



**Max-Planck-Institut für Metallforschung**  
Stuttgart

---

# **Grenzflächenfluktuationen binärer Flüssigkeiten**

Thorsten Hiester

Dissertation  
an der  
**Universität Stuttgart**

---

Bericht Nr. 174  
Juli 2005



# Grenzflächenfluktuationen binärer Flüssigkeiten

Von der Fakultät für Mathematik und Physik der Universität  
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Thorsten Hiester

aus Dortmund

Hauptberichter: Prof. Dr. S. Dietrich  
Mitberichter: Prof. Dr. U. Seifert  
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juli 2005

Institut für Theoretische und Angewandte Physik  
Universität Stuttgart

Max-Planck-Institut für Metallforschung  
Stuttgart



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Grenzflächen von Flüssigkeiten</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Dichtefunktionaltheorie und Grenzflächen</b>	<b>13</b>
2.1	Statistische Theorie inhomogener Flüssigkeiten . . . . .	14
2.2	Kapillarwellentheorie . . . . .	18
2.3	Problemstellung bei Mischungen . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Sharp kink approximation</b>	<b>37</b>
<b>4</b>	<b>Krümmungsentwicklung</b>	<b>43</b>
4.1	Normalkoordinaten . . . . .	44
4.2	Krümmungsentwicklung . . . . .	46
4.3	Konstruktion der mittleren Grenzfläche . . . . .	49
4.3.1	Ohne Krümmungen . . . . .	49
4.3.2	Mit Krümmungen . . . . .	53
4.3.3	Entwicklung der mittleren Fläche . . . . .	54
4.4	Gewichtsfunktionen der Krümmungsentwicklung . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Normalkoordinatentransformation</b>	<b>75</b>
5.1	Gravitationsterm $\mathcal{H}_V$ . . . . .	76
5.2	Konstante Terme $\mathcal{H}_b$ . . . . .	78
5.3	Wechselwirkungsterm $\mathcal{H}_w$ . . . . .	80
5.4	Hart-Kugel-Term $\mathcal{H}_h$ . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Effektiver Hamiltonian der Grenzflächen</b>	<b>93</b>
6.1	Energiedichte $\Lambda^+(q)$ der mittleren Grenzfläche . . . . .	95
6.2	Energiedichte $\Lambda^-(q)$ der Relativfläche . . . . .	99
6.2.1	$\Lambda^-(q)$ für $G = 0$ . . . . .	100

---

6.2.2	Oberflächenspannung $\gamma^-(q)$ der Relativfläche . . . . .	111
6.3	Erwartungswerte . . . . .	117
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>135</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>143</b>
8.1	Die Wechselwirkungspotentiale $w_{ij}( \mathbf{r} )$ . . . . .	143
8.2	Minimierungsbedingung . . . . .	145
8.3	Ornstein-Zernike-Theorie . . . . .	145
8.4	Sharp Kink Approximation . . . . .	146
8.5	Normalkoordinaten . . . . .	147
8.6	Zur Entwicklung der mittleren Fläche . . . . .	148
8.7	Entwicklungspolynome der $\rho_\lambda$ . . . . .	149
8.8	Gleichgewichtsbedingungen . . . . .	150
8.9	Höhenkorrelationsfunktionen $\langle \hat{f}_i(\mathbf{q}) \hat{f}_j(\mathbf{q}) \rangle$ . . . . .	151
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>153</b>
	<b>Index</b>	<b>165</b>
	<b>Zusammenfassung (engl.)</b>	<b>167</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>177</b>

# Kapitel 1

## Grenzflächen von Flüssigkeiten

Für jedes lebende System sind Flüssigkeiten zum längeren Bestand notwendig. Daraus ergibt sich grundsätzlich die Bedeutung von Flüssigkeiten in der Biologie und in der Medizin. Doch auch an vielen industriellen Anwendungen sind Flüssigkeiten beteiligt. Oft handelt es sich dabei um Wasser, um wässrige Lösungen oder komplexe Kolloid-/Polymer-Mischungen. Im Regelfall spielen in biologischen wie auch in technischen Prozessen Mischungen komplizierter Flüssigkeiten eine entscheidende Rolle beispielsweise bei Transportprozessen. Das wissenschaftliche Spektrum, das Flüssigkeiten ausfüllen und damit besondere Herausforderungen an das Verständnis stellen, reicht von einfachen Flüssigkeiten (flüssiges Argon), über metallische (Quecksilber), komplexe (Kolloide, Alkohole, Flüssigkristalle, Polymere, Wasser), elektrolytische (Salze in wässriger Lösung, starke Säuren) bis zu Quantenflüssigkeiten (Helium).

Flüssigkeiten stellen einen besonderen Zustand der Materie dar: sie besitzen keine Fernordnung wie Festkörper, ihre Dichten allerdings können die eines Gases um mehrere Größenordnungen übersteigen, wodurch sie typische Eigenschaften von Gasen verlieren. So sind Flüssigkeiten weitaus inkompressibler als Gase, aber viel „beweglicher“ als Festkörper. Anders ausgedrückt, ist das Verhältnis zwischen totaler kinetischer und potentieller Energie, das in Gasen sehr groß und in Festkörpern sehr klein ist, bei Flüssigkeiten ungefähr eins.

Daraus ergibt sich auch die Schwierigkeit, diesen Zustand mittels statistischer Methoden, die mikroskopische Betrachtungen miteinbeziehen, zu beschreiben. Es gibt kein exakt behandelbares Modell, wie beim idealen Gas oder Festkörper (Einsteinmodell), auf dessen Grundlage sich eine Störungstheorie für den nicht idealisierten Zustand entwickeln ließe. Alle Modelle, die dennoch vom Grenzfall geringer Dichte

ausgehen, liefern keine Darstellung des flüssig-fest Phasenübergangs, mit dem insbesondere eine Symmetrieänderung der Ordnung verbunden ist. Auf der anderen Seite neigen Gittermodelle, die eine Flüssigkeit ähnlich einem Festkörper mit vielen mobilen Fehlstellen beschreiben, in diesem Fall grundsätzlich zu einer Überbewertung des Festkörperbildes. Der gas-flüssig Übergang wird damit nicht korrekt erfaßt. Die bisher entwickelten Techniken beziehen sich weitgehend auf mehr oder weniger starke Vereinfachungen. So werden die beteiligten Moleküle oft als sphärisch betrachtet oder Polymere durch effektive Teilchen, die sich z. B. teilweise durchdringen können, beschrieben [1]. Noch schwieriger ist daher die Beschreibung inhomogener Systeme, die beispielsweise Phasengrenzflächen enthalten.

Ein oft benutzter Zugang zu diesem Problem liegt in der Behandlung sogenannter Hart-Kugel-Flüssigkeiten, die auf eine Idee van der Waals im Jahr 1873 zurückgehen. Diese Modellflüssigkeit besteht im einfachsten Fall nur aus sphärischen Teilchen, die sich nicht durchdringen können und die sonst keinerlei Attraktion aufeinander ausüben. Jede Eigenschaft dieser Flüssigkeit ist damit rein entropischer Natur. Beherrscht man die Beschreibung dieses Modells, dann läßt sich durch Hinzunahme von Attraktionen oder äußeren Feldern ein störungstheoretischer Ansatz für reale Flüssigkeiten konstruieren.

Das um 1914 eingeführte Konzept einer Nahordnung der Moleküle in einer Flüssigkeit und der diese Ordnung beschreibenden Verteilungsfunktionen durch Ornstein, Zernike, Prins und Debye ist seitdem die wesentliche Grundlage für alle folgenden Flüssigkeitstheorien. Dies liegt nicht nur im experimentellen Zugang, den die Fouriertransformierte der Verteilungsfunktion als sogenannter Strukturfaktor bietet, sondern auch im Zusammenhang dieser Funktion mit vielen thermodynamischen Größen begründet. Born, Bogoljubow, Green, Kirkwood und Yvon entwickelten ab 1935 eine Erweiterung dieser Idee, die eine Verbindung zwischen der Verteilungsfunktion und dem Wechselwirkungspotential mittels Integralgleichungen herstellt. Durch verschiedene Approximationen für die Verteilungsfunktion lassen sich schließlich Zustandsgleichungen für spezielle Systeme wie harte Kugeln ableiten, die dann ihrerseits, wie oben schon angedeutet, als Ausgangspunkt für kompliziertere Modelle dienen [2,3,4,5,6,7,8].

Allgemeiner ausgedrückt wählt man als Referenzsystem immer ein Modell, dessen Eigenschaften gut bekannt sind. Störungstheorien erlauben dann das Studium der Veränderungen dieser Eigenschaften unter Hinzunahme einer weiteren Wechselwirkung, die schwach an das Referenzsystem gekoppelt ist. Derartige Ansätze, sowie die oben erwähnten Integralgleichungen für homogene Systeme bieten eine zufrie-



denstellende Abbildung der Struktur einfacher Flüssigkeiten. Der Erfolg basiert auf der Tatsache, daß attraktive Wechselwirkungen bei der Strukturbildung der Nahordnung in homogenen Systemen eine weniger relevante Rolle spielen. Diese sind allerdings nicht mehr vernachlässigbar, wenn man inhomogene Systeme betrachtet, das heißt beispielsweise Flüssigkeiten an Wänden oder Phasengrenzflächen. Insbesondere kann eine Phasengrenzfläche nur dann entstehen, wenn es Attraktionen zwischen den Teilchen gibt [9,10].

Oberflächen- und Grenzflächenphänomenen kommt eine zentrale Stellung in Natur und Technik zu. Dies gilt nicht nur für Festkörperoberflächen. Auch „Berandungen“ von Flüssigkeiten haben einen Einfluß auf unterschiedlichste Vorgänge. So ist der Begriff der Kapillarität eng mit der Nährstoffaufnahme bei Pflanzen verknüpft, Benetzung spielt in vielen Produkten eine wichtige Rolle, Tenside in Lungensystemen sorgen für den Abtransport von Schadstoffen und der Stofftransport durch Grenzflächen ist von Interesse bei Extraktionsprozessen, bei denen es zu einer Anlagerung einer Komponente an der Oberfläche des Gemisches kommen kann. Dabei interessiert man sich je nach Fragestellung für die Ladungsverteilung oder die Orientierung in der Nähe von elektrolytischen bzw. flüssig-kristalliner Grenzflächen oder für Adsorptions- oder Schmelzvorgänge beispielsweise in porösen Medien. Zudem gibt es in technischen Verfahren kaum eine Festkörperoberfläche ohne einen adsorbierbaren Flüssigkeitsfilm. Je nach Herstellungsprozeß muß man die Eigenschaften solcher Filme gut kennen, um sie kontrolliert nutzen zu können.

Im Falle von Grenzflächen zwischen gasförmiger und flüssiger Phase ändert sich die Dichte nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich. Diese Einsicht, die schon 1831 von Poisson gefunden und die 1873 durch van der Waals quantitativ beschrieben wurde, erfordert eine entsprechende Erweiterung der oben angesprochenen Theorien für homogene Systeme unter Berücksichtigung der Dichtehomogenität. Dazu haben sich neben Erweiterungen der schon genannten Integralgleichungen auf inhomogene Systeme besonders Dichtefunktionaltheorien etabliert. Diese stellen Funktionale einer ortsabhängigen Dichte bereit, die in ihrem Minimum, welches durch die Gleichgewichtsdichte realisiert wird, schließlich die Bedeutung eines thermodynamischen Potentials annehmen. Damit erhält man den Anschluß an thermodynamische Eigenschaften von inhomogenen Systemen. Die Dichtefunktionaltheorie wurde ursprünglich von Hohenberg und Kohn 1964 für die Grundzustandsenergie eines Elektronengases in einem äußeren Potential bei verschwindender Temperatur entwickelt [11,12].

Ein Jahr später erweiterte Mermin diese Arbeit für nicht verschwindende Temperatur [13]. Ebner und Saam benutzen 1976 diese Ergebnisse für klassische Systeme und Flüssigkeiten [14,15]. Seitdem hat sich die Dichtefunktionaltheorie zu einem unentbehrlichen Werkzeug in der Theorie der Flüssigkeiten entwickelt, nicht zuletzt durch die Arbeiten von Evans [16].

Allein die Berechnung und Messung der ortsabhängigen Dichte genügt nicht um ein detailliertes Bild von gas-flüssig Grenzflächen zu erhalten. Zunächst stellt sich bei einem kontinuierlichen Verlauf der Dichte die Frage, was mit dem Begriff „Grenzfläche“ überhaupt noch gemeint sein kann, und ob man nicht besser die Beschreibung einer „Grenzregion“ bevorzugen sollte. Das Problem der Definition einer Grenzflächenposition erkannte bereits Gibbs und setzte die heute noch gängige Grenzflächenposition so, daß die Exzessadsorption an der Grenzfläche verschwindet<sup>1</sup>. Diese Definition setzt die Kenntnis der im allgemeinen unbekanntes Gleichgewichtsdichte voraus und ist damit nicht anwendbar auf *eine* gegebene mikroskopische Konfiguration der Teilchen. Dieses Problem ist zentral bei Monte Carlo Studien oder Simulationen der Molekuldynamik einer solchen Grenzfläche. Darüber hinaus ist diese Wahl im allgemeinen nicht eindeutig, insbesondere im Falle gekrümmter Berandung wie beispielsweise bei Tropfen läßt sich auch die sogenannte „surface of tension“ als Position der Grenzfläche definieren [18]. Betrachtet man hingegen die planare Grenzfläche einer binären Mischung, dann läßt sich keiner dieser thermodynamischen Zugänge nutzen um „die“ Grenzfläche einer Mischung zu definieren, weil nunmehr nicht nur die Gesamtdichte sich kontinuierlich ändert, sondern innerhalb der Grenzregion auch die Konzentrationen der Komponenten [19]. Vielmehr kann man davon ausgehen, daß jede Komponente ihre Grenzfläche besitzt und daß diese Flächen untereinander wechselwirken. Andererseits muß eine Theorie beider Flächen, sofern sie in ihrer Position übereinstimmen, die Beschreibung einer enthalten. Ein weiteres Problem entsteht durch die hohe Platzwechselrate der Flüssigkeitsteilchen, die bei Raumtemperatur bei ungefähr  $10^8$  Wechsel pro Sekunde liegt. Diese mikroskopische Sichtweise führt zu dem Schluß, daß eine Grenzfläche nicht fest in ihrer Gleichgewichtsposition verharrt, sondern wie die Teilchen selbst um diese fluktuiert. Andererseits sind diese Verbiegungen durch die Oberflächenspannung gehemmt. Das führt auf die Frage nach einer mikroskopischen Theorie der Oberflächenspan-

---

<sup>1</sup>Mit der „Gibbs dividing surface“ ist oft die so beschriebene Fläche gemeint, allgemeiner wird aber manchmal jede mathematisch definierbare Grenzfläche in dieser Übergangszone als solche bezeichnet, z. B. in Referenz [17].

nung und deren Zusammenhang mit diesen sogenannten Kapillarwellen. Diese sind grundsätzlich von den Schwerewellen zu unterscheiden, die ihre Energie gegen die Gravitation aufbringen müssen und dadurch auch in Amplitude und Wellenlänge von den Kapillarwellen deutlich verschieden sind [20].

Die ersten theoretischen Beschreibungen der Oberflächenspannung gehen auf Lord Rayleigh und van der Waals zurück [21]. Es gibt viele Variationen dieser Behandlung, die jeweils auf verschiedenen Approximationen beruhen und daher unterschiedlich gute Ergebnisse erzielen [22,23,16]. Daneben haben Kirkwood und Buff 1949 einen anderen Zugang entwickelt: dieser beruht auf einer mechanischen Betrachtung von Oberflächendeformationen im Gegensatz zu den van der Waals-Theorien, die eine thermodynamische Vorgehensweise benutzen, das heißt die Oberflächenspannung als aufzuwendende isotherme Arbeit zur Bildung einer Einheitsfläche zu definieren [17]. Der Vorteil dieser Idee liegt in der unmittelbaren Verknüpfung zur oben angeführten Verteilungsfunktion und zum Wechselwirkungspotential und bietet dadurch einen Anschluß an die Dichtefunktionaltheorie. Die so berechneten Oberflächenspannungen liegen durchweg unterhalb derer, die sich aus van der Waals-Theorien ergeben. Eine Verallgemeinerung der van der Waals-Theorien wurde 1972 von Triezenberg und Zwanzig basierend auf einer Idee von Yvon aus dem Jahr 1948 publiziert [24]. Darin taucht erstmalig direkt die Verbindung zwischen Dichtefluktuationen und Fluktuationen der Oberflächenposition und somit zwischen Dichtefluktuationen und Oberflächenspannung auf.

Die oben skizzierte Entwicklung der Theorie der Oberflächenspannung planarer Grenzflächen, die einen Bezug zum Dichteprofil herstellen, motivierte viele Gruppen, diese Dichteprofile experimentell und durch Simulationen zu bestimmen, um die verschiedenen Zugänge auf ihre Vorhersagekraft zu überprüfen. Frühere Arbeiten entstanden hauptsächlich mittels Ellipsometrie. Viele neuere Messungen wurden hingegen mit Röntgestrahlen durchgeführt, wenngleich damit auch Schwierigkeiten hinsichtlich der eindeutigen Bestimmung verbundenen sind [25]. Einige Beispiele hierfür sind Helium [26,27,28], flüssige Metalle [29,30] und Mischungen [30]. Neutronenreflektivitäten und Polarisationsanalysen werden ebenfalls benutzt, um die Struktur flüssiger Grenzflächen zu bestimmen [31,32].

Die Anzahl der numerischen Arbeiten auf diesem Gebiet hat in den vergangenen Jahren deutlich zugenommen. Dies liegt im wesentlichen an den verschiedenen zu Verfügung stehenden Techniken. So werden neben Dichtefunktionalen [33,34,35,36,37,38,

39] und Simulationen der Molekularodynamik [40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52] auch Monte Carlo-Methoden [53,54,55], Integralgleichungen [56,57] und Gittergas-Modelle [58,59] verwandt.

Neben bereits zitierten Arbeiten an planaren Grenzflächen entstanden auch Überlegungen zur Korrektur der Oberflächenspannung in gekrümmten Geometrien, wie sphärischen oder zylindrischen Tropfen. Diese Korrekturen hängen offenbar mit dem Krümmungsradius des Tropfens zusammen, analog zur Laplace-Druckdifferenz einer Seifenblase, die mit der Oberflächenspannung proportional zur mittleren Krümmung der Blase ist. Tolman schlug daher schon 1949 eine Entwicklung der Oberflächenspannung in einen planaren und einen krümmungsabhängigen Teil vor [60]. Die Gültigkeit dieser Entwicklung wurde viel diskutiert und noch immer erscheinen theoretische [61,62,63,64,65,66,67] und numerische [68,69,70,71] Arbeiten zu diesem Thema. Ebenso ist auch der konzeptionell einfachere Fall von Hart-Kugel-Flüssigkeiten an festen gekrümmten Wänden behandelt worden, in welchem nur repulsive Wechselwirkungen und die Krümmungseinflüsse der Wände modelliert werden [72,73,74]. Der Einfluß von Krümmungen wirkt sich aber nicht nur auf thermodynamische Variablen aus, sondern verändert auch das Dichteprofil selbst. Daher erscheint eine Entwicklung des Dichteprofiles in Krümmungen der Oberfläche natürlich [75,76]. In allen zitierten Fällen aber werden die Krümmungsradien als konstant betrachtet, insbesondere handelt es sich oft um eine sphärische oder zylindrische Grenzfläche zwischen zwei Phasen.

Wie allerdings weiter oben schon erläutert wurde, entstehen durch Dichtefluktuationen auch mikroskopische Bewegungen der Grenzfläche selbst. Daher ist es sinnvoll, den Einfluß der lokalen Krümmungen auf des Dichteprofil selbst in einer planaren Geometrie zu berücksichtigen. Da diese Krümmungen durch Projektionen auf die lokale Flächennormale definiert werden, ist eine Entwicklung des Dichteprofiles in lokale Krümmungen der Grenzfläche bzgl. eines Normalkoordinatensystem günstig [77]. Diese Vorgehensweise wurde von Mecke und Dietrich 1999 umgesetzt [78]. Dadurch erhält man eine Beziehung zwischen Dichtefluktuationen und Grenzflächenbewegung unter Berücksichtigung stetiger Dichteprofile und der Wechselwirkungspotentiale.

Die dargestellten Schritte zur Herleitung eines effektiven Hamiltonians für Phasengrenzflächen begannen mit intrinsischen Dichteprofilen nach van der Waals, zu denen Grenzflächenfluktuationen und schließlich Krümmungseffekte hinzu genommen wurden. Buff, Lovett und Stillinger betrachteten 1965 hingegen die Breite dieses

van der Waals-Dichteprofil als Resultierende aus Fluktuationen eines stufenartigen Profils [79], das heißt die Kapillarwellen wurden als ursächlich für das durch van der Waals beschriebene Profil angesehen und nicht die Volumen-Fluktuationen der Teilchen. Insbesondere wird danach diese Breite von der Systemgröße und der Gravitation abhängig. Weeks modellierte daraufhin 1977 mittels ähnlicher Ideen einen Zusammenhang zwischen der Profilbreite und der Volumen-Korrelationslänge, sowie zwischen thermischen Dichtefluktuationen und Kapillarwellen [80]. Dadurch wurde klar, worin die eigentliche Schwierigkeit der Beschreibung einer gas-flüssig Grenzfläche liegt: in der Vereinigung sehr unterschiedlicher Längenskalen innerhalb eines Modells, nämlich der Grenzflächenbreite, die fernab des kritischen Punktes zwischen ein bis zwei Teilchendurchmessern und damit bei  $< 10^{-9}$  m liegt, und der Wellenlänge der Kapillarwellen, die bis zu  $10^{-3}$  m erreichen und bei verschwindendem gravitativem Einfluß sogar divergieren kann. Nach Weeks und Bedeaux tragen Dichtefluktuationen mit Wellenlängen bis zur Größenordnung der Volumen-Korrelationslänge zum intrinsischen Dichteprofil bei, wohingegen langwellige Anregungen die Kapillarwellen „verursachen“ [81,82].

Der Vorteil der in Referenz [78] entwickelten Theorie liegt nun nicht nur in der Berücksichtigung der lokalen Krümmungen, sondern auch in der umgesetzten Separation dieser unterschiedlichen Längenskalen durch die schon angedeutete Entwicklung. Trotzdem bleibt dabei eine einheitliche Formulierung für die verschiedenen Skalenbereiche erhalten, so daß insbesondere der Übergang von einem Regime zum anderen beschrieben werden kann.

Während entlang der Flächennormalen noch immer ein van der Waals-Profil angenommen wird, über dessen „Entstehung“ keine Aussage<sup>2</sup> gemacht wird, werden die langwelligeren Beiträge zur Energie durch eine Kopplung zwischen Krümmung und Wechselwirkung bestimmt. Damit läßt sich eine Vorhersage über die Energie der Kapillarwellen in Abhängigkeit ihrer Wellenlänge machen. Setzt man diese ins Verhältnis zur makroskopischen Oberflächenspannung, dann ergibt sich eine Verringerung dieses Verhältnisses für Wellen mit einer Wellenlänge, die bei niedrigen Temperaturen ungefähr dem eines Teilchendurchmessers entspricht und die sich bei höheren Temperaturen zu größeren Wellenlängen verschiebt. Für Wellen kleinerer Wellenlänge hingegen wächst dieses Verhältnis wieder an und steigt monoton (vgl.

---

<sup>2</sup>In der Arbeit [78] wird von zwar von einem Dichtefunktional ausgegangen. Allerdings ergibt sich aus dessen Minimierung *nicht* diese klassische Form der Profile. Im effektiven Hamiltonian für Kapillarwellen könnte man daher auch andere Formen des intrinsischen Profils verwenden.

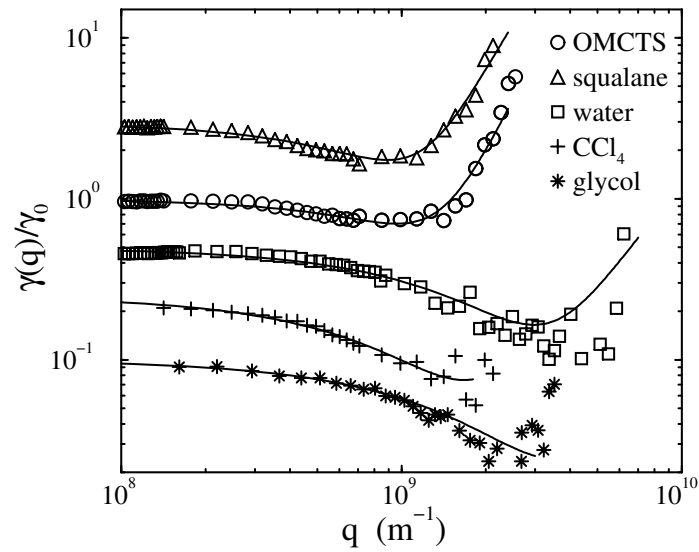


Abb. 1.1: Vergleich zwischen der theoretischen Vorhersage für die vom Wellenvektor  $q$  abhängige Oberflächenenergie  $\gamma(q)$  aus Referenz [78] (Linien) und den experimentellen Streudaten aus Referenz [83] für verschiedene Flüssigkeiten. Dabei wurde mit der makroskopischen Oberflächenspannung  $\gamma_0$  normiert.

Abb. 1.1). Das bedeutet, das Kapillarwellen gewisser endlicher Wellenlängen gegenüber der Oberflächenspannung energetisch sogar begünstigt werden, die Grenzfläche bevorzugt mit dieser Wellenlänge „verbogen“ ist, weil die Teilchen in benachbarten Wellenbergen noch unter dem Einfluß gegenseitiger Attraktion stehen. Bei zu kleinen Wellenlängen hingegen muß mehr Energie zu Veränderung der Fläche aufgebracht werden, weil die Teilchen stärker „gequetscht“ werden müssen und auf den resultierenden Abständen der repulsive Teil der Wechselwirkung dominiert. Dabei ist zu beachten, daß die Form der Paarwechselwirkungen einen entscheidenden Einfluß auf dieses Verhalten der Oberflächenspannung hat. Insbesondere aber kann man diesen Effekt für Dispersionskräfte, welche die dominierenden Attraktionen in einfachen Flüssigkeiten darstellen, beschreiben.

Wenngleich schon seit geraumer Zeit flüssige Grenzflächen experimentell untersucht werden, so liegt der Schwerpunkt der Betrachtungen nicht nur auf dem Spektrum ihrer Kapillarwellen [84,85,86,87,88,89,90,91,92,93]. Oben angedeutete Reduktion der Oberflächenenergie konnte aber bereits für verschiedene Flüssigkeiten (s. Abb. 1.1) nachgewiesen werden [94,95,83,96,91].

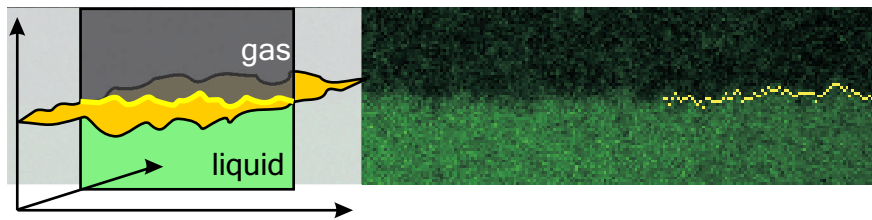


Abb. 1.2: Kapillarwellen auf einer Kolloid-Polymer-Grenzfläche (rechts): die Hel-  
 ligkeit ist proportional zur Dichte der Kolloide, die mit fluoreszierendem Farbstoff  
 markiert wurden; die Aufnahmen entstanden mittels konfokaler Mikroskopie [106].  
 Die Skizze links stellt die analoge flüssig-gas Oberfläche dar (aus [20]).

Kapillarwellen werden auch numerisch behandelt [97,98,99]. Allerdings unterschei-  
 den sich die Ergebnisse von den gemessenen Spektren und den theoretischen Vor-  
 hersagen. So konnte man bisher zwar ein Absinken der Oberflächenenergie bei end-  
 lichen Wellenlängen finden, aber nicht deren Anstieg mit weiterer Verkleinerung der  
 Wellenlänge [100,54,101]. Dieser Unterschied wird nicht zuletzt durch die Schwie-  
 rigkeit der Grenzflächendefinition für eine mikroskopischen Teilchenkonfiguration  
 verursacht.

Viele der durchgeführten Versuche auf experimentellem sowie auf numerischem Ge-  
 biet beziehen sich auf dünne Filme [102,103,104,105], flüssig-flüssig oder flüssig-gas  
 Grenzflächen von Flüssigkeitsmischungen. Neuerdings ist es sogar möglich Kapillar-  
 wellen einer solchen komplexen Kolloid-Polymer Mischung im Ortsraum zu studie-  
 ren (vgl. Abb. 1.2) [106,107]. Für einkomponentige Flüssigkeitsfilme wurde bereits  
 die Notwendigkeit einer Formulierung, die obige Ergebnisse mit einbezieht, ange-  
 deutet [108,109]. Allerdings ist unklar, wie eine Beschreibung für Mischungen unter  
 Benutzung lokaler Krümmungen der Grenzflächen aufgebaut werden kann, um einen  
 Anschluß an neuere Experimente zu erhalten.

Im Besonderen aber ergibt sich die Frage, inwiefern die beschriebene Reduktion der  
 Grenzflächenenergie stabil ist gegenüber der Veränderung äußerer Einflüsse. Die Ab-  
 hängigkeit von den Paarpotentialen wurde bereits oben angedeutet. Flüssigkeitsmi-  
 schung hingegen erweitern das ursprünglich beschriebene System einer Grenzfläche  
 um einen weiteren Freiheitsgrad, insbesondere wird die „erste“ Fläche in ihrem Fluk-  
 tuationsspektrum durch eine zweite Fläche beeinträchtigt. Inwiefern diese Einfluß-  
 nahme das oben beschriebene Verhalten der wellenlängenabhängigen Oberflächen-

spannung ändert, ist unklar. Der physikalische Aspekt einer solchen Untersuchung richtet sich also auf die innere Struktur von Grenzflächen überhaupt und geht damit der Frage nach, ob sich auch in komplexeren Systemen ein ähnlicher Effekt nachweisen läßt. Dabei wird die Wechselwirkung der Komponenten untereinander eine zentrale Rolle spielen. Dies ist hinsichtlich neuerer Experimente besonders interessant, weil man mit den schon erwähnten Kolloid-/Polymermischungen ein System gefunden hat, deren effektive Wechselwirkungen man kontrollieren kann. Mit der Ausarbeitung des Modells für eine Mischung, die diese Wechselwirkung mit einbezieht, ließen sich somit gezielt Experimente zum Einfluß einer zusätzlichen Fläche durchführen.

Die vorliegende Arbeit, basierend auf dem Zugang aus Referenz [78], behandelt im **Kapitel 2** die benutzten Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie und die typischen Formen der Kapillarwellentheorien. Das aus dem gewählten Funktional für eine zweikomponentige Mischung resultierende Phasendiagramm des homogenen Systems dient der Festlegung temperaturabhängiger Parameter, die für die spätere numerischen Auswertung genommen werden. Schließlich wird der effektive Grenzflächen-Hamiltonian für eine Mischung mittels des Funktionals definiert.

Das sich daran anschließende **Kapitel 3** beinhaltet eine Diskussion des Hamiltonians bezüglich stufenartiger Dichteprofile. Es wird gezeigt, daß dieser Zugang aufgrund der Wahl, für jede Komponente eine Grenzfläche zu betrachten, nicht im Sinne einer typischen Kapillarwellentheorie behandelbar ist. Darin äußert sich bereits das Problem der Beschreibung zweier Grenzflächen mittels lokaler Koordinatensysteme: da die verschiedenen Dichten an denselben Raumpunkten ausgewertet werden müssen, ist nicht eindeutig klar, bezüglich welcher zugehörigen Fläche man die weitere Beschreibung aufbauen sollte, um Krümmungseffekte zu berücksichtigen.

Im **Kapitel 4** werden die benötigten technischen Mittel für eine Transformation des Hamiltonians auf eine Form, die krümmungsabhängige Korrekturen enthält, eingeführt. Dabei handelt es sich um die schon angesprochenen Normalkoordinaten und die Krümmungsentwicklung einer Dichte. Aufgrund der Schwierigkeit, die sich aus der Behandlung zweier Grenzflächen ergibt, ist die direkte Ersetzung, wie sie in der Arbeit [78] vorgenommen wurde, nicht möglich. Daher wird eine Lösung dieses Problems mittels *einer* Fläche, die aus den beiden übrigen Flächen konstruiert wird, vorgeschlagen. Die zentrale Idee besteht in der Benutzung dieser „künstlichen“ Fläche zur Transformation. Durch den expliziten Zusammenhang mit den beiden



eigentlichen Flächen lassen sich aber ebenfalls die Krümmungen der konstruierten Fläche in Krümmungen der übrigen ausdrücken. Das Kapitel enthält abschließend noch Betrachtungen zu den Entwicklungsfunktionen, die in der Krümmungsentwicklung der Dichten auftauchen. Diese werden in einem einfachen van der Waals-Modell systematisch untersucht. Die daraus gewonnenen Einsichten lassen Rückschlüsse auf den Gültigkeitsbereich der Krümmungsentwicklung und auf den asymptotischen Abfall der Dichte zu. Insgesamt bilden die Ergebnisse dieses Kapitels die Grundlage für die weitere Behandlung des Hamiltonians.

Nach Anwendung der beschriebenen Hilfsmittel werden im **Kapitel 5** die Resultate der Transformation dargelegt und unter wiederholter Anwendung der Gleichgewichtsbedingung weiter vereinfacht. Insbesondere wird der Hamiltonian mittels *beider* Flächen ausgedrückt, so daß ein erster Vergleich der gefundenen Terme mit jenen aus der Arbeit [78] gezogen werden kann. Die so hergeleitete Form des Hamiltonians in quadratischer Ordnung wird im **Kapitel 6** besprochen. Es wird dargestellt, daß eine Diagonalisierung des Hamiltonian auf eine „mittlere“ Grenzfläche und eine „Relativfläche“ sinnvoll ist. Dabei entsteht die Interpretation insbesondere durch die Form der jeweiligen Energiedichten: während sich für die mittlere Fläche eine Verallgemeinerung der in Referenz [78] gefundenen Formel ergibt, so bildet die Energiedichte der Relativfläche aufgrund der Attraktion zwischen den Komponenten keine Goldstone-Mode aus und läßt sich insbesondere nicht als Oberflächenspannung schreiben. Die Bezeichnung entstammt aber ebenso der Analogie zum Zwei-Körper-Problem der klassischen Mechanik. Insbesondere ergibt sich ein expliziter Zusammenhang zwischen der Konfiguration der Flächen und deren energetische Gewichtung. Die dadurch bestimmten Höhenkorrelationsfunktionen dienen dann als Bezugspunkt für experimentelle Nachweisbarkeit. Aus ihnen ergibt sich anschaulich, daß bei Temperaturen nahe des Tripelpunkts eine der beide Flächen von der anderen „umspielt“ wird, wohingegen mit wachsender Temperatur die Flächen allmählich gegeneinander schwingen. Dabei sind, wie bei einer einkomponentigen Flüssigkeit, bestimmte Wellenlängen bevorzugt, so daß man sich die Flüssigkeiten in der Grenzregion als lokal entmischt vorstellen kann. Dieser sich aus der Kopplung der beiden Flächen ergebende Effekt wurde weder in den angeführten Theoriearbeiten noch bei experimentellen Studien betrachtet.



## Kapitel 2

# Dichtefunktionaltheorie und Grenzflächen

Zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften einer homogenen Flüssigkeit kann man verschiedene Störungstheorien heranziehen [9,10]. Ihnen allen ist gemein, daß sie durch Einführung eines kleinen Kontrollparameters den Einfluß einer Störung auf ein gewisses Referenzsystem untersuchen. So führt beispielsweise die Störung der Paar-Wechselwirkungen zur sogenannten Hochtemperatur- oder  $\lambda$ -Entwicklung der freien Energie. Oft schränkt man dadurch die Qualität der Beschreibung ein. Statt dessen benötigen wir eine Theorie, die eine gute Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften unter Berücksichtigung von Inhomogenitäten der Dichte liefert. Diese Vorstellung gründet sich auf die wohl bekannteste „Thermodynamische Theorie zur Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung“ von van der Waals, die im Jahr 1894 publiziert wurde [21]. Sie ist u.a. eine Reaktion auf die Kapillarwellentheorie von Gibbs, der von der Vorstellung einer diskontinuierlichen Dichteänderung an der Grenzfläche ausging.

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundzüge der Flüssigkeitstheorie, der Dichtefunktionaltheorie und der klassischen Kapillarwellentheorie beleuchtet. Schließlich wird das in dieser Arbeit verwandte Dichtefunktional benannt und der Hamiltonian zur Beschreibung von Kapillarwellen bei Flüssigkeitsmischungen definiert.

## 2.1 Statistische Theorie inhomogener Flüssigkeiten

Die Dichtefunktionaltheorie geht zurück auf eine Idee von Kohn, Sham und Hohenberg für Elektronengase bei einer Temperatur  $T = 0$  [11,12], wurde von Mermin für  $T > 0$  erweitert [13] und schließlich von Ebner, Saam und Evans auf Flüssigkeiten übertragen [14,15,16]. Ausgangspunkt ist die Wahrscheinlichkeitsdichte  $f_o$  über dem Phasenraum eines  $N$ -Teilchen Systems bei einer Temperatur  $T = 1/k_B\beta$  ( $k_B$  Boltzmann Konstante) und einem Druck  $p$  in einem Volumen  $V$ . Diese läßt sich mit einem Hamiltonian  $H_N$  und der großkanonischen Zustandssumme  $Z_{GK} = \text{Tr}(e^{-\beta(H_N - \mu N)})$  schreiben als

$$f_o = \frac{e^{-\beta(H_N - \mu N)}}{Z_{GK}}. \quad (2.1)$$

Betrachtet man nun das Funktional

$$\bar{\Omega}[f] := \text{Tr} \left( \beta^{-1} f [\ln f + \beta(H_N - \mu N)] \right), \quad (2.2)$$

dann erhält man für die Gleichgewichtsverteilung das großkanonische Potential  $\bar{\Omega}[f_o] = -\beta^{-1} \ln Z_{GK} \equiv \Omega = -pV$ . Insbesondere kann man zeigen, daß

$$\bar{\Omega}[f_o] < \bar{\Omega}[f] \quad \text{für} \quad f_o \neq f \quad (2.3)$$

gilt [13]. Falls der Hamiltonian  $H_N$  die Form  $H_N = T_N + U_N + V_N$  annimmt, wobei  $T_N$  die kinetische Energie der Teilchen,  $U_N$  die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander sind und  $V_N = \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$  mit einem externen Potential  $V_{\text{ext}}$  ist, dann kann man beweisen, daß  $f_o$  ein Funktional der mittleren Teilchendichte im Gleichgewicht  $\rho_o(\mathbf{r})$  ist. Dabei werden Mittelwerte wie üblich als die Spur des zugehörigen Operators definiert, in diesem Falle also

$$\rho_o(\mathbf{r}) = \text{Tr} (f_o \hat{\rho}(\mathbf{r})) = \text{Tr} \left( f_o \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right). \quad (2.4)$$

Der Beweis ergibt sich aus der Beobachtung, daß für ein festes  $U_N$  das externe Potential  $V_{\text{ext}}$  eindeutig durch  $\rho_o(\mathbf{r})$  festgelegt ist. Da nun  $V_{\text{ext}}$  wiederum  $f_o$  bestimmt, folgt daraus, daß  $f_o$  durch  $\rho_o$  eindeutig bestimmt ist. Dann muß das Funktional

$$\mathcal{F}[\rho] := \text{Tr} \left( \beta^{-1} f [\ln f + \beta(T_N + U_N)] \right) \quad (2.5)$$

für ein gegebenes  $U_N$  eindeutig sein [13]. Schließlich definiert man das Funktional

$$\Omega[\rho] := \mathcal{F}[\rho] - \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

$$\phi(\mathbf{r}) := \mu - V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

und bekommt wie zuvor die Eigenschaft  $\Omega[\rho_o] = \Omega$ . Wegen der Minimalitätseigenschaft  $\Omega[\rho_o] < \Omega[\rho]$  für  $\rho_o \neq \rho$ , die sich aus (2.3) ergibt, ist dann

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_o} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left. \frac{\delta \mathcal{F}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_o} = \phi(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

Daraus erkennt man auch die Bedeutung von  $\mathcal{F}[\rho_o]$  als intrinsische Freie Helmholtz Energie; die totale Freie Helmholtz Energie ist demnach

$$F[\rho_o] = \mathcal{F}[\rho_o] + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

Offensichtlich kann man nun mit gegebenen Ausdrücken für  $\mathcal{F}[\rho]$  mittels (2.8) die Gleichgewichtsdichteverteilung  $\rho_o(\mathbf{r})$  berechnen. Oft schreibt man  $\mathcal{F}[\rho]$  als Summe eines Beitrags herrührend vom idealen Gas,  $\mathcal{F}^{\text{id}}$ , der für  $U_N \equiv 0$  entsteht, und einem unbekanntem Exzessbeitrag  $\mathcal{F}^{\text{ex}}$

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}^{\text{id}}[\rho] + \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho] \quad (2.10)$$

$$\mathcal{F}^{\text{id}}[\rho] = \beta^{-1} \int d^3r \rho(\mathbf{r}) [\ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho(\mathbf{r})) - 1], \quad (2.11)$$

wobei  $\lambda_{\text{th}} = \sqrt{2\pi\hbar^2\beta/m}$  die thermische de Broglie Wellenlänge mit der Masse  $m$  der Teilchen ist [110].

Mittels  $\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]$  kann man nun eine Hierarchie von direkten Korrelationsfunktionen definieren

$$c^{(k)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) := -\beta \left. \frac{\delta^k \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \cdots \delta \rho(\mathbf{r}_k)} \right|_{\rho=\rho_o}, \quad (2.12)$$

wodurch sich (2.8) formal lösen läßt

$$\rho_o(\mathbf{r}) = \lambda_{\text{th}}^{-3} \exp(\beta\phi(\mathbf{r}) + c^{(1)}(\mathbf{r})). \quad (2.13)$$

Für  $\mathcal{F}^{\text{ex}} = 0 \equiv c^{(1)}(\mathbf{r})$  erhält man daraus die barometrische Höhenformel  $\rho_o(\mathbf{r}) = z_o \exp(-\beta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}))$  mit der Fugazität  $z_o = \lambda_{\text{th}}^{-3} \exp(\beta\mu)$ .

Neben den nicht-idealen Korrelationen  $c^{(k)}$  sind auch die gesamten Dichte-Dichte-Korrelationen  $\mathcal{G}$  von Interesse. Sie stehen in engem Zusammenhang mit der 2-Teilchen-Dichte  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  und man erhält sie durch mehrfache Ableitung des Funktionals (2.6) nach  $\phi(\mathbf{r})$  [16]:

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \langle (\hat{\rho}(\mathbf{r}) - \rho_o(\mathbf{r})) (\hat{\rho}(\mathbf{s}) - \rho_o(\mathbf{s})) \rangle \quad (2.14)$$

$$= -\beta^{-1} \frac{\delta^2 \Omega}{\delta \phi(\mathbf{r}) \delta \phi(\mathbf{s})} \quad (2.15)$$

$$= \underbrace{\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) + \rho_o(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}) - \rho_o(\mathbf{r}) \rho_o(\mathbf{s})}_{= \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{s}) \rangle}. \quad (2.16)$$

Für ein homogenes und isotropes System hängt  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  nur vom Abstand  $|\mathbf{r} - \mathbf{s}| = r_{12}$  der Teilchen zueinander ab, so daß man  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \rho^2 g(r_{12})$  schreiben kann, worin  $g(r)$  die radiale Verteilungsfunktion ist (vgl. [Abschnitt 8.3](#)). Für  $r_{12} \gg \sigma$ , mit dem Teilchendurchmesser  $\sigma$ , gilt  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \approx \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{s})$  bzw.  $g(r) \approx 1$ , sofern keine langreichweitige Ordnung vorhanden ist, denn für große Abstände sind die Ein-Teilchen-Dichten  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$  voneinander statistisch unabhängig. Wir werden im Rahmen der noch zu erläuternden Abschätzung für die Korrelationslänge  $\xi$  auf die Ornstein-Zernike-Theorie für Mischungen und damit auf den Zusammenhang zwischen der Korrelationsfunktion  $c^{(2)}(r)$  und der Verteilungsfunktion  $g(r)$  zurückkommen [9,10].

Für die letzte allgemeine Bemerkung zur Dichtefunktionaltheorie nehmen wir an, daß die Teilchen durch ein Paarpotential  $w(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  miteinander wechselwirken, also  $U_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  gilt. Dann kann man zeigen [16], daß für festes  $\phi$

$$\frac{\delta \Omega[\rho_o]}{\delta w(\mathbf{r}, \mathbf{s})} = \frac{1}{2} \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \frac{\delta \mathcal{F}[\rho_o]}{\delta w(\mathbf{r}, \mathbf{s})} \quad (2.17)$$

erfüllt ist, wobei die zweite Gleichung aus (2.6) folgt. Mittels eines Referenzpotentials  $w_{\text{ref}}(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  und eines perturbativen Potentials  $w_{\text{pert}}(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ , sowie

$$w_t(\mathbf{r}, \mathbf{s}) := w_{\text{ref}}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) + t \cdot w_{\text{pert}}(\mathbf{r}, \mathbf{s})$$

erhält man formal

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}^{\text{ref}}[\rho] + \frac{1}{2} \int_0^1 dt \int d^3 r \int d^3 s \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}; w_t) w_{\text{pert}}(\mathbf{r}, \mathbf{s}). \quad (2.18)$$

Darin bedeutet  $\mathcal{F}^{\text{ref}}$  die intrinsische Freie Energie eines Systems mit der Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  und Wechselwirkung  $w_o$ , wohingegen  $\mathcal{F}$  die intrinsische Freie Energie eines Systems mit der Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  und Wechselwirkung  $w_1$  ist. Die Gleichung (2.18) ist Ausgangspunkt für viele Störungstheorien, die allgemein<sup>1</sup>

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}^{\text{ref}}[\rho] + \mathcal{F}^{\text{pert}}[\rho] \quad (2.19)$$

ansetzen. Insofern ist die Gleichung (2.10) im Grunde nur ein Spezialfall davon, der insbesondere schon für Untersuchungen von Grenzflächenphänomenen benutzt wurde [111,112,113]. Einen typischen Ausgangspunkt bildet im Falle von einfachen Flüssigkeiten eine Hart-Kugel-Flüssigkeit statt des idealen Gases, deren Funktional  $\mathcal{F}^{\text{ref}} = \mathcal{F}^{\text{hs}}$  näherungsweise bekannt ist [10]. Damit werden approximativ die repulsiven Wechselwirkungsanteile zwischen den Teilchen beschrieben, wohingegen die attraktiven Anteile durch  $\mathcal{F}^{\text{pert}}$  modelliert werden. Eine Näherung solcher Hart-Kugel-Funktionale geht u.a. auf Toxveard zurück, der für  $\mathcal{F}^{\text{hs}}$  die Local Density Approximation (LDA) einführte<sup>2</sup> [114]:

$$\mathcal{F}^{\text{hs}}[\rho] \stackrel{\text{LDA}}{=} \int d^3r h(\rho(\mathbf{r})) . \quad (2.20)$$

Im Rahmen der Random Phase Approximation (RPA) setzt man

$$\mathcal{F}^{\text{pert}}[\rho] \stackrel{\text{RPA}}{=} \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3s \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{s}) w_{\text{pert}}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) , \quad (2.21)$$

vernachlässigt also sämtliche Korrelationen, die durch die 2-Teilchen-Dichte  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}; w_t)$  beschrieben werden. Die direkte Korrelationsfunktion lautet nach diesen Näherungen

$$c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_{\text{hs}}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \beta w_{\text{pert}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.22)$$

$$c_{\text{hs}}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\beta \partial_\rho^2 h(\rho(\mathbf{r})) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) . \quad (2.23)$$

Damit wird zwar der korrekte Abfall von  $c^{(2)}$  für  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \gg 1$  beschrieben, hingegen durch die LDA alle kurzreichweitigen Korrelationen vernachlässigt. Diese Näherung ist für unsere Betrachtungen durchaus zulässig, weil wir zur Beschreibung von Kapillarwellen an langreichweitigen Korrelationen interessiert sind (vgl. [10] und die

---

<sup>1</sup>Obwohl der Begriff einer perturbativen Störung suggeriert, daß diese in irgendeinem Sinn „klein“ ist, ist hier der allgemeinere Fall gemeint, daß das Funktional  $\mathcal{F}^{\text{ref}}$  zur Beschreibung des Referenzsystems exakt oder besser bekannt ist als  $\mathcal{F}^{\text{pert}}$ .

<sup>2</sup>Die Beiträge des idealen Gases sind darin enthalten.

darin angegebenen Referenzen).

Wir gehen nun nicht weiter auf die verschiedenen Aspekte und Behandlungen der Dichtefunktionaltheorie ein, sondern benennen lediglich die für unsere Zwecke benutzten Ausdrücke in den nächsten Abschnitten.

## 2.2 Kapillarwellentheorie

In diesem Abschnitt stellen wir die Kapillarwellentheorien vor, auf die in dieser Arbeit im [Kapitel 3](#) und im [Kapitel 6](#) noch einmal Bezug genommen wird. Wir überspringen dabei jene Theorien, die eine genauere Beschreibung der Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  und der Oberflächenspannung  $\gamma_o$  liefern [[21,17](#)] und konzentrieren uns auf die allgemeine Behandlung der Änderung der Freien Energie unter Veränderung der lateral variierenden Grenzflächenposition  $c_o(\mathbf{R})$ . Zur Definition von  $c_o$  benutzt man für planare Systeme üblicherweise das Konzept der „Gibbs Dividing Surface“, welches zu einem Dichteprofil  $\rho(z)$  die Position  $c_o = z_{Gibbs}$  der Grenzfläche durch die Bedingung

$$\int_{-\infty}^{z_{Gibbs}} (\rho^{liq} - \rho(z)) dz \stackrel{!}{=} \int_{z_{Gibbs}}^{+\infty} (\rho(z) - \rho^{gas}) dz \quad (2.24)$$

bestimmt (vgl. [Abb. 2.1](#)). Für gekrümmte Objekte, beispielsweise für Tropfen, bedient man sich statt dessen auch der sogenannten „surface of tension“ um die Grenzfläche festzulegen [[18,19](#)] und bezieht sich damit nicht mehr auf die Dichte  $\rho(\mathbf{r})$ , sondern auf die Veränderung der Oberflächenenergie durch die Krümmung der Berandung. Nach welcher Definition die Grenzflächenposition auch festgelegt ist, so geht man desweiteren davon aus, daß Verbiegungen dieser Fläche durch eine Funktion  $f(\mathbf{R})$  in Abhängigkeit der lateralen Koordinaten  $\mathbf{R} = (x, y)$  dargestellt werden kann (Monge-Parametrisierung). Insbesondere folgt daraus, daß die so deformierte Grenzfläche als ein zusammenhängendes Objekt betrachtet wird, und daß keine Überhänge der einen Phase in der anderen in die Untersuchung miteinbezogen werden sollen. Als typisches Bild der Situation kann dann [Abb. 2.2](#) angesehen werden. In dieser Arbeit benutzen wir die folgende Konvention zur Festlegung: Mit

$$\rho^\pm := \rho(\mathbf{R}, z \rightarrow \pm\infty) \quad (2.25)$$

werden die von der Dichte  $\rho$  angenommenen Werte in den verschiedenen Phasen bezeichnet. Dabei mag  $\rho^+ \equiv \rho^{gas}$  und  $\rho^- \equiv \rho^{liq}$  eine häufig genutzte Vorstellung sein, sie ist aber nicht notwendig. Desweiteren benutzen wir die Abkürzungen

$$\rho_{c_o}(z) \quad \text{und} \quad \rho_f(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$



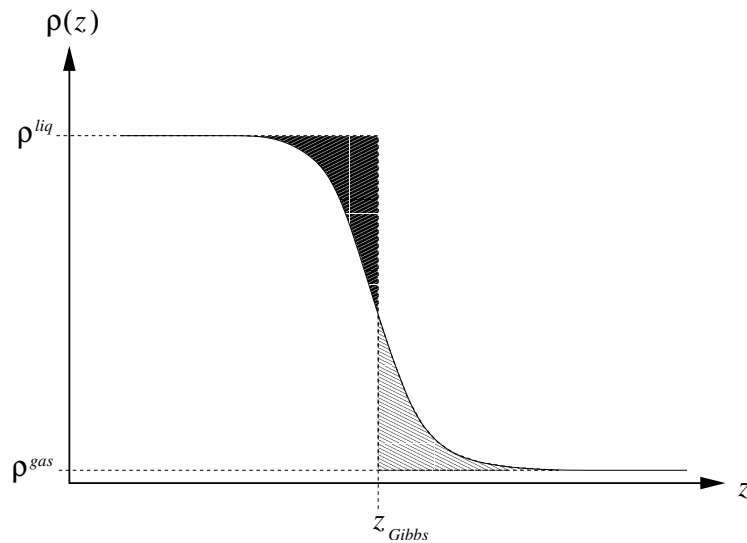


Abb. 2.1: Schematische Darstellung eines Dichteprofiles an einer flüssig-gas Grenzfläche. Zur Festlegung der „Gibbs Dividing Surface“ müssen die gekennzeichneten Flächen gleich sein. Für Dichteverläufe  $\rho(z + c_o) = -\frac{1}{2}\Delta\rho p(z) + \bar{\rho}$  mit  $\Delta\rho = \rho^{liq} - \rho^{gas}$  und einer antisymmetrischen Funktion  $p(-z) = -p(z)$  ist  $\rho(c_o = z_{Gibbs}) = \bar{\rho}$ .

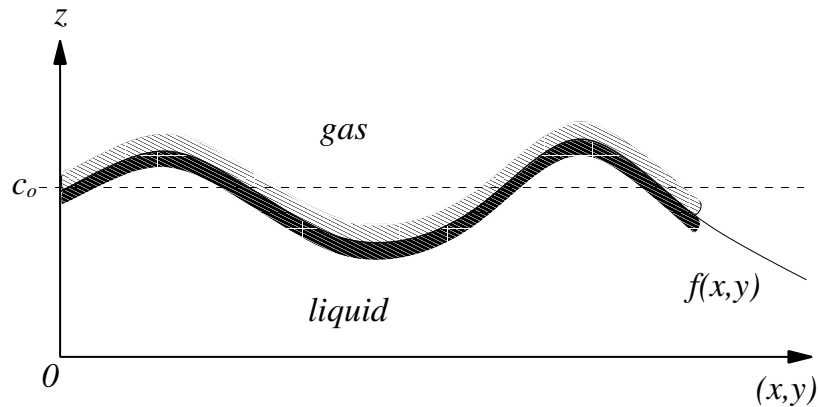


Abb. 2.2: Schematische Darstellung einer flüssig-gas Grenzfläche:  $c_o$  bezeichnet die Ruhelage der Grenzfläche und  $f(x, y)$  deren Fluktuationen. Die helle und dunkle Schattierung deutet analog zu [Abb. 2.1](#) die Dicke der Grenzflächenregion an, in der das Dichteprofil noch nicht den jeweiligen Volumen-Wert erreicht hat.

und bezeichnen damit ein Dichteprofil, welches an der Stelle  $z = c_o$  bzw.  $z = f(\mathbf{R})$  einen konstanten Wert  $\bar{\rho}$  annimmt, das heißt die definierende Eigenschaft lautet

$$\rho_{c_o}(z = c_o) = \bar{\rho} \quad (2.27)$$

$$\rho_f(\mathbf{R}, z = f(\mathbf{R})) = \bar{\rho}. \quad (2.28)$$

Dabei ist (2.27) ein Spezialfall von (2.28). Da hier mit der später verwandten Dichtefunktionaltheorie (s. [Abschnitt 2.3](#)) ausschließlich Gleichgewichtsdichten betrachtet werden, bezeichnen aber  $\rho_{c_o}(z)$  und  $\rho_f(\mathbf{r})$  die *Gleichgewichtsdichten zu den Nebenbedingungen* (2.27) beziehungsweise (2.28), das heißt zu vorgegebenem  $c_o$  beziehungsweise  $f(\mathbf{R})$  und  $\bar{\rho}$  (vgl. (2.42) und die Erläuterungen zu (2.56) auf Seite 30). Die Größen  $c_o$  und  $f(\mathbf{R})$  nennen wir Isodichteflächen der Dichteprofile  $\rho_{c_o}(z)$  und  $\rho_f(\mathbf{r})$ . Üblicherweise verwendet man

$$\bar{\rho} := \frac{1}{2}(\rho^+ + \rho^-) \quad (2.29)$$

als Mittelwert der Phasengleichgewichtsdichten. Insbesondere stimmt dadurch (2.27) für antisymmetrische Profile mit der ursprünglichen Gibbs-Definition überein (vgl. [Abb. 2.1](#)).

In der klassischen Kapillarwellentheorie tragen zwei Terme zur Änderung der freien Energie  $\Delta F$  bei, wenn man die Grenzflächenposition eines Systems mit der Gesamtfläche  $A$  ändert. Der erste beschreibt die Arbeit gegen das homogene Schwerfeld  $Gmz$ , die zu einer Veränderung der Grenzflächenposition aufgewandt werden muß, der zweite berechnet die Arbeit gegen die konstante Oberflächenspannung  $\gamma_o$ . Durch eine Entwicklung der Dichte  $\rho(\mathbf{R}, z) \equiv \rho(z - f(\mathbf{R}))$  bis zur zweiten Ordnung in  $f$  erhält man mit  $\Delta\rho = \rho^{liq} - \rho^{gas}$

$$\Delta F^{cw}[f(\mathbf{R})] = \frac{1}{2} \int_A d^2R [\Delta\rho mG f^2(\mathbf{R}) + \gamma_o \nabla^2 f(\mathbf{R})]. \quad (2.30)$$

Daraus ergibt sich mit der Fouriertransformierten der Fläche,  $\hat{f}(\mathbf{q})$  (vgl. (8.4)), für die Fourierkomponenten der Höhen-Höhen-Korrelationen die Form

$$\langle \hat{f}(\mathbf{q}) \hat{f}(-\mathbf{q}) \rangle = \frac{1}{\beta\gamma_o A} \frac{1}{l_{cw}^{-2} + q^2} \quad (2.31)$$

$$l_{cw} = \sqrt{\gamma_o / \Delta\rho mG}, \quad (2.32)$$

wobei  $l_{cw}$  die sogenannte Kapillarlänge bezeichnet [\[80,81\]](#). Auf diese kommen wir im [Kapitel 6](#) noch einmal zurück.

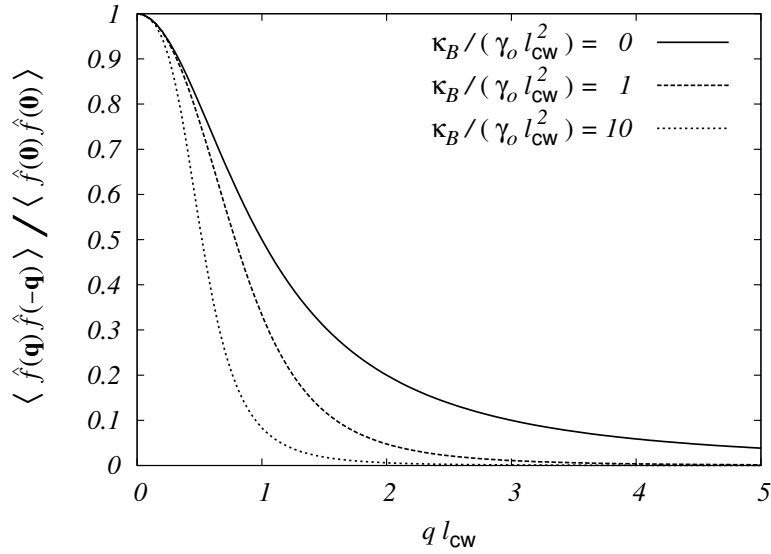


Abb. 2.3: Darstellung der normierten Korrelationsfunktion gemäß (2.31) aus der klassischen Kapillarwellentheorie (2.30) ( $\kappa_B = 0$ ) im Vergleich zur entsprechenden Funktion, die sich aus (2.35) für  $\gamma(q)$  und  $\kappa_B > 0$  ergibt.

Im Jahr 1973 stellte Helfrich einen Hamiltonian zur Berechnung der verschiedenen Konfigurationen von fluiden Membranen auf [115]. Darin tauchen die lokale mittlere und die lokale Gaußsche Krümmung,  $H$  und  $K$ , der Membranfläche als Kenngrößen der Konfiguration auf, die als Spur und Determinante des zugehörigen Krümmungstensors invariant unter Umparametrisierung sind:

$$F^{\text{Helfrich}} = \int_A d^2s [2\kappa_B (H(\mathbf{s}) - k)^2 + \kappa_G K(\mathbf{s})]. \quad (2.33)$$

Die Konstanten  $\kappa_{B,G}$  bezeichnet man als Biegesteifigkeit bzw. Gaußschen Biegemodul und  $k$  als die spontane Krümmung. Diese hängen von den mikroskopischen Wechselwirkungen und der Struktur der Konstituenten ab. Wegen des Gauß-Bonnet-Theorems, das  $K$  mit einer topologischen Invariante, der Euler-Charakteristik  $\chi_E$ , durch  $\int K d^2R = 2\pi\chi_E$  verbindet, kontrolliert im Helfrich-Hamiltonian  $\kappa_G$  die topologischen Möglichkeiten, die eine deformierte Membran annehmen kann. Dadurch sind mit (2.33) viele geometrisch verschiedene Zustände beschreibbar. Die Konstante  $\kappa_B$  erhält darin die Kontrolle zur Unterdrückung thermischer Fluktuationen, die spontane Krümmung  $k$  beschreibt eine „bevorzugte“ mittlere Krümmung.

Verbindet man phänomenologisch<sup>3</sup> den Ausdruck (2.33) mit der Gleichung (2.30) um nun Grenzflächen von Flüssigkeiten beschreiben zu können, dann erhält man in einer Monge-Parametrisierung wegen  $\chi_E = 0$  und  $k = 0$  nach einer Entwicklung bis in zweite Ordnung von  $f(\mathbf{R})$  mit  $H(\mathbf{R}) \approx \frac{1}{2}\Delta f(\mathbf{R})$

$$F^{\text{Helfrich}}[f(\mathbf{R})] = \frac{1}{2} \int d^2R \kappa_B (\Delta f(\mathbf{R}))^2 + \gamma_o (\nabla f(\mathbf{R}))^2. \quad (2.34)$$

Darin ist  $\gamma_o$  wie in (2.30) die Oberflächenspannung. Die Höhenkorrelationen haben dann unter Berücksichtigung der Gravitation die gleiche Gestalt wie (2.31), allerdings mit dem zusätzlichen Faktor  $(1 + q^2 \kappa_B / \gamma_o)$  im  $q^2$ -Term. Dadurch kann man eine  $q$ -abhängige Oberflächenspannung

$$\gamma^{\text{Helfrich}}(q) = \gamma_o + \kappa_B q^2 \quad (2.35)$$

definieren. Diese ist für  $\kappa_B > 0$  streng monoton wachsend, anderfalls monoton fallend. Anschaulich werden also Wellen mit kleineren Wellenlängen energetisch bestraft bzw. begünstigt. In der Literatur flüssiger Grenzflächen findet man eine andauernde Diskussion um das Vorzeichen von  $\kappa_B$ . Bei fluiden Membranen hingegen ist  $\kappa_B > 0$ .

Als letzte Theorie sei noch die „sharp kink approximation“ erwähnt, die mit der zentralen Näherung, daß das Dichteprofile an der Grenzfläche einen Sprung macht, arbeitet:

$$\rho(\mathbf{r}) = -\Delta\rho \Theta(z - f(\mathbf{R})) + \rho^{liq}.$$

Im Vergleich zur klassischen Theorie kann man das Dichteprofil  $\rho(\mathbf{r})$  nicht nach  $f$  entwickeln. Die Ergebnisse dieses Ansatzes, die im Rahmen einer allgemeineren Betrachtung hergeleitet wurden [82], sollen hier nicht noch einmal wiederholt werden. Statt dessen wird in Kapitel 3 gezeigt, daß dieser Zugang ungeeignet ist um die Korrelationen der Grenzflächen bei binären Mischungen darzustellen. Trotzdem hat diese Näherung ihre Berechtigung z. B. in der Behandlung dünner Flüssigkeitsfilme in Verbindung mit Navier-Stokes-Gleichungen [102,103,104,105,109].

## 2.3 Problemstellung bei Mischungen

Die theoretische Beschreibung von Kapillarwellen hat bisher nur an einer Grenzfläche stattgefunden. Bei Flüssigkeitsmischungen hat man aber zu beachten, daß jede

---

<sup>3</sup>Für amphiphile Membranen ist die Oberflächenspannung sehr klein oder verschwindet sogar.

Komponente durch ein kontinuierliches Dichteprofil  $\rho_i(\mathbf{r})$ ,  $i \in \{1, 2\}$  beschrieben werden kann und somit die Möglichkeit existiert, daß zwei „Grenzflächen“ analog zu (2.28) definiert werden können. Damit stellt sich die Frage nach der Wechselwirkung dieser Isodichteflächen untereinander. Die ersten Experimente an binären Flüssigkeiten wurden bereits durchgeführt [86,87,88,30,89,116,90,117,118,92,93], wenngleich nicht immer ausschließlich unter dem Gesichtspunkt der Kapillarwellen.

Das von uns betrachtete Dichtefunktional für zweikomponentige Flüssigkeiten hat die Form

$$\begin{aligned} \Omega[\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}')] &= \mathcal{F}^{\text{hs}}[\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}')] + \sum_{i=1}^2 \int_V d^3r (\mu_i + V_i(\mathbf{r})) \rho_i(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 \int_V d^3r \int_V d^3r' w_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Nach den im [Abschnitt 2.1](#) gemachten Bemerkungen zur Dichtefunktionaltheorie, die sich ohne Einschränkung für Mischungen verallgemeinern, stellt  $\mathcal{F}^{\text{hs}}$  die intrinsische Freie Helmholtz Energie des Referenzsystems aus harten Kugeln dar,  $\mu_i$  ist das chemische und  $V_i(\mathbf{r})$  das externe Potential der Komponente mit Index  $i$  und die attraktive Wechselwirkung zwischen den Komponenten wird mittels eines Paarpotentials  $w_{ij}$  beschrieben. Wir benutzen die LDA analog zu (2.20) und schreiben

$$\mathcal{F}^{\text{ref}}[\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})] = \int_V d^3r h(\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})), \quad (2.37)$$

wobei  $h(\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})) = h^{\text{id}}(\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})) + h^{\text{ex}}(\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}))$  die freie Energiedichte für ein aus harten Kugeln bestehendes System darstellt. Diese enthält einen vom idealen Gas herrührenden Anteil (vgl. (2.11))

$$h^{\text{id}}(\rho_1, \rho_2) = \beta^{-1} \sum_{i=1}^2 \rho_i (\ln(\lambda_{\text{th},i}^3 \rho_i) - 1) \quad (2.38)$$

und einen Exzessbeitrag  $h^{\text{ex}}$ . Die im Rosenfeld-Funktional [6] verwandte Form von  $h^{\text{ex}}$ , die auf der Percus-Yevick Zustandsgleichung [2,9] beruht, lautet<sup>4</sup>

$$h^{\text{PY}}(\rho_1, \rho_2) = -n_o \ln [1 - n_3] + \frac{n_1 n_2}{1 - n_3} + \frac{n_2^3}{24\pi(1 - n_3)^2}, \quad (2.39)$$

---

<sup>4</sup>Das Argument  $\mathbf{r}$  in den vorkommenden Dichten ist hier unterdrückt.

und eine Erweiterung, die sich auf die Carnahan-Starling Zustandsgleichung bezieht [4,9], hat die Gestalt

$$h^{\text{CS}}(\rho_1, \rho_2) = -n_o \ln [1 - n_3] + \frac{n_1 n_2}{1 - n_3} + n_2^3 \cdot \frac{n_3 + (1 - n_3)^2 \ln [1 - n_3]}{36\pi n_3^2 (1 - n_3)^2}, \quad (2.40)$$

wobei

$$\begin{aligned} n_o &= \sum_k \rho_k & n_1 &= \sum_k r_o^{(k)} \rho_k \\ n_2 &= 4\pi \sum_k (r_o^{(k)})^2 \rho_k & n_3 &= \frac{4\pi}{3} \sum_k (r_o^{(k)})^3 \rho_k \end{aligned} \quad (2.41)$$

gewichtete Dichten sind, deren vektorielle Anteile in diesem Problem verschwinden.  $r_o^{(i)}$  bezeichnet den Teilchenradius der Sorte  $i \in \{1, 2\}$ . Die konkrete Form von  $h$  ist für die weitere Herleitung zunächst ohne Belang.

Die Minimierungsbedingung des Funktionals (2.36) lautet für  $k = 1, 2$  (vgl. **Abschnitt 8.2**)

$$\frac{\delta\Omega[\rho_1, \rho_2]}{\delta\rho_k(\mathbf{r})} = \partial_{\rho_k} h(\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})) + \mu_k + V_k(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^2 \int_V d^3r' w_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_i(\mathbf{r}') \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.42)$$

und sei von den Dichten  $\rho_{c_1}(z)$  und  $\rho_{c_2}(z)$  erfüllt, die analog zu (2.27) definiert sind, das heißt  $\rho_{c_i}(z)$  besitzt eine planare Isodichtefläche an der Stelle  $z = c_i$ ,  $i \in \{1, 2\}$ . Mit den Größen

$$w_{ij}^{(1)}(|\mathbf{R}|, z) := \int_{\delta c_{ij}}^z d\tilde{z} w_{ij}(|\mathbf{R}|, |\tilde{z}|) \quad (2.43)$$

$$w_{ij}^{(2)}(|\mathbf{R}|, z) := \int_{\delta c_{ij}}^z d\tilde{z} w_{ij}^{(1)}(|\mathbf{R}|, \tilde{z}) \quad (2.44)$$

definieren wir eine spezielle Stammfunktion der Wechselwirkungspotentiale  $w_{ij}$  beziehungsweise der Funktionen  $w_{ij}^{(1)}$  hinsichtlich der  $z$ -Koordinate. Dabei ist  $\delta c_{ij} = c_i - c_j$ . Diese Wahl der Integrationskonstanten wird sich in den weiteren Rechnungen als günstig erweisen. Obwohl wir in der Herleitung die Wechselwirkungspotentiale nicht spezifizieren müssen, sei als Beispiel die folgende Form der  $w_{ij}$  genannt

$$w_{ij}(|\mathbf{r}|) \equiv w_{ij}(|\mathbf{R}|, z) := - \frac{w_o^{(ij)} (r_o^{(ij)})^{2m}}{\left( (r_o^{(ij)})^2 + |\mathbf{R}|^2 + z^2 \right)^m}. \quad (2.45)$$

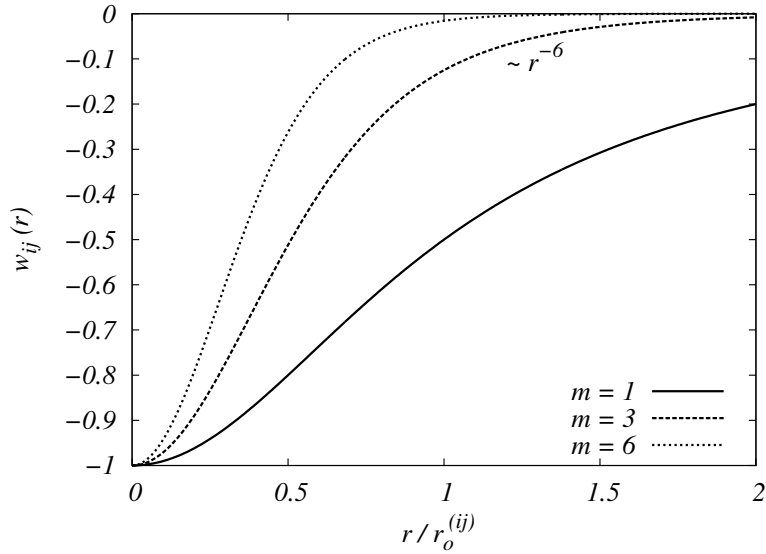


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Potentials (2.45) für  $m = 1, 3, 6$  mit gleichbleibender Tiefe  $w_o^{(ij)} = 1$ . Für  $m = 3$  und große Argumente  $r$  ist  $w_{ij}(r) \sim r^{-6}$ , wie bei Dispersionskräften üblich.

Darin ist  $r_o^{(i)}$  der Teilchenradius der Sorte  $i \in \{1, 2\}$  und  $w_o^{(ij)}$  die Tiefe des Potentials. Für  $r \rightarrow \infty$  ist  $w_{ij}(r) \sim r^{-2m}$  und  $m = 3$  entspricht van der Waals-artigen Potentialen (vgl. Abb. 2.4). Die Funktionen  $w_{ij}^{(k)}$  erhalten dadurch die allgemeine Gestalt (8.1). Wegen der Symmetrie  $w_{ij}(\cdot, z) = w_{ji}(\cdot, z) = w_{ji}(\cdot, -z)$  gilt

$$w_{ji}^{(1)}(|\mathbf{R}|, z) = -w_{ij}^{(1)}(|\mathbf{R}|, -z) \quad (2.46)$$

$$w_{ji}^{(2)}(|\mathbf{R}|, z) = w_{ij}^{(2)}(|\mathbf{R}|, -z). \quad (2.47)$$

Als wesentliche Hilfe für die Herleitung des Grenzflächen-Hamiltonian  $\mathcal{H}$  werden diese Symmetrieeigenschaften benutzt und alle vorkommenden Formeln sind damit auch für andere rotationssymmetrische Potentiale gültig. In den Abbildungen 2.5 und 2.6 sind die bezüglich der lateralen Koordinaten fouriertransformierten Funktionen  $\hat{w}_{ij}^{(k)}(0, z)$  für  $m = 3$  dargestellt. Sie unterscheiden sich nicht wesentlich von  $w_{ij}^{(k)}(0, z)$  (vgl. (8.1) und (8.2)), tauchen aber in späteren Ausdrücken regelmäßig auf.

Mittels partieller Integration (vgl. Abschnitt 8.2) erhält man aus (2.42) eine in wei-

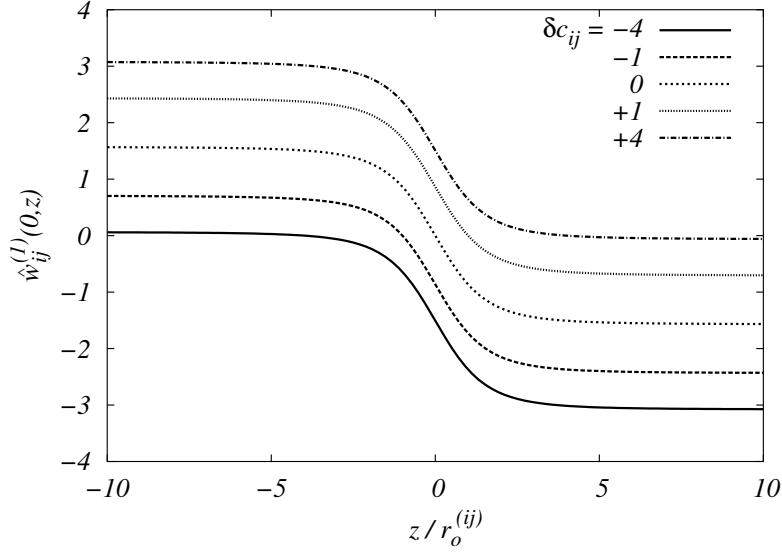


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Stammfunktion (2.43) von (2.45) nach Ausintegration der lateralen Koordinaten, also  $\hat{w}_{ij}^{(1)}(0, z)$ , für  $m = 3$  und verschiedene  $\delta c_{ij}$  (in Einheiten  $r_o^{(ij)}$ ) mit  $w_o^{(ij)}(r_o^{(ij)})^3/8 = 1$ ; erkennbar ist die Antisymmetrieeigenschaft  $w_{ji}^{(1)}(|\mathbf{R}|, z) = -w_{ij}^{(1)}(|\mathbf{R}|, -z)$  (s. (2.46)).

teren Rechnungen nützlichere Form der Minimierungsbedingung

$$\frac{\delta\Omega[\rho_1, \rho_2]}{\delta\rho_k(\mathbf{r})} = \partial_{\rho_k} h(\rho_2(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})) + V_k(\mathbf{r}) + K_k \quad (2.48)$$

$$- \sum_{j=1}^n \int_A d^2R' \int dz' w_{jk}^{(1)}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}, z' - z) \partial_z \rho_j(\mathbf{r}'),$$

wobei die Konstanten

$$K_k := \mu_k + 4\pi \sum_{j=1}^2 \left( \bar{\rho}_j \hat{w}_{jk}^{(1)}(0, \infty) - \rho_j^- \hat{w}_{jk}^{(1)}(0, 0) \right) \quad (2.49)$$

zusammen mit den Funktionen  $\hat{w}_{jk}^{(1)}(|\mathbf{q}|, z)$ , welche die bezüglich der lateralen Koordinaten fouriertransformierten Funktionen  $w_{jk}^{(1)}(|\mathbf{R}|, z)$  darstellen (s. (2.43)), auftauchen.

Als externes Potential werden wir später nur das Gravitationspotential des homo-



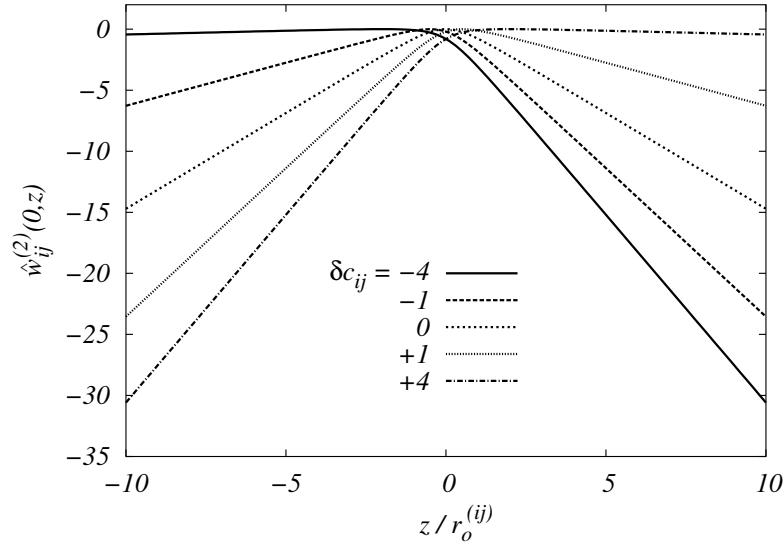


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Stammfunktion (2.44) von (2.43) nach Ausintegration der lateralen Koordinaten, also  $\hat{w}_{ij}^{(2)}(0, z)$ , für  $m = 3$  und verschiedene  $\delta c_{ij}$  (in Einheiten  $r_o^{(ij)}$ ) mit  $w_o^{(ij)}(r_o^{(ij)})^4/8 = 1$ ; erkennbar ist die Symmetrieeigenschaft  $w_{ji}^{(2)}(|\mathbf{R}|, z) = w_{ij}^{(2)}(|\mathbf{R}|, -z)$  (s. (2.47)).

genen Schwerfeldes benutzen,

$$V_k(\mathbf{r}) := G \Delta \rho_k m_k (z - c_k) \quad (2.50)$$

$$V_k^{(1)}(z) := \frac{G}{2} \Delta \rho_k m_k (z - c_k)^2, \quad (2.51)$$

das für die  $k$ -te Komponente an der Stelle  $z = c_k$ , der planaren Grenzflächenposition gemäß (2.27), verschwindet. Eine solche Eichung durch zusätzliche Konstanten ist problemlos durch eine „Verschiebung“ der chemischen Potentiale  $\mu_k$  möglich und wird zur Vereinfachung der folgenden Rechnungen eingeführt.

An dieser Stelle ist es sinnvoll, zunächst das Phasendiagramm, das sich aus (2.36) für konstante Dichten in Abwesenheit des äußeren Potentials ergibt, zu betrachten. Da im Gleichgewicht  $\Omega = -pV$  gilt, lautet die Zustandsgleichung, ausgedrückt in Konzentrationen  $X_i$  und der Gesamtdichte  $\rho$ ,

$$-p = h(X_1\rho, X_2\rho) + \rho \sum_{i=1}^2 \mu_i X_i + \frac{\rho^2}{2} \sum_{i,j=1}^2 \int_V d^3r X_i X_j w_{ij}(|\mathbf{r}|). \quad (2.52)$$

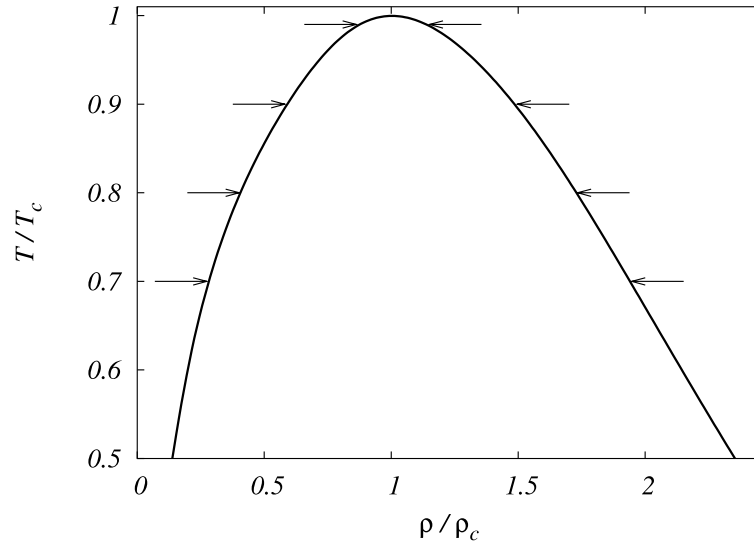


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des Phasendiagramms, das sich für die *Gesamtdichte*  $\rho$  aus dem Funktional (2.36) mit (2.40) und den Potentialen der Form (2.45) ergibt. Beide Größen sind bezüglich ihrer kritischen Werte  $\rho_c$  und  $T_c$  normiert. Dabei wurde  $r_o^{(2)}/r_o^{(1)} = 1.001$ ,  $w_o^{(22)}/w_o^{(11)} = 1.05$ ,  $w_o^{(12)}/w_o^{(11)} = 0.5$  und  $\beta_c p/\rho_c = 3.0746$  gesetzt. Die jeweils gegenüberliegenden Pfeile markieren die Gleichgewichtsdichten auf der Binodalen für vier verschiedene Temperaturen  $T$ . In dieser Arbeit orientieren sich weitere Darstellungen, die Kurvenscharen unter Veränderung der Temperatur zeigen, immer an den hier gekennzeichneten.

Es gilt  $X_1 + X_2 = 1$  und  $\rho_i = X_i \rho$ . Das Phasendiagramm erhält daraus zusammen mit (2.42) die in Abb. 2.7 dargestellte Form, wobei die Carnahan-Starling-Gleichung (2.40) benutzt wurde.

Die isotherme Kompressibilität<sup>5</sup>  $\chi_T$  ergibt sich mit (2.42) zu

$$\chi_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,V} = \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{d^2 h}{d\rho^2} + \sum_{i,j=1}^2 \int_V d^3 r X_i X_j w_{ij}(|\mathbf{r}|) \right)^{-1}. \quad (2.53)$$

<sup>5</sup>Manche Autoren benutzen das Symbol  $\kappa_T$  und bezeichnen mit  $\chi_T$  die isotherme Suszeptibilität, welches die analoge Größe bei magnetischen Systemen ist.

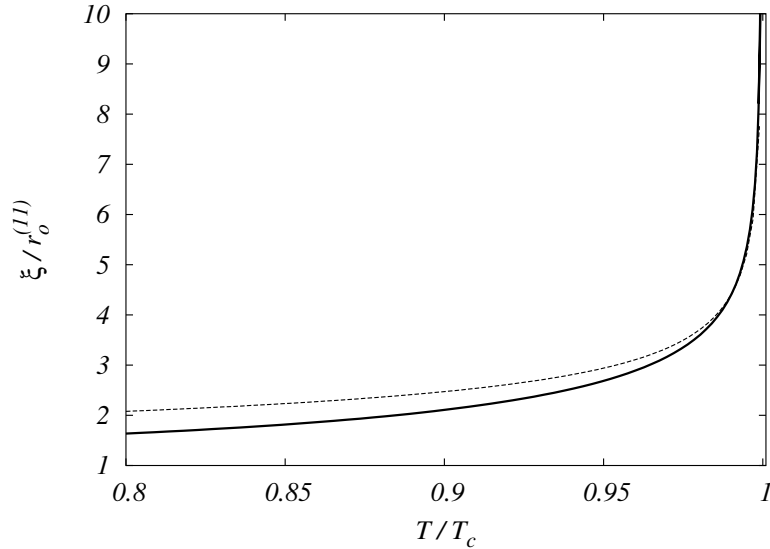


Abb. 2.8: Darstellung der Korrelationslänge  $\xi_1$  (der flüssigen Phase, also mit (2.54) und (2.53) ausgewertet für  $\rho_i^{liq}$ ,  $i \in \{1, 2\}$ ) in Einheiten des Teilchendurchmessers  $r_o^{(11)}$  gegenüber der auf  $T_c$  normierten Temperatur  $T$  aus den Daten des in Abb. 2.7 gezeigten Phasendiagramms. Gut erkennbar ist die Divergenz von  $\xi_1$  bzw.  $\chi_T$  in der Nähe des kritischen Punkts. Die gestrichelte Linie bildet das Skalenverhalten von  $\xi_1 \sim (1 - T/T_c)^{-\nu'}$  mit  $\nu' = 1/2$  in der Nähe von  $T_c$  ab.

Für das ideale Gas erhält man  $\chi_{T,id} = \beta/\rho$ . Aus der Orstein-Zernike Relation für Mischungen lassen sich damit unter Berücksichtigung der Näherung (2.22) die Längen

$$\xi_i^2 := -\frac{1}{2} \rho^2 \chi_T \sum_{j=1}^2 \int_V d^3r r^2 w_{ij}(|\mathbf{r}|) \quad (2.54)$$

definieren (vgl. 8.3, [19]). In Systemen mit nur einer Komponente kann man (2.54) als Näherung der Korrelationslänge  $\xi$  betrachten. Wir werden die  $\xi_i$  genauso bezeichnen, verbinden aber damit weniger den charakteristischen Abfall der Korrelationsfunktionen, sondern eher die Dicke der zugehörigen Grenzfläche (vgl. Abb. 2.2, [81]). Da  $\chi_T$  und somit  $\xi_i$  für Temperaturen  $T \rightarrow T_c$  divergiert (vgl. Abb. 2.8), wächst die Grenzflächendicke mit steigender Temperatur an (vgl. Abb. 2.10). Diese vereinfachte Darstellung wird komplexeren Flüssigkeitsmischungen nicht unbedingt mehr gerecht. Bei einer Mischung von  $n$ -Hexan und Methan beispielsweise verläuft nur noch das Dichteprofil des  $n$ -Hexans monoton und zeigt den in der Abb. 2.10 dar-

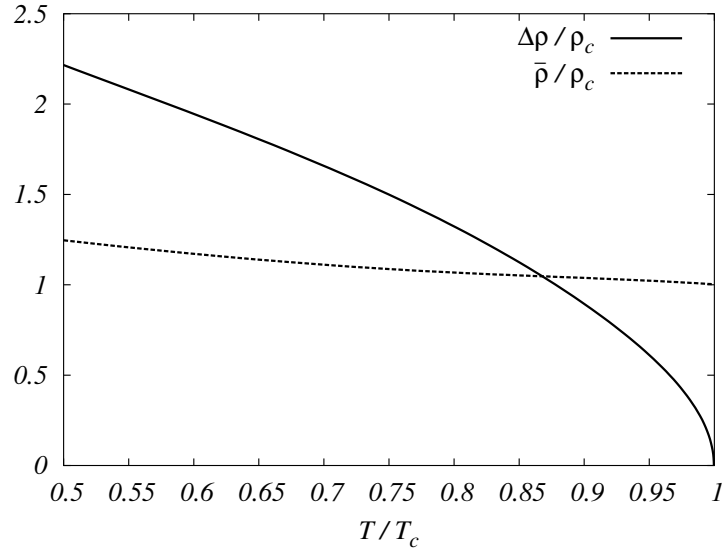


Abb. 2.9: Darstellung der (Gesamt-) Dichtedifferenz  $\Delta\rho(T)$  und des Mittelwerts der Volumen-Dichten  $\bar{\rho}(T)$  aus [Abb. 2.7](#), jeweils normiert mit der kritischen Dichte, gegenüber der Temperatur. Für  $T \rightarrow T_c$  verschwindet  $\Delta\rho(T)$ , hingegen  $\bar{\rho}(T)$  die kritische Dichte erreicht. Zusammen mit dem Temperaturverlauf für  $\xi_i(T)$  ergibt sich die [Abb. 2.10](#) für den Verlauf der einzelnen Komponenten  $\rho_{c_i}(z)$  an der Grenzflächenposition.

gestellten Verlauf. Das Methan hingegen adsorbiert bei Zimmertemperatur an der Oberfläche des  $n$ -Hexans, so daß es dort zu einem Anstieg der Methandichte über die Volumen-Dichte der flüssigen Phase hinaus kommt [\[19\]](#).

Nachdem nun die einzelnen Teile des Funktionals  $\Omega$  und das daraus resultierende Phasendiagramm bekannt sind, läßt sich abschließend mit

$$\mathbf{f}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') := \begin{pmatrix} f_1^c(\mathbf{R}) \\ f_2^c(\mathbf{R}') \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} f_1(\mathbf{R}) - c_1 \\ f_2(\mathbf{R}') - c_2 \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

und  $\mathbf{f}(\mathbf{R}) \equiv \mathbf{f}(\mathbf{R}, \mathbf{R})$  der Hamiltonian

$$\mathcal{H}[\mathbf{f}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')] := \Omega[\rho_{f_1}(\mathbf{r}), \rho_{f_2}(\mathbf{r}')] - \Omega[\rho_{c_1}(z), \rho_{c_2}(z')] \quad (2.56)$$

definieren. Wir vergleichen damit zwei Zustände mittels deren großkanonischen Potentialdifferenz und nennen diese die Freie Energie in Abhängigkeit der Konfiguration der Grenzflächen  $f_1$  und  $f_2$ . Wenngleich wir die Gleichgewichtsbedingung nur

für die planare Konfiguration benötigen, so ist dieser Vergleich nur sinnvoll, wenn auch  $\Omega[\rho_{f_1}(\mathbf{r}), \rho_{f_2}(\mathbf{r}')]$  die Bedeutung eines großkanonischen Potentials hat, wenn also (2.8) auch für  $\rho_{f_1}(\mathbf{r}), \rho_{f_2}(\mathbf{r})$  erfüllt ist (vgl. auch die Erklärungen zu (2.27) und (2.28), die die Nebenbedingungen für  $\rho_{f_1}(\mathbf{r}), \rho_{f_2}(\mathbf{r})$  in (2.8) darstellen). Insofern mag die Bezeichnung „Fluktuation“ für die Flächen  $f_{1,2}$  etwas mißverständlich klingen, weil man üblicherweise damit beliebige Abweichungen, also auch ins benachbarte Nicht-Gleichgewicht, um eine Gleichgewichtsposition meint. Wenn wir diese Terminologie dennoch verwenden, dann gehen wir grundsätzlich davon aus, daß eine Änderung der Flächen immer adiabatisch vollzogen wird, sich also ein entsprechender Gleichgewichtszustand instantan einstellt. Wir betrachten damit die Schar dieser Zustände „um“ die planare Konfiguration und vernachlässigen somit jede Betrachtung auf die Entwicklung in diese Zustände.

In Anlehnung an (2.36) und (2.48) schreiben wir den Hamiltonian (2.56) in der Form

$$\begin{aligned} \mathcal{H}[\mathbf{f}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')] &= \int_A d^2 R \left[ \mathcal{H}_h(\mathbf{f}(\mathbf{R})) + \mathcal{H}_V(\mathbf{f}(\mathbf{R})) + \mathcal{H}_b(\mathbf{f}(\mathbf{R})) \right] \\ &+ \iint_A d^2 R d^2 R' \mathcal{H}_w(\mathbf{f}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')) \end{aligned} \quad (2.57)$$

mit einem Hart-Kugel-Anteil  $\mathcal{H}_h$ , einem Ausdruck, der den Einfluß des externen Potentials darstellt,  $\mathcal{H}_V$ , einem Volumen-Beitrag  $\mathcal{H}_b$  und einem Wechselwirkungsterm  $\mathcal{H}_w$ . Explizit haben diese die folgende Gestalt

$$\mathcal{H}_h(\mathbf{f}(\mathbf{R})) := \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ h(\rho_{f_1}(\mathbf{r}), \rho_{f_2}(\mathbf{r})) - h(\rho_{c_1}(z), \rho_{c_2}(z)) \right] \quad (2.58)$$

$$\mathcal{H}_V(\mathbf{f}(\mathbf{R})) := - \sum_{i=1}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dz V_i^{(1)}(z) [\partial_z \rho_{f_i}(\mathbf{r}) - \partial_z \rho_{c_i}(z)] \quad (2.59)$$

$$\mathcal{H}_b(\mathbf{f}(\mathbf{R})) := - \sum_{i=1}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dz K_i(z - c_i) [\partial_z \rho_{f_i}(\mathbf{r}) - \partial_z \rho_{c_i}(z)] \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_w(\mathbf{f}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')) &:= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' w_{ij}^{(2)}(|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|, z - z') \times \\ &\times \left[ \partial_z \rho_{f_i}(\mathbf{r}) \partial_{z'} \rho_{f_j}(\mathbf{r}') - \partial_z \rho_{c_i}(z) \partial_{z'} \rho_{c_j}(z') \right]. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Die partiellen Ableitungen  $\partial_z \rho$  in  $\mathcal{H}_V$ ,  $\mathcal{H}_b$  und  $\mathcal{H}_w$  treten durch partielle Integration dieser Terme auf. Der Vorteil dieser Umformung liegt in der neuen Struktur der Integrale: durch den – zumindest hier durch  $\rho(z) \sim \tanh(z/\xi)$  angenommenen – exponentiellen Abfall der Funktionen  $\partial_z \rho$  stammen die wesentlichen Beiträge zu den Integralen aus der Grenzflächenregion um  $\partial \rho_k(z = c_k)$ .

Dieser Ausdruck soll nun in lokalen Krümmungen der Flächen  $f_i$  ausgedrückt werden, analog zu [78]. Dazu werden die vorkommenden Integrale auf Normalkoordinaten umgeschrieben. Anschließend wird eine Entwicklung der Dichten nach den lokalen Krümmungen durchgeführt. Zur Berechnung von Erwartungswerten kann man in guter Näherung nur Ausdrücke bis zur zweiten Ordnung in  $f_i$  benutzen und erhält damit zugleich einen Anschluß an herkömmlichen Theorien. Zuvor kommen wir im folgenden **Kapitel 3** noch kurz auf die „sharp kink approximation“ zurück, die wir bereits auf Seite **22** erwähnt hatten. Bevor wir nun die weitere Herleitung ausführen, fassen wir in der **Tabelle 2.1** die wichtigsten ortsunabhängigen Abkürzungen und in **Tabelle 2.2** die wichtigsten Funktionenbezeichnungen, die bis hier neu definiert worden sind und die im folgenden immer wieder verwandt werden, noch einmal zusammen.

$\Delta\rho_i := \rho_i^- - \rho_i^+$	Differenz der Volumen-Dichten der $i$ -ten Komponente, vgl. (2.25) auf Seite 18
$\bar{\rho}_i := \frac{1}{2}(\rho_i^- + \rho_i^+)$	Mittelwert der Volumen-Dichten der $i$ -ten Komponente, vgl. (2.27) auf Seite 20
$\delta c_{ij} := c_i - c_j$	Differenz der <i>planaren</i> Isodichteflächen $c_i$ , vgl. (2.45) auf Seite 24
$\xi_i$	Korrelationslänge der $i$ -ten Komponente, bzw. Dicke der Grenzfläche, vgl. (2.54) auf Seite 29
$r_o^{(ij)} := r_o^{(i)} + r_o^{(j)}$ und $w_o^{(ij)}$	Summe der Teilchenradien $r_o^{(i)}$ und Potentialtiefe $w_o^{(ij)}$ , vgl. (2.45) auf Seite 24
$G$ und $m_i$	Gravitationsbeschleunigung $G$ und Teilchenmasse $m_i$ der $i$ -ten Komponente, vgl. (2.50) auf Seite 27

Tab. 2.1: Zusammenfassung der wichtigsten ortsunabhängigen Hilfsgrößen. Die Referenzen beziehen sich entweder direkt auf die Gleichung, in der die beschriebene Größe definiert wird oder verweist auf den ersten Zusammenhang, in welchem besagte Größe verwandt wird.

$\rho_c(z) = \frac{\Delta\rho}{2} p((z - c)/2\xi) + \bar{\rho}$	<p>Dichteprofil mit einer antisymmetrischen Funktion <math>p(z)</math>, dessen planare Grenzfläche an der Position <math>z = c</math> lokalisiert ist, vgl. <a href="#">Abb. 2.1</a> auf Seite <a href="#">19</a></p>
$\delta f_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') := f_i(\mathbf{R}) - f_j(\mathbf{R}')$	<p>Differenz der <i>ortsabhängigen</i> Isodichteflächen <math>f_i(\mathbf{R})</math>, vgl. <a href="#">(2.28)</a> auf Seite <a href="#">20</a></p>
$\delta\mathbf{R} := \mathbf{R} - \mathbf{R}'$	<p>Abkürzung für die Differenz von lateralen Koordinaten, vgl. <a href="#">(3.6)</a> auf Seite <a href="#">38</a></p>
$f_i^c(\mathbf{R}) := f_i(\mathbf{R}) - c_i$	<p>Differenz zwischen der ortsabhängigen und der planaren Isodichtefläche, vgl. <a href="#">(2.55)</a> auf Seite <a href="#">30</a></p>
$w_{ij}^{(k)}(\mathbf{R}, z) \text{ und } \hat{w}_{ij}^{(k)}(\mathbf{q}, z)$	<p><math>k</math>-te Stammfunktion des Potentials <math>w_{ij}(\mathbf{R}, z)</math> bzgl. <math>z</math> und deren Fourier-Transformierte <math>\hat{w}_{ij}^{(k)}(\mathbf{q}, z)</math>, vgl. <a href="#">(2.43)</a> auf Seite <a href="#">24</a></p>

Tab. 2.2: Zusammenfassung der wichtigsten Funktionenbezeichnungen. Die Referenzen beziehen sich entweder direkt auf die Gleichung, in der die beschriebene Größe definiert wird oder verweist auf den ersten Zusammenhang, in welchem besagte Größe verwandt wird.



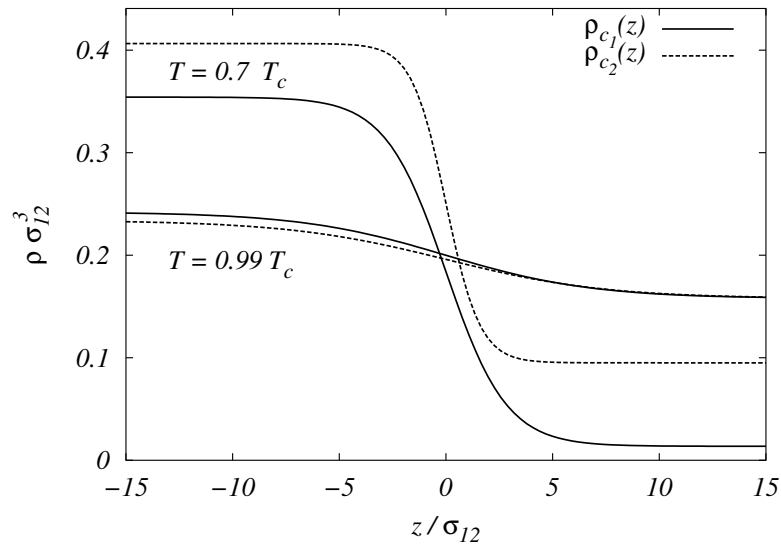


Abb. 2.10: Darstellung der Dichteverläufe  $\rho_c(z) = \frac{1}{2} \Delta\rho \tanh(z/\xi) + \bar{\rho}$  für beide Komponenten mit  $c_1 = c_2 = 0$  bei zwei verschiedenen Temperaturen [21,79,14,29,10,40,75,26,76,56,42,32,100,119,37,89,38,8,120,47,39]: in der Nähe von  $T = 0.7 T_c$  und nah des kritischen Punkts  $T = 0.99 T_c$ . Die zugehörigen Parameter stammen aus dem Phasendiagramm Abb. 2.7. Skaliert wurde mit der Summe der Teilchenradien  $\sigma_{12} = r_o^{(1)} + r_o^{(2)}$ . Deutlich erkennbar ist die gestiegene Unschärfe der Grenzregion um  $z = 0$  bei höheren Temperaturen, die durch die Temperaturabhängigkeit von  $\xi(T)$  verursacht wird in Übereinstimmung mit quantitativ genaueren Berechnungen (vgl. z. B. Profile in [121]). Zu betonen ist aber, daß sich diese vereinfachte, symmetrische Form nicht aus dem Dichtefunktional  $\Omega$  ergibt. Dieses produziert Profile, die eine weitaus kompliziertere Struktur aufweisen, so daß beispielsweise die Adsorption einer Komponente an der anderen erkennbar wird (vgl. z. B. auch [122]).



# Kapitel 3

## Sharp kink approximation

In diesem Kapitel wollen wir den Hamiltonian (2.57) mittels diskontinuierlicher Dichtefunktionen umformen. Gemäß (2.27) bzw. (2.28) definieren wir nun die Profile

$$\rho_{f_j}(\mathbf{r}) := -\Delta\rho_j \Theta(z - f_j(\mathbf{R})) + \rho_j^- \quad (3.1)$$

$$\partial_z \rho_{f_j}(\mathbf{r}) = -\Delta\rho_j \delta(z - f_j(\mathbf{R})). \quad (3.2)$$

Dieser Ansatz ist sicherlich nur eine approximative Beschreibung von Dichteprofilen, weil diese stetig verlaufen. Da aber die Beschreibung durch kontinuierliche Dichten weitaus aufwendiger ist, wollen wir mit dieser Näherung uns einen ersten Eindruck von der Struktur des Hamiltonian verschaffen.

Wertet man die Gleichgewichtsbedingung (2.48) an der Stelle  $z = c_k$  aus, dann ergibt sich in dieser Näherung

$$\frac{\delta\Omega[\rho_1, \rho_2]}{\delta\rho_k(\mathbf{r})} \stackrel{\text{sk}}{=} \partial_{\rho_k} h(\rho_{c_1}(z = c_k), \rho_{c_2}(z = c_k)) + K_k, \quad (3.3)$$

wobei die Integrationskonstante in (2.43) sich nun als günstige Wahl herausstellt. Dadurch läßt sich der  $\mathcal{H}_b$ -Term als

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_b(\mathbf{f}(\mathbf{R})) &\stackrel{\text{sk}}{=} \sum_{i=1}^2 \Delta\rho_i f_i^c(\mathbf{R}) K_i \\ &= - \sum_{i=1}^2 \Delta\rho_i f_i^c(\mathbf{R}) \partial_{\rho_i} h(\rho_{c_1}(z = c_i), \rho_{c_2}(z = c_i)) \end{aligned} \quad (3.4)$$

schreiben. Der  $\mathcal{H}_h$ -Term erhält nach partieller Integration (s. (8.26)) die Form

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_h(\mathbf{f}(\mathbf{R})) &= \sum_{i=1}^2 \Delta\rho_i \left[ f_i(\mathbf{R}) \partial_{\rho_i} h(\rho_{f_1}(\mathbf{R}, f_i(\mathbf{R})), \rho_{f_2}(\mathbf{R}, f_i(\mathbf{R}))) \right. \\ &\quad \left. - c_i \partial_{\rho_i} h(\rho_{c_1}(z = c_i), \rho_{c_2}(z = c_i)) \right]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Entwickelt man im  $\mathcal{H}_w$ -Beitrag

$$\begin{aligned} &w_{ij}^{(2)}(|\delta\mathbf{R}|, \delta f_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')) - w_{ij}^{(2)}(|\delta\mathbf{R}|, \delta c_{ij}) \\ &\approx \frac{1}{2} w_{ij}(|\delta\mathbf{R}|, \delta c_{ij}) [f_i^c(\mathbf{R}) - f_j^c(\mathbf{R}')]^2, \end{aligned} \quad (3.6)$$

dann erhält man zusammen mit der beschriebenen Umformung von (3.4) und nach entsprechender Auswertung von  $\mathcal{H}_V$  als *sharp kink*-Hamiltonian

$$\begin{aligned} &\mathcal{H}^{\text{sk}}[\mathbf{f}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')] \\ &\approx \int_A d^2R \sum_{j=1}^2 \Delta\rho_j \left[ \frac{G}{2} m_j [f_j^c(\mathbf{R})]^2 \right. \\ &\quad \left. + f_j(\mathbf{R}) \left( \partial_{\rho_j} h(\rho_{f_1}(\mathbf{R}, f_j(\mathbf{R})), \rho_{f_2}(\mathbf{R}, f_j(\mathbf{R}))) - \partial_{\rho_j} h(\rho_{c_1}(c_j), \rho_{c_2}(c_j)) \right) \right] \\ &\quad - \iint_A d^2R d^2R' \sum_{i,j=1}^2 \frac{\Delta\rho_i \Delta\rho_j}{4} w_{ij}(|\delta\mathbf{R}|, \delta c_{ij}) [f_i^c(\mathbf{R}) - f_j^c(\mathbf{R}')]^2. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Die Ausdrücke  $\partial_{\rho_j} h(\dots)$  sind in der Form, wie sie in (3.7) erscheinen, prinzipiell nicht bestimmbar, weil dazu eine der vorkommenden Dichten an der Isodichtefläche der *anderen* Dichte berechnet werden muß.

So benötigt man z. B. für die weitere Berechnung von  $\rho_{f_2}(\mathbf{R}, f_1(\mathbf{R}))$  die Information, ob  $f_1(\mathbf{R}) > f_2(\mathbf{R})$  oder  $f_1(\mathbf{R}) < f_2(\mathbf{R})$  ist: Im ersten Fall gilt  $\rho_{f_2}(\mathbf{R}, f_1(\mathbf{R})) = \rho_2^+$ , im zweiten  $\rho_{f_2}(\mathbf{R}, f_1(\mathbf{R})) = \rho_2^-$ . In diesem vereinfachten Bild stellt sich also die Frage, ob die betrachtete Dichte in der gasförmigen oder in der flüssigen Phase auszuwerten ist, was offenbar von der Differenz der betreffenden Isodichteflächen abhängt. Verschwindet diese Differenz an jedem Ort, dann sind die Isodichteflächen identisch und jede Dichte nimmt darauf den vordefinierten Wert  $\bar{\rho}$  an.

Anders ausgedrückt: falls die Isodichteflächen  $f_j$  bzw.  $c_j$  identisch sind,  $c_o \equiv c_j$  und  $f_o \equiv f_j$  für  $j \in \{1, 2\}$ , dann verschwinden die  $h(\rho_1, \rho_2)$ -Terme, weil nach Voraussetzung

$$\partial_{\rho_j} h(\rho_{f_1}(\mathbf{R}, f_o(\mathbf{R})), \rho_{f_2}(\mathbf{R}, f_o(\mathbf{R}))) = \partial_{\rho_j} h(\bar{\rho}_{c_1}, \bar{\rho}_{c_2}) \quad (3.8)$$

$$= \partial_{\rho_j} h(\rho_{c_1}(c_o), \rho_{c_2}(c_o)) \quad (3.9)$$

erfüllt ist. Selbst bei diesen „zweiwertigen“ Dichten, die wir in dieser Näherung benutzen, entsteht das eigentliche Problem der weiteren Berechnung durch die Lokalität des Energiedichtebeitrags  $\mathcal{H}_h$ , nämlich daß beide Dichten an der gleichen Stelle bestimmt werden müssen. Auch bei kontinuierlichen Dichteprofilen wird dieser Term eine besondere Rolle spielen, auf die wir in [Abschnitt 4.3](#) genauer eingehen.

Wir betrachten noch einmal (3.7) und nehmen folgenden Näherung an der Stelle  $(\bar{\rho}_1, \bar{\rho}_2)$  hinzu:

$$\begin{aligned} & \partial_{\rho_j} h(\rho_{f_1}(z = f_j(\mathbf{R})), \rho_{f_2}(z = f_j(\mathbf{R}))) - \partial_{\rho_j} h(\bar{\rho}_1, \bar{\rho}_2) \\ & \approx \sum_{k=1}^2 \partial_{\rho_k} \partial_{\rho_j} h(\bar{\rho}_1, \bar{\rho}_2) \cdot [\rho_{f_k}(z = f_j(\mathbf{R})) - \bar{\rho}_k], \end{aligned} \quad (3.10)$$

und ebenso für  $\partial_{\rho_j} h(\rho_{c_1}(c_j), \rho_{c_2}(c_j))$  unter der Bedingung schwacher Aufspaltung, also  $|f_k - f_j| \ll 1$  bzw.  $|c_k - c_j| \ll 1$ . Wegen

$$\rho_{f_k}(z = f_j(\mathbf{R})) - \bar{\rho}_k = -\Delta\rho_k \left[ \Theta(f_j(\mathbf{R}) - f_k(\mathbf{R})) - \frac{1}{2} \right] \quad (3.11)$$

(analog für  $\rho_{c_k}(z = c_j)$ ) kann man dann zusammenfassend schreiben

$$\begin{aligned} & \mathcal{H}^{\text{sk}}[\mathbf{f}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')] \\ & \approx \int_A d^2R \sum_{j=1}^2 \Delta\rho_j \left[ \frac{G}{2} m_j [f_j^c(\mathbf{R})]^2 \right. \\ & \quad \left. + \sum_{i=1}^2 \frac{\Delta\rho_i}{4} \partial_{\rho_j \rho_i}^2 h(\bar{\rho}_1, \bar{\rho}_2) |\delta f_{ij}(\mathbf{R})| [1 - \text{sgn}(\delta c_{ij}) \text{sgn}(\delta f_{ij}(\mathbf{R}))] \right] \\ & \quad - \iint_A d^2R d^2R' \sum_{i,j=1}^2 \frac{\Delta\rho_{ij}}{4} w_{ij}(|\delta\mathbf{R}|, \delta c_{ij}) [f_i^c(\mathbf{R}) - f_j^c(\mathbf{R}')]^2. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Festzustellen ist hier das Auftreten des Terms  $|f_1 - f_2|$ , der eine weitere Analyse im Fourierraum dahingehend verhindert, daß die entstehenden Terme nicht mehr nach Produkten  $\hat{f}_i \hat{f}_j$  sortiert werden können. Das bedeutet, daß sich die Kopplungen der einen Fläche mit der anderen nicht von den übrigen separieren lassen. Die Theorie für eine Grenzfläche ist offenbar durch das Verschwinden dieser Komponente, wie oben schon diskutiert, enthalten.

Unter der deutlichen Einschränkung  $f_1 = f_2 \equiv f_o$  und  $c_1 = c_2 \equiv c_o$ , so daß in

$f_o$  nur quadratische Terme übrig bleiben, kann man die Formel (3.7) bezüglich der Fouriertransformierten  $\hat{f}_o(\mathbf{q})$  ausdrücken. Es ergibt sich

$$\mathcal{H}^{\text{sk}}[\hat{f}(\mathbf{q})] = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} d^2q |\hat{f}_o(\mathbf{q})|^2 \left[ \mathcal{G}^{\text{sk}} + q^2 \gamma^{\text{sk}}(q) \right] \quad (3.13)$$

$$\mathcal{G}^{\text{sk}} := \frac{G}{2} \sum_{j=1}^2 \Delta\rho_j m_j \quad (3.14)$$

$$\gamma^{\text{sk}}(q) := \frac{1}{2q^2} \sum_{i,j=1}^2 \Delta\rho_i \Delta\rho_j (\hat{w}_{ij}(|\mathbf{q}|, 0) - \hat{w}_{ij}(0, 0)) \quad (3.15)$$

Damit kann in dieser Näherung auch eine  $q$ -abhängige Oberflächenspannung  $\gamma^{\text{sk}}(q)$  identifiziert werden, wenn die Funktion  $\gamma^{\text{sk}}(q)$  für alle  $q \geq 0$  endlich bleibt. Um das zu prüfen berechnen wir  $\gamma^{\text{sk}}(q)$  für die Potentiale vom Typ (2.45) allgemein (vgl. (8.10)-(8.16)) und erhalten für den Spezialfall eines van der Waals-Potentials ( $m = 3$ )

$$\begin{aligned} \gamma^{\text{sk}}(q) &= \frac{-1}{16q^2} \sum_{i,j=1}^2 \Delta\rho_i \Delta\rho_j w_o^{(ij)} (r_o^{(ij)})^4 \times \\ &\quad \times \left[ q^2 K_{-2}(q r_o^{(ij)}) - \frac{2}{(r_o^{(ij)})^2} \right] \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\gamma^{\text{sk}}(0) = \frac{1}{32} \sum_{i,j=1}^2 \Delta\rho_i \Delta\rho_j w_o^{(ij)} (r_o^{(ij)})^4, \quad (3.17)$$

wobei  $K_\nu(z)$  die modifizierte Besselfunktion oder auch McDonald-Funktion bezeichnet. Mit der Euler-Konstanten  $C_\varepsilon = 0.57721566\dots$  gilt für  $q \ll 1$  die Entwicklung

$$\gamma^{\text{sk}}(q \rightarrow 0) \rightarrow \gamma^{\text{sk}}(0) + \frac{q^2}{128} \sum_{i,j=1}^2 \Delta\rho_i \Delta\rho_j w_o^{(ij)} (r_o^{(ij)})^6 \tau_{ij}^{\text{sk}}(q) \quad (3.18)$$

$$\tau_{ij}^{\text{sk}}(q) := \ln\left(\frac{r_o^{(ij)} q}{2}\right) + C_\varepsilon - \frac{3}{4} \quad (3.19)$$

und

$$\begin{aligned} \gamma^{\text{sk}}(q \rightarrow \infty) &\rightarrow \frac{-1}{16} \sum_{i,j=1}^2 \Delta\rho_i \Delta\rho_j w_o^{(ij)} (r_o^{(ij)})^4 \times \\ &\quad \times \left[ \left( \frac{\pi}{2q r_o^{(ij)}} \right)^{1/2} e^{-q r_o^{(ij)}} - \frac{2}{q^2 (r_o^{(ij)})^2} \right] \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$q^2 \gamma^{\text{sk}}(q) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} \frac{1}{8} \sum_{i,j=1}^2 \Delta\rho_i \Delta\rho_j w_o^{(ij)} (r_o^{(ij)})^2 \quad (3.21)$$

deren Struktur, also insbesondere die logarithmische Abhängigkeit durch  $\tau_{ij}^{\text{sk}}(q)$ , durch die Fouriertransformierte des Wechselwirkungspotentials, hier  $K_\nu(q)$ , bestimmt wird. Der qualitative Verlauf ist in [Abb. 3.1](#) im Vergleich zu Simulationsdaten einer einkomponentigen Flüssigkeit [\[123\]](#) dargestellt. Danach ergibt sich aus der Gleichung [\(3.20\)](#), daß Fluktuationen bzw. verbogene Grenzflächenkonfigurationen mit einem hohen Anteil an kleineren Wellenlängen weniger energetisch unterdrückt werden als solche mit einem hohen Anteil an großen Wellenlängen. Das bedeutet, daß solche Grenzflächen sich beliebig stark verkrümmen sollten. Somit steht dieses Ergebnis im Widerspruch zum Helfrich-Modell [\(2.35\)](#), in welchem die Oberflächenenergie mit zunehmendem  $q$  monoton ansteigt, falls  $\kappa_B$  wie bei Membranen positiv ist.

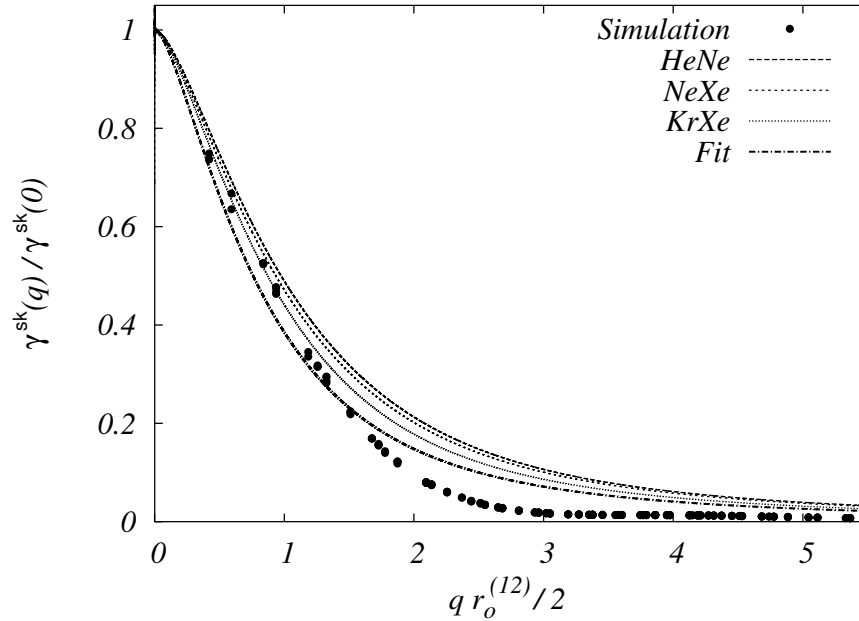


Abb. 3.1: Darstellung der normierten Oberflächenspannung  $\gamma^{\text{sk}}(q)/\gamma^{\text{sk}}(0)$  nach (3.15) für verschiedene Mischungen (zu den Wechselwirkungsparametern  $w_o^{(ij)}$  und  $r_o^{(i)}$  vgl. Refn. [121,122,124]). Die Punkte stammen aus Simulationen der Molekulardynamik der gas-flüssig Phasengrenze einer *einkomponentigen* Lennard-Jones Flüssigkeit [123]. Die daran gefittete Funktion entstand unter Benutzung der Formel (3.15) für den Fall einer Komponente. Trotz dieser qualitativen Übereinstimmung kann (3.15) nicht als bestätigt angesehen werden (vgl. [94,95,83]), eher wird hierdurch deutlich, daß die Simulation solcher Grenzflächenfluktationen wegen der sehr unterschiedlichen Längenskalen, gegeben durch die Kapillarlänge  $l_{\text{cw}}$  (s. (2.32)) und die Reichweite der Wechselwirkungen (s. Abb. 2.4), nicht trivial ist. Als besondere Schwierigkeit erweist sich dabei die korrekte Definition beziehungsweise Berechnung der Grenzflächenposition.



# Kapitel 4

## Krümmungsentwicklung

Der Einfluß von Krümmungen auf Naturvorgänge läßt sich anhand vieler Beispiele dokumentieren: Die Raumkrümmung in der Nähe von großen Massen führt zu einer Änderung der Lichtbewegung, Windgeschwindigkeiten unterliegen erheblich der Krümmung einer Isobarenfront, die Krümmungen unterschiedlicher Fahr- und Flugzeuge verändern deren Strömungswiderstand, und für Seifenblasen hat schon Laplace den Zusammenhang zwischen der mittleren Krümmung  $H$  und der Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen innerem und äußerem Druck durch die Formel  $\Delta p = 2\gamma_o H$  mit Hilfe der Oberflächenspannung  $\gamma_o$  beschrieben<sup>1</sup>.

Es ist klar, daß in allen Beispielen zu dem Begriff „Krümmung“ eine Fläche assoziiert wird, deren Parametrisierung in der Problembehandlung allerdings gar nicht spezifiziert werden muß. Daher ist es durchaus sinnvoll, nach einer Charakterisierung von Veränderungen durch diese Fläche mittels deren mittlerer Krümmung  $H$  und deren Gaußscher Krümmung  $K$  zu suchen<sup>2</sup>. Einen solchen Zugang wählte im Jahr 1949 Tolman [60], als er versuchte, die Oberflächenspannung  $\gamma$  einer gekrümmten Fläche durch die Entwicklung  $\gamma = \gamma_o (1 - 2H \delta^{\text{Tolman}} + \mathcal{O}(H^2))$  mit Hilfe der sogenannten Tolman-Länge  $\delta^{\text{Tolman}}$  zu beschreiben. Wenngleich sich aus diesem Ansatz eine Formel für  $\delta^{\text{Tolman}}$  herleiten läßt, so ist deren quantitativer Wert doch umstritten, nicht einmal das Vorzeichen scheint geklärt zu sein [114,61,67,62,76,68,125,63,126,69,64,65,127,19,71,66]. Tolmans Entwicklung allerdings verknüpft mit der Krümmung  $H$  die mikroskopische Größe  $\delta^{\text{Tolman}}$ , wohingegen alle zuvor genannten Beispiele  $H$  in Verbindung mit einer makroskopischen Beschreibung bringen. Insofern ist das durch Tolman betrachtete Problem mit dem dieser Arbeit verwandt. Die Grenz-

---

<sup>1</sup>Eine Verallgemeinerung ist  $\Delta p = 2\gamma_o H - 2\kappa_B(2H^2 - K) - 2\kappa_G HK$  mit den Bezeichnungen wie in (2.33), vgl. auch [18]

<sup>2</sup>Zu beachten ist, daß ein Flächenstück nicht vollständig durch  $H$  und  $K$  charakterisiert wird.

flächen binärer Mischungen sind aber nicht fest vorgegeben, sondern unterliegen den Dichteverläufen der Komponenten. Dieser Umstand wird durch (2.28) zu einer Definition der betrachteten Flächen genutzt, wodurch automatisch eine Verknüpfung zwischen den Krümmungen der Fläche und der mikroskopischen Größe  $\rho(\mathbf{r})$ , der Dichte, hergestellt wird. Da diese Dichteverläufe durch die Wechselwirkungen der Komponenten untereinander bestimmt werden, erhält man mittels dieser Verbindung eine Beschreibung der Grenzflächen in Abhängigkeit der mikroskopischen Wechselwirkungen. Andererseits wirkt sich die Form der Grenzflächen bzw. deren Krümmungen auf die Dichten aus. Die grundsätzliche Idee der in diesem Kapitel dargestellten Krümmungsentwicklung besteht also in einer Entwicklung der Dichten  $\rho(\mathbf{r})$  – allgemeiner eines Ordnungsparameters – nach Krümmungen ihrer Isodichteflächen. Insbesondere werden damit die unterschiedlichen Längenskalen im System, nämlich die Krümmungsradien der Berandung und die Dicke der Grenzfläche, berücksichtigt. Analog zur Tolman-Länge werden dadurch Entwicklungsfunktionen eingeführt, deren Eigenschaften im Abschnitt 4.4 dargestellt werden.

Um den Hamiltonian (2.57) in lokalen Krümmungen der Isodichteflächen  $f_i$  ausdrücken zu können, wird zunächst eine Transformation der einzelnen Beiträge in ein passendes Normalkoordinatensystem durchgeführt [77]. Dazu sollen im nächsten Abschnitt einige allgemeine Vorbereitungen getroffen werden, da die Terme  $\mathcal{H}_V$ ,  $\mathcal{H}_b$  und  $\mathcal{H}_w$  grundsätzlich ähnlich behandelt werden können. Auf die Besonderheit, welche der Term  $\mathcal{H}_h$  darstellt und auf die schon im Kapitel 3 hingewiesen wurde, wird im Abschnitt 4.3 eingegangen. Wir führen daher zunächst Normalkoordinaten und die zugehörigen Begriffe ein, bevor wir zu den Eigenschaften der allgemeinen Integraltransformation für  $\mathcal{H}_I$  mit  $I \in \{V, b, w\}$  kommen.

## 4.1 Normalkoordinaten

Jeder Punkt  $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$  läßt sich bezüglich einer eingebetteten Fläche  $\mathbf{s} : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^3$ ,  $\mathbf{s}(R_1, R_2) = (s_x(R_1, R_2), s_y(R_1, R_2), s_z(R_1, R_2))$ , die stetig differenzierbar ist, darstellen, weil zu jedem Raumpunkt  $\mathbf{r}$  der Abstand  $u := \min|\mathbf{s} - \mathbf{r}|$  zur Fläche  $\mathbf{s}$  existiert. Man erhält mit dem Normalenvektor  $\mathbf{n} := \partial_{R_1}\mathbf{s} \times \partial_{R_2}\mathbf{s} / |\partial_{R_1}\mathbf{s} \times \partial_{R_2}\mathbf{s}|$  von  $\mathbf{s}$  die Vorschrift  $\mathcal{T} : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$

$$\mathcal{T}(R_1, R_2, u) := \mathbf{s}(R_1, R_2) + u \mathbf{n}(R_1, R_2), \quad (4.1)$$

wobei die Auflösung der Gleichung  $\mathbf{r} = \mathcal{T}(R_1(\mathbf{r}), R_2(\mathbf{r}), u(\mathbf{r}))$  nach  $R_1, R_2, u$  bei gegebenem  $\mathbf{r}$  im allgemeinen nicht geschlossen möglich ist.

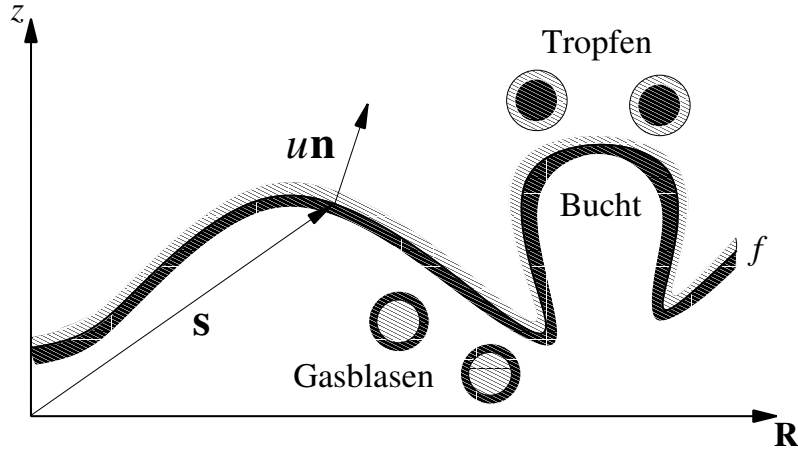


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Transformation (4.1). Gaseinschlüsse, Tropfen und Überhänge sollen dabei wegen der Nichteindeutigkeit der Umkehrfunktion  $\mathcal{T}^{-1}$  ausgeschlossen werden. Das bedeutet, daß spätere Krümmungskorrekturen der Dichte  $\rho$ , fernab ihrer Volumen-Werte  $\rho^\pm$ , immer eindeutig auf einen Punkt in der Oberfläche  $\mathbf{s}$  zurückgeführt werden können.

Im Fall der betrachteten Phasengrenzflächen setzt man nun voraus, daß diese keine Einschlüsse der einen Phase in der jeweils anderen modelliert, also zusammenhängend ist, und auch keine Buchten besitzt, derart daß auch in hinreichender Entfernung zur Fläche die Umkehrfunktion  $\mathcal{T}^{-1}$  eindeutig existiert, s. [Abb. 4.1](#). Dies motiviert die Beschreibung der Grenzfläche mittels einer Monge-Parametrisierung:

$$s_x(R_1, R_2) := R_1 \quad ; \quad s_y(R_1, R_2) := R_2 \quad ; \quad s_z(R_1, R_2) := f(s_x, s_y) \quad (4.2)$$

Der Normalenvektor hat dann mit  $\partial_\alpha f(s_x, s_y) := \frac{\partial f}{\partial s_\alpha}(s_x, s_y)$ ,  $\alpha \in \{x, y\}$  die Form

$$\mathbf{n}(s_x, s_y) = \frac{1}{\sqrt{g(s_x, s_y)}} \begin{pmatrix} -\partial_x f(s_x, s_y) \\ -\partial_y f(s_x, s_y) \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

$$g(s_x, s_y) := 1 + (\partial_x f(s_x, s_y))^2 + (\partial_y f(s_x, s_y))^2. \quad (4.4)$$

Die Jakobi-Determinante dieser Transformation ist

$$|\bar{J}_{\mathcal{T}}(s_x, s_y, u)| := \sqrt{g(s_x, s_y)} J_{\mathcal{T}}(s_x, s_y, u) \quad (4.5)$$

$$J_{\mathcal{T}}(s_x, s_y, u) := 1 - 2H(s_x, s_y)u + K(s_x, s_y)u^2, \quad (4.6)$$

wobei  $H(s_x, s_y)$  die lokale mittlere Krümmung und  $K(s_x, s_y)$  die lokale Gaußsche Krümmung darstellen. Die Nullstellen  $u_{1,2}$  von  $J_{\mathcal{T}}(s_x, s_y, u_{1,2}) = 0$  definieren den

Bereich für  $u$ , in welchem  $\mathcal{T}$  eindeutig umkehrbar ist. Man findet mit den sogenannten Hauptkrümmungen

$$\kappa_{1,2}(s_x, s_y) = H(s_x, s_y) \pm \sqrt{(H(s_x, s_y))^2 - K(s_x, s_y)} \quad (4.7)$$

als Lösung

$$u_{1,2}(s_x, s_y) = \frac{1}{\kappa_{1,2}(s_x, s_y)}. \quad (4.8)$$

Sei

$$\frac{1}{R_{min}} = \mathcal{K} := \sup_{(s_x, s_y) \in \mathbb{R}^2} \left| \max_{i=1,2} \kappa_i(s_x, s_y) \right|, \quad (4.9)$$

so daß  $\mathcal{K}^{-1}$  der minimale Krümmungsradius  $R_{min}$  ist; betrachtet man nun nur Punkte  $\mathbf{r}$ , deren Abstand  $u(\mathbf{r})$  zur Fläche  $\mathbf{s}$  die Bedingung

$$\mathcal{K} |u(\mathbf{r})| < 1 \quad (4.10)$$

erfüllen, dann besitzt die Gleichung  $\mathbf{r} = \mathcal{T}(s_x(\mathbf{r}), s_y(\mathbf{r}), u(\mathbf{r}))$  immer eine eindeutige Lösung in  $s_x(\mathbf{r}), s_y(\mathbf{r}), u(\mathbf{r})$ .

Im weiteren sollen alle Punkte  $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$  (4.10) erfüllen, wobei zusätzlich für alle vorkommenden Dichten  $\rho$  gelten soll:

$$\forall \varepsilon > 0 \exists \delta > 0 : |1 - \mathcal{K} |u(\mathbf{r})|| < \delta \Rightarrow |\rho(\mathbf{r}) - \rho^\pm| < \varepsilon. \quad (4.11)$$

Damit ist sicher gestellt, daß in hinreichender Nähe der vorgegebenen Volumen- oder Randwerte  $\rho^\pm$  von  $\rho$  die Transformation  $\mathcal{T}$  noch eindeutig ist.

## 4.2 Krümmungsentwicklung

Für  $(s_x, s_y)$  schreiben wir nun kürzer  $\mathbf{S}$ . Um zu verdeutlichen, daß sich die Transformation (4.1) auf die Fläche  $f(\mathbf{S})$  bezieht, schreiben wir  $\mathcal{T}_f(\mathbf{S}, u)$ . Nach den Bezeichnungen und Einschränkungen des Abschnitts 4.1 können wir nun die Dichte  $\rho_f$  mit einer Isodichtefläche  $f$  wie folgt umschreiben

$$\rho_f(\mathbf{r}) = \rho(\mathcal{T}_f(\mathbf{S}(\mathbf{r}), u(\mathbf{r}))) =: \tilde{\rho}_f(\mathbf{S}, u). \quad (4.12)$$

Insbesondere gilt  $\tilde{\rho}_f(\mathbf{S}, u = 0) = \bar{\rho}$ . Mit den Abkürzungen  $g \equiv g(\mathbf{S}, u)$ ,  $|J_{\mathcal{T}}| \equiv |J_{\mathcal{T}}(\mathbf{S}, u)|$ ,  $\tilde{\rho}_f \equiv \tilde{\rho}_f(\mathbf{S}, u)$  und  $f \equiv f(\mathbf{S})$  ergibt sich (vgl. (8.29))

$$\partial_z \rho_f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{g}} \left[ \partial_u \tilde{\rho}_f - \frac{1}{\sqrt{g} |J_{\mathcal{T}}|} \mathcal{R}(\mathbf{S}, u) \right] \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(\mathbf{S}, u) := & \partial_x \tilde{\rho}_f \left[ -\partial_x f + \frac{u}{\sqrt{g}} \left( \partial_{yy}^2 f \partial_x f - \partial_y f \partial_{xy}^2 f \right) \right] \\ & + \partial_y \tilde{\rho}_f \left[ -\partial_y f + \frac{u}{\sqrt{g}} \left( \partial_{xx}^2 f \partial_y f - \partial_x f \partial_{xy}^2 f \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Schließlich erhalten wir unter Verwendung von  $d^2 S := ds_x ds_y$  für eine Funktion  $\mathcal{F}(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} \int_A d^2 R \int_{-\infty}^{\infty} dz \mathcal{F}(\mathbf{r}) \partial_z \rho_f(\mathbf{r}) &= \int_{A'} d^2 S \int_{-\kappa}^{\kappa} du \mathcal{F}(\mathcal{T}_f(\mathbf{S}, u)) \times \\ &\times \left[ |J_{\mathcal{T}_f}| \partial_u \tilde{\rho}_f - \frac{1}{\sqrt{g}} \mathcal{R}(\mathbf{S}, u) \right]. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Die Funktion  $\mathcal{F}(\mathbf{r})$  dient in dieser Formel als Stellvertreter für die entsprechenden Ausdrücke in  $\mathcal{H}_V$ ,  $\mathcal{H}_b$  und  $\mathcal{H}_w$ , nämlich  $V_i^{(1)}(z)$ ,  $z - c_i$  und schließlich  $w_{ij}^{(2)}(\delta \mathbf{R}, \delta z)$ . Auf den  $\mathcal{H}_h$ -Term hingegen läßt sich (4.15) nicht anwenden, weil prinzipiell unklar ist, bezüglich welcher Isodichtefläche transformiert werden soll, denn beide Dichten werden am gleichen Ort ausgewertet. Diese Lokalität, die nicht nur eine Folge der LDA (s. Seite 17) ist, sondern auch in anderen Dichtefunktionalen zu finden ist, erfordert demnach eine besondere Behandlung, wenn man Normalkoordinaten bzw. die nun folgende Krümmungsentwicklung verwenden möchte.

Als Krümmungsentwicklung bezeichnet man die Entwicklung der Dichte  $\tilde{\rho}_f$  nach Potenzen der lokalen Krümmungen  $H \equiv H(\mathbf{S})$  und  $K \equiv K(\mathbf{S})$  der Fläche  $f$

$$\tilde{\rho}_f(\mathbf{S}, u) = \tilde{\rho}_c(u) + \delta \rho_f(\mathbf{S}, u) \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} := & \tilde{\rho}_c(u) + 2H(\mathbf{S}) \rho_H(u) + K(\mathbf{S}) \rho_K(u) \\ & + 4H^2(\mathbf{S}) \rho_{H^2}(u) + (2H(\mathbf{S}) K(\mathbf{S})) \rho_{HK}(u) + \dots, \end{aligned} \quad (4.17)$$

so daß sich formal eine Separation der Variablen  $\mathbf{S}$  und  $u$  ergibt, allerdings unter Zuhilfenahme unendlich vieler unbekannter Funktionen  $\rho_\lambda(u)$ ,  $\lambda \in \{H, K, H^2, HK, \dots\}$ . Dabei gilt wegen

$$\tilde{\rho}_c(u = 0) = \bar{\rho} \quad \text{und} \quad \tilde{\rho}_c(u \rightarrow \pm R_{min}) = \rho^\pm \quad (4.18)$$

auch

$$\tilde{\rho}_\lambda(u=0) = \tilde{\rho}_\lambda(u \rightarrow \pm R_{min}) = 0 \text{ für } \lambda \in \{H, K, H^2, HK, \dots\}. \quad (4.19)$$

Wir werden in [Abschnitt 4.4](#) noch auf die Eigenschaften der  $\rho_\lambda$  eingehen und eine zusätzliche Bedingung für die Gültigkeit von [\(4.17\)](#) angeben. Natürlich kann man hier auch grundsätzlich andere Approximationen für  $\delta\rho_f$  zulassen.

Mit [\(4.17\)](#) und der Forderung

$$\lim_{u \rightarrow \pm\mathcal{K}} u^2 \rho_\lambda(u) \mathcal{F}(\mathcal{T}_f(\mathbf{S}, u)) = 0 \quad (4.20)$$

läßt sich [\(4.15\)](#) schließlich für unsere Zwecke umformulieren (s. [\(8.30\)](#)). Insbesondere ergibt sich nur eine lineare Transformation entlang der  $z$ -Achse, wenn man als Referenzfläche  $f(\mathbf{S}) = c = const.$  nimmt, denn in diesem Falle ist  $\mathcal{T}_c(\mathbf{S}, u) = c + u = z$ .

Wir notieren hier schon eine Approximation, die später oft angewandt wird. Mit der Krümmungsentwicklung wird die laterale Abhängigkeit von  $\tilde{\rho}$  auf die radiale Abhängigkeit der Krümmungen der Grenzfläche zurückgeführt<sup>3</sup>. Dieser Umstand erlaubt es uns  $\mathcal{R}$  mittels

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(\mathbf{S}, u) &\approx -\nabla\delta\tilde{\rho}(\mathbf{S}, u)\nabla f(\mathbf{S}) \\ &\approx -(\rho_H(u)\nabla(2H)(\mathbf{S}) + \rho_K(u)\nabla K(\mathbf{S}) \dots)\nabla f(\mathbf{S}) \end{aligned} \quad (4.21)$$

zu nähern.

Nach dieser angedeuteten Zerlegung soll die Transformation der Beiträge zu  $\mathcal{H}$  verlaufen. Dabei ergibt sich aber das Problem der Transformation des Terms  $\mathcal{H}_h$ . Die Struktur des Integrals entspricht [\(4.15\)](#), jedoch kommen beide Dichten  $\rho_{f_i}(\mathbf{r})$ ,  $i \in \{1, 2\}$  vor und werden am gleichen Punkt  $\mathbf{r}$  ausgewertet. Dann stellt sich aber die Frage, bezüglich welcher Grenzfläche man den Term umschreiben soll. Dieses Problem ist grundsätzlicher Natur: Auch in anderen Dichtefunktionalen, die nicht die LDA (s. [\(2.20\)](#)) benutzen, bleibt dieses Problem bestehen [[128,129,130](#)]. Die Idee, eine der beiden Dichten  $\rho_1$  zur Entwicklung auszuwählen, löst das Darstellungsproblem nicht, weil man die Dichte  $\rho_2$  in Normalkoordinaten der Fläche  $f_1$  ausdrücken muß, um die Transformation vornehmen zu können. Diese Vorgehensweise bringt aber keine Vorteile, weil alle weiteren Näherungen der so entstehenden Terme unkontrollierbar sind. Im nächsten Abschnitt wird dazu ein anderer Ansatz vorgestellt.

---

<sup>3</sup>Deshalb können im allgemeinen durchaus Ausdrücke der Form  $\nabla H$ ,  $\nabla K$  usw. auftreten. Diese werden hier systematisch vernachlässigt.

### 4.3 Konstruktion der mittleren Grenzfläche

Der Energiedichteterm  $\mathcal{H}_h$  läßt sich aufgrund seiner Lokalität nicht in Normalkoordinaten einer Dichte formulieren. Anders ausgedrückt würde eine solche Transformation eine Diagonalisierung von  $\mathcal{H}_h$  bedeuten, weil Mischterme nicht präsent sind. Letztlich ist das die Frage nach den relevanten Fluktuationen und Energierme auf kleinen Abständen.

Die Idee zur Lösung dieses Problems besteht zunächst in der Konstruktion einer *mittleren* Grenzfläche  $f^\dagger$ , an der beide Dichten teilhaben, so daß diese ebenfalls als Isodichtekontur einer mittleren Dichte  $\rho^\dagger$  definiert werden kann. Die Krümmungsentwicklung (4.17) bezieht sich dann auf  $\rho^\dagger$  und  $f^\dagger$ . Der Vorteil dieses Vorgehens besteht nun in der Möglichkeit eine Näherung für  $f^\dagger$  aus der genannten Konstruktion zu erhalten, die  $f^\dagger$  wieder in  $f_{1,2}$  ausdrückt, so daß letztlich alle entstandenen Terme wieder auf die ursprünglichen Größen zurücktransformiert werden können.

Wir benutzen die Schreibweise  $f_i^c(\mathbf{S})$  aus (2.55), wobei der Index  $c$  in diesem Abschnitt fortgelassen wird. Wenn wir also  $|f_i(\mathbf{S}^{(i)})| \ll 1$  schreiben, dann ist damit  $f_i^c$  gemeint, weil alle Auslenkungen bezüglich der konstanten Referenzfläche betrachtet werden.

#### 4.3.1 Ohne Krümmungen

In diesem Abschnitt wird von der Krümmungsentwicklung (4.17) nur der Term niedrigster Ordnung  $\tilde{\rho}_{c_i}(u)$  für  $i = 1, 2$  benutzt. Daher soll die mittlere Fläche zunächst mit  $f^*$  statt  $f^\dagger$  bezeichnet werden. Als Ansatz verwendet man nun, daß an jedem Punkt dieser auszuzeichnenden Fläche  $f^*$  jedes Dichteprofil  $\rho_i$  entlang der Normalenrichtung der Isodichtefläche  $f_i$  die gleiche *prozentuale Änderung relativ zur Dichtedifferenz*  $\Delta\rho_i$  erfahren hat. Dadurch wird keine der Komponenten ausgezeichnet. Das bedeutet, daß die Abstände  $u_i^*$  zu einem Punkt auf der „virtuellen“ Fläche  $f^*$  in den Einheiten der jeweiligen Korrelationslänge  $\xi_i$  dem Betrag nach gleich sein sollen.

Sei  $\mathbf{s}_i := (\mathbf{S}^{(i)}, f_i(\mathbf{S}^{(i)}))$ ,  $\mathbf{n}_i$  der Normalenvektor von  $\mathbf{s}_i$  und  $\mathbf{r}^*$  der zu konstruierende Flächenpunkt. Dann lautet die Forderung (vgl. Abb. 4.2):

$$\frac{u_1^*}{\xi_1} + \frac{u_2^*}{\xi_2} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\mathbf{r}^* - \mathbf{s}_1}{\xi_1} \cdot \mathbf{n}_1 + \frac{\mathbf{r}^* - \mathbf{s}_2}{\xi_2} \cdot \mathbf{n}_2 \stackrel{!}{=} 0. \quad (4.22)$$

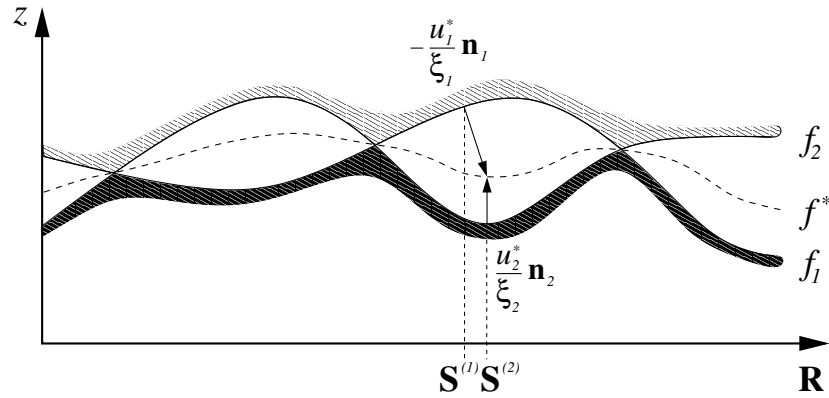


Abb. 4.2: Zur Konstruktion der mittleren Fläche  $f^*$ : Die Abstände der Flächen  $f_1$  und  $f_2$  müssen gemäß (4.22) in Einheiten der jeweiligen Grenzflächenbreite  $\xi_1$  bzw.  $\xi_2$  gleich sein. Die zugehörigen lateralen Koordinaten  $\mathbf{S}^{(i)}$ ,  $i = 1, 2$  können dabei recht nah zusammenliegen, vgl. (4.41), hier dargestellt ist der Fall  $\mathbf{R}^* = \mathbf{S}^{(2)}$ .

Zu beachten ist, daß  $\mathbf{s}_{1,2}$  und  $\mathbf{n}_{1,2}$  jeweils implizit von  $\mathbf{r}^*$  abhängen. Diese Definitionsgleichung für  $\mathbf{r}^*$  hat die Form eines harmonischen Mittels<sup>4</sup>, allerdings mit vektorielltem Charakter.

Bevor wir zur Berechnung von  $\mathbf{r}^*$  kommen, sollte klar sein, daß eine Dichte  $\rho^*(\mathbf{r})$  existiert, für die  $\rho^*(\mathbf{r}^*)$  selbst Mittelwert der Dichten  $\bar{\rho}_1$  und  $\bar{\rho}_2$  ist. Dabei kann man ausnutzen, daß die *intrinischen* Dichteprofile  $\tilde{\rho}_{c_i}(u_i)$  näherungsweise dargestellt werden können als

$$\tilde{\rho}_{c_i}(u_i) = -\frac{\Delta\rho_i}{2} p(u_i/\xi_i) + \bar{\rho}_i, \quad (4.23)$$

mit einer punktsymmetrischen Funktion  $p(-z) = -p(z)$  [21,79,14,29,10,40,75,26,76,56,42,32,100,119,37,89,38,8,120,47,39]. Dann ergibt sich mit einem unbekanten Faktor  $\Delta\rho^*$  aus der Definition

$$\rho^*(\mathbf{r}) := \frac{\Delta\rho^*}{2} \left( \frac{\rho_1(\mathbf{r})}{\Delta\rho_1} + \frac{\rho_2(\mathbf{r})}{\Delta\rho_2} \right) \quad (4.24)$$

$$\approx \frac{\Delta\rho^*}{2} \left( \frac{\tilde{\rho}_1(u_1)}{\Delta\rho_1} + \frac{\tilde{\rho}_2(u_2)}{\Delta\rho_2} \right), \quad (4.25)$$

<sup>4</sup>Das harmonische Mittel  $M_h$  der stochastischen Variablen  $x_i$ ,  $i = 1, \dots, n$  mit absoluten Häufigkeiten  $n_i$  ist definiert als  $M_h(x_1, \dots, x_n) := \frac{\sum_{i=1}^n n_i}{\sum_{i=1}^n n_i/x_i}$ . Als Eigenschaft ergibt sich für  $n = 2$ :  $\frac{M_h(x_1, x_2) - x_1}{x_1} n_1 + \frac{M_h(x_1, x_2) - x_2}{x_2} n_2 = 0$ . Das harmonische Mittel ist das geeignete Mittel für Größen, die bezüglich einer Einheit definiert sind. In diesem Fall also einmal die Korrelationslängen  $\xi_i$  und später die Dichtesprünge  $\Delta\rho_i$ .



wobei die Näherung zunächst nur die Dichteanteile der planaren Grenzflächen berücksichtigt, mittels (4.22)

$$\rho^*(\mathbf{r}^*) = \frac{\Delta\rho^*}{2} \left( \frac{\bar{\rho}_1}{\Delta\rho_1} + \frac{\bar{\rho}_2}{\Delta\rho_2} \right) =: \bar{\rho}^*. \quad (4.26)$$

Die Größe  $\Delta\rho^*$  ist für die weiteren Überlegungen irrelevant. Zwei Möglichkeiten sollen aber zur Unterstützung der Vorstellung angeboten werden: Die erste setzt  $\Delta\rho^* = \frac{2\Delta\rho_2\Delta\rho_1}{\Delta\rho_2 + \Delta\rho_1}$  als harmonisches Mittel der Dichtesprünge  $\Delta\rho_{1,2}$ . Das führt analog zu (4.22) auf die anschauliche Bedeutung, daß die Dichten  $\rho_i$  von  $\rho^*(\mathbf{r})$  den gleichen relativen „Abstand“ einnehmen:

$$\frac{\rho^*(\mathbf{r}) - \rho_1(\mathbf{r})}{\Delta\rho_1} + \frac{\rho^*(\mathbf{r}) - \rho_2(\mathbf{r})}{\Delta\rho_2} = 0.$$

Diese Definition hat allerdings den Nachteil, daß durch sie beispielsweise im Fall  $\Delta\rho_1 \rightarrow 0$  keine mittlere Dichte  $\rho^*$  definiert werden kann.

Die andere Möglichkeit, die dieses Problem nicht aufwirft, ist gegeben durch  $\Delta\rho^* = \Delta\rho_1 + \Delta\rho_2$ . Hier ergibt sich aus  $\rho_1 = 0$  die Beziehung  $\rho^* = \rho_2$ . Beide Definitionen können zu einer Verallgemeinerung herangezogen werden, und man kann die zweite Definition bevorzugen, weil sie dem Spezialfall  $\rho_1 = 0$  gerecht wird. Auswirkungen auf die folgenden Ergebnisse ergeben sich dadurch aber nicht.

Damit haben wir eine mittlere Dichte  $\rho^*(\mathbf{r})$  definieren können, die sich einerseits als Mittel der  $\rho_i$  schreiben läßt und die andererseits eine Isodichtefläche an den Stellen  $\mathbf{r}^*$  besitzt. Dazu haben wir die Antisymmetrie des planaren Dichteprofiles benutzt.

Eine andere plausible Wahl der mittleren Dichte  $\rho^*(\mathbf{r}) = a_1\rho_1(\mathbf{r}) + a_2\rho_2(\mathbf{r})$  könnte aber auch durch die Forderung  $\nabla\rho^*(\mathbf{r}^*)\mathbf{n}^* \stackrel{!}{=} \text{Maximum}$  definiert werden. Dabei orientiert man sich an der Beobachtung, daß die Ableitung der Profile der Form (4.23) in Richtung der Normalen auf der Grenzfläche ein Maximum besitzt. Diese Eigenschaft versucht man mit der oben angegebenen Formel auf  $\rho^*(\mathbf{r})$  und  $\mathbf{r}^*$  zu übertragen. Diese Bedingung setzt aber eine genauere Kenntnis von  $\mathbf{r}^*$  oder  $\rho^*(\mathbf{r})$  schon voraus. Für den einfachen Fall, daß es sich nur um planare Profile handelt, gewinnt man die Beziehung  $a_1/a_2 = \Delta\rho_2 \xi_1^2 / \Delta\rho_1 \xi_2^2$  statt  $a_1/a_2 = \Delta\rho_2 / \Delta\rho_1$  wie im obigen Fall. Da wir aber ohnehin diese Näherung für  $\rho^*$  später wieder zurücknehmen, betrachten wir diesen Zugang nicht weiter; insbesondere ergeben sich weitere Schwierigkeiten zu zeigen, daß diese Wahl ein  $\rho^*(\mathbf{r})$  liefert, das auf  $\mathbf{r}^*$  konstant ist.

Zur Darstellung von  $\mathbf{r}^*$  wird ganz allgemein

$$\mathbf{r}^* = a \mathbf{s}_1 + b \mathbf{s}_2 + \alpha \mathbf{n}_1 + \beta \mathbf{n}_2 \quad (4.27)$$

angesetzt ( $a, b, \alpha, \beta \in \mathbb{R}$ ). In (4.22) eingesetzt ergibt sich daraus

$$0 = \mathbf{s}_1 \left[ \frac{a-1}{\xi_1} \mathbf{n}_1 + \frac{a}{\xi_2} \mathbf{n}_2 \right] + \mathbf{s}_2 \left[ \frac{b-1}{\xi_2} \mathbf{n}_2 + \frac{b}{\xi_1} \mathbf{n}_1 \right] + \frac{\zeta_\alpha}{\xi_1 \xi_2} + \frac{\zeta_\beta}{\xi_1 \xi_2}, \quad (4.28)$$

wobei  $\alpha = \zeta_\alpha / (\xi_2 + \xi_1 \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2)$  und  $\beta = \zeta_\beta / (\xi_1 + \xi_2 \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2)$  verwandt wurde.

Im Spezialfall  $\mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_2$  gilt  $\mathbf{r}^* = \mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_2$ , woraus sich  $a + b = 1$  und  $\alpha, \beta \sim |\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2|$  ergibt. Um keine der Flächen auszuzeichnen setzen wir  $a = b = \frac{1}{2}$ . Damit bleiben nur zwei Möglichkeiten zur Wahl von  $\zeta_\alpha$  und  $\zeta_\beta$ , insbesondere sind diese im allgemeinen aber  $\neq 0$ , weil  $\mathbf{r}^*$  nicht notwendig in der von  $\mathbf{s}_1$  und  $\mathbf{s}_2$  aufgespannten Ebene liegen muß. Mit den Bezeichnungen

$$\chi_1 = \frac{1}{2} (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2) \mathbf{n}_1 \quad \text{und} \quad \chi_2 = \frac{1}{2} (\mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_1) \mathbf{n}_2$$

kann man nun  $\zeta_\alpha = \xi_2 \chi_1$  und  $\zeta_\beta = \xi_1 \chi_2$  oder  $\zeta_\alpha = \xi_1 \chi_2$  und  $\zeta_\beta = \xi_2 \chi_1$  wählen.

Zur Entscheidung betrachtet man den Spezialfall  $f_2(\mathbf{S}) = -f_1(\mathbf{S})$ , bei welchem die Stellen  $\mathbf{S}^{(1)} = \mathbf{S}^{(2)} \equiv \mathbf{S}$  (vgl. Abb. 4.2) identisch sind. Die  $z$ -Komponente von  $\mathbf{r}^*$  muß durch die Einschränkung  $\xi_1 = \xi_2$  verschwinden. Die Wahl  $\zeta_\alpha = \xi_1 \chi_2$ ,  $\zeta_\beta = \xi_2 \chi_1$  ergibt dann

$$\mathbf{r}^* = \begin{pmatrix} \mathbf{S} + f_1(\mathbf{S}) \nabla f_1(\mathbf{S}) \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad u_1^* = -\sqrt{g_1(\mathbf{S})} f_1(\mathbf{S}),$$

so daß  $(u_1^*)^2 = f_1^2 (1 + (\nabla f_1)^2) = (\mathbf{R}^* - \mathbf{S})^2 + f_1^2$  den Satz des Pythagoras erfüllt. Mit der Wahl  $\zeta_\alpha = \xi_2 \chi_1$ ,  $\zeta_\beta = \xi_1 \chi_2$  hingegen läßt sich  $|u_1^*| < \sqrt{g_1} |f_1(\mathbf{S})|$  für  $\nabla f, f \neq 0$  abschätzen. Also erhält man

$$\mathbf{r}^* := \frac{1}{2} (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) + \frac{\xi_1 [\mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_1] \mathbf{n}_2}{2 (\xi_2 + \xi_1 \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2)} \mathbf{n}_1 + \frac{\xi_2 [\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2] \mathbf{n}_1}{2 (\xi_1 + \xi_2 \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2)} \mathbf{n}_2. \quad (4.29)$$

Definiert man weiter

$$t_1 := \frac{[\mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_1] \mathbf{n}_2}{(\xi_2 + \xi_1 \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2)}, \quad t_2 := \frac{[\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2] \mathbf{n}_1}{(\xi_1 + \xi_2 \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2)}, \quad (4.30)$$

dann gilt<sup>5</sup>

$$\frac{u_1^*}{\xi_1} = \frac{1}{2} (t_1 - t_2) = -\frac{u_2^*}{\xi_2}. \quad (4.31)$$

---

<sup>5</sup>Bei der „falschen“ Wahl von  $\chi_{1,2}$  ergibt sich  $u_1^*/\xi_1 = \frac{1}{2} (t_1 - t_2) \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2$  und somit im oben diskutierten Spezialfall  $|u_1^*| = |f_1| |g - 2| / \sqrt{g_1} < |f_1| \sqrt{g_1}$  wegen  $1 < g_1$  für  $\nabla f, f \neq 0$ .

Es sei an dieser Stelle noch einmal betont, daß es sich hierbei immer noch um eine implizite Gleichung für  $\mathbf{r}^*$  handelt.

### 4.3.2 Mit Krümmungen

In diesem Abschnitt werden die obigen Betrachtungen für den etwas allgemeineren Fall  $\delta\rho_1, \delta\rho_2 \neq 0$  wiederholt. Dabei kann man verschiedene Ansätze betrachten. Der erste hält an der Vorgabe (4.22) fest, und man ist gezwungen, eine andere mittlere Dichte  $\rho^*$  zu definieren. Diese Möglichkeit stellt sich als ungünstig heraus, weil man in die Definition von  $\rho^*$  die Krümmungsbeiträge ohne weitere Annahmen schlecht einbauen kann und somit u.U. einen Fehler der Ordnung<sup>6</sup>  $\mathcal{O}(f, 1)$  macht. Statt dessen weichen wir die Forderung (4.22) etwas auf und zeigen, daß der dadurch entstehende Fehler von der Ordnung  $\mathcal{O}(f, 3)$  ist. Dazu sei  $u_i^\dagger = u_i^* + \omega$  mit  $u_1^*/\xi_1 = -u_2^*/\xi_2$ , und statt (4.22) gelte nun

$$\frac{u_1^\dagger}{\xi_1} + \frac{u_2^\dagger}{\xi_2} = \left( \frac{1}{\xi_1} + \frac{1}{\xi_2} \right) \omega. \quad (4.32)$$

Analog zu (4.24) verallgemeinert man mit  $\delta\rho_i(u_i) \equiv \delta\tilde{\rho}_{f_i}(\mathbf{S}^{(i)}, u_i)$

$$\begin{aligned} 0 &= \rho^\dagger(\mathbf{r}^\dagger) - \overline{\rho^*} \\ &\stackrel{!}{=} -\Delta\rho^\dagger \left[ p\left(\frac{u_1^\dagger}{\xi_1}\right) + p\left(\frac{u_2^\dagger}{\xi_2}\right) - \frac{\delta\rho_1(u_1^\dagger)}{\Delta\rho_1} - \frac{\delta\rho_2(u_2^\dagger)}{\Delta\rho_2} \right] \end{aligned} \quad (4.33)$$

und entwickelt jeweils um  $u_i^*$ . Das ergibt in niedrigster Ordnung

$$\omega = - \frac{\Delta\rho_2 \delta\rho_1(u_1^*) + \Delta\rho_1 \delta\rho_2(u_2^*)}{\Delta\rho_2 \partial_u \rho_1(u_1^*) + \Delta\rho_1 \partial_u \rho_2(u_2^*)}. \quad (4.34)$$

Benutzt man symbolisch  $(\Delta\rho_1 + \Delta\rho_2)\partial\rho^\dagger(\mathbf{r}^*) = \Delta\rho_2\partial_u\rho_1(u_1^*) + \Delta\rho_1\partial_u\rho_2(u_2^*)$ , dann ist

$$\omega = - \frac{\delta\rho^\dagger(\mathbf{r}^*)}{\partial\rho^\dagger(\mathbf{r}^*)} \quad (4.35)$$

und es gilt  $\mathcal{O}(\omega) \geq \mathcal{O}(f, 1)$ . Wegen  $\partial\rho \sim \xi^{-1}$  setzt die Größe  $\delta\rho/\partial\rho \sim \xi/R_\kappa$  die Breite der Grenzfläche  $\xi$  mit dem Krümmungsradius  $R_\kappa$  in Beziehung. Insbesondere sollte die Krümmungsentwicklung gut funktionieren, falls  $\xi/|R_\kappa| \ll 1$  ist, die Krümmungen also nicht zu sehr die intrinsische Breite beeinflussen.

---

<sup>6</sup>Die Schreibweise  $\mathcal{O}(A, n)$  umfaßt die ebenfalls übliche Konvention  $\mathcal{O}(A^n)$ . Die Benutzung von  $\mathcal{O}(A, n)$  ist hier sinnvoll, weil damit auch Ausdrücke der Form  $(\partial A)^n$  oder  $A^{n-m} \partial A^m$  gemeint sein können.

Ist  $\mathbf{r}^\omega := \mathbf{r}^\dagger - \mathbf{r}^*$ , dann ergibt sich wegen  $\mathbf{r}^\omega \cdot \mathbf{n}_i = \omega$  für  $i \in \{1, 2\}$  die Beziehung  $\mathbf{r}^\omega \perp (\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2)$ , und man hat als allgemeinen Ansatz

$$\mathbf{r}^\omega = \frac{\alpha_\omega}{2}(\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2) + \beta_\omega(\mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}_2) \quad (4.36)$$

$$\alpha_\omega = \frac{2\omega}{1 + \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2}, \quad (4.37)$$

wobei  $\beta_\omega$  erst einmal unbestimmt bleibt. Damit ist

$$\mathbf{r}^\dagger = \mathbf{r}^* + \mathbf{r}^\omega \quad (4.38)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2}(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) + \frac{\vartheta_1}{2} \mathbf{n}_1 + \frac{\vartheta_2}{2} \mathbf{n}_2 + \beta_\omega(\mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}_2) \\ \vartheta_i &:= \xi_i t_i + \alpha_\omega \quad . \end{aligned} \quad (4.39)$$

Die Größenordnung des  $\beta_\omega$ -Terms in den lateralen Koordinaten ist  $\geq \mathcal{O}(f, 2)$ , in der  $z$ -Koordinate sogar  $\geq \mathcal{O}(f, 3)$ . Der Parameter  $\beta_\omega$  selbst ist prinzipiell in dieser Vorgehensweise unbestimmbar, weil er diejenigen Krümmungseinflüsse beschreibt, die *nicht* entlang der Flächennormalen entstehen. Das Konzept der Normalkoordinaten zusammen mit der Krümmungsentwicklung trägt diesen aber keine Rechnung, sondern beachtet nur Projektionen auf  $\mathbf{n}_{1,2}$ . Aus den obigen Abschätzungen läßt sich aber schließen, daß diese zusätzlichen Beiträge vernachlässigbar gegenüber den ersten sind.

### 4.3.3 Entwicklung der mittleren Fläche

Zwei Näherungen sollen nun angewandt werden, um die obige implizite Formel (4.38) für  $\mathbf{r}^\dagger$  in eine Monge-parametrisierte Form zu bringen. Dadurch soll die mittlere Grenzfläche  $f^\dagger(\mathbf{R}^\dagger)$  mittels der Funktionen  $f_i(\mathbf{S}^{(i)})$  ausgedrückt werden, um dann die eigentliche Krümmungsentwicklung nach  $f^\dagger$  auf eine Krümmungsentwicklung nach den  $f_i$  durchführen zu können. Daher genügt hier auch eine Entwicklung bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(f_1^n f_2^m, n + m \leq 3)$ , wobei wir die genaue Herleitung in 8.6 zusammengefaßt haben. Eine „exakte“ Berechnung z. B. von  $H^\dagger$  ist mit der Ableitung der inversen Transformation im Prinzip machbar, ergibt aber eine sehr unhandliche implizite Formel, die für weitere Rechnungen ohnehin mit den unten stehenden Näherungen vereinfacht werden müßte. Wir benutzen wie zuvor für  $f_i^c$  kurz  $f_i$  und die Bedingungen

1.  $|\partial^n f_i(\mathbf{S}^{(i)})| \ll 1$ , was keine neue Einschränkung ist, und eine

2. Taylor-Entwicklung der  $f_i(\mathbf{S}^{(i)})$  um die Stelle  $\mathbf{R}^\dagger$ .

Betrachtet wird mit  $\delta\mathbf{S}_{ij} := \mathbf{S}^{(i)} - \mathbf{S}^{(j)}$  und  $\delta f_{ij} := f_i - f_j$  der Ausdruck  $t_1 - t_2$  in (4.31), wobei  $f_i \equiv f_i(\mathbf{S}^{(i)})$ ,  $g_i \equiv g_i(\mathbf{S}^{(i)})$  usf. gelten soll. Dann ist näherungsweise

$$\frac{u_1^\dagger}{\xi_1} = \frac{1}{2}(t_1 - t_2) = -\frac{(\sqrt{g_1} + \sqrt{g_2}) \delta f_{12}}{\xi_1 + \xi_2} + \mathcal{O}(f, 3). \quad (4.40)$$

Damit erhält man unter Vernachlässigung von  $\mathcal{O}(f, 4)$

$$\delta\mathbf{S}_{12} = -\frac{(\sqrt{g_1} + \sqrt{g_2}) \delta f_{12}}{2(\xi_1 + \xi_2)} \sum_{i=1}^2 \frac{\xi_i \nabla f_i}{\sqrt{g_i}} + \omega \left( \frac{\nabla f_1}{\sqrt{g_1}} - \frac{\nabla f_2}{\sqrt{g_2}} \right). \quad (4.41)$$

Die  $z$ -Komponente von  $\mathbf{r}^\dagger$  ohne die  $\alpha_\omega$ -Beiträge berechnet sich daraus zu

$$\begin{aligned} 2f^*(\mathbf{R}^\dagger) &= 2f^\dagger(\mathbf{R}^\dagger) - \alpha_\omega(\sqrt{g_1}^{-1} + \sqrt{g_2}^{-1}) \\ &\approx \frac{2\xi_2}{\xi_1 + \xi_2} f_1 + \frac{2\xi_1}{\xi_1 + \xi_2} f_2 + \frac{\xi_2 \xi_1}{(\xi_1 + \xi_2)^2} \delta f_{21} [(\nabla f_2)^2 - (\nabla f_1)^2] \\ &\quad - \frac{\omega}{\xi_1 + \xi_2} \left( \xi_1 (\nabla f_2)^2 + \xi_2 (\nabla f_1)^2 - (\xi_1 + \xi_2) \nabla f_2 \nabla f_1 \right). \end{aligned} \quad (4.42)$$

Noch hängen die Funktionen  $f_i$  von  $\mathbf{S}^{(i)}$  ab. Daher wird nun noch eine Taylorentwicklung der entsprechenden Terme um  $\mathbf{R}^\dagger$  vorgenommen. Die dabei entstehenden Ausdrücke werden mit einem  $\dagger$  gekennzeichnet, um die Abhängigkeiten von  $\mathbf{R}^\dagger$  zu markieren. In den verbleibenden Termen der Ordnung  $\mathcal{O}(f_i^n f_j^m, (n+m) \geq 3)$  genügt die direkte Ersetzung der Argumente  $\mathbf{S}^{(i)} \mapsto \mathbf{R}^\dagger$ . Insgesamt ergibt sich damit

$$\begin{aligned} f^\dagger - \frac{\alpha_\omega}{2}(\sqrt{g_1}^{-1} + \sqrt{g_2}^{-1}) \\ \approx \frac{\xi_2}{\xi_1 + \xi_2} f_1^\dagger + \frac{\xi_1}{\xi_1 + \xi_2} f_2^\dagger - \frac{\xi_2 \xi_1}{2(\xi_1 + \xi_2)^2} \delta f_{21}^\dagger [(\nabla f_2^\dagger)^2 - (\nabla f_1^\dagger)^2], \end{aligned} \quad (4.43)$$

und der Einfluß der Krümmungen bleibt wie erwartet nur in  $\alpha_\omega$ , das in dieser Formel noch von den  $\mathbf{S}^{(i)}$  abhängt, übrig.

Betrachten wir nun abschließend  $\omega$ . Da  $\omega$  die Krümmungskorrekturen der  $u_i^*$  beschreibt, ist es von der Ordnung  $\mathcal{O}(\omega) \geq \mathcal{O}(H) = \mathcal{O}(f, 1)$ . Dann gilt nach den vorangegangenen Berechnungen

$$\rho_{H_i}(u_i^\dagger) \approx \rho_{H_i}(0) + \rho'_{H_i}(0)u_i^\dagger + \frac{1}{2}\rho''_{H_i}(0)(u_i^\dagger)^2 = \frac{1}{2}\rho''_{H_i}(0)(u_i^\dagger)^2, \quad (4.44)$$

unter der Bedingung, daß es sich bei  $\rho_H(u)$  um eine gerade Funktion handelt, die auf der Grenzfläche verschwindet (vgl. [78] und (4.66)). Wegen (4.40) ist somit

$\mathcal{O}(\rho_H(u_i^\dagger)) = \mathcal{O}(f, 2)$ , also  $\mathcal{O}(\omega) \geq \mathcal{O}(f, 3)$ .

Wir notieren der Vollständigkeit wegen noch

$$\alpha_\omega\left(\frac{1}{\sqrt{g_1}} + \frac{1}{\sqrt{g_2}}\right) \approx -\frac{(\delta f_{12}^\dagger)^2}{4(\xi_1 + \xi_2)} \frac{H_1^\dagger \Delta \rho_2 \xi_1 \rho''_{H_1}(0) + \Delta \rho_1 \xi_2 \rho''_{H_2}(0) H_2^\dagger}{\Delta \rho_2 \partial \rho_{c_1}(0) + \Delta \rho_1 \partial \rho_{c_2}(0)}.$$

Setzt man  $\rho_{H_i}(u) = -\Delta \rho_i \xi_i p(u/\xi_i) \Phi_{H_o}(u/\xi_i)$  mit einer skalenfreien Funktion  $\Phi_{H_o}$  voraus (vgl. (4.64), (4.65)), dann bekommt man

$$\alpha_\omega\left(\frac{1}{\sqrt{g_1}} + \frac{1}{\sqrt{g_2}}\right) \approx -\frac{\xi_1 \xi_2 (\delta f_{12}^\dagger)^2}{2(\xi_1 + \xi_2)^2} \left[ H_1^\dagger + H_2^\dagger \right] \Phi'_{H_o}(0).$$

Insgesamt erhält man mit der „Korrelationslänge“  $\xi^\dagger = 2\xi_1 \xi_2 / (\xi_1 + \xi_2)$  für die Grenzfläche  $f^\dagger$  den Ausdruck

$$\begin{aligned} \frac{f^\dagger}{\xi^\dagger} \approx \frac{1}{2} \left[ \frac{f_1^\dagger}{\xi_1} + \frac{f_2^\dagger}{\xi_2} - \frac{\delta f_{21}^\dagger}{2(\xi_1 + \xi_2)} \left( (\nabla f_2^\dagger)^2 - (\nabla f_1^\dagger)^2 \right) \right. \\ \left. - \frac{(\delta f_{12}^\dagger)^2}{2(\xi_1 + \xi_2)} \left( H_1^\dagger + H_2^\dagger \right) \Phi'_{H_o}(0) \right]. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Diese Formel gilt natürlich auch für konstante Flächen und reduziert sich dann auf die ersten beiden Summanden. Wir können nun statt  $f_i$  wieder  $f_i^c$  schreiben und erhalten aus (4.45) analog  $f^\dagger - c^\dagger$ . Die obigen Überlegungen zeigen, daß die Krümmungskorrekturen der Dichten die mittlere Fläche  $f^\dagger$  nicht wesentlich verändern, sofern  $\mathcal{O}(f, 3) \ll 1$  ist, und daß  $f^\dagger \approx f^*$  in quadratischer Näherung eine Isodichtekontur der Dichte  $\rho^\dagger$  ist. Dieser Zusammenhang ist durchaus erwünscht, weil sich darin die Robustheit von  $f^\dagger$  gegenüber den Dichtefluktuationen zeigt. Im übrigen wird dadurch die Vorstellung, daß  $f^\dagger$  als Mittelwert weniger fluktuiert als die ihn bildenden Komponenten, gestützt. Durch die Größen  $\xi_{1,2}$  ist dennoch eine Verknüpfung zu den Dichten  $\rho_{1,2}$  hergestellt, so daß die Zusammensetzung von  $f^\dagger$  temperaturabhängig ist. In der Nähe des kritischen Punkts gilt mit zunehmender Temperatur  $\xi_1 \approx \xi_2$ , und  $f^\dagger$  stellt sich als arithmetisches Mittel der Flächen  $f_{1,2}$  dar. Zu beachten ist, daß  $\xi^\dagger$  genau dann divergiert, wenn  $\xi_{1,2}$  beide divergieren. Das bedeutet, daß erst durch das Verschwinden *beider* Grenzflächen sich auch keine mittlere Grenzfläche mehr definieren läßt. Ist hingegen  $\xi_1 \ll \xi_2$ , dann bleibt  $f^\dagger \approx f_1$ , die „schärfer“ definierte Fläche ist also bestimmend für die mittlere. Auch hierin drückt sich die Stabilität von  $f^\dagger$  aus. Insofern ist (4.45) thermodynamisch konsistent.

Da  $f^\dagger$  die Isodichtefläche der gemittelten Dichte  $\rho^\dagger$  sein soll, könnte man auch zur

folgenden anschaulichen Bedeutung gelangen: Wenn der Dichtesprung  $\Delta\rho_1$  größer ist als  $\Delta\rho_2$ , dann wird in  $\rho^\dagger$  (bzw.  $\rho^*$ ) die Dichte  $\rho_2$  gemäß (4.24) ein größeres Gewicht bekommen. Man könnte nun erwarten, daß damit auch die Grenzfläche  $f_2$  an der gemeinsamen Grenzfläche  $f^\dagger$  ( $f^*$ ) stärker beeinflussend wirkt. Nach obiger Formel aber muß dann auch  $\xi_1 > \xi_2$  gelten, die Fläche  $f_1$  ist eher „verwaschen“, die Position nicht so scharf definiert im Vergleich zu  $f_2$ . Diese Beobachtung stimmt aber nicht damit überein, daß Dichtesprünge mit kleinerem Dichteunterschied ein größeres  $\xi$  aufweisen als umgekehrt. Man hat aber zu bedenken, daß die Definition der mittleren Dichte *nicht* eindeutig ist, sondern daß nur gezeigt wurde, daß  $f^\dagger$  als Isodichtefläche aufgefasst werden kann. Welche Rolle den Dichten dieser Flächen zugeteilt wird, bestimmt die thermodynamische Gleichgewichtssituation und wird daher von diesem allgemeinen geometrischen Ansatz, der sich auf die Flächen bezieht, nicht beantwortet. Dieser Zugang kann in einer *sharp kink* Näherung wegen  $\xi_i = 0$  gerade nicht durchgeführt werden.

Diese Herleitung dient einzig der Transformation des  $\mathcal{H}_h$ -Terms in (2.56), alle anderen Beiträge werden davon nicht direkt betroffen. Allerdings wird zur Vereinfachung des transformierten Hamiltonians mehrfach die Gleichgewichtsbedingung (s. (2.48)) herangezogen. Insofern betrifft diese Behandlung von  $\mathcal{H}_h$  indirekt auch die weiteren Umformungen der anderen Anteile.

Ein Vorteil dieser Methode ist die Unabhängigkeit von der konkreten Form der freien Energiedichte  $h(\rho_1, \rho_2)$ . Das heißt, daß hiermit eine Möglichkeit entstanden ist, auch andere Dichtefunktionale für binäre Mischungen, die nicht die LDA (s. (2.20)) verwenden, so zu behandeln.

Eine allgemeine Zusammensetzung  $\lambda_1\rho_1/\Delta\rho_1 + \lambda_2\rho_2/\Delta\rho_2$  ist nur unter Zuhilfenahme der Asymmetrie des intrinsischen Profils nicht möglich. Dazu benötigt man weitere Annahmen über die Profile  $\rho_i(\mathbf{r})$ . Allerdings läßt sich leicht eine „Relativedichte“  $\rho_1/\Delta\rho_1 - \rho_2/\Delta\rho_2 + \rho_{rel}$  mit einer Konstanten  $\rho_{rel}$  konstruieren, die auf der zugehörigen „Relativfläche“ wieder konstant der Wert  $\rho_{rel}$  annimmt: Dazu muß man wegen der Vorzeichenänderung von  $u_2^*$  in (4.22) bzw. (4.29) nur die Ersetzung  $\mathbf{n}_2 \mapsto -\mathbf{n}_2$  vornehmen. Da für höhere Temperaturen  $\xi_1 \approx \xi_2$  gilt, entsteht schließlich eine Fläche, die nahe der kritischen Temperatur entweder nicht mehr stabil ist oder  $f_1 \approx f_2$  erzwingt (vgl. (4.29)). Damit kann man  $\mathcal{H}_h$  bezüglich jener Relativedichte und  $\rho^\dagger$  umschreiben, jedoch bleibt das Problem, nach welcher Fläche der gesamte Ausdruck entwickelt werden soll, bestehen. Vor diesem Hintergrund kann man die hier ange-

wandte Näherung auch als eine solche Transformation betrachten, wobei die Näherung schließlich in der Nichtberücksichtigung der Beiträge der Relativedichte besteht.

Bevor nun der Hamiltonian  $\mathcal{H}$  mit den beschriebenen Mitteln umgeschrieben wird, soll ein einfaches Modell betrachtet werden, welches die Gewichtsfunktionen  $\rho_\lambda(u)$  mit  $\lambda = H, K, H^2, \dots$  bestimmt. Insbesondere werden Symmetrien für diese Funktionen aufgezeigt, welche die späteren Umformungen während der Transformation erheblich erleichtern können. Der folgende Abschnitt stützt damit die Vorstellung von Form und Größenordnung der Entwicklungsfunktionen und verbindet die so gewonnene Gestalt wieder mit der Krümmungsentwicklung selbst. Dadurch erhält man eine andere Formulierung der Krümmungsentwicklung, die somit als neuer Ansatz zum Verständnis von Krümmungseinflüssen dient.

## 4.4 Gewichtungsfunktionen der Krümmungsentwicklung

In diesem Kapitel wird ein Modell für die Gewichtsfunktionen  $\rho_\lambda(u)$  mit  $\lambda \in \{H, K, H^2, \dots\}$  aus der Krümmungsentwicklung (4.17) vorgestellt. Da man mit den Funktionen  $\rho_\lambda$  die durch lokale Krümmungen hervorgerufenen Veränderungen eines planaren Dichteprofiles  $\rho_c(u)$  beschreiben will, liegt der Ansatz nahe, sich dies anhand von Objekten mit globaler konstanter Krümmung zu verdeutlichen. Die einzigen dafür in Frage kommenden Geometrien mit von 0 verschiedener Krümmung sind der Zylinder und die Kugel. Betrachtet man also für einen Ordnungsparameter  $\phi$  ein Modell, das einen Phasenübergang beschreiben kann und betrachtet diesen in zylindrischer oder sphärischer Geometrie, jeweils mit dem Radius  $R$ , dann kann man die Funktionen  $\rho_H, \rho_K, \rho_{H^2}, \dots$  durch eine  $R^{-1}$ -Entwicklung ableiten. Zur Beschreibung von Phasenübergängen in mean-field-Näherung wird oft ein  $\phi^4$ -Modell benutzt. Für diese Arbeit genügt es statt dessen, ein Doppelparabelmodell zu betrachten, um den Einfluß der gekrümmten Randbedingung zumindest in führender Ordnung zu studieren. Die Betonung liegt hier weniger auf dem quantitativen, sondern eher auf dem qualitativen Aspekt.



### Kugel und Zylinder

Im Doppelparabelmodell für eine Kugel oder einen Zylinder mit dem Radius  $R$  nähert man das Funktional für die Freie Energie  $\mathcal{F}[\rho]$  aus (2.10) durch

$$\mathcal{F}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r (\nabla\rho(\mathbf{r}))^2 + \underbrace{\xi_\alpha^{-2} (\rho(\mathbf{r}) - \rho_\alpha)^2 \Theta(-r + R)}_{\text{1. Phase}} + \underbrace{\xi_\beta^{-2} (\rho(\mathbf{r}) - \rho_\beta)^2 \Theta(r - R)}_{\text{2. Phase}} . \quad (4.46)$$

Diese Näherung in Anlehnung an die  $\phi^4$ -Theorie<sup>7</sup> beschreibt (4.46) im Bereich  $x < R$  beispielsweise eine flüssige Phase mit der temperaturabhängigen Korrelationslänge  $\xi_\alpha \equiv \xi_\alpha(T)$  und einem Volumen-Wert  $\rho_\alpha$ ; analog für  $x > R$  eine gasförmige Phase mit  $\xi_\beta$  und  $\rho_\beta$ . Eine Minimierung führt mit  $\tilde{\rho}_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_{\alpha,\beta}$  auf die Helmholtzgleichung

$$\Delta\tilde{\rho}_{\alpha,\beta} - \xi_{\alpha,\beta}^{-2} \tilde{\rho}_{\alpha,\beta} = 0 . \quad (4.47)$$

Mit einem Produktansatz in Zylinder- oder Kugelkoordinaten für  $\tilde{\rho}$  und mit Hilfe der Variablentransformation  $z = \pm ir/\xi$ , wobei  $r$  das Argument der Radialfunktion  $D(r)$  ist, gelangt man zur hier interessierenden Besselschen Differentialgleichung

$$D''(z) + \frac{d-1}{z} D'(z) - D(z) = 0 . \quad (4.48)$$

Dabei wird der Fall einer zylindrischen Geometrie durch  $d = 2$  und der einer sphärischen durch  $d = 3$  beschrieben.

#### 1. Gerade Dimension: $d = 2n$ , $n = 1, 2, \dots$

Als Fundamentallösung dieser Gleichung erhält man

$$D(z) = (ir/\xi)^{1-n} Z_{\pm(1-n)}(ir/\xi) , \quad (4.49)$$

wobei  $Z_\alpha(z)$  eine beliebige Besselfunktion bezeichnet. Die allgemeine Lösung hat dann mit  $m := n - 1 \in \mathbb{N}$  die Form

$$D(z) = \frac{1}{(r/\xi)^m} [A I_m(r/\xi) + B K_m(r/\xi)] \quad (4.50)$$

---

<sup>7</sup>In der  $\phi^4$ -Theorie betrachtet man ursprünglich Phasenübergänge in der Nähe des kritischen Punkts. Statt (4.46) wird bspw. für die Freie Enthalpie  $G[\phi]$  die Dichte  $(\nabla\phi)^2 + a\phi^2 + b\phi^4 - \pi\phi$  zusammen mit einer zu  $\phi$  konjugierten Kraft  $\pi$  angesetzt.

Wegen  $r^{-m}|I_m(r)| \rightarrow \infty$  für  $r \rightarrow \infty$  und  $r^{-m}|K_m(r)| \rightarrow \infty$  für  $r \rightarrow 0$ , muß aufgrund der Endlichkeit der Lösung  $A = 0$  für  $r \in (R, \infty)$  und  $B = 0$  für  $r \in [0, R)$  gelten. Das bedeutet:

$$r \leq R \quad : \quad \rho_{<}(r) = A (r/\xi)^{-m} I_m(r/\xi) + \rho_\alpha \quad (4.51)$$

$$r > R \quad : \quad \rho_{>}(r) = B (r/\xi)^{-m} K_m(r/\xi) + \rho_\beta. \quad (4.52)$$

Als Anschlußbedingung benutzt man  $\rho_{<}(r/\xi \rightarrow R/\xi) \stackrel{!}{=} \rho_{>}(r/\xi \rightarrow R/\xi)$  und findet bei beiderseitiger Existenz des Grenzwertes  $\rho(R/\xi) := \bar{\rho} := \frac{1}{2}(\rho_\alpha + \rho_\beta)$  und mit  $\Delta\rho := (\rho_\alpha - \rho_\beta)/2$  für die Konstanten

$$A := -\frac{\Delta\rho}{I_m(R/\xi)} (R/\xi)^m \quad \text{und} \quad B := \frac{\Delta\rho}{K_m(R/\xi)} (R/\xi)^m. \quad (4.53)$$

Kommen wir nun zur eigentlichen Krümmungsentwicklung für  $\rho_{<}$ , also  $\xi \equiv \xi_\alpha$ . Dazu benutzen wir zuerst eine Darstellung der Besselfunktion für große Argumente

$$\rho_{<}(R+u) \stackrel{R/\xi \gg 1}{\approx} \frac{-\Delta\rho e^{u/\xi} R^{m+1/2} \sum_{k=0}^n M_{mk} ((R+u)/\xi)^{-k}}{(R+u)^{m+1/2} \sum_{k=0}^n M_{mk} (R/\xi)^{-k}} + \rho_\alpha \quad (4.54)$$

$$M_{\nu k} := \frac{(-1)^k \Gamma(\nu + k + \frac{1}{2})}{2^k k! \Gamma(\nu - k + \frac{1}{2})}. \quad (4.55)$$

Die Entwicklung nach  $1/R$  ergibt dann

$$\rho_{<}(R+u) \approx -\Delta\rho e^{u/\xi} \left[ 1 + \sum_{f=1}^{\infty} r_{mf}(u) R^{-f} \right] + \rho_\alpha, \quad (4.56)$$

wobei die  $r_{mf}(u)$  homogene Polynome in  $u$  sind. Deren exakte Form, die sich nur rekursiv berechnen läßt, ist im [Abschnitt 8.7](#) beschrieben. Zu beachten ist, daß wegen  $r = R + u \leq R$  hier  $u \leq 0$  gilt. Die Krümmungsentwicklung für  $\rho_{>}$  mit  $\xi = \xi_\beta$  ergibt aber die gleiche Struktur wie für  $\rho_{<}$  aufgrund der Verwandtschaft der Besselfunktionen  $I_m$  und  $K_m$ . In der Formel (4.54) hat man nur die Ersetzungen  $\xi = -\xi_\beta$  und  $\rho_\alpha \mapsto \rho_\beta$  vorzunehmen und kann  $u \geq 0$  belassen. Entsprechendes gilt für die Ausdrücke in (4.56).

Der Fall eines Zylinders ist durch  $m = 0$  gegeben, dessen mittlere Krümmung  $H =$

$-(2R)^{-1}$  und dessen Gaußsche Krümmung  $K = 0$  ist<sup>8</sup>. Bezeichnen wir mit

$$\rho_o(u) := \begin{cases} -\Delta\rho e^{u/\xi_\alpha} & , u \leq 0 \\ \Delta\rho e^{-u/\xi_\beta} & , u \geq 0 \end{cases}, \quad (4.57)$$

dann haben  $\rho_H(u)$  und  $\rho_{H^2}(u)$  die Form (vgl. auch [Abb. 4.3](#) und [Abb. 4.4](#))

$$\frac{\rho_H(u)}{\rho_o(u)} = \frac{u}{2} \quad \text{und} \quad \frac{\rho_{H^2}(u)}{\rho_o(u)} = \begin{cases} \frac{3}{2}u^2 - \frac{\xi_\alpha}{2}u & , u \leq 0 \\ \frac{3}{2}u^2 + \frac{\xi_\beta}{2}u & , u \geq 0. \end{cases} \quad (4.58)$$

## 2. Ungerade Dimension: $d = 2n + 1$ , $n \in \mathbb{N}$

Hier hat man die fundamentale Lösung

$$D(z) = (ir/\xi)^{1/2-n} Z_{\pm(1/2-n)}(ir/\xi), \quad (4.59)$$

wobei  $Z_\alpha(z)$  wieder eine beliebige Besselfunktion bezeichnet.

Mit  $\mu := n - 1/2 \geq -1/2$  ist die allgemeine Form der Lösung nun

$$D(r) = \frac{1}{(r/\xi)^\mu} \left[ A I_\mu(r/\xi) + B I_{-\mu}(r/\xi) + C K_\mu(r/\xi) \right]. \quad (4.60)$$

Wiederum ist aufgrund der geforderten Endlichkeit der Lösung  $C = 0$  für  $r \in [0, R)$ ,  $A = 0$  für  $r \in (R, \infty)$  und sogar  $B = 0$  für alle  $r \in [0, \infty)$ . Somit ergibt sich analog zu geraden Dimensionen

$$r \leq R \quad : \quad \rho_{<}(r) = A (r/\xi)^{-\mu} I_\mu(r/\xi) + \rho_\alpha \quad (4.61)$$

$$r > R \quad : \quad \rho_{>}(r) = C (r/\xi)^{-\mu} K_\mu(r/\xi) + \rho_\beta. \quad (4.62)$$

Die Entwicklungen sind völlig analog zu den obigen, nur hat man nun die Ersetzung  $m \mapsto \mu$  vorzunehmen. Für sphärische Geometrie ist  $\mu = 1/2$  zu setzen, die mittlere Krümmung ist  $H = -R^{-1}$ , die Gaußsche Krümmung  $K = R^{-2}$  und mit [\(4.57\)](#) erhält man (s. auch [Abb. 4.5](#))

$$\frac{\rho_K(u)}{\rho_o(u)} = \begin{cases} u^2 + \frac{\xi_\alpha}{2}u & , u \leq 0 \\ u^2 - \frac{\xi_\beta}{2}u & , u \geq 0. \end{cases} \quad (4.63)$$

---

<sup>8</sup>Die Vorzeichenwahl von  $H$  ist Konvention.

### Zusammenfassung

Aus den oben diskutierten Spezialfällen ergeben sich unmittelbar die folgenden Eigenschaften der Funktionen  $\rho_\lambda$ ,  $\lambda = H, K, H^2, \dots$ :

1. Bei allen Entwicklungsfunktionen ließ sich  $\rho_o$  als Faktor abspalten. Verallgemeinert man diese Beobachtung, derart daß bei einem planaren Profil ( $H = K = 0$ ) der Gestalt  $\rho_o + \bar{\rho}$  (vgl. (4.23)) die Entwicklungsfunktionen immer  $\rho_o$  als Faktor enthalten, dann ergibt sich

$$\frac{\rho_\lambda(u)}{\rho_o(u)} = \Phi_\lambda(u), \quad (4.64)$$

wobei  $\Phi_\lambda(u)$  nun nicht notwendig die oben gefundenen Polynome darstellt. Insbesondere ergibt sich hieraus, daß die Funktionen  $\rho_\lambda$  von gleicher Größenordnung sind wie das ungestörte Profil.

2. Ist  $\|\lambda\|$  die Ordnung der Krümmung ( $\|H\| = 1$ ,  $\|KH\| = 3$ , usw.) und bezeichnet  $\Phi_{\lambda_o}(u)$  diejenige Funktion  $\Phi_\lambda$  mit  $\xi = 1$ , dann ist

$$\Phi_\lambda(u) = \xi^{|\lambda|} \Phi_{\lambda_o}(u/\xi). \quad (4.65)$$

Ist zudem  $\rho_o(u) = \Delta\rho p(u/\xi)$ , dann gilt mit (4.64) sogar

$$\rho_\lambda(u) = \Delta\rho \xi^{|\lambda|} \Phi_{\lambda_o}(u/\xi) p(u/\xi).$$

3. Für die Funktionen  $\Phi_\lambda$  erhält man die Beziehung

$$\Phi_\lambda(u) = (-1)^{|\lambda|} \Phi_\lambda(-u). \quad (4.66)$$

Ist  $\rho_o$  antisymmetrisch, dann ergibt sich  $\rho_\lambda(u) = (-1)^{|\lambda|+1} \rho_\lambda(-u)$ .

4. Die Krümmungsentwicklung hat damit die Form:

$$\rho(\mathbf{R}, \xi u) \approx \rho_o(\xi u) \left[ 1 + \sum_{\lambda \in \{2H, K, \dots\}} \lambda \xi^{|\lambda|} \Phi_{\lambda_o}(u) \right] + \rho^-. \quad (4.67)$$

Daraus sieht man, daß die Entwicklung (4.17) nur gut funktionieren kann, falls  $\mathcal{K} \xi \ll 1$  bzw.  $\xi \ll R_{min}$  ist (vgl. (4.9)). Andererseits schließt man aufgrund des exponentiellen Zerfalls der Funktionen  $\rho_\lambda(u)$  auf eine gute Beschreibung mittels (4.17) im Falle  $\mathcal{K} |u| \ll 1$ , also insbesondere für  $|u| \approx \xi$ . Durch (4.64)

haben wir gesehen, daß die Funktionen  $\rho_\lambda(x)$  in der gleichen Größenordnung liegen wie  $\rho_o(x) = \Delta\rho p(x)$ . Um nun zu verhindern, daß die Dichtestörungen beispielsweise durch  $\rho_H$  größer als  $\Delta\rho$  sind, wurde in der Arbeit [78] ein Normierungsfaktor  $C_H$  eingeführt, der als temperaturunabhängig angenommen wurde. Ganz allgemein kann man dahingehend den folgenden Ausdruck diskutieren:

$$\rho_H(u) = C_H \Delta\rho \xi \Phi_{H_o}(u/\xi) p(u/\xi). \quad (4.68)$$

Da  $\rho_H(u \neq 0) > 0$ ,  $\rho_H(u = 0) = 0$  und  $\rho_H(u \rightarrow \infty) = 0$  ist, existiert ein Maximum dieser Funktion an der Stelle  $u_m$ , so daß  $\rho'_H(u_m) = 0$  gilt. Fordert man nun für  $\rho_H(u_m)$  einen bestimmten Wert, dann kann man diesen mittels des Faktors  $C_H$  festlegen. Da  $\rho_H/\Delta\rho$  die Dimension einer Länge hat, ist es sinnvoll diesen Maximalwert mittels der Korrelationslänge  $\xi$ , des Teilchenradius  $r_o^{(i)}$  und des minimalen Krümmungsradius  $R_{min}$  auszudrücken. Der einfachste Ansatz, der diese Längen miteinander kombiniert ist

$$\frac{\rho_H(u_m)}{\Delta\rho} \stackrel{!}{=} \xi^{1-s-t} (r_o^{(i)})^s R_{min}^t \Rightarrow C_H \sim \frac{(r_o^{(i)})^s R_{min}^t}{\xi^{s+t}}. \quad (4.69)$$

Zu beachten ist, daß demnach  $C_H$  aus einem mit wachsender Temperatur kleiner werdenden Faktor  $r_o^{(i)}/\xi$  und einem zumindest für kleine Temperaturen großen Faktor  $R_{min}/\xi$  zusammengesetzt ist, sofern man  $s, t > 0$  annimmt.

In der Referenz [78] ist  $C_H = const.$  gesetzt worden ( $s = -t$ ). Damit konvergiert das Maximum  $\rho_H(u_m)$  für Temperaturen  $T \approx T_c$  nah am kritischen Punkt gegen einen festen Wert, weil mit  $T \rightarrow T_c$  für das Produkt  $\Delta\rho\xi \sim (1 - T/T_c)^{\beta-\nu'}$  gilt und in dieser mean-field Näherung  $\beta = \nu' = 1/2$  ist. Betrachtet man allerdings  $\rho_H(u_m)/\Delta\rho \sim \xi$ , die maximale Störungslänge relativ zum Dichtesprung oder  $\rho_H(u_m)/\rho_o(u_m) \sim \xi$ , die maximale Störung relativ zum planaren Profil, dann divergiert diese mit  $\xi$ . Physikalisch erscheint dieses Verhalten nicht sinnvoll: Die auf den Dichtesprung  $\Delta\rho$  oder auf das planare Profil  $\rho_o$  normierten Entwicklungsfunktionen  $\rho_\lambda/\Delta\rho$  bzw.  $\rho_\lambda/\rho_o$  sollten, so wie  $\rho_o/\Delta\rho$ , beschränkt bleiben und als Störung nicht beliebig große Werte annehmen dürfen. Mit Blick auf (4.69) ergibt sich daraus schon die Forderung  $s + t \geq 1$  und ohne Einschränkung  $t = 0$  und  $s \geq 1$ .

Wenn die Krümmungsentwicklung für alle  $T < T_c$  gilt, dann nimmt man da-

durch implizit an, daß  $|H \rho_H(u_m)/\Delta\rho| < C_H \xi/R_{min} \ll C_H$  für alle Temperaturen gilt, insbesondere also  $R_{min} \rightarrow \infty$ . Da  $R_{min}$  nur für eine Flächenkonfiguration definiert ist, bezieht sich die Temperaturabhängigkeit von  $R_{min}$  auf den wahrscheinlichsten minimalen Krümmungsradius  $\langle R_{min} \rangle(T)$ . In diesem Sinne ist  $R_{min}$  in der folgenden Diskussion zu verstehen.

Nach den Ausführungen in [Abschnitt 4.2](#) und der Konstruktion des Hamiltonians  $\mathcal{H}$  ist es sinnvoll den Ausdruck

$$\left| \int_{-R_{min}}^{R_{min}} du (\rho(\mathbf{R}, u) - (\rho_o(u) + \bar{\rho})) \right| = \left| \int_{-R_{min}}^{R_{min}} du \delta\rho(u) \right|$$

zu betrachten. Fordert man, daß mit wachsender Temperatur die Krümmungskorrekturen verschwinden,

$$\left| \int_{-R_{min}}^{R_{min}} du \delta\rho(u) \right| \xrightarrow{T \rightarrow T_c} 0, \quad (4.70)$$

dann ergibt sich in niedrigster Ordnung der Krümmungsentwicklung mit einer Konstanten  $C'$  die Abschätzung

$$\left| 2H \int_{-R_{min}}^{R_{min}} du \rho_H(u) \right| \leq C' \Delta\rho \xi C_H. \quad (4.71)$$

Verschwindet nun die rechte Seite der Abschätzung mit wachsender Temperatur, dann ist sicher auch (4.70) erfüllt, wenn die Krümmungsentwicklung gültig bleibt. Werden nun  $s$  und  $t$  so gewählt, daß  $C_H \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow T_c$  erfüllt ist, dann wird (4.71) zu einem hinreichenden Kriterium für (4.70). Diese Überlegungen stützen damit die oben formulierte Bedingung  $C_H \sim \xi^{-s}$  mit  $s \geq 1$ . Da jedoch die Temperaturabhängigkeit von  $\langle R_{min} \rangle(T)$  unklar ist, lassen sich  $s$  und  $t$  allgemein nicht bestimmen. Drei verschiedene Fälle sind zu diskutieren:

(a)  $t = 0$ : Als Bedingung erhält man  $s > 0$ .

(b)  $t > 0$  und  $\langle R_{min} \rangle \xrightarrow{T \rightarrow T_c} 0$  oder  $\langle R_{min} \rangle = const.$ :

Dieser Fall betrifft die Krümmungsentwicklung selbst, weil es somit eine Temperatur  $T_{\langle R_{min} \rangle}$  gibt, für die  $\langle R_{min} \rangle = \xi$  gilt. Damit bricht die Bedingung der Krümmungsentwicklung bei  $T_{\langle R_{min} \rangle}$  zusammen. Anders ausgedrückt: Die Krümmungskorrekturen bekommen mit  $T \rightarrow T_c$  einen größer werdenden Einfluß, der nicht mehr als kleine Störung der planaren Fläche angesehen werden kann; die Grenzfläche wird „rauher“. Man beachte, daß (4.70) bei  $\langle R_{min} \rangle \rightarrow 0$  trotzdem erfüllt wird, falls der Integrand beschränkt ist: Dies ist aber wegen  $\delta\rho \approx 2 \Phi_{H_o}(u/\xi) p(u/\xi) \Delta\rho \xi C_H/R_{min}$

ohne weitere Spezifizierung von  $C_H$  nicht klar. Genaugenommen folgt daraus erneut  $C_H \rightarrow 0$ , so daß  $C_H / \langle R_{min} \rangle < \infty$  bleibt.

(c)  $t > 0$  und  $\langle R_{min} \rangle \stackrel{T \rightarrow T_c}{\sim} (1 - T/T_c)^{-\phi} \rightarrow \infty$  mit  $\phi > 0$ :

In diesem Fall ist es möglich, die Bedingung  $\langle R_{min} \rangle \gg \xi$  für alle Temperaturen aufrecht zu halten, indem man  $\phi \geq \nu'$  fordert. Daraus ergibt sich die Bedingung  $s > t$ .

Die relevanten Fälle sind (a) und (c), weil (b) die Gültigkeit der Krümmungsentwicklung auf einen unbekanntem Temperaturbereich beschränkt. Daher kann man von der Form

$$C_H = C_N \frac{(r_o^{(i)})^s}{\xi^s} = \frac{C_N}{2^s} \frac{(r_o^{(ii)})^s}{\xi^s} \quad (4.72)$$

mit  $s > 0$  für  $C_H$  ausgehen. Dabei ist  $C_N$  nun eine dimensionslose Konstante, die man z.B. zur Normierung auf das Maximum der Funktion  $\Phi_{H_o}(x) p(x)$  benutzen kann, also

$$C_N = \left[ \Phi_{H_o}(u_m/\xi) p(u_m/\xi) \right]^{-1}. \quad (4.73)$$

In der Arbeit [78] hingegen wurde die Bedingung

$$C_N = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{H_o}(x) p(x) dx \right]^{-1} \quad (4.74)$$

verwandt, um  $C_N$  ( $s = 0$ ) zu definieren. Nicht auszuschließen ist, daß in  $C_N$  materialtypische Eigenschaften eingehen. In dieser Arbeit wird der Definition (4.74) mit der Bedingung  $C_H \leq 1$  gefolgt, um die Veränderung durch den Exponenten  $s \neq 0$  mit vorherigen Ergebnissen vergleichen zu können. Dabei wird  $s$  durch

$$s = \frac{\ln C_H^{-1} + \ln C_N}{\ln (2\xi/r_o^{(ii)})} \geq \frac{\ln C_N}{\ln (2\xi/r_o^{(ii)})} \quad (4.75)$$

mittels vorgegebenem  $C_H$  und dem Verhältnis  $\xi/r_o^{(ii)}$  für Temperaturen  $T$  nahe des Tripelpunkts bestimmt.

Im Beispiel (4.58) ist mit (4.74)  $C_N = 1$ . Für  $T$  nahe am Tripelpunkt ist  $\xi \approx 1.4 r_o^{(ii)}$  (s. Abb. 2.8), so daß sich für  $C_H = 0.5$  der Wert  $s = 0.673$  ergibt. Für kleinere Wert von  $C_H$  wächst  $s$ ; so erhält man für  $s = 1$  den Wert  $C_H = 0.357$ .

Damit läßt sich nicht nur physikalisch, sondern mit Blick auf die hier verwandte Krümmungsentwicklung auch technisch die Setzung  $s = 1$  in (4.72) motivieren.

5. Die Krümmungsentwicklung (4.67) läßt sich weiter zusammenfassen, wenn man die Entwicklungsfunktionen als die Ableitungen der Dichte  $\rho(\mathbf{R}, u)$  nach den Krümmungen auffaßt ( $n, m \geq 0$ ):

$$\rho_\lambda(u) \equiv \frac{\partial^{n+m}}{\partial H^n \partial K^m} \rho(\mathbf{R}, u) \Big|_{H=K=0} \quad \text{für } \lambda = H, K, \dots \quad (4.76)$$

Nach (4.64) ist damit auch

$$\Phi_\lambda(u) = \frac{\partial^{n+m}}{\partial H^n \partial K^m} \ln \rho(\mathbf{R}, u) \Big|_{H=K=0}, \quad (4.77)$$

so daß man

$$\rho(\mathbf{R}, u) = \rho_o(u) e^{\mathcal{P}(u; H, K)} + \text{const.} \quad (4.78)$$

schreiben kann. Darin beschreibt  $\mathcal{P}(u; H, K)$  nun sämtliche Krümmungsabhängigkeiten von  $\rho(\mathbf{R}, u)$  und es gilt

$$\Phi_\lambda(u) = n!m! \frac{\partial^{n+m} \mathcal{P}(u; H, K)}{\partial H^n \partial K^m} \Big|_{H=K=0} \quad \text{mit } \|\lambda\| = n + 2m. \quad (4.79)$$

Wir werden darauf im nächsten Abschnitt zurückkommen, in dem wir (4.78) als Ansatz zur Lösung des allgemeinen Doppelparabelmodells benutzen.

Wir haben als Anschlußbedingung in unserer Herleitung den Wert  $\bar{\rho}$  gerade als Mittelwert der Volumen-Werte  $\rho_\alpha$  und  $\rho_\beta$  definiert. Tatsächlich ändert sich an der Herleitung nichts, wenn man nur eine der beiden Phasen betrachtet und statt dessen  $\bar{\rho}$  als den Kontaktwert an einer gekrümmten Wand bestimmt. Dieser, so hat sich jüngst gezeigt, ist selbst krümmungsabhängig und läßt sich für harte Kugeln als  $\bar{\rho}_c := p + 2H \gamma_o + K \bar{\kappa}$  schreiben [72,73]. Darin sind  $p$  der Druck,  $\gamma_o$  die Oberflächenspannung und  $\bar{\kappa}$  die Biegesteifigkeit der Flüssigkeit. Wählt man diesen Ansatz, dann verändern sich die  $\rho_\lambda$  und werden insbesondere von den Größen  $p, \gamma_o$  und  $\bar{\kappa}$  mitbestimmt.

### Allgemeiner Fall

Wir betrachteten nun die Differentialgleichung, die aus der Minimierung von (4.46) entsteht, in Normalkoordinaten einer vorgegebenen Fläche  $s$ . Erneut bleibt durch



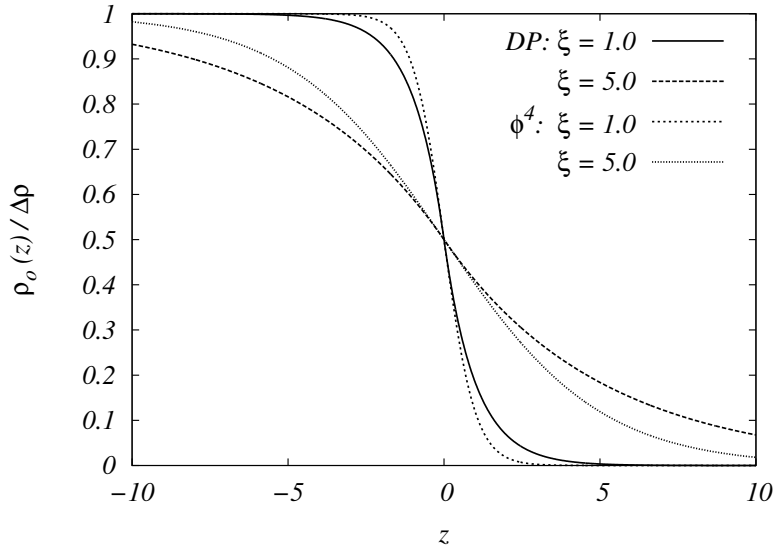


Abb. 4.3: Darstellung der auf den Dichtesprung  $\Delta\rho$  normierten Funktion  $\rho_o(z)$  bei verschiedenen  $\xi$  im Doppelparabelmodell (DP) gemäß (4.57) und aus der  $\phi^4$ -Theorie. Die DP-Profile fallen deutlich schwächer ab und ergeben somit eine „breitere“ Grenzflächenzone als die  $\phi^4$ -Profile.

einen Produktansatz für die Radialkomponente  $\rho(u)$  die Differentialgleichung

$$\rho''(u) + \frac{J'_T(\mathbf{S}, u)}{J_T(\mathbf{S}, u)} \rho'(u) - \xi^{-2} \rho(u) = 0, \quad (4.80)$$

mit  $J_T(\mathbf{S}, u)$  aus (4.6) und  $J'_T(\mathbf{S}, u) = 2(-H(\mathbf{S}) + u K(\mathbf{S}))$  übrig. Diese Gleichung ist nicht mehr geschlossen lösbar. Selbst der Versuch, einen der beiden Krümmungsradien um den anderen zu entwickeln und dabei nur Korrekturen in linearer Ordnung zu berücksichtigen, führt nicht weiter. Eine Reihenlösung, die sich mittels einer zugehörigen Indexgleichung konstruieren läßt, hat aber den Nachteil, daß das asymptotische Verhalten nicht leicht zugänglich ist.

Wir benutzen statt dessen den Ansatz (4.78), wobei  $p(u)$  die Gleichung (4.80) für  $H = K = 0$  löst, also die Form  $p(u) \sim \exp(\pm u/\xi)$  mit  $\xi \in \mathbb{C}$  hat. Das führt auf

$$\mathcal{P}'' + f(u, \mathcal{P}') = 0 \quad (4.81)$$

$$f(u, \mathcal{P}') := \mathcal{P}'^2 + \mathcal{P}' \left( \pm \frac{2}{\xi} + \frac{J'_T}{J_T} \right) \pm \frac{J'_T}{\xi J_T}. \quad (4.82)$$

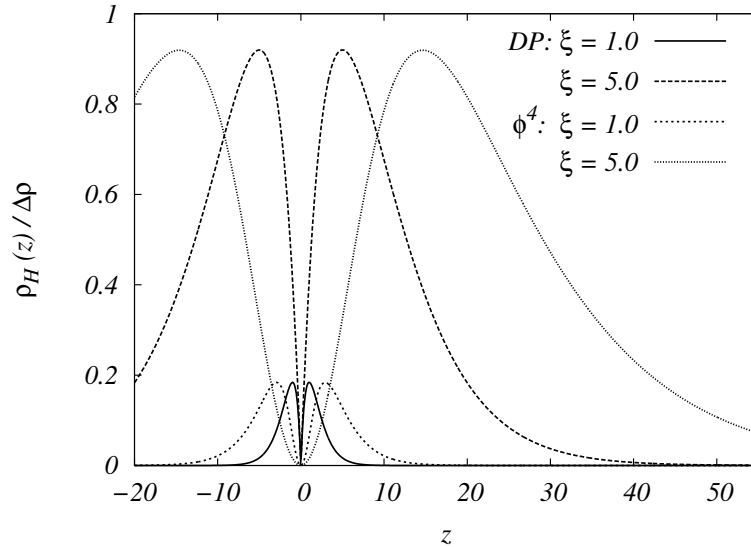


Abb. 4.4: Darstellung der Funktionen  $\rho_H(z)/\Delta\rho$  bei verschiedenen  $\xi$  im Doppelparabelmodell (DP) gemäß (4.58) und aus der Entwicklung der  $\phi^4$ -Theorie. Für beide Modelle ergibt sich qualitativ das gleiche Bild: Die Funktionen verschwinden für  $u = 0$  und  $u \rightarrow \infty$ , sie sind gerade und jeweils positiv. Jedoch befindet sich das Maximum der DP-Funktionen an der Stelle  $u_m(DP) = \xi < u_m(\phi^4)$  und liegt damit systematisch unter  $u_m(\phi^4)$ . Wie diskutiert wächst bei der Wahl  $C_H = const.$  das Maximum dieser Funktionen proportional zu  $\xi$ .

Wir betrachten analog zu zeitdynamischen Systemen die stationären Lösungen von (4.81) und erhalten mit einer Integrationskonstanten  $C_{\mathcal{P}}$

$$\mathcal{P}_{\pm}(u; H, K) = -\frac{1}{2} \ln J_{\mathcal{T}} \mp \underbrace{\frac{u}{\xi} \pm \frac{1}{\xi} \int_0^u \sqrt{1 + \left(\frac{\xi}{2} \frac{J'_{\mathcal{T}}}{J_{\mathcal{T}}}\right)^2} du'}_{\equiv \mathcal{S}_{\pm}(u; H, K)} + C_{\mathcal{P}}. \quad (4.83)$$

Bevor wir nun die Funktion  $\mathcal{S}_{\pm}$  näher untersuchen, bemerken wir, daß mit (4.83) schon ein Ausdruck zur Berechnung der Entwicklungsfunktionen gemäß (4.79) zur Verfügung steht und sich ähnliche Ausdrücke wie die schon gefundenen ergeben, z.B.  $\partial_{2H}\mathcal{P}_{\pm}(u; 0, 0) = u/2$ . Die genaue Form dieser Gewichtungsfunktionen ist aber für uns hier weniger interessant. Vielmehr geht es um den strukturellen Einfluß der Krümmungen  $H$  und  $K$  auf die Asymptotik der Funktion  $\rho$ .

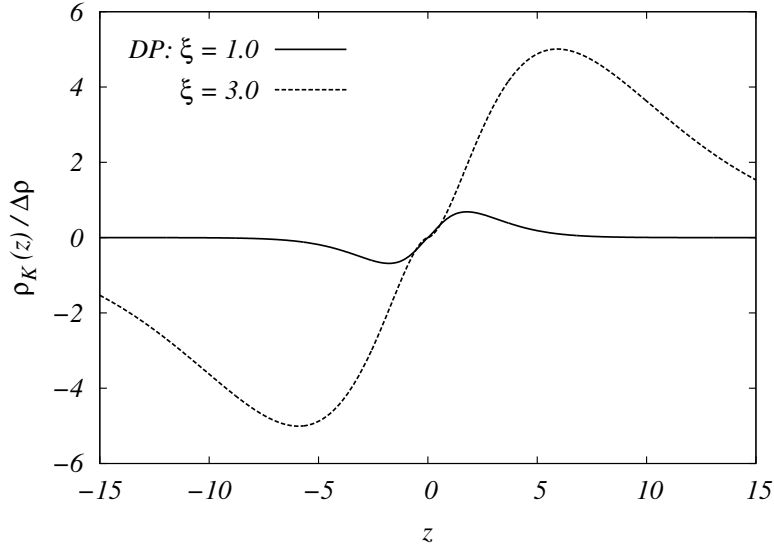


Abb. 4.5: Darstellung der Funktionen  $\rho_K(z)/\Delta\rho$  bei verschiedenen  $\xi$  im Doppelparabelmodell (DP) gemäß (4.63). Aufgrund der Skaleneigenschaft wachsen die Extrema proportional zu  $\xi^2$ .

Für die weitere Diskussion setzen wir  $K \neq 0$  und  $\eta := 1 - H^2/K$ . Dann gilt mit  $\beta := 4K\eta < 0$ ,  $\gamma := 2\beta + (2K\xi)^2$  und der Funktion

$$\mathcal{A}_{\pm}(u; H, K) := \pm \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{\eta^2}{\xi^2 K}\right) \left(\frac{\xi}{2} \frac{J'_T}{J_T}\right)^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{\eta}{J_T}\right)^2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\xi}{2} \frac{J'_T}{J_T}\right)^2}} \quad (4.84)$$

die Formel

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{\pm}(u; H, K) &= \frac{i}{2\sqrt{2}\xi K \sqrt{l_-}} \mathcal{A}(u; H, K) \times \\ &\quad \left[ -l_- \mathcal{E}_E\left(i \operatorname{arsinh}\left(\frac{J'_T \sqrt{l_-}}{\sqrt{2}\beta}\right), \frac{l_+}{l_-}\right) \right. \\ &\quad + (2\beta - l_+) \mathcal{E}_F\left(i \operatorname{arsinh}\left(\frac{J'_T \sqrt{l_-}}{\sqrt{2}\beta}\right), \frac{l_+}{l_-}\right) \\ &\quad \left. + 2(\gamma - 2\beta) \mathcal{E}_{\Pi}\left(i \operatorname{arsinh}\left(\frac{J'_T \sqrt{l_-}}{\sqrt{2}\beta}\right), \frac{l_+}{2\beta}, \frac{l_+}{l_-}\right) \right] \Big|_0^u, \quad (4.85) \end{aligned}$$

wobei  $\mathcal{E}_E$ ,  $\mathcal{E}_F$  und  $\mathcal{E}_{\text{II}}$  die elliptischen Integrale der ersten, zweiten bzw. dritten Art darstellen und  $l_{\pm} := \gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - 4\beta^2}$  ist. Wir betrachten nun die Ausdrücke  $l_{\pm}/2\beta$  und  $l_+/l_-$  in den elliptischen Integralen. Man erhält, falls  $K > 0$  und somit  $\eta < 0$  ist,

$$\frac{l_{\pm}}{2\beta} = 1 + \frac{\xi \sqrt{K}}{\eta} \left( \frac{\xi \sqrt{K}}{2} \pm i \sqrt{-\eta} \sqrt{1 + \xi^2 K/(4\eta)} \right). \quad (4.86)$$

Für die Krümmungsentwicklung hatten wir die Bedingung  $|H\xi| \ll 1$  gefordert<sup>9</sup>. Wegen  $\sqrt{K} < H^2$  ist auch  $\xi \sqrt{K} \ll 1$ . Um in (4.86) nun  $l_{\pm}/2\beta \approx 1$  nähern zu können, müssen wir noch  $|\eta| \gg 1$  fordern, was bedeutet, daß wir uns am zylindrischen Grenzfall ( $\eta = -\infty$ ) orientieren und nicht am sphärischen ( $\eta = 0$ ). Genauer erhält man mit den Krümmungsradien  $R_{1,2}$  die Bedingung  $4\xi^2 \ll 4\xi \sqrt{R_1 R_2} \ll (R_1 - R_2)^2$ . Unter dieser Voraussetzung setzen wir wegen  $l_+/l_- = (l_+/2\beta)^2$  auch  $l_+/l_- \approx 1$ . Mit der Funktion

$$\mathcal{I}_{\pm}(u; H, K) := \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 + \xi^2 K/(4\eta)} \ln \left( \frac{\kappa_1 u - 1}{\kappa_2 u - 1} \right) \quad (4.87)$$

für  $u \neq \kappa_{1,2}^{-1}$ , wobei  $\kappa_{1,2}$  die Hauptkrümmungen (4.7) bezeichnen, finden wir dann den folgenden Ausdruck für die Funktion  $\mathcal{P}$ , wobei wir alle konstanten Terme in  $C'_{\mathcal{P}}$  zusammenfassen:

$$\mathcal{P}_{\pm}(u; H, K) = -\frac{1}{2} \ln J_{\mathcal{T}} + (\mathcal{A}_{\pm} \mp 1) \kappa u \pm \frac{\xi}{4} \frac{J'_{\mathcal{T}}}{J_{\mathcal{T}}} - i \mathcal{A}_{\pm} \mathcal{I}_{\pm} + C'_{\mathcal{P}}. \quad (4.88)$$

Eine recht ähnliche Formel ergibt sich aus der weniger aufwendigen Näherung  $\sqrt{1 + \alpha^2} \approx 1 + \alpha^2/2$  mit  $\alpha = \xi J'_{\mathcal{T}}/(2J_{\mathcal{T}})$  in  $\mathcal{S}_{\pm}$ , die aufgrund von  $|H|\xi \ll 1$  an beiden Rändern des Integrals gilt. Man erhält

$$\mathcal{P}_{\pm}(u; H, K) = -\frac{1}{2} \ln J_{\mathcal{T}} \mp \frac{\xi}{8} \frac{J'_{\mathcal{T}}}{J_{\mathcal{T}}} \pm \frac{\xi \sqrt{K}}{2\sqrt{-\eta}} \ln \left( \frac{\kappa_1 u - 1}{\kappa_2 u - 1} \right), \quad (4.89)$$

verliert aber die Phaseninformation. Da (4.88) und (4.89) jeweils Näherungen für die stationäre Lösung sind, können wir die Gültigkeit für hinreichend große Argumente  $u$  erwarten, wobei je nach geforderter Randbedingung  $\mathcal{P}'_+$  oder  $\mathcal{P}'_-$  den stabilen Fixpunkt der Differentialgleichung darstellen<sup>10</sup>. Im allgemeinen läßt sich aber leider nicht entscheiden für welche Argumente  $u$  bzw. für welche Abweichungen vom Fixpunkt diese Näherungen gut erfüllt sind. Im Grenzfall der Fixpunkte ist  $\mathcal{A}_{\pm}(u \gg 1) \approx \pm 1$ ,

<sup>9</sup>In der folgenden Diskussion hinsichtlich der Abschätzungen beschränken wir uns vereinfachend auf  $\xi \in \mathbb{R}$ ; allgemein beziehen sich diese Überlegungen auf den Realteil  $\Re(\xi)$ .

<sup>10</sup>In solchen eindimensionalen Problemen gibt es immer einen stabilen Fixpunkt [131].

so daß

$$e^{\mathcal{P}_{\pm}(u \gg 1)} \sim \frac{\kappa_1 u - 1}{\kappa_2 u - 1} \frac{\exp\left(\pm \frac{\xi}{4} \frac{J_{\mathcal{T}}'}{J_{\mathcal{T}}}\right)}{\sqrt{J_{\mathcal{T}}}} \exp\left(\mp \frac{i}{2} \sqrt{1 + \xi^2 K/(4\eta)}\right) \quad (4.90)$$

schließlich die Asymptotik bestimmt. Diese Abschätzung ist recht grob, jedoch im Falle von Hart-Kugel-Flüssigkeiten um gekrümmte Objekte wurde der Faktor  $J_{\mathcal{T}}^{-1/2}$  bereits numerisch gut bestätigt. Die Beschreibung solcher Systeme durch dieses Modell läßt sich mittels der Ähnlichkeit der Greensfunktion der Differentialgleichung (4.80) und jener in der Ornstein-Zernike-Theorie begründen, sogar in der sog. leading-order-pole-Näherung<sup>11</sup> zur Gleichheit bringen [73]. Besonders interessant an (4.90) ist der explizite Ausdruck für eine durch die Krümmungen hervorgerufene Phasenänderung und Amplitude. Diese wurde numerisch noch nicht überprüft.

Eine Entwicklung des Realteils des asymptotischen Faktors  $\exp(\mathcal{P}_{\pm}(u \gg 1))$  ergibt die Entwicklungsfunktionen  $\rho_{\lambda}$  der Krümmungsentwicklung mit etwas anderen Koeffizienten als in den zuvor betrachteten Fällen. Offensichtlich ist diesmal die Struktur der  $\rho_{\lambda}$ , auf die am Ende des Abschnitts 4.4 auf Seite 62 eingegangen wurde, erfüllt, weil sie ja Teil des Ansatzes ist.

Der Vollständigkeit halber sei das obige Ergebnis für  $K = (n - 1)H^2$  mit  $n = 1, 2$  für die schon exakt bestimmten Fälle  $n = 1$  (Zylinder) und  $n = 2$  (Kugel) notiert. Schreibt man  $J_n \equiv (1 - 2Hu/n)^n$ , dann ergibt sich aus (4.83) direkt

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\pm}(u; H, (n - 1)H^2) &= -\frac{1}{2} \ln J_n \pm \frac{n \sqrt{J_n^{2/n} + (H\xi)^2}}{2H\xi} \mp \frac{u}{\xi} \\ &+ \frac{1}{2} \ln \frac{H\xi + \sqrt{J_n^{2/n} + (H\xi)^2}}{J_n^{1/n}} + C'_{\mathcal{P}} \end{aligned} \quad (4.91)$$

und erneut ist  $\exp(\mathcal{P}_{\pm}(u \gg 1; H, K = (n - 1)H^2)) \sim J_n^{-1/2}$ .

Zusammenfassend stellt man fest, daß mit diesen Ansatz die durch die Geometrie

---

<sup>11</sup>Dabei berücksichtigt man nur den führenden Pol des Ausdrucks  $1 - \rho c^{(2)}$  im Nenner der Ornstein-Zernike-Gleichung, wobei  $\rho$  die Dichte und  $c^{(2)}$  die direkte Korrelationsfunktion (s. (2.12)) darstellt.

der Randbedingung beeinflusste Asymptotik von  $\rho$  beschrieben werden kann, so daß man den führenden Termen der Entwicklungsfunktionen  $\rho_\lambda$  damit Rechnung trägt. Deren tatsächliche Gestalt erfaßt man im allgemeinen nicht. Insbesondere ergeben sich selbst bei dieser einfachen Beschreibung durch das Doppelparabelmodell in der Asymptotik schon transzendente Ausdrücke in  $H$  und  $K$ . Welchen Einfluß die elliptischen Integrale tatsächlich haben, bleibt aber an dieser Stelle ungeklärt, weil sich aus den verschiedenen Näherungen kein einheitliches Bild beispielsweise bezüglich einer zusätzlichen Phase ergibt.

Es existieren Arbeiten, die eine  $\phi^4$ -Theorie zur Bestimmung von  $\rho_H$  benutzen. Diese Arbeiten beschränken sich auf den zylindrischen und den sphärischen Grenzfall und versuchen nicht, eine allgemeine Struktur in den Entwicklungsfunktionen  $\rho_\lambda$  zu finden [111,61,76,62,75,63,125,126,69,64,127,132,67,66,133]. Auf der anderen Seite werden diese Ansätze der Thermodynamik des Systems gerechter, weil neben dem Dichteprofil auch das chemische Potential in Krümmungen entwickelt wird. Grundsätzlich geht man dabei von einer allgemeineren Form für die freie Energiedichte aus als die in (4.46) benutzte. Als Lösungsansatz der Euler-Lagrange-Gleichungen benutzt man die Krümmungsentwicklung für die Dichten und die chemischen Potentiale und erhält nach einer Sortierung in Potenzen der Krümmungen eine Hierarchie von Differentialgleichungen, deren Lösung gerade die entsprechenden Entwicklungsfunktionen ergibt. Im Vergleich dazu liegt der Schwerpunkt obiger Betrachtungen etwas anders. Hier geht es um eine systematische Struktur der Entwicklungsfunktionen in Bezug auf das planare Dichteprofil und deren Abhängigkeit von *zwei* Krümmungsradien.

In der Arbeit [73] wird zumindest für Hart-Kugel-Flüssigkeiten mittels Dichtefunktionalen numerisch untersucht, wie gut sich die Krümmungsentwicklung und die oben beschriebene asymptotische Näherung quantitativ zur Bestimmung des Dichteprofiles eignen. Durch einen Ausbau der dort gewonnenen Ergebnisse mit Bezug auf (4.83) könnte man auf den Gültigkeitsbereich der Eigenschaften (4.64)-(4.66) schließen, die ja zu Beginn der Betrachtung über asymptotische Korrekturen standen. Außerdem ließe sich die Formel einer zusätzlichen krümmungsabhängigen Phase testen.

Damit sind die Vorbereitungen zur Transformation des Hamiltonian  $\mathcal{H}$  abgeschlossen. Mit der Benutzung der Normalkoordinaten und der Krümmungsentwicklung sollen unter Berücksichtigung der Näherung für  $\mathcal{H}_h$  der Ausdruck für  $\mathcal{H}$  umgeschrieben werden. Die Eigenschaften der Entwicklungsfunktionen werden zunächst nicht

zur Vereinfachung herangezogen. Für die sich anschließende quadratische Näherung wird hauptsächlich die Gleichgewichtsbedingung verwandt.





# Kapitel 5

## Normalkoordinatentransformation

Mit den einführenden Erläuterungen sind bisher das Konzept der Normalkoordinaten und der Krümmungsentwicklung vorgestellt worden. Während das erste ein eher technisches Mittel zur Umformung der Beiträge in  $\mathcal{H}$  ist, verküpft die Entwicklung der Dichte in lokale Krümmungen ihrer Isodichtefläche geometrische Aspekte mit einer mikroskopischen Beschreibungsgröße. Da dieser Ordnungsparameter die Geometrie seiner eigenen Isodichtefläche mitbestimmt, kann man diesen Ansatz als selbstkonsistent bezeichnen. Daher haben wir im [Abschnitt 4.4](#) ein einfaches Modell für diese Beschreibung angegeben, in dem sich einige Eigenschaften der im allgemeinen unbekanntenen Entwicklungsfunktionen exakt herleiten ließen.

In diesem Kapitel sollen nun die einzelnen Terme des Hamiltonian  $\mathcal{H}$  in Normalkoordinaten transformiert und die Dichten  $\rho_f$  mittels der Krümmungsentwicklung [\(4.17\)](#) genähert werden. Am Schluß eines jeden solchen Abschnitts wird die Gaußsche Näherung des Ergebnisses angegeben, weil sich daraus die zur Berechnung von Erwartungswerten benötigten Terme ergeben (s. [Abschnitt 6.3](#)). Mit der schon benutzten Näherung  $2H \approx \Delta f$  verwenden wir als allgemeine Form

$$\int_A d^2 R \mathcal{H}_I^G(\mathbf{f}(\mathbf{R})) = \sum_{j=1}^2 \int_A d^2 S \left[ \mathcal{Q}_{I,j}^{(0)} (f_j^c)^2 + \mathcal{Q}_{I,j}^{(\nabla)} (\nabla f_j^c)^2 + \mathcal{Q}_{I,j}^{(\Delta)} (\Delta f_j^c)^2 + \mathcal{L}_{I,j}^{(0)} f_j^c + \mathcal{L}_{I,j}^{(\Delta)} (2H_j) \right] \quad (5.1)$$

und bezeichnen mit  $\mathcal{Q}$  bzw.  $\mathcal{L}$  die Vorfaktoren vor den quadratischen bzw. linearen Termen. Dabei werden mittels der Gleichgewichtsbedingung die verbleibenden Terme so umgeformt, daß sie möglichst nur die Potentiale  $V_i$  und  $w_{ij}$  enthalten, insbesondere heben sich die linearen Ausdrücke gegenseitig weg. Durch Betrachten der

Fouriertransformierten  $\hat{f}_i^c(\mathbf{q})$  der Flächen  $f_i^c(\mathbf{R})$  erreicht man schließlich eine Modenkoppelung. Mit einer  $2 \times 2$ -Matrix  $\mathbb{G}_f(q)$ , die den gravitativen Einfluß beschreibt, einer Matrix  $\mathbb{W}_f(q)$ , welche die Abhängigkeit von den Wechselwirkungspotentialen  $w_{ij}$  enthält und mit einer konstanten Matrix  $\mathbb{K}_f$ , die noch Terme beinhaltet, die unmittelbar auf  $\mathcal{H}_h$  zurückgehen und das Analogon zu Gl. (2.32) in Referenz [78] bildet, können wir also die folgende allgemeine Form von  $\mathcal{H}$  erwarten:

$$\mathcal{H}^G[\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q})] = \frac{1}{4\pi} \int_A d^2q \hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{q}) \left[ \mathbb{G}_f(q) + \mathbb{W}_f(q) + q^4 \mathbb{K}_f \right] \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q}).$$

Vorab soll eine nützliche Notation eingeführt werden. Mit  $m \geq 0$  gelte für einen beliebigen Ausdruck  $\mathcal{A} \equiv \mathcal{A}(\dots)$  folgende Abkürzung (s. (4.9) zur Definition des minimalen Krümmungsradius  $R_{min}$ ):

$$\bar{\delta}_m[\mathcal{A}] := \frac{1}{\Delta\rho_j \sqrt{g_j^m}} \int_{-R_{min}}^{R_{min}} du u^m \mathcal{A} =: \frac{1}{\sqrt{g_j^m}} \delta_m[\mathcal{A}] \quad (5.2)$$

$$\bar{\delta}_m[\mathcal{A}] \approx \delta_m[\mathcal{A}] \left( 1 - \frac{m}{2} (\nabla f)^2 + \frac{m(m+2)}{8} (\nabla f)^4 \right). \quad (5.3)$$

## 5.1 Gravitationsterm $\mathcal{H}_V$

Eine Rechnung gemäß des Abschnitts 4.2 ergibt für den Gravitationsterm die folgende Form

$$\int_A d^2R \mathcal{H}_V(\mathbf{f}(\mathbf{R})) = \int_A d^2S \frac{G}{2} \sum_{j=1}^2 m_j \Delta\rho_j \left[ \mathbf{G}_j^\partial + \mathbf{G}_j^\delta + \mathbf{G}_j^{\mathcal{R}} \right] \quad (5.4)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_j^\partial &:= -2f_j^c \bar{\delta}_1[\partial_u \rho_{c_j}] + 2H_j \sqrt{g_j} \bar{\delta}_3[\partial_u \rho_{c_j}] - K_j g_j \bar{\delta}_4[\partial_u \rho_{c_j}] \\ &+ (f_j^c)^2 + ((\nabla f_j^c)^2 + 2f_j^c (2H_j) \sqrt{g_j}) \bar{\delta}_2[\partial_u \rho_{c_j}] \\ &+ (f_j^c)^2 (2H_j) \sqrt{g_j} \bar{\delta}_1[\partial_u \rho_{c_j}] - 2f_j^c K_j g_j \bar{\delta}_3[\partial_u \rho_{c_j}] - (f_j^c)^2 K_j g_j \bar{\delta}_2[\partial_u \rho_{c_j}] \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_j^\delta &:= \frac{2}{\sqrt{g_j}} \bar{\delta}_1[\delta\rho_j] + f_j^c \frac{2}{\sqrt{g_j}} \delta_o[\delta\rho_j] - 3(2H_j) \bar{\delta}_2[\delta\rho_j] \\ &- 4f_j^c (2H_j) \bar{\delta}_1[\delta\rho_j] + 4K_j \sqrt{g_j} \bar{\delta}_3[\delta\rho_j] \\ &- (f_j^c)^2 (2H_j) \bar{\delta}_o[\delta\rho_j] + 6f_j^c K_j \sqrt{g_j} \bar{\delta}_2[\delta\rho_j] + 2(f_j^c)^2 K_j \sqrt{g_j} \bar{\delta}_1[\delta\rho_j] \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$\mathbf{G}_j^{\mathcal{R}} := \frac{1}{\Delta\rho_j\sqrt{g_j}} \int_{-R_{min}}^{R_{min}} du \left(f_j^c + \frac{u}{\sqrt{g_j}}\right)^2 \mathcal{R}_j(\mathbf{S}, u). \quad (5.7)$$

An dieser Stelle geht nun die Krümmungsentwicklung (4.17) für  $\delta\rho$  ein. Dadurch nimmt  $\mathbf{G}_j^\delta$  bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(f, 4)$  die folgende Gestalt an

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_j^\delta &\approx \sum_{\alpha=1}^4 \mathbf{G}_j^{\delta,\alpha} \\ \mathbf{G}_j^{\delta,1} &= \frac{2}{\sqrt{g_j}} (2H_j) \bar{\delta}_1[\rho_{H_j}] \\ \mathbf{G}_j^{\delta,2} &= \frac{2}{\sqrt{g_j}} \left( f_j^c (2H_j) \delta_o[\rho_{H_j}] + K_j \bar{\delta}_1[\rho_{K_j}] \right) \\ &\quad + (2H_j)^2 \left( \frac{2}{\sqrt{g_j}} \bar{\delta}_1[\rho_{H_j^2}] - 3 \bar{\delta}_2[\rho_{H_j}] \right) \\ \mathbf{G}_j^{\delta,3} &= K_j \left( f_j^c \frac{2}{\sqrt{g_j}} \delta_o[\rho_{K_j}] + (2H_j) [4\sqrt{g_j} \bar{\delta}_3[\rho_{H_j}] - 3 \bar{\delta}_2[\rho_{K_j}]] \right) \\ &\quad + (2H_j)^2 \left( 2f_j^c \left[ \frac{1}{\sqrt{g_j}} \delta_o[\rho_{H_j^2}] - 2 \bar{\delta}_1[\rho_{H_j}] \right] - 3(2H_j) \bar{\delta}_2[\rho_{H_j^2}] \right) \\ \mathbf{G}_j^{\delta,4} &= 4K_j^2 \sqrt{g_j} \bar{\delta}_3[\rho_{K_j}] + f_j^c (2H_j) K_j \left( 6\sqrt{g_j} \bar{\delta}_2[\rho_{H_j}] - 4 \bar{\delta}_1[\rho_{K_j}] \right) \\ &\quad - (2H_j)^2 \left[ (f_j^c)^2 \delta_o[\rho_{H_j}] + 4f_j^c (2H_j) \bar{\delta}_1[\rho_{H_j^2}] - 4K_j \sqrt{g_j} \bar{\delta}_3[\rho_{H_j^2}] \right] \end{aligned}$$

Abschließend behandeln wir  $\mathbf{G}_j^{\mathcal{R}}$  in (5.4) mittels (4.21):

$$\begin{aligned} \int_A d^2S \mathbf{G}_j^{\mathcal{R}} &\approx \frac{1}{\Delta\rho_j} \int_A d^2S \int_{-R_{min}}^{R_{min}} du \delta\tilde{\rho}_j \left[ \Delta f_j \frac{u^2}{\sqrt{g_j^3}} + 2 \left( f_j^c \Delta f_j + (\nabla f_j)^2 \right) \frac{u}{g_j} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(f_j^c)^2 \Delta f_j}{\sqrt{g_j}} + f_j^c (\nabla f_j)^2 \frac{1}{\sqrt{g_j}} \left( 2 - 3 \frac{u^2}{g_j^2} - \frac{4f_j^c u}{\sqrt{g_j^3}} - \frac{(f_j^c)^2}{g_j} \right) \right]. \end{aligned}$$

Mit der Krümmungsentwicklung für  $\delta\tilde{\rho}_j$  ergibt sich bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(f, 4)$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_j^{\mathcal{R}} &= \sum_{\alpha=2}^4 \mathbf{G}_j^{\mathcal{R},\alpha} \\ \mathbf{G}_j^{\mathcal{R},2} &:= \frac{2H_j \Delta f_j}{\sqrt{g_j}} \bar{\delta}_2[\rho_{H_j}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{G}_j^{\mathcal{R},3} &:= \frac{2 \cdot 2H_j}{\sqrt{g_j}} \left( f_j^c \Delta f_j + (\nabla f_j)^2 \right) \bar{\delta}_1[\rho_{H_j}] \\
&\quad + \frac{\Delta f_j}{\sqrt{g_j}} \left( K_j \bar{\delta}_2[\rho_{K_j}] + (2H_j)^2 \bar{\delta}_2[\rho_{H_j^2}] \right) \\
\mathbf{G}_j^{\mathcal{R},4} &:= \frac{2H}{\sqrt{g}} \left[ (f_j^c)^2 \Delta f_j \delta_o[\rho_H] + f_j^c (\nabla f_j)^2 \left( 2 \delta_o[\rho_H] - \frac{3}{g} \bar{\delta}_2[\rho_H] \right) \right] \\
&\quad + \frac{2}{\sqrt{g_j}} \left( f_j^c \Delta f_j + (\nabla f_j)^2 \right) \left( K \bar{\delta}_1[\rho_{K_j}] + (2H)^2 \bar{\delta}_1[\rho_{H_j^2}] \right)
\end{aligned}$$

### Gauß-Näherung $\mathcal{H}_V^G$

Mit Blick auf die spätere Anwendung werden die oben hergeleiteten Formeln in diesem Abschnitt noch einmal bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(f, 2)$  notiert und geeignet zusammengefaßt. Gemäß unserer Verabredung zu Beginn des Kapitels notieren wir nicht mehr den gesamten  $\mathcal{H}_V^G$ -Term, sondern nur die entsprechenden Faktoren aus (5.1). Für die quadratischen Beiträge erhält man

$$\mathcal{Q}_{V,j}^{(0)} = \frac{G}{2} m_j \Delta \rho_j \quad (5.8)$$

$$\mathcal{Q}_{V,j}^{(\nabla)} = - \left( 2\delta_o[\rho_{H_j}] + \delta_2[\partial_u \rho_{c_j}] \right) \mathcal{Q}_{V,j}^{(0)} \quad (5.9)$$

$$\mathcal{Q}_{V,j}^{(\Delta)} = 2 \left( \delta_1[\rho_{H_j^2}] - \delta_2[\rho_{H_j}] \right) \mathcal{Q}_{V,j}^{(0)} \quad (5.10)$$

und für die linearen Terme

$$\mathcal{L}_{V,j}^{(0)} = -2 \delta_1[\partial_u \rho_{c_j}] \mathcal{Q}_{V,j}^{(0)} \quad \text{und} \quad \mathcal{L}_{V,j}^{(\Delta)} = \left( 2 \delta_1[\rho_{H_j}] + \delta_3[\partial_u \rho_{c_j}] \right) \mathcal{Q}_{V,j}^{(0)}, \quad (5.11)$$

wobei mit  $2H \approx \Delta f$ ,  $\int K d^2S = 0^1$  und partieller Integration vereinfacht wurde. Durch die Transformation der anderen Komponenten in  $\mathcal{H}$  fallen in  $\mathcal{H}_V^G$  noch Terme weg, so daß die obigen Faktoren noch nicht die endgültigen sind. Insbesondere müssen aus Stabilitätsgründen die in  $f_j^c$  linearen Ausdrücke verschwinden.

## 5.2 Konstante Terme $\mathcal{H}_b$

Am einfachsten sind die  $\mathcal{H}_b(\mathbf{f}(\mathbf{R}))$ -Terme ersetzbar. Man erhält

$$\int_A d^2R \mathcal{H}_b(\mathbf{f}(\mathbf{R})) = \int_A d^2S \sum_{j=1}^2 K_j \Delta \rho_j \left[ \mathbf{K}_j^\partial + \mathbf{K}_j^\delta + \mathbf{K}_j^{\mathcal{R}} \right],$$

---

<sup>1</sup>Nach dem Gauß-Bonnet-Theorem ist  $\int K d^2S = 2\pi\chi$ , wobei  $\chi$  die Euler-Charakteristik der betrachteten Fläche bedeutet. Diese verschwindet hier, weil wir planare, zusammenhängende Flächen betrachten.

mit

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_j^\partial &:= \delta_1[\partial_u \rho_{c_j}] - \bar{\delta}_1[\partial_u \rho_{c_j}] + f_j^c + 2H_j \sqrt{g_j} \bar{\delta}_2[\partial_u \rho_{c_j}] \\ &\quad + f_j^c (2H_j) \delta_1[\partial_u \rho_{c_j}] - K_j g_j \bar{\delta}_3[\partial \rho_j] - f_j^c K_j \delta_2[\partial_u \rho_{c_j}] \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_j^\delta &:= \frac{1}{\sqrt{g_j}} \delta_o[\delta \rho_j] - 2(2H_j) \bar{\delta}_1[\delta \rho_j] + 3K_j \sqrt{g_j} \bar{\delta}_2[\delta \rho_j] \\ &\quad - f_j(2H_j) \delta_o[\delta \rho_j] + 2f_j K_j \sqrt{g_j} \bar{\delta}_1[\delta \rho_j] \end{aligned} \quad (5.13)$$

und mit der Näherung (4.21)

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_j^{\mathcal{R}} &:= \frac{1}{\sqrt{g_j}} \Delta f_j \delta_1[\delta \rho_j] + \frac{1}{\sqrt{g_j}} f_j^c \Delta f_j \delta_o[\delta \rho_j] \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{g_j}} (\nabla f_j)^2 \left(1 - \frac{1}{g_j} f_j^c \Delta f_j\right) \delta_o[\delta \rho_j] - \frac{2}{\sqrt{g_j}^3} (\nabla f_j)^2 \Delta f_j \bar{\delta}_1[\delta \rho_j]. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Das Einsetzen der Krümmungsentwicklung führt dann bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(f, 3)$  auf

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_j^\delta &\approx \frac{1}{\sqrt{g_j}} (2H) \delta_o[\rho_{H_j}] + \frac{1}{\sqrt{g_j}} K_j \delta_o[\rho_{K_j}] \\ &\quad + (2H_j)^2 \left( \frac{1}{\sqrt{g_j}} \delta_o[\rho_{H_j^2}] - 2\bar{\delta}_1[\rho_{H_j}] \right) \\ &\quad + K_j (2H_j) \left( 3\sqrt{g_j} \bar{\delta}_2[\rho_{H_j}] - 2\bar{\delta}_1[\rho_{K_j}] \right) \\ &\quad - 2(2H_j)^3 \bar{\delta}_1[\rho_{H_j^2}] - f_j(2H_j)^2 \delta_o[\rho_{H_j}] \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_j^{\mathcal{R}} &= \frac{1}{\sqrt{g_j}} \Delta f_j \left( 2H_j \delta_1[\rho_{H_j}] + K_j \delta_1[\rho_{K_j}] + (2H_j)^2 \delta_1[\rho_{H_j^2}] \right) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{g_j}} f_j^c \Delta f_j (2H_j) \delta_o[\rho_{H_j}] + \frac{1}{\sqrt{g_j}} (\nabla f_j)^2 (2H_j) \delta_o[\rho_{H_j}] \end{aligned}$$

### Gauß-Näherung $\mathcal{H}_b^G$

Nach Einsetzen der Krümmungsentwicklung bleibt unter Verwendung des Gauß-Bonnet-Theorems und mit  $2H_j \approx \Delta f_j$  in linearer Ordnung

$$\mathcal{L}_{b,j}^{(0)} = K_j \Delta \rho_j \quad \text{und} \quad \mathcal{L}_{b,j}^{(\Delta)} = (\delta_2[\partial_u \rho_{c_j}] + \delta_o[\rho_{H_j}]) \mathcal{L}_{b,j}^{(0)}, \quad (5.15)$$

während sich in quadratischer Ordnung

$$\mathcal{Q}_{b,j}^{(0)} = 0 \quad (5.16)$$

$$\mathcal{Q}_{b,j}^{(\nabla)} = -\frac{1}{2} \delta_1[\partial_u \rho_{c_j}] \mathcal{L}_{b,j}^{(0)} \quad (5.17)$$

$$\mathcal{Q}_{b,j}^{(\Delta)} = -(\delta_1[\rho_{H_j}] - \delta_o[\rho_{H_j^2}]) \mathcal{L}_{b,j}^{(0)} \quad (5.18)$$

ergibt. Man kann argumentieren, daß diese Randterme verschwinden sollten, weil für große Abstände  $|u| \gg 1$  zur Grenzflächenregion  $\Omega[\rho_{f_1}, \rho_{f_2}] - \Omega[\rho_{c_1}, \rho_{c_2}] \rightarrow 0$  gilt. Tatsächlich verschwinden die Integrale  $\delta_o[\rho_{H^2}]$ ,  $\delta_1[\rho_H]$  und  $\delta_1[\partial\rho_c]$  aufgrund der Symmetrieüberlegungen im [Abschnitt 4.4](#). Ebenso kann man zur Fixierung der gestörten Grenzfläche  $z = f_j(\mathbf{S})$  um die planare  $z = c_j$  die Forderung

$$\int_A d^2S f_j(\mathbf{S}) = c_j \Leftrightarrow \hat{f}_j^c(\mathbf{q} = 0) = 0$$

stellen, womit auch die übrigen Terme verschwinden. Folgt man dieser Argumentation, dann erleichtert das zwar die folgenden Rechnungen, ergibt aber kein anderes Resultat als die Verwendung der Gleichgewichtsbedingung. Insofern zeigen die obigen Ausdrücke an, wie man die Minimierungsbedingung später zur Vereinfachung zu verwenden hat.

### 5.3 Wechselwirkungsterm $\mathcal{H}_w$

Da die in diesem Abschnitt vorkommenden Ausdrücke ohne Kurzschreibweisen unübersichtlich werden, vereinbaren wir, daß Terme mit einem Index  $i$  von  $u'$  bzw.  $\mathbf{R}'$  abhängen, hingegen Terme mit Index  $j$  von  $u''$  bzw.  $\mathbf{R}''$ . Außerdem benutzen wir die symbolischen Notationen

$$\partial\delta[\tilde{\rho}_{f_i}(u')\tilde{\rho}_{f_j}(u'')] := \partial_{u'}\tilde{\rho}_{c_i}\partial_{u''}\delta\tilde{\rho}_{f_j} + \partial_{u'}\delta\tilde{\rho}_{f_i}\partial_{u''}\tilde{\rho}_{c_j} + \partial_{u'}\delta\tilde{\rho}_{f_i}\partial_{u''}\delta\tilde{\rho}_{f_j} \quad (5.19)$$

und  $w_{ij}^{(k)}[f_i(\mathbf{S}')f_j(\mathbf{S}'')] \equiv w_{ij}^{(k)}[f_i f_j]$  für  $k \geq 0$  mit

$$\begin{aligned} w_{ij}^{(k)}[f_i f_j] &:= w_{ij}^{(k)}(|\mathcal{T}_{f_i}(\mathbf{S}', u') - \mathcal{T}_{f_j}(\mathbf{S}'', u'')|) \\ &= w_{ij}^{(k)}\left(|\mathbf{S}' - \frac{u'\nabla f_i}{\sqrt{g_i}} - \mathbf{S}'' + \frac{u''\nabla f_j}{\sqrt{g_j}}|, |f_i + \frac{u'}{\sqrt{g_i}} - f_j - \frac{u''}{\sqrt{g_j}}|\right) \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$w_{ij}^{(k)}[c_i c_j] := w_{ij}^{(k)}(\mathbf{S}' - \mathbf{S}'', u' - u'' + \delta c_{ij}), \quad (5.21)$$

wobei  $w_{ij}^{(0)} \equiv w_{ij}$  ist. Analog zu den Abkürzungen in [\(5.2\)](#) führen wir hier die Bezeichnung

$$\omega_f^{(k)}[\mathcal{A}_i(u')\mathcal{B}_j(u'')] := \iint_{-R_{min}}^{R_{min}} du' du'' w_{ij}^{(k)}[f_i f_j] \cdot \mathcal{A}_i(u')\mathcal{B}_j(u'') \quad (5.22)$$

$$\omega_c^{(k)}[\mathcal{A}_i(u')\mathcal{B}_j(u'')] := \iint_{-R_{min}}^{R_{min}} du' du'' w_{ij}^{(k)}[c_i c_j] \cdot \mathcal{A}_i(u')\mathcal{B}_j(u'') \quad (5.23)$$

ein. Insbesondere hängt  $\omega_f^{(k)}$  noch von  $\mathbf{S}'$  und  $\mathbf{S}''$  ab, weshalb Ausdrücke der Form  $\nabla_{\mathbf{S}'}\omega_f^{(k)} \equiv \nabla'\omega_f^{(k)}$  (analog  $\nabla''$ ) durchaus sinnvoll sind. Ebenso gelte beispielsweise  $\partial''\rho \equiv \partial_{u''}\rho(u'') \equiv \rho'(u'')$  und  $\partial_i\rho \equiv \partial_{u'}\rho(u')$ .

### Transformation

$$\begin{aligned} & \iint_A d^2R' d^2R'' \mathcal{H}_w(\mathbf{f}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 \iint_A d^2S' d^2S'' \left[ \mathbf{W}_{ij}^\partial + \mathbf{W}_{ij}^{\partial\delta} + \mathbf{W}_{ij}^{\partial\mathcal{R}} + \mathbf{W}_{ij}^{\delta\mathcal{R}} + \mathbf{W}_{ij}^{\mathcal{R}} \right] \end{aligned} \quad (5.24)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_{ij}^\partial &:= \omega_f^{(2)} [\partial_i \rho_{c_i} \partial'' \rho_{c_j}] - \omega_c^{(2)} [\partial_i \rho_{c_i} \partial'' \rho_{c_j}] \\ &\quad - 2H_i \omega_f^{(2)} [u' \partial_i \rho_{c_i} \partial'' \rho_{c_j}] - 2H_j \omega_f^{(2)} [u'' \partial_i \rho_{c_i} \partial'' \rho_{c_j}] \\ &\quad + K_i \omega_f^{(2)} [(u')^2 \partial_i \rho_{c_i} \partial'' \rho_{c_j}] + K_j \omega_f^{(2)} [(u'')^2 \partial_i \rho_{c_i} \partial'' \rho_{c_j}] \\ &\quad + (2H_i)(2H_j) \omega_f^{(2)} [u' u'' \partial_i \rho_{c_i} \partial'' \rho_{c_j}] - (2H_i) K_j \omega_f^{(2)} [u' (u'')^2 \partial_i \rho_{c_i} \partial'' \rho_{c_j}] \\ &\quad - (2H_j) K_i \omega_f^{(2)} [u'' (u')^2 \partial_i \rho_{c_i} \partial'' \rho_{c_j}] + K_i K_j \omega_f^{(2)} [(u')^2 (u'')^2 \partial_i \rho_{c_i} \partial'' \rho_{c_j}] \end{aligned} \quad (5.25)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_{ij}^{\partial\delta} &= \omega_f^{(2)} [\partial\delta[\tilde{\rho}_{f_i}(u') \tilde{\rho}_{f_j}(u'')]] \\ &\quad - 2H_i \omega_f^{(2)} [u' \cdot \partial\delta[\tilde{\rho}_{f_i}(u') \tilde{\rho}_{f_j}(u'')]] - 2H_j \omega_f^{(2)} [u'' \cdot \partial\delta[\tilde{\rho}_{f_i}(u') \tilde{\rho}_{f_j}(u'')]] \\ &\quad + K_i \omega_f^{(2)} [(u')^2 \cdot \partial\delta[\tilde{\rho}_{f_i}(u') \tilde{\rho}_{f_j}(u'')]] + K_j \omega_f^{(2)} [(u'')^2 \cdot \partial\delta[\tilde{\rho}_{f_i}(u') \tilde{\rho}_{f_j}(u'')]] \\ &\quad + (2H_i)(2H_j) \omega_f^{(2)} [u' u'' \cdot \partial\delta[\tilde{\rho}_{f_i}(u') \tilde{\rho}_{f_j}(u'')]] \\ &\quad - (2H_i) K_j \omega_f^{(2)} [u' (u'')^2 \cdot \partial\delta[\tilde{\rho}_{f_i}(u') \tilde{\rho}_{f_j}(u'')]] \\ &\quad - (2H_j) K_i \omega_f^{(2)} [u'' (u')^2 \cdot \partial\delta[\tilde{\rho}_{f_i}(u') \tilde{\rho}_{f_j}(u'')]] \\ &\quad + K_i K_j \omega_f^{(2)} [(u')^2 (u'')^2 \cdot \partial\delta[\tilde{\rho}_{f_i}(u') \tilde{\rho}_{f_j}(u'')]] \end{aligned} \quad (5.26)$$

$$\mathbf{W}_{ij}^{\partial\mathcal{R}} := \frac{\nabla f_j}{\sqrt{g_j}} \mathbf{w}_{ij}^{\partial\mathcal{R}} + \frac{\nabla f_i}{\sqrt{g_i}} \mathbf{w}_{ji}^{\partial\mathcal{R}} \quad (5.27)$$

$$\mathbf{w}_{ij}^{\partial\mathcal{R}} := \omega_f^{(2)} [\partial_i \rho_{c_i} \nabla'' \delta \rho_j] - 2H_i \omega_f^{(2)} [u' \partial_i \rho_{c_i} \nabla'' \delta \rho_j] + K_i \omega_f^{(2)} [(u')^2 \partial_i \rho_{c_i} \nabla'' \delta \rho_j]$$

$$\mathbf{w}_{ji}^{\partial\mathcal{R}} := \omega_f^{(2)} [\partial'' \rho_{c_j} \nabla' \delta \rho_i] - 2H_j \omega_f^{(2)} [u'' \partial'' \rho_{c_j} \nabla' \delta \rho_i] + K_j \omega_f^{(2)} [(u'')^2 \partial'' \rho_{c_j} \nabla' \delta \rho_i]$$

$$\mathbf{W}_{ij}^{\delta\mathcal{R}} := \frac{\nabla f_j}{\sqrt{g_j}} \mathbf{w}_{ij}^{\delta\mathcal{R}} + \frac{\nabla f_i}{\sqrt{g_i}} \mathbf{w}_{ji}^{\delta\mathcal{R}} \quad (5.28)$$

$$\mathbf{w}_{ij}^{\delta\mathcal{R}} := \omega_f^{(2)} [\partial_i \delta \rho_i \nabla'' \delta \rho_j] - 2H_i \omega_f^{(2)} [u' \partial_i \delta \rho_i \nabla'' \delta \rho_j] + K_i \omega_f^{(2)} [(u')^2 \partial_i \delta \rho_i \nabla'' \delta \rho_j]$$

$$\mathbf{w}_{ji}^{\delta\mathcal{R}} := \omega_f^{(2)} [\partial'' \delta \rho_j \nabla' \delta \rho_i] - 2H_j \omega_f^{(2)} [u'' \partial'' \delta \rho_j \nabla' \delta \rho_i] + K_j \omega_f^{(2)} [(u'')^2 \partial'' \delta \rho_j \nabla' \delta \rho_i]$$

$$\mathbf{W}_{ij}^{\mathcal{R}} := \frac{\nabla f_i \nabla f_j}{\sqrt{g_i g_j}} \omega_f^{(2)} [\nabla \delta \rho_i \nabla \delta \rho_j]. \quad (5.29)$$

Dabei wurde schon (4.21) zur Vereinfachung benutzt. Bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(f, 2)$  ergibt die Krümmungsentwicklung

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_{ij}^{\partial\delta} &\approx 2H_j \omega_f^{(2)} [\partial_l \rho_{c_i} \partial'' \rho_{H_j}] + 2H_i \omega_f^{(2)} [\partial'' \rho_{c_j} \partial_l \rho_{H_i}] \\ &\quad + K_j \omega_f^{(2)} [\partial_l \rho_{c_i} \partial'' \rho_{K_j}] + K_i \omega_f^{(2)} [\partial'' \rho_{c_j} \partial_l \rho_{K_i}] \\ &\quad + (2H_j)^2 \left( \omega_f^{(2)} [\partial_l \rho_{c_i} \partial'' \rho_{H_j^2}] - \omega_f^{(2)} [u'' \cdot \partial'' \rho_{H_j} \partial_l \rho_{c_i}] \right) \\ &\quad + (2H_i)^2 \left( \omega_f^{(2)} [\partial'' \rho_{c_j} \partial_l \rho_{H_i^2}] - \omega_f^{(2)} [u' \cdot \partial_l \rho_{H_i} \partial'' \rho_{c_j}] \right) \\ &\quad + (2H_j)(2H_i) \left( \omega_f^{(2)} [\partial_l \rho_{H_i} \partial'' \rho_{H_j}] - \omega_f^{(2)} [u' \cdot \partial_l \rho_{c_i} \partial'' \rho_{H_j}] - \omega_f^{(2)} [u'' \cdot \partial'' \rho_{c_i} \partial_l \rho_{H_i}] \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_{ij}^{\partial\mathcal{R}} &\approx \frac{1}{\sqrt{g_j}} \nabla(2H_j) \nabla f_j \omega_f^{(2)} [\partial_l \rho_{c_i} \rho_{H_j}] + \frac{1}{\sqrt{g_i}} \nabla(2H_i) \nabla f_i \omega_f^{(2)} [\partial'' \rho_{c_j} \rho_{H_i}] \\ \mathbf{W}_{ij}^{\delta\mathcal{R}} &= \mathbf{W}_{ij}^{\mathcal{R}} \approx 0. \end{aligned}$$

## Gauß-Näherung $\mathcal{H}_w^G$

Die oben hergeleiteten Formeln müssen für die Gaußsche Näherung noch geeignet umgeformt werden. Dazu wird  $w_{ij}^{(2)}[f_i f_j]$  um  $w_{ij}^{(2)}[c_i c_j]$  in  $f_i^c$  und  $f_j^c$  entwickelt und mehrfach die Gleichgewichtsbedingung für die planaren Dichteprofile  $\rho_c(u)$  ausgenutzt<sup>2</sup> (s. [Abschnitt 8.8](#)). Die dadurch entstehenden Terme müssen natürlich mit den Ausdrücken in  $\mathcal{H}_V^G$ ,  $\mathcal{H}_b$  und  $\mathcal{H}_h$  verrechnet werden. Das Ergebnis dieser längeren Rechnungen, das wir nicht aufgrund nicht-diagonaler Anteile in der Form (5.1)

---

<sup>2</sup>Man benötigt nicht die Gleichgewichtsbedingung der Dichten  $\rho_{f_i}$ , obwohl wir unserer Betrachtung nach zwei Gleichgewichtszustände vergleichen. Da aber die  $\rho_{f_i}$  als gestörte  $\rho_{c_i}$  aufgefaßt werden, umgeht man diese Bedingungen, weil man das energetische Gewicht dieser Störung ja gerade beschreiben will.



darstellen können, lautet mit  $\delta f_{ij}^c(\mathbf{S}', \mathbf{S}'') := f_i^c(\mathbf{S}') - f_j^c(\mathbf{S}'')$

$$\begin{aligned}
& \iint_A d^2 S' d^2 S'' \mathcal{H}_W^G(\mathbf{f}(\mathbf{S}', \mathbf{S}'')) \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 \iint_A d^2 S' d^2 S'' \left[ \frac{1}{2} \omega_c [\partial_i \rho_{c_i} \partial_{i'} \rho_{c_j}] (\delta^c f_{ij}(\mathbf{S}', \mathbf{S}''))^2 \right. \\
&\quad - \omega_c [\rho_{H_i}(u') \rho_{H_j}(u'')] \Delta f_i(\mathbf{S}') \Delta f_j(\mathbf{S}'') \\
&\quad + \left( \omega_c [\rho_{H_j}(u'') \partial_i \rho_{c_i}] \Delta f_j(\mathbf{S}'') - \omega_c [\rho_{H_i}(u') \partial_{i'} \rho_{c_j}] \Delta f_i(\mathbf{S}') \right) \delta f_{ij}^c(\mathbf{S}', \mathbf{S}'') \\
&\quad + \omega_c^{(2)} [\rho_{H_j}(u'') \partial_i \rho_{c_i}] \nabla \Delta f_j(\mathbf{S}'') \nabla f_j(\mathbf{S}'') \\
&\quad \left. + \omega_c^{(2)} [\rho_{H_i}(u') \partial_{i'} \rho_{c_j}] \nabla \Delta f_i(\mathbf{S}') \nabla f_i(\mathbf{S}') \right]. \tag{5.30}
\end{aligned}$$

Ist  $\hat{w}_{ij}^{(k)}[q, c_i c_j] := \hat{w}_{ij}^{(k)}(q, u' - u'' + \delta c_{ij})$  die Fouriertransformierte des entsprechenden Wechselwirkungspotentials, dann sei

$$\hat{\omega}^{(k)}(q, \mathcal{A}_i(u') \mathcal{B}_j(u'')) := \iint_{-R_{min}}^{R_{min}} du' du'' \hat{w}_{ij}^{(k)}[q, c_i c_j] \mathcal{A}_i(u') \mathcal{B}_j(u'') \tag{5.31}$$

$$\delta \hat{\omega}^{(k)}(q, \dots) := \hat{\omega}^{(k)}(q, \dots) - \hat{\omega}^{(k)}(0, \dots) \tag{5.32}$$

wobei wir nun den Index  $c$  weglassen können, weil alle  $\omega_f^{(k)}$  entwickelt wurden. In der eigentlichen funktionalen Abhängigkeit  $\hat{\omega}^{(k)}(q, [\mathcal{A}_i(u') \mathcal{B}_j(u'')])$  sind außerdem die Klammern  $[\ ]$  weggelassen worden, um in den folgenden Gleichungen die Lesbarkeit zu vereinfachen (vgl. aber z. B. (5.22)).

Nach einer Fourier-Transformation läßt sich (5.30) wegen der Modenkopplungen etwas kompakter schreiben

$$\begin{aligned}
& \iint_A d^2 S' d^2 S'' \mathcal{H}_W^G(\mathbf{f}(\mathbf{S}', \mathbf{S}'')) \\
&= \frac{1}{4\pi} \int d^2 q \hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{q}) \begin{pmatrix} \mathcal{W}_{12}(q) & \mathcal{V}_{21}(q) \\ \mathcal{V}_{12}(q) & \mathcal{W}_{21}(q) \end{pmatrix} \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q}), \tag{5.33}
\end{aligned}$$

wobei mit

$$\begin{aligned}
\gamma_{ij}^\wedge(q) &:= \hat{\omega}(q, \partial_i \rho_{c_i} \partial_{i'} \rho_{c_j}) \\
&\quad + q^2 \left( \hat{\omega}(q, \rho_{H_i}(u') \partial_{i'} \rho_{c_j}) + \hat{\omega}(q, \rho_{H_j}(u'') \partial_i \rho_{c_i}) \right) \\
&\quad + q^4 \left( \hat{\omega}(q, \rho_{H_i}(u') \rho_{H_j}(u'')) + \kappa_{ij} \right) \tag{5.34}
\end{aligned}$$

die Größe

$$\mathcal{V}_{ij}(q) := \gamma_{ij}^\wedge(q) - q^4 \kappa_{ij} \tag{5.35}$$

definiert ist und man mit

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}^\vee(q) &:= -\hat{\omega}(0, \partial_i \rho_{c_i} \partial_j \rho_{c_j}) - 2q^2 \hat{\omega}(0, \rho_{H_i}(u') \partial_j \rho_{c_j}) \\ &\quad + 2q^4 \hat{\omega}^{(2)}(0, \rho_{H_i}(u') \partial_j \rho_{c_j}) \end{aligned} \quad (5.36)$$

einfacher

$$\mathcal{W}_{ij}(q) := \gamma_{ii}^\wedge(q) + \gamma_{ii}^\vee(q) + \gamma_{ij}^\vee(q) - q^4 \kappa_{ii} \quad (5.37)$$

schreiben kann. Die darin benutzten Konstanten  $\kappa_{ij}$  werden hier schon eingeführt, deren explizite Berechnung erfolgt später durch die Formel (5.53). Die Funktionen  $\gamma^\vee(q)$  und  $\gamma^\wedge(q)$  werden sich als nützliche Rechengrößen herausstellen und sind daher hier schon definiert worden. Besonders sei auf die Eigenschaft  $\gamma_{ij}^\wedge = \gamma_{ji}^\wedge$ , aber  $\gamma_{12}^\vee \neq \gamma_{21}^\vee$  hingewiesen.

Die Auswirkungen der Umformungen durch Anwendungen der Gleichgewichtsbedingung reduzieren den Term  $\mathcal{H}_V^G$  auf

$$\int d^2 S \mathcal{H}_V^G(\mathbf{f}(\mathbf{S})) = \frac{G}{4\pi} \int d^2 q \hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{q}) \begin{pmatrix} \mathcal{G}_1(q) & 0 \\ 0 & \mathcal{G}_2(q) \end{pmatrix} \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q}) \quad (5.38)$$

$$\mathcal{G}_j(q) := m_j \Delta \rho_j (1 - 2q^2 \delta_o[\rho_{H_j}]). \quad (5.39)$$

Die Ausdrücke, die dem noch zu besprechenden Term  $\mathcal{H}_h$  hinzuzufügen sind, werden im nächsten Abschnitt behandelt, weil dort die entsprechenden Notationen eingeführt werden. Die Gleichungen (5.38) und (5.39) sind identisch mit dem Gravitationsanteil in der Gleichung (3.10) der Arbeit [78]. Dieser wird sich hier durch die besondere Behandlung des Hart-Kugel-Terms  $\mathcal{H}_h$  allerdings noch weiter verändern (s. Umformungen ab Seite 90).

## 5.4 Hart-Kugel-Term $\mathcal{H}_h$

Nach dem Abschnitt 4.3 sei nun  $f^\dagger$  die einfachste Formel für eine aus zwei Flächen  $f_1$  und  $f_2$  neu definierte Fläche. Statt  $h(\rho_1, \rho_2)$  schreiben wir verkürzt

$$h(\rho_1, \rho_2) \stackrel{!}{=} \mathfrak{h}(\rho^\dagger), \quad (5.40)$$

ebenso sei  $\mathfrak{h}_f \equiv \mathfrak{h}(\rho_{f^\dagger}^\dagger)$  und  $\mathfrak{h}_c \equiv \mathfrak{h}(\rho_{c^\dagger}^\dagger)$ . Wie sich herausstellen wird, ist es nicht nötig,  $\mathfrak{h}(\rho^\dagger)$  näher zu spezifizieren. Man mag sich darunter eine völlig neue Funktion vorstellen, die nur von  $\rho^\dagger$  abhängt oder die approximative Ersetzung  $\mathfrak{h}(\rho^\dagger) \approx h(\rho^\dagger, \rho^\dagger)$ . Mit

$u \equiv u^\dagger$  (Normalenabstand zur Grenzfläche  $f^\dagger$ ),  $\mathbf{S} \equiv \mathbf{S}^\dagger$ ,  $\delta\rho^\dagger \equiv \delta\tilde{\rho}_{f^+}^\dagger \equiv \delta\rho_{f^+}^\dagger \equiv \delta\rho_f^\dagger$  und  $f^+ := f^\dagger - c^\dagger$ ,  $g^\dagger = g^+$  usw. ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \int_A d^2R \mathcal{H}_h(\mathbf{f}(\mathbf{R})) &= - \int_A d^2R \int_{-\infty}^{\infty} dz (z - c^\dagger) [\partial\mathbf{h}_f \partial_z \rho_f^\dagger - \partial\mathbf{h}_c \partial_z \rho_c^\dagger] \\ &= \Delta\rho^\dagger \int_A d^2S \left[ \mathbf{H}^\partial + \mathbf{H}^\delta + \mathbf{H}^\mathcal{R} \right]. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Dabei ist unter Verwendung der Abkürzung (vgl. (5.2))

$$\bar{\varphi}_m^{(k)}[\mathcal{A}] := \bar{\delta}_m[\partial^k \mathbf{h}_c \mathcal{A}] =: \frac{1}{\sqrt{g_j^m}} \varphi_m^{(k)}[\mathcal{A}] \quad (5.42)$$

und der Entwicklung

$$\partial\mathbf{h}_f \equiv \partial\mathbf{h}(\rho_c^\dagger + \delta\rho^\dagger) \approx \partial\mathbf{h}_c + \partial^2\mathbf{h}_c \delta\rho^\dagger + \frac{\partial^3\mathbf{h}_c}{2} [\delta\rho^\dagger]^2 \quad (5.43)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^\partial &:= -f^+ \varphi_o^{(1)}[\partial_u \rho_c^\dagger] + 2H^+ \sqrt{g^+} \bar{\varphi}_2^{(1)}[\partial_u \rho_c^\dagger] - K^+ g^+ \bar{\varphi}_3^{(1)}[\partial_u \rho_c^\dagger] \\ &+ f^+ \left( 2H^+ \varphi_1^{(1)}[\partial_u \rho_c^\dagger] - K^+ \varphi_2^{(1)}[\partial_u \rho_c^\dagger] \right) + \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{g^+}} \right) \varphi_1^{(1)}[\partial_u \rho_c^\dagger] \end{aligned} \quad (5.44)$$

$$\mathbf{H}^\delta := \mathbf{H}^{(1)\delta} + \mathbf{H}^{(2)\delta} + \mathbf{H}^{(3)\delta} \quad (5.45)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{(1)\delta} &:= \frac{1}{\sqrt{g^+}} \varphi_o^{(1)}[\delta\rho^\dagger] - 2 \cdot (2H^+) \bar{\varphi}_1^{(1)}[\delta\rho^\dagger] + 3 \cdot K^+ \sqrt{g^+} \bar{\varphi}_2^{(1)}[\delta\rho^\dagger] \\ &- f^+ \left( 2H^+ \bar{\varphi}_o^{(1)}[\delta\rho^\dagger] - 2 \cdot K^+ \sqrt{g^+} \bar{\varphi}_1^{(1)}[\delta\rho^\dagger] \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{(2)\delta} &:= \frac{1}{2\sqrt{g^+}} \varphi_o^{(2)}[[\delta\rho^\dagger]^2] - 2H^+ \bar{\varphi}_1^{(2)}[[\delta\rho^\dagger]^2] + \frac{3}{2} \cdot K^+ \sqrt{g^+} \bar{\varphi}_2^{(2)}[[\delta\rho^\dagger]^2] \\ &- \frac{1}{2} f^+ \left( 2H^+ \varphi_o^{(2)}[[\delta\rho^\dagger]^2] - 2 \cdot K^+ \sqrt{g^+} \bar{\varphi}_1^{(2)}[[\delta\rho^\dagger]^2] \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{(3)\delta} &:= -\frac{1}{2} \bar{\varphi}_1^{(3)}[[\delta\rho^\dagger]^2 \partial_u \delta\rho^\dagger] - \frac{1}{2} f^+ \varphi_o^{(3)}[[\delta\rho^\dagger]^2 \partial_u \delta\rho^\dagger] \\ &+ \frac{1}{2} (2H^+) \sqrt{g^+} \left( \bar{\varphi}_2^{(3)}[[\delta\rho^\dagger]^2 \partial_u \delta\rho^\dagger] + f^+ \bar{\varphi}_1^{(3)}[[\delta\rho^\dagger]^2 \partial_u \delta\rho^\dagger] \right) \\ &+ \frac{1}{2} K^+ g^+ \left( \bar{\varphi}_3^{(3)}[[\delta\rho^\dagger]^2 \partial_u \delta\rho^\dagger] + f^+ \bar{\varphi}_2^{(3)}[[\delta\rho^\dagger]^2 \partial_u \delta\rho^\dagger] \right) \end{aligned}$$

$$\mathbf{H}^{\mathcal{R}} := \frac{1}{\Delta\rho^\dagger\sqrt{g^+}} \int_{-R_{min}}^{R_{min}} du \left( f^+ + \frac{u}{\sqrt{g^+}} \right) \cdot \partial_{\mathfrak{h}_f} \cdot \mathcal{R}^+(\mathbf{S}, u). \quad (5.46)$$

Nun folgt erneut die Ersetzung der Ausdrücke  $\delta\rho^\dagger$  durch die Krümmungsentwicklung. Bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(f, 4)$  erhält man

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{(3)\delta} &\approx -\frac{1}{2} (2H^+)^3 \left( \bar{\varphi}_1^{(3)} [(\rho_H^\dagger)^2 \partial_u \rho_H^\dagger] + f^+ \bar{\varphi}_o^{(3)} [(\rho_H^\dagger)^2 \partial_u \rho_H^\dagger] \right. \\ &\quad \left. - (2H^+) \sqrt{g^+} \bar{\varphi}_2^{(3)} [(\rho_H^\dagger)^2 \partial_u \rho_H^\dagger] \right) \\ \mathbf{H}^{(2)\delta} &\approx \frac{1}{2\sqrt{g^+}} (2H^+)^2 \varphi_o^{(2)} [(\rho_H^\dagger)^2] + \frac{1}{\sqrt{g^+}} (2H^+) K^+ \varphi_o^{(2)} [\rho_H^\dagger \rho_K^\dagger] \\ &\quad + (2H^+)^3 \left( \frac{1}{\sqrt{g^+}} \varphi_o^{(2)} [\rho_H^\dagger \rho_{H^2}^\dagger] - \bar{\varphi}_1^{(2)} [(\rho_H^\dagger)^2] \right) \\ &\quad + \frac{1}{2\sqrt{g^+}} (K^+)^2 \varphi_o^{(2)} [(\rho_K^\dagger)^2] - \frac{1}{2} f^+ (2H^+)^3 \varphi_o^{(2)} [(\rho_H^\dagger)^2] \\ &\quad + (2H^+)^2 K^+ \left( \frac{1}{\sqrt{g^+}} \varphi_o^{(2)} [\rho_K^\dagger \rho_{H^2}^\dagger] - 2 \bar{\varphi}_1^{(2)} [(\rho_H^\dagger)^2 \rho_K^\dagger] + \frac{3}{2} \sqrt{g^+} \bar{\varphi}_2^{(2)} [(\rho_H^\dagger)^2] \right) \\ &\quad + (2H^+)^4 \left( \frac{1}{2\sqrt{g^+}} \varphi_o^{(2)} [(\rho_{H^2}^\dagger)^2] - 2 \bar{\varphi}_1^{(2)} [(\rho_H^\dagger)^2 \rho_{H^2}^\dagger] \right) \\ \mathbf{H}^{(1)\delta} &\approx \frac{1}{\sqrt{g^+}} (2H^+) \varphi_o^{(1)} [\rho_H^\dagger] + \frac{1}{\sqrt{g^+}} K^+ \varphi_o^{(1)} [\rho_K^\dagger] \\ &\quad + (2H^+)^2 \left( \frac{1}{\sqrt{g^+}} \varphi_o^{(1)} [\rho_{H^2}^\dagger] - 2 \bar{\varphi}_1^{(1)} [\rho_H^\dagger] \right) \\ &\quad + (2H^+) K^+ \left( 3 \sqrt{g^+} \bar{\varphi}_2^{(1)} [\rho_H^\dagger] - 2 \bar{\varphi}_1^{(1)} [\rho_K^\dagger] \right) \\ &\quad - 2 \cdot (2H^+)^3 \bar{\varphi}_1^{(1)} [\rho_{H^2}^\dagger] - f^+ (2H^+)^2 \varphi_o^{(1)} [\rho_H^\dagger] \\ &\quad + 3 \cdot K^+ \sqrt{g^+} \left( K^+ \bar{\varphi}_2^{(1)} [\rho_K^\dagger] + (2H^+)^2 \bar{\varphi}_2^{(1)} [\rho_{H^2}^\dagger] \right) \\ &\quad - f^+ (2H^+) \left( (2H^+)^2 \varphi_o^{(1)} [\rho_{H^2}^\dagger] + K^+ \left( \varphi_o^{(1)} [\rho_K^\dagger] - 2 \sqrt{g^+} \bar{\varphi}_1^{(1)} [\rho_H^\dagger] \right) \right). \end{aligned}$$

Abschließend betrachten wir wieder den Term  $\mathbf{H}^{\mathcal{R}}$ , erneut mit der Näherung  $\mathcal{R}^+(\mathbf{S}, u) \approx -\nabla f^+ \nabla \delta\rho^\dagger$ . Man bekommt

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{\mathcal{R}} &\approx \frac{1}{\sqrt{g^+}} \left( \Delta f^+ - \frac{1}{g^+} (\nabla f^+)^2 \cdot (1 + \Delta f^+) \right) \times \\ &\quad \times \left( \bar{\varphi}_1^{(1)} [\delta\rho^\dagger] + \frac{1}{2} \bar{\varphi}_1^{(2)} [(\delta\rho^\dagger)^2] + \frac{1}{6} \bar{\varphi}_1^{(3)} [(\delta\rho^\dagger)^3] \right) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{g^+}} \left( f^+ \Delta f^+ + (\nabla f^+)^2 \cdot \left( 1 - \frac{1}{g^+} f^+ \Delta f^+ \right) \right) \times \\ &\quad \times \left( \varphi_o^{(1)} [\delta\rho^\dagger] + \frac{1}{2} \varphi_o^{(2)} [(\delta\rho^\dagger)^2] + \frac{1}{6} \varphi_o^{(3)} [(\delta\rho^\dagger)^3] \right). \end{aligned}$$

Mit der Krümmungsentwicklung bis in die Ordnung  $\mathcal{O}(f^+, 4)$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{\mathcal{R}} \approx & \frac{1}{\sqrt{g^+}} \left[ \Delta f^+ \left( (2H^+) (\bar{\varphi}_1^{(1)}[\rho_H^\dagger] + f^+ \varphi_o^{(1)}[\rho_H^\dagger]) + K^+ (\bar{\varphi}_1^{(1)}[\rho_K^\dagger] + f^+ \varphi_o^{(1)}[\rho_K^\dagger]) \right. \right. \\ & \left. \left. + (2H^+)^2 (\bar{\varphi}_1^{(1)}[\rho_{H^2}^\dagger] + \frac{1}{2} \bar{\varphi}_1^{(2)}[(\rho_H^\dagger)^2] + f^+ (\varphi_o^{(1)}[\rho_{H^2}^\dagger] + \frac{1}{2} \varphi_o^{(2)}[(\rho_H^\dagger)^2])) \right) \right. \\ & \left. + (\nabla f^+)^2 \left( (2H^+) (\varphi_o^{(1)}[\rho_H^\dagger] - \frac{1}{g^+} \bar{\varphi}_1^{(1)}[\rho_H^\dagger]) + K^+ (\varphi_o^{(1)}[\rho_K^\dagger] - \frac{1}{g^+} \bar{\varphi}_1^{(1)}[\rho_K^\dagger]) \right. \right. \\ & \left. \left. + (2H^+)^2 (\varphi_o^{(1)}[\rho_{H^2}^\dagger] + \frac{1}{2} \varphi_o^{(2)}[(\rho_H^\dagger)^2] - \frac{1}{g^+} (\bar{\varphi}_1^{(1)}[\rho_{H^2}^\dagger] + \frac{1}{2} \bar{\varphi}_1^{(2)}[(\rho_H^\dagger)^2])) \right) \right]. \end{aligned}$$

### Gauß-Näherung $\mathcal{H}_h^G$ : Teil I

Mit den Vereinfachungen, die schon in den Abschnitten zuvor benutzt wurden, erhält man folgenden Ausdruck bis zur 2. Ordnung<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} & - \int_A d^2 R \int dz (z - c^\dagger) [\partial \mathfrak{h}_f \partial_z \rho_f^\dagger - \partial \mathfrak{h}_c \partial_z \rho_c^\dagger] \\ = & \Delta \rho^\dagger \int_A d^2 S \left[ \mathbf{H}^{\partial, G} + \mathbf{H}^{\delta, G} + \mathbf{H}^{\mathcal{R}, G} \right] \end{aligned} \quad (5.47)$$

$$\begin{aligned} = & \Delta \rho^\dagger \int_A d^2 S \left[ -f^+ \varphi_o^{(1)}[\partial_u \rho_c^\dagger] + (2H^+) (\varphi_2^{(1)}[\partial_u \rho_c^\dagger] + \varphi_o^{(1)}[\rho_H^\dagger]) \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} (\nabla f^+)^2 \varphi_1^{(1)}[\partial_u \rho_c^\dagger] + (\Delta f^+)^2 \left( \varphi_o^{(1)}[\rho_{H^2}^\dagger] - \varphi_1^{(1)}[\rho_H^\dagger] + \frac{1}{2} \varphi_o^{(2)}[(\rho_H^\dagger)^2] \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.48)$$

Dieser Ausdruck soll nun wieder mittels der Funktionen  $f_i^c$  ausgedrückt werden. Die ursprüngliche Ersetzung erfolgte mittels (5.40). Mit einer Entwicklung der Ausdrücke um die Gleichgewichtsdichten  $\rho_{c_i}$  auf der linken Seite und um  $\rho_c^\dagger$  auf der rechten Seite erhält man durch sukzessiven Vergleich der Terme

$$\sum_{k=1}^2 \partial_k h(\rho_{c_1}, \rho_{c_2}) \delta \rho_k \approx \partial \mathfrak{h}_c \delta \rho^\dagger \quad (5.49)$$

$$(\delta \rho_1, \delta \rho_2) \text{Hess}(h(\rho_{c_1}, \rho_{c_2})) \begin{pmatrix} \delta \rho_1 \\ \delta \rho_2 \end{pmatrix} \approx \partial^2 \mathfrak{h}_c (\delta \rho^\dagger)^2. \quad (5.50)$$

---

<sup>3</sup>Tatsächlich ist die Ersetzung  $2H^+ \approx \Delta f^+$  nicht bedenkenlos durchführbar, weil  $f^+$  aus den  $f_i$  aufgebaut ist. Die Zusatzterme sind aber von der Ordnung  $\mathcal{O}(f^+, 3)$  und damit hier direkt vernachlässigbar.

Aus der Gleichung (5.49) ergeben sich nun zwei weitere Gleichungen, wenn man erneut die Krümmungsentwicklung einsetzt und nach den Potenzen sortiert<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^2 \partial_k h \rho_{H_k} (2H_k)(2H^+) &\approx \partial \mathfrak{h}_c \rho_H^\dagger (2H^+)^2 \\ \sum_{k=1}^2 \partial_k h \rho_{H_k^2} (2H_k)^2 &\approx \partial \mathfrak{h}_c \rho_{H^2}^\dagger (2H^+)^2 \end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned} d_i &:= \frac{\xi_i}{\xi_1 + \xi_2} \\ \mathbb{D} &:= \begin{pmatrix} d_2^2 & d_1 d_2 \\ d_1 d_2 & d_1^2 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{5.51}$$

kann man nun bezüglich  $f^+$  und  $\delta f_{21}^c \equiv \delta f_{21}$  umformen, wobei nun schon  $2H_i \approx \Delta f_i$  bzw.  $2H^+ \approx \Delta f^+$ ,  $f^+ \approx d_2 f_1^c + d_1 f_2^c$  und

$$\eta_m[\mathcal{A}_i] := \delta_m [\partial_i h(\rho_{c_1}, \rho_{c_2}) \mathcal{A}_i] \tag{5.52}$$

gesetzt wird. Es entstehen die folgenden beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} & - \sum_{k=1}^2 (-1)^k d_k \Delta \rho_k \eta_1[\rho_{H_k}] (\Delta f^+) (\Delta \delta f_{21}) \\ &= \left( - \Delta \rho^\dagger \varphi_1^{(1)}[\rho_H^\dagger] + \sum_{k=1}^2 \Delta \rho_k \eta_1[\rho_{H_k}] \right) (\Delta f^+)^2 \\ \text{und} \quad & \sum_{k=1}^2 \Delta \rho_k \eta_1[\rho_{H_k^2}] (\Delta f^+) \left( 2(-1)^k d_k (\Delta \delta f_{21}) + d_k^2 (\Delta f^+) \right) \\ &= \left( \Delta \rho^\dagger \varphi_o^{(1)}[\rho_{H^2}^\dagger] - \sum_{k=1}^2 \Delta \rho_k \eta_1[\rho_{H_k^2}] \right) (\Delta f^+)^2. \end{aligned}$$

Diese Formeln erlauben nun die Ersetzung der zu  $(\Delta f^+)^2$  proportionalen Terme  $\varphi_1^{(1)}[\rho_H^\dagger]$  und  $\varphi_o^{(1)}[\rho_{H^2}^\dagger]$  in (5.48) durch bekannte Ausdrücke. Bevor wir das notieren, betrachten wir noch die Gleichung (5.50). Eine zu den obigen Überlegungen analoge Betrachtung ergibt dann mit

$$\kappa_{ij} := \int_{-R_{min}}^{+R_{min}} du \partial_{ij}^2 h(\rho_{c_1}(u), \rho_{c_2}(u)) \rho_{H_i}(u) \rho_{H_j}(u) = \kappa_{ji} \tag{5.53}$$

<sup>4</sup>Unter dem Integral  $\int d^2 S \dots$  verschwinden die Terme  $\partial_k h \rho_{K_k} K_k$  und sind deshalb hier erst gar nicht aufgeführt.

die Gleichung

$$\sum_{i,j=1}^2 \kappa_{ij} \Delta f_i \Delta f_j \approx \Delta \rho^\dagger \varphi_o^{(2)} [(\rho_H^\dagger)^2] (\Delta f^+)^2.$$

Außerdem müssen wir noch die Terme berücksichtigen, die durch Anwendung der Gleichgewichtsbedingung zur Herleitung von (5.30) entstanden sind (s. [Abschnitt 8.8](#)). Schließlich kann man nach einer Fourier-Transformation mit den Ausdrücken

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{q}) := \begin{pmatrix} \hat{f}^+(\mathbf{q}) \\ \hat{f}^-(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \quad (5.54)$$

$$\hat{f}^+(\mathbf{q}) = \frac{\xi_2}{\xi_1 + \xi_2} \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) + \frac{\xi_1}{\xi_1 + \xi_2} \hat{f}_2^c(\mathbf{q}) \quad (5.55)$$

$$\hat{f}^-(\mathbf{q}) := \delta \hat{f}_{21}^c(\mathbf{q}) = \hat{f}_2^c(\mathbf{q}) - \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \quad (5.56)$$

$$\mathcal{H}_i(q) := \Delta \rho_i \left( \eta_1 [\partial_u \rho_{c_i}] + q^2 \eta_1 [\rho_{H_i}] \right) \quad (5.57)$$

zusammenfassend notieren:

$$\begin{aligned} \int_A d^2 S \mathbf{H}_h^G(\mathbf{f}(\mathbf{S})) &= \frac{1}{4\pi} \int_A d^2 q \hat{\mathbf{F}}^\dagger(\mathbf{q}) \left[ 2q^2 \mathbb{H}_{\mathbf{F}}(q) + q^4 \mathbb{K}_{\mathbf{F}} \right] \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{q}) \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_A d^2 q \hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{q}) \left[ 2q^2 \mathbb{H}_{\mathbf{f}}(q) + q^4 \mathbb{K}_{\mathbf{f}} \right] \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (5.58)$$

$$\mathbb{H}_{\mathbf{F}}(q) := \begin{pmatrix} 0 & d_2 \mathcal{H}_2(q) - d_1 \mathcal{H}_1(q) \\ d_2 \mathcal{H}_2(q) - d_1 \mathcal{H}_1(q) & d_2^2 \mathcal{H}_2(q) + d_1^2 \mathcal{H}_1(q) \end{pmatrix} \quad (5.59)$$

$$\mathbb{H}_{\mathbf{f}}(q) := \begin{pmatrix} \mathcal{H}_1(q) & 0 \\ 0 & \mathcal{H}_2(q) \end{pmatrix} - \mathbb{D} \sum_{j=1}^2 \mathcal{H}_j(q)$$

und

$$\begin{aligned} \mathbb{K}_{\mathbf{F}} &:= \begin{pmatrix} \kappa_{11} + \kappa_{22} + 2\kappa_{12} & d_2 \kappa_{22} - d_1 \kappa_{11} + (d_2 - d_1) \kappa_{12} \\ d_2 \kappa_{22} - d_1 \kappa_{11} + (d_2 - d_1) \kappa_{12} & d_1^2 \kappa_{11} + d_2^2 \kappa_{22} - 2d_1 d_2 \kappa_{12} \end{pmatrix} \\ \mathbb{K}_{\mathbf{f}} &:= \begin{pmatrix} \kappa_{11} & \kappa_{21} \\ \kappa_{12} & \kappa_{22} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.60)$$

Bemerkenswert ist, daß die  $\mathbb{H}_{\mathbf{F}}$ -Komponente für  $|\hat{f}^+(\mathbf{q})|^2$  verschwindet und aus dem  $\mathbf{H}_h^G(\mathbf{f}(\mathbf{S}))$ -Term nur der Beitrag aus  $\mathbb{K}$  für  $|\hat{f}^+(\mathbf{q})|^2$  übrig bleibt. Dies ist also die analoge Form des in Referenz [78] gefundenen Terms, wenn man nur eine

Grenzfläche, aber zwei Komponenten betrachtet. Andererseits stellt die Matrix  $\mathbb{K}$  die natürliche Verallgemeinerung des  $\kappa$ -Terms aus Referenz [78] für zwei Flächen dar (Gl. (2.32)). Daraus ergibt sich, daß die übrigen Ausdrücke die Wechselwirkungen der Grenzflächen untereinander beschreiben.

## Gauß-Näherung $\mathcal{H}_h^G$ : Teil II

An dieser Stelle wissen wir nun schon, daß die bisherige Theorie für zwei Komponenten jene für eine,  $\delta f_{21} \equiv 0$ , bis auf die Terme  $\hat{\omega}^{(2)}(q, \rho_H \partial \rho_c)$  in (5.33), die zuvor nicht hergeleitet wurden, umfaßt (vgl. Gln. (5.38), (5.33) und (5.58)). Jedoch müssen wir die nun herausgearbeiteten Wechselwirkungen der Grenzflächen untereinander noch geeignet auf die Potentiale  $w_{ij}$  und das äußere Potential (Gravitation) umschreiben, um damit alle Einwirkungen des äußeren Potentials von den mikroskopischen separieren zu können. Dazu wird wieder die Gleichgewichtsbedingung benutzt.

Für  $\alpha = 1, 2$  nutzen wir

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta \rho_\alpha \eta_1 [\partial_u \rho_{c_\alpha}] + G m_\alpha \Delta \rho_\alpha \delta_2 [\partial_u \rho_{c_\alpha}] + \sum_{j=1}^2 \hat{\omega}^{(1)}(0, u' \partial_u \rho_{c_\alpha}(u') \partial_{u'} \rho_{c_j}(u'')) \\ 0 &= \Delta \rho_\alpha \eta_1 [\rho_{H_\alpha}] + G m_\alpha \Delta \rho_\alpha \delta_2 [\rho_{H_\alpha}] + \sum_{j=1}^2 \hat{\omega}^{(1)}(0, u' \rho_{H_\alpha}(u') \partial_{u'} \rho_{c_j}(u'')) \end{aligned} \quad (5.61)$$

aus, um die Terme  $\mathcal{H}_i(q)$  umzuschreiben. Dabei haben wir bereits die Symmetrieeigenschaft von  $\partial_u \rho_{c_\alpha}$  und  $\rho_{H_\alpha}(u)$  benutzt, so daß die Integrale  $\delta_1 [\partial_u \rho_{c_\alpha}] = \delta_1 [\rho_{H_\alpha}] = 0$  verschwinden. Damit ist

$$-\mathcal{H}_\alpha(q) = G \mathcal{G}_\alpha(q) + \sum_{j=1}^2 \mathcal{W}_{\alpha j}(q),$$

wobei

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_\alpha(q) &:= m_\alpha \Delta \rho_\alpha \left( \delta_2 [\partial_u \rho_{c_\alpha}] + q^2 \delta_2 [\rho_{H_\alpha}] \right) \\ \mathcal{W}_{\alpha j}(q) &:= \hat{\omega}^{(1)}(0, u \partial_u \rho_{c_\alpha}(u) \partial_{u'} \rho_{c_j}(u')) \\ &\quad + q^2 \hat{\omega}^{(1)}(0, u \rho_{H_\alpha}(u) \partial_{u'} \rho_{c_j}(u')) \end{aligned} \quad (5.62)$$

gesetzt wird. Die Zusammenfassung mit den Gravitationstermen aus (5.38) führt dann zu

$$\mathbb{G}_f(q) := G \begin{pmatrix} \mathcal{G}_1(q) - 2q^2 \mathcal{G}_1(q) & 0 \\ 0 & \mathcal{G}_2(q) - 2q^2 \mathcal{G}_2(q) \end{pmatrix} + 2G \mathbb{D} q^2 \sum_{j=1}^2 \mathcal{G}_j(q), \quad (5.63)$$



wobei

$$\mathcal{G}_j(q) - 2q^2 \mathcal{G}_j(q) = m_j \Delta \rho_j \left( 1 - 2q^2 (\delta_o[\rho_{H_j}] + \delta_2[\partial_u \rho_{c_j}]) - 2q^4 \delta_2[\rho_{H_j}] \right) \quad (5.64)$$

ist. Ebenso ergibt sich für die Terme aus dem Wechselwirkungsteil (5.33)

$$\begin{aligned} \mathbb{W}_f(q) := & \begin{pmatrix} \mathcal{W}_{12}(q) - 2q^2 \sum_j \mathcal{W}_{1j}(q) & \mathcal{V}_{21}(q) \\ \mathcal{V}_{12}(q) & \mathcal{W}_{21}(q) - 2q^2 \sum_j \mathcal{W}_{2j}(q) \end{pmatrix} \\ & + 2q^2 \mathbb{D} \sum_{\alpha,j=1}^2 \mathcal{W}_{\alpha j}(q). \end{aligned} \quad (5.65)$$

### Zusammenfassung

Zur Übersicht seien hier noch einmal die resultierenden Formeln der Gauß-Näherung aufgeführt. Es bleiben die folgenden drei Matrizen übrig:

1. Gravitationsmatrix  $\mathbb{G}_f(q)$ : (5.63) mit  $\mathcal{G}_\alpha(q)$  aus (5.39) auf Seite 84,  $\mathcal{G}_\alpha(q)$  aus (5.62) und  $\mathbb{D}$  aus (5.51). Dabei entstehen die Ausdrücke  $\mathcal{G}_\alpha$  durch Anwendung der Gleichgewichtsbedingungen (vgl. Abschnitt 8.8) und stellen das Analogon zu den Gravitationstermen in Referenz [78] dar. Die Korrekturen  $\mathcal{G}_\alpha$  ergeben sich erneut aus den umgeschriebenen Gleichgewichtsbedingungen (5.61) um schließlich nur noch potentialabhängige Ausdrücke zu erhalten.
2. Wechselwirkungsmatrix  $\mathbb{W}_f(q)$ : (5.65) mit  $\mathcal{W}_{ij}(q)$  aus (5.37) und  $\mathcal{V}_{ij}(q)$  aus (5.35) auf Seite 83 und  $\mathcal{W}_{\alpha j}$  aus (5.62). Die Analogie der Ausdrücke  $\mathcal{W}_{ij}(q)$  und  $\mathcal{V}_{ij}(q)$  zur Theorie einer Grenzfläche ist nicht so offensichtlich wie das bei den Gravitationstermen der Fall ist. Festhalten kann man hier aber, daß  $\mathcal{W}_{\alpha j}$  ebenfalls durch Restterme der Konstruktion von  $f^\dagger$  (vgl. Abschnitt 4.3 und die Diskussion ab 87) entstanden sind.
3. Konstante Biegematrix  $\mathbb{K}_f$  aus (5.60) mit  $\kappa_{ij}$  aus (5.53): Diese Matrix enthält noch Ausdrücke aus der freien Energiedichte für harte Kugel. Mit der Gleichgewichtsbedingung ließe auch  $\mathbb{K}_f$  sich in Wechselwirkungspotentialen ausdrücken. Darauf wurde hier verzichtet, weil  $\mathbb{K}_f$  die natürliche Verallgemeinerung für zwei Komponenten des entsprechenden Ausdrucks in Referenz [78] ist, dem dort, in Anlehnung an (2.35), die Bedeutung einer Biegesteifigkeit zukam. Um diesen Bezug zu erhalten wird  $\mathbb{K}_f$  nicht weiter umformuliert.

Im nächsten Kapitel werden nur noch die oben genannten Größen  $\mathbb{G}(q)$ ,  $\mathbb{W}(q)$  und  $\mathbb{K}$  vorkommen, also jene Energiebeiträge, die nach der Näherung in quadratischer Ordnung übrig bleiben. Außerdem berücksichtigt die weitere Diskussion nicht mehr die Darstellung im Ortsraum, sondern nur die zugehörigen Fourier-Moden. Dabei wird zunächst eine geeignete Diagonalisierung von  $\mathcal{H}[\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q})]$  vorgenommen, um die Interpretation der so entstehenden Ausdrücke zu erleichtern. Dabei wird sich zeigen, daß eine dieser Diagonalkomponenten die „natürliche“ Verallgemeinerung der Formel für eine Grenzfläche auf zwei ist. Durch diese läßt sich völlig analog zu (2.32) eine Kapillarlänge definieren und die zugehörige Fläche bekommt die Bedeutung einer mittleren oder makroskopischen Fläche. Die verbleibende Komponente beschreibt dementsprechend die wellenlängenabhängige Energiedichte für innere Anregungen.

# Kapitel 6

## Effektiver Hamiltonian der Grenzflächen

Wir sind nach den vorangegangenen Überlegungen nun in der Lage den Hamiltonian  $\mathcal{H}[\mathbf{f}(\mathbf{S})]$  gemäß (2.56) bzw.  $\mathcal{H}[\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q})]$  in quadratischer Näherung zusammen zu fassen. Mit den Gleichungen (5.60), (5.63) und (5.65) ist

$$\mathcal{H}^G[\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q})] = \frac{1}{4\pi} \int_A d^2q \hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{q}) \left[ \mathbb{G}_{\mathbf{f}}(q) + \mathbb{W}_{\mathbf{f}}(q) + q^4 \mathbb{K}_{\mathbf{f}} \right] \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q}), \quad (6.1)$$

worin  $\mathbb{G}_{\mathbf{f}}(q)$  die gravitativen oder allgemeiner die äußeren Einflüsse beschreibt,  $\mathbb{W}_{\mathbf{f}}(q)$  die Abhängigkeiten von den attraktiven Zwei-Teilchen-Potentialen und die konstante Matrix  $\mathbb{K}_{\mathbf{f}}$  die Anteile der Hard-Kugel-Energiedichte beinhaltet. Obwohl man aus (6.1) schon Höhen-Höhen-Korrelationsfunktionen  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle$  berechnen kann, lohnt sich eine weitere Transformation, die zur Entkopplung der Flächen führt. Dazu sei zunächst die symmetrische Matrix

$$\mathbb{E}_{\mathbf{f}}(q) \equiv \begin{pmatrix} (\mathbb{E}_{\mathbf{f}})_{11}(q) & (\mathbb{E}_{\mathbf{f}})_{12}(q) \\ (\mathbb{E}_{\mathbf{f}})_{21}(q) & (\mathbb{E}_{\mathbf{f}})_{22}(q) \end{pmatrix} := \mathbb{G}_{\mathbf{f}}(q) + \mathbb{W}_{\mathbf{f}}(q) + q^4 \mathbb{K}_{\mathbf{f}} \quad (6.2)$$

definiert. Mit den Bezeichnungen

$$\lambda_i(q) := (\mathbb{E}_{\mathbf{f}})_{ii}(q) + (\mathbb{E}_{\mathbf{f}})_{12}(q) \quad (6.3)$$

$$\Lambda^+(q) := \lambda_1(q) + \lambda_2(q) \quad (6.4)$$

$$\Lambda^-(q) := \frac{\det \mathbb{E}_{\mathbf{f}}(q)}{\Lambda^+(q)} \quad (6.5)$$

und

$$\hat{f}^+(\mathbf{q}) := \frac{\lambda_1(q)}{\Lambda^+(q)} \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) + \frac{\lambda_2(q)}{\Lambda^+(q)} \hat{f}_2^c(\mathbf{q}) \quad (6.6)$$

gilt dann unter Verwendung von (5.54) und (5.56) (s. Seite 89)

$$\mathcal{H}^G[\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{q})] = \frac{1}{4\pi} \int_A d^2q \hat{\mathbf{F}}^\dagger(\mathbf{q}) \begin{pmatrix} \Lambda^+(q) & 0 \\ 0 & \Lambda^-(q) \end{pmatrix} \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{q}). \quad (6.7)$$

Wir benutzen hier eine Doppelbezeichnung für  $f^+$  (vgl. (5.55) und (6.6)). Dies rechtfertigt sich, wie sich herausstellen wird, aus deren analoge Bedeutung, obwohl die Zusammensetzung von  $\hat{f}^+$  nun mit  $q$ -abhängigen Koeffizienten erfolgt. Die Diagonalform (6.7) läßt nicht nur eine einfachere Berechnung der Funktionen  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle$  zu, sondern liefert auch eine anschauliche Bedeutung der Größen  $\Lambda^\pm(q)$  und  $\hat{f}^\pm(\mathbf{q})$ , die in den folgenden Abschnitten erläutert wird. Desweiteren ist diese Umformung nur möglich, falls  $\lambda_i \neq 0$  für  $i \in \{1, 2\}$  gilt, also insbesondere ist der Fall einer Komponente, zum Beispiel mittels  $\Delta\rho_2 = 0$ , schon durch (6.2) beschrieben, weil dann  $(\mathbb{E}_f)_{21}(q) = (\mathbb{E}_f)_{22}(q) = 0$  ist. Umgekehrt könnte man formal  $w_{11}(\mathbf{r}) \equiv w_{12}(\mathbf{r}) \equiv w_{22}(\mathbf{r})$  mit  $\rho_2(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r})$  setzen, um den Fall einer Komponente zu beschreiben. Dann verschwindet mit  $f_2 \equiv f_1$  die Relativfläche  $\hat{f}^-$  in  $\hat{\mathbf{F}}(q)$ . Jedoch bleibt unklar, ob und wie eine *zweite* Isodichtefläche zu *einer* Komponente definiert werden kann, die mit der ersten wechselwirkt, weil beispielsweise unklar ist, wie deren Breite  $\xi_2$  festzulegen ist. Dieser Fall sei also ebenfalls ausgeschlossen.

Zu beachten ist, daß  $\Lambda^+(q)$  und  $\Lambda^-(q)$  *nicht* die Eigenwerte von  $\mathbb{E}_f(q)$  sind, weil die benutzte lineare Transformation nicht orthonormal ist. Es gilt

$$\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q}) = \mathcal{S}(q) \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{q}) \quad \text{mit} \quad \mathcal{S}(q) := \frac{1}{\Lambda^+(q)} \begin{pmatrix} \Lambda^+(q) & -\lambda_2(q) \\ \Lambda^+(q) & \lambda_1(q) \end{pmatrix}, \quad (6.8)$$

aber  $\mathcal{S}^{-1} \neq \mathcal{S}^t$ . Das Integrationsmaß  $\mathcal{D}f = \mathcal{D}F \det \mathcal{S}$  ändert sich aber wegen  $\det \mathcal{S} = 1$  nicht. Statt dessen hat die Umformung eher den Charakter, auf eine mittlere Fläche und eine Relativfläche zu transformieren, analog zum Zwei-Körper-Problem. Das soll in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

Eine zu (6.8) ähnliche,  $q$ -unabhängige Transformaion wird in der Referenz [90] benutzt, um eine phänomenologische Beschreibung der Kopplung zweier Flächen eines dünnen Films aufzustellen und störungstheoretisch zu behandeln.

Zur expliziten Berechnung der vorkommenden Ausdrücke, die  $\partial\rho_c(u)$  und  $\rho_H(u)$  beinhalten, wird in dieser Arbeit – analog zu den in Referenz [78] verwendeten Ausdrücken, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten – das Profil aus Abb. 2.1 bzw.

Abb. 2.10 benutzt, sowie

$$\rho_H(u) = C_H \xi \Delta \rho \frac{x \tanh(x)}{2\pi \cosh(x)}, \quad x \equiv \frac{u}{2\xi}. \quad (6.9)$$

Allerdings wird gemäß der Diskussion im [Abschnitt 4.4](#) auf Seite [62](#) der Faktor  $C_H$  nicht nur als konstant betrachtet, sondern auch die Veränderung nach [\(4.72\)](#) mit  $s = 1$  berücksichtigt. Die Potentiale haben, falls nicht anders angegeben, die Form [\(2.45\)](#) mit  $m = 3$ , gemäß van der Waals-Potentiale.

Zur Vereinfachung ist in den folgenden Darstellungen  $\delta c_{21} = 0$  gesetzt worden. Dieser Ruheabstand läßt sich zwar durch die Berechnung der planaren Dichteprofile  $\rho_{c_i}$  mittels [\(2.42\)](#) bestimmen; da es hier aber nicht auf den eigentlichen Verlauf der Dichteprofile ankommt, wird  $\delta c_{21}$  als Parameter betrachtet. Auf Seite [109](#) wird kurz auf die Veränderungen durch  $\delta c_{21}$  eingegangen.

Desweiteren sind alle Parameter dem in [Abb. 2.7](#) gezeigten Phasendiagramm entnommen, insbesondere also die Phasengleichgewichtsdichten  $\rho_i^\pm$  und die Korrelationslängen beziehungsweise Grenzflächenbreiten  $\xi_i$  gemäß [\(2.54\)](#),  $i \in \{1, 2\}$ .

## 6.1 Energiedichte $\Lambda^+(q)$ der mittleren Grenzfläche

Betrachten wir zuerst

$$\Lambda^+(q) = G \sum_{j=1}^2 \mathcal{G}_j(q) + q^2 \sum_{i,j=1}^2 \gamma_{ij}(q) \quad (6.10)$$

mit (s. auch Seite [83](#) und die Bemerkung zu [\(5.22\)](#) zur Schreibkonvention)

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}(q) : &= \frac{1}{q^2} \delta \hat{\omega}(q, \partial' \rho_{c_i} \partial'' \rho_{c_j}) + 2 \delta \hat{\omega}(q, \rho_{H_i}(u') \partial'' \rho_{c_j}) \\ &+ q^2 \left[ \hat{\omega}(q, \rho_{H_i}(u') \rho_{H_j}(u'')) + \kappa_{ij} + 2 \hat{\omega}^{(2)}(0, \rho_{H_i}(u') \partial'' \rho_{c_j}) \right] \end{aligned} \quad (6.11)$$

und stellen fest, daß die  $\gamma_{ij}(q)$  mit der Formel aus Referenz [\[78\]](#) bis auf den Term  $\hat{\omega}^{(2)}(0, \rho_{H_i}(u') \partial'' \rho_{c_j})$  übereinstimmen, der dort nicht vorkommt. Insbesondere wird das Verhalten

$$\gamma_{ij}(q \rightarrow \infty) \longrightarrow q^2 \left[ \kappa_{ij} + 2 \hat{\omega}^{(2)}(0, \rho_{H_i}(u') \partial'' \rho_{c_j}) \right] \quad (6.12)$$

nicht mehr nur von  $\kappa_{ij}$  allein bestimmt, wobei allerdings  $2 \hat{\omega}^{(2)}(0, \rho_{H_i}(u') \partial'' \rho_{c_j}) \ll \kappa_{ij}$  ist. Desweiteren ist [\(6.10\)](#) auch die zu erwartende Verallgemeinerung der Energie-

dichte aus Referenz [78] für zwei Komponenten, deren Grenzflächen allerdings identisch sind. Somit ist der Fall einer Fläche enthalten und man kann mit

$$\mathcal{G}^+(q) := \sum_{j=1}^2 \mathcal{G}_j(q) \quad \text{und} \quad \gamma^+(q) := \sum_{i,j=1}^2 \gamma_{ij}(q) \quad (6.13)$$

verallgemeinert und zusammenfassend

$$\Lambda^+(q) = G \mathcal{G}^+(q) + q^2 \gamma^+(q) \quad (6.14)$$

schreiben. Dementsprechend erhält  $\hat{f}^+(\mathbf{q})$  die Bedeutung der Fourier-Transformierten der mittleren oder makroskopischen Grenzfläche. Da  $\gamma^+(q)$  nur die Summe der  $\gamma_{ij}(q)$  ist, deren Diskussion sich im wesentlichen in der Arbeit [78] findet, kann man die dortigen Betrachtungen leicht auf  $\gamma^+(q)$  übertragen. Daher läßt sich für  $\gamma^+(q)$  ein prinzipiell gleiches Verhalten (vgl. [Abb. 6.1](#) und [Abb. 6.2](#)) erwarten.

Die Bilderfolge in [Abb. 6.1](#) und [Abb. 6.2](#) unterscheidet sich in der Wahl des Faktors  $C_H$ : Während zunächst  $C_H$  konstant gesetzt wurde und sich somit das ursprüngliche Ergebnis zeigt, ist in der zweiten Folge  $C_H = C_N r_o^{(1)}/\xi$  benutzt worden. Das Minimum verschiebt sich mit wachsender Temperatur erneut zu kleineren  $q$ -Werten und nimmt in seiner Tiefe ab. Allerdings geschieht das je nach Wahl von  $C_N$  nicht mehr monoton mit der Temperatur.

Es ist wichtig herauszustellen, daß die Funktionen  $\gamma_{ij}(q)$  aus (6.11) für alle  $q \in \mathbb{R}_o^+$  definiert sind, falls der Grenzwert des Ausdrucks (vgl. (5.32) auf Seite 83)

$$\delta\hat{\omega}(q, \partial_r \rho_{c_i} \partial_{r'} \rho_{c_j}) / q^2 \quad \text{für} \quad q \rightarrow 0 \quad (6.15)$$

existiert. Dies läßt sich für Potentiale der Form (2.45) nur für den Fall  $m \geq 3$  nachweisen (vgl. (8.14)). Die typischen van der Waals-Potentiale sind damit enthalten.

Durch die kompakte Schreibweise (6.14) läßt sich in Analogie zur klassischen Kapillarwellentheorie (2.31) und (2.32) für  $f^+$  ebenfalls eine Kapillarlänge definieren. Mit  $\mathcal{G}^+(0) = \sum_{i=1}^2 m_i \Delta \rho_i \equiv \mathcal{G}^+$  ist dann

$$l_+^2 := \frac{\gamma^+(0)}{G \mathcal{G}^+}. \quad (6.16)$$

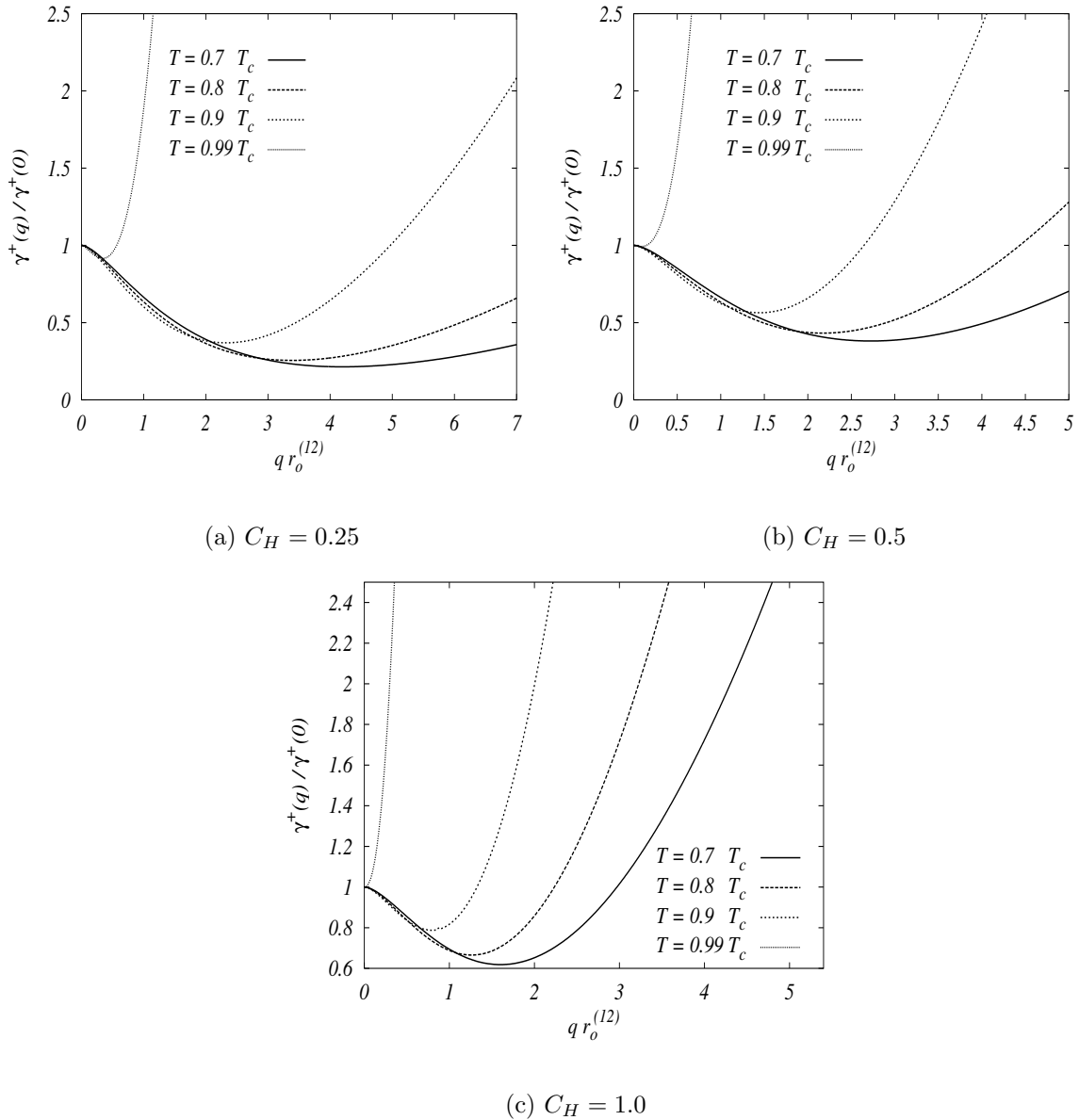


Abb. 6.1: Verlauf von  $\gamma^+(q)/\gamma^+(0)$  für verschiedene Temperaturen und unterschiedliche Wahlen des Faktors  $C_H$  mit den Verhältnissen  $r_o^{(2)}/r_o^{(1)} = 1.001$ ,  $w_o^{(22)}/w_o^{(11)} = 1.05$ ,  $w_o^{(12)}/w_o^{(11)} = 0.5$ , gemäß des Phasendiagramms [Abb. 2.7](#). Dabei ist  $\delta c_{12} = 0$  künstlich zu 0 gesetzt worden (vgl. eingehende Bemerkungen zu diesem Kapitel). Der Faktor  $C_H$ , der auf auf Seite 65 diskutiert wurde, ist hier jeweils konstant gesetzt worden. Je geringer der Wert von  $C_H$ , desto weniger haben die Krümmungseffekte über  $\rho_H$  einen Einfluß auf die Kurven. Qualitativ ergibt sich ein ähnliches Verhalten, wie es auch für eine Grenzfläche gefunden wurde. Das Minimum ist für höhere Temperaturen bei größeren Wellenlängen lokalisiert. Ebenso nimmt dessen Tiefe jeweils mit wachsender Temperatur ab.

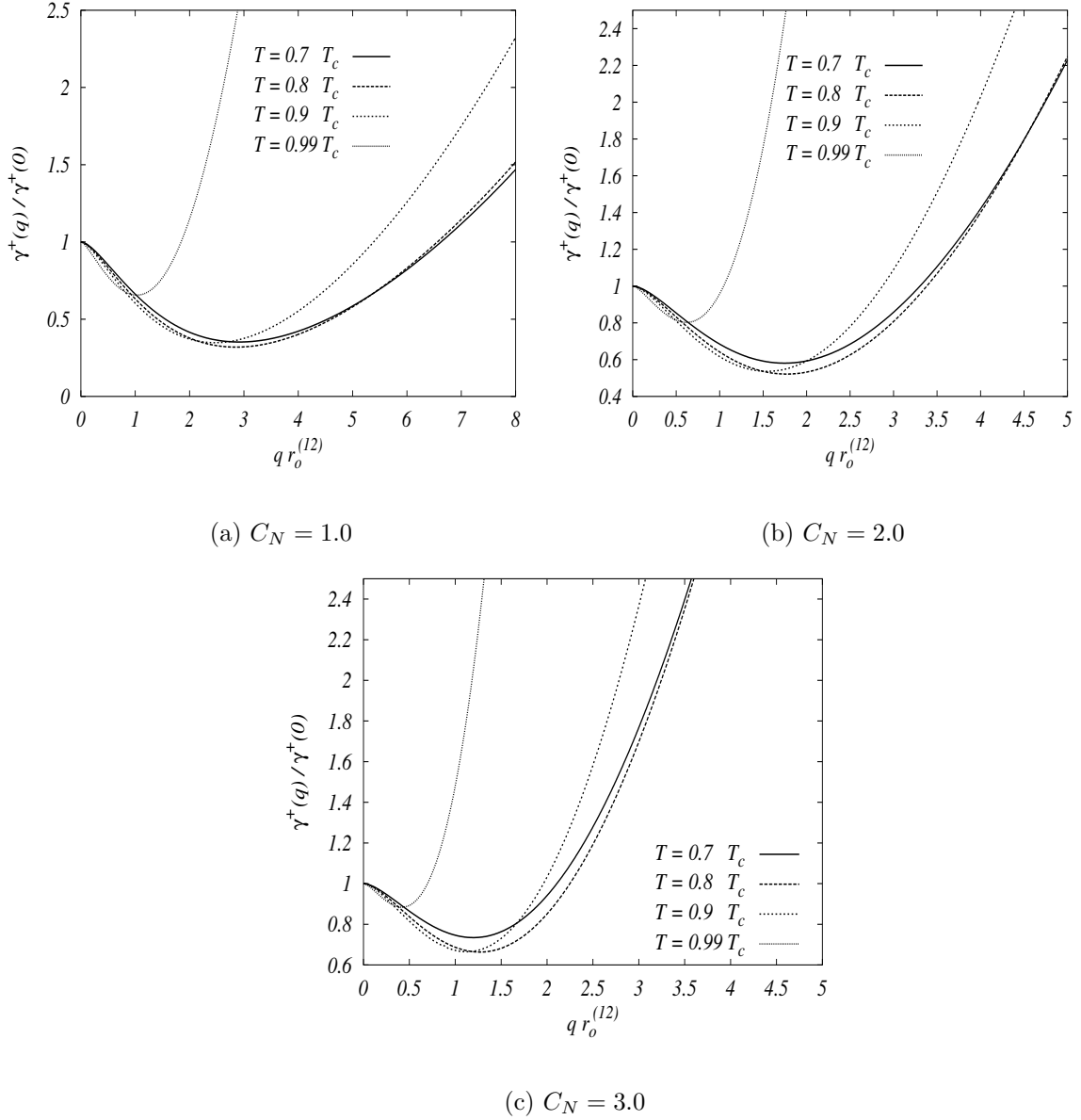


Abb. 6.2: Verlauf von  $\gamma^+(q)/\gamma^+(0)$  für verschiedene Temperaturen und unterschiedliche Wahlen des Faktors  $C_N$  mit  $s = 1$  (s. Seite 65) mit den Verhältnissen  $r_o^{(2)}/r_o^{(1)} = 1.001$ ,  $w_o^{(22)}/w_o^{(11)} = 1.05$ ,  $w_o^{(12)}/w_o^{(11)} = 0.5$  und  $\delta c_{12} = 0$ . Das Minimum verschwindet für höhere Temperaturen immer noch, allerdings nicht mehr monoton wie man es bei einem konstanten Faktor  $C_H$  beobachtet (s. Abb. 6.1).



## 6.2 Energiedichte $\Lambda^-(q)$ der Relativfläche

Um den Term  $\Lambda^-(q)$  bestimmen zu können, müssen wir  $\det \mathbb{E}_f(q)$  betrachten und nach Potenzen von  $G$  ordnen:

$$\det \mathbb{E}_f(q) = G^2 \det \mathbb{G}_f(q) + G \det \mathbb{M}_f(q) + \det(\mathbb{W}_f(q) + q^4 \mathbb{K}_f). \quad (6.17)$$

Darin soll die Matrix  $\mathbb{M}_f(q)$  die Mischung von Gravitationstermen mit jenen aus dem Wechselwirkungsanteil darstellen. Zur Vereinfachung der Lesbarkeit der folgenden Ausdrücke ist es sinnvoll, die Größen

$$\Gamma_1(q) := [q^2 \gamma_{11}(q) + \gamma_{12}^\wedge(q) + \gamma_{12}^\vee(q)]/q^2 \quad (6.18)$$

$$\Gamma_2(q) := [q^2 \gamma_{22}(q) + \gamma_{12}^\wedge(q) + \gamma_{21}^\vee(q)]/q^2 \quad (6.19)$$

$$\Gamma_1(q) + \Gamma_2(q) = \gamma^+(q) \quad (6.20)$$

zu definieren, die gewissermaßen verallgemeinerte  $q$ -abhängige Oberflächenspannungen sind<sup>1</sup>.

Damit erhält man<sup>2</sup> (s. auch (5.51) zur Definition der  $d_i$ )

$$\begin{aligned} \det \mathbb{G}_f(q) &= \mathcal{G}_1 \mathcal{G}_2 \quad (6.21) \\ &+ 2q^2 \left[ (d_1 \mathcal{G}_1 - d_2 \mathcal{G}_2) (\mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2) - d_1 d_2 (\mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2) \mathcal{G}^+ \right] \\ &- 4q^4 (d_1 \mathcal{G}_1 - d_2 \mathcal{G}_2)^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \det \mathbb{M}_f(q) &= -\gamma_{12}^\wedge (\mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2) \quad (6.22) \\ &+ q^2 \left[ \Gamma_1 \mathcal{G}_2 + \Gamma_2 \mathcal{G}_1 - 2\mathcal{G}^+ d_1 d_2 \sum_{i,j=1}^2 \mathcal{W}_{ij} \right. \\ &\quad \left. + 2 \left( d_1 \sum_{j=1}^2 \mathcal{W}_{1j} - d_2 \sum_{j=1}^2 \mathcal{W}_{2j} \right) (\mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2) \right] \\ &+ 2q^4 \left[ -\gamma^+ d_1 d_2 (\mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2) \right. \\ &\quad \left. + (\Gamma_1 - \Gamma_2) (d_1 \mathcal{G}_1 - d_2 \mathcal{G}_2) \right. \\ &\quad \left. - 4 \left( d_1 \sum_{j=1}^2 \mathcal{W}_{1j} - d_2 \sum_{j=1}^2 \mathcal{W}_{2j} \right) (d_1 \mathcal{G}_1 - d_2 \mathcal{G}_2) \right] \end{aligned}$$

<sup>1</sup> $\gamma_{ij}^\wedge(q) + \gamma_{ij}^\vee(q) \rightarrow \delta \hat{\omega}(q, \partial_i \rho_{c_i} \partial_j \rho_{c_j})$  für  $q \rightarrow 0$ , vgl. (6.15)

<sup>2</sup>Der Übersichtlichkeit halber ist auf die Angabe des Arguments  $q$  in jeder Funktion  $\mathcal{G}_i$ ,  $\mathcal{G}_i$  usw. verzichtet worden

und

$$\begin{aligned}
\det(\mathbb{W}_{\mathbf{f}} + q^4 \mathbb{K}_{\mathbf{f}})(q) &= -q^2 \gamma_{12}^{\wedge} \gamma^+ + q^4 \left[ \Gamma_1 \Gamma_2 - 2\gamma^+ d_1 d_2 \sum_{i,j=1}^2 \mathcal{W}_{ij} \right. \\
&\quad + 2 \left( d_1 \sum_{j=1}^2 \mathcal{W}_{1j} - d_2 \sum_{j=1}^2 \mathcal{W}_{2j} \right) (\Gamma_1 - \Gamma_2) \\
&\quad \left. - 4 \left( d_1 \sum_{j=1}^2 \mathcal{W}_{1j} - d_2 \sum_{j=1}^2 \mathcal{W}_{2j} \right)^2 \right]. \tag{6.23}
\end{aligned}$$

Die Separation des äußeren Potentials von allen übrigen Termen ist dadurch vervollständigt. Von besonderem Interesse ist nun die Oberflächenenergie  $\Lambda^-$  in Abwesenheit der Gravitation,  $G \equiv 0$ , weil dadurch die Energiedichte der äußerlich unbeeinflussten Deformationen der Relativfläche beschrieben wird.

### 6.2.1 $\Lambda^-(q)$ für $G = 0$

Mit  $G = 0$  ist (vgl. (6.5))

$$\Lambda^-(q) \equiv \Lambda_o^-(q) := \frac{\det(\mathbb{W}_{\mathbf{f}}(q) + q^4 \mathbb{K}_{\mathbf{f}})}{q^2 \gamma^+(q)}. \tag{6.24}$$

Betrachten wir nun die einzelnen Terme in  $\Lambda_o^-(q)$  und schreiben vereinfacht mit

$$\Lambda_1^-(q) := -\gamma_{12}^{\wedge}(q) \quad , \quad \Lambda_2^-(q) := q^2 \frac{\Gamma_1(q) \Gamma_2(q)}{\gamma^+(q)} \quad , \quad \Lambda_3^-(q) := -2q^2 d_1 d_2 \sum_{i,j=1}^2 \mathcal{W}_{ij} \tag{6.25}$$

$$\Lambda_o^-(q) = \sum_{i=1}^3 \Lambda_i^-(q) + \Lambda_{\text{asym}}^-(q). \tag{6.26}$$

Darin bezeichnet  $\Lambda_{\text{asym}}^-(q)$  alle übrigen Terme aus (6.23), die nicht durch  $\Lambda_i^-$  mit  $i \in \{1, 2, 3\}$  erfasst sind. Das sind Terme, in denen Differenzausdrücke aufgrund der unterschiedlichen Dichten auftauchen, relativ zu  $q^2 \gamma^+(q)$ . Diese sind für alle  $q$  quantitativ ein bis zwei Größenordnungen kleiner als die übrigen und müssen daher nicht weiter diskutiert werden. Als führende Terme, die  $\Lambda_o^-$  die charakteristische Struktur verleihen, lassen sich besonders  $\Lambda_1^-(q)$  und  $\Lambda_2^-(q)$  feststellen.

$\Lambda_1^-(q)$  stellt einen Term dar, der nur aus den Wechselwirkungen der Komponenten untereinander besteht. Er beschreibt die Attraktion der Flächen und „begünstigt“ daher Verbiegungen der Relativfläche bei kleineren Wellenlängen, s. Abb. 6.3. Diese Verbiegungen werden mit wachsender Temperatur durch die Fluktuationen der

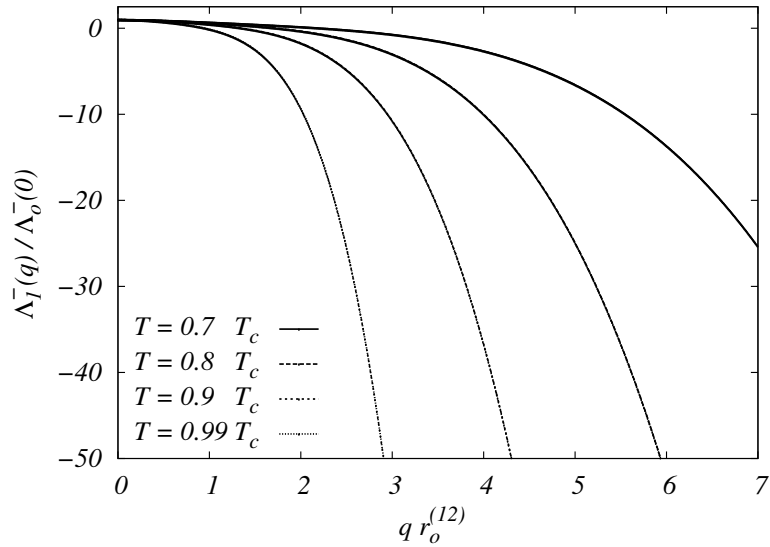


Abb. 6.3: Darstellung der Funktion  $\Lambda_1^-(q)$  aus (6.25) normiert auf  $\Lambda_o^-(0)$ . Dieser Beitrag, der nur durch die Wechselwirkung der Komponenten untereinander zustande kommt, zeigt den energetischen Gewinn für die Verbiegungen der Relativfläche in Abhängigkeit von der Wellenzahl  $q$  an: Die Flächen  $f_1^c$  und  $f_2^c$  ziehen sich gegenseitig an. Eine Separation der Ruhelagen  $c_1$  und  $c_2$  kostet auch für  $q = 0$  Energie, weil damit eine Trennung der Komponenten voneinander verbunden ist, die gegen das Potential  $w_{12}(\mathbf{r})$  zu leisten ist.  $\Lambda_1^-(q)$  trägt neben  $\Lambda_2^-(q)$  wesentlich zur Struktur von  $\Lambda_o^-(q)$  bei.

Dichten in den beiden Phasen umso stärker – relativ zur sinkenden „Ruheenergie“  $\Lambda_1^-(0)$  – angeregt. Zu beachten ist, daß  $\Lambda_1^-(0) > 0$  bleibt, denn eine Separation der Flächen bzw. deren Ruhelagen  $c_1$  und  $c_2$  voneinander kostet Energie, die gegen das Wechselwirkungspotential  $w_{12}(\mathbf{r})$  geleistet werden muß, weil das einer Trennung der Komponenten voneinander entspricht. Daher kann  $\Lambda_o^-(q)/q^2$  für  $q \rightarrow 0$  auch keine Oberflächenspannung darstellen.

Der durch  $\Lambda_1^-(q)$  beschriebenen Attraktion wirkt  $\Lambda_2^-(q)$  entgegen: Diesen Term könnte man für die eigentliche Oberflächenspannung der Relativfläche halten, weil die Terme  $\Gamma_i$  Oberflächenenergien darstellen und somit  $\Lambda_2^-(q)/q^2$  zumindest die Dimension einer Oberflächenspannung hat. Außerdem zeigt  $\Lambda_2^-(q)/q^2$  einen zu  $\gamma^+(q)$  analo-

gen Verlauf. Dieser Ausdruck bleibt auch bestehen, wenn man die Wechselwirkungen der Komponenten untereinander „verschwinden“ läßt, das heißt  $w_{12} \equiv 0$  und  $\kappa_{12} = 0$  sind. Dann ist  $\Lambda_2^-/q^2 = \gamma_1\gamma_2/(\gamma_1 + \gamma_2)$  und nimmt damit eine zur reduzierten Masse in der klassischen Mechanik ähnliche Form an. Dieser Umstand unterstützt die Bezeichnung „Relativfläche“, so wie die Form von  $\gamma^+$  den Ausdruck „mittlere“ oder „zentrale Grenzfläche“ motiviert.  $\Lambda_2^-(q)$  besitzt „repulsiven“ Charakter, s. [Abb. 6.4](#), das heißt die energetische Unterdrückung von Deformationen der Relativfläche werden im wesentlichen durch  $\Lambda_2(q)$  beschrieben.

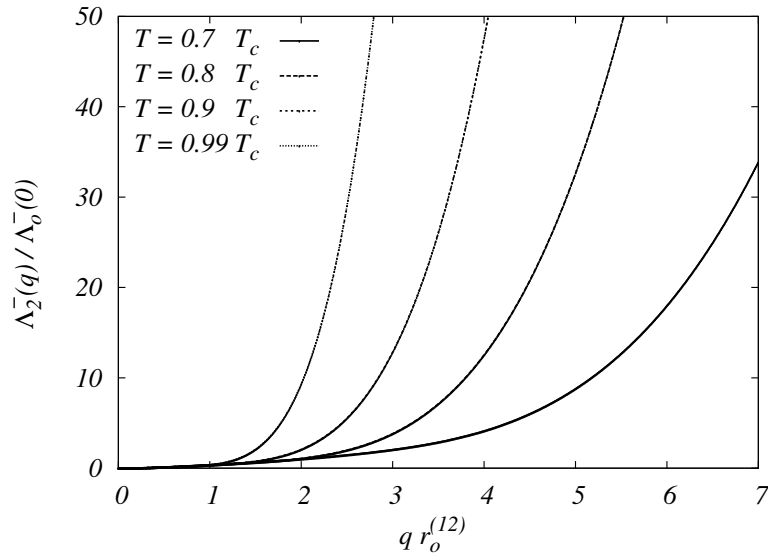


Abb. 6.4: Darstellung der Funktion  $\Lambda_2^-(q)$  aus (6.25) normiert auf  $\Lambda_o^-(0)$ . Dieser Beitrag, der die Bedeutung einer Oberflächenspannung besitzt, repräsentiert dementsprechend den energetischen Aufwand, die Relativfläche unter Erzeugung von zusätzlicher Oberfläche zu verbiegen. Dieser Term ist neben  $\Lambda_1^-(q)$  dominierend.

Während für niedrige Temperaturen die beiden Terme  $\Lambda_{1,2}^-(q)$  das Verhalten von  $\Lambda_o^-(q)$  schon recht gut wiedergeben, spielt bei höheren Temperaturen auch  $\Lambda_3^-(q)$  noch eine Rolle, wenngleich eher bei kleineren Wellenlängen. Dieser stammt aus den Hart-Kugel-Beiträgen, die mittels der Gleichgewichtsbedingung auf Potentiale umgeschrieben wurden, s. Seite 90. Er sollte daher ebenfalls repulsiven Charakter haben, wie man in Abbildung 6.5 auf der nächsten Seite gut erkennen kann. Da die Hart-Kugel-Beiträge nur im Rahmen der LDA behandelt wurden (s. (2.20)), ist es

durchaus denkbar, daß bei einer anderen Beschreibung dieser Term auch bei kleineren  $q$ -Werten noch Beiträge liefert, die ebenfalls positiv sind.

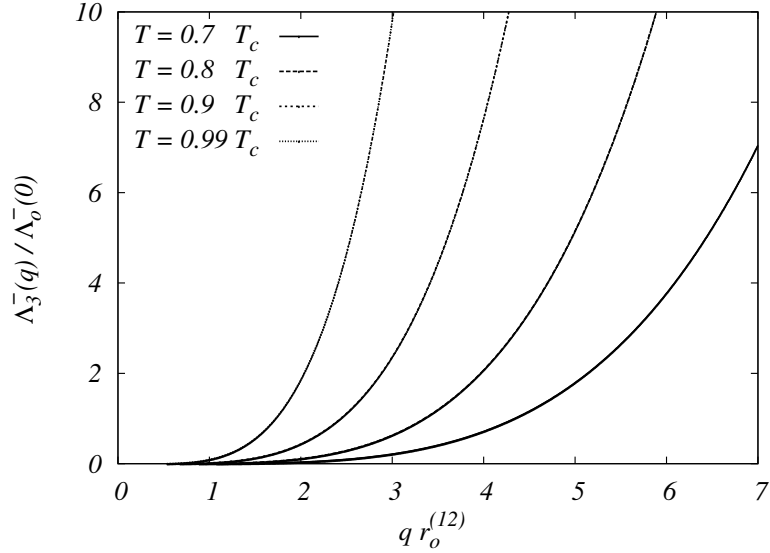


Abb. 6.5: Darstellung der Funktion  $\Lambda_3^-(q)$  aus (6.25) normiert auf  $\Lambda_o^-(0)$ . Dieser Beitrag, der aus den Hart-Kugel-Beiträgen stammt, besitzt erwartungsgemäß repulsiven Charakter, weil bei Verbiegungen der Relativfläche die Teilchen der Komponenten verschoben werden müssen. Verglichen mit  $\Lambda_{1,2}^-(q)$  fällt  $\Lambda_3^-(q)$  quantitativ aber immer noch gering aus.

$\Lambda_o^-$  zeigt typischerweise ein Verhalten das exemplarisch in Abb. 6.6 dargestellt ist. Zu beachten ist, daß  $\Lambda_o^-(q)/\Lambda_o^-(0)$  ebenfalls ein Minimum aufweist, das sich aber im Vergleich zu  $\gamma^+(q)/\gamma^+(0)$  bei kleineren Wellenlängen befindet. Außerdem kann  $\Lambda^-(q)$  Nullstellen bei höheren Temperaturen und einer konstanten Wahl des Faktors  $C_H$  aufweisen. Dies bedeutet, daß bei  $G = 0$  die Determinante  $\det \mathbb{E}(q)$  von  $\mathcal{H}$  eine Nullstelle besitzt und damit der „gravitationslose“ Hamiltonian nicht mehr positiv definit ist, obwohl sich das System gemäß des Phasendiagramms im Koexistenzgebiet zweier Phasen befindet. Möglicherweise zeigt die Nullstelle von  $\Lambda_o^-(q)$  dadurch den Zusammenbruch der Beschreibung durch die Krümmungsentwicklung (4.17) (s. Seite 47) an, für die  $|H|\xi \ll 1$  vorausgesetzt wurde (vgl. Diskussion auf Seite 63) und was bei höheren Temperaturen nicht mehr erfüllt ist.

Ein anderes Resultat erhält man mit der Wahl  $C_H = C_N r_o^{(1)}/\xi$  (vgl. (4.72) und

**Abb. 6.7):** Für niedrige Temperaturen zeigt der Verlauf von  $\Lambda_o^-(q)/\Lambda_o^-(0)$  kein Minimum, sondern steigt monoton an. Erst mit wachsender Temperatur bildet sich ein Minimum heraus, daß sich mit weiter steigender Temperatur ebenfalls zu kleineren  $q$ -Werten verschiebt. Allerdings bleibt die Tiefe des Minimum je nach Wahl von  $C_N$  positiv.

Betrachtet man das Verhältnis von  $\Lambda_o^-(q)$  zu  $\gamma^+(q)$ , dann wird bei niedrigen  $T$  die mittlere Grenzfläche mit größeren Wellenlängen leichter angeregt, während die Relativfläche „steif“ bleibt. Umgekehrt sind bei höheren Temperaturen Verbiegungen der mittleren Grenzfläche unterdrückt und Anregungen der Relativfläche können leichter stattfinden, s. **Abb. 6.8**. Die Größe  $\sqrt{\gamma^+(q)/\Lambda_o^-(q)}$  hat die Dimension einer Länge. Analog zur Kapillarlänge kann man diese  $q$ -abhängige Länge als relevante Skala des „Wirkungsbereichs“ von  $\gamma^+(q)$  bzw.  $\Lambda_o^-(q)$  betrachten (s. **Abb. 6.9**). Dabei zeigt sich, daß der Krümmungseinfluß dieses Verhältnis wesentlich verändert. Für große  $q$ -Werte klingt das Verhältnis mit  $\sim q^{-1}$  ab, so daß in diesem Wellenzahlbereich im wesentlichen alles durch  $\Lambda_o^-(q)$  bestimmt ist. Aber bis ungefähr  $q r_o^{(12)} \sim 7$  liegt je nach Temperatur und Wahl des Faktors  $C_H$  die Länge  $\sqrt{\gamma^+(q)/\Lambda_o^-(q)}$  in der Größenordnung von ein bis zwei Teilchendurchmesser. Insbesondere zeigt dies, daß die Größe  $\Lambda_o^-(q)$  durchaus strukturgestaltend und nicht vernachlässigbar ist.

Das Minimum von  $\Lambda_o^-(q)/\Lambda_o^-(0)$  und dessen Position, die immer bei höheren  $q$ -Werten liegt als die Position des Minimums von  $\gamma^+(q)/\gamma^+(0)$ , unterstützt die Anschauung, daß die mittlere Fläche  $f^+$  gegenüber der Relativfläche  $f^-$  „stabiler“ ist: Für  $f^+$  sind intrinsische Verbiegungen eher bei größeren Wellenlängen energetisch begünstigt als das für die Relativfläche  $f^-$  der Fall ist. Zwar wandert das Minimum von  $\Lambda_o^-(q)$  mit steigender Temperatur auch zu größeren Wellenlängen, jedoch wird es dabei, besonders bei einer konstanten Wahl von  $C_H$ , immer ausgeprägter. Das bedeutet, die begünstigten Anregungen werden nicht nur zu größeren Wellenlängen verschoben, sondern sollten sogar noch zunehmen. Da es sich hierbei um die Relativfläche handelt, führt diese Beobachtung zum Begriff der „Entmischungsmoden“. Darauf wird noch einmal genauer im Zusammenhang mit den Höhenkorrelationsfunktionen (**Abschnitt 6.3**, insbesondere aber in der Diskussion auf Seite **123**) eingegangen.

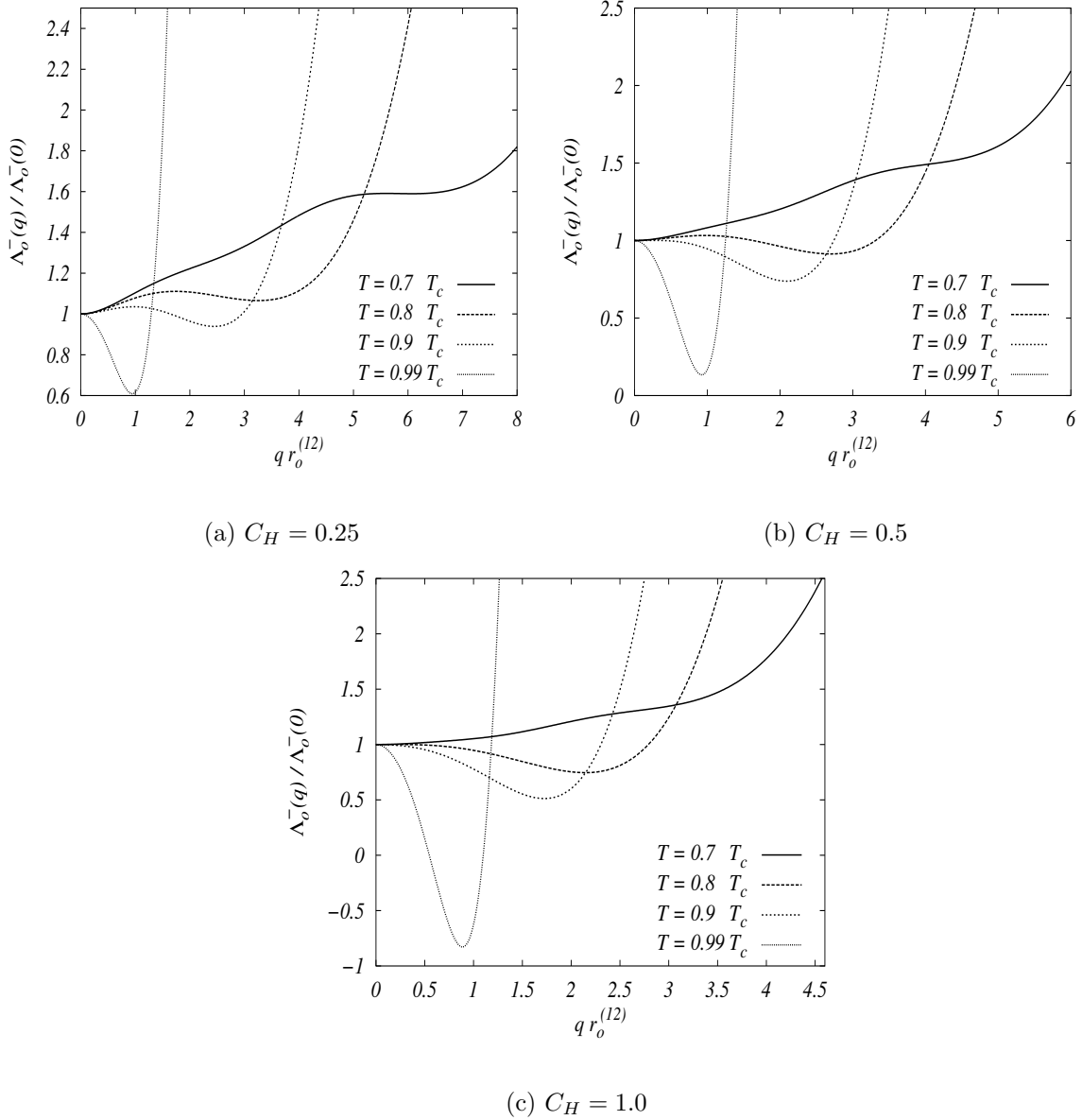


Abb. 6.6: Ein typischer Verlauf von  $\Lambda_o^-(q)/\Lambda_o^-(0)$  unter Veränderung der Temperatur von  $T = 0.7 \dots 0.99 T_c$  bei einem Radienverhältnis von  $r_o^{(2)}/r_o^{(1)} = 1.001$ ,  $w_o^{(22)}/w_o^{(11)} = 1.05$ ,  $w_o^{(12)}/w_o^{(11)} = 0.5$  und  $\delta c_{12} = 0$ . Der Faktor  $C_H$  ist hier jeweils konstant gesetzt worden. In allen Verläufen überwiegt für Temperaturen nahe der Tripelpunkttemperatur  $\Lambda_2^-$ , so daß je nach Wahl von  $C_H$  ein monotoner Anstieg zu beobachten ist. Das bedeutet, daß Verkümmungen der Relativfläche  $f^-$  bei allen positiven Wellenzahlen – relativ zu  $\Lambda_o^-(0)$  – energetisch nicht begünstigt werden. Erst mit wachsender Temperatur bildet sich neben einem Maximum, das bei hohen Temperaturen wieder verschwindet, auch ein Minimum, dessen Wert  $< 1$  ist. Dieses Minimum wandert ebenfalls zu größeren Wellenlängen, vertieft sich dabei aber zunehmend und verschwindet nicht, so daß  $\Lambda_o^-(q)/\Lambda_o^-(0)$  sogar Nullstellen aufweisen kann.

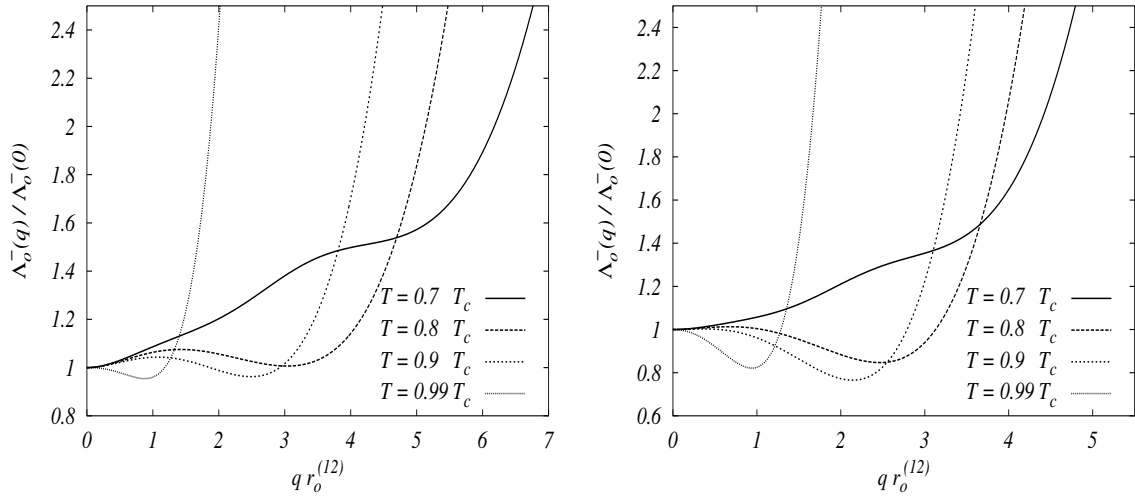
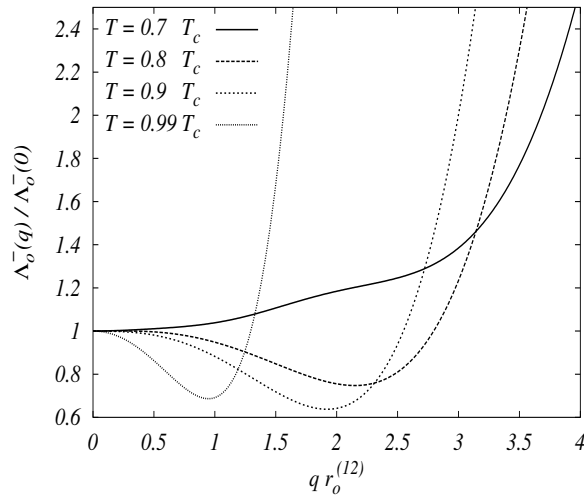
(a)  $C_N = 1.0$ (b)  $C_N = 2.0$ (c)  $C_N = 3.0$ 

Abb. 6.7: Verlauf von  $\Lambda_o^-(q)/\Lambda_o^-(0)$  wie in [Abb. 6.6](#), aber nun wieder mit temperaturabhängigem  $C_H = C_N r_o^{(1)}/\xi$ . Allgemein ist das Minimum nun nicht mehr so stark ausgeprägt, insbesondere aber bleibt es auch für hohe Temperaturen bestehen, wenn  $C_N$  klein genug gewählt wurde. Die Tiefe des Minimums nimmt nun nicht unbedingt mehr monoton ab.



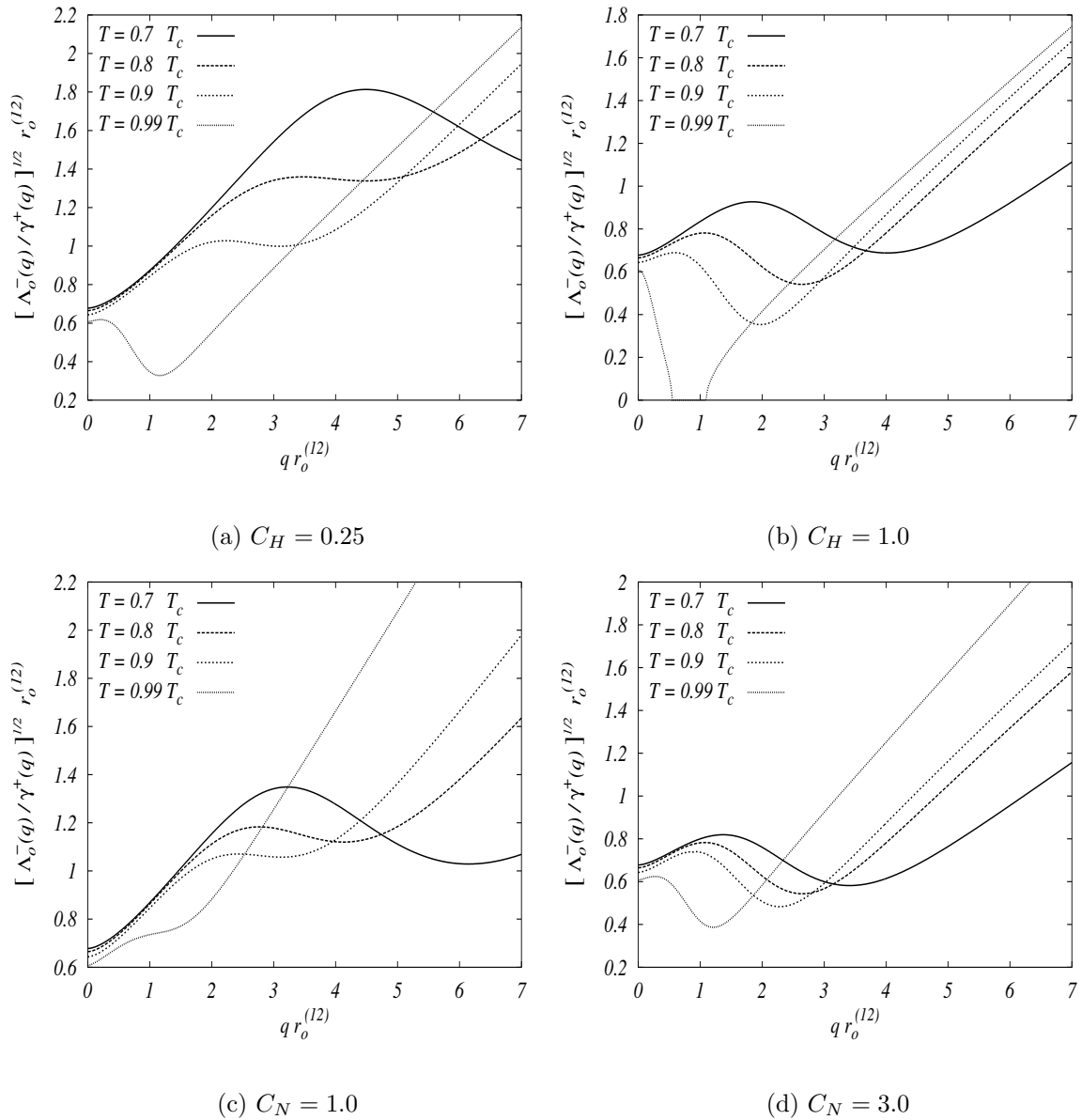


Abb. 6.8: Verlauf von  $\sqrt{\Lambda_o^-(q)/\gamma^+(q)}$  mit konstantem  $C_H$  ((a), (b)) und temperaturabhängigem  $C_H \sim C_N/\xi$  ((c) und (d)) Qualitativ zeigt sich ein ähnlicher Verlauf: das Verhältnis wächst bei niedrigen Temperaturen zunächst auf ein Maximum an, sinkt bei kleineren Wellenlängen in ein Minimum und wächst schließlich wieder linear an. Das Maximum entsteht aufgrund der Absenkung von  $\gamma^+(q)$  und verschwindet daher mit wachsender Temperatur. Das sich anschließende Minimum stammt von  $\Lambda_o^-(q)$ .

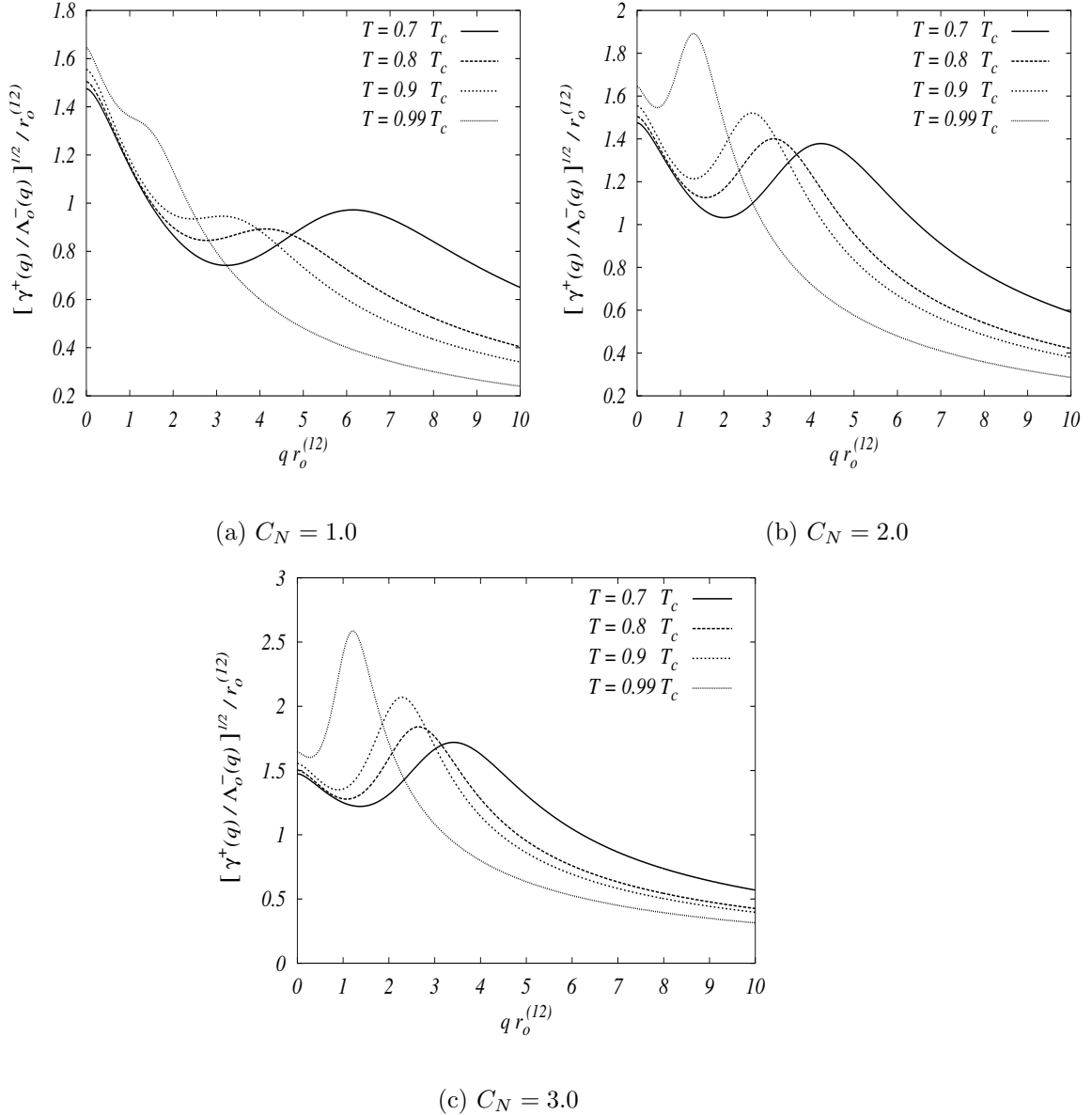


Abb. 6.9: Verlauf von  $\sqrt{\gamma^+(q)/\Lambda_o^-(q)}$  bei temperaturabhängigem  $C_H \sim C_N/\xi$ . Die dadurch definierte Länge liegt für Wellenlängen bis  $\sim r_o^{(12)}/7$  im Bereich von ein bis zwei Teilchendurchessern. Dadurch wird deutlich, daß  $\gamma^+$  und  $\Lambda_o^-$  gleichermaßen für die Struktur der Kapillarwellen in der binären Mischung bedeutsam sind. Das Verhältnis ist für  $q = 0$  zunächst  $> 1$  und sinkt für größere  $q$ -Werte auf Werte  $< 1$  ab. Das heißt, daß je nach Wellenlänge  $\gamma^+$  bzw.  $\Lambda_o^-$  die dominierende Rolle spielt.

**Veränderung mit  $\delta c_{12} \neq 0$** 

Die bisher gezeigten Verläufe sind unter der Bedingung  $\delta c_{12} = 0$  entstanden, das heißt, die Ruhelage der Flächen ist identisch, wodurch der Ruheabstand verschwindet. Der Parameter  $\delta c_{12}$  läßt sich durch eine Minimierung des Dichtefunktional durch das externe Gravitationspotential (2.36) bestimmen und liegt im Bereich  $|\delta c_{12}| \leq 2\sigma_{12}$  mit  $\sigma_{12} = r_o^{(1)} + r_o^{(2)}$ . Insbesondere hängt er damit von den Wechselwirkungen ab. Hier soll  $\delta c_{12}$  als veränderbare Größe betrachtet werden, um die Auswirkungen auf das Energiespektrum der Kapillaranregungen zu verdeutlichen. Da alle obigen Formeln nur von  $|\delta c_{12}|$  abhängen, kann  $\delta c_{12} > 0$  angenommen werden.

Man stellt fest, daß die Veränderung von  $\delta c_{12}$  für alle Temperaturen sich kaum auf die die Form von  $\gamma^+(q)/\gamma^+(0)$  auswirkt. Das ist gut verträglich mit der Anschauung, daß die Anregungen der mittleren Fläche  $\hat{f}^+$  im wesentlichen unabhängig vom Abstand der einzelnen Flächen sind. Umgekehrt schwächt eine Vergrößerung von  $\delta c_{12}$  den führenden Term in  $\Lambda_o^-(q)/\Lambda_o^-(0)$ , der eine attraktive Rolle spielt. Insofern kann man erwarten, daß sich mit wachsendem Abstand der Flächen die Relativfläche schwerer anregen läßt (vgl. Abb. 6.10: (a) und (b)). Dieses Argument kann aber nur für niedrige Temperaturen gelten, weil nahe des kritischen Punktes die Korrelationslänge als dominierende Längenskala den Effekt kompensiert. Daher sollte die Energiedichte der Relativfläche sich für höhere Temperaturen kaum mit  $\delta c_{12}$  verändern (vgl. Abb. 6.10: (c) und (d)).

Im Folgenden wird aber zur Vereinfachung wieder  $\delta c_{12} = 0$  angenommen.

**sharp kink approximation**

Hier kommen wir noch einmal auf die schon angesprochene Näherung der kontinuierlichen Dichteprofile durch ein diskontinuierlichen Dichtesprung zurück (vgl. Kapitel 3). Man bekommt, weil nun natürlich sämtliche Krümmungsbeiträge wieder entfalten, die Formel

$$\Lambda_o^-(q) \stackrel{\text{sk}}{=} -\Delta\rho_1\Delta\rho_2\hat{w}_{12}(q, \delta c_{12}) + \frac{\prod_{i=1}^2 \left[ (\Delta\rho_i)^2 \delta\hat{w}_{ii}(q, 0) + \Delta\rho_1\Delta\rho_2 \delta\hat{w}_{12}(q, \delta c_{12}) \right]}{\sum_{i,j=1}^2 \Delta\rho_i\Delta\rho_j \delta\hat{w}_{ij}(q, \delta c_{ij})}. \quad (6.27)$$

Diese Formel läßt sich nicht herleiten, wenn man die Dichtesprünge direkt zur Beschreibung benutzt (s. Kapitel 3). Es ist insofern bemerkenswert, daß man zur Be-

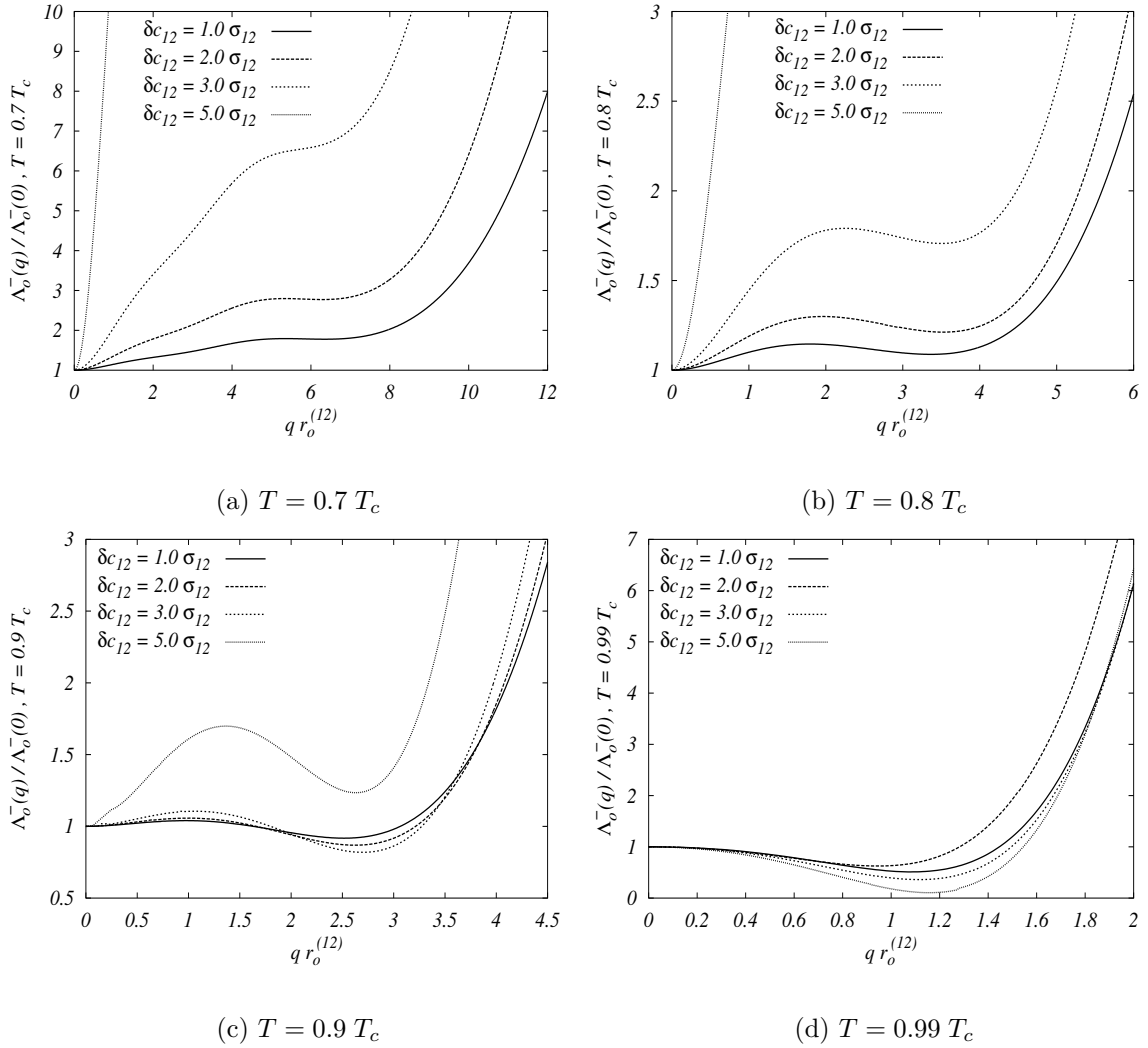


Abb. 6.10: Exemplarischer Verlauf von  $\Lambda_o^-(q)/\Lambda_o^-(0)$  unter Veränderung des Parameters  $\delta c_{12}$  bei verschiedenen Temperaturen mit  $C_H = 0.25$  und  $\sigma_{12} \equiv r_o^{(12)}$ . Bei niedrigeren Temperaturen reagiert  $\Lambda_o^-(q)$  empfindlich auf Änderungen des Ruheabstands der Flächen voneinander ((a) und (b)). Erst mit wachsender Temperatur wird diese Störung irrelevant ((c) und (d)).

schreibung in der „sharp kink“-Näherung die Krümmungsentwicklung benötigt. Die Interpretation der beiden Terme ist analog zu  $\Lambda_{1,2}^-(q)$ : der erste trägt der Anziehung der Flächen Rechnung, der zweite beschreibt eine mit  $q^2$  gewichtete Oberflächenenergie, die analog zu  $\gamma^{\text{sk}}(q)$ , auf 0 abfällt. Insgesamt ergibt sich für  $\Lambda_o^-(q)/\Lambda_o^-(0)$  in dieser Näherung die in [Abb. 6.11](#) gezeigte Form.

Außerdem folgt auch eine Korrektur der Formel  $\gamma^{\text{sk}}(q)$  aus [\(3.15\)](#): dort taucht die Abhängigkeit von den Ruhelagen der Flächen nicht mehr auf, weil in der Herleitung  $\delta c_{12} = 0$  gesetzt werden mußte. Dementsprechend kann man nun korrekterweise

$$\gamma^{+, \text{sk}} \equiv \gamma^{\text{sk}}(q) = \frac{1}{2q^2} \sum_{i,j=1}^2 \Delta\rho_1 \Delta\rho_2 \delta\hat{w}_{ij}(q, \delta c_{ij}) \quad (6.28)$$

schreiben. Am grundsätzlichen Verhalten der Funktion ändert das allerdings nichts, sie fällt gemäß [\(8.10\)](#) für positive Werte von  $\delta c_{12}$  schneller auf 0 als für  $\delta c_{12} = 0$ , weil gewissermaßen der effektive Teildurchmesser  $[(r_o^{(ij)})^2 + (\delta c_{12})^2]^{1/2}$  gewachsen ist. Analoges gilt für [\(6.27\)](#).

### Änderung durch $\kappa_{12}$

Analog zu  $\delta c_{21}$  sind auch die  $\kappa_{ij}$  durch die Gleichgewichtsbedingung festgelegte Größen, sofern man das Profil  $\rho_H$  definiert (s. [\(5.53\)](#)). Die Größe  $\kappa_{12}$  ist der entropische Beitrag der Wechselwirkung der Komponenten untereinander. Wächst dieser repulsive Anteil, dann sollte sich die Relativfläche leichter anregen lassen. Dies kann man ganz allgemein für  $q \neq 0$  auch an der Formel

$$\frac{d\Lambda_o^-(q)}{d\kappa_{12}} = -2q^4 \frac{\Gamma_1(q) \Gamma_2(q)}{(\gamma^+(q))^2} = -2q^2 \frac{\Lambda_2^-(q)}{\gamma^+(q)} < 0 \quad (6.29)$$

erkennen, wobei man alle anderen Parameter, die mit  $\kappa_{12}$  über die Gleichgewichtsbedingung zusammenhängen in guter Näherung als konstant annimmt. Insbesondere ändert sich bei kleiner Variation von  $\kappa_{12}$  die Tiefe des Wechselwirkungspotentiale  $w_o^{(ij)}$  kaum, wohingegen die Umkehrung nicht gilt (vgl. [\(2.48\)](#)). Eine lokale Entmischung wird durch größere  $\kappa_{12}$  also grundsätzlich begünstigt.

### 6.2.2 Oberflächenspannung $\gamma^-(q)$ der Relativfläche

Da alle Terme von  $\Lambda_o^-(q)$  außer  $\hat{w}(q, \partial_r \rho_{c_1} \partial_r \rho_{c_2})$  noch explizit einen Faktor  $q^2$  enthalten, kann man als *effektive* Oberflächenspannung der Relativfläche den Ausdruck

$$\gamma^-(q) := \frac{\Lambda_o^-(q) + \hat{w}(q, \partial_r \rho_{c_1} \partial_r \rho_{c_2})}{q^2} \quad (6.30)$$

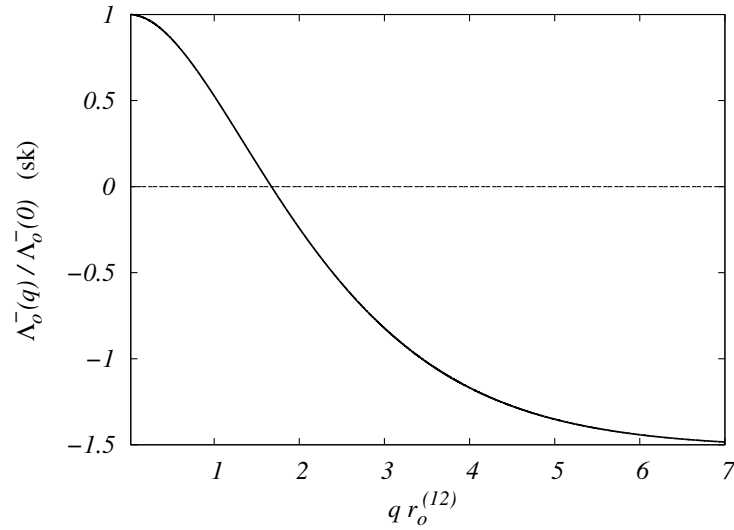


Abb. 6.11: Exemplarische Darstellung der normierten Funktion  $\Lambda_o^-(q)$  in der Näherung (6.27). Ähnlich wie die Oberflächenspannung  $\gamma^{\text{sk}}(q)$  (6.28) fällt  $\Lambda_o^-(q)$  monoton und erreicht für große  $q$ -Werte einen festen Wert. Während auch hier der erste Summand von  $\Lambda_o^-(q)$  das Absinken der Funktion einleitet (vgl. Abb. 6.3), kann der zweite diesen nicht kompensieren wie das bei (6.26) der Fall ist. Dieser „Oberflächenterm“ fällt, genau wie sein Analogon  $q^2 \gamma^{\text{sk}}(q)$  (vgl. (3.21)), für kleine Wellenlängen monoton auf eine Konstante ab.

bezeichnen. Insbesondere gilt damit

$$\begin{aligned} \gamma^-(0) &= \frac{\Gamma_1(0) \Gamma_2(0)}{\gamma^+(0)} - \left[ \hat{\omega}(0, \rho_{H_1}(u') \partial_{u'} \rho_{c_2}) + \hat{\omega}(0, \rho_{H_2}(u'') \partial_{u'} \rho_{c_1}) \right] \\ &\quad - 2 d_1 d_2 \sum_{i,j=1}^2 \hat{\omega}^{(1)}(0, u \partial_u \rho_{c_i}(u) \partial_{u'} \rho_{c_j}(u')) + \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Lambda_{\text{asym}}^-(q)}{q^2}, \end{aligned} \quad (6.31)$$

wobei

$$\begin{aligned} &\gamma^+(0) \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Lambda_{\text{asym}}^-(q)}{q^2} \\ &= 2 \left( \sum_{i,j=1}^2 (-1)^i d_i \hat{\omega}^{(1)}(0, u \partial_u \rho_{c_i}(u) \partial_{u'} \rho_{c_j}(u')) \right) (\Gamma_2(0) - \Gamma_1(0)) \\ &\quad - 4 \left( \sum_{i,j=1}^2 (-1)^i d_i \hat{\omega}^{(1)}(0, u \partial_u \rho_{c_i}(u) \partial_{u'} \rho_{c_j}(u')) \right)^2 \end{aligned} \quad (6.32)$$

ist. Dadurch ist die Oberflächenspannung  $\gamma^-(0)$  auch von den Krümmungsprofilen  $\rho_H$  und somit von der Wahl des Parameters  $C_H$  abhängig. Insbesondere kann für Temperaturen nahe des kritischen Punktes  $\gamma^-(0) < 0$  werden, falls die Krümmungseinflüsse zu groß angenommen werden. Dies kann einerseits bedeuten, daß für solche Temperaturen das mathematische Konzept einer Relativfläche zusammenbricht. Wenn aber andererseits die Determinante  $\det \mathbb{E}(q) > 0$  bleibt, dann kann das Verschwinden der Oberflächenspannung für die Relativfläche darauf deuten, daß sich entlang der Phasengrenze die Komponenten entmischen, weil langwellige „Verbiegungen“ der Relativfläche nicht mehr energetisch unterdrückt werden. In [Abb. 6.12](#) ist der Verlauf der normierten Oberflächenenergie  $\gamma^-(q)$  für unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Überraschend ist die strukturelle Ähnlichkeit zu  $\gamma^+(q)$  in beiden Fällen:  $\gamma^-(q)$  fällt zunächst auf ein Minimum, das sich im Vergleich zu  $\gamma^+$  bei kleineren Wellenlängen befindet und steigt schließlich mit wachsendem  $q$  wieder an. Besonders hervorzuheben ist aber die Abhängigkeit des Minimums von den Krümmungseinflüssen. So verschiebt sich das Minimum mit steigender Temperatur auch zu größeren Wellenlängen, prägt sich dabei aber immer stärker aus, wenn die Krümmungseinflüsse zu groß gewählt sind oder verliert an Tiefe, wenn diese Einflüsse schwächer modelliert werden. Analog zu (6.30) erhält man die entsprechende Größe in der „sharp kink“-Näherung. Dazu hat man den zweiten Summanden in (6.27) einfach durch  $q^2$  zu teilen. Es ergibt sich dadurch ein  $\gamma^{-,\text{sk}}(q)$ , das einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf zeigt wie  $\gamma^{\text{sk}}(q)$  (vgl. [Abb. 3.1](#)), insbesondere folgt aus (6.31) die Beziehung  $\gamma^{-,\text{sk}}(0) \gamma^{+,\text{sk}} = \Gamma_1^{\text{sk}}(0) \Gamma_2^{\text{sk}}(0) = [\gamma_{11}^{\text{sk}}(0) + \gamma_{12}^{\text{sk}}(0)][\gamma_{22}^{\text{sk}}(0) + \gamma_{21}^{\text{sk}}(0)]$ .

Ein Vergleich zwischen  $\gamma^-$  und  $\gamma^+$  zeigt, das für alle Temperaturen und Wellenlängen ungefähr die Abschätzung

$$\frac{\gamma^-(q)}{\gamma^+(q)} \lesssim \frac{1}{4} \quad (6.33)$$

gilt, wobei das Verhältnis mit steigenden  $q$  abnimmt. Der [Abb. 6.13](#) entnimmt man etwas genauer für zwei Temperaturen  $T_1 > T_2$  die Relationen

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \frac{\gamma^-(q)|_{T_1}}{\gamma^-(q)|_{T_2}} > \lim_{q \rightarrow \infty} \frac{\gamma^+(q)|_{T_1}}{\gamma^+(q)|_{T_2}} \quad (6.34)$$

$$\frac{\gamma^+(0)|_{T_1}}{\gamma^+(0)|_{T_2}} > \frac{\gamma^-(0)|_{T_1}}{\gamma^-(0)|_{T_2}}. \quad (6.35)$$

Da  $q^2 \gamma^-(q)$  die Asymptotik von  $\Lambda_o^-(q)$  bestimmt, kann man in (6.34)  $\gamma^-$  durch  $\Lambda_o^-$  ersetzen ohne die Gültigkeit zu beeinträchtigen. In beiden Fällen folgt, daß sich  $\gamma^-$

mit der Temperatur stärker ändert als  $\gamma^+$ . Insbesondere verschwindet  $\gamma^-(0)$  mit steigendem  $T$  schneller als  $\gamma^+(0)$ . Dies ist konsistent mit der Vorstellung von der Robustheit der mittleren Grenzfläche  $f^+$  und der Sensibilität der Relativfläche  $f^-$  auf die durch die Temperatur angeregten Dichtefluktuationen.

Wegen

$$\Lambda_o^-(q) = -\hat{\omega}(q, \partial_r \rho_{c_1} \partial'' \rho_{c_2}) + q^2 \gamma^-(q) \quad (6.36)$$

definiert

$$L_-^2(q) := \frac{\gamma^-(q)}{-\hat{\omega}(q, \partial_r \rho_{c_1} \partial'' \rho_{c_2})} \quad (6.37)$$

eine Längenskala für  $\Lambda_o^-$ , die man als „innere“ Kapillarlänge bezeichnen könnte. In diesem Fall wird die Oberflächenspannung nicht mit der Gravitation verglichen, sondern mit den Wechselwirkungen der Komponenten. Man findet für Temperaturen  $\lesssim 0.9 T_c$  und  $qr_o^{(12)} \lesssim 4$

$$L_-(q) \approx 0.7 r_o^{(12)} \quad (6.38)$$

je nach Krümmungsfaktor. Da  $\hat{\omega}(q, \partial_r \rho_{c_1} \partial'' \rho_{c_2})$  exponentiell zerfällt, wächst  $L_-(q)$  für noch kleinere Wellenlängen sehr schnell an. Dem entnimmt man, dass die Kapillarwellen der Relativfläche bei  $G = 0$  mit kleiner Wellenzahl wesentlich von den Wechselwirkungen der Komponenten untereinander bestimmt werden. Im [Abschnitt 6.3](#) wird gezeigt, wie man analog zu (6.16) noch eine eigentliche Kapillarlänge für  $f^-$  im Falle  $G \neq 0$  definieren kann und in welchem Zusammenhang diese mit  $L_-$  und  $l_+$  steht.

Es soll noch ein Spezialfall der obigen Definition (6.30) erwähnt werden, nämlich

$$\gamma_o^-(q) := \frac{\Lambda_o^-(q) + \hat{\omega}(0, \partial_r \rho_{c_1} \partial'' \rho_{c_2})}{q^2}. \quad (6.39)$$

Der Unterschied besteht in der vorausgesetzten  $q$ -Abhängigkeit der in  $\gamma^-$  auftretenden Funktion  $\hat{\omega}(q, \partial_r \rho_{c_1} \partial'' \rho_{c_2})$ , die nicht notwendig eine Potenzreihenentwicklung der Form  $a_o + a_1 q^2 + \dots$  besitzen muß. Insofern ist die obige Diskussion bezüglich  $\gamma^-(q)$  von allgemeinerem Charakter. Es gilt dann  $\gamma^-(q \rightarrow 0) = \gamma_o^-(q \rightarrow 0) + a_1$ . Da  $\hat{\omega}(q, \partial_r \rho_{c_1} \partial'' \rho_{c_2})$  für  $q \rightarrow \infty$  rasch auf 0 abfällt, gibt es keinen Unterschied zwischen  $\gamma_o^-(q)$  und  $\gamma^-(q)$  für große Argumente.  $\gamma_o^-(q)$  ist bei van der Waals-Potentialen definiert und taucht im Zusammenhang mit den Höhenkorrelationsfunktionen noch einmal auf.



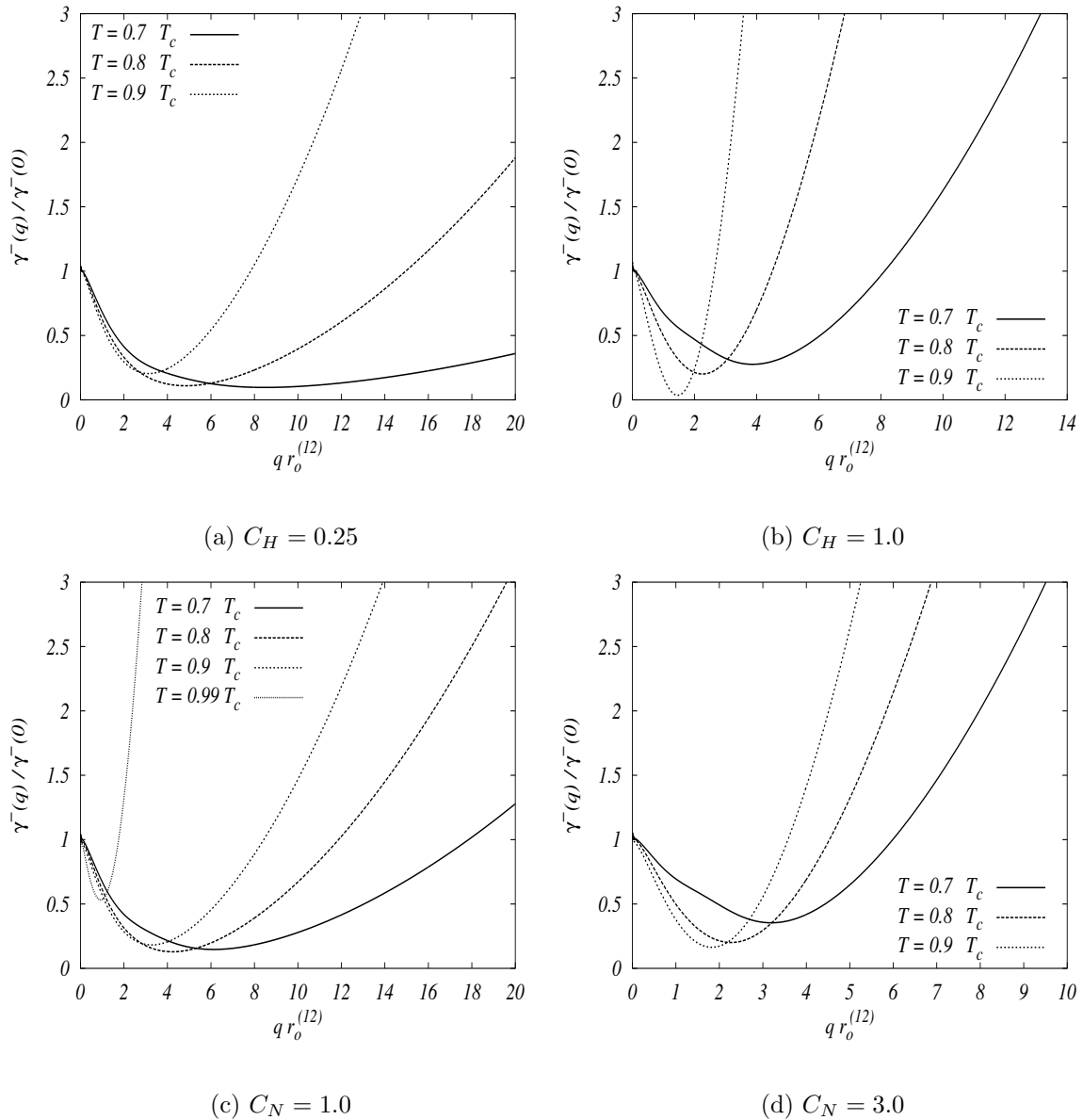


Abb. 6.12: Verlauf von  $\gamma^-(q)/\gamma^-(0)$  mit konstantem  $C_H$  ((a), (b)) und mit temperaturabhängigem  $C_H = C_N r_o^{(1)}/\xi$  ((c), (d)). Überraschend ist zunächst die strukturelle Ähnlichkeit zu [Abb. 6.1](#), insbesondere für  $C_N = 1.0$ . Allerdings wird bei zu großer Wahl von  $C_H$  bzw.  $C_N$  auch hier  $\gamma^-(0) < 0$ , so daß in (a), (b) und (d) nur drei Kurven dargestellt sind. Allerdings gilt dabei  $|\gamma^-(0)| \ll 1$ . Dies ist auf den Einfluß der  $\rho_H$  zurückzuführen (vgl. [\(6.31\)](#)). Besonders aber ist, daß sich das Minimum mit wachsendem  $C_H$  bzw.  $C_N$  bei höheren Temperaturen stärker ausprägt und nicht schwächer wie bei  $\gamma^+(q)/\gamma^+(0)$ .

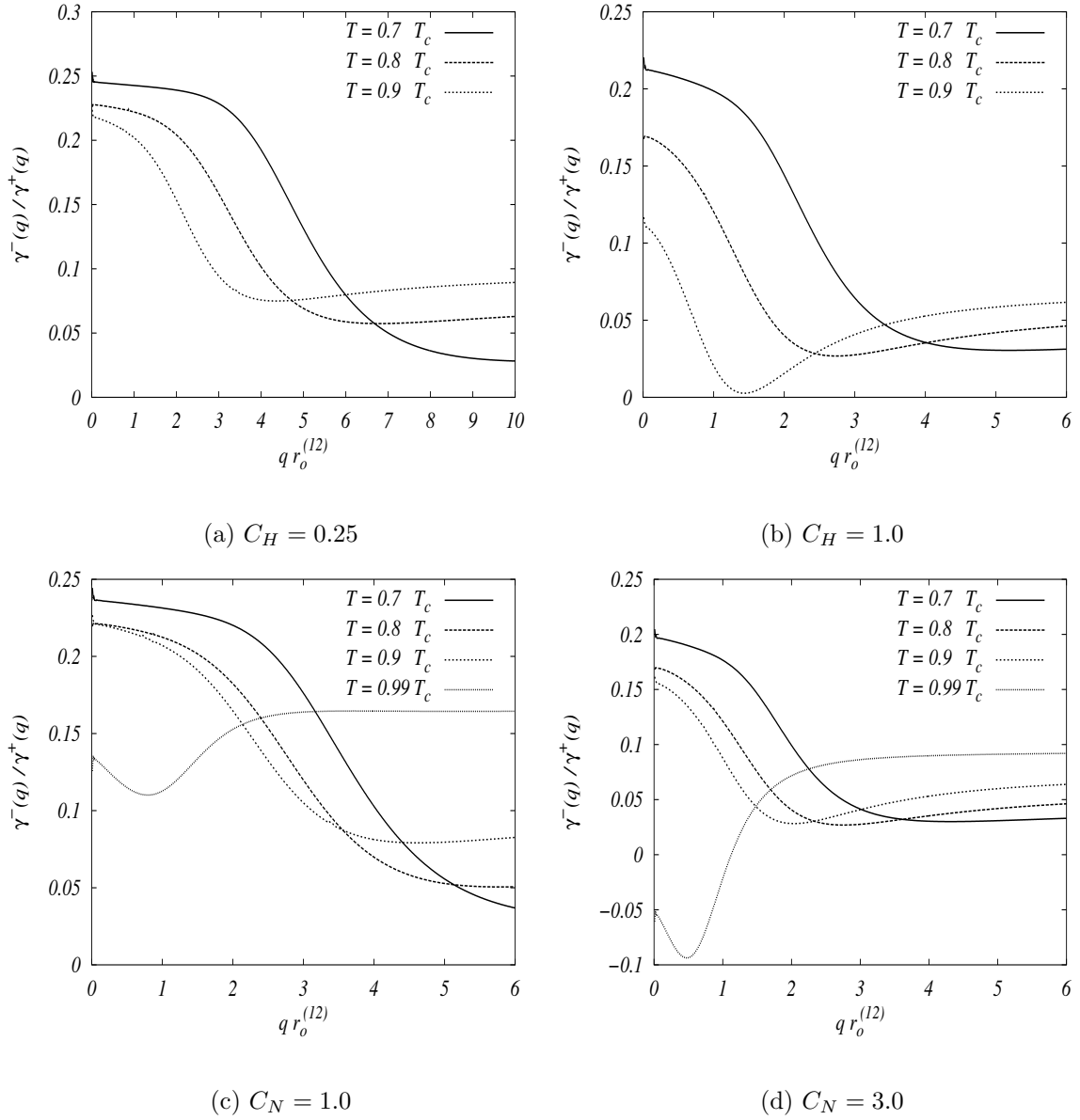


Abb. 6.13: Verlauf von  $\gamma^-(q)/\gamma^+(q)$  mit konstantem Parameter  $C_H$  ((a) und (b)) und temperaturabhängigem  $C_H = C_N r_o^{(1)}/\xi$  ((c) und (d)). Je nach Stärke der Krümmungseinflüsse verändert sich  $\gamma^-(0)/\gamma^+(0)$  mit wachsender Temperatur. Da  $\gamma^+(0)$  unabhängig von  $C_H$  ist, wird so direkt die Veränderung von  $\gamma^-(0)$  durch  $C_H$  sichtbar. Insgesamt zeigt sich für  $q r_o^{(12)} \gg 1$  die Relation  $\gamma^-(q)/\gamma^+(q)|_{T_1} > \gamma^-(q)/\gamma^+(q)|_{T_2}$  mit  $T_1 > T_2$ . Das heißt für wachsende Temperaturen verändert sich  $\gamma^-(q)$  bei kleinen Wellenlängen stärker als  $\gamma^+(q)$ . Umgekehrt gilt  $\gamma^-(0)/\gamma^+(0)|_{T_2} > \gamma^-(0)/\gamma^+(0)|_{T_1}$ , das heißt also die Oberflächenspannung der Relativfläche verschwindet mit wachsender Temperatur schneller als die der mittleren Grenzfläche und kann aufgrund der Krümmungseinflüsse sogar negativ werden, was exemplarisch in (d) dargestellt ist.

### 6.3 Erwartungswerte

Bevor nun die Höhenkorrelationsfunktionen diskutiert werden, soll in Anlehnung an die klassische Kapillarwellentheorie, (2.31) und (2.32), zunächst gezeigt werden, daß sich auch für  $f^-$  eine Kapillarlänge definieren läßt, die im Gegensatz zu  $L_-$  aus (6.37) auch die gravitativen Beiträge berücksichtigt.

Dazu betrachtet man statt  $\Lambda^-(q)|_{G=0}/q^2$ , dessen Grenzwert für  $q \rightarrow 0$  nicht existiert, zunächst den Ausdruck

$$L_+^2 := \frac{\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Lambda^+(q)\Lambda^-(q)|_{G=0}}{q^2}}{\lim_{q \rightarrow 0} \Lambda^+(q)\Lambda^-(q)} = \frac{\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\det \mathbb{E}(q)|_{G=0}}{q^2}}{\lim_{q \rightarrow 0} \det \mathbb{E}(q)}, \quad (6.40)$$

woraus sich

$$L_+^2 = -\frac{\gamma_{12}^{\wedge}(0) l_+^2}{G\mu_G - \gamma_{12}^{\wedge}(0)} < l_+^2 \quad (6.41)$$

$$\mu_G := \frac{1}{\mathcal{G}^+} \prod_{i=1}^2 m_i \Delta \rho_i \quad (6.42)$$

ergibt. Darin ist  $\mu_G$  die reduzierte Massendichte. In Anlehnung an die Bezeichnung für  $L_-$  kann man  $L_+$  als „äußere“ Kapillarlänge bezeichnen, weil diese sich aus  $\det \mathbb{E}(q) = \Lambda^+(q)\Lambda^-(q)$  herleitet. Der Zusammenhang (6.41) zeigt, daß diese Länge sich nicht unabhängig von  $l_+$  definieren läßt, sofern man sich an die Vorschrift (6.40) hält. Insbesondere wird dadurch noch einmal deutlich, daß es sich bei der Größe  $\gamma_{12}^{\wedge}$  wegen  $[\gamma_{12}^{\wedge}] = \text{J/m}^4$  nicht um eine Oberflächenspannung handelt. Den Ausdruck  $\mu_G - \gamma_{12}^{\wedge}(0)/G$  kann man als effektive Massendichte deuten. Im Falle  $\mu_G \ll -\gamma_{12}^{\wedge}(0)/G$  ergibt sich  $L_+ \approx l_+$ , umgekehrt ist für  $\gamma_{12}^{\wedge}(0) = 0$  auch  $L_+ = 0$ . Ob man aber  $-\gamma_{12}^{\wedge}(0) l_+^2$  als makroskopische Oberflächenspannung der Relativfläche bezeichnen kann, ist unklar. Sinnvoller erscheint es, auf den Zusammenhang zwischen den Längenskalen  $l_+$ ,  $L_-(0) \equiv L_-$  (vgl. (6.37)) und  $L_+$  zurückzukommen. Dieser ergibt sich wegen  $\gamma_{12}^{\wedge}(0) = \hat{\omega}(0, \partial_\nu \rho_{c_1} \partial^\nu \rho_{c_2})$  durch die Formel

$$L_+^2 = \frac{\gamma^-(0)}{G\mu_G - \gamma_{12}^{\wedge}(0)} \frac{l_+^2}{L_-^2} \quad (6.43)$$

$$\frac{l_+^2}{L_-^2} = \frac{-\gamma_{12}^{\wedge}(0)}{G\mathcal{G}^+} \frac{\gamma^+(0)}{\gamma^-(0)}, \quad (6.44)$$

so daß man auch den Ausdruck

$$l_- := \sqrt{\frac{\gamma^-(0)}{G\mu_G - \gamma_{12}^{\wedge}(0)}} = \frac{L_+ L_-}{l_+} < L_- \quad (6.45)$$

als eigentliche Kapillarlänge der Relativfläche ansehen kann, weil in diesem nun die Oberflächenspannung  $\gamma^-(0)$ , die Gravitation und die Wechselwirkungen der Komponenten untereinander verglichen werden.  $l_-$  läßt sich auch durch die Bedingung

$$l_-^2 = \frac{\lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \Lambda^-(q) \Big|_{G=0, \hat{\omega}(0, \partial_I \rho_{c_1}, \partial_{II} \rho_{c_2})=0}}{\lim_{q \rightarrow 0} \Lambda^-(q)} \quad (6.46)$$

herleiten, was ihre Interpretation ebenfalls stützt. Der Unterschied zu (6.40) besteht in der Bedingung zur Auswahl der Terme, die im Zähler des Ausdrucks stehen.

Nach (6.45) kann man  $l_-$  als Produkt von „innerer“ und „äußerer“ Kapillarlänge,  $L_-$  und  $L_+$ , im Verhältnis zur Kapillarlänge der mittleren Fläche  $l_+$  ausdrücken. Diese Größe strebt für  $G \rightarrow 0$  gegen  $L_- > 0$ , und auch im Falle verschwindender Attraktion zwischen den Komponenten  $w_o^{(12)} \rightarrow 0$  bleibt sie positiv. Erst das Verschwinden *beider* Wechselwirkungsbeiträge läßt  $l_-$  divergieren, wobei  $l_+/L_-$  durchaus endlich bleiben kann (vgl. (6.44)). Da die Kapillarlängen eine Größe für den Zerfall lateraler Korrelationen in der Grenzfläche darstellen [16] (vgl. Abb. 2.3), gilt nach (6.41) wegen  $L_+ < l_+$ , daß die Relativfläche auf kleineren Längeskalen korreliert ist als die mittlere Grenzfläche, falls  $L_- < l_+$  erfüllt ist. Insofern stellt das Verhältnis in (6.44) möglicherweise einen interessanten experimentellen Kontrollparameter dar. In gewisser Weise sind die Größen auch in ihrer Bedeutung verwandt, weil  $l_+$  sich nur auf die Gravitation, hingegen  $L_-$  sich nur auf die Wechselwirkung der Komponenten untereinander bezieht. Unklar bleibt aber die physikalische Interpretation von  $L_-$  beziehungsweise  $l_-$  im Falle  $\gamma^-(0) < 0$ , weil diese Größen dann nicht mehr reell sind. Diese Betrachtungen sind nur für einen diagonalisierten Hamiltonian sinnvoll, weil dadurch klar ist, bezüglich welcher Fläche die definierten Längenskalen gelten.  $L_+$  bildet insofern eine Ausnahme, weil sie durch  $\det \mathbb{E}$  abgeleitet wurde und somit invariant unter Umtransformationen ist. Analog kann man auch  $\text{Tr } \mathbb{E}$  betrachten und erhält mit der entsprechenden Vorschrift (6.46)

$$l_{\mathcal{H}}^2 := \frac{\lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \text{Tr } \mathbb{E}(q) \Big|_{G=0, \hat{\omega}(0, \partial_I \rho_{c_1}, \partial_{II} \rho_{c_2})=0}}{\lim_{q \rightarrow 0} \text{Tr } \mathbb{E}(q)} \quad (6.47)$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}} \left[ \frac{\gamma_{11}^2(0) + \gamma_{22}^2(0) - \gamma_{12}^2(0)}{\gamma^+(0)} + 2\gamma^-(0) - 2 \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Lambda_{\text{asym}}^-(q)}{q^2} \right] \quad (6.48)$$

mit (vgl. auch (6.32))

$$\mathcal{Z} := G \mathcal{G}^+ - 2 \hat{\omega}(0, \partial_\nu \rho_{c_1} \partial^\nu \rho_{c_2}), \quad (6.49)$$

so daß man  $l_{\mathcal{H}}$  als die „totale“ Kapillarlänge bezeichnen könnte.

Wegen  $\Lambda^+(q) + \Lambda^-(q) \neq \text{Tr } \mathbb{E}(q)$  (s. (6.8)) erhält man allerdings aus

$$\frac{\lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} (\Lambda^+(q) + \Lambda^-(q))|_{G=0, \dots}}{\lim_{q \rightarrow 0} (\Lambda^+(q) + \Lambda^-(q))} = \frac{l_+ l_- \sqrt{\gamma^-(0) + \gamma^+(0)}}{\sqrt{l_+^2 \gamma^-(0) + l_-^2 \gamma^+(0)}}, \quad (6.50)$$

was keine Invariante unter orthonormalen Transformationen ist.

Wir kommen nun zu den Höhenkorrelationsfunktionen  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle$ , um ein abschließendes Bild für das Verhalten flüssiger Grenzflächen binärer Mischungen zu erhalten. Aufgrund der Überlegungen im vorangehenden Abschnitt muß man dazu nur die Funktionen  $\langle \hat{f}^\pm(\mathbf{q}) \hat{f}^\pm(-\mathbf{q}) \rangle$  betrachten, weil sich daraus  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle$  durch Linearkombination gemäß (6.8) ergibt.

Es ist mit der Normierungskonstanten<sup>3</sup>  $\mathcal{N}$

$$\begin{aligned} \langle \hat{f}^\pm(\mathbf{q}) \hat{f}^\pm(-\mathbf{q}) \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}} \int \mathcal{D}F \hat{f}^\pm(\mathbf{q}) \hat{f}^\pm(-\mathbf{q}) e^{-\beta \mathcal{H}[\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{q})]} \\ &= \frac{1}{\beta \Lambda^\pm(q)} \\ \langle \hat{f}^\pm(\mathbf{q}) \hat{f}^\mp(-\mathbf{q}) \rangle &= 0 \\ \mathcal{N} &:= \int \mathcal{D}f e^{-\beta \mathcal{H}[\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q})]}. \end{aligned} \quad (6.51)$$

Wählt man die Darstellung nun bezüglich der  $\hat{f}_i^c(\mathbf{q})$ ,  $i \in \{1, 2\}$ , dann hat Korrelationsmatrix die Gestalt

$$\begin{pmatrix} \langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_1^c(-\mathbf{q}) \rangle & \langle \hat{f}_2^c(\mathbf{q}) \hat{f}_1^c(-\mathbf{q}) \rangle \\ \langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle & \langle \hat{f}_2^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\beta} \mathbb{E}_{\mathbf{f}}^{-1}(q). \quad (6.52)$$

Die explizite Form der Funktionen  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle$  ist im **Abschnitt 8.9** zusammengefaßt. Auf die allgemeine Struktur wird in den folgenden Abschnitten eingegangen. In den Abbildungen 6.14, 6.15 und 6.16 sind die Korrelationsfunktionen aus (6.52) dargestellt. Erneut sind zum Vergleich die Funktionen für unterschiedliche Wahlen

---

<sup>3</sup>Man beachte, daß wegen (6.8)  $\mathcal{D}f = \mathcal{D}F$  gilt.

des Krümmungsparameters  $C_H$  zu sehen. Man erkennt, daß ein größerer Wert von  $C_H$  zu einem rascheren Abklingen der Korrelationsfunktionen  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_i^c(-\mathbf{q}) \rangle$   $i \in \{1, 2\}$  führt. Besonders hervorzuheben ist aber der Unterschied zwischen  $\langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_1^c(-\mathbf{q}) \rangle$  und  $\langle \hat{f}_2^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle$ , der sich aus der unterschiedlichen Größe der Teilchen,  $r_o^{(2)}/r_o^{(1)} = 1.001$ , und der zugehörigen Wechselwirkungen,  $w_o^{(22)}/w_o^{(11)} = 1.05$ , ergibt (vgl. Bildunterschrift zu [Abb. 6.1](#)): Letztere zeigt bei niedrigen Temperaturen auch bei sehr kleinen Wellenlängen noch eine Struktur, die einem Plateau ähnelt. Die Korrelationen der Fläche  $f_1$  hingegen zeigen zwar auch für  $q r_o^{(12)} \geq 1$  einen verlangsamten Zerfall, dieser ist aber deutlich schwächer ausgeprägt als bei  $f_2$ . Mit steigender Temperatur verschwindet dieser Unterschied allmählich, und die Korrelationsfunktionen zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Betrachtet man dazu die Veränderungen von  $\langle \hat{f}_2^c(\mathbf{q}) \hat{f}_1^c(-\mathbf{q}) \rangle$ , dann stellt man fest, daß diese gerade für wachsende Temperaturen ein deutliches Minimum ausbildet. Die Fourieramplituden der Flächen sind stark antikorreliert. Bei kleineren Temperaturen aber zeigt sich ein rascher monotoner Abfall der Funktion, was eine schwache Korrelation der Flächen für kleinere Wellenlängen impliziert.

Man kann versuchen, die Struktur dieser Funktionen mit den Konstanten  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $z_i$ ,  $i \in \{1, 2\}$  und den Funktionen  $\sigma_i(q)$  und  $\zeta_i(q)$ ,  $i \in \{1, 2\}$  wie folgt abzubilden:

$$\beta \langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_i^c(-\mathbf{q}) \rangle = \frac{a_i}{b_i + q^2 \sigma_i(q)} \quad (6.53)$$

$$\beta \langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle = \frac{z_1 - q^2 \zeta_1(q)}{z_2 + q^2 \zeta_2(q)}. \quad (6.54)$$

Der Ansatz (6.53) entspricht der typischen Form (2.31) mit einer  $q$ -abhängigen Funktion  $\sigma(q)$ , analog zur Erweiterung durch (2.34), welche auf  $\gamma^{\text{Helfrich}}(q)$  geführt hat (s. (2.35)). Bei Verschwinden einer Komponente, z. B.  $\Delta\rho_2 \rightarrow 0$ , nimmt  $\sigma_1(q)$  die Form aus der Arbeit [78] an. Die Gestalt (6.54) läßt sich durch die beobachteten Nullstellen motivieren (s. [Abb. 6.16](#)), die sich nicht durch eine konstante Funktion im Zähler darstellen lassen. Dabei sei also  $\zeta_1(q) \geq 0$ .

Mit den hier gefundenen Ausdrücken ergibt sich für die Konstanten ( $i, j \in \{1, 2\}$ , aber  $i \neq j$ ) (vgl. (5.31) zu  $\hat{\omega}(0, \partial_l \rho_{c_1} \partial_{l'} \rho_{c_2})$ )

$$\begin{aligned} z_1 &= -\hat{\omega}(0, \partial_l \rho_{c_1} \partial_{l'} \rho_{c_2}) &> 0 \\ a_i &= G \mathcal{G}_j(0) + z_1 &> 0 \\ b_1 = b_2 = z_2 &= a_1 a_2 - z_1^2 \\ &= G^2 \mathcal{G}_1(0) \mathcal{G}_2(0) + G \mathcal{G}^+(0) z_1 &> 0 \end{aligned} \quad (6.55)$$

Insbesondere gilt unter der Voraussetzung verschwindender Gravitation  $G = 0$  mit  $q \rightarrow 0$  für alle  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle \rightarrow \infty$ , falls  $z_1 \neq 0$  bzw.  $w_o^{(12)} \neq 0$  ist. Eine geschlossene Form der  $\sigma_i(q)$  läßt sich nur als Potenzreihe angeben (vgl. die Ausdrücke im [Abschnitt 8.9](#)). Die normierten Funktionen  $\sigma_i(q)/\sigma_i(0)$  zeigen aber ein ganz ähnliches Verhalten wie beispielsweise  $\gamma^+$  (s. [Abb. 6.17](#) und [Abb. 6.18](#)). Allerdings ist das Temperaturverhalten von  $\sigma_1(q)$  deutlich verschieden von  $\sigma_2(q)$ : Während das Minimum von  $\sigma_2$  sich mit wachsender Temperatur zu kleineren  $q$ -Werten verschiebt und allmählich verschwindet, prägt sich das Minimum von  $\sigma_1$  mit steigendem  $T$  – je nach Wahl des von  $C_H$  – zunächst stärker aus, um schließlich erst bei noch höheren Temperaturen ein zu  $\sigma_2$  ähnliches Verhalten zu zeigen. Grundsätzlich aber erscheint das Minimum von  $\sigma_2(q)/\sigma_2(0)$  deutlicher tiefer und bei kleineren Wellenlängen zu liegen als jenes von  $\sigma_1(q)/\sigma_1(0)$ . Daraus ergibt sich, daß  $f_1$  robuster gegenüber  $f_2$  erscheint. Dabei ist es wichtig herauszustellen, daß die Funktionen  $\sigma_i$  bereits sämtliche Abhängigkeiten, also insbesondere die Wechselwirkungen der Komponenten untereinander, berücksichtigen.

Desweiteren ergibt sich, wenn man die gravitativen Beiträge zur Vereinfachung konstant setzt (vgl. auch [\(6.13\)](#), [\(6.18\)](#), [\(6.22\)](#), [\(6.24\)](#), [\(6.39\)](#)),

$$\zeta_1(q) = \frac{\Gamma_1(q) \Gamma_2(q) - \gamma^+(q) \gamma_o^-(q)}{\gamma^+(q)} \quad (6.56)$$

$$\zeta_2(q) = \frac{G}{q^2} [\det \mathbb{M}(q)|_{\mathcal{G}_i(q=0), \dots} - \mathcal{G}^+(0) z_1] + \gamma^+(q) \Lambda_o^-(q) \quad (6.57)$$

$$\stackrel{G=0}{=} \gamma^+(q) \Lambda_o^-(q). \quad (6.58)$$

Dabei sind in  $\det \mathbb{M}(q)|_{\mathcal{G}_i(q=0), \dots}$  alle Gravitationsbeiträge an der Stelle  $q = 0$  auszuwerten. Besonders deutlich wird hier, daß die zuvor definierten Größen  $\gamma^+(q) = \Gamma_1(q) + \Gamma_2(q)$  und  $\Lambda^-(q) = -\hat{\omega}(0, \partial' \rho_{c_1} \partial'' \rho_{c_2}) + q^2 \gamma_o^-(q)$  die Struktur der Höhenkorrelation der Flächen untereinander wesentlich bestimmen. Die normierten Funktionen  $\zeta_i$  sind in [Abb. 6.19](#) und [Abb. 6.20](#) dargestellt. Auch sie zeigen ein temperaturabhängiges Minimum. Dabei „verursacht“  $\zeta_1$  in [\(6.54\)](#) je nach Temperatur die negative Korrelation der Flächen. Es gilt aber für  $q \rightarrow \infty$   $\langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle \rightarrow -\zeta_1(q)/\zeta_2(q) \rightarrow \sim \frac{1}{q^4}$ , wie für die anderen Höhenkorrelationen auch.

Die Formeln [\(6.53\)](#) und [\(6.54\)](#) ergeben damit – zumindest innerhalb des hier verwandten Zugangs – die allgemeine Struktur der Höhenkorrelationen sinnvoll wieder. Der Zusammenhang zwischen den Höhenkorrelationen  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle$  und den Dichtekorrelationen  $\langle \delta \rho_i(\mathbf{R}, u) \delta \rho_j(\mathbf{R}', u') \rangle$  mit  $\delta \rho_i(\mathbf{R}, u) := \rho_i(u + f_i(\mathbf{R})) - \rho_i(u + c_i)$  ergibt

sich typischerweise durch

$$\begin{aligned}
& \langle \delta\rho_i(\mathbf{R}, u) \delta\rho_j(\mathbf{R}', u') \rangle \\
&= \langle [\rho_i(u + f_i(\mathbf{R})) - \rho_i(u + c_i)] [\rho_j(u' + f_j(\mathbf{R}')) - \rho_j(u' + c'_j)] \rangle \\
&= \sum_{n,m \geq 1} \frac{(-1)^{n+m}}{n! m!} \partial_u^n \rho_i(u + c_i) \partial_{u'}^m \rho_j(u' + c_j) \langle (f_i^c(\mathbf{R}))^n (f_j^c(\mathbf{R}'))^m \rangle \quad (6.59)
\end{aligned}$$

$$= \partial_u \rho_i(u + c_i) \partial_{u'} \rho_j(u + c_j) \langle f_i^c(\mathbf{R}) f_j^c(\mathbf{R}') \rangle + \mathcal{O}(\partial_u^n \rho_i \partial_{u'}^m \rho_j, 3). \quad (6.60)$$

Die Fouriertransformierte bezüglich der lateralen Koordinaten stellt dann die Verbindung zwischen den Dichtekorrelationen und hier hergeleiteten Höhenkorrelationen dar. Insbesondere sind nun Ausdrücke für  $\langle \delta\rho_i(\mathbf{R}, u) \delta\rho_j(\mathbf{R}', u') \rangle$  von Interesse, mit denen sich die in dieser Arbeit gefundenen Formeln mittels (6.60) vergleichen lassen. In der Ref. [134,33] wird allerdings in allgemeiner Form das Verhalten der Höhenkorrelationsfunktionen für  $G \rightarrow 0$  und  $q \rightarrow 0$  diskutiert. Im Vergleich zu (6.60) ergibt sich in der hier verwandten Terminologie

$$\beta \langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle = \frac{1}{G \mathcal{G}^+(0) + q^2 \gamma^+(0)} \quad \text{für } G \rightarrow 0 \text{ und } q \rightarrow 0. \quad (6.61)$$

Das Ergebnis auf der rechten Seite von (6.61) stimmt offensichtlich exakt mit der Gestalt der Höhenkorrelationsfunktion  $\langle \hat{f}^+(\mathbf{q}) \hat{f}^+(-\mathbf{q}) \rangle$  überein (s. (6.51)).

Für die übrigen erhält man zunächst aufgrund von  $G \rightarrow 0$  für den gravitativen Beitrag  $z_2 \rightarrow G \mathcal{G}^+(0) z_1$ . Da in diesem Limes  $z_2/z_1 = G \mathcal{G}^+(0)$  ist, kann man die Form (6.61) für  $\langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle$  nur erreichen, wenn man  $|G \mathcal{G}_i(0)/z_1| \ll 1$ ,  $i \in \{1, 2\}$ , annimmt, was durch  $G \rightarrow 0$  gerechtfertigt erscheint. Da schließlich  $\Lambda_o^-(q \rightarrow 0) = z_1$  ist, ergibt sich (6.61) für  $\langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle$ , wenn man die Reihenfolge der Grenzwerte beachtet.

Mit der gleichen Annahme,  $|G \mathcal{G}_i(0)/z_1| \ll 1$ , ergibt sich  $a_i \approx z_1$  in  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_i^c(-\mathbf{q}) \rangle$ ,  $i \in \{1, 2\}$ , also erneut für die gravitativen Terme die in (6.61) beschriebene Form. Mit den Ausdrücken (8.41)–(8.43) erkennt man schließlich unter Berücksichtigung von (8.40) auch die Form (6.61) für die Funktionen  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_i^c(-\mathbf{q}) \rangle$ .

Insgesamt sind damit die hier vorgestellten Höhenkorrelationen für  $G \rightarrow 0$  und  $q \rightarrow 0$  unter der zusätzlichen Bedingung  $|G \mathcal{G}_i(0)/z_1| \ll 1$ , die in Ref. [33] vermutlich durch  $G \rightarrow 0$  impliziert wird, mit den in Ref. [33] gefundenen Resultaten konsistent. Insbesondere stimmen die Ausdrücke  $\gamma^+(0)$  und  $G \mathcal{G}^+(0)$  – und somit  $l_+$  – mit den in Ref. [33] benutzten Definitionen für diese Größen überein.



Nimmt man diese Beobachtungen zusammen, dann kann man sagen, daß die Fläche  $f_1$  für niedrige Temperaturen eher die mittlere Grenzfläche darstellt und die Fläche  $f_2$ , beinahe unbeeinflusst von deren Struktur, um diese mit kleinerer Wellenlänge fluktuiert (vgl. [Abb. 6.21 \(a\)](#)). Für wachsende Temperaturen verschwindet diese Differenz und die Flächen werden sich ähnlicher, allerdings so, daß sie nun gegeneinander schwingen (vgl. [Abb. 6.21 \(b\)](#)). Man beachte, daß diese Interpretation konsistent ist mit dem Bild von der mittleren Grenzfläche, die zwischen den beiden Flächen „liegt“ und für höhere Temperaturen bei kleinen Wellenlängen „steifer“ wird. Insofern trägt das Schwingen der Flächen gegeneinander zur Robustheit und „Glattheit“ der mittleren Fläche bei. Es mag aber gegen die Intuition sein, daß bei hohen Temperaturen die Flächen stärker koppeln als bei niedrigen. Das bedeutet, daß die Grenzflächenregion unscharf wird und allmählich „aufspaltet“. In diesen Regionen könnte jeweils die eine oder andere Komponenten angereichert sein, so daß man von einer lokalen Entmischung sprechen kann. Dieses vereinfachte Bild läßt dabei allerdings außer acht, daß bei hohen Temperaturen auch die Flächendicke zugenommen hat (vgl. [Abb. 2.10](#)). Ebenso ist das in [Abschnitt 4.3](#) vorgestellte Konzept der mittleren Fläche erfüllt: nach [\(4.45\)](#) erhält jene Fläche an der mittleren einen größeren Anteil, welche eine kleinere Dicke aufweist. Da die Dicken der Flächen mittels der Korrelationslänge  $\xi$  aus [\(2.54\)](#) modelliert wurden, bekommt die Komponente mit einem tieferen Wechselwirkungspotential eine dickere Grenzfläche zugewiesen. Im hier benutzten Modellsystem ist das die zweite Komponente (s. Bildunterschrift in [Abb. 6.1](#)). Das bedeutet, daß die Fläche  $f_1$  maßgeblicher an  $f^+$  beteiligt ist, so wie man es auch den Korrelationsfunktionen entnimmt. Umgekehrt ist mit  $T \rightarrow T_c$  auch  $\xi_1 \approx \xi_2$ , so daß die mittlere Grenzfläche das arithmetische Mittel der Flächen  $f_1$  und  $f_2$  ist. Da die Flächen für hohe Temperaturen gegeneinander schwingen, erhält man damit genau den Spezialfall, der zur Herleitung von  $f^\dagger$  diskutiert wurde (s. [\(4.27\)](#)).

Insgesamt hängen alle obigen Formeln von den Wechselwirkungspotentialen ab. Wenngleich die hier dargestellten Kurven mittels van der Waals-artigen Potentialen erstellt wurden, weil alle gezeigten Merkmale – also insbesondere die Bildung eines Minimums – beispielsweise im Vergleich zu Yukawa-artigen Potentialen deutlich ausgeprägter erscheinen, und sie außerdem in der Theorie einfacher Flüssigkeiten eine zentrale Rolle spielen, so gelten diese Formeln doch allgemeiner. Grundsätzlich läßt sich festhalten, daß Potentiale, die eine kürzere Reichweite als van der Waal-Potentiale haben, die Position der Minima aller diskutierten Funktionen –  $\gamma^\pm(q)$ ,

$\Lambda_o^-(q)$ ,  $\sigma_i(q)$  und  $\zeta_i(q)$  mit  $i \in \{1, 2\}$  – zu kleineren  $q$ -Werten verschieben und deren Tiefe verringern. Entscheidend ist hier natürlich die Wechselwirkung der Komponenten untereinander,  $w_{12}(r)$ , deren Rolle am leichtesten in (6.26) beziehungsweise Abb. 6.3 zu erkennen ist, da dieser führenden Term erst ein Absinken von  $\Lambda_o^-(q)$  verursacht und somit auch für die Struktur der Korrelationsfunktionen „verantwortlich“ ist.

Die Ausdrücke gelten desweiteren auch im Falle von flüssig-flüssig Phasenübergängen, weil in keiner Herleitung die Voraussetzung  $\Delta\rho_i > 0$  benötigt wird (vgl. auch Bemerkung zu (2.25)). Insofern kann man entlang der flüssig-flüssig Koexistenzlinie im Phasendiagramm, die bei diesen Einstellungen des Drucks nicht gefunden wurde, die so gewonnenen Parameter für die Dichten hier ebenfalls verwenden. Dabei bleiben Ausdrücke, die  $(\Delta\rho_i)^2$  enthalten vorzeicheninvariant, hingegen wechseln Terme mit  $\Delta\rho_1\Delta\rho_2$  das Vorzeichen. Mit Blick auf (6.13) und (6.26) kann man aber erwarten, daß die mittlere Fläche  $f^+$  „weicher“ und die Relativfläche  $f^-$  „steifer“ wird, das heißt, das Minimum von  $\gamma^+(q)$  wird ausgeprägter erscheinen, wohingegen das Absinken von  $\Lambda_o^-(q)$  geschwächt wird.

Schließlich ist festzuhalten, daß diese Interpretation genaugenommen nur für die aus dem Phasendiagramm Abb. 2.7 entnommenen Werte gilt. Inwiefern sich also das hier gefundene Verhalten in anderen Bereichen des *gesamten* Phasendiagramms wiederfindet, bleibt offen, weil die Veränderung der Korrelationen unter Variation des Drucks oder der Differenz der chemischen Potentiale nicht weiter bei der Interpretation berücksichtigt wurde.

## Zusammenfassung

Es sollen am Ende dieses Kapitels noch einmal die wichtigsten Größen und Schritte zur Übersicht zusammengefaßt werden:

1. Die Gaußschen Approximation führt auf eine quadratische Form von  $\mathcal{H} \equiv \mathcal{H}^G[\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q})]$  (s. (6.1)), welche die Matrizen  $\mathbb{G}$ ,  $\mathbb{W}$  und  $\mathbb{K}$ , deren Zusammensetzung auf Seite 91 dargestellt ist, beinhaltet. Mittels einer nicht orthonormalen Diagonalisierung (vgl. (6.8)) werden die Größen  $\hat{f}^+(\mathbf{q})$  (s. (6.6)) und  $\Lambda^+(q)$  (s. (6.4)), sowie  $f^-(\mathbf{q})$  und  $\Lambda^-(q)$  eingeführt (s. (6.5)).

2. Die explizite Darstellung von  $\Lambda^+(q)$  (s. (6.10)) verleiht u.a. der Fläche  $\hat{f}^+(\mathbf{q})$  die Bedeutung einer mittleren oder makroskopischen Grenzfläche. Insbesondere stellt sich  $\Lambda^+(q)$  als die zu erwartenden Verallgemeinerung des einkomponentigen Falls heraus (vgl. (6.14)). Die dadurch definierbare Kapillarlänge  $l_+$  (s. (6.16)) ist dementsprechend ebenfalls die Verallgemeinerung von einer Fläche auf zwei.
3. Mit den Hilfsgrößen  $\Gamma_i(q)$  (s. (6.18) und folgende Gleichungen) läßt sich auch der Zähler von  $\Lambda^-(q)$  angeben ((6.21)–(6.23)). Von besonderem Interesse ist dabei der Term, der unabhängig vom Gravitationspotential ist,  $\Lambda_o^-(q)$ . Dieser läßt sich so formulieren, daß die führenden Ausdrücke sichtbar werden (vgl. (6.26) und Abb. 6.3–Abb. 6.5).
4. Analog zu  $\Lambda^+$  kann man auch zu  $\Lambda_o^-$  eine  $q$ -abhängige Oberflächenspannung  $\gamma^-(q)$  definieren (s. (6.30)). Diese zeigt zwar qualitativ einen zu  $\gamma^+(q)$  ähnliche Verlauf, allerdings ist das Temperaturverhalten empfindlicher von der Modellierung der Krümmungseinflüsse mittels  $C_H$  abhängig (vgl. Abb. 6.12). Umgekehrt zeigt der Vergleich  $\gamma^-(q)/\gamma^+(q)$  einen überraschend monotonen Verlauf (s. Abb. 6.13).
5. Aus dem Hamiltonian  $\mathcal{H}^G[\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q})]$  lassen sich schließlich die Erwartungswerte  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle$  bestimmen (s. (6.52) und Abb. 6.14–Abb. 6.16), deren allgemeine Struktur sich durch den Ansatz (6.53) und (6.54) darstellen läßt. Die zugehörigen Funktionen  $\sigma_i$  und  $\zeta_i$ ,  $i \in \{1, 2\}$  sind in Abb. 6.17–Abb. 6.20 dargestellt. Als anschauliches Bild der Situation dient die Abb. 6.21, das sich aufgrund der Interpretation der Höhenkorrelationsfunktionen ergibt (vgl. auch Diskussion ab Seite 123).

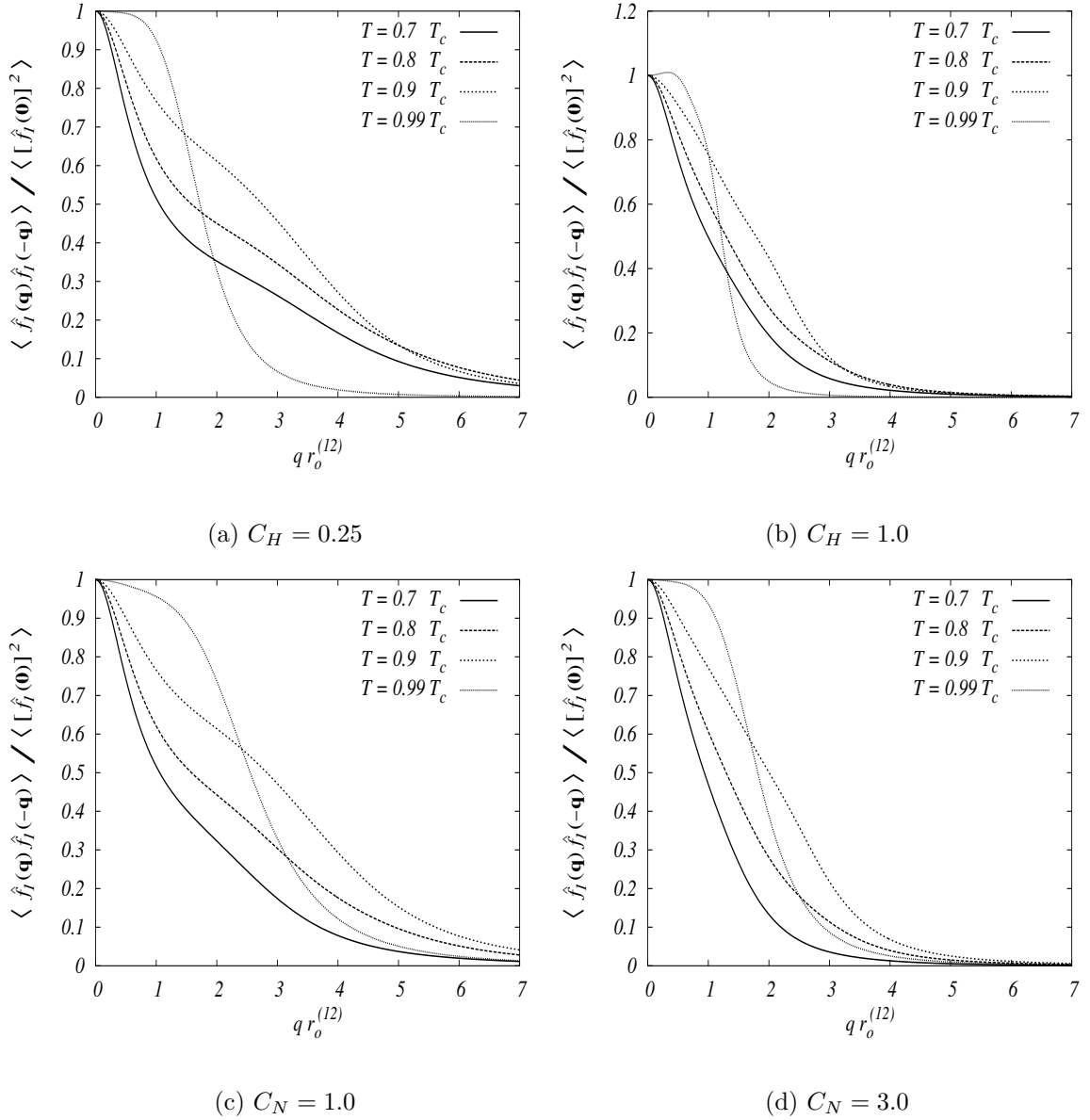


Abb. 6.14: Darstellung der normierten Höhenkorrelationsfunktion  $\langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_1^c(-\mathbf{q}) \rangle$  für unterschiedliche Temperaturen und Wahlen des Krümmungsparameters  $C_H$ . Die Komponente  $\rho_1(\mathbf{r})$  unterscheidet sich von  $\rho_2(\mathbf{r})$  durch den Teilchenradius  $r_o^{(2)}/r_o^{(1)} = 1.001$  und den zugehörigen Wechselwirkungen  $w_o^{(22)}/w_o^{(11)} = 1.05$ . Dabei ist  $w_o^{(12)}/w_o^{(11)} = 0.5$ .

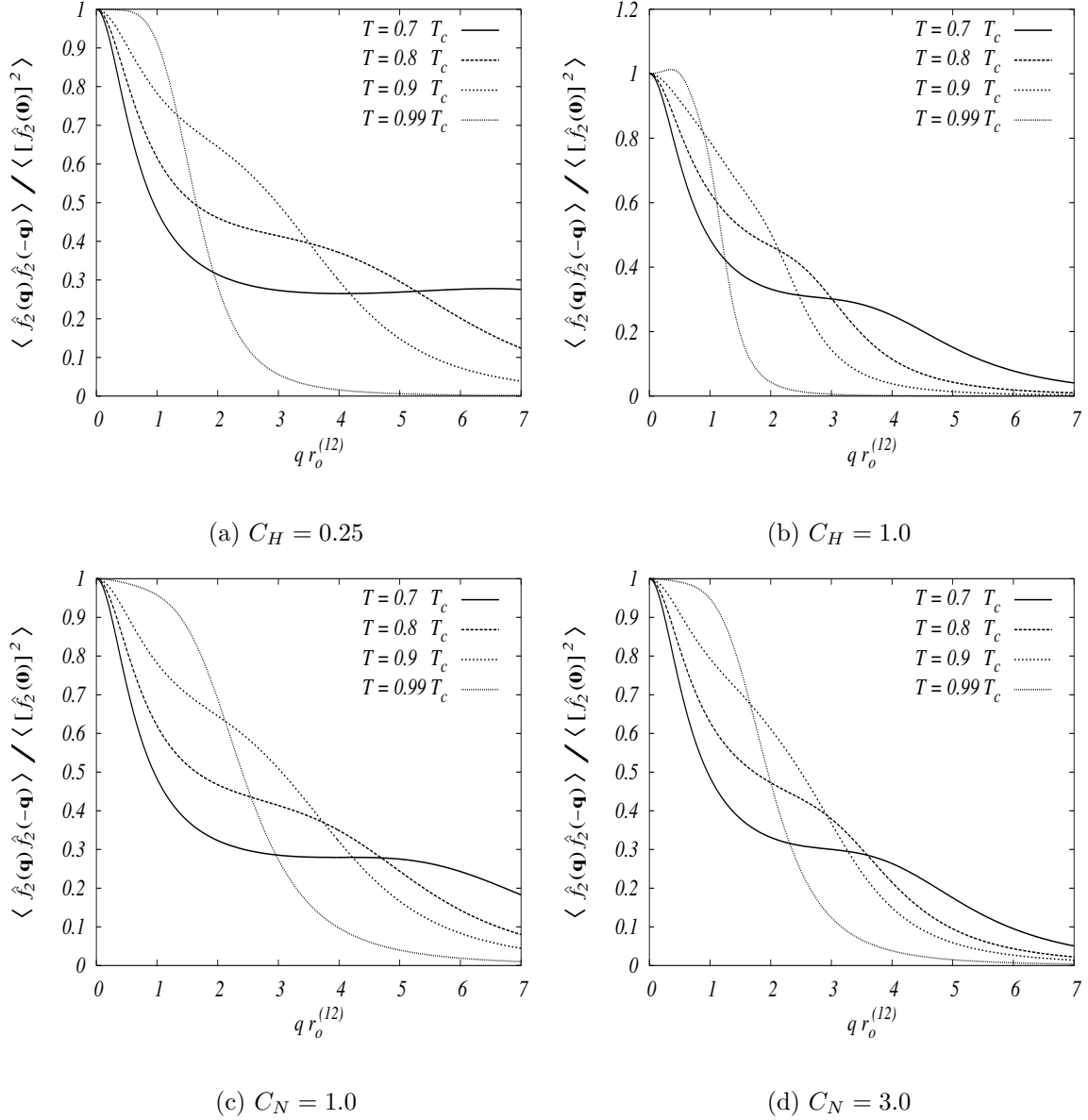


Abb. 6.15: Darstellung der normierten Höhenkorrelationsfunktion  $\langle \hat{f}_2^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle$  für unterschiedliche Temperaturen und Wahlen des Kümungsparameters  $C_H$ . Die Komponente  $\rho_2(\mathbf{r})$  unterscheidet sich von  $\rho_1(\mathbf{r})$  durch den Teilchenradius  $r_o^{(2)}/r_o^{(1)} = 1.001$  und den zugehörigen Wechselwirkungen  $w_o^{(22)}/w_o^{(11)} = 1.05$ . Dabei ist  $w_o^{(12)}/w_o^{(11)} = 0.5$ .

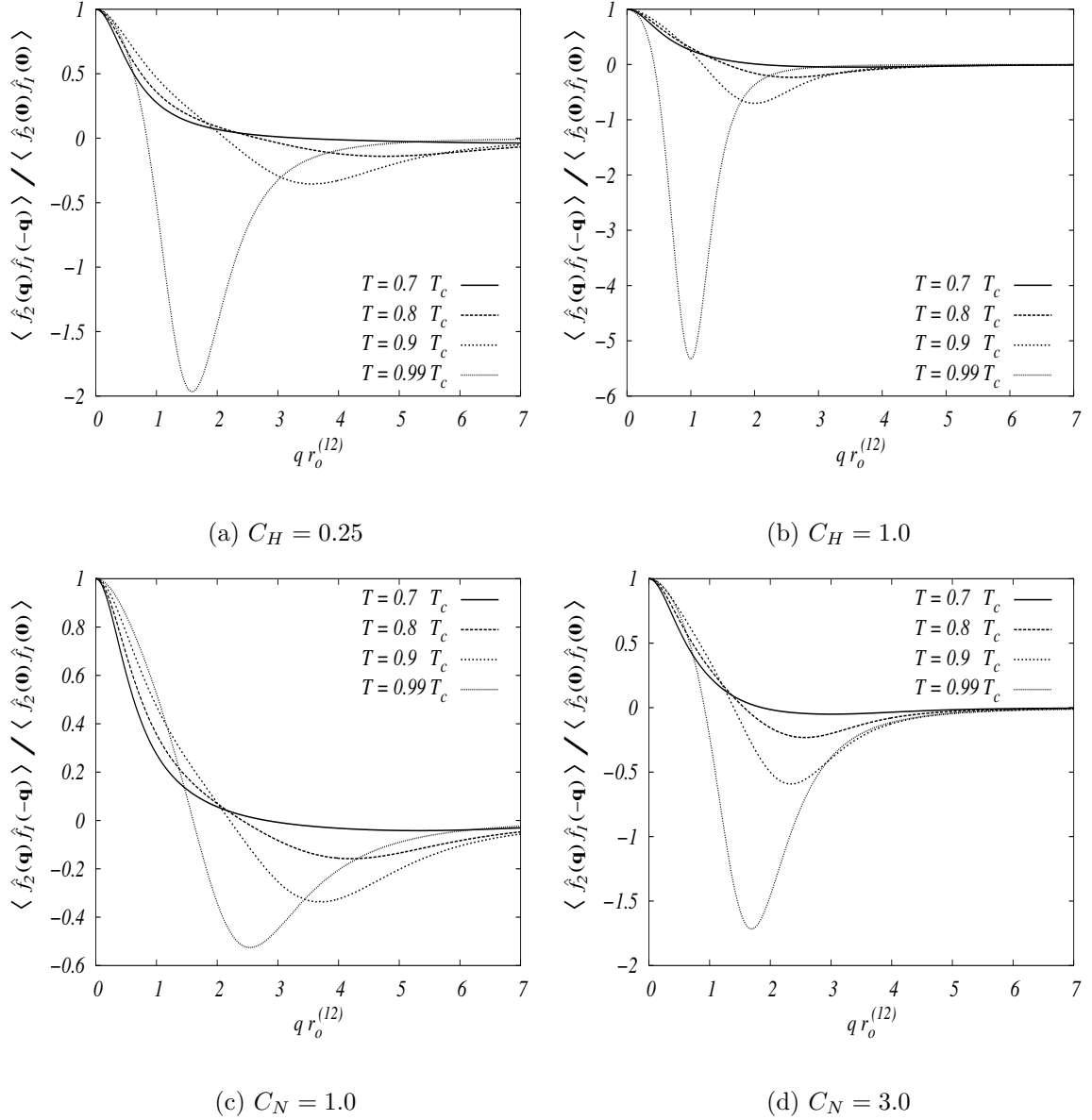


Abb. 6.16: Darstellung der normierten Höhenkorrelationsfunktion  $\langle \hat{f}_2^c(\mathbf{q}) \hat{f}_1^c(-\mathbf{q}) \rangle$  für unterschiedliche Temperaturen und Wahlen des Krümmungsparameters  $C_H$ . Die Komponente  $\rho_1(\mathbf{r})$  unterscheidet sich von  $\rho_2(\mathbf{r})$  durch den Teilchenradius  $r_o^{(2)}/r_o^{(1)} = 1.001$  und den zugehörigen Wechselwirkungen  $w_o^{(22)}/w_o^{(11)} = 1.05$ . Dabei ist  $w_o^{(12)}/w_o^{(11)} = 0.5$ .

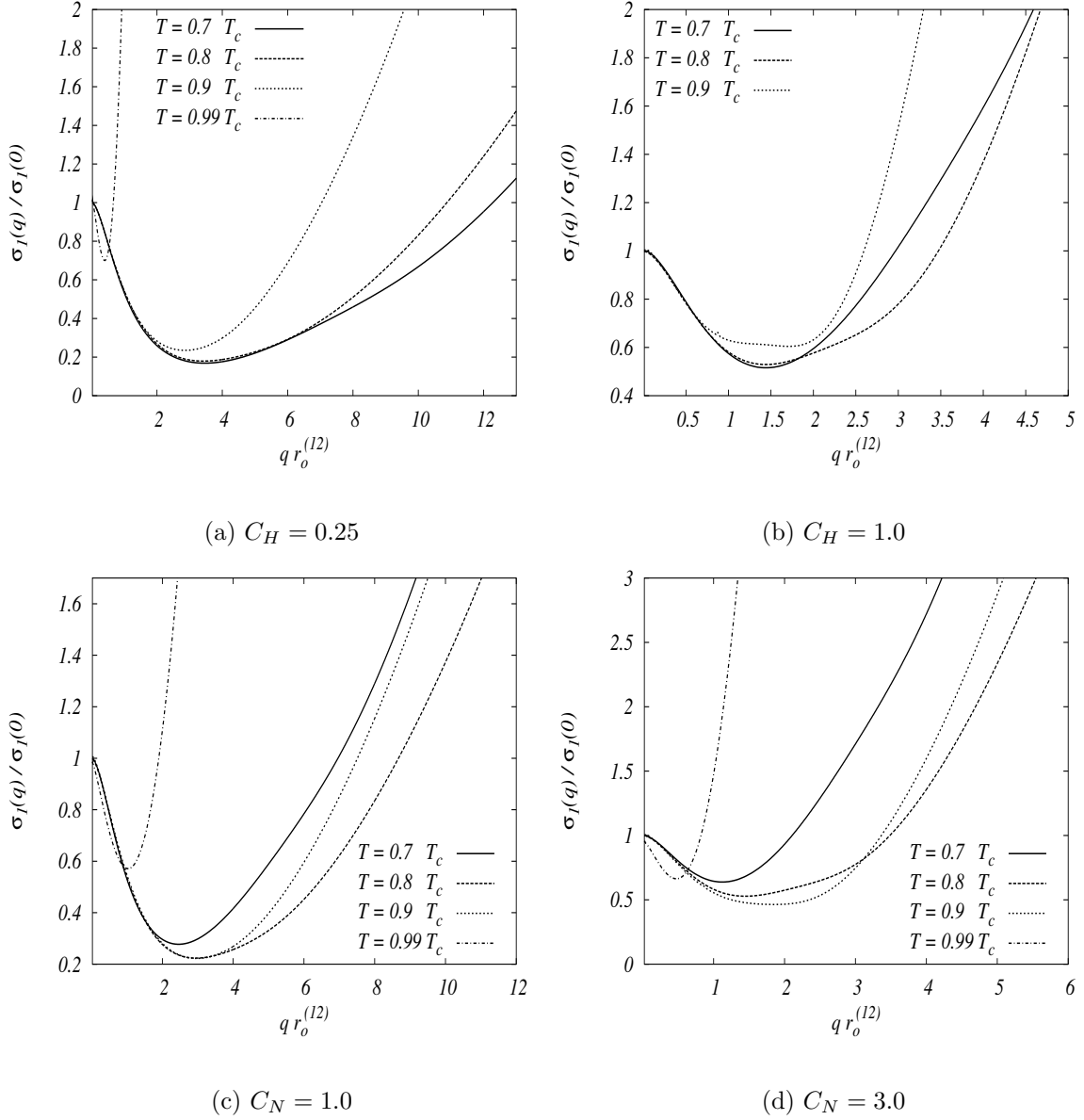


Abb. 6.17: Darstellung der normierten Funktion  $\sigma_1(q)$ , gewonnen aus der Höhenkorrelationsfunktion  $\langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_1^c(-\mathbf{q}) \rangle$  gemäß (6.53) für unterschiedliche Temperaturen und Wahlen des Kümungsparameters  $C_H$ . In (b) fehlt die Kurve zu  $T = 0.99 T_c$  aufgrund von  $\sigma_1(0) < 0$ . Da aber  $|\sigma_1(q)| \ll 1$  ist und numerisch bestimmt wird, kann es sich dabei auch um einen numerischen Fehler handeln.

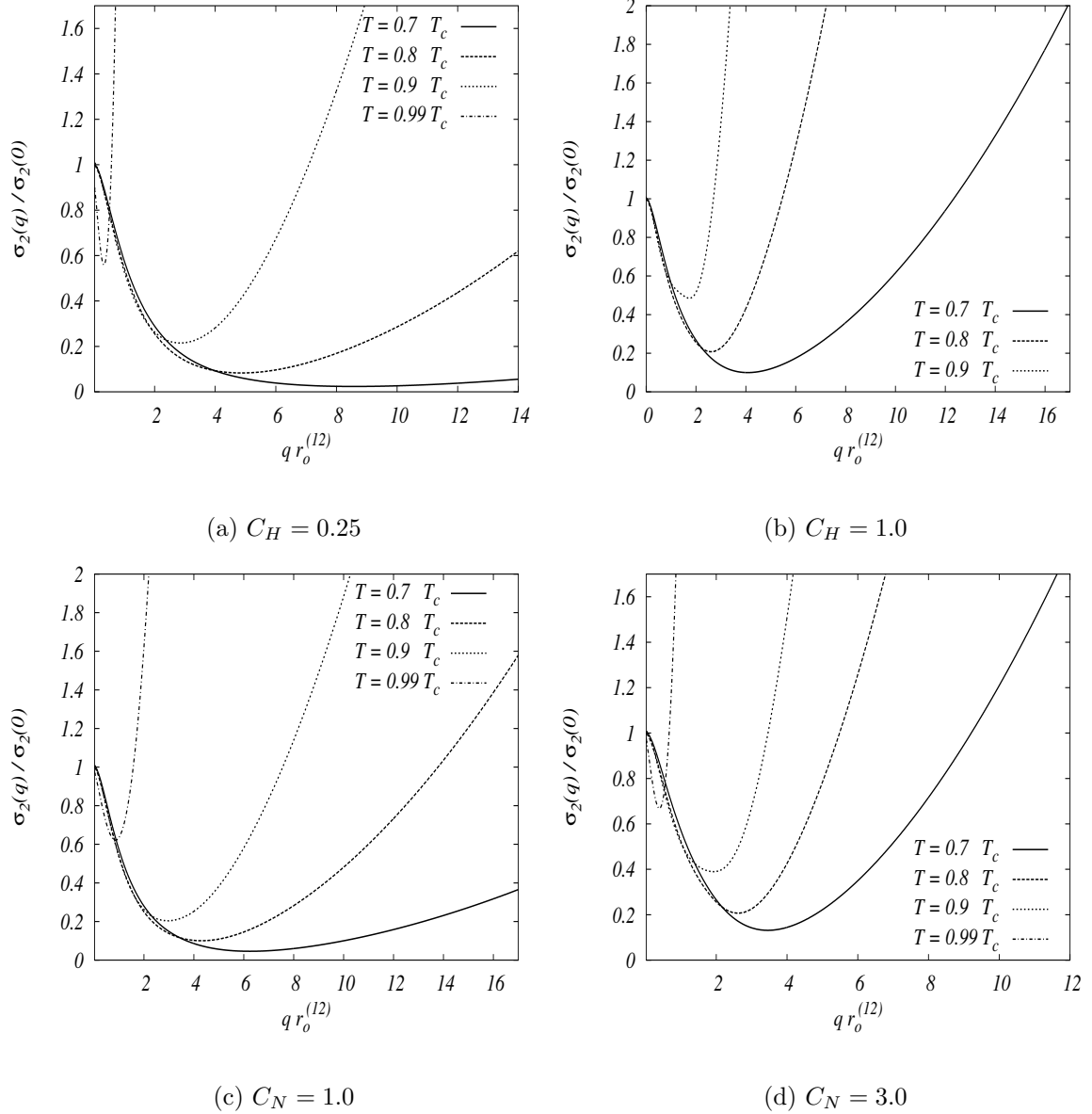


Abb. 6.18: Darstellung der normierten Funktion  $\sigma_2(q)$ , gewonnen aus der Höhenkorrelationsfunktion  $\langle \hat{f}_2^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle$  (6.53) für unterschiedliche Temperaturen und Wahlen des Krümmungsparameters  $C_H$ . In (b) fehlt die Kurve zu  $T = 0.99 T_c$  aufgrund von  $\sigma_2(0) < 0$ . Da aber  $|\sigma_2(q)| \ll 1$  ist und numerisch bestimmt wird, kann es sich dabei auch um einen numerischen Fehler handeln.



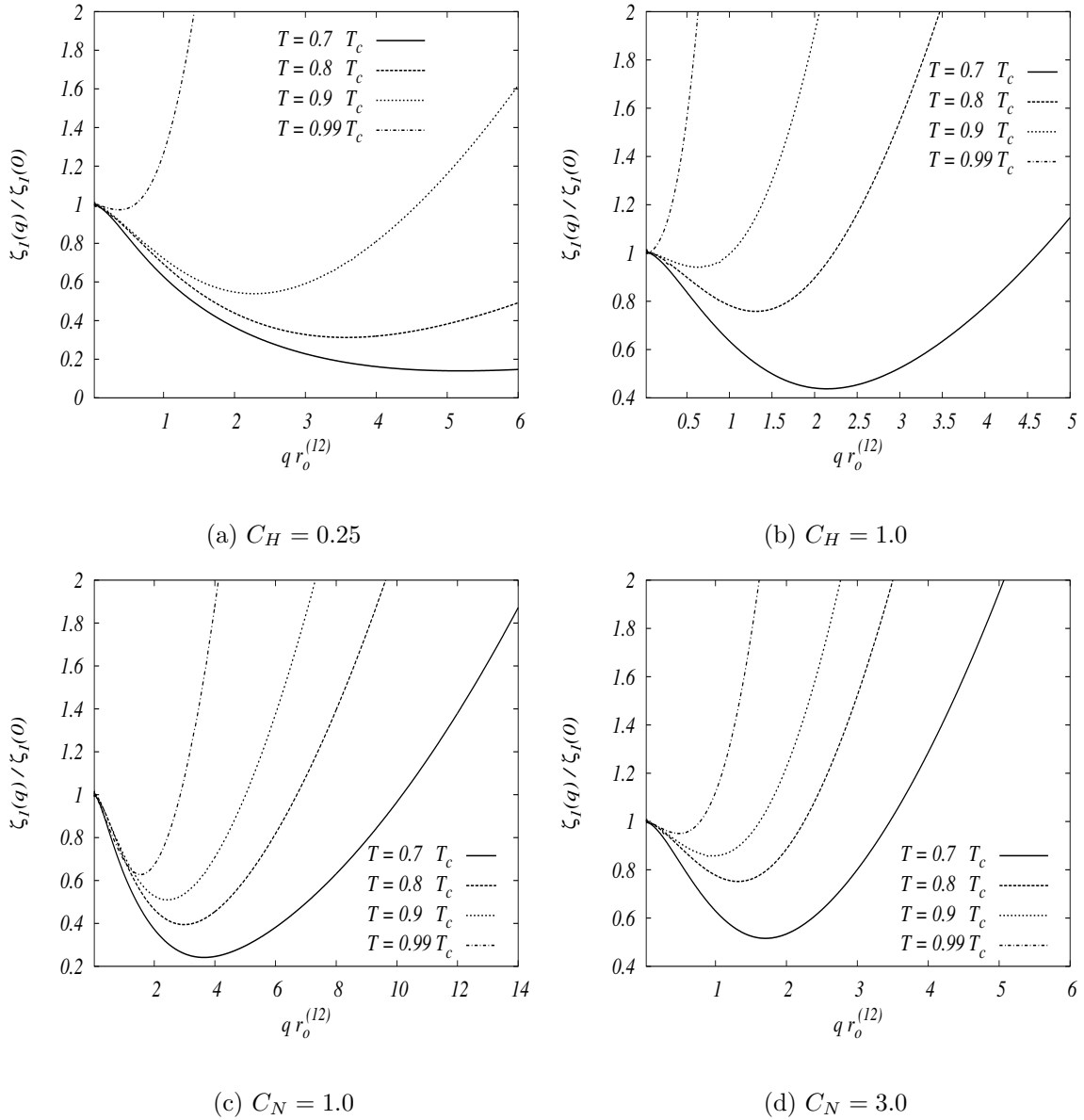


Abb. 6.19: Darstellung der normierten Funktion  $\zeta_1(q)$ , gewonnen aus der Höhenkorrelationsfunktion  $\langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle$  (6.54) für unterschiedliche Temperaturen und Wahlen des Kümungsparmeters  $C_H$  (vgl. auch (6.56)).

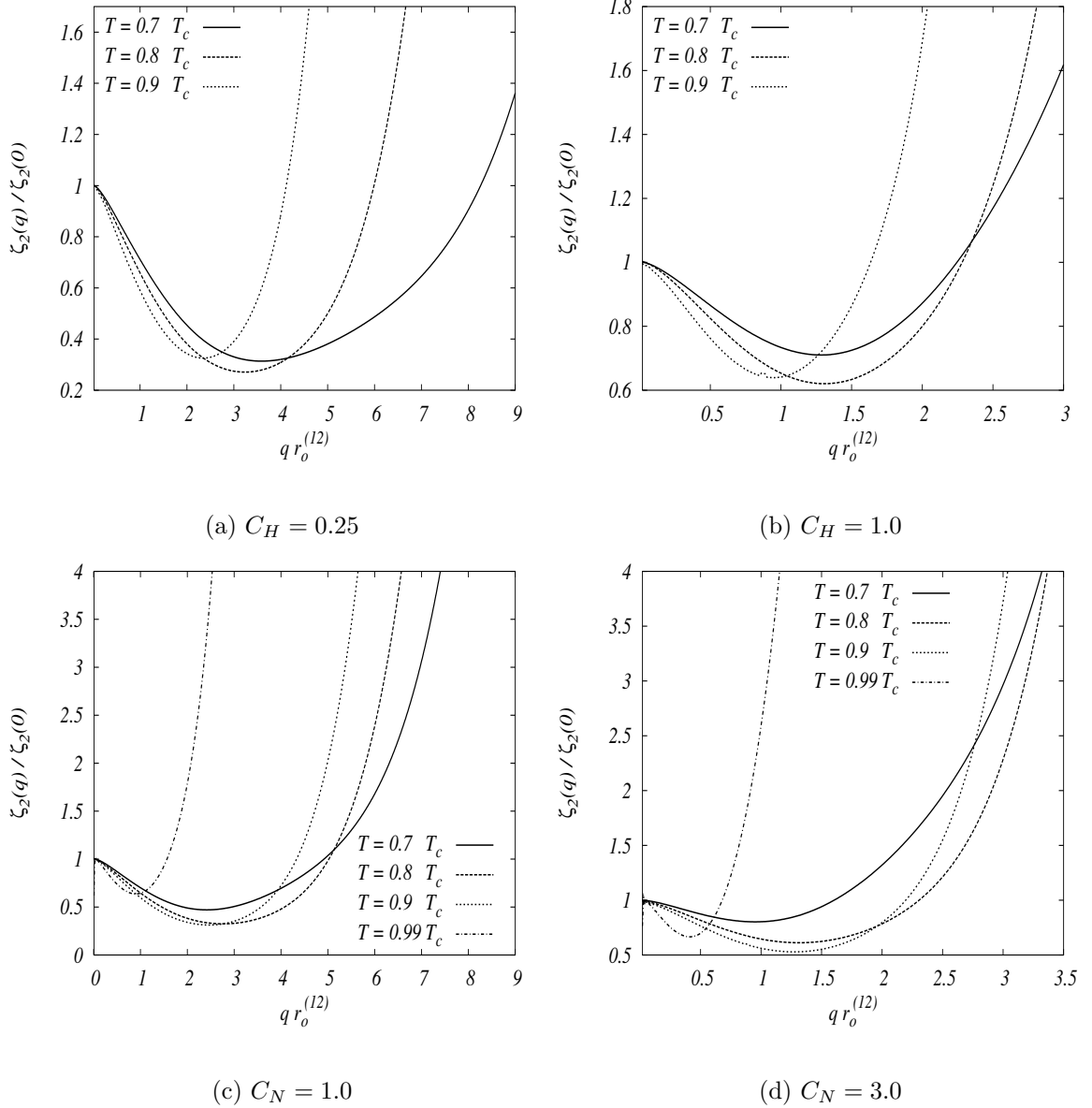


Abb. 6.20: Darstellung der normierten Funktion  $\zeta_2(q)$ , gewonnen aus der Höhenkorrelationsfunktion  $\langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle$  (6.54) für unterschiedliche Temperaturen und Wahlen des Krümmungsparameters  $C_H$  (vgl. auch (6.57)). In (a) und (b) fehlt die Kurve zu  $T = 0.99 T_c$  aufgrund von  $\zeta_2(0) < 0$ . Da aber  $|\zeta_2(q)| \ll 1$  ist und numerisch bestimmt wird, kann es sich dabei auch um einen numerischen Fehler handeln.

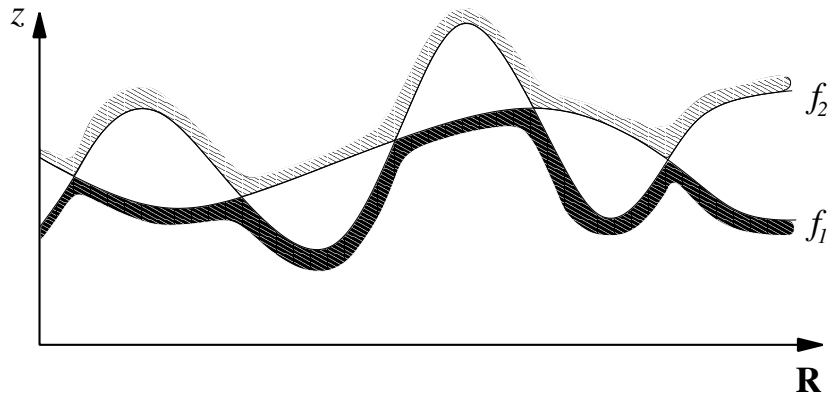
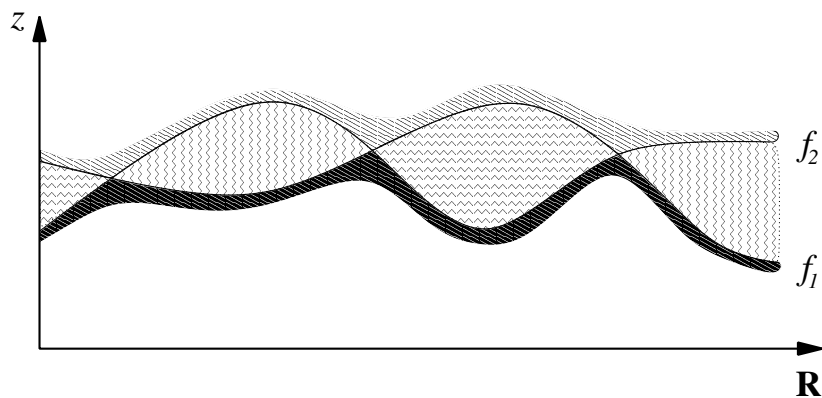
(a) Niedrige Temperaturen  $T \lesssim 0.8 T_c$ (b) Hohe Temperaturen  $T \geq 0.9 T_c$ 

Abb. 6.21: Schematische Darstellung als Zusammenfassung der Grenzflächenstruktur einer binären Flüssigkeitsmischung. Für niedrige Temperaturen stellt die Fläche mit kleinerer Dicke eher die mittlere Grenzfläche dar, die andere fluktuiert um diese mit einer kleineren Wellenlänge ohne von der unterliegenden Struktur stark beeinflusst zu werden (a). Bei höheren Temperaturen hingegen ist der Unterschied zwischen den Flächen verschwunden. Sie schwingen nun gegeneinander, so daß sich ausgeprägte stabile Kammern bilden können, in denen sich eine Komponente anreichern kann (b). Insgesamt erscheint die Grenzflächenregion dadurch auf allen Längeskalen geglättet (s. auch Diskussion ab Seite 123).



# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden Grenzflächen binärer Flüssigkeiten betrachtet. Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Beschreibung der Energiedichte der Kapillarwellen eines gas-flüssig beziehungsweise eines flüssig-flüssig Phasenübergangs in einer solchen Mischung. Diese Kapillarwellen, die ihre Energie gegen die Oberflächenspannung aufbringen müssen, entstehen aufgrund von thermisch angeregten Dichtefluktuationen und enthalten damit Beiträge beider Komponenten. Insbesondere ergibt sich aus den vorliegenden Betrachtungen dieser jeweilige Anteil aus den mikroskopischen Wechselwirkungen, so daß schließlich ein Zusammenhang zwischen dem mikroskopischen Modell und dem Spektrum der Kapillarwellen entsteht. Da jeder Komponente eine Fläche innerhalb der gas-flüssig oder der flüssig-flüssig Grenzregion der Mischung zugeordnet werden kann, lassen sich aus dem obigen Zusammenhang drei Höhenkorrelationsfunktionen berechnen, die beispielsweise in Röntgenstreuexperimenten bestimmt werden können.

Als Ausgangspunkt ist in [Kapitel 2](#) ein Dichtefunktional  $\Omega[\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}')] ]$  für Mischungen gewählt worden (s. [\(2.36\)](#)), aus dem sich in Abwesenheit des externen Potentials [\(2.50\)](#) für konstante Dichten das Phasendiagramm zu einem fest gewählten Druck ergibt (s. [Abb. 2.7](#)). Aus der Gleichgewichtsbedingung [\(2.48\)](#) erhält man zudem die Temperaturabhängigkeit aller weiteren benutzten Parameter, wie z. B. die der „Korrelationslänge“  $\xi_i(T)$ ,  $i \in \{1, 2\}$ , für jede Komponente (s. [\(2.54\)](#)) und die der Gleichgewichtsvolumendichten  $\rho_i^\pm(T)$  (vgl. auch [\(2.25\)](#), [Abb. 2.8](#) und [Abb. 2.9](#)). Eine wichtige Bedeutung erhält das Funktional  $\Omega$  nach einer Minimierung bezüglich der räumlich variierenden Dichten  $\rho_i(\mathbf{r})$ : Es ist dann identisch mit dem großkanonischen

Potential und bildet damit nicht nur das mikroskopische Modell, sondern auch die thermodynamische Basis für diese Arbeit.

Da sich  $\Omega$  unter der Vorgabe zweier Flächen  $f_i(x, y)$  minimieren läßt, auf denen die Dichten  $\rho_i(\mathbf{r})$  jeweils konstant sind (s. (2.28)), kann man  $\Omega$  zur Definition eines effektiven Grenzflächen-Hamiltonians  $\mathcal{H}$  benutzen. Dazu vergleicht man formal den Wert des großkanonischen Potentials  $\Omega$  einer festen, aber beliebigen Flächenkonfiguration  $\{f_1(x, y), f_2(x, y)\}$  mit dem einer flachen, zur  $xy$ -Ebene parallel liegenden Flächenkonfiguration  $\{c_1, c_2\}$  (s. (2.56)), unter der Voraussetzung, daß die Ableitungen der Differenzfunktionen  $f_i^c(x, y) := f_i(x, y) - c_i$  nicht allzu groß sind.  $\mathcal{H}$  hängt somit von der entsprechenden mikroskopischen Betrachtungsweise und implizit von den  $f_i$  und  $c_i$  ab. Die Differenz  $\delta c_{21} = c_2 - c_1$  ist hier prinzipiell durch das externe, in  $z$ -Richtung wirkende Gravitationspotential in  $\Omega$  festgelegt (s. (2.42) und (2.50)). Entscheidend ist außerdem, daß man jeder Grenzfläche  $f_i$  eine Dicke zuordnen kann: Dabei bezieht sich „Dicke“ nicht auf  $f_i$  selbst, sondern auf den Umstand, daß die Dichten  $\rho_i(\mathbf{r})$  zwischen den Volumendichten der Phasen kontinuierlich verlaufen und somit auf „ihrer“ Grenzfläche einen Wert zwischen diesen Volumendichten annehmen. Die Dicke der Grenzfläche definiert sich dann durch die Region, in der die Dichten noch nicht einen bestimmten Prozentanteil der Volumendichte erreicht haben. Typischerweise lassen sich diese Grenzflächenbreiten durch die Korrelationslängen  $\xi_i$  approximieren (vgl. Abb. 2.1, Abb. 2.10). Deren Temperaturabhängigkeit spielt daher eine wichtige Rolle.

Streng genommen läßt sich durch diese Vorgehensweise für jede vorgegebene Flächenkonfiguration die großkanonische Potentialdifferenz zu einer planaren Konfiguration berechnen. Jedoch müßte man für eine statistische Beschreibung verschiedenster Flächenkonfigurationen sehr viele derartige Differenzen explizit kennen. Die hier verwandte Idee besteht in der Separation der Flächen  $f_i$  von den Dichten  $\rho_i$ , so daß  $\mathcal{H}$  explizit durch die unbekanntes  $f_i^c$  ausgedrückt werden kann. Dadurch erhält man die Energiedichte unterschiedlicher Konfigurationen, aus der sich weitere statistische Größen berechnen lassen. Desweiteren sollte die Formulierung von  $\mathcal{H}$  sich auf die Fouriermoden  $\hat{f}_i^c$  der Flächen transformieren lassen, um eine Modenkopplung erzielen zu können. Der Abschnitt 2.3 endet mit einer Übersicht der wichtigsten und häufig benutzten Größen (Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2).

Vor der Durchführung der erwähnten Umformungen wird in Kapitel 3 zunächst

eine Vereinfachung von  $\mathcal{H}$  diskutiert, in der die inhomogenen Dichten mittels *diskontinuierlicher* Profile genähert werden (s. (3.1)). Diese Profile springen an der Grenzflächenposition  $f_i$  von der Volumendichte der einen Phase auf die der anderen („sharp kink approximation“), die Grenzflächenbreite ist also verschwunden, so daß  $\xi_i = 0$  gilt. Aus dieser Näherung läßt sich aber kein Energiespektrum der Anregungen in Abhängigkeit beider Flächen herleiten. Der Grund dafür liegt in der Lokalität der freien Energiedichte für ein System harter Kugeln (vgl. (2.37)), die für  $\mathcal{H}$  auf einen Ausdruck führt, dessen Dichte sich im Fourier-Raum wegen Termen der Form  $\widehat{|f^-|}(\mathbf{q})$  mit  $f^- = f_2 - f_1$  nicht mehr nach Produkten  $\hat{f}_i \hat{f}_j$  sortieren läßt (s. (3.12)). Dieses Ergebnis deutet somit schon auf die Schwierigkeit der Beschreibung durch derartige lokale Hartkugelbeiträge hin. Unter der weiteren Einschränkung, daß beide Flächen identisch sind, verschwinden diese kritischen Beiträge, und es ergibt sich eine wellenlängenabhängige Oberflächenspannung  $\gamma^{\text{sk}}(q)$  (vgl. (3.16)). Sie zeigt einen monoton fallenden Verlauf mit kleiner werdender Wellenlänge (s. Abb. 3.1). Dieses Ergebnis ist aber unphysikalisch, auch wenn es in numerischen Rechnungen gefunden wurde. Es bedeutet, daß Anregungen mit kleinerer Wellenlänge energetisch weniger unterdrückt sind als solche mit langen Wellenlängen.

Die schon erwähnte Separation der Flächen von den Dichten besteht in der Entwicklung der inhomogenen Profile  $\rho_i(\mathbf{r})$  in lokale Krümmungen der Flächen (Kapitel 4). Dazu müssen zunächst Normalkoordinaten ((4.1) und Abb. 4.1) und die Hauptkrümmungen  $\kappa_{i,k}$ ,  $k \in \{1, 2\}$ , (s. (4.7)) der jeweiligen Flächen  $f_i$  eingeführt werden, so daß man die Dichte  $\rho_i(\mathbf{r})$  bezüglich „ihrer“ Grenzfläche  $f_i$  ausdrücken kann (vgl. (4.12)). Diese so transformierte Dichte läßt sich dann durch die oben genannte Krümmungsentwicklung nähern (s. (4.17)), falls das Verhältnis der Grenzflächendicke  $\xi_i$  zu den lokalen Krümmungsradien  $\kappa_{i,k}^{-1}$ ,  $k \in \{1, 2\}$  klein ist. Man erzielt damit eine Trennung der Größen, die die lokale Struktur der Flächen kodieren, von denen, die thermodynamische Eigenschaften normal zur Grenzfläche beschreiben. Allerdings stößt man mit dieser Vorgehensweise auf ein zentrales Problem: Da in der freien Energiedichte des Dichtefunktionalen Terme vorkommen, die von beiden Dichten simultan abhängen (vgl. (2.37) bzw. (2.58)), ist nicht klar, welches der beiden Normalkoordinatensysteme verwandt werden soll. Dieses Hindernis taucht auch, wie oben erwähnt, in der „sharp kink“-Näherung auf. Dazu ist nun hier das Konzept einer mittleren Fläche eingeführt worden, die aus beiden Flächen konstruiert wird und ebenfalls als Isodichtefläche einer Dichte betrachtet werden kann, die ihrerseits aus den beiden Komponentendichten aufgebaut ist (vgl. dazu (4.22), Abb. 4.2 und

(4.29)). Es läßt sich nachweisen, daß sich diese mittlere Fläche,  $f^\dagger$ , näherungsweise als gewichtete Summe der beiden einzelnen Flächen  $f_i$  schreiben läßt (s. (4.45)). Insbesondere aber ist diese Zusammensetzung temperaturabhängig, weil die entsprechenden Gewichte aus den Grenzflächenbreiten  $\xi_i$  aufgebaut sind. Dies liegt an der gewählten Konstruktionsvorschrift (4.22), nach der die Verknüpfung zu den Dichten  $\rho_i$  erhalten bleibt, so daß  $f^\dagger$  nicht nur aus geometrischen Aspekten heraus aufgebaut wird. Bezüglich dieser neuen Fläche  $f^\dagger$  wird die Krümmungsentwicklung der lokalen Terme durchgeführt, wobei die so entstehenden Größen entsprechend der vorherigen Konstruktion wieder auf die eigentlichen Flächen  $f_i$  umgerechnet werden können. Das durch die Lokalität verursachte Beschreibungsproblem kann dadurch unter der Benutzung der Grenzflächenbreiten  $\xi_i$  und der Normalkoordinaten näherungsweise gelöst werden. Dabei wird sich zeigen, daß dieses Konzept nicht nur eine technische, sondern auch eine physikalische Bedeutung hat (s. Kapitel 6).

Im sich anschließenden Abschnitt 4.4 werden die durch die Krümmungsentwicklung eingeführten Gewichtsfunktionen  $\rho_\lambda$ ,  $\lambda \in \{H, K, H^2, \dots\}$  untersucht. Dabei steht der Zusammenhang der Funktionen  $\rho_\lambda$  mit dem planaren Profil im Vordergrund. Zu diesem Zweck wird die exakte Lösung eines Dichteprofiles in Geometrien mit global konstanter und von 0 verschiedener Krümmung, Kugel und Zylinder, im Rahmen eines van der Waals-Modells bestimmt. Anschließend läßt sich diese Lösung in Potenzen des inversen Krümmungsradius entwickeln, so daß man als „Vorfaktoren“ dieser Entwicklung gerade die Funktionen  $\rho_\lambda$  erhält (vgl. (4.56), (4.58), (4.63), sowie Abb. 4.4). Man kann mittels dieses Ansatzes Symmetrie- und Skaleneigenschaften der Funktionen  $\rho_\lambda$  herleiten ((4.64), (4.65) und (4.66)), so daß man – wenn man diese Eigenschaften als grundsätzlich annimmt – zu einer Neuformulierung der Krümmungsentwicklung gelangt (s. (4.67)). Die so gewonnene Struktur der Krümmungsentwicklung läßt sich wiederum in einem allgemeineren Ansatz verwenden, in dem die Abhängigkeit der Dichte von *beiden* Krümmungen untersucht wird. Dadurch ergibt sich näherungsweise der allgemeine Einfluß von Krümmungen auf ein Dichteprofil (4.90).

Der quantitative Einfluß der Funktion  $\rho_H$ , der in der weiteren Diskussion einen besonderen Stellenwert einnimmt, wird mittels eines Parameters  $C_H$  kontrolliert, der in früheren Arbeiten schon eingeführt wurde. Die Überlegungen des Abschnitts 4.4 legen nahe, daß dieser Parameter mit steigender Temperatur wie  $\sim \xi^{-1}(T)$  verschwindet, im Gegensatz zu einem temperaturunabhängigen Parameter (vgl. (4.72)). Der Unterschied besteht anschaulich in der Temperaturabhängigkeit der Krümmungsein-



flüsse in niedrigster Ordnung, derart daß diese mit steigendem  $T$  entweder abnehmen oder als konstant vorausgesetzt werden. Insbesondere wären Messungen interessant, aus denen sich eine Tendenz bezüglich des Krümmungsparameters entnehmen ließe. Dazu hätte man die wellenlängenabhängige Oberflächenspannung  $\gamma(q)$  (s. Ref. [78]) bei mindestens zwei unterschiedlichen Temperaturen auszumessen, um überhaupt eine Temperaturabhängigkeit von  $C_H$  festzustellen und um nachzuweisen, daß  $C_H$  mit wachsendem  $T$  kleiner wird.

Im **Kapitel 5** wird die zuvor beschriebene Transformation auf Normalkoordinaten sowie die entsprechende Krümmungsentwicklung durchgeführt. Jeder Teilabschnitt endet mit einer Gaußschen Näherung, in der alle Terme bis zur quadratischen Ordnung in den Flächen zusammengefaßt sind. Da sich mittels der jeweils umformulierten Gleichgewichtsbedingung (s. **Abschnitt 8.8**) diese Ausdrücke ändern, ist die resultierende Form von  $\mathcal{H}$  am Schluß des Kapitels zusammengefasst worden (s. Seite **91**). Durch die dabei benutzte Fourierzerlegung gelangt man zu einer Formulierung des Hamiltonians  $\mathcal{H}$  in Abhängigkeit des planaren Dichteprofiles, der Entwicklungsfunktion  $\rho_H$ , der Wechselwirkungen und der beiden Flächen  $\hat{f}_i$ , so daß man erstmalig eine Formel zur statistischen Gewichtung einer Flächenkonfiguration mit zwei Flächen unter Berücksichtigung der zugrunde liegenden mikroskopischen Wechselwirkungen zur Verfügung hat.

Es ist nützlich, den mittels der Krümmungsentwicklung hergeleiteten Hamiltonian  $\mathcal{H}$  so zu diagonalisieren, daß man von einer mittleren Fläche  $f^+$  und einer Relativfläche  $f^-$  sprechen kann (vgl. (6.6), (6.7) in **Kapitel 6**). Diese Bezeichnungen rechtfertigen sich nicht nur aus der Entkoppelung der Flächen voneinander, analog zum Zwei-Körper-Problem, sondern auch aus deren Energiespektren. So ist das Spektrum  $\Lambda^+(q)$  der Fläche  $f^+$  die Verallgemeinerung der Formel für eine Grenzfläche (s. (6.14)) und besitzt somit, je nach Modellierung des Krümmungseinflusses mittels  $C_H$ , ein ähnliches Verhalten (vgl. **Abb. 6.1** und **Abb. 6.2**). Insbesondere ergibt sich aus der so verallgemeinerten Oberflächenspannung  $\gamma^+(q)$  in analoger Weise eine Kapillarlänge  $l_+$  (s. (6.16)).

Umgekehrt besitzt das Spektrum  $\Lambda_o^-(q)$  der Relativfläche  $f^-$  auch bei verschwindender Gravitation ( $G = 0$ ) erwartungsgemäß keine verschwindende Nullmode mehr (s. (6.24)), und stellt daher – wie auch  $\Lambda^+$  bei  $G \neq 0$  – keine Oberflächenenergie dar. Für niedrige Temperaturen steigt  $\Lambda_o^-(q)$  monoton an. Mit steigender Temperatur bildet sich ein Maximum bei längeren und ein Minimum bei kleineren Wellenlängen

heraus. Bei Temperaturen nahe des kritischen Punktes ist das Maximum bereits verschwunden, wohingegen sich das Minimum zu größeren Wellenlängen verschoben und an Tiefe zugenommen hat (Abb. 6.6 und Abb. 6.7). Dabei hängt es von der Wahl des Faktors  $C_H$  ab, welches Temperaturverhalten  $\Lambda_o^-$  aufweist.

Ein Vergleich zwischen  $\Lambda_o^-$  und  $\gamma^+$  zeigt, daß deren Verhältnis  $\sqrt{\gamma^+(q)/\Lambda_o^-(q)}$  auch für kleinere Wellenlängen noch zwischen ein bis zwei Teilchendurchmessern liegt (vgl. Abb. 6.8 und Abb. 6.9). Das bedeutet, daß beide Größen gleichermaßen die Struktur innerhalb der Grenzflächenregion der Mischung bestimmen.

Desweiteren läßt sich mit  $\Lambda_o^-$  eine wellenlängenabhängige Oberflächenspannung  $\gamma^-(q)$  der Relativfläche  $f^-$  einführen. Diese zeigt ein ähnliches Verhalten wie  $\gamma^+(q)$  nur dann, wenn  $C_H$  einen kritischen Wert nicht überschreitet: Bleibt  $C_H$  unterhalb dieser Schranke oder verschwindet schnell genug mit der Temperatur, dann zeigt auch  $\gamma^-(q)/\gamma^-(0)$  ein Minimum, das sich mit wachsender Temperatur zu größeren Wellenlängen verschiebt und an Tiefe verliert. Wird hingegen dieser kritische Wert von  $C_H$  überschritten, dann nimmt das Minimum mit steigender Temperatur an Tiefe zu (Abb. 6.12). In beiden Fällen kann es für Temperaturen nahe des kritischen Punktes zu  $\gamma^-(0) < 0$  kommen, wobei trotzdem  $\Lambda_o^-(0) > 0$  bleiben kann. Das heißt, die langwelligeren Verbiegungen der Relativfläche sind energetisch nicht mehr durch deren Oberflächenspannung unterdrückt, sondern sogar begünstigt. Aus diesem Grund kann man auch von einer Entmischungsmode sprechen. Ein Vergleich mit  $\gamma^+$  zeigt, daß  $\gamma^-$  um mindestens ein Viertel kleiner ist (Abb. 6.13).

Insgesamt scheint die mittlere Fläche  $f^+$  gegenüber der Relativfläche robuster zu sein, weil insbesondere das Minimum von  $\gamma^+(q)$  bei größeren Wellenlängen liegt, als das Minimum von  $\gamma^-(q)$  beziehungsweise  $\Lambda_o^-(q)$ . Aber auch die Sensibilität der Relativfläche, beispielsweise auf Änderungen des Parameters  $C_H$ , beeinflusst die Höhenkorrelationen  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle$ , die sich aus den Spektren  $\Lambda^+$  und  $\Lambda^-$  berechnen lassen, und die den Ausgangspunkt für Streuexperimente darstellen (s. Abb. 6.14, Abb. 6.15 und Abb. 6.16), in denen die Unterschiede der Höhenkorrelationsfunktionen besonders für Mischungen, deren Komponenten deutlich verschiedene Elektrodichten aufweisen, sichtbar werden sollten (s. auch [86,89,93]). Darüber hinaus findet man die allgemeine Struktur (6.53) und (6.54) für die Höhenkorrelationen (s. auch Abb. 6.17–Abb. 6.20).

Abschließend ergibt sich für verschwindende Gravitation aus dem Verlauf der Funktionen  $\gamma^+(q)$ ,  $\Lambda_o^-(q)$  und  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle$  das folgende anschauliche Bild (s. Abb. 6.1,

Abb. 6.2, Abb. 6.6, Abb. 6.7, Abb. 6.14, Abb. 6.15 und Abb. 6.16): bei niedrigen Temperaturen sind Anregungen der mittleren Fläche  $f^+$  auf einer Wellenlänge von der Größenordnung einiger Teilchendurchmesser energetisch begünstigt, während die Anregungen der Relativfläche  $f^-$  sogar unterdrückt scheinen. Mit wachsender Temperatur allerdings ändern sich diese Verhältnisse. Das Minimum der Oberflächenenergie der mittleren Fläche,  $\gamma^+(q)$ , verschiebt sich zu längeren Wellenlängen und verschwindet allmählich. In der Energiedichte der Relativfläche,  $\Lambda^-(q)$ , aber bildet sich ein Minimum heraus, das sich mit wachsender Temperatur sogar weiter ausprägen kann. Die genaue Temperaturveränderung dieser Kurven ist stark vom Einfluß der Krümmungen, die mittels  $C_H$  modelliert werden, abhängig. Für die einzelnen Flächen  $f_i^c$  bedeutet dies, daß eine der beiden bei niedrigen Temperaturen eher die Rolle der mittleren Grenzfläche annimmt und die andere diese auf einer kleineren Längeskala und beinahe unbeeinflusst „umspielt“. Mit steigender Temperatur verschwindet dieser Unterschied und beide Flächen schwingen gegeneinander, so daß sich Kammern bilden können, die abwechselnd mit der einen oder anderen Komponente angereichert sind, so daß man von lokaler Entmischung sprechen kann (vgl. auch Abb. 6.21, ebenso die Diskussion ab Seite 123).

Zum Abschluß dieser Arbeit wird der folgende Ausblick angeführt, der einen Eindruck vom breiten Spektrum zukünftiger Arbeiten vermitteln soll. Die naheliegendste Erweiterung der Behandlung flüssiger Grenzflächen mittels der hier vorgestellten Methode, das heißt unter Berücksichtigung der geometrischen Einflüsse, liegt in der Änderung von kugelsymmetrischen auf richtungsabhängige Wechselwirkungspotentiale. Derartige Systeme werden bereits innerhalb numerischer Untersuchungen betrachtet (bspw. Ref. [135,136]). An der Benutzbarkeit der Krümmungsentwicklung und der Normalkoordinaten ändert sich nichts, so daß durch die Entwicklung der Wechselwirkungen zusätzliche Ausdrücke entstehen sollten. Der Effekt solcher anisotroper Terme ist insbesondere für kompliziertere Flüssigkeiten interessant. Ebenso ließe sich die Beschreibung auf elektrolytische Flüssigkeiten ausweiten (s. auch Ref. [45,48]).

Doch nicht nur seitens der attraktiven Wechselwirkung läßt sich die Theorie modifizieren. Auch entropische Effekte könnten einen Einfluß auf die wellenlängenabhängige Oberflächenenergie haben. Solche „Depletion“-Wechselwirkungen bewirken beispielsweise in Kolloid-Polymer-Mischungen, daß sich nicht mehr unbedingt eine

gas-flüssig Grenzfläche der Mischung einstellt, sondern eine Phasenseparation zwischen den Kolloiden und den Polymeren stattfindet (s. auch Ref. [37,107,137,138]). Wie schon erwähnt lassen sich die Kapillarwellen dieser Kolloidgrenzfläche mittels konfokaler Mikroskopie sogar im Ortsraum ausmessen. Das Besondere daran ist nun, daß das Medium zwischen zwei Wellenbergen der Kapillarwellen nicht mehr aus dem Dampf des gleichen Stoffes, sondern aus einem anderen, in diesem Fall aus Polymeren, besteht.

In der Einleitung wurden bereits Arbeiten zitiert, in denen gekrümmte Objekte betrachtet und der Einfluß der konstanten Krümmung auf das Dichteprofil und auf die Oberflächenspannung untersucht wurde. Man könnte analog zu planaren Grenzflächen auch von gekrümmten Objekten ausgehen, das heißt, deren Form als Gleichgewichtszustand betrachten, und versuchen, das Spektrum der Kapillarwellen auf deren Oberfläche zu beschreiben. Die einfachsten Fälle bieten die Kugel und der Zylinder, weil diese Geometrien global einen konstanten Krümmungsradius haben und somit zunächst nur eine zusätzliche Länge verarbeitet werden muß. Die energetische Begünstigung gewisser Wellenlängen auf einer kugelförmigen Oberfläche steht möglicherweise auch im Zusammenhang mit der kritischen Größe eines Tropfens in Abhängigkeit von der Temperatur und kann daher relevant für Kondensationsbeschreibungen sein (s. z. B. Ref. [139]).

Flüssigkeiten treten insbesondere in technischen Verfahren immer im Zusammenhang mit festen Oberflächen auf. Die Veränderung der Energiedichte der Kapillarwellen unter dem Einfluß eines Substrats wurde mittels des hier dargestellten Ansatzes noch nicht untersucht. Diese Betrachtungen sollten gerade im Hinblick auf dünne Filme von Interesse sein, wenn also die mikroskopische Struktur der Berandung sich auf die Kapillarwellen auswirken kann. Analog könnte man die Störung der Oberflächenwellen unter Berücksichtigung der Wandkrümmung untersuchen. Schließlich ist auch die Dynamik von Kapillarwellen mit den hier beschriebenen Methoden und Effekten noch nicht betrachtet worden, wenngleich es schon erste Experimente dazu gibt.

# Kapitel 8

## Anhang

### 8.1 Die Wechselwirkungspotentiale $w_{ij}(|\mathbf{r}|)$

Die Stammfunktionen (2.43) hat bzgl. (2.45) mit  $L^2(\alpha) := (r_o^{(ij)})^2 + \alpha^2$  die allgemeine Form

$$\begin{aligned} & \frac{w_{ij}^{(1)}(|\mathbf{R}|, z)}{w_o^{(ij)}(r_o^{(ij)})^{2m}} \\ = & \left[ \frac{x}{4m-2} \sum_{k=0}^{m-2} \frac{(2m-1) \cdot \dots \cdot (2m-1-2k)}{(m-1) \cdot \dots \cdot (m-1-k) \cdot 2^k \cdot L^{2k+2}(R)} \frac{1}{(L^2(R) + x^2)^{m-1-k}} \right. \\ & \left. + \frac{(2m-3)!!}{2^{m-1}(m-1)! \cdot L^{2m-2}(R)} \cdot \frac{1}{L(R)} \arctan\left(\frac{x}{L(R)}\right) \right]_{\delta c_{ij}}^z. \end{aligned} \quad (8.1)$$

Speziell für  $m = 3$  ergibt sich dann nach Ausintegration über  $\mathbf{R}$  (vgl. (8.4))

$$\hat{w}_{ij}^{(1)}(0, z) = - \frac{w_o^{(ij)}(r_o^{(ij)})^4}{8} \left[ \frac{x}{(r_o^{(ij)})^2 + x^2} + \frac{1}{r_o^{(ij)}} \arctan\left(\frac{x}{r_o^{(ij)}}\right) \right]_{\delta c_{ij}}^z. \quad (8.2)$$

Daraus berechnet man<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} \hat{w}_{ij}^{(2)}(0, z) \stackrel{m=3}{=} & - \frac{w_o^{(ij)}(r_o^{(ij)})^4}{8} \cdot \left[ \frac{z}{r_o^{(ij)}} \left( \arctan\left(\frac{z}{r_o^{(ij)}}\right) - \arctan\left(\frac{\delta c_{ij}}{r_o^{(ij)}}\right) \right) \right. \\ & \left. - \frac{(z - \delta c_{ij}) \delta c_{ij}}{(r_o^{(ij)})^2 + \delta c_{ij}^2} \right]. \end{aligned} \quad (8.3)$$

---

<sup>1</sup>Der Unterschied zu  $w_{ij}^{(2)}(0, z)$  wird im wesentlichen durch einen Term der Gestalt  $(L^2(|\mathbf{R}|) + z^2)^{-1}$  bestimmt, der  $\hat{w}_{ij}^{(2)}(0, z)$  nicht charakteristisch ändert.

Die Fourier-Transformation für eine Funktion  $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C}$  ist definiert als

$$\hat{f}(\mathbf{q}) := \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_{\mathbb{R}^n} d^n R f(\mathbf{R}) \cdot e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \quad (8.4)$$

$$f(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_{\mathbb{R}^n} d^n q \hat{f}(\mathbf{q}) \cdot e^{+i\mathbf{q}\mathbf{R}}, \quad (8.5)$$

woraus sich die Faltungsformel

$$(f * g)(\mathbf{R}) := \int d^n S f(\mathbf{S}) g(\mathbf{S} - \mathbf{R}) \quad (8.6)$$

$$\widehat{f * g}(\mathbf{q}) = (2\pi)^{n/2} \hat{f}(\mathbf{q}) \hat{g}(\mathbf{q}) \quad (8.7)$$

ergibt. Die Fourier-Transformierte des Wechselwirkungspotential lautet allgemein

$$\hat{w}_{ij}(\mathbf{q}, z) = \int_0^\infty ds s J_0(qs) w_{ij}(s, z) \quad (8.8)$$

$$J_0(x) := \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{-ix \cdot \cos t} dt, \quad (8.9)$$

wobei  $J_0(x)$  die 0-te Besselfunktion erster Art ist. Mit der Form (2.45) und der Abkürzung  $L^2(\alpha) := (r_o^{(ij)})^2 + \alpha^2$  ist

$$\hat{w}_{ij}(\mathbf{q}, z) = \frac{-w_o^{(ij)} L^{2m}(0) q^{m-1}}{2^{m-1} \Gamma(m) L^{m-1}(z)} K_{-m+1}(q L(z)) \quad (8.10)$$

$$\stackrel{m=3}{=} \frac{-w_o^{(ij)} L^6(0) q^2}{8 L^2(z)} K_{-2}(q L(z)). \quad (8.11)$$

Für die modifizierte Besselfunktion  $K_{-\nu}(z) = K_\nu(z)$  existiert folgende Reihenentwicklung für  $z \ll 1$ :

$$K_\nu(z) \stackrel{|\nu| \geq 2}{\approx} \frac{(|\nu| - 1)!}{2} \frac{z^{-|\nu|}}{2^{-|\nu|}} - \frac{(|\nu| - 2)!}{2} \frac{z^{2-|\nu|}}{2^{2-|\nu|}} + \frac{(-1)^{|\nu|-1}}{2|\nu|!} \frac{z^{|\nu|}}{2^{|\nu|}} \left[ 2 \log\left(\frac{z}{2}\right) - \psi(1) - \psi(|\nu| + 1) \right] \quad (8.12)$$

Damit ist

$$\hat{w}_{ij}(0, z) \stackrel{m \geq 2}{=} \frac{-w_o^{(ij)} L^{2m}(0)}{2(m-1) L^{2(m-1)}(z)} \quad (8.13)$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\hat{w}_{ij}(\mathbf{q}, z) - \hat{w}_{ij}(0, z)}{q^2} \stackrel{m \geq 2}{=} \frac{w_o^{(ij)} L^{2m}(0)}{8(m-1)(m-2) L^{2(m-2)}(z)}, \quad (8.14)$$

woraus sich

$$\gamma^{\text{sk}}(0) \stackrel{m \geq 2}{=} \frac{1}{16} \sum_{i,j=1}^2 \frac{\Delta \rho_i \Delta \rho_j w_o^{(ij)} L^{2m}(0)}{(m-1)(m-2) L^{2(m-2)}(z)} \quad (8.15)$$

$$\begin{aligned} \gamma^{\text{sk}}(q) \stackrel{m \geq 2}{=} & \frac{-1}{2q^2} \sum_{i,j=1}^2 \frac{\Delta \rho_i \Delta \rho_j w_o^{(ij)} L^{2m}(0)}{2^{m-1}(m-1)! L^{m-1}(z)} \times \\ & \times \left[ q^{m-1} K_{-m+1}(qL(z)) - \frac{2^{m-2}(m-2)!}{L^{m-1}(z)} \right] \end{aligned} \quad (8.16)$$

und somit (3.16) im Falle  $z = 0$  und (6.28) für  $z = \delta c_{ij}$  ergibt.

## 8.2 Minimierungsbedingung

Die Funktionalableitung ergibt unter Benutzung von  $w_{jk}(\mathbf{R}, z) = w_{kj}(\mathbf{R}, z)$  und

$$\Omega[\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})] = \int_V d^3r A(\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})) \quad (8.17)$$

$$\frac{\delta \Omega[\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})]}{\delta \rho_k(\mathbf{s})} = \sum_{i=1}^2 \int_V d^3r \partial_{\rho_i} A(\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})) \frac{\delta \rho_i(\mathbf{r})}{\delta \rho_k(\mathbf{s})} \quad (8.18)$$

wegen  $\frac{\delta \rho_i(\mathbf{r})}{\delta \rho_k(\mathbf{s})} = \delta_{ik} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{s})$  für einen allgemeinen Ausdruck  $A(\rho_1, \rho_2)$  die Gleichung (2.42). Aufgrund von

$$\begin{aligned} \int_V d^3r' w_{jk}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \rho_j(\mathbf{r}') &= 4\pi \left( \bar{\rho}_j \cdot \hat{w}_{jk}^{(1)}(0, \infty) - \rho_j^- \hat{w}_{jk}^{(1)}(0, 0) \right) \\ &\quad - \int_A d^2R' \int dz' w_{jk}^{(1)}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}, z' - z) \partial_z \rho_j(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (8.19)$$

erhält man mit (2.49) die Gleichung (2.48).

## 8.3 Ornstein-Zernike-Theorie

Neben den  $n$ -Teilchen-Dichten  $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  führt man üblicherweise die korrespondierenden  $n$ -Teilchen-Verteilungs- oder Korrelationsfunktionen

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) := \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{k=1}^n \rho^{(1)}(\mathbf{r}_k)}, \quad (8.20)$$

die schon im Zusammenhang mit Gleichung (2.14) auf Seite 16 auftrat. Die totale Paarkorrelationsfunktion wird damit definiert durch

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) := g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1. \quad (8.21)$$

Nun teilt man  $h$  in direkte und indirekte Korrelationen auf. Dabei entstehen die letzteren durch alle „dritten“ Teilchen, die eben nicht direkt mit dem ersten korreliert sind. Um diesen Term zu beschreiben mittelt man über die Position dieses dritten Teilchen und summiert die dabei entstehenden Korrelationsbeiträge auf. Für ein homogenes isotropes System erhält man damit die Ornstein-Zernike-Gleichung

$$h(r) = c^{(2)}(r) + \rho \int c^{(2)}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) h(|\mathbf{r}'|) d^3 r'. \quad (8.22)$$

Durch eine Taylorentwicklung von  $h(|\mathbf{r}'|)$  um  $\mathbf{r}$  und unter der Annahme, daß  $c^{(2)}(r)$  für große Argumente  $r$  vernachlässigbar klein ist, erhält man

$$\nabla^2 h(r) = \xi^{-2} h(r) \quad \text{mit} \quad \xi^2 := \frac{\rho^2}{2} \frac{\chi_T}{\beta} \int r^2 c^{(2)}(r) d^3 r. \quad (8.23)$$

Die isotherme Kompressibilität  $\chi_T$  taucht hier durch die sogenannte Kompressibilitätsgleichung in Verbindung mit (8.22) auf:

$$\frac{\chi_T \rho}{\beta} = 1 + \rho \hat{h}(0) \stackrel{\text{OZ}}{=} \frac{1}{1 - \rho \hat{c}(0)}, \quad (8.24)$$

wobei  $\hat{h}(q)$  und  $\hat{c}(q)$  die Fouriertransformierten von  $h(r)$  bzw.  $c(r)$  sind.

$\xi$  kann nun als Korrelationslänge aufgefasst werden, weil der charakteristische Abfall von  $h(r) \sim e^{-r/\xi}/r$  dadurch bestimmt wird. Setzt man nun (2.22) und (2.23) ein, dann entsteht die mit (2.54) angegebene Form für ein einkomponentiges System. Die Verallgemeinerung ergibt sich nun durch die Ornstein-Zernike-Gleichung für Mehrkomponentensysteme

$$h_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho \sum_k X_k \int c_{ik}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h_{kj}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) d^3 r_3, \quad (8.25)$$

wobei die Indizes sich auf die beteiligten Teilchensorten beziehen,  $\rho$  nun die Gesamtdichte darstellt und  $X_k$  die Konzentration der Sorte mit Index  $k$  ist.

## 8.4 Sharp Kink Approximation

Unter der Voraussetzung

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} z \partial_z \left[ h(\rho_{f_1}(\mathbf{r}), \rho_{f_2}(\mathbf{r})) - h(\rho_{c_1}(z), \rho_{c_2}(z)) \right] = 0$$



ergibt sich mittels partieller Integration

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_h(\mathbf{f}(\mathbf{R})) &= - \int_{-\infty}^{\infty} dz \, z \cdot \partial_z \left[ h(\rho_{f_1}(\mathbf{r}), \rho_{f_2}(\mathbf{r})) - h(\rho_{c_1}(z), \rho_{c_2}(z)) \right] \\ &\stackrel{\text{sk}}{=} \sum_{i=1}^2 \Delta \rho_i \left[ f_i(\mathbf{R}) \partial_{\rho_i} h(\rho_{f_1}(\mathbf{R}, f_i(\mathbf{R})), \rho_{f_2}(\mathbf{R}, f_i(\mathbf{R}))) \right. \\ &\quad \left. - c_i \partial_{\rho_i} h(\rho_{c_1}(z = c_i), \rho_{c_2}(z = c_i)) \right]. \end{aligned} \quad (8.26)$$

## 8.5 Normalkoordinaten

Die Ableitung  $DT(R_1, R_2, u)$  der Transformation (4.1) steht bekanntlich mit der Ableitung der Umkehrtransformation  $DT^{-1}(x, y, z)$  in folgender Beziehung

$$(DT^{-1})(x, y, z) = [DT(R_x, R_y, u)]^{-1}. \quad (8.27)$$

Wir benötigen nur die  $z$ -Komponente der Transformation  $\mathcal{T}_f^{-1}$

$$\partial_z \mathcal{T}^{-1} = \frac{1}{g |J_{\mathcal{T}}|} \begin{pmatrix} f_{R_x} - \frac{u}{\sqrt{g}} [f_{R_y R_y} \cdot f_{R_x} - f_{R_x R_y} \cdot f_{R_y}] \\ f_{R_y} - \frac{u}{\sqrt{g}} [f_{R_x R_x} \cdot f_{R_y} - f_{R_x R_y} \cdot f_{R_x}] \\ \sqrt{g} |J_{\mathcal{T}}| \end{pmatrix} \quad (8.28)$$

um mit  $\alpha \in \{x, y, z\}$

$$\partial_{\alpha} \rho_f(\mathbf{r}) = \partial_{\alpha} \tilde{\rho}_f(\mathcal{T}_f^{-1}(\mathbf{r})) = \tilde{\nabla} \tilde{\rho}_f(\mathbf{S}, u) \cdot \partial_{\alpha} \mathcal{T}_f^{-1}(\mathbf{r}), \quad (8.29)$$

wobei  $\tilde{\nabla} := (\partial_{s_x}, \partial_{s_y}, \partial_u)^t \equiv (\partial_x, \partial_y, \partial_u)^t$  ist, die Gleichung (4.13) auszurechnen.

Die Benutzung der Krümmungsentwicklung (4.17) in der Gleichung (4.15) führt zu

$$\begin{aligned}
& \int_{A'} d^2 S \int_{-\kappa}^{\kappa} du \cdot \mathcal{F}(\mathcal{T}_f(\mathbf{S}, u)) \left[ |J_{\mathcal{T}_f}| \partial_u \tilde{\rho}_f - \frac{1}{\sqrt{g}} \mathcal{R}(\mathbf{S}, u) \right] \\
= & \int_{A'} d^2 S \int_{-\kappa}^{\kappa} du |J_{\mathcal{T}}| \mathcal{F}(\mathcal{T}_f(\mathbf{S}, u)) \cdot \partial_u \tilde{\rho}_c(u) \\
& + \int_{A'} d^2 S \int_{-\kappa}^{\kappa} du \partial_u \left[ |J_{\mathcal{T}}| \cdot \mathcal{F}(\mathcal{T}_f(\mathbf{S}, u)) \right] \cdot \delta \rho_f(\mathbf{S}, u) \\
& - \int_{A'} d^2 S \int_{-\kappa}^{\kappa} du \frac{1}{\sqrt{g}} \mathcal{F}(\mathcal{T}_f(\mathbf{S}, u)) \cdot \mathcal{R}(\mathbf{S}, u) . \tag{8.30}
\end{aligned}$$

## 8.6 Zur Entwicklung der mittleren Fläche

Betrachtet wird mit  $\delta \mathbf{S}_{ij} := \mathbf{S}^{(i)} - \mathbf{S}^{(j)}$  und  $\delta f_{ij} := f_i - f_j$  der Ausdruck  $t_1 - t_2$  in (4.31), wobei  $f_i \equiv f_i(\mathbf{S}^{(i)})$ ,  $g_i \equiv g_i(\mathbf{S}^{(i)})$  usf. gelten soll. Dann ist

$$\begin{aligned}
t_1 - t_2 &= \delta \mathbf{S}_{12} (\alpha_{12} \nabla f_2 - \alpha_{21} \nabla f_1) - \delta f_{12} (\alpha_{12} + \alpha_{21}) \\
\alpha_{ij} &:= \frac{1}{\sqrt{g_j}} \cdot \frac{1}{\xi_j + \xi_i \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2} .
\end{aligned}$$

Nun gilt aber  $\delta \mathbf{S}_{12} = \frac{1}{2} (t_1 - t_2) \cdot \sum_{i=1}^2 \frac{\xi_i \nabla f_i}{\sqrt{g_i}} + \omega \left( \frac{\nabla f_1}{\sqrt{g_1}} - \frac{\nabla f_2}{\sqrt{g_2}} \right)$ . Mit der Notation

$$\begin{aligned}
\frac{\alpha_{ij}}{\sqrt{g_i}} &= \frac{1}{\xi_i + \xi_j} \left[ 1 - \frac{\xi_j (\nabla f_1)^2 + 2 \xi_i \nabla f_1 \nabla f_2 + \xi_j (\nabla f_2)^2}{2(\xi_i + \xi_j)} + \mathcal{O}(\nabla f_1^n \nabla f_2^m, 4) \right] \\
\tau_{12} &:= \frac{(\sqrt{g_1} + \sqrt{g_2}) \delta f_{12}}{2(\xi_1 + \xi_2)} \left[ \xi_2 (\nabla f_2)^2 - \xi_1 (\nabla f_1)^2 + (\xi_1 - \xi_2) \nabla f_2 \nabla f_1 \right] \\
&+ \omega \left( (\nabla f_2)^2 - (\nabla f_1)^2 \right)
\end{aligned}$$

läßt sich die Differenz

$$\begin{aligned}
t_1 - t_2 &= \frac{-2 \delta f_{12} (\alpha_{12} + \alpha_{21}) + 2 \omega \left( \frac{\nabla f_1}{\sqrt{g_1}} - \frac{\nabla f_2}{\sqrt{g_2}} \right) \cdot (\alpha_{12} \nabla f_2 - \alpha_{21} \nabla f_1)}{2 - \left[ (\alpha_{12} \nabla f_2 - \alpha_{21} \nabla f_1) \cdot \sum_{i=1}^2 \frac{\xi_i \nabla f_i}{\sqrt{g_i}} \right]} \\
&\approx - \frac{(\sqrt{g_1} + \sqrt{g_2}) \delta f_{12}}{\xi_1 + \xi_2} - \frac{\tau_{12}}{\xi_1 + \xi_2}
\end{aligned}$$

abschätzen. Hierbei gilt bereits  $\mathcal{O}(\tau_{12}) = \mathcal{O}(f, 3)$ . Desweiteren ist dann

$$\delta \mathbf{S}_{12} \approx -\frac{(\sqrt{g_1} + \sqrt{g_2}) \delta f_{12} + \tau_{12}}{2(\xi_1 + \xi_2)} \cdot \sum_{i=1}^2 \frac{\xi_i \nabla f_i}{\sqrt{g_i}} + \omega \left( \frac{\nabla f_1}{\sqrt{g_1}} - \frac{\nabla f_2}{\sqrt{g_2}} \right)$$

und die  $z$ -Komponente von  $\mathbf{r}^\dagger$  berechnet sich daraus zu

$$\begin{aligned} & 2f^\dagger(\mathbf{R}^\dagger) - \alpha_\omega (\sqrt{g_1}^{-1} + \sqrt{g_2}^{-1}) \\ &= f_1 + f_2 - \frac{\xi_1 \alpha_{12}}{\sqrt{g_1}} (\delta \mathbf{S}_{21} \nabla f_2 - \delta f_{21}) + \frac{\xi_2 \alpha_{21}}{\sqrt{g_2}} (\delta \mathbf{S}_{21} \nabla f_1 - \delta f_{21}) \\ &\approx \frac{2\xi_2}{\xi_1 + \xi_2} f_1 + \frac{2\xi_1}{\xi_1 + \xi_2} f_2 + \frac{\xi_2 \xi_1}{(\xi_1 + \xi_2)^2} \delta f_{21} [(\nabla f_2)^2 - (\nabla f_1)^2] \\ &+ \frac{\omega}{\xi_1 + \xi_2} \left( -\xi_1 (\nabla f_2)^2 - \xi_2 (\nabla f_1)^2 + (\xi_1 + \xi_2) \nabla f_2 \nabla f_1 \right). \end{aligned}$$

Die abschließende Taylor-Entwicklung hat die folgende Form:

$$\begin{aligned} f_1 &\approx f_1^\dagger + \nabla f_1^\dagger (\mathbf{S}^{(1)} - \mathbf{R}^\dagger) \\ &= f_1^\dagger - \frac{1}{2} \left( \delta \mathbf{S}_{21} - \frac{\xi_1 t_1}{\sqrt{g_1}} \nabla f_1 - \frac{\xi_2 t_2}{\sqrt{g_2}} \nabla f_2 \right) \nabla f_1^\dagger. \end{aligned}$$

Aus den obigen Ausdrücken folgt dann die Näherung

$$\begin{aligned} f_1 &\approx f_1^\dagger + \frac{\xi_1}{\xi_1 + \xi_2} \delta f_{21}^\dagger \nabla f_1^\dagger \nabla f_1^\dagger - \frac{\omega}{2} (\nabla f_2^\dagger - \nabla f_1^\dagger) \nabla f_1^\dagger \\ f_2 &\approx f_2^\dagger - \frac{\xi_2}{\xi_1 + \xi_2} \delta f_{21}^\dagger \nabla f_2^\dagger \nabla f_2^\dagger + \frac{\omega}{2} (\nabla f_2^\dagger - \nabla f_1^\dagger) \nabla f_2^\dagger. \end{aligned}$$

## 8.7 Entwicklungspolynome der $\rho_\lambda$

Die in [Abschnitt 4.4](#) aufgeführten Polynome  $r_{mf}(u)$  setzen sich aus Monomen  $t_{mi}(u)$  für  $i \geq 0$ , Polynomen  $q_{mj}(u)$  für  $0 \leq j \leq m+1$  ( $q_{m0}(u) := 1$ ) und rekursiv bestimmbaren Konstanten  $p_{mi}$  ( $p_{m0} := 1$ ) zusammen. Diese Ausdrücke sind durch die folgenden Bestimmungsgleichungen gekennzeichnet:

$$t_{mi}(u) := (-1)^i \frac{(2m+2i-1)!!}{2^i i! \cdot (2m-1)!!} u^i \quad (8.31)$$

$$q_{mj}(u) := \sum_{k=0}^j (-1)^{j-k} \binom{j-1}{j-k} \frac{M_{mj} \xi^j}{M_{m0}} u^{j-k} \quad (8.32)$$

$$0 = \sum_{t=0}^s \frac{M_{mt}}{M_{m0}} \xi^t p_{m(s-t)} \quad \text{für } s \geq 1. \quad (8.33)$$

Die Polynome  $r_{mf}(u)$  sind damit definiert durch

$$r_{mf}(u) := \sum_{d=0}^f t_{m(f-d)}(u) \sum_{c=0}^d p_{m(d-c)} q_{mc}(u). \quad (8.34)$$

Wegen

$$p_{m1} = -\frac{M_{m1} \xi}{M_{mo}} \quad \text{und} \quad p_{m2} = p_{m1}^2 - \frac{M_{m2} \xi^2}{M_{mo}} \quad (8.35)$$

erhält man für die ersten beiden  $r_{mf}(u)$  ( $u \leq 0$ )

$$r_{m1}(u) = t_{m1}(u) + p_{m1} + q_{m1} = t_{m1}(u) = -\frac{1}{2}(2m+1)u \quad (8.36)$$

$$r_{m2}(u) = t_{m2}(u) - q_{m1}u = \frac{1}{8}(2m+1)(2m+3)u^2 - M_{m1} \xi u. \quad (8.37)$$

## 8.8 Gleichgewichtsbedingungen

Die folgenden Gleichgewichtsbedingungen wurden bei der Herleitung von (5.33) benutzt. Alle ergeben sich aus (2.42) bzw. (2.48) durch entsprechende Multiplikation mit den „benötigten“ Termen. Am einfachsten sind diese Umformungen anhand der Ausdrücke (5.15)-(5.18) nachzuvollziehen, die sich gegen Terme aus  $\mathcal{H}_w^G$  wegheben. Mit den Bezeichnungen aus (5.2), (5.23) und (5.52) ergibt sich für die in  $f_k$  quadratischen Terme:

1.

$$\begin{aligned} & \int_A d^2 S \frac{\Delta \rho_k}{2} \left( \eta_1 [\partial_u \rho_{c_k}] + m_k G \delta_2 [\partial_u \rho_{c_k}] + K_k \delta_1 [\partial_u \rho_{c_k}] \right) [\nabla f_k(\mathbf{S})]^2 \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \iint_A d^2 S' d^2 S'' \omega_c^{(1)} [u' \partial_{u'} \rho_{c_k} \partial_{u''} \rho_{c_j}] [\nabla f_k(\mathbf{S}')]^2 \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned} & - \int_A d^2 S \Delta \rho_k \left( \eta_o [\rho_{H_k^2}] + m_k G \delta_1 [\rho_{H_k^2}] + K_k \delta_o [\rho_{H_k^2}] \right) [\Delta f_k(\mathbf{S})]^2 \\ &= \sum_{j=1}^2 \iint_A d^2 S' d^2 S'' \omega_c^{(1)} [\rho_{H_k^2}(u') \partial_{u''} \rho_{c_j}] [\Delta f_k(\mathbf{S}')]^2 \end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned} & - \int_A d^2 S \Delta \rho_k \left( \eta_1 [\rho_{H_k}] + m_k G \delta_2 [\rho_{H_k}] + K_k \delta_1 [\rho_{H_k}] \right) \nabla f_k(\mathbf{S}) \nabla \Delta f_k(\mathbf{S}) \\ &= \sum_{j=1}^2 \iint_A d^2 S' d^2 S'' \omega_c^{(1)} [u' \rho_{H_k}(u') \partial_{u''} \rho_{c_k}] \nabla f_k(\mathbf{S}') \nabla \Delta f_k(\mathbf{S}') \end{aligned}$$

Die linearen Terme sind analog zu den obigen, jedoch in den Rechnungen offensichtlicher. Dabei benutzt man oft den Greenschen Integralsatz

$$- \int_A d^2 S a(\mathbf{S}) \nabla b(\mathbf{S}) \nabla f(\mathbf{S}) = \int_A d^2 S \left( b(\mathbf{S}) \nabla a(\mathbf{S}) \nabla f(\mathbf{S}) + b(\mathbf{S}) a(\mathbf{S}) \Delta f(\mathbf{S}) \right),$$

weil die Randterme  $\oint_{\partial A} a(\mathbf{S}) b(\mathbf{S}) \nabla f(\mathbf{S}) \cdot d\mathbf{S} = 0$  verschwinden sollen.

## 8.9 Höhenkorrelationsfunktionen $\langle \hat{f}_i(\mathbf{q}) \hat{f}_j(\mathbf{q}) \rangle$

Für die explizite, aber übersichtliche Darstellung der Höhenkorrelationsfunktionen  $\langle \hat{f}_i(\mathbf{q}) \hat{f}_j(\mathbf{q}) \rangle$  werden die folgenden vorübergehenden Bezeichnungen benutzt: Da man  $\gamma_{12}^\wedge(q)$  direkt in Terme aufspalten kann, die einen  $q^2$ -Faktor enthalten (vgl. (5.34)), soll  $\gamma_{12}^{\wedge, \text{eff}}(q)$  so definiert sein, daß sich

$$\gamma_{12}^\wedge(q) = \hat{\omega}(q, \partial_r \rho_{c_1} \partial_r \rho_{c_2}) + q^2 \gamma_{12}^{\wedge, \text{eff}}(q) \quad (8.38)$$

geschrieben läßt. Zur weiteren Verkürzung sei nur in diesem Abschnitt  $\hat{\omega}_{12}(q) \equiv \hat{\omega}(q, \partial_r \rho_{c_1} \partial_r \rho_{c_2})$ , so daß sich

$$\begin{aligned} (\mathbb{E}_f)_{11}(q) &= \mathbb{G}_{11}(q) - \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{11}^{\text{eff}}(q) \\ \gamma_{11}^{\text{eff}}(q) &:= \Gamma_1(q) - \gamma_{12}^{\wedge, \text{eff}}(q) - 2 \sum_j \mathcal{W}_{1j}(q) + 2d_2^2 \sum_{\alpha, j=1}^2 \mathcal{W}_{\alpha j}(q) \\ (\mathbb{E}_f)_{22}(q) &= \mathbb{G}_{22}(q) - \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{22}^{\text{eff}}(q) \\ \gamma_{22}^{\text{eff}}(q) &:= \Gamma_2(q) - \gamma_{12}^{\wedge, \text{eff}}(q) - 2 \sum_j \mathcal{W}_{2j}(q) + 2d_1^2 \sum_{\alpha, j=1}^2 \mathcal{W}_{\alpha j}(q) \\ (\mathbb{E}_f)_{12}(q) &= \mathbb{G}_{12}(q) + \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{12}^{\text{eff}}(q) \\ \gamma_{12}^{\text{eff}}(q) &:= \gamma_{12}^{\wedge, \text{eff}}(q) + 2d_1 d_2 \sum_{\alpha, j=1}^2 \mathcal{W}_{\alpha j}(q) \end{aligned} \quad (8.39)$$

ergibt. Es gilt erneut

$$\sum_{ij=1}^2 \gamma_{ij}^{\text{eff}}(q) = \gamma^+(q). \quad (8.40)$$

Damit ist

$$\beta \langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_1^c(-\mathbf{q}) \rangle = \left[ \mathbb{G}_{11}(q) - \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{11}^{\text{eff}}(q) - \frac{[\mathbb{G}_{12}(q) + \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{12}^{\text{eff}}(q)]^2}{\mathbb{G}_{22}(q) - \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{22}^{\text{eff}}(q)} \right]^{-1} \quad (8.41)$$

Im Grenzfall verschwindender Gravitation  $G = 0$  ergibt sich daraus

$$\beta \langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_1^c(-\mathbf{q}) \rangle \stackrel{G=0}{=} \left[ -\hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{11}^{\text{eff}}(q) - \frac{[\hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{12}^{\text{eff}}(q)]^2}{-\hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{22}^{\text{eff}}(q)} \right]^{-1} \quad (8.42)$$

Man beachte, daß  $\langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_1^c(-\mathbf{q}) \rangle_{G=0} \rightarrow \infty$  für  $q \rightarrow 0$ . Analog ist

$$\beta \langle \hat{f}_2^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle = \left[ \mathbb{G}_{22}(q) - \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{22}^{\text{eff}}(q) - \frac{[\mathbb{G}_{12}(q) + \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{12}^{\text{eff}}(q)]^2}{\mathbb{G}_{11}(q) - \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{11}^{\text{eff}}(q)} \right]^{-1} \quad (8.43)$$

und

$$\begin{aligned} & \beta \langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle \\ &= \left[ \mathbb{G}_{12}(q) + \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{12}^{\text{eff}}(q) \right. \\ & \quad \left. - \frac{[\mathbb{G}_{11}(q) - \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{11}^{\text{eff}}(q)] [\mathbb{G}_{22}(q) - \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{22}^{\text{eff}}(q)]}{\mathbb{G}_{12}(q) + \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{12}^{\text{eff}}(q)} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (8.44)$$

Insbesondere erhält man wieder für  $G = 0$

$$\beta \langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle = \left[ \hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{12}^{\text{eff}}(q) - \frac{[-\hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{11}^{\text{eff}}(q)] [-\hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{22}^{\text{eff}}(q)]}{\hat{\omega}_{12}(q) + q^2 \gamma_{12}^{\text{eff}}(q)} \right]^{-1}, \quad (8.45)$$

so daß  $\langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle_{G=0} \rightarrow \infty$  für  $q \rightarrow 0$  auch erfüllt ist.

Desweiteren ist der Spezialfall einer verschwindenden Komponente enthalten. Sei beispielsweise  $\Delta \rho_2 \rightarrow 0$  und ebenso  $\xi_2 \rightarrow \infty$ , um  $f^\dagger(\mathbf{R}) = \frac{\xi_2}{\xi_1 + \xi_2} f_1(\mathbf{R}) + \frac{\xi_1}{\xi_1 + \xi_2} f_2(\mathbf{R}) \rightarrow f_1(\mathbf{R})$  zu erreichen (vgl. (4.45)). Die Formel (8.41) und reduziert sich dadurch auf die bekannte Form aus Ref. [78], wohingegen (8.43) und (8.44) nicht mehr existieren. Die asymptotische Form für  $G \rightarrow 0$  und  $q \rightarrow 0$  ist mit der aus Ref. [33] identisch (s. auch Diskussion zu (6.60) und (6.61)).

# Literaturverzeichnis

- [1] C.N. Likos. *Effective Interactions in Soft Condensed Matter Physics*. Physics Reports, **348**: 267–439, 2001.
- [2] J.K. Percus and G.J. Yevick. *Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates*. Physical Review, **110**(1): 1–13, 1958.
- [3] J.L. Lebowitz and J.K. Percus. *Mean Spherical Model for Lattice Gases with Extended Hard Cores and Continuum Fluids*. Physical Review, **144**(1): 251–258, 1966.
- [4] N.F. Carnahan and K.E. Starling. *Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres*. Journal of Chemical Physics, **51**(2): 635–636, 1969.
- [5] M.S. Wertheim. *Exact Solution of the Mean Spherical Model for Fluids of Hard Spheres with Permanent Electric Dipole Moments*. Journal of Chemical Physics, **55**(9): 4291–4298, 1971.
- [6] Y. Rosenfeld. *Scaled field particle theory of the structure and the thermodynamics of isotropic hard particle fluids*. Journal of Chemical Physics, **89**(7): 4272–4287, 1988.
- [7] P. Attard, P. Attard, D.R. Bernard, C.P. Ursenbach, and G.N. Patey. *Interaction free energy between planar walls in dense fluids: An Ornstein-Zernike approach with results for hard-sphere, Lennard-Jones, and dipolar systems*. Physical Review A, **44**(12): 8224–8234, 1991.
- [8] P.G. Bolhuis, J.M. Brader, and M. Schmidt. *Simulation and theory of fluid-fluid interfaces in binary mixtures of hard spheres and hard rods*. Journal of Physics: Condensed Matter, **15**: S3421–S3428, 2003.
- [9] J.A. Barker and D. Henderson. *What is “liquid”? Understanding the states of matter*. Reviews of Modern Physics, **48**(4): 587–671, 1976.

- [10] J.-P. Hansen and I. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, 2nd edition, 1986.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, **136**(3B): B864–B871, 1964.
- [12] W. Kohn and L.J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, **140**(4A): A1133–A1138, 1965.
- [13] N.D. Mermin. *Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, **137**(5A): A1441–A1443, 1965.
- [14] C. Ebner, W.F. Saam, and D. Stroud. *Density-functional theory of simple classical fluids. I. Surfaces*. Physical Review A, **14**(6): 2264–2273, 1976.
- [15] W.F. Saam and C. Ebner. *Density-functional theory of classical systems*. Physical Review A, **15**(6): 2566–2568, 1977.
- [16] R. Evans. *The nature of the liquid-vapor interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids*. Advances in Physics, **28**(2): 143–200, 1979.
- [17] J. Kirkwood and F.P. Buff. *The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension*. Journal of Chemical Physics, **17**(3): 338–343, 1949.
- [18] M. Oversteegen. *Thermodynamic and Mechanical Properties of Curved Interfaces*. Dissertation, van Wageningen Universiteit, 2000.
- [19] V.I. Kalikmanov. *Statistical Physics of Fluids*. Springer, 2001.
- [20] K. Mecke. *Mikroskopische Oberflächenwellen - direkt sichtbar gemacht*. Physik Journal, **3**(8/9): 19,20, 2004.
- [21] J.D. van der Waals. *Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung*. Zeitschrift Physikalische Chemie, **13**: 657–725, 1894.
- [22] J.A. Barker and D. Henderson. *Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids*. Journal of Chemical Physics, **47**(11): 4714–4721, 1967.



- [23] J.D. Weeks, D. Chandler, and H.C. Andersen. *Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids*. Journal of Chemical Physics, **54**(12): 5237–5247, 1971.
- [24] D.G. Triezenberg and R. Zwanzig. *Fluctuation Theory of Surface Tension*. Physical Review Letters, **28**(18): 1183–1188, 1972.
- [25] M. Tolan. *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*. Springer, 1999.
- [26] L.B. Lurio, T.A. Lurio, T.A. Rabedeau, P.S. Pershan, I.F. Silvera, M. Deutsch, S.D. Kosowsky, and B.M. Ocko. *Liquid-Vapor Density Profile of Helium: An X-Ray Study*. Physical Review Letters, **68**(17): 2628–2631, 1992.
- [27] L.B. Lurio, T.A. Rabedeau, P.S. Pershan, I.F. Silvera, M. Deutsch, S.D. Kosowsky, and B.M. Ocko. *X-ray-reflectivity study of the liquid-vapor density profile of  $^4\text{He}$* . Physical Review B, **48**(13): 9644–9660, 1993.
- [28] K. Penanen, M. Fukuto, R.K. Heilmann, I.F. Silvera, and P.S. Pershan.  *$^4\text{He}$  liquid-vapor interface below 1 K studied using x-ray reflectivity*. Physical Review B, **62**(14): 9621–9640, 2000.
- [29] D. Sluis, M.P. D’Evelyn, and St.A. Rice. *Experimental and theoretical studies of the density profile in the liquid-vapor interface of Cs*. The Journal of Chemical Physics, **78**(3): 1611–1613, 1983.
- [30] A.M. Tikhonov, D.M. Mitrinovic, M. Li, Z. Huang, and M.L. Schlossman. *An X-ray Reflectivity Study of the Water-Docosane Interface*. Journal of Physical Chemistry B, **104**: 6336–6339, 2000.
- [31] S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, and H.B. Stanley. *X-ray and neutron scattering from rough surfaces*. Physical Review B, **38**(4): 2297–2312, 1988.
- [32] R. Lipperheide, J. Kasper, and H. Leeb. *Surface profiles from polarization measurements in neutron reflectometry*. Physica B, **248**: 366–371, 1998.
- [33] P. Tarazona, R. Evans, and U. Marini Bettolo Marconi. *Pairwise correlations at a fluid-fluid interface*. Molecular Physics, **54**(6): 1357–1392, 1985.
- [34] S. Stringari and J. Treiner. *Surface properties of liquid  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$ : A density-functional approach*. Physical Review B, **36**(16): 8369–8375, 1987.

- [35] S. Sokolowski and J. Fischer. *The role of attractive intermolecular forces in the density functional theory of inhomogeneous fluids*. The Journal of Chemical Physics, **96**(7): 5441–5447, 1992.
- [36] M. Baus and R. Lovett. *van der Waals theory for the spatial distribution of the tension in an interface. II. Numerical results*. Journal of Chemical Physics, **111**(12): 5555–5561, 1999.
- [37] J.M. Brader and R. Evans. *The fluid-fluid interface of a model colloid-polymer mixture*. Europhysics Letters, **49**(5): 678–684, 2000.
- [38] J. Winkelmann. *The liquid vapour interface of pure fluids and mixtures: application of computer simulation and density functional theory*. Journal of Physics: Condensed Matter, pages 4739–4768, 2001.
- [39] P. Bryk and S. Sokolowski. *Bulk and interfacial properties of binary polymer mixtures*. The Journal of Chemical Physics, **120**(17): 8299–8306, 2004.
- [40] M.J.P. Nijmeijer, A.F. Bakker, C. Bruin, and J.H. Sikkenk. *A molecular dynamics simulation of the Lennard-Jones liquid-vapor interface*. Journal of Chemical Physics, **89**(6): 3789–3792, 1988.
- [41] Li-Jen Chen. *Area dependence of the surface tension of a Lennard-Jones fluid from molecular dynamics simulations*. The Journal of Chemical Physics, **103**(23): 10214–10216, 1995.
- [42] M. Mecke, J. Winkelmann, and J. Fischer. *Molecular dynamics simulation of the liquid-vapor interface: The Lennard-Jones fluid*. Journal of Chemical Physics, **107**(21): 9264–9270, 1997.
- [43] M. Mecke, J. Winkelmann, and J. Fischer. *Molecular dynamics simulation of the liquid-vapor interface: Binary mixtures of Lennard-Jones fluids*. Journal of Chemical Physics, **110**(2): 1188–1194, 1999.
- [44] Minerva Gonzalez-Melchor, A. Trokhymchuk, and J. Alejandre. *Surface tension at the vapor/liquid interface in an attractive hard-core Yukawa fluid*. The Journal of Chemical Physics, **115**(8): 3862–3872, 2001.
- [45] M. Mecke, J. Fischer, and J. Winkelmann. *Molecular dynamics simulation of the liquid-vapor interface of dipolar fluids under different electrstatic boundary conditions*. Journal of Chemical Physics, **114**(13): 5842–5852, 2001.

- 
- [46] D. Barker and M. Sprik. *Molecular dynamics study of electron gas models for liquid water*. *Molecular Physics*, **101**(8): 1183–1198, 2003.
- [47] Ramona S. Taylor and Roseanne L. Shields. *Molecular-dynamics simulations of the ethanol liquid–vapor interface*. *The Journal of Chemical Physics*, **119**(23): 12569–12576, 2003.
- [48] K.E. Wardle et al. *Molecular-dynamics simulation of the effect of ions on a liquid–liquid interface for a partially miscible mixture*. *The Journal of Chemical Physics*, **120**(16): 7681–7688, 2004.
- [49] M. Allesch et al. *A first principles simulation of rigid water*. *The Journal of Chemical Physics*, **120**(11): 5192–5198, 2004.
- [50] X. Zhao, J.K. Johnson, and C.E. Rasmussen. *Surface tension of quantum fluids from molecular simulations*. *The Journal of Chemical Physics*, **120**(18): 8707–8715, 2004.
- [51] Minerva Gonzalez-Melchor, F. Bresme, and J. Alejandre. *Molecular dynamics simulations of the surface tension of ionic liquids*. *The Journal of Chemical Physics*, **122**(10): 104710, 2005.
- [52] D.J. González and L.E. González M.J. Stott. *Liquid-Vapor Interface in Liquid Binary Alloys: An Ab Initio Molecular Dynamics Study*. *Physical Review Letters*, **94**(7): 77801, 2005.
- [53] A. Trokhymchuk and J. Alejandre. *Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers*. *The Journal of Chemical Physics*, **111**(18): 8510–8523, 1999.
- [54] A. Milchev and K. Binder. *Momentum-dependent interfacial tension in polymer solutions*. *Europhysics Letters*, **59**(1): 81–86, 2002.
- [55] C. Tapia-Medina et al. *Surface tension of associating fluids by Monte Carlo simulations*. *The Journal of Chemical Physics*, **120**(5): 2337–2342, 2004.
- [56] S. Iatsevitch and F. Forstmann. *Density profiles at liquid-vapor and liquid-liquid interfaces: An integral equation study*. *Journal of Chemical Physics*, **107**(17): 6925–6935, 1997.

- [57] S. Iatsevitch and F. Forstmann. *Structure and surface tension of interfaces between demixing liquids: model calculations using integral equations*. Journal of Physics: Condensed Matter, **13**: 4769–4787, 2001.
- [58] D. Burgess, F. Hayot, and W.F. Saam. *Model for surface tension in lattices-gas hydrodynamics*. Physical Review A, **38**(7): 3589–3592, 1988.
- [59] D. Burgess, F. Hayot, and W.F. Saam. *Interface fluctuations in a lattice gas*. Physical Review A, **39**(9): 4695–4700, 1989.
- [60] R.C. Tolman. *The Effect of Droplet Size on Surface Tension*. Journal of Chemical Physics, **17**(3): 333–337, 1949.
- [61] M.P.A. Fisher and M. Wortis. *Curvature corrections to the surface tension of fluid drops: Landau theory and a scaling hypothesis*. Physical Review B, **29**(11): 6252–6260, 1984.
- [62] E.M. Blokhuis and D. Bedeaux. *Pressure tensor of a spherical interface*. Journal of Chemical Physics, **97**(5): 3576–3586, 1992.
- [63] M. Baus and R. Lovett. *The magnitude and location of the surface tension of curved interfaces*. Journal of Chemical Physics, **103**(1): 377–392, 1995.
- [64] A.E. van Giessen, E.M. Blokhuis, and D.J. Bukman. *Mean field curvature corrections to the surface tension*. Journal of Chemical Physics, **108**(3): 1148–1156, 1998.
- [65] K. Koga, X.C. Zeng, and A.K. Shchekin. *Validity of Tolman’s equation: How large should a droplet be?* The Journal of Chemical Physics, **109**(10): 4063–4070, 1998.
- [66] R. Lovett and M. Baus. *Thermodynamic forces in highly curved fluid interfaces*. Journal of Chemical Physics, **120**(22): 10711–10727, 2004.
- [67] V.G. Baidakov, G.Sh. Boltachev, and G.G. Chernykh. *Curvature corrections to surface tension*. Physical Review E, **70**: 11603, 2004.
- [68] M.J. Haye and C. Bruin. *Molecular dynamics study of the curvature correction to the surface tension*. Journal of Chemical Physics, **100**(1): 556–559, 1994.

- [69] M. Mareschal, M. Baus, and R. Lovett. *The local pressure in a cylindrical liquid-vapor interface: A simulation study*. Journal of Chemical Physics, **106**(2): 645–654, 1997.
- [70] Carmen Varea and A. Robledo. *Fluctuations and instabilities of curved interfaces*. Physica A, **255**: 269–284, 1998.
- [71] A.E. van Giessen and E.M. Blokhuis. *Determination of curvature corrections to the surface tension of a liquid-vapor interface through molecular dynamics simulations*. Journal of Chemical Physics, **116**(1): 302–310, 2002.
- [72] P.-M. König, R. Roth, and K.R. Mecke. *Morphological Thermodynamics of Fluids: Shape Dependence of Free Energies*. Physical Review Letters, **93**(16): 160601, 2004.
- [73] P. König. *Interplay between Geometry and Fluid Properties*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2005.
- [74] P.-M. König, P. Bryk, K. Mecke, and R. Roth. *Curvature expansion of density profiles*. Europhysics Letters, **69**(5): 832–838, 2005.
- [75] G. Gompper and S. Zschocke. *Ginzburg-Landau theory of oil-water-surfactant mixtures*. Physical Review A, **46**(8): 4836–4851, 1992.
- [76] E.M. Blokhuis and D. Bedeaux. *Van der Waals theory of curved surfaces*. Molecular Physics, **80**(4): 705–720, 1993.
- [77] R.K.P. Zia. *Normal coordinates and curvature terms in an interface Hamiltonian*. Nuclear Physics, **B251**: 676–690, 1985.
- [78] K.R. Mecke and S. Dietrich. *Effective Hamiltonian for liquid-vapor interfaces*. Physical Review E, **59**(6): 6766–6784, 1999.
- [79] F.P. Buff, R.A. Lovett, and F.H. Stillinger, Jr. *Interfacial Density Profile for Fluids in the Critical Region*. Physical Review Letters, **15**(15): 621–623, 1965.
- [80] J.D. Weeks. *Structure and thermodynamics of the liquid-vapor interface*. Journal of Chemical Physics, **67**(7): 3106–3121, 1977.
- [81] D. Bedeaux and J.D. Weeks. *Correlation functions in the capillary wave model of the liquid-vapor interface*. Journal of Chemical Physics, **82**(2): 972–978, 1985.

- [82] M. Napiórkowski and S. Dietrich. *Structure of the effective Hamiltonian for liquid-vapor interfaces*. Physical Review E, **47**(3): 1836–1849, 1993.
- [83] S. Mora, J. Daillant, K. Mecke, D. Luzet, A. Braslau, M. Alba, and B. Struth. *X-Ray Synchrotron Study of Liquid-Vapor Interfaces at Short Length Scales: Effect of Long-Range Forces and Bending Energies*. Physical Review Letters, **90**(21): 216101, 2003.
- [84] J. Daillant and O. B elorgey. *Surface scattering of x-rays in thin films. Part II. Experiments on thin soap films*. Journal of Chemical Physics, **97**(8): 5837–5843, 1992.
- [85] C. Fradin, A. Braslau, D. Luzet, M. Alba, C. Gourier, J. Daillant, G. Gr ubel, G. Vignaud, J.F. Legrand, J. Lal, J.M. Petit, and F. Rieutord. *Investigating liquid surfaces down to the nanometer scale using grazing incidence X-ray scattering*. Physica B, **248**: 310–315, 1998.
- [86] A.K. Doerr, M. Tolan, W. Prange, J.-P. Schlomka, T. Seydel, and W. Press. *Observation of Capillary Waves on Liquid Thin Films from Mesoscopic to Atomic Length Scales*. Physical Review Letters, **83**(17): 3470–3473, 1999.
- [87] Z. Zhang, D.M. Mitrinovic, S.M. Williams, Z. Huang, and M.L. Schlossman. *X-ray scattering from monolayers of  $F(CF_2)_{10}(CH_2)_2OH$  at water-(hexane solution) and water-vapor interfaces*. Journal of Chemical Physics, **110**(15): 7421–7432, 1999.
- [88] Ming Li, A.M. Tikhonov, D.J. Chaiko, and M.L. Schlossman. *Coupled Capillary Wave Functions in Thin Aqueous Films on an Aqueous Subphase*. Physical Review Letters, **86**(26): 5934–5937, 2000.
- [89] W. Prange, T. Kurbjuhn, M. Tolan, and W. Press. *The structure of hexane/perfluorohexane thin liquid films*. Journal of Physics: Condensed Matter, **13**: 4957–4972, 2001.
- [90] Ming Li and Mark L. Schlossman. *X-ray scattering of thin liquid films: Beyond the harmonic approximation*. Physical Review E, **65**: 61608, 2002.
- [91] B. Lin, M. Meron, J. Gebhardt, T. Graber, D. Li, B. Yang, and St.A. Rice. *X-ray diffuse scattering study of height fluctuations at the liquid-vapor interface of gallium*. Physica B, **357**: 106–109, 2005.

- 
- [92] M.L. Schlossman. *X-ray scattering from liquid-liquid interfaces*. Physica B, **357**: 98–105, 2005.
- [93] S. Streit. *The surface roughness of water/glycerol mixtures investigated by X-ray reflectivity*. Physica B, **357**: 110–114, 2005.
- [94] C. Fradin, A. Braslau, D. Luzet, D. Smilgies, A. Alba, N. Boudet, K. Mecke, and J. Dailant. *Reduction in the surface energy of liquid interfaces at short length scales*. Nature, **403**: 871–874, 2000.
- [95] J. Dailant, S. Mora, C. Fradin, M. Alba, A. Braslau, and D. Luzet. *Structure and fluctuations of liquid surfaces and interfaces*. Applied Surface Science, **182**: 223–230, 2001.
- [96] D. Li, B. Yang, B. Lin, M. Meron, J. Gebhardt, T. Graber, and S.A. Rice. *Wavelength Dependence of Liquid-Vapor Interfacial Tension of Ga*. Physical Review Letters, **92**(13): 136102, 2004.
- [97] J. Stecki and S. Toxvaerd. *Correlations in the liquid interface of simple fluids*. Journal of Chemical Physics, **103**(22): 9763–9771, 1995.
- [98] J. Stecki. *Contribution of capillary waves to the interfacial correlation function*. Journal of Chemical Physics, **108**(9): 3789–3797, 1997.
- [99] J. Stecki. *An effective Hamiltonian for correlations in interfaces*. Journal of Chemical Physics, **114**(17): 7574–7580, 2001.
- [100] K. Binder, M. Müller, F. Schmid, and A. Werner. *Interfacial Profiles between Coexisting Phases in Thin Films: Cahn-Hilliard Treatment versus Capillary Waves*. Journal of Statistical Physics, **95**(5/6): 1045–1067, 1999.
- [101] J. Stecki and S. Toxvaerd. *Equilibrium correlation in interfaces between two immiscible liquids*. Journal of Chemical Physics, **117**(6): 2860–2866, 2002.
- [102] P.G. de Gennes. *Wetting: statistics and dynamics*. Reviews of Modern Physics, **57**(3): 827–863, 1985.
- [103] A. Oron, St.H. Davis, and S.G. Bankhoff. *Long-scale evolution of thin liquid films*. Reviews of Modern Physics, **69**(3): 931–980, 1997.

- [104] R. Seemann, S. Herminghaus, and K. Jacobs. *Dewetting Patterns and Molecular Forces: A Reconciliation*. Physical Review Letters, **86**(24): 5534–5537, 2001.
- [105] J. Becker, G. Grün, R. Seemann, H. Mantz, K. Jacobs, K.R. Mecke, and R. Blossey. *Complex dewetting scenarios captured by thin-film models*. Nature Materials, **2**: 59–63, 2003.
- [106] D.G.A.L. Aarts, M. Schmidt, and H.N.W. Lekkerkerker. *Direct Visual Observation of Thermal Capillary Waves*. Science, **304**: 847–850, 2004.
- [107] D.G.A.L. Aarts, R.P.A. Dullens, Henk N.W. Lekkerkerker, D. Bonn, and René van Roij. *Interfacial tension and wetting in colloid-polymer mixtures*. Journal of Chemical Physics, **120**(4): 1973–1980, 2004.
- [108] K.R. Mecke. *Thermal fluctuations of thin liquid films*. Journal of Physics: Condensed Matter, **13**: 4615–4636, 2001.
- [109] G. Grün, K. Mecke, and M. Rauscher. *Thin-film flow influenced by thermal noise*. submitted, 2005.
- [110] D.M. Kroll and B.B. Laird. *Comparison of weighted-density-functional theories for inhomogeneous liquids*. Physical Review A, **42**(8): 4806–4809, 1990.
- [111] D.E. Sullivan. *Van der Waals model of adsorption*. Physical Review B, **20**(10): 3991–4000, 1979.
- [112] D.E. Sullivan. *Surface tension and contact angle of a liquid-solid interface*. Journal of Chemical Physics, **74**(4): 2605–2615, 1981.
- [113] R. Evans and P. Tarazona. *Wetting and thick-thin film transitions in a model of argon at a solid CO<sub>2</sub> substrate*. Physical Review A, **28**(3): 1864–1868, 1983.
- [114] S. Toxvaerd. *Perturbation Theory for Nonuniform Fluids: Surface Tension*. Journal of Chemical Physics, **55**(7): 3116–3120, 1971.
- [115] W. Helfrich. *Elastic Properties of Lipid Bilayers: Theory and Possible Experiments*. Zeitschrift für Naturforschung, **28c**: 693–703, 1973.
- [116] A.M. Tikhonov, Ming Li, and M.L. Schlossman. *Phase Transition Behavior of Fluorinated Monolayers at the Water-Hexane Interface*. Journal of Physical Chemistry B, **105**(34): 8065–8068, 2001.



- [117] Ming Li, D.J. Chaiko, and M.L. Schlossman. *X-ray Reflectivity Study of a Monolayer of Ferritin Proteins at a Nanofilm Aqueous-Aqueous Interface*. Journal of Physical Chemistry B, **107**: 9079–9085, 2003.
- [118] A.M. Tikhonov, S.V. Pingali, and M.L. Schlossman. *Molecular ordering and phase transitions in alkanol monolayers at the water-hexane interface*. Journal of Chemical Physics, **120**(24): 11822–11838, 2004.
- [119] A. Werner. *“Intrinsic” profiles and capillary waves at homopolymer interfaces: A Monte Carlo study*. Physical Review E, **59**(1): 728–738, 1999.
- [120] O. Shpyrko, P. Huber, A. Grigoriev, P. Pershan, B. Ocko, H. Tostmann, and M. Deutsch. *X-ray study of liquid potassium surface: Structure and capillary wave excitations*. Physical Review B, **67**: 115405, 2003.
- [121] H.H. Telo da Gama and R. Evans. *Theory of the liquid-vapor interface of a binary mixture of Lennard-Jones fluids*. Molecular Physics, **41**(5): 1091–1112, 1980.
- [122] H. Ted Davis. *Statistical Mechanics of Phases, Interfaces, and Thin Films*. VCH Publishers, Inc. (New York), 1996.
- [123] J. Stecki. *Extended capillary wave theory and the ellipsometric coefficient*. Journal of Chemical Physics, **109**(12): 5002–5007, 1998.
- [124] V.I. Kalikmanov. *One-fluid theory of liquid-vapor surface tension in simple multi-component mixtures*. Journal of Chemical Physics, **108**(9): 3678–3682, 1998.
- [125] C. Varea and A. Robledo. *Bending rigidities and spontaneous curvature for a spherical interface*. Physica A, **220**: 33–47, 1995.
- [126] A. Robledo and C. Varea. *Can the Helfrich free energy for curved interfaces be derived from first principles?* Physica A, **231**: 178–190, 1996.
- [127] S.M. Oversteegen and E.M. Blokhuis. *Rigidity constants from mean-field models*. Journal of Chemical Physics, **112**(6): 2980–2986, 2000.
- [128] Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Löwen, and P. Tarazona. *Fundamental-measure free-energy density functional for hard-spheres: Dimensional crossover and freezing*. Physical Review E, **55**(4): 4245–4263, 1997.

- [129] C.J. Segura, E.V. Vakarin, W.G. Chapman, and M.F. Holovko. *A comparison of density functional and integral equation theories vs Monte Carlo simulations for hard sphere associating fluids near a hard wall*. Journal of Chemical Physics, **108**(12): 4837–4848, 1998.
- [130] P. Tarazona. *Density Functional for Hard Sphere Crystals: A Fundamental Measure Approach*. Physical Review Letters, **84**(4): 694–697, 2000.
- [131] G. Jetschke. *Mathematik der Selbstorganisation*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1989.
- [132] K. Katsov and J.D. Weeks. *Incorporating molecular scale structure into the van der Waals theory of the liquid-vapor interface*. Journal of Physical Chemistry B, **106**(33): 8429–8436, 2002.
- [133] K.I. Skau and E.M. Blokhuis. *Mean-field theory for polymer adsorption on curved surfaces*. European Physical Journal E, **7**: 13–22, 2002.
- [134] M. Baus. *Long range correlations along an interfacial electric double layer*. Molecular Physics, **48**(2): 347–365, 1983.
- [135] A.J. McDonald, M.P. Allen, and F. Schmid. *Surface tension of the isotropic-nematic interface*. Physical Review E, **63**(1): 10701, 2000.
- [136] N. Akino, F. Schmid, and M.P. Allen. *Molecular-dynamics study of the nematic-isotropic interface*. Physical Review E, **63**(4): 41706, 2001.
- [137] R.L.C. Vink and J. Horbach. *Critical behaviour and interfacial fluctuations in a phase-separating model colloid-polymer mixture: grand canonical Monte Carlo simulations*. Journal of Physics: Condensed Matter, **16**: S3807–S3820, 2004.
- [138] R.L.C. Vink, J. Horbach, and K. Binder. *Capillary waves in a colloid-polymer interface*. Journal of Chemical Physics, **122**: 134905, 2005.
- [139] P. Papon, J. Leblond, and P.H.E. Meijer. *The Physics of Phase Transitions*. Springer, 2002.

# Index

de Broglie Wellenlänge $\lambda_{\text{th}}$ .....	15	Korrelationslänge $\xi$ .29, 49, 56, 63, 70,	
Dichtefunktional		109, 123	
Exzessbeitrag $\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]$ .....	15	Krümmung	
Freie Energie $\mathcal{F}[\rho]$ .....	15, 59	Gaußsche $K$ .....	21, 43, 45
großkanonisches $\Omega[\rho]$ .....	15	Haupt- $\kappa_{1,2}$ .....	46
Mischungen $\Omega[\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}')] .....$	23	mittlere $H$ .....	21, 43, 45, 75
Rosenfeld- .....	23	spontane $k$ .....	21
Euler-Charakteristik $\chi_E$ .....	21	Krümmungsentwicklung 47, 53, 54, 58,	
Fläche		60, 62, 66, 70	
Isodichte- $f(\mathbf{R})$ .....	20	Local Density Approx. (LDA) .....	17
mittlere		Monge-Parametrisierung .....	45
$f^+$ .....	93, 96, 109	Normalenvektor $\mathbf{n}$ .....	44
$f^\dagger$ .....	49, 56, 84	Oberflächenenergie .....	s.
Relativ- $\delta f_{21}$ .....	94, 109, 111	Oberflächenspannung	
Grenzflächendicke s. Korrelationslänge		Oberflächenspannung	
Jacobi-Determinante $\bar{J}_{\mathcal{T}}$ .....	45	Helfrich $\gamma^{\text{Helfrich}}(q)$ .....	22
Kapillarlänge		makroskopische $\gamma_o$ .....	18, 43
$l_{\mathcal{H}}$ .....	119	Mischung	
$l_+$ .....	96	$\gamma^+(q)$ .....	96
$l_-$ .....	118	$\gamma^-(q)$ .....	111
$l_{\text{cw}}$ .....	20	sharp kink $\gamma^{\text{sk}}(q)$ .....	40, 111
Kompressibilität		Orstein-Zernike .....	29
isotherme $\chi_T$ .....	28	Potential	
Korrelationsfunktion		externes $V_{\text{ext}}$ .....	14
direkte $c^{(k)}$ .....	15	Gravitations- $V_k(z)$ .....	26
Höhen- $\langle \hat{f}(\mathbf{q}) \hat{f}(-\mathbf{q}) \rangle$ .....	20, 119	großkanonisches $\bar{\Omega}$ .....	14
		Paar-	

---

$w(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ .....	16
$w_{ij}(r)$ .....	24
Random Phase Approx. (RPA).....	17
Tolman-Länge $\delta^{\text{Tolman}}$ .....	43
Zustandsgleichung	
Carnahan-Starling.....	24
Mischungen.....	27
Percus-Yevick.....	23
Zustandssumme	
großkanonische $Z_{GK}$ .....	14

# Summary

Liquids belong to the most important components of life. Therefore they gain a fundamental meaning in biology and medicine. In addition, they have many technical applications and products. Frequently, water, aqueous solutions or colloid-/polymer mixtures are used in these applications. In biological and technical processes, mixtures of complex fluids play a relevant role. Liquids cover a large scientific variety and therefore require special efforts to understand their inner structure. Their scientific spectrum extends from simple liquids (liquid argon), to metallic liquids (mercury), complex fluids (colloids, alcohols, liquid crystals, polymers, water), electrolytes (salts in aqueous solution, acids) and quantum liquids (helium).

The liquid state is situated between gases and solids: it shows no long-range order like solids but its density lies orders of magnitude above typical gas densities. Therefore, in general, properties typical of both gases and solids are absent in liquids. For instance, liquids exhibit a by far greater incompressibility than gases and mobility than solids. This can be illustrated more quantitatively. If  $U_N$  denotes the total potential energy and  $T_N$  the total kinetic energy of a system with  $N$  interacting particles, one finds  $U_N/T_N \gg 1$  in solids,  $U_N/T_N \ll 1$  in gases and  $U_N/T_N \approx 1$  in liquids. Therefore it is not a simple task to describe this state with statistical methods to include the underlying microscopic picture. The problem arises from the fact, that there is no exactly solvable model for liquids comparable with the ideal gas model or the Einstein-model for solids. All models starting from the low density limit give a poor picture of the liquid-solid transition, which is in particular related to a break in symmetry. On the other hand lattice models tend to overemphasize the solid features. The techniques developed so far are based on different simplifications. For example, the molecules are often considered to have spherical symmetry or polymers are treated within an effective particle picture. Nevertheless, considerable progress has been made in understanding the equilibrium bulk properties of liquids over the last decades. But the structure of non-uniform or inhomogeneous fluids whose densities show a spatial variation is less well understood. In particular, wetting

phenomena, fluids in contact with curved substrates, thin films and liquid-liquid or liquid-vapor interfaces have been of increasing interest to scientists in recent years. Not only does theoretical work explore this rich field of new physical phenomena, but also in experimental studies many new tools have been developed to discover unknown effects in such systems.

In this work we consider the lateral flat interface of a binary fluid mixture, and we are particularly interested in its capillary wave spectrum. Therefore, the main goal is to find a description for the energy density of capillary waves of a liquid-vapor or liquid-liquid phase interface in a mixture of simple fluids. In contrast to gravity waves which perform work against the gravitational field, the capillary waves are inhibited by the surface tension. Strictly speaking, capillary waves arise from thermally excited density fluctuations at a liquid-vapor or liquid-liquid interface and thus contributions of both components of the mixture are included. In particular, these actual contributions are worked out here, so that a relation arises between the microscopic model of inhomogeneous fluids and its capillary wave spectrum. Since for each component a surface within the liquid-vapor or liquid-liquid interface region of the mixture can be defined, from the relation mentioned above three height correlation functions can be calculated, which might be determined in X-ray scattering experiments.

Since within the interface region the density varies rapidly it is convenient to use density functional theories to characterise accurately the inhomogeneities in such systems.

After the first chapter, which gives a rough overview about the published work related to theories of inhomogeneous fluids, the origin of density functional theory, microscopic models of surface tension and its correction due to curvature effects and capillary waves theories, **Chapter 2** then summarizes more explicitly the fundamentals of density functional theory and the typical capillary wave theories. In the present work, we start from a density functional  $\Omega[\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}')] ]$  for a binary liquid mixture (s. (2.36)), which gives the bulk phase diagram for constant pressure and vanishing external potential (s. Fig. 2.7). From the equilibrium condition (2.48) the temperature dependence of later used parameters are calculated, for example the “correlation lengths”  $\xi_i(T)$ ,  $i \in \{1, 2\}$  for each component (s. (2.54)) and the equili-

brium bulk densities  $\rho_i^\pm(T)$  (see also (2.25), Fig. 2.8, and Fig. 2.9). The functional  $\Omega$  gains important meaning after minimization with respect to the spatial varying densities  $\rho_i(\mathbf{r})$ : it then becomes the grand canonical potential and hence forms not only the microscopic model but also the thermodynamic basis of this work.

Since the functional  $\Omega$  can also be minimized under the constraint that on two given surfaces  $f_i(x, y)$  each equilibrium density  $\rho_i(\mathbf{r})$  should take a fixed predefined value  $\bar{\rho}_i$  (s. (2.28)),

$$\rho_i(x, y, z = f_i(x, y)) = \bar{\rho}_i, \quad (\text{S-1})$$

the functional  $\Omega$  can be used to define an effective interface Hamiltonian  $\mathcal{H}$ . To that purpose, one compares formally the value of the grand potential  $\Omega$  for a fixed but arbitrary surface configuration  $\{f_1(x, y), f_2(x, y)\}$  and the value for a flat configuration  $\{c_1, c_2\}$  parallel to the  $xy$ -plane (s. (2.56)):

$$\mathcal{H}[\mathbf{f}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')] := \Omega[\rho_{f_1}(\mathbf{r}), \rho_{f_2}(\mathbf{r}')] - \Omega[\rho_{c_1}(z), \rho_{c_2}(z')], \quad (\text{S-2})$$

where  $\mathbf{f}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = (f_1(\mathbf{R}) - c_1, f_2(\mathbf{R}') - c_2) = (f_1^c(\mathbf{R}), f_2^c(\mathbf{R}'))$ . Here,  $\rho_{f_i}(\mathbf{r})$  is the equilibrium density with the above mentioned requirement (S-1) for a non-constant surface  $f_i(x, y)$ , while  $\rho_{c_i}(z)$  denotes the analog quantity for a flat surface  $c_i$  parallel to the  $xy$ -plane. As an additional condition the derivatives of the functions  $f_i^c(x, y)$  are small, which means  $f_i^c$  varies slightly. Hence, the resulting Hamiltonian  $\mathcal{H}$  depends on the microscopic picture and implicitly on  $f_i$  and  $c_i$ . Here, the difference  $\delta c_{21} = c_2 - c_1$  is basically fixed by the external gravitational potential  $V_i(z)$  in  $\Omega$ , which acts along the  $z$ -direction (s. (2.42) and (2.50)). A crucial feature of this approach is the opportunity it gives to associate a width with each surface  $f_i$ : although the “width” does not refer mathematically to  $f_i$ , but to the fact, that the densities  $\rho_i(\mathbf{r})$  vary continuously between the bulk densities. Hence, they take a value between the bulk densities at “their” interface. The width is then defined via the region, where the densities have not yet reached a certain percentage of their bulk densities. Typically, the interface widths are of the order of the correlation length  $\xi_i$  (see Fig. 2.1, Fig. 2.10), and thus, their temperature behavior plays an important role in this description.

Strictly speaking, this approach allows the computation of the grand canonical potential difference between each given surface configuration and a flat configuration.

But for a statistical picture one would need to know many of these differences explicitly. The idea pursued in this work is based on a separation of the surfaces  $f_i$  from the densities  $\rho_i$ , such that  $\mathcal{H}$  can be expressed explicitly by the unknown functions  $f_i$ . Therefore, one gets the energy density of different configurations, which makes the computation of further statistical quantities possible. Moreover, it should be possible to express the energy density of  $\mathcal{H}$  with respect to the Fourier modes  $\hat{f}_i^c$  of the surfaces in order to decouple different modes. Section 2.3 ends with an overview of the most important and frequently used quantities (Table 2.1 and Table 2.2).

Before performing the conversion mentioned above, in Chapter 3 another simplification of  $\mathcal{H}$  is considered, in which the density profiles are approximated by *discontinuous* profiles (s. (3.1)). These profiles show a jump at the interface position  $f_i$  from one bulk density to the other (“sharp kink approximation”), which means the width of each interface is set to be 0, or  $\xi_i = 0$ . Unfortunately, in this approach the energy density of the surface excitations cannot be derived properly. The reason for this lies in the special form of the reference free energy term for a system of hard spheres, which is used to model the repulsive part of the interactions (see (2.37)) and which thus includes the ideal gas terms as well as additional entropic contributions. This expression depends on both densities, which have to be evaluated at the same spatial point. This means, that one has to decide whether a density already takes the value of its gas or not, although one does not know where the interface is located. Therefore, within this approximation one gets an expression for  $\mathcal{H}$ , whose density cannot be arranged in products of the form  $\hat{f}_i \hat{f}_j$  in Fourier space due to terms like  $\widehat{|f^-|}(\mathbf{q})$ , where  $f^- = f_2 - f_1$  (s. (3.12)). Thus a mode-decoupling is not possible. This result already indicates the difficulties caused by such hard sphere contributions, which arise naturally in every reasonable density functional for liquids. We will come back to this problem later. With the additional condition, that both surfaces are essentially the same,  $f_1 \equiv f_2$ , the critical terms including  $|f^-|$  vanish and a wave-length dependent surface tension  $\gamma^{\text{sk}}(q)$  can be derived (see (3.16)). It shows a monotonic decrease with increasing wavelength and falls off to 0 (s. Fig. 3.1). But this result has no real physical meaning: it would imply that the small wavelength excitations are energetically less suppressed than large wavelength excitations, which means, that the interface is strongly deformed on very small length scales.



The aforementioned separation of the surfaces from the densities consists of an expansion of the inhomogeneous profiles  $\rho_i(\mathbf{r})$  in powers of the local curvatures of the surfaces (Chapter 4). Therefore, the normal coordinates ((4.1) and Fig. 4.1) and the principal curvatures  $\kappa_{i,k}$ ,  $k \in \{1, 2\}$  (s. (4.7)) of the corresponding surface  $f_i$  are introduced, such that each density  $\rho_i(\mathbf{r})$  can be expressed with respect to its isodensity surface (see also (4.12))

$$\rho_{f_i}(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}_{f_i}(\mathbf{S}, u), \quad (\text{S-3})$$

where  $u$  denotes the normal distance to the surface  $f_i(\mathbf{S})$  and  $\mathbf{S}$  is the corresponding lateral coordinate in the surface. With Eq. (S-1) it follows that  $\tilde{\rho}_{f_i}(\mathbf{S}, u = 0) = \bar{\rho}_i$ . If the ratio between the width  $\xi_i$  and the local curvature radii  $\kappa_{i,k}^{-1}$ ,  $k \in \{1, 2\}$ , stays small, the curvature expansion can be applied (s. (4.17)). With the local mean and Gaussian curvature,  $H \equiv H(\mathbf{S})$  and  $K \equiv K(\mathbf{S})$  respectively, one writes

$$\tilde{\rho}_{f_i}(\mathbf{S}, u) = \tilde{\rho}_{c_i}(u) + 2H_i \rho_{H_i}(u) + K_i \rho_{K_i}(u) + 4H_i^2 \rho_{H_i^2}(u) + 2H_i K_i \rho_{H_i K_i}(u) \dots, \quad (\text{S-4})$$

where a set of unknown weight functions  $\rho_\lambda(u)$ ,  $\lambda \in \{H, K, H^2, \dots\}$  is introduced. The first term  $\tilde{\rho}_c(u)$  is meant to be the density  $\rho_c(z)$  expressed in normal coordinates of a flat interface which results in a simple linear shift  $z = u + c$ . This expansion basically involves a separation of local geometrical quantities and terms, which describe the thermodynamic properties normal to the interface. Moreover, it is also a separation of short length scales, namely the thickness of the interface  $\xi_i$  from its curvature radii  $\kappa_{i,k}^{-1}$ . Nevertheless both length scales,  $\xi_i$  and  $\kappa_{i,k}^{-1}$ , are still combined in the same formula that forms the basis of a unified description over all length scales.

But this idea leads to the same key problem as explained before within the context of the ‘‘sharp kink approximation’’: the free energy density of hard spheres in  $\Omega$  depends simultaneously on both densities (see (2.37) or (2.58)) and it is not clear which set of normal coordinates should be used to transform this term. Choosing one normal coordinate system would imply that the second component has to be expressed in terms of the first. But both surfaces are unknown, so that every approximation starting from such an approach cannot be reasonably controlled.

To solve this problem, the concept of a mean surface is introduced in the present work. This surface is constructed from  $f_1$  and  $f_2$  and can also be considered as an isodensity contour of a density, which is a likewise combination of  $\rho_{f_1}$  and  $\rho_{f_2}$  (see (4.22), Fig. 4.2 and (4.29)). One can prove that the mean surface  $f^\dagger$  can be written approximately as

$$f^\dagger(x, y) \approx \frac{\xi_2}{\xi_1 + \xi_2} f_1(x, y) + \frac{\xi_1}{\xi_1 + \xi_2} f_2(x, y), \quad (\text{S-5})$$

where  $\xi_i$ ,  $i \in \{1, 2\}$  again denotes the interfacial thickness (s. (4.45)). Thus, this combination depends on temperature. The reason for the appearance of  $\xi_i$  in Eq. (S-5) lies in the chosen ansatz Eq. (4.22) which preserve a relation to the densities  $\rho_i$ . Therefore,  $f^\dagger$  is not constructed from pure geometrical considerations. Eq. (4.22) means that the normal distance  $u_i$  in units of the interfacial thickness  $\xi_i$  to a point of the mean surface  $f^\dagger$  has to be the same for both components. On the other hand, this means, that each density  $\rho_{f_i}$  shows the same degree of change with respect to the difference of the bulk densities along the normal direction of its surface. Thus, by construction,  $f^\dagger$  lies in between  $f_1$  and  $f_2$ . The idea is to perform the curvature expansion of the local free energy density with respect to  $f^\dagger$  and to express the resulting terms again with respect to  $f_1$  and  $f_2$  using the explicit formula Eq. (S-5). In this approach, the non-zero width  $\xi_i$  of the interfaces is crucial. Later it will turn out that the mean surface is not only a tool to overcome the problem of an appropriate description, but also has a physical meaning (s. Chapter 6).

In the Section 4.4 the weight functions  $\rho_\lambda$ ,  $\lambda \in \{H, K, H^2, \dots\}$  of the curvature expansion Eq. (S-4) are discussed. The focus of the considerations points to the link between the functions  $\rho_\lambda$  and the planar profile  $\tilde{\rho}_c$ . For this purpose, the exact solution for a density profile within geometries with global non-zero constant curvature, cylinder and sphere, is calculated on the basis of a van der Waals model. The obtained solution is expanded into powers of the inverse curvature radius, which gives the functions  $\rho_\lambda$  as prefactors (see (4.56), (4.58), (4.63), and Fig. 4.4). One observes, that the functions  $\rho_\lambda$  show special symmetries and scaling properties (see (4.64), (4.65), and (4.66)), which can be used to simplify the inner structure of the curvature expansion (s. (4.67)) if one assumes that these relations are valid for all geometries. On the other hand, one may use the same van der Waals model for more general curved objects and put in the new curvature expansion as an ansatz. This leads to an expression, which describes approximately the general influence of curvature on density profiles (s. (4.90)).

The real quantitative influence of the function  $\rho_H$ , which is of special importance in the subsequent discussion, is controlled by a factor  $C_H$  that was introduced in formerly published works. The observation made in Section 4.4 about  $C_H$  suggests, that with increasing temperature the parameter should vanish like  $\sim \xi^{-1}(T)$ , in contrast to a temperature independent factor (see (4.72)). The difference consists in the temperature dependence of the curvature influence in lowest order which vanish with increasing  $T$  or is assumed to be constant. Here, experiments could solve the

problem: at least two measurements at two different temperatures of the already derived wave-vector dependent surface tension  $\gamma(q)$  (see [78]) may help to decide whether  $C_H$  shows a  $T$ -dependence or not and if so, to give a hint how  $C_H$  changes with  $T$ .

**Chapter 5** includes the described transformation onto normal coordinates as well as the curvature expansion of each term in  $\mathcal{H}$ . Each subsection ends with a Gaussian approximation, which is a summation of all terms up to second order in the surface fields  $f_i^c$ . Since these preliminary results change due to multiple applications of the equilibrium condition (s. **Section 8.8**), the resulting form of  $\mathcal{H}$  is summarized at the end of that chapter (see page 91). The Fourier decomposition leads finally – within the Gaussian approximation – to an expression for  $\mathcal{H}$  which depends on the planar density profile  $\rho_{c_i}$ , the expansion function  $\rho_{H_i}$ , the interaction potentials and the surfaces  $f_i^c$ ,  $i \in \{1, 2\}$ . Hence, this is the first formulation of the statistical weight of a surface configuration with two surfaces in consideration of the underlying microscopic interactions (the label  $G$  refers to “Gaussian approximation”):

$$\mathcal{H}^G[\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q})] = \frac{1}{4\pi} \int_A d^2q \hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{q}) \left[ \mathbb{G}_{\mathbf{f}}(q) + \mathbb{W}_{\mathbf{f}}(q) + q^4 \mathbb{K}_{\mathbf{f}} \right] \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q}). \quad (\text{S-6})$$

Here, the  $2 \times 2$ -matrix  $\mathbb{G}_{\mathbf{f}}(q)$  reflects the influence of gravity, while  $\mathbb{W}_{\mathbf{f}}(q)$  contains all terms coming from the attractive interaction potentials  $w_{ij}(\mathbf{r})$ ,  $i, j \in \{1, 2\}$  and the constant matrix  $\mathbb{K}_{\mathbf{f}}$  includes parts of the hard-sphere reference free energy, which acts as repulsive part of the particle interaction.

It is useful to diagonalize  $\mathcal{H}^G$  in order to obtain a mean surface  $\hat{f}^+(\mathbf{q}) := z(q) \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) + (1 - z(q)) \hat{f}_2^c(\mathbf{q})$  and a relative surface  $\hat{f}^-(\mathbf{q}) = \hat{f}_2^c(\mathbf{q}) - \hat{f}_1^c(\mathbf{q})$  (see (6.6), (6.7) in **Chapter 6**). These names are justified not only by the decoupling of the surfaces – in analogy to the two body problem – but also by their energy spectrum. From (S-6) one gets

$$\mathcal{H}^G[\hat{f}^+(\mathbf{q}), \hat{f}^-(\mathbf{q})] = \frac{1}{4\pi} \int_A d^2q \left( |\hat{f}^+(\mathbf{q})|^2 \Lambda^+(q) + |\hat{f}^-(\mathbf{q})|^2 \Lambda^-(q) \right). \quad (\text{S-7})$$

It turns out that the energy density  $\Lambda^+(q)$  is the natural generalization of the formula found for a single interface [78]. It can be written as (see (6.14))

$$\Lambda^+(q) = G \mathcal{G}^+(q) + q^2 \gamma^+(q), \quad (\text{S-8})$$

where  $G$  is the gravitational constant and  $G\mathcal{G}^+(q)$  captures the gravitational influence on  $\hat{f}^+$ . The term  $q^2\gamma(q)$  describes the cost in free energy that has to be performed against the surface tension  $\gamma^+(q)$  to bend the surface  $f^+$  with a wavevector  $|\mathbf{q}|$ .  $\mathcal{G}^+(q)$  and  $\gamma^+(q)$  are sums of terms found for a single component interface. In particular,  $\gamma^+(q)$  shows a similar behavior like its one-component analog, depending on the choice of  $C_H$  (see Fig. 6.1 and Fig. 6.2). This also means, that the theory for a single interface is included by setting  $f_2 \equiv f_1$  in (S-7). Especially, from the generalization of the surface tension  $\gamma^+$ , a capillary length  $l_+$  can also be defined similar to the one component case (see (6.16)).

The energy density  $\Lambda^-(q) = \det(\mathbb{G}_{\mathbf{f}}(q) + \mathbb{W}_{\mathbf{f}}(q) + q^4\mathbb{K}_{\mathbf{f}})/\Lambda^+(q)$  shows a much more complex structure (s. (S-6)). Even in the absence of gravity,  $G = 0$ , one finds (see (6.24))

$$\Lambda_o^-(q) = -\hat{\omega}(q, \partial_r\rho_{c_1}\partial_r\rho_{c_2}) + q^2\gamma^-(q), \quad (\text{S-9})$$

where  $q^2\gamma^-(q)$  has the same meaning as  $q^2\gamma^+(q)$  before, but concerns the relative surface  $f^-$ . In particular,  $\Lambda_o^-(q=0) \neq 0$ , has a simple physical meaning: even for  $G = 0$  one has to perform work against the attractive interaction potential between the components to separate the surface  $f_2$  from  $f_1$ . In other words, even a “deformation” of the relative surface  $f^-$  with an infinite wavelength costs energy. This work is described by the term  $-\hat{\omega}(0, \partial_r\rho_{c_1}\partial_r\rho_{c_2})$ , which depends on the Fourier transformed interaction potential between the two particle species,  $\hat{w}_{12}(\mathbf{q}, z)$ , and on the derivatives of the two planar density profiles  $\partial\rho_{c_i}$ ,  $i \in \{1, 2\}$  with respect to  $z$ .

For low temperatures,  $\Lambda_o^-(q)$  increases monotonically. But with increasing temperature a maximum and a minimum arises at longer and shorter wavelengths, respectively. At temperatures close to the critical point, the maximum disappears, while the minimum is shifted to longer wavelengths and its depth is increased (see Fig. 6.6 and Fig. 6.7). The choice of  $C_H$  determines the details of this general behavior.

A comparison between  $\Lambda_o^-$  and  $\gamma^+$  shows that the root of their ratio  $\sqrt{\gamma^+(q)/\Lambda_o^-(q)}$  for long as well as for short wavelengths is of the order of one or two particle diameters (see Fig. 6.8 and Fig. 6.9). This means that both quantities have equal contribution to the interface structure of the mixture.

Moreover, the introduced surface tension  $\gamma^-(q)$  shows a similar behavior as  $\gamma^+(q)$  only if  $C_H$  does not exceed a critical value: if  $C_H$  stays smaller than this value or vanishes fast enough with increasing  $T$ , then  $\gamma^-(q)/\gamma^-(0)$  exhibits a minimum that vanishes with increasing temperature. But as soon as  $C_H$  exceeds the critical va-

lue, the minimum becomes deeper with increasing  $T$ . In both cases, the minimum is shifted towards longer wavelength (Fig. 6.12), even  $\gamma^-(0) < 0$  is possible, which means that distortions with long wavelengths become energetically favorable, even if they produce additional surface patches. Therefore, one may call this phenomenon a “demixing” mode. A comparison between  $\gamma^+(q)$  and  $\gamma^-(q)$  shows, that  $\gamma^-$  is at least a factor 4 smaller than  $\gamma^+$  (Fig. 6.13).

In total, the mean surface  $f^+$  seems to be more robust and stiff than the relative surface  $f^-$ . This is concluded from the observation, that the minimum of  $\gamma^+(q)/\gamma^+(0)$  is generally situated at larger wavelengths than the minimum of  $\gamma^-(q)/\gamma^-(0)$  or  $\Lambda_o^-(q)/\Lambda_o^-(0)$ , respectively. But also the sensitivity of  $f^-$  on changes of  $C_H$ , for instance, influences the height correlation functions  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle$ , which are related to the energy densities  $\Lambda^+(q)$  and  $\Lambda^-(q)$  and which conduce to a starting point for scattering experiments (s. Fig. 6.14, Fig. 6.15, and Fig. 6.16). It turns out that these height correlation functions can be written as

$$\beta \langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_i^c(-\mathbf{q}) \rangle = \frac{a_i}{z + q^2 \sigma_i(q)} \quad (\text{S-10})$$

$$\beta \langle \hat{f}_1^c(\mathbf{q}) \hat{f}_2^c(-\mathbf{q}) \rangle = \frac{z_1 - q^2 \zeta_1(q)}{z + q^2 \zeta_2(q)}, \quad (\text{S-11})$$

with constants  $a_i$  and  $z$  and positive functions  $\sigma_i(q)$  and  $\zeta_i(q)$ ,  $i \in \{1, 2\}$  (see (6.53) and (6.54)). The normalized functions  $\sigma_i(q)$  and  $\zeta_i(q)$  are shown in Fig. 6.17–Fig. 6.20 and surprisingly they have a similar structure as the “original” function  $\gamma^+(q)$ .

Finally, for a vanishing gravitational field one gets the following picture from the functions  $\gamma^+(q)$ ,  $\Lambda_o^-(q)$  and  $\langle \hat{f}_i^c(\mathbf{q}) \hat{f}_j^c(-\mathbf{q}) \rangle$  (see Fig. 6.1, Fig. 6.2, Fig. 6.6, Fig. 6.7, Fig. 6.14, Fig. 6.15, and Fig. 6.16): at lower temperature the excitations of the mean surface  $f^+$  with wavelengths of the order of several particle diameters are energetically favored, while any excitation of the relative surface  $f^-$  with non-zero wavevector are suppressed. With increasing temperature the situation changes: the minimum of the surface energy  $\gamma^+(q)$  is shifted towards larger wavelengths and disappears gradually. But the energy density of the relative surface  $\Lambda_o^-(q)$  shows an emerging minimum, that may become deeper with larger  $T$ . The detailed temperature dependence of such curves depends sensitively on the model for the curvature influence which is related to the choice of  $C_H$ .

For the surfaces  $f_i^c$  this means that one of them plays the role of the mean surface at

low temperatures, while the second fluctuates almost freely on shorter length scales. With increasing temperature this difference disappears and the surfaces oscillate against each other, so that small “cavities” may arise, which are enriched alternately with one of the components, what might be called “local demixing” (see [Fig. 6.21](#)). However, one has to keep in mind that for large  $T$  values the interfacial width diverges, and a “local demixing” is supported by the notion that the interfacial thickness stays small compared to the above mentioned cavity size.

# Danksagung

An dieser Stelle sollen jene Menschen Erwähnung finden, die mir bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit mit ausführlichen Diskussionen, Kommentaren, Meinungen und persönlicher Unterstützung zur Seite standen.

Prof. Dr. S. Dietrich

Prof. Dr. Klaus R. Mecke

Prof. Dr. U. Seifert

Hartwig Lehle

Monika Sprenger

Christian Grodon

Boris Breidenbach

Dr. Peter König

Gisela und Jürgen Hiester

Ulla und Heinrich Kippert

Angelika Kippert

Ihnen allen gebührt mein Dank für die Hilfe, die sie mir in unterschiedlichster Form zuteil werden ließen.





Hiermit versichere ich, diese Arbeit selbstständig und ohne andere als die angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Stuttgart, 03. Juni 2005