac{l^3}{(3\xi^2)}q^2$ $\omega \approx 0$	$\alpha \approx 0.35(\frac{1}{l})^{3/4}(\frac{q}{\xi})^{1/2}$ $\omega \approx l^{1/2}(\frac{q}{\xi})$	$\alpha \approx 0.35(\frac{1}{l})^{3/4}q$ $\omega \approx l^{1/2}q^2$	$\alpha \approx 2q^2$ $\omega \approx q^{3/2}$	$\alpha_1 \approx 0.91q^2$ $\alpha_2 \approx \frac{1}{2}q$
q_1	$1/\xi$	$1/l$	1	q
$\alpha \approx \frac{l^3}{(3\xi^2)}q^2$ $\omega \approx 0$	$\alpha \approx \frac{l^3}{3}q^4$ $\omega \approx 0$	$\alpha \approx 0.35(\frac{1}{l})^{3/4}q$ $\omega \approx l^{1/2}q^2$	$\alpha \approx 2q^2$ $\omega \approx q^{3/2}$	$\alpha_1 \approx 0.91q^2$ $\alpha_2 \approx \frac{1}{2}q$
$1/\xi$	q_1	$1/l$	1	q

Tabelle A.1: Spektrum einer Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche für unterschiedliche Wahl von $1/\xi$, $1/l$ mit $q_1 = \sqrt{3}\xi l^{-5/2}$ und $q_2 = 2^{-1/3}\xi^{-3/2}$

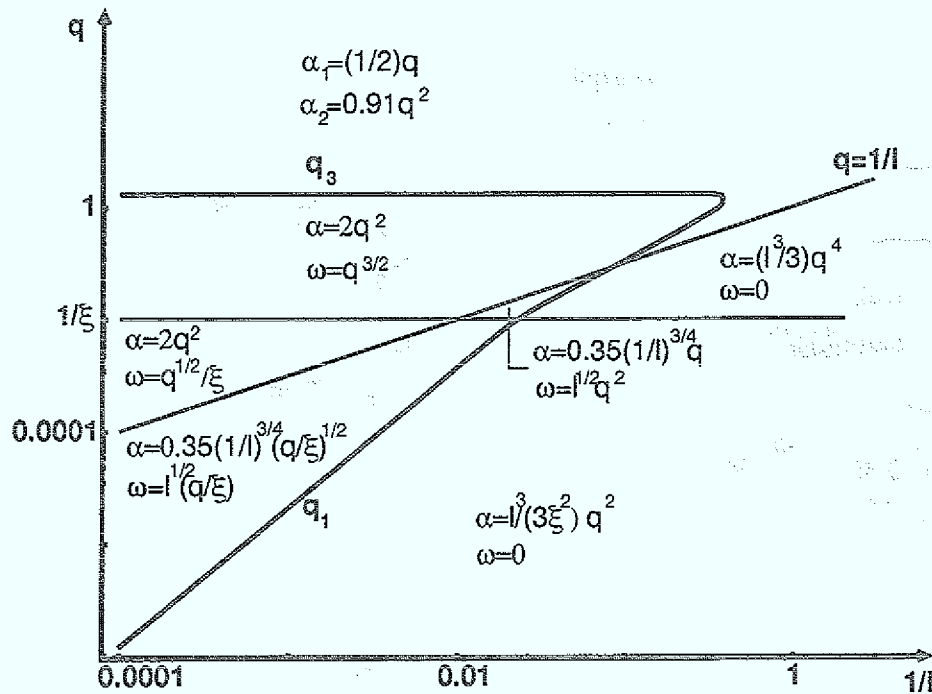


Abbildung A.3: Spektrum der Oberflächenmoden für $1/\xi = 10^{-2}$ als Funktion von q und $1/l$

nung ist wie die Reibung. Das bedeutet, daß in der Navier-Stokes-Gleichung (A.13) die beiden Terme $\rho \partial_t \vec{v}$ und $\eta \Delta \vec{v}$ von derselben Größenordnung sind und das Kriterium läßt sich nach Einsetzen der Geschwindigkeit schreiben als $\rho \gamma' \approx \eta q'^2$ und in dimensionslosen Größen als $\gamma \approx q^2$. Wenn man an der Stelle γ den Dämpfungskoeffizienten α für $q > q_u$ einsetzt, gibt es wiederum zwei Fälle für q_u in Abhängigkeit von der Korrelationslänge ξ . Für $1/\xi < 1$ ist $\alpha = q/2$ und q_u ist von der Ordnung 1. Im Fall $1/\xi > 1$ gilt $\alpha = 1/(2\xi^2 q)$ und führt auf $q_u = q_2 = 2^{-1/3} \xi^{-2/3}$. Auch dieses Resultat wurde zusätzlich noch numerisch mit Hilfe des Newton-Verfahrens bestimmt.

Die Rolle von $1/\xi$ für das Spektrum kann wie folgt charakterisiert werden: Solange $1/\xi$ kleiner als das gerade betrachtete q ist, sind die Moden mit anwachsendem q gegeben durch die Folge:

$\alpha \sim q^4$	$\alpha \sim q$	$\alpha \sim q^2$	$\alpha \sim q$
$\omega = 0$	$\omega \sim q^2$	$\omega \sim q^{3/2}$	$\omega = 0$
$1/\xi$	q_d	$1/l$	q_u
			q

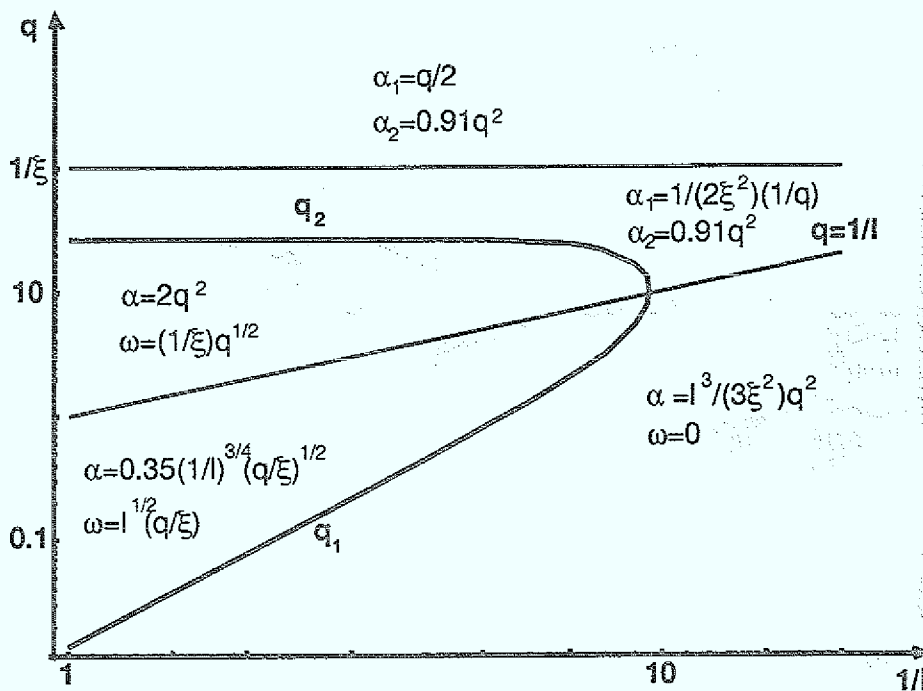


Abbildung A.4: Spektrum der Oberflächenmoden für $1/\xi = 10^2$ als Funktion von q und $1/l$

Andererseits wenn $1/\xi$ größer ist als q , dann werden die Moden verändert zu:

$\alpha \sim (q/\xi)^2$ $\omega = 0$	$\alpha \sim (q/\xi)^{1/2}$ $\omega \sim (q/\xi)$	$\alpha \sim q^2$ $\omega \sim q^{1/2}/\xi$	$\alpha \sim 1/(\xi^2 q)$ $\omega = 0$
q_d	$1/l$	q_u	$1/\xi \quad q$

In Hinblick auf die Dispersionsrelation sind diese Korrekturen verständlich, da der Übergang von der oberen Tabelle mit $q > 1/\xi$ zu der unteren dem Ersetzen von q^2 durch $1/\xi^2$ in der Dispersionsrelation entspricht.

Für die überdämpften Moden kann die q - und ξ -Abhängigkeit der Dämpfungskoeffizienten auf einfache Weise hergeleitet werden, ohne daß die Dispersionsrelation gelöst werden muß. Dies soll hier kurz erläutert werden. Ausgangspunkt ist dabei folgende Gleichung für den Dämpfungskoeffizienten [43]:

$$\alpha \approx \Gamma \mathcal{H}_q, \quad (\text{A.25})$$

wobei Γ der kinetische Koeffizient und $\mathcal{H}_q$ die Energie pro Mode in dimensionslosen Größen ist. Die q -Abhängigkeit von Γ wird für die erste Klasse von

überdämpften Moden, die für $q < q_d$ beobachtet werden, durch die Erhaltung des Volumens der inkompressiblen Flüssigkeit festgelegt. Dies hat zur Folge, daß für die Amplitude $h(x)$ die Bedingung $\int h(x) d^2x = 0$ erfüllt ist und somit nach [43] der kinetischer Koeffizient Γ proportional zu q^2 ist. Für die überdämpften Moden bei $q > q_u$ beherrschen die hydrodynamischen Wechselwirkungen das Verhalten der Grenzfläche, so daß $\Gamma \sim 1/q$, wie an Hand des Oseen-Tensor nachvollzogen werden kann [84, 25]. Da $\mathcal{H}_q$ als Funktion von q und ξ bekannt ist, kann somit die q - und ξ -Abhängigkeit der Dämpfungskoeffizienten hergeleitet werden.

Bisher wurden alle Moden bis auf die Mode $\alpha \sim q^2$ diskutiert, die sich in dimensionsbehafteten Größen wie $\alpha' \sim \eta/\rho q'^2$ schreibt. Diese Mode hängt nicht von den Parametern $1/\xi$ oder Σ ab, die die Oberfläche charakterisieren. Somit scheint es sich um eine Welle des Volumens zu handeln, die durch Oberflächenfluktuationen angeregt wird.

A.3.3 Vergleich mit bisherigen Ergebnissen

Vergleicht man die Resultate in Tabelle A.1 mit den bisher schon bekannten Ergebnissen, die in Abschnitt 1.2 angeführt worden sind, dann sieht man, daß außer der Veränderung der Moden durch den Wechsel von q^2 zu ξ^2 sich eine weitere neue Mode zwischen q_1 und $1/l$ ergibt.

Da bisher die Dispersionsrelation zumeist für normale Flüssigkeits-Gas-Grenzflächen und nicht für Benetzungsschichten untersucht wurde, ist es sicherlich nützlich, den Zusammenhang zwischen den beiden Fällen zu klären. Bevor dies durchgeführt wird, soll jedoch zuerst noch der Unterschied zwischen einer Benetzungsschicht und einer normalen Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche erläutert werden. Für eine Benetzungsschicht wird die Schichtdicke durch das Potential festgelegt. Bei einer normalen Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche handelt sich jedoch um eine Flüssigkeitsschicht, deren Dicke nicht durch ein Potential bestimmt ist und deren Moleküle der Gravitation unterliegen [54, 71]. Ein typisches Beispiel hierzu stellt eine Flüssigkeit in einem Gefäß dar. Die Moden für die beiden unterschiedlichen Fälle sind folgendermaßen miteinander verknüpft: Ersetzt man ξ durch die Länge $l_g = \sqrt{\Sigma/(\rho g)}$ bei den Oberflächenmoden der Benetzungsschicht, dann erhält man die Moden der normalen Flüssigkeits-Gas-

Grenzflächen.

Dieser Abschnitt soll mit einem Beispiel beendet werden, das zeigt, daß das Spektrum der Wellen für $q < 1/l$ von den Randbedingungen an der Festkörperoberfläche abhängt. Für dünne Filme sind sogenannte "squeezing"-Moden [47] bekannt, für die nach Wahl eines Koordinatensystems wie in Abbildung A.5 für die Geschwindigkeitskoordinaten die folgenden Bedingungen gelten:

$$v_z(z) = -v_z(-z) \quad \text{und} \quad v_x(z) = v_x(-z). \quad (\text{A.26})$$

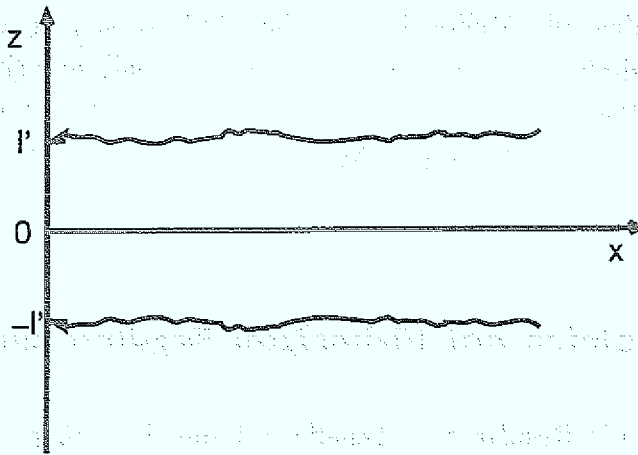


Abbildung A.5: Geometrie für "squeezing"-Moden eines dünnen Filmes

Das Spektrum dieser Moden entspricht dem Spektrum eines Benetzungsfilms der Dicke l' mit den Randbedingungen:

$$v_z(0) = 0 \quad \text{und} \quad \partial_z^2 v_z = 0 \quad (\text{A.27})$$

an der Festkörperoberfläche. Für den Fall $q l < 1$ und $\sqrt{q^2 - \gamma} l < 1$ ergibt sich eine überdämpfte Mode mit dem Dämpfungskoeffizienten [47]:

$$\gamma = 2q^2 \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{l}{2q^2} \left(q^2 + \frac{1}{\xi^2} \right)} \right) \quad (\text{A.28})$$

und nicht, wie es von der Benetzungsschicht aus dem vorherigen Abschnitt bekannt ist, ein $\gamma = l^3/3 q^2 (q^2 + 1/\xi^2)$. Somit sind die Moden für $q < 1/l$ von den Randbedingungen bei $z = 0$ abhängig und es werden unterschiedliche Moden für dünne Filme, Benetzungsschichten auf Festkörpern oder Benetzungsschichten auf Flüssigkeiten existieren.

A.4 Weitere Aspekte

Im vorherigen Abschnitt wurde ausführlich das Spektrum von Oberflächenmoden für eine Grenzfläche Flüssigkeit–Gas diskutiert, wobei für das Gas die Viskosität und Dichte vernachlässigt wurden. Experimentelle Untersuchungen existieren jedoch auch für Flüssigkeits–Flüssigkeits–Grenzflächen oder Flüssigkeits–Gas–Grenzflächen nahe dem kritischen Punkt. Eine Vernachlässigung der Dichte und Viskosität ist in diesen Fällen nicht mehr zulässig. Dies gab Anlaß dazu, die Dispersionsrelation bei Flüssigkeits–Flüssigkeits–Grenzflächen für zwei Spezialfälle zu lösen. Erstens wurden die Moden im Grenzfall $l' \rightarrow \infty$ für zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Viskosität und Dichte bestimmt und zweitens konnte auch die Dispersionsrelation für endliches l' und Flüssigkeiten, die die gleiche Viskosität und Dichte besitzen, hergeleitet und gelöst werden. Die Betrachtung der Lösungen zeigen, daß für Flüssigkeits–Flüssigkeits–Grenzflächen bis auf zwei Ausnahmen die gleichen Oberflächenmoden mit der gleichen Potenzabhängigkeit von q , ξ und l wie bei Flüssigkeits–Gas–Grenzflächen existieren. Die erste Abweichung des Spektrums kann für die Moden mit der Frequenz $\omega = q^{1/2}(q^2 + \xi^{-2})^{1/2}$ und dem Dämpfungskoeffizient $\alpha = 2q^2$ beobachtet werden. Denn die Berechnung dieser Mode für zwei Fluide mit der Viskosität η_1 und η_2 und den Dichten ρ_1 und ρ_2 ergibt:

$$\begin{aligned}\omega' &= \sqrt{\frac{\Sigma}{\rho_1 + \rho_2}} \sqrt{q'} \left(q'^2 + \frac{1}{\xi'^2} \right)^{1/2} \\ \alpha' &= \frac{\sqrt{2\eta_1\eta_2}\Sigma^{1/4}}{(\rho_1 + \rho_2)^{5/4}(\sqrt{\frac{\eta_2}{\rho_1}} + \sqrt{\frac{\eta_1}{\rho_2}})} q'^{5/4} \left(q'^2 + \frac{1}{\xi'^2} \right)^{1/4}.\end{aligned}\quad (\text{A.29})$$

Der Dämpfungskoeffizient ist folglich proportional zu $q'^{5/4}(q'^2 + 1/\xi'^2)^{1/4}$ und nicht zu q'^2 . Dieses Resultat ist nicht bekannt, da es in der Arbeit von Meunier [71] nur implizit enthalten ist und Kramer [49] ein Fehler in der Auswertung der Dispersionsrelation unterlaufen ist. Eine weitere Korrektur ergibt sich für $q < q_1$. Dort kann für $l^3/(3\xi^2) > 1$ eine Frequenz $\omega \sim q^3(q^2 + 1/\xi^2)$ beobachtet werden, die jedoch im allgemeinen klein gegenüber dem Dämpfungskoeffizienten $\alpha \sim q^2(q^2 + 1/\xi^2)$ ist.

Außer diesen Oberflächenmoden, die speziell für Flüssigkeits–Flüssigkeits–Grenzflächen existieren, sollen hier auch noch weitere Moden erwähnt werden, die bei Flüssigkeits–Gas–Grenzflächen auftreten. Betrachtet man die Tabelle

A.1, dann fällt auf, daß entlang der ganzen q -Achse entweder zwei überdämpfte oder eine propagierende Mode existiert, ausgenommen für $q < q_d$. Dies gab Anlaß nach weiteren Lösungen der Dispersionsrelation zu suchen. Als Resultat ergab sich eine Schar von überdämpften Moden, die für beliebige q' existieren und folgende Dämpfungskoeffizienten aufweisen:

$$\alpha' = \frac{\eta}{\rho} \left(q'^2 + \left(\frac{n\pi}{l'} \right)^2 \right) \quad q'^2 > \left(\frac{n\pi}{l'} \right)^2 \quad (\text{A.30})$$

$$\alpha' = \frac{\eta}{\rho} \left(q'^2 + \left(\frac{(n + \frac{1}{2})\pi}{l'} \right)^2 \right) \quad q'^2 < \left(\frac{(n + \frac{1}{2})\pi}{l'} \right)^2, \quad (\text{A.31})$$

wobei $n \in \mathbb{N}$. Da diese Moden nicht von den Oberflächenparametern, Σ und ξ , abhängen, scheint es sich bei diesen Anregungen um Wellen im Volumen zu handeln. Diese Annahme wird durch das Geschwindigkeitsprofil in der Benetzungsschicht bestätigt. Denn das Profil erinnert eher an eine stehende Welle als an eine Oberflächenwelle, die innerhalb einer Benetzungsschicht exponentiell abfällt (Abb. A.6). Außerdem gehen diese Moden für $l' \rightarrow \infty$ in die bekannten Transversalwellen des Volumens mit dem Dämpfungskoeffizienten $\alpha' = \eta/\rho q'^2$ [33] über.

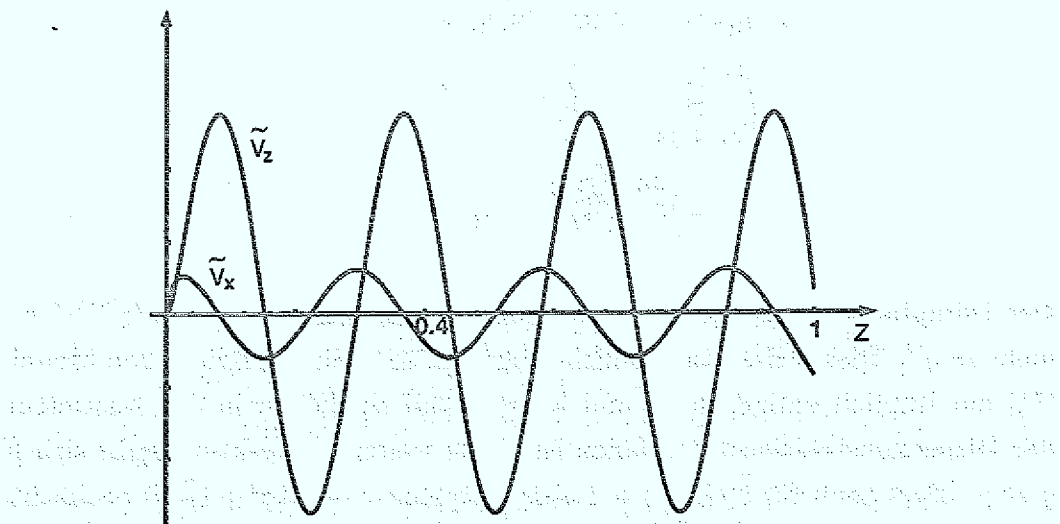


Abbildung A.6: Profil entlang der z -Achse für die Amplituden $\tilde{v}_x$ und $\tilde{v}_z$ für $q = 100$, $n = 7$, $l' = 1$, $1/\xi' = 0$

Anhang B

ϵ -Entwicklung

Zu dem Phasenübergang 2. Ordnung, den die Membran im Doppelmulden-Potential aus Kapitel 4 zeigt, wurde eine ϵ -Entwicklung um $d_c = 8$ durchgeführt. Das dabei verwendete Verfahren der Ortsraum-Renormierung und die Ergebnisse der Entwicklung sind in diesem Abschnitt dargestellt.

Die obere kritische Dimension, um die die ϵ -Entwicklung durchgeführt wird, folgt aus der Betrachtung der Dimensionen der einzelnen Größen in der Konfigurationsenergie:

$$\mathcal{H}(l)/(k_B T) = \int d^{d_{||}} x \left[\frac{\kappa}{2} (\Delta l)^2 - t l^2 + u l^4 + h l \right]. \quad (\text{B.1})$$

Die Dimensionen der Größen im Impulsraum sind für die Konfigurationsenergie in folgender Weise gegeben:

$$\begin{aligned} [\kappa] &= 0, & [x] &= -1 & [l] &= (d_{||} - 4)/2 = -\zeta \\ [t] &= 4, & [u] &= 8 - d_{||} & [h] &= (d_{||} + 4)/2 \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Die obere kritische Dimension d_c ergibt sich aus der Forderung, daß die Dimension von u oberhalb d_c negativ und unterhalb positiv ist. Für $d_{||} > d_c$ ist dann der Term $u \cdot l^4$ in Bezug auf seine Impulsdimension für kleine Impulse bzw. große Längenskalen unwichtig und für $d_{||} < d_c$ wird er von Bedeutung sein. Dies hat zur Folge, daß die Fixpunkthamiltonfunktion $\mathcal{H}_0 = \int d^{d_{||}} x (\kappa/2 (\Delta l)^2)$ für $d_{||} > d_c$ nicht länger Fixpunkt für $d_{||} < d_c$ sein kann. Wie man sieht, ist in dieser Theorie die obere kritische Dimension gegeben durch $d_c = 8$.

Für die Fixpunkthamiltonfunktion unterhalb d_c nimmt man an, daß sie die Gestalt $\mathcal{H}^*(l)/(k_B T) = \int d^{d_{||}} x (\kappa/2 (\Delta l)^2 - t^* l^2 + u^* l^4)$ besitzt. Ziel ist es

nun als erstes u^* zu bestimmen und danach die Divergenzen zu betrachten, die durch Abweichung des Parameters t von t^* und des Parameters h von 0 entstehen. Hierzu nimmt man an, daß für $d_{||} = d_c - \epsilon$ mit $\epsilon < 1$ die Kopplungskonstante $u^* < 1$ ist. Da die Parameter u in der Nähe von u^* auch kleiner als 1 sein werden, kann die Änderung von u durch den Renormierungsfluß störungstheoretisch nach ϵ und u entwickelt und in beliebiger Ordnung in u und ϵ der Fixpunkt u^* bestimmt werden. Anschließend lassen sich die Exponenten, die bei den von h und t abhängigen Divergenzen auftreten, aus der Betrachtung der Theorie um den Fixpunkt wiederum störungstheoretisch nach ϵ und u^* bestimmen. An Hand eines Renormierungsverfahrens im Ortsraum wurde der Fixpunktparameter u^* und die Exponenten bis zur ersten Ordnung in ϵ bestimmt. Die Ergebnisse und eine kurze Erläuterung des Renormierungsverfahrens sind im nächsten Abschnitt angegeben.

Berechnung der Exponenten mit Ortsraum-Renormierung

Zur Bestimmung des Fixpunktparameters u^* wird die Zustandssumme für $t = 0$ und $h = 0$ nach u entwickelt:

$$\begin{aligned} Z &= N \int [dl] \exp \left[- \int_{\Delta r} d^d_{||} r \left(\frac{\kappa}{2} (\Delta l)^2 + u l^4 \right) \right] \\ Z &= Z_G \left(1 - u \int_{\Delta r} d^d_{||} r \langle l^4(\vec{r}) \rangle_0 + \frac{1}{2} u^2 \int_{\Delta r} d^d_{||} r_1 d^d_{||} r_2 \langle l^4(\vec{r}_1) l^4(\vec{r}_2) \rangle_0 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{3!} u^3 \int_{\Delta r} d^d_{||} r_1 d^d_{||} r_2 d^d_{||} r_3 \langle l^4(\vec{r}_1) l^4(\vec{r}_2) l^4(\vec{r}_3) \rangle_0 + \dots \right), \end{aligned} \quad (B.3)$$

wobei die Klammern $\langle \rangle$ der Mittelung über das Feld l mit dem Gewicht $\exp[-\mathcal{H}_0(l)]$ mit $\mathcal{H}_0(l) = \int d^d_{||} r \frac{\kappa}{2} (\Delta l)^2$ entsprechen und $Z_G = N \int [dl] \exp(-\mathcal{H}_0)$ ist. Bei Δr handelt es sich um den Abschneideparameter im Ortsraum. Da man durch das Renormierungsverfahren nur den Fixpunktparameter u^* und nicht t^* oder eine Konstante zu $H(l)$, die durch die Renormierung entsteht, bestimmen möchte, werden für die Korrelationsfunktionen in (B.3) nur zusammenhängende Graphen ohne Schleifen berücksichtigt. Man betrachtet dann Z/Z_G unter einer infinitesimalen Skalentransformation des Feldes und der Ortskoordinaten:

$$\vec{r}' = \vec{r} b \quad l' = l b^{\zeta} \quad \text{mit} \quad b = \exp(\delta s) \quad \text{und} \quad \delta s < 0. \quad (B.4)$$

Der Parameter b wird bei dieser Transformation kleiner als 1 gewählt, da man am Verhalten des Modells auf großen Skalen interessiert ist. Wie man an Hand von (B.4) sieht, entspricht im Fall $b < 1$ der Abstand $\Delta|\vec{r}'| = 1$ des renormierten Modells einem Abstand $\Delta|\vec{r}| > 1$ im ursprünglichen Modell und somit betrachtet man nach der Renormierung thermodynamische Größen auf einer größeren Skala. Diese Transformation führt nach einem Koordinatenwechsel von $\vec{r}'$ auf eine Transformation der Kopplungsparameter in Abhängigkeit von ihrer Impulsraum-Dimension (B.2) und zu einer Transformation des Abschneideparameters Δr im Ortsraum. Dies läßt sich wiederum in erster Ordnung in δs und in beliebiger Ordnung in u und ϵ auf eine reine Transformation der Kopplungskonstante umschreiben. Es findet dann keine Transformation des Abschneideparameters mehr statt. Somit entspricht eine Skalentransformation einer Transformation der Kopplungskonstanten, deren Renormierungsfluß bis zur ersten Ordnung jeweils in u und ϵ gegeben ist durch:

$$\frac{\partial u}{\partial s} = -\epsilon(u - u^*) + O((u - u^*)^2, \epsilon^2) \quad \text{mit} \quad u^* = \frac{\epsilon}{6(2\pi)^4 \kappa^2} \quad (\text{B.5})$$

Die Renormierungsgleichung besitzt in dieser Näherung einen Infrarotfixpunkt. Der Renormierungsgruppenfluß um den Fixpunkt u^* ist in Abbildung B.1 wiedergegeben.

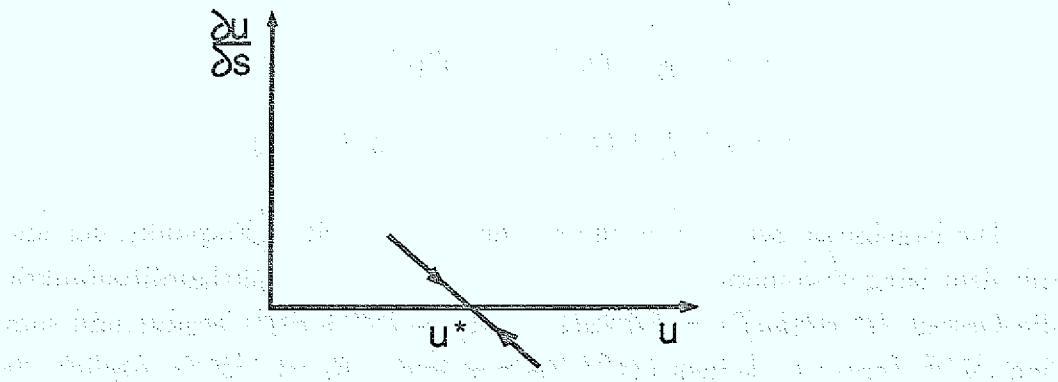


Abbildung B.1: Renormierungsgruppenfluß um den Fixpunkt u^*

Um zu sehen, wie sich die beiden relevanten Beiträge in der Konfigurationsenergie (B.1) t und h unter der Renormierungsgruppen-Transformation ändern, welche Werte also y_t und y_h in 1. Ordnung in ϵ haben, betrachtet man diesmal Z/Z_G mit der Konfigurationsenergie (B.1) einmal für $h = 0$ und $t \neq 0$ und zum anderen für $t = 0$ und $h \neq 0$. Z/Z_G wird dann für die jeweilige

Konfigurationsenergie nach den Parametern t und u , bzw. h und u entwickelt. Dabei wird wie bei der Fixpunktbestimmung vorgegangen. Nach Anwendung der Skalentransformation, die sich wieder auf eine Transformation der Kopplungskonstanten zurückführen läßt, ergeben sich in erster Ordnung in ϵ folgende Renormierungsgruppenflüsse:

$$\left. \frac{\partial t(s)}{\partial s} \right|_{u=u^*} = \left(4 - \frac{\epsilon}{3}\right)t + O(\epsilon^2) \quad (\text{B.6})$$

$$\left. \frac{\partial h(s)}{\partial s} \right|_{u=u^*} = \frac{d+4}{2}h + O(\epsilon^2) \quad (\text{B.7})$$

Somit ist $y_t = (4 - \epsilon/3) + O(\epsilon^2)$ und $y_h = (d+4)/2 + O(\epsilon^2)$.

Hier sei noch bemerkt, daß für die Skalentransformation bei $t \neq 0$, also bei endlicher Korrelationslänge, auch $b < 1$ gewählt wird. Um kritisches Verhalten zu beobachten, muß dann die Transformation in der Weise interpretiert werden, daß man die renormierte Korrelationslänge festhält und somit unter der Skalentransformation die physikalische Korrelationslänge anwächst.

Die Exponenten lassen sich mit Kenntnis von y_t und y_h aus den Formeln in Abschnitt 4.2.1 berechnen und man erhält bis zur 1. Ordnung in ϵ :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\epsilon}{12} + O(\epsilon^2) & \delta &= 3 + \frac{\epsilon}{2} + O(\epsilon^2) \\ \beta &= \frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{24} + O(\epsilon^2) & \eta &= O(\epsilon^2) \\ \gamma &= 1 + \frac{\epsilon}{12} + O(\epsilon^2) & \nu &= \frac{1}{4} + \frac{\epsilon}{48} + O(\epsilon^2) \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Die Ergebnisse der ϵ -Entwicklung zeigen somit einen Fixpunkt, der nicht mit dem Ising-Fixpunkt übereinstimmt, da dessen Fixpunkthamiltonfunktion die Gestalt $\mathcal{H}^*(l)/(k_B T) = \int d^d l x(\Sigma/2(\nabla l)^2 - \tilde{t}^* l^2 + \tilde{u}^* l^4)$ besitzt und somit den $(\nabla l)^2$ -Term und keinen $(\Delta l)^2$ -Term enthält. Es ist jedoch möglich, daß die Fixpunktstruktur des Modells (B.1) sich von $d_{||} = (8 - \epsilon)$ bis zu $d_{||} = 2$ noch ändert.

Literaturverzeichnis

- [1] F. F. Abraham, *Homogeneous Nucleation Theory*, Academic Press, New York (1974)
- [2] B. Alberts et al., *Molekularbiologie der Zelle*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990)
- [3] D. J. Amit, *Field Theory, the Renormalization Group and Critical Phenomena*, McGraw-Hill, New York (1978)
- [4] M. N. Barber in *Phase Transition and Critical Phenomena* Vol.8, hrsg. von C. Domb, J. L. Lebowitz, Academic Press, New York, 1983
- [5] R. Becker, W. Döring, Ann. der Phys. **24** (1935) 719
- [6] K. Binder, D. P. Landau, Phys. Rev. B **30** (1984) 1477
- [7] K. Binder, D. P. Landau, D. M. Kroll, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2273
- [8] K. Binder, D. P. Landau, Phys. Rev. B **37** (1988) 1745
- [9] K. Binder, D. P. Landau, S. Wansleben, Phys. Rev. B **40** (1989) 6971
- [10] K. Binder et al., Int. J. of Mod. Phys. C **3** (1992) 1025
- [11] K. Binder et al., in *Dynamics of first order phase transitions*, hrsg. von H. J. Herrmann, W. Janke und F. Karsch, World Scientific, Singapur (1992)
- [12] C. Borgs, J. Z. Imbrie, Commun. Math. Phys. **123** (1989) 305
- [13] C. Borgs, R. Kotecký, J. Stat. Phys. **61** (1990) 79
- [14] C. Borgs, R. Kotecký, S. Miracle-Solé, J. Stat. Phys. **62** (1991) 529

- [15] C. Borgs, R. Kotecký, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1734
- [16] C. Borgs, W. Janke, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1738
- [17] C. Borgs, S. Kappler, Phys. Lett. A **171** (1993) 37
- [18] E. Brezin, J. C. Le Guillou, J. Zinn-Justin, in *Phase Transition and Critical Phenomena* Vol. 6, hrsg. von C. Domb und M. S. Green, Academic Press, London (1976)
- [19] E. Brézin, B. I. Halperin, S. Leibler, J. Phys. (Paris) **44** (1983) 775
- [20] J. W. Cahn, J. Chem. Phys. **66** (1977) 3667
- [21] J. L. Cardy, *Finite-Size-Scaling*, North-Holland, Amsterdam, 1988
- [22] M. S. S. Challa, D. P. Landau, Phys. Rev. B **34** (1986) 1841
- [23] P. G. de Gennes, Dynamics of Drying and Film-Thinning, in *Physics of Amphiphilic Layers, Proceeding in Physics 21*, hrsg. von J. Meunier, D. Langevin, N. Boccerà (Springer, Berlin, 1987)
- [24] S. Dietrich, in *Phase Transition and Critical Phenomena*, Vol. 12, hrsg. von C. Domb und J. Lebowitz, Academic Press, London (1988)
- [25] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 1986
- [26] R. Evans, D. C. Hoyle, A. O. Parry, Phys. Rev. A **45** (1992) 3823
- [27] D. S. Fisher, D. A. Huse, Phys. Rev. B **32** (1985) 247
- [28] M. E. Fisher, A. N. Berker, Phys. Rev. B **26** (1982) 2507
- [29] M. E. Fisher, A. J. Jin, Phys. Rev. B **44** (1991) 1430
- [30] M. E. Fisher, A. J. Jin, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 792
- [31] M. E. Fisher, H. Wen, Phys. Rev. Lett. **24** (1992) 3654
- [32] G. Forgacs, R. Lipowsky, Th. Nieuwenhuizen, in *Phase Transition and Critical Phenomena*, Vol. 14, hrsg. von C. Domb und J. Lebowitz, Academic Press, London (1991)

- [33] D. Forster, *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions*, W. A. Benjamin, London, 1975
- [34] G. Gompper, D. M. Kroll, Phys. Rev B **37** (1988) 3821
- [35] G. Gompper, D. M. Kroll, R. Lipowsky, Phys. Rev. B **42** (1990) 961
- [36] S. Grothaus, R. Lipowsky, Phys. Rev. A **41** (1990) 4574
- [37] J. Gunton, D. Droz, *Introduction to the Theory of Metastable and Unstable States*, Lecture Notes in Physics Vol. 183, Springer, Berlin (1983)
- [38] J. L. Harden, H. Pleiner, P. A. Pincus, J. Chem. Phys **94** (1991) 5208; H. Pleiner, J. L. Harden, P. A. Pincus, Europh. Lett. **7** (1988) 383; V. Kumaran, J. Chem. Phys. **98** (1992) 3429
- [39] W. Helfrich, Z. Naturforsch. **28c** (1973) 693
- [40] W. Helfrich, M. Mutz, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2881
- [41] R. E. Hetzel, A. Sudbø, D. A. Huse, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 518
- [42] C. Hiergeist, M. Lässig, R. Lipowsky, wird veröffentlicht (1994); C. Hiergeist, Diplomarbeit an der Universität zu Köln (1994)
- [43] P. C. Hohenberg, B. I. Halperin, Rev. of Mod. Phys. **49** (1977) 435
- [44] J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, London (1992)
- [45] R. K. Jain, E. Ruckenstein, J. Colloid Interface Sci. **54** (1976) 108
- [46] A. J. Jin, M. E. Fisher, Phys. Rev. B **48** (1993) 2642
- [47] J. G. H. Joosten, J. Chem. Phys. **80** (1984) 2363; A. Vrij, J. G. H. Joosten, H. M. Fijnaut, Adv. Chem. Phys. **48** (1981) 329
- [48] J. Käs, E. Sackmann, Biophys. J. **60** (1991) 825; X. Michalet, D. Bensimon, wird veröffentlicht; B. Fourcade, M. Mutz, D. Bensimon, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2551
- [49] L. Kramer, J. Chem. Phys. **55** (1971) 2097

- [50] M. Kraus, U. Seifert, J. Phys. II (France), wird gedruckt (1994)
- [51] D. Langevin, *Light Scattering by Liquid Surfaces and Complementary Techniques*, M. Dekker, New York, 1992
- [52] J. Lee, J. M. Kosterlitz, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 173
- [53] J. Lee, J. M. Kosterlitz, Phys. Rev. B **43** (1991) 3265
- [54] V. G. Levich, *Physiochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962
- [55] R. Lipowsky, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1575; D. M. Kroll, R. Lipowsky, Phys. Rev. B **28** (1983) 6435
- [56] R. Lipowsky, D. M. Kroll, R. K. P. Zia, Phys. Rev. B **27** (1983) 4499
- [57] R. Lipowsky, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 1429
- [58] R. Lipowsky, Phys. Rev. B **32** (1985) 1731
- [59] R. Lipowsky, S. Leibler, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2541
- [60] R. Lipowsky, Habilitationsschrift an der Ludwig-Maximilians-Universität München (1987), veröffentlicht durch das Kernforschungszentrum Jülich als Jül-Spez-438
- [61] R. Lipowsky, M. E. Fisher, Phys. Rev. B **36** (1987) 2126
- [62] R. Lipowsky, Europhys. Lett. **7** (1988) 255
- [63] R. Lipowsky, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 704
- [64] R. Lipowsky, Phys. Scripta T **29** (1989) 259
- [65] R. Lipowsky, in *Fundamental Problems in Statistical Mechanics VII*, H. von Beijeren, North Holland, Amsterdam, 1990
- [66] R. Lipowsky, Nature (London) **349** (1991) 475
- [67] R. Lipowsky, in *Advances in Solid State Physics* **32** (1992) 19
- [68] R. Lipowsky, S. Grotehans, Biophys. Chem. **49** (1994) 27

- [69] R. Lipowsky, The Interaction of Flexible Membranes, in *Structure and Dynamics of Membranes*, hrsg. von R. Lipowsky und E. Sackmann, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, im Druck; R. Lipowsky, J. Phys. II (France), im Druck
- [70] S. Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena*, Benjamin, London (1976)
- [71] M. A. Bouchiat, J. Meunier, Phys. Rev. Lett. **23**, 752 (1969)
- [72] A. Milchev, D. W. Heermann, K. Binder, J. Stat. Phys. **44** (1986) 749
- [73] H. Nakanishi, M. E. Fisher, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1565
- [74] R. R. Netz, R. Lipowsky, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 3596; R. R. Netz, Doktorarbeit an der Universität zu Köln (1994)
- [75] B. Nienhuis, M. Nauenberg, Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 477
- [76] A. O. Parry, R. Evans, K. Binder, Phys. Rev. B **43** (1991) 11535
- [77] V. Privman, M. E. Fisher, J. Appl. Phys. **57** (1986) 3327
- [78] V. Privman, *Finite-Size-Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems*, World Scientific, London, 1990
- [79] E. Sackmann, *Molecular and global structure and dynamics of membranes and lipid bilayers*, Can. J. Phys. **68** (1990) 999
- [80] S. A. Safran, J. Klein, J. Phys. II (France) **3** (1993) 749
- [81] M. Schick, in LesHouches XLVIII, *Liquids at Interfaces*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1990
- [82] U. Seifert, K. Berndl, R. Lipowsky, Phys. Rev. A **44** (1991) 1182; K. Berndl, J. Käs, R. Lipowsky, E. Sackmann, U. Seifert, Europhys. Lett. **13** (1990) 659; U. Seifert, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 2404; F. Jülicher, U. Seifert, R. Lipowsky, Phys. Rev. E, wird veröffentlicht (1994); F. Jülicher, U. Seifert, R. Lipowsky, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 452; F. Jülicher, Doktorarbeit an der Universität zu Köln (1994)
- [83] U. Seifert, Phys. Rev. E **49** (1994) 3124

- [84] U. Seifert, S. A. Langer, *Biophys. Chem.* **49** (1994) 13
- [85] D. Stauffer, *Int. J. Mod. Phys. C* **3** (1992) 1059, T. S. Ray, J.-S. Wang, *Physica A* **167** (1990) 580
- [86] D. Sullivan, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 2604
- [87] F. de Voeght, P. Joos, *J. Colloid Interface Sci.* **98** (1984) 20
- [88] A. Vrij, J. G. H. Joosten, H. M. Fijnaut, *Adv. Chem. Phys.* **48** (1981) 329; J. Lucassen, M. van den Tempel, A. Vrij, F. Th. Hesselink, *Proc. K. Ned. Akad. Wet. B* **73** (1970) 109; A. Vrij, F. Th. Hesselink, J. Lucassen, M. van den Tempel, *Proc. K. Ned. Akad. Wet. B* **73** (1970) 124
- [89] F. J. Wegner, in *Phase Transition and Critical Phenomena* Vol. 6, Hrsg.: C. Domb und M. S. Green, Academic Press, London (1976)
- [90] R. K. P. Zia, R. Lipowsky, D. M. Kroll, *Am. J. Phys.* **56** (1988) 160
- [91] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford (1989)

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Lipowsky für die Aufgabenstellungen, für die vielen Literaturhinweise und die ausführliche Diskussion meiner Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei Udo Seifert für seine ständige Diskussionsbereitschaft und die Fähigkeit bei aller Kritik zu loben und aufzumuntern.

Willi Fenzel sei nicht nur für die Gespräche über experimentelle Aspekte von Benetzungs- und Adhäsionsübergangen gedankt, sondern auch für die Vermittlung von grundlegenden Ergebnissen auf dem Gebiet der Grenzflächenphänomene.

Bei den Mitgliedern der Theorie II möchte ich mich für Diskussionen und Vorschläge, insbesondere beim kritischen Durchlesen meiner Arbeit, bedanken. Besonderen Dank gilt hierbei Martin Abel und Christin Hiergeist.

Danken möchte ich auch meinen Eltern und Ralph, daß sie mich in den schwierigen Zeiten meiner Doktorarbeit liebevoll unterstützt und mir gezeigt haben, was im Leben wesentlich ist. An dieser Stelle sei auch meinem Bruder Ulrich für die Mühe gedankt, die er sich bei der Durchsicht der Arbeit nach Tippfehlern und sprachlichen Fehlern gemacht hat.

2009-10-26 14:26:20

JüI-2981
Oktober 1994
ISSN 0944-2952