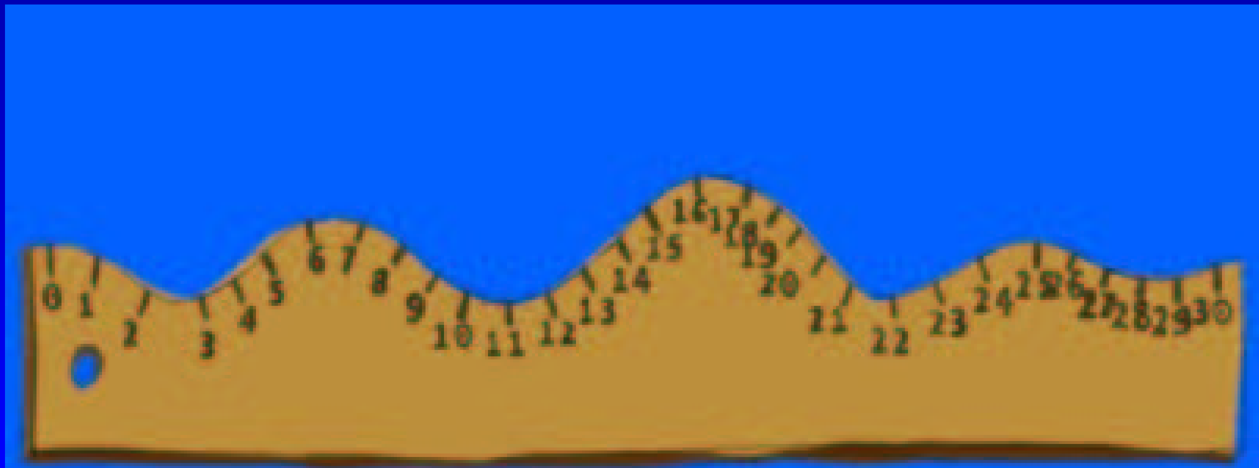
Die Dicke von Grenzflächen

Melanie Müller

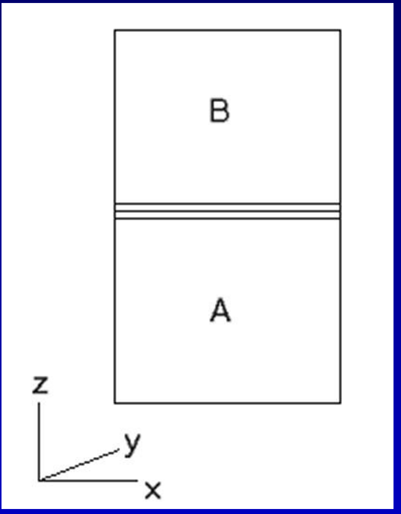
Forschungsseminar Quantenfeldtheorie

2. Dezember 2003

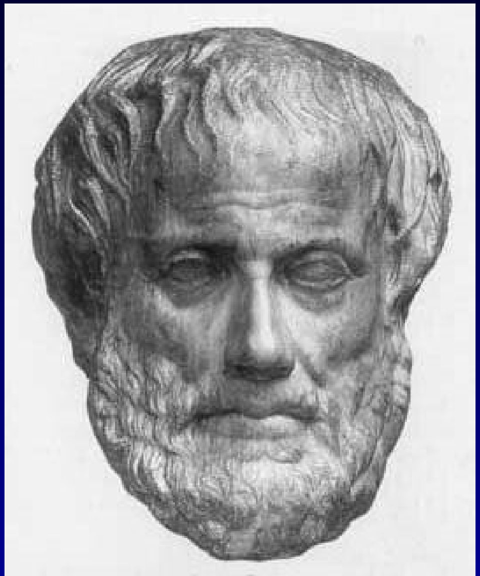


Welche Grenzflächen?

- Grenzflächen zwischen zwei verschiedenen (Phasen von) Gasen / Flüssigkeiten / Festkörpern
- 3-dimensionale Systeme $\Rightarrow$ 2-dimensionale Grenzfläche
- Grenzfläche zwischen zwei koexistierenden Phasen im *Gleichgewicht*
- in der Nähe der kritischen Temperatur T_c
  $\Rightarrow$ universell, viele Fluktuationen
- Grenzfläche senkrecht zur z-Achse
- Beschreibung auf verschiedenen Längenskalen
  $\leftrightarrow$ verschiedene Fluktuationen



Was ist eine Grenzfläche?



Aristoteles: Grenze =
der letzte Punkt eines Dinges, jenseits dessen es kein Teil des Dinges gibt, diesseits dessen alle Teile des Dinges sind.

$\Rightarrow$ scharfe Grenze zwischen zwei Stoffen / Phasen

Molekulare Mechanik

- bis ins 19. Jahrhundert
- scharfe Grenzfläche $\phi_g(z) \sim \Theta(z - h)$
- mechanisch-statische Betrachtung: Moleküle sind in Ruhe in Minima potenzieller Energie
- Berechnung aufgrund von kurzreichweitigen Anziehungskräften zwischen Molekülen.
  Rayleigh 1890: „the attractive forces were left to perform the impossible feat of balancing themselves“

Van der Waals

- van der Waals 1893 (20 Jahre nach seiner Gleichung)
- kontinuierliches Grenzflächenprofil $\phi_g(z)$
- thermodynamische Argumentation
- Einführen einer Freien Energie-Dichte aus Betrachtung intermolekularer Kräfte und Taylor-Entwicklung:

$$\mathcal{L}(\phi(z)) = V(\phi(z)) + \frac{1}{2}(\phi'(z))^2$$

Minimum von $\mathcal{L}(\phi(z))$ ist das Grenzflächenprofil $\phi_g(z)$ im Gleichgewicht.

Van der Waals

Freie Energie-Dichte:

$$\mathcal{L}(\phi(z)) = V(\phi(z)) + \frac{1}{2}(\phi'(z))^2$$

Term A: Freie Energie-Dichte einer hypothetischen Flüssigkeit mit homogener Dichte $\phi^{fl} < \phi_g(z) < \phi^g$.
Keine Maxwell-Konstruktion!

Term B: Starke Fluktuationen kosten Energie.

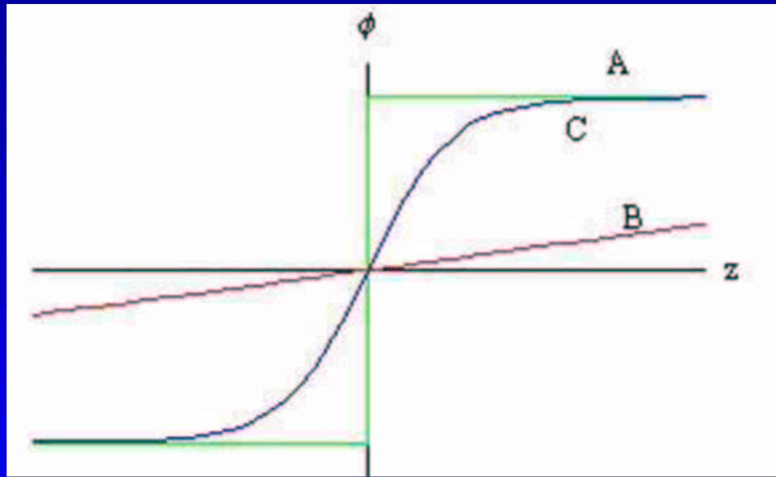
Van der Waals

Freie Energie-Dichte: $\mathcal{L}(\phi(z)) = V(\phi(z)) + \frac{1}{2}(\phi'(z))^2$

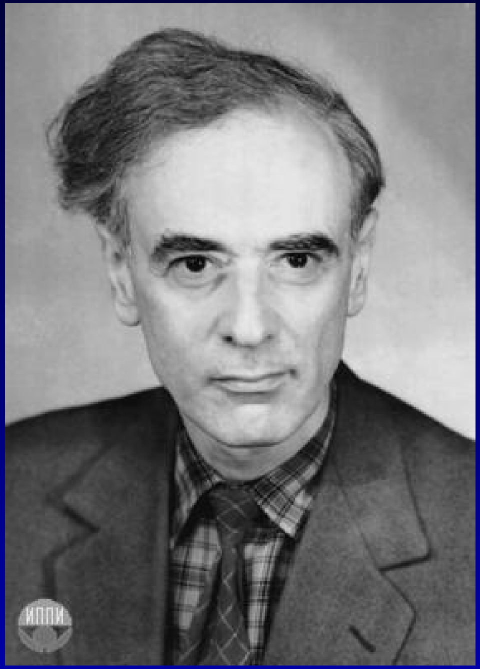
nur Term A: scharfe Grenzfläche, Oberflächenspannung = 0

nur Term B: Grenzfläche unendlich diffus,
Oberflächenspannung = 0

beide Terme C = A + B:
kontinuierliches Profil $\phi_g(z)$
mit endlicher Breite,
endlicher Oberflächenspannung



Landau-Theorie



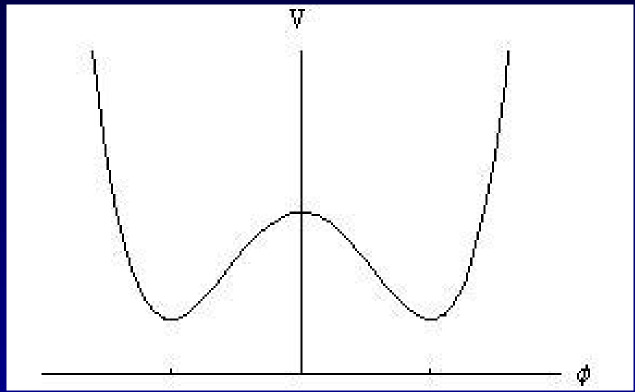
- Landau 1937
- mean-field-Theorie, entspricht van der Waals-Theorie
- universelle Gültigkeit in der Nähe des kritischen Punktes T_c
- Ordnungsparameter ϕ:
  Dichte bei Flüssigkeitsgemisch, spontane Magnetisierung bei Ferromagneten

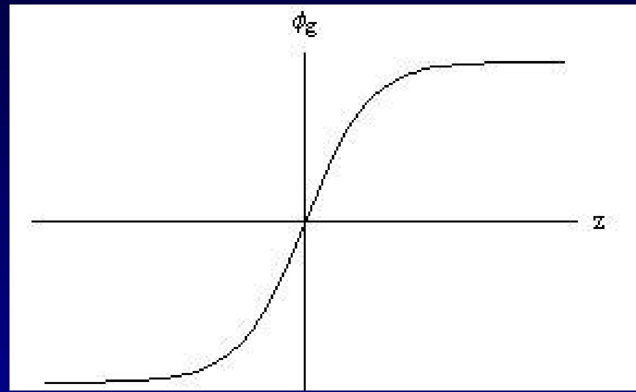
- Postulate über Analytizität und Symmetrie der Freien Energie, Taylor-Entwicklung um kritischen Punkt

$$\Rightarrow \mathcal{L}(\phi) = \frac{1}{2}(\partial\phi)^2 + \frac{g}{4!}(\phi^2 - 1)^2$$

Landau-Theorie

Freie Energie-Dichte $\mathcal{L}(\phi) = \frac{1}{2}(\partial\phi)^2 + \frac{g}{4!}(\phi^2 - 1)^2$





- Grenzflächen-Profil aus Minimierung von $\mathcal{L}$
  $\Rightarrow \phi_g(z) = \tanh(\frac{1}{2\xi}(z-h))$
- Dicke $\sim \xi$ Korrelationslänge (der homogenen Phase)
- ϕ_g „intrinsisches“ Profil,
  hängt nicht von äußeren Parametern ab

Landau-Theorie

- van der Waals- und Landau-Theorie = mean-field-Näherungen
  Wann gültig? $\leftrightarrow$ Welche Fluktuationen?
- Grenzflächenprofil $\phi_g(z)$ aus mikroskopischer Theorie durch Grobkörnung
  $\Rightarrow$ „Wegmitteln“ mikroskopischer Fluktuationen
  $\Rightarrow$ Wellenlängen $\lambda > a$ mikroskopische Länge (Gitterkonstante)
- mean-field-Näherung $\leftrightarrow$ Vernachlässigen von Fluktuationen $\lambda > B_{\mathrm{intr}}$
  Cutoff $B_{\mathrm{intr}} \sim \xi$ Korrelationslänge

Zusammenfassung Landau-Theorie

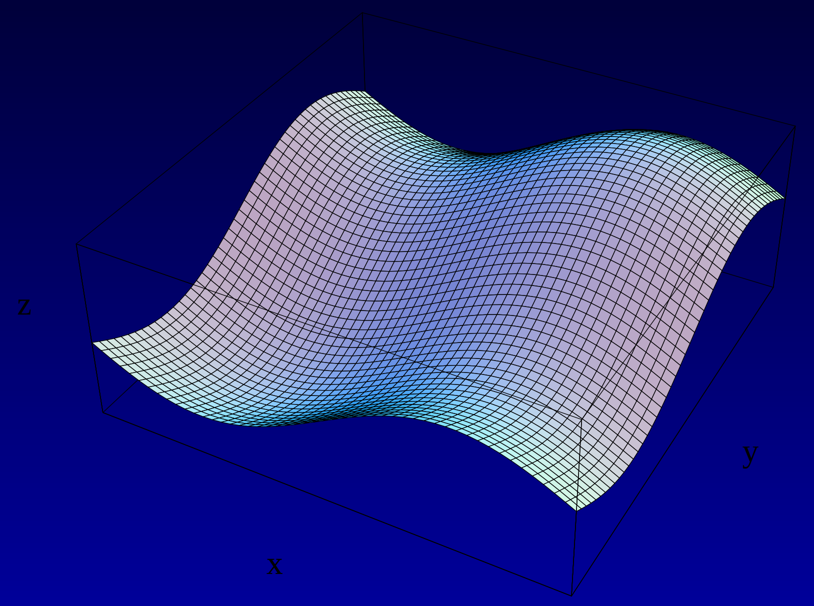
- Landau-Theorie liefert stetiges Grenzflächenprofil ϕ_g mit endlicher Dicke
- Dicke wird verursacht durch thermodynamische Fluktuationen der Dichten der homogenen Phasen
- Berücksichtigung von Fluktuationen

$$a < \lambda < B_{\mathrm{intr}} \sim \xi$$

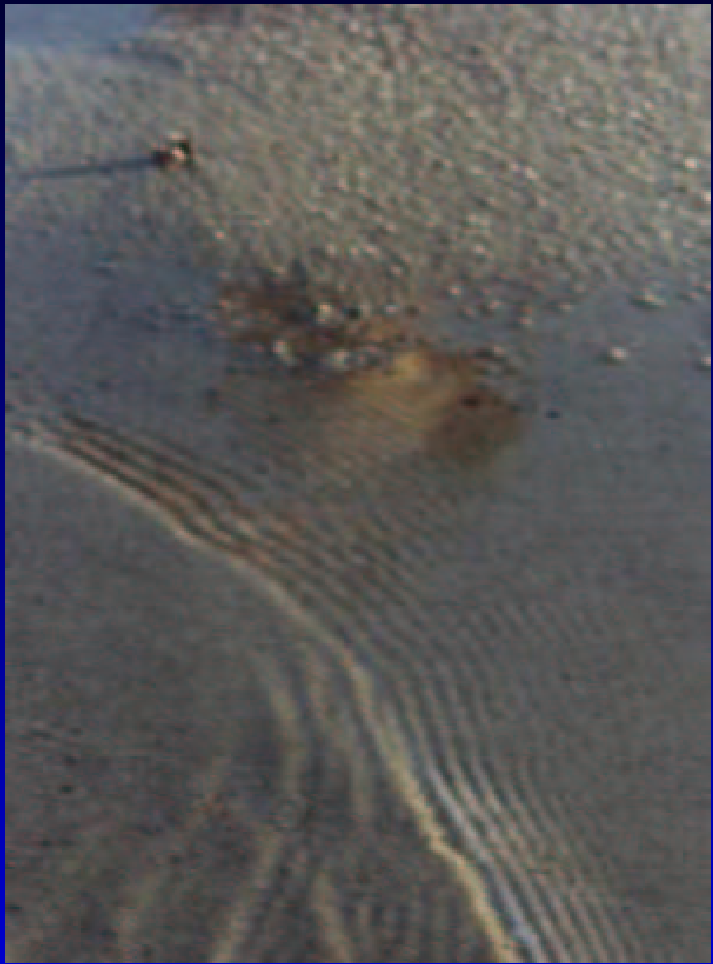
- mikroskopischer Cutoff a unproblematisch: mikroskopische Details uninteressant
- Cutoff B_{intr} problematisch: langwellige Fluktuationen der Grenzfläche wichtig

Kapillarwellen

- Buff, Lovett, Stillinger 1965
- Grenzfläche
  = schwingende Membran
- scharfe Grenzfläche
  $\phi_g(z) \sim \Theta(z - h)$
- 2D-Membran $h(x, y)$ schwingt
  mit langwelligen Fluktuationen
  kleiner Amplitude
  $\rightarrow$ „Kapillarwellen“



Kapillarwellen



Kapillarwellen

- Freie Energie für die Kapillarwellen-Fluktuationen der Membran $h(x, y)$:

$$\begin{aligned} F_{KW} &= \text{Oberflächenspannung} \times \text{Fläche} \\ &= \sigma \int \mathrm{d}x \mathrm{d}y \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} \end{aligned}$$

- treibende Kraft: thermische Fluktuationen
  rücktreibende Kraft: Oberflächenspannung
- Herleitung aus Landau-Theorie möglich

Kapillarwellen

- Freie Energie $F_{KW} = \sigma \int \mathrm{d}x\mathrm{d}y \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2}$
- langsame Variation von $h(x, y) \Rightarrow$ Gradient-Entwicklung

$$\Rightarrow F_{KW} = \sigma \int \mathrm{d}x\mathrm{d}y \left(h_x^2 + h_y^2\right)$$

$\Rightarrow$ Gaußsche Theorie
$\Rightarrow$ alle Mittelwerte berechenbar

Kapillarwellen

- mittlere quadratische Fluktuation einer Mode $\tilde{h}(\vec{q})$:

$$\langle|\tilde{h}(\vec{q})|^2\rangle = \frac{k_B T}{\sigma q^2} \qquad \text{(Gleichverteilungssatz)}$$

- Grenzflächen-Dicke durch Fluktuationen der Membran: divergent!
- Welche Fluktuationen beschreibt das Kapillarwellen-Modell?

Kapillarwellen

- Welche Fluktuationen?
- Gradient-Expansion $\leftrightarrow$ langwellige Fluktuationen
  $\Rightarrow$ nur große $\lambda > B_{KW}$ $\qquad \Rightarrow q < \frac{2\pi}{B_{KW}}$
- Wie groß ist B_{KW}? Grenzflächenprofil $\phi_g(z) \sim \Theta(z-h)$, eigentlich Profil mit Breite $\sim \xi$ $\qquad \Rightarrow B_{KW} \sim \xi$
- endliches System der Länge L
  $\Rightarrow \lambda < L$ $\qquad \Rightarrow q > \frac{2\pi}{L}$
- insgesamt: $\frac{2\pi}{L} < q < \frac{2\pi}{B_{KW}}$

Kapillarwellen

- Grenzflächen-Dicke:

$$\langle (h(x,y))^2 \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\sigma} \int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{2\pi}{B_{KW}}} \mathrm{d}q \, \frac{1}{q} = \frac{k_B T}{2\pi\sigma} \ln \frac{L}{B_{KW}} \qquad < \infty$$

- divergent im thermodynamischen Limes $L \to \infty$, Infrarot-Divergenz aus $q \to 0$
- physikalische Divergenz: langwellige Fluktuationen kosten kaum Energie
- „roughening“ bei Festkörpern:
  $T < T_R$: Oberfläche zeigt anisotrope Facetten,
  Oberflächen-Fluktuationen schwach
  $T > T_R$: Oberflächen-Anisotropie verschwunden
  unter Oberflächen-Fluktuationen
- im Ising-Modell: $T_R \approx 0.5 T_c$

Landau-Theorie und Kapillarwellen

Landau-Theorie (1893,1937):

- intrinsisches stetiges Grenzflächenprofil $\phi_g(z)$, Dicke $w_{\rm intr} \sim \xi$
- beschreibt Fluktuationen $\boxed{a < \lambda < B_{\rm intr}} \sim \xi$

Kapillarwellen-Theorie (1965):

- schwingende Membran $h(x, y)$, scharfe Grenzfläche, Dicke $w_{KW} \sim \ln L$
- beschreibt Fluktuationen $\xi \sim \boxed{B_{KW} < \lambda < L}$

Landau-Theorie und Kapillarwellen

- Grenzflächen zeigen <u>alle</u> Fluktuationen
- Wie passen die beiden Beschreibungen zusammen?
- einfachstes Modell:
  mean-field-Fluktuationen
  und Kapillarwellen-Fluktuationen
  wechselwirken nicht

⇒ „Faltungsnäherung“

Faltungsnäherung

- Vorstellung: intrinsisches Profil $\phi_g(z)$ ist an schwingende Membran $h(x,y)$ „geheftet“: $\phi_g\left(z - h(x,y)\right)$
- Gesamtprofil:

$$c(z) = \langle \phi_g(z-h) \rangle = \int \mathrm{d}h \phi_g(z-h) P(h) = \phi_g(z) * P(z)$$

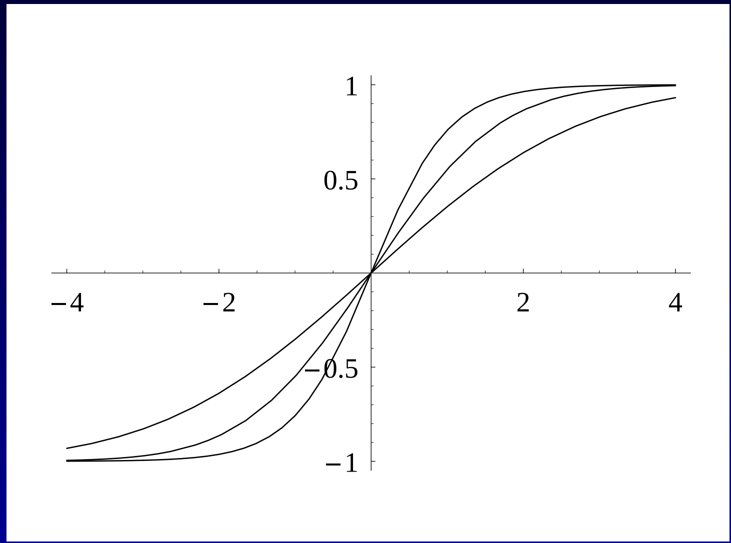
  $P(h)$ = Wahrscheinlichkeit, dass Grenzfläche die Höhe $z = h$ hat.
- aus Kapillarwellen-Modell:
  $P(h)$ = Normalverteilung $\mathcal{N}(0, s^2)$ mit Varianz

$$s^2 = \langle (h(x,y)^2 \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\sigma} \ln \frac{L}{B_{KW}}$$

Faltungsnäherung

- Gesamtprofil

$$c(z) = \phi_g(z) * \mathcal{N}(0, s^2)$$



$\Rightarrow$ Intrinsisches Profil mit Normalverteilung „verschmiert“

- Faltung $\leftrightarrow$ stochastische Unabhängigkeit

- Dicke des Profils $c(z)$:

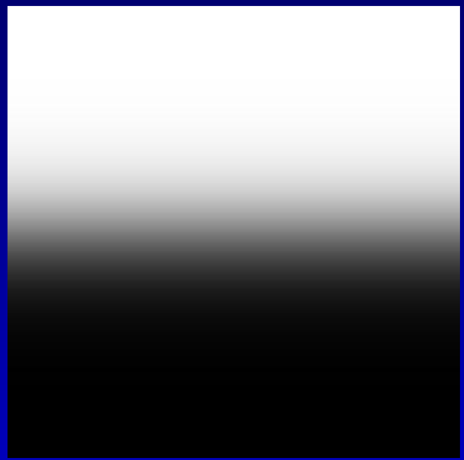
$$w^2_{\text{ges}} = \underbrace{w^2_{\text{intr}}}_{\sim \xi^2} + \underbrace{w^2_{KW}}_{\sim \ln L}$$

Unabhängigkeit

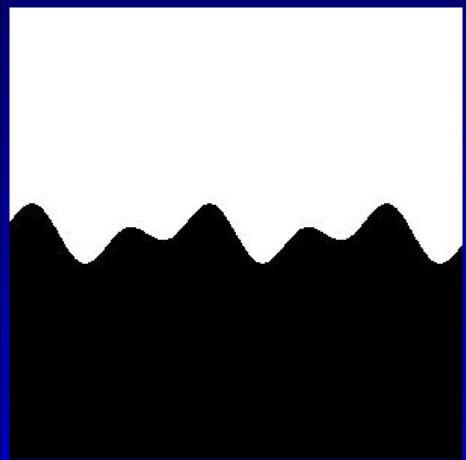
Grenzflächen-Theorien

Ebenen-Schnitt: Blick seitlich auf die Grenzfläche:

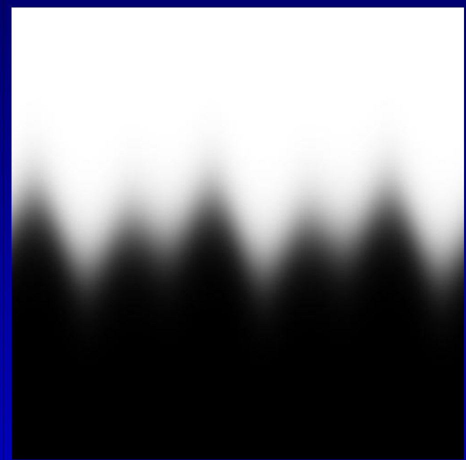
mean-field -Theorie



Kapillarwellen-Theorie



Faltungs-näherung



Fragen

Theorien:

- mean-field-Landau-Theorie: intrinsisches Profil, Fluktuationen $a < \lambda < B_{\mathrm{intr}}$
- Kapillarwellen-Theorie: schwingende Membran, Fluktuationen $B_{KW} < \lambda < L$

Fragen:

- Bedeutung der Cutoffs:
  - unproblematisch: a, L
  - problematisch: B_{intr}, B_{KW}, beide $\sim \xi$.
    Wie groß? Übergangsbereich?
- „wirkliche“ Grenzfläche: Gesamtprofil und Gesamtbreite
  $\Rightarrow$ Kann man die beiden Theorien trennen?
  $\Rightarrow$ Konzept eines „intrinsischen Profils“ sinnvoll?

Computer-Simulation

- 3D-Ising-Modell
- Ordnungsparameter: spontane Magnetisierung, Grenzfläche zwischen Spin-up- und Spin-down-Domänen
- Monte-Carlo-Simulation mit Wolff-Cluster-Algorithmus

- periodische Randbedingungen in x, y-Richtung, antiperiodische Randbedingungen in z-Richtung
  $\Rightarrow$ System bildet eine Grenzfläche aus
- knapp unter der kritischen Temperatur
  $\longrightarrow$ Universalität, Landau-Theorie, roughening
- z. B. $\quad T = 1\% T_c \quad \Rightarrow \xi = 4.56$

Computer-Simulation

Ziel:

- Cutoffs B_{intr}, B_{KW}?
- intrinsisches Profil mit intrinsischer Breite?

Methode:
Betrachten der Grenzfläche auf verschiedenen Größenskalen B, Messen der Dicke w. Erwartung:

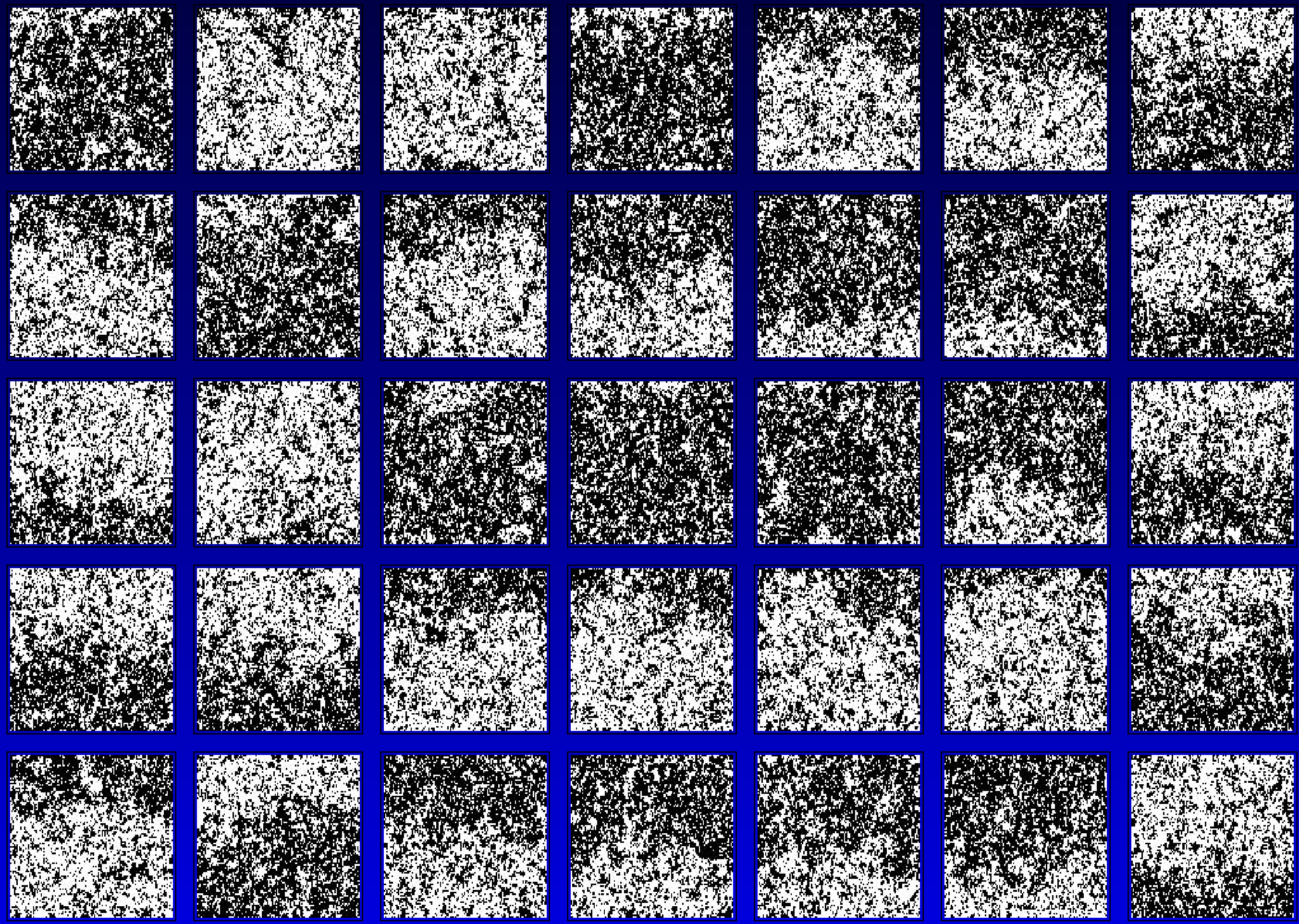
- $B < B_{\text{intr}}$: Landau-Theorie, $w^2 \sim w^2_{\text{intr}} \sim \xi^2$
- $B > B_{KW}$: Kapillarwellen-Theorie, $w^2 \sim w^2_{KW} \sim \ln L$
- $B \sim B_{\text{intr}},\ B_{KW}$: Übergangsbereich

Praktische Probleme:

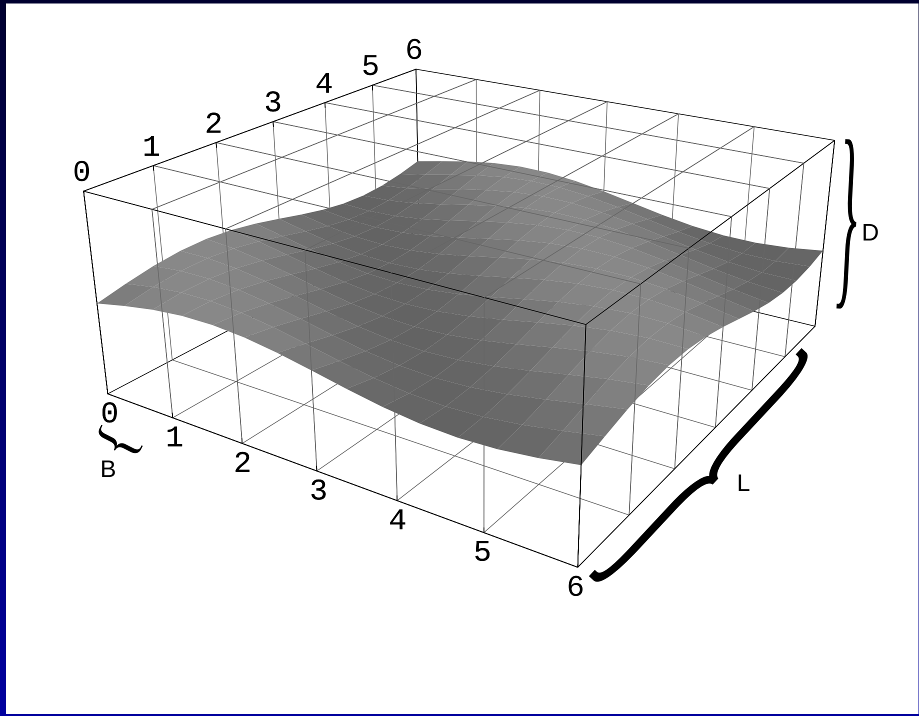
- starke Fluktuationen
- Grenzflächen-Position und -Dicke nicht wohldefiniert

Computer-Simulation

Blick auf die $x, z-$Ebene



Verschiedene Längenskalen



Bilden von Blocks
der Größe $B \times B \times D$,
$B = 1, 2, 4, \ldots, L$

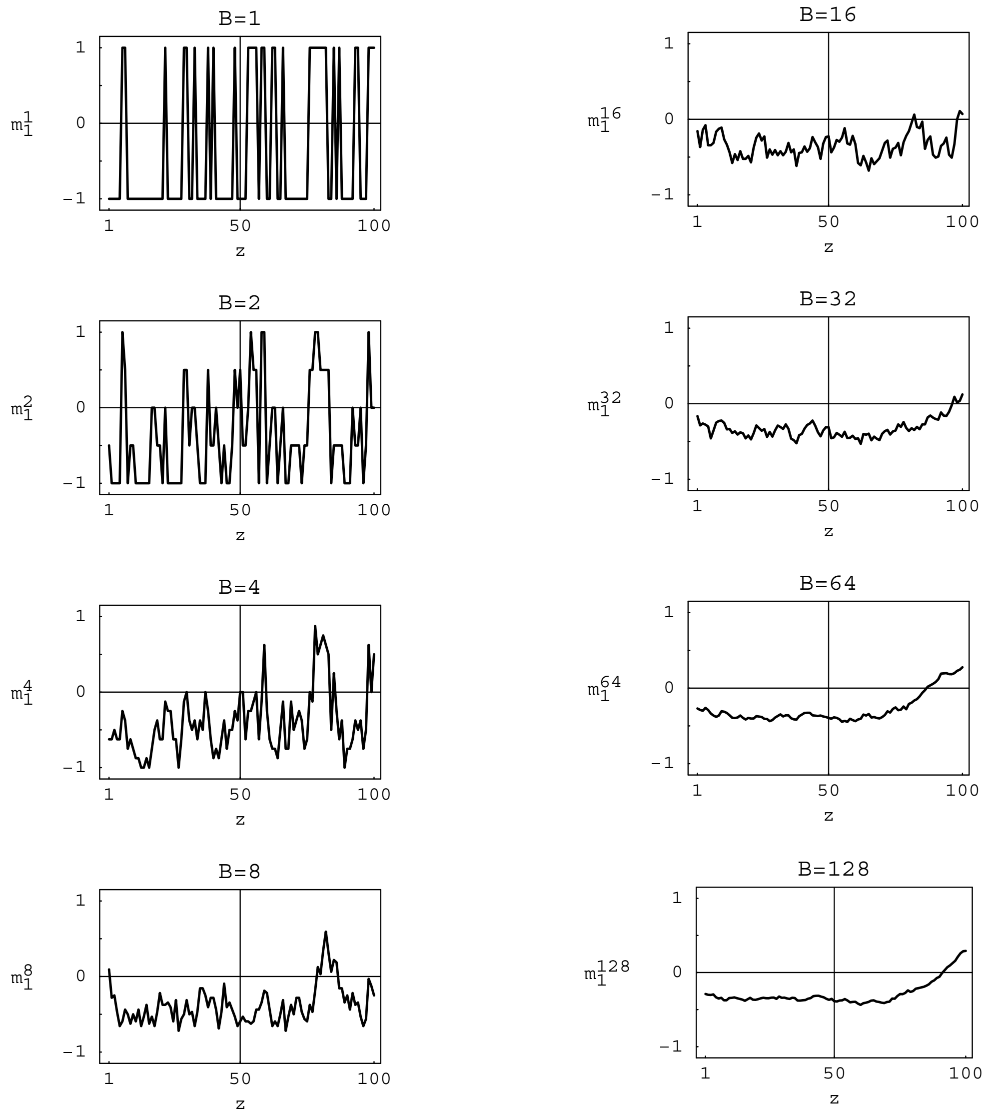
Grenzflächenprofil auf der Längenskala B:

$$\phi_g(z) = \frac{1}{B^2} \sum_{x,y \in B} S(x, y, z)$$

Profile auf verschiedenen Längenskalen

B = 1, 2
4, 8

B = 16, 32,
64, 128



Grenzflächenposition

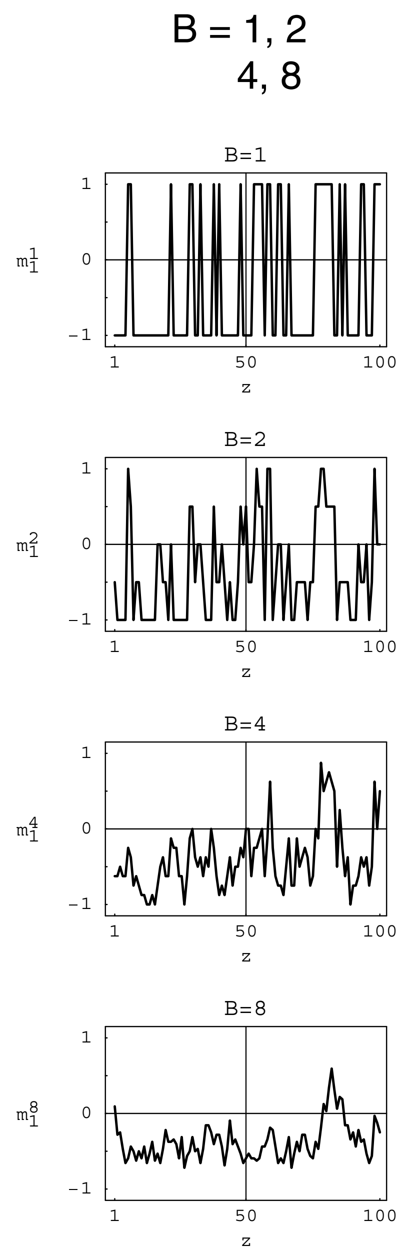
Definition der Grenzflächenposition?

- Nulldurchgang des Profils
- Minimum des Profilbetrags
- Integration des Profils:
  $h = \frac{1}{\phi_{\max}} \sum_z \phi_g(z)$
- ...

Probleme:

- Fluktuationen
- Translationsinvarianz

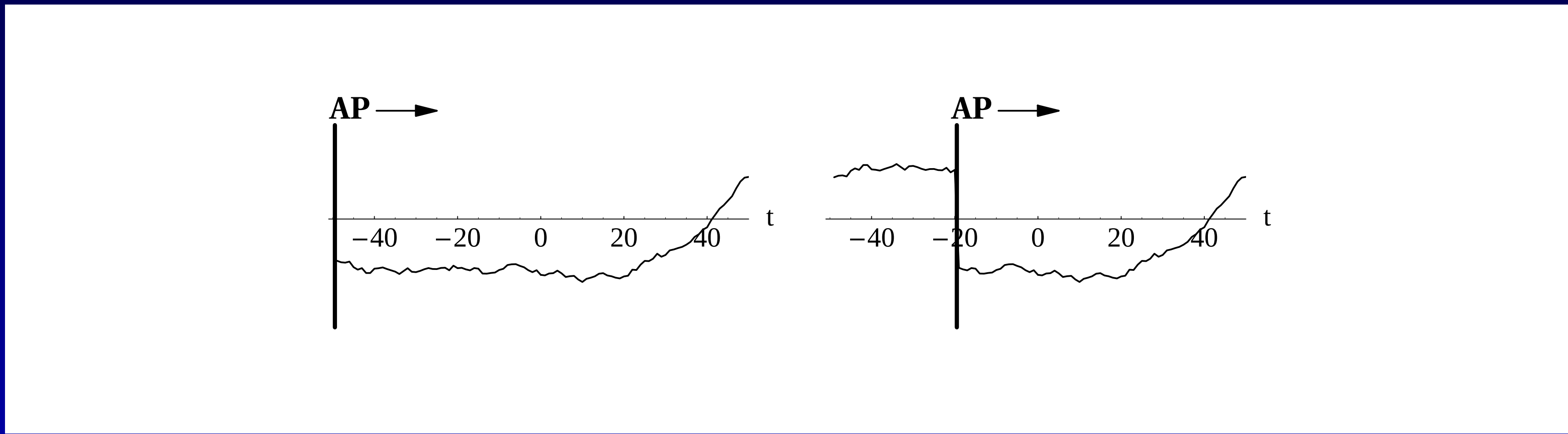
$\Rightarrow$ Münster: Rand-Schiebe-Verfahren



Grenzflächenpositionen

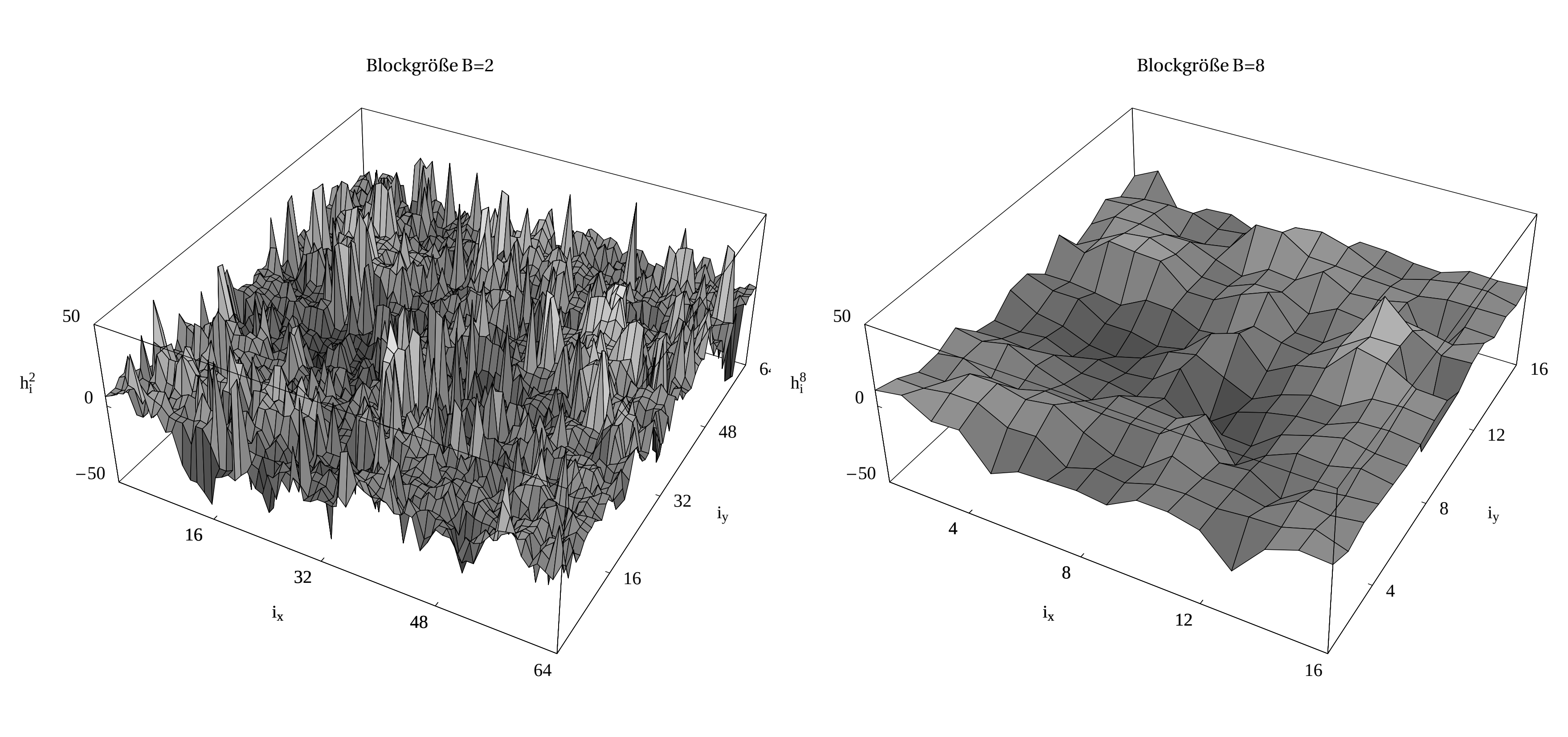
Rand-Schiebe-Verfahren:

- Translationsinvarianz
  durch Verschieben der antiperiodischen Randbedingungen



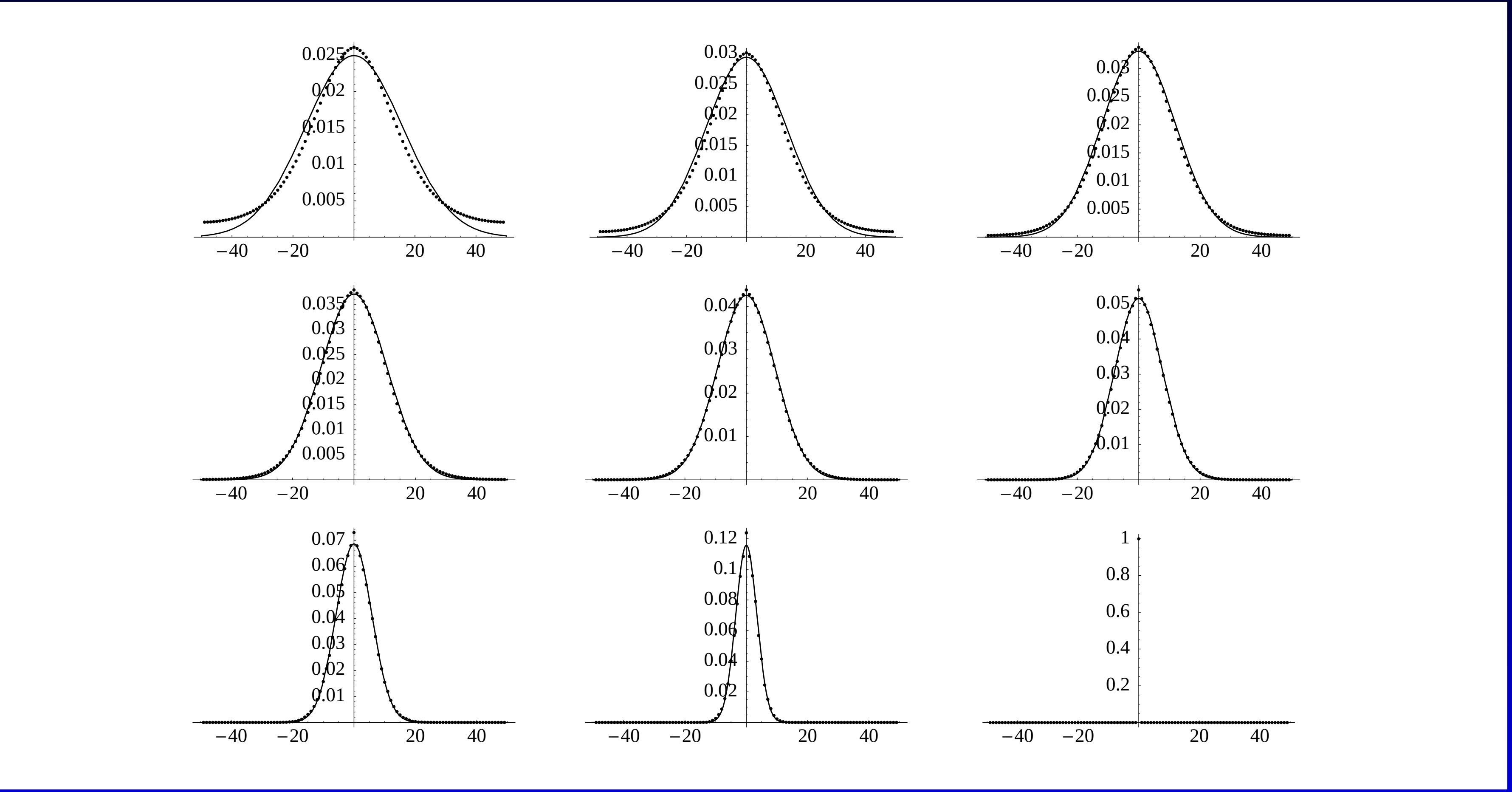
- Wenn maximal viele Werte dasselbe Vorzeichen haben,
  ist die Grenzfläche auf dem Rand.

Grenzflächenpositionen



Verteilung der Grenzflächenpositionen

Kapillarwellen-Theorie $\Rightarrow P(h)$ Gauß-Verteilung

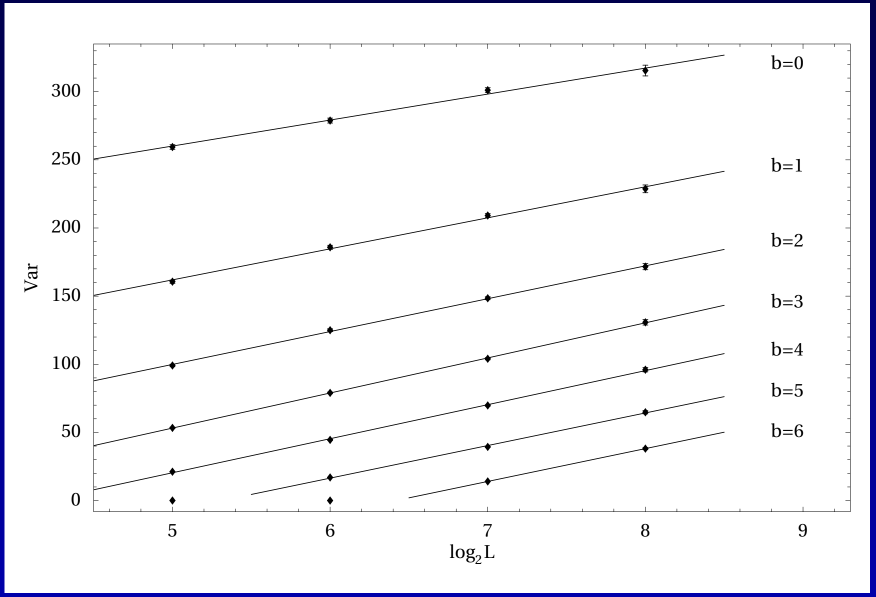


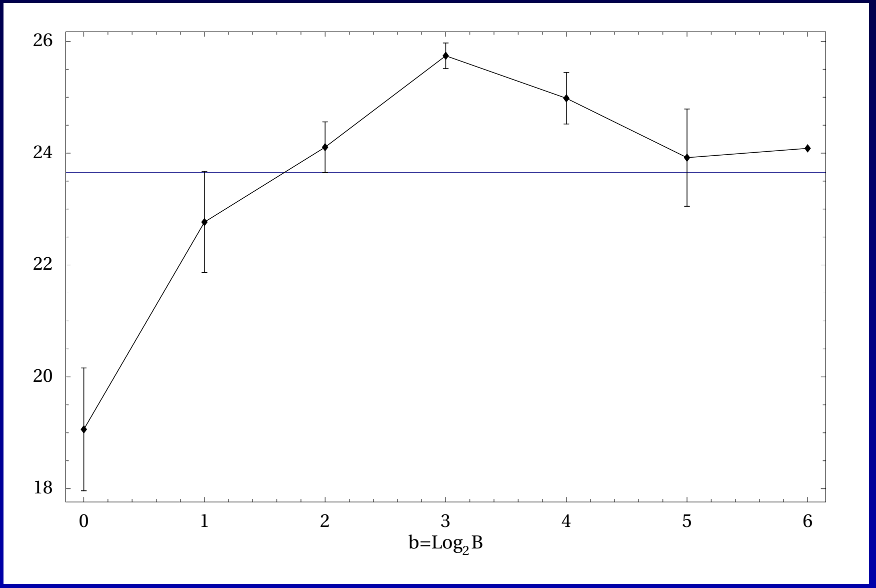
$\Rightarrow$ Kapillarwellen-Theorie erfüllt für $B > 5\xi$

$\Rightarrow B_{KW} \approx 5\xi$

Verteilung der Grenzflächenpositionen

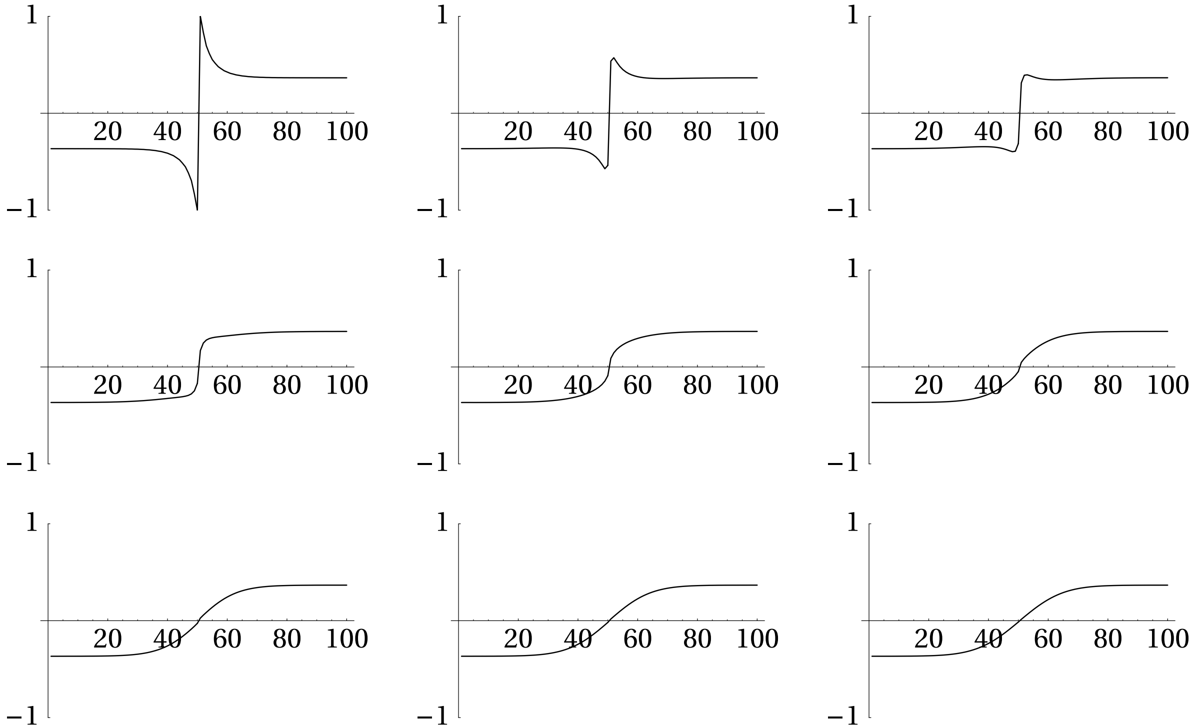
Kapillarwellen-Theorie $\Rightarrow P(h)$ Gauß-Verteilung
mit Varianz $s^2 = \frac{k_B T}{2\pi\sigma} \ln \frac{L}{B_{KW}} \sim \ln L$





$\Rightarrow$ Größenordnung stimmt

Profile

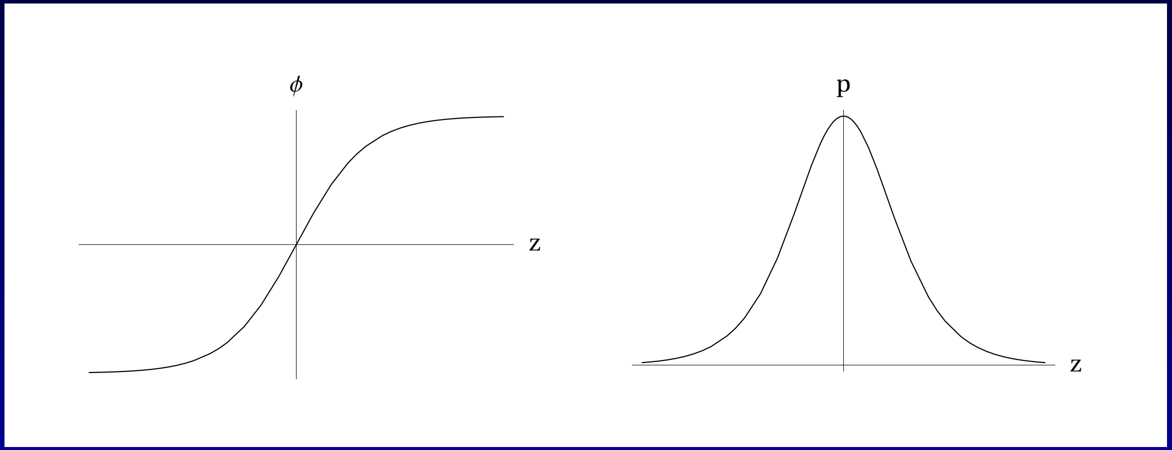


Profilform nicht gut entscheidbar

$\Rightarrow$ besser Breiten testen

Dicken

Wie Breite messen? $\longrightarrow$ Nicht eindeutig!
$\longrightarrow$ Am besten als zweites Moment einer Gewichtsfunktion p

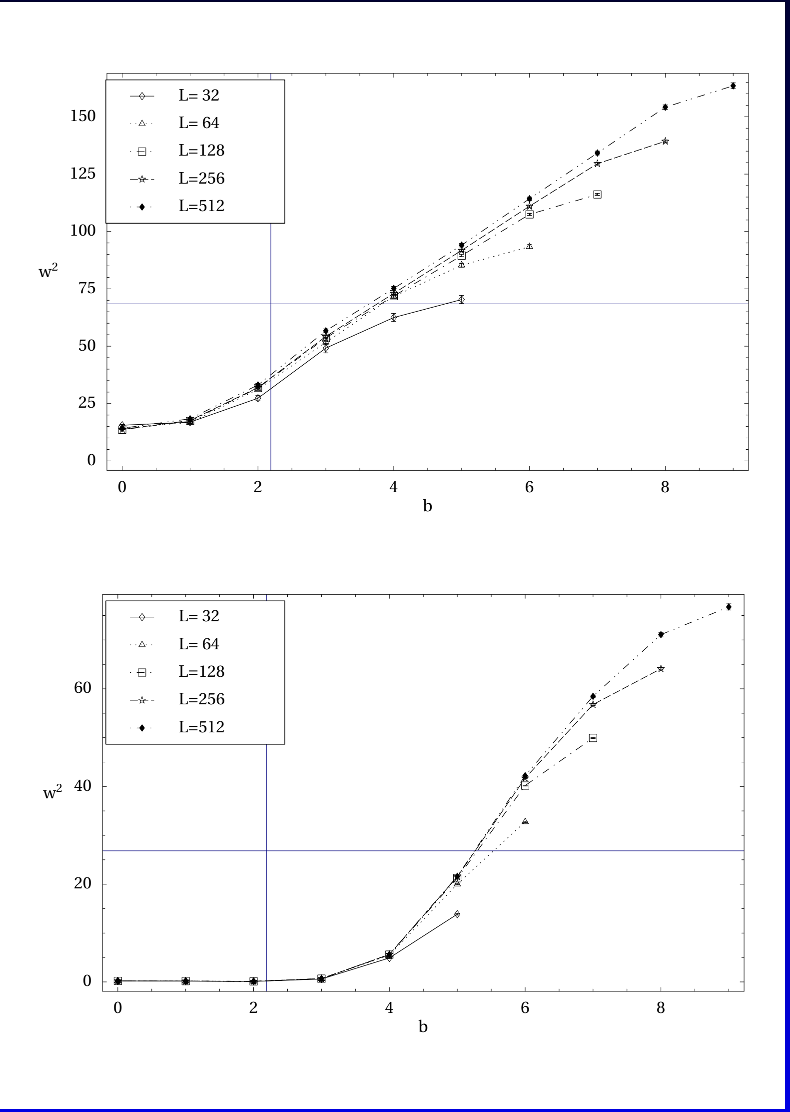


p berücksichtigt Profilform, Peak an Grenzfläche
Wahl der Gewichtsfunktion p

- $p(z) \sim |\phi_g'(z)|$
  üblich in der Literatur
- $p(z) \sim (\phi_g'(z))^2$
  hat physikalische Interpretation als Energiedichte:
  $\mathcal{L}(\phi_g(z)) = \frac{1}{2}(\phi_g'(z))^2 + V(\phi_g(z)) \sim (\phi_g'(z))^2$
  zweites Moment $\Rightarrow$ numerisch nicht so robust

Dicken

$$w^2 = w_{\text{intr}}^2 + w_{KW}^2 = (c\xi)^2 + \frac{k_B T}{2\pi\sigma} \ln \frac{L}{B_{KW}}$$



$$p(z) \sim |\phi_g'(z)|$$

$$\Rightarrow B_{\text{intr}} \sim 5\xi$$

$$p(z) \sim (\phi_g'(z))^2$$

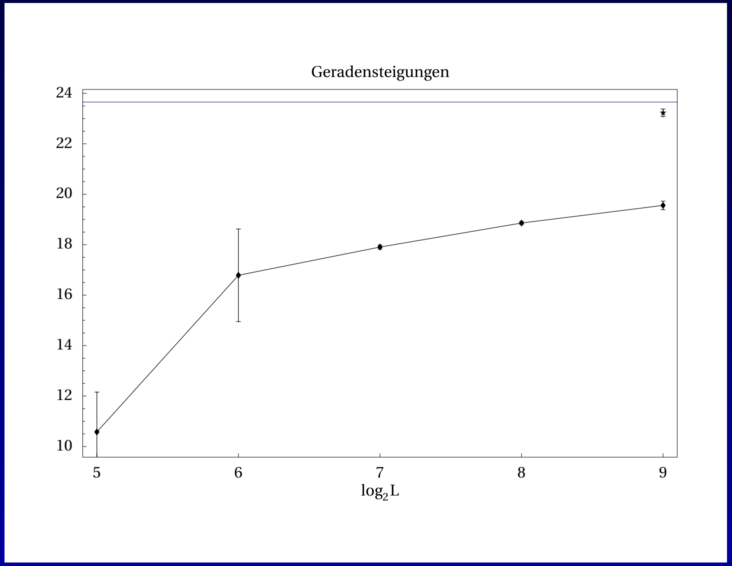
$$\Rightarrow B_{\text{intr}} \sim 10\xi$$

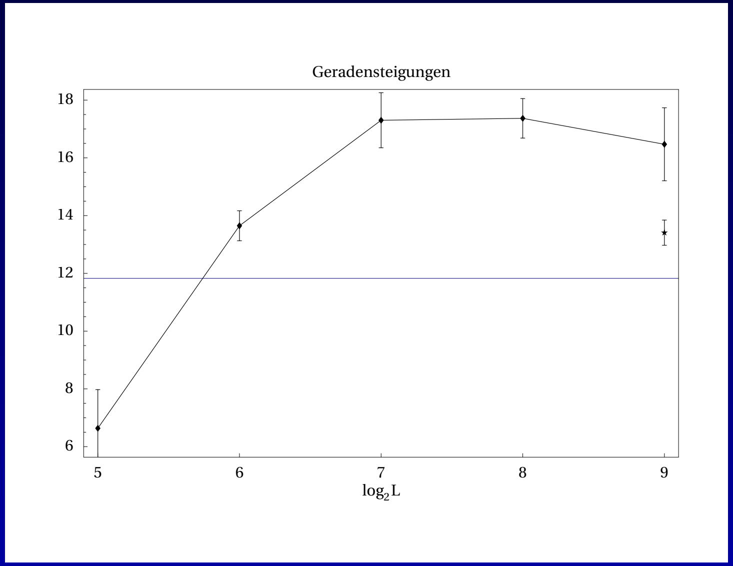
$\Rightarrow$ Intrinsische Breite nicht beobachtbar

Dicken

$$w^2 = w_{\mathrm{intr}}^2 + w_{KW}^2 = (c\xi)^2 + \frac{k_B T}{2\pi\sigma} \ln \frac{L}{B_{KW}} \sim \ln L$$

Steigung = $\frac{k_B T}{2\pi\sigma}$





$p(z) \sim |\phi_g'(z)|$

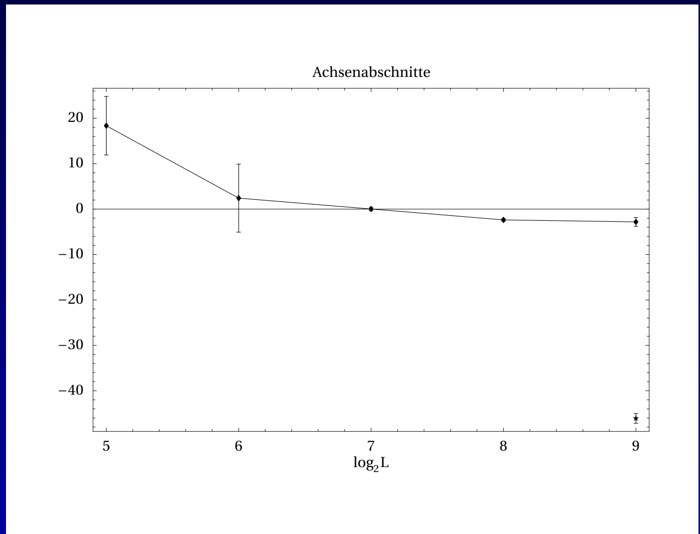
$p(z) \sim (\phi_g'(z))^2$

$\Rightarrow$ Größenordnungen stimmen

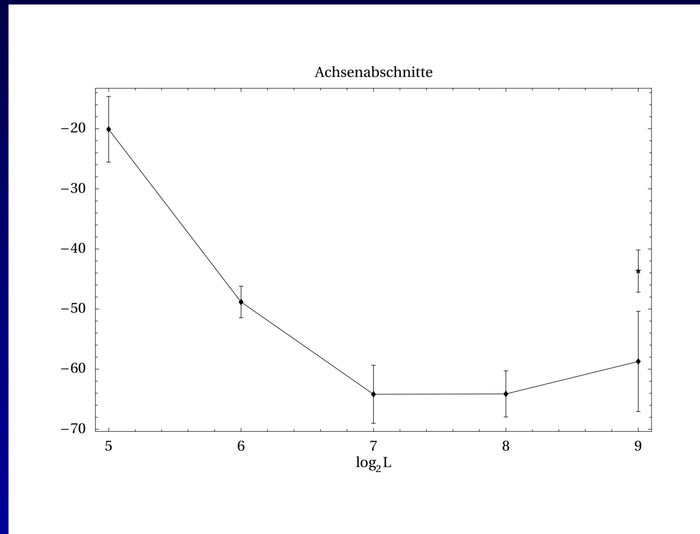
Dicken

$$w^2 = w^2_{\text{intr}} + \frac{k_B T}{2\pi\sigma} \ln \frac{L}{B_{KW}} \sim \ln L$$

Achsenabschnitt $w^2_{\text{intr}} - \frac{k_B T}{2\pi\sigma} \ln B_{KW}$



$p(z) \sim |\phi'_g(z)|$



$p(z) \sim (\phi'_g(z))^2$

$\Rightarrow$ Abschätzen von B_{KW}

- für $p(z) \sim |\phi'_g(z)|$: $\quad B_{KW} \approx 2\xi$
  $\rightarrow$ realistisch, wie aus Grenzflächenposition-Verteilung
- für $p(z) \sim (\phi'_g(z))^2$: $\quad B_{KW} \approx 40\xi$
  $\rightarrow$ unrealistisch

Zusammenfassung

Beschreibung von Grenzflächen in der Nähe von T_c:

- Landau-mean-field-Theorie: $a < \lambda < B_{\text{intr}}$
- Kapillarwellen-Theorie: $B_{KW} < \lambda < L$
- Faltungsnäherung: $w^2 = w_{\text{intr}}^2 + w_{KW}^2$

Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation:

- qualitativ gute Übereinstimmung mit der Theorie
- Abschätzung $B_{\text{intr}}, B_{KW} \approx$ 5-10ξ
- Resultat hängt von der Definition der Dicke ab
- intrinsisches Verhalten nicht beobachtbar

Ausblick

- bessere Simulationen
  - näher an T_c
  - größere Gitter
- bessere Theorien:
  - mean-field $\longrightarrow$ Loop-Rechnung (Küster 2001)
  - Kapillarwellen $\longrightarrow$ höhere Terme in Gradient-Entwicklung (Meunier 1987)
  - Faltungsnäherung $\longrightarrow$ Berücksichtigung der Wechselwirkung der Fluktuationen