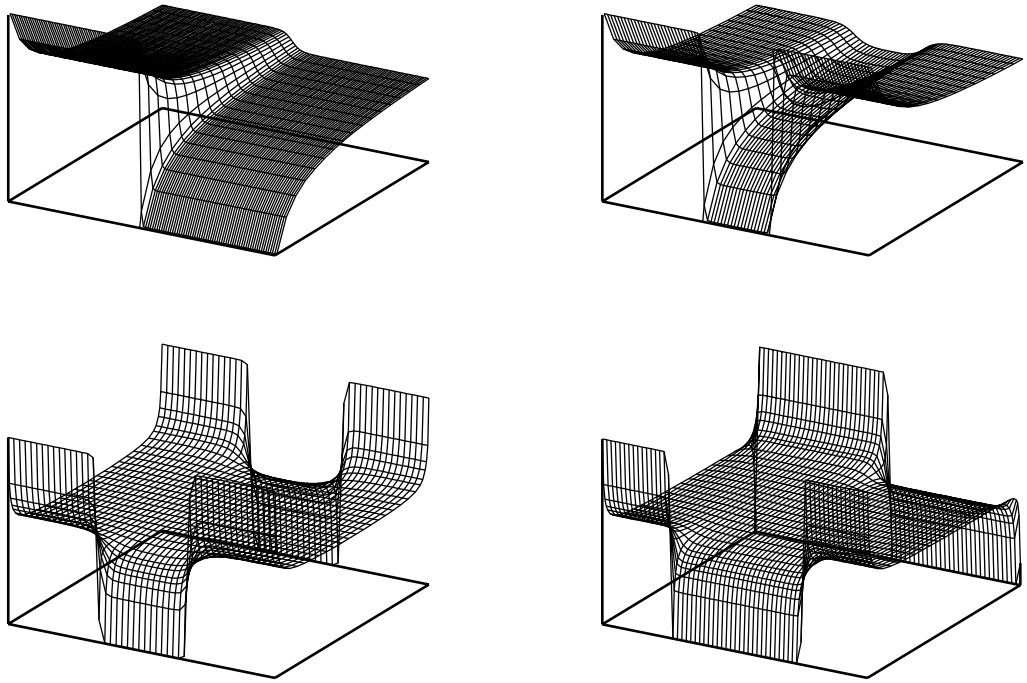
Kritische Phänomene auf chemisch strukturierten Substraten



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

Vorgelegt von
Monika Sprenger
aus Stuttgart

Hauptberichter:	Prof. Dr. S. Dietrich
Mitberichter:	PD Dr. Dr. R. Hilfer
Tag der Einreichung:	20. Dezember 2005
Tag der mündlichen Prüfung:	24. Februar 2006

Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart

2006

Das Titelbild zeigt das Ordnungsparameterprofil für eine binäre Flüssigkeitsmischung in Kontakt mit einem Substrat mit chemischer Stufe (oben links), in Kontakt mit einem Substrat mit einem einzelnen chemischen Streifen (oben rechts), das Ordnungsparameterprofil für eine binäre Flüssigkeitsmischung zwischen zwei chemisch strukturierten Substraten mit periodischem Streifenmuster in der $(++)$-Konfiguration (unten links) und zwischen zwei Substraten in der ps-Konfiguration (mit einer relativen Verschiebung $\delta = 0.5$) (unten rechts) – jeweils oberhalb der kritischen Temperatur.

Inhaltsverzeichnis

Summary iii

1 Einleitung 1

2 Kritische Phänomene 10
- 2.1 Phasenübergänge . . . 10
  - 2.1.1 Phasenübergang erster Ordnung . . . 10
  - 2.1.2 Phasenübergang zweiter Ordnung . . . 13
  - 2.1.3 kritische Exponenten . . . 14
- 2.2 Universalität . . . 17
  - 2.2.1 Universalitätsklassen . . . 18
  - 2.2.2 Ising-Modell und Gittergasmodell . . . 23
- 2.3 Skalenhypothese . . . 25
- 2.4 Landau-Theorie . . . 27
- 2.5 Ginzburg-Landau-Theorie . . . 28
- 2.6 Mean-Field-Theorie . . . 31
- 2.7 Renormierung . . . 32
- 2.8 Homogene Systeme . . . 34
  - 2.8.1 feldfreier Fall . . . 34
  - 2.8.2 externe Felder . . . 36

3 Kritische Adsorption an homogenen Substraten 38
- 3.1 Universalitätsklassen für Oberflächen . . . 38
  - 3.1.1 Phasendiagramm . . . 40
- 3.2 unendliche Felder . . . 42
- 3.3 endliche Felder . . . 46
  - 3.3.1 Spezialfall kleine Felder, $h_1 \ll 1$ . . . 47
  - 3.3.2 Spezialfall Flüssigkeiten, $c \approx 0$ . . . 48

4 Kritische Adsorption an inhomogenen Substraten 49
- 4.1 Chemische Stufe . . . 51
  - 4.1.1 unendliche Felder . . . 51
  - 4.1.2 endliche Felder . . . 56
- 4.2 Einzelner Streifen . . . 57
- 4.3 Periodische Streifen . . . 61

5 Kräfte zwischen homogenen Substraten 64
- 5.1 Skalenverhalten . . . 64
- 5.2 Mean-Field-Theorie . . . 68
- 5.3 Berechnung der Kraft über die Freie Energie . . . 69
- 5.4 Berechnung der Kraft mittels des Stresstensors . . . 69

5.5 Analytische Lösungen für die Kraft . . . 71
5.6 Ordnungsparameterprofile für homogene Platten . . . 74

6 Kräfte zwischen inhomogenen Substraten 75
6.1 Skalenverhalten . . . 75
6.2 Mean-Field-Theorie . . . 77
6.3 Die $(++)$-Konfiguration . . . 79
6.4 Die $(+-)$-Konfiguration . . . 83
6.5 Die ph-Konfiguration . . . 86
6.6 Vergleich der Konfigurationen . . . 87
6.7 Die ps-Konfiguration . . . 91
6.7.1 Normale Kraft . . . 91
6.7.2 Laterale Kraft . . . 93
6.7.3 Vergleich mit der lateralen van der Waals-Kraft . . . 96

7 Numerik 99
7.1 Diskretisierung und Parametrisierung . . . 99
7.2 Gradientenverfahren . . . 107
7.2.1 Variation der gesamten Lösung . . . 108
7.2.2 Variation der Korrekturterme . . . 109
7.3 Randbedingungen . . . 111
7.3.1 Das Substrat . . . 111
7.3.2 Der Bulk . . . 112
7.3.3 Die seitlichen Ränder . . . 116
7.4 Berechnung der Casimir-Amplituden . . . 118

8 Zusammenfassung und Ausblick 120

9 Anhang 125
9.1 Korrelationsfunktionen . . . 125
9.2 Gittergasmodell . . . 129
9.3 Ginzburg-Landau-Kriterium . . . 131
9.4 Differentialgleichung für begrenzte Systeme . . . 132
9.5 Ordnungsparameter an der Oberfläche . . . 134
9.6 Reskalierung der normierten Querschnitte . . . 135
9.7 Freie Energie zwischen homogenen Platten . . . 135
9.8 Herleitung des Stresstensors . . . 137
9.8.1 Stresstensor für das Ginzburg-Landau-Funktional . . . 139
9.8.2 Improvement-Term für das Ginzburg-Landau-Funktional . . . 140
9.9 Laterale van der Waals-Kraft . . . 140

Literaturverzeichnis 156

Summary

Critical phenomena at chemically structured substrates

. . . this title connects a branch of statistical physics with the engineering of systems for specified applications.
Chemically structured substrates have gained significant importance within the last couple of years since chemical structuring of surfaces in the μm-range and below has become feasible. Nowadays it is possible to produce networks of chemical lanes at these scales, which have applications in micro-reactors, the "lab on a chip", and in chemical sensors [1, 2]. They can operate with small amounts of reactants, which is important when investigating expensive substances and substances that are available only in small amounts like biological material or when dealing with toxic or explosive materials. The chemical structuring of surfaces can be achieved for example by self-assembled monolayers (SAM) of block-copolymers or mixtures of polymers [3, 4, 5, 6, 7], micro-contact printing [8], or exposure through a mask of photosensitive surfaces or surfaces which change their properties after irradiation [9, 10, 11, 12]. At these small scales, the interaction of the fluids with the substrate becomes important, and a chemical structuring of the substrate causes a rich fluid-substrate interface structure that typically depends on the molecular details of the local force fields. However, if one concentrates at the region around the critical point of a second-order phase transition, then the molecular details become irrelevant and the systems show a universal behavior that can be described by critical exponents, non-universal amplitudes, and universal scaling functions [13, 14].
The systems with critical points are assigned to so called universality classes. First of all, the systems are classified with respect to their bulk behavior. If the systems are confined by a wall or by a free surface, then the bulk universality classes split up into surface universality classes as far as the surface critical behavior of the systems is concerned [15, 16]. Physically different systems can belong to the same universality class, e.g., one-component fluids near their liquid-vapor critical point, binary liquids near their demixing critical point – which will be considered in the following – as well as uniaxial ferromagnets near the Curie temperature belong to the Ising universality class. The advantage of the concept of universality classes is that it is sufficient to study one representative of a universality class, preferably one which is mathematically easy/possible to handle, to specify the critical behavior of all members of the universality class, which are maybe difficult to solve/insolvable. In this sense the subsequent analysis holds for all systems encompassed by the Ising universality class. The quantities that determine the universality classes are the range of the interaction, the spatial dimension of the system and the dimension of the order parameter, i.e., its symmetry (Chapter 2).
The order parameter ϕ indicates the degree of order in the system and has to vanish above the critical temperature in the absence of an ordering field while below the critical temperature T_c it takes a finite value. In the case of a binary liquid mixture the order parameter can be chosen either as the difference between the concentrations of the two liquids, or as the concentration of one of the liquids minus its concentration at the critical demixing point.

The two components of a binary liquid mixture confined by a homogeneous substrate most

probably have different interactions with the substrate and therefore one of the components unavoidably is preferred by the substrate. This preference becomes pronounced at the critical point and leads to an enrichment of the preferred component at the substrate. This phenomenon is called critical adsorption [17]. The presence of the substrate is described by a surface field h_1 and a so called surface enhancement c. The profile of the order parameter is captured by an universal scaling function which depends on the distance to the substrate and the boundary condition imposed on the system by the substrate [15, 16] (Chapter 3).
The interests of this work are the phenomena occurring when the binary liquid mixtures near their critical point of demixing are brought in contact with topologically flat but chemically structured substrates [18] and thus extends the theoretical work on critical adsorption at chemically homogeneous and topologically structured surfaces [19], as well as the theoretical [20, 21, 22, 23, 24] and experimental [25, 26, 27] work on wetting phenomena at chemically structures substrates.

A chemically structured substrate with a pattern of two different substrate types such that one component is preferred by one substrate type and the second component by the other substrate type leads to a frustration of the order parameter profile across the chemical steps. The surface patterning acts like a laterally varying surface field of alternating sign. Upon approaching the bulk of the fluid this frustration is healed and the healing is governed by universal scaling functions. The amount of adsorbed fluid is changed with respect to the case of critical adsorption on a homogeneous substrate. This excess adsorption is governed by universal scaling functions, too (Chapter 4).
This scaling is described in terms of general renormalization group arguments and the corresponding universal scaling functions are calculated to lowest order, i.e., within mean field theory, for three different types of chemically structured substrates, as shown in Fig. 4.1. First, the fluid structures at a chemical step (Fig. 4.1(a), Section 4.1) are analyzed, which is important for understanding the local properties of fluids at the border of stripes. Next, a single chemical stripe (Fig. 4.1(b), Section 4.2) is considered as the simplest chemical surface pattern, and then a periodic stripe pattern (Fig. 4.1(c), Section 4.3) is studied as the paradigmatic case for the adsorption at heterogeneous surfaces.

For the chemical step with infinite surface fields $h_1 \to \pm\infty$ the full scaling function of the order parameter profile above the critical temperature T_c (Eq. (4.12)) in terms of the scaling variables $v = x/\xi$ and $w = z/\xi$ given by the lateral (x) and the normal (z) coordinates in units of the bulk correlation length ξ is shown on the title page, in the upper left. Lateral cuts through the normalized scaling function with an emphasis on its asymptotic behavior far from the substrate are shown in Fig. 4.2. For the case of strong adsorption considered here the slopes of the scaling function across the chemical step increase as w^{-2} upon approaching the surface and decay as e^{-Cw} towards the bulk, with $C = 1$ above T_c and $C < 1$ below T_c (Fig. 4.3). The variation of the full scaling function normal to the surface can not be absorbed completely by rescaling the lateral variation. Figure 4.4 reveals the part of the profile with the strongest dependence of the shape on the distance. The suitably chosen excess adsorption at the chemical step (Eq. (4.28) and Fig. 4.5) leads to universal numbers above (Eq. (4.31)) and below T_c (Eqs. (4.30) and (4.32)).
Figures 4.6 show the effect of asymmetry in the surface fields h_- and h_+ ($-\infty < h_- < 0$, $0 < h_+ < \infty$) of the chemical step: the zero-line where the order parameter profile vanishes depends on the ratio of the finite surface fields h_- and h_+ of the chemical step (Fig. 4.6(a)) as well as on the absolute value of the surface fields (Fig. 4.6(b)). The limit of the fix point surface fields $h_- \to -\infty$ and $h_+ \to +\infty$ is continuously reached, thus the following investigations are focused on infinite surface fields.

The full scaling function of the order parameter profile above the critical temperature T_c adjacent to a substrate with a single chemical stripe of width S (Eq. (4.35)) is shown on the title page, in the upper right. The lateral variation of this order parameter is shown in Fig. 4.7 in terms of its suitably normalized scaling function. For large scaled stripe width $\tilde{S} = S/\xi$ the cross sections merge with the ones of the system at a chemical step. Figure 4.8 visualizes the dependence of these structures on the scaled stripe width in the form of the excess adsorption with respect to a system where no healing of the chemical steps occurs (Eqs. (4.39) and (4.40)). The excess adsorption (Eq. (4.40)) is described by a universal scaling function in terms of $\tilde{S}$ which has a minimum at $\tilde{S} \simeq 0.3$ (Fig. 4.8). Figure 4.9 illustrates the influence of a chemical stripe of width $\tilde{S}$ on the adjacent order parameter. The range of this influence, defined as the spatial region in which the order parameter maintains the sign preferred by the chemical stripe, generates tongue-like structures that grow with increasing stripe width (Fig. 4.10).

For a periodic stripe pattern of N unit cells the scaling function for the order parameter (Eq. (4.42)) depends on four scaling variables: v, w, $\tilde{S}_+ = S_+/\xi$, and $\tilde{S}_- = S_-/\xi$, where S_+ and S_- are the widths of the stripes with positive and negative surface fields, respectively. The range of influence of the narrower stripes is again confined to tongue-like structures (Fig. 4.12) that grow with increasing stripe width (Fig. 4.13). The corresponding excess adsorption (Fig. 4.11(a)) is given by a universal scaling function in terms of $\tilde{S}_+$ and $\tilde{S}_-$ which describes the interpolation between the homogeneous substrate ($\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 0$) and a single stripe of width $\tilde{S}_+$ ($\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = \infty$, $\tilde{S}_+$ fixed). The relation between $\tilde{S}_+$ and $\tilde{S}_-$ which yields the maximum excess adsorption is shown in Fig. 4.11(b).

Thin films confined between two substrates are as interesting as a bulk phase in contact with a single substrate. Such films occur for example in (slit) pores or thin – albeit still large on the microscopic scale – wetting films for which the vapor phase plays the role of the second substrate. For instance there are studies of confined liquid crystals [28], confined block copolymers [29, 30, 31, 32], and attractive spheres confined between two structured substrates [33, 34, 35, 36, 37, 38].
If a fluid confined between two plates is brought close to its critical point, an effective force arises acting on the walls due to the boundary conditions imposing a restriction on the spectrum of the critical order parameter fluctuations. Since this force has a similar origin as the Casimir force between two conducting plates discovered by Casimir in 1948 [39], it is called critical Casimir force. It was first predicted by Fisher and de Gennes [17] and is described by universal scaling functions [40, 41, 42].
For fluids confined between two homogeneous substrates providing symmetry breaking boundary conditions the universal scaling function of the critical Casimir force can be calculated analytically within mean field theory [43] (Chapter 5). For anti-symmetric boundary conditions measurements at thin wetting films near the critical point have been performed [44]. The Casimir forces in liquid crystals confined between a patterned and a homogeneous substrate and between two structured substrates, respectively, have been recently studied within the Gaussian approximation [45, 46].
These studies are extended here to the singular contributions of the effective forces acting on chemically inhomogeneous substrates which confine a binary liquid mixture close to its critical point [47]. For the investigations of the film geometry two geometrically flat and parallel substrates with periodic chemical patterns of positive stripes (with a surface field $h_1 \to +\infty$) of width S_+ and negative stripes (with a surface field $h_1 \to -\infty$) of width S_- separated by a distance L are considered. Four basic configurations of the two substrates are studied. First, two substrates exhibiting the same stripe patterns, i.e. a positive stripe opposite of a positive stripe,

which is called the "(++)-configuration", are considered (Fig. 6.1(a), Section 6.3). Second, two substrates with opposite stripe patterns, i.e. a positive stripe opposed to a negative one, called the "(+−)-configuration", are studied (Fig. 6.1(b), Section 6.4). This is followed by investigations of the forces between a structured and a homogeneous substrate, called the "*ph*-configuration" (Fig. 6.1(c), Section 6.5). For two substrates with the same but misaligned stripe patterns, called the "*ps*-configuration" (Fig. 6.1(d), Section 6.5), the normal and lateral forces depend on the misalignment of the surface structures.
The universal behavior of the order parameter profiles and of the effective forces acting between the substrates is determined by universal scaling functions (Eqs. (6.1) – (6.6)). In order to obtain quantitative results for the scaling functions the order parameter profiles are calculated numerically within mean field theory from which the forces between the substrates are derived via the stress tensor (Eqs. (6.17) – (6.19), (6.21) – (6.23)).

The scaling function of the order parameter profile of a fluid confined between two periodically structured substrates in the (++)-configuration above T_c (Eq. (6.1)) is shown on the title page in the lower left. The scaling function of the force for the (++)-configuration (Eq. (6.3)) depends on the scaled distance $\tilde{L} = L/\xi$ between the substrates as well as on the ratio $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ of the stripe widths (Fig. 6.2) and the ratio $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ (Fig. 6.3). In order to obtain well-defined mean field values for the spatial dimension $d = 4$ the scaling functions of the force between structured substrates are expressed in units of the universal Casimir amplitude Δ_0^{++} characterizing the scaling function between homogeneous substrates with parallel surface fields (Eqs. (5.31) and (5.68)). The absolute value of the scaling function of the force between structured substrates is reduced compared to the absolute value of the scaling function of the force between homogeneous substrates with parallel surface fields. In the limits $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$ and $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ with fixed ratio $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ the scaling function of the patterned substrates approaches the scaling function of the homogeneous substrates. This limiting case is also reached for an increasing ratio $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ with $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ fixed.
At the critical point the force is determined by a universal scaling function of the scaling variables S_-/S_+ and S_+/L, which reduces to the Casimir amplitude $\Delta_0^{++} < 0$ (Eqs. (5.31) and (5.70)) in the limits $S_-/S_+ \to 0$ and $S_-/S_+ \to \infty$ (Fig. 6.5, Eqs. (6.33) and (6.34)). The limit $L \to \infty$ of this scaling function can be interpreted as a generalized Casimir amplitude $\Delta^{++}(S_-/S_+)$ (Eq. (6.31)). Thus he chemical patterning of the substrates allows one to tune the universal Casimir amplitude within a finite range of negative values.

The force between two periodically structures substrates in the (+−)-configuration is governed by a scaling function (Eq. (6.3)) which depends on the same scaling variables $\tilde{L}$, $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ (Fig. 6.6), and the ratio $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ (Fig. 6.7). Like for the (++)-configuration it is reduced compared to the scaling function of the force between two homogeneous substrates with antiparallel surface fields. Analogously to the (++)-configuration, the scaling function for the (+−)-configuration attains the scaling function for the homogeneous substrates in the limits $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$ and $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ with a fixed ratio $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ (Fig. 6.6) and in the limit $\tilde{S}_+/\tilde{L} \to \infty$ for a fixed ratio $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ (Fig. 6.7). As in the case of the (++)-configuration a generalized Casimir amplitude can be defined for the (+−)-configuration, denoted by $\Delta^{+-}(S_-/S_+)$ (Eq. (6.38)). This follows from the universal scaling function describing the force at T_c which depends on the scaling variables S_-/S_+ and S_+/L. In the limits $S_-/S_+ \to 0$ and $S_-/S_+ \to \infty$ this scaling function reduces to the Casimir amplitude $\Delta_0^{+-} > 0$ (Fig. 6.9, Eqs. (6.40) and (6.41)) characterizing the force between homogeneous substrates with antiparallel surface fields (Eqs. (5.32) and (5.69)). Here the chemical patterning allows one to tune the universal Casimir amplitude within a range of finite positive values. The ratio of the generalized Casimir amplitudes for the (++)-configuration and the

$(+-)$-configuration as function of the ratio $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ is shown in Fig. 6.14.

The scaling function of the force for the *ph*-configuration (Eq. (6.3)) of a fluid confined between a periodically patterned and a homogeneous substrate with positive surface field as a function of the ratio $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ of the stripe widths interpolates between the case of two homogeneous substrates with parallel surface fields ($\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 0$) and the case of two homogeneous substrates with antiparallel surface fields ($\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$) (Figs. 6.10 and 6.12). Accordingly the corresponding generalized Casimir amplitude $\Delta^{ph}(S_-/S_+)$ interpolates between the Casimir amplitude $\Delta_0^{++} < 0$ at $S_-/S_+ = 0$ and the Casimir amplitude $\Delta_0^{+-} > 0$ at $S_-/S_+ \to \infty$. Figure 6.11 shows universal scaling functions at T_c for non-vanishing ratios S_+/L, which converge to the generalized Casimir amplitude $\Delta^{ph}(S_-/S_+)$ in the limit $S_+/L \to 0$. In this case the chemical patterning allows one to tune even the sign of the Casimir amplitude and to drive the leading critical Casimir force to zero. This opens the possibility to observe the leading correction term which is typically masked by the dominant term.

The absolute value of the scaling function of the force between substrates in the $(++)$-configuration is smaller than the corresponding one in the $(+-)$-configuration (Fig. 6.13) In the case of very narrow stripes, i.e., for ratios $\tilde{S}_+/\tilde{L} \ll 1$ (Figs. 6.13(b) and 6.13(d)) the absolute value of the scaling function of the *ph*-configuration is significantly larger than the one for the $(++)$-configuration and the one for the $(+-)$-configuration. The reason for this is that the surface fields of the structured substrates effectively tend to zero for decreasing stripe widths – mimicking Dirichlet boundary conditions – whereas the surface field of the homogeneous substrate of the *ph*-configuration remains finite.

The forces described previously all act normal to the substrates. If the structures of the patterned substrates are not in phase but shifted relative to each other, an additional lateral force emerges which acts as to restore a configuration in which the structures are again in phase. In this *ps*-configuration the scaling functions of the forces depend additionally on the shift D of the stripes of width S of one substrate with respect to the stripes of the other substrate and on the relative shift $\delta = \tilde{D}/\tilde{S}$, respectively, where $\tilde{D} = D/\xi$ and $\tilde{S} = S/\xi$. (In order to limit the number of the relevant length scales here the ratio of the stripe widths is chosen as $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 1$ such that $\tilde{S}_+ = \tilde{S}_- \equiv \tilde{S}$.) The scaling function of the order parameter profile for the *ps*-configuration above T_c (Eq. (6.2)) is shown on the title page in the lower right. The scaling function of the normal force as a function of the relative shift δ varies between the scaling function for the $(++)$-configuration for $\delta = 0$ and the scaling function for the $(+-)$-configuration for $\delta = 1$ (Figs. 6.15 and 6.17). The influence of the relative shift δ decreases with increasing scaled distance $\tilde{L}$ between the substrates. The influence of the scaled stripe width $\tilde{S}$ is visible through the dependence of the scaling function on the ratio $\tilde{L}/\tilde{S}$ (Fig. 6.16) with the conclusion that the scaling function does not reduce to an effective scaling function only of the two variables $\tilde{L}/\tilde{S}$ and δ.
The generalized Casimir amplitude $\Delta^{ps}(\delta)$ characterizing the scaling function of the normal force at the critical temperature results from the limit $S/L \to 0$ of a universal scaling function of the scaling variables S/L and δ (Fig. 6.18). The generalized Casimir amplitude $\Delta^{ps}(\delta)$ vanishes for all values of the relative shift δ as for positive and negative stripes of the same width the surface field in the limit $S/L \to 0$ effectively tends to zero corresponding to Dirichlet (ordinary) boundary conditions for which the force vanishes within mean field theory.
Figures 6.5, 6.9, 6.11, and 6.18 demonstrate the tunability of the Casimir amplitudes via the chemical patterning of the substrates. The fact that within mean field theory the Casimir amplitudes $\Delta^{++}(S_-/S_+)$ and $\Delta^{+-}(S_-/S_+)$ vanish for $S_+/S_- = 1$ and the Casimir amplitude $\Delta^{ps}(\delta)$ vanishes for all values of the relative shift δ, resembling Dirichlet boundary conditions, is re-

markable. In general in classical fluid systems the substrate potential breaks the symmetry of the order parameter such that these systems are unable to exhibit Dirichlet boundary conditions. Only in the case of quantum fluids, i.e., in critical superfluid He^4 films Dirichlet boundary conditions show up [42, 48]. The results shown in Figs. 6.5, 6.9, 6.11, and 6.18 visualize that for suitably chosen chemical patterns Dirichlet boundary conditions effectively emerge even for classical fluids.
The scaling function of the lateral force vanishes for relative shifts $\delta = 0$, $\delta = 1$, and $\delta = 2$ (Figs. 6.19 and 6.20). For shifts $0 < \delta < 1$ the scaling function of the lateral force is negative, i.e., restoring. For $1 < \delta < 2$ it is positive, i.e., the force acts into the direction of the shift. For $\delta = 1$ the scaling function exhibits an inflection point, which means that the corresponding $(+-)$-configuration is an unstable configuration.
The free energy required to shift the patterned substrates relative to each other (Eq. (6.43)) is given by a scaling function (Eq. (6.44) and Fig. 6.21) which shows a maximum at $D \simeq S$ and exhibits inflection points at $D/S = 0.5$ and $D/S = 1.5$ corresponding to the occurrence of maximal forces. The maximum of this free energy, i.e., the activation energy needed to move a system from a $(++)$-configuration to the adjacent $(+-)$-configuration via shifting the substrates by $D = S$, depends on the distance between the substrates and vanishes for increasing distances (Fig. 6.22).
The background contribution from direct van der Waals forces (Fig. 6.23), generated by the chemical patterning within a monolayer covering the substrates, is negligible for ratios $S/L \simeq 1$ compared with the critical lateral force.

In Chapter 7 an overview over the applied numerical methods is given. This works closes with the summary and outlook (Chapter 8) and an appendix (Chapter 9).

1 Einleitung

„Wir machen Dampf!“ - so lax könnte man diese Arbeit vielleicht überschreiben, möchte man ihren Kern in ein paar wenige Worte fassen. Der Phasenübergang von Wasser zu Dampf lässt sich zum Beispiel beim Kochen beobachten. Der Unterschied zwischen den beiden Phasen besteht in ihrer Dichte und der kinetischen Energie der Teilchen. Dabei hängt die Temperatur, bei der der Phasenübergang von der flüssigen zur gasförmigen Phase stattfindet, vom Umgebungsdruck ab. Oberhalb einer bestimmten Temperatur und eines bestimmten Drucks, die den sogenannten kritischen Punkt auszeichnen, verschwindet jedoch der Unterschied zwischen den Phasen Wasser und Dampf. Man spricht dann nur noch von einer „fluiden“ Phase. Der kritische Punkt ist deshalb interessant, weil in seiner Umgebung die spezifischen Eigenschaften der betrachteten Flüssigkeit keine Rolle mehr spielen. Mehr noch, die Flüssigkeit zeigt ein Verhalten, das auch das Verhalten von Systemen ganz anderer physikalischer Natur in der Umgebung ihres kritischen Punktes beschreibt. Man spricht von einem universellen Verhalten der Systeme in der Nähe des kritischen Punktes. So lassen sich Mischungen zweier Flüssigkeiten nahe ihres kritischen Entmischungspunktes, die im Zentrum dieser Arbeit stehen, mit dem gleichen Modell beschreiben, mit dem eine Flüssigkeit nahe ihres kritischen Punktes beschrieben wird.
Nahe des kritischen Punktes lassen sich sogenannte „kritische Phänomene“ beobachten. Dazu gehört zum Beispiel die kritische Opaleszenz, die knapp unterhalb des kritischen Punktes auftritt. Darunter versteht man das Phänomen, dass normalerweise durchsichtige Flüssigkeiten beim Übergang zum gasförmigen Zustand oder zwei Flüssigkeiten beim Übergang zu einer Mischung (oder beim Übergang von einer Mischung zu zwei räumlich getrennten Flüssigkeiten) trübe werden. Durch die Bewegung der Moleküle entstehen in der Flüssigkeit lokale Dichteschwankungen, deren Ausdehnung in der Nähe des kritischen Punktes die Größe der Wellenlänge des Lichts erreicht und an denen das Licht gestreut wird, so dass die Flüssigkeit trüb erscheint. Abbildungen von der kritischen Opaleszenz sind in [13, 49, 50] zu finden. Beispiele für Mischungen, bei denen die kritische Opaleszenz etwa bei Raumtemperatur auftritt, sind Mischungen aus Methanol und Cyclohexan [49, 51, 52, 53], aus Anilin und Cyclohexan [51, 54, 55] oder Triethylamin und Wasser [52, 53, 56].

Einfache Flüssigkeiten, Mischungen zweier Flüssigkeiten und Ferromagnete lassen sich mit einem einzigen statistischen Modell beschreiben, das ursprünglich nur dazu gedacht war, die Phänomene des Ferromagnetismus zu erklären. Es dauerte jedoch knapp zwanzig Jahre bis Mitte der Vierziger Jahre des letzten Jahrhunderts bis der Beweis erbracht wurde, dass es möglich ist, einen Phasenübergang mit Hilfe der Statistischen Physik zu beschreiben.
In seiner Dissertation mit dem Titel „Beitrag zur Theorie des Ferro- und Paramagnetismus“ an der Universität Hamburg aus dem Jahr 1924 [57, 58], von der 1925 eine Zusammenfassung in der Zeitschrift für Physik erschien [59], fand Ernst Ising[1], dass das Modell einer eindimensionalen linearen Kette von „Elementarmagneten“ (heute „Spins“ genannt) keine ferromagnetischen Eigenschaften besitzt, d.h. keinen Phasenübergang bei endlichen Temperaturen zeigt. Weiter schloss er, dass auch die dreidimensionale Erweiterung seines Modells kein anderes Ergebnis liefere. Ising ahnte damals wohl nicht, dass dieses Modell später unter dem Namen „Ising-Modell“ berühmt werden sollte. Die Idee zu diesem Modell stammte von seinem Doktorvater Wilhelm

[1] Ernst (später: Ernest) Ising, ⋆ 10.05.1900 in Köln, † 11.05 1998 in Peoria, Illinois, USA

Lenz[2] [60], was Ising sowohl in seinem Artikel von 1925 erwähnte, als auch später daraufhinwies, dass das Modell eigentlich Lenz-Ising-Modell heißen müsse [61, 62]. Ising fand erst über 20 Jahre später[3] heraus, dass sein Artikel bekannt geworden war und das Modell seinen Namen trug [61, 63, 64, 65].
Wie kam es dazu? Isings Folgerung, dass man auch in drei Dimensionen mit einem statistischen Modell keinen Phasenübergang erhalte, war falsch. Werner Heisenberg[4] veröffentliche 1928 einen Artikel [66], in dem er ein heute als Heisenberg-Modell bekanntes dreidimensionales System untersuchte, bei dem die Wechselwirkung zwischen den Spins komplizierter ist als im Lenz-Ising-Modell, was er damit begründete, dass das einfache Modell von Lenz und Ising nicht den erhofften Phasenübergang zeigte. Für dieses Modell fand Heisenberg einen Phasenübergang. 1936 zeigte Rudolf Peierls[5] in seinem Artikel „On Ising's Model of Ferromagnetism"[6], dass das zweidimensionale Lenz-Ising-Modell bei hinreichend tiefen Temperaturen doch ferromagnetische Eigenschaften besitzt und schloss, dass dies auch für das dreidimensionale Lenz-Ising-Modell gilt [67][7]. Außerdem konnte Peierls die mathematische Äquivalenz des Lenz-Ising-Modells und der Theorie der Adsorption von Gasen auf Oberflächen beweisen. Nach Ansicht von Stephen Brush [63] sind die kollektiven Phänomenen – die Theorie der Adsorption und die Theorie der Legierungen, die einen Phasenübergang zwischen Ordnung und Unordnung aufweisen – der Grund dafür, dass das Ising-Modell nicht mittlerweile in Vergessenheit geraten ist. Martin Niss berichtet dagegen [65], dass der Beweis von Peierls kein Anlass war, nach einer gemeinsamen physikalischen Struktur des Lenz-Ising-Modells und den kollektiven Phänomenen zu suchen, denn die Theorie der Legierungen galt als ein wichtiger Schritt zu einer grundlegenden Theorie der kollektiven Phänomene, während man das Lenz-Ising-Modell nur als eine Vereinfachung des realistischeren Heisenberg-Modells ansah.
Elliott Montroll[8] veröffentlichte 1941 einen Artikel [69], in dem es ihm weniger um eine allgemeine physikalische Theorie kollektiver Phänomene ging als um eine mathematische Theorie für Nächste-Nachbarn-Systeme. In diesem Artikel führte er das zweidimensionale Lenz-Ising-Modell als Demonstrationsbeispiel an, vermied aber dessen Interpretation.
Hendrik Kramers[9] und Gregory Wannier[10] interessierten sich in ihren Artikeln „Statistics of Two-Dimenisonal Ferromagnets" von 1941 [70, 71] für eine statistische Methode zur Behandlung der kritischen Punkte in Ferromagneten (auch Curie[11]-Punkt genannt). Da sie dabei sicher gehen wollten, dass dieser seinen Ursprung nicht in statistischen Näherungen hatte, wählten sie das zweidimensionale Lenz-Ising-Modell (ohne externes Feld), das einerseits zwar als unrealistisch galt, von dem sie sich aber andererseits aufgrund seiner Einfachheit Einblicke in die Natur des Ferromagnetismus' und des kritischen Punktes erhofften. Denn einerseits war bekannt, dass bei

[2] Wilhelm Lenz, ⋆ 8. Februar 1888 in Frankfurt/Main-Bockenheim, † 30. April 1957 in Hamburg
[3] Nach seiner Promotion arbeitete er zunächst im Patentbüro der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft (AEG) und dann als Lehrer. 1947 immigrierte er von Luxemburg aus in die USA und hatte von 1948 bis zu seiner Pensionierung 1976 eine Professur an der Bradley University in Peoria inne.
[4] Werner Heisenberg, ⋆ 5. Dezember 1901 in Würzburg, † 1. Februar 1976 in München
[5] Sir Rudolf Ernst Peierls, ⋆ 5. Juni 1907 in Berlin, † 19. September 1995 in Oxford, England
[6] Peierls gilt aufgrund dieses Artikels als Urheber der Bezeichnung „Ising-Modell" [63], doch Heisenberg hatte sie schon einige Jahre davor in einem Artikel zu Sommerfelds 60. Geburtstag benutzt [65].
Arnold Sommerfeld, ⋆ 5. Dezember 1868 in Königsberg (heute Kaliningrad), † 26. April 1951 in München
[7] N. G. van Kampen, M. E. Fisher und S. Sherman stellten fest, dass dieser Beweis nicht ganz korrekt ist [61, 63, 65]. Griffiths gelang es 1964 den Fehler in Peierls Beweis zu beheben [68].
Nicolaas G. van Kampen, ⋆ 1921 in Leiden, Niederlande, z. Zt. Universiteit Utrecht, Niederlande
[8] Elliott Waters Montroll, ⋆ 4. Mai 1916 in Pittsburgh, Pennsylvania, USA, † 3. Dezember 1983 in Chevy Chase, Maryland, USA
[9] Hendrik Anton (Hans) Kramers, ⋆ 17. Dezember 1894 in Rotterdam, Niederlande, † 24. April 1952 in Oegstgeest, Niederlande
[10] Gregory Hugh Wannier, ⋆ 30. Dezember 1911 in Basel, † 21. Oktober 1983 in Eugene, Oregon, USA
[11] Pierre Curie, ⋆15. Mai 1859 in Paris, †19. April 1906 in Paris

hohen Temperaturen die Ordnung der Spins zerstört wird und andererseits durch Peierls Beweis, dass das Lenz-Ising-Modell bei niedrigen Temperaturen ferromagnetische Eigenschaften zeigt. Dass die Magnetisierung bei mittleren Temperaturen – am Curie-Punkt – verschwand, konnte Peierls nicht beweisen, aber es lag die Vermutung nahe, dass der Curie-Punkt existiert. Damit war das Lenz-Ising-Modell prädestiniert als Test dafür, ob sich der kritische Punkt mit einer allgemeinen statistischen Theorie beschreiben lässt. Zwar konnten Kramers und Wannier die Existenz eines Curie-Punktes ebenfalls nicht beweisen, konnten ihn aber unter der Annahme, dass er existiere, berechnen. Außerdem gelangten sie zur Einsicht, nicht weiter zu versuchen, die Magnetisierung zu berechnen, sondern die Zustandssumme und spezifische Wärme, da die Hoffnung bestand, dass diese Größen auch einen Curie-Punkt besaßen, auch wenn kein externes Feld vorhanden war.
Lars Onsager[12] erfuhr über Montroll von der Arbeit Kramers und Wanniers mit dem zweidimensionalen Lenz-Ising-Modell. Onsager war vor allem an den mathematischen Problemen interessiert, die die Betrachtung von Phasenübergängen mit sich brachte und begann, sich ebenfalls mit dem zweidimensionalen Lenz-Ising-Modell zu befassen. Er beschränkte sich dabei nicht auf den Curie-Punkt von Ferromagneten, sondern betrachtete allgemein Übergänge ohne latente Wärme. Es gelang ihm als erster, die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur in geschlossener Form darzustellen und zu zeigen, dass bei der Phasenübergangstemperatur Singularitäten in den thermodynamischen Funktionen auftreten. In anderen Worten: er hatte das zweidimensionale Lenz-Ising-Modell gelöst. Diesen Erfolg konnte er im Frühjahr 1942 auf einem Treffen der New York Academy of Science im Rahmen einer Diskussion, die sich an einen Vortrag Wanniers anschloss, verkünden [63, 65]. 1944 veröffentlichte er seine Herleitung [72] dazu, der 1947 ein Artikel zusammen mit Bruria Kaufmann[13] [73] mit vereinfachter Mathematik folgte. Niss ist der Meinung, dass vor allem Onsager und Peierls und ihre Anwendung des Lenz-Ising-Modells auf kritische Phänomene und damit die mathematische Beschreibung von kritischen Punkten der Grund für das immer noch anhaltende Interesse am Lenz-Ising-Modell sind [65].
Die Bedeutung von Onsagers Arbeit und die Tatsache, dass ihre Bedeutung schon früh erkannt wurde, lässt sich einem Brief entnehmen, den Wolfgang Pauli[14] direkt nach dem zweiten Weltkrieg an Hendrik Casimir[15] schrieb. Pauli antwortete darin auf die Sorge Casimirs, so lange von der Entwicklung der theoretischen Physik abgeschnitten gewesen zu sein, dass nicht viel Interessantes passiert sei, außer Onsagers exakter Lösung des zweidimensionalen Ising-Modells [74].

Mittlerweile hat das Lenz-Ising-Modell Anwendungen in unterschiedlichsten Bereichen gefunden: mit dem Ising-Fisch, einem Fisch, der nur in die eine oder andere Richtung schwimmen kann, lässt sich zum Beispiel das Verhalten („soziale Imitation“) von Fischen in Schwärmen beschreiben, in denen sich das Verhalten eines Tieres nach dem seiner Nachbarn richtet [75]. Bei der Beschreibung von Phänomenen des Kapitalmarktes fand das Lenz-Ising-Modell ebenso Anwendung [76] wie bei der Beschreibung von kooperativen Phänomenen bei Ionenkanälen im Membranen, die entweder offen oder geschlossen sein können [77].

Bis heute steht die exakte Lösung des Lenz-Ising-Modells in zwei Dimensionen für externe Felder sowie in höheren Dimensionen aus. Es existieren mittlerweile aber verschiedene Näherungsverfahren und Computersimulationen zur Berechnung der kritischen Größen dieser Fälle.
Die Beschreibung sehr verschiedener Systeme mit einem einzigen Modell wird durch die Einführung einer Größe – Ordnungsparameter genannt – ermöglicht, die oberhalb des kritischen Punk-

[12] Lars Onsager ⋆ 27. November 1903 in Oslo, † 5. Oktober 1976 in Coral Gables, Florida, USA
[13] Bruria Kaufmann, Physikerin, Doktorandin bei Onsager, ⋆ in Palästina
[14] Wolfgang Pauli, ⋆ 25.April 1900 in Wien, † 15.Dezember 1958 in Zürich
[15] Hendrik Brugt Gerhard Casimir, ⋆ 15. Juli 1909 in Den Haag, Niederlande, † 4.Mai 2000 in Heeze, Niederlande

tes null ist, während sie unterhalb davon einen nicht verschwindenden Wert besitzt. 1970 hatte Griffiths[16] die Idee, dass nur die Symmetrieeigenschaften des Ordnungsparameters bzw. seine Dimension, die räumliche Dimension des betrachteten Systems und die Reichweite der Wechselwirkung Einfluss auf das Verhalten des Systems in der Umgebung des kritischen Punktes haben (Universalitätshypothese) [78], das durch die kritischen Exponenten charakterisiert wird.
Lev Landau[17] entwickelte in den 1930er Jahren eine Methode (Landau-Theorie) zur Berechnung des Ordnungsparameters in der Umgebung des kritischen Punktes, bei der aber räumliche Fluktuationen des Ordnungsparameters vernachlässigt werden [79, 80, 81]. Die Ginzburg[18]-Landau-Theorie konnte dieses Manko für bestimmte Bedingungen in den späten 50er Jahren des 20. Jahrhunderts beheben [82]. Ein weiterer Schritt war 1965 die Skalenhypothese von Widom[19], die annimmt, dass die Gibbs[20]sche Freie Enthalpie eine homogene Funktion ist [83]. Kadanoff[21] lieferte mit der Idee der Renormierung 1966 die physikalische Grundlage zur Skalenhypothese [84]. Die Idee der Renormierung wurde dann von Wilson[22] aufgegriffen, der darauf die Renormierungsgruppentheorie begründete [85, 86], für die er 1982 den Nobelpreis bekam[23]. Im Rahmen der Renormierungsgruppentheorie wird das universelle Verhalten durch Universalitätsklassen, die die unterschiedlichen Symmetrien des Ordnungsparameters repräsentieren, bestimmt, und nicht durch die Werte der kritischen Exponenten.
Die Systeme, die in dieser Arbeit betrachtet werden, lassen sich alle mit dem Lenz-Ising-Modell beschreiben, die Universalitätsklasse, der sie angehören, wird daher als Ising-Universalitätsklasse bezeichnet.

Den Universalitätsklassen liegen sogenannte Bulk-Systeme zugrunde, d.h. Systeme mit einem unendlich ausgedehnten Volumen ohne Grenzflächen. Betrachtet man jedoch begrenzte Systeme und deren kritisches Verhalten an der Oberfläche, so erhalten die Universalitätsklassen durch die Oberflächen und die daraus resultierenden Randbedingungen eine Unterstruktur in Form von Oberflächen-Universalitätsklassen.
Im Fall von Systemen, die durch eine unendlich ausgedehnte homogene und flache Wand beschränkt sind, ergeben sich je nach Randbedingung unterschiedliche Profile des Ordnungsparameters, die vom Abstand von der Wand abhängen. Eine homogene Wand, die eine binäre Flüssigkeitsmischung begrenzt, hat zwangsläufig eine Präferenz für eine der beiden Komponenten, da die Wechselwirkungen des Substratmaterials mit der einen bzw. mit der anderen Flüssigkeit nie gleich sein werden. Diese Bevorzugung einer der Flüssigkeiten ist am kritischen Punkt sehr ausgeprägt und führt zu einer Anreicherung der bevorzugten Flüssigkeit. Dieses Phänomen wird kritische Adsorption genannt und wurde von Fisher[24] und de Gennes[25] 1978 vorhergesagt [17].

Die strukturellen Eigenschaften einer Flüssigkeit im Kontakt mit einem Substrat lassen sich mit verschiedenen Methoden untersuchen. Vor mehr als 20 Jahren wurden die Ellipsometrie und die phasenmodulierte Ellipsometrie eingeführt [88, 89] und beide Techniken sind immer

[16] Robert B. Griffiths, z. Zt. Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, USA
[17] Lev Davidovic Landau ⋆ 22. Januar 1908 in Baku, Aserbaidschan, † 1. April 1968 in Moskau
[18] Vitaly Lazarevich Ginzburg, ⋆ 04. Oktober 1916 in Moskau, z. Zt. P. N. Lebedev Physical Institut, Moskau
[19] Benjamin Widom, ⋆ 1927 in Newark, New Jersey, USA, z. Zt. Cornell University, Ithaca, New York, USA
[20] Josiah Willard Gibbs, ⋆ 11. Februar 1839 in New Haven, Connecticut, USA, † 28. April 1903 in New Haven, Connecticut, USA
[21] Leo P. Kadanoff, ⋆ in New York City, USA, z. Zt. The University of Chicago, Chicago, USA
[22] Kenneth G. Wilson, ⋆ 8. Juni 1936 in Waltham, Massachusetts, USA, z. Zt. The Ohio State University, Columbus, Ohio, USA
[23] Weitere Informationen zur Geschichte der kritischen Phänomene sind in [87] zu finden.
[24] Michael Ellis Fisher, ⋆ 3. September 1931, in Trinidad, z. Zt. University of Maryland, College Park, Maryland, USA
[25] Pierre-Gilles de Gennes, ⋆ 24. Oktober 1932 in Paris, z. Zt. Collège de France, Paris

noch sehr leistungsfähig [90, 91]. Ihr Prinzip beruht auf einem einfallenden Lichtstrahl, der an der zu untersuchenden Oberfläche reflektiert wird, und auf der Messung des Verhältnisses der komplexen Amplituden des reflektierten Strahls für Polarisationen parallel und senkrecht zur Einfallsebene („Koeffizient der Ellipsometrie“ oder „Elliptizität“). Der Ordnungsparameter wird modelliert und über die räumlich variierende dielektrische Konstante mit der Elliptizität verknüpft und kann so mit dem gemessenen Wert verglichen werden. Die Modellierung des Ordnungsparameters dann wird so lange geändert bis sie das gleiche Ergebnis liefert wie die Messungen.

Im Fall von Neutronen- oder Röntgenstreuung misst man die Reflektivität normal zur Oberfläche der Probe als Funktion des Impulsübertrags. Dieses Spektrum wird dann mit dem Profil des Brechungsindexes in Verbindung gebracht, das wiederum mit dem Profil des Ordnungsparameters in Zusammenhang steht [91, 92, 93, 94, 95, 96, 97].

Eine direktere Messung der Adsorption einer Komponente an einem Substrat kann mit dem differentiellen Refraktometer durchführt werden [98, 99]. Dabei passiert ein Laserstrahl eine Messzelle, die aus zwei Abteilungen besteht, die mit der zu untersuchenden Flüssigkeitsmischung bzw. einer Referenzflüssigkeit gefüllt sind. Der Strahl wird entsprechend des Unterschieds im Brechungsindex der Flüssigkeiten in den beiden Abteilungen gebrochen. Die Ablenkung des Strahls ist daher von der Molfraktion der Flüssigkeiten der Mischung abhängig. Die Messapparatur wird so kalibriert, dass aus der Brechung des Strahls auf die Molfraktion einer der Flüssigkeiten geschlossen werden kann. Gibt man nun einen Stoff, der diese Komponente adsorbiert, zu der zu untersuchenden Flüssigkeitsmischung, so ändert sich ihre die Molfraktion und damit die Brechung des Strahls. Dadurch lässt sich bestimmen, wieviel von der Flüssigkeit durch das Adsorptionsmittel adsorbiert wurde.

Mit diesen Methoden wurde die kritische Adsorption auf homogenen Substraten experimentell untersucht (siehe [100] und [101] und darin enthaltene Referenzen).

Chemisch strukturierte Substrate haben in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen, seit es möglich ist, Muster aus chemischen Streifen auf der Mikrometerskala und sogar darunter zu produzieren. Bei diesen kleinen Längenskalen wird die Wechselwirkung der Flüssigkeit mit dem Substrat wichtig, so dass durch die Strukturierung der Substrate die Verteilung und der Fluss von Flüssigkeiten auf dem Substrat kontrolliert werden kann. Diese chemischen Strukturen finden Anwendungen in Mikro-Reaktoren, dem „Lab on a chip“ und in chemischen Sensoren [1, 2]. Aufgrund der kleinen Strukturen können damit kleinste Stoffmengen untersucht werden, was wichtig ist, wenn es sich um teure Substanzen und Substanzen handelt, die nur in geringen Mengen zu Verfügung stehen, wie z.B. biologisches Material, oder wenn giftiges oder explosives Material untersucht werden soll.

Um chemische Strukturen im Bereich von μm und nm zu produzieren, wurden unterschiedliche Techniken entwickelt [3]. Topologisch flache aber chemisch strukturierte Substrate lassen sich erzeugen, wenn man den sich selbst ordnenden Mechanismus von sogenannten selbstassemblierenden Monoschichten („self-assembled monolayers“, kurz: SAM) ausnützt, der beim Entmischen von Block-Copolymeren oder von Polymermischungen stattfindet und dabei Strukturen erzeugt [4, 5, 6]. Die Morphologie und die Domänengröße der dabei entstehenden Strukturen hängt von verschiedenen charakteristischen Größen des Materials und des Entstehungsprozesses ab. Eine weitere Möglichkeit strukturierte Substrate zu erzeugen besteht darin, die Funktionalität homogener SAMs durch partielle Bestrahlung durch eine Maske, die die gewünschte Struktur trägt, zu ändern. Eine dritte Methode ist das sogenannte Mikro-Kontakt-Stempeln („micro-contact printing“) [8]. Dabei werden Proben, die z.B. mit Lithographie erzeugt wurden, als Form für einen Gummistempel benutzt. Stempelt man mit diesem Stempel eine „Thiol-

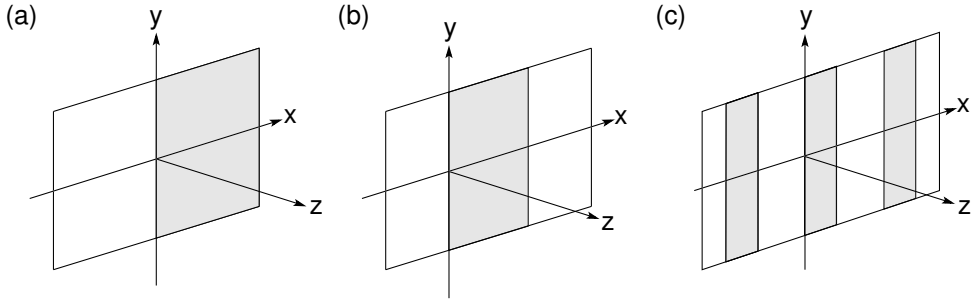


Abb. 1.1: Die unterschiedlichen chemischen Substratstrukturen, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden: (a) chemische Stufe (cs), (b) einzelner chemischer Streifen (ss → „single stripe“), (c) periodische Streifen (ps). Alle Substrate sind in y-Richtung translationsinvariant. Die unterschiedlichen Schattierungen deuten unterschiedliche Präferenzen für die Komponenten einer binären Mischung an.

Tinte“[26] auf eine goldbedampfte Oberfläche, auf der die Thiole chemisorbieren und eine SAM formen, lässt sich die Struktur der Vorlage schnell und einfach übertragen. Der Leerraum der gestempelten Struktur kann mit einem zweiten Thiol mit einer anderen funktionellen Endgruppe gefüllt werden, indem man das Substrat in eine entsprechende Lösung legt, so dass schließlich ein topologisch flaches aber chemisch strukturiertes Substrat entsteht. Als letzte Methode zur Herstellung strukturierter Substrate sei die Belichtung oxidierter Titan-Oberflächen mit UV-Licht erwähnt [10, 11, 12].

Auf chemisch strukturierten Substraten wurden bisher überwiegend Experimente zur Benetzung durchgeführt [25, 26, 27]. Die theoretischen Arbeiten, die sich mit Benetzungsphänomenen auf chemisch strukturierten Substraten beschäftigen [20, 21, 22, 23, 24], und die Arbeiten zur kritischen Adsorption auf chemisch homogenen [15, 16, 17, 102] und auf chemisch homogenen, aber topologisch strukturierten Substraten [19] werden durch die Untersuchung der kritischen Adsorption auf chemisch strukturierten Substraten [18] ergänzt, die einen Teil dieser Arbeit darstellt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden halbunendliche Systeme von binäre Flüssigkeitsmischungen nahe ihres Entmischungspunktes in Kontakt mit unterschiedlich chemisch strukturierten Substraten untersucht: als erstes werden die Verhältnisse einer binären Mischung an einer chemischen Stufe (cs) (siehe Abb. 1.1(a)) betrachtet, da sie wichtig sind, um die fluiden Strukturen an den Rändern eines einzelnen chemischen Streifens (ss → „single stripe“) (siehe Abb. 1.1(b)) zu verstehen, dem einfachsten chemischen Muster, das im zweiten Schritt studiert wird. Anschließend wird als Beispiel für kritische Adsorption an heterogenen Oberflächen eine binäre Mischung in Kontakt mit einem Substrat mit einem periodischen Streifenmuster (ps) (siehe Abb. 1.1(c)) betrachtet.
Die chemischen Muster bestehen aus zwei unterschiedlichen Substrattypen, von denen der eine Substrattyp von einer der Komponenten der binären Mischung bevorzugt wird und der andere Typ von der zweiten Komponente, so dass sich der chemische Kontrast des Substrats auf die angrenzende Flüssigkeit überträgt (siehe dazu auch [5, 7]). Befindet sich die binäre Mischung in der Nähe ihres kritischen Punktes, werden die mikroskopischen Details des lokalen Kraftfel-

[26] Thiole sind Kohlenwasserstoffe, die eine oder mehrere Thiolgruppen (SH-Gruppen) als funktionelle Gruppen besitzen. Sie entsprechen Alkoholen, bei denen der Sauerstoff der Hydroxygruppe (OH-Gruppe) durch Schwefel ersetzt wurde.

des unwichtig und das Ordnungsparameterprofil lässt sich mit einer universellen Skalenfunktion beschreiben. Die Oberflächenstruktur wirkt wie ein lateral variierendes Oberflächenfeld mit abwechselndem Vorzeichen, was eine kritische Adsorption mit unterschiedlichem Vorzeichen für die unterschiedlichen Substrattypen bewirkt. Daher ist das Ordnungsparameterprofil über die chemische Stufe hinweg frustriert. Diese Frustration heilt mit zunehmendem Abstand vom Substrat aus, was ebenfalls durch eine universelle Skalenfunktion beschrieben werden kann. Die Oberflächenstrukturierung bewirkt außerdem, dass sich die kritische Adsorption im Vergleich zu homogenen Substraten verändert, so dass sich eine durch eine universelle Skalenfunktion charakterisierte Exzess-Adsorption bzgl. eines homogenen Substrates ergibt.
Das Skalenverhalten wird basierend auf der Renormierungsgruppentheorie beschrieben und die universellen Skalenfunktionen der Ordnungsparameterprofile, die dem Ausheilen und der Exzessadsorption zugrunde liegen, in niedrigster Ordnung, d.h. im Rahmen der Mean-Field-Theorie, berechnet.

Neben Systemen, die durch eines einziges Substrat beschränkt sind, werden in dieser Arbeit dünne Filme untersucht, die zwischen zwei parallelen Substraten eingeschlossen sind. Dazu zählen einerseits Flüssigkeiten in länglichen Poren, andererseits aber auch dünne – auf mikroskopischer Skala aber immer noch dicke – Benetzungsfilme auf einem Substrat, bei denen die Gasphase der Flüssigkeit die Rolle des zweitens Substrats übernimmt. So gibt es z.B. Arbeiten zu begrenzten Flüssigkristallen [28], beschränkten Block-Copolymeren [29, 30, 31, 32] und Flüssigkeiten, die durch ein Hartkugelpotential mit attraktivem Anteil beschrieben werden, die von zwei strukturierten Substraten begrenzt werden [33, 34, 35, 36, 37, 38].

Befindet sich eine zwischen zwei Substraten eingeschlossene Flüssigkeit nahe ihres kritischen Punktes, entsteht eine effektive an den Substraten angreifende Kraft. Ursache dafür sind die Randbedingungen, die die Substrate dem System auferlegen und das Spektrum der kritischen Ordnungsparameterfluktuationen einschränken. Da diese Kraft einen ähnlichen Ursprung hat wie die von Casimir 1948 entdeckte elektromagnetische Casimir-Kraft zwischen leitenden Platten [39, 103, 104], wird diese Kraft als kritische Casimir-Kraft bezeichnet. Sie wurde erstmal 1978 von Fisher und de Gennes im Rahmen ihrer Arbeit zur kritischen Adsorption [17] vorhergesagt und ist durch universelle Skalenfunktionen gegeben [40, 41, 42]. Sind die Substrate, die die Flüssigkeit einschließen, homogen, lässt sich die universelle Skalenfunktion der Casimir-Kraft im Rahmen der Mean-Field-Theorie analytisch berechnen [43]. Je nach Randbedingungen, d.h. je nach Beschaffenheit der Substrate, ergeben sich unterschiedliche Profile des Ordnungsparameters und Kräfte zwischen den Platten.
Für antisymmetrische Randbedingungen, d.h. für Flüssigkeitsmischungen, die von einem Substrat, das eine der Komponenten bevorzugt, und einem Substrat, das die zweite Komponente bevorzugt, begrenzt werden, existieren Messungen an dünnen Filmen nahe des kritischen Punktes [44]. Hier übernimmt die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit an der Oberseite des dünnen Filmes die Rolle des zweiten Substrats. Aus der Filmdicke lässt sich die Casimir-Kraft bestimmen.
Die Arbeiten zu Casimir-Kräften in Flüssigkristallen, die von einem strukturierten und einem homogenen Substrat [45] bzw. von zwei strukturierten Substraten [46] begrenzt und in Gauß[27]scher Näherung behandelt werden, werden durch die Untersuchungen zu Casimir-Kräften in Flüssigkeiten zwischen strukturierten Substraten [47] erweitert. Diese Untersuchungen stellen einen weiteren zentralen Teil der vorliegenden Arbeit dar.

[27] Johann Carl Friedrich Gauß, ⋆ 30. April 1777 in Braunschweig, † 23. Februar 1855 in Göttingen

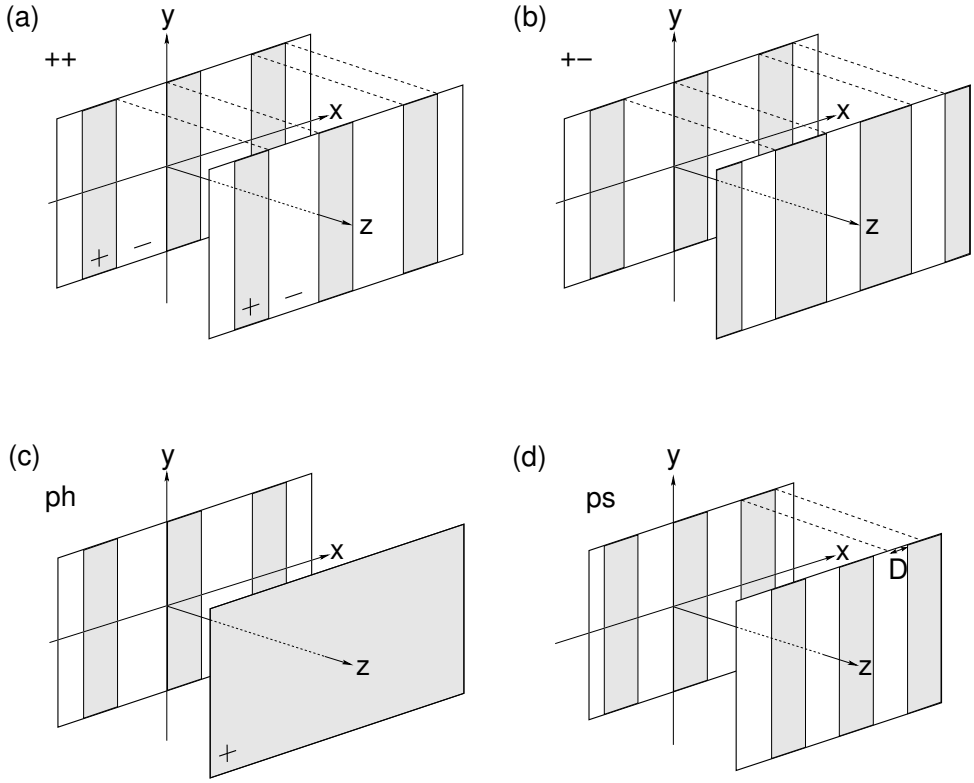


Abb. 1.2: Die unterschiedlichen Konfigurationen der beiden geometrisch flachen aber chemisch strukturierten Substrate im Abstand L, die in dieser Arbeit untersucht werden: (a) (++)-Konfiguration, bei der gegenüberliegende Streifen die gleiche Präferenz für eine der Komponenten haben, (b) (+−)-Konfiguration, bei der gegenüberliegende Streifen unterschiedliche Präferenzen haben, (c) *ph*-Konfiguration mit einem periodisch strukturierten und einem homogenen Substrat und (d) *ps*-Konfiguration mit relativ zueinander verschobenen Strukturen.

Für diese Untersuchungen werden ebenfalls binäre Mischungen von Flüssigkeiten nahe ihres kritischen Entmischungspunktes betrachtet, die sich zwischen zwei geometrisch flachen aber chemisch inhomogenen Substraten befinden, die ein periodisches Streifenmuster tragen. Die universellen Skalenfunktionen der Ordnungsparameterprofile werden numerisch berechnet und die effektiven Kräfte zwischen den Platten daraus abgeleitet. Dabei werden verschiedene relative Positionen der beiden Substrate in Betracht gezogen: Als erstes wird die als (++)-Konfiguration bezeichnete Situation betrachtet, bei der ein positiver Streifen des einen Substrats einem positiven Streifen des zweiten Substrats genau gegenüberliegt (siehe Abb. 1.2(a)). Dann folgt die (+−)-Konfiguration, bei der die Struktur des zweiten Substrats das Negativ der Struktur des ersten ist (siehe Abb. 1.2(b)). Anschließend wird ein System aus einem periodisch strukturierten und einem homogenen Substrat untersucht, das im folgenden *ph*-Konfiguration (siehe Abb. 1.2(c)) genannt wird. Die *ps*-Konfiguration (*„periodisch-shifted“*) zweier identisch strukturierter Substrate, deren relative Position variiert (siehe Abb. 1.2(d)), bildet den Abschluss dieser Betrachtungen.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Kapitel 2 befasst sich mit Grundlagen der kritischen Phänomene. In Kapitel 3 werden die bisherigen Ergebnisse für die kritische Adsorption an homogenen Substraten beschrieben, und in Kapitel 4 die Ergebnisse zur kritischen Adsorption an den verschiedenen chemisch strukturierten Substraten, der chemischen Stufe (siehe Abschnitt 4.1), dem einzelnen chemischen Streifen (siehe Abschnitt 4.2) und dem periodischen Streifenmuster (siehe

Abschnitt 4.3), vorgestellt. Kapitel 5 fasst die Grundlagen der kritischen Kräfte zwischen zwei homogenen Substraten zusammen, um auf die Untersuchungen der effektiven Kräfte zwischen zwei inhomogenen Substraten in Kapitel 6 vorzubereiten. Es werden Systeme mit zwei Substraten untersucht, die die gleichen (Abschnitt 6.3) bzw. die komplementären Muster (Abschnitt 6.4) tragen, sowie Systeme mit einem strukturierten und einem homogenen Substrat (Abschnitt 6.5) und die Ergebnisse dieser Fälle (Abschnitt 6.6) verglichen. Anschließend werden die normalen und lateralen Kräfte studiert, die zwischen zwei gleichen Substraten als Funktion der relativen Verschiebung auftreten (Abschnitt 6.7). Das Kapitel 7 geht auf die numerischen Methoden ein, die benutzt wurden, um diese Ergebnisse zu erzeugen. Mit der Zusammenfassung und dem Ausblick in Kapitel 8 und einem Anhang in Kapitel 9 schließt dann die Arbeit.

2 Kritische Phänomene

In diesem Kapitel werden die zentralen Begriffe, Größen und Konzepte auf dem Gebiet der kritischen Phänomene vorgestellt, die für die Untersuchungen in den anschließenden Kapiteln benötigt werden.

2.1 Phasenübergänge

Unter einer Phase versteht man ein homogenes Gebiet eines makroskopischen Systems. Eine Phase kann also aus einer Komponente, aber auch aus mehreren Komponenten bestehen. Eine Phase bezeichnet eine der möglichen Zustandsformen des Stoffes. Ein und derselbe Stoff kann daher abhängig von den äußeren Bedingungen in verschiedenen Phasen existieren.
Verschiedene Phasen sind - wenn sie gleichzeitig existieren - räumlich getrennt und besitzen unterschiedliche Eigenschaften (z.B. unterschiedliche Dichten). Die charakteristische Eigenschaft einer Phase wird durch den sogenannten Ordnungsparameter (meist mit ϕ bezeichnet) beschrieben. Der Ordnungsparameter wird so definiert, dass er in der ungeordneten Phase null ist und in der geordneten Phase von null verschieden ist.
In welcher Phase (bzw. in welchen Phasen) das System vorliegt, hängt von der (den) Systemvariable(n) ab. Geht das System durch Verändern der Systemvariablen von der einen Phase in die andere Phase über, spricht man von einem Phasenübergang. Je nach Richtung des Phasenübergangs verschwindet während des Phasenübergangs der Ordnungsparameter oder steigt von null an.
Es lassen sich verschiedene Typen von Phasenübergängen im Experiment beobachten. Die erste Einteilung stammt von Ehrenfest[1] [105]. Er wies den Phasenübergängen eine Ordnung zu:
Ein Phasenübergang n-ter Ordnung liegt dann vor, wenn die ersten $(n-1)$ partiellen Ableitungen der Gibbsschen Freien Enthalpie[2] G nach den natürlichen Variablen am Übergangspunkt stetig sind, aber mindestens eine der n-ten partiellen Ableitung an diesem Punkt unstetig ist.

Je höher der Grad n der ersten unstetigen Ableitung ist, desto kleiner sind die Unterschiede zwischen den Phasen am Übergangspunkt, so dass es bei höheren Ordnungen nicht sinnvoll ist, von verschiedenen Phasen zu reden. Es werden daher nur die niedrigsten Ordnungen betrachtet.

2.1.1 Phasenübergang erster Ordnung

Für fluide Systeme sind die natürlichen Variablen der Gibbsschen Freien Enthalpie G die Temperatur T und der Druck p, $G = G(T,p)$, so dass ein Phasenübergang erster Ordnung für fluide Systeme durch folgende Bedingungen gegeben ist [106, 107]:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \text{ unstetig} \qquad \text{und} \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \text{ unstetig}\,, \tag{2.1}$$

[1] Paul Ehrenfest, ⋆ 18. Januar 1880 in Wien, † 25. September 1933 in Amsterdam

[2] thermodynamische Potentiale mit ihren natürlichen Variablen und ihre Beziehungen untereinander:
innere Energie $U = U(S,V)$
Helmholtz Freie Energie $F = F(T,V)$, $\quad F = U - TS$
Enthalpie $H = H(S,p)$, $\quad H = U + pV$
Gibbsche Freie Enthalpie $G = G(T,p)$, $\quad G = F + pV = H - TS$

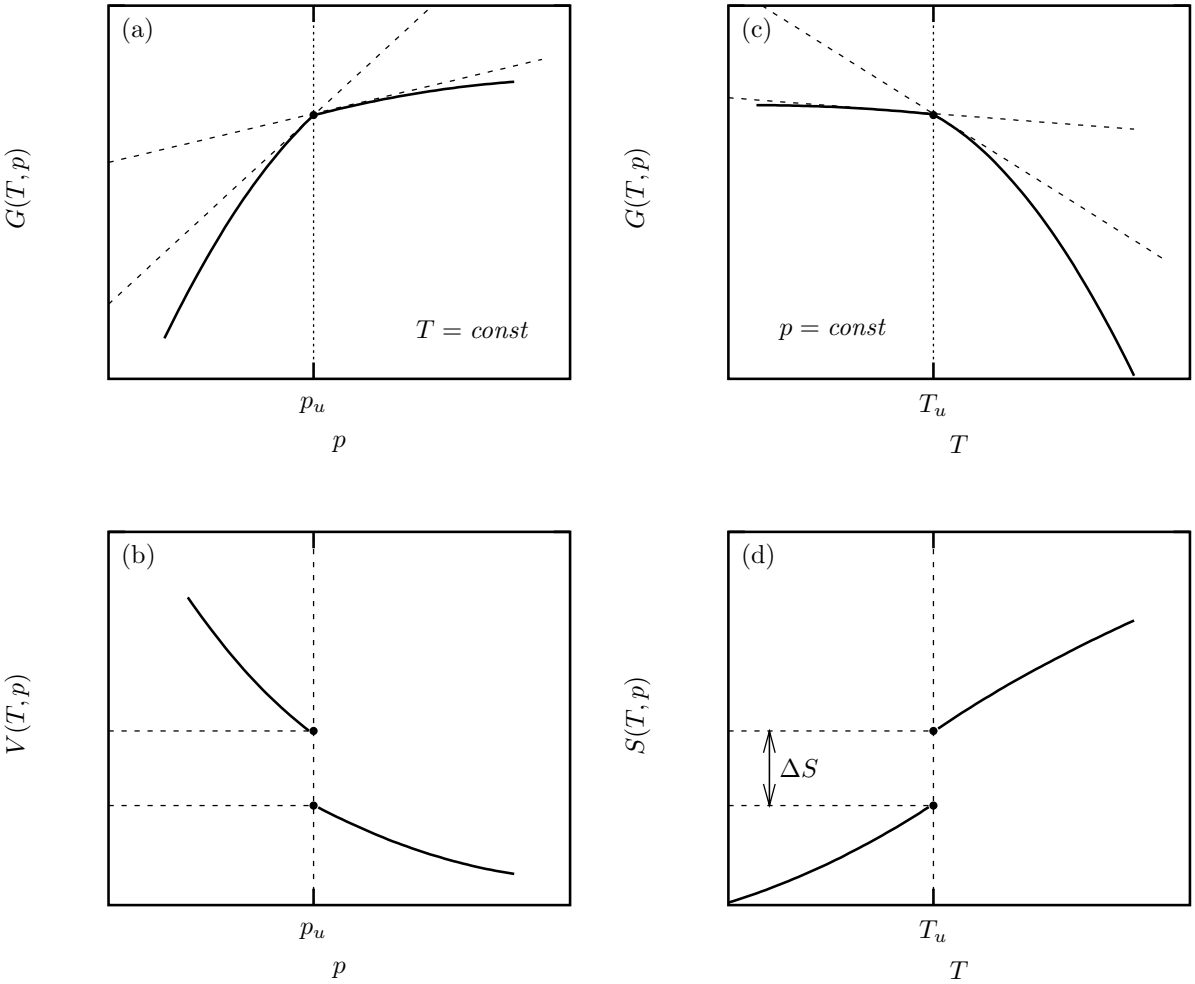


Abb. 2.1: (a) Die Freie Enthalpie G als Funktion des Drucks p bei konstanter Temperatur T. Bei Phasenübergängen erster Ordnung besitzt die Enthalpie am Umwandlungspunkt p_u einen Knick und zwei verschiedene Steigungen. (b) Wird die Enthalpie bei fester Temperatur nach dem Druck abgeleitet, ergibt sich das Volumen V, $\frac{\partial G}{\partial p} = V$, das am Umwandlungspunkt p_u aufgrund der verschiedenen Steigungen in (a) einen Sprung macht, $\Delta V = V_g - V_{fl}$. (c) Die Freie Enthalpie G als Funktion der Temperatur T bei festem Druck p. Auch hier besitzt die Enthalpie am Umwandlungspunkt T_u einen Knick. (d) Die unterschiedlichen Steigungen der Enthalpie am Umwandlungspunkt T_u machen sich durch einen Sprung in der Entropie S bemerkbar, die sich aus der Ableitung der Freien Enthalpie nach der Temperatur ergibt, $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$.

wobei S die Entropie und V das Volumen des Systems bezeichnet.
Phasenübergänge erster Ordnung werden auch als diskontinuierliche Phasenübergänge bezeichnet. Aus der Unstetigkeit der ersten Ableitung folgt, dass bei einem Phasenübergang erster Ordnung das Volumen sprunghaft zu- oder abnimmt (siehe dazu Abb. 2.1(a) und (b)). Die Größe des Sprungs ist temperaturabhängig und wird bei Annäherung an die kritische Temperatur T_c kleiner, bis der Sprung bei der kritischen Temperatur verschwindet. Der Sprung ΔS in der Entropie bei der Umwandlungstemperatur T_u (siehe dazu Abb. 2.1(c) und (d)) gibt Anlass zu einer Umwandlungswärme $\Delta Q = T_u \Delta S$, die entweder in das System gesteckt werden muss, damit die Umwandlung stattfindet, oder die bei der Umwandlung frei wird.
Abbildung 2.2 zeigt das p-V–Diagramm einer Flüssigkeit. Es sind verschiedene Isothermen eingezeichnet. Bei einer Temperatur $T < T_c$ verläuft die Isotherme im Bereich zwischen den Volumina

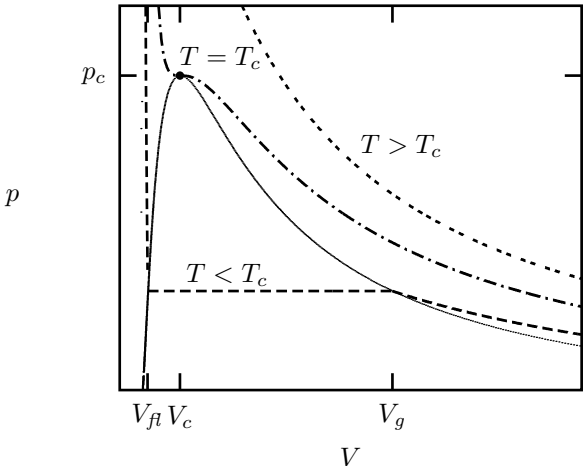


Abb. 2.2: p-V–Phasendiagramm einer einfachen Flüssigkeit. Unterhalb von T_c verläuft die Isotherme teilweise waagrecht, in diesem Bereich koexistieren die flüssige und die gasförmige Phase. Der Koexistenzbereich wird durch die Binodale (durchgezogene Linie) begrenzt. Der Volumensprung zwischen einer reinen Flüssigkeit und einer reinen Gasphase verschwindet am kritischen Punkt (V_c, p_c).

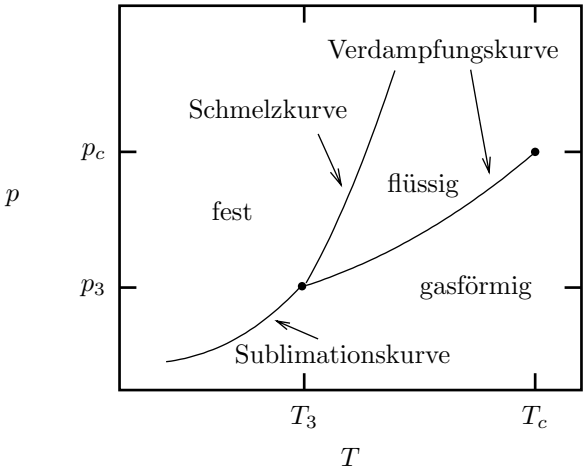


Abb. 2.3: p-T–Phasendiagramm einer einfachen Flüssigkeit. Die Schmelzkurve, die Sublimationskurve und die Verdampfungskurve schneiden sich im Tripelpunkt (T_3, p_3). Die Verdampfungskurve endet in einem kritischen Punkt (T_c, p_c), in dessen Umgebung das System universelles Verhalten besitzt.

V_{fl} und V_g waagrecht. In diesem Bereich liegt das System in zwei koexistierenden Phasen, in einer flüssigen und einer gasförmigen Phase, vor. Eine Volumenänderung hat in diesem Bereich keine Druckänderung zur Folge, sondern die Umwandlung von Flüssigkeit zu Dampf (oder umgekehrt). Beim Übergang von einer reinen Gasphase zu einer reinen flüssigen Phase tritt ein Volumensprung auf, dadurch sind die beiden Phasen durch das Zwei-Phasen-Gebiet (Koexistenzbereich) getrennt, das durch die sogenannte „Binodale“ berandet wird. Im Zwei-Phasen-Gebiet ist die Wärmezufuhr ein isothermer Vorgang, da die Wärmemenge ausschließlich dazu verwendet wird, die Teilchenbindungen zu überwinden. Am kritischen Punkt, der durch das kritische Volumen V_c, den kritischen Druck p_c und die kritische Temperatur T_c beschrieben wird, verschwindet der Volumensprung, die Phasen werden ununterscheidbar. Oberhalb der kritischen Temperatur liegt das System nur noch in einer fluiden Phase vor, es kann kein Phasenübergang mehr stattfinden. So ist z.B. eine Verflüssigung durch Druckerhöhung nicht mehr möglich.

Das p-T–Diagramm einer einfachen Flüssigkeit ist in Abb. 2.3 gezeigt. Je nach Druck und Temperatur kann sie in fester oder flüssiger Form oder als Gas vorliegen. Die Schmelzkurve trennt das Gebiet der festen und der flüssigen Phase, die Sublimationskurve die feste und die gasförmige Phase. Um eine Flüssigkeit in ein Gas umzuwandeln, muss die Verdampfungskurve überquert werden. Die Phasenübergänge zwischen diesen Phasen sind alle erster Ordnung. Auf den Kurven koexistieren die angrenzenden Phasen. Die drei Kurven schneiden sich im Tripelpunkt T_3, an dem das Medium in allen drei Zuständen vorliegt. (Für Wasser beträgt die Temperatur des Tripelpunkts $T_3 = 0,0075\,°\mathrm{C}$ bei einem Druck p_3=6,1 mbar [108].) Die Verdampfungskurve endet bei der kritischen Temperatur T_c und dem kritischen Druck p_c im kritischen Punkt. (Wasser besitzt eine kritische Temperatur von $T_c = 374,25\,°\mathrm{C}$ und einen kritischen Druck von 217,5 bar = 21,75 MPa [108].) Oberhalb des kritischen Punktes findet kein wohldefinierter Phasenübergang statt.

Für den Phasenübergang zwischen fester und flüssiger Phase findet man keinen kritischen Punkt. Bei diesem Phasenübergang sind zu große Symmetrieänderungen nötig, die verhindern, dass die eine Phase ohne wohldefinierten Phasenübergang in die andere umgewandelt werden kann. Damit es einen kritischen Punkt der Koexistenzlinie zwischen flüssiger und fester Phase gäbe, müsste eine Kraft existieren, die die Flüssigkeitsteilchen in die Nähe der Gitterplätze des Feststoffes bringt.

2.1.2 Phasenübergang zweiter Ordnung

Es zeigt sich, dass das Kriterium von Ehrenfest zu streng ist, da es nur wenige Systeme gibt, bei dem die n-te Ableitung einen endlichen Sprung macht, z.B. das van der Waals[3]-Gas oder der Weiss[4]sche Ferromagnet, der sich oberhalb der kritischen Temperatur[5] wie ein Paramagnet verhält und unterhalb der kritischen Temperatur eine spontane Magnetisierung besitzt. Bei vielen Systemen, deren Phasenübergänge nicht erster Ordnung sind, besitzen die Größen am kritischen Punkt Singularitäten und keine endlichen Sprünge. Daher wird die Definition eines Phasenübergangs zweiter Ordnung wie folgt verallgemeinert [106, 107]:
Um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt es sich dann, wenn mindestens eine der zweiten partiellen Ableitungen eines thermodynamischen Potentials bei der kritischen Temperatur nicht-analytisch ist. Dabei kann es sich um endliche Diskontinuitäten handeln oder um Singularitäten. Die ersten Ableitungen des thermodynamischen Potentials müssen stetig sein. Für fluide Systeme lauten die Bedingungen für einen Phasenübergang zweiter Ordnung wie folgt:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \text{stetig} \quad \text{und} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \text{stetig}\,, \tag{2.2}$$

$$\left.\begin{aligned}
C_p &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \\
C_V &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \\
\kappa_T &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T \\
\beta &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)
\end{aligned}\right\} \text{mindestens eine Ableitung nicht-analytisch} \tag{2.3}$$

wobei C_p und C_V Wärmekapazitäten, κ_T die isotherme Kompressibilität und β der isobare Ausdehnungskoeffizient sind.
Phasenübergänge zweiter Ordnung finden immer in der Nähe eines kritischen Punktes statt und werden aufgrund ihrer stetigen ersten Ableitung auch als kontinuierliche Phasenübergänge bezeichnet. Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung tritt keine Umwandlungswärme und keine Phasenkoexistenz auf.
Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung ist das Verhalten physikalischer Größen in der Umgebung des kritischen Punktes universell, d.h. unterschiedliche Eigenschaften ganz verschiedener Systeme zeigen in der Umgebung des kritischen Punktes ein ähnliches Verhalten, das durch kritische Exponenten charakterisiert wird.

[3] Johannes Diderik van der Waals, ⋆ 23. November 1837 in Leyden, Niederlande, † 08. März 1923 in Amsterdam, Niederlande
[4] Pierre-Ernest Weiss, ⋆ 25. März 1865 in Mülhausen, Frankreich, † 24. Oktober 1940 in Lyon, Frankreich
[5] Im Fall magnetischer Systeme wird die kritische Temperatur T_c auch als Curie-Temperatur bezeichnet.

2.1.3 kritische Exponenten

Zur Beschreibung des Verhaltens der physikalischen Größen in der Nähe des kritischen Punktes wird die reduzierte Temperatur t eingeführt, die den relativen Abstand der Temperatur T eines Systems zu seiner kritischen Temperatur T_c angibt:

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \,. \tag{2.4}$$

In einem Temperaturbereich von

$$|t| = \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| < 10^{-4} \tag{2.5}$$

lässt sich das universelle Verhalten der charakteristischen Größen beobachten (siehe dazu auch Abschnitt 2.5), das durch sogenannte kritische Exponenten beschrieben wird. Der kritische Exponent λ einer physikalischen Größe $f(t)$ in der Umgebung des kritischen Punktes $\mathcal{U}(t = 0)$ ist durch folgenden Grenzwert gegeben[6]:

$$\lambda = \lim_{t \to 0} \frac{\ln f(t)}{\ln t} \,. \tag{2.6}$$

Die experimentelle Bestimmung eines kritischen Exponenten erfolgt über eine doppelt logarithmische Auftragung, $\ln f(t)$ über $\ln t$, bei der in der Nähe des kritischen Punktes das Verhalten eine Gerade ist. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich dann der kritische Exponent.
Bei der Bestimmung des kritischen Exponenten ist zu unterscheiden, ob der kritische Punkt von Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur oder von Temperaturen unterhalb davon erreicht wird:

$$t > 0 \,, \quad t \to 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda \tag{2.7}$$

$$t < 0 \,, \quad t \to 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda' \tag{2.8}$$

Im Rahmen der Skalenhypothese (siehe Abschnitt 2.3) ergibt sich, dass die Exponenten λ für Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes und λ' für Temperaturen unterhalb von T_c identisch sind.

Es können diverse kritische Exponenten für verschiedene physikalische Größen definiert werden [13, 50, 106], von denen die wichtigsten im folgenden für flüssige Systeme vorgestellt werden. Die kritischen Exponenten für magnetische Systeme ergeben sich durch die Analogie der magnetischen Feldstärke H mit dem Druck p ($H \leftrightarrow p$) und der (makroskopischen) Magnetisierung M mit dem Volumen V ($-M \leftrightarrow V$) (siehe Abb. 2.4), wobei die Magnetisierung definiert ist als Dichte der magnetischen Dipole, d.h. als magnetisches Moment m pro Volumen. Dabei zeigt der Weisssche Ferromagnet im Vergleich zu einer einfachen Flüssigkeit die Besonderheiten, dass nur für $H = 0$ und für $T < T_c$ ein Phasenübergang stattfindet und die Magnetisierung beim Überschreiten der Phasengrenze das Vorzeichen ändert (siehe Abb. 2.4(d)).
Die kritischen Exponenten sind nicht alle unabhängig voneinander, sondern sind durch thermodynamisch exakte Exponenten-Ungleichungen und Skalengesetze miteinander verknüpft. Letztere ergeben sich aus der Skalenhypothese (Abschnitt 2.3) und der Ornstein[7]-Zernike[8]-Näherung (Abschnitt 9.1).

[6] Diese Definition ist allgemeiner als eine Definition des kritischen Exponenten λ über ein Potenzverhalten der Größe $f(t)$: $f(t) = c_1 t^{\lambda}(1 + c_2\, t^{\psi} + \ldots)$.

[7] Leonard Salomon Ornstein, ⋆ 12. November 1880 in Den Haag, Niederlande, † 20. Mai 1941 in Utrecht, Niederlande

[8] Frits Zernike, ⋆ 16. Juli 1888 in Amsterdam, Niederlande, † 10. März 1966 in Naarden, Niederlande

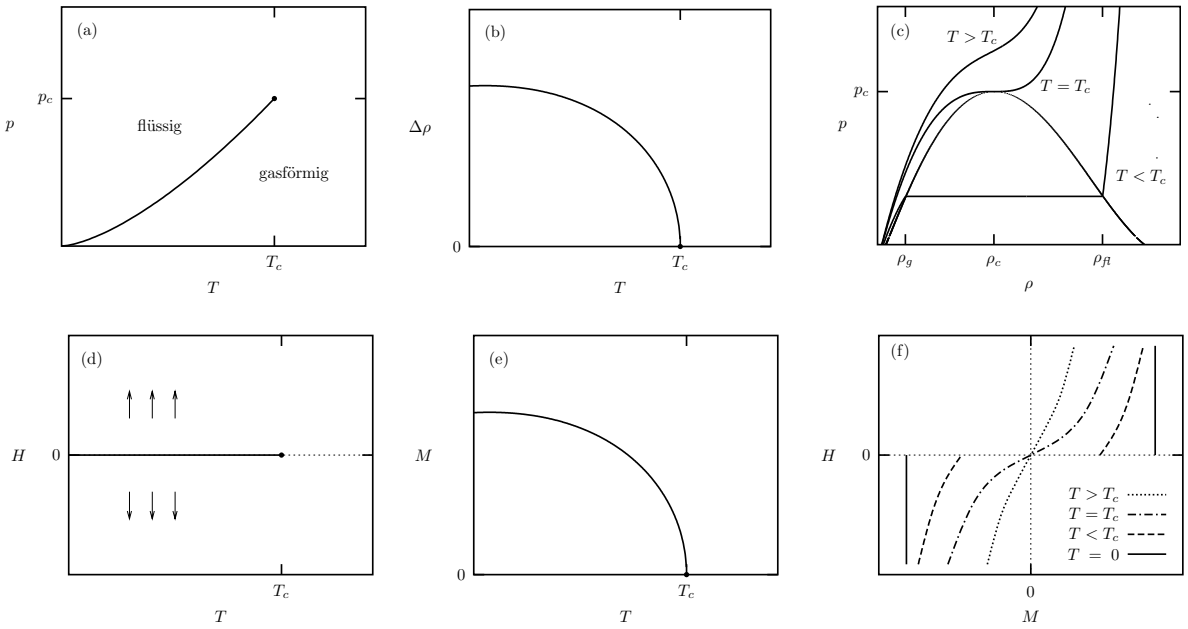


Abb. 2.4: Phasendiagramme einer einfachen Flüssigkeit ((a) - (c)) im Vergleich mit den Phasendiagrammen eines Weissschen Ferromagneten ((d) - (f)). Es wird die Analogie von Druck und Feldstärke ($p \leftrightarrow H$) sowie Volumen und Magnetisierung ($V \leftrightarrow -M$) deutlich. Der Dichteunterschied $\Delta\rho$ in (b) ist entweder durch die Differenz $\rho_{fl} - \rho_g$ der flüssigen und der gasförmigen Phase oder die Differenz $\rho - \rho_c$ zwischen der Dichte und der Dichte am kritischen Punkt gegeben.

α, α': Wärmekapazität

Die Wärmekapazität C_x gibt die Temperaturänderung dT eines Systems auf die Zufuhr der Wärmemenge δQ an, wobei die Zustandsgröße(n) x festgehalten werden:

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x \tag{2.9}$$

Ihr kritischer Exponent wird mit α bezeichnet. So gilt für Flüssigkeiten:

$$C_V \sim \begin{cases} \mathcal{A}'\,(-t)^{-\alpha'}\,, & T \to T_c\,,\, T < T_c\,, \quad \rho = \rho_g \quad \text{oder} \quad \rho = \rho_{fl} \\ \mathcal{A}\,t^{-\alpha}\,, & T \to T_c\,,\, T > T_c\,, \quad \rho = \rho_c \end{cases} \tag{2.10}$$

Die Amplituden $\mathcal{A}$ und $\mathcal{A}'$ hängen von systemspezifischen Größen ab und müssen nicht identisch sein. (Da die kritischen Exponenten immer positiv sein sollen, sind an den entsprechenden Stellen Minuszeichen eingefügt worden.) Besitzt das System eine Dichte, die nicht der kritischen Dichte entspricht, besitzt C_V keine Singularität sondern macht nur einen endlichen Sprung unterhalb der kritischen Temperatur.

β: Ordnungsparameter

Das kritische Verhalten des Ordnungsparameters ϕ wird durch den kritischen Exponenten β beschrieben:

$$\phi \sim \begin{cases} \mathcal{B}'\,(-t)^{-\beta'}\,, & T \to T_c\,,\, T < T_c \\ 0\,, & T \to T_c\,,\, T > T_c\,. \end{cases} \tag{2.11}$$

Da der Ordnungsparameter nur für die geordnete Phase existiert und per Definition in der ungeordneten Phase, d.h. oberhalb der kritischen Temperatur verschwindet, ist hier keine Unterscheidung in β und β' nötig. Daher wird der kritische Exponent des Ordnungsparameters im folgenden mit β bezeichnet:

$$\phi \sim \mathcal{B}\,(-t)^{-\beta}\,, \quad T \to T_c\,, \quad T < T_c\,. \tag{2.12}$$

Auch die Amplitude $\mathcal{B}$ ist eine systemspezifische Größe.

γ, γ': Responsefunktion

Die isotherme Kompressibilität κ_T ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der Druckänderung und der Volumenänderung normiert auf das Volumen:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\,. \tag{2.13}$$

(Das Minuszeichen spiegelt die Tatsache wieder, dass das Volumen mit dem Druck abnimmt.)
Die isotherme Suszeptibilität χ_T ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der Magnetisierung M und der magnetischen Feldstärke H:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T\,, \tag{2.14}$$

wobei die Suszeptibilität auch negativ werden kann (Diamagnetismus).
Die Größen κ_T^{-1} und χ_T^{-1} entsprechen den Steigungen der Isothermen im p-V–Diagramm (siehe Abb. 2.4(c)) bzw. H-M–Diagramm (siehe Abb. 2.4(f)). Die kritischen Exponenten γ und γ' charakterisieren das Verhalten der Steigungen bei der Annäherung der Temperatur an den kritischen Punkt.
Bei Flüssigkeiten gilt:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_{T_c}^0} \sim \begin{cases} \mathcal{C}'\,(-t)^{-\gamma'}\,, & T \to T_c\,,\, T < T_c\,, \quad \rho = \rho_g \quad \text{oder} \quad \rho = \rho_{fl} \\ \mathcal{C}\,t^{-\gamma}\,, & T \to T_c\,,\, T > T_c\,, \quad \rho = \rho_c\,. \end{cases} \tag{2.15}$$

Damit die Amplituden $\mathcal{C}$ und $\mathcal{C}'$ von der Größenordnung 1 sind, wird die Kompressibilität κ_T mit der Kompressibilität $\kappa_{T_c}^0$ eines idealen Gases für $T = T_c$ normiert ($\kappa_T^0 = \frac{1}{p} = \frac{V}{Nk_BT} = \frac{1}{nk_BT}$, N: Teilchenzahl, n: Teilchendichte).
Die Exponenten γ und γ' charakterisieren die Fluktuationen des Ordnungsparameters (siehe dazu auch Anhang 9.1).

δ: kritische Isotherme

Der kritische Exponent δ gehört zur kritischen Isotherme. Betrachtet man für Flüssigkeiten die Variation von $p - p_c$ mit $\rho - \rho_c$ entlang der kritischen Isothermen $T = T_c$ (siehe Abb. 2.4(c)), ergibt sich:

$$\frac{p - p_c}{p_c^0} = \mathcal{D}\ \mathrm{sign}(\rho - \rho_c)\left|\frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}\right|^{\delta}\,, \tag{2.16}$$

wobei p_c^0 dem Druck des idealen Gases bei $\rho = \rho_c$ und $T = T_c$ und $\mathcal{D}$ einer systemspezifischen Amplitude entspricht.
Der Exponent δ entspricht in etwa dem Grad der Funktion der kritischen Isothermen, denn je größer δ ist umso flacher ist die kritische Isotherme im p-V–Diagramm (siehe Abb. 2.4(c)) bzw. H-M–Diagramm (siehe Abb. 2.4(f)) und umso schwerer ist es δ experimentell zu bestimmen.

ν: Korrelationslänge

Wechselwirken z.B. Teilchen einer Flüssigkeiten oder Spins eines Magneten nur mit einigen Nachbarn und nicht mit allen Teilchen bzw. Spins direkt, so haben sie dennoch über die dazwischen liegenden Nachbarn indirekt Einfluss auf die Teilchen, mit denen sie nicht wechselwirken. Man spricht von einer Korrelation zwischen den Teilchen bzw. Spins. Die sogenannte Korrelationslänge ξ ist ein Maß für die Reichweite der Korrelation.
Die Korrelationslänge ξ ist durch den für große Abstände r exponentiellen Abfall der Paar-Korrelationsfunktion $G(r)$ (siehe Anhang 9.1) definiert:

$$G(r) \sim \frac{e^{-\frac{r}{\xi}}}{r} \quad r \geq \xi,\, r \to \infty\,. \tag{2.17}$$

Die Korrelationslänge ξ gehorcht in der Nähe des kritischen Punktes einem Potenzgesetz, charakterisiert durch den kritischen Exponenten ν bzw. ν' und die Amplitude ξ_0^+ bzw. ξ_0^-:

$$\xi^{\pm} \sim \begin{cases} \xi_0^+\, t^{-\nu}\,, & T \to T_c\,, T > T_c\,, \\ \xi_0^-\, (-t)^{-\nu}\,, & T \to T_c\,, T < T_c\,. \end{cases} \tag{2.18}$$

Um zu verdeutlichen, welche Korrelationslänge gemeint ist, wird im folgenden die Korrelationslänge mit einem Index versehen: ξ^+ bezeichnet die Korrelationslänge oberhalb der kritischen Temperatur und ξ^- die Korrelationslänge unterhalb der kritischen Temperatur.
Die Werte für die Amplituden $\xi_0^{\pm}$ der Korrelationsfunktion liegen für Fluide und binäre Mischungen niedermolekularer Komponenten im Bereich von 0.2 nm [109, 110], für Hochtemperatur-Supraleiter [111] bei 20 nm und erreichen 100 nm für Tieftemperatur-Supraleiter [110], für die der Bereich, in dem kritische Phänomene beobachtet werden können, aber erheblich kleiner ist, 10^{-10} – 10^{-14} [110, 112] (siehe dazu auch Abschnitt 2.5), so dass sich nahe des kritischen Punktes Korrelationslängen von bis zu 100 nm ergeben können.

η: Paar-Korrelationsfunktion

Am kritischen Punkt fällt die Paar-Korrelationsfunktion $G(r)$ für große Abstände mit dem Abstand r gemäß einem einfachen Potenzgesetz ab, das den kritischen Exponenten η der Paar-Korrelationsfunktion (siehe Anhang 9.1) definiert:

$$G(r) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}} \qquad \text{wobei} \quad \text{Teilchenabstand} \ll r \ll \xi\,. \tag{2.19}$$

Die Exponenten ν und η sind nicht direkt mit thermodynamischen Größen verknüpft wie die anderen vorgestellten Exponenten.

2.2 Universalität

Es stellt sich heraus, dass viele mikroskopische Details irrelevant sind, wenn es um kritische Phänomene geht, die vielmehr einen universellen Charakter besitzen. Ausschlaggebend sind laut der Universalitätshypothese von Griffiths [78] die räumliche Dimension d des Systems, die Symmetrie bzw. die Dimension n des Ordnungsparameters und die Reichweite der Wechselwirkungen.
Bei der Reichweite wird zwischen folgenden Fällen unterschieden [113]: Unter kurzreichweitigen Wechselwirkungen versteht man Wechselwirkungen, bei denen das Potential mit dem Abstand r zwischen den Teilchen wie $r^{-(d+2)}$ oder schneller abfällt. In diesen Fällen ist das Verhalten universell. Wechselwirkungen dieser Art werden in der vorliegenden Arbeit betrachtet. Langreichweitige Wechselwirkungen liegen für Potentiale vor, die wie $r^{-\frac{d}{2}}$ oder langsamer abfallen.

Für diese Wechselwirkungen sind die kritischen Exponenten unabhängig von der Dimension des Systems. Für die mittelreichweitigen Wechselwirkungen mit Potentialen der Form $r^{-(d+2+\sigma)}$ mit einem Parameter σ aus dem Wertebereich $\left(\frac{d}{2}-2,0\right)$ hängen die kritischen Exponenten vom Parameter σ des Potentials ab.
Die untersuchten Systeme lassen sich klassifizieren und in sogenannte Universalitätsklassen einteilen. Jedes Paar (d,n) entspricht einer Universalitätsklasse. Dabei gibt es für viele Universalitätsklassen eine ferromagnetische Realisierung. Unterschiedliche Systeme mit derselben räumlichen Dimension und denselben Symmetrieeigenschaften gehören zur selben Universalitätsklasse. Unbeschränkte Systeme werden in sogenannte Bulk-Universalitätsklassen eingeteilt. Anisotropien führen zu einer Aufspaltung der Universalitätsklassen in Unterklassen.

Die unterschiedlichen Universalitätsklassen sind durch unterschiedliche Werte für die kritischen Exponenten ausgezeichnet. Die kritischen Exponenten sind universell, d.h. identisch für alle Systeme einer Universalitätsklasse. Die Amplituden, die zu den kritischen Exponenten gehören, sind im Allgemeinen nicht-universell, es existieren aber Verhältnisse nicht-universeller Amplituden, die universell sind. Die Anzahl der unabhängigen Amplituden ist beschränkt, die weiteren Amplituden lassen sich durch die unabhängigen nicht-universellen Amplituden und universelle Amplitudenverhältnisse ausdrücken.

2.2.1 Universalitätsklassen

In diesem Abschnitt werden nun die wichtigsten Universalitätsklassen und einige ihrer Repräsentanten, u.a. die Ising-Universalitätsklasse, der die in dieser Arbeit betrachteten binären Mischungen angehören, vorgestellt [50, 114]. Die Werte der kritischen Exponenten für die unterschiedlichen Universalitätsklassen werden dann im Anschluss in einer Tabelle zusammengefasst.

Ising-Universalitätsklasse, $(d, n = 1)$

Besitzt der Ordnungsparameter die Dimension $n = 1$, so spricht man von der Ising-Universalitätsklasse. In diesem Fall ist der Ordnungsparameter ein Skalar. Die Ising-Universalitätsklasse enthält Systeme, die sich als Zwei-Niveau-Systeme darstellen lassen. Dazu gehören z.B. uniaxiale Ferromagnete, deren magnetische Spins nur in eine Richtung oder in die entgegengesetzte Richtung zeigen können. Der Ordnungsparameter eines magnetischen Systems ist die spontane Magnetisierung $M_0(T)$ (siehe Abb. 2.4(e)).
Ebenso wie die uniaxialen Ferromagnete gehören die uniaxialen Antiferromagnete zur Ising-Universalitätsklasse. Da Antiferromagnete im geordneten Zustand im Mittel die gleiche Anzahl an Spins, die nach oben zeigen, haben wie Spins, die nach unten zeigen, ist die makroskopische Magnetisierung null und kann daher nicht die Rolle des Ordnungsparameters übernehmen. Als Ordnungsparameter eignet sich die „schwankende“ („staggered“) Magnetisierung M_s, die für ein dreidimensionales kubisches Gitter wie folgt definiert ist:

$$M_s = \sum_{klm} (-1)^{k+l+m} \, m_{klm} \,, \tag{2.20}$$

wobei m_{klm} das magnetische Moment des Spins am Gitterpunkt (k,l,m) ist.
Ein weiteres Mitglieder der Ising-Universalitätsklasse ist das System einer einkomponentigen Flüssigkeit nahe ihres kritischen Punktes des Phasenübergangs zwischen flüssig und gasförmig. Als Ordnungsparameter kann hier der Dichteunterschied $\rho_{fl} - \rho_g$ der flüssigen und der gasförmigen Phase gewählt werden. Eine zweite Möglichkeit ist der Dichteunterschied $\rho - \rho_c$ zwischen der Dichte ρ und der Dichte ρ_c am kritischen Punkt (siehe Abb. 2.4(b) und (c)). Wie die flüssigen

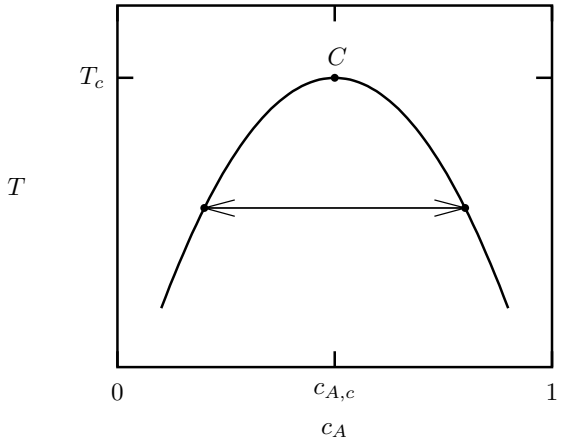


Abb. 2.5: c-T–Phasendiagramm einer binären Mischung mit einem oberen kritischen Entmischungspunkt C. Unterhalb der kritischen Temperatur T_c ist das System im Bereich, der von der Koexistenzlinie eingeschlossen wird, instabil. Es separiert in zwei koexistierende Phasen, eine A-reichen Phase mit einer größeren Konzentration c_A und eine B-reiche Phase mit einer kleineren Konzentration c_A.

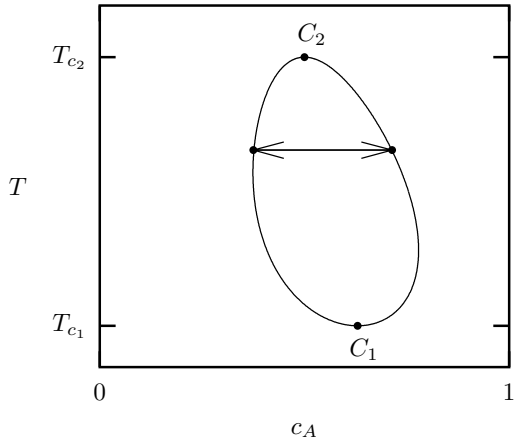


Abb. 2.6: c-T–Phasendiagramm einer binären Mischung mit einem unteren Entmischungspunkt C_1 und einem oberen Entmischungspunkt C_2. Im Temperaturbereich zwischen T_{c_1} und T_{c_2} sind die beiden Flüssigkeiten nicht mischbar („Mischungslücke“).

Systeme mittels des Gittergasmodells auf das Modell der Ising-Spins abgebildet werden kann, wird in Abschnitt 2.2.2 erläutert.

Mischungen zweier (zumindest teilweise mischbaren) Flüssigkeiten, sogenannte binäre Mischungen, die in dieser Arbeit untersucht werden, gehören ebenfalls der Ising-Universalitätsklasse an. Der Ordnungsparameter ist entweder der Konzentrationsunterschied $c_A - c_B$ der beiden Flüssigkeiten A und B oder die Differenz $c_A - c_{A,c}$ zwischen der Konzentration c_A einer der Flüssigkeiten und ihrer Konzentration $c_{A,c}$ am kritischen Punkt. Binäre Mischungen können einen oberen und/oder einen unteren kritischen Entmischungspunkt haben (siehe Abb. 2.5 und Abb. 2.6). Als Mischungslücke bezeichnet man das Gebiet im c-T–Phasendiagramm, in dem die Mischung nicht stabil ist und in eine A-reiche und eine B-reiche Phase entmischt. (Sind zwei Flüssigkeiten überhaupt nicht mischbar, erstreckt sich die Mischungslücke über das ganze c-T–Phasendiagramm.)

Strukturelle Phasenübergänge zwischen Ordnung und Unordnung können ebenfalls zur Ising-Universalitätsklasse gehören [107]. So sind z.B. bei Messing (CuZn) oberhalb von T_c die Kupfer- und die Zink-Atome beliebig auf den Gitterplätzen des kubisch-raumzentrierten Gitters (body-centerd cubic, bcc) verteilt, während sie unterhalb von T_c Gitterplätze auf zwei verschiedenen Untergittern einnehmen. Der Ordnungsparameter beschreibt hier die Position der unterschiedlichen Elemente. (Es gibt aber auch strukturelle Phasenübergänge, die zu den Universalitätsklassen $(d = 3, n = 2)$ oder $(d = 3, n = 3)$ gehören.)

Systeme der Ising-Universalitätsklasse haben zwei unabhängige nicht-universelle Amplituden: die Amplitude a des Ordnungsparameters $\phi = a|t|^\beta$ und eine der Amplituden ξ_0^+ bzw. ξ_0^- der Korrelationslänge (die andere Amplitude ist dann über das Verhältnis ξ_0^+/ξ_0^- festgelegt). Das Verhältnis der Amplituden ξ_0^+/ξ_0^- ist jedoch universell [100].

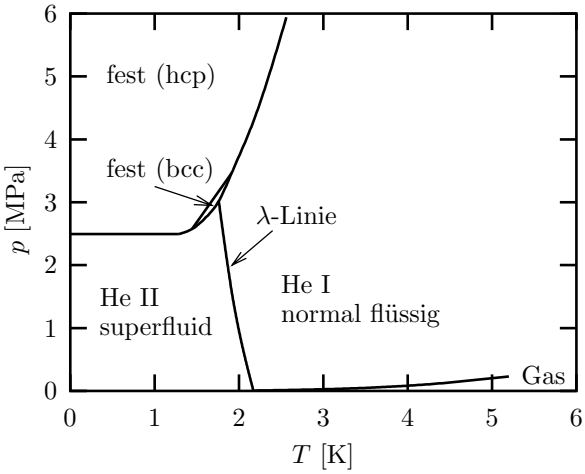


Abb. 2.7: Phasendiagramm von Helium mit Kernspin 0 (^{4}He) (vergleiche [107]). Die normal flüssige Phase HeI und die superfluide Phase HeII werden durch die λ-Linie getrennt. Sie verbindet den oberen λ-Punkt bei (1,76 K, 3,019 MPa) und den λ-Punkt bei (2,172 K, 0,005 MPa). Die Verdampfungskurve zwischen normal flüssigem und gasförmigem Helium endet in einem kritischen Punkt bei (5,20 K, 0,229 MPa).

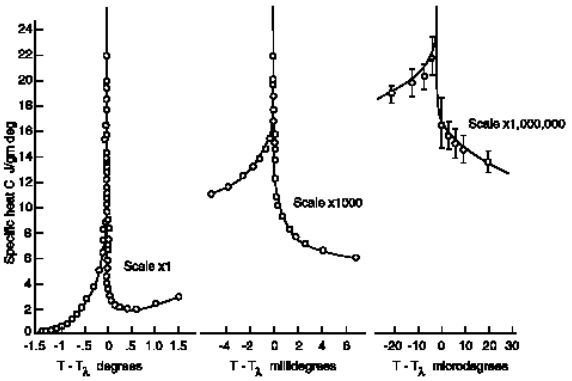


Abb. 2.8: Lambda-Punkt der spezifischen Wärme von flüssigem Helium (^{4}He) aus [116, 117].

Für räumlich eindimensionale Systeme ($d = 1, n = 1$) gibt es keinen Phasenübergang [57, 58, 59]. Für zweidimensionale Ising-Systeme, ($d = 2, n = 1$) existiert eine exakte Lösung [72], für höherdimensionale Ising-Modelle wurden jedoch bis jetzt keine exakten Lösungen gefunden. Ebenso sind keine exakten Lösungen für mehrdimensionale Ising-Modelle bekannt, die externe Felder berücksichtigen. Es existieren aber gute Näherungen und numerischen Lösungen für diese Fälle. Eine interaktive Simulation eines zweidimensionalen Ising-Modells ist im Internet [115] zu finden.

xy-Modell, $(d, n = 2)$

Das xy-Modell beschreibt Systeme mit Ordnungsparametern der Dimension $n = 2$ und beliebiger räumlicher Dimensionen d. Der Ordnungsparameter ist ein zweikomponentiger Vektor.
Eine dreidimensionale Realisierung des xy-Modells ist ein anisotroper Ferromagnet, der sich in zwei Richtungen leicht magnetisieren lässt („easy axis“) und sich in die dritte Richtung schwer magnetisieren lässt („hard axis“).
Flüssiges Helium mit Kernspin 0 (^{4}He) mit dem sogenannten λ-Übergang von der normalen Phase (HeI) zur superfluiden Phase (HeII) (siehe Abb. 2.7) gehört ebenfalls zur Universalitätsklasse ($d = 3, n = 2$). ^{4}He lässt sich in einem einfachen Zwei-Flüssigkeitsmodell beschreiben, in dem die superfluide Phase (HeII) aus einem superfluiden Anteil mit Viskosität 0 und einem normalen Anteil mit einer Viskosität, die etwa der Viskosität der normalen Phase (HeI) entspricht, besteht [107]. Der superfluide Stoffmengenanteil sinkt von eins bei $T = 0$ auf null bei T_λ. Der superfluide Stoffmengenanteil spielt jedoch nicht die Rolle eines Ordnungsparameters (sondern entspricht dem Quadrat des Ordnungsparameters). Die Superfluidität des Heliums entsteht durch die Kondensation der Helium-Atome im niedrigsten Energieniveau. Die komplexe

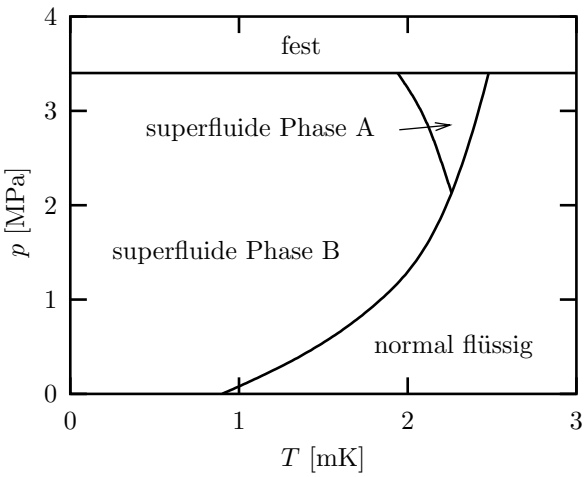


Abb. 2.9: Phasendiagramm von Helium mit Kernspin $\frac{1}{2}$ (^{3}He) (vergleiche [107]) Die superfluide Phase A tritt erst bei erst bei Drücken von 2 MPa und mehr auf, die superfluide Phase B existiert bei niedrigeren Temperaturen und Atmosphärendruck, sowie bei hohen Drücken.

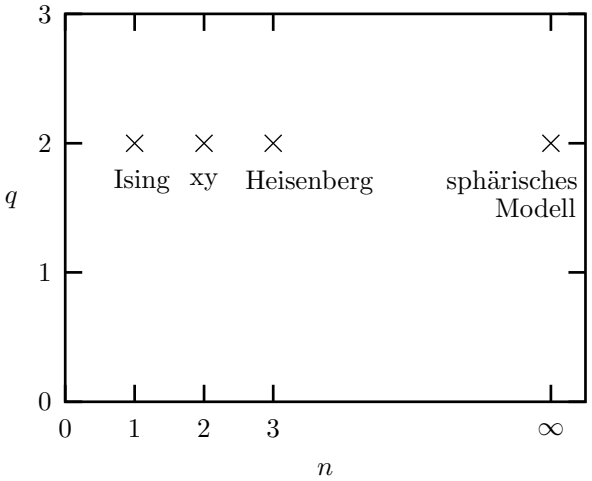


Abb. 2.10: Übersicht über die verschiedenen Universalitätsklassen mit der Dimension n des Ordnungsparameters und der Anzahl q der Werte, die die Spinvariable annehmen kann.

Vielteilchen-Wellenfunktion, die die kondensierte superfluide Phase beschreibt, ist der gesuchte Ordnungsparameter. Da die Phase der komplexen Wellenfunktion keinen Einfluss auf die Physik hat, besteht der Ordnungsparameter aus den zwei Komponenten ihrer Amplitude.

Der Name des λ-Übergangs spiegelt die Form der Wärmekapazität als Funktion der Temperatur (bei konstanten Volumenanteilen) wider (siehe Abb. 2.8).

1937 entdeckten Pyotr Kapitsa[9] und unabhängig davon John Allen[10] und Don Misener[11] die superfluide Eigenschaft von ^{4}He bei Temperaturen unterhalb von 2,17 K [118, 119]. Unter anderem für diese Entdeckung erhielt Kapitsa 1978 den Nobelpreis in Physik. In den 40er Jahren veröffentliche Landau theoretische Arbeiten zu bosonischen Quantenflüssigkeiten [120], zu denen auch ^{4}He gehört. Mitte der 50er Jahre kamen Artikel zu Fermi-Flüssigkeiten [121], unter die auch Helium mit Kernspin $\frac{1}{2}$ (^{3}He) fällt, hinzu. Für seine Theorien zu kondensierter Materie, insbesondere flüssiges Helium, erhielt er 1962 den Physik-Nobelpreis. Der experimentelle Nachweis, dass auch ^{3}He superfluid wird (bei Temperaturen unterhalb von $2\mu K$), gelang erst 1971 [122, 123]. Für die Entdeckung der Superfluidität von ^{3}He erhielten David Lee[12], Douglas Osheroff[13] und Robert Richardson[14] 1996 den Nobelpreis für Physik. ^{3}He besitzt sogar zwei verschiedene superfluide Phasen, genannt Phase A und Phase B (siehe Abb. 2.9) [107]. Der Übergang zwischen der normalen Phase und der A-Phase oder der B-Phase ist ein Übergang zweiter Ordnung, während der Übergang zwischen den superfluiden Phasen erster Ordnung ist.

[9] Pyotr Leonidovich Kapitsa, ⋆ 9. Juli 1894 in Kronstadt, bei Leningrad, † 8. April 1984 in Moskau
[10] John Frank (Jack) Allen ⋆ 5. Mai 1908 in Winnipeg, Kanada, † 22. April 2001, St. Andrews, Schottland
[11] A. Donald Misener
[12] David Morris Lee, ⋆ 20. Januar 1931 in Rye, New York, USA, z. Zt. Cornell University, Ithaca, New York, USA
[13] Douglas Dean Osheroff, ⋆ 1. August 1945 in Aberdeen, Washington, USA, z. Zt. Stanford University, Stanford, Kalifonien, USA
[14] Robert Coleman Richardson, ⋆ 26. Juni 1937 in Washington (D.C.), USA, z. Zt. Cornell University, Ithaca, New York, USA

Das xy-Modell zeigt für $d = 1$ und $d = 2$ nur bei $T = 0$ einen Phasenübergang mit langreichweitiger Ordnung. Kosterlitz[15] und Thouless[16] konnten aber 1973 zeigen, dass es für $d = 2$ ein anderer Typ von Phasenübergang existiert, der durch die topologische Anregung von Vortex-Anitvortex-Paaren entsteht [124, 125]. Für das xy-Modell gibt es außer der Lösung von Kosterlitz und Thouless keine exakte Lösung. Neben der oben erwähnten Simulation des Ising-Modells ist unter [115] auch eine interaktive Simulation eines zweidimensionalen xy-Modells zu finden.

Heisenberg-Modell, $(d, n = 3)$

Zur Universalitätsklasse des Heisenberg-Modells gehören Systeme mit Ordnungsparametern der Dimension $n = 3$, d.h. mit dreikomponentigen Vektoren als Ordnungsparameter, und beliebiger räumlicher Dimensionen d. Beim Heisenbergmodell ist nur für $d = 3$ eine exakte Lösung bekannt [66]. Auch für das Heisenberg-Modell gibt es Ferromagnete [126] und Antiferromagnete [127], die dieses Modell realisieren.

q-Zustands-Potts-Universalitätsklassen

Bis hierher wurde angenommen, dass die Spinvariablen nur zwei Werte (z.B. „auf“ und „ab“) annehmen können. Erweitert man dieses Modell auf mehrere Werte landet man bei den sogenannten Potts[17]-Modellen [128, 129]. Können die Potts-Variablen die Werte $\{1, 2, \ldots, q\}$ annehmen, spricht man von einem q-Zustands-Potts-Modell. Für $q = 2$ reduziert sich das Potts-Modell je nach Dimensionalität der Potts-Variablen auf das Ising-Modell, das xy-Modell, das Heisenbergmodell, ... Die zur Zeit einzige exakte Lösung des Potts-Modells ist die Lösung Onsagers für $q = 2$ und die Dimension $d = 2$ [72]. Darüber hinaus gibt es jedoch für diverse Potts-Modelle exakte Ergebnisse zu kritischen Eigenschaften, wie z.B. der kritische Temperatur [128, 129].
Scheinen die Potts-Modelle zunächst nur eine theoretische Spielerei, die keine direkte mikroskopische Entsprechung besitzt, so gewinnen sie unter dem Aspekt der Universalität an Bedeutung. Nicht die makroskopische Realisierung ist von Bedeutung, sondern wie einfach das Modell ist und zu welcher Universalitätsklasse es gehört. Gehört ein einfaches Potts-Modell zu einer Universalitätsklasse, in der auch komplexere Systeme enthalten sind, deren makroskopische Realisierungen von Interesse sind, so reicht es aus, das Potts-Modell als Repräsentant der Universalitätsklasse zu untersuchen.

sphärisches Modell, $(d, n = \infty)$

Das sphärische Modell wurde 1947 von Kac[18] vorgeschlagen [130] und 1952 von Berlin[19] und Kac (für $d = 1$, $d = 2$ und $d = 3$) exakt gelöst [131, 132].

Ausgangspunkt des sphärischen Modells ist ein d-dimensionales Gitter mit N wechselwirkenden skalaren Spins s_i, die – im Gegensatz zum Ising-Modell, bei dem die Spins nur die Werte $s_i = \pm 1$ annehmen können bzw. die Spins der Bedingung ${s_i}^2 = 1$ unterliegen – jeden reellen Wert annehmen können, $-\infty < s_i < +\infty$, mit der Einschränkung $\sum_i {s_i}^2 = N$.
Stellt man sich vor, dass die Spins einen N-dimensionalen Raum aufspannen, dann lässt sich jede Konfiguration $\{s_i\}_{i=1,\ldots,N}$ des gesamten Systems durch einen Punkt in diesem Raum darstellen.

[15] John Michael Kosterlitz, z. Zt. Brown University, Providence, Rhode Island, USA
[16] David James Thouless, ⋆ 1934, Emeritus Professor der University of Washington, Seattle, Washington, USA
[17] Renfrey Burnard Potts, ⋆ 4. Oktober 1925 in Adelaide, Australien, † 9. August 2005 in Adelaide, Australien
[18] Mark Kac, ⋆ 3. August 1914 in Krzemieniec, Polen, Russisches Reich, † 26. Oktober 1984 in Kalifornien, USA
[19] Theodore H. Berlin, ⋆ 1917, † November 1962

Die im Ising-Modell erlaubten Zustände entsprechen den 2^N Ecken eines N-dimensionalen Hyperkubus' mit Kantenlänge 1, während die im sphärischen Modell zugelassenen Spin-Konfigurationen alle auf der Oberfläche einer N-dimensionalen Hypersphäre mit Radius $\sqrt{N}$ liegen. Dabei berührt der Hyperkubus die Hyperfläche mit seinen Ecken, was bedeutet dass das Ising-Modell im sphärischen Modell enthalten ist.

Stanley konnte zeigen, dass das sphärische Modell äquivalent zum $(n \to \infty)$-Limit des n-Vektor-Modells (d-dimensionales Gitter mit n-dimensionalen Spins mit isotroper Wechselwirkung) ist [133, 134].
Das sphärische Modell ist bislang das einzige, für das eine exakte Lösung für externe Felder existiert.

Werte der kritischen Exponenten

	n	d	α	β	γ	δ	ν	η
Ising *	1	2	0 (log)	$\frac{1}{8}$	$\frac{7}{4}$	15	1	$\frac{1}{4}$
Ising °	1	3	0,110(1)	0,3265(3)	1,2372(5)	4,789(2)	0,6301(4)	0,0364(5)
xy °	2	3	-0,025 – +0,05		1,27 – 1,371		0,65 – 0,700	0,026 – 0,07
Heisenberg °	3	3		0,3535 – 0,388	1,270 – 1,465	4,68 – 4,85	0,642 – 0,747	0,030 – 0,06
klassisch *		4	0 (dis)	$\frac{1}{2}$	1	3	$\frac{1}{2}$	0

* aus [13, 113] ° aus [135]

Der kritische Exponent 0 ist nicht eindeutig – er kann eine logarithmische Singularität (log) oder einen endlichen Sprung (dis) beschreiben.

2.2.2 Ising-Modell und Gittergasmodell

Dieser Abschnitt beschreibt den Zusammenhang zwischen einem magnetischen System eindimensionaler Spins und einer einfachen Flüssigkeit bzw. einer binären Mischung und erklärt so, warum diese Systeme alle der Ising-Universalitätsklasse angehören.

Das Ising-Modell ist zunächst ein Modell für ein magnetisches System. Es geht von N eindimensionalen Spins s_i $(i = 1, ..., N)$ auf einem (mehrdimensionalen) Gitter aus. Die Spins können entweder nach oben oder nach unten zeigen, d.h. die Variablen s_i nehmen entweder den Wert $+1$ oder den Wert -1 an. Ein Spin s_i auf dem Gitterplatz i wechselwirkt mit einem Spin s_j auf dem Gitterplatz j mit einer Kopplungskonstanten J_{ij}. Die Wechselwirkung eines Spins s_i mit dem Feld h, das auf das gesamte System wirkt, wird in erster Ordnung als linear angenommen, ebenso die Wechselwirkung eines Spins s_i mit dem Feld h_i, das nur auf den Gitterplatz i wirkt.

Für die Hamilton[20]-Funktion $\mathcal{H}$ des Systems gilt dann:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} J_{ij}\ s_i\ s_j - h \sum_{i=1}^{N} s_i - \sum_{i=1}^{N} h_i\ s_i + E_0\,. \tag{2.21}$$

Dabei bezeichnet E_0 die Energie der Spins, wenn keine externen Felder vorhandenen sind.

Mit Hilfe des Gittergasmodell wird das kontinuierliche System einer Flüssigkeit bzw. einer binären Mischung auf das Gittermodell eines Systems aus Ising-Spins abgebildet [13, 136, 137]. Das Gittergasmodell unterteilt das Systemvolumen V, das ein flüssiges System einnimmt, in Zellen, die so klein sind, dass maximal ein Teilchen pro Zelle Platz findet. Dabei kann die Anzahl m der Zellen größer sein als die Anzahl N der Teilchen des Systems. Eine Zelle gilt dann als besetzt, wenn sie den Mittelpunkt eines Teilchens enthält. Eine besetzte Zelle wird im Fall einer einfachen Flüssigkeit als flüssiges System interpretiert, eine unbesetzte als System im gasförmigen Zustand. Im Fall einer binären Mischung wird eine besetzte Zelle als Teilchen der einen Komponente und eine unbesetzte als Teilchen der anderen Komponente aufgefasst. Die sogenannte Besetzungszahl n_i beschreibt, ob eine Zelle i besetzt ist oder nicht bzw. ob sie die eine oder die andere Teilchensorte enthält:

$$n_i = \begin{cases} 1, \text{ wenn Zelle } i \text{ besetzt / von Teilchensorte A besetzt} \\ 0, \text{ wenn Zelle } i \text{ nicht besetzt / von Teilchensorte B besetzt}\,. \end{cases}$$

Dabei ergibt die Summe aller Besetzungszahlen die Teilchenanzahl bzw. die Anzahl der Teilchen der Sorte A: $\sum_{i=1}^{m} n_i = N$. Der Zusammenhang zwischen der Besetzungszahl n_i einer Zelle und dem Spin s_i, der sich im Ising-Modell auf dem entsprechenden Gitterplatz befindet, wird über folgende Beziehung hergestellt:

$$n_i = \frac{1}{2}\,(s_i + 1)\,, \tag{2.22}$$

denn:

$$\begin{aligned} n_i &= 1 \quad \Leftrightarrow \quad s_i = +1 \\ n_i &= 0 \quad \Leftrightarrow \quad s_i = -1\,. \end{aligned}$$

Die Gesamtenergie des Systems setzt sich aus der Wechselwirkung zwischen den Teilchen und dem chemischen Potential der Teilchen zusammen. Die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Teilchen in der Zelle i und einem Teilchen in der Zelle j betrage w_{ij}, das chemische Potential eines Teilchens sei μ:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} w_{ij}\ n_i\ n_j - \sum_{i} \mu\ n_i \quad = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} w_{ij}\ n_i\ n_j - \mu N\,. \tag{2.23}$$

Bei Systemen, die durch ein Substrat begrenzt sind, gibt es durch die Wechselwirkung des Substrats mit den Teilchen einen weiteren Beitrag zur Gesamtenergie des Systems. Der Begrenzung des Systems durch ein Substrat wird mathematisch durch die Betrachtung eines Halbraumes (z.B. des positiven Halbraums V_+) Rechnung getragen. Mit dem Substratpotential V_i, das auf die Zelle i wirkt, ergibt sich folgende Hamilton-Funktion $\mathcal{H}$ für das flüssige System:

$$\mathcal{H} = -\tfrac{1}{2} \sum_{i,j} w_{ij}\ n_i\ n_j + \sum_{i} (V_i - \mu)\ n_i\,, \quad \text{wobei } i, j \in V_+\,. \tag{2.24}$$

[20] Sir William Rowan Hamilton, ⋆ 04. Oktober 1805 in Dublin, † 02. September 1865 in Dublin

Durch Einsetzen der Beziehung (2.22) in Gl. (2.24) lässt sich die Hamilton-Funktion für das flüssige System mit der Hamilton-Funktion (2.21) des magnetischen Systems vergleichen. Es ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen den Parametern des flüssigen und des magnetischen Systems (siehe dazu Anhang 9.2):

$$J_{ij} = -\tfrac{1}{4} w_{ij} \tag{2.25}$$

$$h = \tfrac{1}{2}(\mu - \mu_0) \tag{2.26}$$

$$h_i = \tfrac{1}{2}(-V_i + \tfrac{1}{2} \sum_{j \in V_-} w_{ij}) \,. \tag{2.27}$$

Dabei ist μ_0 das chemische Potential im Fall der Koexistenz von Flüssigkeit und Gas bzw. der Koexistenz der Komponenten A und B. Der Term $\sum_{j \in V_-} w_{ij}$ beschreibt die „Wechselwirkung“ eines Teilchen auf dem Gitterplatz i mit den im negativen Halbraum V_- fehlenden Teilchen j. Da die Wechselwirkung w_{ij} zwischen zwei Teilchen negativ (anziehend) ist, führt dieser Term in Gl. (2.27) zu einem Anteil an den Oberflächenfeldern h_i, der Teilchen vom Substrat abstößt. Dieser Effekt wird „Effekt der fehlenden Bindungen“ („effect of missing bonds“) genannt. Das Substratpotential V_i ist ebenfalls negativ (anziehend), daher liefert der Term $-V_i$ in Gl. (2.27) einen Anteil an den Oberflächenfelder h_i, der anziehend ist. Da die Terme $-V_i$ und $\sum_{j \in V_-} w_{ij}$ unterschiedlichen Ursprungs sind, ist es sehr unwahrscheinlich, dass sie für alle i gleich groß sind und damit die Oberflächenfelder h_i für alle i verschwinden. Ist also eine Oberfläche vorhanden, besitzt sie im jedem Fall einen Einfluß auf das System. Oft wird unter der Annahme, dass das Substratpotential V_i schnell mit dem Abstand vom Substrat abfällt und nur auf die angrenzenden Teilchen wirkt ($V_i = V_1$), nur ein Oberflächenfeld h_1 betrachtet. Das Oberflächenfeld h_1 ist der Parameter, der für die Veränderung des Ordnungparameters an der Oberfläche im Vergleich zum Bulk-Wert des Ordnungsparameters verantwortlich ist (siehe z.B. Kapitel 3).
In dieser Arbeit werden sowohl homogene Substrate betrachtet (siehe Kapitel 3 und 5), für die h_1 konstant ist, als auch inhomogene Substrate (siehe Kapitel 4 und 6), bei denen die Substrateigenschaften V_1 und damit die Oberflächenfelder h_1 ortsabhängig sind, $V_1 = V_1(x)$ bzw. $h_1 = h_1(x)$.

Geht man von der Beschreibung durch ein Gittergasmodell zu einer Beschreibung durch ein kontinuierliches Modell über, werden die aufgrund des Effekts der fehlenden Bindungen an der Oberfläche und im Volumen unterschiedlichen Kopplungskonstanten J_{ij} durch die sogenannte Oberflächenverstärkung c wiedergegeben. Je nach zugrundeliegendem Gittermodell gibt es unterschiedliche Zusammenhänge zwischen der Oberflächenverstärkung und den Kopplungskonstanten [15, 16]. Im Fall, dass die Spins an der Oberfläche (mit einer Kopplungskonstanten J_1) weniger geordnet sind, als die Spins im Volumen (mit einer Kopplungskonstanten J) ist die Oberflächenverstärkung c positiv, $J_1 < J \Rightarrow c > 0$. Sind die Spins umgekehrt an der Oberfläche stärker geordnet als die Spins im Volumen, ist die Oberflächenverstärkung c negativ, $J_1 > J \Rightarrow c < 0$.
Da in einer Flüssigkeit die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen unabhängig davon ist, ob sich die Teilchen an der Oberfläche oder im Volumen befinden, spielt die Oberflächenverstärkung c für flüssige Systeme eine untergeordnete Rolle:

$$c(\text{Flüssigkeiten}) \approx 0 \,. \tag{2.28}$$

2.3 Skalenhypothese

Die Skalenhypothese [13, 83, 106, 107, 112, 114] liefert zwar keine Hinweise, wie sich kritische Exponenten berechnen lassen, aber Relationen zwischen den kritischen Exponenten, die soge-

nannten Skalengesetze oder Skalenrelationen.
Die Freie Energie des Gleichgewichts ist (im Gegensatz zur Landau Freien Energie, siehe Abschnitt 2.4) nur eine Funktion der unabhängigen thermodynamischen Variablen. Das thermodynamische Potential, das nur von intensiven Variablen abhängt, ist die Gibbssche Freie Enthalpie G. Im Fall einer Flüssigkeit hängt es von der Temperatur T und dem Druck p bzw. deren reduzierten Größen $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ und $\tilde{p} = \frac{p-p_c}{p_c}$, $G = G(t, \tilde{p})$ ab.
Im folgenden wird angenommen, dass sich die Gibbssche Freie Enthalpie in einen regulären und einen singulären Anteil aufspalten lässt:

$$G = G_r + G_s \,. \tag{2.29}$$

Diese Aufteilung ist nicht eindeutig, was aber im weiteren kein Problem darstellt.
1965 postulierte Widom in seiner Skalenhypothese (auch Homogenitätspostulat genannt) [83], dass der singuläre Anteil der Gibbsschen Freien Enthalpie eine homogene[21] Funktion der thermodynamischen Variablen ist:

$$G_s(\lambda^a t, \lambda^b \tilde{p}) = \lambda G_s(t, \tilde{p}) \,. \tag{2.30}$$

Die kritischen Exponenten sind Funktionen von a und b und damit nicht unabhängig voneinander. Es ergeben sich Relationen zwischen den kritischen Exponenten, die als Skalengesetze bezeichnet werden. Sind zwei kritische Exponenten bekannt, kann man a und b und damit alle weiteren kritischen Exponenten berechnen. D.h. im Fall thermodynamischer Potentiale zweier unabhängiger Variablen gibt es nur zwei unabhängige kritische Exponenten.
Die exakten Ungleichungen, die sich aus der Thermodynamik ergeben, gelten im Rahmen der Skalenhypothese als Gleichungen:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \tag{2.31}$$

$$\alpha + \beta(1 + \delta) = 2 \,. \tag{2.32}$$

Gleichung (2.31) entspricht der Rushbrooke-Ungleichung, die sich in der Thermodynamik aus der Stabilität der spezifische Wärme ergibt, Gl. (2.32) entspricht der Griffiths-Ungleichung, die aus der Konvexität von der Helmholtz[22] Freien Energie F folgt.
Eine weitere Folge der Skalenhypothese ist die Gleichheit der kritischen Exponenten oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur, d.h. ungestrichenen und der gestrichenen Exponenten:

$$\alpha' = \alpha \tag{2.33}$$

$$\gamma' = \gamma \,. \tag{2.34}$$

Den physikalischen Hintergrund zur Skalenhypothese lieferte Kadanoff im Jahr 1966. Seine Arbeit [84] bildet zugleich die Grundlage der Renormierungsgruppentheorie (siehe Abschnitt 2.7).

Die als „Hyperscaling“ bekannte Skalenrelation [50, 112, 113, 114]

$$2 - \alpha = \nu d \tag{2.35}$$

[21] Eine Funktion $f(x_1, \ldots, x_n)$ wird als homogene Funktion vom Grad p bezeichnet, wenn gilt:

$$f(\lambda x_1, \ldots, \lambda x_n) = \lambda^p f(x_1, \ldots, x_n) \,,$$

wobei λ als Skalierungsfaktor bezeichnet wird.
Eine Funktion $f(x, y)$ ist eine verallgemeinerte homogene Funktion, wenn gilt:

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda f(x, y) \,,$$

wobei a und b Konstanten sind.

[22] Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, ⋆ 31. August 1821 in Potsdam, † 8. September 1894 in Berlin

folgt nicht aus Widoms Skalenhypothese. Sie beruht auf dem Postulat, dass es in der Umgebung des kritischen Punktes nur eine Längenskala gibt, die alle Größen bestimmt: die Korrelationslänge. (Die Gitterkonstante, die eine zweite Längenskala darstellt, spielt bei kritischen Phänomen keine Rolle.) Im Unterschied zu den Skalengesetzen, die auf dem Homogenitätspostulat basieren, geht im Hyperscaling die Dimension d des Systems ein.
Für die sogenannten klassischen kritischen Exponenten ist die Hyperscaling-Relation für die kritische Dimension $d = d_c = 4$ (siehe Abschnitt 2.5) erfüllt. Unter den klassischen Exponenten versteht man die Werte der kritischen Exponenten (siehe Tabelle S. 23), die sich in Rahmen der Landau-Theorie (siehe Abschnitt 2.4) und der Mean-Field-Theorie (siehe Abschnitt 2.6) ergeben. Dabei handelt es sich um zwei Konzepte zur Beschreibung der kritischen Phänomene mit unterschiedlichen Ansätzen, die letztendlich auf das gleiche Prinzip hinauslaufen. Sie sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

2.4 Landau-Theorie

Mittels der Landau-Theorie [13, 50, 79, 80, 81, 107, 112] lassen sich Phasenübergänge zweiter Ordnung allgemein, unabhängig von ihrer Natur beschrieben. Sie ist eine systematische Entwicklung der Landau Freien Energie F nach dem räumlich unabhängigen Ordnungsparameter ϕ.

Landau entdeckte, dass bei allen Phasenübergängen zweiter Ordnung am kritischen Punkt ein neues Symmtrieelement auftritt, d.h. die Symmetrie spontan gebrochen wird. Dabei ist die Symmetrie der geordneten Phase kleiner als die der Hamilton-Funktion. Um diesen Sachverhalt zu beschreiben, führte Landau den Ordnungsparameter ϕ ein.
Die Landau Freie Energie ist eine Funktion aller intensiven Variablen, die im Folgenden durch die Temperatur T repräsentiert werden sollen, und zusätzlich eine Funktion des Ordnungsparameters ϕ: $F = F(T, \phi)$. Sie entspricht nicht der Helmholtz Freien Energie oder der Gibbsschen Freien Enthalpie, sondern ist eine quasithermodynamische Größe. Um den Gleichgewichtszustand (die Gleichgewichtszustände) zu erhalten, muss die Landau Freie Energie $F(T, \phi)$ bezüglich des Ordnungsparameters ϕ minimiert werden:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \phi}\right)_T \stackrel{!}{=} 0\,. \tag{2.36}$$

Die minimierte Landau Freie Energie entspricht einem thermodynamischen Potential, aus dem sich dann Gleichgewichtsgrößen wie z.B. kritische Exponenten berechnen lassen.

Die Landau-Theorie postuliert, dass die Landau Freie Energie in einer Taylor[23]-Reihe im Ordnungsparameter ϕ entwickelt werden kann. Dabei enthält die Entwicklung zunächst alle Potenzen von ϕ, die mit den Symmetrien des Systems verträglich sind. Im weiteren werden dann aber nur die Terme berücksichtigt, die nötig sind, um das führende Verhalten thermodynamischer Größen nahe des kritischen Punktes zu beschreiben. So gilt z.B. für den Phasenübergang des Ising-Modells:

$$F(T, \phi) = K_2(T)\,\phi^2 + K_4(T)\,\phi^4\,. \tag{2.37}$$

Aufgrund der Inversionssymmetrie der Energie bzgl. des Ordnungsparameters tauchen nur gerade Potenzen von ϕ in der Hamilton-Funktion auf. So ist z.B. die Energie in einem magnetischen

[23] Brook Taylor, ⋆ 18. August 1685 in Edmonton, Middlesex, England, † 29. Dezember 1731 in London, England

System ohne externes Feld die gleiche, wenn alle Spins nach oben zeigen wie wenn alle Spins nach unten zeigen.
Der singuläre Punkt im Potential $F(T,\phi)$ beim Phasenübergang kann sich auch auf die Entwicklungskoeffizienten K_i übertragen, sie werden daher in einer Taylor-Reihe in der reduzierten Temperatur $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ entwickelt, von der dann aber nur der Term der führenden Ordnung betrachtet wird. Für das Beispiel des Phasenübergangs des Ising-Modells gilt:

$$K_2(T) = \frac{b}{2}\,t = \frac{\tau}{2}\,, \qquad K_4(T) = \frac{u}{4!}\,, \qquad \text{mit } \tau = b\,t\,, \quad b > 0\,, \quad u > 0\,. \tag{2.38}$$

Der Koeffizient τ des Terms ϕ^2 ist proportional zur reduzierten Temperatur t, der Proportionalitätsfaktor b zwischen dem Koeffizienten τ und der reduzierten Temperatur t ist positiv. Für Temperaturen oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur ergeben sich mit einer Hamilton-Funktion der Form $\mathcal{H}[\phi] \sim t\,\phi^2$ unterschiedliche Situationen, so dass mit diesem Ansatz ein Phasenübergang beschrieben wird. Er liefert oberhalb der kritischen Temperatur ($t > 0$) als Minimum des Ordnungsparameters $\phi = 0$, in Übereinstimmung mit der Definition des Ordnungsparameters. Unterhalb der kritischen Temperatur ($t < 0$) gibt es jedoch für endliche Werte des Ordnungsparameters kein Minimum. Daher muss die nächsthöhere in Frage kommende Ordnung ϕ^4 berücksichtigt werden, deren Koeffizient u positiv sein muss, damit man für $t < 0$ Minima der Hamilton-Funktion für Werte $\phi \neq 0$ erhält. Im vierdimensionalen Raum (in dem im Folgenden die Landau-Theorie und die Mean-Field-Theorie (siehe Abschnitt 2.6) betrachtet werden (siehe Abschnitt 2.5, Ginzburg-Kriterium)) besitzt b die Dimension (Länge)$^{-2}$, u dagegen ist dimensionslos. In $d = 4$ hat der Ordnungsparameter die Dimension (Länge)$^{-1}$; allgemein besitzt er in d Raumdimensionen die Dimension (Länge)$^{1-\frac{d}{2}}$.
Es wird angenommen, dass Fluktuationen keinen qualitativen Einfluss auf das Ergebnis haben und der räumlich homogene Ordnungsparameter ϕ zur Beschreibung ausreicht.

Die Landau-Theorie kann keine Aussagen über die Existenz eines Phasenübergangs oder die Bedingungen, unter denen er existiert, machen. Der Schwachpunkt der Landau-Theorie ist, dass es neben dem Argument, dass es sich um eine „natürliche“ Annahme handelt, kein Argument dafür gibt, dass sich die Landau Freie Energie als Taylor-Entwicklung im Ordnungsparameter darstellen lässt. Im Vergleich mit Experimenten zeigt sich, dass die klassische Werte (siehe Tabelle S. 23), die die Landau-Theorie für die kritischen Exponente liefert, nicht für alle räumlichen Dimensionen richtig sind, was an der Vernachlässigung von Fluktuationen des Ordnungsparameters liegt. Die Symmetrie des Systems wird jedoch richtig behandelt, denn die betrachtete Symmetrie ist nicht die der Hamilton-Funktion, sondern die der geordneten Phase.

2.5 Ginzburg-Landau-Theorie

Die Ginzburg-Landau-Theorie [50, 82, 110, 112, 114] berücksichtigt Fluktuationen des Ordnungsparameters, indem sie das sogenannte Ginzburg-Landau-Funktional der Freien Energie $F_{GL}[\phi(\mathbf{r})]$ des räumlich variierenden Ordnungsparameter $\phi(\mathbf{r})$ betrachtet. Durch die Summation über alle möglichen Zustände $\phi(\mathbf{r})$ ergibt sich das thermodynamische Potential:

$$G(T) = k_B\,T \ln Z = k_B\,T \ln \int e^{-F_{GL}[\phi(\mathbf{r})]} \mathrm{D}\phi\,. \tag{2.39}$$

Das Ginzburg-Landau-Funktional entspricht daher einer effektiven Hamilton-Funktion.

Die Ginzburg-Landau-Theorie geht wie die Landau-Theorie davon aus, dass die Freie Energie analytisch im Ordnungsparameter $\phi(\mathbf{r})$ ist, wobei hier auch Gradiententerme in die Entwicklung der Freien Energie nach dem Ordnungsparameter einbezogen werden. Als erster Term kommt $\nabla\phi\cdot\phi^n$ in Betracht, wobei die Potenz n des Ordnungsparameters so gewählt werden muss, dass die Symmetrie des Systems erfüllt wird. Doch durch partielle Integration über den Raum entstehen aus diesem Term nur Oberflächenterme (siehe auch Abschnitt 3.2). Der als nächstes in Frage kommende Term $\nabla^2\phi$ wird durch Integration ebenfalls in Oberflächenterme umgewandelt. Weiter zeigt sich durch partielle Integration, dass die Terme $\phi\nabla^2\phi$ und $(\nabla\phi)^2$ modulo Oberflächenterme identisch sind. Damit lautet das Ginzburg-Landau-Funktional, das Fluktuationen in niedrigster Ordnung enthält:

$$F_{GL}[\phi(\mathbf{r})] = \int \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4 + b'(\nabla\phi)^2\,\mathrm{d}^d\mathbf{r}\,, \qquad \text{mit } \tau = b\,t\,, \quad b>0\,, \quad u>0\,, \quad b'>0\,. \tag{2.40}$$

Das Ginzburg-Landau-Funktional wird auch als ϕ^4-Modell bezeichnet. Es wird in der vorliegenden Arbeit benutzt, um die Ordnungsparameterprofile der verschiedenen betrachteten Systeme zu berechnen (siehe Gl. (3.8), (4.3), (5.35) und (6.8)).
Der Gradiententerm $(\nabla\phi)^2$ aus Gl. (2.40) bestraft Fluktuationen kleiner Wellenlänge. Die Zustandsumme Z wird daher von einer Ordnungsparameterkonfiguration, die räumlich langsam variiert, dominiert. Fluktuationen großer Wellenlänge verursachen kritische Singularitäten und zerstören die Annahme, dass die Energie analytisch im Ordnungsparameter ist. Das Problem kann durch eine Fouriertransformation des Ordnungsparameters gelöst werden. Fluktuationen mit großer Wellenlänge werden unterdrückt, indem Fluktuationen mit einem Wellenvektor $\mathbf{k}$ unterhalb eines Abschneideparameters k_0, $|\mathbf{k}| < k_0$, nicht zugelassen werden.

Die Zustandssumme Z aus Gl. (2.39) zu berechnen ist kein leichtes Unterfangen. Eine Möglichkeit diese Berechnung zu vereinfachen, die auch im Rahmen dieser Arbeit benutzt wird, besteht darin, die Summe aller möglichen Konfigurationen durch die wahrscheinlichste Konfiguration $m(\mathbf{r})$ zu ersetzen, die sich durch die Minimierung des Ginzburg-Landau-Funktionals auszeichnet:

$$\left.\frac{\partial F_{GL}}{\partial\phi}\right|_{\phi=m} = 0\,. \tag{2.41}$$

Damit entspricht diese Methode de facto einer Landau-Theorie mit dem Ginzburg-Landau-Funktional anstelle der Landau Freien Energie.

Als weitere Möglichkeit sei die Gaußsche Näherung [50, 110] erwähnt, bei der das Ginzburg-Landau-Funktional nach Abweichungen des Ordnungsparameters vom wahrscheinlichsten Zustand bis zur zweiten Ordnung entwickelt wird.

Ginzburg-Kriterium

Das Ginzburg-Kriterium [110, 113] gibt an, wann Fluktuationen berücksichtigt werden müssen und liefert daher auch den Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie. Damit die Ersetzung der Summe über alle Ordnungsparameterkonfigurationen durch die wahrscheinlichste Konfiguration (siehe Gl. (2.41)) gerechtfertig ist, müssen die Fluktuationen des Ordnungsparameters bedeutend kleiner sein als der Mittelwert des Ordnungsparameters. Aus dieser Forderung ergibt sich das sogenannte Ginzburg-Kriterium (siehe Anhang 9.3):

$$t^{\frac{d-4}{2}} \ll \frac{12\,b^2}{u}\left(\xi_0^+\right)^d\,. \tag{2.42}$$

Die Amplitude ξ_0^+ der Korrelationslänge ist gegeben durch[24]:

$$\xi_0^+ = \sqrt{\frac{2b'}{b}}\,, \qquad \left(\text{beachte:} \quad \xi_0^- = \sqrt{\frac{b'}{b}}\,\right) \tag{2.43}$$

so dass die sogenannte Ginzburg-Levanyuk[25]-Temperatur t_{GL} [82, 138],

$$t_{GL} = \left(\frac{12\,b^2}{u}\left(\xi_0^+\right)^{\frac{d}{2}}\right)^{\frac{2}{d-4}} = \left(\frac{12\,b^2}{u}\left(\frac{2b'}{b}\right)^{\frac{d}{2}}\right)^{\frac{2}{d-4}}\,, \tag{2.44}$$

nur von den Parametern des Ginzburg-Landau-Funktionals abhängt.

Das Kriterium ist dann erfüllt, wenn t klein genug ist, $t \ll t_{GL}$. Das System ist dann nahe genug am kritischen Punkt, so dass die Fluktuationen bedeutend werden und stark genug sind, die Annahmen der Landau-Theorie zu verletzen.
Da die Amplitude ξ_0^+ der Korrelationslänge normalerweise sehr klein ist, ist auch der Ausdruck $\frac{12\,b^2}{u}\left(\xi_0^+\right)^{\frac{d}{2}}$ klein. Für Dimensionen $d > 4$ wird somit die Ginzburg-Levanyuk-Temperatur t_{GL} noch kleiner als dieser Ausdruck. Es ist daher für $d > 4$ schwer, den Bereich zu erreichen, in dem die Fluktuationen wichtig werden und das System ein nicht-klassisches Verhalten zeigt, oder anders gesagt, die Landau-Theorie ist bis nahe an den kritischen Punkt heran gültig.
Im Vergleich dazu ist für den gleichen Wert des Ausdrucks $\frac{12\,b^2}{u}\left(\xi_0^+\right)^{\frac{d}{2}}$ die zugehörige Ginzburg-Levanyuk-Temperatur für Dimensionen $d < 4$ größer, und somit auch der Bereich um den kritischen Punkt, in dem Fluktuationen berücksichtigt werden müssen, größer, so dass die Landau-Theorie für den physikalisch interessanten Bereich $d < 4$ in der Regel nur außerhalb der kritischen Region gilt. Je kleiner die Dimension des betrachteten Systems ist, desto wichtiger sind die Fluktuationen.
Für Supraleiter ist die Amplitude ξ_0^+ jedoch so groß (siehe Abschnitt 2.1.3), dass die Ginzburg-Levanyuk-Temperatur für $d = 3$ so klein ist, dass das Ginzburg-Kriterium erst für sehr kleine Werte von t erfüllt ist. Der Temperaturbereich des nicht-klassischen kritischen Verhaltens in der Umgebung des kritischen Punkts ist sehr klein bzw. der Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie reicht im Fall der Supraleiter auch in $d = 3$ bis nahe an den kritischen Punkt heran. Wird aufgrund von Verunreinigungen in den Supraleitern die Amplitude ξ_0^+ kleiner [139, 140], wird der Bereich, im dem das nicht-klassische kritische Verhalten zu beobachten ist, größer.
Die Grenzdimension $d = 4$ des Ginzburg-Landau-Funktionals wird als obere kritische Dimension d_c bezeichnet.[26] Die kritische Dimension ist modellabhängig – so beträgt die kritische Dimension für ein Funktional, das im Vergleich zum Ginzburg-Landau-Funktional zusätzlich einen ϕ^6-Term enthält und den trikritischen Punkt beschreibt, $d_c = 6$. Im Fall $d = d_c$ existieren logarithmische Korrekturen zur Landau-Theorie.
Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse gelten daher für Systeme mit räumlichen Dimensionen $d \geq 4$. Benutzt man die im Rahmen der Landau-Theorie bzw. der Mean-Field-Theorie (siehe Abschnitt 2.6) berechneten Skalenfunktionen mit den Werten für die kritischen Exponenten, die

[24] Mittels des verallgemeinerten Fluktuations-Dissipations-Theorems (siehe Gl. (9.6)) lässt sich aus dem Ginzburg-Landau-Funktional die Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r})$ berechnen, aus der sich dann die Korrelationslänge ξ bestimmten lässt (vergleiche z.B. Gl. (9.8) und (9.18) oder Gl. (9.19)). Über das kritische Verhalten der Korrelationslänge (Gl. (2.18)) ergibt sich dann ihre Amplitude.
[25] Arkadi Petrovich Levanyuk, z. Zt. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid
[26] Es gibt auch eine untere kritische Dimension, unterhalb der es keine spontane Symmetrie-Brechung bei einer endlichen, d.h. nicht-verschwindenden, Temperatur gibt. Für das Ginzburg-Landau-Modell ist die untere kritische Dimension $d = 2$ [141].

sich z.B. durch Renormierungsgruppentheorie (siehe Abschnitt 2.7) oder durch Monte-Carlo-Simulationen für $d = 3$ [43] ergeben, anstelle der klassischen Werte der kritischen Exponenten (siehe Tabelle S. 23), lassen sich quantitativ gute Ergebnisse für $d = 3$ vorhersagen.

2.6 Mean-Field-Theorie

Um die Existenz eines Phasenübergangs und die Struktur der Singularitäten zu bestimmen, ist die Hamilton-Funktion der Ausgangspunkt. Doch in vielen Fällen lassen sich diese Modelle nicht exakt lösen. Für die lösbaren Modelle sind oft nur die Werte der kritischen Exponenten bekannt. Ist man darüber hinaus an weiteren Modellen oder am globalen Aussehen des Phasendiagramms interessiert, können die Systeme im Rahmen der sogenannten Mean-Field-Theorie [13, 50, 107, 114] untersucht werden.
Das Konzept der Mean-Field-Theorie wurde 1907 von Weiss [142, 143] zur Beschreibung der Ordnung in magnetischen Systemen als sogenannte Molekularfeldnäherung („molecular field approximation“) eingeführt. Seine Idee war, das effektive Feld, das auf ein einzelnes magnetisches Moment wirkt, bestehend aus den Wechselwirkungen des Teilchens mit den übrigen Teilchen und einem externen Feld, durch seinen Mittelwert zu ersetzen. Die Molekularfeldnäherung wird auch als „mean field approximation“ bezeichnet, eine Bezeichnung, die sich auch im Deutschen eingebürgert hat („Mean-Field-Theorie“, „Mean-Field-Näherung“).
Übertragen auf andere Systeme, z.B. auf ein nicht-ideales Gas, wird im Rahmen der Mean-Field-Theorie, der Effekt auf ein Teilchen von allen anderen Teilchen durch ein effektives Ein-Teilchen-Potential ersetzt, in dem sich alle Teilchen befinden.

Die Mean-Field-Theorie lässt sich auch im Rahmen der statistischen Mechanik interpretieren. Eine Konfiguration $\phi(\mathbf{r})$ des Ordnungsparameters trägt mit dem statistischen Boltzmann[27]-Gewicht $e^{-\mathcal{H}[\phi]}$, das durch die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}$ bestimmt ist, zur Zustandssumme Z bei:

$$Z = \int e^{-\mathcal{H}[\phi]}\, \mathrm{D}\phi\,. \tag{2.45}$$

Die Wahrscheinlichkeit eine Konfiguration $\phi(\mathbf{r})$ vorzufinden ist durch

$$\frac{1}{Z}\, e^{-\mathcal{H}[\phi]} \tag{2.46}$$

gegeben. Im Rahmen der Mean-Field-Theorie wird nur die wahrscheinlichste Konfiguration betrachtet, sie entspricht gleichzeitig der Konfiguration mit dem größten statistischen Gewicht und dem Minimum des Funktionals $\mathcal{H}[\phi]$:

$$\left.\frac{\partial \mathcal{H}[\phi]}{\partial \phi}\right|_{\phi=m} \stackrel{!}{=} 0\,. \tag{2.47}$$

Damit liefert die Mean-Field-Theorie letztendlich das gleiche Konzept wie die Landau-Theorie (siehe Gl. (2.36) bzw. Gl. (2.41)).

Die Mean-Field-Theorie berücksichtigt ebenso wie die Landau-Theorie keine Fluktuationen und liefert die klassischen kritischen Exponenten, d.h. auch sie gilt für Dimensionen $d \geq d_c$. Im

[27] Ludwig Eduard Boltzmann, ⋆ 20. Februar 1844 in Wien, † 5. September 1906 in Duino (bei Triest)

Vergleich zur Landau-Theorie ist sie jedoch nicht nur im Bereich des kritischen Punkts gültig und ist damit in der Lage ein Phasendiagramm global zu beschreiben.
Je weiter das System vom kritischen Punkt entfernt ist und je länger die Reichweite der betrachteten Wechselwirkungen ist, desto besser ist die Mean-Field-Näherung. Letzteres ist auf das Gesetz der großen Zahl zurückzuführen, da die Wechselwirkungen umso besser durch einen Mittelwert repräsentiert werden, je mehr Beiträge es gibt.
In der Mean-Field-Theorie werden die kollektiven Effekte überbewertet, d.h. sie liefert zu hohe kritische Temperaturen, die umso mehr neben der richtigen kritischen Temperatur liegen, je kleiner die Dimension d des Systems ist. Im Fall $d = 1$ ist sie sogar qualitativ falsch, denn in $d = 1$ existiert kein Phasenübergang, d.h. $T_c = 0$, während sich in Mean-Field-Näherung eine kritische Temperatur $T_c > 0$ ergibt.

Ist im Folgenden von der Mean-Field-Theorie die Rede, so ist, wenn nichts anderes gesagt wird, die Mean-Field-Theorie in $d = 4$ Dimensionen gemeint.

2.7 Renormierung

Das Konzept der Ginzburg-Landau-Theorie, Fluktuationen mit Wellenlängen, die bzgl. der Korrelationslänge groß sind, nicht zu berücksichtigen, bricht am kritischen Punkt zusammen, da dort die Korrelationslänge divergiert und daher keine intrinsische Längenskala mehr existiert.
Kadanoff folgerte 1966 [84] aus dieser Abwesenheit einer intrinsischen Längenskala, dass ein stark fluktuierender Zustand am kritischen Punkt auf verschiedenen Längenskalen, also z.B. auf einer feinen und einer groben Skala, qualitativ dasselbe Aussehen besitzen muss. Seine Reskalierungsargumente waren jedoch zu schwach, um seine Idee zu beweisen. Wilson gelang es 1971 [85, 86], einen allgemeinen Rahmen für konkrete Reskalierungsschemata zu schaffen und legte damit den Grundstein für die Renormierungsgruppentheorie.
Ziel der Renormierungsgruppentheorie ist es sogenannte Renormierungsgruppentransformationen zu finden, die eine Hamilton-Funktion auf einer Längenskala auf eine Hamilton-Funktion eines Systems auf größerer Längenskala abbilden [50, 107, 112, 114]. Dabei waschen Details aus, die thermodynamischen Größen sind unter diesen Transformationen nicht erhalten. An die Transformationen wird die Bedingung gestellt, dass sie den singulären Anteil der thermodynamischen Größen, der durch die größten Längenskalen und nicht durch mikroskopische Skalen bestimmt ist und aus dem die kritischen Eigenschaften folgen, erhalten. D.h. die Fluktuationen großer Wellenlänge müssen unverändert bleiben. Das zentrale Problem der Renormierungsgruppentheorie ist die Frage nach dem konkreten Aussehen der Abbildungen. Dabei gibt es viele Möglichkeiten, die Renormierungsgruppentheorie ist mehr eine Denkweise als ein allgemeines Rezept (Wilson: „One cannot write a renormalization cookbook.“ [144]).
Wilson arbeitete im Fourierraum, während es Niemeijer[28] und van Leeuwen[29] als erste gelang, eine Abbildung im realen Raum der Hamilton-Funktionen $\mathcal{H} \to \mathcal{H}'$ bzw. ihrer Kopplungskonstanten $\mathbf{K} \to \mathbf{K}'(\mathbf{K})$ zu finden [144, 145].
Um die Abbildung zwischen den Hamilton-Funktionen definieren zu können, ist es nötig, vergröberte Variablen zu definieren. Ist z.B. eine Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(s)$ für Ising-Spins s der Ausgangspunkt, dann müssen Ising-Spins s' für die vergröberte Hamilton-Funktion $\mathcal{H}'(s')$ konstruiert werden. Für den Fall eines Dreiecksgitter in zwei Dimensionen, werden Zellen mit drei Spins gebildet, wobei die Zellen wiederum ein Dreiecksgitter bilden. Den Zellen wird ein Zellspin zugeordnet, der entsprechend der Mehrheitsregel („majority rule“) gebildet wird: der Zellspin

[28] Th. Niemeijer
[29] J. M. J. van Leeuwen, ⋆ 5. August 1932 Heerhugowaard, Niederlande, z. Zt. Universiteit Leiden, Niederlande

zeigt in die Richtung, in die die Mehrheit der Spins in der Zelle zeigt.
Mit jeder Iteration der Abbildung zwischen den Kopplungskonstanten reduziert sich die Korrelationslänge um den Faktor l:

$$\xi(\mathbf{K}') = \frac{1}{l}\,\xi(\mathbf{K})\,, \tag{2.48}$$

wobei l der Faktor ist, mit dem die Längenskala reskaliert wird. Durch wiederholte Anwendung der Renormierungsgruppentransformation werden Hamilton-Funktionen auf eine Fixpunkt-Hamilton-Funktion mit Fixpunkt-Kopplungskonstanten abgebildet. Es können mehrere Fixpunkte existieren, die jeweils ihren eigenen Einzugsbereich („basin of attraction“) besitzen. Ziel ist es, diese Fixpunkte der Renormierungsgruppentransformationen zu finden. Hamilton-Funktionen, die zum gleichen Einzugsbereich eines Fixpunktes gehören, besitzen dieselben kritischen Exponenten. Die unterschiedlichen Universalitätsklassen entsprechen also den Einzugsbereichen verschiedener Fixpunkte. Die Dynamik der Hamilton-Funktion bzw. ihrer Kopplungskonstanten $\mathbf{K}$ bei der Iteration der Renormierungsgruppentransformation lässt sich durch Flusslinien im Raum der Kopplungskonstanten darstellen.
Das Ginzburg-Landau-Funktional ist ein Fixpunkt, d.h. seine Form bleibt unter Renormierungsgruppentransformationen erhalten, nur die Kopplungskonstanten ändern sich, bis die Fixpunkt-Kopplungskonstanten erreicht sind. Alle Hamilton-Funktionen, die die gleiche Symmetrie besitzen wie das Ginzburg-Landau-Funktional streben unter Renormierungsgruppentransformationen gegen diesen Fixpunkt [146].
Auch Näherungen von Renormierungsgruppentransformationen können ein nicht-klassisches singuläres Verhalten der thermodynamischen Größen ergeben. Aus der Renormierungsgruppentheorie ergeben sich die Skalenhypothese Widoms und die Hyperscaling-Relation auf natürliche Weise.

ϵ-Entwicklung

Es zeigt sich, dass der Fixpunkt, der durch das Ginzburg-Landau-Funktional und die Fixpunktwerte für die Kopplungskonstanten charakterisiert ist, für Dimensionen $d < 4$ nicht stabil ist. Wilson und Fisher hatten 1972 die Idee, die Abweichung ϵ von der oberen kritischen Dimension $d_c = 4$, $\epsilon = 4 - d$, als kleinen Parameter für eine Störungsentwicklung zu verwenden, um die Abweichung des wirklichen kritischen Verhaltens vom kritischen Verhalten in der Mean-Field-Theorie in Dimensionen unterhalb der kritischen Dimension zu beschreiben, und die kritischen Exponenten als glatte Funktionen der Dimension d zu betrachten [147]. Die Fixpunkt-Werte der Kopplungskonstanten und die kritischen Exponenten ergeben sich dann in Abhängigkeit von ϵ und Potenzen davon. Für das Ginzburg-Landau-Funktional ergeben sich zwei Fixpunkte, die als Gaußscher und als nicht-trivialer Fixpunkt bezeichnet werden. Die Fixpunkte fallen für $d = 4$ bzw. $\epsilon = 0$ zusammen, für $d > 4$ bzw. $\epsilon < 0$ ist der nicht-triviale Fixpunkt unphysikalisch. Für $d < 4$ bzw. $\epsilon > 0$ wird der Gaußsche Fixpunkt instabil, der nicht-triviale Fixpunkt ist durch die Kopplungskonstante u^* charakterisiert, für die gilt [112, 146, 148]:

$$u^* \sim \epsilon + \mathcal{O}(\epsilon^2)\,. \tag{2.49}$$

Wird bis zu einer gewissen Ordnung von ϵ der Wert $\epsilon = 1$ eingesetzt, stellt sich heraus, dass die ϵ-Entwicklung selbst für $\epsilon = 1$, d.h. für die physikalisch interessante Dimension $d = 3$, Werte liefert, die nicht stark von den numerischen Ergebnissen abweichen. Es ist daher eine gängige Methode, kritische Exponenten für $d = 3$ über die ϵ-Entwicklung mit $\epsilon = 1$ zu berechnen.

Die Mean-Field-Theorie entspricht der nullten Ordnung einer $\epsilon = 4 - d$-Entwicklung.

2.8 Homogene Systeme

Zum Abschluss dieses einführenden Kapitels soll der einfachste Fall von Systemen aus der Ising-Universalitätsklasse, der Fall unbegrenzter homogener Systeme, im Rahmen der Mean-Field-Theorie betrachtet werden. Im Besonderen werden binäre Mischungen betrachtet, die Ergebnisse gelten aber auch für jedes andere System, das der Ising-Universalitätsklasse angehört.

Unendliche homogene Systeme, die nicht durch eine Oberfläche oder ein Substrat begrenzt werden und auf die nur homogene Felder einwirken (falls externe Felder existieren), werden als „Bulk“ bezeichnet. Im Bulk ist der Ordnungsparameter ϕ ortsunabhängig und das Problem damit räumlich nulldimensional. In der Nähe des kritischen Punktes lässt sich der Ordnungsparameter durch das Potenzgesetz (siehe Gl. (2.12))

$$\phi(t) = a|t|^{\beta} \tag{2.50}$$

beschreiben. Die Korrelationslänge verhält sich bei Annäherung an den kritischen Punkt gemäß des Potenzgesetztes (siehe Gl. (2.18))

$$\xi^{\pm} = \xi_0^{\pm}|t|^{-\nu}\,. \tag{2.51}$$

In den folgenden beiden Abschnitten sollen homogene Systeme sowohl für den feldfreien Fall als auch für den Fall externer Felder im Rahmen der Mean-Field-Näherung beschrieben und die nicht-universellen Amplituden a und $\xi_0^{\pm}$ bestimmt werden.

2.8.1 feldfreier Fall

Ausgangspunkt der Berechnung des Ordnungsparameters eines unendlich ausgedehnten homogenen Systems im feldfreien Raum ist die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}[\phi]$, die durch ein Volumenintegral über Potenzen des Ordnungsparameters $\phi(\mathbf{r}) = \phi$ gegeben ist (siehe Gl. (2.37) und (2.38)):

$$\mathcal{H}(\phi) = \int_V \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4 \;\; \mathrm{d}^d\mathbf{r}\,, \qquad \text{wobei} \quad \tau = b\,t, \quad b > 0 \quad \text{und} \quad u > 0\,. \tag{2.52}$$

Dabei gibt d die räumliche Dimension des Systems an, der Proportionalitätsfaktor b ist durch die Amplitude ξ_0^+ der Korrelationslänge gegeben: $b = (\xi_0^+)^{-2}$.

Die Amplituden der Korrelationsfunktion oberhalb bzw. unterhalb der kritischen Temperatur sind gegeben durch (siehe Gl. (2.43)):

$$\xi_0^+ = \sqrt{\frac{t}{\tau}}\,, \qquad \xi_0^- = \sqrt{\frac{t}{2\tau}}\,. \tag{2.53}$$

Im Rahmen der Mean-Field-Näherung wird der Ordnungsparameter ϕ durch die Konfiguration m des Ordnungsparameters ersetzt, die das größte statistische Gewicht besitzt (siehe Gl. (2.47)):

$$\left.\frac{\delta\mathcal{H}(\phi)}{\delta\phi}\right|_{\phi=m} = 0\,. \tag{2.54}$$

Diese Minimierung der Hamilton-Funktion bzgl. des Ordnungsparameters liefert die Bestimmungsgleichung für den Ordnungsparameter in Mean-Field-Näherung:

$$\tau m + \frac{u}{3!}\,m^3 = 0\,. \tag{2.55}$$

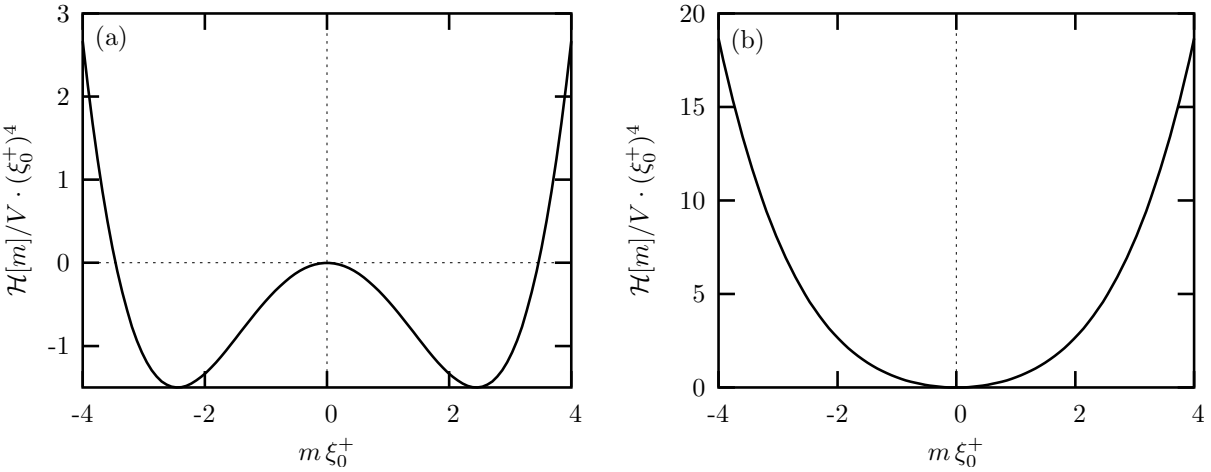


Abb. 2.11: Die dimensionslose Hamilton-Funktion $\mathcal{H}[m]/V \cdot (\xi_0^+)^4$ eines homogenen Systems als Funktion des dimensionslosen Ordnungsparameters $m \cdot \xi_0^+$, mit $t = 1$ und $u = 1$. (a) für Temperaturen unterhalb von T_c, mit Minima bei $\pm m_b = \pm \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} (\xi_0^+)^{-1} |t|^{\frac{1}{2}}$. (b) für Temperaturen oberhalb von T_c, mit einem Minimum bei $m_b = 0$.

Daraus ergibt sich für den Bulkwert m_b des Ordnungsparameters folgende Lösung:

$$m_b(\tau) = \begin{cases} \pm\sqrt{\frac{6|\tau|}{u}} & , \quad \tau < 0 \\ 0 & , \quad \tau > 0\,, \end{cases} \tag{2.56}$$

bzw. mit $\tau = \left(\xi_0^+\right)^{-2} t$

$$m_b(t) = \begin{cases} \pm \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\xi_0^+\right)^{-1} |t|^{\frac{1}{2}} & , \quad t < 0 \\ 0 & , \quad t > 0 \end{cases} \overset{(2.50)}{=} \begin{cases} \pm a\,|t|^{\frac{1}{2}} & , \quad t < 0 \\ 0 & , \quad t > 0\,. \end{cases} \tag{2.57}$$

Für die nicht-universelle Amplitude a des Ordnungsparameters m der Ising-Universalitätsklasse gilt daher im Rahmen der Mean-Field-Theorie

$$a = \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\xi_0^+\right)^{-1} = \left(\frac{3}{u}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\xi_0^-\right)^{-1}\,. \tag{2.58}$$

Im Fall der binären Mischung wird mit dem Ordnungsparameter m_b die Entmischung der beiden Komponenten unterhalb der kritischen Temperatur beschrieben.

In den Abb. 2.11(a) und (b) ist die Abhängigkeit der Hamilton-Funktion $\mathcal{H}$ vom Mean-Field-Ordnungsparameter m gezeigt. (Der Ordnungsparameter m mit der Dimension (Länge)$^{-1}$ wird durch Multiplikation mit der Länge ξ_0^+ dimensionslos, ebenso die auf das (in Mean-Field-Theorie vierdimensionale) Volumen V normierte Hamilton-Funktion $\mathcal{H}$ durch Multiplikation mit $(\xi_0^+)^4$.) Unterhalb der kritischen Temperatur T_c ist die Lösung $m_b = 0$ instabil (siehe Abb. 2.11(a)). Welcher der beiden Werte $\pm \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\xi_0^+\right)^{-1} |t|^{\frac{1}{2}}$ als Bulkwert angenommen wird, entscheidet sich entweder spontan (siehe „spontane Magnetisierung“ bei magnetischen Systemen) oder aber durch ein sehr kleines externes Feld h, das für den Bulkwert aber nur eine sehr kleine Störung darstellt. Diese Lösung ist unterhalb von T_c stabil. Für Temperaturen größer als T_c sind diese Werte keine Lösung der Differentialgleichung (siehe Abb. 2.11(b)).

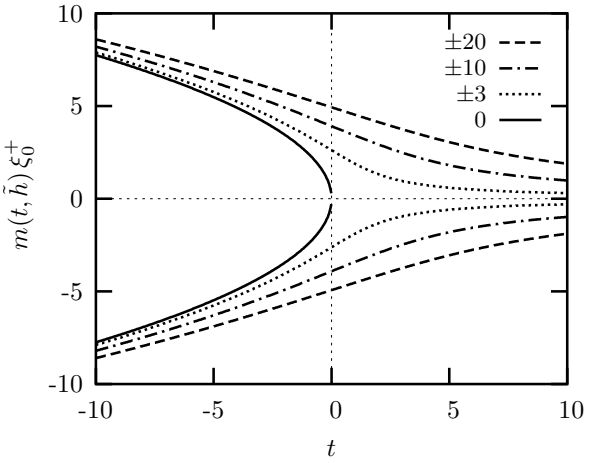


Abb. 2.12: Dimensionsloser Ordnungsparameter $m(t,h)\xi_0^+$ im Bulk als Funktion der reduzierten Temperatur $t = (T - T_c)/T_c$ für verschiedene Werte des externen dimensionslosen Feldes $\tilde{h} = h(\xi_0^+)^3$ (mit $u = 1$). Für positive Felder $\tilde{h} > 0$ ist der Ordnungsparameter positiv.

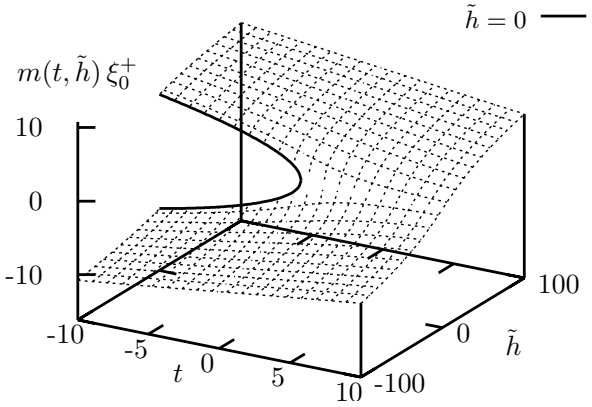


Abb. 2.13: Dimensionsloser Ordnungsparameter $m(t,h)\xi_0^+$ im Bulk als Funktion der reduzierten Temperatur t und des externen dimensionslosen Feldes $\tilde{h} = h(\xi_0^+)^3$ (für $u = 1$).

2.8.2 externe Felder

Der Fall externer Felder, die auf das ganze System wirken (sogenannte Bulk-Felder), wird in den folgenden Kapiteln nicht betrachtet und wird für den Fall homogener Systeme nur zur Vollständigkeit aufgeführt.

Sind externe Felder, die homogen auf das ganze System wirken, vorhanden, ist der Ordnungsparameter nicht nur eine Funktion der Temperatur T bzw. der reduzierten Temperatur t, sondern auch des Feldes H bzw. des reduzierten Feldes h, $\phi = \phi(t,h)$.
Äußere homogene Felder h werden in erster Ordnung durch eine lineare Wechselwirkung zwischen Feld und Ordnungsparameter berücksichtigt (vergleiche Gl. (2.52)):

$$\mathcal{H}(\phi) = \int_V \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4 - h\phi \;\mathrm{d}^d\mathbf{r}\,. \tag{2.59}$$

Dabei wird das Vorzeichen des Terms $h\phi$ so gewählt, dass sich für positive Felder ein positiver Ordnungsparameter ergibt ($h > 0 \Rightarrow \phi > 0$).
Die Minimierung der Hamilton-Funktion bzgl. des Ordnungsparameters (vergleiche Gl. (2.54)) liefert die Bestimmungsgleichung für den Mean-Field-Ordnungsparameter:

$$\tau m + \frac{u}{6}\,m^3 - h = 0\,. \tag{2.60}$$

Mittels der Formel von Cardano[30] findet man die Lösung

$$m(\tau,h) = \sqrt[3]{-\frac{3h}{u} + \sqrt{\frac{9h^2}{u^2} + \frac{8\tau^3}{u^3}}} + \sqrt[3]{-\frac{3h}{u} - \sqrt{\frac{9h^2}{u^2} + \frac{8\tau^3}{u^3}}}\,. \tag{2.61}$$

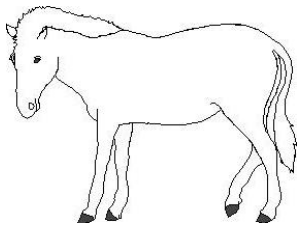
[30] Gerolamo Cardano, ⋆ 24. September 1501 in Pavia, † 20. September 1576 in Rom

Durch die Einführung eines dimensionslosen Feldes $\tilde{h} = h(\xi_0^+)^3$ ergibt sich für den dimensionslosen Ordnungsparameter $m(t,h)\xi_0^+$:

$$m(t,h)\xi_0^+ = \sqrt[3]{-\frac{3\tilde{h}}{u} + \sqrt{\frac{9\tilde{h}^2}{u^2} + \frac{8t^3}{u^3}}} + \sqrt[3]{-\frac{3\tilde{h}}{u} - \sqrt{\frac{9\tilde{h}^2}{u^2} + \frac{8t^3}{u^3}}}\,. \tag{2.62}$$

Abbildung 2.12 zeigt den dimensionslosen Ordnungsparameter $m(t,h)\xi_0^+$ als Funktion der reduzierten Temperatur t für verschiedene Werte des dimensionslosen Feldes $\tilde{h}$ für eine feste Amplitude a bzw. einen festen Wert des Parameters u ($u = 1$). In Abb. 2.13 ist der dimensionslose Ordnungsparameter $m(t,h)\xi_0^+$ als Funktion der Variablen t und $\tilde{h}$ dargestellt.

3 Kritische Adsorption an homogenen Substraten



Wird eine binäre Mischung durch ein homogenes Substrat begrenzt, so wird stets eine der beiden Komponenten bevorzugt vom Substrat adsorbiert, da die Wechselwirkung zwischen der einen Komponente und dem Substrat sicher nicht gleich groß ist wie die Wechselwirkung zwischen der anderen Komponente und dem Substrat. Diese Präferenz des Substrats für eine der Komponenten verstärkt sich beim Annähern an den kritischen Punkt und führt zu einer Anreicherung der bevorzugten Komponente am Substrat. Dieses Phänomen wird als kritische Adsorption bezeichnet und wurde von Fisher und de Gennes 1978 [17] vorhergesagt. In diesem Kapitel werden die Ordnungsparameterprofile der kritischen Adsorption an homogenen Substraten für unendliche und endliche Oberflächenfelder beschrieben.

3.1 Universalitätsklassen für Oberflächen

Oberflächen von begrenzten Systemen sind die Ursache für Inhomogenitäten des Ordnungsparameters ϕ. Dabei kann es sich um freie Grenzflächen zwischen einer Flüssigkeit und dem dazugehörigen Dampf oder um Oberflächen, die durch begrenzende Wände oder Substrate entstehen, handeln. In diesem Kapitel ist immer von homogenen Oberflächen, die durch Substrate erzeugt werden, die Rede, da im nächsten Schritt (siehe Kapitel 4) die Strukturierung von Oberflächen betrachtet wird, die bei freien Oberflächen nicht möglich ist; die in diesem Abschnitt beschriebenen Sachverhalte gelten aber auch für freie Oberflächen.

Das Profil des Ordnungsparameters hängt von der Randbedingung, die an der Oberfläche gilt, ab. Als Folge spalten die Universalitätsklassen in der Nähe des kritischen Punktes in Oberflächen-Universalitätsklassen auf. Die Ising-Universalitätsklasse, der die betrachteten binären Mischungen angehören, spaltet durch die Anwesenheit homogener Substrate in drei Oberflächen-Universalitätsklassen auf, die als „gewöhnliche“ („ordinary“), als „spezielle“ („special“) und als „normale“ („normal“) bzw. „außergewöhnliche“ („extra-ordinary“) Oberflächen-Universalitätsklasse bezeichnet werden [15, 16]. Die Oberflächen-Universalitätsklassen werden durch kritische Oberflächen-Exponenten und Oberflächen-Amplituden charakterisiert. Die Randbedingung, die auf das System wirkt, bestimmt, in welche der drei Oberflächen-Universalitätsklassen es fällt.

Es zeigt sich, dass das Oberflächenfeld h_1 und die Oberflächenverstärkung c ausreichen, um den Einfluss der Oberfläche zu beschreiben. Die Bezeichnungen „Oberflächenfeld“ und „Oberflächenverstärkung“ stammen aus der Beschreibung magnetischer Oberflächenphänomene (siehe Abschnitt 2.2.2) [15, 16].

Die gewöhnliche Oberflächen-Universalitätsklasse ist durch ein verschwindendes Oberflächenfeld und eine positive Oberflächenverstärkung gekennzeichnet ($h_1 = 0,\ c > 0$), die den Ordnungsparameter an der Oberfläche auf Werte unterhalb des Bulkwertes reduziert. Für magnetische Systeme ist dies der übliche Fall – daher der Name gewöhnliche Oberflächen-Universalitätsklasse. Bei magnetischen Systemen besitzen die Spins an der Oberfläche weniger Bindungen zu Nachbarn als die Spins im Innern des Systems. Dadurch sind die Spins an der Oberfläche weniger geordnet und der Ordnungsparameter ist an der Oberfläche im Vergleich zum Bulk reduziert („effect of missing bonds“).
Der speziellen Oberflächen-Universalitätsklasse gehören Systeme mit einem multikritischen Punkt an, an dem der Ordnungsparameter an der Oberfläche und gleichzeitig im Bulk einen Phasenübergang macht. Sie wird durch ein verschwindendes Oberflächenfeld und eine Oberflächenverstärkung, die in der Mean-Field-Theorie verschwindet und für ein flaches Ordnungsparameterprofil sorgt ($h_1 = 0,\ c = 0$), beschrieben. Werden Fluktuationen berücksichtigt, divergiert das Ordnungsparameterprofil nahe der Oberfläche.
Die normale Oberflächen-Universalitätsklasse ist durch ein nicht-verschwindendes Oberflächenfeld und das Verschwinden der Oberflächenverstärkung charakterisiert ($|h_1| > 0, c = 0$). Das führt dazu, dass der Ordnungsparameter an der Oberfläche einen größeren Wert besitzt als im Bulk, selbst oberhalb der kritischen Temperatur, bei der der Ordnungsparameter im Bulk verschwindet. Für flüssige Systeme ist dies der Normalfall. In magnetischen Systemen kann ein Ordnungsparameterprofil, das an der Oberfläche größere Werte besitzt als im Bulk nur durch ein fehlendes Oberflächenfeld und eine negative Oberflachenverstärkung realisiert werden ($h_1 = 0,\ c < 0$). Da dies für magnetische System unüblich ist, spricht man in diesem Fall von der außergewöhnlichen Oberflächen-Universalitätsklasse. Die normale und die außergewöhnliche Oberflächen-Universalitätsklasse sind äquivalent und an den ihren Fixpunkten, ($|h_1| \to \infty,\ c = 0$) für flüssige Systeme und ($h_1 = 0,\ c \to -\infty$) für magnetische Systeme, identisch. Die beiden Oberflächen-Universalitätsklassen besitzen daher dasselbe asymptotische Verhalten, was 1977 zunächst vorhergesagt wurde [149] und 1994 bewiesen werden konnte [150].

Im Fall von homogenen planaren Substraten ist neben der Korrelationslänge $\xi^{\pm}$ der Abstand z vom Substrat die zweite relevante Längenskala. Daher besitzen die Ordnungsparameterprofile neben der Temperaturvariablen eine räumliche Abhängigkeit, $\phi = \phi(z,t)$.
Wird der Abstand vom Substrat mit der Korrelationslänge skaliert, nimmt der Ordnungsparameter $\phi(z,t)$ an den Fixpunkten ($|h_1| \to \infty,\ c = 0$) und ($h_1 = 0,\ c \to -\infty$) die folgende Skalenform an (vergleiche Gl. (2.50), Fußnote S. 26)

$$\phi(z,t) = a|t|^{\beta} P^{\pm}(w) \qquad \text{für } t \gtrless 0\,, \qquad \text{mit } w = \frac{z}{\xi^{\pm}}\,, \quad \xi^{\pm} = \xi_0^{\pm}|t|^{-\nu}\,, \tag{3.1}$$

wobei die Skalenvariable w den Abstand zum Substrat in Einheiten der Korrelationslänge $\xi^{\pm}$ beschreibt. Am kritischen Punkt, d.h. für $t = 0$, verliert die Skalenvariable w ihre Bedeutung, der Ordnungsparameter ist dann durch den Grenzwert $\lim_{t\to 0} \frac{\phi}{a|t|^{\beta}}$ gegeben.
Sind die nicht-universelle Amplitude a und die nicht-universelle Amplitude ξ_0^{+} der Korrelationslänge ξ^{+} (siehe Gl. (2.51)) festgelegt, sind die Skalenfunktionen $P^{\pm}(w)$ für Temperaturen oberhalb bzw. unterhalb des kritischen Punkts universell. (Es reicht aus, eine der beiden Amplituden $\xi_0^{\pm}$ der Korrelationslängen $\xi^{\pm}$ festzulegen, da das Verhältnis ξ_0^{+}/ξ_0^{-} der beiden universell ist (siehe Abschnitt 2.2)). Aufgrund ihrer Universalität sind die Skalenfunktionen wichtig, insbesondere für die Numerik (siehe dazu auch Kapitel 7). Daher werden im folgenden zusätzlich zu den Ordnungsparameterprofilen und den Gleichungen, in die die Ordnungsparameterprofile eingehen, auch immer die Skalenfunktionen und die entsprechenden Gleichungen für die Skalenfunktionen angegeben.

Die Amplitude a wird so gewählt, dass die Skalenfunktion $P^-(w)$ unterhalb der kritischen Temperatur für große Abstände vom Substrat gegen den Wert 1 strebt, d.h. die Amplitude a entspricht der Amplitude des Ordnungsparameters im Bulk, $\phi(z \to \infty, t < 0) = a|t|^\beta$ (siehe Gl. (2.50)). Mit dieser Wahl der Amplituden findet man folgendes Verhalten der Skalenfunktionen [15, 16]:

$$P^\pm(w \to 0) \sim w^{-\frac{\beta}{\nu}}\,, \tag{3.2}$$
$$P^+(w \to \infty) \sim e^{-w}\,, \tag{3.3}$$
$$P^-(w \to \infty) - 1 \sim e^{-w}\,. \tag{3.4}$$

Nahe der Oberfläche fällt das Ordnungsparameterprofil mit einem Potenzgesetz ab (Gl. (3.2)), während es für große Abstände vom Substrat und Temperaturen oberhalb von T_c exponentiell gegen den Bulkwert 0 (Gl. (3.3)) bzw. für Temperaturen unterhalb von T_c gegen den Bulkwert 1 strebt (Gl. (3.4)).

Jenseits der Fixpunkte der Renormierungsgruppe (siehe Abschnitt 2.7) besitzen das Oberflächenfeld h_1 und die Oberflächenverstärkung c endliche Werte. Sie treten dann als zusätzliche Parameter im Ordnungsparameterprofil auf, das dann folgendes Skalenverhalten zeigt:

$$\phi(z, t; h_1; c) = a|t|^\beta P^\pm(|t|^\nu\,(\xi_0^\pm)^{-1}\,z, |t|^{-\Delta_1}\,(\xi_0^\pm)^{\frac{d}{2}}\,h_1, |t|^{-\Phi}\,\xi_0^\pm\,c)\,, \tag{3.5}$$

dabei sind Δ_1 und Φ kritische Oberflächenexponenten [16].

Für endliche Werte des Oberflächenfeldes h_1 und endliche Werte der Oberflächenverstärkung c nimmt das Ordnungsparameterprofil an der Oberfläche einen endlichen Wert an,

$$|\phi(z = 0, t; h_1 < \infty, c < \infty)| \quad < \quad \infty\,, \tag{3.6}$$
$$|P^\pm(w = 0, \tilde{h}_1 < \infty, \tilde{c} < \infty)| \quad < \quad \infty\,, \tag{3.7}$$

wobei $\tilde{h}_1$ das skalierte Oberflächenfeld und $\tilde{c}$ die skalierte Oberflächenverstärkung beschreiben.

3.1.1 Phasendiagramm

Die Parameter Oberflächenverstärkung c und reduzierte Temperatur t bzw. der dazu proportionale Parameter τ ($\tau = b\,t$) bilden einen Phasenraum. Abbildung 3.1 zeigt das Phasendiagramm für verschwindende Oberflächenfelder ($h_1 = 0$) mit den entsprechenden Ordnungsparameterprofilen und den möglichen Phasenübergängen, die alle zweiter Ordnung sind. Die jeweiligen Ordnungsparameterprofile lassen sich qualitativ durch den Einfluss der Temperatur und der Oberflächenverstärkung auf das System erklären.
Unterhalb der kritischen Temperatur T_c des Bulks bzw. für $\tau < 0$ ist das System im Bulk geordnet und besitzt dort einen nicht-verschwindenden Wert des Ordnungsparameters. Oberhalb der kritischen Temperatur T_c bzw. für $\tau > 0$ ist das System im Bulk ungeordnet, daher verschwindet der Ordnungsparameter im Bulk.
Die Oberflächenverstärkung c des kontinuierlichen Modells lässt sich mit den Kopplungskonstanten eines Gittermodells in Zusammenhang bringen (siehe Abschnitt 2.2.2). Im Fall $c > 0$ ist das System an der Oberfläche weniger geordnet als im Bulk und umgekehrt an der Oberfläche stärker geordnet als im Bulk, wenn $c < 0$.
Für $\tau > 0$ und betragsmäßig große negative Oberflächenverstärkungen, (in Mean-Field-Theorie: $c^2 > \tau$), ist der ordnende Einfluss der Oberflächenverstärkung auf das Volumen stärker als der Einfluss der Temperatur, die eine Ordnung des Volumens zerstört. Das Ordnungsparameterprofil

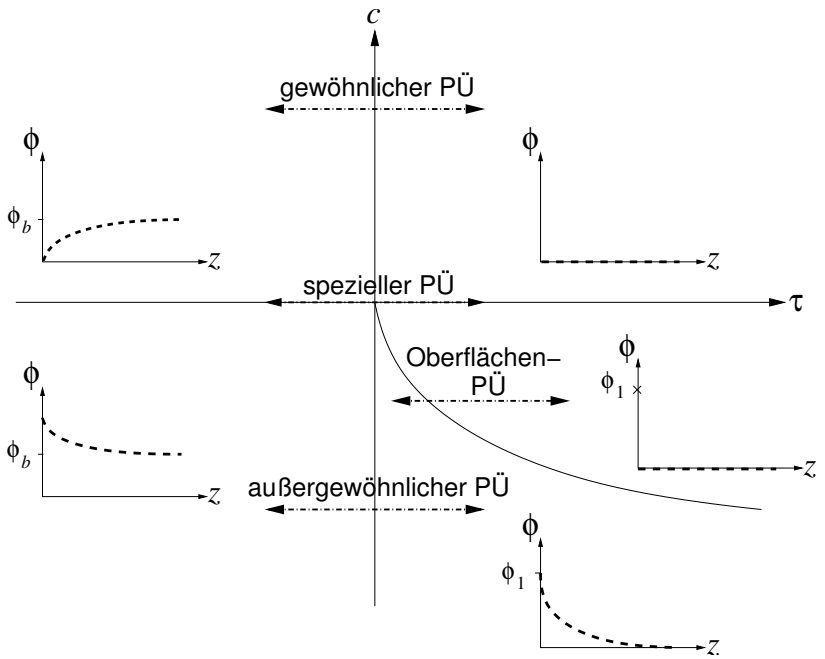


Abb. 3.1: c-τ-Phasendiagramm des halbunendlichen Ising-Modells für verschwindende Oberflächenfelder h_1 mit den Ordnungsparameterprofilen und den entsprechenden Phasenübergängen zwischen den Profilen. Der Phasenübergang zwischen den Ordnungsparameterprofilen für $(c < 0, \tau < 0)$ und $(c < 0, \tau > 0)$ wird im magnetischen Kontext als „außergewöhnlich“ und für flüssige Systeme als „normal“ bezeichnet. Die Linie, die beim Oberflächen-Phasenübergang überquert wird, ist im Rahmen der Mean-Field-Theorie (siehe Abschnitt 2.6) durch $\tau = c^2$ gegeben.

fällt mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche auf null ab. Für kleinere Oberflächenverstärkungen (in Mean-Field-Theorie: $c^2 < \tau$) ist für $\tau > 0$ der Einfluss der Temperatur größer als der Einfluss der Oberflächenverstärkung, d.h. die Reichweite der Oberflächenverstärkung klein, das Profil ist nur an der Oberfläche von null verschieden.

Der Übergang zwischen $\tau < 0$ und $\tau > 0$ für positive Oberflächenverstärkungen $c > 0$ wird als „gewöhnlicher“ Phasenübergang („ordinary transition“) bezeichnet. Er beschreibt den Übergang zwischen einem geordneten Bulk und einem ungeordneten Bulk während die Oberfläche ungeordnet bleibt. Der Ursprung dieser Bezeichnung sind die magnetischen Systeme, für die der gewöhnliche Phasenübergang der übliche ist.
Der „außergewöhnliche“ Phasenübergang („extra-ordinary transition“) von $\tau < 0$ nach $\tau > 0$ (mit $\tau < c^2$) ist der Übergang von einem geordneten Bulk zu einem ungeordneten Bulk bei geordneter Oberfläche, deren Ordnung größer ist als die Ordnung im Bulk. Bei magnetischen Systemen tritt dieser Phasenübergang selten auf, daher sein Name. In flüssigen Systemen ist der entsprechende Phasenübergang $\tau < 0 \leftrightarrow \tau > 0$ mit $c = 0, h_1 \neq 0$ der übliche Phasenübergang und wird in diesem Zusammenhang daher als „normaler“ Phasenübergang („normal transition“) bezeichnet.
Der Phasenübergang zwischen einer geordneten und einer ungeordneten Oberfläche zwischen $0 < \tau < c^2$ und $\tau > c^2$, während der der Bulk ungeordnet bleibt, wird „Oberflächen-Phasenübergang“ („surface transition“) genannt.
Beim „speziellen“ Phasenübergang („special transition“) für $c = 0$ zwischen $\tau < 0$ und $\tau > 0$

wird gleichzeitig die Linie $\tau = 0$ und die Linie $\tau = c^2$ überquert, d.h. Bulk und Oberfläche machen gleichzeitig einen Phasenübergang.

3.2 unendliche Felder

Ist man neben dem asymptotischen Skalenverhalten des Ordnungsparameters auch an den expliziten Ordnungsparameterprofilen $\phi(\mathbf{r})$ interessiert, müssen diese wie für den Bulk über die Hamilton-Funktion bzw. das Ginzburg-Landau-Funktional berechnet werden (Gl. (2.40), (2.59)). Die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}[\phi]$ lässt sich in einen Anteil $\mathcal{H}_b[\phi]$ im Volumen V und einen Anteil $\mathcal{H}_s[\phi]$ auf der Oberfläche S aufspalten [15, 16]:

$$\mathcal{H}_b[\phi] = \int_V \frac{1}{2}\,(\partial_z\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4 - h\phi \;\; \mathrm{d}^{d-1}\mathbf{r}_\parallel\,\mathrm{d}z\,, \tag{3.8}$$

$$\mathcal{H}_s[\phi] = \int_S \frac{c}{2}\,\phi^2 - h_1\phi \;\; \mathrm{d}^{d-1}\mathbf{r}_\parallel\,, \tag{3.9}$$

wobei $\mathbf{r}_\parallel$ einen Vektor parallel zum Substrat bezeichnet. Die homogene Oberfläche ist Ursache für einen Gradienten $\partial_z\phi$ des Ordnungsparameters ϕ senkrecht zum Substrat, verursacht aber keine Inhomogenitäten parallel zur Wand. Die Hamilton-Funktion ist inversionsinvariant bzgl. $\partial_z\phi$, da die Richtung der räumlichen Variation für die Energie unbedeutend ist. Die räumliche Variation wird daher durch den Term $(\partial_z\phi)^2$ in der Hamilton-Funktion berücksichtigt. Der Term $\phi\partial_z\phi$ wird durch partielle Integration zu einem Beitrag zum Oberflächenintegral $\mathcal{H}_s$ und kommt somit nur einer Umdefinierung der Oberflächenverstärkung c gleich. Er kann daher vernachlässigt werden.
Die Wechselwirkung des homogenen Substrats mit dem angrenzenden System wird durch das auf der gesamten Oberfläche S konstante Oberflächenfeld h_1 und die Oberflächenverstärkung c beschrieben. Im Oberflächenanteil $\mathcal{H}_s[\phi]$ gehen diese Parameter als in erster Ordnung als linearer bzw. quadratischer Term ein.[1]

Die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}[\phi] = \mathcal{H}_b[\phi] + \mathcal{H}_s[\phi]$ wird im Rahmen der Mean-Field-Theorie (siehe Abschnitt 2.6) bzgl. des Ordnungsparameters minimiert (vergleiche Gl. (2.54)):

$$\left.\frac{\partial\mathcal{H}_b[\phi]}{\partial\phi}\right|_m + \left.\frac{\partial\mathcal{H}_s[\phi]}{\partial\phi}\right|_m \stackrel{!}{=} 0\,. \tag{3.10}$$

Durch die partielle Integration des Volumenintegrals (3.8) ergibt sich ein Oberflächenterm, der mit dem Oberflächenintegral (3.9) zusammengefasst wird (siehe Anhang 9.4). Das Volumenintegral und das Oberflächenintegral müssen unabhängig voneinander verschwinden. Aus dem Volumenintegral ergibt sich eine Differentialgleichung für das Ordnungsparameterprofil $m(z,t)$ im Rahmen der Mean-Field-Theorie (siehe Anhang 9.4):

$$-\partial_z^2 m + \tau\, m + \frac{u}{3!}\, m^3 - h = 0\,. \tag{3.11}$$

Diese Gleichung entspricht der Euler[2]-Lagrange[3]-Differentialgleichung der Hamilton-Funktion $\mathcal{H}_b[\phi]$ (3.8).

[1] Gelegentlich werden die Feldterme auch zu einem sogenannten Feldanteil $\mathcal{H}_{feld}$ der Hamilton-Funktion, $\mathcal{H}_{feld} = \int h\phi\,\mathrm{d}V + \int h_1\phi\,\mathrm{d}S$, zusammengefasst.
[2] Leonhard Euler, ⋆ 15. Oktober 1707 in Basel, † 18. September 1783 in St. Petersburg
[3] Joseph-Louis Lagrange, ⋆ 25. Januar 1736 in Turin, † 10. April 1813 in Paris

Im folgenden sollen nur Oberflächenfelder h_1 betrachtet werden, d.h. keine globalen externen Felder, $h = 0$, so dass sich die Differentialgleichung (3.11) für das Ordnungsparameterprofil $m(z,t)$ vereinfacht zu:

$$-\partial_z^2 m + \tau\, m + \frac{u}{3!}\, m^3 = 0\,. \tag{3.12}$$

Für die Skalenfunktionen $P^{\pm}(w)$ des Ordnungsparameterprofils, die über die Amplitude a des Bulk-Ordnungsparameters mit dem Ordnungsparameterprofil $\phi(z,t)$ zusammenhängen (siehe Gl. (3.1)), inbesondere in der Mean-Field-Theorie mit dem Mean-Field-Ordnungsparameter $m(z,t)$ (siehe Gl. (2.57), (2.58)),

$$m(z,t) = a\,|t|^{\frac{1}{2}} P^{\pm}(w)\,, \qquad \text{mit} \quad a = \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\xi_0^+\right)^{-1}\,, \tag{3.13}$$

lauten die Differentialgleichungen:

$$-\,\partial_w^2 P^+ + P^+ + \left(P^+\right)^3 = 0\,, \tag{3.14}$$

$$-2\partial_w^2 P^- - P^- + \left(P^-\right)^3 = 0\,. \tag{3.15}$$

Das Oberflächenintegral, das durch die partielle Integration von Gl. (3.10) entsteht, liefert die zur Differentialgleichung (3.12) gehörige Randbedingung:

$$\partial_z m|_{z=0} = c\, m(z=0) - h_1\,. \tag{3.16}$$

Die Ableitung $\partial_z m$ rührt von dem Term her, der durch die partielle Integration des Volumenintegrals zum Oberflächenintegral hinzugekommen ist (siehe Anhang 9.4).

Für die Skalenfunktionen $P^{\pm}(w)$ des Ordnungsparameterprofils lautet die Randbedingung:

$$\partial_w P^{\pm}\big|_{w=0} = \tilde{c}\, P^{\pm}(w=0) - \tilde{h}_1\,, \tag{3.17}$$

wobei $\tilde{c}$ die skalierte und dimensionslose Oberflächenverstärkung ist,

$$\tilde{c} = \xi_0^+ |t|^{-\frac{1}{2}} c\,, \tag{3.18}$$

und $\tilde{h}_1$ das skalierte und dimensionslose Oberflächenfeld darstellt,

$$\tilde{h}_1 = \left(\frac{u}{6}\right)^{\frac{1}{2}} (\xi_0^+)^2 |t|^{-1}\, h_1\,. \tag{3.19}$$

Für verschwindende Oberflächenfelder, $h_1 = 0$, vereinfacht sich die Randbedingung (3.16) bzw. (3.17), und die Differentialgleichung (3.12) für das Ordnungsparameterprofil bzw. die Differentialgleichungen (3.14) und (3.15) für die Skalenfunktionen besitzen analytische Lösungen.

Für Systeme der gewöhnlichen Oberflächen-Universalitätsklasse ($h_1 = 0$, $c > 0$) (Index g) ergeben sich für die Temperaturbereiche oberhalb (Index $+$) und unterhalb der kritischen Temperatur (Index $-$) für das Ordnungsparameterprofil die Lösungen

$$m_g^+(z) = 0 \qquad \text{für } t > 0 \tag{3.20}$$

$$m_g^-(z,z_0) = \sqrt{\frac{6\tau}{u}}\, \tanh\left(\sqrt{\tfrac{|\tau|}{2}}(z+z_0)\right) \qquad \text{für } t < 0 \quad \text{mit } \sinh(\sqrt{2|\tau|}z_0) = \frac{\sqrt{2|\tau|}}{c}\,, \tag{3.21}$$

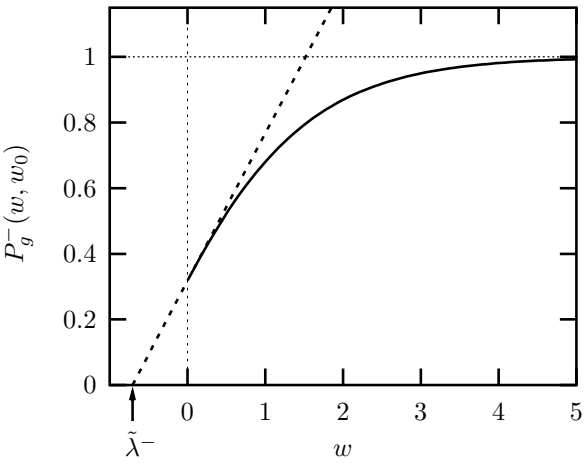


Abb. 3.2: Skalenfunktion $P_g^-(w, w_0)$ der gewöhnlichen Oberflächen-Universalitätsklasse für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur T_c, mit den Parametern $\tilde{c} = 2$ bzw. $w_0 = 0.658$. Die Extrapolationslänge beträgt hier $\tilde{\lambda}^- = -\sqrt{2}/\tilde{c} = -1/\sqrt{2} = -0.707$. Für die Skalenvariable w gilt hier: $w = z/\xi^-$.

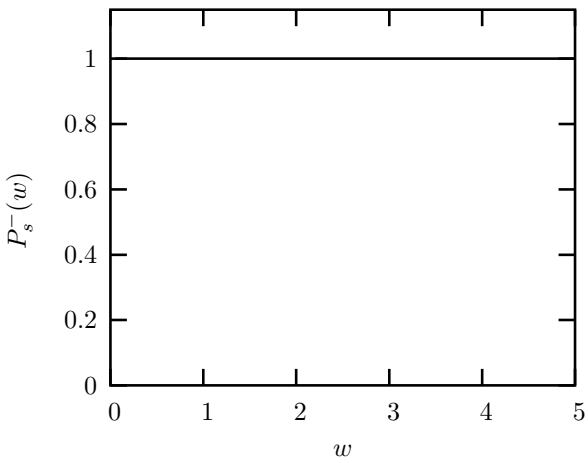


Abb. 3.3: Skalenfunktion $P_s^-(w)$ der speziellen Oberflächen-Universalitätsklasse für Temperaturen unterhalb von T_c. Das Profil besitzt eine unendliche Extrapolationslänge, $\tilde{\lambda} = \infty$, da $\tilde{c} = 0$. Die Skalenvariable w ist durch $w = z/\xi^-$ gegeben.

bzw. für die Skalenfunktion des Ordnungsparameterprofils die Lösungen

$$P_g^+(w) = 0 \qquad \text{für } t > 0 \tag{3.22}$$

$$P_g^-(w, w_0) = \tanh\left(\frac{w + w_0}{2}\right) \qquad \text{für } t < 0 \quad \text{mit } \sinh(w_0) = \frac{\sqrt{2}}{\tilde{c}}\,. \tag{3.23}$$

Dabei entspricht die Amplitude $\sqrt{\frac{6\tau}{u}} = \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} (\xi_0^+)^{-1} |t|^{\frac{1}{2}}$ dem Bulkwert m_b des Ordnungsparameters im Volumen (siehe Gl. (2.57)). Das skalierte Ordnungsparameterprofil $P_g^-(w, w_0)$ ist eine Skalenfunktion der zwei Skalenvariablen w und w_0. Es ist in Abb. 3.2 gezeigt. Das Profil lässt sich nahe der Oberfläche linear extrapolieren. Die Extrapolationslänge λ gibt dann den Abstand von der Oberfläche an, in welchem die lineare Extrapolation des Ordnungsparameterprofils $m(z)$ verschwindet; die dimensionslose Extrapolationslänge $\tilde{\lambda}^\pm = \lambda/\xi^\pm$ ist die entsprechende Größe für die Skalenfunktion $P^\pm(w)$. Im Rahmen der Mean-Field-Theorie ist die Extrapolationslänge λ durch den negativen Kehrwert der Oberflächenverstärkung c gegeben, $\lambda = -\frac{1}{c}$. Für die dimensionslosen Extrapolationslängen gilt: $\tilde{\lambda}^+ = -\frac{1}{\tilde{c}}$ bzw. $\tilde{\lambda}^- = -\frac{\sqrt{2}}{\tilde{c}}$.

In der speziellen Oberflächen-Universalitätsklasse ($h_1 = 0$, $c = 0$) (Index s) besitzt die Differentialgleichung (3.12) folgende Lösungen:

$$m_s^+(z) = 0 \qquad \text{für } t > 0 \tag{3.24}$$

$$m_s^-(z) = m_b \qquad \text{für } t < 0\,, \tag{3.25}$$

bzw. die Differentialgleichungen (3.14) und (3.15) die Lösungen

$$P_s^+(w) = 0 \qquad \text{für } t > 0 \tag{3.26}$$

$$P_s^-(w) = 1 \qquad \text{für } t < 0\,. \tag{3.27}$$

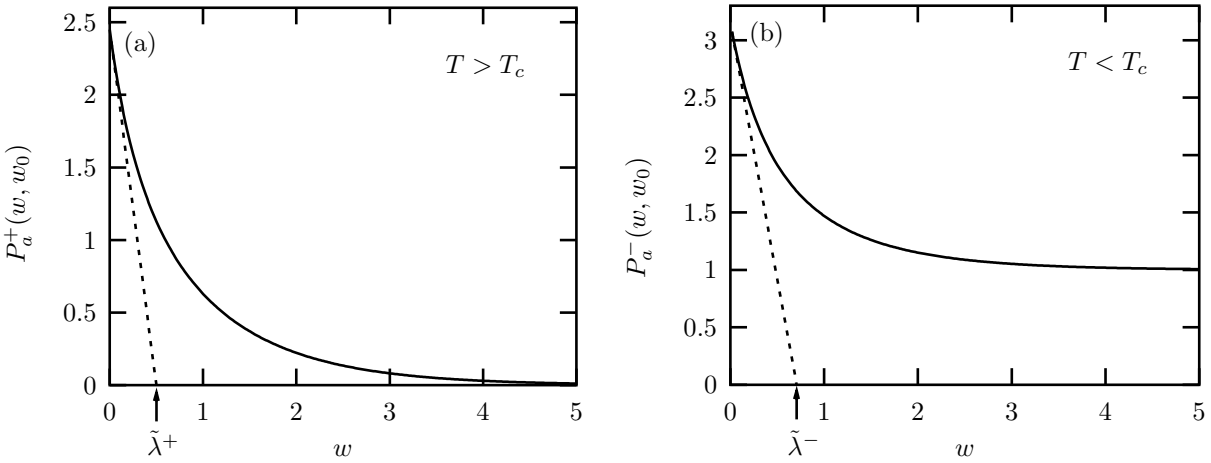


Abb. 3.4: (a) Skalenfunktion $P_a^+(w, w_0)$ der außergewöhnlichen Oberflächen-Universalitätsklasse für $T > T_c$ mit $\tilde{c} = -2$ bzw. $w_0 = 0.549$ mit der Skalenvariablen $w = z/\xi^+$. Für die Extrapolationslänge gilt hier: $\tilde{\lambda}^+ = -1/\tilde{c} = 0.5$. (b) Skalenfunktion $P_a^-(w, w_0)$ für $T < T_c$, mit $\tilde{c} = -2$ bzw. $w_0 = 0.658$ mit der Skalenvariablen $w = z/\xi^-$ und mit einer Extrapolationslänge $\tilde{\lambda}^- = -\sqrt{2}/\tilde{c} = 1/\sqrt{2} = 0.707$.

Die Skalenfunktion $P_s^-(w)$ ist in Abb. 3.3 gezeigt. Da keine Oberflächenverstärkung vorhanden ist, wird der Ordnungsparameter an der Oberfläche im Vergleich zu seinem Bulkwert weder erhöht noch reduziert. Bei diesem konstanten Profil ist die Extrapolationslänge unendlich.

Für die außergewöhnliche Oberflächen-Universalitätsklasse ($h_1 = 0$, $c < 0$) (Index a) ergeben sich die folgenden analytischen Lösungen:

$$m_a^{++}(z) = \begin{cases} \sqrt{\frac{12\tau}{u}}, & z = 0 \\ 0, & z > 0 \end{cases} \qquad \text{für } t > (\xi_0^+ c)^2 \quad (\text{d.h. } \tau > c^2) \tag{3.28}$$

$$m_a^{+}(z, z_0) = \frac{\sqrt{\frac{12\tau}{u}}}{\sinh\left(\sqrt{\tau}(z + z_0)\right)} \qquad \text{für } 0 < t < (\xi_0^+ c)^2 \quad (\text{d.h. } \tau > c^2) \tag{3.29}$$

$$\text{mit } \coth\left(\sqrt{\tau} z_0\right) = \frac{|c|}{\sqrt{\tau}}$$

$$m_a^{-}(z, z_0) = \sqrt{\frac{6\tau}{u}} \coth\left(\sqrt{\frac{|\tau|}{2}}(z + z_0)\right) \quad \text{für } t < 0 \quad \text{mit } \sinh\left(\sqrt{2|\tau|} z_0\right) = \frac{\sqrt{2|\tau|}}{|c|} \tag{3.30}$$

bzw. für die Skalenfunktionen des Ordnungsparameterprofils die Lösungen

$$P_a^{++}(w) = \begin{cases} \sqrt{2}, & z = 0 \\ 0, & z > 0 \end{cases} \qquad \text{für } t > 0,\ |\tilde{c}| < 1 \quad (\text{d.h. } \tau > c^2) \tag{3.31}$$

$$P_a^{+}(w, w_0) = \frac{\sqrt{2}}{\sinh\left(w + w_0\right)} \qquad \text{für } t > 0,\ |\tilde{c}| > 1 \quad (\text{d.h. } 0 < \tau < c^2) \tag{3.32}$$

$$\text{mit } \coth\left(w_0\right) = |\tilde{c}|$$

$$P_a^{-}(w, w_0) = \coth\left(\frac{w + w_0}{2}\right) \quad \text{für } t < 0 \quad \text{mit } \sinh\left(w_0\right) = \frac{\sqrt{2}}{|\tilde{c}|}\,. \tag{3.33}$$

Aufgrund der negativen Oberflächenverstärkung c ist das Ordnungsparameterprofil oberhalb der kritischen Temperatur an der Oberfläche nun nicht mehr identisch Null, sondern besitzt an der Oberfläche einen positiven Wert und fällt mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche auf null ab. Die skalierten Ordnungsparameterprofile $P_a^+(w, w_0)$ und $P_a^-(w, w_0)$ für Temperaturen oberhalb bzw. unterhalb der kritischen Temperatur sind Skalenfunktionen der zwei Skalenparameter w und w_0. Sie sind in den Abb. 3.4(a) und (b) dargestellt.

Im Fixpunkt ($h_1 = 0$, $c \to -\infty$) verschwindet der Parameter z_0 und die Ordnungsparameterprofile (3.29) und (3.30) vereinfachen sich zu den Funktionen $m_\infty^\pm(z)$ von nur einer Variablen:

$$m_\infty^+(z) = \frac{\sqrt{\frac{12\tau}{u}}}{\sinh\left(\sqrt{\tau} z\right)} \qquad \text{für } 0 < t < (\xi_0^+ c)^2 \quad (\text{d.h. } 0 < \tau < c^2) \tag{3.34}$$

$$m_\infty^-(z) = \sqrt{\frac{6\tau}{u}} \coth\left(\sqrt{\tfrac{|\tau|}{2}} z\right) \quad \text{für } t < 0\,. \tag{3.35}$$

Entsprechend ist im Fixpunkt ($\tilde{h}_1 = 0$, $\tilde{c} \to -\infty$) der Parameter $w_0 = 0$, und die Skalenfunktionen (3.32) und (3.33) reduzieren sich auf die Skalenfunktionen $P_\infty^+(w)$ und $P_\infty^-(w)$ von nur einer Skalenvariablen:

$$P_\infty^+(w) = \frac{\sqrt{2}}{\sinh(w)} \qquad \text{für } t > 0,\ |\tilde{c}| > 1 \quad (\text{d.h. } 0 < \tau < c^2) \tag{3.36}$$

$$P_\infty^-(w) = \coth\left(\frac{w}{2}\right) \quad \text{für } t < 0\,. \tag{3.37}$$

Sie werden im folgenden als Halbraumprofile oberhalb bzw. unterhalb der kritischen Temperatur bezeichnet.

Da der Fixpunkt ($\tilde{h}_1 = 0$, $\tilde{c} \to -\infty$) der außergewöhnlichen Oberflächen-Universalitätsklasse und der Fixpunkt ($\tilde{h}_1 \to \infty$, $\tilde{c} = 0$) der normalen Universalitätsklasse äquivalent sind, beschreiben die Gl. (3.36) und (3.37) auch den Fixpunkt der normalen Universalitätsklasse.

3.3 endliche Felder

Für endliche Felder lassen sich für begrenzte Systeme der normalen Oberflächen-Universalitätsklasse ($|h_1| < \infty$, $c = 0$) keine analytischen Lösungen der Differentialgleichung (3.12) unter der dazugehörigen Randbedingung (3.16) finden. Die Lösungen $m_{h_1}(z)$ bzw. die Skalenfunktionen $P_{h_1}^\pm(w)$ dazu müssen numerisch berechnet werden. Dazu wird der Randwert $m_1 = m(z = 0)$ des Ordnungsparameters an der Oberfläche benötigt, der in die Randbedingung eingeht. Für diesen Randwert m_1 lässt sich aus der Differentialgleichung (3.12) und der dazugehörigen Randbedingung (3.16) eine Bestimmungsgleichung herleiten.
Dazu führt man das erste Integral der Differentialgleichung (3.12) aus. Dabei entspricht die untere Integrationsgrenze dem gesuchten Wert m_1 des Ordnungsparameters an der Oberfläche ($m(z = 0) = m_1$) und die obere Integrationsgrenze dem Wert m_b des Ordnungsparameters im Bulk ($m(z \to \infty) = m_b$). Beim Ausführen der Integration entstehen Terme, die durch die Randbedingungen (3.16) ersetzt werden können. Man erhält die Bestimmungsgleichung für den Oberflächenwert m_1 des Ordnungsparameters (siehe Anhang 9.5):

$$\frac{u}{4!}\left(m_b^4 - m_1^4\right) + \frac{\tau}{2}\left(m_b^2 - m_1^2\right) + \frac{1}{2}\left(c\, m_1 - h_1\right)^2 = 0\,. \tag{3.38}$$

Für den Bulkwert gilt unterhalb der kritischen Temperatur $m_b = \sqrt{\frac{6\tau}{u}} = \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} (\xi_0^+)^{-1} |t|^{\frac{1}{2}}$, oberhalb von T_c besitzt das Ordnungsparameterprofil $m(z,t)$ den Bulkwert $m_b = 0$ (siehe Gl. (2.57)). Damit ergeben sich für $T \gtrless T_c$ folgende Bestimmungsgleichungen für den Wert $m_1^\pm = m(z=0)$ des Ordnungsparameters:

$$\frac{u}{12}\,(m_1^+)^4 + (\tau - c^2)\,(m_1^+)^2 + 2ch_1\,m_1^+ - h_1^2 = 0\,, \tag{3.39}$$

$$\frac{u}{12}\,(m_1^-)^4 + (\tau - c^2)\,(m_1^-)^2 + 2ch_1\,m_1^- - h_1^2 + \frac{3\tau^2}{u} = 0\,. \tag{3.40}$$

Für die Oberflächenwerte P_1^+ und P_1^- der Skalenfunktionen $P_{h_1}^+(w)$ bzw. $P_{h_1}^-(w)$ oberhalb bzw. unterhalb der kritischen Temperatur ergeben sich die folgenden Bestimmungsgleichungen:

$$\left(P_1^+\right)^4 + 2(1-\tilde{c}^2)\,\left(P_1^+\right)^2 + 4\tilde{c}\tilde{h}_1\,P_1^+ - 2\tilde{h}_1^2 = 0\,, \tag{3.41}$$

$$\left(P_1^-\right)^4 - 2(1+2\tilde{c}^2)\,\left(P_1^-\right)^2 + 4\tilde{c}\tilde{h}_1\,P_1^- - 2\tilde{h}_1^2 + 1 = 0\,, \tag{3.42}$$

mit der skalierten Oberflächenverstärkung $\tilde{c}$ (Gl. (3.18)) und dem skalierten Oberflächenfeld $\tilde{h}_1$ (Gl. (3.19)).
Für diese Gleichungen vierten Grades lassen sich ohne weitere Annahmen keine analytischen Lösungen finden. Daher werden im Folgenden zwei Spezialfälle betrachtet, für die man analytische Lösungen angeben kann.

3.3.1 Spezialfall kleine Felder, $h_1 \ll 1$

Für kleine externe Feld h_1 ist ein Potenzansatz für den Ordnungsparameter m_1 an der Oberfläche gerechtfertigt. Oberhalb von T_c wählt man den folgenden Ansatz:

$$m_1^+ = k_1\,h_1^{k_2}\,, \tag{3.43}$$

während man unterhalb von T_c einen Ansatz wählt, der dem nicht-verschwindenden Bulkwert Rechnung trägt:

$$m_1^- = k_1\,h_1^{k_2} + k_3\,, \tag{3.44}$$

wobei k_2, k_2 und k_3 zu bestimmende Konstanten sind.
Einsetzen des Potenzansatzes (3.43) in Gl. (3.39) bzw. des Ansatzes (3.44) in Gl. (3.40) und Vergleichen der Potenzen und Koeffizienten der führenden Ordnung liefert für Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes die Lösung

$$m_1^+ = \frac{1}{c-\sqrt{\tau}}\,h_1 \overset{\tau\to 0}{=} \frac{1}{c}\left(1+\frac{\sqrt{\tau}}{c}\right)\,h_1\,, \tag{3.45}$$

und unterhalb der kritischen Temperatur die Lösung

$$m_1^- = \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\tau - c^2 + \sqrt{c^4 - 2c^2\tau}} + \frac{1}{c}\,h_1 \overset{\tau\to 0}{=} \sqrt{\frac{6|\tau|}{u}} + \frac{1}{c}\,h_1\,. \tag{3.46}$$

Die Skalenfunktionen nehmen für kleine Oberflächenfelder die folgenden Werte an der Oberfläche an:

$$P_1^+ = \frac{1}{\tilde{c}-1}\,\tilde{h}_1 \overset{\tau\to 0}{=} \frac{1}{\tilde{c}}\left(1+\frac{1}{\tilde{c}}\right)\,\tilde{h}_1\,, \tag{3.47}$$

$$P_1^- = \sqrt{1+\tilde{c}^2+\sqrt{\tilde{c}^4-2\tilde{c}^2}} + \frac{1}{\tilde{c}}\,\tilde{h}_1 \overset{\tau\to 0}{=} 1 + \frac{1}{\tilde{c}}\,\tilde{h}_1\,. \tag{3.48}$$

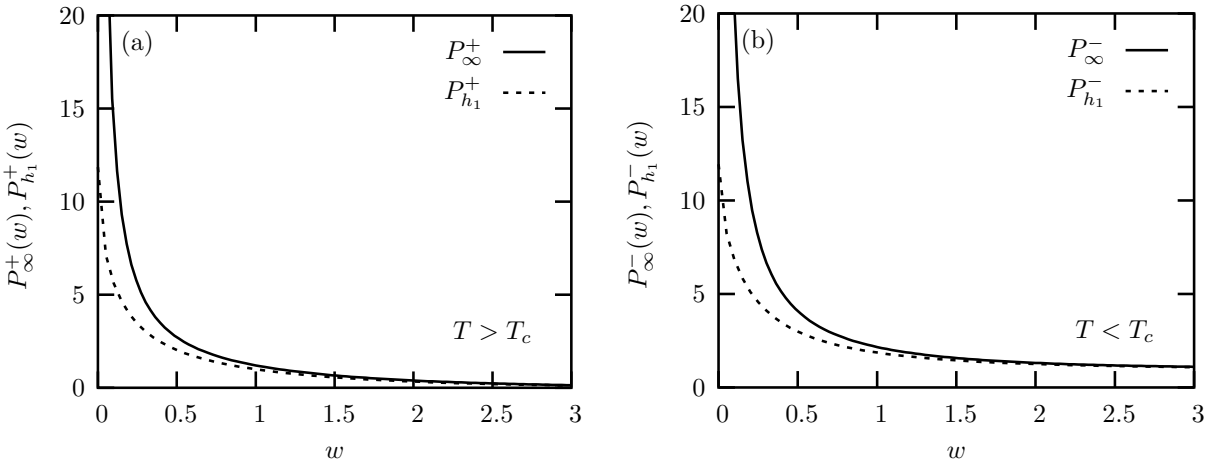


Abb. 3.5: (a) Das Halbraumprofil $P_\infty^+(w)$ für ein unendliches Oberflächenfeld $\tilde{h}_1$ und $P_{h_1}^+(w)$ für ein endliches skaliertes Oberflächenfeld $\tilde{h}_1 = 100$ oberhalb der kritischen Temperatur, mit der Skalenvariablen $w = z/\xi^+$. (b) $P_\infty^-(w)$ und $P_{h_1}^-(w)$ für Temperaturen unterhalb von T_c, mit der Skalenvariablen $w = z/\xi^-$, ebenfalls für ein skaliertes Oberflächenfeld $\tilde{h}_1 = 100$.

3.3.2 Spezialfall Flüssigkeiten, $c \approx 0$

Für flüssige Systeme spielt die Oberflächenverstärkung eine untergeordnete Rolle ($c \approx 0$, siehe Gl. (2.28)) und die Bestimmungsgleichungen (3.39) und (3.40) vereinfachen sich für $c = 0$ zu:

$$\frac{u}{12}(m_1^+)^4 + \tau (m_1^+)^2 - h_1^2 = 0\,, \tag{3.49}$$

$$\frac{u}{12}(m_1^-)^4 + \tau (m_1^-)^2 - h_1^2 + \frac{3\tau^2}{u} = 0\,. \tag{3.50}$$

Die skalierten Bestimmungsgleichungen (3.41) und (3.42) lauten für $\tilde{c} = 0$:

$$\left(P_1^+\right)^4 + 2\left(P_1^+\right)^2 - 2\tilde{h}_1^2 = 0\,, \tag{3.51}$$

$$\left(P_1^-\right)^4 - 2\left(P_1^-\right)^2 - 2\tilde{h}_1^2 + 1 = 0\,. \tag{3.52}$$

Man erhält für den Ordnungsparameter als Lösungen m_1^+ und m_1^-, mit

$$m_1^+ = \pm\frac{6\tau}{u}\left(\sqrt{1 + \frac{u}{3\tau^2}h_1^2} - 1\right)\,, \quad h_1 \gtrless 0\,, \tag{3.53}$$

$$m_1^- = \pm\frac{6\tau}{u}\left(\sqrt{\frac{u}{3\tau^2}h_1^2} + 1\right)\,, \quad h_1 \gtrless 0\,, \tag{3.54}$$

und für die Skalenfunktionen als Lösungen P_1^+ und P_1^-, mit

$$P_1^+ = \pm\sqrt{\sqrt{1 + 2\tilde{h}_1^2} - 1}\,, \quad \tilde{h}_1 \gtrless 0\,, \tag{3.55}$$

$$P_1^- = \pm\sqrt{\sqrt{2\tilde{h}_1^2} + 1}\,, \quad \tilde{h}_1 \gtrless 0\,. \tag{3.56}$$

Mit Hilfe dieser Randwerte und der Differentialgleichungen (3.14) und (3.15) kann das Halbraumprofil für ein endliches Feld, $P_{h_1}^\pm = P^\pm(w, \tilde{h}_1 < \infty, \tilde{c} = 0)$ numerisch berechnet werden (siehe Kapitel 7). In Abb. 3.5(a) und (b) sind die Halbraumprofile für endliche und unendliche Oberflächenfelder sowohl oberhalb als auch unterhalb der kritischen Temperatur gezeigt.

4 Kritische Adsorption an inhomogenen Substraten

Werden binäre Mischungen durch chemisch inhomogene Substrate begrenzt, sind die durch die kritische Adsorption entstehenden Ordnungsparameterprofile Funktionen mehrerer räumlicher Variablen, da das Oberflächenfeld h_1 in diesen Fällen keine Konstante mehr ist, sondern mit der Position auf dem Substrat variiert. In diesem Kapitel werden die Ordnungsparameterprofile für binäre Mischungen in Kontakt mit Substraten, die Inhomogenitäten in einer Raumrichtung aufweisen, berechnet und daraus eine geeignet definierte Exzess-Adsorption abgeleitet [18].

Die Raumrichtung der Inhomogenität des Substrates wird im folgenden als x-Richtung bezeichnet (siehe Abb. 4.1), so dass das Ordnungsparameterprofil nun eine Funktion der Projektion x der Position auf das Substrat und des Abstandes z vom Substrat ist, $\phi = \phi(x, z)$ und das Oberflächenfeld eine Funktion der Position auf dem Substrat, $h_1 = h_1(x)$.
Werden die Koordinaten x und z für Temperaturen oberhalb von T_c mit der Korrelationslänge ξ^+ bzw. für Temperaturen unterhalb von T_c mit ξ^- skaliert, erhält man die skalierten Koordinaten v und w:

$$v = \frac{x}{\xi^\pm} \qquad \text{und} \qquad w = \frac{z}{\xi^\pm}\,, \tag{4.1}$$

die die Projektion x auf das Substrat bzw. den Abstand z vom Substrat in Einheiten der Korrelationslänge ξ^+ bzw. ξ^- angeben.
Das Ordnungsparameterprofil zeigt dann als Verallgemeinerung des Skalenverhaltens (3.1) das folgende Skalenverhalten:

$$\phi(x, z, t) = a|t|^\beta P^\pm(v, w) \qquad \text{für } t \gtrless 0\,. \tag{4.2}$$

Die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}$ lässt sich wie im Fall des homogenen Substrats in den Volumenanteil $\mathcal{H}_b$ und den Oberflächenanteil $\mathcal{H}_s$ aufspalten (siehe Gl. (3.8)[1] und (3.9)):

$$\mathcal{H}_b[\phi] = \int_V \frac{1}{2}(\partial_x\phi)^2 + \frac{1}{2}(\partial_z\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4 \;\mathrm{d}^{d-2}\mathbf{r}_\parallel\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}z\,, \tag{4.3}$$

$$\mathcal{H}_s[\phi] = \int_S \frac{c}{2}\,\phi^2 - h_1(x)\,\phi \;\;\mathrm{d}^{d-2}\mathbf{r}_\parallel\,\mathrm{d}x\,. \tag{4.4}$$

Der Vektor $\mathbf{r}_\parallel$ ist hier ein Vektor, der senkrecht zur x- und zur z-Richtung steht, d.h. ein Vektor aus der y_1-, …, y_{d-2}-Ebene (in Mean-Field-Theorie mit $d = 4$: y_1-y_2–Ebene). Die weiteren Größen und Parameter sind identisch mit denen aus Gl. (3.8) und (3.9).
Für die in diesem Abschnitt betrachteten lateral inhomogenen Systeme müssen zunächst zusätzliche Terme der Form $\phi\partial_x\phi$ und $\phi\partial_z\phi$ betrachtet werden. Auch hier entspricht die Berücksichtigung des Terms $\phi\partial_z\phi$ wie im Fall der homogenen Substrate einer Umdefinierung der Oberflächenverstärkung c (siehe Abschnitt 3.2) und kann daher auch für inhomogene Substrate vernachlässigt werden. Der Term $\phi\partial_x\phi$ würde Profile bevorzugen, die nicht symmetrisch sind

[1] Da hier keine globalen externen Felder betrachtet werden, taucht der Term $h\phi$ nicht auf.

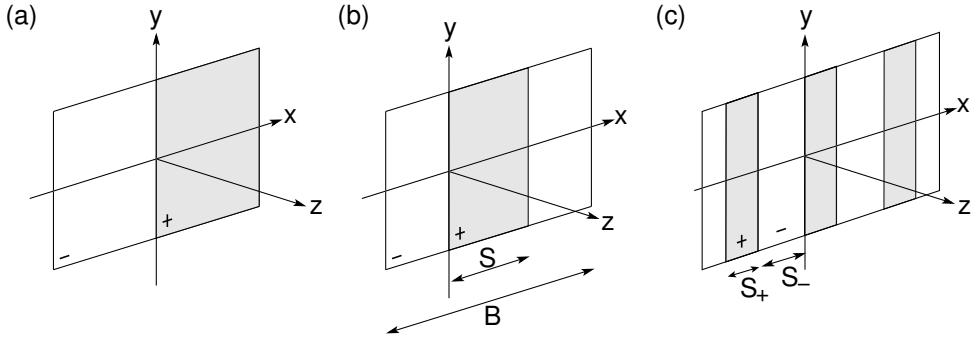


Abb. 4.1: Unterschiedliche Strukturierungen der Substrate, die in dieser Arbeit betrachteten werden, und die zugehörigen Koordinatensysteme für Systeme, die durch diese Substrate begrenzt werden. (a) Substrat mit einer chemischen Stufe (Index cs) zwischen einer Substrathälfte mit negativem Oberflächenfeld ($h_1 \to -\infty$) und einer Substrathälfte mit positivem Oberflächenfeld ($h_1 \to +\infty$), (b) Substrat mit negativem Oberflächenfeld ($h_1 \to -\infty$) mit einem eingebetteten einzelnen chemischen Streifen (Index ss → „single stripe“) der Breite S mit positivem Oberflächenfeld ($h_1 \to +\infty$) und (c) Substrat mit periodischem Muster chemischer Streifen (Index ps) der Breite S_+ und S_- mit positivem bzw. negativem Oberflächenfeld. Die Substrate sind in y-Richtung translationsinvariant und unendlich ausgedehnt. In x-Richtung sollen die Substrate ebenfalls als unendlich ausgedehnt betrachtet werden, doch aus numerischen Gründen muss eine endliche Breite B angenommen werden. Die Randbedingungen müssen dann so gewählt werden, dass effektiv ein unendlich ausgedehntes System beschrieben wird (siehe Abschnitt 7.3).

bzgl. der y_1-…-y_{d-2}-Ebene, auch dann wenn kein Oberflächenfeld vorhanden wäre. Da das im Widerspruch zu den Ergebnissen ist, fällt dieser Term weg.

Die Minimierung der Hamilton-Funktion liefert wie im Fall der homogenen Substrate (siehe Gl. (3.10) und Anhang 9.4, wobei hier jetzt nur noch die Richtungen y_1, …, y_{d-2}, in die das Substrat translationsinvariant ist, ausintegriert werden können) eine Differential-Gleichung für den Mean-Field-Wert $m(x,z)$ des Ordnungsparameter:

$$-(\partial_x^2 + \partial_z^2)m + \tau m(x,z) + \frac{u}{3!}\, m^3(x,z) = 0\,, \tag{4.5}$$

bzw. Differentialgleichungen für die Skalenfunktionen $P^{\pm}(v,w)$:

$$-(\partial_v^2 + \partial_w^2)P^+ + P^+ + {P^+}^3 = 0 \tag{4.6}$$

$$-2\partial_v^2 P^- - 2\partial_w^2 P^- - P^- + {P^-}^3 = 0\,, \tag{4.7}$$

wobei $m(x,z) = a|t|^{\frac{1}{2}} P^{\pm}(v,w)$ und $a = \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} (\xi_0^+)^{-1}$ (vergleiche Gl. (3.13)).
Die Randbedingung zur Differentialgleichung (4.5) des Ordnungsparameters lautet

$$\partial_z m\big|_{z=0} \;=\; c\, m(x, z=0) - h_1(x)\,. \tag{4.8}$$

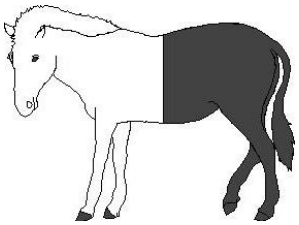
Zu den Differentialgleichungen (4.6) und (4.7) der Skalenfunktionen gehört die Randbedingung

$$\partial_w P^{\pm}\big|_{w=0} \;=\; \tilde{c} P^{\pm}(w=0) - \tilde{h}_1(v)\,, \tag{4.9}$$

mit der skalierten Oberflächenverstärkung $\tilde{c} = \xi_0^+ |t|^{\frac{1}{2}} c$ (siehe Gl. (3.18)) und dem skalierten Oberflächenfeld $\tilde{h}_1 = \left(\frac{u}{6}\right)^{\frac{1}{2}} (\xi_0^+)^2 |t|^{-1}\, h_1$ (siehe Gl. (3.19)).

Für inhomogene Substrate lässt sich keine Bestimmungsgleichung für den Wert des Ordnungsparameter $m_1(x) = m(x, z = 0)$ an der Oberfläche aus der Differentialgleichung (4.5) und der Randbedingung (4.8) herleiten wie es bei den homogenen Substraten möglich war (siehe Gl. (3.39) und (3.40)).

Im folgenden werden Systeme mit verschwindender Oberflächenverstärkung, $c = 0$, betrachtet, die der normalen Oberflächen-Universalitätsklasse – der relevanten Oberflächen-Universalitätsklasse für flüssige Systeme (vergleiche Abschnitt 3.1) – angehören.
Es werden drei verschiedene Typen der chemischen Strukturierung der Substrate studiert (siehe Abb. 4.1): Als erstes wird das Ordnungsparameterprofil an einer chemischen Stufe untersucht, um die lokalen Eigenschaften einer Flüssigkeit an Streifengrenzen zu verstehen. Dann wird ein einzelner chemischer Streifen – das einfachste chemische Oberflächenmuster – betrachtet. Anschließend folgt ein periodisches Streifenmuster als Beispiel für die Untersuchung von Adsorption an heterogenen Oberflächen.



4.1 Chemische Stufe

In diesem Abschnitt wird ein unendlich ausgedehntes Substrat betrachtet, das in zwei Hälften mit entgegengesetzten Oberflächenfeldern geteilt ist, so dass an der geraden Kontaktlinie ($x = z = 0$) der beiden Hälften eine chemische Stufe entsteht (siehe Abb. 4.1(a)). Da das Oberflächenfeld eine Materialeigenschaft des Substrats ist, kann ein stufenförmiger Verlauf des Oberflächenfeldes $h_1(x)$ angenommen werden:

$$h_1(x) = \begin{cases} h_- < 0\,, & x < 0 \\ h_+ > 0\,, & x > 0\,, \end{cases} \tag{4.10}$$

4.1.1 unendliche Felder

Zunächst wird der Fall sehr starker Adsorption betrachtet, d.h. es werden homogene unendliche Felder mit entgegengesetztem Vorzeichen auf beiden Hälften angenommen:

$$h_1(x) = \begin{cases} -\infty\,, & x < 0 \\ +\infty\,, & x > 0\,. \end{cases} \tag{4.11}$$

Ordnungsparameterprofil

Das Ordnungsparameterprofil eines Systems mit chemischer Stufe (Index cs) besitzt das Skalenverhalten (vergleiche Gl. (4.2))

$$\phi(x, z, t) = a|t|^{\beta} P_{cs}^{\pm}(v, w) \qquad \text{für } t \gtrless 0\,. \tag{4.12}$$

Die Skalenfunktion $P_{cs}^{\pm}(v, w)$ zeigt das folgende Grenzverhalten: Für große Abstände von der Kontaktlinie ($|v| \to \infty$) nähert sich das Profil dem entsprechenden Ordnungsparameterprofil eines Systems mit homogenem Substrat an, dessen asymptotisches Verhalten durch die Gl. (3.2),

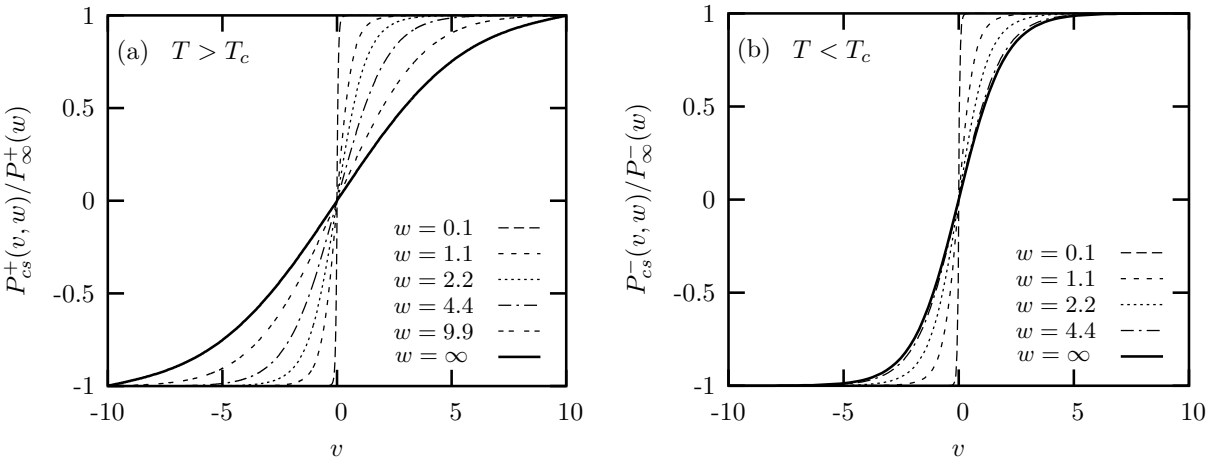


Abb. 4.2: (a) Querschnitte durch das Ordnungsparameterprofil $P^+_{cs}(v,w)$ oberhalb von T_c für verschiedene Abstände $w = const$ vom Substrat mit der Normierung $P^+_{cs}(v,w)/P^+_\infty(w)$. Mit zunehmendem Abstand vom Substrat nimmt die Steigung der Kurven in $v = 0$ ab. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die Grenzkurve für $w \to \infty$. Ihre Steigung ist gegeben durch $s^+(w \to \infty)/P^+_\infty(w \to \infty) = A_2^+/2\sqrt{2} \approx 0.200$, mit der Steigung $s^+(w) = \partial_v P^+_{cs}(v,w)|_{v=0}$ der unnormierten Skalenfunktion und ihrer Amplitude $A_2^+ \approx 0.566$ (vergleiche Gl. (4.19) und Abb. 4.3). (b) Querschnitte durch das Ordnungsparameterprofil $P^-_{cs}(v,w)$ unterhalb von T_c für verschiedene Abstände $w = const$ vom Substrat. Die durchgezogene Linie ist die Grenzkurve $\tanh\left(\frac{v}{2}\right)$ für $w \to \infty$.

(3.3) und (3.4) gegeben ist, $P^\pm_{cs}(|v| \to \infty, w) = P^\pm_\infty(w)$. Für große Abstände vom Substrat ($w \to \infty$) verschwindet das Ordnungsparameterprofil oberhalb der kritischen Temperatur für alle Werte von v, d.h. $P^+(v, w \to \infty) = 0$, während das Profil unterhalb der kritischen Temperatur gegen das Profil $P^-_{lv}(v)$ strebt, das dem einer freien Grenzfläche zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit (auch „Gas-Flüssig-Grenzfläche“ oder „liquid-vapor interface“ genannt) entspricht, $P^-(v, w \to \infty) = P^-_{lv}(v)$.

In Mean-Field-Näherung lässt sich aus der Differentialgleichung (4.7) und den Randwerten im Bulk das Profil $P^-_{lv}(v)$ berechnen. Da im Bulk keine Abhängigkeit vom Abstand w zum Substrat vorhanden ist, $P^-_{lv} \neq P^-_{lv}(w)$, vereinfacht sich die Differentialgleichung (4.7) zu

$$-2\partial_v^2 P^-_{lv} - P^-_{lv} + \left(P^-_{lv}\right)^3 = 0\,, \tag{4.13}$$

mit den Randbedingungen

$$P^-_{lv}(v \to -\infty) = -1\,, \tag{4.14}$$
$$P^-_{lv}(v \to +\infty) = +1\,. \tag{4.15}$$

Als Lösung findet man

$$P^-_{lv}(v) = \tanh\left(\frac{v}{2}\right)\,. \tag{4.16}$$

Dieses Profil beschreibt auch die Skalenfunktion der Grenzfläche einer einfachen Flüssigkeit unterhalb der kritischen Temperatur zwischen ihrer flüssigen und ihrer gasförmigen Phase.

Um das Ordnungsparameterprofil genauer zu untersuchen, werden Schnitte durch das Profil parallel zum Substrat betrachtet (siehe Abb. 4.2). Um die Querschnitte besser vergleichen zu

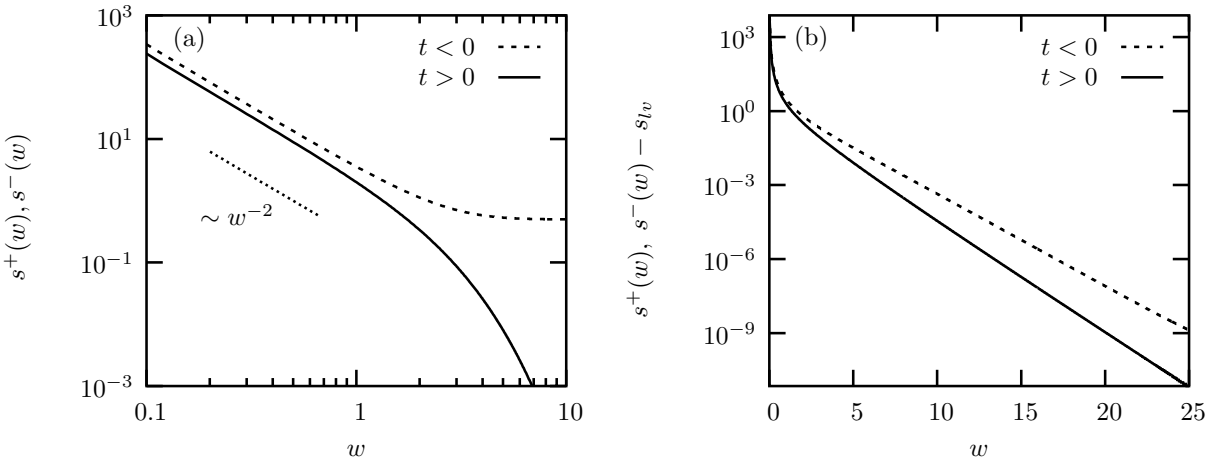


Abb. 4.3: Steigungen $s^{\pm}(w)$ der Skalenfunktionen $P^{\pm}_{cs}(v,w)$ bei $v = x/\xi^{\pm} = 0$ für ein Ordnungsparameterprofil eines Systems mit einer chemischen Stufe bei $x = 0$. (a) Für kleine Abstände vom Substrat divergieren die Steigungen mit $A^{\pm}_1 w^{-2}$ mit den Amplituden $A^+_1 = 2.367 \pm 0.006$ und $A^-_1 = 3.366 \pm 0.005$ (siehe Gl. (4.18)). (b) Für große Abstände fallen die Steigungen exponentiell ab, oberhalb von T_c mit $s^+(w \to \infty) = A^+_2 e^{-w}$ mit $A^+_2 = 0.566 \pm 0.001$ (siehe Gl. (4.19)); unterhalb von T_c nähert sich $s^-(w \to \infty)$ dem Grenzwert $s_{lv} = \frac{1}{2}$ langsamer, d.h. mit $A^-_2 e^{-Cw}$ wobei $A^-_2 = 2.338 \pm 0.001$ und $C = 0.858 \pm 0.001$ (siehe Gl. (4.20)).

können, werden die Querschnitte an den seitlichen Grenzen auf 1 normiert, indem sie durch den entsprechenden Wert des exponentiell abfallenden Halbraumprofils $P^{\pm}_{\infty}(w)$ geteilt werden. Aus der Tatsache, dass die normierten Querschnitte nicht auf eine einzige Kurve fallen, folgt, dass das Ordnungsparameterprofil $P^{\pm}_{cs}(v,w)$ nicht in einen v-abhängigen und einen w-abhängigen Anteil separiert.
Die Steigung $s^{\pm}(w) = \partial_v P^{\pm}_{cs}(v,w)|_{v=0}$ der Skalenfunktion an der chemischen Stufe nimmt mit zunehmendem Abstand von Substrat ab und beschreibt damit das Ausheilen der Frustration des Systems durch die chemische Stufe. (Dabei ist zu beachten, dass die Steigungen aus Abb. 4.2 mit $P^{\pm}_{\infty}(w)$ multipliziert werden müssen, um die Steigung $s^{\pm}(w)$ zu erhalten.)

Aus dem Skalenverhalten (4.12) folgt allgemein für die Steigung des Ordnungsparameterprofils:

$$\begin{aligned} \partial_x \phi(x,z,t)|_{x=0} &= a \frac{|t|^{\beta}}{\xi^{\pm}}\, \partial_v P^{\pm}_{cs}(v,w)\big|_{v=0} \\ &= \frac{a}{\xi^{\pm}_0}\, |t|^{\beta+\nu} s^{\pm}(w)\,. \end{aligned} \tag{4.17}$$

Da der Ordnungsparameter nicht verschwindet, $\phi(x,z,t) \not\equiv 0$, auch am kritischen Punkt nicht, $\phi(x,z,t=0) \not\equiv 0$, muss die Temperaturabhängigkeit der Steigung $\partial_x \phi$ in Gl. (4.17) verschwinden und damit auch die Temperaturabhängigkeit auf der rechten Seite der Gl. (4.17). Für kleine Abstände w vom Substrat gehorcht die Steigung einem Potenzgesetz, $s^{\pm}(w) \sim w^k$. Im Grenzfall $w = \frac{z}{\xi^{\pm}} = \frac{z}{\xi^{\pm}_0} t^{\nu} \to 0$ ergibt sich daraus für die Steigung:

$$s^{\pm}(w \to 0) = A^{\pm}_1 w^{-\frac{\beta}{\nu}-1}\,. \tag{4.18}$$

Da die Halbraumprofile $\pm P^{\pm}_{\infty}(w)$ (siehe Gl. (3.3) und Gl. (3.4)), die den Grenzfällen der Profile $P^{\pm}_{cs}(v,w)$ entsprechen, $P^+_{cs}(v \to \pm\infty, w) = \pm P^+_{\infty}(w)$ und $P^-_{cs}(v \to \pm\infty, w) = \pm P^-_{\infty}(w)$, für große Abstände vom Substrat exponentiell $\sim e^{-w}$ abfallen, können die Steigungen $s^{\pm}(w)$ nicht

schneller abfallen. Denn sonst müsste ein $v_0 \neq 0$ existieren, für das die Steigung größer ist als $s^{\pm}(w)$: $\partial_v P_{cs}^{+}|_{v_0} > s^{\pm}(w)$. Andererseits würde oberhalb der kritischen Temperatur ein langsameres Abfallen der Steigung $s^{+}(w)$ als e^{-w} für zunehmende Abstände vom Substrat zu einem unphysikalischen Anstieg der Steigung der normierten Querschnitte führen.
Daher fällt für $T > T_c$ die Steigung $s^{+}(w \to \infty)$ bei Annäherung an den Bulk exponentiell ab:

$$s^{+}(w \to \infty) = A_2^{+} e^{-w} \,. \tag{4.19}$$

Dass die Steigung $s^{-}(w)$ unterhalb der kritischen Temperatur langsamer als $\sim e^{-w}$ gegen die Steigung $s_{lv} = \partial_v P_{lv}^{-}(v)\big|_{v=0}$ der Skalenfunktion der Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche (Gl. (4.16)) strebt, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Daher fällt sie höchstens mit $\sim e^{-w}$ oder langsamer ab:

$$s^{-}(w \to \infty) - s_{lv} = A_2^{-} e^{-Cw} \,, \quad 0 < C \leq 1 \,. \tag{4.20}$$

In der Mean-Field-Theorie ergeben die Gl. (4.18) und (4.16) für die Steigung der chemischen Stufe das Verhalten $s^{\pm}(w \to 0) \sim w^{-2}$ bzw. $s^{-}(w \to \infty) = s_{lv} = \frac{1}{2}$. Das ist in Übereinstimmung mit den in Abb. 4.3 gezeigten numerischen Ergebnissen.
Transformiert man die Ergebnisse für die Steigung $s^{\pm}(w)$ der Skalenfunktion $P_{cs}^{\pm}(v,w)$ auf die Steigung des Ordnungsparameterprofils $\phi(x,z)$, ergibt sich:

$$\partial_x \phi|_{x=0} \sim z^{-\frac{\beta}{\nu}-1} \,, \qquad T = T_c \,, \tag{4.21}$$

$$\begin{aligned} \partial_x \phi|_{x=0} &\sim t^{\beta+\nu}\, e^{-\frac{z}{\xi^{+}}} \,, \qquad T > T_c \,, \quad z \gg \xi^{+} \,, \\ &\sim \left(\xi^{+}\right)^{-\frac{\beta}{\nu}-1}\, e^{-\frac{z}{\xi^{+}}} \,, \end{aligned} \tag{4.22}$$

und

$$\begin{aligned} \partial_x \phi|_{x=0} - \partial_x \phi_{lv} &\sim |t|^{\beta+\nu}\, e^{-C\frac{z}{\xi^{-}}} \,, \quad T < T_c \,, \quad z \gg \xi^{+} \,, \\ &\sim |\xi|^{-\frac{\beta}{\nu}-1}\, e^{-C\frac{z}{\xi^{-}}} \,. \end{aligned} \tag{4.23}$$

Um den Ausheileffekt exemplarisch oberhalb der kritischen Temperatur zu untersuchen, werden die normierten Querschnitte aus Abb. 4.2 so reskaliert (siehe Anhang 9.6), dass ihre Steigung bei $v = 0$ den Wert 1 hat (siehe Abb. 4.4). Es zeigt sich, dass die normierten und reskalierten Querschnitte für verschiedene Abstände vom Substrat sich hauptsächlich dort, wo die Krümmungen am größten sind, unterscheiden. Aus der Tatsache, dass diese Querschnitte nicht auf eine Kurve fallen, folgt, dass die Skalenfunktion $P^{+}(v,w)$ nicht einfach durch einen Querschnitt, die Steigung $s^{+}(w)$ und das Halbraumprofil $P_{\infty}^{+}(w)$ gegeben ist, sondern dass die komplette numerische Analyse notwendig ist.

Exzess-Adsorption

Da es nicht einfach ist, das ganze Ordnungsparameterprofil $\phi(x,z)$ experimentell zu bestimmen, wird im folgenden die Adsorption $\Gamma = \int \phi(\mathbf{r})\,\mathrm{d}V$ am Substrat untersucht, da sie eine integrale Größe ist und damit leichter mit Experimenten zugänglich ist. Führt man für ein System mit einem Ordnungsparameterprofil $\phi(x,z,t)$ und der zugehörigen Skalenfunktion $P^{\pm}(v,w)$ (Gl. (4.2)) ein geeignetes Referenzsystem mit einem Ordnungsparameterprofil $\phi_{ref}(x,z,t)$ und der entsprechenden Skalenfunktion $P_{ref}(v,w)$ ein, kann man die Exzess-Adsorption Γ_{ex} des Systems bzgl. des Referenzsystems definieren:

$$\begin{aligned} \Gamma_{ex}(t) &= H \iint \phi(x,z) - \phi_{ref}(x,z)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}z \\ &= a|t|^{\beta}\, \xi^{\pm\,2}\, H\, \tilde{\Gamma}_{ex}^{\pm} \,, \end{aligned} \tag{4.24}$$

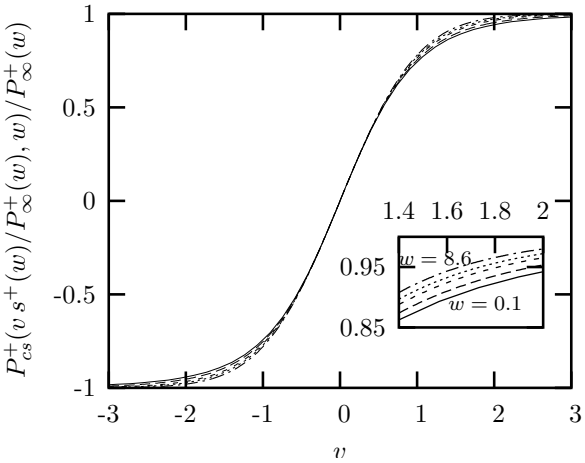


Abb. 4.4: Reskalierte normierte Querschnitte mit Steigung 1 bei $v = 0$ für verschiedene skalierte Abstände vom Substrat, $w = 0.1, 1.5, 2.9, 4.3, 8.6$.

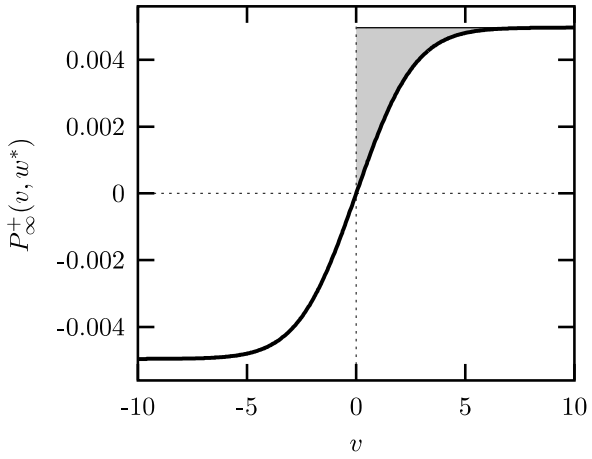


Abb. 4.5: Der schattierte Bereich beschreibt den Beitrag für $w = w^* = 6.0$ zur Exzess-Adsorption, wie in Gl. (4.28) definiert, für ein System mit chemischer Stufe oberhalb von T_c. $\tilde{\Gamma}^{\pm}_{ex,cs}$ erhält man dann durch Summation dieser schattierten Bereiche über w.

wobei der universelle Anteil $\tilde{\Gamma}^{\pm}_{ex}$ definiert ist als

$$\tilde{\Gamma}^{\pm}_{ex} = \iint P^{\pm}(v,w) - P^{\pm}_{ref}(v,w)\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}w\,. \tag{4.25}$$

H bezeichnet dabei die Ausdehnung des Systems senkrecht zur x-z-Ebene. Im dreidimensionalen Fall entspricht H der eindimensionalen Ausdehnung des Systems in die y-Richtung. In der Mean-Field-Theorie ($d \geq 4$) entspricht H der Ausdehnung des Systems in der $(d-2)$-dimensionalen y_1-…-y_{d-2}-Ebene, $H = \int \mathrm{d}y_1 \ldots \mathrm{d}y_{d-2}$. Gleichung (4.24) liefert die Temperaturabhängigkeit der Exzess-Adsorption:

$$\Gamma_{ex}(t) = \tilde{\Gamma}^{\pm}_{ex}\, a\, {\xi_0^{\pm}}^2\, H\, |t|^{\beta-2\nu}\,, \tag{4.26}$$

mit der universellen Amplitude $\tilde{\Gamma}^{\pm}_{ex}$ und den drei nicht-universellen Amplituden a, $\xi_0^{\pm}$, und H. Im Rahmen der Mean-Field-Theorie ergibt sich $\Gamma_{ex} = \tilde{\Gamma}^{\pm}_{ex}\, a\, {\xi_0^{\pm}}^2\, H\, |t|^{-\frac{1}{2}}$.
Das Referenzsystem $P^{\pm}_{ref}(v,w)$ sollte so gewählt werden, dass sich auch in der Mean-Field-Theorie die Divergenz des Integrals über die Skalenfunktion $P^{\pm}(v,w)$ bei kleinen Abständen vom Substrat aufhebt. Dann können aus den numerischen Daten aus der Mean-Field-Näherung für $d = 4$ Vorhersagen für experimentelle Daten in $d = 3$ (siehe S. 31) gemacht werden.
Für Systeme an Substraten mit einer chemischen Stufe bietet sich als Referenzsystem ein System $P^{\pm}_{cs,0}(v,w)$ mit chemischer Stufe an, bei dem kein Ausheilen der Frustration durch die chemische Stufe stattfindet:

$$P^{\pm}_{cs,0}(v,w) = \begin{cases} -P^{\pm}_{\infty}(w)\,, & v < 0 \\ +P^{\pm}_{\infty}(w)\,, & v > 0\,. \end{cases} \tag{4.27}$$

Da diese Wahl des Referenzsystems für Skalenfunktionen $P^{\pm}_{cs}(v,w)$, die bzgl. $v = 0$ antisymmetrisch sind, zum Verschwinden der Exzess-Adsorption führen würde, wenn über den ganzen Halbraum $w > 0$ integriert würde, wird die Integration in diesen Fällen auf ein Viertel des

Raumes ($v > 0, w > 0$) eingeschränkt (siehe Abb. 4.5):

$$\tilde{\Gamma}^{\pm}_{ex,cs} = \int_0^\infty \int_0^\infty P^{\pm}_{cs}(v,w) - P^{\pm}_{cs,0}(v,w)\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}w\,. \tag{4.28}$$

Für eine binäre Mischung zweier Flüssigkeiten, die durch ein Substrat mit einer chemischen Stufe begrenzt wird, kann man die Größe $\Gamma^{\pm}_{ex,cs}$ als die Menge der Teilchen einer der beiden Sorten interpretieren, die sich von der Systemhälfte mit dem Substrat, das sie bevorzugt, entfernen und über die chemische Stufe hinweg in die andere Systemhälfte wandern.

Unterhalb von T_c verursacht der Bulkwert der Skalenfunktion – die Gas-Flüssig-Grenzfläche – $P^{-}_{cs}(v, w = \infty) = P^{-}_{lv}(v)$ (Gl. (4.16)) einen Beitrag $\tilde{\Gamma}_b$ zur Exzess-Adsorption bzgl. des gewählten Referenzsystems:

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}_b &= \int_0^\infty P^{-}_{lv}(v) - P^{-}_{cs,0}(v, w = \infty)\,\mathrm{d}v \\ &= \int_0^\infty P^{-}_{lv}(v) - 1\,\mathrm{d}v \\ &= -2\ln 2\,. \end{aligned} \tag{4.29}$$

Damit lässt sich $\tilde{\Gamma}^{-}_{ex,cs}$ schreiben als

$$\tilde{\Gamma}^{-}_{ex,cs} = \tilde{L}\,\tilde{\Gamma}_b + \tilde{\Gamma}^{-}_{ex,f}\,, \tag{4.30}$$

wobei $\tilde{L} = L/\xi^- \to \infty$ die Ausdehnung des Systems senkrecht zum Substrat in Einheiten der Korrelationslänge angibt. Der von der Systemgröße unabhängige Beitrag $\tilde{\Gamma}^{-}_{ex,f}$ charakterisiert den Einfluss der chemischen Stufe.

Numerische Berechnungen der Ordnungsparameterprofile (siehe Abschnitt 7.1) liefern folgende Ergebnisse für die universellen Amplituden der Exzess-Adsorption:

$$\tilde{\Gamma}^{+}_{ex,cs} = -1.457 \pm 0.001\,, \tag{4.31}$$

$$\tilde{\Gamma}^{-}_{ex,f} = +1.299 \pm 0.001\,. \tag{4.32}$$

4.1.2 endliche Felder

Als nächstes sollen nun Oberflächenfelder auf den beiden Hälften des unendlich ausgedehnten Substrates angenommen werden, die einander entgegengerichtet sind und betragsmäßig unterschiedlich große endliche Beträge h_+ bzw. h_- besitzen:

$$h_1(x) = \begin{cases} h_- > -\infty\,, & x < 0 \\ h_+ < +\infty\,, & x > 0\,. \end{cases} \tag{4.33}$$

Diese Systeme sind nicht mehr antisymmetrisch, was sich in der „Nulllinie“ (v_0, w), an der das Ordnungsparameterprofil verschwindet, $P(v_0, w) = 0$, widerspiegelt (siehe Abb. 4.6(a) und (b)). Sie ist nicht mehr, wie im Fall von antisymmetrischen System, durch die Gerade $(v = 0, w)$ gegeben. Für Verhältnisse $-\tilde{h}_+/\tilde{h}_- \neq 1$ der skalierten Oberflächenfelder ist die Nulllinie zum Gebiet des betragsmäßig kleineren Oberflächenfeldes hin verschoben. Außerdem ist die Nulllinie keine Gerade mehr, sondern strebt mit zunehmendem Abstand zu größeren Werten $|v_0|$. Die Abweichung der Nulllinie von der Geraden $(v = 0, w)$ nimmt jedoch mit dem Verhältnis $-\tilde{h}_+/\tilde{h}_- \to 1$

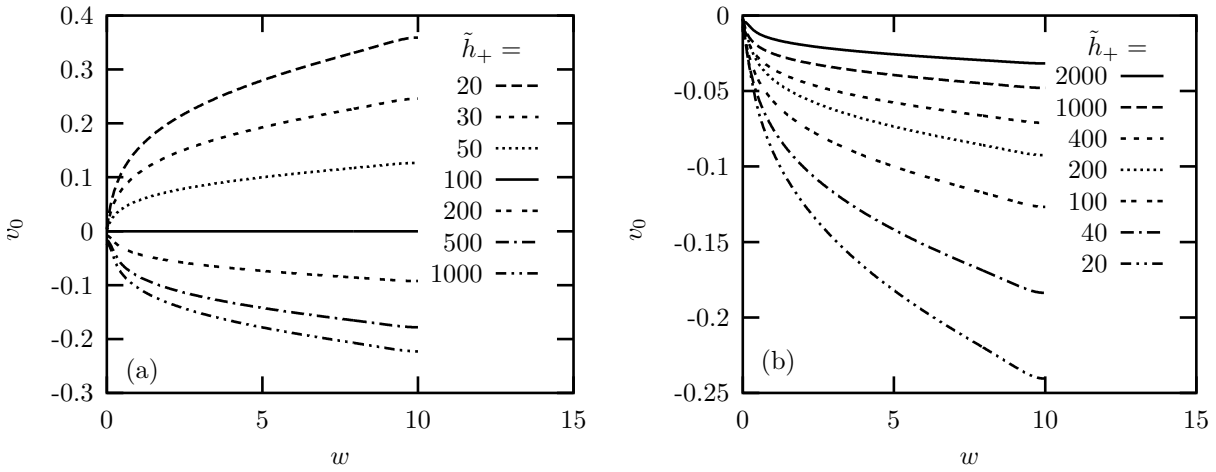
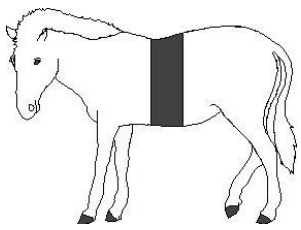


Abb. 4.6: Nulllinien (v_0, w) mit $P_{cs}^{+}(v_0, w) = 0$ für Systeme mit einer asymmetrischen chemischen Stufe, bei der die beiden Oberflächenfelder $\tilde{h}_-$ und $\tilde{h}_+$ endlich und nicht zwingend betragsmäßig gleich groß sind. (a) mit konstantem, skaliertem Oberflächenfeld $\tilde{h}_- = -100$ und verschiedenen Werten für das skalierte Oberflächenfeld $\tilde{h}_+$. Die Nulllinie ist auf die Seite des betragsmäßig kleineren Oberflächenfeldes verschoben. (b) mit konstantem Verhältnis $-\tilde{h}_+/\tilde{h}_- = 2$ für verschiedene Absolutwerte der skalierten Oberflächenfelder $\tilde{h}_-$ und $\tilde{h}_+$. Für $\tilde{h}_+ \to \infty$ mit $-\tilde{h}_+/\tilde{h}_- = const$ nähert sich die Nulllinie der Geraden $(v = 0, w)$ an.

ab (vergleiche Abb. 4.6(a)). Für konstante Verhältnisse $-\tilde{h}_+/\tilde{h}_-$ wird die Abweichung der Nulllinie von der Geraden $(v = 0, w)$ mit zunehmendem Betrag der skalierten Oberflächenfelder $\tilde{h}_+$ und $\tilde{h}_-$ kleiner (siehe Abb. 4.6(b)).

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Ordnungsparameterprofil für die Fixpunktfelder $\tilde{h}_+ \to +\infty$, $\tilde{h}_- \to -\infty$ kontinuierlich aus dem allgemeinen Fall endlicher Felder hervorgeht. Daher konzentriert sich die Arbeit im weiteren Verlauf auf den Fall von unendlichen Feldern, d.h. auf den Fall starker Adsorption.



4.2 Einzelner Streifen

Dieser Abschnitt befasst sich mit einem unendlich ausgedehnten Substrat mit negativem Oberflächenfeld $h_1 \to -\infty$, in das ein einzelner Streifen der Breite S mit positivem Oberflächenfeld $h_1 \to \infty$ eingebettet ist (siehe Abb. 4.1(b)).
Das Oberflächenfeld wird auch hier als stufenförmig angenommen:

$$h_1(x) = \begin{cases} +\infty\,, & x \in [0, S] \\ -\infty\,, & x \notin [0, S]\,. \end{cases} \tag{4.34}$$

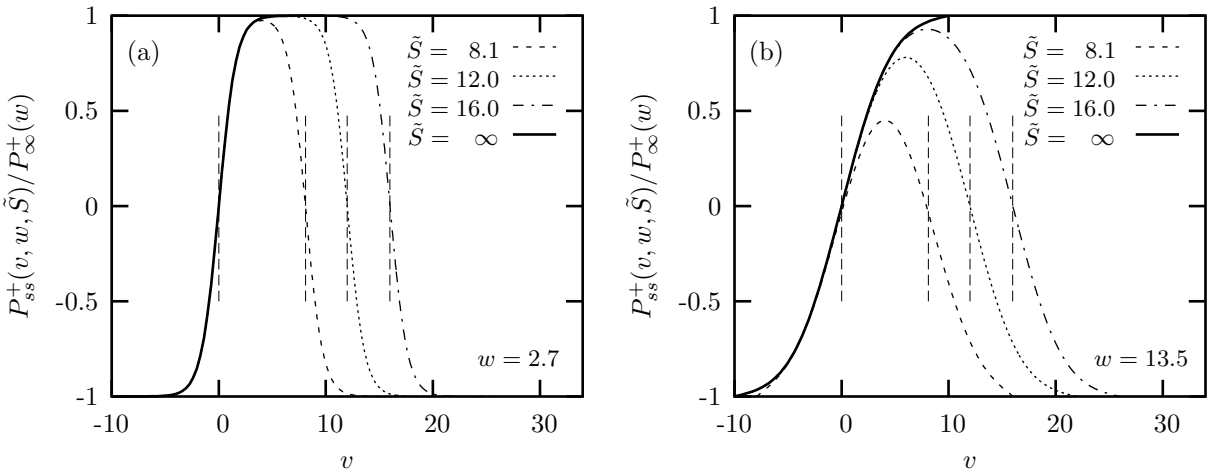


Abb. 4.7: Vergleich der normierten Querschnitte durch die Skalenfunktion des Ordnungsparameterprofils an einem Substrat mit negativem Oberflächenfeld, in das ein Streifen mit positivem Oberflächenfeld eingebettet ist, mit den normierten Querschnitten durch die Skalenfunktion des Ordnungsparameterprofils an einer chemischen Stufe (die durch den Grenzfall $\tilde{S} \to \infty$ beschrieben wird), jeweils oberhalb von T_c, (a) für den skalierten Abstand $w = 2.7$, (b) $w = 13.5$ vom Substrat. Die chemischen Stufen (angedeutet durch die vertikalen Linien) befinden sich bei $x = 0$ und $x = S$ bzw. $v = 0$ und $v = \tilde{S}$.

Die skalierten Koordinaten v und w beschreiben in diesem Abschnitt den Abstand vom linken Rand des Streifens bzw. den Abstand vom Substrat in Einheiten der Korrelationslänge. Bei diesem Typ von Systemen ist die Breite S des Streifens ein weiterer Parameter neben der reduzierten Temperatur t. Der Einfluss dieser beiden Parameter lässt sich durch einen einzigen Parameter – die skalierte Streifenbreite $\tilde{S} = S/\xi^{\pm}$ – wiedergeben. Eine zunehmende skalierte Streifenbreite $\tilde{S}$ kann einerseits als Temperaturerhöhung, $t \to \infty$, und andererseits als zunehmende Streifenbreite, $S \to \infty$, interpretiert werden. Der Ordnungsparameter eines einzelnen Streifens (Index $ss \to$ „single stripe“) zeigt das folgende Skalenverhalten

$$\phi(x, z, S, t) = a|t|^{\beta} P_{ss}^{\pm}(v, w, \tilde{S}), \quad \text{wobei} \quad v = \frac{x}{\xi^{\pm}}, \quad w = \frac{z}{\xi^{\pm}}, \quad \tilde{S} = \frac{S}{\xi^{\pm}}, \tag{4.35}$$

und das Grenzverhalten (siehe Gl. (3.36), (3.37), (4.12))

$$P_{ss}^{\pm}(v, w, \tilde{S} = 0) = -P_{\infty}^{\pm}(w), \tag{4.36}$$

$$P_{ss}^{\pm}(v, w, \tilde{S} \to \infty) = P_{cs}^{\pm}(v, w). \tag{4.37}$$

Die Abb. 4.7(a) und (b) zeigen Querschnitte (parallel zum Substrat) durch die Skalenfunktionen $P_{ss}^{+}(v, w, \tilde{S})$ des Ordnungsparameters von Systemen mit verschiedenen skalierten Streifenbreiten $\tilde{S}$ in zwei unterschiedlichen skalierten Abständen w vom Substrat im Vergleich zu einem Querschnitt durch ein Ordnungsparameterprofil $P_{cs}^{+}(v, w)$ an einer einzelnen chemischen Stufe bei $v = 0$ (siehe Abschnitt 4.1, Gl. (4.12)).
Mit zunehmender skalierter Breite $\tilde{S} \to \infty$ des Streifens geht die linke Flanke des Querschnitts des Streifensystems in den Querschnitt durch ein System mit chemischer Stufe über. Je größer der Abstand vom Substrat desto ausgeprägter ist der Einfluss, den die beiden chemischen Stufen, die den Streifen bilden, aufeinander haben (siehe Abb. 4.7). Für kleinere Streifen ist, bei gleichem Abstand vom Substrat, der Einfluss stärker als für größere Streifen.

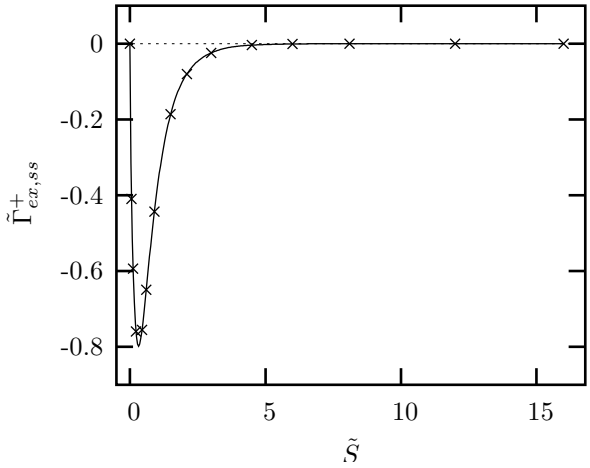


Abb. 4.8: Universelle Exzess-Adsorption $\tilde{\Gamma}^{+}_{ex,ss}$ (Gl. (4.39)) für ein System mit einem einzelnen Streifen bzgl. eines Systems ohne Ausheilen der chemischen Stufen als Funktion der Streifenbreite $\tilde{S}$. Für $\tilde{S} = 0$ entspricht das System einem System mit homogenem Substrat, dessen Exzess-Adsorption 0 ist. Im Grenzfall $\tilde{S} \to \infty$ entspricht der Streifen zwei unabhängigen chemischen Stufen, deren Exzess-Adsorption aufgrund der Antisymmetrie der Profile um $v = 0$ und $v = \tilde{S} \to \infty$ ebenfalls verschwindet. Die nicht-verschwindende Exzess-Adsorption für dazwischenliegende Streifenbreiten $\tilde{S}$ beruht auf dem Effekt eines Streifens mit einem Oberflächenfeld entgegengesetzt zu dem Oberflächenfeld des Substrats, in das der Streifen eingebettet ist. $\tilde{\Gamma}^{+}_{ex,ss}$ nimmt sein Minimum bei $\tilde{S} \simeq 0.3$ an.

Analog zum System mit einer einzelnen chemischen Stufe kann für die Systeme mit einem einzelnen chemischen Streifen ein Referenzsystem mit der Skalenfunktion $P^{+}_{ss,0}(v, w, \tilde{S})$ eingeführt werden, das als ein System mit einem einzelnen chemischen Streifen, bei dem kein Ausheilen der Frustration erfolgt, interpretiert werden kann:

$$P^{+}_{ss,0}(v, w, \tilde{S}) = \begin{cases} +P^{+}_{\infty}(w), & v \in [0, \tilde{S}] \\ -P^{+}_{\infty}(w), & v \notin [0, \tilde{S}]\,. \end{cases} \tag{4.38}$$

Dieses Referenzsystem erlaubt die Definition der Exzess-Adsorption $\tilde{\Gamma}^{+}_{ex,ss}$ für Streifensysteme:

$$\tilde{\Gamma}^{+}_{ex,ss}(\tilde{S}) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\infty} P^{+}_{ss}(v, w, \tilde{S}) - P^{+}_{ss,0}(v, w, \tilde{S})\, \mathrm{d}v\, \mathrm{d}w\,. \tag{4.39}$$

Gleichung (4.39) kann umgeschrieben werden zu

$$\tilde{\Gamma}^{+}_{ex,ss}(\tilde{S}) = \lim_{\tilde{B}\to\infty} \left\{ \int_{-(\tilde{B}-\tilde{S})/2}^{(\tilde{B}+\tilde{S})/2} \int_{0}^{\infty} P^{+}_{ss}(v, w, \tilde{S})\, \mathrm{d}v\, \mathrm{d}w + (\tilde{B} - 2\tilde{S})\, \tilde{\Gamma}^{+}_{\infty} \right\}, \tag{4.40}$$

wobei $B = \tilde{B}\xi \gg S$ die laterale Ausdehnung des Substrats in x-Richtung (siehe Abb. 4.1) beschreibt. $\tilde{\Gamma}^{+}_{\infty} = \int_0^\infty P^{+}_{\infty}(w)\, \mathrm{d}w$ ist eine universelle Zahl, die die Amplitude der Exzess-Adsorption an einem homogenen Substrat angibt: $\int_0^\infty \phi(z, t)\, \mathrm{d}z = \tilde{\Gamma}^{+}_{\infty} a \xi^{+}_{0}\, t^{\beta-\nu}$. Für $\tilde{\Gamma}^{+}_{\infty}$ erhält man in $d = 3$ den Wert $\tilde{\Gamma}^{+}_{\infty} = 2.27$ [100][2], [102].

[2]Dort wird die Amplitude $\tilde{\Gamma}^{+}_{\infty}$ der Exzess-Adsorption mit $g_{+}/(\nu - \beta)$ bezeichnet, wobei β und ν die kritischen Exponenten des Ordnungsparameters im Bulk bzw. der Korrelationsfunktion sind (siehe Gl. (2.9) und Abb. 5 in Ref. [100]).

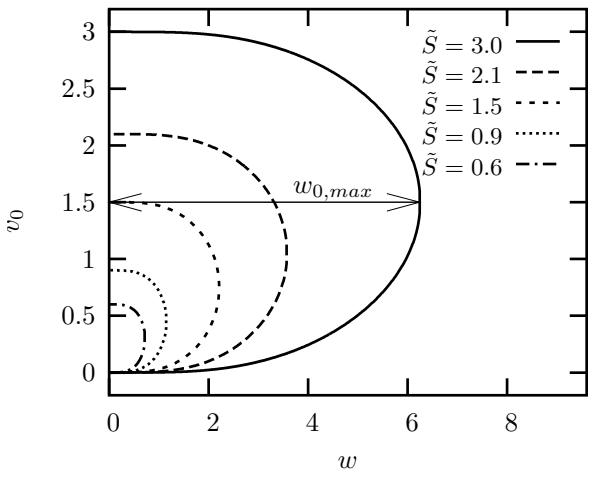


Abb. 4.9: Nulllinien (v_0, w), an denen die Skalenfunktionen der Ordnungsparameterprofile verschwinden, $P^+_{ss}(v_0, w) = 0$, für Systeme begrenzt durch ein Substrat mit einem einzelnen Streifen der Breite $\tilde{S}$ mit positivem Oberflächenfeld. Innerhalb der Zunge ist die Skalenfunktion positiv, außerhalb negativ. Die Zunge beschreibt daher den Einflussbereich des Streifens.

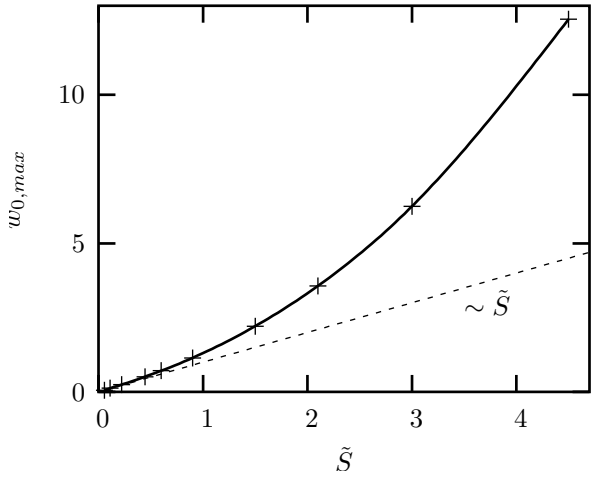


Abb. 4.10: Abhängigkeit der Länge $w_{0,max}$ der Zungen aus Abb. 4.9 von der Streifenbreite $\tilde{S}$. Für kleine Streifenbreiten steigt die Länge der Zunge linear mit der Streifenbreite $\tilde{S}$ an, für große Streifenbreiten $\tilde{S}$ divergiert die Länge $w_{0,max}$ der Zungen.

Die universelle Exzess-Adsorption $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ss}(\tilde{S})$ ergibt sich also entsprechend Gl. (4.40) aus der Messung der Exzess-Adsorption (bzgl. des Bulk-Ordnungsparameters) an einem Streifensubstrat und der Messung der Exzess-Adsorption (bzgl. des Bulk-Ordnungsparameters) an einem entsprechenden homogenen Substrat.

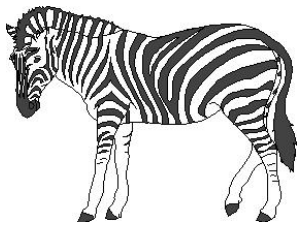
Abbildung 4.8 zeigt die Abhängigkeit der Exzess-Adsorption $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ss}(\tilde{S})$ von der skalierten Streifenbreite $\tilde{S}$, die mit der numerisch bestimmten Skalenfunktion $P^+_{ss}(v, w, \tilde{S})$ berechnet wurde. Für $\tilde{S} \to \infty$ entkoppeln die beiden chemischen Stufen, die den Streifen bilden, so dass $\tilde{\Gamma}_{ex,ss}(\tilde{S} \to \infty) = 0$. Per Definition von $\tilde{\Gamma}_{ex,ss}$ gilt: $\tilde{\Gamma}_{ex,ss}(\tilde{S} = 0) = 0$. Dass die Exzess-Adsorption ab $\tilde{S} \approx 1$ mit abnehmender Streifenbreite betragsmäßig kleiner wird, hat seine Ursache in dem zungenförmigen Gebiet (siehe Abb. 4.9), auf dem die Skalenfunktion des Ordnungsparameterprofils positiv ist.

Dieses zungenförmige Gebiet, wird von der Nulllinie (v_0, w) berandet, auf der die Skalenfunktion des Ordnungsparameters verschwindet, $P^+_{ss}(v_0, w) = 0$. Sie ist in Abb. 4.9 für verschiedene Streifenbreiten des einzelnen Streifens mit positivem Oberflächenfeld dargestellt. Innerhalb der Zunge ist die Skalenfunktion positiv, außerhalb davon ist die Skalenfunktion negativ, was die Präferenz des Substrats außerhalb des einzelnen Streifens widerspiegelt. Die Breite der Zunge am Substrat ist durch die Streifenbreite $\tilde{S}$ gegeben, aufgrund der unendlichen Oberflächenfelder und der dadurch verursachten starken Adsorption. Mit zunehmender Streifenbreite $\tilde{S}$ wird die Zunge länger.

Abbildung 4.10 zeigt die Abhängigkeit der Länge $w_{0,max}$ der Zunge von der Streifenbreite $\tilde{S}$. Es zeigt sich, dass die Länge $w_{0,max}$ für schmale Streifen näherungsweise linear mit der Streifenbreite $\tilde{S}$ wächst und für zunehmend breitere Streifen schneller anwächst.

Der Bereich, in dem die Skalenfunktion des Ordnungsparameters positiv ist, ist für das Referenzsystem $P^+_{ss,0}(v, w, \tilde{S})$ der Exzess-Adsorption (siehe Gl. (4.38)) ein Rechteck. Der Unterschied zwischen der Zunge als der Bereich, auf dem die Skalenfunktion des Streifensystems positiv ist,

und dem Rechteck als der Bereich mit einer positiven Skalenfunktion des Referenzsystems, macht sich bei schmalen Streifen mit kurzen Zungen stärker bemerkbar als bei breiten Streifen und findet seinen Ausdruck in einer negativen Exzess-Adsorption. Bei größeren Streifenbreiten mit längeren zungenförmigen Gebieten verschwindet die Bedeutung des Unterschieds zwischen Zunge und Rechteck zunehmend, da die Skalenfunktionen mit wachsendem Abstand vom Substrat kleiner werden und so einen kleineren Beitrag zur Exzess-Adsorption liefern (siehe Gl. (4.40)).



4.3 Periodische Streifen

Als natürliche Erweiterung der bisherigen Betrachtungen wird in diesem letzten Abschnitt zur kritischen Adsorption ein Substrat mit einer periodischen Anordnung von Streifen mit Oberflächenfeldern wechselnden Vorzeichens (siehe Abb. 4.1) untersucht: Streifen der Breite S_+ mit positivem Oberflächenfeld $h_1 \to +\infty$ wechseln sich mit Streifen der Breite S_- mit negativem Oberflächenfeld $h_1 \to -\infty$ ab. In x-Richtung werden periodische Randbedingungen (siehe Abschnitt 7.3.3) verwendet.

$$h_1(x) = \begin{cases} +\infty\,, & x \in [mS_+ + mS_-\,,\,(m+1)S_+ + mS_-] \\ -\infty\,, & x \in [(m+1)S_+ + mS_-\,,\,(m+1)S_+ + (m+1)S_-] \end{cases}, \; m \in \mathbb{Z}\,. \tag{4.41}$$

Die entsprechende Skalenfunktionen $P_{ps}^{\pm}$ des Ordnungsparameterprofil an einem Substrat mit periodischen Streifen (Index ps) hängen von den zwei skalierten Koordinaten $v = x/\xi^{\pm}$ und $w = z/\xi^{\pm}$ und von den zwei skalierten Streifenbreiten $\tilde{S}_+ = S_+/\xi^{\pm}$ und $\tilde{S}_- = S_-/\xi^{\pm}$ oder dem äquivalenten Set $\tilde{S}_+$ und $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = S_-/S_+$ ab:

$$\phi(x, z, S_+, S_-, t) = a|t|^{-\beta} P_{ps}^{\pm}\left(v, w, \tilde{S}_+, \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+}\right)\,. \tag{4.42}$$

In der Folge $P_{\infty}^{\pm}$, $P_{cs}^{\pm}$, $P_{ss}^{\pm}$ und $P_{ps}^{\pm}$ besitzt jede Skalenfunktion im Vergleich zur vorherigen eine zusätzliche Skalenvariable: $P_{\infty}^{\pm}$ besitzt als einzige Skalenvariable den mit der Korrelationslänge skalierten Abstand w vom Substrat, $P_{cs}^{\pm}$ weist als weitere Skalenvariable den skalierten lateralen Abstand v auf, $P_{ss}^{\pm}$ hat als zusätzliche Skalenvariable die skalierte Streifenbreite $\tilde{S}$ und bei $P_{ps}^{\pm}$ kommt als vierte Skalenvariable die skalierte Streifenbreite $\tilde{S}_-$ des zweiten Streifentyps hinzu. Betrachtet man die Exzess-Adsorption $\tilde{\Gamma}_{ex,ps}^{+}(\tilde{S}_+, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ reduziert sich die Anzahl der Skalenvariablen auf zwei:

$$\tilde{\Gamma}_{ex,ps}^{+}\left(\tilde{S}_+, \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+}\right) = N \int_0^{\tilde{S}_+ + \tilde{S}_-} \int_0^{\infty} P_{ps}^{+}\left(v, w, \tilde{S}_+, \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+}\right) - P_{ps,0}^{+}\left(v, w, \tilde{S}_+, \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+}\right) \mathrm{d}v\,\mathrm{d}w\,, \tag{4.43}$$

wobei N die Anzahl der periodischen Zellen auf dem Substrat bezeichnet und für das Referenzsystem $P_{ps,0}^{+} = P_{\infty}^{+}(w)$ auf dem positiven Streifen und $P_{ps,0}^{+} = -P_{\infty}^{+}(w)$ auf dem negativen

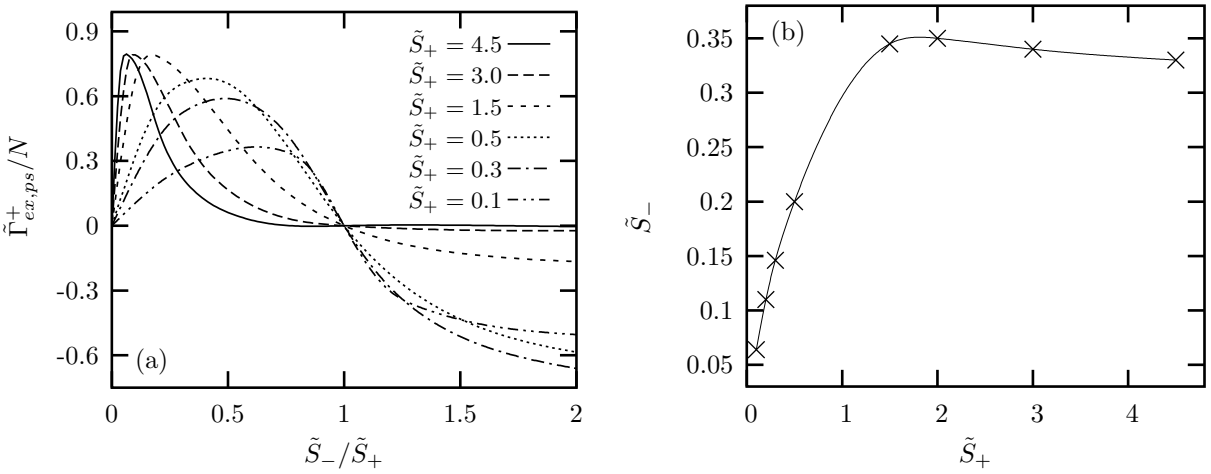


Abb. 4.11: (a) Universelle Skalenfunktion für die Exzess-Adsorption $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ps}$ pro Einheitszelle (Gl. (4.43) und (4.45)) für ein System mit periodischem Streifenmuster aus positiven und negativen Oberflächenfeldern der skalierten Breiten $\tilde{S}_+ = S_+/\xi^+$ bzw. $\tilde{S}_- = S_-/\xi^+$. Der Fall $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 0$ entspricht einem homogenen Substrat mit positivem Oberflächenfeld. Die Exzess-Adsorption verschwindet für $\tilde{S}_- = \tilde{S}_+$ aus Symmetriegründen. Für große Verhältnisse $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ mit festem $\tilde{S}_+$ strebt die Exzess-Adsorption $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ps}/N$ gegen die Exzess-Adsorption eines einzelnen Streifens der Breite $\tilde{S}_+$, die in Abb. 4.8 dargestellt ist. (b) Orte der Maxima von $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ps}(\tilde{S}_+, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)/N$.

Streifen gilt (vergleiche Gl. (4.41)):

$$P^+_{ps,0}\left(v, w, \tilde{S}_+, \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+}\right) = \mathrm{sign}(\tilde{h}_1(v)) P^+_\infty(w)\,. \tag{4.44}$$

In Analogie zu Gl. (4.40) gilt:

$$\tilde{\Gamma}^+_{ex,ps}\left(\tilde{S}_+, \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+}\right) = N\left\{\int_0^{\tilde{S}_+ + \tilde{S}_-}\int_0^\infty P^+_{ps}(v, w, \tilde{S}_+, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}w - (\tilde{S}_+ - \tilde{S}_-)\tilde{\Gamma}^+_\infty\right\}\,. \tag{4.45}$$

Ist die Zahl N der lateralen Zellen groß, erhöht sich im Vergleich zum einzelnen Streifen bei der periodischen Anordnung der Streifen die Exzess-Adsorption. Abbildung 4.11(a) zeigt, dass die Exzess-Adsorption positiv ist, wenn die positiven Streifen breiter sind als die negativen, $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ps} > 0$ für $\tilde{S}_+ > \tilde{S}_-$, und negativ, wenn die positiven Streifen schmaler sind als die negativen, $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ps} < 0$ für $\tilde{S}_+ < \tilde{S}_-$. Die Exzess-Adsorption $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ps}$ verschwindet für $\tilde{S}_- = 0$, da dieser Grenzfall einem homogenen Substrat entspricht, dessen Exzess-Adsorption nach Konstruktion null ist. Aus Symmetriegründen verschwindet $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ps}$ auch für $\tilde{S}_- = \tilde{S}_+$. Der Grenzfall $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ mit festem $\tilde{S}_+$ entspricht für $N = 1$ dem Fall eines einzelnen Streifens mit positivem Oberflächenfeld der Breite $\tilde{S}_+$, eingebettet in ein Substrat mit negativem Oberflächenfeld (siehe Abb. 4.8). Die Exzess-Adsorption $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ps}$ des periodisch strukturierten Substrats entspricht in diesem Grenzfall bis auf den Faktor N der Exzess-Adsorption $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ss}$ des Substrats mit einem einzelnen Streifen: $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ps}(\tilde{S}_+ = const, \tilde{S}_- \to \infty)/N = \tilde{\Gamma}^+_{ex,ss}(\tilde{S}_+)$. In Abb. 4.11(b) sind die Orte der Maxima der Exzess-Adsorption $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ps}/N$ für verschiedene Streifenbreiten $\tilde{S}_+$ und $\tilde{S}_-$ abgebildet.

Die positiven Werte der Exzess-Adsorption $\tilde{\Gamma}^+_{ex,ps}$ haben wieder ihre Ursache in den zungenförmigen Gebieten, die von den Nulllinien berandet werden (vergleiche Abschnitt 4.2). Die Abb. 4.12

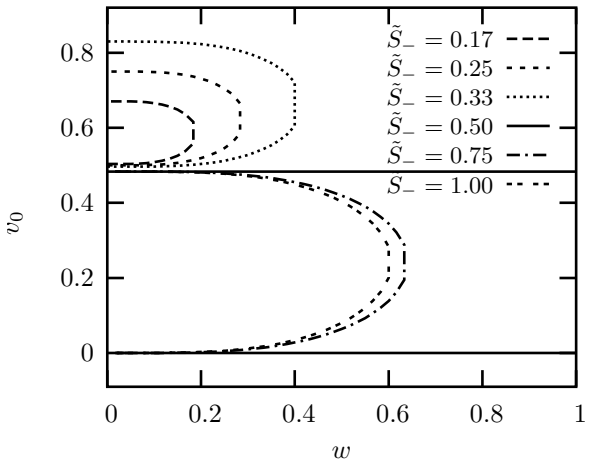


Abb. 4.12: Nulllinien (v_0, w) der Skalenfunktionen mit $P^+_{ps}(v_0, w) = 0$ für Systeme mit einem periodisch strukturierten Substrat mit positiven Streifen der $\tilde{S}_+ = 0.5$ und negativen Streifen der Breite $\tilde{S}_-$, die variiert wird. Abgebildet sind die Nulllinien für einen positiven Streifen und einen benachbarten negativen Streifen, der positive Streifen befindet sich zwischen $v_0 = 0$ und $v_0 = 0.5$. Für $\tilde{S}_- < 0.5$ beranden die Nulllinien zungenförmige Gebiete, in denen die Skalenfunktion des Ordnungsparameters negativ ist, und für $\tilde{S}_- > 0.5$ zungenförmige Gebiete mit positiver Skalenfunktion.

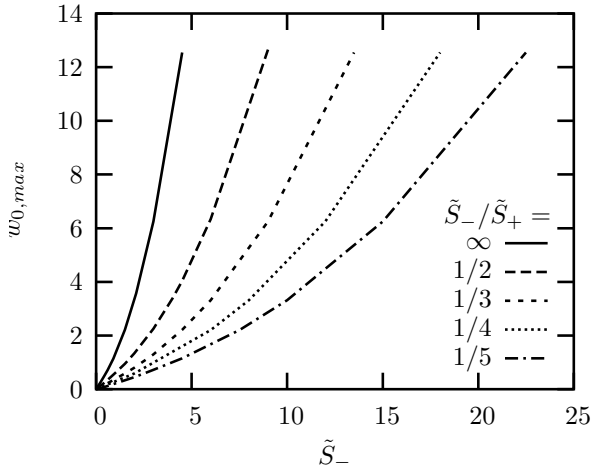


Abb. 4.13: Länge $w_{0,max}$ der Zungen, auf denen die Skalenfunktion des Ordnungsparameters das Vorzeichen des schmäleren Streifens beibehält (hier: Minus, da $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ < 1$), in Abhängigkeit von der Streifenbreite $\tilde{S}_-$ für unterschiedliche Verhältnisse $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$. Der Grenzfall $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ entspricht dem Fall eines einzelnen Streifens der Breite $\tilde{S}_+$, dargestellt als durchgezogene Linie (siehe Abb. 4.10).

zeigt die Nulllinien für Substrate, die mit einem periodischen Muster aus positiven Streifen der Breite $\tilde{S}_+ = 0.5$ und negativen Streifen der Breite $\tilde{S}_-$, die variiert wird, strukturiert sind. Für $\tilde{S}_- < \tilde{S}_+$ grenzt an jeden negativen Streifen auf dem Substrat ein endliches zungenartiges Gebiet an, auf dem die Skalenfunktion des Ordnungsparameters negativ ist und außerhalb dessen positiv. Für $\tilde{S}_- = \tilde{S}_+$ divergiert die Länge der Zunge und die seitlichen Ränder der Zunge entkoppeln aus Symmetriegründen zu zwei parallelen Linien senkrecht zum Substrat. Für $\tilde{S}_- > \tilde{S}_+$ bilden sich zungenförmige Bereiche mit positiven Werten der Skalenfunktion des Ordnungsparameters aus, die an die positiven Streifen auf dem Substrat angrenzen (vergleiche Abb. 4.9).

Abbildung 4.13 zeigt die Länge $w_{0,max}$ der Zungen abhängig von der Streifenbreite $\tilde{S}_-$ für verschiedene Verhältnisse $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$. Für die Verhältnisse mit $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ < 1$ handelt es sich um die Längen von zungenförmigen Gebieten, auf denen die Skalenfunktion des Ordnungsparameters negativ ist und die mit $\tilde{S}_- \to \tilde{S}_+$ breiter werden. Die in Abb. 4.13 nicht gezeigten Kurven für $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ > 1$, die die Längen zungenartiger Bereiche der positiven Skalenfunktion des Ordnungsparameters beschreiben, liegen zwischen der Kurve für $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 1/2$ und der Kurve des Grenzfalls eines einzelnen positiven Streifen der Breite $\tilde{S}_+$ ($\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$).

5 Kräfte zwischen homogenen Substraten

Wird eine binäre Flüssigkeitsmischung, die sich nahe ihrer kritischen Entmischungstemperatur T_c befindet, von zwei Substraten begrenzt, entsteht eine Kraft zwischen den Substraten, da durch die Randbedingungen das Spektrum der Fluktuationen des Ordnungsparameters eingeschränkt wird. Diese Kraft, die von Fisher und de Gennes [17] vorausgesagt wurde, wird als kritische Casimir-Kraft bezeichnet, da ihr Ursprung dem der Casimir-Kraft des Elektromagnetismus ähnelt, die aus der Einschränkung der Vakuum-Fluktuationen des elektromagnetischen Feldes zwischen leitenden Substraten resultiert [39].
In diesem Kapitel werden die Kräfte zwischen parallelen, planaren und homogenen Substraten unendlicher Ausdehnung, die durch die beschränkte binäre Mischung entstehen, betrachtet.

5.1 Skalenverhalten

Die beiden homogenen Substrate, die die binäre Mischung begrenzen, werden durch die Oberflächenfelder h_1 bzw. h_2 und die Oberflächenverstärkungen c_1 bzw. c_2 charakterisiert [16]. Sie erzeugen Randbedingungen, die die Symmetrie des Systems brechen. Daher kommt zu den Längenskalen, die im Fall einer durch ein einziges homogenes Substrat begrenzten binären Flüssigkeitsmischung relevant sind, also zu der Korrelationslänge $\xi^\pm$ und dem Abstand z zum Substrat bei $z = 0$ (siehe Gl. (3.1)), der Abstand L zwischen den Substraten als weitere relevante Längenskala hinzu. Dabei ist der Abstand L im Vergleich zu atomaren Längenskalen groß.

Skalenverhalten des Ordnungsparameters

Werden der Abstand z vom Substrat und der Abstand L zwischen den Substraten mit der Korrelationslänge $\xi^\pm$ skaliert,

$$w = \frac{z}{\xi^\pm} \qquad \text{und} \qquad \tilde{L} = \frac{L}{\xi^\pm}\,, \tag{5.1}$$

zeigt das Ordnungsparameterprofil $\phi(z, L, t)$ das folgende Skalenverhalten [15, 16, 151, 152] (vergleiche Gl. (3.5)):

$$\begin{aligned}&\phi(z, L, t; h_1, h_2; c_1, c_2)\\ &= a\,|t|^\beta\, P^\pm\left(w, \tilde{L}, |t|^{-\Delta_1}\,(\xi_0^\pm)^{\frac{d}{2}}\,h_1, |t|^{-\Delta_1}\,(\xi_0^\pm)^{\frac{d}{2}}\,h_2, |t|^{-\Phi}\,\xi_0^\pm\,c_1, |t|^{-\Phi}\,\xi_0^\pm\,c_2\right)\,,\end{aligned} \tag{5.2}$$

mit der nicht-universellen Amplitude a, die der Amplitude des Bulkwerte entspricht (siehe Gl. (2.50)), den universellen Skalenfunktionen $P^\pm$ und den kritischen Oberflächenexponenten Δ_1 und Φ. Für Systeme der normalen Oberflächen-Universalitätsklasse am Fixpunkt ($h_1 \to \pm\infty$, $c = 0$) (siehe Abschnitt 3.1), die im folgenden untersucht werden, fallen die Abhängigkeiten von h_1, h_2, c_1 und c_2 weg:

$$\phi(z, L, t) = a|t|^\beta\, P^\pm(w, \tilde{L}) \tag{5.3}$$

Der Abstand z von einem der beiden Substrate lässt sich auch mit dem Abstand L zwischen den Substraten skalieren; es ergibt sich dann allgemein das Skalenverhalten

$$\begin{aligned}&\phi(z,L,t;h_1,h_2;c_1,c_2)\\&=\hat{a}\,L^{-\frac{\beta}{\nu}}\,\hat{P}^{\pm}\left(\frac{z}{L},\frac{L}{\xi^{\pm}},L^{\frac{\Delta_1}{\nu}}\,(\xi_0^{\pm})^{\frac{d}{2}}\,h_1,L^{\frac{\Delta_1}{\nu}}\,(\xi_0^{\pm})^{\frac{d}{2}}\,h_2,L^{\frac{\Phi}{\nu}}\,\xi_0^{\pm}\,c_1,L^{\frac{\Phi}{\nu}}\,\xi_0^{\pm}\,c_2\right)\,,\end{aligned}\tag{5.4}$$

bzw. für Systeme am Fixpunkt ($h_1\to\pm\infty$, $c=0$) der normalen Oberflächen-Universalitätsklasse das Skalenverhalten

$$\phi(z,L,t)=\hat{a}L^{-\frac{\beta}{\nu}}\,\hat{P}^{\pm}\left(\frac{z}{L},\frac{L}{\xi^{\pm}}\right)\,,\qquad \hat{a}=a\,(\xi_0^{\pm})^{\frac{\beta}{\nu}}\,,\quad \hat{P}^{\pm}=\tilde{L}^{\frac{\beta}{\nu}}P^{\pm}\,,\tag{5.5}$$

mit einer weiteren nicht-universellen Amplitude $\hat{a}$ und weiteren universellen Skalenfunktionen $\hat{P}^{\pm}$.

Mit zunehmendem skaliertem Abstand $\tilde{L}$ zwischen den Substraten wird die Fixpunkt-Skalenfunktion $P_{\infty}^{\pm}(w)$ des Halbraumprofil (siehe Gl. (3.1), (3.36) und (3.37)) erreicht,

$$P^{\pm}(w,\tilde{L}\to\infty)\to P_{\infty}^{\pm}(w)\,,\tag{5.6}$$

die exponentiell gegen ihren Bulkwert $P_b^{\pm}$ strebt (siehe Gl. (3.3) und (3.4)):

$$P^{\pm}(w\to\infty,\tilde{L}\to\infty)-P_b^{\pm}\quad\sim\quad e^{-w}\,,\tag{5.7}$$

wobei $P_b^{+}=0$ und $P_b^{-}=1$.

Für einen festen skalierten Abstand $\tilde{L}$ der beiden Substrate fällt das Ordnungsparameterprofil in der Nähe der Substrate algebraisch ab:

$$P^{\pm}(w\to 0,\tilde{L})\quad\sim\quad w^{-\frac{\beta}{\nu}}\,,\tag{5.8}$$

$$P^{\pm}(w\to\tilde{L},\tilde{L})\quad\sim\quad(\tilde{L}-w)^{-\frac{\beta}{\nu}}\,.\tag{5.9}$$

Skalenverhalten der Freien Energie

Die Freie Energie Ω_{tot} einer binären Flüssigkeitsmischung zwischen zwei homogenen Substraten im Abstand L mit der makroskopischen Fläche A lässt sich in einen nicht-singulären Hintergrund Ω_{ns} und einen Anteil Ω mit singulärem Verhalten als Funktion der reduzierten Temperatur t aufteilen:

$$\Omega_{tot}(L,t,h_1,h_2,c_1,c_2)=\Omega_{ns}(L,t,h_1,h_2,c_1,c_2)+\Omega(L,t,h_1,h_2,c_1,c_2)\,.\tag{5.10}$$

Auch hier fallen die Abhängigkeiten von h_1, h_2, c_1 und c_2 im folgenden weg, wenn Systeme am Fixpunkt ($h_1\to\pm\infty, c=0$) untersucht werden.
Die beiden Beiträge der Freien Energie bestehen aus vier Anteilen [40, 41, 153]:

$$\frac{\Omega_{ns}(L,t)}{A}\quad=\quad L\bar{\omega}_b(t)+\bar{\omega}_{S,1}(t)+\bar{\omega}_{S,2}(t)+\bar{\omega}(L,t)\,,\tag{5.11}$$

$$\frac{\Omega(L,t)}{A}\quad=\quad L\omega_b(t)+\omega_{S,1}(t)+\omega_{S,2}(t)+\omega(L,t)\,.\tag{5.12}$$

Der Term $\bar{\omega}_b(t)$ bzw. $\omega_b(t)$ ist die Freie Energiedichte im Bulk und ist unabhängig von den Randbedingungen. Die Freien Oberflächenenergien $\bar{\omega}_{S,1}(t)$ und $\bar{\omega}_{S,2}(t)$ bzw. $\omega_{S,1}(t)$ und $\omega_{S,2}(t)$ von halbunendlichen Systemen, die durch die Oberfläche S_1 bzw. S_2 begrenzt werden, sind auf

die Fläche A normiert und hängen nur von der Randbedingung bei S_1 bzw. S_2 ab. Der Beitrag $\bar{\omega}(t, L)$ bzw. $\omega(L)$ beschreibt den Beitrag zur Freien Energie aufgrund der endlichen Ausdehnung des Systems und wird als „Finite-Size-Anteil“ bezeichnet. Er verschwindet im Grenzfall $L \to \infty$ und hängt von den Randbedingungen an beiden begrenzenden Substraten ab.
In der Umgebung des kritischen Punktes zeigen die Beiträge zum singulären Anteil $\Omega(t, L)$ folgendes Skalenverhalten [40, 41, 42]:

$$\frac{\omega_b(t)}{k_B\, T_c} = |t|^{2-\alpha}\, \frac{A_b^{\pm}}{\alpha(1-\alpha)(2-\alpha)}\,, \tag{5.13}$$

$$\frac{\omega_{S,i}(t)}{k_B\, T_c} = |t|^{2-\alpha_s}\, \frac{A_{s,i}^{\pm}}{\alpha_s(1-\alpha_s)(2-\alpha_s)}, \qquad i = 1, 2\,, \tag{5.14}$$

wobei α der kritische Exponent der spezifischen Wärme des Bulk (siehe Gl. (2.10)), $\alpha_s = \alpha + \nu$ der kritische Exponent der spezifischen Wärme der Oberfläche und $A_b^{\pm}$ und $A_s^{\pm}$ nicht-universelle Bulk-Amplituden bzw. Oberflächen-Amplituden sind.
Mittels der Hyperscaling-Relation $2 - \alpha = d\,\nu$ (siehe Gl. (2.35)) und der Korrelationslänge $\xi^{\pm} = \xi_0^{\pm}|t|^{-\nu}$ (siehe Gl. (2.18)) lassen sich die Beiträge zum singulären Anteil der Freien Energie umschreiben zu

$$\frac{\omega_b(t)}{k_B\, T_c} = \left(\frac{\xi_0^{\pm}}{\xi^{\pm}}\right)^d \frac{A_b^{\pm}}{\alpha(1-\alpha)(2-\alpha)} = L^{-d}\, \frac{a_b^{\pm}}{\alpha(1-\alpha)(2-\alpha)}\, \tilde{L}^d\,, \tag{5.15}$$

$$\frac{\omega_{S,i}(t)}{k_B\, T_c} = \left(\frac{\xi_0^{\pm}}{\xi^{\pm}}\right)^{d-1} \frac{A_{s,i}^{\pm}}{\alpha_s(1-\alpha_s)(2-\alpha_s)} = L^{-(d-1)}\, \frac{a_{s,i}^{\pm}}{\alpha_s(1-\alpha_s)(2-\alpha_s)}\, \tilde{L}^{d-1}\,, \tag{5.16}$$

mit den universellen Bulk- bzw. Oberflächenamplituden $a_b^{\pm} = A_b^{\pm}(\xi_0^{\pm})^d$ und $a_s^{\pm} = A_s^{\pm}(\xi_0^{\pm})^{(d-1)}$. Damit gilt dann:

$$\frac{\omega_b(t)(\xi_0^{\pm})^d}{k_B\, T_c} = |t|^{2-\alpha}\, W_b\,, \tag{5.17}$$

$$\frac{\omega_{S,i}(t)(\xi_0^{\pm})^d}{k_B\, T_c} = |t|^{2-\alpha_s}\, W_{S,i}\,, \qquad i = 1, 2\,, \tag{5.18}$$

mit den universellen Skalenfunktionen W_b und $W_{S,i}$,

$$W_b = \frac{a_b^{\pm}}{\alpha(1-\alpha)(2-\alpha)}\,, \tag{5.19}$$

$$W_{S,i} = \frac{a_{s,i}^{\pm}}{\alpha_s(1-\alpha_s)(2-\alpha_s)}\,, \qquad i = 1, 2\,. \tag{5.20}$$

Für den Finite-Size-Anteil ergibt sich das Skalenverhalten [40, 41, 42]

$$\frac{\omega(L,t)}{k_B\, T_c} = L^{-(d-1)}\, \Theta^{\pm}\left(\frac{L}{\xi^{\pm}}\right)\,, \tag{5.21}$$

wobei d die Dimension des Systems und $\Theta^{\pm}$ eine universelle Skalenfunktionen bezeichnet. Insgesamt ergibt sich für den singulären Anteil der Freien Energie des Films:

$$\frac{\Omega}{k_B\, T_c\, A}(L,t) = L^{-(d-1)} \left\{ \frac{a_b^{\pm}}{\alpha(1-\alpha)(2-\alpha)}\tilde{L}^d + \frac{a_{s,1}^{\pm} + a_{s,2}^{\pm}}{\alpha_s(1-\alpha_s)(2-\alpha_s)}\tilde{L}^{d-1} + \Theta^{\pm}(\tilde{L}) \right\} \tag{5.22}$$

$$= L^{-(d-1)}\, Y(\tilde{L})\,. \tag{5.23}$$

In einem Film einer binären Flüssigkeitsmischung ist der kritische Punkt zu Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur T_c des Bulk verschoben [152, 154], so dass $Y(\tilde{L})$ bei T_c eine analytische Funktion ist und daher für kleine skalierte Abstände $\tilde{L} = L/\xi^{\pm}$ zwischen den Substraten in einer Taylor-Reihe entwickelt werden kann:

$$Y(\tilde{L} \to 0) = \sum_{i=0}^{\infty} \Delta_i^{\pm} \tilde{L}^{\frac{i}{\nu}} \,. \tag{5.24}$$

Neben der räumlichen Dimension und der Dimension des Ordnungsparameters hängen die universellen Koeffizienten $\Delta_i^{\pm}$ von den Randbedingungen an den beiden Substraten ab. Der Koeffizient der nullten Ordnung $\Delta_0^{\pm}(h_1 = h_2 = \pm\infty) = \Delta_0^{++}$ im Fall von Oberflächenfeldern, die in die gleiche Richtung zeigen, und der Koeffizient der nullten Ordnung $\Delta_0^{\pm}(h_1 = -h_2 = \pm\infty) = \Delta_0^{+-}$ für den Fall antiparalleler Oberflächenfelder werden als Casimir-Amplituden bezeichnet.
Am kritischen Punkt, d.h. für $\tilde{L} = 0$, skaliert der Finite-Size-Anteil der Freien Energie wie

$$\frac{\omega(L)}{k_B\, T_c} = \Theta(0) \;=\; L^{-(d-1)}\, \Delta_0^{++} \qquad \text{für } T = T_c, \quad h_1 \uparrow\uparrow h_2 \,, \tag{5.25}$$

$$\frac{\omega(L)}{k_B\, T_c} = \Theta(0) \;=\; L^{-(d-1)}\, \Delta_0^{+-} \qquad \text{für } T = T_c, \quad h_1 \uparrow\downarrow h_2 \,. \tag{5.26}$$

Skalenverhalten der Kraft

Die Kraft $F_{tot}(L,t)$ zwischen den Substraten ist durch die Ableitung der Freien Energie nach dem Abstand L zwischen den Platten gegeben:

$$F_{tot} = -\frac{\partial \Omega_{tot}}{\partial L} \,. \tag{5.27}$$

Ist die Kraft negativ, ziehen sich die begrenzenden Substrate an, im Fall einer positiven Kraft, stoßen sie sich gegenseitig ab.

Auch die Kraft spaltet in einen nicht-singulären Hintergrund F_{ns} und einen singulären Anteil $F(L,t)$ auf, dessen Skalenverhalten[1]

$$\frac{F(L,t)}{k_B\, T_c\, A} \equiv f(L,t) = (d-1)\, L^{-d}\, \tilde{f}^{\pm}(\tilde{L}) \tag{5.28}$$

durch die universellen Skalenfunktionen $\tilde{f}^{\pm}(\tilde{L})$ beschrieben wird [40, 41, 42]:

$$(d-1)\tilde{f}^{\pm}(\tilde{L}) = -\left\{ \frac{a_b^{\pm}}{\alpha(1-\alpha)(2-\alpha)} \tilde{L}^d + \tilde{L}\, \partial_{\tilde{L}} \Theta^{\pm}(\tilde{L}) - (d-1)\Theta^{\pm}(\tilde{L}) \right\} \,. \tag{5.29}$$

Im Grenzfall großer Abstände, $L \to \infty$, verschwinden die Skalenfunktionen $\tilde{f}^{\pm}$ für Temperaturen $T \neq T_c$ exponentiell [40, 41, 42, 43]:

$$\tilde{f}^{\pm}(\tilde{L} \to \infty) \sim e^{-\tilde{L}} \,. \tag{5.30}$$

Am kritischen Punkt wird die Kraft durch die Casimir-Amplitude bestimmt:

$$f(L, t=0) = (d-1)\, L^{-d}\, \Delta_0^{++} \qquad \text{für } T = T_c, \quad h_1 \uparrow\uparrow h_2 \,, \tag{5.31}$$

$$f(L, t=0) = (d-1)\, L^{-d}\, \Delta_0^{+-} \qquad \text{für } T = T_c, \quad h_1 \uparrow\downarrow h_2 \,. \tag{5.32}$$

[1] Bei der Größe $f(t,L)$ handelt es sich eigentlich um einen Druck, sie wird aber allgemein als (normierte) Kraft bezeichnet.

Die Skalenfunktion am kritischen Punkt ist daher durch die Casimir-Amplituden gegeben (siehe Gl. (5.28)):

$$\tilde{f}(\tilde{L}=0) = \Delta_0^{++} \qquad \text{für } T=T_c, \quad h_1 \uparrow\uparrow h_2\,, \tag{5.33}$$
$$\tilde{f}(\tilde{L}=0) = \Delta_0^{+-} \qquad \text{für } T=T_c, \quad h_1 \uparrow\downarrow h_2\,. \tag{5.34}$$

Im Rahmen der Mean-Field-Theorie lassen sich sowohl die Skalenfunktionen des Ordnungsparameterprofils (Abschnitt 5.6) als auch der Kraft (Abschnitt 5.5) zwischen den Substraten analytisch berechnen [43].

5.2 Mean-Field-Theorie

Zur Berechnung der Skalenfunktionen des Ordnungsparameters und der Kraft wird die dimensionslose Hamilton-Funktion $\mathcal{H}[\phi] = \mathcal{H}_b[\phi] + \mathcal{H}_s[\phi]$ betrachtet, die das statistische Gewicht $e^{-\mathcal{H}[\phi]}$ besitzt (siehe Abschnitt 2.6). Durch die Anwesenheit des zweiten Substrats verändert sich im Vergleich zu den halbunendlichen Systemen (siehe Gl. (3.8) und (3.9)) der Oberflächenanteil $\mathcal{H}_s[\phi]$ der beiden Oberflächen mit der Fläche A, der Volumenanteil $\mathcal{H}_b[\phi]$ des Volumens $V = A\,L$ bleibt unverändert [15, 16]:

$$\mathcal{H}_b[\phi] = \int_A \int_0^L \frac{1}{2}(\partial_z\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}^{d-1}\mathbf{r}_\parallel\,, \tag{5.35}$$
$$\mathcal{H}_s[\phi] = \int_A \frac{c_1}{2}\,\phi(z=0)^2 - h_1\,\phi(z=0) + \frac{c_2}{2}\,\phi(z=L)^2 - h_2\,\phi(z=L)\,\mathrm{d}^{d-1}\mathbf{r}_\parallel\,. \tag{5.36}$$

Die Fläche $A = \int \mathrm{d}^{d-1}\mathbf{r}_\parallel = \int \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y_1 \cdots \mathrm{d}y_{d-2}$ ist in Mean-Field-Näherung dreidimensional und erstreckt sich in x-, y_1- und y_2-Richtung.

Die dem Volumenanteil $\mathcal{H}_b[\phi]$ der Hamilton-Funktion entsprechende Landau Freie Energiedichte[2] $\mathcal{L}_b[\phi]$, mit $\mathcal{H}_b[\phi] = \int \mathcal{L}_b[\phi]\mathrm{d}V$, lautet:

$$\mathcal{L}_b[\phi] = \frac{1}{2}(\partial_z\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4\,. \tag{5.37}$$

Die dem Oberflächenanteil $\mathcal{H}_s[\phi]$ entsprechende Landau Freie Energiedichte ist unabhängig von L und führt nur zu Randbedingungen (siehe Gl. (5.39) und (5.40)).
Die Minimierung der Hamilton-Funktion (siehe Gl. (3.10)) liefert die Differentialgleichung (Euler-Lagrange-Gleichung der Hamilton-Funktion) für das Mean-Field-Profil $m(z, L, t)$ des Ordnungsparameters eines Systems, das durch zwei parallele planare homogene Substrate beschränkt ist (siehe Gl. (3.12) und Anhang 9.4) [15, 16]

$$-\partial_z^2 m + \tau\,m + \frac{u}{3!}\,m^3 = 0\,, \tag{5.38}$$

und die Randbedingungen

$$\partial_z m|_{z=0} = c_1\,m(z=0) - h_1\,, \tag{5.39}$$
$$\partial_z m|_{z=L} = -c_2 m(z=L) + h_2\,. \tag{5.40}$$

Für die Skalenfunktionen $P^\pm$, mit $m(z, L, t) = a\,|t|^{\frac{1}{2}} P^\pm(w, \tilde{L})$ (siehe Gl. (5.3)) und der Mean-Field-Amplitude $a = \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\xi_0^+\right)^{-1}$ (siehe Gl. (2.58)), ergeben sich die Differentialgleichungen

[2] In der Quantenfeldtheorie wird die Größe $\mathcal{L}$ als Lagrangedichte bezeichnet (siehe auch Anhang 9.8).

(vergleiche Gl. (3.14) und (3.15)):

$$-\partial_w^2 P^+ + P^+ + \left(P^+\right)^3 = 0 \tag{5.41}$$

$$-2\partial_w^2 P^- - P^- + \left(P^-\right)^3 = 0 \tag{5.42}$$

und die Randbedingungen

$$\partial_w P^\pm\big|_{w=0} = \tilde{c}_1 P^\pm(w=0) - \tilde{h}_1\,, \tag{5.43}$$

$$\partial_w P^\pm\big|_{w=\tilde{L}} = -\tilde{c}_2 P^\pm(w=\tilde{L}) + \tilde{h}_2\,, \tag{5.44}$$

mit den skalierten Oberflächenverstärkungen $\tilde{c}_{1,2} = \xi_0^+|t|^{\frac{1}{2}} c_{1,2}$ (siehe Gl. (3.18)) und den skalierten Oberflächenfeldern $\tilde{h}_{1,2} = \left(\frac{u}{6}\right)^{\frac{1}{2}} (\xi_0^+)^2|t|^{-1}\, h_{1,2}$ (siehe Gl. (3.19)).

5.3 Berechnung der Kraft über die Freie Energie

Eine Möglichkeit, die effektive Kraft zwischen zwei parallelen Substraten zu berechnen, ist, die Freie Energie des Systems nach dem Abstand zwischen den Substraten zu differenzieren (siehe Gl. (5.27)).
Wird die Kraft zwischen den Substraten numerisch aus dem Differenzenquotient aus der Differenz $\Omega(L+\Delta L) - \Omega(L)$ der Freien Energie von Systemen der Länge $L + \Delta L$ und der Länge L und dem Längenunterschied ΔL berechnet,

$$F = \frac{\Omega(L+\Delta L) - \Omega(L)}{\Delta L}\,, \tag{5.45}$$

können aufgrund der divergierenden Beiträge der Oberflächen für $h_1 \to \pm\infty$, $h_2 \to \pm\infty$ zur Freien Energie numerische Probleme entstehen (siehe Gl. (5.46)), da Differenzen großer Zahlen zu Ungenauigkeiten führen können.

Für eine binäre Mischung zwischen zwei parallelen homogenen Substraten lässt sich im Rahmen der Mean-Field-Theorie der singuläre Anteil Ω der Freien Energie normiert auf die Fläche A und $k_B\,T_c$ aus dem Ordnungsparameterprofil berechnen [43] (siehe auch Anhang 9.7):

$$\frac{\Omega[m]}{k_B\,T_c\,A} = \frac{c_1}{6}\,m_1^2 - \frac{2}{3}\,h_1\,m_1 + \frac{c_2}{6}\,m_L^2 - \frac{2}{3}\,h_2\,m_L + \frac{L}{3}\left[\frac{1}{2}\left(\partial_z m\big|_{z_0}\right)^2 - \frac{\tau}{2}\,m(z_0)^2 - \frac{u}{4!}\,m(z_0)^4\right]\,, \tag{5.46}$$

wobei z_0 einen beliebig gewählten Punkt zwischen den Substraten darstellt, $0 \le z_0 \le L$. Die ersten vier Terme in Gl. (5.46) beschreiben die Oberflächenenergiedichten pro $k_B\,T_c$. Der Finite-Size-Anteil der freien Energie wird durch den letzten Term in Gl. (5.46) beschrieben. Die Methode zur Berechnung der Kraft zwischen den zwei Substraten, die den Stresstensor $T_{\mu\nu}$ ausnutzt (siehe Abschnitt 5.4), ergibt, dass die eckige Klammer aus Gl. (5.46) der Kraft zwischen den Substraten entspricht.

5.4 Berechnung der Kraft mittels des Stresstensors

Diese Methode hat nicht nur den Vorteil, dass man keine Differenzen zwischen zwei divergierenden Freien Energien berechnen muss, sondern auch den Vorteil, dass man das Ordnungsparameterprofil nur für den Abstand L der Substrate berechnen muss, um die Kraft zwischen den Substraten im Abstand L berechnen zu können.

Die Stresstensor-Methode wird nun für homogene Substrate ausführlich vorgestellt und später analog auf inhomogene Substrate angewendet (siehe Abschnitt 6.2).

Die Kraft ist eine Antwort auf die Änderung der Freien Energie, wenn eines der Substrate verschoben wird. Eine Verschiebung eines Substrats um einen infinitesimalen Vektor $\mathbf{a}(\mathbf{r}) = (a_\mu)$, $\mu = 1, \ldots, d$, ruft eine Verrückung δr_μ der Komponenten des Vektors $\mathbf{r}$ und eine Veränderung δm des Ordnungsparameters hervor und damit eine Änderung $\delta\mathcal{H}$ der Freien Energie, die durch ein Integral über den Stresstensor $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ und den sogenannten Improvement-Term $\mathcal{I}_{\mu\nu}$ gegeben ist (siehe Anhang 9.8) [155, 156, 157]:

$$\delta\mathcal{H} = \int_V \partial_\nu a_\mu \left[\mathcal{T}_{\mu\nu}(\mathbf{r}) + \mathcal{I}_{\mu\nu}(\mathbf{r})\right] \, \mathrm{d}^d\mathbf{r} \,. \tag{5.47}$$

Der Stresstensor $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ und der Improvement-Term $\mathcal{I}_{\mu\nu}$ sind Funktionen der Landau Freien Energiedichte $\mathcal{L}$, des Ordnungsparameters m und deren Ableitungen:

$$\mathcal{T}_{\mu\nu} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu m)}\partial_\mu m - \delta_{\mu\nu}\mathcal{L} \,, \tag{5.48}$$

$$\mathcal{I}_{\mu\nu} = -\frac{1}{4}\frac{d-2}{d-1}(\partial_\nu\partial_\mu - \delta_{\mu\nu}\Delta)m^2 \,, \tag{5.49}$$

mit dem Kronecker[3]-Symbol $\delta_{\mu\nu}$ und der räumlichen Dimension d des Systems.

Die Komponente F_μ der Kraft in die μ-Richtung, die durch die Verschiebung eines Substrats in die ν-Richtung entsteht, ist gegeben als [155, 156, 157]:

$$F_\mu = \frac{\delta\mathcal{H}}{\partial a_\nu} \,, \tag{5.50}$$

wobei die Änderung $\delta\mathcal{H}$ der Freien Energie über den Stresstensor $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ und den Improvement-Term $\mathcal{I}_{\mu\nu}$ gegeben ist (siehe Gl. (5.47)).
Der erste Index des Stresstensors und des Improvement-Terms gibt die Richtung der Kraft an, der zweite die Richtung der Normalen der Oberflächen, auf die die Kraft wirkt [158]:

$$F_\mu = \int_V \frac{\partial(\mathcal{T}_{\mu\nu} + \mathcal{I}_{\mu\nu})}{\partial r_\nu} \, \mathrm{d}^d\mathbf{r} \tag{5.51}$$

$$= \int_A (\mathcal{T}_{\mu\nu} + \mathcal{I}_{\mu\nu}) \, n_\nu \, \mathrm{d}^{d-1}\mathbf{r}_\parallel \,, \tag{5.52}$$

wobei n_ν die Normale der in Mean-Field-Theorie dreidimensionale Oberfläche A bezeichnet.

Für ein zwischen zwei homogenen Substraten begrenztes System, das durch die Landau Freie Energiedichte (5.37) charakterisiert wird, bleibt im Rahmen der Mean-Field-Theorie nur die Komponente $\mathcal{T}_{zz}$ des Stresstensors übrig (siehe Anhang 9.8.1 und 9.8.2):

$$\mathcal{T}_{zz} = \frac{1}{2}(\partial_z m)^2 - \frac{\tau}{2}\, m^2 - \frac{u}{4!}\, m^4 \,. \tag{5.53}$$

Wird eines der Substrate um α in die z-Richtung (Richtung normal zu den Substraten) verschoben, $\mathbf{a}(\mathbf{r}) = \alpha\theta(z - z_0)\mathbf{e}_z$, wobei z_0 eine beliebige Position zwischen den Substraten ist und θ die

[3] Leopold Kronecker, ⋆ 7. Dezember 1823 in Liegnitz, Preußen (heute Legnica, Polen), † 29. Dezember 1891 in Berlin

Heaviside[4]sche Sprungfunktion, ändert sich die Freie Energie um

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{H} &= \int_V (\partial_z a_z)\mathcal{T}_{zz}\,\mathrm{d}^d\mathbf{r} \\ &= \int_A \mathrm{d}^{d-1}\mathbf{r}_\parallel \int_0^L \alpha\delta(z-z_0)\mathcal{T}_{zz}\,\mathrm{d}z \\ &= A\,\alpha\,\mathcal{T}_{zz}(z=z_0)\,. \end{aligned} \tag{5.54}$$

Diese Energieänderung $\delta\mathcal{H}$ führt zu einer Kraft $F_{\perp,0}$ zwischen den Substraten, die senkrecht zu den Substraten wirkt:

$$\begin{aligned} \frac{F_{\perp,0}}{k_B\,T_c} &= \frac{\delta\mathcal{H}}{\partial\alpha} \\ &= A\,\mathcal{T}_{zz}(z=z_0)\,, \end{aligned} \tag{5.55}$$

wobei mit Blick auf die späteren Untersuchungen von inhomogenen Substraten der Index 0 andeutet, dass homogene Substrate ohne laterale Strukturen gemeint sind. Mit Gl. (5.53) ist die Kraft $f_{\perp,0} = \frac{F_{\perp,0}}{k_B\,T_c\,A}$ pro Fläche und $k_B\,T_c$ gegeben durch

$$f_{\perp,0}(L,t) = \frac{1}{2}(\partial_z m(z_0))^2 - \frac{\tau}{2}\,m(z_0)^2 - \frac{u}{4!}\,m(z_0)^4\,, \tag{5.56}$$

was der eckigen Klammer in Gl. (5.46) entspricht.

In Abhängigkeit von der Skalenfunktion $P^\pm(w)$ ist die Kraft $f_{\perp,0}(\tilde{L})$ gegeben durch

$$f_{\perp,0}(\tilde{L}) = \begin{cases} \frac{6}{u(\xi^+)^d}\left(\frac{1}{2}(\partial_w P^+(w_0))^2 - \frac{1}{2}\,P^+(w_0)^2 - \frac{1}{4}\,P^+(w_0)^4\right)\,, & t>0 \\ \frac{6}{u(\xi^-)^d}\left\{\frac{1}{4}(\partial_w P^-(w_0))^2 + \frac{1}{8}\,P^-(w_0)^2 - \frac{1}{16}\,P^-(w_0)^4\right)\,, & t<0\,. \end{cases} \tag{5.57}$$

Für die zugehörige Skalenfunktion der Kraft gilt:

$$\tilde{f}_{\perp,0}(\tilde{L}) = \begin{cases} \frac{6}{(d-1)\,u}\,\tilde{L}^4\,\left(\frac{1}{2}(\partial_w P^+(w_0))^2 - \frac{1}{2}\,P^+(w_0)^2 - \frac{1}{4}\,P^+(w_0)^4\right)\,, & t>0 \\ \frac{6}{(d-1)\,u}\,\tilde{L}^4\,\left\{\frac{1}{4}(\partial_w P^-(w_0))^2 + \frac{1}{8}\,P^-(w_0)^2 - \frac{1}{16}\,P^-(w_0)^4\right)\,, & t<0\,. \end{cases} \tag{5.58}$$

Sowohl die Ausdrücke (5.56) und (5.57) für die Kraft $f_{\perp,0}$ als auch die dazugehörigen Skalenfunktionen $\tilde{f}_{\perp,0}$ (siehe Gl. (5.58)) enthalten einen Faktor $6/u$. Wird für u der Fixpunktwert $u^* \sim \epsilon$ (siehe Gl. (2.49)) eingesetzt, divergiert der Faktor $6/u$ für $\epsilon \to 0$ (d.h. $d \to 4$) mit $6/u \sim 1/\epsilon$. Daher werden im folgenden Verhältnisse von Skalenfunktionen betrachtet bzw. die Skalenfunktionen der Kräfte mit den Casimir-Amplituden (siehe Gl. (5.33), (5.34) und (5.70), (5.71)) normiert, so dass dieser Vorfaktor rausfällt. Damit sind die Verhältnisse endlich und haben im Grenzfall $\epsilon \to 0$ wohldefinierte Mean-Field-Werte.

5.5 Analytische Lösungen für die Kraft

Im Fall von homogenen Substraten kann für die Fixpunktwerte $h_1, h_2 \to \pm\infty$, $c_1 = c_2 = 0$ die Skalenfunktion der Kraft $\tilde{f}_{\perp,0}$ bzw. der Stresstensor $\mathcal{T}_{zz}$ direkt, d.h. ohne die Berechnung des Ordnungsparameterprofils $m(z,L,t)$, berechnet werden [43].

[4]Oliver Heaviside, ⋆ 18. Mai 1850 in Camden Town, London, England, † 3. Februar 1925 in Homefield bei Torquay, Devon, England

Dazu wird die Skalenfunktion der Kraft und der Abstand zwischen den Substraten mit Hilfe des kompletten elliptischen Integrals der ersten Art $K(k)$ und seines Moduls k $(0 \leq k < 1)$ [159] parametrisiert,

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}} \,. \tag{5.59}$$

Für Oberflächenfelder der Substrate mit gleicher Orientierung, d.h. $h_1 \to +\infty$ und $h_2 \to +\infty$ oder $h_1 \to -\infty$ und $h_2 \to -\infty$, ist die Skalenfunktion $\tilde{f}^{++}_{\perp,0}$ der Kraft[5] für Temperaturen $t > t^*$ durch die Parametrisierung [43]

$$\tilde{f}^{++}_{\perp,0}(L) = \frac{6}{(d-1)\,u} \left[-(2K(k))^4 k^2 (k^2 - 1) - \theta(-t)\, \frac{\tau^2 L^4}{4} \right] , \qquad t > t^* = -\left(\frac{\pi \xi_0^+}{L} \right)^2 , \tag{5.60}$$

gegeben, wobei der Abstand L durch die Parametrisierung

$$\tau L^2 = (2K(k))^2 (2k^2 - 1) \,. \tag{5.61}$$

bestimmt ist. Der Term $\frac{\tau^2 L^4}{4}$ in Gl. (5.60) ist der Beitrag des Bulks zur Kraft bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes. (Wird das betrachtete System der binären Mischung und den dünnen begrenzenden Substraten von einer Bulk-Flüssigkeit umgeben, ist dieser Beitrag zur Kraft nicht vorhanden.)
Bei Temperaturen $t < t^*$ gilt für die Skalenfunktion die folgende Parametrisierung:

$$\tilde{f}^{++}_{\perp,0}(L) = \frac{6}{(d-1)\,u} \left[(2K(k))^4 k^2 - \theta(-t)\, \frac{\tau^2 L^4}{4} \right] , \qquad t < t^* = -\left(\frac{\pi \xi_0^+}{L} \right)^2 , \tag{5.62}$$

für den Abstand gilt die Parametrisierung:

$$\tau L^2 = -(2K(k))^2 (k^2 + 1) \,. \tag{5.63}$$

Im Fall starker antiparalleler Oberflächenfelder, d.h. $h_1 \to +\infty$ und $h_2 \to -\infty$ oder $h_1 \to -\infty$ und $h_2 \to +\infty$, gilt für die Skalenfunktion $\tilde{f}^{+-}_{\perp,0}$ der Kraft[6] für Temperaturen $t > t^\circ$ [43]

$$\tilde{f}^{+-}_{\perp,0}(L) = \frac{6}{(d-1)\,u} \left[(2K(k))^4 (1 - k^2)^2 - \theta(-t)\, \frac{\tau^2 L^4}{4} \right] , \qquad t > t^\circ = 2 \left(\frac{\pi \xi_0^+}{L} \right)^2 , \tag{5.64}$$

wobei

$$\tau L^2 = 2(2K(k))^2 (k^2 + 1) \,, \tag{5.65}$$

und für den Temperaturbereich $t < t^\circ$

$$\tilde{f}^{+-}_{\perp,0}(L) = \frac{6}{(d-1)\,u} \left[(2K(k))^4 - \theta(-t)\, \frac{\tau^2 L^4}{4} \right] , \qquad t < t^\circ = 2 \left(\frac{\pi \xi_0^+}{L} \right)^2 , \tag{5.66}$$

mit

$$\tau L^2 = -2(2K(k))^2 (2k^2 - 1) \,. \tag{5.67}$$

[5] Der Index ++ deutet an, dass die Oberflächenfelder in die gleiche Richtung zeigen, umfasst also sowohl den Fall, dass die Oberflächenfelder beide positiv sind, als auch den Fall, dass beide negativ sind, da $\tilde{f}^{++}_{\perp,0} = \tilde{f}^{--}_{\perp,0}$

[6] Der Index +− steht für antiparallele Oberflächenfelder, also sowohl für den Fall $h_1 \to +\infty, h_2 \to -\infty$ als auch für den Fall $h_1 \to -\infty, h_2 \to +\infty$, da $\tilde{f}^{+-}_{\perp,0} = \tilde{f}^{-+}_{\perp,0}$

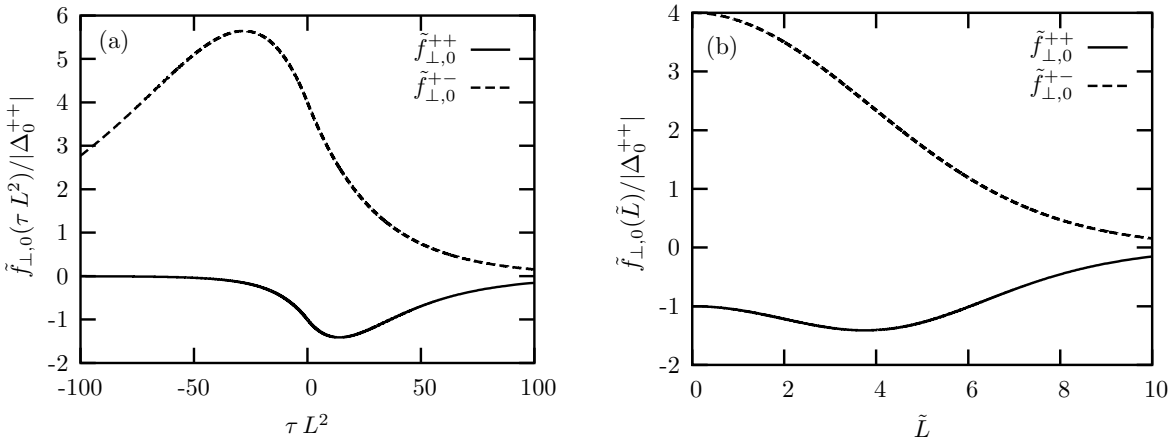


Abb. 5.1: Universelle Skalenfunktionen $\tilde{f}^{++}_{\perp,0}$ und $\tilde{f}^{+-}_{\perp,0}$ für die Kraft zwischen zwei parallelen ebenen und chemisch homogenen Substraten für parallele Oberflächenfelder h_1 und h_2 (durchgezogene Linie) bzw. für antiparallele Ausrichtung der Oberflächenfelder (gestrichelte Linie), (a) als Funktion des Parameters τL^2, (b) als Funktion des skalierten Abstands $\tilde{L} = L/\xi^+ = \sqrt{\tau}\, L$ für Temperaturen oberhalb von T_c.

Oberhalb der kritischen Temperatur entspricht die Größe τL^2 dem Quadrat des skalierten Abstands $\tilde{L}$ der Substrate, $\tau L^2 = L^2/(\xi^+)^2 = \tilde{L}^2$, unterhalb der kritischen Temperatur gilt jedoch $\tau L^2 = L^2/(2(\xi^-)^2) \neq \tilde{L}^2$. Daher sind in Abb. 5.1(a) die Skalenfunktionen $\tilde{f}^{++}_{\perp,0}$ und $\tilde{f}^{+-}_{\perp,0}$ der Kräfte für parallele und antiparallele Oberflächenfelder über die Größe τL^2 aufgetragen und in Abb. 5.1(b) für Temperaturen oberhalb von T_c als Funktion des skalierten Abstand $\tilde{L}$ zwischen den Substraten gezeigt – so wie auch die Kräfte für die im folgenden betrachteten Systeme präsentiert werden.
Für parallele Oberflächenfelder ist die Skalenfunktion $\tilde{f}^{++}_{\perp,0}$ für alle Temperaturbereiche negativ, d.h. attraktiv und besitzt ein Minimum für $\tau L^2 > 0$, d.h. bei einer Temperatur oberhalb von T_c. Sind die Oberflächenfelder antiparallel, ist die Skalenfunktion $\tilde{f}^{+-}_{\perp,0}$ für alle Temperaturbereiche positiv, d.h. abstoßend. Sie ist maximal für $\tau L^2 < 0$, d.h. bei einer Temperatur unterhalb von T_c. Im Grenzfall $|\tau L^2| \to \infty$, der entweder durch Temperaturänderung oder Vergrößern des Abstandes der Platten realisiert werden kann, verschwinden die Skalenfunktionen gemäß Gl. (5.30) exponentiell, $\tilde{f}^{++}_{\perp,0} \sim e^{-L/\xi^\pm}$ und $\tilde{f}^{+-}_{\perp,0} \sim e^{-L/\xi^\pm}$.
Am kritischen Punkt, d.h. für $\tilde{L} = 0$, sind die Skalenfunktionen $\tilde{f}^{++}_{\perp,0}$ und $\tilde{f}^{+-}_{\perp,0}$ der Kräfte durch die Casimir-Amplituden gegeben (siehe Gl. (5.28), (5.33) und (5.34)):

$$\tilde{f}^{++}_{\perp,0}(\tilde{L}=0) = \Delta_0^{++}\,, \tag{5.68}$$

$$\tilde{f}^{+-}_{\perp,0}(\tilde{L}=0) = \Delta_0^{+-}\,, \tag{5.69}$$

wobei der Index 0 bedeutet, dass der Fall homogener Substrate gemeint ist.
Die Werte der Skalenfunktionen am kritischen Punkt bzw. der Casimir-Amplituden sind durch $k = 1/\sqrt{2}$ bestimmt:

$$\Delta_0^{++} = -4\left(K\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\right)^4 \frac{6}{(d-1)\,u} = -47.2682\,\frac{6}{(d-1)\,u} = -15,7561\,\frac{6}{u}\,, \tag{5.70}$$

$$\Delta_0^{+-} = +16\left(K\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\right)^4 \frac{6}{(d-1)\,u} = +189.0727\,\frac{6}{(d-1)\,u} = +63.0242\,\frac{6}{u}\,, \tag{5.71}$$

d.h. im Rahmen der Mean-Field-Theorie ($d = 4$) ist der Absolutbetrag der Kraft am kritischen

Punkt zwischen homogenen Substraten mit antiparallelen Oberflächenfeldern vier mal größer als im Fall paralleler Oberflächenfelder, $\Delta_0^{+-} = 4|\Delta_0^{++}|$.

5.6 Ordnungsparameterprofile für homogene Platten

Im Fall homogener Substrate und starker Oberflächenfelder $h_{1,2} \to \pm\infty$ und verschwindender Oberflächenverstärkung $c_{1,2}$ lassen sich auch die Ordnungsparameterprofile $m(z, L, t)$ bzw. die Skalenfunktionen $P(w, \tilde{L})$ des Ordnungsparameters analytisch berechnen [43].

Für parallele Oberflächenfelder gelten im Temperaturbereich $t > t^*$ mit $t^* = -\left(\frac{\pi\xi_0^+}{L}\right)^2$ die Parametrisierungen:

$$m^{++}(z) = \sqrt{\frac{12}{u}}\,\frac{2K}{L}\,\frac{\mathrm{dn}(\zeta,k)}{\mathrm{sn}(\zeta,k)} \quad \text{mit} \quad \zeta = \frac{2K}{L}\,z \tag{5.72}$$

$$P^{++}(w) = \sqrt{\frac{2}{2k^2-1}}\,\frac{\mathrm{dn}(\zeta,k)}{\mathrm{sn}(\zeta,k)} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} \zeta &= \frac{w}{\sqrt{2k^2-1}} \quad \text{für} \quad t > 0 \\ \zeta &= \frac{w}{\sqrt{2(1-2k^2)}} \quad \text{für} \quad t < 0 \end{aligned} \tag{5.73}$$

$$\tau L^2 = (2K)^2(2k^2-1)\,.$$

Für $t < t^*$ gelten die folgende Parametrisierungen:

$$m^{++}(z) = \sqrt{\frac{12}{u}}\,\frac{2K}{L}\,\frac{1}{\mathrm{sn}(\zeta,k)} \quad \text{mit} \quad \zeta = \frac{2K}{L}\,z \tag{5.74}$$

$$P^{++}(w) = \sqrt{\frac{2}{k^2+1}}\,\frac{1}{\mathrm{sn}(\zeta,k)} \quad \text{mit} \quad \zeta = \frac{w}{\sqrt{2(k^2+1)}} \tag{5.75}$$

$$\tau L^2 = -(2K)^2(k^2+1)\,.$$

Im Fall antiparalleler Oberflächenfelder lauten die Parametrisierungen für Temperaturen $t > t^\circ$, mit $t^\circ = 2\left(\frac{\pi\xi_0^+}{L}\right)^2$:

$$m^{+-}(z) = \sqrt{\frac{12}{u}}\,\frac{2K}{L}\,\frac{\mathrm{cn}(\zeta,k)\,\mathrm{dn}(\zeta,k)}{\mathrm{sn}(\zeta,k)} \quad \text{mit} \quad \zeta = \frac{2K}{L}\,z \tag{5.76}$$

$$P^{+-}(w) = \sqrt{\frac{1}{k^2+1}}\,\frac{\mathrm{cn}(\zeta,k)\,\mathrm{dn}(\zeta,k)}{\mathrm{sn}(\zeta,k)} \quad \text{mit} \quad \zeta = \frac{w}{\sqrt{2(k^2+1)}} \tag{5.77}$$

$$\tau L^2 = 2(2K)^2(k^2+1)$$

und für $t < t^\circ$:

$$m^{+-}(z) = \sqrt{\frac{12}{u}}\,\frac{2K}{L}\,\frac{\mathrm{cn}(\zeta,k)}{\mathrm{dn}(\zeta,k)\,\mathrm{sn}(\zeta,k)} \quad \text{mit} \quad \zeta = \frac{2K}{L}\,z \tag{5.78}$$

$$P^{+-}(w) = \sqrt{\frac{1}{2k^2-1}}\,\frac{1}{\mathrm{sn}(\zeta,k)} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} \zeta &= \frac{w}{\sqrt{2(1-2k^2)}} \quad \text{für} \quad t > 0 \\ \zeta &= \frac{w}{\sqrt{4(2k^2-1)}} \quad \text{für} \quad t < 0 \end{aligned} \tag{5.79}$$

$$\tau L^2 = -2(2K)^2(2k^2-1)\,.$$

6 Kräfte zwischen inhomogenen Substraten

Dieses Kapitel behandelt die universellen Eigenschaften der Kräfte, die durch eine binäre Flüssigkeitsmischung nahe ihres kritischen Entmischungspunktes erzeugt werden, wenn die Mischung von zwei inhomogenen Substraten begrenzt wird. Im folgenden werden Substrate mit lateralen Strukturen, d.h. mit Inhomogenitäten in eine Raumrichtung betrachtet, die dadurch lateral variierende Präferenzen für die beiden Flüssigkeiten der Mischung zeigen [47].

6.1 Skalenverhalten

In diesem Kapitel werden Systeme oberhalb der kritischen Temperatur des Bulks und bei der kritischen Temperatur untersucht. Um die Notation zu vereinfachen, wird im weiteren auf den Index $+$, der andeutet, dass eine Größe oberhalb von T_c gemeint ist, verzichtet, so wird z.B. $\tilde{f}^+$ durch $\tilde{f}$ und ξ^+ durch ξ ersetzt.

Die untersuchten Substrate sind in einer Raumrichtung, die im folgenden als x-Richtung bezeichnet wird (siehe Abb. 6.1), inhomogen und sind in den verbleibenden $d-2$ Raumrichtungen $y_1, \ldots, y_{d-2}$ translationsinvariant. Die Ausdehnung in die y_1-, $\ldots$, y_{d-2}-Richtung wird mit H bezeichnet. Die lateralen Inhomogenitäten der Substrate sind periodische Muster aus positiven Streifen (mit Oberflächenfeldern $h_1 \to +\infty$) der Breite S_+ und negativen Streifen (mit Oberflächenfeldern $h_1 \to -\infty$) der Breite S_- mit periodischen Randbedingungen in x-Richtung (siehe Abschnitt 7.3).
Von den verschiedenen Möglichkeiten, solche Substrate anzuordnen, werden im weiteren die folgenden vier grundlegenden Situationen untersucht:

1. $(++)$-Konfiguration:
   zwei identisch strukturierte Substrate mit gleicher Orientierung der Oberflächenfelder zweier gegenüberliegender Streifen (siehe Abb. 6.1(a))

2. $(+-)$-Konfiguration:
   zwei identisch strukturierte Substrate mit antiparalleler Ausrichtung der Oberflächenfelder zweier gegenüberliegender Streifen (siehe Abb. 6.1(b))

3. *ph*-Konfiguration (*„periodisch-homogen“*-Konfiguration):
   ein strukturiertes Substrat gegenüber einem homogenen Substrat (siehe Abb. 6.1(c))

4. *ps*-Konfiguration (*„periodisch-shifted“*-Konfiguration):
   zwei Substrate mit den gleichen Mustern aus positiven und negativen Streifen der Breite S, wobei die Streifen auf dem zweiten Substrat bzgl. der Streifen auf dem ersten Substrat um D verschoben sind (siehe Abb. 6.1(d))

In das Problem gehen unterschiedliche Längenskalen ein: neben der Korrelationslänge ξ^+, dem Abstand L zwischen den Substraten und dem Abstand z zu einem der Substrate sind die Parameter, die die Inhomogenitäten der Substrate beschreiben, ausschlaggebend.
Im Fall der $(++)$-Konfiguration, der $(+-)$-Konfiguration und der *ph*-Konfiguration, ist das Parameterset (L, S_+, S_-) relevant. Die Skalenfunktionen des Ordnungsparameters und der Kraft

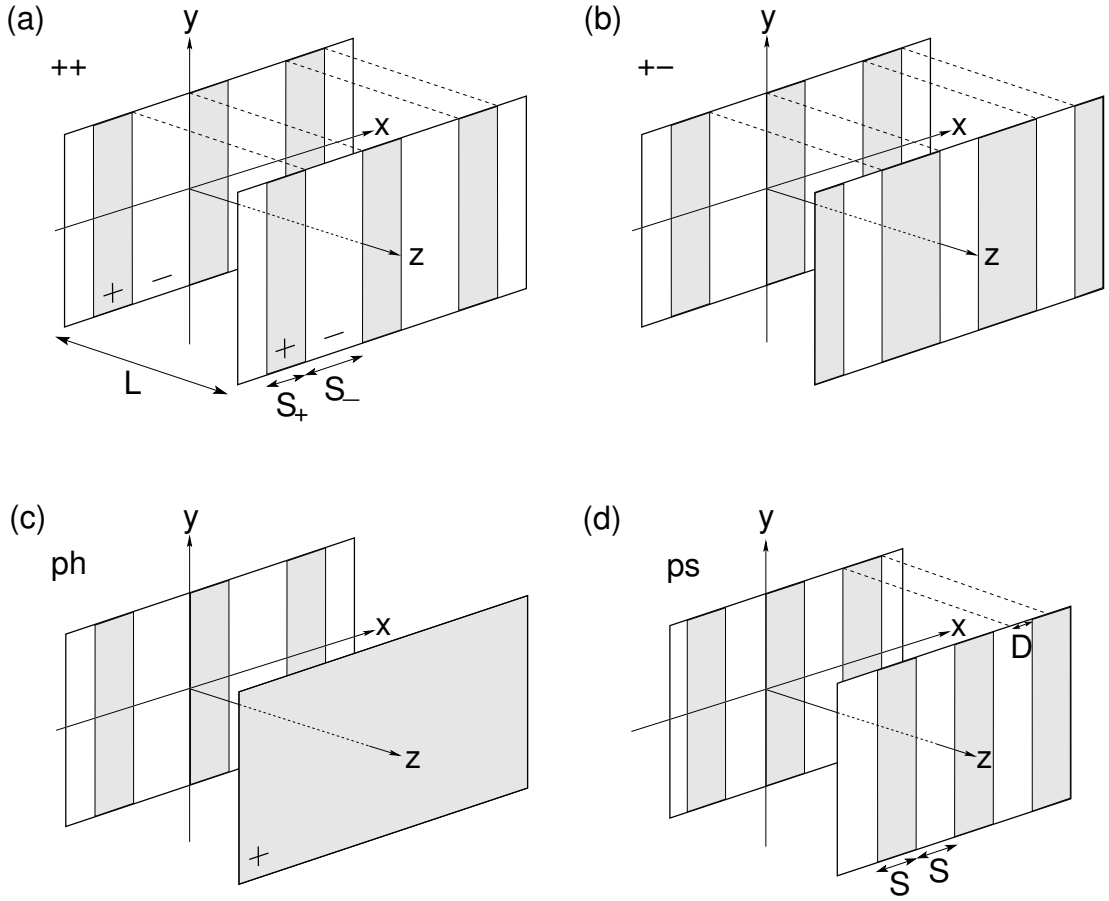


Abb. 6.1: Zwei parallele, geometrisch flache und chemisch inhomogene Substrate im Abstand L. Es werden vier Typen von Konfigurationen betrachtet: (a) die $(++)$-Konfiguration mit parallelen Oberflächenfeldern, (b) die $(+-)$-Konfiguration mit antiparallelen Oberflächenfeldern, (c) die ph-Konfiguration mit einem periodisch strukturierten Substrat gegenüber einem homogenen Substrat und (d) die ps-Konfiguration mit zwei periodisch strukturierten Substraten, die relativ zueinander verschoben sind. Die weißen Streifen besitzen ein Oberflächenfeld $h_1 \to -\infty$, die grauen Streifen ein Oberflächenfeld $h_1 \to +\infty$.

zwischen den Substraten hängen vom skalierten Abstand $\tilde{L} = L/\xi$ und den skalierten Streifenbreiten $\tilde{S}_+ = S_+/\xi$ und $\tilde{S}_- = S_-/\xi$ ab bzw. vom äquivalenten Set $(\tilde{L},\, \tilde{S}_+/\tilde{L},\, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+) = (\tilde{L},\, S_+/L,\, S_-/S_+)$. Dieses Parameterset hat den Vorteil, dass bei Annäherung an den kritischen Punkt $(t \to 0,\, \xi \to \infty)$ nur die Variable $\tilde{L}$ verschwindet.
Die Geometrie der ps-Konfiguration wird durch die Parameter L, S und D beschrieben. Die Skalenfunktionen des Ordnungsparameters und der Kraft zwischen den Substraten hängen vom skalierten Abstand $\tilde{L} = L/\xi$, dem Verhältnis $\tilde{S}/\tilde{L} = S/L$ der skalierten Streifenbreite $\tilde{S} = S/\xi$ zum skalierten Abstand $\tilde{L}$ und der relativen Verschiebung $\delta = \tilde{D}/\tilde{S} = D/S$, die das Verhältnis der skalierten Verschiebung $\tilde{D} = D/\xi$ zur skalierten Streifenbreite $\tilde{S}$ angibt, ab. Das für die Skalenfunktion relevante Parameterset lautet daher: $(\tilde{L}, \tilde{S}/\tilde{L}, \delta)$.
Das Ordnungsparameterprofil zeigt für die $(++)$-, die $(+-)$- und die ph-Konfiguration folgendes Skalenverhalten (mit $con = ++, +-, ph$) (vergleiche Gl. (5.3)):

$$\phi(x, z, L, S_+, S_-, t) = a|t|^\beta P^{con}\left(v, w, \tilde{L}, \frac{\tilde{S}_+}{\tilde{L}}, \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+}\right), \qquad \text{mit} \quad v = \frac{x}{\xi} \quad \text{und} \quad w = \frac{z}{\xi}, \tag{6.1}$$

mit einer universellen Skalenfunktion $P^{con}(v, w, \tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ und der nicht-universellen Amplitude a des Bulk-Ordnungsparameters (siehe Gl. (2.50)). Im Vergleich zu den binären Mischungen, die durch zwei homogene Substrate begrenzt werden (vergleiche Gl. (5.3)), besitzt das Ordnungsparameterprofil für binäre Mischungen zwischen zwei inhomogenen Substraten aufgrund der Inhomogenität der Substrate die zusätzlichen Skalenvariablen v, $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ und $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$. Im Vergleich zu den halbunendlichen Systemen, die durch ein einziges inhomogenes Substrat begrenzt werden (vergleiche. Gl. (4.42)), besitzt das Ordnungsparameterprofil im vorliegenden Fall aufgrund der endlichen Ausdehnung des Systems in z-Richtung die zusätzliche Skalenvariable $\tilde{L}$. Im Fall der ps-Konfiguration besitzt das Ordnungsparameterprofil das Skalenverhalten:

$$\phi(x, z, L, S, D, t) = a|t|^{\beta} P^{ps}\left(v, w, \tilde{L}, \frac{\tilde{S}}{\tilde{L}}, \delta\right), \qquad \text{mit} \quad v = \frac{x}{\xi} \quad \text{und} \quad w = \frac{z}{\xi}, \tag{6.2}$$

wobei $P^{ps}(v, w, \tilde{L}, \tilde{S}/\tilde{L}, \delta)$ eine universelle Skalenfunktion und a die nicht-universellen Amplitude des Bulk-Ordnungsparameters (siehe Gl. (2.50)) ist.
Das Skalenverhalten der Kräfte zwischen den zwei inhomogenen Substraten normal zu den Substraten ist im Fall der $(++)$-, die $(+-)$- und die ph-Konfiguration gegeben durch (vergleiche Gl. (5.28)) (mit $con = ++, +-, ph$):

$$\frac{F_{\perp}^{con}(L, S_+, S_-, t)}{k_B\, T_c\, A} = f_{\perp}^{con}(L, S_+, S_-, t) \quad = \quad (d-1)\, L^{-d}\, \tilde{f}_{\perp}^{con}\left(\tilde{L}, \frac{\tilde{S}_+}{\tilde{L}}, \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+}\right). \tag{6.3}$$

Für die $(++)$-, die $(+-)$- und die ph-Konfiguration gibt es keine lateralen Kräfte:

$$F_{\parallel}^{con}(L, S_+, S_-, t) = 0\,. \tag{6.4}$$

Für den Fall der ps-Konfiguration ist das folgende Skalenverhalten für die normalen bzw. lateralen Kräfte zu beobachten (vergleiche Gl. (5.28)):

$$\frac{F_{\perp}^{ps}(L, S, D, t)}{k_B\, T_c\, A} = f_{\perp}^{ps}(L, S, D, t) \quad = \quad (d-1)\, L^{-d}\, \tilde{f}_{\perp}^{ps}\left(\tilde{L}, \frac{\tilde{S}}{\tilde{L}}, \delta\right), \tag{6.5}$$

$$\frac{F_{\parallel}^{ps}(L, S, D, t)}{k_B\, T_c\, A} = f_{\parallel}^{ps}(L, S, D, t) \quad = \quad (d-1)\, L^{-d}\, \tilde{f}_{\parallel}^{ps}\left(\tilde{L}, \frac{\tilde{S}}{\tilde{L}}, \delta\right). \tag{6.6}$$

6.2 Mean-Field-Theorie

Um quantitative Ergebnisse für die Skalenfunktionen der Ordnungsparameterprofile und Kräfte zu erhalten, muss die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}[\phi] = \mathcal{H}_b[\phi] + \mathcal{H}_s[\phi]$ (vergleiche Gl. (5.35) und (5.36)) betrachtet werden. Die Integration über die Fläche $A = N\,B\,H$ spaltet hier in die Integration über die x-Richtung und die Integration über die $(d-2)$ y_i-Richtungen auf:

$$\int_A \mathrm{d}^{d-1}\mathbf{r}_{\parallel} = N \int_0^B \mathrm{d}x \int_0^H \mathrm{d}y_1 \ldots \mathrm{d}y_{d-2}\,, \tag{6.7}$$

wobei $B = 2S$ für die ps-Konfiguration und $B = S_+ + S_-$ für die anderen Konfigurationen ist. N ist die Anzahl der Einheitszellen der Breite B, die betrachtet werden (siehe dazu auch Gl. (4.43)). Damit ergibt sich für den Volumen- und den Oberflächenanteil der Hamilton-Funktion:

$$\mathcal{H}_b[\phi] \;=\; N \int_0^B \int_0^H \int_0^L \frac{1}{2}(\partial_x\phi)^2 + \frac{1}{2}(\partial_z\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}^{d-2}\mathbf{r}_{\parallel}\, \mathrm{d}z\,, \tag{6.8}$$

$$\mathcal{H}_s[\phi] \;=\; N \int_0^B \int_0^H \frac{c_1}{2}\phi(z=0)^2 - h_1\phi(z=0) + \frac{c_1}{2}\phi(z=L)^2 - h_2\phi(z=L)\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}^{d-2}\mathbf{r}_{\parallel}\,. \tag{6.9}$$

Im Volumenanteil $\mathcal{H}_b$ kommt im Vergleich zu Gl. (5.35) der Term $\frac{1}{2}(\partial_x\phi)^2$ hinzu, Terme der Form $\phi\partial_z\phi$ und $\phi\partial_x\phi$ im Oberflächenanteil können hier aus den selben Gründen wie in Kapitel 4 vernachlässigt werden.
Dem Volumenanteil $\mathcal{H}_b[\phi]$ der Hamilton-Funktion entspricht die Landau Freie Energiedichte

$$\mathcal{L}_b[\phi] = \frac{1}{2}(\partial_x\phi)^2 + \frac{1}{2}(\partial_z\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4\,. \tag{6.10}$$

Die Mean-Field-Näherung $m(x,z)$ des Ordnungsparameterprofils erfüllt die Differentialgleichung (vergleiche Gl. (4.5) und (5.38), Anhang 9.4)

$$-\left(\partial_x^2 + \partial_z^2\right) m + \tau m + \frac{u}{3!}m^3 = 0\,. \tag{6.11}$$

Die dazugehörigen Randbedingungen entsprechen denen für Systeme mit zwei parallelen homogenen Substraten (siehe Gl. (5.39) und (5.40)), mit dem Unterschied, dass die Oberflächenfelder h_1 und h_2 an den chemischen Stufen einen Sprung besitzen:

$$\partial_z m|_{z=0} = c_1\, m(z=0) - h_1(x) \tag{6.12}$$
$$\partial_z m|_{z=L} = -c_2\, m(z=L) + h_2(x)\,. \tag{6.13}$$

Für die Skalenfunktionen $P^{con}(v,w)$ (mit $con = ++, +-, ph, ps$) (siehe Gl. (6.1) und (6.2)) lautet die Differentialgleichung (vergleiche Gl. (4.6), (5.41)):

$$-\left(\partial_v^2 + \partial_w^2\right) P^{con} + P^{con} + (P^{con})^3 = 0\,. \tag{6.14}$$

Die Randbedingungen haben die Form (vergleiche Gl. (5.43) und (5.44)):

$$\partial_w P^{con}|_{w=0} = \tilde{c}_1\, P^{con}(w=0) - \tilde{h}_1(v) \tag{6.15}$$
$$\partial_w P^{con}|_{w=L} = -\tilde{c}_2\, P^{con}(w=L) + \tilde{h}_2(v)\,, \tag{6.16}$$

mit den skalierten Oberflächenverstärkungen $\tilde{c}_1$ und $\tilde{c}_2$ (siehe Gl. (3.18)) und den skalierten Oberflächenfeldern $\tilde{h}_1$ und $\tilde{h}_2$ (siehe Gl. (3.19)).

Damit lassen sich die Ordnungsparameterprofile und aus den Ordnungsparameterprofilen mit Hilfe der Stresstensor-Methode (siehe Abschnitt 5.4) die Kräfte zwischen den Substraten berechnen. Die Inhomogenität der Substrate in x-Richtung führt zu weiteren nicht-verschwindenden Komponenten des Stresstensors $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ und des Improvement-Terms $\mathcal{J}_{\mu\nu}$ (siehe Gl. (5.48), (5.49) und (6.10)). Da im vorliegenden Fall aber nur Substrate mit Normalen in die z-Richtung betrachtet werden, tragen zu der Kraft $F_\perp$ normal zu den Substraten nur die Komponenten $\mathcal{T}_{zz}$ und $\mathcal{J}_{zz}$ bei (siehe Gl. (5.52)).

Eine Verschiebung eines der Substrate um α in die z-Richtung der Form $\mathbf{a}(\mathbf{r}) = \alpha\theta(z-z_0)\mathbf{e}_z$, wobei z_0 eine beliebige Stelle zwischen den Substraten ist, führt zu einer tranversalen Kraft $f_\perp^{con}(L)$ normiert auf die Fläche $A = N\,B\,H$ und $k_B\,T_c$ (mit $con = ++, +-, ph, ps$):

$$\frac{F_\perp^{con}}{k_B\,T_c\,N\,B\,H} = f_\perp^{con}(L) = \frac{1}{B}\int_0^B \mathcal{T}_{zz}(z_0) + \mathcal{J}_{zz}(z_0)\,\mathrm{d}x\,, \tag{6.17}$$

mit den Komponenten (gemäß Gl. (5.48), (5.49) und (6.10) und unter Berücksichtigung, dass $\partial_{y_i} m = 0$, siehe Anhang 9.8.1 und 9.8.2)

$$\mathcal{T}_{zz} = -\frac{1}{2}\,(\partial_x m)^2 + \frac{1}{2}\,(\partial_z m)^2 - \frac{\tau}{2}\,m^2 - \frac{u}{4!}\,m^4\,, \tag{6.18}$$
$$\mathcal{J}_{zz} = \frac{1}{3}\,(\partial_x m)^2 + \frac{1}{3}\,m\,\partial_x^2 m\,, \tag{6.19}$$

so dass sich insgesamt für die Kraft $f_\perp^{con}(L)$ ergibt:

$$\begin{aligned} f_\perp^{con}(L) &= \frac{1}{B}\int_0^B -\frac{1}{6}\left(\partial_x\, m|_{z_0}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\partial_z\, m|_{z_0}\right)^2 + \frac{1}{3}\, m(z_0)\,\partial_x^2\, m|_{z_0} \\ &\qquad -\frac{\tau}{2}\, m(z_0)^2 - \frac{u}{4!}\, m(z_0)^4\, \mathrm{d}x\,. \end{aligned} \tag{6.20}$$

Im Fall der inhomogenen Substrate tritt für die ps-Konfiguration (siehe Gl. (6.4)) zusätzlich eine Kraft $F_\parallel^{ps}$ parallel zu den Substraten auf. Zu ihr tragen nur die Komponenten $\mathcal{T}_{zx}$ und $\mathcal{J}_{zx}$ bei (siehe Gl. (5.52)). Eine laterale Kraft $f_\parallel^{ps}(L)$ pro $k_B\, T_C$ und Fläche $A = N\, B\, H$ wird durch eine Verschiebung eines der Substrate um β in die z-Richtung der Form $\mathbf{b}(\mathbf{r}) = \beta\theta(z - z_0)\mathbf{e}_z$ verursacht:

$$\frac{F_\parallel^{ps}}{k_B\, T_c\, N\, B\, H} = f_\parallel^{ps}(L) = \frac{1}{B}\int_0^B \mathcal{T}_{zx}(z_0) + \mathcal{J}_{zx}(z_0)\,\mathrm{d}x\,, \tag{6.21}$$

mit den Komponenten $\mathcal{T}_{zx}$ und $\mathcal{J}_{zx}$ (gemäß Gl. (5.48), (5.49) und (6.10) und unter Berücksichtigung, dass $\partial_{y_i} m = 0$, siehe Anhang 9.8.1 und 9.8.2)

$$\mathcal{T}_{zx} = \partial_x m\, \partial_z m\,, \tag{6.22}$$

$$\mathcal{J}_{zx} = -\frac{1}{3}\,\partial_x m\, \partial_z m - \frac{1}{3}\, m\, \partial_x \partial_z m\,, \tag{6.23}$$

so dass für die Kraft $f_\parallel^{ps}(L)$ insgesamt gilt:

$$f_\parallel^{ps}(L) = \frac{1}{B}\int_0^B \frac{2}{3}\,\partial_x\, m|_{z_0}\, \partial_z\, m|_{z_0} - \frac{1}{3}\, m(z_0)\partial_x\partial_z\, m|_{z_0}\, \mathrm{d}x\,. \tag{6.24}$$

Die Skalenfunktionen $\tilde{f}_\perp^{con}(\tilde{L})$ und $\tilde{f}_\parallel^{ps}(\tilde{L})$ der Kraft, wie in Gl. (6.3) – (6.6) definiert, besitzen in Abhängigkeit der Skalenfunktion $P^{con}(v, w)$ des Ordnungsparameters (siehe Gl. (6.1) bzw. (6.2)) die folgende Form (in Analogie zu Gl. (5.58)) (mit $con = ++, +-, ph, ps$):

$$\begin{aligned} \tilde{f}_\perp^{con}(\tilde{L}) &= \frac{6}{(d-1)\,u}\,\frac{\tilde{L}^4}{\tilde{B}}\int_0^{\tilde{B}} -\frac{1}{6}\left(\partial_v\, P^{con}|_{w_0}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\partial_w\, P^{con}|_{w_0}\right)^2 + \frac{1}{3}\, P^{con}(w_0)\partial_v^2\, P^{con}|_{w_0} \\ &\qquad -\frac{1}{2}\, P^{con}(w_0)^2 - \frac{1}{4}\, P^{con}(w_0)^4\, \mathrm{d}v\,, \end{aligned} \tag{6.25}$$

$$\tilde{f}_\parallel^{ps}(\tilde{L}) = \frac{6}{(d-1)\,u}\,\frac{\tilde{L}^4}{\tilde{B}}\int_0^{\tilde{B}} \frac{2}{3}\,\partial_v\, P^{ps}|_{w_0}\, \partial_w\, P^{ps}|_{w_0} - \frac{1}{3}\, P^{ps}(w_0)\,\partial_v\partial_w\, P^{ps}|_{w_0}\, \mathrm{d}v\,. \tag{6.26}$$

Hierbei ist $\tilde{B} = B/\xi^\pm$ die skalierte Ausdehnung des Systems in die x-Richtung.

Am kritischen Punkt, d.h. für $\tilde{L} = 0$, reduziert sich die Kraft $\tilde{f}_\perp^{con}$ zu einer verallgemeinerten Casimir-Amplitude Δ, die von der Art der Inhomogenität der Substrate abhängt:

$$\tilde{f}_\perp^{con}(\tilde{L} = 0) = \Delta^{con}\,, \qquad \text{mit } con = (++, +-, ph, ps)\,. \tag{6.27}$$

6.3 Die (++)-Konfiguration

Die (++)-Konfiguration beschreibt zwei parallele Substrate im Abstand L, die mit dem gleichen periodischen Muster aus positiven und negativen Streifen chemisch strukturiert sind und so angeordnet sind, dass ein positiver Streifen auf dem Substrat bei $z = 0$ einem positiven Streifen auf

dem Substrat bei $z = L$ gegenüberliegt. D.h. die Oberflächenfelder auf den beiden Substraten besitzen die gleiche Orientierung (siehe Abb. 6.1(a)).

Im Fall der (++)-Konfiguration tritt nur eine Kraft $f_\perp^{++}(L, S_+, S_-, t)$ senkrecht zu den Substraten auf, deren Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{++}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ nach Gl. (6.25) berechnet wird.

Die Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{++}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der Kraft zwischen den Substraten ist symmetrisch bzgl. Vertauschen der skalierten Streifenbreite $\tilde{S}_+$ des positive Streifen und der skalierten Streifenbreite $\tilde{S}_-$ des negativen Streifens:

$$\tilde{f}_\perp^{++}(\tilde{L}, q_1, q_2) = \tilde{f}_\perp^{++}\left(\tilde{L}, q_1 q_2, \frac{1}{q_2}\right), \qquad \text{wobei} \quad q_1 = \frac{\tilde{S}_+}{\tilde{L}}, \quad q_2 = \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+}. \tag{6.28}$$

In den Grenzfällen $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$ und $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ reduziert sich die Kraft zwischen den strukturierten Substraten auf die Kraft zwischen zwei homogenen Substraten:

$$\tilde{f}_\perp^{++}\left(\tilde{L}, \frac{\tilde{S}_+}{\tilde{L}}, \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+} \to 0\right) = \tilde{f}_{\perp,0}^{++}(\tilde{L}), \tag{6.29}$$

$$\tilde{f}_\perp^{++}\left(\tilde{L}, \frac{\tilde{S}_+}{\tilde{L}}, \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+} \to \infty\right) = \tilde{f}_{\perp,0}^{--}(\tilde{L}) = \tilde{f}_{\perp,0}^{++}(\tilde{L}). \tag{6.30}$$

Betrachtet man am kritischen Punkt, d.h. für $\tilde{L} = 0$, den Grenzfall von Streifenbreiten, die im Vergleich zum Abstand zwischen den Substraten klein sind, $S_+/L \to 0$ (wobei $L \to \infty$, siehe Abschnitt 7.4), verschwindet die Abhängigkeit von S_+/L, so dass die Kraft asymptotisch durch eine verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{++}(S_-/S_+)$, gegeben ist:

$$\tilde{f}_\perp^{++}\left(0, \frac{S_+}{L} \to 0, \frac{S_-}{S_+}\right) \to \Delta^{++}\left(\frac{S_-}{S_+}\right). \tag{6.31}$$

Allgemein ist die Kraft am kritischen Punkt durch eine Skalenfunktion der Variablen S_+/L und S_-/S_+ gegeben (wobei $L \to \infty$ mit $S_+/L = const$, siehe Abschnitt 7.4):

$$\tilde{f}_\perp^{++}\left(0, \frac{S_+}{L}, \frac{S_-}{S_+}\right) = \Delta_{fin}^{++}\left(\frac{S_+}{L}, \frac{S_-}{S_+}\right). \tag{6.32}$$

Dabei soll der Index *fin* („finite“) andeuten, dass das Verhältnis $S_+/L > 0$ ist und noch nicht den Grenzwert $S_+/L = 0$ erreicht hat.
Die Skalenfunktion Δ_{fin}^{++} erreicht im Grenzfall $S_-/S_+ \to 0$ und im Grenzfall $S_-/S_+ \to \infty$ die Casimir-Amplitude Δ_0^{++} der homogenen Systeme, da in diesen Grenzfällen die Strukturierung der Substrate verschwindet:

$$\Delta_{fin}^{++}\left(\frac{S_+}{L}, \frac{S_-}{S_+} \to 0\right) \to \Delta_0^{++}, \tag{6.33}$$

$$\Delta_{fin}^{++}\left(\frac{S_+}{L}, \frac{S_-}{S_+} \to \infty\right) \to \Delta_0^{++}. \tag{6.34}$$

Abbildung 6.2 zeigt die Abhängigkeit der Skalenfunktion[1] $\tilde{f}_\perp^{++}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der normalen Kraft vom skalierten Abstand $\tilde{L}$ zwischen den Substraten für verschiedene Verhältnisse $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$

[1] Damit die Achsenbeschriftungen der Ordinaten nicht zu unübersichtlich werden, werden im Weiteren die Skalenfunktionen in den Abbildungen nur mit dem Argument aufgeführt, über das sie aufgetragen sind.

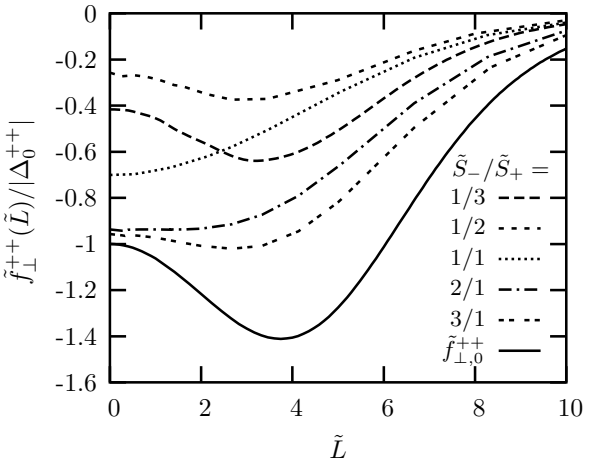


Abb. 6.2: Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp}^{++}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen zwei identisch strukturierten Substraten mit parallelen Oberflächenfeldern als Funktion des skalierten Abstands $\tilde{L} = L/\xi$ zwischen den Substraten für unterschiedliche Verhältnisse $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ der Streifenbreiten und einem festen Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L} = 1/2$ (gestrichelte Kurven) im Vergleich mit der Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{++}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen zwei homogenen Substraten (durchgezogene Kurve). Die Kurven sind mit dem Betrag $|\Delta_0^{++}|$ der Casimir-Amplitude für den Fall der homogenen Substrate (siehe Gl. (5.68)) normiert.

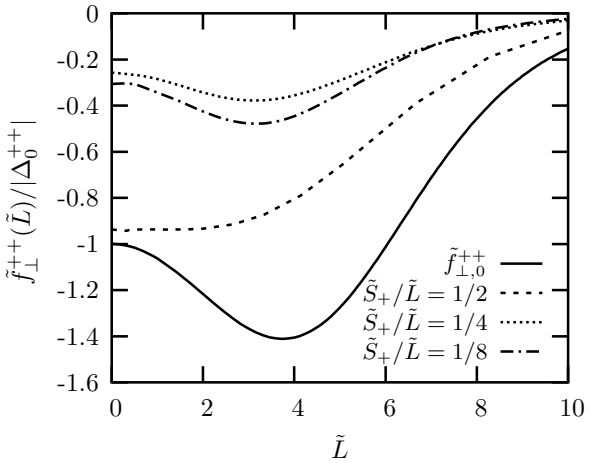


Abb. 6.3: Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp}^{++}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen zwei strukturierten Substraten mit parallelen Oberflächenfeldern normiert mit $|\Delta_0^{++}|$ für verschiedene Verhältnisse $\tilde{S}_+/\tilde{L}$, bei festem Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 2/1$, im Vergleich mit der Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{++}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen zwei homogenen Substraten.

der Streifenbreiten bei festem Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ im Vergleich zur Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{++}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen zwei homogenen Substraten mit parallelen Oberflächenfeldern (siehe Abb. 5.1). Die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp}^{++}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ ist für alle Abstände $\tilde{L}$ negativ, d.h. die Kraft ist attraktiv. Sie ist im Vergleich zur Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{++}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen den homogenen Substraten betragsmäßig reduziert. Am kritischen Punkt, $\tilde{L} = 0$, nimmt die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp}^{++}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ einen endlichen negativen Wert an. Der entgegengesetzte Grenzfall $\tilde{L} \to \infty$ kann entweder durch Vergrößern des Abstands L oder durch Erhöhen der Temperatur realisiert werden. In beiden Fällen verschwindet die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp}^{++}(\tilde{L})$ zwischen den Substraten exponentiell (vergleiche Gl. (5.30)). Für eine gegebene Distanz $\tilde{L}$ der Substrate ist aufgrund des fest gewählten Verhältnisses $\tilde{S}_+/\tilde{L} = 1/2$ in Abb. 6.2 auch die skalierte Breite $\tilde{S}_+$ des positiven Streifens fest. Daher wird mit $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ der negative Streifen breiter und damit nähert sich die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp}^{++}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ zwischen den Substraten der Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{--}(\tilde{L}) = \tilde{f}_{\perp,0}^{++}(\tilde{L})$ zwischen zwei homogenen Substraten an (siehe Gl. (6.30)). Mit zunehmender Streifenbreite werden die chemischen Stufen, die einen chemischen Streifen bilden, unabhängiger von einander. Dadurch wird das Ausheilen des Ordnungsparameterprofils ausgeprägter (siehe Abschnitt 4.1). Daraus kann man schließen, dass das Ausheilen des Ordnungsparameterprofils den Absolutbetrag der Kraft vergrößert. Im Grenzfall $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$ verschwindet der negative Streifen, so dass das strukturierte System den homogenen Fall erreicht (siehe Gl. (6.29)). Abgesehen vom Fall $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 1/3$ ist die relative Ordnung der Kurven in Abb. 6.2 die gleiche für alle $\tilde{L}$. Diese teilweise Inversion der Ordnung kommt durch das verringerte Ausheilen bei sehr

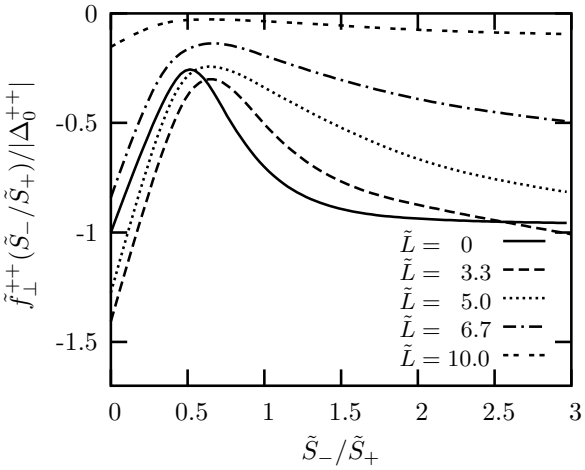


Abb. 6.4: Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{++}(\tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der Kraft zwischen zwei strukturierten Substraten mit parallelen Oberflächenfeldern normiert mit $|\Delta_0^{++}|$ als Funktion des Verhältnisses $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ der Streifenbreiten für verschiedene feste Abstände $\tilde{L}$ zwischen den Substraten, bei einem Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L} = 1/2$. Die durchgezogene Linie stellt das System bei T_c dar. Sie erreicht im Limit $L \to \infty$ mit $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$ oder $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ die Casimir-Amplitude Δ_0^{++} des homogenen Systems.

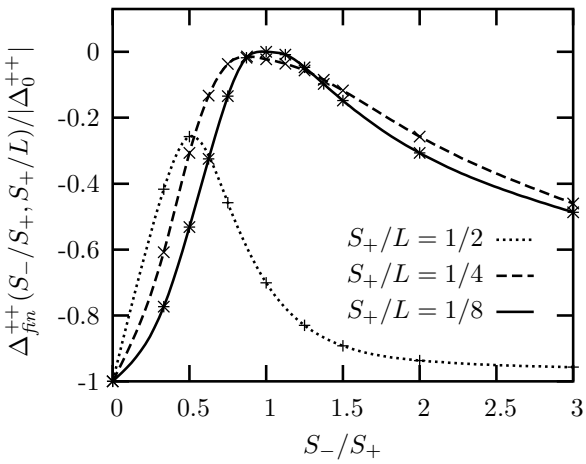


Abb. 6.5: Skalenfunktion $\Delta_{fin}^{++}(S_-/S_+, S_+/L)$ der Kraft am kritischen Punkt, d.h. $\tilde{L} = 0$, im Limit $L \to \infty$ als Funktion des Streifenbreitenverhältnisses $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ für verschiedene Werte von S_+/L. Die Kurven nähern sich mit $S_+/L \to 0$ der verallgemeinerten Casimir-Amplitude $\Delta^{++}(S_-/S_+)$ an. Die Kurve für $S_+/L = 1/2$ entspricht der Kurve für $\tilde{L} = 0$ in Abb. 6.4.

kleinen Streifen und kleinen Abständen zustande.

Die Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{++}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der Kraft zwischen den Substraten hängt auch von der absoluten skalierten Breite $\tilde{S}_+$ und $\tilde{S}_-$ der Streifen ab. Dazu werden Systeme mit demselben Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ der Streifenbreiten aber unterschiedlichen Verhältnissen $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ verglichen (siehe Abb. 6.3). Bei einem gleichen Wert von $\tilde{L}$ sind die Streifen aufgrund der unterschiedlichen Verhältnisse $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ unterschiedlich breit. Für einen festen Abstand $\tilde{L} \gtrsim 7$ der Substrate nimmt die Skalenfunktion der Kraft mit zunehmendem Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ ab, da mit zunehmendem $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ die Streifen breiter werden und somit der Ausheileffekt immer stärker ausgeprägt ist. Bei kleineren Abständen $\tilde{L}$ ist diese Tendenz teilweise aufgrund des reduzierten Ausheileffekts invertiert, so dass die Skalenfunktion nicht mehr für das kleinste Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ betragsmäßig am kleinsten ist.

Der Einfluss des Streifenbreitenverhältnisses $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ auf die Skalenfunktion der Kraft wird mit zunehmendem Abstand $\tilde{L}$ zwischen den Substraten schwächer (siehe Abb. 6.4). Im Grenzfall $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$ und $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ nähern sich die Kurven den Werten der Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{++}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen homogenen Substraten, d.h. die Werte sind bei $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 0$ und $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = \infty$ gleich. Die Kurve für $\tilde{L} = 0$ aus Abb. 6.4 beschreibt eine universelle Skalenfunktion $\Delta_{fin}^{++}(S_-/S_+, S_+/L)$ (siehe Gl. (6.32)), die im Grenzfall $S_-/S_+ \to 0$ und im Grenzfall $S_-/S_+ \to \infty$ die Casimir-Amplitude Δ_0^{++} homogener Systeme erreicht (siehe Gl. (6.33) und (6.34)), so dass sie aufgrund der Normierung gegen -1 strebt.

Um die verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{++}(S_-/S_+)$ zu bekommen, muss der Grenzfall $S_+/L \to 0$ betrachtet werden (siehe Gl. (6.31)), der numerisch jedoch schwierig zu erreichen ist. Daher sind in Abb. 6.5 Kurven gezeigt, die sich diesem Grenzfall nähern. Die Kurven aus Abb. 6.5 deuten an, wie die verallgemeinerte universelle Casimir-Amplitude $\Delta^{++}(S_-/S_+)$ zwischen ihrem homogenen Wert Δ_0^{++} bei $S_-/S_+ = 0$ und $S_-/S_+ \to \infty$ und einem maximalen Wert $(\Delta^{++})_{max} \simeq 0$ bei $S_-/S_+ \approx 1$ mittels Strukturierung der Substrate durchgestimmt werden kann. Im Grenzfall $S_+/L \to 0$ mit $S_+/S_- = const$, d.h. für ein festes Verhältnis der Streifenbreiten und feste Streifenbreiten bei zunehmender Filmdicke bzw. für ein festes Verhältnis der Streifenbreiten und kleiner werdenden Streifenbreiten bei fester Filmdicke, erscheinen die strukturierten Substrate als Substrate mit einem lateral gemittelten, effektiven homogenen Oberflächenfeld. Dieses lateral gemittelte Oberflächenfeld verschwindet, wenn die positven und negativen Streifen gleich breit sind, $S_+ = S_-$. Der Fall eines verschwindenden Oberflächenfeldes entspricht einer Dirichlet[2] Randbedingung[3]. Zwischen zwei Substraten, die beide durch eine Dirichlet-Randbedingung charakterisiert sind („Dirichlet-Dirichlet-Randbedingungen“), verschwindet die Casimir-Kraft im Rahmen der Mean-Field-Theorie; Fluktuationen verursachen eine kleine attraktive Kraft [40, 41]. Dieser Sachverhalt spiegelt sich im Verschwinden der verallgemeinerten Casimir-Amplitude $\Delta^{++}(S_-/S_+, S_+/L)$ bei $S_+/S_- = 1$ im Grenzfall $S_+/L \to 0$ wider (siehe Abb. 6.5). Für $S_+ \neq S_-$ ergibt sich ein nicht-verschwindendes, lateral gemitteltes effektives Oberflächenfeld, das auf beiden Substraten dasselbe Vorzeichen besitzt, so dass auch im Rahmen der Mean-Field-Theorie im Grenzfall $S_+/L \to 0$ die Kraft zwischen den Substraten attraktiv und die Casimir-Amplitude negativ ist.

6.4 Die (+−)-Konfiguration

Als nächstes wird die (+−)-Konfiguration untersucht, bei der das eine Substrat das Negativ des chemischen Musters des anderen Substrats trägt, so dass ein positiver Streifen der Breite $\tilde{S}_+$ einem negativen Streifen derselben Breite gegenüberliegt. D.h. die Oberflächenfelder auf den beiden Substraten sind antiparallel (siehe Abb. 6.1(b)).

Auch bei der (+−)-Konfiguration tritt nur eine Kraft $f_\perp^{+-}(L, S_+, S_-, t)$ senkrecht zu den Substraten auf. Ihre Skalenfunktionen $\tilde{f}_\perp^{+-}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ wird nach Gl. (6.25) berechnet.

Die Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{+-}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der Kraft zwischen den Substraten ist – wie die Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{++}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ für die (++)-Konfiguration – symmetrisch bzgl. Vertauschen der Streifenbreite $\tilde{S}_+$ des positive Streifen mit der Streifenbreite $\tilde{S}_-$ des negativen Streifens (vergleiche Gl. (6.28)):

$$\tilde{f}_\perp^{+-}(\tilde{L}, q_1, q_2) = \tilde{f}_\perp^{+-}\left(\tilde{L}, q_1 q_2, \frac{1}{q_2}\right), \qquad \text{wobei} \quad q_1 = \frac{\tilde{S}_+}{\tilde{L}}, \quad q_2 = \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+}. \tag{6.35}$$

Die Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{+-}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der Kraft zwischen den strukturierten Substraten strebt im Grenzfall $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$ und im Grenzfall $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ gegen die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{+-}$

[2] Gustav Peter Lejeune Dirichlet, ⋆ 13. Februar 1805, Düren, † 5. Mai 1859 Göttingen
[3] Dirichlet-Randbedinung = Vorgabe eines Randwertes der Funktion

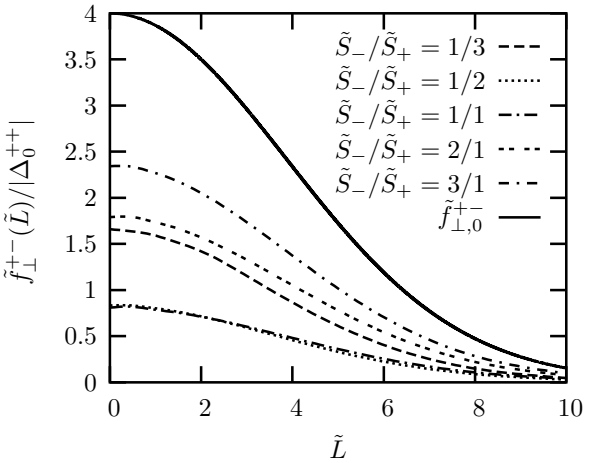


Abb. 6.6: Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{+-}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen zwei Substraten mit komplementärer Strukturierung normiert mit $|\Delta_0^{++}|$ als Funktion des skalierten Abstands $\tilde{L} = L/\xi$ zwischen den Substraten für verschiedene Verhältnisse $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ der Streifenbreiten (gestrichelte Kurven) im Vergleich mit der Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{+-}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen zwei homogenen Substraten (durchgezogene Kurve), bei einem festen Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L} = 1/2$.

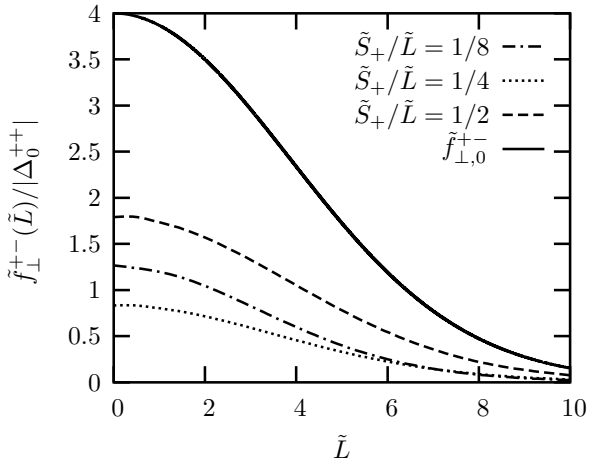


Abb. 6.7: Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{+-}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen zwei strukturierten Substraten mit antiparallelen Oberflächenfeldern normiert mit $|\Delta_0^{++}|$ für verschiedene Verhältnisse $\tilde{S}_+/\tilde{L}$, bei einem festen Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 2/1$, im Vergleich mit der Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{+-}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen zwei homogenen Substraten.

der Kraft zwischen zwei homogenen Substraten:

$$\tilde{f}_\perp^{+-}\left(\tilde{L}, \frac{\tilde{S}_+}{\tilde{L}}, \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+} \to 0\right) = \tilde{f}_{\perp,0}^{+-}(\tilde{L}), \tag{6.36}$$

$$\tilde{f}_\perp^{+-}\left(\tilde{L}, \frac{\tilde{S}_+}{\tilde{L}}, \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+} \to \infty\right) = \tilde{f}_{\perp,0}^{-+}(\tilde{L}) = \tilde{f}_{\perp,0}^{+-}(\tilde{L}). \tag{6.37}$$

Analog zur (++)-Konfiguration (siehe Gl. (6.31)) lässt sich für die (+−)-Konfiguration eine verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{+-}(S_-/S_+)$ definieren. Sie entspricht der Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{+-}$ bei der kritischen Temperatur im Grenzfall $S_+/L \to 0$ (mit $L \to \infty$, siehe Abschnitt 7.4):

$$\tilde{f}_\perp^{+-}\left(0, \frac{S_+}{L} \to 0, \frac{S_-}{S_+}\right) \to \Delta^{+-}\left(\frac{S_-}{S_+}\right). \tag{6.38}$$

In Analogie zu Gl. (6.32) reduziert sich $\tilde{f}_\perp^{+-}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ am kritischen Punkt zu einer Skalenfunktion Δ_{fin}^{+-} (mit $L \to \infty$ und $S_+/L = const$, siehe Abschnitt 7.4)

$$\tilde{f}_\perp^{+-}\left(0, \frac{S_+}{L}, \frac{S_-}{S_+}\right) = \Delta_{fin}^{+-}\left(\frac{S_+}{L}, \frac{S_-}{S_+}\right), \tag{6.39}$$

für die im Grenzfall $S_-/S_+ \to 0$ und im Grenzfall $S_-/S_+ \to \infty$ (analog zu Gl. (6.33) und (6.34)) gilt:

$$\Delta_{fin}^{+-}\left(\frac{S_+}{L}, \frac{S_-}{S_+} \to 0\right) \to \Delta_0^{+-}, \tag{6.40}$$

$$\Delta_{fin}^{+-}\left(\frac{S_+}{L}, \frac{S_-}{S_+} \to \infty\right) \to \Delta_0^{+-}. \tag{6.41}$$

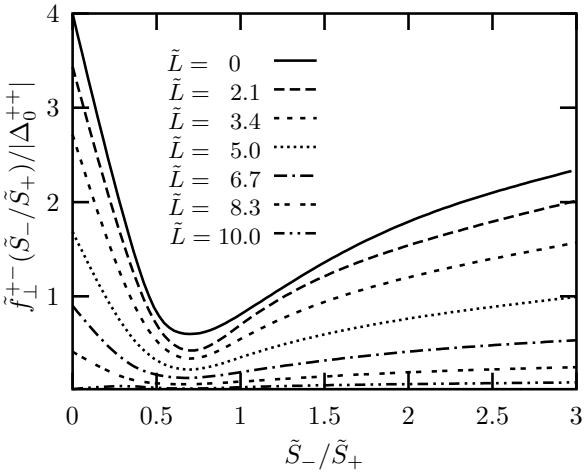


Abb. 6.8: Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp}^{+-}(\tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der Kraft zwischen zwei gegensätzlich strukturierten Substraten normiert mit $|\Delta_0^{++}|$ als Funktion des Streifenbreitenverhältnisses $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ für verschiedene feste Abstände $\tilde{L}$ zwischen den Substraten bei einem Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L} = 1/2$. Die Abhängigkeit der Kraft vom Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ wird mit zunehmendem Abstand zwischen den Substraten schwächer.

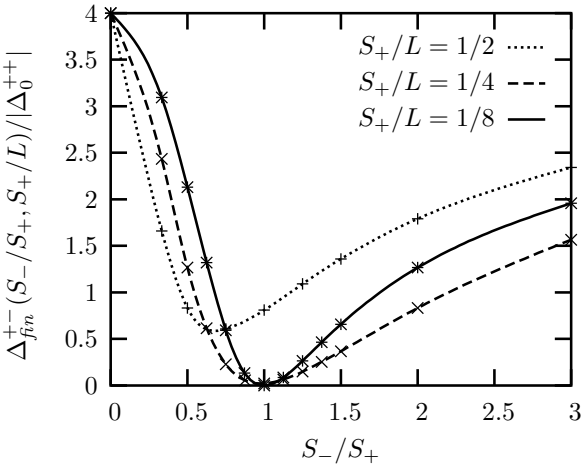


Abb. 6.9: Skalenfunktion $\Delta_{fin}^{+-}(S_-/S_+, S_+/L)$ der Kraft am kritischen Punkt, d.h. $\tilde{L} = 0$, im Limit $L \to \infty$ als Funktion des Streifenbreitenverhältnisses $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ für verschiedene Werte von S_+/L. Die Kurven nähern sich mit $S_+/L \to 0$ der verallgemeinerten Casimir-Amplitude $\Delta^{+-}(S_-/S_+)$ an. Die Kurve für $S_+/L = 1/2$ entspricht der Kurve für $\tilde{L} = 0$ in Abb. 6.8.

In Abb. 6.6 ist dargestellt wie die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp}^{+-}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der Kraft zwischen den Substraten vom Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ der Streifenbreiten abhängt, wobei das Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ fest gewählt ist. Für die (+−)-Konfiguration ist die Skalenfunktion für alle Abstände $\tilde{L}$ positiv, d.h. die Kraft ist repulsiv, und wie im Fall der (++)-Konfiguration ist die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp}^{+-}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der Kraft zwischen den strukturierten Substraten im Vergleich zur Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{+-}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen den homogenen Platten verringert. Im Grenzfall $\tilde{L} \to 0$ nimmt die Kraft zwischen den Substraten einen endlichen positiven Wert an, im Limit $\tilde{L} \to \infty$ verschwindet die Skalenfunktion exponentiell.
Entsprechend wie die (++)-Konfiguration strebt die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{+-}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ für ein anwachsendes Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ gegen die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{+-}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen zwei homogenen Substraten mit antiparallelen Oberflächenfeldern (siehe Gl. (6.37)). Für kleine Verhältnisse $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$ verschwinden die negativen Streifen, da das Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ fest ist, und so ist auch hier die Kraft zwischen den homogenen Substraten der Grenzfall (siehe Gl. (6.36)).

Vergleicht man die Skalenfunktionen für Systeme mit demselben Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ der Streifenbreiten aber verschiedenen Verhältnissen $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ (siehe Abb. 6.7), d.h. für Systeme mit unterschiedlichen Absolutwerten $\tilde{S}_+$ und $\tilde{S}_-$ der Streifenbreiten, zeigt sich das gleiche Verhalten wie für die (++)-Konfiguration: für feste Abstände $\tilde{L} \gtrsim 7$ und zunehmenden Streifenbreiten strebt die Skalenfunktion der Kraft zwischen den Substraten monoton gegen das homogene Regime. Für kleinere Abstände $\tilde{L}$ ist der Trend aufgrund des reduzierten Ausheileffekts teilweise umgekehrt.

Abbildung 6.8 zeigt die Abhängigkeit der Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp}^{+-}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ vom Verhält-

nis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ der Streifenbreiten. Die Abhängigkeit wird mit zunehmendem Abstand $\tilde{L}$ zwischen den Substraten schwächer. Die Skalenfunktion entspricht in den Grenzfällen $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$ und $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ den Werten der Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{+-}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen zwei homogenen Substraten. Für $\tilde{L} = 0$ erhält man eine universelle Skalenfunktion $\Delta_{fin}^{++}(\tilde{S}_-/\tilde{S}_+, \tilde{S}_+/\tilde{L})$ (Gl. (6.39)), die im Grenzfall $S_-/S_+ \to 0$ und im Grenzfall $S_-/S_+ \to \infty$ der Casimir-Amplituden Δ_0^{+-} des homogenen Falls entspricht (siehe Gl. (6.40) und (6.41)).

Kurven, die sich dem Grenzfall $S_+/L \to 0$ nähern, der die verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{++}(S_-/S_+)$ (siehe Gl. (6.38)) liefert, sind in Abb. 6.9 gezeigt (analog zu Abb. 6.5). Auch für die verallgemeinerte universelle Casimir-Amplitude $\Delta^{+-}(S_-/S_+)$ lässt sich mittels geeigneter Strukturierung der Substrate ein Wert zwischen ihrem homogenen Wert Δ_0^{+-} bei $S_-/S_+ = 0$ und $S_-/S_+ \to \infty$ und einem minimalen Wert $(\Delta^{+-})_{min} \simeq 0$ bei $S_-/S_+ \approx 1$ einstellen. Wie im Fall der (++)-Konfiguration (siehe Abb. 6.5) verschwindet auch im Fall der (+−)-Konfiguration die verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{+-}(S_-/S_+)$ im Grenzfall $S_+/L \to 0$ für ein Streifenbreitenverhältnis $S_+/S_- = 1$ (siehe Abb. 6.9). Auch hier entspricht der Fall $S_+ = S_-$ einer Dirichlet-Dirichlet-Randbedingung, für die die Casimir-Kraft im Rahmen der Mean-Field-Theorie verschwindet. Für $S_+ \neq S_-$ verschwindet das lateral gemittelte, effektive Oberflächenfeld nicht. Aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen des effektiven Oberflächenfelds auf beiden Substraten ist die Kraft zwischen den Substraten repulsiv und die Casimir-Amplitude positiv.

6.5 Die *ph*-Konfiguration

Die Konfiguration eines strukturierten Substrats bei $z = 0$ parallel zu einem homogenen Substrat bei $z = L$ mit einem positiven Oberflächenfeld $h_1 = +\infty$ (siehe Abb. 6.1(c)) ist von speziellem Interesse, da diese Konfiguration auch durch eine binäre Mischung nahe der Entmischung auf einem strukturierten Substrat bei $z = 0$ realisiert werden kann, deren Bulk sich in der gasförmigen Phase befindet, so dass sich ein Benetzungsfilm der Filmdicke L ausbildet und die freie Grenzfläche der Mischung die Rolle des homogenen Substrats übernimmt. Diese Konfiguration ist eine natürliche Erweiterung der Experimente zur kritischen Casimir-Kraft wie sie in [44] mit homogenen Substraten durchgeführt wurden.

Die *ph*-Konfiguration weist nur eine normale Kraft $f_\perp^{ph}(t, L, S_+, S_-)$ auf, deren Skalenfunktionen $\tilde{f}_\perp^{ph}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ mittels Gl. (6.25) berechnet wird.

Abbildung 6.10 illustriert die Abhängigkeit der Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{ph}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der Kraft zwischen einem strukturierten und einem homogenen Substrat vom Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ der Streifenbreiten bei einem festen Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L}$. Für größer werdende Streifenbreiten, $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$, wird die Skalenfunktion größer, d.h. die Kraft repulsiver, und erreicht den Grenzfall $\tilde{f}_{\perp,0}^{+-}$ eines Systems mit zwei homogenen Substraten mit antiparallelen Oberflächenfeldern. Im Gegensatz dazu wird für verschwindende negative Streifen, $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$, die Skalenfunktion kleiner, d.h. die Kraft attraktiver, und konvergiert gegen die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp,0}^{++}$ der Kraft zwischen zwei homogenen Substraten mit parallelen Oberflächenfeldern.
Am kritischen Punkt reduziert sich die Skalenfunktion $f_\perp^{ph}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ im Grenzfall $L \to \infty$ mit $S_+/L = const > 0$ (siehe Abschnitt 7.4) zu einer universellen Funktion $\Delta_{fin}^{ph}(S_-/S_+, S_+/L)$ (siehe Abb. 6.11), die zwischen Δ_0^{++} bei $S_-/S_+ = 0$ und Δ_0^{+-} bei $S_-/S_+ = \infty$ interpoliert und daher eine Nullstelle hat. Aus Abb. 6.11 ergibt sich, dass im Grenzfall $S_+/L \to 0$ die Casimir-Amplitude $\Delta^{ph}(S_-/S_+)$ für $S_-/S_+ \simeq 1$ verschwindet, was das Verschwinden des gemittelten Oberflächenfeldes und das Auftreten einer Dirichlet-Randbedingung (wie im Fall der (++)- und

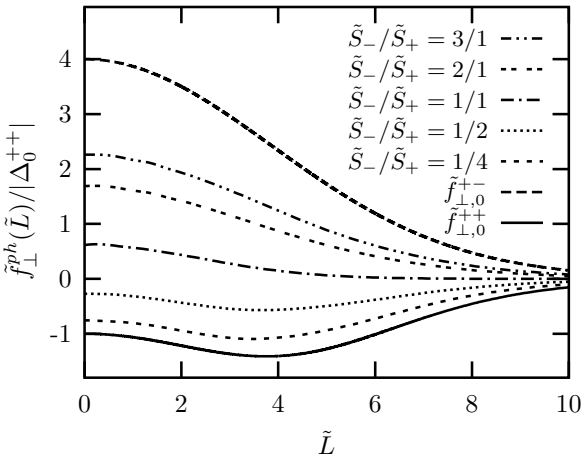


Abb. 6.10: Skalenfunktion $\tilde{f}^{ph}_{\perp}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen einem strukturierten und einem homogenen Substrat mit positivem Oberflächenfeld normiert mit $|\Delta_0^{++}|$ als Funktion des skalierten Abstands $\tilde{L}$ zwischen den Substraten für unterschiedliche Verhältnisse $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ der Streifenbreiten bei einem festen Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L} = 1/2$.

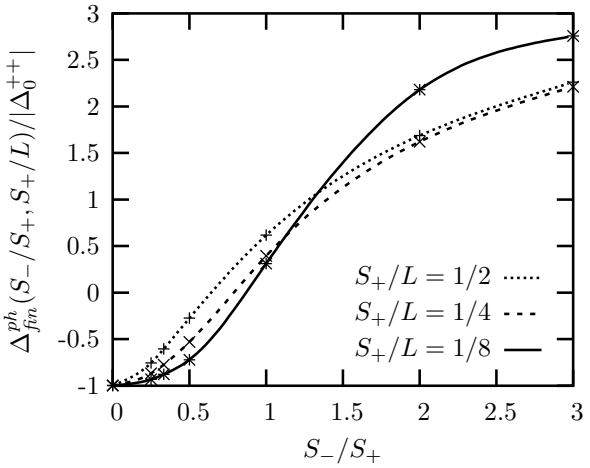


Abb. 6.11: Skalenfunktion $\Delta^{ph}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)$ der Kraft zwischen einem strukturierten und einem homogenen Substrat normiert mit $|\Delta_0^{++}|$ als Funktion des Verhältnisses S_-/S_+ der Streifenbreiten für unterschiedliche Verhältnisse S_+/L. Für $S_+/L \to 0$ nähern sich die Kurven der verallgemeinerten Casimir-Amplituden $\Delta^{ph}(S_-/S_+)$ an.

(+−)-Konfiguration) für dieses Streifenbreitenverhältnis widerspiegelt. Für $\Delta^{ph}(S_-/S_+) = 0$ fällt die Casimir-Kraft am kritischen Punkt schneller als L^{-d} ab, d.h. es findet eine Änderung des Potenzgesetzes statt (siehe Gl. (6.3) und (6.27)).

Die Abhängigkeit der Skalenfunktion der Kraft vom absoluten Wert der Streifenbreiten wird in Abb. 6.12 für drei verschiedene Verhältnisse $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ und drei unterschiedliche Verhältnisse $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ gezeigt. Werden die positiven und negativen Streifen gleichzeitig verkleinert, $\tilde{S}_+ \to 0$ und $\tilde{S}_- \to 0$, d.h. $\tilde{S}_+/\tilde{L} \to 0$ bei festem $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ und vorgegebenem $\tilde{L}$, strebt die Kraft je nach Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ gegen den entsprechenden homogenen Fall: für $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ < 1$ gegen die Skalenfunktion $\tilde{f}^{++}_{\perp,0}$ der Kraft zwischen parallelen Oberflächenfeldern (Abb. 6.12(a)) und für $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ > 1$ gegen die Skalenfunktion $\tilde{f}^{+-}_{\perp,0}$ der Kraft zwischen antiparallelen Oberflächenfeldern (Abb. 6.12(c)). Für $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 1$ ist die Skalenfunktion positiv, da die Kraft bei gleichen Verhältnissen im Fall antiparalleler Oberflächenfelder betragsmäßig größer ist als im Fall paralleler Oberflächenfelder (siehe Abschnitt 6.6). Je größer die skalierten Streifenbreiten sind, desto ausgeprägter ist das Ausheilen des Ordnungsparameterprofils. Daher ist der absolute Wert der Kraft für breite Streifen im Vergleich zur Kraft für schmale Streifen betragsmäßig abgeschwächt.

6.6 Vergleich der Konfigurationen

In diesem Abschnitt werden die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Konfigurationen (++), (+−) und *ph* miteinander verglichen.

Zunächst lässt sich sagen, dass die Skalenfunktionen der Kraft der (++)-Konfiguration und der Kraft der (+−)-Konfiguration die gleiche Größenordnung haben. Bei gleicher Streifengeometrie ist der absolute Wert der Skalenfunktion $\tilde{f}^{+-}_{\perp}(\tilde{L})$ der (+−)-Konfiguration immer größer

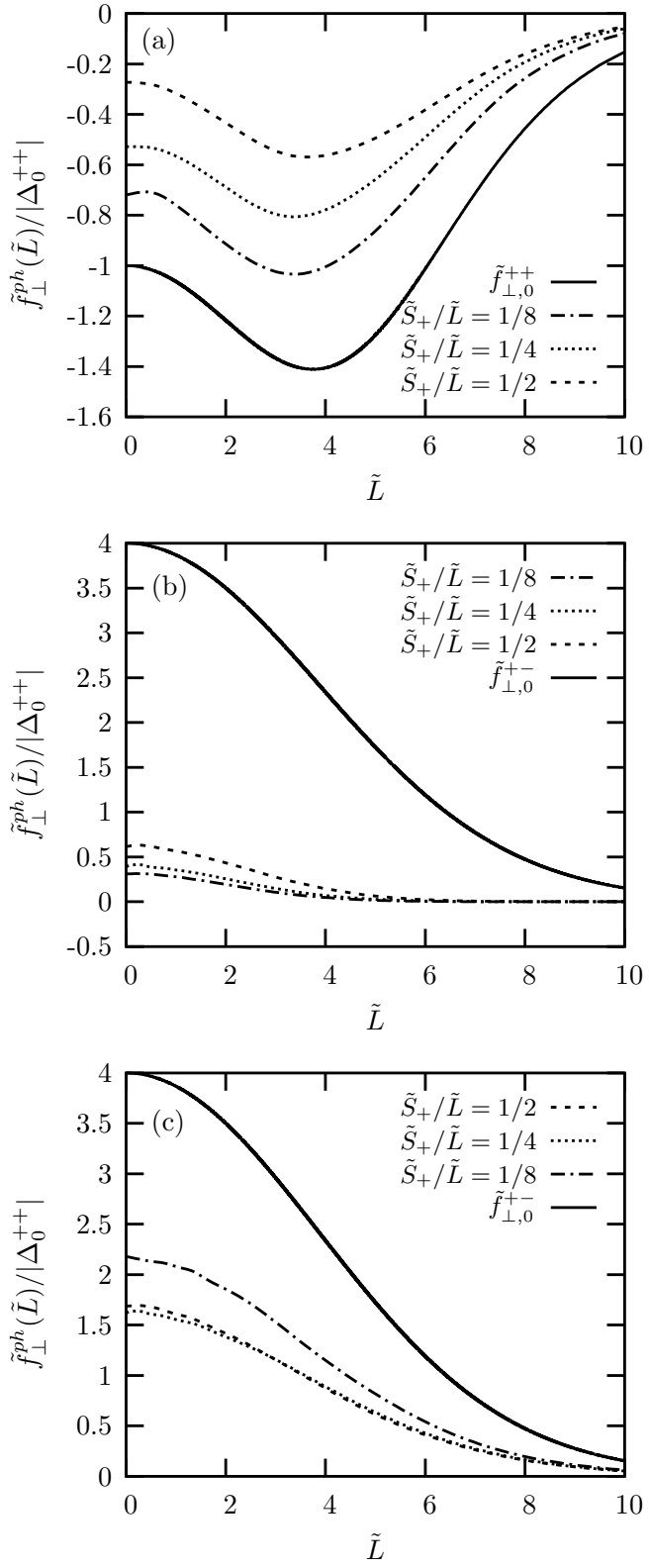


Abb. 6.12: Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{ph}(\tilde{L})$ der Kraft zwischen einem strukturierten und einem homogenen Substrat mit einem Oberflächenfeld $h_1 = +\infty$ normiert mit $|\Delta_0^{++}|$ für verschiedene Verhältnisse $\tilde{S}_+/\tilde{L}$, (a) mit $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 1/2$, (b) mit $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 1/1$, (c) mit $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 2/1$.

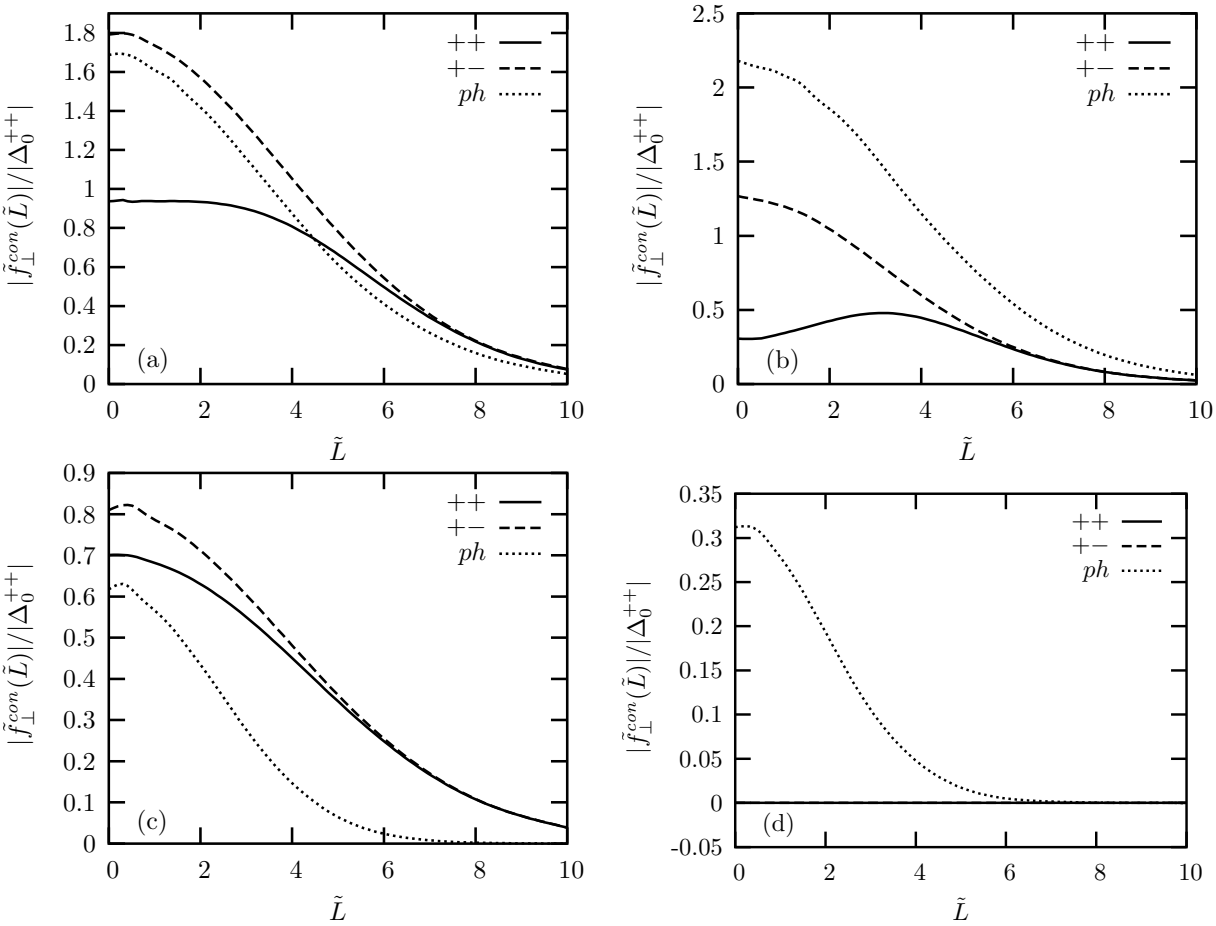


Abb. 6.13: Vergleich des Betrags der Skalenfunktionen $\tilde{f}_\perp^{con}(\tilde{L})$ der Kräfte zwischen strukturierten Substraten (wobei der Index *con* für $++, +-, ph$ steht) normiert mit $|\Delta_0^{++}|$, (a) für die Verhältnisse $\tilde{S}_+/\tilde{L} = 1/2$ und $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 2/1$, (b) für die Verhältnisse $\tilde{S}_+/\tilde{L} = 1/8$ und $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 2/1$, (c) für die Verhältnisse $\tilde{S}_+/\tilde{L} = 1/2$ und $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 1/1$, (d) für die Verhältnisse $\tilde{S}_+/\tilde{L} = 1/8$ und $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 1/1$; auf dieser Skala sind die Werte für die $(++)$- und die $(+-)$-Konfiguration nicht von null unterscheidbar.

als der der Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{++}(\tilde{L})$ der $(++)$-Konfiguration (siehe Abb. 6.13). Das Verhältnis $\Delta^{+-}(S_-/S_+)/|\Delta^{++}(S_-/S_+)|$ der verallgemeinerten Casimir-Amplituden für die $(++)$-Konfiguration und die $(+-)$-Konfiguration ist kleiner als der Faktor 4, den man für die Casimir-Amplituden der homogenen Substrate findet (siehe Abb. 6.14). Das liegt am Ausheileffekt des Ordnungsparameterprofils.

Für das Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L} = 1/2$ (siehe Abb. 6.13(a)) und ein Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ > 1$ ist die Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{ph}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der Kraft zwischen den Substraten für die *ph*-Konfiguration größer als die Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{++}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der Kraft für die $(++)$-Konfiguration aber kleiner als die Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{+-}(\tilde{L}, \tilde{S}_+/\tilde{L}, \tilde{S}_-/\tilde{S}_+)$ der Kraft für die $(+-)$-Konfiguration. Werden die Streifen schmaler, $\tilde{S}_+/\tilde{L} \to 0$, (siehe Abb. 6.13(b)) wird die Skalenfunktion der Kraft für die *ph*-Konfiguration betragsmäßig größer als die Skalenfunktion für die $(++)$- und die Skalenfunktion für die $(+-)$-Konfiguration.
Für das Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 1/1$ der Streifenbreiten, also für gleich breite positive und negative Streifen, sind diese Effekte aufgrund der Antisymmetrie der Ordnungsparameterprofile so-

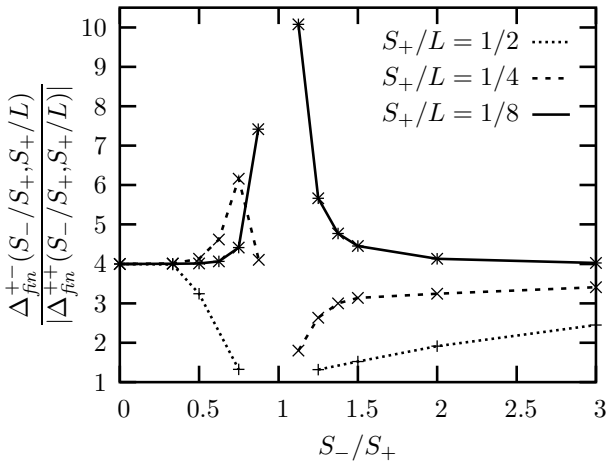


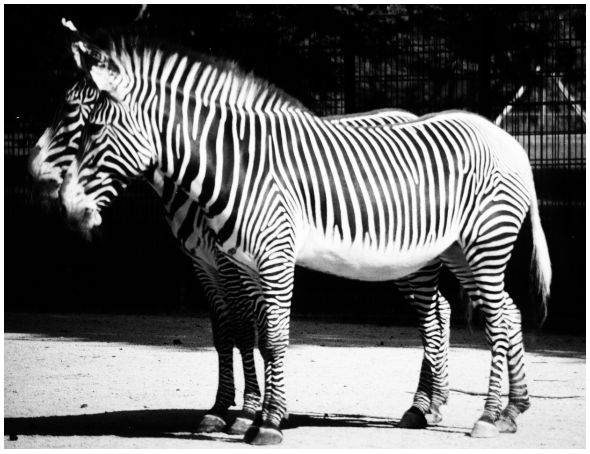
Abb. 6.14: Verhältnis $\Delta^{+-}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)/|\Delta^{++}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)|$ als Funktion des Verhältnisses S_-/S_+ der Streifenbreiten. Die Grenzfälle $S_-/S_+ \to 0$ und $S_-/S_+ \to \infty$ entsprechen homogenen Substraten mit einem Verhältnis $\Delta^{+-}_0/|\Delta^{++}_0| = 4$ (siehe Abschnitt 5.4). Für das Verhältnis $S_-/S_+ \simeq 1$ ist es schwierig, das Verhältnis $\Delta^{+-}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)/|\Delta^{++}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)|$ numerisch zu berechnen, da sowohl $\Delta^{+-}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)$ als auch $\Delta^{++}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)$ sehr klein sind.

gar noch verstärkt: Abbildung 6.13(c) zeigt die Skalenfunktionen der Kräfte für das Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L} = 1/2$, bei dem die Skalenfunktion für die *ph*-Konfiguration sogar kleiner ist als die Skalenfunktion für die (++)-Konfiguration und als die Skalenfunktion für die (+−)-Konfiguration. Mit abnehmender Streifenbreite (siehe Abb. 6.13(d)) ist die Kraft für die *ph*-Konfiguration signifikant größer als die der (++)-Konfiguration und die der (+−)-Konfiguration. Für diese kleinen Streifenbreiten ist das Oberflächenfeld der strukturierten Substrate effektiv gemittelt, und ähnelt damit der Dirichlet-Randbedingung (siehe Abschnitt 6.3 und 6.4). Für $\tilde{S}_+ = \tilde{S}_-$ verschwindet das gemittelte Oberflächenfeld der strukturierten Substrate. Im Gegensatz dazu hat das homogene Substrat der *ph*-Konfiguration immer noch ein positives Oberflächenfeld, so dass für die *ph*-Konfiguration eine Kraft übrig bleibt, auch im Grenzfall $\tilde{S}_+/\tilde{L} \to 0$. Die Casimir-Amplitude Δ^{o+} der Kraft zwischen einem Substrat mit gewöhnlicher („ordinary“, Index *o*) Randbedingung (Dirichlet-Randbedingung) und einem Substrat mit (+)-Randbedingung ist im Rahmen der Mean-Field-Theorie gegeben durch [43]:

$$\Delta^{o+} = -\frac{1}{4}\Delta^{++}_0 \,. \tag{6.42}$$

Der Wert $\tilde{f}^{ph}_\perp(0)/|\Delta^{++}_0|$ für $S_+/L = 1/8$ in Abb. 6.13(d) liegt etwas oberhalb dieses Wertes, da das Limit $S_+/L \to 0$ noch nicht erreicht ist.

In Abb. 6.14 ist die Abhängigkeit des Verhältnisses $\Delta^{+-}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)/|\Delta^{++}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)|$ der entsprechenden Skalenfunktionen der (+−)-Konfiguration und der (++)-Konfiguration vom Streifenbreitenverhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ gezeigt. Die Grenzfälle $S_-/S_+ = 0$ und $S_-/S_+ = \infty$ entsprechen homogenen Substraten und daher ist $\Delta^{+-}/|\Delta^{++}| = \Delta^{+-}_0/|\Delta^{++}_0| = 4$. (Da für Verhältnisse $S_-/S_+ \simeq 1$ sowohl $\Delta^{++}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)$ als auch $\Delta^{+-}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)$ sehr klein sind (siehe Abb. 6.5 und 6.9), sind die numerischen Werte für $\Delta^{+-}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)/|\Delta^{++}_{fin}(S_-/S_+, S_+/L)|$ in diesen Bereich nicht verlässlich.)



6.7 Die ps-Konfiguration

Zum Abschluss werden zwei parallele Substrate betrachtet, deren Strukturierungen identisch sind und die so angeordnet sind, dass die positiven Streifen der beiden Substraten nicht notwendigerweise einander gegenüberliegen, sondern die Streifen des einen Substrats bzgl. der Streifen des anderen Substrats in x-Richtung um den Betrag D verschoben sind (siehe Abb. 6.1(d)).

Um die Zahl der relevanten Längenskalen etwas einzuschränken, wird das Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ im folgenden nicht mehr variiert, sondern es wird angenommen, dass die positiven und negativen Streifen die gleiche Breite $S \equiv S_+ = S_-$ bzw. die gleiche skalierte Streifenbreite $\tilde{S} \equiv \tilde{S}_+ = \tilde{S}_-$, mit $\tilde{S} = S/\xi$, $\tilde{S}_+ = S_+/\xi$ und $\tilde{S}_- = S_-/\xi$, haben, d.h. $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 1$. Die Verschiebung D gemessen in Einheiten der Streifenbreite S der Streifen bzw. die skalierte Verschiebung $\tilde{D} = D/\xi$ in Einheiten der skalierten Streifenbreite $\tilde{S}$ wird mit $\delta = D/S = \tilde{D}/\tilde{S}$ bezeichnet.
Um die Präsentation der Skalenfunktionen der Kräfte zu vereinfachen, werden die Skalenfunktionen hier in Abhängigkeit der Skalenvariablen $\tilde{L}$, $\tilde{S}$ und δ betrachtet. Das Parameterset $(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ hat aber den Nachteil, dass bei Annäherung an den kritischen Punkt sowohl der skalierte Abstand $\tilde{L}$ als auch die skalierte Streifenbreite $\tilde{S}$ verschwinden. Dadurch wird es schwierig, die Kraft zwischen den Substraten am kritischen Punkt zu berechnen. Um die Kraft bei T_c zu beschreiben, wird daher (in Anlehnung an die Parametersets der $(++)$-, der $(+-)$- und der ph-Konfiguration) das Skalenvariablenset $(\tilde{L}, \tilde{S}/\tilde{L}, \tilde{D}/\tilde{S}) = (\tilde{L}, \tilde{S}/\tilde{L}, \delta)$ betrachtet, bei dem nur der skalierte Abstand $\tilde{L}$ zwischen den Substraten im Grenzfall $T \to T_c$ verschwindet.

Für die ps-Konfiguration wird wie bei den vorigen Systemen die Kraft mit der Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{ps}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ senkrecht zum Substrat untersucht. Im Fall der ps-Konfiguration kann aber zusätzlich eine Kraft mit der Skalenfunktion $\tilde{f}_\parallel^{ps}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ parallel zum Substrat entstehen.

6.7.1 Normale Kraft

Die Skalenfunktionen $\tilde{f}_\perp^{ps}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ der normalen Kräfte werden mittels Gl. (6.26) berechnet.

Die Abb. 6.15 illustrieren den Einfluss der relativen Verschiebung δ des zweiten Substrats bzgl. des ersten auf die Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{ps}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ der normale Kraft zwischen den Substraten, bei einer festen Streifenbreite $\tilde{S}$. Für eine verschwindende Verschiebung $\delta = 0$ befindet sich das System in der $(++)$-Konfiguration und die Kraft ist für alle skalierten Abstände $\tilde{L}$ zwischen den Substraten anziehend. Mit zunehmender Verschiebung δ, d.h. $\tilde{D} \to \tilde{S}$, wird die Kraft größer, d.h.

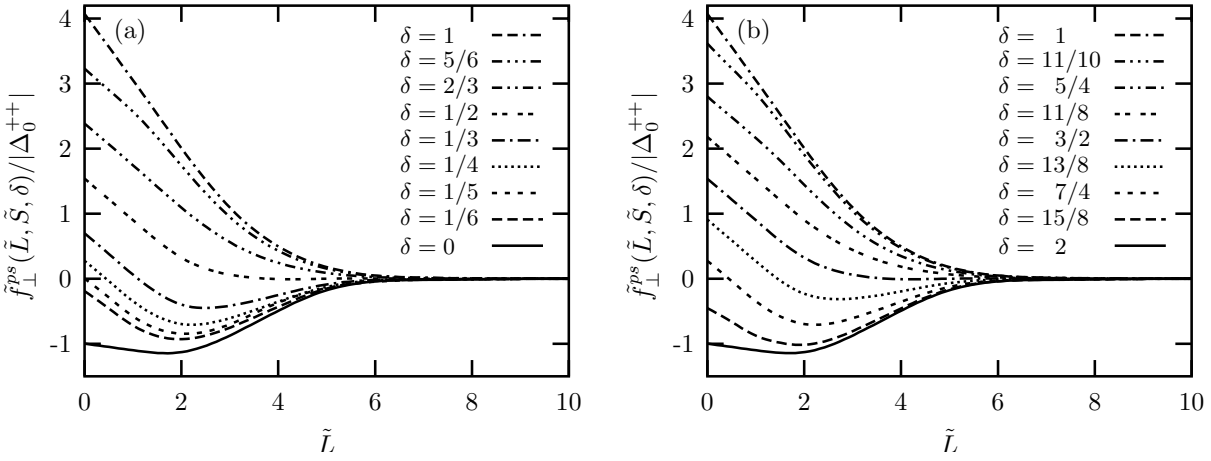


Abb. 6.15: Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{ps}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ der normalen Kraft zwischen zwei identisch mit positiven und negativen Streifen der Breite $\tilde{S}_+ = \tilde{S}_- = \tilde{S} = 2.0$ strukturierten Substraten für verschiedene laterale Verschiebungen $\delta = D/S = \tilde{D}/\tilde{S}$. Die Kraft ist mit $|\Delta_0^{++}|$ normiert. (a) für relative Verschiebungen $0 \leq \delta \leq 1$, (b) für relative Verschiebungen $1 \leq \delta \leq 2$. Die Werte für $\tilde{L} = 0$ wurden durch lineare Extrapolation der Daten für kleine Abstände $\tilde{L}$ nach 0 ermittelt.

repulsiver, bis schließlich für $\delta = 1$ die $(+-)$-Konfiguration erreicht ist (Abb. 6.15(a)). Für $\delta \to 2$ kehrt sich der Prozess um, d.h. wird die Kraft langsam wieder attraktiv (Abb. 6.15(b)). Für jede Verschiebung δ kann ein bestimmter skalierter Abstand $\tilde{L}_0$ der Substrate gefunden werden, so dass die Kraft zwischen den Substraten verschwindet. Bei einer Verschiebung $0.4 \lesssim \delta \lesssim 1.5$ ist die Kraft für alle Abstände $\tilde{L}$ repulsiv. Im Grenzfall $\tilde{L} \to \infty$ verschwindet die Kraft exponentiell.

Der Einfluss der Streifenbreite $\tilde{S}$ auf die Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{ps}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ der normalen Kraft ist in Abb. 6.16 in Form der Abhängigkeit vom Verhältnis $\tilde{L}/\tilde{S}$ gezeigt. Die Kurven für die skalierten Streifenbreiten $\tilde{S} = 1.0$, $\tilde{S} = 2.0$ und $\tilde{S} = 3.0$ mit derselben relativen Verschiebung $\delta = 0.2$ liegen nicht genau übereinander. Das zeigt, dass sich die Kraft $\tilde{f}_\perp^{ps}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ nicht auf eine Skalenfunktion von nur zwei Skalenvariablen $\tilde{L}/\tilde{S}$ und δ reduzieren lässt.

Die Daten aus Abb. 6.15 sind in Abb. 6.17 nochmals dargestellt, dieses Mal mit ihrer Abhängigkeit von der relativen Verschiebung $\delta = \tilde{D}/\tilde{S}$. Für kleine Abstände $\tilde{L}$ hängt die Skalenfunktion $\tilde{f}_\perp^{ps}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ der Kraft stark von der relativen Verschiebung ab. Die Kurven interpolieren zwischen dem Wert $\tilde{f}_\perp^{++}(\tilde{L}, \tilde{S}, 0)$ $(\delta = 0)$, der der Skalenfunktion der $(++)$-Konfiguration entspricht, und dem Wert $\tilde{f}_\perp^{+-}(\tilde{L}, \tilde{S}, 1)$ $(\delta = 1)$, der der Skalenfunktion der $(+-)$-Konfiguration entspricht. Die Abhängigkeit von $\tilde{f}_\perp^{ps}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ von der Verschiebung δ geht mit zunehmendem skaliertem Abstand $\tilde{L} \to \infty$ zwischen den Substraten verloren, da in diesem Grenzfall die Kraft auf 0 abfällt (siehe Abb. 6.15).

Die Skalenfunktion der normalen Kraft am kritischen Punkt wird durch eine universelle Skalenfunktion $\Delta_{fin}^{ps}(\delta, S/L)$ charakterisiert (Abb. 6.18, siehe auch Abschnitt 7.4). Diese universelle Skalenfunktion interpoliert als Funktion der relativen Verschiebung δ zwischen dem Wert $\Delta_{fin}^{++}(S_-/S_+ = 1, S_+/L)$ für $\delta = 0$ (siehe Abb. 6.5) und dem Wert $\Delta_{fin}^{+-}(S_-/S_+ = 1, S_+/L)$ für $\delta = 1$ (siehe Abb. 6.9). Aus der universellen Skalenfunktion $\Delta_{fin}^{ps}(S/L, \delta)$ der Skalenvariablen S/L und δ ergibt sich im Grenzfall $S/L \to 0$ eine verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{ps}(\delta)$, die dann nur noch von der relativen Verschiebung δ abhängt. Da für das Verhältnis $S_-/S_+ = 1$

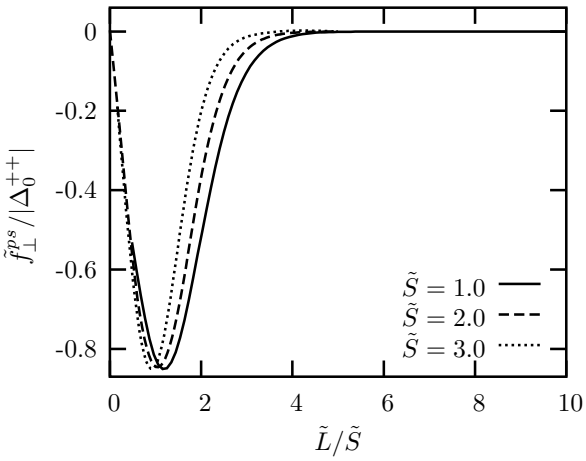


Abb. 6.16: Skalenfunktion $\tilde{f}_{\perp}^{ps}$ der normalen Kraft zwischen zwei Substraten mit identischen Strukturierungen aus positiven und negativen Streifen als Funktion von $\tilde{L}/\tilde{S}$, wobei $\tilde{f}_{\perp}^{ps}$ in diesem Fall eine Skalenfunktion der Skalenvariablen $\tilde{L}/\tilde{S}$, $\tilde{S}$ und δ ist. Die Streifenbreiten betragen $\tilde{S} = 1.0$ (durchgezogene Linie), $\tilde{S} = 2.0$ (gestrichelte Linie) und $\tilde{S} = 3.0$ (gepunktete Linie), die relative Verschiebung $\delta = 0.2$. Die Kraft ist mit $|\Delta_0^{++}|$ normiert.

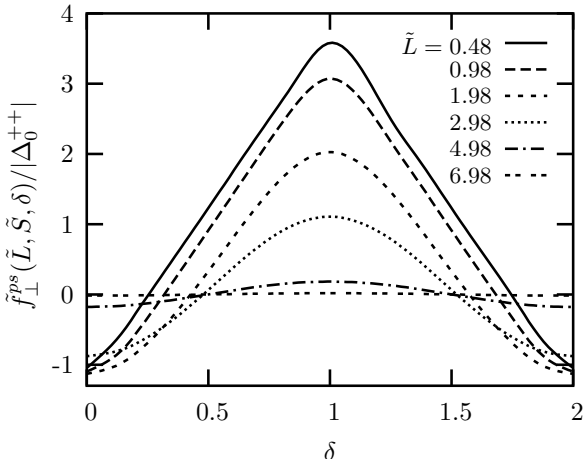


Abb. 6.17: Die Daten aus Abb. 6.15 sind hier als Funktion der relativen Verschiebung $\delta = \tilde{D}/\tilde{S} = D/S$ für verschiedene skalierte Abstände $\tilde{L}$ gezeigt.

der Streifenbreiten im Grenzfall $S_+/L \to 0$ sowohl $\Delta_{fin}^{++}(S_-/S_+ = 1, S_+/L)$ (siehe Abb. 6.5) als auch $\Delta_{fin}^{+-}(S_-/S_+ = 1, S_+/L)$ (siehe Abb. 6.9) aufgrund der effektiven Dirichlet-Randbedingungen verschwinden, verschwindet im Rahmen der Mean-Field-Theorie auch die universelle Skalenfunktion $\Delta_{fin}^{ps}(\delta, S/L)$ im Grenzfall $S/L \to 0$ für alle Werte der relativen Verschiebung δ. Für die verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{ps}(\delta)$ gilt daher: $\Delta^{ps}(\delta) \equiv 0$.

6.7.2 Laterale Kraft

Die Skalenfunktionen $\tilde{f}_{\parallel}^{ps}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ der lateralen Kräfte werden gemäß Gl. (6.26) berechnet.

Abbildung 6.19 gibt die Abhängigkeit der Skalenfunktion $\tilde{f}_{\parallel}^{ps}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ der lateralen Kraft vom Abstand $\tilde{L}$ zwischen den Substraten wieder. Für die relativen Verschiebungen $\delta = 0$ und $\delta = 2$, die der $(++)$-Konfiguration entsprechen, und $\delta = 1$, die der $(+-)$-Konfiguration entspricht, existiert keine laterale Kraft, d.h. die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\parallel}^{ps}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ verschwindet identisch. Für Verschiebungen $0 < \delta < 1$ ist die Skalenfunktion negativ, d.h. die Kraft zeigt in die entgegengesetzte Richtung der Verschiebung, für $1 < \delta < 2$ ist die Skalenfunktion positiv, d.h. die Kraft wirkt in Richtung der Verschiebung.
Am kritischen Punkt, d.h. $\tilde{L} = 0$ bzw. im Grenzfall $\xi \to \infty$ und $S \to \infty$ so, dass $\tilde{S} = S/\xi = 2$, wird die Strukturierung irrelevant, so dass die Skalenfunktion der lateralen Kraft den Wert null annimmt. Mit zunehmendem Abstand $\tilde{L}$ erreicht die Skalenfunktion für einen bestimmten Abstand $\tilde{L}(\delta) > 0$ für $0 < \delta < 1$ $(1 < \delta < 2)$ ein Minimum (Maximum) und verschwindet im Limit $\tilde{L} \to \infty$ exponentiell aus denselben Gründen wie die normale Kraft. Daher reflektiert die Skalenfunktion der laterale Kraft als Funktion von $\tilde{L}$ das Verhalten der Skalenfunktion der normalen Kraft, das in Abb. 6.15 dargestellt ist.

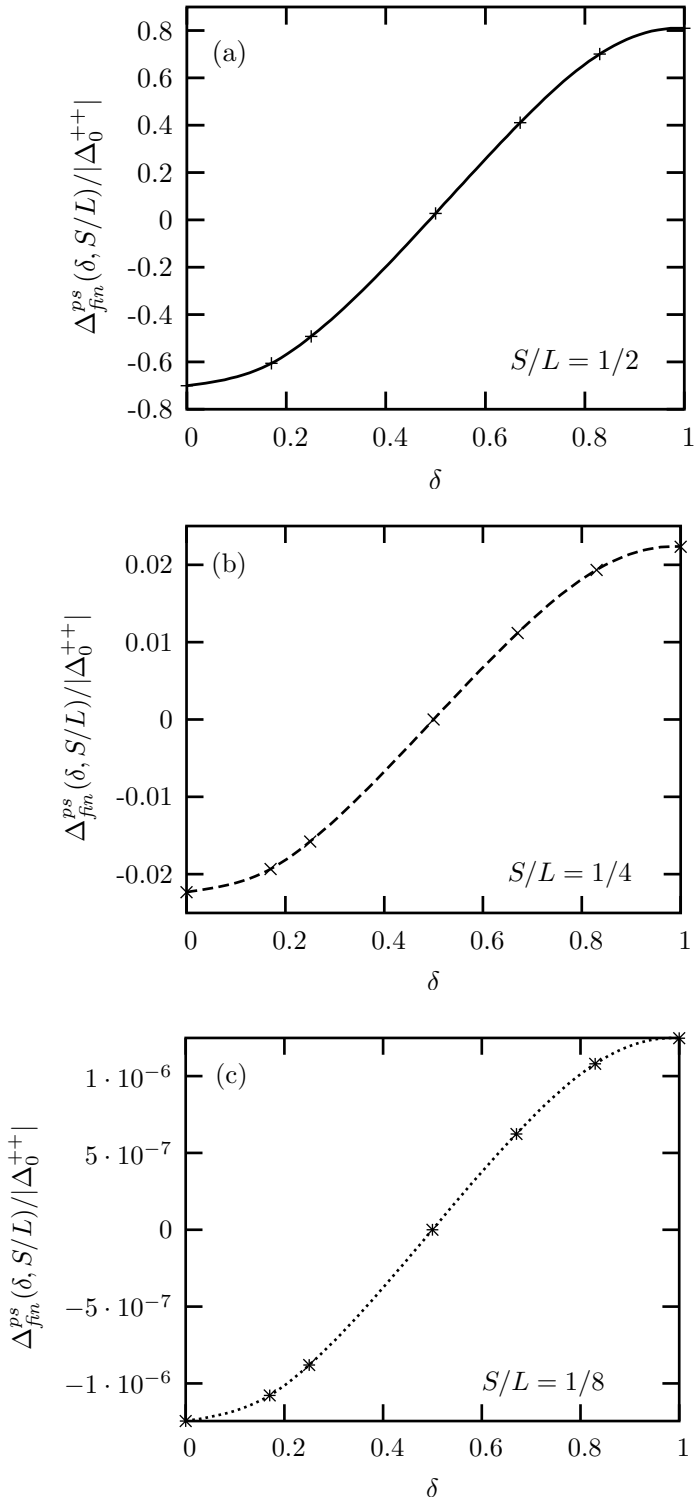


Abb. 6.18: Skalenfunktion $\Delta^{ps}_{fin}(\delta, S/L)$ der Kraft am kritischen Punkt zwischen zwei identisch strukturierten Substraten mit einer relativen Verschiebung δ, normiert mit $|\Delta^{++}_0|$, als Funktion der relativen Verschiebung δ, (a) für ein Verhältnis $S/L = 1/2$, (b) für ein Verhältnis $S/L = 1/4$, (c) für ein Verhältnis $S/L = 1/8$ (mit $S_+ = S_- \equiv S$).

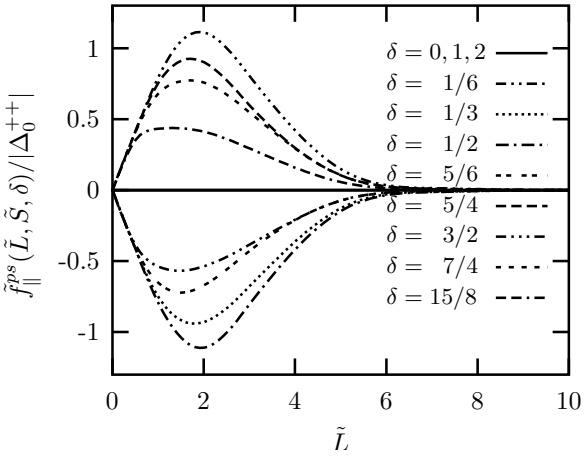


Abb. 6.19: Skalenfunktion $\tilde{f}_{\parallel}^{ps}(\tilde{L},\tilde{S},\delta)$ der lateralen Kraft, normiert mit $|\Delta_0^{++}|$, zwischen zwei identisch strukturierten Substraten als Funktion des Abstands $\tilde{L}$ zwischen den Substraten für unterschiedliche relative Verschiebungen δ, bei einer skalierten Streifenbreite $\tilde{S} = 2.0$.

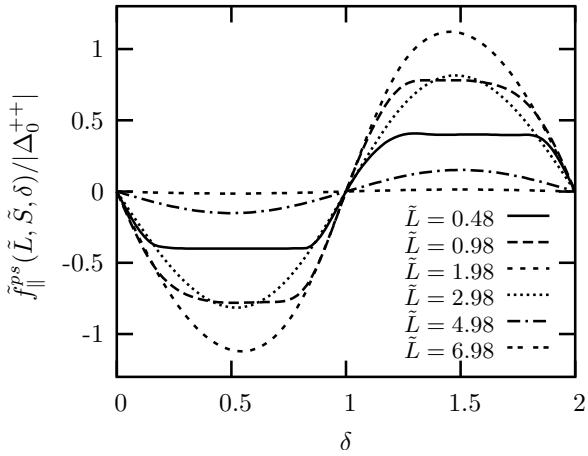


Abb. 6.20: Skalenfunktion $\tilde{f}_{\parallel}^{ps}(\tilde{L},\tilde{S},\delta)$ der lateralen Kraft, normiert mit $|\Delta_0^{++}|$, zwischen zwei identisch strukturierten Substraten als Funktion der relativen Verschiebung δ für verschiedene Abstände $\tilde{L}$ zwischen den Substraten, bei einer skalierten Streifenbreite $\tilde{S} = 2.0$.

Die Abhängigkeit der Skalenfunktion $\tilde{f}_{\parallel}^{ps}(\tilde{L},\tilde{S},\delta)$ der lateralen Kraft von der relativen Verschiebung δ ist in Abb. 6.20 direkt gezeigt, für verschiedene feste skalierte Abstände $\tilde{L}$ zwischen den Substraten und für eine Streifenbreite $\tilde{S} = 2$. Auch in dieser Darstellung ist zu erkennen, dass für die relativen Verschiebungen $\delta = 0$, $\delta = 1$ und $\delta = 2$ keine laterale Kraft existiert und für Verschiebungen $0 < \delta < 1$ die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\parallel}^{ps}(\tilde{L},\delta)$ der Kraft negativ und für $1 < \delta < 2$ positiv ist.
Ausgehend von $\delta = 0$ versucht die Kraft mit anwachsender Verschiebung bis zu $\delta \approx 0.5$ zunächst zunehmend die $(++)$-Konfiguration herzustellen, um dann für Verschiebungen $\delta \to 1$ wieder zu verschwinden. Für $\delta = 1$ besitzt die Skalenfunktion einen Wendepunkt, d.h. die Verschiebung $\delta = 1$ ist eine instabile Konfiguration. Für Verschiebungen $\delta \to 1.5$ wirkt die Kraft zunehmend in die Richtung der Verschiebung, um eine neue $(++)$-Konfiguration herzustellen, die für $\delta = 2$ erreicht wird. Für $\tilde{L} \ll \tilde{S}$ besitzt die Kraft als Funktion von δ Plateaus um $\delta = 0.5$ und um $\delta = 1.5$.

Die Freie Energie $U_{\parallel}^{ps} = -\int_0^D F_{\parallel}^{ps}((L,S,D')\,\mathrm{d}D'$, die nötig ist um die zwei Substrate um D gegeneinander zu verschieben, zeigt das folgende Skalenverhalten (mit Gl. (6.6) und $\mathrm{d}D = S\,\mathrm{d}\delta$):

$$U_{\parallel}^{ps}(L,S,D,t) = k_B\,T_c \frac{2NS^2H}{L^d}(d-1)\,\tilde{U}_{\parallel}^{ps}(\tilde{L},\tilde{S},\delta)\,, \tag{6.43}$$

mit der betrachteten Anzahl N von Einheitszellen der Breite $2S$ und der Ausdehnung H des Systems in die translationsinvariante Raumrichtung, so dass die Fläche A durch $A = 2NSH$ gegeben ist. Die dimensionslose Skalenfunktion $\tilde{U}_{\parallel}^{ps}(\tilde{L},\tilde{S},\delta)$ der Energie (siehe Abb. 6.21) ist durch ein Integral über die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\parallel}^{ps}(\tilde{L},\tilde{S},\delta)$ der Kraft gegeben:

$$\tilde{U}_{\parallel}^{ps}(\tilde{L},\tilde{S},\delta) = -\int_0^{\delta} \tilde{f}_{\parallel}^{ps}(\tilde{L},\tilde{S},\delta')\,\mathrm{d}\delta'\,. \tag{6.44}$$

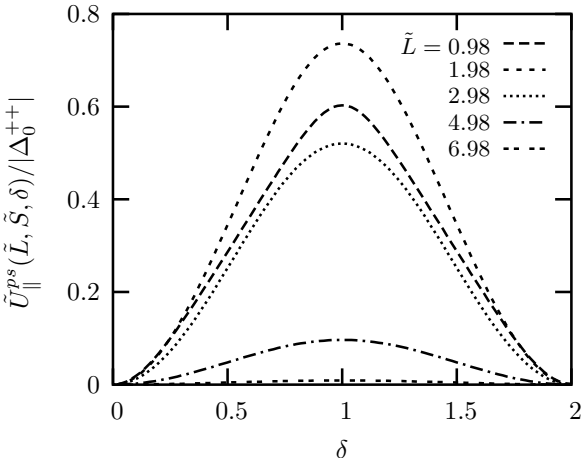


Abb. 6.21: Skalenfunktion $\tilde{U}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ des singulären Anteils der Freien Energie, die nötig ist, um die strukturierten Substrate um $\delta = \tilde{D}/\tilde{S}$ gegeneinander zu verschieben, für eine feste skalierte Streifenbreite $\tilde{S} = 2.0$ (normiert mit $|\Delta_0^{++}|$).

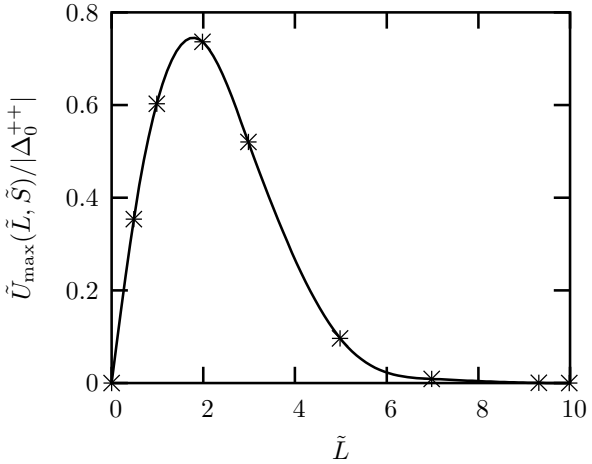


Abb. 6.22: Skalenfunktion $\tilde{U}_{max}(\tilde{L}, \tilde{S})$ der Aktivierungsenergie, normiert mit $|\Delta_0^{++}|$, als Funktion des skalierten Abstands $\tilde{L}$ für eine feste skalierte Streifenbreite $\tilde{S} = 2.0$.

Die Skalenfunktion $\tilde{U}^{ps}_{\parallel}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ hat bei $\delta \simeq 1$, d.h. wenn $\tilde{D} = \tilde{S}$, ein Maximum $\tilde{U}_{max}(\tilde{L}, \tilde{S})$. Dieses Maximum $\tilde{U}_{max}(\tilde{L}, \tilde{S})$ (siehe Abb. 6.22) entspricht einer Aktivierungsenergie, die aufgebracht werden muss, um das System von einer $(++)$-Konfiguration bei $\delta = 0$ über die $(+-)$-Konfiguration bei $\delta = 1$ in die nächste $(++)$-Konfiguration bei $\delta = 2$ zu bringen. Dabei sind die absoluten Werte der Energie nicht ausschlaggebend, nur die Energiedifferenzen spielt eine Rolle. Die Wendepunkte der Skalenfunktion $\tilde{U}^{ps}_{\parallel}(\tilde{L}, \tilde{S}, \delta)$ bei $\delta = 0.5$ und $\delta = 1.5$ entsprechen der maximalen lateralen Kraft zwischen den Substraten.
Abbildung 6.22 zeigt die Skalenfunktion $\tilde{U}_{max}(\tilde{L}, \tilde{S})$ der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom skalierten Abstand $\tilde{L}$ zwischen den strukturierten Substraten für eine skalierte Streifenbreite $\tilde{S} = 2.0$. Die Skalenfunktion $\tilde{U}_{max}(\tilde{L}, \tilde{S})$ verschwindet für $\tilde{L} \to 0$ und $\tilde{L} \to \infty$, ihr Maximum liegt im Fall der skalierte Streifenbreite $\tilde{S} = 2.0$ bei $\tilde{L} \simeq 2$.

Für ein betrachtetes System sind die charakteristischen Größen N, S und H durch die Geometrie des Systems fest vorgegeben. Durch einen hinreichend großen Abstand L zwischen den Substraten lässt sich erreichen, dass das Verhältnis $2NS^2H/L^d \ll 1$ ist, so dass die Freie Energie $U^{ps}_{\parallel} \ll k_B\, T_c$, da die Skalenfunktion $\tilde{U}^{ps}_{\parallel}$ durch das Maximum von $\tilde{U}_{max}(\tilde{L}, \tilde{S})$ beschränkt ist, $\tilde{U}^{ps}_{\parallel} \leq \max\left(\tilde{U}_{max}(\tilde{L}, \tilde{S})\right) < |\Delta_0^{++}|$ (siehe Gl. (6.43) und Abb. 6.22). Dann können die strukturierten Substrate durch thermische Anregung gegeneinander verschoben werden, wenn sie nicht von außen fixiert werden. Geht man von $N = 50$ Einheitszellen aus einem positiven und einem negativen Streifen der Breite $S = 100\,\text{nm}$ und einer Ausdehnung $H = 10\,\mu\text{m}$ aus, muss der Abstand $L \gg 2\,\mu\text{m}$ sein, damit eine thermische Anregung der Verschiebung möglich ist.

6.7.3 Vergleich mit der lateralen van der Waals-Kraft

Die strukturierten Substrate bestehen aus einem homogenen Trägermaterial und einer Schicht aus Streifen aus zwei unterschiedlichen Materialien, die den chemischen Kontrast für die Teilchen der binären Mischung, die in Kontakt mit diesen strukturierten Substraten ist, liefern. Diese

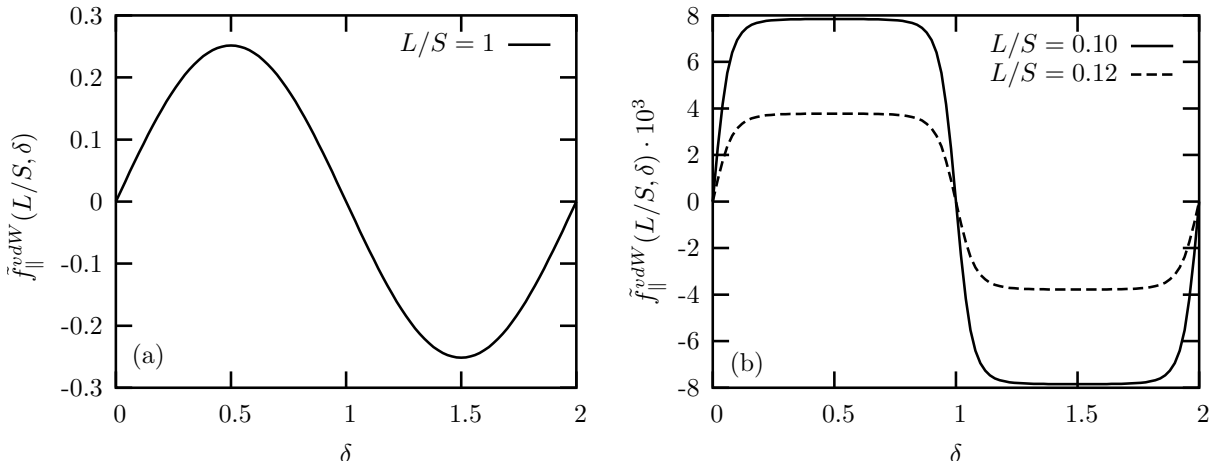


Abb. 6.23: Skalenfunktion $\tilde{f}_{\parallel}^{vdW}(L/S,\delta)$ der lateralen van der Waals-Kraft als Funktion der relativen Verschiebung δ. (a) für ein Verhältnis $L/S = 1$, (b) für die Verhältnisse $L/S = 0.1$ und $L/S = 0.12$; in diesem Fall besitzt die Skalenfunktion Plateaus, in deren Bereich sie nur schwach von der Verschiebung δ abhängt.

Schicht muss mindestens eine Monolage dick sein. Die Teilchen aus den strukturierten Schichten wechselwirken nicht nur mit den Teilchen der binären Mischung sondern auch untereinander. Die inhomogene Verteilung dieser Teilchen ist die Ursache für eine laterale van der Waals-Kraft, die einen nicht-singulären Hintergrund zur oben diskutierten singulären Kraft liefert und auch dann vorhanden ist, wenn sich keine binäre Flüssigkeitsmischung zwischen den Substraten befindet. Daher trägt nur die Wechselwirkung zwischen den Strukturierungen der Substrate, die im folgenden als Monolagen angenommen werden, zur lateralen van der Waals-Wechselwirkung $U_{\parallel}^{vdW}$ zwischen zwei strukturierten Substraten bei. Die Wechselwirkung zwischen der Strukturierung des einen Substrats und dem homogenen Trägermaterial des anderen Substrats sowie die Wechselwirkung zwischen den Trägermaterialien der beiden strukturierten Substrate liefern keinen Beitrag zur lateralen Kraft.
Um die laterale van der Waals-Kraft zu bestimmten, wird ein System aus zwei strukturierten Substraten ohne binäre Mischung betrachtet. Für die Wechselwirkungen der Teilchen i und j der Strukturierungen bestehend aus den Teilchensorten $+$ und $-$, $i, j \in \{+,-\}$, werden Paarwechselwirkungen in Form von Lennard-Jones[4]-Potentialen, die durch den Energieparameter ϵ_{ij} und den Längenparameter σ_{ij} charakterisiert sind, angenommen:

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}\right], \quad i,j \in \{+,-\}\,. \tag{6.45}$$

Da der Abstand L zwischen den Substraten größer ist als der Parameter σ_{ij} des Lennard-Jones-Potentials, $L \gg \sigma_{ij}$, ist nur der attraktive Teil des Lennard-Jones-Potentials ausschlaggebend.

Die van der Waals-Kraft $F_{\parallel}^{vdW}(L,S,D)$ pro Fläche zwischen zwei strukturierten Monolagen zeigt in $d = 3$ das Skalenverhalten (siehe Anhang 9.9)

$$\frac{F_{\parallel}^{vdW}(L,S,D)}{2NSH} = \frac{E}{S^5}\,\tilde{f}_{\parallel}^{vdW}\left(\frac{L}{S},\delta\right), \qquad \text{mit} \quad \delta = \frac{D}{S} \tag{6.46}$$

[4]Sir John Edward Lennard-Jones, ⋆ 27. Oktober 1894 in Leigh, Lancashire, England, † 1. November 1954 in Cambridge, England

mit $E = E_{++} - 2E_{+-} + E_{--}$. Die Stärke E_{ij} $(i, j \in \{+, -\})$ der Wechselwirkungen ist durch die Parameter ϵ_{ij} und σ_{ij} des Lennard-Jones-Potentials und die Flächendichten η_i der Teilchen gegeben:

$$E_{i,j} = 4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6\eta_i\eta_j \,. \tag{6.47}$$

Verschwindet der chemische Kontrast zwischen den Streifen, d.h. $E_{++} = E_{+-} = E_{--}$, wird die laterale van der Waals-Kraft $F_{\parallel}^{vdW}$ null (da $E = 0$).
Die dimensionslose Skalenfunktion $\tilde{f}_{\parallel}^{vdW}(L/S, \delta)$ hat die Form (siehe Anhang 9.9)

$$\tilde{f}_{\parallel}^{vdW}\left(\frac{L}{S}, \delta\right) = \frac{15\pi}{16} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^1 \mathrm{d}\zeta_1 \int_{\delta+2m}^{\delta+2m+1} \mathrm{d}\zeta_2 \frac{\zeta_1 - \zeta_2}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2\right]^{\frac{7}{2}}} \,. \tag{6.48}$$

mit $m \in \mathbb{Z}$, $\zeta_1 = x_1/S$ und $\zeta_2 = x_2/S$ (wobei x_1 bzw. x_2 die Richtung der Inhomogenität des Substrats S_1 bzw. S_2 angibt). Sie ist in Abb. 6.23 für verschiedene Verhältnisse L/S gezeigt.

Die Wechselwirkungsenergien ϵ_{ij} sind typischerweise in der Größenordnung von $\epsilon/k_B = 300K$ (siehe z.B. Tabelle I in [160] oder Tabellen A9. in [161][5]), die Länge σ_{ij} ist vergleichbar mit den Durchmessern der betrachteten Teilchen, $\sigma_{ij} = 0.5\,\mathrm{nm}$. Die Teilchenflächendichten η_i betragen für zweidimensionale dichteste Packungen $\eta_i = \sqrt{3}/(6R_i^2) = 2/(\sqrt{3}\sigma_{ii}^2)$, mit dem Radius R_i, $2R_i = \sigma_{ii} = 0.5\,\mathrm{nm}$. Für Streifenbreiten $S = 100\,\mathrm{nm}$ ergibt sich für den Faktor E_{ij}/S^5 ein Wert in der Größenordnung $E_{ij}/S^5 \simeq 5.5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{pN}/(\mu\mathrm{m})^2$. Für ein Verhältnis $L/S = 1$ besitzt die Skalenfunktion Werte im Bereich von $\tilde{f}_{\parallel}^{vdW} = 0.3$ (siehe Abb. 6.23). Damit ergibt sich für die laterale van der Waals-Kraft die Abschätzung $F_{\parallel}^{vdW}/(2NSH) \simeq 1.7 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{pN}/(\mu\mathrm{m})^2$.

Im Vergleich dazu ist die laterale kritische Kraft gemäß Gl. (6.6) gegeben durch:

$$\frac{F_{\parallel}^{ps}(L, S, D, t)}{2NSH} = \frac{(d-1)\,k_B\,T_c}{L^d}\,\tilde{f}_{\parallel}^{ps}\left(\tilde{L}, \frac{\tilde{S}}{\tilde{L}}, \delta\right) \,. \tag{6.49}$$

Für ein Verhältnis $\tilde{S}/\tilde{L} = 1$ nimmt die Skalenfunktion $\tilde{f}_{\parallel}^{ps}$ Werte im Bereich von $\tilde{f}_{\parallel}^{ps} \simeq |\Delta_0^{++}|$ (siehe Abb. 6.20) an, mit $|\Delta_0^{++}| = 0.32$ [43]. Für kritische Temperaturen von $T_c = 300\,\mathrm{K}$, und einem Abstand $L = 100\,\mathrm{nm}$ der Substrate, ergibt sich in $d = 3$ eine laterale kritische Kraft in der Größenordnung $F_{\parallel}^{ps}(L, S, D, t)/(2NSH) = 1.3\,\mathrm{pN}/(\mu\mathrm{m})^2$.
Aufgrund dieser Abschätzungen kann die laterale van der Waals-Kraft, die durch die chemische Strukturierung der Substrate hervorgerufen wird, im Vergleich zur kritischen lateralen Kraft zwischen den strukturierten Substraten für Längenverhältnisse $S \simeq L$ vernachlässigt werden.

[5] Dort sind die Wechselwirkungsenergien in Form von Hamaker-Konstanten angegeben, in die Volumendichten eingehen.

7 Numerik

In diesem Kapitel werden die numerischen Verfahren, die zur Berechnung der kritischen Adsorption an homogenen Substraten und der kritischen Kraft zwischen homogenen Substraten verwendet werden, und ihre numerische Verfeinerung für den Fall strukturierter Substrate vorgestellt.
Um Differentialgleichungen numerisch lösen zu können, müssen die betrachteten Systeme diskretisiert und die Lösungen parametrisiert werden. Die Systeme müssen räumlich begrenzt und an den entstehenden Rändern Randbedingungen eingeführt werden. Anschließend muss eine geeignete Methode gefunden werden, mit der sich die Differentialgleichung numerisch lösen lässt.

7.1 Diskretisierung und Parametrisierung

Die strukturierten Substrate, die in dieser Arbeit hauptrangig untersucht werden, sind Substrate, die in einer Raumrichtung inhomogen und in die anderen Raumrichtungen homogen sind (siehe Abb. 4.1 und Abb. 6.1). Aufgrund der Symmetrien reduziert sich die Anzahl der räumlichen Variablen der Systeme, die durch diese Substrate begrenzt werden, auf zwei, die x- und die z-Variable. Die folgenden Betrachtungen lassen sich aber auch auf Systeme mehrerer räumliche Variablen erweitern oder auf Systeme mit nur einer räumlichen Variablen reduzieren.

Diskretisierung

Um das Ordnungsparameterprofil $\phi(x, z)$ (siehe Gl. (4.2), (6.1), (6.2)) bzw. dessen Mean-Field-Wert $m(x, z)$ (siehe z.B. Gl. (2.47)) und (4.5)) numerisch berechnen zu können, wird ein Gitter mit den Gitterpunkten $\{(x_i, z_j)\}_{i\in I, j\in J}$, an denen das Ordnungsparameterprofil die Werte $\{m_{ij}\}_{(ij)\in I\times J}$ annimmt, und den Gitterkonstanten $dx_i = x_i - x_{i-1}$ in die x-Richtung und $dz_i = z_i - z_{i-1}$ in die z-Richtung eingeführt. Zur Berechnung der zugehörigen Skalenfunktion $P(v, w)$ wird ein Gitter mit Gitterpunkten $\{(v_i, w_j)\}_{i\in I, j\in J}$, mit $v_i = x_i/\xi^{\pm}$ und $w_i = z_i/\xi^{\pm}$ (siehe z.B. Gl. (4.1)), an denen die Skalenfunktion die Werte $\{P_{ij}\}_{(ij)\in I\times J}$ besitzt, und mit skalierten Gitterkonstanten dv_i und dw_i für die skalierten Richtungen v und w eingeführt. (Dabei bezeichnet I die Indexmenge für die x- bzw. v-Richtung und J die Indexmenge für die z- bzw. w-Richtung.) Für die weiteren Ausführungen soll zur Vereinfachung der Schreibweise angenommen werden, dass die Stützstellen äquidistant sind, d.h. die Gitterabstände über das ganze System konstant sind, $dx_i = dx$ und $dz_i = dz$ bzw. $dv_i = dv$ und $dw_i = dw$.
Da die Ordnungsparameterprofile von den Gitterkonstanten abhängen und damit auch die daraus berechneten Größen, z.B. bei Systemen, die von einer Wand begrenzt werden, die Exzessadsorption (siehe Kapitel 4), werden die Ordnungsparameterprofile für verschiedene Gitterkonstanten dv und dw berechnet, deren Verhältnis dv/dw aber fest bleibt. Die aus dem Profil abgeleitete Größe wird über der Gitterkonstanten dv aufgetragen und das Ergebnis nach $dv = 0$, $dw = 0$ extrapoliert.

Da nur endlich viele Gitterpunkte berechnet werden können, müssen die räumlichen Ausdehnungen des Systems beschränkt werden. Dabei sind die Breite und die Länge des Systems im Fall nicht-periodischer Randbedingungen, wie sie für ein Substrat mit einer chemischen Stufe

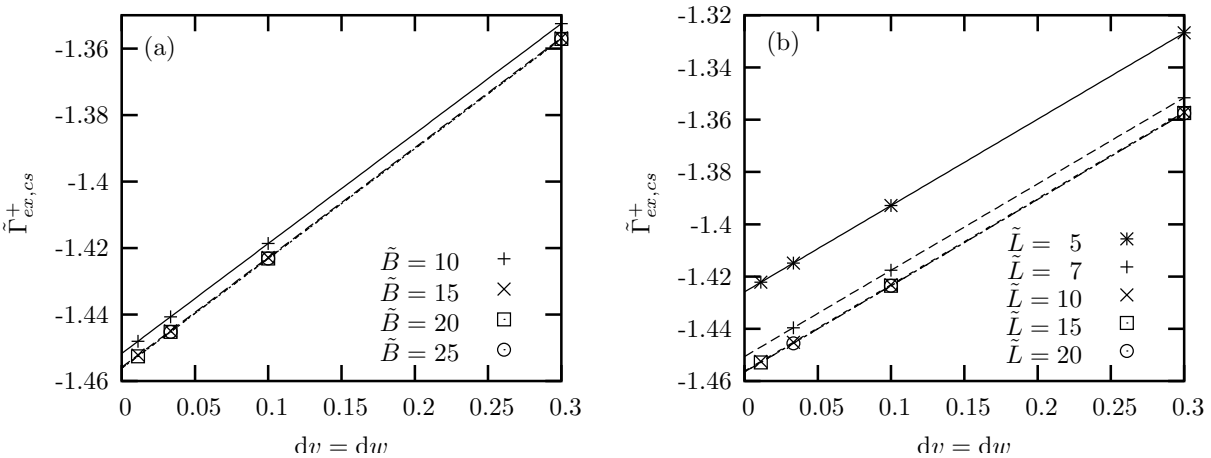


Abb. 7.1: Exzessadsorption $\tilde{\Gamma}^{+}_{ex,cs}$ an der chemischen Stufe oberhalb der kritischen Temperatur (siehe Gl. (4.28)) als Funktion der Gitterkonstanten $dv = dw$. (a) Für verschiedene skalierte Breiten $\tilde{B}$ des Systems bei fester skalierten Länge $\tilde{L} = 10$; ab einer skalierten Breite $\tilde{B} \geq 15$ fallen die Kurven aufeinander. (b) Für verschiedene skalierte Längen $\tilde{L}$ bei fester skalierten Breite $\tilde{B} = 20$; ab einer skalierten Länge $\tilde{L} \geq 10$ sind die Kurven ununterscheidbar.

und ein Substrat mit einem einzelnen chemischen Streifen gewählt werden (siehe Abschnitt 7.3), nicht völlig unabhängig: bei einer gegebenen Länge L bzw. einer skalierten Länge $\tilde{L} = L/\xi^{\pm}$ muss das System eine Mindestbreite B bzw. eine skalierte Mindestbreite $\tilde{B} = B/\xi^{\pm}$ besitzen, so dass L und B bzw. $\tilde{L}$ und $\tilde{B}$ einen Bereich aufspannen, in dem das Ordnungsparameterprofil richtig berechnet wird (siehe dazu auch Abschnitt 7.3.2). Der Grund dafür ist, dass mit zunehmendem Abstand vom Substrat die Steigung des Ordnungsparameterprofils an der chemischen Stufe flacher („Ausheilen“, siehe Abb. 4.3) wird und damit die benötigte Mindestbreite größer, so dass das Profil nicht durch die seitlichen Ränder beeinflusst wird.

Abbildung 7.1 zeigt die Exzessadsorption $\tilde{\Gamma}^{+}_{ex,cs}$ an der chemischen Stufe (siehe Gl. (4.28)) als Funktion der Gitterkonstanten oberhalb der kritischen Temperatur. Der Einfluss der Länge $\tilde{L}$ und der Breite $\tilde{B}$ des Systems ist ebenfalls zu sehen. In Abb. 7.1(a) wurde die Länge $\tilde{L}$ festgehalten und die Breite $\tilde{B}$ variiert. Ab einer Breite $\tilde{B} \geq 15$ ist zwischen den Kurven kein Unterschied mehr zu sehen, d.h. es reicht aus, eine Breite $\tilde{B} = 15$ des Systems anzunehmen. Für Abb. 7.1(b) wurde die Breite $\tilde{B}$ des Systems fixiert und die Länge $\tilde{L}$ verändert. Es zeigt sich, dass eine Länge $\tilde{L} = 10$ des Systems ausreicht. Durch Extrapolieren der Daten nach $dw = 0$ erhält man für die Exzessadsorption oberhalb der kritischen Temperatur den Wert $\tilde{\Gamma}^{+}_{ex,cs} = -1.457 \pm 0.001$ (siehe Gl. (4.31)).

Abbildung 7.2 zeigt die Exzessadsorption $\tilde{\Gamma}^{-}_{ex,cs}$ an der chemischen Stufe (siehe Gl. (4.28)) unterhalb der kritischen Temperatur. Für diese Systeme wurde eine feste Breite $\tilde{B}$ und Länge $\tilde{L}$ ausreichender Größe angenommen und nur die Gitterkonstante dw (mit $dv/dw = 0.5$) variiert. Extrapoliert man die Werte nach $dw = 0$ ergibt sich für die Exzessadsorption unterhalb von T_c der Wert $\tilde{\Gamma}^{-}_{ex,f} = 1.299 \pm 0.001$ (siehe Gl. (4.32)).

Für Systeme mit einem einzelnen Streifen (Abschnitt 4.2) und Systeme mit periodischen Streifen (Abschnitt 4.3) kommen im Vergleich zu Systemen mit einer chemischen Stufe zu den Gitterkonstanten dv und dw und den Ausdehnungen $\tilde{B}$ und $\tilde{L}$ des Systems als weitere Parameter die Streifenbreite $\tilde{S}$ bzw. die Streifenbreiten $\tilde{S}_{+}$ und $\tilde{S}_{-}$ hinzu. Da auch diese zusätzlichen Parameter variiert werden sollen, wird in diesen Fällen auf die Variation der Größen dv und dw verzichtet und dafür Werte eingesetzt, die sich für eine hinreichende Genauigkeit der Ergebnisse für Syste-

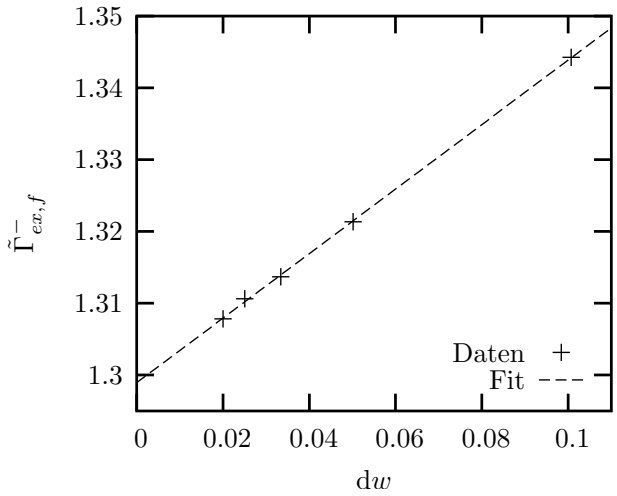


Abb. 7.2: Exzessadsorption $\tilde{\Gamma}^{-}_{ex,f}$ an der chemischen Stufe unterhalb der kritischen Temperatur (siehe Gl. (4.28)) als Funktion der Gitterkonstanten dw mit $dv = dw/2$ mit fester skalierter Breite $\tilde{B} = 20$ und fester skalierter Länge $\tilde{L} = 20$.

me mit chemischer Stufe als hinreichend klein erwiesen haben, dv, $dw \leq 0.03$, um die Anzahl der zu berechnenden Systeme überschaulich zu halten.

numerische Ableitungen

Die Ableitungen des Ordnungsparameterprofils $m(x, z)$ nach den Ortskoordinaten x und z werden diskretisiert, indem sie durch Differenzenquotienten genähert werden:

$$\begin{aligned}
\partial_x m|_{x_i,z_j} &= \frac{m(x_{i+1}, z_j) - m(x_{i-1}, z_j)}{2dx} \qquad (7.1)\\
\partial_z m|_{x_i z_j} &= \frac{m(x_i, z_{j+1}) - m(x_i, z_{j-1})}{2dz}\\
\partial_x^2 m|_{x_i,z_j} &= \frac{m(x_{i+1}, z_j) - 2\,m(x_i, z_j) + m(x_{i-1}, z_j)}{dx^2}\\
\partial_z^2 m|_{x_i,z_j} &= \frac{m(x_i, z_{j+1}) - 2\,m(x_i, z_j) + m(x_i, z_{j-1})}{dz^2}\\
\partial_x \partial_z m|_{x_i,z_j} &= \frac{1}{4dxdz}\Big(m(x_{i+1}, z_{j+1}) + m(x_{i-1}, z_{j-1}) - m(x_{i+1}, z_{j-1}) - m(x_{i-1}, z_{j+1})\Big)\,.
\end{aligned}$$

Diese Näherungen werden als Drei-Punkt-Formeln bezeichnet. Der Fehler, der dabei gemacht wird, ist proportional zum Quadrat der Gitterkonstanten dx bzw. dz [162].
Die Fünf-Punkt-Formeln, wie zum Beispiel

$$\partial_x m|_{x_i,z_j} = \frac{1}{12dx}\left(m(x_{i-2}, z_j) - 8\,m(x_{i-1}, z_j) + 8\,m(x_{i+1}, z_j) - m(x_{i-1}, z_j)\right)\,, \qquad (7.2)$$

die zwei weitere Punkte einbeziehen und einen Fehler proportional zur vierten Potenz der Gitterkonstanten besitzen [162], brachten ebenso keine Verbesserung der Ergebnisse wie die Richardson[1]-Extrapolation [162, 163, 164]. Daher werden für die numerischen Berechnungen von

[1] Lewis Fry Richardson, ⋆ 11. Oktober 1881 in Newcastle upon Tyne, England, † 30. September 1953 in Kilmun, Argyll, Schottland

Ableitungen im Folgenden die Drei-Punkt-Formeln (7.1) bzw. die entsprechenden Formeln für die Skalenfunktion $P(v, w)$ benutzt.

Hat man nun den Raum diskretisiert, muss man sich über die Parametrisierung der Lösung Gedanken machen.

Parametrisierung der Lösung mittels diskreten Punkten

Die einfachste Möglichkeit ist die Parametrisierung mittels diskreten Punkten, d.h. die Annahme, dass das Ordnungsparameterprofil $m(x, z)$ an den Gitterpunkten $\{(x_i, z_j)\}_{i,j}$ die Stützwerte $\{m_{ij}\}_{ij \in I \times J}$ annimmt und dazwischen verschwindet:

$$m(x,z) = \begin{cases} m_{ij}\ , & (x,z) = (x_i, z_j) \\ 0\ , & (x,z) \neq (x_i, z_j)\,. \end{cases} \tag{7.3}$$

Die Ableitung dieser Parametrisierung $m(x, z)$ nach dem Parameter m_{ij} lautet:

$$\frac{\partial m(x,z)}{\partial_{m_{ij}}} = \begin{cases} 1\ , & (x,z) = (x_i, z_j) \\ 0\ , & (x,z) \neq (x_i, z_j)\,. \end{cases} \tag{7.4}$$

Für die Ableitung $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial m_{ij}}$ der Hamilton-Funktion nach dem Parameter m_{ij} (siehe Abschnitt 7.2),

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial m_{ij}} &= \int_V \frac{\partial \mathcal{L}_b}{\partial m_{ij}}\, \mathrm{d}V + \int_S \frac{\partial \mathcal{L}_s}{\partial m_{ij}}\, \mathrm{d}S \\ &= \int_V \frac{\partial \mathcal{L}_b}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial m_{ij}}\, \mathrm{d}V + \int_S \frac{\partial \mathcal{L}_s}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial m_{ij}}\, \mathrm{d}S\,, \end{aligned} \tag{7.5}$$

wobei die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}$ durch die Lagrange Freien Energiedichten $\mathcal{L}_b$ des Bulks und $\mathcal{L}_s$ der Oberfläche gegeben ist,

$$\mathcal{H} = \int_V \mathcal{L}_b\, \mathrm{d}V + \int_S \mathcal{L}_s\, \mathrm{d}S\,, \tag{7.6}$$

ergibt sich mit der Ableitung der Parametrisierung (7.4) für die Integration (7.5):

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial m_{ij}} = H \left(\left.\frac{\partial \mathcal{L}_b}{\partial m}\right|_{m_{ij}} + \left.\frac{\partial \mathcal{L}_s}{\partial m}\right|_{m_{ij}} \right)\,, \tag{7.7}$$

mit der Ausdehnung H des begrenzenden Substrates in die y_i-Raumrichtungen senkrecht zur x- und zur z-Richtung, $i \in \{1, \ldots, d-2\}$, $H = \int \mathrm{d}y_1 \ldots \mathrm{d}y_{d-2}$ (d.h. für die in dieser Arbeit im Rahmen der Mean-Field-Theorie (mit $d = 4$) betrachteten Systeme: $H = \int \mathrm{d}y_1 \mathrm{d}y_2$).

Für eine Stützstelle (x_i, z_i) im Volumen entspricht der Term $\left.\frac{\partial \mathcal{L}_b}{\partial m}\right|_{m_{ij}}$ der linken Seite der Differentialgleichung (siehe Gl. (3.12), (4.5), (5.38), (6.11)), für eine Stützstelle (x_i, z_i) am Rand entspricht der Term $\left.\frac{\partial \mathcal{L}_s}{\partial m}\right|_{m_{ij}}$ der linken Seite der Randbedingung (siehe Gl. (3.16), (4.8), (5.39) und (5.40), (6.12) und (6.13)). Werden die Werte m_{ij} am Rand so gewählt, dass sie die Randbedingung erfüllen, fallen am Rand die Terme $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial m_{ij}}$ weg.
Das soll am Beispiel einer binären Flüssigkeitsmischung, die sich oberhalb ihres kritischen Punktes befindet und durch eine homogene Wand begrenzt wird (siehe Abschnitt 3.2 und 3.3), illustriert werden. Anstelle des Ordnungsparameters $m(z)$ wird im folgenden seine dimensionslose

Skalenfunktion $P^+(w)$ parametrisiert, wobei $m(z) = \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\xi_0^+\right)^{-1} |t|^{\frac{1}{2}} P^+(w)$ (siehe Gl. (3.13)):

$$P^+(w) = \begin{cases} P_i \,, & w = w_i \\ 0 \,, & w \neq w_i \end{cases} \,, \tag{7.8}$$

mit der Ableitung

$$\frac{\partial P^+(w)}{\partial P_i} = \begin{cases} 1 \,, & w = w_i \\ 0 \,, & w \neq w_i \end{cases} \,. \tag{7.9}$$

An die Stelle der Hamilton-Funktion $\mathcal{H}$ tritt die skalierte Hamilton-Funktion $\tilde{\mathcal{H}}$, $\mathcal{H} = \frac{6}{u}\tilde{\mathcal{H}}$, die ein Funktional der Skalenfunktion $P^+(w)$ ist:

$$\tilde{\mathcal{H}}[P^+] = \int_{\tilde{V}} \tilde{\mathcal{L}}_b[P^+]\,\mathrm{d}\tilde{V} + \int_{\tilde{S}} \tilde{\mathcal{L}}_s[P^+]\,\mathrm{d}\tilde{S} \,, \tag{7.10}$$

wobei $\tilde{V}$ und $\tilde{S}$ das skalierte Volumen bzw. die skalierte Oberfläche sind, und $\tilde{\mathcal{L}}_b[P^+]$ und $\tilde{\mathcal{L}}_s[P^+]$ die skalierten Volumen- und Oberflächenanteile der Lagrange Freien Energiedichte in Abhängigkeit der Skalenfunktion P^+, die die folgende Form haben (vergleiche Gl. (3.8) und (3.9)):

$$\tilde{\mathcal{L}}_b[P^+] = \frac{1}{2}\left(\partial_w P^+\right)^2 + \frac{1}{2}\left(P^+\right)^2 + \frac{1}{4}\left(P^+\right)^4 \,, \tag{7.11}$$

$$\tilde{\mathcal{L}}_s[P^+] = \frac{\tilde{c}}{2}\left(P^+\right)^2 - \tilde{h}_1\, P^+ \,, \tag{7.12}$$

mit der skalierten Oberflächenverstärkung $\tilde{c}$ (Gl. (3.18)) und dem skalierten Oberflächenfeld $\tilde{h}_1$ (Gl. (3.19)), wobei gilt:

$$\mathcal{L}_b = \frac{6\tau^2}{u}\,\tilde{\mathcal{L}}_b = \frac{6}{u(\xi^+)^4}\,\tilde{\mathcal{L}}_b \qquad \text{und} \qquad \mathcal{L}_s = \frac{6\tau^{\frac{3}{2}}}{u}\,\tilde{\mathcal{L}}_s = \frac{6}{u(\xi^+)^3}\,\tilde{\mathcal{L}}_s \,. \tag{7.13}$$

Damit ergibt sich für die partiellen Ableitungen des Volumenanteils und des Oberflächenanteils der Lagrange Freien Energiedichte:

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{L}}_b}{\partial P^+} = -\partial_w^2 P^+ + P^+ + {P^+}^3 \,, \tag{7.14}$$

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{L}}_s}{\partial P^+} = \partial_w P^+\big|_{w=0} + \tilde{c}\,P^+ - \tilde{h}_1 \,. \tag{7.15}$$

Die Ableitungen $\partial_w P^+$ und $\partial_w^2 P^+$ an der Stelle w_i werden durch die numerischen Ableitungen (siehe Gl. (7.1)) genähert.

Nun muss Gl. (7.5) auf die skalierten Größen angepasst werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial m_i} &= \int_V \frac{\partial \mathcal{L}_b}{\partial m}\frac{\partial m}{\partial m_i}\,\mathrm{d}V + \int_S \frac{\partial \mathcal{L}_s}{\partial m}\frac{\partial m}{\partial m_i}\,\mathrm{d}S \\ &= \int_{\tilde{V}} \frac{6}{u(\xi^+)^4}\frac{\partial \tilde{\mathcal{L}}_b}{\partial P^+}\frac{\partial P^+}{\partial P_i}\frac{\partial P_i}{\partial m_i}(\xi^+)^4\,\mathrm{d}\tilde{V} + \int_{\tilde{S}} \frac{6}{u(\xi^+)^3}\frac{\partial \tilde{\mathcal{L}}_s}{\partial P^+}\frac{\partial P^+}{\partial P_i}(\xi^+)^3\,\mathrm{d}\tilde{S} \\ &= \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} \xi^+ \left(\int_{\tilde{V}} \frac{\partial \tilde{\mathcal{L}}_b}{\partial P^+}\frac{\partial P^+}{\partial P_i}\,\mathrm{d}\tilde{V} + \int_{\tilde{S}} \frac{\partial \tilde{\mathcal{L}}_s}{\partial P^+}\frac{\partial P^+}{\partial P_i}\,\mathrm{d}\tilde{S}\right) \,, \end{aligned} \tag{7.16}$$

wobei im letzten Schritt $\frac{\partial P_i}{\partial m_i} = \left(\frac{u}{6}\right)^{\frac{1}{2}} \xi^+$ ausgenutzt wurde. Bei der numerischen Lösung der Differentialgleichung (siehe Abschnitt 7.2) taucht der Term $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial m_i}$ in der Mean-Field-Theorie mit

einem Vorfaktor κ der Dimension (Länge)$^{-2}$ auf, der nach der Skalierung zum dimensionslosen Vorfaktor $\tilde{\kappa} = (\xi^{\pm})^2\,\kappa$ wird (siehe Gl. (7.33) und (7.34)):

$$\kappa\,\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial m_i} = \kappa\left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}}\xi^{+}\,\frac{\partial\tilde{\mathcal{H}}}{\partial P_i}\,\frac{\partial P_i}{\partial m_i} = \kappa\,(\xi^{+})^2\,\frac{\partial\tilde{\mathcal{H}}}{\partial P_i} = \tilde{\kappa}\frac{\partial\tilde{\mathcal{H}}}{\partial P_i}\,, \tag{7.17}$$

mit

$$\frac{\partial\tilde{\mathcal{H}}}{\partial P_i} = \tilde{A}\left(\int_0^{\tilde{L}}\frac{\partial\tilde{\mathcal{L}}_b}{\partial P^{+}}\,\frac{\partial P^{+}}{\partial P_i}\,\mathrm{d}w + \frac{\partial\tilde{\mathcal{L}}_s}{\partial P^{+}}\,\frac{\partial P^{+}}{\partial P_i}\right)\,, \tag{7.18}$$

wobei $\tilde{A} = \int \mathrm{d}v\,\mathrm{d}\tilde{y}_1\cdots\mathrm{d}\tilde{y}_{d-2} = A\,(\xi^{+})^{-d+1}$ die skalierte Fläche des Substrats ist (mit $\tilde{y}_i = y_i/\xi^{+}$), die mit der Konstanten $\tilde{\kappa}$ zu einer neuen Konstanten zusammengefasst werden kann.

Im Fall einer Stützstelle P_i im Volumen vereinfacht sich Gl. (7.18) zu:

$$\frac{\partial\tilde{\mathcal{H}}}{\partial P_i} = \tilde{A}\left(-\frac{P_{i-1} - 2P_i + P_{i+1}}{dw^2} + P_i + P_i^3\right)\,. \tag{7.19}$$

Für eine Stützstelle $P_i = P_1$ ($i = 1$, $w_1 = 0$) am Rand ergibt Gl. (7.18):

$$\frac{\partial\tilde{\mathcal{H}}}{\partial P_1} = \tilde{A}\left(\frac{P_2 - P_1}{dw} - \tilde{c}\,P_1 + \tilde{h}_1\right)\,. \tag{7.20}$$

Wird nun der Wert P_1 am Substrat so gewählt, dass die Randbedingung (4.9) erfüllt ist, dann verschwindet der Term $\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial P_1}$ am Rand.

Parametrisierung der Lösung mittels linearer Interpolation

Eine weitere Möglichkeit die Lösung zu parametrisieren ist die lineare Interpolation zwischen den Punkten an den Stützstellen $\{(x_i, z_i)\}_i$:

$$m(x,z) = \begin{cases} m_{ij}\,, & (x,z) = (x_i, z_i) \\ \text{lineare Interpolation}\,, & (x,z) \neq (x_i, z_i)\,. \end{cases} \tag{7.21}$$

Zur Vereinfachung wird im Folgenden die eindimensionale Situation betrachtet, d.h. $(x,z) \rightsquigarrow z$. Damit wird die Parametrisierung (7.21) zu:

$$m(z) \quad = \quad \begin{cases} m_i + (m_{i-1} - m_i)\,\frac{z_i - z}{dz}\,, & z_{i-1} < z \leq z_i \\ m_i + (m_{i+1} - m_i)\,\frac{z - z_i}{dz}\,, & z_i < z \leq z_{i+1}\,. \end{cases} \tag{7.22}$$

In Abb. 7.3(a) ist die lineare Parametrisierung dargestellt, ihre Ableitung $\frac{\partial m(z)}{\partial m_i}$ ist in Abb. 7.3(b) gezeigt. Für die Ableitung $\frac{\partial m(z)}{\partial m_i}$ gilt:

$$\frac{\partial m(z)}{\partial m_i} \quad = \quad 1 - \frac{|z_i - z|}{dz}\,, \qquad z_{i-1} < z \leq z_{i+1}\,. \tag{7.23}$$

Mit dieser Ableitung lässt sich ebenfalls die Integration aus Gl. (7.5) ausführen. Für die zugehörige Skalenfunktion $P^{+}(w)$ lautet die Parametrisierung dann:

$$P^{+}(w) \quad = \quad \begin{cases} P_i + (P_{i-1} - P_i)\,\frac{w_i - w}{dw}\,, & w_{i-1} < w \leq w_i \\ P_i + (P_{i+1} - P_i)\,\frac{w - w_i}{dw}\,, & w_i < w \leq w_{i+1}\,, \end{cases} \tag{7.24}$$

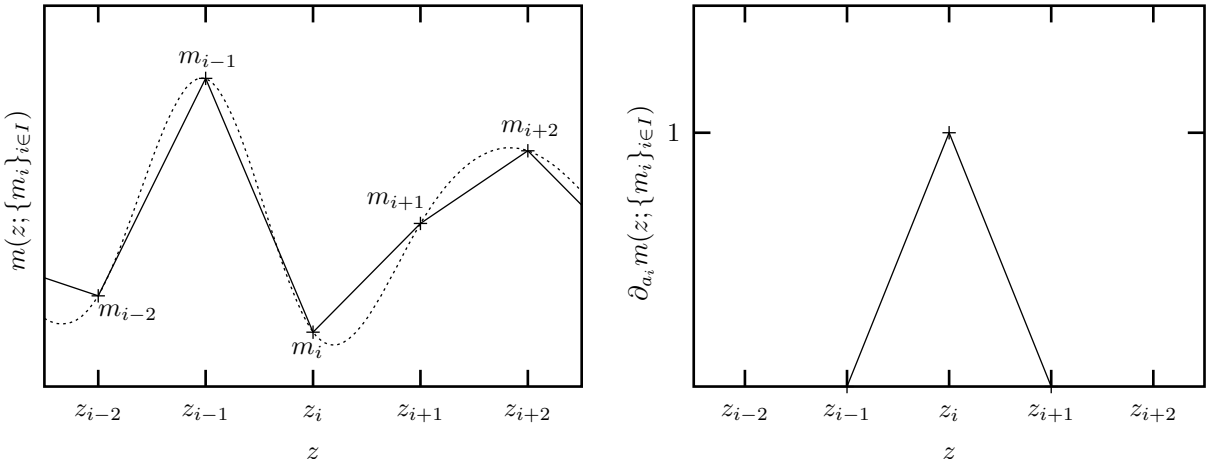


Abb. 7.3: (a) lineare Parametrisierung (durchgezogene Linie) des – hier zur Vereinfachung eindimensionalen – Ordnungsparameters $m(z)$ (gepunktete Linie) gegeben durch die Werte m_i an den Gitterpunkten z_i, (b) Ableitung der linearen Parametrisierung.

mit der Ableitung

$$\frac{\partial P^+(w)}{\partial P_i} = 1 - \frac{|w_i - w|}{dw}, \qquad w_{i-1} < w \leq w_{i+1}\,. \tag{7.25}$$

Die zweite Ableitung $\partial_w^2 P^+$ der Parametrisierung des Ordnungsparameters Gl. (7.24) an der Stelle w_i aus Gl. (7.14) wird numerisch genähert:

$$\partial_w^2 P^+\big|_{w_i} = \begin{cases} \dfrac{1}{dw^2}\left(P_{i-1} - 2P_i + P_{i+1} + (P_{i-2} - 3P_{i-1} + 3P_i - P_{i+1})\,\dfrac{w_i - w}{dw}\right) \\ \qquad \text{für} \quad w_{i-1} < w \leq w_i \\ \dfrac{1}{dw^2}\left(P_i - 2P_{i+1} + P_{i+2} + (P_{i-1} - 3P_i + 3P_{i+1} - P_{i+2})\,\dfrac{z_{i+1} - z}{dw}\right) \\ \qquad \text{für} \quad w_i < w \leq w_{i+1}\,. \end{cases} \tag{7.26}$$

Betrachtet man auch für diese Parametrisierung den Fall einer durch ein homogenes Substrat begrenzte binäre Flüssigkeitsmischung oberhalb von T_c (Abschnitt 3.2 und 3.3), lässt sich mit Lagrange Freien Energiedichte $\tilde{\mathcal{L}}_b$ Gl. (7.11), die Ableitung $\frac{\partial \mathcal{L}_b}{\partial P^+}$ nach dem Ordnungsparameter berechnen:

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{L}}_b}{\partial P^+}\bigg|_{w_i} = \begin{cases} \left(-P_{i-1} + 2P_i - P_{i+1} - (P_{i-2} - 3P_{i-1} + 3P_i - P_{i+1})\,\dfrac{w_i - w}{dw}\right) \\ + P_i + (P_{i-1} - P_i)\,\dfrac{w_i - w}{dw} + 2\left(P_i + (P_{i-1} - P_i)\,\dfrac{w_i - w}{dw}\right)^3 \\ \qquad \text{für} \quad w_{i-1} < w \leq w_i \\ \left(-P_i + 2P_{i+1} - P_{i+2} - (P_{i-1} - 3P_i + 3P_{i+1} - P_{i+2})\,\dfrac{w_{i+1} - w}{dw}\right) \\ + P_{i+1} + (P_i - P_{i+1})\,\dfrac{w_{i+1} - w}{dw} + 2\left(P_{i+1} + (P_i - P_{i+1})\,\dfrac{w_{i+1} - w}{dw}\right)^3 \\ \qquad \text{für} \quad w_i < w \leq w_{i+1}\,. \end{cases} \tag{7.27}$$

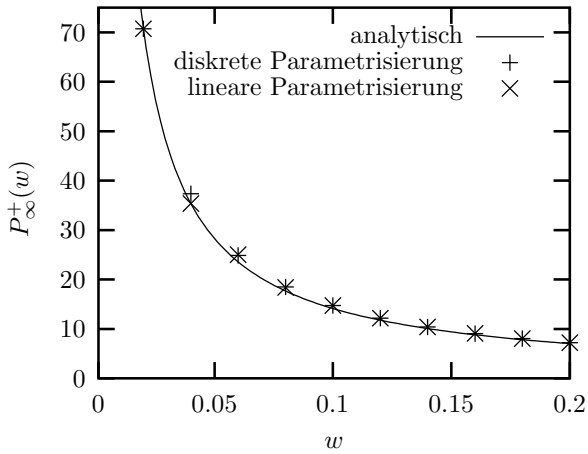


Abb. 7.4: Ergebnisse der diskreten und der linearen Parametrisierung der Skalenfunktion einer binären Mischung oberhalb der kritischen Temperatur begrenzt durch eine homogene Wand mit unendlichem Oberflächenfeld im Vergleich mit der analytischen Lösung $\sqrt{2}/\sinh(w)$ (siehe Gl. (3.36)). Die Werte bei $w = dw = 0.02$ stimmen für alle drei Methoden überein, da sie fest vorgegeben wurden (siehe Abschnitt 7.3.1).

Der Term $\frac{\partial \mathcal{L}_s}{\partial P^+}$ liefert keinen Beitrag zu $\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial P_i}$, wenn die Werte an den Stützstellen am Rand so gewählt werden, dass die Randbedingungen erfüllt sind. Nach Gl. (7.18) gilt für die Ableitung $\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial P_i}$ der Hamilton-Funktion mit Gl. (7.27) und der Ableitung (7.25) der Parametrisierung:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial P_i} &= \tilde{A}\left(\int_{w_{i-1}}^{w_i} \frac{\partial \mathcal{L}_b}{\partial P^+}\bigg|_{w<w_i} \left(1 - \frac{w_i - w}{dw}\right) dw + \int_{w_i}^{w_{i+1}} \frac{\partial \mathcal{L}_b}{\partial P^+}\bigg|_{w>w_i} \left(1 - \frac{w - w_i}{dw}\right) dw\right) \\
&= \tilde{A}\left(-\frac{1}{6dw}\left(P_{i-2} + 2P_{i-1} - 6P_i + 2P_{i+1} + P_{i+2}\right) + \frac{dw}{6}\left(P_{i-1} + 4P_i + P_{i+1}\right)\right. \\
&\qquad + \frac{dw}{5} P_i \left(P_{i-1}^2 + P_{i+1}^2\right) + \frac{3dw}{10} P_i^2 \left(P_{i-1} + P_{i+1}\right) \\
&\qquad \left. + \frac{dw}{10}\left(P_{i-1}^3 + 8P_i^3 + P_{i+1}^3\right)\right) . \qquad (7.28)
\end{aligned}$$

Im Vergleich zur entsprechenden Gleichung (7.19) der Ableitung $\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial P_i}$ im Fall der diskreten Parametrisierung ist Gl. (7.28) aufwändiger zu berechnen. Zwar konvergiert das Gradientenverfahren (siehe Abschnitt 7.2) im Fall der linearen Parametrisierung nach weniger Iterationsschritten als mit der diskreten Parametrisierung, aber wegen der aufwändigeren Berechnung der Terme $\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial P_i}$ ergeben sich keine kürzeren Rechenzeiten.
Um die beiden unterschiedlichen Parametrisierungen zu testen, wurde die Skalenfunktion $P_\infty^+(w)$ einer binären Mischung in Kontakt mit einer homogenen Wand oberhalb von T_c einmal mit der diskreten und einmal mit der linearen Parametrisierung berechnet. Abbildung 7.4 zeigt die Ergebnisse der beiden verschiedenen Parametrisierungen im Vergleich mit der analytischen Lösung $P_\infty^+(w) = \sqrt{2}/\sinh(w)$ (siehe Gl. (3.36)). Durch die lineare Parametrisierung verbessert sich die Qualität der Ergebnisse nicht wesentlich, so dass der diskreten Parametrisierung bei der Berechnung der Ordnungsparameterprofile Vorzug gegeben wird.

Für Ordnungsparameterprofile bzw. deren Skalenfunktionen mit zwei räumlichen Variablen lässt sich die lineare Parametrisierung in die zweite Dimension erweitern; man spricht dann von einer Triangulierung, da die zu parametrisierende Fläche mit Dreiecken angenähert wird. Sie bringt einen entsprechend höheren Rechenaufwand mit sich.
Die lineare Parametrisierung wird auch als Methode der finiten Elemente bezeichnet [165]. Unter einem finiten Element versteht man z.B. ein Dreieck mit den zugehörigen Stützwerten und der linearen Interpolation dazwischen.
Eine Parametrisierung des Ordnungsparameters durch eine kubische Spline-Funktion [165, 166, 167] ist im Vergleich zur linearen Parametrisierung noch aufwändiger. Daher wurde diese Art der Parametrisierung nicht angewendet.

7.2 Gradientenverfahren

Da sich die Differentialgleichung für den Ordnungsparameter für Systeme, die durch inhomogene Substrate begrenzt ist, nicht mehr analytisch lösen lässt, muss dies auf numerische Weise geschehen. Die Methode, die in der vorliegenden Arbeit gewählt wurde, ist das Gradientenverfahren („steepest descent method“) [162, 165].

Das Gradientenverfahren, auch Methode des steilsten Abstiegs genannt, bestimmt das nächstgelegene lokale Minimum einer Funktion mehrerer Variablen. Diese Methode konvergiert nur linear gegen die Lösung. Sie konvergiert aber auch dann, wenn die Anfangswerte der Iterationen nicht besonders nahe an der eigentlichen Lösung liegen.

Ist $f(\mathbf{r})$ eine Funktion mehrerer Variablen der Form $f\colon \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$, dann zeigt der Gradient $\nabla f(\mathbf{r})$ in die Richtung des lokal größten Anstiegs der Funktion f, d.h die Richtung des steilsten Abstiegs ist durch $-\nabla f(\mathbf{r})$ gegeben.
Soll nun $f(\mathbf{r})$ minimiert werden, startet man an einem Ausgangswert $\mathbf{r}^{(0)}$, bewegt sich ein stückweit in Richtung des steilsten Abstiegs, d.h. entgegen des Gradientens, und erreicht damit die Stelle $\mathbf{r}^{(1)}$:

$$\mathbf{r}^{(1)} = \mathbf{r}^{(0)} - \kappa^{(0)} \nabla f(\mathbf{r})\,, \qquad \text{mit } \kappa^{(0)} > 0\,. \tag{7.29}$$

An der Stelle $\mathbf{r}^{(1)}$ bestimmt man wieder die Richtung des lokal steilsten Abstiegs, geht ein Stück in diese Richtung, erreicht die Stelle $\mathbf{r}^{(2)}$ usw. Daraus resultiert die Iterationsvorschrift:

$$\mathbf{r}^{(n+1)} = \mathbf{r}^{(n)} - \kappa^{(n)} \nabla f(\mathbf{r})\,. \tag{7.30}$$

Diese Iteration wird solange durchgeführt, bis sich $\mathbf{r}^{(n)}$ im erforderlichen Genauigkeitsbereich nicht mehr ändert.
Der Vorfaktor $\kappa^{(n)}$, der angibt wie weit man beim $(n+1)$-ten Iterationsschritt in Richtung des Gradienten gehen soll, sollte nicht zu groß sein – sonst schaukelt sich das Verfahren immer wieder auf und konvergiert nicht, und nicht zu klein – sonst dauert es sehr lange bis das Verfahren konvergiert. Der optimale Vorfaktor $\kappa_{opt}^{(n)}$ ist das Minimum der Funktion g der Variablen $\kappa^{(n)}$:

$$g(\kappa^{(n)}) = f(\mathbf{r}^{(n)} - \kappa^{(n)} \nabla f(\mathbf{r}^{(n)}))\,. \tag{7.31}$$

Das Gradientenverfahren lässt sich auf zwei verschiedene Arten bei der Lösung der Differentialgleichung der räumlich begrenzten binären Mischungen anwenden.

7.2.1 Variation der gesamten Lösung

Wird das betrachtete System durch die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}[m]$ beschrieben, dann wird im Rahmen der Mean-Field-Theorie (siehe Abschnitt 2.6) das Ordnungsparameterprofil gesucht, das die Hamilton-Funktion minimiert, $\left.\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \phi}\right|_{\phi=m} = 0$ (vergleiche Gl. (2.54)).
Als Startwert für die Iteration Gl. (7.30) zur Bestimmung des Ordnungsparameterprofils $m(x,z)$ wird eine Parametrisierung $m^{(0)}(x,z)$ des Ordnungsparameterprofils mit den Funktionswerten $\{m_{ij}^{(0)}\}_{ij\in I\times J}$ an den Stützstellen $\{x_i, z_j\}_{i\in I, j\in J}$ angenommen:

$$m^{(0)}(x_i, z_j) = m_{ij}^{(0)} \,. \tag{7.32}$$

Die Startwerte $\{m_{ij}^{(0)}\}_{ij\in I\times J}$ der Funktionswerte an den Stützstellen werden nun iteriert:

$$m_{ij}^{(n+1)} = m_{ij}^{(n)} - \kappa \, \frac{\partial \mathcal{H}(\{m_{ij}^{(n)}\})}{\partial m_{ij}^{(n)}} \,. \tag{7.33}$$

Die Bestimmung des optimalen Vorfaktors $\kappa_{opt}^{(n)}$ (siehe Gl. (7.31)) gestaltet sich in diesem Fall zu aufwändig, da man für die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}$ ein Integral über den ganzen Raum berechnen muss. Daher wird durch Ausprobieren ein Wert für $\kappa = \kappa_{ij}^{(n)}$ für alle Iterationsschritte n und alle Gitterpunkte bestimmt, der das Verfahren nicht aufschaukeln lässt. Der Vorfaktor κ besitzt für Ordnungsparameterprofile, die im Rahmen der Mean-Field-Theorie berechnet werden, die Dimension [Länge]^2. Betrachtet man anstelle des Ordnungsparameterprofils $m(x,z)$ die Skalenfunktion $P(v,w)$ und dessen Parametrisierung $P^{(n)}(v_i, w_j) = P_{ij}^{(0)}$, ergibt sich die Iterationsvorschrift

$$P_{ij}^{(n+1)} = P_{ij}^{(n)} - \tilde{\kappa} \, \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}(\{P_{ij}^{(n)}\})}{\partial P_{ij}^{(n)}} \,, \tag{7.34}$$

wobei der Vorfaktor $\tilde{\kappa} = \xi^2 \, \kappa$ dann dimensionslos ist (vergleiche Gl. (7.17)).

Da die Hamilton-Funktion $\tilde{\mathcal{H}}$ von der Lösung $P(v,w)$ minimiert wird, werden die Korrekturterme $\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}(\{P_{ij}\})}{\partial P_{ij}}$ kleiner, wenn die Stützwerte $\{P_{ij}^{(n)}\}_{ij\in I\times J}$ gegen die Lösung $\{P_{ij}\}_{ij\in I\times J}$ streben.
Die Iteration wird solange ausgeführt bis die gewünschte Genauigkeit des Ordnungsparameters erreicht ist, d.h. die Korrekturwerte unterhalb einer bestimmten Grenze ΔP liegen:

$$\max_{ij\in I\times J} \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}(\{P_{ij}^{(n)}\})}{\partial P_{ij}^{(n)}} \right) \leq \Delta P \,. \tag{7.35}$$

Anhand der Entwicklung des Maximums der Korrekturterme lässt sich auch ersehen, ob die Iteration konvergiert oder nicht. Abbildung 7.5 zeigt das Maximum $\max_{ij\in I\times J} \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}(\{P_{ij}^{(n)}\})}{\partial P_{ij}^{(n)}} \right)$ der Korrekturwerte als Funktion der durchgeführten Iterationschritte n. Dabei wird für jeden Iterationschritt der Ort (v_i, w_j) des Maximums neu bestimmt. Es zeigt sich, dass der Ort des Maximums der Korrekturterme nicht konstant ist, aber auch, dass er von einem Iterationsschritt zum nächsten nicht zu stark variiert. Konvergiert das Gradietenverfahren nicht, dann ist die Kurve des Maximums der Korrekturterme nicht wie in Abb. 7.5 gezeigt monoton fallend.

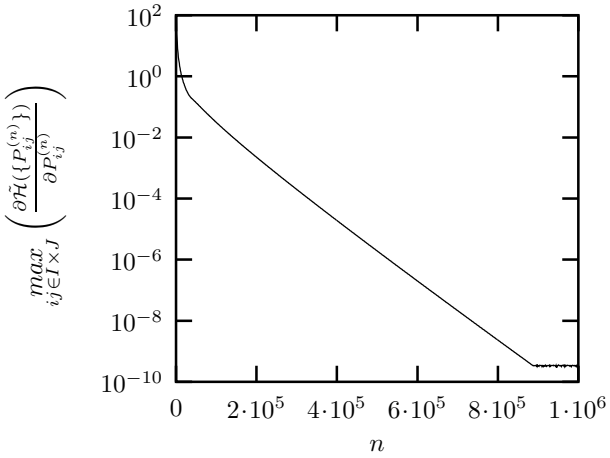


Abb. 7.5: Entwicklung des Maximums der Korrekturterme $\frac{\partial\tilde{\mathcal{H}}(\{P_{ij}^{(n)}\})}{\partial P_{ij}^{(n)}}$ mit zunehmender Anzahl n der Iterationsschritte. Wird das Maximum kleiner, kann davon ausgegangen werden, dass die Iteration konvergiert.

Dass die parametrisierte Lösung $\{P_{ij}\}_{ij\in I\times J}$ nicht nur die Hamilton-Funktion minimiert, sondern auch die Lösung der Differentialgleichung ist, liegt daran, dass sich aus der Ableitung $\frac{\partial\tilde{\mathcal{H}}}{\partial P_{ij}}$ der Hamilton-Funktion die Differentialgleichung ergibt, so dass die Differentialgleichung erfüllt ist, wenn die Ableitung verschwindet.

7.2.2 Variation der Korrekturterme

Ist die Lösung $m_0(x,z)$ bzw. ihre Skalenfunktion $P_0(v,w)$ eines Problems bekannt, das dem zu lösenden Problem ähnelt, kann diese Lösung bei der Lösung des aktuellen Problems herangezogen werden. Dazu wird das Ordnungsparameterprofil bzw. die Skalenfunktion in einen Anteil, der aus der bekannten Lösung $m_0(x,z)$ bzw. $P_0(v,w)$ besteht, und in einen Korrekturanteil $\delta m_{ij}^{(n)}$ bzw. $\delta P_{ij}^{(n)}$ aufgeteilt:

$$m(x_i,z_j) = m_0(x_i,z_j) + \delta m_{ij}^{(n)} \tag{7.36}$$

bzw.

$$P(v_i,w_j) = P_0(v_i,w_j) + \delta P_{ij}^{(n)}\,. \tag{7.37}$$

Die Korrekturterme $\delta m_{ij}^{(n)}$ bzw. $\delta P_{ij}^{(n)}$ werden in der Regel am Anfang null gesetzt und gemäß Gl. (7.33) bzw. (7.34) iteriert, während der Anteil $m_0(x,z)$ bzw. $P_0(v_i,w_j)$ unverändert bleibt. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die zu iterierenden Werte am Anfang näher an der Lösung sind als bei der Variation der gesamten Lösung (Abschnitt 7.2.1), und die Iteration daher schneller gegen die Lösung konvergiert. Dieses Verfahren wird in [168] ausführlich beschrieben.

Im Fall einer binären Mischung an einem chemisch strukturierten Substrat mit unendlichem Oberflächenfeld (Abschnitt 4.1.1) wird in den Berechnungen zu dieser Arbeit als Startfunktion $m_0(x,z)$ bzw. $P_0(v,w)$ ein Profil ohne Ausheileffekt (siehe Gl. (4.27), (4.38) und (4.44)) gewählt, also ein Profil, das entsprechend des Vorzeichens des Oberflächenfeldes $h_1(x)$ bzw. $\tilde{h}_1(v)$ aus den

Halbraumprofilen $\pm m_\infty^\pm(z)$ (siehe Gl. (3.34) und (3.35)) bzw. $\pm P_\infty^\pm(w)$ (Gl. (3.36) und (3.37)) zusammengesetzt ist:

$$\begin{aligned} m_0(x,z) &= \operatorname{sign}(h_1(x))\, m_\infty^\pm(x) \\ P_0(v,w) &= \operatorname{sign}(\tilde{h}_1(v))\, P_\infty^\pm(w)\,. \end{aligned} \tag{7.38}$$

Ist das Oberflächenfeld des Substrates endlich, kann als Ausgangspunkt ein Profil gewählt werden, das aus den numerisch berechneten Halbraumprofilen $m_{h_1}^\pm(w)$ bzw. $P_{h_1}^\pm(w)$ (siehe Abschnitt 3.3.2) besteht:

$$\begin{aligned} m_0(x,z) &= \operatorname{sign}(h_1(x))\, m_{h_1}^\pm(x) \\ P_0(v,w) &= \operatorname{sign}(\tilde{h}_1(v))\, P_{h_1}^\pm(w)\,. \end{aligned} \tag{7.39}$$

Für die Berechnungen der Ordnungsparameterprofile, die in dieser Arbeit betrachtet werden, wird eine analytische Funktion für die Startwerte bevorzugt. Deshalb werden die Skalenfunktionen $P_a^\pm(w,w_0)$ der außergewöhnlichen Oberflächen-Universalitätsklasse für endliche Oberflächenverstärkungen c, die sich im Parameter w_0 niederschlagen (siehe Gl. (3.32) und (3.33)), herangezogen:

$$P_0(v,w) = \operatorname{sign}(\tilde{h}_1(v))\, P_a^\pm(w,w_0)\,. \tag{7.40}$$

Dabei wird der Offset w_0 so gewählt, dass die Randbedingung am Substrat erfüllt ist (siehe Gl. (7.49)), so dass für $w = dw$ die Korrekturterme verschwinden ($\delta P_{2j} = 0$, mit $w_2 = dw$).

Die analytischen Startwerte $P_0(w)$ können auch bei den numerischen Ableitungen (siehe Abschnitt 7.1) der zu berechnenden Skalenfunktionen $P(v,w)$ berücksichtigt werden, z.B.

$$\partial_v P|_{v_i,w_j} = \partial_v P_0|_{v_i,w_j} + \frac{\delta P(v_{i+1},w_j) - \delta P(v_{i-1},w_j)}{2dv}\,. \tag{7.41}$$

Für eine binäre Flüssigkeitsmischung nahe des kritischen Entmischungspunktes zwischen zwei chemisch strukturierten Substraten mit dem Abstand $\tilde{L}$ (Kapitel 6) gibt es mehrere Möglichkeiten für die Wahl der Ausgangsprofile. Dabei müssen die verschiedenen Konfigurationen der beiden Substrate – die $(++)$-Konfiguration, bei der die Oberflächenfelder $\tilde{h}_1(v)$ und $\tilde{h}_2(v)$ der beiden Substrate immer parallel ausgerichtet sind, die $(+-)$-Konfiguration mit antiparallelen Oberflächenfeldern, die ph-Konfiguration eines periodisch strukturierten Substrats gegenüber einem homogenen Substrat und die ps-Konfiguration zweier identisch strukturierter Substrate, die gegeneinander verschoben sind – berücksichtigt werden.
Die erste Möglichkeit ist, die analytisch berechneten Skalenfunktionen des Ordnungsparameters zwischen zwei homogenen Substraten (Abschnitt 5.6) als Startwerte herzunehmen. Die Startwerte $P_0^{con}(v,w)$ (mit $con = (++),(+-),ph,ps$) für das Gradientenverfahren werden aus der Skalenfunktion $P^{++}(w)$ für unendliche, parallele Oberflächenfelder $\tilde{h}_1 \to \pm\infty, \tilde{h}_2 \to \pm\infty$ (siehe Gl. (5.73), (5.75)) bzw. der Skalenfunktion $P^{+-}(w)$ für unendliche, antiparallele Oberflächenfelder $\tilde{h}_1 \to \pm\infty, \tilde{h}_2 \to \mp\infty$ (siehe Gl. (5.77), (5.79)) zusammengesetzt:

$$P_0^{++}(v,w) = \operatorname{sign}(\tilde{h}_1(v))\, P^{++}(w) \tag{7.42}$$

$$P_0^{+-}(v,w) = \operatorname{sign}(\tilde{h}_1(v))\, P^{+-}(w) \tag{7.43}$$

$$P_0^{ph}(v,w) = \begin{cases} P^{++}(w)\,, & \tilde{h}_1(v) > 0 \\ P^{+-}(w)\,, & \tilde{h}_1(v) < 0 \end{cases} \tag{7.44}$$

$$P_0^{ps}(v,w) = \begin{cases} \operatorname{sign}(\tilde{h}_1(v))\, P^{++}(w)\,, & \tilde{h}_1(v)\tilde{h}_2(v) > 0 \\ \operatorname{sign}(\tilde{h}_1(v))\, P^{+-}(w)\,, & \tilde{h}_1(v)\tilde{h}_2(v) < 0\,. \end{cases} \tag{7.45}$$

Die Möglichkeit, die bei den Berechnungen zu dieser Arbeit benutzt wird, ist, das Ausgangsprofil aus den Profilen $P_\infty^\pm(w)$ für den Halbraum (Gl. (3.36) und (3.37)) zusammenzusetzen:

$$P_0^{con}(v,w) = \begin{cases} \operatorname{sign}(\tilde{h}_1(v))\, P_\infty^+(w)\,, & w < \frac{\tilde{L}}{2} \\ \operatorname{sign}(\tilde{h}_2(v))\, P_\infty^+(\tilde{L}-w)\,, & w > \frac{\tilde{L}}{2}\,, \end{cases} \tag{7.46}$$

wobei der Index *con* wieder stellvertretend für die verschiedenen untersuchten Konfigurationen $(++)$, $(+-)$, *ph* und *ps* der beiden Substrate steht. Werden die Halbraumprofile so aneinandergesetzt werden, dass sie in der Mitte des Systems bei $w = \tilde{L}/2$ zusammenstoßen, treten Probleme auf, die von der Einbeziehung der analytischen Ableitung (siehe oben) herrühren. Das Problem kann dadurch gelöst werden, dass man die Halbraumprofile nicht aneinanderstoßen lässt, sondern einen Gitterabstand dw Abstand dazwischen lässt. Dazu muss die Anzahl der Gitterpunkte in w-Richtung gerade sein. Die Ableitung zwischen den beiden Halbraumprofilen wird an den Punkten $(v, (\tilde{L} - dw)/2)$ und $(v, (\tilde{L} + dw)/2))$ dann nur numerisch (d.h. ohne Einbeziehung der analytischen Ableitung) berechnet.

7.3 Randbedingungen

Von numerischen Gesichtspunkten aus gesehen besitzen die betrachteten Systeme vier Begrenzungen. Bei den Systemen, die von einem Substrat begrenzt werden, sind es: das Substrat, die beiden seitlichen Ränder und der Rand, der dem Substrat gegenüberliegt - im folgenden „Bulk“ genannt, auch wenn es sich nicht um den eigentlichen Bulk handelt. Ist das System von zwei parallelen Substraten begrenzt, sind die vier Begrenzungen die beiden Substrate und die zwei seitlichen Ränder.
Die Randbedingung für das Substrat ergibt sich zusammen mit der Differentialgleichung aus der Minimierung der Hamilton-Funktion (siehe Anhang 9.4). Für die anderen Ränder ergeben sich keine Randbedingungen, da die Systeme für die Herleitung der Differentialgleichung in diesen Richtungen als unendlich angenommen werden. Für die numerische Berechnung der Ordnungsparameter müssen daher Randbedingungen an diesen Rändern gefunden werden, die die Unendlichkeit des Systems nachahmen.
Den numerischen Berechnungen liegt ein System der Breite B in der x-Richtung, und der Länge L in z-Richtung bzw. der skalierten Breite $\tilde{B} = B/\xi^\pm$ in v-Richtung und der skalierten Länge $\tilde{L} = L/\xi^\pm$ in w-Richtung zugrunde.

7.3.1 Das Substrat

Am Substrat gilt für den Ordnungsparameter $m(x,z)$ die Randbedingung (vergleiche Gl. (3.16) und (4.8))

$$\partial_z m|_{z=0} = cm(z=0) - h_1(x) \tag{7.47}$$

bzw. für die Skalenfunktion des Ordnungsparameters $P(v,w)$ (vergleiche Gl. (3.17) und (4.9))

$$\partial_w P|_{w=0} = \tilde{c}P(w=0) - \tilde{h}_1(v)\,. \tag{7.48}$$

Ist das System von zwei Substraten begrenzt, gelten entsprechende Randbedingungen für $z = L$ bzw. $w = \tilde{L}$, wobei das Oberflächenfeld $h_2(x)$ bzw. das skalierte Oberflächenfeld $\tilde{h}_2(v)$ an die Stelle von $h_1(x)$ bzw. $\tilde{h}_1(v)$ tritt (siehe Gl. (5.40) bzw. (5.44), (6.13) bzw. (6.16)).

unendliche Oberflächenfelder

Im Fall unendlicher Oberflächenfelder $h_1 \to \infty$ ($h_2 \to \infty$) divergiert der Ordnungsparameter sowie seine Skalenfunktion bei Annäherung an das Substrat. Daher benutzt man die Entwicklung des Ordnungsparameters für kleine Abstände („short distance expansion“), wie z.B. für ein homogenes Substrat $P(w) \sim z^{-1}(+\dots)$ [169] und berechnet damit für $(v, w = dw)$ die Werte $P(v, w = dw)$, die dann festgehalten werden. Eine Iteration der Werte $P(v, w)$ findet dann erst ab $w \geq 2\,dw$ statt. Damit ist die Methode abhängig von der Gitterkonstanten dw.

endliche Oberflächenfelder

Bei endlichen Oberflächenfeldern kann der Wert des Ordnungsparameters bzw. seiner Skalenfunktion an der Oberfläche $(v, w = 0)$ mittels Gl. (3.53)) – (3.56) berechnet werden. Die Werte für $P(v, w = dw)$ werden so bestimmt, dass die Randbedingung erfüllt ist (mit $P_1(v) = P(v, w = 0)$):

$$\begin{aligned} \partial_w P(v,w)|_{w=0} &= \tilde{c}\, P_1(v) - \tilde{h_1}(v) \\ \frac{P_1(v) - P(v,dw)}{dw} &= \tilde{c}\, P_1(v) - \tilde{h_1}(v) \\ P(v,dw) &= \Big(1 - \tilde{c}\; dw\Big)\; P_1(v) - \tilde{h}_1(v)\; dw\,. \end{aligned} \tag{7.49}$$

Diese Randbedingung funktioniert sowohl oberhalb als auch unterhalb des kritischen Punktes.

7.3.2 Der Bulk

Eine Randbedingung für den Bulk wird bei Systemen, die von nur einem Substrat begrenzt werden, benötigt. (Bei von zwei parallelen Substraten begrenzten Systemen existiert eine Randbedingung für das zweite Substrat, siehe Abschnitt 7.3.1). Die gesuchte Randbedingung für den Bulk soll ein unendlich langes System simulieren, d.h. für zwei Systeme unterschiedlicher Länge sollen sich Ordnungsparameterprofile ergeben, die sich auf der kürzeren Länge nicht unterscheiden. Zur Überprüfung dieser Methode werden Systeme unterschiedlicher Längen aber gleicher Breite berechnet und dann die entsprechenden mit dem Halbraumprofil normierten Längsschnitte der Systeme übereinandergelegt.

Halbraumlösung

Der erste Ansatz war, für Systeme oberhalb der kritischen Temperatur die Randwerte des Bulks $(w = \tilde{L})$ auf die entsprechenden Werte des Halbraumprofils $P^+_\infty(w)$ (Gl. (3.36)) zu setzen:

$$P^+(v, \tilde{L}) = \mathrm{sign}(\tilde{h}_1(v))\, P^+_\infty(\tilde{L})\,. \tag{7.50}$$

Das bedeutet, dass für $(v, w = \tilde{L})$ die Korrekturwerte δP_{il} zu den Startwerten $P_0(v, w)$ (vergleiche Gl. (7.37)) auf null gesetzt werden:

$$\delta P_{il} = 0 \qquad \text{wobei} \quad w_l = \tilde{L}\,. \tag{7.51}$$

Da bei einem System mit symmetrischer chemischer Stufe bei $(v = 0, w = 0)$ der Ordnungsparameter aus Symmetriegründen für $(v = 0, w)$ verschwindet, $P^+_{cs}(v = 0, w) = 0$, und in der Nähe davon sehr klein ist, $P^+_{cs}(v \approx 0, w) \approx 0$, wird der Ordnungsparameter durch die Randbedingung (7.51) bei $(v \approx 0, w = \tilde{L})$ auf einen betragsmäßig zu großen Wert gezwungen (siehe Abb. 7.6). Dadurch überlagern sich Profile unterschiedlicher Länge nicht auf ihrem gesamten gemeinsamen Bereich, die Randbedingung liefert also nicht den gewünschten Effekt. Da die Randbedingung oberhalb der kritischen Temperatur nicht wie gewünscht funktionierte, wurde sie für $T < T_c$ nicht getestet.

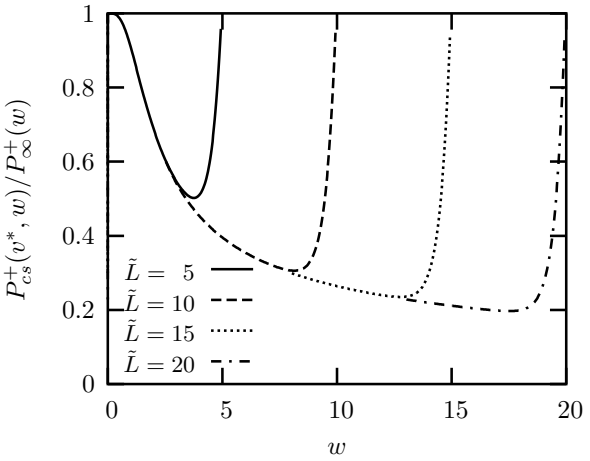


Abb. 7.6: Mit dem Halbraumprofil $P^+_\infty(w)$ normierte Längsschnitte (senkrecht zum Substrat) durch die Skalenfunktionen $P^+_{cs}(v, w)$ von Systemen unterschiedlicher Länge begrenzt von einem Substrat mit chemischer Stufe. Die Skalenfunktionen wurden mit der Randbedingung $\delta P_{il} = 0$ (Gl. (7.51)) berechnet. Die Randbedingung zwingt die Skalenfunktionen bei $w = \tilde{L}$ nach oben. Dadurch werden die berechneten Profile auf einem Bereich von $\Delta w \approx 2.0$ falsch, wie sich aus dem Vergleich der verschieden langen Systeme ergibt. (Die Längsschnitte wurden bei $v^* = 2.0$ gemacht.)

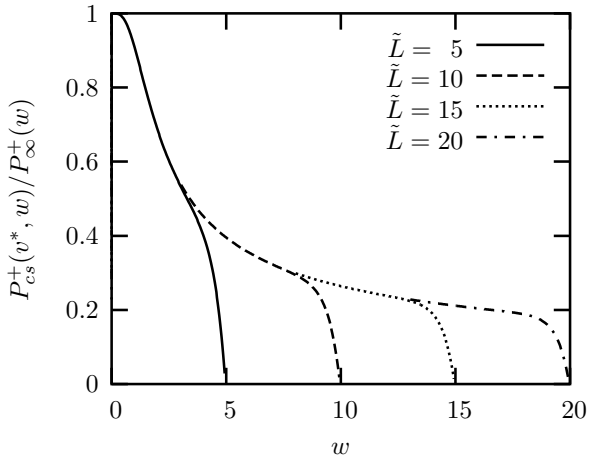


Abb. 7.7: Mit dem Halbraumprofil $P^+_\infty(w)$ normierte Längsschnitte (senkrecht zum Substrat) durch die Skalenfunktionen $P^+_{cs}(v, w)$ von Systemen unterschiedlicher Länge begrenzt von einem Substrat mit chemischer Stufe. Die Skalenfunktionen wurden mit der Randbedingung $P^+(v, \tilde{L}) = 0$ (Gl. (7.52)) berechnet. Aufgrund der Randbedingung werden die Skalenfunktionen bei $w = \tilde{L}$ zu kleineren Werten gedrückt. Dadurch werden die berechneten Profile auf einem Bereich von $\Delta w \approx 2.0$ falsch. (Die Längsschnitte wurden bei $v^* = 2.0$ gemacht.)

Bulkwert

Im zweiten Versuch wurden für Systeme oberhalb von T_c die Randwerte des Bulk auf den Wert des wirklichen Bulks, $P_b = 0$ (siehe Gl. (2.57)), gesetzt:

$$P^+(v, \tilde{L}) = 0\,. \tag{7.52}$$

Den Korrekturwerten δP_{il} zu den Startwerten $P_0(v, w)$ (vergleiche Gl. (7.37)) wird also der negative Wert der Startwerte zugewiesen:

$$\delta P_{il} = -P_0(v, \tilde{L}) = -\operatorname{sign}(\tilde{h}_1(v))\, P_\infty(v, \tilde{L}) \qquad \text{wobei} \quad w_l = \tilde{L}\,. \tag{7.53}$$

Es zeigt sich, dass ein System mit numerisch handhabbarer Länge $\tilde{L}$ aber nicht lang genug ist, als dass diese Annahme keinen Einfluss auf das System bei kleineren Abständen vom Substrat hätte (siehe Abb. 7.7). Die Profile werden durch diese Randbedingung im Bulk auf zu kleine Werte gezwungen. Diese Methode ist aber gegenüber der ersten Methode dahingehend eine Verbesserung, dass zumindest die Krümmung der normierten Profile im Längsschnitt ihr Vorzeichen nicht wechselt. Auch sie wurde unterhalb der kritischen Temperatur nicht getestet.

Anstatt die Randwerte für den Bulk direkt vorzugeben, soll nun versucht werden, ob und wie die Randwerte bei $(v, w = \tilde{L})$ aus den Werten $(v, w = \tilde{L} - dw)$ und $(v, w = \tilde{L} - 2dw)$ berechnet werden können.

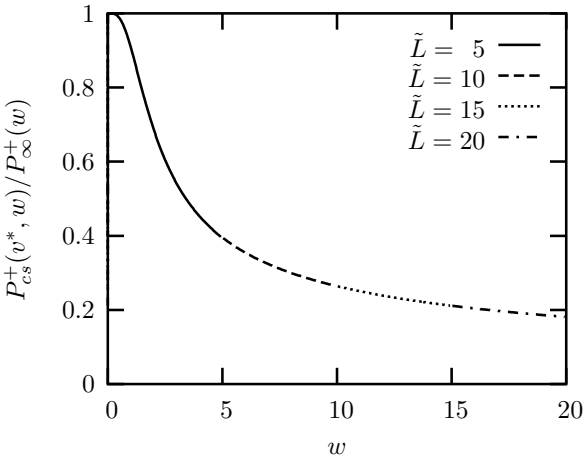


Abb. 7.8: Mit dem Halbraumprofil $P^+_\infty(w)$ normierte Längsschnitte (senkrecht zum Substrat) durch die Skalenfunktionen $P^+_{cs}(v, w)$ von Systemen unterschiedlicher Länge begrenzt von einem Substrat mit chemischer Stufe. Die Skalenfunktionen wurden mit der exponentiellen Extrapolation als Randbedingung (Gl. (7.54)) berechnet. Hier decken sich die Profile für unterschiedliche Längen $\tilde{L}$. (Die Längsschnitte wurden bei $v^* = 2.0$ gemacht.)

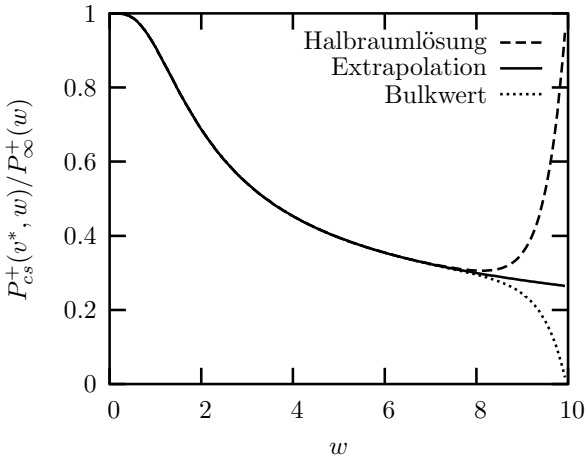


Abb. 7.9: Vergleich der Längsschnitte aus Abb. 7.6, 7.7 und 7.8, die durch die verschiedenen Randbedingungen $\delta P_{il} = 0$ (Halbraumlösung), $P^+(v, \tilde{L}) = 0$ (Bulkwert) und exponentielle Extrapolation im Bulk entstanden sind, für Systeme der Länge $\tilde{L} = 10$.

exponentielle Extrapolation

Nimmt man an, dass das Profil für große Abstände von der Wand exponentiell abfällt, dann ist das Verhältnis benachbarter Werte (für konstantes v) konstant:

$$\begin{aligned} \frac{P(v, L - dw)}{P(v, L - 2dw)} &= \frac{P(v, L)}{P(v, L - dw)}, \\ P(v, L) &= \frac{P(v, L - dw)^2}{P(v, L - 2dw)}. \end{aligned} \tag{7.54}$$

Die Überprüfung dieser Methode (siehe Abb. 7.8) zeigt, dass für Systeme oberhalb der kritischen Temperatur die Längsschnitte eines kurzen Systems der Länge $\tilde{L}_k$ auch für Abstände nahe $\tilde{L}_k$ mit den Längsschnitten längerer Systeme übereinstimmen. Die Abb. 7.9 zeigt einen Vergleich der drei bisher betrachteten Randbedingungen. Zur Berechnung der Ordnungsparameterprofile, die in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, wird bei Temperaturen oberhalb von T_c die Randbedingung der exponetiellen Extrapolation angewandt.
Unterhalb der kritischen Temperatur zeigt sich jedoch, dass die Längsschnitte von Systemen der Länge $\tilde{L} \lesssim 5$ deutlich von den Längsschnitten längerer Systeme deutlich abweichen.
Um auch unterhalb von T_c eine Randbedingung für den Bulk zu haben, die Profile erzeugt, die über die gesamte berechnete Länge richtig sind, werden weitere Ansätze ausprobiert.

exponentielle Extrapolation der Korrekturwerte

Eine Idee ist, anstelle des Ordnungsparameters $P(v, w)$ nur die Korrekturwerte δP_{ij} zu den Ausgangswerten $P_0(v, w)$ (vergleiche Gl. (7.37)) exponentiell zu extrapolieren.

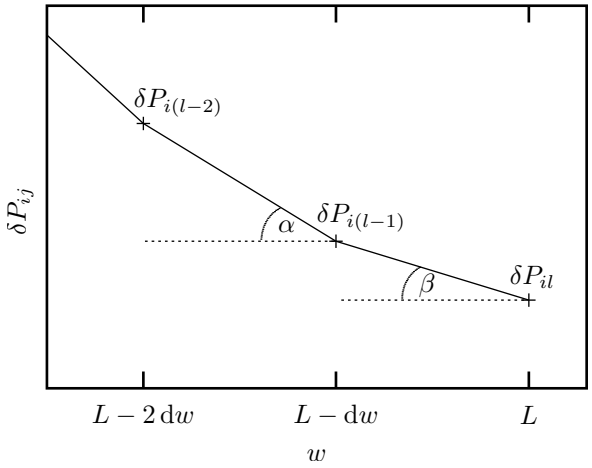


Abb. 7.10: Situation und Bezeichnungen, wenn als Randbedingung für den Bulk die lineare Extrapolation der Korrekturwerte gewählt wird.

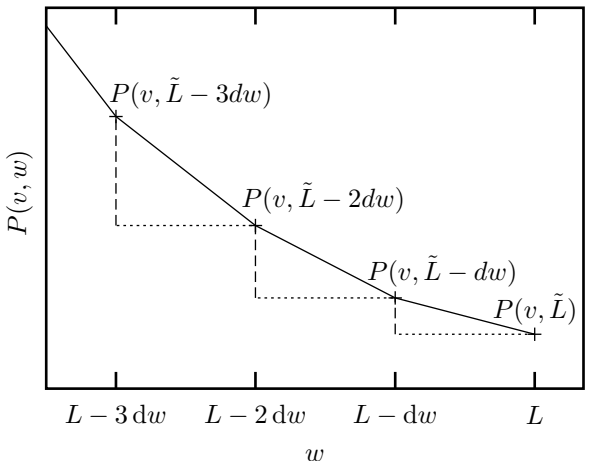


Abb. 7.11: Situation und Bezeichnungen, wenn als Randbedingung für den Bulk die exponentielle Extrapolation der Differenzen angenommen wird.

Analog zur Randbedingung (7.54) ergeben sich für die gesuchten Korrekturwerte δP_{il} folgende Randwerte (mit beliebig aber festem i):

$$\delta P_{il} = \frac{\delta P^2_{i(l-1)}}{\delta P_{i(l-2)}} \qquad \text{wobei} \quad w_l = \tilde{L}\,. \tag{7.55}$$

Bei dieser Art der Extrapolation konvergiert das Gradientenverfahren unterhalb von T_c nicht. Oberhalb von T_c wurde die Randbedingung nicht getestet.

lineare Extrapolation der Korrekturwerte

Die nächste Idee ist, die Korrekturwerte δP_{ij} linear zu extrapolieren, was anschaulich bedeutet, dass die Verbindungsstrecken zwischen den Korrekturwerten in w-Richtung dieselbe Steigung besitzen (siehe Abb. 7.10).
Aus der Abb. 7.10 sind folgende Beziehungen ersichtlich (i beliebig aber fest):

$$\alpha = \frac{\delta P_{i(l-2)} - \delta P_{i(l-1)}}{dw}\,, \tag{7.56}$$

$$\beta = \frac{\delta P_{i(l-1)} - \delta P_{il}}{dw}\,. \tag{7.57}$$

Aus der Forderung $\alpha \stackrel{!}{=} \beta$ folgt dann die Bedingung für die gesuchten Bulk-Randwerte δP_{il} (mit beliebig aber festem i):

$$\delta P_{il} = 2\delta P_{i(l-1)} - \delta P_{i(l-2)}\,. \tag{7.58}$$

Diese Randbedingung liefert unterhalb von T_c Skalenfunktionen, deren Längsschnitte durch Systeme mit Längen $\tilde{L} \lesssim 5$ von den Längsschnitte von längeren Systemen abweichen, wenn auch nicht so stark wie im Fall der exponentiellen Extrapolation der Werte der Skalenfunktion.

exponentielle Extrapolation der Differenzen

Anstatt die Werte des Ordnungsparameters zu extrapolieren, soll nun die Differenz des Ordnungsparameters benachbarter Gitterpunkten exponentiell extrapoliert werden (siehe Abb. 7.11):

$$\frac{P(v,\tilde{L}-3dw)-P(v,\tilde{L}-2dw)}{P(v,\tilde{L}-2dw)-P(v,\tilde{L}-dw)}=\frac{P(v,\tilde{L}-2dw)-P(v,\tilde{L}-dw)}{P(v,\tilde{L}-dw)-P(v,\tilde{L})}\,, \tag{7.59}$$

wobei v beliebig aber fest ist.
Damit ergibt sich dann für die gesuchten Bulk-Randwerte $P(v,w=\tilde{L})$:

$$P(v,\tilde{L})=P(v,\tilde{L}-dw)-\frac{\Big(P(v,\tilde{L}-2dw)-P(v,\tilde{L}-dw)\Big)^2}{P(v,\tilde{L}-3dw)-P(v,\tilde{L}-2dw)} \tag{7.60}$$

Diese Randbedingung für die Bulk-Randwerte funktioniert sowohl für kleine als auch für große Systeme unterhalb der kritischen Temperatur und wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Berechnung der Ordnungsparameterprofile verwandt.
Wird diese Randbedingung oberhalb der kritischen Temperatur angewendet, konvergieren die Rechnungen nicht. Ein möglicher Grund ist, dass in diesem Fall die Werte des Ordnungsparameters nahe des Bulks sehr klein sind. Daher ist es möglich, dass der Bruch auf der rechten Seite von Gl. (7.60) groß wird und $P(v,\tilde{L})$ ein falsches Vorzeichen bekommt. Diese Möglichkeit besteht unterhalb der kritischen Temperatur nicht, da der Bulkwert P_b^- auf ± 1 normiert ist und damit die Werte $P(v,\tilde{L}-3dw)$, $P(v,\tilde{L}-2dw)$, $P(v,\tilde{L}-dw)$ und $P(v,\tilde{L})$ betragsmäßig größer als 1 sind.

7.3.3 Die seitlichen Ränder

Um an den seitlichen Rändern die Unendlichkeit des Systems in v-Richtung zu imitieren, gibt es verschiedene Möglichkeiten für die Randbedingungen an den seitlichen Rändern.

Halbraumprofil

Wählt man im Fall der chemischen Stufe (Abb. 4.1, Abschnitt 4.1) die skalierte Breite $\tilde{B}$ des Systems bzw. im Fall des einzelnen chemischen positiven Streifens der skalierten Streifenbreite $\tilde{S}$ (Abb. 4.1, Abschnitt 4.2) die Breite $\tilde{B}-\tilde{S}$ der negativen Umgebung des Streifens so groß, dass der Einfluss der chemischen Stufe bzw. des chemischen Streifens an den seitlichen Rändern nicht mehr zu spüren ist, nimmt das Ordnungsparameterprofil an den seitlichen Rändern das entsprechende Halbraumprofil als Randwert an. Im Fall unendlicher Oberflächenfelder, $\tilde{h}_1\to\pm\infty$, besitzt ein System mit chemischer Stufe (Index cs, Gl. (4.12)) die Halbraumprofile mit der Skalenfunktion $\pm P_\infty^\pm$ (vergleiche Gl. (3.36) und (3.37)) als Randwert, während ein System mit einem einzelnen positiven chemischen Streifen (Index ss, Gl. (4.35)) eingebettet in eine negative Umgebung an beiden Rändern gegen $-P_\infty^\pm$ strebt:

$$P_{cs}^\pm\Big(v=\pm\frac{\tilde{B}}{2},w\Big) = \pm P_\infty^\pm(w) \tag{7.61}$$

$$P_{ss}^\pm\Big(v=-\frac{\tilde{B}-\tilde{S}}{2},w\Big) = -P_\infty^\pm(w)\,,\qquad P_{ss}^\pm\Big(v=\frac{\tilde{B}+\tilde{S}}{2},w\Big)=-P_\infty^\pm(w)\,. \tag{7.62}$$

Bei endlichen Oberflächenfeldern besitzt das Halbraumprofil die Skalenfunktion $\pm P^{\pm}_{h_1}(w)$ (siehe Abb. 3.5(a) und (b)) und es gilt:

$$P^{\pm}_{cs}\left(v = \pm\frac{\tilde{B}}{2}, w\right) = \pm P^{\pm}_{h_1}(w) \tag{7.63}$$

$$P^{\pm}_{ss}\left(v = -\frac{\tilde{B}-\tilde{S}}{2}, w\right) = -P^{\pm}_{h_1}(w)\,, \qquad P^{\pm}_{ss}\left(v = \frac{\tilde{B}+\tilde{S}}{2}, w\right) = -P^{\pm}_{h_1}(w)\,. \tag{7.64}$$

Um nachzuprüfen, ob die gewählte Breite $\tilde{B}$ ausreichend ist, können die Querschnitte (Schnitte parallel zur Wand) betrachtet werden (siehe Abb. 7.12). Vergleicht man den Querschnitt eines Systems der Breite $\tilde{B}$ mit dem eines etwas breiteren Systems der gleichen Länge und sind keine Unterschiede zu sehen, kann man annehmen, dass die Breite $\tilde{B}$ ausreicht.
Diese Randbedingung liefert sowohl für $T > T_c$ als auch für $T < T_c$ die gewünschten Ergebnisse. Der Nachteil der Methode ist nur, dass relativ breite Systeme berechnet werden müssen, was wiederum längere Rechenzeiten bedeutet. Wie sich zeigt, muss diese Nachteil aber in Kauf genommen werden.

Mit dem Ziel, längere Rechenzeiten zu vermeiden, wurde versucht, für Systeme mit chemischer Stufe und Systeme mit einem chemischen Streifen eine Randbedingung für die seitlichen Rändern zu finden, die auch für schmale Systeme funktioniert. Die Idee war, analog zum Bulk (Abschnitt 7.3.2) aus den Werten der beiden vorletzten Spalten einen Wert für den Rand zu extrapolieren.

exponentielle Extrapolation

Der erste Versuch ist eine exponentielle Extrapolation, d.h. es wird ein exponentieller Abfall/Anstieg der Werte zum Rand hin angenommen. Das bedeutet z.B. für ein System mit chemischer Stufe, dass für konstante w das Verhältnis des gesuchten Wertes $P(v = \tilde{B}/2, w)$ zum vorletzten Wert $P(v = \tilde{B}/2 - dv, w)$ dasselbe ist wie das Verhältnis des vorletzten Wertes $P(v = \tilde{B}/2 - dv, w)$ zum vorvorletzten $P(v = \tilde{B}/2 - 2dv, w)$:

$$\frac{P\left(\frac{\tilde{B}}{2}, w\right)}{P\left(\frac{\tilde{B}}{2} - dv, w\right)} = \frac{P\left(\frac{\tilde{B}}{2} - dv, w\right)}{P\left(\frac{\tilde{B}}{2} - 2dv, w\right)}\,. \tag{7.65}$$

Eine entsprechende Gleichung gilt für den Rand bei $v = -\frac{\tilde{B}}{2}$.
Diese Methode ist keine Verbesserung gegenüber der Methode mit dem Halbraumprofil, denn sie liefert auch nur für ausreichend breite Systeme vernünftige Werte.

konstante Krümmung

Im zweiten Versuch wird angenommen, dass die Krümmung des Profils in v-Richtung im Punkt $\left(v = \frac{\tilde{B}}{2} - dv, w\right)$ dieselbe ist wie im Punkt $\left(v = \frac{\tilde{B}}{2}, w\right)$. Diese Methode führt aber zu keinem Erfolg, da die Gradientenmethode nicht konvergiert.

Daher wird für die Berechnungen der Ordnungsparameterprofile zu dieser Arbeit das Halbraumprofil als Randbedingung an den seitlichen Rändern angenommen.

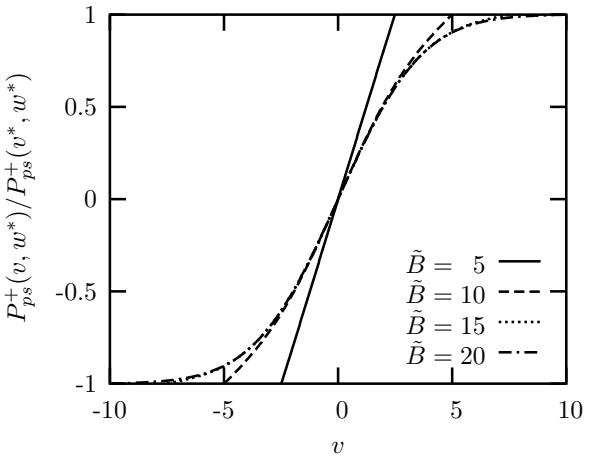


Abb. 7.12: Querschnitte durch Skalenfunktionen $P_{cs}^{+}(v,w)$ von Systemen mit chemischer Stufe auf dem Substrat unterschiedlicher Breite und mit der Länge $\tilde{L} = 20$. Die Breiten $\tilde{B} = 5$ und $\tilde{B} = 10$ sind für die Länge $\tilde{L} = 20$ zu schmal. Die Querschnitte für die Systeme der Breiten $\tilde{B} = 15$ und $\tilde{B} = 20$ überlagern sich, so dass man davon ausgehen kann, dass für ein System der Länge $\tilde{L} = 20$ eine Breite von $\tilde{B} = 15$ ausreicht. (Die Querschnitte liegen bei $w^* = 10.0$ und sind am Rand auf 1 normiert, damit sie besser verglichen werden können.)

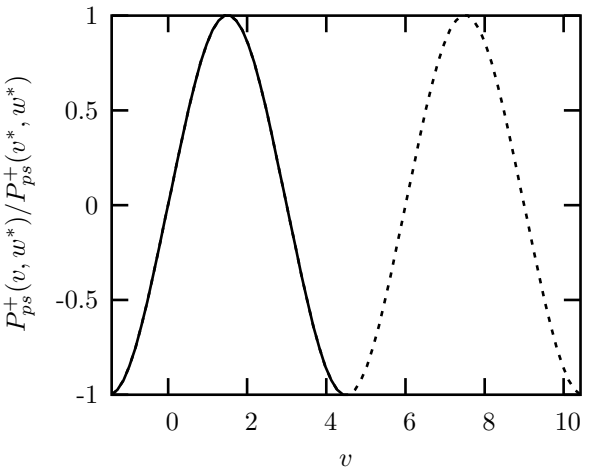


Abb. 7.13: Querschnitt durch eine Skalenfunktion $P_{cs}^{+}(v,w)$ berechnet für eine Einheitszelle (durchgezogene Linie) bestehend aus einem positiven Streifen der Breite $\tilde{S}_{+} = 3.0$ und einem negativen Streifen der Breite $\tilde{S}_{-} = 3.0$ im Vergleich mit einer Skalenfunktion berechnet für zwei Einheitszellen (gestrichelte Linie). Die Querschnitte sind am Rand auf 1 normiert. Der Nullpunkt der v-Achse wird so gewählt, dass er mit dem linken Rand des positiven Streifens übereinstimmt. (Länge der Systeme $\tilde{L} = 15$, Querschnitte bei $w^* = 11.55$.)

periodische Randbedingungen

Für den Fall eines Substrats mit einem periodischem Muster aus positiven und negativen Streifen (Abb. 4.1, Abschnitt 4.3, Abb. 6.1, Kapitel 6) werden periodische Randbedingungen angenommen:

$$P_{ps}^{\pm}\left(-\left[(N-1)\frac{\tilde{S}_{+}}{2} + N\frac{\tilde{S}_{-}}{2}\right], w\right) = P_{ps}^{\pm}\left(\left[(N+1)\frac{\tilde{S}_{+}}{2} + N\frac{\tilde{S}_{-}}{2}\right], w\right), \tag{7.66}$$

wobei N die Anzahl der Einheitszellen angibt.
Dabei kann man sich auf eine Einheitszelle, die einen positiven und einen negativen Streifen enthält, beschränken,

$$P_{ps}^{\pm}\Big(-\frac{\tilde{S}_{-}}{2}, w\Big) = P_{ps}^{\pm}\Big(\tilde{S}_{+} + \frac{\tilde{S}_{-}}{2}, w\Big), \tag{7.67}$$

da sich z.B. der Querschnitt durch die Skalenfunktion berechnet für eine Einheitszelle und der Querschnitt durch die Skalenfunktion für zwei Einheitszellen überlagern (siehe Abb. 7.13).

7.4 Berechnung der Casimir-Amplituden

Die Kräfte zwischen zwei strukturierten Substraten hängen für Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes im Fall der $(++)$-, der $(+-)$- und der ph-Konfiguration von den mit der Kor-

relationslänge ξ^+ skalierten Parametern

$$\tilde{L} = \frac{L}{\xi^+}\,, \quad \tilde{S}_+ = \frac{S_+}{\xi^+}\,, \quad \tilde{S}_- = \frac{S_-}{\xi^+} \tag{7.68}$$

bzw. dem äquivalenten Parameterset

$$\tilde{L} = \frac{L}{\xi^+}\,, \quad \frac{\tilde{S}_+}{\tilde{L}} = \frac{S_+}{L}\,, \quad \frac{\tilde{S}_-}{\tilde{S}_+} = \frac{S_-}{S_+} \tag{7.69}$$

ab (siehe Abschnitt 6.1). Im Fall der *ps*-Konfiguration sind die Parameter

$$\tilde{L} = \frac{L}{\xi^+}\,, \quad \tilde{S} = \frac{S}{\xi^+}\,, \quad \tilde{D} = \frac{D}{\xi^+} \tag{7.70}$$

bzw. das Parameterset

$$\tilde{L} = \frac{L}{\xi}\,, \quad \frac{\tilde{S}}{\tilde{L}} = \frac{S}{L}\,, \quad \delta = \frac{\tilde{D}}{\tilde{S}} = \frac{D}{S} \tag{7.71}$$

ausschlaggebend (siehe Abschnitt 6.1). Die Parametersets (7.69) und (7.71) reduzieren sich am kritischen Punkt, d.h. im Grenzfall $\xi^+ \to \infty$ bzw. $\tilde{L} \to 0$, zu den Parametersets

$$\frac{S_+}{L}\,, \quad \frac{S_-}{S_+} \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{S}{L}\,, \quad \delta = \frac{D}{S}\,. \tag{7.72}$$

Um die Casimir-Kräfte am kritischen Punkt bzw. die Casimir-Amplituden zu bekommen, werden die Ordnungsparameterprofile direkt am kritischen Punkt berechnet, indem die Differentialgleichung (6.11) für den Ordnungsparameter $m(x, z, t = 0)$ für $\tau = 0$ gelöst wird:

$$-\left(\partial_x^2 + \partial_z^2\right) m + \frac{u}{3!} m^3 = 0\,. \tag{7.73}$$

Am kritischen Punkt divergiert die Korrelationslänge $\xi^\pm$ (siehe Gl. (2.18)), so dass es keinen Sinn macht, die Längenvariablen mit ξ^+ zu skalieren (vergleiche Gl. (5.1), (6.1)). Um dimensionlose Längen zu erhalten, werden die Längenvariablen mit der Amplitude ξ_0^+ der Korrelationslänge skaliert:

$$\hat{v} = \frac{x}{\xi_0^+}\,, \quad \hat{w} = \frac{z}{\xi_0^+}\,, \quad \hat{L} = \frac{L}{\xi_0^+}\,, \quad \hat{S}_+ = \frac{S_+}{\xi_0^+}\,, \quad \hat{S}_- = \frac{S_-}{\xi_0^+}\,, \quad \hat{S} = \frac{S}{\xi_0^+}\,, \quad \hat{D} = \frac{D}{\xi_0^+}\,. \tag{7.74}$$

Die Gl. (7.73) entsprechende Gleichung für die Skalenfunktion des Ordnungsparameters P^{con}, mit $m = a\,P^{con}$, wobei $a = \left(\frac{6}{u}\right)^{\frac{1}{2}} (\xi_0^+)^{-1}$ (siehe Gl. (2.58)), lautet (vergleiche Gl. (6.14)):

$$-\left(\partial_v^2 + \partial_w^2\right) P^{con} + (P^{con})^3 = 0\,. \tag{7.75}$$

Die aus den so berechneten Skalenfunktionen der Ordnungsparameterprofile abgeleiteten Casimir-Kräfte zwischen strukturierten Substraten am kritischen Punkt hängen von den Parametern

$$\hat{L} = \frac{L}{\xi_0^+} \quad \text{und} \quad \hat{S}_+ = \frac{S_+}{\xi_0^+}\,, \quad \hat{S}_- = \frac{S_-}{\xi_0^+} \quad \text{bzw.} \quad \hat{S} = \frac{S}{\xi_0^+}\,, \quad \hat{D} = \frac{D}{\xi_0^+}\,. \tag{7.76}$$

oder dem äquivalenten Parametersatz

$$\frac{1}{\hat{L}} = \frac{\xi_0^+}{L}\,, \quad \frac{\hat{S}_+}{\hat{L}} = \frac{S_+}{L}\,, \quad \frac{\hat{S}_+}{\hat{S}_-} = \frac{S_+}{S_-} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\hat{L}} = \frac{\xi_0^+}{L}\,, \quad \frac{\hat{S}}{\hat{L}} = \frac{S}{L}\,, \quad \delta = \frac{\hat{D}}{\hat{S}} = \frac{D}{S} \tag{7.77}$$

ab. Damit diese Parametersätze mit denen, die sich durch den Grenzfall $\xi^+ \to \infty$ bzw. $\tilde{L} \to 0$ ergeben (siehe Gl. (7.72)), übereinstimmen, und damit der Einfluss der Amplitude ξ_0^+ der Korrelationslänge verschwindet, wird der Grenzfall $\hat{L} \to \infty$ mit $\hat{S}_+/\hat{L} = const$ und $\hat{S}_+/\hat{S}_- = const$ ($L \to \infty$ mit $S_+/L = const$ und $S_+/S_- = const$) bzw. $\hat{L} \to \infty$ mit $\hat{S}/\hat{L} = const$ und $\delta = const$ ($L \to \infty$ mit $S/L = const$ und $\delta = const$) durchgeführt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden die Adsorption von Flüssigkeiten nahe ihres kritischen Punktes an chemisch strukturierten Substraten in halbunendlichen Systemen und die kritische Casimir-Kräfte zwischen zwei chemisch strukturierten Substraten, die durch Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes vermittelt werden, untersucht. Bei den Flüssigkeiten handelt es sich entweder um Flüssigkeiten nahe ihres kritischen Punktes des Phasenübergangs von flüssig zu gasförmig oder um binäre Mischungen nahe ihres kritischen Entmischungspunktes. Diese Systeme werden durch einen räumlich variierenden Ordnungsparameter beschrieben, der durch die lokale Dichte der Flüssigkeiten abzüglich der Dichte am kritischen Punkt gegeben ist bzw. im Fall der binären Mischungen durch die lokale Konzentration einer der beiden Komponenten abzüglich ihres kritischen Wertes. Die Ordnungsparameterprofile werden im Rahmen der Mean-Field-Theorie mittels des Ginzburg-Landau-Hamilton-Funktionals (Gl. (2.40)) numerisch berechnet. Daraus wird für die halbunendlichen Systeme eine geeignet definierte Exzess-Adsorption und für die durch zwei Substrate beschränkten Systeme der singulären Beitrag zur Kraft zwischen den Substraten abgeleitet.

Im Fall der halbunendlichen Systeme werden drei unterschiedliche chemische Strukturierungen betrachtet: die chemische Stufe, ein einzelner chemischer Streifen und ein periodisches Streifenmuster (siehe Abb. 4.1).
Die Ordnungsparameterprofile und die jeweilige Exzess-Adsorption lassen sich mit universellen Skalenfunktionen beschreiben (siehe Gl. (4.12), (4.26), (4.30), (4.31), (4.32), (4.35), (4.40), (4.42) und (4.45)).

Für die chemische Stufe zwischen unendlichen Oberflächenfeldern $h_1 \to \pm\infty$ ist auf der Titelseite links oben die Skalenfunktion des Ordnungsparameters einer binären Mischung (siehe Gl. (4.12)) oberhalb der kritischen Temperatur T_c als Funktion der Skalenvariablen $v = x/\xi$ und $w = z/\xi$, die durch die laterale (x-) bzw. die normale (z-) Koordinate in Einheiten der Korrelationslänge gegeben sind, dargestellt. Querschnitte durch die normierte Skalenfunktion und ihr asymptotisches Verhalten weit weg vom Substrat sind in Abb. 4.2 gezeigt. Im Fall starker Adsorption ($h_1 \to \pm\infty$) steigen die Steigungen der Skalenfunktion an der chemischen Stufe bei Annäherung an die Oberfläche proportional zu w^{-2} an und fallen mit e^{-Cw} zum Bulk hin ab, wobei $C = 1$ oberhalb von T_c und $C < 1$ für Temperaturen unterhalb von T_c ist (Abb. 4.3). Dieses kann als Ausheilen der chemischen Stufe bezeichnet werden. Das Verhalten der Skalenfunktion senkrecht zum Substrat kann nicht vollständig durch eine Reskalierung der lateralen Variation beschrieben werden. Abbildung 4.4 zeigt die Bereiche auf, in denen die Form des Profils am stärksten vom Abstand zur Wand abhängt. Die Exzess-Adsorption (Gl. (4.28) und Abb. 4.5), die bzgl. eines Systems definiert ist, bei dem kein Ausheilen der chemischen Stufe stattfindet, liefert universelle Zahlen oberhalb (Gl. (4.31)) und unterhalb der kritischen Temperatur (Gl. (4.30) und (4.32)).
Die Abb. 4.6 zeigen die Auswirkungen einer Asymmetrie in den Oberflächenfeldern: die Nulllinien, an denen das Ordnungsparameterprofil verschwindet, hängen sowohl vom Verhältnis der endlichen Oberflächenfelder h_- und h_+ ($-\infty < h_- < 0$, $0 < h_+ < +\infty$) der chemischen Stufe (Abb. 4.6(a)) als auch vom Absolutwert der Oberflächenfelder (Abb. 4.6(b)) ab. Da der Grenzfall der Fixpunkt-Oberflächenfelder $h_- \to -\infty$ und $h_+ \to +\infty$ kontinuierlich aus den endlichen

Feldern hervorgeht, können sich die weiteren Untersuchungen auf unendlich große Oberflächenfelder konzentrieren.

Auf der Titelseite oben rechts ist die Skalenfunktion (siehe Gl. (4.35)) des Ordnungsparameterprofils einer binären Mischung oberhalb von T_c zu sehen, die sich in Kontakt mit einem einzelnen chemischen Streifen mit positivem Oberflächenfeld $h_1 \to +\infty$, eingebettet in ein Substrat mit negativem Oberflächenfeld $h_1 \to -\infty$, befindet. Abbildung 4.7 zeigt normierte Querschnitte durch Skalenfunktionen dieses Typs für verschiedene Streifenbreiten S. Für große Werte der skalierten Streifenbreite $\tilde{S} = S/\xi$ nähern sich diese Querschnitte immer mehr dem Querschnitt durch ein System mit einer chemischen Stufe an. Die Abhängigkeit der Ordnungsparameterprofile von der skalierten Streifenbreite zeigt sich in der Exzess-Adsorption bzgl. eines Systems ohne Ausheilen der chemischen Stufen (Gl. (4.39) und (4.40), Abb. 4.8). Die Exzess-Adsorption wird durch eine universelle Skalenfunktion von $\tilde{S}$ wiedergegeben, die bei $\tilde{S} \simeq 0.3$ ein Minimum besitzt. Den Einfluss des chemischen Streifens der Breite $\tilde{S}$ auf das Ordnungsparameterprofil illustriert Abb. 4.9 durch das zungenförmige Gebiet, in dem der Ordnungsparameter das vom Streifen bevorzugte Vorzeichen aufweist. Abbildung 4.10 zeigt, dass der Einfluss des Streifens, gegeben durch die Länge des zungenförmigen Gebietes, mit der Streifenbreite zunimmt.

Im Fall einer Strukturierung des Substrates mit einem periodischen Streifenmuster aus positiven und negativen Streifen hängt die Skalenfunktion des Ordnungsparameters (siehe Gl. (4.42)) von vier Skalenvariablen ab: von den skalierten Koordinaten $v = x/\xi$ und $w = z/\xi$ und den skalierten Streifenbreiten $\tilde{S}_+ = S_+/\xi$ und $\tilde{S}_- = S_-/\xi$ der Streifen mit positiven ($h_1 \to +\infty$) bzw. negativen ($h_1 \to -\infty$) Oberflächenfeldern. Sind die positiven und die negativen Streifen nicht gleich breit, grenzen an die schmäleren Streifen der Strukturierung ebenfalls zungenartige Gebiete an (Abb. 4.12), in denen der Ordnungsparameter das von diesem Streifen bevorzugte Vorzeichen besitzt. Die Zungen werden mit zunehmender Streifenbreite länger (Abb. 4.13) und symbolisieren so den Einfluss der schmäleren Streifen. Die zugehörige Exzess-Adsorption (Abb. 4.11(a)) ist durch eine universelle Skalenfunktion von $\tilde{S}_+$ und $\tilde{S}_-$ gegeben. Sie interpoliert zwischen der Exzess-Adsorption eines homogenen Substrats ($\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = 0$) und der eines Substrats mit einem einzelnen Streifen der Breite $\tilde{S}_+$ ($\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ = \infty$, $\tilde{S}_+$ fest). Abbildung 4.11(b) zeigt die Kombinationen von $\tilde{S}_+$ und $\tilde{S}_-$, für die die Exzess-Adsorption jeweils ihren maximalen Wert annimmt.

Im Rahmen der Untersuchungen zu dünnen Filmen zwischen zwei strukturierten Substraten werden Substrate mit periodischen Mustern aus positiven Streifen der Breite S_+ (mit einem Oberflächenfeld $h_1 \to +\infty$) und negativen Streifen der Breite S_- (mit einem Oberflächenfeld $h_1 \to -\infty$) betrachtet. Die Substrate befinden sich dabei im Abstand L voneinander. Es werden vier verschiedene grundlegende Konfigurationen der beiden strukturierten Substrate untersucht: die $(++)$-Konfiguration, die $(+-)$-Konfiguration, die ph-Konfiguration und die ps-Konfiguration (siehe Abb. 6.1).
Das universelle Verhalten der Ordnungsparameterprofile und des singulären Anteils der effektiven Kräfte zwischen den Substraten wird durch universelle Skalenfunktionen beschrieben (siehe Gl. (6.1) – (6.6)). Die Skalenfunktion des Ordnungsparameterprofils eines Systems in der $(++)$-Konfiguration ist auf der Titelseite unten links zu sehen, die eines Systems in der ps-Konfiguration (mit einer relativen Verschiebung $\delta = 0.5$) unten rechts. Aus den Ordnungsparameterprofilen werden mittels des Stresstensors (Gl. (6.17) – (6.19), (6.21) – (6.23)) die Kräfte zwischen den Substraten abgeleitet.

Die Skalenfunktion der Kraft zwischen zwei periodisch strukturierten Substraten in der $(++)$-Konfiguration (siehe Gl. (6.3)) mit parallelen Oberflächenfeldern hängt außer vom skalierten

Abstand $\tilde{L} = L/\xi$ zwischen den Substraten sowohl vom Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ der Streifenbreiten (Abb. 6.2) als auch vom Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ (Abb. 6.3) ab. Um wohldefinierte Mean-Field-Werte für die räumliche Dimension $d = 4$ zu erhalten, werden die Skalenfunktionen der Kräfte zwischen den strukturierten Substraten mit dem Betrag $|\Delta_0^{++}|$ der universellen Casimir-Amplitude (Gl. (5.31) und (5.68)) normiert, die die Skalenfunktion der Kraft zwischen homogenen Substraten mit parallelen Oberflächenfeldern charakterisiert. Die Skalenfunktion der Kraft zwischen den strukturierten Substraten ist im Vergleich zur Skalenfunktion der Kraft zwischen zwei homogenen Substraten mit parallelen Oberflächenfeldern (siehe Gl. (5.60) und (5.62)) betragsmäßig reduziert. In den Grenzfällen $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$ und $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ bei festem Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ nähert sich die Skalenfunktion der strukturierten Substrate der Skalenfunktion der homogenen Substrate an. Auch mit zunehmendem Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ bei einem gegebenen Streifenbreitenverhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ wird der Grenzfall der homogenen Substrate erreicht.
Am kritischen Punkt lässt sich die Kraft durch eine universelle Skalenfunktion mit den Variablen S_-/S_+ und S_+/L beschreiben (wobei $L \to \infty$ mit $S_+/L = const$), die in den Grenzfällen $S_-/S_+ \to 0$ und $S_-/S_+ \to \infty$ die Casimir-Amplitude $\Delta_0^{++} < 0$ (Gl. (5.31) und (5.70)) erreicht (Abb. 6.5, Gl. (6.33) und (6.34)). Der Grenzfall $L \to \infty$, mit $S_+/L \to 0$, lässt sich als verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{++}(S_-/S_+)$ interpretieren (Gl. (6.31)). Durch die chemische Strukturierung der Substrate lässt sich also die universelle Casimir-Amplitude auf einem endlichen negativen Wertebereich durchstimmen.

Auch die Skalenfunktion der Kraft zwischen zwei periodisch strukturierten Substraten in der $(+-)$-Konfiguration mit antiparallelen Oberflächenfeldern (siehe Gl. (4.42)) hängt von den selben Skalenvariablen $\tilde{L}$, $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ (Abb. 6.6) und $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ (Abb. 6.7) ab. Wie für die $(++)$-Konfiguration ist die Skalenfunktion der Kraft zwischen den strukturierten Substraten im Vergleich zur Skalenfunktion der Kraft zwischen zwei zwischen homogenen Substraten mit antiparallelen Oberflächenfeldern (siehe Gl. (5.64) und (5.66)) reduziert. Analog zur $(++)$-Konfiguration erreicht die Skalenfunktion der $(+-)$-Konfiguration im Limit $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$ und $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$ bei festem Verhältnis $\tilde{S}_+/\tilde{L}$ und im Grenzfall $\tilde{S}_+/\tilde{L} \to \infty$ bei festem Verhältnis $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ die Skalenfunktion der homogenen Substrate.
Entsprechend zur $(++)$-Konfiguration lässt sich auch für die $(+-)$-Konfiguration eine verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{+-}(S_-/S_+)$ definieren (Gl. (6.38)). Sie folgt als Grenzwert aus dem Grenzfall $(S_+/L) \to 0$ einer universellen Skalenfunktionen mit den Skalenvariablen S_-/S_+ und S_+/L (wobei $L \to \infty$ mit $S_+/L = const$), die die Kraft am kritischen Punkt beschreibt. Im Limit $S_-/S_+ \to 0$ und $S_-/S_+ \to \infty$ reduziert sich diese Skalenfunktion auf die Casimir-Amplitude $\Delta_0^{+-} > 0$ (Abb. 6.9, Gl. (6.40) und (6.41)), die die Kraft zwischen homogenen Substraten charakterisiert (Gl. (5.32) und (5.69)). Die chemische Strukturierung der Substrate ermöglicht es daher, die universelle Casimir-Amplitude auf einen bestimmten Wert aus einem endlichen positiven Wertebereich einzustellen. Das Verhältnis der verallgemeinerten Casimir-Amplituden der $(++)$-und der $(+-)$-Konfiguration als Funktion des Verhältnisses $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ ist in Abb. 6.14 gezeigt.

Die *ph*-Konfiguration einer binären Flüssigkeitsmischung nahe des kritischen Punktes zwischen einem periodisch strukturierten und einem homogenen Substrat mit positivem Oberflächenfeld interpoliert als Funktion des Verhältnisses $\tilde{S}_-/\tilde{S}_+$ der Streifenbreiten zwischen dem homogenen Fall zweier Substrate mit parallelen Oberflächenfeldern ($\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to 0$) und dem homogenen Fall zweier Substrate mit antiparallelen Oberflächenfeldern ($\tilde{S}_-/\tilde{S}_+ \to \infty$) (Abb. 6.10 und 6.12). Dementsprechend interpoliert die Skalenfunktion der Kraft am kritischen Punkt zwischen den Werten der Casimir-Amplitude Δ_0^{++} bei $S_-/S_+ = 0$ und der Casimir-Amplitude Δ_0^{+-} bei $S_-/S_+ \to \infty$. Abbildung 6.11 zeigt universelle Skalenfunktionen der Kraft am kritischen

Punkt für nicht-verschwindende Verhältnisse S_+/L, die für $S_+/L \to 0$ gegen die verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{ph}(S_-/S_+)$ konvergieren. In diesem Fall lässt sich mittels der Strukturierung der Substrate sogar das Vorzeichen der universellen Casimir-Amplitude beeinflussen. Durch eine geeignete Strukturierung lässt sich erreichen, dass die führende kritische Casimir-Kraft verschwindet und damit der führende Korrekturterm beobachtbar wird, der sonst durch den dominanten Term verdeckt ist.

Im Vergleich ist die Skalenfunktion der Kraft zwischen strukturierten Substraten in der $(++)$-Konfiguration betragsmäßig kleiner als die der $(+-)$-Konfiguration (Abb. 6.13). Für den Fall im Vergleich zum Abstand der Substrate sehr kleiner Streifen, d.h. für Verhältnisse $\tilde{S}_+/\tilde{L} \ll 1$ (Abb. 6.13(b) und 6.13(d)), ist die Skalenfunktion für den Fall der ph-Konfiguration betragsmäßig signifikant größer als für den Fall der $(++)$- und der $(+-)$-Konfiguration. Grund dafür ist das effektive Oberflächenfeld der strukturierten Substrate, zu dem sich die Oberflächenfelder der Streifen mitteln, wenn die Streifen sehr schmal sind, und das effektiv gegen null strebt, wenn die Streifen gleich breit sind, während das Oberflächenfeld des homogenen Substrats der ph-Konfiguration dagegen nicht verschwindet.

Die bisher beschriebenen Kräfte wirken alle senkrecht zu den Substraten. Im Fall der ps-Konfiguration zweier Substrate, bei der die Strukturen nicht in Phase sondern gegeneinander verschoben sind, tritt neben der normalen Kraft eine laterale Kraft auf, die versucht, die Substrate wieder in Phase zu bringen. Im Fall der ps-Konfiguration hängt die Skalenfunktion der Kraft im Vergleich zu den Skalenfunktionen der bisher betrachteten Konfigurationen zusätzlich von der Verschiebung D der Streifen des einen Substrats bzgl. der Streifen des anderen Substrats bzw. von deren relativer Verschiebung $\delta = D/S = \tilde{D}/\tilde{S}$, mit $\tilde{D} = D/\xi$ und $\tilde{S} = S/\xi$, ab. Um die Zahl der relevanten Längenskalen zu begrenzen, wird für die ps-Konfiguration das Streifenbreitenverhältnis $S_-/S_+ = 1$ gewählt, so dass $S_+ = S_- \equiv S$. Die Skalenfunktion der normalen Kraft variiert als Funktion der relativen Verschiebung δ zwischen der Skalenfunktion der Kraft der $(++)$-Konfiguration für $\delta = 0$ und der Skalenfunktion der Kraft der $(+-)$-Konfiguration für $\delta = 1$ (Abb. 6.15 und 6.17). Der Einfluss der relativen Verschiebung δ nimmt mit zunehmendem skalierten Abstand $\tilde{L}$ zwischen den Substraten ab. Der Einfluss der skalierten Streifenbreite $\tilde{S}$ auf die Skalenfunktion der normalen Kraft lässt sich nicht herausskalieren, wie die Skalenfunktion in Abhängigkeit des mit der Streifenbreite $\tilde{S}$ skalierten Abstands $\tilde{L}$ zeigt (Abb. 6.16).
Die verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{ps}(\delta)$, die die Skalenfunktion der normalen Kraft bei der kritischen Temperatur beschreibt, ergibt sich aus dem Grenzfall $S/L \to 0$ einer universellen Skalenfunktion der Variablen S/L und δ (wobei $L \to \infty$ mit $S/L = const$) (Abb. 6.18). Die verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{ps}(\delta)$ verschwindet für alle Werte der relativen Verschiebung δ, da für gleich breite positive und negative Streifen das Oberflächenfeld im Grenzfall $S/L \to 0$ effektiv gegen null strebt. Die Randbedingungen entsprechen in diesem Fall Dirichlet-Randbedingungen, für die die Kraft zwischen den Substraten im Rahmen der Mean-Field-Theorie null ist.

Die Abb. 6.5, 6.9, 6.11 und 6.18 demonstrieren die Möglichkeit, die verallgemeinerten Casimir-Amplituden durch die chemische Strukturierung gezielt zu beeinflussen. Die Tatsache, dass die verallgemeinerten Casimir-Amplituden $\Delta^{++}(S_-/S_+)$, $\Delta^{+-}(S_-/S_+)$ für ein Streifenbreitenverhältnis $S_+/S_- = 1$ und die verallgemeinerte Casimir-Amplitude $\Delta^{ps}(\delta)$ für alle Werte von δ verschwinden und die zugehörigen Randbedingungen effektiv Dirichlet-Randbedingungen entsprechen, ist bemerkenswert. Im Allgemeinen bricht in klassischen Flüssigkeiten das Substratpotential die Symmetrie des Ordnungsparameters, so dass solche Systeme keine Dirichlet-Randbedingungen besitzen. In Quantenflüssigkeiten wie z.B. in kritischen superfluiden He^4-Filmen

können dagegen Dirichlet-Randbedingungen auftreten [42, 48]. Die Abb. 6.5, 6.9, 6.11 und 6.18 zeigen, dass auch in beschränkten klassischen Flüssigkeiten für geeignet gewählte chemische Strukturierungen effektive Dirichlet-Randbedingungen möglich sind.

Die Skalenfunktion der lateralen Kraft ist für Verschiebungen $\delta = 0$ und $\delta = 2$, für die das System in (++)-Konfiguration ist, und für $\delta = 1$, wenn sich das System in (+−)-Konfiguration befindet, null (Abb. 6.19 und 6.20). Für Verschiebungen $0 < \delta < 1$ ist die Skalenfunktion der Kraft negativ, d.h. die Kraft wirkt der Verschiebung entgegen. Für $1 < \delta < 2$ ist sie positiv, d.h. die Kraft wirkt in die Richtung der Verschiebung. Bei $\delta = 1$ besitzt die Skalenfunktion der lateralen Kraft einen Wendepunkt, was bedeutet, dass die (+−)-Konfiguration eine instabile Konfiguration ist.
Der singuläre Anteil der Freien Energie, die nötig ist, um die strukturierten Substrate gegeneinander zu verschieben (Gl. (6.43)) ist durch eine Skalenfunktion (Gl. (6.44), Abb. 6.21) gegeben, die für $\tilde{D} \simeq \tilde{S}$ ein Maximum besitzt und für $\tilde{D}/\tilde{S} = 0.5$ und $\tilde{D}/\tilde{S} = 1.5$ Wendepunkte, die den maximalen Kräften zwischen den Substraten entsprechen. Das Maximum dieser Skalenfunktion der Freien Energie ist die Aktivierungsenergie, die nötig ist, um ein System von einer (++)-Konfiguration durch relatives Verschieben der Substrate um $\tilde{D} = \tilde{S}$ in die benachbarte (+−)-Konfiguration zu bringen. Die Aktivierungsenergie hängt vom skalierten Abstand zwischen den Substraten ab und verschwindet für größer werdende skalierte Abstände $\tilde{L}$ (Abb. 6.22).

Durch die chemische Strukturierung der Substrate entsteht ein nicht-singuläre Hintergrundsbeitrag der van der Waals-Kraft (Abb. 6.23) zur lateralen Kraft. Dieser Beitrag ist für Längenverhältnisse $\tilde{S} \simeq \tilde{L}$ im Vergleich zur kritischen lateralen Kraft vernachlässigbar.

Vom theoretischen Gesichtspunkt aus sollte es daher möglich sein, die laterale kritische Casimir-Kraft zwischen zwei strukurierten Substraten zu messen. Eine geeignete Messmethode ist die Kraftmikroskopie (AFM – atomic force microcopy), mit der bereits sowohl die normale elektromagnetische Casimir-Kraft zwischen einem planaren Substrat und einer Kugel [170, 171, 172] als auch die laterale elektromagnetische Casimir-Kraft zwischen einem strukturierten planaren Substrat und einer strukturierten Kugel gemessen wurde [170, 173]. Aus experimenteller Sicht wird eine der Hauptschwierigkeiten sein, die beiden Substrate und ihre lateralen Strukturen parallel auszurichten und parallel zu halten.
Diese Schwierigkeit bleibt auch für die Messung der normalen kritischen Casimir-Kraft zwischen zwei strukturierten Substraten bestehen. Im Fall der normalen kritischen Casimir-Kraft zwischen einem strukturierten und einem homogenen Substrat lässt sich diese Schwierigkeit umgehen, wenn ein Film einer binären Mischung auf einem strukturierten Substrat betrachtet wird. Die Casimir-Kraft ergibt sich in diesem Fall dann aus der Filmdicke. Dieses Experiment entspricht der Erweiterung der Messungen an einem binären Benetzungsfilm nahe seiner kritischen Temperatur auf einem homogenen Substrat [44].

Die für halbunendliche Systeme berechnete (Exzess-)Adsorption einer binären Mischung an einem strukturierten Substrat lässt sich mit dem differentiellen Refraktometer [99] experimentell bestimmen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Mean-Field-Ergebnisse stellen eine Grundlage für weiterführende Arbeiten wie Monte-Carlo-Simulationen und feldtheoretische Untersuchungen dar, mit denen die vorliegenden Ergebnisse überprüft und auf $d = 3$ ausgeweitet werden können.

9 Anhang

9.1 Korrelationsfunktionen

Um die kritischen Phänomene besser verstehen zu können, reicht es nicht aus, nur die thermodynamischen Größen zu betrachten. Es müssen auch die Fluktuationen der Dichten der extensiven Größen wie z.B. der Dichte $n = N/V$ der Teilchenzahl N pro Volumen V oder der Magnetisierung $M = m/V$, der Dichte des magnetischen Moments m, berücksichtigt werden und ihre Korrelationen untersucht werden.
Im folgenden werden die Fluktuationen in einer Flüssigkeit studiert, es kann aber auch eine analoge Untersuchung für magnetische Systeme durchgeführt werden, bei der dann die Teilchen durch Spins und die weiteren Größen durch ihre magnetischen Entsprechungen ersetzt werden [13, 113, 174, 175].
Die mikroskopische Dichte $n(\mathbf{r})$ an einem Punkt $\mathbf{r}$ in der Flüssigkeit ist gegeben durch

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\,, \tag{9.1}$$

wobei $\mathbf{r}_i$ die räumliche Koordinaten des Teilchens i beschreibt.

Die mittlere Dichte $\langle n(\mathbf{r})\rangle = n$ ergibt sich durch die Mittelung

$$\langle n(\mathbf{r})\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int n(\mathbf{r}) P_N \,\mathrm{d}^N\mathbf{r}\,\mathrm{d}^N\mathbf{p}\,, \tag{9.2}$$

wobei $P_N = P_N(\mathbf{r}_i, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)$ die Wahrscheinlichkeit ist, N Teilchen an den Orten $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, $\ldots$, $\mathbf{r}_N$ mit dem Impulsen $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$, $\ldots$, $\mathbf{p}_N$ vorzufinden, die sich im Rahmen eines groß-kanonischen Systems berechnen lässt. Desweiteren bedeuten $\mathrm{d}^N\mathbf{r} = \mathrm{d}\mathbf{r}_1\,\mathrm{d}\mathbf{r}_2 \ldots \mathrm{d}\mathbf{r}_N$ und $\mathrm{d}^N\mathbf{p} = \mathrm{d}\mathbf{p}_1\,\mathrm{d}\mathbf{p}_2 \ldots \mathrm{d}\mathbf{p}_N$.

Eine Korrelation zwischen den Teilchen wird durch die Wahrscheinlichkeit $\langle n(\mathbf{r})\rangle\langle n(\mathbf{r}')\rangle$ beschrieben, d.h. durch die bedingte Wahrscheinlichkeit ein Teilchen am Ort $\mathbf{r}$ vorzufinden, wenn sich mit Sicherheit ein Teilchen an der Stelle $\mathbf{r}'$ befindet.
Wichtiger ist die Dichte-Dichte-Korrelation $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ der Fluktuationen der Dichte $n(\mathbf{r})$ bzgl. ihres Mittelwerts $\langle n(\mathbf{r})\rangle$:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Big\langle \{n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r})\rangle\}\,\{n(\mathbf{r}') - \langle n(\mathbf{r}')\rangle\}\Big\rangle\,. \tag{9.3}$$

Die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ wird auch als Paar-Korrelationsfunktion bezeichnet. Für einen translationsinvarianten Raum ist sie nicht mehr von zwei Ortkoordinaten $\mathbf{r}$ und $\mathbf{r}'$ abhängig, sondern nur noch von deren Differenz $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$: $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \to G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Es gilt dann:

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')\rangle - n^2\,. \tag{9.4}$$

Für große Abstände zwischen den betrachteten Teilchen, $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \to \infty$, sind die Teilchen unkorreliert, $\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')\rangle \to \langle n(\mathbf{r})\rangle\langle n(\mathbf{r}')\rangle = n^2$, so dass die Korrelationsfunktion für große Abstände verschwindet:

$$G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \to 0 \quad \text{für} \quad |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \to \infty\,. \tag{9.5}$$

Die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion lässt sich mit der isothermen Kompressibilität κ_T (siehe Gl. (2.13)) in Verbindung bringen:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_T^0} = \frac{1}{n}\int G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\mathrm{d}\mathbf{r}\,, \tag{9.6}$$

wobei κ_T^0 die isothermen Kompressibilität eines idealen Gases am kritischen Punkt ist[1].

Dieser Zusammenhang zwischen der Kompressibilität κ_T mit der Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r})$ wird auch als Fluktuations-Dissipations-Theorem[2] bezeichnet. Da die Größe κ_T bei der Annäherung an die kritische Temperatur T_c divergiert (siehe Gl. (2.15)), muss auch die Reichweite der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion für $T \to T_c$ divergieren, damit die Gl. (9.6) erfüllt ist.

Strukturfaktor

Bei Streuung von elektromagnetischer Strahlung an Teilchen ist man an der Intensitätsverteilung der elastisch gestreuten Strahlung in Abhängigkeit vom Impulsübertrag $\mathbf{q}$ (siehe Abb. 9.1) interessiert.

Bezeichnet $I(\mathbf{q})$ die Intensität der um $\mathbf{q}$ gestreuten Strahlung und $I^0(\mathbf{q})$ die Intensität der gestreuten Strahlung, wenn die Teilchen nicht korreliert sind, d.h. wenn sie nicht wechselwirken, dann gilt für das Verhältnis $I(\mathbf{q})/I^0(\mathbf{q})$:

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I^0(\mathbf{q})} = \frac{1}{n}\int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}G(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r}\,. \tag{9.7}$$

Der Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ ist als die räumliche Fouriertransformierte der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r})$ definiert:

$$S(\mathbf{q}) = \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}G(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r}\,. \tag{9.8}$$

Es ergibt sich dann:

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I^0(\mathbf{q})} = \frac{1}{n}S(\mathbf{q})\,. \tag{9.9}$$

Der Strukturfaktor gibt an, wie die Intensität der um $\mathbf{q}$ gestreuten Strahlung von der Intensität abweicht, wenn die Teilchen nicht korreliert sind. Er ist somit ein Maß für den Einfluss der

[1] Im Fall vom magnetischen Systemen tritt die isotherme Suszeptibilität χ_T (siehe Gl. (2.14)) an die Stelle der isothermen Kompressibilität, die isothermen Kompressibilität κ_T^0 des idealen Gases wird durch die Suszeptibilität χ_T^0 eines idealen Paramagneten ersetzt, für die gilt: $\chi_T^0 = \frac{C^*}{T}$, mit der Curie-Konstanten $C^* = \frac{\mu_0\mu^2 n}{3k_B}$ und dem magnetischen Moment μ eines Spins.

[2] Das verallgemeinerte Fluktuations-Dissipations-Theorem verknüpft die Antwort $\delta x(\mathbf{r})$ einer Variablen $x(\mathbf{r})$ (z.B. des Ordnungsparameters $\phi(\mathbf{r})$) auf eine äußere Störung $\delta y(\mathbf{r})$ ihrer konjugierten Variablen $y(\mathbf{r})$ (z.B. der zum Ordnungsparameter konjugierten Kraft $\pi(\mathbf{r})$) mit den inneren Fluktuationen des Systems, die durch die Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ gegeben sind: $\delta x(\mathbf{r}) \sim \int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,\delta y(\mathbf{r}')\,\mathrm{d}^3\mathbf{r}'$, [113].
Im homogenen Fall sind δx und δy ortsunabhängig, so dass dann gilt: $\frac{\delta x}{\delta y} \sim \int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,\mathrm{d}^3\mathbf{r}'$.

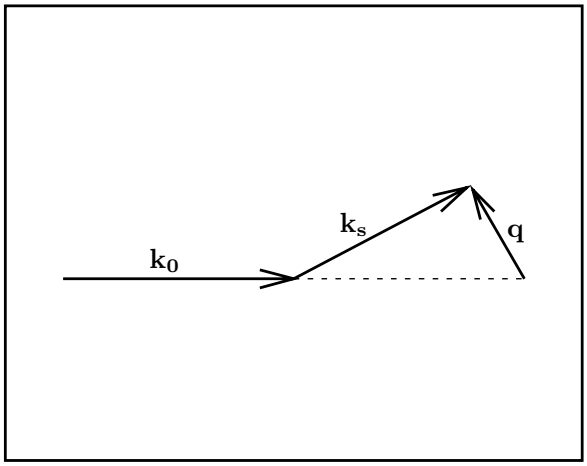


Abb. 9.1: Impulsübertrag bei der quasi-elastischen Streuung von elektromagnetischer Strahlung an einem Teilchen. $\mathbf{k_0}$ bezeichnet den Wellenvektor der einfallenden Strahlung, $\mathbf{k_s}$ den der gestreuten Strahlung, $\hbar\,\mathbf{q}$ ist der übertragende Impuls. Geht man davon aus, dass die Anregungsenergie der Teilchen klein ist im Vergleich zur einfallenden Strahlung, ist die Streuung quasi-elastisch, $|\mathbf{k_0}| \approx |\mathbf{k_s}| = k$.

Teilchenkorrelation.

Bei Annäherung an den kritischen Punkt wird der Strukturfaktor für kleine $\mathbf{q}$ sehr groß, d.h. die Streuintensitäten wachsen für kleine Ablenkungen stark an. Dieses Phänomen ist als kritische Opaleszenz (siehe Kapitel 1) bekannt.

direkte Korrelationsfunktion

Die Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ enthält aufgrund ihrer Definition (9.3) sowohl Korrelationen eines Teilchens mit sich selbst als auch Korrelationen mit anderen Teilchen. Daher wird die Korrelationsfunktion in zwei Anteile aufgespaltet:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') &= \left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) \right\rangle - n^2 \\ &= n\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - n^2\Gamma(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,. \end{aligned} \tag{9.10}$$

Der erste Term beschreibt die Korrelation eines Teilchens mit sich selbst („Auto-Korrelation“), der zweite Term $\Gamma(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ die Korrelation mit anderen Teilchen („totale Korrelation“).
Das kritische Verhalten der Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r})$ überträgt sich auf die totale Korrelationsfunktion $\Gamma(\mathbf{r})$, d.h. sie divergiert für $T \to T_c$ und wird langreichweitig. Daher wird die direkte Korrelationsfunktion $C(\mathbf{r})$ eingeführt:

$$\Gamma(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = C(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + n\int C(\mathbf{r}-\mathbf{r}'')\Gamma(\mathbf{r}-\mathbf{r}'')\,\mathrm{d}\mathbf{r}''\,. \tag{9.11}$$

Die Fouriertransformierte $\tilde{\Gamma}(\mathbf{q})$ der totalen Korrelationsfunktion $\Gamma(\mathbf{r})$, $\tilde{\Gamma}(\mathbf{q}) = \int \Gamma(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\mathrm{d}\mathbf{r}$, hängt wie folgt mit der Fouriertransformierten $\tilde{C}(\mathbf{q})$ der direkten Korrelationsfunktion $C(\mathbf{r})$, $\tilde{C}(\mathbf{q}) = \int C(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\mathrm{d}\mathbf{r}$, zusammen:

$$\tilde{C}(\mathbf{q}) = \frac{\tilde{\Gamma}(\mathbf{q})}{1+n\tilde{\Gamma}(\mathbf{q})}\,. \tag{9.12}$$

Während $\tilde{\Gamma}(\mathbf{q}=0) \to \infty$, gilt $\tilde{C}(\mathbf{q}=0) \approx \frac{1}{n}$, d.h. die direkte Korrelationsfunktion $C(\mathbf{r})$ divergiert nicht, besitzt also eine kurze Reichweite, auch bei $T = T_c$.

Für den Zusammenhang zwischen der totalen Korrelationsfunktion $\Gamma(\mathbf{r})$ bzw. der direkten Korrelationsfunktion $C(\mathbf{r})$ mit dem Strukturfaktor $S(\mathbf{r})$ gilt:

$$S(\mathbf{q}) = n + n^2\tilde{\Gamma}(\mathbf{q}) \tag{9.13}$$

$$S(\mathbf{q}) = \frac{n}{1 - n\tilde{C}(\mathbf{q})} \tag{9.14}$$

Ornstein-Zernike-Näherung

Da die direkte Korrelationsfunktion auch in der Nähe des kritischen Punktes endlich bleibt (siehe oben), kann sie für alle Temperaturen um $\mathbf{q} = 0$ entwickelt werden, vorausgesetzt, dass das System isotrop ist, so dass die Winkelabhängigkeiten verschwinden, $C(\mathbf{q}) = C(q)$:

$$\tilde{C}(q) = \tilde{C}(0) + \sum_{j=1}^{\infty} c_j\, q^j\,, \tag{9.15}$$

Für die Koeffizienten gilt:

$$\begin{aligned} c_j &= \frac{1}{j!}\frac{\partial^j}{\partial q^j}\,\tilde{C}(q)\Big|_{q=0} \\ &= \frac{(-i)^j}{j!}\int_{-1}^{1} x^j\,dx \int_0^{\infty} r^{j+2}C(r)\,\mathrm{d}r\,. \end{aligned} \tag{9.16}$$

Es zeigt sich, dass die ungeraden Koeffizienten verschwinden.

Die Ornstein-Zernike-Näherung betrachtet den Bereich kleiner Wellenzahlüberträge; sie vernachlässigt in der Entwicklung (9.15) die Terme der Ordnung q^4 und höher:

$$\tilde{C}(q) = \tilde{C}(0) + c_2\, q^2\,. \tag{9.17}$$

Damit liefert die Ornstein-Zernike-Näherung für kleine q bzw. für große Abstände r eine Lorentz[3]-Kurve für den Strukturfaktor $S(q)$:

$$\frac{I(q)}{I^0(q)} = \frac{1}{n}S(q) \approx -\frac{1}{n\,c_2}\,\frac{1}{\xi^{-2}+q^2} \quad \text{mit} \quad \xi^2 = \frac{-n\,c_2}{1-n\tilde{C}(0)}\,. \tag{9.18}$$

Daraus folgt für die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion $G(r)$ in der Ornstein-Zernike-Näherung die folgende Form:

$$G(r) \approx -\frac{1}{c_2}\,\frac{e^{-\frac{r}{\xi}}}{r}\,. \tag{9.19}$$

Der exponentielle Abfall der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion $G(r)$ definiert die Korrelationslänge ξ, die ein Maß für die Reichweite der Korrelationen ist. Da die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion $G(r)$ für $T \to T_c$ divergiert (siehe Gl. (9.6)), muss auch die Korrelationslänge ξ für $T \to T_c$ divergieren:

$$\xi \to \infty \quad \text{für} \quad T \to T_c \tag{9.20}$$

[3] Hendrik Antoon Lorentz, ⋆ 13. Juli 1853 in Arnheim, Niederlande, † 4. Februar 1928 in Haarlem, Niederlande

Fisher-Näherung

Trägt man die inverse Streuintensität $\frac{I^0(q)}{I(q)}$ über dem Quadrat des Impulsübertrags q^2 auf, erwartet man gemäß Gl. (9.18) eine Gerade. Experimente liefern jedoch ein Verhalten der inverse Streuintensitat $\frac{I^0(q)}{I(q)}$, das nicht proportional zu q^2 ist, sondern für kleine Werte von q^2 kleinere Werte als erwartet aufweist.
Die Daten lassen sich durch die folgende Annahme für den Strukturfaktor im Bereich kleiner Impulsüberträge q erklären [176]:

$$S(q) \sim q^{-2+\eta} \,. \tag{9.21}$$

Für die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion gilt dann für im Vergleich zu den Teilchenabständen große Abstände r, die kleiner sind als die Korrelationslänge ξ:

$$G(r)_{T\to T_c} \sim r^{-(d-2+\eta)} \,. \tag{9.22}$$

Damit wird der kritische Exponent η definiert. Er charakterisiert die Abweichung der Korrelationsfunktion eines Systems vom Ornstein-Zernike-Verhalten (9.19) und verschwindet für die Ornstein-Zernike-Näherung, $\eta = 0$.

9.2 Gittergasmodell

In diesem Abschnitt wird die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}_{fl}$ eines begrenzten Systems von N Flüssigkeitsteilchen auf die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}_{mag}$ eines begrenzten Systems von N Spins umgerechnet.

Für das fluide System ist die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}_{fl}$ durch die Besetzungszahl n_i des in Zellen eingeteilten Systemvolumens V_+, die Wechselwirkung w_{ij} zwischen den Teilchen, die Wechselwirkung V_i der Teilchen mit der begrenzenden Oberfläche und dem chemischen Potential μ der Teilchen gegeben (vergleiche Gl. (2.21)):

$$\mathcal{H}_{fl} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} w_{ij}\; n_i\; n_j + \sum_i (V_i - \mu)\; n_i \qquad \text{wobei } i,j \in V_+ \,. \tag{9.23}$$

Durch Einsetzen des Zusammenhangs zwischen der Besetzungszahl n_i einer Zelle und dem Spin s_i im Gittermodell, $n_i = \frac{1}{2}\,(s_i + 1)$ (siehe Gl. (2.22)), ergibt sich:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{fl} &= \frac{1}{8}\sum_{i,j} w_{ij}\; (s_i+1)\; (s_j+1) + \frac{1}{2}\sum_i (V_i - \mu)\; (s_i+1) \\
&= \frac{1}{8}\sum_{i,j} w_{ij}\; s_i\; s_j + \frac{1}{8}\sum_{i,j} w_{ij}\; s_i + \frac{1}{8}\sum_{i,j} w_{ij}\; s_j + \frac{1}{8}\sum_{i,j} w_{ij} + \frac{1}{2}\sum_i V_i\; s_i - \frac{1}{2}\mu\sum_i s_i \\
&\quad + \frac{1}{2}\sum_i (V_i - \mu) \\
&= \frac{1}{8}\sum_{i,j} w_{ij}\; s_i\; s_j + \frac{1}{4}\sum_{i,j} w_{ij}\; s_i + \frac{1}{2}\sum_i V_i\; s_i - \frac{1}{2}\mu\sum_i s_i + E_x \\
&\quad \text{mit} \quad E_x = \frac{1}{8}\sum_{i,j} w_{ij} + \frac{1}{2}\sum_i (V_i - \mu) \,.
\end{aligned} \tag{9.24}$$

Im nächsten Schritt wird die Doppelsumme

$$\sum_{i,j} w_{ij}\ s_i = \sum_{i\in V_+} \Big(\sum_{j\in V_+} w_{ij} \Big)\ s_i \tag{9.25}$$

aus dem zweiten Term von Gl. (9.24) betrachtet. Die Zellen i und j, über die summiert wird, liegen im Halbraum V_+. Dieser Halbraum V_+ lässt sich als Differenz $V - V_-$ des gesamten Raums V und des negativen Halbraums V_- schreiben:

$$\sum_{j\in V_+} w_{ij} = \sum_{j\in V} w_{ij} - \sum_{j\in V_-} w_{ij} \qquad \text{mit } V = V_+ \cup V_- \,. \tag{9.26}$$

Damit ergibt sich aus Gl. (9.25)

$$\sum_{i,j} w_{ij}\ s_i = \sum_{i\in V_+} \Big(\sum_{j\in V} w_{ij} - \sum_{j\in V_-} w_{ij} \Big)\ s_i = \sum_{i\in V_+} \sum_{j\in V} w_{ij}\ s_i - \sum_{i\in V_+} \sum_{j\in V_-} w_{ij}\ s_i \,. \tag{9.27}$$

Unter der Annahme, dass die Wechselwirkung w_{ij} zwischen zwei Teilchen nicht von den jeweiligen Zellen i und j, in denen sich die Teilchen befinden, anhängt, sondern nur vom Abstand zwischen den Teilchen, wird der Term $\sum_{j\in V} w_{ij}$ unabhängig von i, $w_{ij} \rightsquigarrow w_j$:

$$\sum_{j\in V} w_{ij} = \sum_{j\in V} w_j = w_0 \,, \tag{9.28}$$

so dass sich Gl. (9.27) zu

$$\sum_{i,j} w_{ij}\ s_i = w_0 \sum_{i\in V_+} s_i + \sum_{i\in V_+} \sum_{j\in V_-} w_{ij}\ s_i \tag{9.29}$$

umschreiben lässt. Für die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}_{fl}$ (9.24) erhält man dann:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{fl} &= \frac{1}{8} \sum_{i,j} w_{ij}\, s_i\, s_j + \frac{1}{4}\, w_0 \sum_{i\in V_+} s_i - \frac{1}{4} \sum_{i\in V_+} \sum_{j\in V_-} w_{ij}\, s_i + \frac{1}{2} \sum_{i\in V_+} V_i\, s_i - \frac{1}{2}\, \mu \sum_{i\in V_+} s_i + E_x \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{4}\, w_{ij}\, s_i\, s_j - \frac{1}{2} \Big(\mu - \frac{1}{2}\, w_0 \Big) \sum_{i\in V_+} s_i - \frac{1}{2} \sum_{i\in V_+} \Big(- V_i + \sum_{j\in V_-} w_{ij} \Big)\, s_i + E_x \,. \end{aligned} \tag{9.30}$$

Der Vergleich von Gl. (9.30) mit der Hamilton-Funktion $\mathcal{H}_{mag}$ des Ising-Systems (siehe Gl. (2.21))

$$\mathcal{H}_{mag} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij}\ s_i\ s_j - h \sum_i s_i - \sum_i h_i\ s_i + E_0 \tag{9.31}$$

liefert für die Kopplungskonstanten J_{ij} der Spins, das globale externe Feld h, das lokale externe Feld h_i und die Energie E_0 der Spins ohne externe Felder die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= -\frac{1}{4}\, w_{ij} \\ h &= \frac{1}{2} \left(\mu - \frac{1}{2}\, w_0 \right) = \frac{1}{2}\, (\mu - \mu_0) \\ h_i &= \frac{1}{2} \big(- V_i + \sum_{j\in V_-} w_{ij} \big) \\ E_0 &= E_x = \frac{1}{8} \sum_{i,j} w_{ij} + \frac{1}{2} \sum_i (V_i - \mu) \,. \end{aligned} \tag{9.32}$$

Dabei wurde der Term $\frac{1}{2}w_0$ mit dem chemischen Potential μ_0, das bei der Koexistenz von Flüssigkeit und Gas herrscht, identifiziert.

9.3 Ginzburg-Landau-Kriterium

Damit bei der Berechnung der Zustandsumme Z im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie (siehe Abschnitt 2.5, Gl. (2.39)) die Summe über alle Ordnungsparameterkonfigurationen durch die wahrscheinlichste Konfiguration (siehe Gl. (2.41)) ersetzt werden kann, müssen die Fluktuationen des Ordnungsparameters auf dem Bereich $(\xi^{\pm})^d$ bedeutend kleiner sein als der wahrscheinlichste Wert des Ordnungsparameters [110, 113]:

$$\int_{r<\xi^{\pm}} \langle(\phi(\mathbf{r}) - \langle\phi(\mathbf{r})\rangle)^2\rangle \,\mathrm{d}\mathbf{r} \ll \int_{r<\xi^{\pm}} \langle\phi(\mathbf{r})\rangle^2 \,\mathrm{d}\mathbf{r}\,. \tag{9.33}$$

Die Fluktuationen werden durch die Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r})$ (siehe Gl. (9.3)) beschrieben,

$$G(\mathbf{r}) = \langle(\phi(\mathbf{r}) - \langle\phi(\mathbf{r})\rangle)^2\rangle\,, \tag{9.34}$$

für die sich mit dem Ginzburg-Landau-Funktional $G(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi b'}\frac{e^{-\frac{|\mathbf{r}|}{\xi^{\pm}}}}{|\mathbf{r}|}$ ergibt (vergleiche Gl. (9.19)), so dass in der Nähe des kritischen Punktes, d.h. für große Korrelationslängen ξ gilt:

$$\begin{aligned}\int_{r<\xi^{\pm}} G(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^d r &\approx \frac{1}{8\pi b'}\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{e^{-\frac{r}{\xi^{\pm}}}}{r}r^2\sin\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}r\\ &= \frac{1}{2b'}\int_0^{\infty} r e^{-\frac{r}{\xi^{\pm}}}\,\mathrm{d}r\\ &= \frac{1}{2b'}(\xi^{\pm})^2\,,\end{aligned} \tag{9.35}$$

wobei hier für die Korrelationslänge $\xi^+ = \sqrt{\frac{2b'}{\tau}}$ gilt, mit $\tau = bt$ (siehe Gl. (2.43)), so dass

$$\int_{r<\xi^{+}} \langle(\phi(\mathbf{r}) - \langle\phi(\mathbf{r})\rangle)^2\rangle \,\mathrm{d}^d r = \frac{1}{b\,t}\,. \tag{9.36}$$

Der Mittelwert $\langle\phi(\mathbf{r})\rangle^2$ kann für schwach ortsabhängige Ordnungsparameterprofile mit dem wahrscheinlichsten Wert $\phi_0 = \frac{12\tau}{u} = \frac{12b\,t}{u}$ genähert werden:

$$\begin{aligned}\int_{r<\xi^{+}} \langle\phi(\mathbf{r})\rangle^2\,\mathrm{d}^d r &\approx \phi_0^2\,(\xi^+)^d\\ &= \frac{12b\,t}{u}\,(\xi^+)^d\end{aligned} \tag{9.37}$$

Mit der Korrelationslänge $\xi^+ = \xi_0^+|t|^{-\nu}$ ergibt sich für Gl. (9.37)

$$\int_{r<\xi^{+}} \langle\phi(\mathbf{r})\rangle^2\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \frac{12b}{u}\,\left(\xi_0^+\right)^d|t|^{-\nu d+1}\,. \tag{9.38}$$

Gleichung (9.33) liefert in Kombination mit Gl. (9.36) und Gl. (9.38) das Ginzburg-Kriterium:

$$|t|^{\nu d-2} \ll \frac{12b^2}{u}\,\left(\xi_0^+\right)^d\,, \tag{9.39}$$

bzw. mit dem kritischen Exponenten $\nu = \frac{1}{2}$

$$|t|^{\frac{d-4}{2}} \ll \frac{12b^2}{u}\,\left(\xi_0^+\right)^d\,. \tag{9.40}$$

9.4 Differentialgleichung für begrenzte Systeme

In diesem Abschnitt soll die Differentialgleichung und die zugehörige(n) Randbedingung(en) für den Ordnungsparameter $m(z)$ eines Systems hergeleitet werden, das entweder durch ein homogenes Substrat (halbunendliches System, siehe Kapitel 3) oder durch zwei homogene parallele Substrate (Filmgeometrie, siehe Kapitel 5) begrenzt wird.
Ausgangspunkt ist die Filmgeometrie mit einem Abstand L zwischen den Substraten. Das halbunendliche System erhält man, indem man den Grenzfall $L \to \infty$ für den Substratabstand betrachtet.

Die Hamiltonfunktion $\mathcal{H}[\phi]$ lässt sich in ein Volumenintegral $\mathcal{H}_b[\phi]$ (siehe Gl. (3.8) und (5.35)) und ein Oberflächenintegral $\mathcal{H}_s[\phi]$ (siehe Gl. (3.9) und (5.36)) aufspalten:

$$\mathcal{H}_b[\phi] = \int_V \frac{1}{2}\,(\partial_z\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4 - h\,\phi\;\mathrm{d}^{d-1}\mathbf{r}_\parallel\,\mathrm{d}z\,, \tag{9.41}$$

$$\mathcal{H}_s[\phi] = \int_S \frac{c_s}{2}\,\phi^2 - h_s\,\phi\;\mathrm{d}^{d-1}\mathbf{r}_\parallel\,, \tag{9.42}$$

wobei z den Abstand von einem der Substrate, $\mathbf{r}_\parallel$ einen Vektor parallel zum Substrat beschreibt, c_s ist die Oberflächenverstärkung und h_s das Oberflächenfeld der begrenzenden Oberfläche S, die im Fall der Filmgeometrie durch die Flächen der beiden Substrate gegeben ist. Da im Fall homogener Substrate der Ordnungsparameter nur von z abhängt, kann die Variable $\mathbf{r}_\parallel$ ausintegriert werden:

$$\mathcal{H}_b[\phi] = A\int_0^L \frac{1}{2}(\partial_z\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4 - h\,\phi\,\mathrm{d}z\,, \tag{9.43}$$

$$\mathcal{H}_s[\phi] = A\left[\frac{c_s}{2}\Big(\phi^2(z=0)+\phi^2(z=L)\Big) - h_s\Big(\phi(z=0)+\phi(z=L)\Big)\right], \tag{9.44}$$

wobei A die $(d-1)$-dimensionale Fläche des Substrats ist, $A = \int \mathrm{d}^{d-1}\mathbf{r}_\parallel = \int \mathrm{d}x\;\mathrm{d}y_1\cdots\mathrm{d}y_{d-2}$, die in Mean-Field-Näherung mit $d=4$ (Abschnitt 2.6) dreidimensional ist und sich in x-, y_1- und y_2-Richtung erstreckt.

Die Minimierungsbedingung der Mean-Field-Theorie (siehe Gl. (2.47))

$$\left.\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\phi}\right|_m \stackrel{!}{=} 0 \tag{9.45}$$

liefert in diesem Fall:

$$\frac{\partial}{\partial\phi}\left\{\int_0^L\left(\frac{1}{2}\,(\partial_z\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4 - h\,\phi\right)\mathrm{d}z + \frac{c_s}{2}\Big(\phi^2(z=0)+\phi^2(z=L)\Big) - h_s\Big(\phi(z=0)+\phi(z=L)\Big)\right\}\Bigg|_{\phi=m} \stackrel{!}{=} 0\,. \tag{9.46}$$

Nun wird die Reihenfolge von Differentiation und Integration vertauscht:

$$\int_0^L \frac{\partial}{\partial\phi}\left\{\frac{1}{2}\,(\partial_z\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4 - h\,\phi\right\}\mathrm{d}z\Bigg|_{\phi=m} + \frac{\partial}{\partial\phi}\left\{\frac{c_s}{2}\Big(\phi^2(z=0)+\phi^2(z=L)\Big) - h_s\Big(\phi(z=0)+\phi(z=L)\Big)\right\}\Bigg|_{\phi=m} \stackrel{!}{=} 0\,. \tag{9.47}$$

Der erste Term unter dem Integral wird partiell nach z integriert:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\int_0^L \partial_\phi\,(\partial_z\phi)^2\,\mathrm{d}z &= \frac{1}{2}\int_0^L (\partial_z\phi\partial_\phi)\,(\partial_z\phi)\,\mathrm{d}z \\
&= \Big[\,(\partial_z\phi\partial_\phi)\,\phi\Big]_0^L - \int_0^L \big(\partial_z^2\phi\,\partial_\phi\big)\,\phi\,\mathrm{d}z \\
&= \Big[\partial_z\phi\,(\partial_\phi\phi)\Big]_0^L - \int_0^L \partial_z^2\phi\,(\partial_\phi\phi)\,\mathrm{d}z \\
&= \Big[\partial_z\phi\Big]_0^L - \int_0^L \partial_z^2\phi\,\mathrm{d}z \\
&= \partial_z\phi|_{z=L} - \partial_z\phi|_{z=0} - \int_0^L \partial_z^2\phi\,\mathrm{d}z\,. \qquad (9.48)
\end{aligned}$$

Es ergibt sich damit für die Minimierungsbedingung (9.47):

$$\begin{aligned}
&\partial_z\phi|_{z=L} - \partial_z\phi|_{z=0} - \int_0^L \partial_z^2\phi\,\mathrm{d}z + \int_0^L \frac{\partial}{\partial\phi}\Big(\frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4 - h\,\phi\Big)\,\mathrm{d}z \\
&\quad + \frac{c_s}{2}\,\frac{\partial}{\partial\phi}\Big(\phi^2(z=0) + \phi^2(z=L)\Big) - h_s\,\frac{\partial}{\partial\phi}\Big(\phi(z=0) + \phi(z=L)\Big)\Big|_{\phi=m} \stackrel{!}{=} 0\,. \qquad (9.49)
\end{aligned}$$

Mit dem Mean-Field-Wert $m(z)$ des Ordnungsparameters gilt:

$$\begin{aligned}
&-\int_0^L (\partial_z^2 m + \tau\,m + \frac{u}{3!}\,m^3 - h)\,\mathrm{d}z + \partial_z m|_{z=L} - \partial_z m|_{z=0} \\
&\qquad\qquad + c_1\,m(z=0) + c_2\,m(z=L) - h_1 - h_2 \stackrel{!}{=} 0\,, \qquad (9.50)
\end{aligned}$$

wobei die Oberflächenverstärkung c_s und das Oberflächenfeld h_s der gesamten begrenzenden Oberfläche S nun in die Oberflächenverstärkungen c_1 und c_2 bzw. in die Oberflächenfelder h_1 und h_2 der beiden begrenzenden Substrate umgeschrieben wurde:

$$c_1 = c_s|_{z=0} \quad \text{und} \quad c_2 = c_s|_{z=L} \qquad (9.51)$$

$$h_1 = h_s|_{z=0} \quad \text{und} \quad h_2 = h_s|_{z=L}\,. \qquad (9.52)$$

Das Integral, die Terme an der Oberfläche ($z = 0$) und die Terme im System ($z = L$) müssen unabhängig voneinander verschwinden:

$$\int \partial_z^2 m + \tau m + \frac{u}{6}\,m^3 - h\;\mathrm{d}z \stackrel{!}{=} 0 \qquad (9.53)$$

$$-\,\partial_z m|_{z=0} + c_1\,m(z=0) - h_1 \stackrel{!}{=} 0 \qquad (9.54)$$

$$\partial_z m|_{z=L} + c_2\,m(z=L) - h_2 \stackrel{!}{=} 0\,. \qquad (9.55)$$

Daraus ergibt sich die Differentialgleichung, die sowohl für halbunendliche Systeme als auch die Filmgeometrie gilt,

$$\partial_z^2 m + \tau m + \frac{u}{6}\,m^3 - h = 0 \qquad (9.56)$$

und die Randbedingungen für die Filmgeometrie

$$\partial_z m|_{z=0} = c_1\,m(z=0) - h_1 \qquad (9.57)$$

$$\partial_z m|_{z=L} = -c_2\,m(z=L) + h_2\,. \qquad (9.58)$$

Um die Randbedingungen für halbunendliche Systeme zu erhalten, wird der Grenzübergang $L \to \infty$ durchgeführt, wobei aus dem zweiten Substrat de facto Bulk wird. Dort verschwindet das Oberflächenfeld, $h_2|_{L\to\infty} = 0$.
Oberhalb von T_c besitzt der Ordnungsparameter bei Abwesenheit eines externen globalen Feldes einen verschwindenden Bulkwert (siehe Gl. (2.57)), $m(z \to \infty, t > 0) = m_b^+ = 0$. Aus der Randbedingung (9.58) folgt dann, dass die Steigung des Ordnungsparameters in z-Richtung im Bulk verschwindet, $\partial_z m|_{z\to\infty,t>0} = 0$. Das bedeutet, dass die Oberfläche – die Ursache für den Gradienten – keinen Einfluss auf den Bulk hat.
Auch unterhalb der kritischen Temperatur ist im Bulk ebenfalls der Einfluss der Oberfläche nicht mehr spürbar, $\partial_z m|_{z\to\infty,t<0} = 0$, mit dem Unterschied, dass der Ordnungsparameter im Bulk für $t < 0$ nicht verschwindet (siehe Gl. (2.57)), $m(z \to \infty, t < 0) = m_b^- \neq 0$. Die Randbedingung (9.58) ist im Bulk unterhalb von T_c ebenfalls erfüllt, da die Oberflächenverstärkung im Bulk den Wert Null hat, $c_2 = 0$.
Für halbunendliche Systeme bleibt daher als Randbedingung Gl. (9.57).

9.5 Ordnungsparameter an der Oberfläche

Um das erste Integral der Differentialgleichung (3.12)

$$-\partial_z^2 m + \tau\, m + \frac{u}{3!}\, m^3 = 0 \tag{9.59}$$

zu erhalten, wird sie mit $\partial_z m(z)$ multipliziert und anschließend von 0 bis L über z integriert:

$$\begin{aligned} -\int_0^L \frac{\partial^2 m}{\partial z^2}\,\frac{\partial m}{\partial z}\,\mathrm{d}z + \tau \int_0^L m\,\frac{\partial m}{\partial z}\,\mathrm{d}z + \frac{u}{3!}\int_0^L m^3\,\frac{\partial m}{\partial z}\,\mathrm{d}z &= 0 \\ -\int_0^L (\partial_z^2 m)\,(\partial_z m)\,\mathrm{d}z + \tau \int_0^L m\,\mathrm{d}m + \frac{u}{3!}\int_0^L m^3\,\mathrm{d}m &= 0\,. \end{aligned} \tag{9.60}$$

Die partielle Integration des Terms $\int_0^L (\partial_z^2 m)\,(\partial_z m)\,\mathrm{d}z$

$$\begin{aligned} \int_0^L (\partial_z^2 m)\,(\partial_z m)\,\mathrm{d}z &= \Big[(\partial_z m)\,(\partial_z m)\Big]_0^L - \int_0^L (\partial_z^2 m)\,(\partial_z m)\,\mathrm{d}z \\ \int_0^L (\partial_z^2 m)\,(\partial_z m)\,\mathrm{d}z &= \frac{1}{2}\Big[(\partial_z m)^2\Big]_0^L \end{aligned} \tag{9.61}$$

liefert

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\Big(\,\partial_z m|_{z=0}\Big)^2 - \frac{1}{2}\Big(\,\partial_z m|_{z=L}\Big)^2 + \frac{\tau}{2}\Big(m^2(z=L) - m^2(z=0)\Big) \\ + \frac{u}{4!}\Big(m^4(z=L) - m^4(z=0)\Big) = 0\,. \end{aligned} \tag{9.62}$$

Der Term $\partial_z m|_{z=0}$ kann durch die Randbedingungen $\partial_z m|_{z=0} = c\,m(z=0) - h_1$ (siehe Gl. (3.16)) ersetzt werden.

Beim Grenzübergang $L \to \infty$ nimmt der Ordnungsparameter den Bulkwert an, $m(z \to \infty) = m_b$, und die Steigung des Ordnungsparameters im Bulk m_b verschwindet, $\partial_z m|_{z\to\infty} = 0$ (siehe Gl. (9.58)).

Damit ergibt sich aus Gl. (9.62) für den gesuchten Oberflächenwert des Ordnungsparameters $m(z=0) = m_1$ die Bestimmungsgleichung

$$\frac{1}{2}\,(c\,m_1 - h_1)^2 + \frac{\tau}{2}\,(m_b^2 - m_1^2) + \frac{u}{4!}\,(m_b^4 - m_1^4) = 0\,. \tag{9.63}$$

9.6 Reskalierung der normierten Querschnitte

Die Schnitte parallel zum Substrat an der Stelle w_q durch die Skalenfunktion $P_{cs}^{\pm}(v,w)$ des Ordnungsparameters an der chemischen Stufe (siehe Abb. 4.2) werden mit dem entsprechenden Wert $P_{\infty}^{\pm}(w_q)$ des Halbraumprofils normiert:

$$\bar{P}^{\pm}(v,w_q) = \frac{P_{cs}^{\pm}(v,w_q)}{P_{\infty}^{\pm}(w_q)}\,, \tag{9.64}$$

so dass $\bar{P}^{\pm}\left(\pm\frac{B}{2},w_q\right) = \pm 1$. Die Steigung $s^{\pm}(w)$ der Querschnitte an der Kontaktlinie $(v=0,w)$ und die Steigung $\bar{s}^{\pm}(w)$ der normierten Querschnitte sind wie folgt definiert:

$$s^{\pm}(w) = \left.\frac{\mathrm{d}P^{\pm}(v,w)}{\mathrm{d}v}\right|_{v=0} \tag{9.65}$$

$$\bar{s}^{\pm}(w) = \left.\frac{\mathrm{d}\bar{P}^{\pm}(v,w)}{\mathrm{d}v}\right|_{v=0} \qquad \text{mit} \qquad \bar{s}^{\pm}(w) = \frac{1}{P_{\infty}^{\pm}(w)}\,s^{\pm}(w)\,. \tag{9.66}$$

Um die Steigung der normierten Querschnitte auf 1 zu normieren, werden die Querschnitte mit dem Faktor k in v-Richtung gestreckt/gestaucht, $\bar{v} = kv$, so dass gilt:

$$\left.\frac{\mathrm{d}\bar{P}^{\pm}(\bar{v},w)}{\mathrm{d}\bar{v}}\right|_{\bar{v}=0} \stackrel{!}{=} 1\,, \tag{9.67}$$

Mit den Umformungen

$$\left.\frac{\mathrm{d}\bar{P}^{\pm}(\bar{v},w)}{\mathrm{d}\bar{v}}\right|_{\bar{v}=0} = \left.\frac{\mathrm{d}\bar{P}^{\pm}(\bar{v},w)}{\mathrm{d}v}\,\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\bar{v}}\right|_{v=0} = \frac{s^{\pm}(w)}{P_{\infty}^{\pm}(w)}\,\frac{1}{k} \tag{9.68}$$

folgt dann für den Skalierungsfaktor k:

$$k = \frac{s^{\pm}(w)}{P_{\infty}^{\pm}(w)}\,. \tag{9.69}$$

9.7 Freie Energie zwischen homogenen Platten

Die freie Energie Ω einer binären Flüssigkeitsmischung, die durch zwei homogene Substrate der Fläche A begrenzt wird, wird durch die dimensionslose Hamiltonfunktion $\mathcal{H}$ beschrieben,

$$\frac{\Omega}{k_B\,T_c\,A} = \frac{\mathcal{H}}{A}\,, \tag{9.70}$$

deren Volumenanteil $\mathcal{H}_b$ und deren Oberflächenanteil $\mathcal{H}_s$ am kritischen Punkt gegeben sind durch (vergleiche Gl. (5.35)) und (5.36))

$$\frac{\mathcal{H}_b[\phi]}{A} = \int_0^L \frac{1}{2}(\partial_z\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4\,\mathrm{d}z\,. \tag{9.71}$$

$$\frac{\mathcal{H}_s[\phi]}{A} = \frac{c_1}{2}\,\phi(z=0)^2 - h_1\,\phi(z=0) + \frac{c_2}{2}\,\phi(z=L)^2 - h_2\,\phi(z=L)\,. \tag{9.72}$$

Daraus ergeben sich die Euler-Lagrange-Gleichung der Hamiltonfunktion (vergleiche Gl. (5.38))

$$-\partial_z^2 m + \tau\,m + \frac{u}{3!}\,m^3 = 0\,, \tag{9.73}$$

und die Randbedingungen (siehe Gl. (5.39)) und (5.40))

$$\partial_z m|_{z=0} = c_1\, m(z=0) - h_1\,, \tag{9.74}$$
$$\partial_z m|_{z=L} = -c_2 m(z=L) + h_2\,. \tag{9.75}$$

Multiplizieren der Euler-Lagrange-Gleichung (9.73) mit $\partial_z m$ liefert:

$$\begin{aligned} \partial_z m\, \partial_z^2 m &= \tau\, \partial_z m\, m + \frac{u}{3!}\, \partial_z m\, m^3 \\ \partial_z\left(\frac{1}{2}\,(\partial_z m)^2\right) &= \partial_z\left(\frac{\tau}{2}\, m^2 + \frac{u}{4!}\, m^4\right). \end{aligned} \tag{9.76}$$

Die Integration von Gl. (9.76) nach z ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\,(\partial_z m)^2 + \frac{1}{2}\,(\partial_z m)^2\big|_{z_0} &= \frac{\tau}{2}\, m^2(z) + \frac{u}{4!}\, m^4(z) + \frac{\tau}{2}\, m^2(z_0) + \frac{u}{4!}\, m^4(z_0) \\ \frac{1}{2}\,(\partial_z m)^2 - \frac{\tau}{2}\, m^2(z) - \frac{u}{4!}\, m^4(z) + Q &= 0\,, \end{aligned} \tag{9.77}$$

wobei im letzten Schritt die beiden Integrationskonstanten zu einer Konstanten Q zusammengefasst wurden,

$$Q = \frac{1}{2}\,(\partial_z m)^2\big|_{z_0} - \frac{\tau}{2}\, m^2(z_0) - \frac{u}{4!}\, m^4(z_0)\,. \tag{9.78}$$

Durch Integrieren von Gl. (9.77) über z von 0 bis zum Abstand L erhält man:

$$\int_0^L \frac{1}{2}\,(\partial_z m)^2 - \frac{\tau}{2}\, m^2(z) - \frac{u}{4!}\, m^4(z)\,\mathrm{d}z + LQ = 0\,, \tag{9.79}$$

woraus sich folgende zwei Gleichungen ergeben:

$$\int_0^L \frac{1}{2}\,(\partial_z m)^2\,\mathrm{d}z = \int_0^L \frac{\tau}{2}\, m^2(z) + \frac{u}{4!}\, m^4(z)\,\mathrm{d}z - LQ \tag{9.80}$$

$$\int_0^L \frac{\tau}{2}\, m^2(z) + \frac{u}{4!}\, m^4(z)\,\mathrm{d}z = \int_0^L \frac{1}{2}\,(\partial_z m)^2\,\mathrm{d}z + LQ\,. \tag{9.81}$$

Durch Einsetzen von Gl. (9.80) in den Volumenanteil $\mathcal{H}_b$ der Hamilton-Funktion (siehe Gl. (9.71)) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}_b[m]}{A} &= \int_0^L \frac{\tau}{2}\, m^2(z) + \frac{u}{12}\, m^4(z)\,\mathrm{d}z - LQ \\ \int_0^L \frac{\tau}{2}\, m^2(z) + \frac{u}{12}\, m^4(z)\,\mathrm{d}z &= \frac{\mathcal{H}_b[m]}{A} + LQ\,. \end{aligned} \tag{9.82}$$

Einsetzen von Gl. (9.81) in den Volumenanteil $\mathcal{H}_b$ der Hamilton-Funktion (siehe Gl. (9.71)) liefert:

$$\frac{\mathcal{H}_b[m]}{A} = \int_0^L (\partial_z m)^2\,\mathrm{d}z + LQ\,. \tag{9.83}$$

Unter Ausnutzung von

$$\begin{aligned} \int_0^L (\partial_z m)^2\,\mathrm{d}z &= \int_0^L \partial_z m\, \partial_z m\,\mathrm{d}z \\ &= \Big[m\partial_z m\Big]_0^L - \int_0^L m\, \partial_z^2 m\,\mathrm{d}z \\ &\overset{(9.73)}{=} \Big[m\partial_z m\Big]_0^L - \int_0^L \tau\, m^2 + \frac{u}{6}\, m^4\,\mathrm{d}z\,, \end{aligned} \tag{9.84}$$

lässt sich Gl. (9.83) umschreiben in:

$$\frac{\mathcal{H}_b[m]}{A} = \Big[m\partial_z m\Big]_0^L - \int_0^L \tau\, m^2 + \frac{u}{6}\, m^4\, \mathrm{d}z + LQ\,. \tag{9.85}$$

Unter Verwendung von Gl. (9.82) ergibt sich aus Gl. (9.85):

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}_b[m]}{A} &= \Big[m\partial_z m\Big]_0^L - 2\frac{\mathcal{H}_b[m]}{A} - 2LQ + LQ \\ \frac{3\mathcal{H}_b[m]}{A} &= \Big[m\partial_z m\Big]_0^L - LQ\,. \end{aligned} \tag{9.86}$$

Mit der Integrationskonstanten (9.78) gilt dann:

$$\frac{\mathcal{H}_b[m]}{A} = \frac{1}{3}\Big(m(L)\,\partial_z m|_{z=L} - m(0)\,\partial_z m|_{z=0}\Big) - \frac{L}{3}\left(\frac{1}{2}\,(\partial_z m)^2\big|_{z_0} - \frac{\tau}{2}\, m^2(z_0) - \frac{u}{4!}\, m^4(z_0)\right)\,. \tag{9.87}$$

Mit den Randbedingungen (9.74) und (9.75) folgt dann:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}_b[m]}{A} &= \frac{1}{3}\Big(-c_2\, m(L)^2 + h_2\, m(L) - c_1\, m(0)^2 + h_1\, m(0)\Big) \\ &\quad -\frac{L}{3}\left(\frac{1}{2}\,(\partial_z m)^2\big|_{z_0} - \frac{\tau}{2}\, m^2(z_0) - \frac{u}{4!}\, m^4(z_0)\right)\,. \end{aligned} \tag{9.88}$$

Zusammen mit dem Beitrag $\mathcal{H}_s$ der Oberfläche (9.72) zur freien Energie ergibt sich schließlich:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}[m]}{A} &= \frac{1}{6}\, c_1\, m(0)^2 - \frac{2}{3}\, h_1\, m(0) + \frac{1}{6}\, c_2\, m(L)^2 - \frac{2}{3}\, h_2\, m(L) \\ &\quad -\frac{L}{3}\left(\frac{1}{2}\,(\partial_z m)^2\big|_{z_0} - \frac{\tau}{2}\, m^2(z_0) - \frac{u}{4!}\, m^4(z_0)\right)\,. \end{aligned} \tag{9.89}$$

9.8 Herleitung des Stresstensors

Der Stresstensor stammt aus der Quantenfeldtheorie. Dem Ordnungsparameter $\phi(\mathbf{r})$ entspricht in der Quantenfeldtheorie das Feld $\phi(\mathbf{r})$, der Hamilton-Funktion $\mathcal{H}[\phi]$, die durch das Integral über die Landau Freie Energiedichte $\mathcal{L}[\phi]$ gegeben ist, $\mathcal{H}[\phi] = \int_V \mathcal{L}[\phi(\mathbf{r})]\mathrm{d}^d\mathbf{r}$, entspricht in der Quantenfeldtheorie die Wirkung $\mathcal{S}[\phi]$, gegeben als Integral über die Lagrange-Dichte $\mathcal{L}[\phi]$, $\mathcal{S}[\phi] = \int_V \mathcal{L}[\phi(\mathbf{r})]\mathrm{d}^d\mathbf{r}$.

Der Stresstensor $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ beschreibt die Energieänderung $\delta\mathcal{H}$ des Systems auf eine Transformation der Ortskoordinate $\mathbf{r}$, $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{a}(\mathbf{r})$ [177]:

$$\delta\mathcal{H} = \int \frac{\partial a^\mu}{\partial r^\nu}\mathcal{T}_{\mu\nu}(\mathbf{r})\; \mathrm{d}^d\mathbf{r}\,. \tag{9.90}$$

Die Transformation bewirkt eine Verrückung der Komponenten r^μ der Ortskoordinate $\mathbf{r}$ um

$$\delta r^\mu = a^\mu(\mathbf{r})\,, \tag{9.91}$$

eine Verrückung des skalaren Ordnungsparameters ϕ um

$$\delta\phi(\mathbf{r}) = a^\mu(\mathbf{r})\partial_\mu\phi(\mathbf{r}) \tag{9.92}$$

und eine Verrückung der Ableitung des Ordnungsparameters $\partial_\nu\phi(\mathbf{r})$ nach einer Ortskoordinate um

$$\delta\partial_\nu\phi(\mathbf{r}) = a^\mu\partial_\nu\partial_\mu\phi(\mathbf{r}) + (\partial_\nu a^\mu)\,\partial_\mu\phi(\mathbf{r})\,. \tag{9.93}$$

Diese Änderungen resultieren in einer Änderung $\delta\mathcal{H}$ der Energie, die durch die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}$ bzw. Landau Freie Energiedichte $\mathcal{L}$ beschrieben wird:

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{H} &= \int \delta\mathcal{L}\left[\phi(\mathbf{r}), \partial_\nu\phi(\mathbf{r}), \mathbf{r}\right]\,\mathrm{d}^d\mathbf{r} \\
&= \int \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi}\delta\phi + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\delta(\partial_\nu\phi)\,\mathrm{d}^d\mathbf{r} \\
&= \int a^\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi}\partial_\mu\phi + a^\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu(\partial_\nu\phi) + (\partial_\nu a^\mu)\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\,\mathrm{d}^d\mathbf{r} \\
&= \int a^\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi}\partial_\mu\phi + a^\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu(\partial_\nu\phi)\,\mathrm{d}^d\mathbf{r} + \int(\partial_\nu a^\mu)\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\,\mathrm{d}^d\mathbf{r}\,.
\end{aligned} \tag{9.94}$$

Mit

$$\partial_\mu\mathcal{L} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi}\partial_\mu\phi + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu(\partial_\nu\phi)) \tag{9.95}$$

ergibt sich:

$$\delta\mathcal{H} = \int a^\mu(\partial_\mu\mathcal{L}) + \int(\partial_\nu a^\mu)\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\,\mathrm{d}^d\mathbf{r}\,. \tag{9.96}$$

Der zweite Term wird partiell integriert:

$$\int(\partial_\nu a^\mu)\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\,\mathrm{d}^d\mathbf{r} = \left[a^\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\right] - \int a^\mu\partial_\nu\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\right)\,\mathrm{d}^d\mathbf{r}\,, \tag{9.97}$$

so dass sich damit für Gl. (9.96) ergibt:

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{H} &= \int a^\mu(\partial_\mu\mathcal{L}) - \int a^\mu\partial_\nu\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\right)\,\mathrm{d}^d\mathbf{r} + \left[a^\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\right] \\
&= \int a^\mu\partial_\nu\left(\delta_{\nu\mu}\mathcal{L} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\right)\,\mathrm{d}^d\mathbf{r} + \left[a^\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\right]\,.
\end{aligned} \tag{9.98}$$

Durch partielle Integration des ersten Terms,

$$\begin{aligned}
&\int a^\mu\partial_\nu\left(\delta_{\nu\mu}\mathcal{L} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\right)\,\mathrm{d}^d\mathbf{r} \\
&\quad = \left[a^\mu\left(\delta_{\nu\mu}\mathcal{L} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\right)\right] - \int(\partial_\nu a^\mu)\left(\delta_{\nu\mu}\mathcal{L} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\right)\,\mathrm{d}^d\mathbf{r}\,,
\end{aligned} \tag{9.99}$$

erhält man:

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{H} &= \left[a^\mu\delta_{\nu\mu}\mathcal{L}\right] - \left[a^\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\right] - \int(\partial_\nu a^\mu)\left(\delta_{\nu\mu}\mathcal{L} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\right)\,\mathrm{d}^d\mathbf{r} + \left[a^\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi\right] \\
&= \int(\partial_\nu a^\mu)\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi - \delta_{\nu\mu}\mathcal{L}\right)\,\mathrm{d}^d\mathbf{r} + \left[a^\mu\delta_{\nu\mu}\mathcal{L}\right]\,.
\end{aligned} \tag{9.100}$$

Der Term $[a^\mu \delta_{\nu\mu}\mathcal{L}]$ verschwindet für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme mit der Landau Freien Energiedichte $\mathcal{L}$ (5.37)

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4\,, \tag{9.101}$$

wenn symmetrische oder antisymmetrische Systeme betrachtet werden, so dass

$$\delta\mathcal{H} = \int (\partial_\nu a^\mu)\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi - \delta_{\nu\mu}\mathcal{L}\right)\,\mathrm{d}^d\mathbf{r} \tag{9.102}$$

übrig bleibt. Da der Vektor (a_μ) beliebig gewählt wurde, folgt für den Stresstensor $\mathcal{T}_{\mu\nu}$ durch einen Vergleich von Gl. (9.102) mit Gl. (9.90):

$$\mathcal{T}_{\mu\nu} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\nu\phi)}\partial_\mu\phi - \delta_{\nu\mu}\mathcal{L}\,. \tag{9.103}$$

Der Stresstensor wird durch einen weiteren Term, den sogenannten Improvement-Term $\mathcal{J}_{\mu\nu}$

$$\mathcal{J}_{\mu\nu} = -\frac{1}{4}\frac{d-2}{d-1}(\partial_\nu\partial_\mu - \delta_{\mu\nu}\Delta)\phi^2 \tag{9.104}$$

ergänzt:

$$\mathcal{T}_{\mu\nu} \rightsquigarrow \mathcal{T}_{\mu\nu} + \mathcal{J}_{\mu\nu}\,, \tag{9.105}$$

damit die Abbildung divergenzfrei, winkel- und längentreu wird [155, 156, 157].

9.8.1 Stresstensor für das Ginzburg-Landau-Funktional

Mit der durch das Ginzburg-Landau-Funktional gegebenen Freien Energiedichte (siehe Gl. (5.37), (9.101)) ergibt sich für die Komponenten des Stresstensors im Rahmen der Mean-Field-Theorie in $d = 4$ (siehe Gl. (9.103)):

$$\mathcal{T}_{\mu\nu} = \partial_\mu\phi\partial_\nu\phi - \delta_{\mu\nu}\left(\frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4\right)\,, \tag{9.106}$$

insbesondere für die Komponenten $\mathcal{T}_{zx}$ und $\mathcal{T}_{zz}$:

$$\mathcal{T}_{zx} = \partial_x\phi\partial_z\phi \tag{9.107}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{T}_{zz} &= (\partial_z\phi)^2 - \left(\frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + \frac{\tau}{2}\,\phi^2 + \frac{u}{4!}\,\phi^4\right)\\ &= -\frac{1}{2}(\partial_x\phi)^2 - \frac{1}{2}(\partial_{y_1}\phi)^2 - \frac{1}{2}(\partial_{y_2}\phi)^2 + \frac{1}{2}(\partial_z\phi)^2 - \frac{\tau}{2}\phi^2 - \frac{u}{4!}\,\phi^4\,.\end{aligned} \tag{9.108}$$

Ist das System in y_1- und y_2-Richtung translationsinvariant, $\partial_{y_1}\phi = 0$ und $\partial_{y_2}\phi = 0$, sind nur die Komponenten $\mathcal{T}_{zx}$ und $\mathcal{T}_{zz}$ nicht null. Sie vereinfachen sich zu:

$$T_{zx} = \partial_x\phi\partial_z\phi \tag{9.109}$$

$$T_{zz} = -\frac{1}{2}(\partial_x\phi)^2 + \frac{1}{2}(\partial_z\phi)^2 - \frac{\tau}{2}\,\phi^2 - \frac{u}{4!}\,\phi^4\,. \tag{9.110}$$

9.8.2 Improvement-Term für das Ginzburg-Landau-Funktional

Der Improvement-Term nimmt mit der Ginzburg-Landau-Energiedichte (siehe Gl. (5.37), (9.101)) im Rahmen der Mean-Field-Theorie in $d = 4$ die folgende Form an (siehe Gl. (9.105)):

$$\mathcal{J}_{\mu\nu} = -\frac{1}{6}(\partial_\nu\partial_\mu\phi^2 - \delta_{\mu\nu}\Delta\phi^2)\,, \tag{9.111}$$

insbesondere gilt für die Komponenten $\mathcal{J}_{zx}$ und $\mathcal{J}_{zz}$:

$$\mathcal{J}_{zx} = -\frac{1}{6}\partial_x\partial_z\phi^2 \tag{9.112}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_{zz} &= -\frac{1}{6}(\partial_z^2\phi^2 - \partial_x^2\phi^2 - \partial_{y_1}^2\phi^2 - \partial_{y_2}^2\phi^2 - \partial_z^2\phi^2)\\ &= \frac{1}{6}(\partial_x^2\phi^2 + \partial_{y_1}^2\phi^2 + \partial_{y_2}^2\phi^2)\,.\end{aligned} \tag{9.113}$$

Bei Translationsinvarianz in y_1- und y_2-Richtung, $\partial_{y_1}\phi = 0$ und $\partial_{y_2}\phi = 0$, belieben nur die Komponenten $\mathcal{J}_{zx}$ und $\mathcal{J}_{zz}$ übrig:

$$\mathcal{J}_{zx} = -\frac{1}{6}\partial_x\partial_z\phi^2 \tag{9.114}$$

$$\mathcal{J}_{zz} = \frac{1}{6}\partial_x^2\phi^2\,. \tag{9.115}$$

Der Term $\partial_\mu^2\phi^2$ lässt sich umschreiben:

$$\begin{aligned}\partial_\mu\partial_\nu\phi^2 &= \partial_\mu(2\phi\partial_\nu\phi)\\ &= 2\partial_\mu\phi\,\partial_\nu\phi + 2\phi\partial_\mu\partial_\nu\phi\\ &= 2(\partial_\mu\phi\,\partial_\nu\phi + \phi\partial_\mu\partial_\nu\phi)\\ \partial_\mu^2\phi^2 &= 2\left((\partial_\mu\phi)^2 + \phi\partial_\mu^2\phi\right)\,,\end{aligned} \tag{9.116}$$

so dass sich schließlich für die Komponenten des Improvement-Terms ergibt:

$$\mathcal{J}_{zx} = -\frac{1}{3}\,\partial_x\phi\partial_z\phi - \frac{1}{3}\,\phi\partial_x\partial_z\phi \tag{9.117}$$

$$\mathcal{J}_{zz} = \frac{1}{3}\,(\partial_x\phi)^2 + \frac{1}{3}\,\phi\partial_x^2\phi\,. \tag{9.118}$$

9.9 Laterale van der Waals-Kraft

Die laterale van der Waals-Kraft zwischen Substraten, die mit periodischen Streifenmustern strukturiert sind, ist durch die Ableitung der direkte Wechselwirkung U^{vdW} zwischen Teilchen der chemischen Strukturierung der Substrate nach der Verschiebung D zwischen den Mustern gegeben:

$$F_\parallel^{vdW} = -\frac{\partial U_\parallel^{vdW}}{\partial D}\,. \tag{9.119}$$

Dabei wird angenommen, dass die Strukturierung nur aus einer Monolage besteht und die Paarwechselwirkung zwischen den Teilchen i und j der Teilchensorten $+$ und $-$ ($i, j \in \{+, -\}$) durch ein Lennard-Jones-Potential gegeben ist (siehe Abschnitt 6.7.3):

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}\right]\,, \quad i, j \in \{+, -\}\,. \tag{9.120}$$

Da der Abstand L zwischen den Substratren größer ist als der Längenparameter σ_{ij} des Lennard-Jones-Potentials, $L \gg \sigma_{ij}$, ist nur der attraktive Teil des Lennard-Jones-Potentials ausschlaggebend, so dass sich im dreidimensionalen Raum, wenn nicht-additive Aspekte vernachlässigt werden, für die van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Strukturierungen der Substrate ergibt [46]:

$$U_{\parallel}^{vdW} = -\int_{S_1}\int_{S_2} \frac{E(x_1,x_2,D)}{[L^2+(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2]^3}\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}y_2\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}y_1\,, \tag{9.121}$$

wobei x_1 bzw. x_2 die Richtung der Inhomogenität des Substrats S_1 bzw. S_2 angibt und y_1 bzw. y_2 die Richtung senkrecht dazu beschreibt (siehe Abb. 6.1). Da die Strukturierungen der Substrate als Monolagen angenommen werden, wird nicht über die z-Richtung senkrecht zu den Substraten integriert. Die Stärke E der Wechselwirkungen entspricht je nach betrachteten Streifen E_{++}, E_{+-} oder E_{--} (siehe Gl. (9.126), (9.128)), die durch die Parameter ϵ_{ij} und σ_{ij} des Lennard-Jones-Potentials und die Flächendichten η_i der Teilchen gegeben sind ($E_{i,j} = 4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6\eta_i\eta_j$, siehe Gl. (6.47)).

Zunächst wird die Wechselwirkungsenergie $U_{\parallel,S_+}^{vdW}$ eines Streifens der Strukturierung der Breite S_+ und der Länge H in y_1-Richtung aus Teilchen der Sorte + auf dem ersten Substrat mit der gesamten Strukturierung auf dem zweiten Substrat mit unendlichen Ausdehnungen in x_2- und y_2-Richtung betrachtet:

$$U_{\parallel,S_+}^{vdW} = -\int_0^H\int_0^{S_+}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{E(x_1,x_2,D)}{[L^2+(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2]^3}\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}y_2\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}y_1\,. \tag{9.122}$$

Es gilt allgemein:

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{(a^2+X^2)^3}\,\mathrm{d}X &= \left[\frac{X}{4a^2(a^2+X^2)^2}+\frac{3X}{8a^4(a^2+X^2)}+\frac{3}{8a^5}\arctan\left(\frac{X}{a}\right)\right]_{-\infty}^{+\infty}\\ &= \frac{3}{8a^5}\Big(\arctan(\infty)-\arctan(-\infty)\Big)\\ &= \frac{3\pi}{8a^5}\,.\end{aligned} \tag{9.123}$$

Mit $X = y_1 - y_2$ und $a^2 = L^2 + (x_1-x_2)^2$ bzw. $a = (L^2+(x_1-x_2)^2)^{\frac{1}{2}}$, ergibt sich daraus für die Integration über y_2 in Gl. (9.122):

$$U_{\parallel,S_+}^{vdW} = -\frac{3\pi}{8}\int_0^H\int_0^{S_+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{E(x_1,x_2,D)}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}}\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}y_1\,. \tag{9.124}$$

Dadurch ist die Integration über y_2 einfach:

$$U_{\parallel,S_+}^{vdW} = -\frac{3\pi}{8}\,H\int_0^{S_+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{E(x_1,x_2,D)}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}}\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_1\,. \tag{9.125}$$

Um die Integration über die x_1- und die x_2-Richtung ausführen zu können, wird die Integration über die x_2-Richtung in eine Summe von Integralen über die einzelnen Streifen des zweiten Substrats zerlegt, auf denen die Stärke $E(x_1,x_2,D)$ der Wechselwirkung konstant ist, d.h. $E(x_1,x_2,D) = E_{++}$ für „positive“ Streifen und $E(x_1,x_2,D) = E_{+-}$ „negative“ Streifen:

$$E(x_1,x_2,D) = \begin{cases} E_{++}\,, & x_1 \in [0\,,\ S_+]\,,\\ & x_2 \in [D+mS_++mS_-\,,\ D+(m+1)S_++mS_-]\\ E_{+-}\,, & x_1 \in [0\,,\ S_+]\,,\\ & x_2 \in [D+(m+1)S_++mS_-\,,\ D+(m+1)S_++(m+1)S_-]\,,\end{cases} \tag{9.126}$$

wobei $m \in \mathbb{Z}$.

Damit ergibt sich für $U^{vdW}_{\|,S_+}$:

$$U^{vdW}_{\|,S_+} = -\frac{3\pi}{8} H \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left(\int_0^{S_+} \int_{D+mS_++mS_-}^{D+(m+1)S_++mS_-} \frac{E_{++}}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_1 + \int_0^{S_+} \int_{D+(m+1)S_++mS_-}^{D+(m+1)S_++(m+1)S_-} \frac{E_{+-}}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_1 \right) . \quad (9.127)$$

Nun wird die Wechselwirkungsenergie $U^{vdW}_{\|,S_-}$ eines Streifens der Strukturierung der Breite S_- und der Länge H in y_1-Richtung aus Teilchen der Sorte $-$ auf dem ersten Substrat mit der gesamten Strukturierung auf dem zweiten Substrat mit unendlichen Ausdehnungen in x_2- und y_2-Richtung betrachtet. Für die Stärke $E(x_1, x_2, D)$ der Wechselwirkung gilt hier:

$$E(x_1,x_2,D) = \begin{cases} E_{+-}\,, & x_1 \in [S_+\,,\ S_+ + S_-]\,, \\ & x_2 \in [D + mS_+ + mS_-\,,\ D + (m+1)S_+ + mS_-] \\ E_{--}\,, & x_1 \in [S_+\,,\ S_+ + S_-]\,, \\ & x_2 \in [D + (m+1)S_+ + mS_-\,,\ D + (m+1)S_+ + (m+1)S_-]\,. \end{cases} \quad (9.128)$$

Für $U^{vdW}_{\|,S_-}$ erhält man damit:

$$U^{vdW}_{\|,S_-} = -\frac{3\pi}{8} H \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left(\int_{S_+}^{S_++S_-} \int_{D+mS_++mS_-}^{D+(m+1)S_++mS_-} \frac{E_{+-}}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_1 + \int_{S_+}^{S_++S_-} \int_{D+(m+1)S_++mS_-}^{D+(m+1)S_++(m+1)S_-} \frac{E_{--}}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_1 \right) . \quad (9.129)$$

Jetzt werden die Wechselwirkungen $U^{vdW}_{\|,S_+}$ und $U^{vdW}_{\|,S_-}$ addiert, wobei sich jeweils die ersten Terme von Gl. (9.127) und (9.127) sowie ihre zweiten Terme zusammenfassen lassen:

$$\begin{aligned} & U^{vdW}_{\|,S_+} + U^{vdW}_{\|,S_-} \\ &= -\frac{3\pi}{8} H \sum_{m=-\infty}^{\infty} \\ &\left(\int_{D+mS_++mS_-}^{D+(m+1)S_++mS_-} \int_0^{S_+} \frac{E_{++}}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \,\mathrm{d}x_1 + \int_{S_+}^{S_++S_-} \frac{E_{+-}}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 \right. \\ &\left. + \int_{D+(m+1)S_++mS_-}^{D+(m+1)S_++(m+1)S_-} \int_0^{S_+} \frac{E_{+-}}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \,\mathrm{d}x_1 + \int_{S_+}^{S_++S_-} \frac{E_{--}}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 \right) . \\ &= -\frac{3\pi}{8} H \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left(\int_{D+mS_++mS_-}^{D+(m+1)S_++mS_-} \int_0^{S_+} \frac{E_{++}-E_{+-}}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 \right. \\ &\quad + \int_{D+mS_++mS_-}^{D+(m+1)S_++mS_-} \int_0^{S_++S_-} \frac{E_{+-}}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 \\ &\quad + \int_{D+(m+1)S_++mS_-}^{D+(m+1)S_++(m+1)S_-} \int_{S_+}^{S_++S_-} \frac{E_{--}-E_{+-}}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 \\ &\quad \left. + \int_{D+(m+1)S_++mS_-}^{D+(m+1)S_++(m+1)S_-} \int_0^{S_++S_-} \frac{E_{--}}{[L^2+(x_1-x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 \right) . \end{aligned} \quad (9.130)$$

Beim drittem Term werden die Koordinaten transformiert, $X_1 = x_1 - S_+$ und $X_2 = x_2 - S_+$, der zweite und der vierte Term lassen sich zusammenfassen:

$$\begin{aligned}
&U_{\parallel,S_+}^{vdW} + U_{\parallel,S_-}^{vdW} \\
&= -\frac{3\pi}{8} H \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left(\int_{D+mS_++mS_-}^{D+(m+1)S_++mS_-} \int_0^{S_+} \frac{E_{++} - E_{+-}}{[L^2 + (x_1 - x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \, \mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}x_2 \right. \\
&\qquad + \int_{D+mS_++mS_-}^{D+mS_++(m+1)S_-} \int_0^{S_+} \frac{E_{--} - E_{+-}}{[L^2 + (x_1 - x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \, \mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}x_2 \\
&\qquad \left. + \int_{D+mS_++mS_-}^{D+(m+1)S_++(m+1)S_-} \int_0^{S_++S_-} \frac{E_{+-}}{[L^2 + (x_1 - x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \, \mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}x_2 \right) . \qquad (9.131)
\end{aligned}$$

Im Fall, dass die „positiven“ und die „negativen“ Streifen gleich breit sind, $S_+ = S_- \equiv S$, gilt:

$$\begin{aligned}
&U_{\parallel,S_+}^{vdW} + U_{\parallel,S_-}^{vdW} \\
&= -\frac{3\pi}{8} H \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left(\int_{D+2mS}^{D+(2m+1)S} \int_0^{S} \frac{E_{++} - E_{+-}}{[L^2 + (x_1 - x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \, \mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}x_2 \right. \\
&\qquad + \int_{D+2mS}^{D+(2m+1)S} \int_0^{S} \frac{E_{--} - E_{+-}}{[L^2 + (x_1 - x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \, \mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}x_2 \\
&\qquad \left. + \int_{D+2mS}^{D+(2m+2)S} \int_0^{2S} \frac{E_{+-}}{[L^2 + (x_1 - x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \, \mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}x_2 \right) . \\
&= -\frac{3\pi}{8} H \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left(\int_{D+2mS}^{D+(2m+1)S} \int_0^{S} \frac{E_{++} - 2E_{+-} + E_{--}}{[L^2 + (x_1 - x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \, \mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}x_2 \right. \\
&\qquad \left. + \int_{D+2mS}^{D+(2m+2)S} \int_0^{2S} \frac{E_{+-}}{[L^2 + (x_1 - x_2)^2]^{\frac{5}{2}}} \, \mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}x_2 \right) . \qquad (9.132)
\end{aligned}$$

Nun werden die Längen mit der Streifenbreite S skaliert:

$$\zeta_1 = \frac{x_1}{S} , \qquad \zeta_2 = \frac{x_2}{S} , \qquad \delta = \frac{D}{S} , \qquad (9.133)$$

so dass sich dann ergibt:

$$\begin{aligned}
U_{\parallel,S_+}^{vdW} + U_{\parallel,S_-}^{vdW} \;=\; -\frac{3\pi}{8} \frac{H}{S^3} \sum_{m=-\infty}^{\infty} &\left(\int_{\delta+2m}^{\delta+(2m+1)} \int_0^{1} \frac{E_{++} - 2E_{+-} + E_{--}}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2\right]^{\frac{5}{2}}} \, \mathrm{d}\zeta_1 \, \mathrm{d}\zeta_2 \right. \\
&\left. + \int_{\delta+2m}^{\delta+(2m+2)} \int_0^{2} \frac{E_{+-}}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2\right]^{\frac{5}{2}}} \, \mathrm{d}\zeta_1 \, \mathrm{d}\zeta_2 \right) . \qquad (9.134)
\end{aligned}$$

Die Summe über das zweite Doppelintegral reduziert sich:

$$\begin{aligned}
&\sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_{\delta+2m}^{\delta+(2m+2)} \int_0^{2} \frac{E_{+-}}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2\right]^{\frac{5}{2}}} \, \mathrm{d}\zeta_1 \, \mathrm{d}\zeta_2 \\
&= \lim_{m\to\infty} \int_{\delta-2m}^{\delta+(2m+2)} \int_0^{2} \frac{E_{+-}}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2\right]^{\frac{5}{2}}} \, \mathrm{d}\zeta_1 \, \mathrm{d}\zeta_2 . \qquad (9.135)
\end{aligned}$$

Die Wechselwirkungsenergie $U_{\parallel}^{vdW}$ eines „positiven“ und „negativen“ Streifens des ersten Substrates mit der gesamten Strukturierung des zweiten Substrates pro Fläche $2SH$ ist dann gegeben durch:

$$\begin{aligned}\frac{U_{\parallel}^{vdW}}{2SH} &= -\frac{3\pi}{16}\frac{E}{S^4}\sum_{m=-\infty}^{\infty}\int_0^1\int_{\delta+2m}^{\delta+2m+1}\frac{1}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2\right]^{\frac{5}{2}}}\,\mathrm{d}\zeta_2\,\mathrm{d}\zeta_1 \\ &\quad -\frac{3\pi}{16}\frac{E_{+-}}{S^4}\lim_{m\to\infty}\int_0^2\int_{\delta-2m}^{\delta+(2m+2)}\frac{1}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2\right]^{\frac{5}{2}}}\,\mathrm{d}\zeta_2\,\mathrm{d}\zeta_1\,, \end{aligned} \tag{9.136}$$

wobei $E = E_{++} - 2E_{+-} + E_{--}$.

Die laterale van der Waals-Kraft ergibt sich aus der Ableitung der Wechselwirkungsenergie $U_{\parallel}^{vdW}$ nach der Verschiebung D:

$$\begin{aligned}\frac{F_{\parallel}^{vdW}}{2SH} &= -\frac{1}{2SH}\frac{\partial U_{\parallel}^{vdW}}{\partial D} \\ &= -\frac{1}{2SH}\frac{1}{S}\frac{\partial U_{\parallel}^{vdW}}{\partial \delta} \\ &= \frac{3\pi}{16}\frac{E}{S^5}\sum_{m=-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial\delta}\int_0^1\int_{\delta+2m}^{\delta+2m+1}\frac{1}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2\right]^{\frac{5}{2}}}\,\mathrm{d}\zeta_2\,\mathrm{d}\zeta_1 \\ &\quad +\frac{3\pi}{16}\frac{E_{+-}}{S^5}\lim_{m\to\infty}\frac{\partial}{\partial\delta}\left\{\int_0^2\int_{\delta-2m}^{\delta+(2m+2)}\frac{1}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2\right]^{\frac{5}{2}}}\,\mathrm{d}\zeta_2\,\mathrm{d}\zeta_1\right\}. \end{aligned} \tag{9.137}$$

Für die Differentiation von Integralen mit parameterabhängigen Integrationsgrenzen gilt (siehe z.B. Gl. (7.90) in [165])

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\int_{\alpha(y)}^{\beta(y)} f(x,y)\,\mathrm{d}x = \int_{\alpha(y)}^{\beta(y)}\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\mathrm{d}x + \beta'(y)\,f(\beta(y),y) - \alpha'(y)\,f(\alpha(y),y)\,, \tag{9.138}$$

wobei $\alpha(y)$ und $\beta(y)$ stetig und differenzierbar sind. Gilt $f \equiv f(x)$, $\alpha'(y) = 1$ und $\beta'(y) = 1$ (siehe Gl. (9.137)) vereinfacht sich Gl. (9.138) zu:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\int_{\alpha(y)}^{\beta(y)} f(x)\,\mathrm{d}x = f(\beta(y)) - f(\alpha(y)) = \int_{\alpha(y)}^{\beta(y)}\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x \tag{9.139}$$

Damit lässt sich Gl. (9.137) schreiben als:

$$\begin{aligned}
\frac{F_{\parallel}^{vdW}}{2SH} &= \frac{3\pi}{16}\frac{E}{S^5}\sum_{m=-\infty}^{\infty}\int_0^1\int_{\delta+2m}^{\delta+2m+1}\frac{\partial}{\partial\zeta_2}\left(\frac{1}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2\right]^{\frac{5}{2}}}\right)\mathrm{d}\zeta_2\,\mathrm{d}\zeta_1 \\
&\quad+\frac{3\pi}{16}\frac{E_{+-}}{S^5}\lim_{m\to\infty}\int_0^2\int_{\delta-2m}^{\delta+(2m+2)}\frac{\partial}{\partial\zeta_2}\left(\frac{1}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2\right]^{\frac{5}{2}}}\right)\mathrm{d}\zeta_2\,\mathrm{d}\zeta_1\,. \\
&= \frac{15\pi}{16}\frac{E}{S^5}\sum_{m=-\infty}^{\infty}\int_0^1\int_{\delta+2m}^{\delta+2m+1}\frac{\zeta_1-\zeta_2}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2\right]^{\frac{7}{2}}}\mathrm{d}\zeta_2\,\mathrm{d}\zeta_1 \\
&\quad+\frac{15\pi}{16}\frac{E_{+-}}{S^5}\lim_{m\to\infty}\int_0^2\int_{\delta-2m}^{\delta+(2m+2)}\frac{\zeta_1-\zeta_2}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2\right]^{\frac{7}{2}}}\mathrm{d}\zeta_2\,\mathrm{d}\zeta_1 \qquad (9.140)
\end{aligned}$$

Nach dem Ausführen der Ableitung verschwindet der Limes des Doppelintegrals:

$$\lim_{m\to\infty}\int_0^2\int_{\delta-2m}^{\delta+(2m+2)}\frac{\zeta_1-\zeta_2}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2\right]^{\frac{7}{2}}}\mathrm{d}\zeta_2\,\mathrm{d}\zeta_1=0\,. \qquad (9.141)$$

Die laterale van der Waals-Kraft pro Fläche zwischen zwei strukturierten Monolagen ist also durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{F_{\parallel}^{vdW}}{2S\,H}=\frac{E}{S^5}\tilde{f}_{\parallel}^{vdW}\,, \qquad (9.142)$$

mit der Skalenfunktion

$$\tilde{f}_{\parallel}^{vdW}=\frac{15\pi}{16}\sum_{m=-\infty}^{\infty}\int_0^1\int_{\delta+2m}^{\delta+2m+1}\frac{\zeta_1-\zeta_2}{\left[\left(\frac{L}{S}\right)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2\right]^{\frac{7}{2}}}\mathrm{d}\zeta_1\,\mathrm{d}\zeta_2\,. \qquad (9.143)$$

Literaturverzeichnis

[1] Todd Thorsen, Sebastian J. Maerkl, and Stephen R. Quake, *Microfluidic Large-Scale Integration*, Science **298**, 580–584 (2002). iii, 5

[2] David Juncker, Heinz Schmid, Ute Drechsler, Heiko Wolf, Marc Wolf, Bruno Michel, Nico de Rooij, and Emmanuel Delamarche, *Autonomous Microfluidic Capillary System*, Analytical Chemistry **74**, 6139–6144 (2002). iii, 5

[3] Younan Xia, John A. Rogers, Kateri E. Paul, and George M. Whitesides, *Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures*, Chemical Reviews **99**, 1823–1848 (1999). iii, 5

[4] Frank S. Bates, *Polymer-Polymer Phase Behavior*, Science **251**, 898–905 (1991). iii, 5

[5] Martin Böltau, Stefan Walheim, Jürgen Mlynek, Georg Krausch, and Ullrich Steiner, *Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates*, Nature **391**, 877–879 (1998). iii, 5, 6

[6] Georg Krausch and Robert Magerle, *Nanostructed Thin Films via Self-Assembly of Block Colpolymers*, Avdanced Materials **14**, 1579–1583 (2002). iii, 5

[7] Monika Sprenger, Stefan Walheim, Claudia Schäfle, and Ullrich Steiner, *Hierarchical Pattern Replication by Polymer Demixing*, Advanced Materials **15**, 703–706 (2003). iii, 6

[8] Amit Kumar and George M. Whitesides, *Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanthiol "ink" followed by chemical etching*, Applied Physical Letters **63**, 2002–2004 (1993). iii, 5

[9] Bin Zhao, Jeffrey S. Moore, and David J. Beebe, *Principles of Surface-Directed Liquid Flow in Microfluidic Channels*, Analytical Chemistry **74**, 4259–4268 (2002). iii

[10] Rong Wang, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima, Makoto Chikuni, Eiichi Kojima, Atsushi Kitamura, Mitsuhide Shimohigishi, and Toshiya Watanabe, *Light-induced amphiphilic surfaces*, Nature **388**, 431–432 (1997). iii, 6

[11] Rong Wang, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima, Makoto Chikuni, Eiichi Kojima, Atsushi Kitamura, Mitsuhide Shimohigishi, and Toshiya Watanabe, *Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO_2 Surfaces*, Advanced Materials **10**, 135–138 (1998). iii, 6

[12] Kazuhiko Seki and M. Tachiya, *Kinetics of Photoinduced Hydrophilic Conversion Processes of TiO_2 Surfaces*, Journal of Physical Chemistry B **108**, 4806–4810 (2004). iii, 6

[13] H. Eugene Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford University Press, 1971). iii, 1, 14, 23, 24, 25, 27, 31, 125

[14] Jean Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critcal Phenomena* (Oxford University Press, 1989). iii

[15] K. Binder, *Critical Behaviour at Surfaces*, in: C. Domb and M. S. Green. *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Band 8 (Academic Press, London, 1983). iii, iv, 6, 25, 38, 40, 42, 64, 68

[16] H. W. Diehl, *Field-theoretic Approach to Critical Behaviour at Surfaces*, in: C. Domb and M. S. Green. *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Band 10 (Academic Press, London, 1986). iii, iv, 6, 25, 38, 40, 42, 64, 68

[17] Michael E. Fisher and Pierre-Gilles de Gennes, *Phénomènes aux parois dans un mélange binaire critique*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris - Série B **287**, 207–209 (1978). iv, v, 4, 6, 7, 38, 64

[18] Monika Sprenger, Frank Schlesener, and S. Dietrich, *Critical adsorption at chemically structured substrates*, Physical Review E **71**, 056125 (13 Seiten) (2005). iv, 6, 49

[19] G. Palagyi and S. Dietrich, *Critical adsorption and Casimir torque in wedges and at ridges*, Physical Review E **70**, 046114 (15 Seiten) (2004). iv, 6

[20] C. Bauer, S. Dietrich, and A. O. Parry, *Morphological phase transitions of thin fluid films on chemically structured substrates*, Europhysics Letters **47**, 474–480 (1999). iv, 6

[21] C. Bauer and S. Dietrich, *Wetting films on chemically heterogeneous substrates*, Physical Review E **60**, 6919–6941 (1999). iv, 6

[22] Martin Brinkmann and Reinhard Lipowsky, *Wetting morphologies on substrates with striped surface domains*, Journal of Applied Physics **92**, 4296–4306 (2002). iv, 6

[23] M. Schneemilch, N. Quirke, and J. R. Henderson, *Wetting of nanopatterned surfaces: The striped surface*, The Journal of Chemical Physics **118**, 816–829 (2003). iv, 6

[24] H. Ez-Zahraouy, L. Bahmad, and A. Benyoussef, *The effect of the inhomogeneity of substrate on wetting transitions*, Condmat **0404199**, (10 Seiten) (2004). iv, 6

[25] Jaroslaw Drelich, Jan D. Miller, Amit Kumar, and George M. Whitesides, *Wetting characteristics of liquid drops at heterogeneous surfaces*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **93**, 1–13 (1994). iv, 6

[26] Hartmut Gau, Stephan Herminghaus, Peter Lenz, and Reinhard Lipowsky, *Liquid Morphologies on Structured Surfaces: From Microchannels to Mircochips*, Science **283**, 46–49 (1999). iv, 6

[27] Mark Geoghegan and Georg Krausch, *Wetting at polymer surfaces and interfaces*, Progress in Polymer Science **28**, 261–302 (2003). iv, 6

[28] S. Kondrat, A. Poniewierski, and L. Harnau, *Nematic liquid crystal in contact with periodically patterned surfaces*, Liquid Crystals **32**, 95–105 (2005). v, 7

[29] Q. Wang, *Morphology of symmetric diblock copolymers confined between two stripe-patterned surfaces - tilted lamellae and more*, Macromolecular Theory and Simulations **14**, 96–108 (2005). v, 7

[30] Y. Tsori and D. Andelman, *Diblock copolymer ordering induced by patterned surfaces*, Europhysics Letters **53**, 722–728 (2001). v, 7

[31] Y. Tsori and D. Andelman, *Diblock copolymer ordering induced by patterned surfaces above the order-disorder transition*, Macromolecules **34**, 2719–2727 (2001). v, 7

[32] Y. Tsori and D. Andelman, *Ordering Mechanisms in Confined Diblock Copolymers*, Interface Science **11**, 259–268 (2003). v, 7

[33] D. J. Diestler, M. Schoen, J. E. Curry, and J. H. Cushman, *Thermodynamcis of a fluid confined to a slit pore with structured walls*, Journal of Chemical Physics **100**, 9140–9146 (1994). v, 7

[34] Henry Bock and Martin Schoen, *Thermomechanical properties of confined fluids exposed to a shear strain*, Journal of Physics: Condensed Matter **12**, 1545–1568 (2000). v, 7

[35] Henry Bock, Dennis J. Diestler, and Martin Schoen, *Phase behavior of fluids confined between chemically decorated substrates*, Journal of Physics: Condensed Matter **13**, 4697–4714 (2001). v, 7

[36] Henry Bock, Dennis J. Diestler, and Martin Schoen, *Role of nanoscopic liquid bridges in static friction*, Physical Review E **64**, 046124 (9 Seiten) (2001). v, 7

[37] H. Greberg and G. N. Patey, *Demixing and the force between parallel plates immersed in binary liquid mixtures*, Journal of Chemical Physics **114**, 7182–7188 (2001). v, 7

[38] S. D. Overduin and G. N. Patey, *Forces between chemically patterned plates immersed in binary liquid mixtures*, Journal of Chemical Physics **117**, 3391–3397 (2002). v, 7

[39] H. B. G. Casimir, *On the attraction between two perfectly conducting plates*, Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen **BS1**, 793–795 (1948). v, 7, 64

[40] M. Krech and S. Dietrich, *Finite-size scaling for critical films*, Physical Review Letters **66**, 345–348 (1991), **67**, 1055 (1991). v, 7, 65, 66, 67, 83

[41] M. Krech and S. Dietrich, *Free energy and specific heat of critical films and surfaces*, Physical Review A **46**, 1886–1921 (1992). v, 7, 65, 66, 67, 83

[42] M. Krech and S. Dietrich, *Specific heat of critical films, the Casimir force, and wetting films near critical end points*, Physical Review A **46**, 1992–1941 (1992). v, viii, 7, 66, 67, 124

[43] Michael Krech, *Casimir forces in binary liquid mixtures*, Physical Review E **56**, 1642–1659 (1997). v, 7, 31, 67, 68, 69, 71, 72, 74, 90, 98

[44] Masafumi Fukuto, Yohko F. Yano, and Peter S. Pershan, *Critical Casimir Effect in Three-Dimensional Ising Systems: Measurements on Binary Wetting Films*, Physical Review Letters **94**, 135702 (4 Seiten) (2005). v, 7, 86, 124

[45] F. Karimi Pour Haddadan, F. Schlesener, and S. Dietrich, *Liquid-crystalline Casimir effect in the presence of a patterned substrate*, Physical Review E **70**, 041701 (10 Seiten) (2004). v, 7

[46] F. Karimi Pour Haddadan and S. Dietrich, *Lateral and normal forces between patterned substrates induced by nematic fluctuations*, Physical Review E **73**, 051708 (8 Seiten) (2006). v, 7, 141

[47] Monika Sprenger, Frank Schlesener, and S. Dietrich, *Forces between chemically structured substrates mediated by critical fluids*, Journal of Chemical Physics **124**, 134703 (19 Seiten) (2006). v, 7, 75

[48] R. Garcia and M. H. W. Chan, *Critical Fluctuation-Induced Thinning of ^{4}He Films near the Superfluid Transition*, Physical Review Letters **83**, 1187–1190 (1999). viii, 124

[49] Dick Berg, *Critical Opalescence*, http://faraday.physics.uiowa.edu/optics/6A40.44.htm. 1

[50] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, and M. E. J. Newman, *The Theory of Critical Phenomena - An Introduction to the Renormalization Group* (Clarendon Press, Oxford, 1992). 1, 14, 18, 26, 27, 28, 29, 31, 32

[51] P. Debye, B. Chu, and H. Kaufmann, *Critical Opalscence of Binary Liquid Mixtures: Methanol-Cyclohexane; Aniline-Cyclohexane*, Journal of Chemical Physics **36**, 3378– 3381 (1962). 1

[52] Larry G. Anderson, *Binary Solution – Critical Adsorption*, http://www.tau.ac.il/˜phchlab/experiments/Binary_Solutions/critopal.html (2000). 1

[53] Larry G. Anderson, *Binary Solution – Critical Adsorption*, http://thunder1.cudenver.edu/chemistry/classes/chem4518/CritOpal.htm (2000). 1

[54] Robert W. Rowden and O. K. Rice, *Critical Phenomena in the Cyclohexane-Aniline System*, Journal of Chemical Physics **19**, 1423–1424 (1951). 1

[55] Douglas Atack and O. K. Rice, *Critical Phenomena in Cyclohexane-Aniline System*, Journal of Chemical Physics **22**, 382–385 (1954). 1

[56] F. Kohler and O. K. Rice, *Coexistence Curve of the Triethylamine-Water System*, Journal of Chemical Physics **26**, 1614–1618 (1957). 1

[57] Ernst Ising, *Beitrag zur Theorie des Ferro- und des Paramagnetismus*, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Hamburgischen Universität (1924). 1, 20

[58] Ernst Ising, *Beitrag zur Theorie des Ferro- und des Paramagnetismus,* Disseration, http://www.fh-augsburg.de/˜harsch/germanica/Chronologie/20Jh/Ising/isi_fe00.html. 1, 20

[59] Ernst Ising, *Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus*, Zeitschrift für Physik **31**, 253–258 (1925). 1, 20

[60] W. Lenz, *Beitrag zum Verständnis der magnetischen Erscheinungen in festen Körpern*, Physikalische Zeitschrift **21**, 613–615 (1920). 2

[61] S. Kobe, *Ernst Ising 1900-1998*, Brazilian Journal of Physics **30**, 649– 653 (2000). 2

[62] Sigismund Kobe, *Das Ising-Modell – gestern und heute*, http://www.physik.tu-dresden.de/itp/members/kobe/isingphbl/. 2

[63] Stephen G. Brush, *History of the Lenz-Ising Model*, Reviews of Modern Physics **39**, 883–893 (1967). 2, 3

[64] S. Kobe, *Ernst Ising – Physicist and Teacher*, Journal of Statistical Physics **88**, 991–995 (1997). 2

[65] Martin Niss, *History of the Lenz-Ising Model 1920-1950: From Ferromagnetic to Cooperative Phenomena*, Archive for History of Exact Sciences **59**, 267–318 (2005). 2, 3

[66] W. Heisenberg, *Zur Theorie des Ferromagnetismus*, Zeitschrift für Physik **49**, 619–636 (1928). 2, 22

[67] R. E. Peierls, *On Ising's Model of Ferromagnetism*, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **32**, 477–481 (1936). 2

[68] Robert B. Griffiths, *Peierls Proof of Spontaneous Magnetization in a Two-Dimensional Ising Ferromagnet*, Physical Review **136**, A437–A439 (1964). 2

[69] Elliott W. Montroll, *Statistical Mechanics of Nearest Neighbor Systems*, Journal of Chemical Physics **9**, 706–721 (1941). 2

[70] H. A. Kramers and G. H. Wannier, *Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part I*, Physical Review **60**, 252–262 (1941). 2

[71] H. A. Kramers and G. H. Wannier, *Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part II*, Physical Review **60**, 263–276 (1941). 2

[72] Lars Onsager, *Crystal Statistics: I. A Two Dimensional Model with an Order-Disorder Transition*, Physical Review **65**, 117–149 (1944). 3, 20, 22

[73] L. Onsager and Bruria Kaufmann, *Transition points*, Report International Conference on Fundamental Particles and Low Temperatures, Cambridge, July 1946 (The Physical Society, London) **2**, 137–144 (1947). 3

[74] Elliott W. Montroll, *Lars Onsager*, Physics Today **30**, February, 77 (1977). 3

[75] Earl Callen and Don Shapero, *A theory of social imitation*, Physics Today **27**, July, 23–28 (1974). 3

[76] Edgar E. Peters, *Chaos and Order in the Capital Markets* (Wiley & Sons, New York, 1996). 3

[77] Y. Liu and J. P. Dilger, *Application of the one- and two-dimensional Ising models to studies of cooperativity between ion channels*, Biophysical Journal **64**, 26–35 (1993). 3

[78] Robert B. Griffiths, *Dependence of Critical Indices on a Parameter*, Physical Review Letters **24**, 1479–1482 (1970). 4, 17

[79] L. Landau, *Zur Theorie der Anomalien der spezifischen Wärme*, Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion **8**, 113–118 (1935). 4, 27

[80] L. Landau, *Zur Theorie der Phasenumwandlungen. I*, Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion **11**, 26–47 (1937). 4, 27

[81] L. Landau, *Zur Theorie der Phasenumwandlungen. II*, Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion **11**, 545–555 (1937). 4, 27

[82] V. L. Ginzburg, *Some remarks on phase transitions of the second kind and the microscopic theory of ferroelectric materials*, Soviet Physics - Solid State **2**, 1824–1834 (1960). 4, 28, 30

[83] B. Widom, *Equation of State in the Neighborhood of the Critical Point*, Journal of Chemical Physics **43**, 3898–3905 (1965). 4, 25, 26

[84] L. P. Kadanoff, *Scaling Laws for Ising Models Near T_c*, Physics **2**, 263–272 (1966). 4, 26, 32

[85] Kenneth G. Wilson, *Renormalization Group and Critical Phenomena. I. Renormalization Group and the Kadanoff Scaling Picture*, Physical Review B **4**, 3174–3183 (1971). 4, 32

[86] Kenneth G. Wilson, *Renormalization Group and Critical Phenomena. II. Phase-Space Cell Analysis of Critical Behavior*, Physical Review B **4**, 3184–3205 (1971). 4, 32

[87] The Dibner Institute for the History of Science and Technology, *Physics of Scale*, http://hrst.mit.edu/hrs/renormalization/public/timelines.htm (2001). 4

[88] S. N. Jasperson and S. E. Schnatterly, *An Improved Method for High Reflectivity Ellipsometry Based on an New Polarization Modulation Technique*, The Review of Scientific Instruments **40**, 761–767 (1969). 4

[89] D. Beaglehole, *Ellipsometric Study of the Surface of Simple Liquids*, Physica B **100**, 163–174 (1980). 4

[90] Jae-Hie J. Cho and Bruce M. Law, *Ellipsometric study of undersaturated critical adsorption*, Physical Review E **65**, 011601 (12 Seiten) (2001). 5

[91] Jonathan R. Howse, Emilio Manzanares-Papayanopoulos, Ian A. McLure, James Bowers, Roland Steitz, and Gerhard H. Findenegg, *Critical adsorption and boundary layer structure of 2-butoxyethanol+D_2O mixtures at a hydrophilic silica surface*, Journal of Chemical Physics **116**, 7177–7188 (2002). 5

[92] Jonathan R. Howse, James Bowers, Emilio Manzanares-Papayanopoulos, Ian A. McLure, and Roland Steitz, *Neutron reflectivity studies of critical adsorption: The correspondence between a critical adsorption profile and specular neutron reflection*, Physical Review E **59**, 5577–5581 (1999). 5

[93] James Bowers, Ali Zarbakhsh, Hugo K. Christenson, Ian A. McLure, John R. P. Webster, and Roland Steitz, *Neutron reflectivity studies of critical adsorption: Behavior of the surface scaling function*, Physical Review E **72**, 041606 (7 Seiten) (2005). 5

[94] J. Penfold and R. K. Thomas, *The application of the specular reflection of neutrons to the study of surfaces and interfaces*, Journal of Physics: Condensed Matter **2**, 1369–1412 (1990). 5

[95] P. N. Thirtle, Z. X. Li, R. K. Thomas, A. R. Rennie, S. K. Satija, and L. P. Sung, *Structure of Nonionic Surfactant Layers Adsorbed at the Solid/Liquid Interface of Self-Assembled Monolayers with Different Surface Functionality: A Neutron Reflection Study*, Langmuir **13**, 5451–5458 (1997). 5

[96] S. Dietrich and R. Schack, *One-to-one Correspondance between Slowly Decaying Interfacial Profiles and Reflectivity*, Physical Review Letters **58**, 140–143 (1987). 5

[97] M. Geoghegan and G. Jannink, *On the reflectivity discontinuity generated by critical adsorption at the liquid-vapour interface* , Proc. Royal Soc. London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **454**, 659–669 (1998). 5

[98] H. Grüll and D. Woermann, *Preferential adsorption on porous glass near the liquid/liquid coexistence curve of a binary liquid mixture*, Journal of Chemical Physics **105**, 2527–2532 (1996). 5

[99] Gernot Rother, Dirk Woywod, Martin Schoen, and Gerhard H. Findenegg, *Confinement effect on the adsorption from a binary liquid system near liquid/liquid phase transition*, Journal of Chemical Physics **120**, 11864–11873 (2004). 5, 124

[100] G. Flöter and S. Dietrich, *Universal amplitudes and profiles for critical adsorption*, Zeitschrift für Physik B **97**, 213–232 (1995). 5, 19, 59

[101] Bruce M. Law, *Wetting, adsorption and surface critical phenomena*, Progress in Surface Science **66**, 159–216 (2001). 5

[102] Dan S. P. Smith, Bruce M. Law, Martin Smock, and David P. Landau, *Numerical analysis of ellipsometric critical adsorption data*, Physical Review E **55**, 620–636 (1997). 6, 59

[103] Steve K. Lamoreaux, *Biographical Memoirs – Hendrik Brugt Gerhard Casimir*, Proceedings of the American Philosophical Society **146**, (3), 1–8 (2002). 7

[104] Astrid Lambrecht, *The Casimir effect: a force from nothing*, Physics World S. September, 29–32 (2002). 7

[105] P. Ehrenfest, *Phase transitions in the normal and generalized sense classified according to the singularities of the thermodynamic functions*, Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen **36**, 153 (1933). 10

[106] Wolfgang Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 4 – Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik* (Springer, Berlin, 2002). 10, 13, 14, 25

[107] Pierre Papon, Jacques Leblond, and Paul H. E. Meijer, *The Physics of Phase Transitions – Concepts and Applications* (Springer, Berlin, 2002). 10, 13, 19, 20, 21, 25, 27, 31, 32

[108] H. Vogel, *Gerthsen Physik* (Springer, Berlin, 1997), 19. Aufl. 12

[109] James W. Schmidt, *Universal adsorption at the vapor-liquid interface near the consolute point*, Physical Review A **41**, 885–890 (1990). 17

[110] Franz Schwabl, *Statistische Mechanik* (Springer, Berlin, 2000). 17, 28, 29, 131

[111] Peter Olsson and S. Teitel, *Correlation Lengths in the Vortex Line Liquid of a High-T_c Superconductor*, Physical Review Letters **82**, 2183–2186 (1999). 17

[112] Yuli M. Ivanchenko and Alexander A. Lisyansky, *Physics of Critical Fluctuations* (Springer, New York, 1995). 17, 25, 26, 27, 28, 32, 33

[113] Wolfgang Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 6 – Statistische Physik* (Springer, Berlin, 2002). 17, 23, 26, 29, 125, 126, 131

[114] R. J. Creswick, H. A. Farach, and C. P. Poole (JR.), *Introduction to Renormalization Group Methods in Physics* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1992). 18, 25, 26, 28, 31, 32

[115] Siegfried Gürtler, Hans Gerd Evertz, *Simulation des Ising- und des XY-Modells*, http://itp.tugraz.at/MML/isingxy/ (2002). 20, 22

[116] HyperPhysics, Departement of Physics and Astronomy, Georgia State University, *Liquid Helium*, http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/lhel.html. 20

[117] M. J. Buckingham and W. M. Fairbank, *The Nature of the Lambda Transition*, in: C. J. Gorter. *Progress in Low Temperature Physics III*, S. 138 (1961). 20

[118] P. L. Kapitsa, *Superfluidity observed*, Nature **141**, 74 (1938). 21

[119] J. F. Allen and A. D. Misener, *Flow of liquid helium II*, Nature **141**, 75 (1938). 21

[120] L. Landau, *Theory of the Superfluidity of Helium II*, Physical Review **60**, 356–358 (1941). 21

[121] L. D. Landau, *The Theory of a Fermi Liquid*, Soviet Physics JETP-USSR **3**, 920–925 (1957). 21

[122] D. D. Osheroff, R. C. Richardson, and D. M. Lee, *Evidence for a New Phase of Solid He^3*, Physical Review Letters **28**, 885–888 (1972). 21

[123] D. D. Osheroff, W. J. Gully, R. C. Richardson, and D. M. Lee, *New Magnetic Phenomena in Liquid He^3 below 3 mK*, Physical Review Letters **29**, 920–923 (1972). 21

[124] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems*, Journal of Physics C **6**, 1181–1203 (1973). 22

[125] J. M. Kosterlitz, *The critical properties of the two-dimensional xy model*, Journal of Physics C: Solid State Physics **7**, 1046–1060 (1974). 22

[126] J. Als-Nielsen and O. W. Dietrich, *Critical Behavior of the Heisenberg Ferromagnets EuO and EuS*, Physical Review Letters **27**, 741–744 (1971). 22

[127] R. Coldea, R. A. Cowley, T. G. Perring, D. F. McMorrow, and B. Roessli, *Critical behavior of the three-dimensional Heisenberg antiferromagnet $RbMnF_3$*, Physical Review B **57**, 5281–5290 (1998). 22

[128] R. B. Potts, *Some Generalized Order-disorder Transformations*, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **48**, 106–109 (1952). 22

[129] F. Y. Wu, *The Potts model*, Reviews of Modern Physics **54**, 235–268 (1982). 22

[130] M. Kac, *The work of T. H. Berlin in statistical mechanics ... a personal reminiscence*, Physics Today **17**, October, 40–42 (1964). 22

[131] T. H. Berlin and M. Kac, *The Spherical Model of a Ferromagnet*, Physical Review **86**, 821–835 (1952). 22

[132] G. S. Joyce, *Critical Properties of the Spherical Model*, in: C. Domb and M. S. Green. *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Band 2 (Academic Press, London, 1972). 22

[133] H. E. Stanley, *Dependence of critical properties on dimensionality of spins*, Physical Review Letters **20**, 589–592 (1968). 23

[134] H. E. Stanley, *Spherical Model as the Limit of Infinite Spin Dimensionality*, Physical Review **176**, 718–721 (1968). 23

[135] Andrea Pelisetto and Ettore Vicari, *Critical phenomena and renormalization-group theory*, Physcis Reports **368**, 549–727 (2002). 23

[136] C. N. Yang and T. D. Lee, *Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions. I. Theory of Condensation*, Physical Review **87**, 404–409 (1952). 24

[137] T. D. Lee and C. N. Yang, *Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions. II. Lattice Gas and Ising Model*, Physical Review **87**, 410–419 (1952). 24

[138] A. P. Levanyuk, *Contribution to the Theory of Light Scattering near the 2nd Order Phase-Transition Points*, Soviet Physics JETP **9**, 571–576 (1959). 30

[139] L. P. Gorkov, Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticeskoi Fiziki **37**, 1407–1416 (1959), englische Übersetzung in [140]. 30

[140] L. P. Gorkov, *Theory of superconducting alloys in a strong magnetic field near the critical temperature*, Soviet Physics JETP **37**, 988–1004 (1960). 30, 154

[141] N. D. Mermin and H. Wagner, *Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models*, Physical Review Letters **17**, 1133–1136 (1966), **17**, 1307 (1966). 30

[142] P. Weiss, *L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique*, Journal de Physique, Serie 4 – Radium **6**, 661–690 (1907). 31

[143] P. Weiss, *Molukulares Feld und Ferromagnetismus*, Physikalische Zeitschrift **9**, 358–367 (1908). 31

[144] Th. Niemeijer and J. M. J. van Leeuwen, *Renormalization theory for Ising-like spin systems*, in: C. Domb and M. S. Green. *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Band 6 (Academic Press, London, 1976). 32

[145] Th. Niemeijer and J. M. J. van Leeuwen, *Wilson Theory for Spin Systems on a Triangular Lattice*, Physical Review Letters **31**, 1411–1414 (1973). 32

[146] Jean Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena* (Clarendon Press, London, 2002), 4. Aufl. 33

[147] Kenneth G. Wilson and Michael E. Fisher, *Critical Exponents in 3.99 Dimensions*, Physical Review Letters **28**, 240–243 (1972). 33

[148] Daniel J. Amit and Victor Matrín-Mayor, *Field Theory, the Renormalization Group and Critical Phenomena* (World Scientific, NewJersey, 2005), 3. Aufl. 33

[149] A. J. Bray and M. A. Moore, *Critical behaviour of semi-infinite systems*, Journal of Physics A: Mathematical and General **10**, 1927–1962 (1977). 39

[150] Theodore W. Burkhardt and H. W. Diehl, *Ordinary, extraordinary, and normal surface transitions: Extraordinary-normal equivalence and simple explanation of* $|T - T_c|^{2-\alpha}$ *singularities*, Physical Review B **50**, 3894–3898 (1994). 39

[151] Michael E. Fisher and Helen Au-Yang, *Critical Wall Pertubations and a Local Free Energy Functional*, Physica A **101**, 255–264 (1980). 64

[152] Michael E. Fisher and Hisao Nakanishi, *Scaling theory for the criticality of fluids between plates*, Journal of Chemical Physics **75**, 5857–5883 (1981). 64, 67

[153] J. O. Indekeu, M. P. Nightingale, and W. V. Wang, *Finite-size interaction amplitudes and their universality: Exact, mean-field, and renormalization-group results*, Physical Review B **34**, 330–342 (1986). 65

[154] Hisao Nakanishi and Michael E. Fisher, *Critical point shifts in films*, Journal of Chemical Physics **78**, 3279–3293 (1983). 67

[155] J. C. Collins, *Renormalization of the energy-momentum tensor in ϕ^4 theory*, Physical Review D **14**, 1965–1976 (1976). 70, 139

[156] Lowell S. Brown, *Dimensional Regularization of Composite Operators in Scalar Field Theory*, Annals of Physics **126**, 135–153 (1980). 70, 139

[157] E. Eisenriegler and M. Stapper, *Critical behavior near a symmetry-breaking surface and the stress tensor*, Physical Review B **50**, 10009–10026 (1994). 70, 139

[158] Samuel A. Safran, *Statistical thermodynamics of surfaces, interfaces, and membranes* (Westview Press, Boulder,Colorado, 2003). 70

[159] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series, and Products* (Academic Press, London, 2000), 6. Aufl. 72

[160] T. Getta and S. Dietrich, *Bulk and interfacial wetting properties of binary liquid mixtures*, Physical Review E **47**, 1856–1875 (1993). 98

[161] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Band 1: Fundamentals (Academic Press, London, 1991). 98

[162] J. Douglas Faires and Richard L. Burden, *Numerische Methoden* (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1994). 101, 107

[163] Lewis F. Richardson and J. Arthur Gaunt, *Single Lattice, Interpenetrating Lattices*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A **226**, 299–361 (1927). 101

[164] D. C. Joyce, *Survey of Extrapolation Process in Numerical Analysis*, SIAM Review **13**, 435–490 (1971). 101

[165] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, and H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik* (Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, 1993). 107, 144

[166] Hans Rudolf Schwarz, *Numerische Mathematik* (B.G. Teubner Stuttgart, 1997). 107

[167] Helmuth Späth, *Spline-Algorithmen zur Konstruktion glatter Kurven und Flächen* (R. Oldenbourg Verlag, 1973). 107

[168] F. Schlesener, A. Hanke, and S. Dietrich, *Critical Casimir Forces in Colloidal Suspensions*, Journal of Statistical Physics **110**, 981–1013 (2003). 109

[169] John L. Cardy, *Universal critical-point amplitudes in parallel-plate geometries*, Physical Review Letters **65**, 1443–1445 (1990). 112

[170] F. Chen, B. W. Harris, A. Roy, and U. Mohideen, *Measurements of the normal and shape dependent Casimir forces using an Atomic Force Microscope*, International Journal of Modern Physics: A **17**, 711–721 (2002). 124

[171] M. Bordag, U. Mohideen, and V. M. Mostepanenko, *New developments in the Casimir effect*, Physics Reports **353**, 1–205 (2001). 124

[172] B. W. Harris, F. Chen, and U. Mohideen, *Precision measurement of the Casimir force using gold surfaces*, Physical Review A **62**, 052109 (5 Seiten) (2000). 124

[173] F. Chen and U. Mohideen, *Experimental and theoretical investigation of the lateral Casimir force between corrugated surfaces*, Physical Review A **66**, 032113 (11 Seiten) (2002). 124

[174] L. S. Ornstein and F. Zernike, *Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance*, Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen **17**, 793–806 (1914), Nachdruck in [175]. 125

[175] H. L. Frisch and J. L. Lebowitz, *The equilibrium theory for classical fluids* (Benjamin, New York, 1967). 125, 156

[176] Michael E. Fisher, *Correlation Functions and the Critical Region of Simple Fluids*, Journal of Mathematical Physics **5**, 944–962 (1964). 129

[177] Frank Schlesener, *Kritische Casimirkräfte in Geometrien mit gekrümmten Oberflächen*, Diplomarbeit, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal - Fachbereich Physik (1997). 137

ein herzliches Dankeschön an

Professor Dr. S. Dietrich
für die Aufnahme in seine Abteilung, seine Unterstützung und die Ermöglichung von Aktivitäten auch außerhalb der Abteilung

Herrn Dr. habil. R. Hilfer
für die Übernahme des Zweitgutachtens

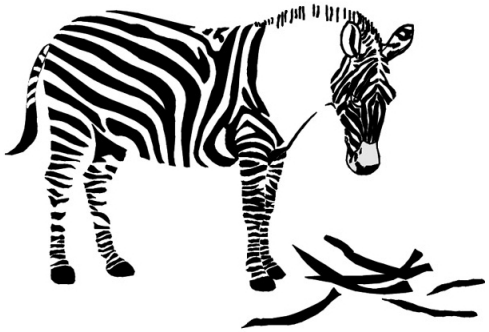
Frank Schlesener
für seine Ideen, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, sein stets offenes Ohr für meine Probleme (siehe z.B. Abbildung unten) und die Hilfe bei der Lösung derselbigen

Thorsten Hiester und Christian Grodon
für Diskussionen über unterschiedlichste Themen, das Entfernen von Tomaten von meinen Augen und gemeinsame Lachanfälle; Thorsten insbesondere danke für das mutige zur Verfügungstellen seiner Basilikum-Pflanze zur Verbesserung meines nicht so grünen Daumens

Herrn :-) Andrea Gambassi und Michael Krech
für die Diskussionen über außergewöhnliche Exponenten und andere kritische Aspekte

Sven Hensler
für Mathematica-Support, Catering (vor allem mit Schokolade mit +MILCH −KAKAO) und Korrekturlesen

alle Angehörigen und Gäste der Abteilung
für ihre Unterstützung auf unterschiedlichste Weise, die schöne Zeit und diverse nette gemeinsame Abende



O unberachenbere Schreibmischane

O unberachenbere Schreibmischane,
was bist du für ein winderluches Tier?
Du tauscht die Bachstuben günz nach Vergnagen
und schröbst so scheinen Unsinn auf Papier!
Du tappst die falschen Tisten, luber Bieb!
O sige mar, was kann da ich dafür?

Josef Guggenmos