

---

# Die statistische Mechanik kompositionell ungeordneter, polymerer Netzwerke

---

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

*Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

vorgelegt der

Mathematisch-Technisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von **Benjamin Paul**

geb. am 17.02.1971 in Kaiserslautern

Gutachter:

1. Dr. habil. Michael Schulz
2. Prof. Dr. Ekkehard Straube
3. Prof. Dr. Karl Friedrich Arndt

Halle (Saale), den 7. Mai 2001



*Der Kontakt mit dem Leben ersetzt fast die Lektüre.*

Wladimir W. Majakowski (1893-1930)



# Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis verwendeter Symbole und Abkürzungen	ii
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Bildung interpenetrierender Konetzwerke</b>	<b>8</b>
2.1 Interpenetrierende polymere Netzwerke . . . . .	8
2.2 Einfrieren der spinodalen Entmischung bei der Bildung von IPNs . . . . .	10
<b>3 Modelle der polymeren Netzwerke</b>	<b>19</b>
3.1 Die Zustandsgleichung im Brodowsky–Prager- Modell . . . . .	21
3.1.1 Die Volumenkompressibilität . . . . .	26
3.2 Das Edwards–Modell . . . . .	29
3.2.1 Die Verteilungsfunktionen der Netzknoten . . . . .	31
3.3 Transformation in eine Feldtheorie . . . . .	33
3.4 Das Fluktuationsspektrum . . . . .	41
3.4.1 Fluktuationsspektrum der homogenen Lösung . . . . .	42
3.4.2 Das Fluktuationsspektrum der inhomogenen Lösung	43
3.5 Der Strukturfaktor des polymeren Netzwerks . . . . .	47
<b>4 Heteropolymere als Modell von Proteinen</b>	<b>51</b>
4.1 Proteine und Ketten mit zufälligen Sequenzen . . . . .	51
4.2 Minimierung der freien Energie und die Replikamethode . .	54
4.2.1 Die Anwendung der Replikamethode . . . . .	57
4.3 Der Replikasymmetriebruch . . . . .	59
<b>5 Das heteropolymere Netzwerk</b>	<b>66</b>
5.1 Vergrößerung der Beschreibung des Netzwerks . . . . .	69
5.2 Das vergrößerte heteropolymere Netzwerk . . . . .	71
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>75</b>
<b>Literatur</b>	<b>84</b>

# Verzeichnis wichtiger Symbole und Abkürzungen

Hydrophobische Zwei-Punkts-Wechselwirkung	$B_{ij}(s,t)$
Gesamte hydrophobische Wechselwirkungsstärke	$B_0$
Raumdimension	$d$
Funktionalität der Netzknoten	$f$
Freie Energie	$F$
Wirkungsanteil der Heterogenität	$H_{\text{het.}}$
Wirkungsanteil der Netzknoten	$H_{\text{cl.}}$
Bezeichnung der Ketten	$i, j, \dots$
Bezeichnung der Knotenpunkte	$i, j, \dots$
Verallgemeinerte Ströme	<b>J</b>
Boltzmannkonstante	$k_B$
Kuhn-Länge	$l_0$
Filamentlänge	$L$
Dimension des de-Gennes-Raums	$m$
Anzahl der Netzknoten	$M$
Replika-Dimension	$n$
Mittlere Anzahl der Netzknoten	$N_c$
Anzahl der Monomereinheiten eines Netzwerks	$N_N$
Mittlere Anzahl der Monomere der Verbindungsketten	$\bar{N}$
Druck	$P$
Vektoren des reziproken Raums, Wellenvektoren	<b>q</b>
Parisi-Matrix	$Q$
Gyrationsradius	$R_g$
Maschengröße des Netzwerks	$R_{\text{mesh}}$
Bogenlängen	$s, t, \dots$
Klassische Spinvariablen	$s_i$
Strukturfaktor	$S_0, S_{\mathbf{q}}$
Zeit	$t$
Temperatur	$T$
Ausgeschlossenes Volumens der Netzketten	$v_0$
Vektoren des Ortsraums	<b>x, r</b>
Vektoren des Replikaraums	<b>x̂</b>
Chemisches Potential der Netzkettenlänge	$z$
Kanonische Zustandssumme	$Z$

Replika-Indizes	$\alpha, \beta, \dots$
Inverse Temperatur	$\beta = 1/k_B T$
Verallgemeinerte kinetische Spinodalkurve	$\Gamma(t, q)$
$d$ -dimensionales Deltafunktional	$\delta^{(d)}(\mathbf{x})$
Sphärische Koordinaten	$\zeta = (\frac{1}{2}\hat{\mathbf{x}})^2$
Grassmann-Variablen	$\eta$
Varianz der hydrophobischen Wechselwirkungsstärke	$\kappa$
Isotherme Kompressibilität	$\kappa_T$
Netznoten-induzierte effektive Wechselwirkung	$\lambda$
Eigenwerte der Säkulargleichung	$\Lambda$
Verallgemeinerte Onsagerkoeffizienten	$\Lambda_{jb}^{ai}$
Chemisches Potential der Netznotenanzahl	$\mu$
Netznotendichte	$\nu = V/M$
Korrelationslänge im Netzwerk	$\xi$
Großkanonische Zustandssumme	$\Xi$
Radialkoordinate	$\rho$
Mittlere Monomerdichte	$\rho_0$
Dichtefunktional	$\rho(\mathbf{x})$
Effektives Potenzial zwischen Netznoten	$\Phi$
Feldfunktionen, Ordnungsparameter	$\phi, \Phi$
Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter	$\chi$
Fluktuationen	$\Psi$
Interpenetrierendes Netzwerk	IPN
Replika-Symmetriebruch	RSB
Kollaps-Quellungs Übergang	SCT
Stochastisches heteropolymeres Netzwerk	SHN

# 1 Einleitung

In den letzten Jahren ist innerhalb der Polymerphysik die Untersuchung ungeordneter Systeme zum Gegenstand vieler Veröffentlichungen geworden. Das Interesse war in dem Maße gestiegen, als dass die notwendigen theoretischen Konzepte seit den Arbeiten von Parisi und anderer zu Spingläsern vorhanden waren [1, 2]. Der Begriff der Unordnung in der modernen Physik bedarf einiger Bemerkungen. Er muss deutlich von dem Konzept thermischer Fluktuationen getrennt werden. Diese entstehen durch Messprozesse, bei denen nicht alle Systemvariablen erfasst werden. Diese Einschränkung auf relevante Variablen wurde in den 60er Jahren von Mori und Zwanzig [3, 4] ausgehend von der Liouville-Gleichung formuliert. Andere Möglichkeiten boten sich durch reduzierte Funktionalintegrale [5, 6, 7]. Um thermische Fluktuationen von statischer Unordnung zu trennen, benötigt man einen Vergleich zwischen den charakteristischen Zeitskalen des Rauschens  $\tau$  und der typischen Messdauer  $t_{\text{mess}}$ . Dauert die Messung länger als die Zeitskalen des Rauschens  $\tau \ll t_{\text{mess}}$  spricht man von einem thermischen (*annealed*) Mittelwert. Das ist der typische Fall in der klassischen Thermodynamik. Sie geht davon aus, dass sich die irrelevanten Variablen der Umgebung immer im Gleichgewicht befinden. Die freie Energie berechnet sich aus der Zustandssumme des physikalischen Systems,  $-\beta F = \ln Z = \ln \langle e^{-\beta H} \rangle$ . Der Mittelwert bedeutet hier eine Integration über alle thermodynamischen Freiheitsgrade des Systems und ist somit ein Scharmittelwert. Wegen der im thermischen Gleichgewicht vorausgesetzten Ergodizität ist dieser äquivalent zum Zeitmittelwert.  $\tau \ll t_{\text{mess}}$  bedeutet daher, dass eine repräsentative Menge von Konfigurationen durchlaufen wird, so dass ein über die Zeit  $t_{\text{mess}}$  experimentell bestimmter Mittelwert hinreichend genau mit einem für eine unendlich lange Messzeit erwarteten Wert und damit mit dem Scharmittel übereinstimmt. Die Bestimmung der Zustandssumme ist dabei zumindest formal in allen equilibrierten Systemen möglich. Langsame Fluktuationen mit  $\tau \gg t_{\text{mess}}$  werden als statische Unordnung (*quenched average*) bezeichnet. Diese tragen nicht zum thermischen Zeitmittelwert bei. Die Zustandssumme und die freie Energie werden nur über die schnellen Variablen ausgeführt und hängen



also noch immer explizit von diesen langsamen Observablen ab. Viele makroskopische Systeme können aber in Subsysteme zerlegt werden, die jeweils andere Realisierungen der Unordnung aufweisen. Die makroskopischen Mittelwerte sind über alle Subsysteme zu bilden. Da jedes Subsystem bezüglich der schnellen Freiheitsgrade im thermischen Gleichgewicht ist und die thermischen Potenziale extensiv sind, ist diese Summation gleichbedeutend mit einem Ensemblemittel. Beim Ensemblemittel wird also das Mittel über unterschiedliche Realisierungen statischer Unordnung gebildet. Der zu bestimmende Wert ist beispielsweise  $\langle -\beta F \rangle = \langle \ln Z \rangle$ . In der Statistischen Mechanik kann zunächst die Zustandssumme durch eine Integration über die schnellen Freiheitsgrade berechnet werden. Um die mittlere freie Energie zu erhalten, wird üblicherweise die Replikamethode verwendet [8, 9]. Sie benutzt die Darstellung des natürlichen Logarithmus als Grenzwert einer Folge

$$\langle F \rangle = \langle \ln Z \rangle = \lim_{n \rightarrow 0} \left\langle \frac{1}{n} (Z^n - 1) \right\rangle. \quad (1.1)$$

In welchen Bereichen die Replikamethode tatsächlich gültig ist, ist nicht bekannt. Ihre Verwendung rechtfertigt sich allein durch die erzielten Ergebnisse. Tatsächlich kann eine Aussage über die analytische Fortsetzung aus einer Folge nur bei der Existenz eines Häufungspunkts gemacht werden, der aber bei den üblicherweise verwendeten diskreten Werten von  $n$  nicht existiert. Bei kinetischen Theorien versagt die Replikamethode. Die Beschreibung statischer Eigenschaften von polymeren Netzwerken mittels der Replikamethode ist dagegen eine etablierte Methode [10].

Die relevanten Einflüsse von Unordnung in der Polymerphysik lassen sich in drei Bereiche aufgliedern. Zunächst gibt es die Dynamik von Makromolekülen in ungeordneten Umgebungen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Desweiteren existieren polymere Systeme mit topologischer Unordnung, zu denen polymere Netzwerke und verzweigte Polymere gehören. Es gibt Makromoleküle mit kompositioneller Unordnung, etwa Proteine und DNA-Ketten. Natürlich können diese Unordnungstypen kombiniert auftreten. Da verschiedene Aspekte der Unordnung in Bezug auf polymere Netzwerke in der vorliegenden Arbeit behandelt werden, wird zur Wahrung der Übersichtlichkeit der aktuelle

Stand der Forschung sowie eine detaillierte Einführung in den jeweiligen Kapiteln dargestellt. Diese Abweichung von der üblichen Methodik garantiert eine kohärente Darstellung der Themen. Als Leitmotiv der Arbeit stellen sich die Fragen, wie statische Unordnung in polymeren Netzwerken entsteht und wie sie sich auf deren thermodynamischen Eigenschaften auswirkt.

Gele - oder polymere Netzwerke - sind Objekte, in denen Unordnung eine dominante Rolle spielt. Seit der Entdeckung der Vulkanisation durch Goodyear im Jahre 1855 [11] sind Netzwerke von immenser wirtschaftlicher Bedeutung. Sie stehen aufgrund der vielfältigen technischen Anwendungen seit Jahrzehnten im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen [12, 10, 13]. Die wesentliche Fragestellung nach den thermodynamischen und elastischen Eigenschaften konnte allerdings bis heute nicht befriedigend beantwortet werden. Das liegt insbesondere daran, dass die relevanten viskoelastischen und dynamischen Eigenschaften durch topologische Randbedingungen bestimmt sind. Diese haben ihre Ursache in der Vernetzung der Polymerketten, so dass einmal gebildete Verschlaufungen sich nicht mehr auflösen können, ohne dass sich die Ketten gegenseitig zerstören [14, 15]. So wird der Phasenraum deutlich eingeschränkt [16]. In einem statischen System werden Effekte durch topologische Randbedingungen naturgemäß klein bleiben. In dynamischen Fällen sind sie allerdings von ausgesprochen großer Bedeutung [17]. Die gleichen Fragestellungen treten auch in anderen Bereichen der Physik auf, vor allem dort, wo Pfadintegralmethoden verwendet werden [18]. Es liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit, detailliert auf die möglichen Lösungsansätze einzugehen. Vielmehr soll eine Näherung benutzt werden, in der die Verschlaufungen von Polymerketten unberücksichtigt bleiben. Diese Annahme ist berechtigt für die Untersuchung statischer Eigenschaften von Netzwerken. Durch diese Einschränkung wird es möglich, das Wechselspiel zweier von Natur her verschiedener Formen gefrorener Unordnung näher zu durchleuchten.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst auf die Bildung polymerer Netzwerke eingegangen. Hier führt die Unordnung der Netzwerke be-

reits zu einer wichtigen Eigenschaft. Am Beispiel von interpenetrierenden Netzwerken wird in Kapitel 2.1 die bekannte Mikrophasenseparation in polymeren Netzwerken vorgestellt. Interpenetrierende Netzwerke (IPNs) sind eine Kombination von zwei Polymeren in Netzwerkform. Sie werden so vernetzt, dass sie sich untereinander verweben. Interessant sind dabei Polymere, die nicht mischbar sind. Eine völlige Entmischung ist durch die vorhandenen elastischen Kräfte nicht möglich und die Entmischung findet nur in Domänen des IPN statt. In Abschnitt 2.2 wird gezeigt, dass bereits bei der Synthese des Netzwerks eine Mikrophasenseparation auftreten kann, wenn das System im Bereich der spinodalen Entmischung eingefroren wird. Das geschieht, weil der Synthese eine irreversible chemische Reaktion zugrunde liegt. Damit wird gezeigt, dass bereits bei der Synthese von Netzwerken die sich aufbauende statische Unordnung eine wichtige Rolle spielt.

Das Kapitel 3 stellt zwei Modelle zur Beschreibung eines polymeren Netzwerks vor. In Abschnitt 3.1 wird gezeigt, dass im Brodowsky–Prager–Modell [12] das Netzwerk als ein reales Gas von Netzknoten interpretiert werden kann, die über die Verbindungsketten eine Paarwechselwirkung erfahren. Dieses Modell beschreibt ein reversibles thermisches Netzwerk, in dem sich die Netzknoten bilden und wieder auflösen können. Es ist ein System thermischer Unordnung. Dieses einfache Modell erlaubt zu zeigen, wie sich die Eigenschaften des Netzwerks ändern, wenn man die Funktionalität des Netzwerks festlegt. Die Funktionalität definiert sich durch die Anzahl der Netzketten, die sich an den Netzknoten verbinden.

Um ein Netzwerk als ein System mit statischer topologischer Unordnung zu beschreiben, wird in den Abschnitten 3.2 bis 3.5 ausführlich das Edwards–Modell vorgestellt [19, 20] und zur Beschreibung eines *Mikronetzwerks* (oder auch *Mikrogels*) benutzt. Ein solches Netzwerk ist dadurch charakterisiert, dass die Netzknoten ungefähr gleichverteilt sind. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei beliebig gewählte Netzknoten durch eine chemische Brücke vernetzt werden, ist für alle möglichen Monomerpaare gleich. In makroskopischen Netzwerken führt eine solche Forderung immer zu einem artifiziellen Kollaps. In Mikrogelen, deren Ausdehnung durch die mittlere Maschengröße im Netz bestimmt wird, ist

diese Forderung dagegen eine vernünftige Annahme. Die Verbindungsketten werden als Gaußketten beschrieben und die Existenz der Netzknoten führt zu einer effektiven Wechselwirkung zwischen den Polymeren. Um die freie Energie des Systems zu berechnen, wird die Replikamethode verwendet. Zur Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften des Netzwerks wird die in der Polymerphysik übliche Transformation auf eine Feldtheorie durchgeführt [21]. Die Sattelpunktlösung bricht die Translationsinvarianz im replizierten Konfigurationsraum. Die Replikasymmetrie aber bleibt erhalten. Untersucht man die Fluktuationen um die Sattelpunktlösung, läßt sich der Strukturfaktor des Netzwerks bestimmen.

Kompositionelle, statische Unordnung spielt eine wichtige Rolle bei der Zusammensetzung von Polymerketten aus verschiedenen Monomereinheiten. Das bekannteste damit zusammenhängende Phänomen ist das sogenannte *protein folding problem* [22]. Hier führen die Sequenzen der das Protein bildenden Aminosäuren zu einer räumlichen Konfiguration des Makromoleküls, die wesentlich für die biologische Wirkungsweise des Proteins ist [23]. Heteropolymere, die aus zwei unterschiedlich miteinander wechselwirkenden Monomertypen zusammengesetzt sind, können als ein vergrößertes (*coarse grained*) Modell eines Proteins betrachtet werden. In ihm werden die verschiedenen Aminosäuren auf ihren hydrophoben oder hydrophilen Charakter reduziert [24].

In Kapitel 4 wird auf die Beschreibung der Heteropolymere eingegangen. Auch bei ihnen kann die Replikamethode verwendet werden. Im Gegensatz zu polymeren Netzwerken erweist sich die replikasymmetrische Lösung unterhalb der kritischen Dimension  $d_c = 2$  als instabil. Der nötige Replikasymmetriebruch wird als ein Bruch der Ergodizität interpretiert. Das Heteropolymer kollabiert zu einem Knäuel.

Das letzte Kapitel, Kapitel 5, ist der Beschreibung von vernetzten Heteropolymeren gewidmet. Die Eigenschaften der Systeme aus den beiden vorhergehenden Kapiteln konkurrieren. Zur analytischen Beschreibung der gleichzeitigen Wirkung kompositioneller und topologischer Unordnung wird ausgenutzt, dass sich die typischen Längenskalen der bei-

den Formen statischer Unordnung trennen lassen. Das heteropolymere Netzwerk weist einen Phasenübergang zwischen einem replikasymmetrischen (aufgequollenen) und einem kollabierten Zustand auf, der die Replikasymmetrie bricht. Dieser Übergang wird allein durch die heterogenen Verbindungsketten geleistet. Elastische Effekte, die durch Verschlaufungen entstehen, bleiben unberücksichtigt.

Vernetzte Heteropolymere treten in der Natur sehr häufig auf. In biologischen Systemen sind Proteine oft vernetzt, wodurch eine höhere mechanische Stabilität erreicht wird. Die heutigen Möglichkeiten, beliebige Makromoleküle zu synthetisieren und gezielt zu vernetzen [25], erklären den Versuch, solche Systeme von einem theoretischen Zugang aus zu verstehen. Ein großes Gewicht soll dabei auf den Kollaps-Quellungs-Übergang (*swelling-collapse transition* oder SCT) gelegt werden. Er wird möglich durch die verschiedenen repulsiven (z. B. verursacht durch die entropische Ausdehnung der Polymere) und attraktiven (z. B. verursacht durch die Vernetzung der Polymere) Wechselwirkungen, die in einem Netzwerk miteinander konkurrieren. Beobachtbar wird der SCT erst dann, wenn eine Möglichkeit besteht, die im Netzwerk vorhandenen Wechselwirkungen im Experiment gezielt steuern zu können. Das setzt in aller Regel voraus, dass die das Netzwerk formenden Polymerketten mit elektrischen Ladungen besetzt sind. So kann eine durch das Lösungsmittel induzierte Wechselwirkung der Monomere entstehen, die sich über eine Veränderung der Eigenschaften des Lösungsmittels regulieren läßt. Das geschieht beispielsweise durch Veränderung des pH-Wertes oder der Temperatur [26].

Dass der SCT in der Natur beobachtbar ist, soll an einem Beispiel demonstriert werden. Es handelt sich dabei um den Katarakt oder Grauen Star, der bei *diabetes mellitus* auftreten kann [27]. Die Linse des menschlichen Auges besteht aus vernetzten Proteinen, die als Gel in der Körperflüssigkeit in Lösung sind. Sie nimmt in der Regel nicht am Stoffwechsel teil. Das erklärt sich schon dadurch, dass Blutgefäße sicherlich hinderlich im Sichtfeld wären und uns im besten Falle ein rosiges Bild unserer Umgebung vermitteln würden. Nur über Diffusion kann das Lösungsmittel verändert werden. Die Diffusion in polymeren Netzwerken findet

durch die vorhandenen Hindernisse stark verlangsamt statt [28]. Dennoch kann sich die im Blut überschüssige Glukose in der Linse sammeln, wenn die Diabetes länger nicht behandelt wird. Die physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels ändern sich lokal. Das führt zu einem Kollaps des Gels und somit zu einer Trübung der Linse. Selbstverständlich läßt sich dieser Defekt durch die übliche Diabetestherapie mittels Insulin wieder rückgängig machen.

Der SCT findet zusätzlich weitere Anwendungen. Weiche Kontaktlinsen benötigen beispielsweise ein Lösungsmittel, das der Tränenflüssigkeit ähnelt, um nicht zu kollabieren und somit unbrauchbar zu werden. Es gibt Zellen, die den SCT eines Aktin-Netzwerks nutzen, um sich fortzubewegen [23]. Zudem wird der SCT auch dazu genutzt, um mittels eines Gels Flüssigkeiten zu absorbieren. Hier ist die Anwendung äußerst vielfältig, so bei Windeln oder anderen Hygieneprodukten.

## 2 Bildung interpenetrierender Konetzwerke

### 2.1 Interpenetrierende polymere Netzwerke

Kompositionell ungeordnete, polymere Netzwerke sind in ihrer Zusammensetzung binäre Systeme, die aus zwei Monomertypen  $A$  und  $B$  gebildet werden. Die Monomere werden unterschieden in solche, die einen ambiphilen Charakter haben, sich damit gerne in Lösung befinden und die Nähe anderer Monomere meiden, und in amphiphobe Anteile, die sich mit Monomeren umgeben. Bei der Synthese eines Polymers spielt dadurch die Mischbarkeit beider Monomertypen eine wichtige Rolle. Ein ähnliches Problem entsteht bei interpenetrierenden polymeren Netzwerken (IPNs), bei denen ganze Polymerketten aus einem der Monomertypen hergestellt werden [25].

Zur Beschreibung interpenetrierender polymerer Netzwerke verwendet man eine Mischung aus zwei Polymeren, die aus den unterschiedlichen Monomertypen  $A$  und  $B$  synthetisiert werden. Beide seien aus der gleichen Anzahl von Monomeren  $N$  hergestellt. In der Flory–Huggins–Theorie wird die Mischung beider Polymere über eine effektive Wechselwirkung  $\chi$  zwischen dem Volumenanteil  $\phi$  der Komponente  $A$  und dem Volumenanteil  $(1 - \phi)$  der Komponente  $B$  beschrieben. Die freie Energie der Mischung des Systems [29, 30] besteht aus entropischen Beiträgen jeder Komponente und dem effektiven Wechselwirkungsbeitrag als innere Energie

$$\beta F/V = \frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi). \quad (2.1)$$

Diese freie Energie weist einen kritischen Punkt an der Stelle  $\phi_c = 1/2$  und  $\chi_c = 1/N$  auf. Entwickelt man die freie Energie in der Nähe des kritischen Punkts und berücksichtigt in Form eines Gradiententerms  $\nabla\phi$  räumliche Fluktuationen der Monomeranteile, dann erhält man die freie Energie einer Landau–Theorie [31, 32]

$$\beta F_{\text{Lan}}/V = \int d^d x \frac{m}{2} \phi^2(\mathbf{x}) + \frac{1}{N} \phi^4(\mathbf{x}) + \frac{g}{2} (\nabla\phi)^2. \quad (2.2)$$

Der Ordnungsparameter  $\phi = \phi - \phi_c$  beschreibt die Abweichung vom kritischen Punkt, ebenso wie  $m = \chi - \chi_c$ . Für den Strukturfaktor des Systems

ergibt sich bei kleinen Fluktuationen die Darstellung  $S_0(\mathbf{q}) = (m + gq^2)^{-1}$ . Der Streuvektor ist  $\mathbf{q}$ . Die Korrelationslänge  $\xi^2 = \frac{m}{g}$  beschreibt die typische Längenskala, auf der sich der Ordnungsparameter ändert. Der Gleichgewichtszustand des Systems wird durch die minimale freie Energie bestimmt. Dieser ergibt sich in der Sattelpunktsnäherung aus der Beziehung

$$\frac{\delta F}{\delta \phi} = 0. \quad (2.3)$$

In einem homogenen System sind keine Fluktuationen vorhanden, so dass der Gradiententerm in der freien Energie entfällt ( $g = 0$ ). Das verbleibende Potential  $f$  besitzt unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_c$  zwei Minima  $\phi_1$  und  $\phi_2$ , die durch eine Potentialbarriere getrennt sind. Sie definieren zwei Zustände oder Phasen des Systems. Die Spinodale des Systems legt die Wendepunkte des Potentials fest  $\frac{\delta^2 f}{\delta \phi^2} = 0$ . Sie trennt das System außerhalb des Gleichgewichts in einen metastabilen Bereich  $\frac{\delta^2 f}{\delta \phi^2} > 0$  und in einen instabilen Bereich  $\frac{\delta^2 f}{\delta \phi^2} < 0$ . Ist das System metastabil, so sind endliche Fluktuationen nötig, um es in einen der Gleichgewichtszustände zu bringen. Im instabilen Bereich reichen hingegen infinitesimale Fluktuationen.

Nimmt man an, dass dieses System in einem Zustand vernetzt wird, in dem keine oder nur sehr schwache Fluktuationen des Ordnungsparameters vorhanden sind, so treten bei der folgenden Entmischung elastische Kräfte auf, die verhindern, dass die Komponenten völlig entmischen. Die elastischen Kräfte entstehen durch die Netzknoten, die eine bestimmte Topologie des Netzes festlegen, was auch zur Existenz von Verschlaufungen führt. Somit werden neben interpenetrierenden Netzwerken auch Block-Copolymere und elastische Effekte in Netzwerken beschrieben. Als Konsequenz entsteht eine Mikrophasenseparation, bei der sich auf einer Skala  $x^* = 2\pi/q^*$  die Komponenten trennen. In der Theorie von de Gennes [33] werden die elastischen Kräfte aus einer elektrostatischen Analogie hergeleitet. Dabei entspricht eine Fluktuation der Dichte im System einer Ladungsfluktuation. Der Ordnungsparameter  $\phi$  wird an eine lokale Polarisierung  $\mathbf{P}(\mathbf{x})$  gekoppelt, die die elastischen Kräfte repräsentiert; wie im Coulombschen Gesetz der Elektrostatik sind die beiden Größen verbunden durch die Beziehung  $\text{div}\mathbf{P} = \phi$ ,



oder in der Fourierdarstellung

$$i\mathbf{q}\mathbf{P}_q = -\phi_q . \quad (2.4)$$

Die freie Energie (2.2) erhält so einen Beitrag, der durch elastische Kräfte entsteht

$$F(\phi) \rightarrow F(\phi) + C \int d^d x (\mathbf{P}(\mathbf{x}))^2 . \quad (2.5)$$

Der Parameter  $C$  beschreibt die innere Elastizität und ist deshalb mit der mittleren Monomeranzahl zwischen zwei Netzknoten  $N_c$  verbunden  $C \sim N_c^{-2}$ . Der Strukturfaktor des Netzwerks berücksichtigt die Existenz elastischer Kräfte in einem zusätzlichen Term

$$S(\mathbf{q}) = (m + gq^2 + C/q^2)^{-1} . \quad (2.6)$$

Er hat ein Maximum bei  $q^* = (\frac{C}{g})^{1/4}$ . Auf der Spinodalen divergiert der Strukturfaktor. Der Bereich ist durch spezielle Werte der Wechselwirkungskonstanten gegeben,  $m \sim g(q^*)^2 \sim N_c^{-1}$ . Die Divergenz des Strukturfaktors bei einem nicht verschwindenden Wert des Wellenvektors  $\mathbf{q}$  wird als eine Mikrophasenseparation interpretiert. Die Größe der Domänen ist durch  $x^*$  charakterisiert.

Die Einführung in die Theorie der interpenetrierenden Netzwerke soll verdeutlichen, dass Entmischungsprozesse in solchen Systemen stattfinden können, die aber aufgrund der topologischen Verknüpfung der Netzwerkkomponenten bei einer charakteristischen Längenskala  $x^*$  stehenbleiben. Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, dass bereits bei der Synthese des Netzwerks die Tendenz zur Entmischung der Komponenten eine wichtige Rolle spielt.

## 2.2 Einfrieren der spinodalen Entmischung bei der Bildung von IPNs

Innerhalb des Gleichgewichts kann die globale Fähigkeit des Systems beschrieben werden, in Mischung zu bleiben oder eine Phasentrennung durchzuführen. In der Nichtgleichgewichtsdynamik wird zusätzlich das

zeitliche Verhalten einer möglichen Phasentrennung beschrieben. Diese hängt wesentlich von mikroskopischen und mesoskopischen Parametern ab, wie beispielsweise den Diffusionskoeffizienten, den Wechselwirkungsparametern oder auch von den kinetischen Koeffizienten der zugrunde liegenden chemischen Reaktionen. Allgemein sind dabei zwei Regime der Phasentrennung zu erwarten, die spinodale Entmischung [34] sowie Keimbildung und Keimwachstum [35].

Letzteres ist auf großen Zeitskalen dominant, nahe des thermischen Gleichgewichts, wogegen auf kurzen Zeitskalen die spinodale Entmischung eine wesentliche Rolle spielt. Sollte das System in diesem Anfangszustand durch eine starke instantane Vernetzung vollständig eingefroren werden, so wird die spinodale Entmischung und erst recht die nachfolgende Keimbildung nahezu völlig unterdrückt. Dann können sich nur geringfügige Änderungen der lokalen Komposition gegen die relativ starken elastischen Kräfte stabilisieren.

Eine Untersuchung der spinodalen Entmischung in metallischen Legierungen wurde durch eine Sattelpunktslösung erreicht, die auch als Cahn–Hilliard–Theorie bekannt ist [36]. Später wurde dieser Effekt auch für Polymermischungen untersucht [30, 37]. Dabei wurde im Wesentlichen der Einfluss der komplexen Dynamik von Polymerketten auf den Entmischungsprozess untersucht. Liegt dem Entmischungsprozess eine irreversible chemische Reaktion zugrunde, wie ein Polymerisationsprozess oder die Bildung von IPNs [38, 39] aus Polymerketten, dann ändern sich sowohl die Bildungsrate des Endprodukts sowie die effektiven, das sind die *pre*-gemittelten, dynamischen Parameter. Typisch ist dabei, dass mit wachsender Zeit die Größe der resultierenden Moleküle zunimmt. Das geschieht durch die ständig wachsende Zahl der Brückenbindungen zwischen den Ausgangsprodukten. Hat man einen Gelübergang, der perkolationsartig vonstatten geht [40, 41], dann erreicht man nach einer endlichen, kritischen Zeit eine unendliche Ausdehnung des Moleküls. Als Konsequenz folgt daraus ein rascher Abfall der Diffusionskoeffizienten und damit wird die Dynamik der Phasentrennung stetig langsamer und friert unter Umständen die spinodale Entmischung als stationären Zustand ein.

Bei der Beschreibung der Bildung von interpenetrierenden Netzwerken benutzt man als Ordnungsparameter den Volumenanteil eines Monomertyps  $a = A, B$ . Er wird bezeichnet durch  $\phi_i^a$ , wobei  $i$  einen der Molekülcluster dieser Komponente bezeichnet. In vielen Fällen ist es ausreichend, mit  $i$  die Anzahl der Monomere in den verschiedenen Molekülclustern zu beschreiben. Dann ist  $\phi_i^A$  der gesamte Volumenanteil aller Cluster mit  $i$  Monomeren des Typs A. Für jedes sich bildende Makromolekül  $(a, i)$  gilt im hydrodynamischen Limes die Massenbilanz

$$\frac{\partial \phi_i^a}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_i^a = Q_i^a . \quad (2.7)$$

Die Ströme sind Erhaltungsgrößen  $\sum_i \mathbf{J}_i^a = 0$ , ebenso wie die Gesamtmassen der beiden Komponenten. Der gesamte Volumenanteil einer Komponente ergibt sich aus der Summe über alle Cluster  $\sum_i \phi_i^a = f^a = \text{const.}$ , und die Summe von beiden Anteilen ist normiert durch  $(f^A + f^B = 1)$ <sup>1</sup>. Der Quellterm  $Q_i^a$  entsteht durch die chemischen Reaktionen. Da sich jeweils Cluster aus A oder B bilden, finden die Reaktionen der beiden Monomertypen unabhängig voneinander statt. Cluster können sich nur aus schon existierenden Clustern bilden, es gilt  $\sum_i Q_i^a = 0$ . Typisch, aber nicht notwendiger Weise zwingend, sind dabei Reaktionen zwischen Clustern  $[i] + [j] \rightarrow [i + j]$  [43, 44]. Dadurch wird der Quellterm in einer quadratischen Form in den  $\phi_i^a$  geschrieben

$$Q_i^a = \frac{1}{2} \sum_{j+k=i} K_{jk}^a \phi_j^a \phi_k^a - \phi_i^a \sum_j K_{ij}^a \phi_j^a . \quad (2.8)$$

Der Quellterm ergibt sich dabei aus einem Anteil, in dem neue Cluster  $[i]$  aus der Verbindung von kleineren Clustern  $[j]$  und  $[k]$  entstehen. Dem gegenüber steht ein Verlust, wobei ein Cluster  $[i]$  zusammen mit einem anderen Cluster ein gemeinschaftliches, größeres Cluster bildet. Die kinetischen Koeffizienten  $K_{ij}^a$  ergeben sich aus den zugrunde liegenden chemischen Reaktionen [45, 46].

Der Strom für jede Komponente  $\mathbf{J}_i^a$  wird in der linearen Darstellung über die Onsager-Koeffizienten mit den Gradienten der chemischen Po-

<sup>1</sup> Das dargestellte Modell wird in der Klassifizierung von Hohenberg und Halperin als *Modell B* bezeichnet [42].

tentiale verknüpft

$$\mathbf{J}_i^a = - \sum_{j,b} \Lambda_{ib}^{aj} \nabla \mu_j^b . \quad (2.9)$$

Die verallgemeinerten Onsager-Koeffizienten  $\Lambda$  können in der Fourier-Darstellung des linearen Stroms

$$\mathbf{J}_i^a(\mathbf{q}) = -i\mathbf{q} \sum_{j,b} \Lambda_{ib}^{aj}(\mathbf{q}) \mu_j^b(\mathbf{q}) \quad (2.10)$$

mittels der Diffusionskonstanten  $D_i^a$  und des statischen Strukturfaktors  $S_i^a(\mathbf{q})$  der Komponenten  $(a, i)$  dargestellt werden [30]

$$\Lambda_{ib}^{aj} = \delta_b^a \delta_i^j D_i^a S_i^a(\mathbf{q}) \overline{\varphi}_i^a . \quad (2.11)$$

Die Größe  $\overline{\varphi}_i^a$  ist dabei der gemittelte Volumenanteil der Komponenten. Dieses Mittel ist im Allgemeinen zeitabhängig.

Um das chemische Potential  $\mu_i^a$  einer Komponente  $(a, i)$  bestimmen zu können, benötigt man die Dichte der freien Energie eines Gemisches aus  $A$  und  $B$  [37]

$$F = \sum_{i,a} \left[ \frac{\varphi_i^a}{i} \ln \varphi_i^a + \frac{g_i^a}{2} |\nabla \varphi_i^a|^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j,a,b} \chi_{ab}^{ij} \varphi_i^a \varphi_j^b . \quad (2.12)$$

Die mesoskopischen Flory-Huggins-Parameter  $\chi_{ab}^{ij}$  [29] beschreiben die Wechselwirkungsstärke zwischen den im System vorhandenen Komponenten  $(a, i)$  und  $(b, j)$ . Die Wechselwirkung wird vor allem von dem Anteil bestimmt, der zwischen Monomeren entsteht, so dass die Topologie der Moleküle nur eine untergeordnete Rolle spielt. Dadurch ist eine wesentliche Vereinfachung möglich

$$\chi_{ab}^{ij} = \chi_{ab} . \quad (2.13)$$

Der Gradiententerm wird durch  $g_i^a$  kontrolliert, wobei diese Größen über  $g_i^a \simeq l_0 / \varphi_i^a$  mit den lokalen Volumenanteilen zusammenhängen. Die Größe der Monomere, die die Komponenten des Systems bilden, wird durch die Kuhn-Länge beschrieben.

Über die freie Energie (2.12) des Systems wird das chemische Potential bestimmt,  $\mu_i^a = \partial F / \partial \varphi_i^a$ . Sind die Schwankungen der Volumenanteile

um ihren Mittelwert  $\xi_i^a = \varphi_i^a - \overline{\varphi_i^a}$  klein, so erhält man aus Gleichung (2.7) eine lineare Bewegungsgleichung für  $\xi_i^a$

$$\dot{\xi}_i^a = -q^2 D_i^a S_i^a(\mathbf{q}) \overline{\varphi_i^a} \left\{ \left[ \frac{1}{i \overline{\varphi_i^a}} + \frac{2l_0 q^2}{\overline{\varphi_i^a}} \right] \xi_i^a + \sum_b \chi_{ab} \sum_j \xi_j^b \right\} + \sum_j R_{ij}^a \xi_j^a + \eta_i^a. \quad (2.14)$$

Die Größe  $\eta_i^a$  beschreibt ein thermisches Rauschen, das nicht notwendigerweise einem weißen Rauschen entspricht. Es muss allein eine Spektralfunktion besitzen, um es zu beschreiben. Der Term  $R_{ij}^a = \partial Q_i^a / \partial \varphi_j^a |_{\varphi=\overline{\varphi}}$  entsteht durch eine Linearisierung des Quellterms. Diese Größe wie auch der mittlere Volumenanteil einer Komponente  $\overline{\varphi_i^a}$  erhalten eine innere Zeitabhängigkeit. Das liegt an der Bestimmungsgleichung für  $\overline{\varphi_i^a}$ , die sich aus der 0-ten Ordnung von Gleichung (2.7) ergibt. Daraus folgt  $\partial / \partial t \overline{\varphi_i^a} = Q_i^a(\overline{\varphi})$ .

Die Langevin-Gleichung (2.14) entspricht einer linearen Approximation um die Sattelpunktlösung  $\overline{\varphi_i^a}(t)$ , bei der Fluktuationen und Abhängigkeiten von den kinetischen Koeffizienten und den Wechselwirkungsparametern in höherer Ordnung vernachlässigt werden. Dennoch können polymere Systeme durch diese Näherung in guter Genauigkeit beschrieben werden [37].

Die effektiven Wechselwirkungskonstanten zwischen den Monomeren reduzieren sich für ein binäres System, bei dem sich die unterschiedlichen Monomere abstoßen, auf einen Parameter  $\chi$ . Dieser ist definiert als  $\chi_{AB} = \chi_{BA} = \chi$ . Die Selbstwechselwirkung zwischen gleichen Monomertypen ist als Skalierung der Wechselwirkungsstärke auf Null gesetzt  $\chi_{AA} = \chi_{BB} = 0$ .

Um die Entmischung des Systems beschreiben zu können, ist es notwendig, die Dichtefluktuationen beider Komponenten zu kennen. Zur Lösung der Langevin-Gleichung (2.14) nutzt man den Ansatz  $\xi_n^a = \overline{\varphi_n^a}(h^a + \Delta_n^a)$ . Es gilt die Randbedingung  $\sum_n \overline{\varphi_n^a} \Delta_n^a = 0$ . Die Gesamtmasse jeder Komponente ist erhalten. Daraus ergibt sich die Beziehung  $h^a = (f^a)^{-1} \sum_n \xi_n^a$ . In der Gleichung (2.14) wird über alle Cluster  $n$  summiert und für  $h^a$  ergibt sich die Bewegungsgleichung

$$\dot{h}^a = \{ \chi f^a \langle W^a(\mathbf{q}) \rangle - \langle G^a(\mathbf{q}) \rangle \} h^a - \langle G^a(\mathbf{q}) \Delta^a \rangle + \langle \eta^a \rangle. \quad (2.15)$$

Die Abkürzung  $\langle \dots \rangle = 1/f^a \sum_n \dots \overline{\varphi_n^a}$  bezeichnet den Mittelwert über alle Molekülcluster einer einzelnen Komponente, wobei das Gewicht  $\overline{\varphi_n^a}$  verwendet wird. Zur Vereinfachung werden die Funktionen

$$G_n^a(\mathbf{q}) = q^2 D_n^a S_n^a(\mathbf{q}) [n^{-1} + 2gq^2] \quad \text{und} \quad W_n^a(\mathbf{q}) = q^2 D_n^a S_n^a(\mathbf{q}) \quad (2.16)$$

eingeführt. Durch die Massenerhaltung verschwindet in (2.15) der Quellterm. Dies folgt unmittelbar aus  $\sum_n R_{nm}^a = \partial/\partial\varphi_m^a \sum_n Q_n^a = 0$ .

Diese Transformation der Variablen  $\xi_n^a \rightarrow h^a, \Delta_n^a$  erlaubt es, das Verhalten der Komponenten unabhängig von der Größe der Cluster zu beschreiben. Die totale Fluktuation entsteht durch die Differenz zwischen den Schwankungen der Dichten der beiden Komponenten

$$\Delta\xi = \sum_n \xi_n^A - \sum_n \xi_n^B = h^A f^A - h^B f^B . \quad (2.17)$$

Durch die Normierung der Gesamtdichte  $\sum_{a,n} \varphi_n^a = 1$  folgt unmittelbar  $h^A f^A = -h^B f^B$ .

Zur Beschreibung des Entmischungsvorganges im System ist es wichtig, zu wissen, wie sich die Differenz der Dichtefluktuationen beider Komponenten entwickelt. Ist ihr Betrag an einer Stelle des Konfigurationsraums groß, so wird dort eine der Komponenten an Gewicht gewinnen, während die andere verschwindet. Ist die Differenz sehr klein, so entmischt sich das System an dieser Stelle kaum. Für die zeitliche Entwicklung der Dichteschwankungen ergibt sich aus (2.15) und (2.17)

$$\frac{\partial \Delta\xi}{\partial t} + u(t, q) [\Gamma(t, q) - \chi] \Delta\xi = N(\mathbf{q}, t) + I(q, t) . \quad (2.18)$$

Die Amplitude des Potentials, das die Entmischung vorantreibt, ist dabei gegeben durch

$$u^{-1}(t, q) = (2f^A \langle W^A(\mathbf{q}) \rangle)^{-1} + (2f^B \langle W^B(\mathbf{q}) \rangle)^{-1} . \quad (2.19)$$

Die totale Dichteschwankungen der Komponenten enthalten nun einen Rauschterm, der sich aus der Differenz der Rauschanteile der einzelnen Komponenten ergibt

$$N(\mathbf{q}, t) = u(t, q) \left[ \langle \eta^A \rangle / \langle W^A(\mathbf{q}) \rangle - \langle \eta^B \rangle / \langle W^B(\mathbf{q}) \rangle \right] . \quad (2.20)$$

Übrig bleibt eine weitere Inhomogenität in der Differentialgleichung, die durch die aktuellen Abweichungen  $\Delta_n^a$  der Fluktuationen  $\xi_n^a$  von der mittleren Kompositionsfluktuation  $h^a$  bestimmt ist

$$I(q, t) = u(t, q) \left[ \langle G^B(\mathbf{q}) \Delta^B \rangle / \langle W^B(\mathbf{q}) \rangle - \langle G^A(\mathbf{q}) \Delta^A \rangle / \langle W^A(\mathbf{q}) \rangle \right]. \quad (2.21)$$

Dieser Beitrag spielt keine wesentliche Rolle.

Die Funktion

$$\Gamma(t, q) = \frac{\langle G^A(\mathbf{q}) \rangle}{2f^A \langle W^A(\mathbf{q}) \rangle} + \frac{\langle G^B(\mathbf{q}) \rangle}{2f^B \langle W^B(\mathbf{q}) \rangle} \quad (2.22)$$

kann als eine (zeitabhängige) kinetische Spinodalkurve interpretiert werden. Sie bietet das Gegengewicht zu dem Flory–Huggins–Parameter. Damit beschreibt sie das Einsetzen der spinodalen Entmischung.

Die Lösung von  $\langle G^\alpha(\mathbf{q}) \Delta^\alpha \rangle$  erhält man durch eine sukzessive Näherung in der Art einer Störungsrechnung, indem man (2.18) und (2.14) verwendet. Die rechte Seite von Gleichung (2.18) spielt allerdings eine Nebenrolle. Das gilt insbesondere für symmetrische Systeme bei einer gleichen chemischen Kinetik und gleichen physikalischen Parametern. Dann verschwindet  $I(q, t)$  bis auf Beiträge von der Größenordnung des thermischen Rauschens. Dadurch wird die Gleichung (2.18) ohne den Beitrag von  $I(q, t)$  als eine gemittelte (*preaveraged*) Gleichung für die spinodale Entmischung in dem System betrachtet.

Von großem Interesse ist der homogene Anteil von (2.18). Er definiert die Green–Funktion und damit die Entwicklung kleiner Fluktuationen. Im Fall  $\Gamma(q, t) > \chi$  zerfällt eine anfangs existierende Fluktuation exponentiell bis hin zu einem thermischen Rauschen. Gilt jedoch  $\Gamma(q, t) < \chi$ , so wächst die Fluktuation exponentiell an und führt als Konsequenz zur spinodalen Entmischung. Die Zeitabhängigkeit der Funktion  $\Gamma(q, t)$  erlaubt die Bestimmung des Zeitpunkts  $t^*(q)$ , an dem die spinodale Entmischung einsetzt. Sie ergibt sich aus der Bedingung

$$\Gamma(q, t^*(q)) = \chi. \quad (2.23)$$

Gilt für alle Zeiten, dass  $\Gamma(q, t) < \chi$ , dann ist  $t^* = 0$ . Für die Amplitude  $\Delta \xi(q, t)$  der Fluktuationsmode der Dichtedifferenzen der Komponente aus (2.18)

gilt für den Zeitpunkt  $t > t^*$

$$|\Delta\xi(q, t)|^2 \simeq \exp \left\{ 2 \int_{t^*(q)}^t u(\tau, q) [\chi - \Gamma(q, \tau)] d\tau \right\}. \quad (2.24)$$

Betrachtet man eine spezielle Mode  $q$  oder integriert man über alle Fluktuationsmoden, um die lokalen Dichtefluktuationen zu untersuchen, dann erhält man die zeitliche Entwicklung der Fluktuationen der Komponentenanteile als ein Resultat der chemischen Kinetik und der physikalischen (molekularen) Dynamik. Der Strukturfaktor wird näherungsweise wie bei einem Gemisch beider Komponenten angegeben

$$S_n^\alpha(q) = n \left[ 1 + \frac{1}{3} (R_n^\alpha q)^2 \right]^{-1}. \quad (2.25)$$

Mit  $R_n^\alpha$  ist der Gyrationradius der Moleküle im Molekülcluster  $(\alpha, n)$  bezeichnet. Sein Skalverhalten  $R_n^\alpha \sim n^\sigma$  ergibt sich aus den zugrundeliegenden Modellen der Polymere. So nimmt  $\sigma$  verschiedene Werte an. Bei Gaußketten gilt  $\sigma = 1/2$ . Betrachtet man den Fall eines perkolationsartigen Wachstums der Molekülcluster, so ist  $\sigma = 0.395$  in einem 3-dimensionalen Raum. Auch die Diffusionskoeffizienten der Molekülcluster unterliegen einem Skalengesetz  $D_n^\alpha = D_0^\alpha n^{-b}$ . Beschreibt man Rouseartige Polymerketten [47], dann gilt  $b = 1$ . Spielt bei der Dynamik Reptation eine große Rolle, dann ist  $b = 2$  [28].

In der Langzeitentwicklung  $t \rightarrow \infty$  verschwinden die Ströme zwischen den Komponenten und die sehr großen Cluster nehmen die größten Volumenanteile ein. Damit verschwindet ebenfalls  $u(t, q) \rightarrow 0$ . Für die kinetische Spinodalkurve folgt  $\Gamma(q, t) \rightarrow 2gq^2$ . Der Exponent in (2.24) nimmt einen endlichen Wert an. Das wird immer der Fall sein, wenn sich wie bei einer Perkolation in einer endlichen kritischen Zeit ein unendlich großes Cluster bildet. Zumindest läßt sich festhalten, dass  $|\Delta\xi(q, t)|^2$  nicht mehr einem exponentiellen Wachstum  $\exp(ct)$  unterliegt. Daraus ergibt sich eine wichtige Konsequenz. Die spinodale Entmischung erfährt eine wesentliche zeitliche Streckung, bevor Keimbildung und Keimwachstum in dem System einsetzen. Im Extremfall friert das System im Regime der spinodalen Entmischung als ein stationärer Zustand ein. Die völlige Entmischung kann nicht stattfinden.



Dieser Effekt wird bei der Bildung von IPNs beobachtet [38, 48]. Dabei entstehen mittlere Domänenengrößen, deren Ausdehnung im nm-Bereich liegt. Diese Domänen kann man als Mikrophasen des Systems interpretieren. Der Prozess des Einfrierens der spinodalen Entmischung wird ebenfalls in numerischen Simulationen beobachtet [49].

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der Einfluss irreversibler chemischer Reaktionen auf den Beginn der spinodalen Entmischung wesentlich ist. Das zeigt sich an zwei Argumenten.

- I. Existiert am Anfang der Reaktion keine spinodale Entmischung (beispielsweise indem der Wechselwirkungsparameter  $\chi$  klein genug gewählt wird), dann gibt es für eine genügend kleine Mode  $q$  von Fluktuationen eine Zeitskala  $t^*(q)$ , so dass für die folgenden Zeiten  $t > t^*(q)$  eine spinodale Entmischung stattfindet. Ein System, das durch eine irreversible chemische Reaktion wächst, wird immer eine spinodale Entmischung erfahren.
- II. Dieselbe irreversible chemische Reaktion, die die spinodale Entmischung in Gang setzt, konkurriert mit ihr. Durch die Irreversibilität der chemischen Reaktion, die während des thermodynamischen Entmischungsvorgangs stattfindet, wird die spinodale Entmischung extrem verlangsamt und führt schließlich zu einem Einfrieren des Prozesses in diesem Regime. Das System bildet feste Strukturen. Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, verhindert im Folgenden die Existenz elastischer Kräfte eine weitere Entmischung. Dadurch werden im Endprodukt starke elastische Spannungen aufgebaut, die zusätzlich zur Verzögerung der spinodalen Entmischung beitragen.

### 3 Modelle der polymeren Netzwerke

Die einfachste Vorstellung, die man von einem polymeren Netzwerk haben kann, besteht aus einem Gas von Netzknoten, verbunden durch Polymere, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Die Ausdehnung eines solchen Netzwerks ist unmittelbar über den End-zu-End Abstand der Verbindungsketten definiert. Würde man annehmen, dass alle Verbindungsketten identisch sind, so gibt ihr Gyrationradius die Maschengröße im Netz an. Da über die Dichteverteilung der Knoten zunächst nichts weiter bekannt ist, beschreibt sie die räumliche Ausdehnung des Netzwerks.

Kennt man die Verteilungsfunktion der Netzkettenlänge, so wird die Größe des Gels über die mittlere Anzahl der Monomere der Verbindungsketten  $\bar{N}$  bestimmt. Für ein ideales Polymer ist die Maschengröße bzw. der Gyrationradius dann gegeben durch

$$R_{\text{mesh}} \propto \bar{N}^{\frac{1}{2}} . \quad (3.1)$$

Diese Näherung setzt voraus, dass die Netzketten sich gegenseitig nicht bemerken. Damit bleiben topologische Effekte unberücksichtigt, wie Verschlaufungen, die für statische Eigenschaften des Netzwerks ohnehin vernachlässigt werden, oder das endliche Volumen der Polymere, das verhindert, dass sich mehrere Monomere an derselben Stelle im Konfigurationsraum befinden. Diese Annahme ist ein in der Praxis relevantes Problem für schwach vernetzte Netzwerke fern des Gelpunkts.

Gewöhnlich wird ein Gauß-Netzwerk mit einem Modell beschrieben, das 1968 von Edwards [14, 19] eingeführt wurde. In seinem Ansatz führen die Randbedingungen, die durch die Vernetzung an den Knoten entstehen, zu einer effektiven kurzreichweitigen Wechselwirkung zwischen den Monomeren des Makromoleküls. Es ist offensichtlich, dass diese Wechselwirkung eine attraktive sein wird, da die Knoten die Ketten zusammenhalten. Erreicht wird die Darstellung durch das Aufsummieren aller Knotenkonfigurationen, bevor die Summe über die möglichen Konfigurationen der Verbindungsketten gebildet wird. Bevor auf dieses Modell näher eingegangen wird, wird ein Ansatz gezeigt, der fünf Jahre

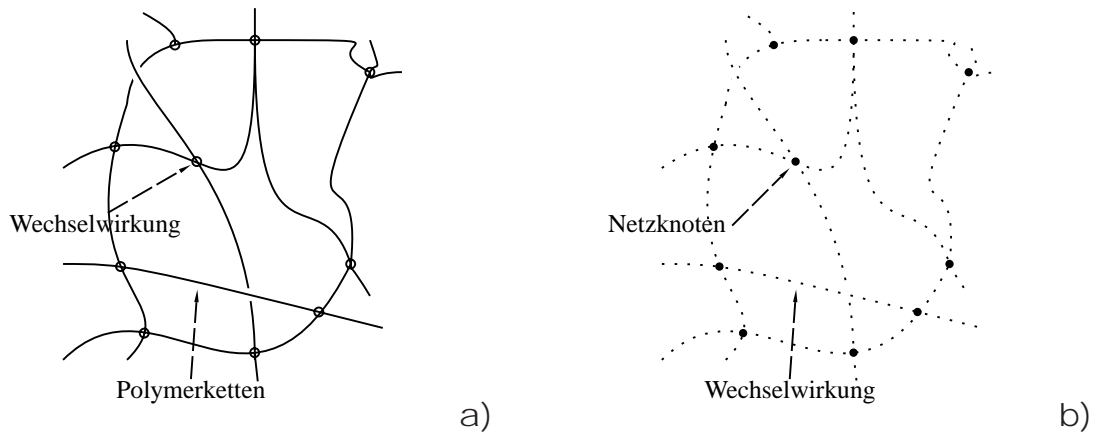


Abbildung 1: Darstellung eines Gauß-Netzwerks im Edwards- und im Brodowsky-Prager-Modell. Wird im ersten Fall angenommen, dass die Netzknötén zu einer effektiven Wechselwirkung zwischen den Netzketten führen, so betrachtet im Gegensatz dazu der zweite Fall das Netzwerk als ein Gas von Netzknötén, in dem die Wechselwirkung über Polymerketten im thermischen Gleichgewicht vermittelt wird.

zuvor von H. Brodowsky und S. Prager [12] vorgestellt wurde. Sie berechneten die statistische Mechanik der Gelbildung eines idealen Phantomnetzwerks. Das Konzept des Phantomnetzwerks ist 1943 von H. James und E. Guth [50] verwendet worden. Es beschreibt phänomenologisch das Verhalten eines Netzwerks, dessen Verbindungsketten frei fluktuieren können, ohne topologischen Beschränkungen durch benachbarte Ketten zu unterliegen. Das bedeutet, dass Effekte wie ein endliches Volumen unberücksichtigt bleiben; eine Unterscheidung zwischen topologisch unterschiedlichen Konfigurationen wird nicht gemacht. Benachbarte Ketten durchschneiden sich, als ob sie voneinander nichts bemerken würden. Daher stammt der Name des Modells. Brodowsky und Prager benutzten einen mikroskopischen Ansatz, in dem das Netzwerk als ein Gas der Netzknötén betrachtet wird. Die Verbindungsketten vermitteln die Wechselwirkung zwischen diesen „Teilchen“. Im Vergleich zu dem Modell von Edwards wird zunächst die Summe über die Kettenkonfigurationen in der Zustandssumme ausgeführt. Erst danach wird versucht, das Mittel über Ort und Lage der Netzknötén durchzuführen. In Folgendem wird auf dieses *preaveraging* näher eingegangen. Der Ein-

fluss der Funktionalitäten auf die freie Energie des Netzwerks wird deutlich gemacht [51]. Dabei muss auf ein wichtiges Charakteristikum des Brodowsky–Prager-Modells hingewiesen werden. In dieser Darstellung sind die Netzwerke nicht permanent gebunden. Die Bindungsenergie der Netzknoten liegt im Bereich thermischer Fluktuationen. Es ist ein System thermischer Unordnung.

### 3.1 Die Zustandsgleichung im Brodowsky–Prager-Modell

Bei der Beschreibung des Netzwerks wird von  $M$  vorhandenen Netzknoten ausgegangen. Es stehen  $N$  bifunktionale Monomereinheiten zur Verfügung, die über  $K$  aktive Ketten die Netzknoten verbinden. Unter aktiven Ketten werden solche Verbindungen verstanden, die an den Enden mit verschiedenen Netzknoten verknüpft sind. Somit bleiben Ketten unberücksichtigt, die nur an einem Ende mit dem Netzwerk verbunden sind, sogenannte *dangling ends*, oder solche, die an beiden Enden an den gleichen Netzknoten enden (*loops*). Da zur Vereinfachung die Länge der Verbindungsketten auf  $n$  Monomereinheiten vorgeben wird, sind die totale Anzahl der Monomere und die Zahl der aktiven Ketten nicht unabhängig voneinander,  $N = nK$ . Für ein solches Netzwerk erhält die kanonische Zustandssumme die Form

$$Z = \frac{1}{M!} \int_V \dots \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_M \sum^{(\sigma)} \left[ \prod_{i < j=1}^M \frac{1}{\sigma_{ij}!} \prod_{\alpha=1}^{\sigma_{ij}} q(\rho_{ij}) \right] \times \delta_{\sum_{i \neq j} \sigma_{ij}, K} \prod_{i=1}^M \delta_{\sum_j \sigma_{ij}, f} \quad (3.2)$$

Dabei beschreibt die Funktion  $q$  die Anzahl der Konfigurationen, die die Verbindungskette  $\alpha$  zwischen den Knoten  $i$  und  $j$  annimmt. Diese Zahl ist für eine Gaußkette gegeben durch die Funktion [28]

$$q(\rho_{ij}) = \frac{3}{2\pi n} \exp\left(-\frac{3\rho_{ij}^2}{2l_0^2 n}\right) \quad (3.3)$$

Diese Form gilt allgemein für aus  $n$  Monomeren bestehende Ketten, deren beide Enden an Punkten im Abstand  $\rho_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  fixiert sind. Die

elastischen Eigenschaften werden durch die Kuhn-Länge  $l_0$  charakterisiert.

Die verschiedenen Möglichkeiten, die  $K$  aktiven Ketten an den  $M$  Knotenpunkten zu befestigen, werden durch die Summe  $\Sigma^{(\sigma)}$  berücksichtigt. Dabei ist  $\sigma$  eine Matrix, deren Elemente  $\sigma_{ij}$  angeben, wieviele Ketten die beiden Knoten  $i$  und  $j$  miteinander verbinden. Die Erhaltung der Gesamtzahl der Ketten wird durch die Nebenbedingung  $\delta_{\Sigma_{i \neq j} \sigma_{ij}, K}$  garantiert. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass ein solches Netzwerk nicht notwendigerweise zusammenhängend ist. Diese Eigenschaft ist allerdings in keinem der hier vorgestellten Modelle gewährleistet.

Die letzte in der Zustandssumme eingefügte Einschränkung erlaubt, die Anzahl der aktiven Verbindungen an den Knoten  $\{i\}$  festzulegen. Diese Zahl  $f$  wird als Funktionalität des Netzwerks bezeichnet. Ein Netzwerk beliebiger Funktionalität erhält man durch eine Summation der Zustandssumme über alle  $f$  und ist damit ein einfacher Spezialfall. Die Herstellungsmethoden eines Netzwerks legen nahe, dass die Netzketten festgelegte Funktionalitäten haben. So gibt es Methoden, die multifunktionale Monomere als Knoten und bifunktionale Monomere zur Synthese der Netzketten verwenden. In einem Vulkanisationsprozess, in dem Schwefelbrücken als Vernetzer dienen, besitzen die Knoten zwar eine beliebige Funktionalität, diese wird aber bis auf unwesentliche Ausnahmen eine gerade Zahl sein. Die Randbedingung  $\delta_{\Sigma_j \sigma_{ij}, f}$  wird mit Hilfe eines Satzes von Grassmann-Variablen  $\{\eta\}$  umgeschrieben. Grassmann-Variablen dienen zumeist der Beschreibung fermionischer Systeme in Pfadintegralen und ihre Eigenschaften sind definiert durch

$$\eta_1 \eta_2 = -\eta_2 \eta_1; \int \frac{d\eta}{2\pi} = 0; \int \frac{d\eta \eta}{2\pi} = 1 \text{ und } \eta \eta = 0. \quad (3.4)$$

Mit Hilfe dieser Definition erhält das Kronecker-Symbol die Form

$$\prod_{i=1}^M \delta_{\Sigma_j \sigma_{ij}, f} = \int \prod_{i=1}^M \prod_{k=1}^f \frac{d\eta_k^i d\bar{\eta}_k^i}{2\pi} \prod_{i < j=1}^M \left[ \left( \sum_{k=1}^f \bar{\eta}_k^i \right) \left( \sum_{k=1}^f \eta_k^j \right) \right]^{\sigma_{ij}}. \quad (3.5)$$

In dem allgemeineren Fall geradzahliger Funktionalität, wobei die Knoten nie saturiert sind, kann diese Darstellung durch klassische Spin- oder

Ladungsvariablen wesentlich vereinfacht werden

$$\prod_{i=1}^M \left( \delta_{\Sigma_j \sigma_{ij}, 0} + \delta_{\Sigma_j \sigma_{ij}, 2} + \delta_{\Sigma_j \sigma_{ij}, 4} + \dots \right) = \frac{1}{2^M} \sum_{\{s\}} \prod_{i < j=1}^M (s_i s_j)^{\sigma_{ij}} . \quad (3.6)$$

Dabei erstreckt sich die Summe über alle Spinkonfigurationen  $\{s\}$  des Systems. Aus Gründen der Normierung nehmen die Variablen die Werte  $s = \pm 1$  an.

Bei der Untersuchung polymerer Netzwerke werden die Anzahl der aktiven Ketten und der Netzknoten im Experiment keine vorbestimmten Parameter sein, so dass die Zustandssumme in beiden Größen großkanonisch gewählt werden kann. Dazu werden chemische Potentiale eingeführt, die aus mathematischer Sicht die konjugierten Variablen einer Laplace-Transformation bezüglich  $K$  und  $M$  sind. Stellt  $v$  das zur Zahl der aktiven Ketten  $K$  assoziierte chemische Potenzial dar, dann wird in einem ersten Schritt die Zustandssumme

$$Z^g = \sum_{K=0}^{\infty} e^{\beta v K} Z(K) \quad (3.7)$$

bestimmt. Der Erwartungswert von  $K$  und alle höheren Momente ergeben sich durch das Ableiten nach dem chemischen Potenzial. Bereits an dieser Stelle wird die Summe über alle möglichen Verteilungen der aktiven Ketten auf die Netzknoten,  $\Sigma^{(\sigma)}$  ausgeführt. Dabei entsteht eine Exponentialfunktion, und die Zustandssumme ist identisch zu der Beschreibung eines Gases wechselwirkender Teilchen

$$Z^g = \frac{1}{2^M M!} \sum_{\{s\}} \int_V \dots \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_M e^{-\sum_{i < j=1}^M \beta s_i s_j \Phi(\rho_{ij})} . \quad (3.8)$$

Die Rechnung beschränkt sich zunächst auf geradzahlige Funktionalitäten. Im Fall einer fixierten Funktionalität wird der Satz der Ladungsvariablen  $\{s_{ij}\}$  durch den korrespondierenden Satz von Grassmann-Variablen  $\{\eta_k^i\}$  ersetzt. Ist die Funktionalität beliebig wählbar, so entfallen die Ladungsvariablen. Die Aussage von Prager und Brodowsky läßt sich verallgemeinern. In jedem Fall wird ein Phantomnetzwerk auf ein wechselwirkendes Gas projiziert. Schränkt man die Wahl der Funktionalitäten auf gerade Zahlen ein, so besteht das Gas aus geladenen Teilchen und

die Wechselwirkung kann verschiedene Vorzeichen annehmen. Geht man zu dem Fall über, dass in dem gesamten Netzwerk die Funktionalität auf einen Wert  $f$  fixiert wird, dann bestehen die Teilchen des Gases aus  $f$  Fermionen, die nur mit Fermionen anderer Teilchen wechselwirken. Das Wechselwirkungspotenzial besteht bei identischer Länge der Verbindungsketten aus einem negativen Gauß-Potenzial

$$\Phi(\rho) = -\frac{3}{2\pi n\beta} e^{-\frac{\rho^2}{R_g^2} + \nu}. \quad (3.9)$$

Die typische Längenskala wird in dem Potenzial durch den Gyrationradius  $R_g = \sqrt{3nl_0^2/2}$  bestimmt. Durch  $R_g$  wird zugleich die Größe des Netzwerks definiert.

Das Bild ändert sich, wenn die Länge der Netzketten zwischen zwei Knoten nicht mehr auf eine bestimmte Monomeranzahl festgelegt wird, sondern beliebig gewählt wird. Das Wechselwirkungspotenzial zwischen den Knoten wird abhängig von der Verteilung der Länge der Verbindungsketten gewählt werden. Seien diese beispielsweise gleichverteilt, dann erhält man eine Wechselwirkung, die die Struktur eines Debye-Hückel-Potenzials besitzt

$$\Phi_{\text{DH}}(\rho) = -\frac{3l_0}{2\pi\beta\rho} e^{-\frac{\rho^2}{l_0^2} + \nu}. \quad (3.10)$$

Ein Netzwerk, in dem die Netzkettenlängen gleichverteilt sind, entspricht einem Mikrogel, vorausgesetzt, dass die Netzknotendichte gering ist.

Für beide genannten Potenziale läßt sich die Zustandssumme (3.8) nicht exakt bestimmen. Allein möglich ist eine Virialentwicklung der Zustandsgleichung, die sich aus der Mayer-Clusterentwicklung ergibt [52]. Sie nutzt die großkanonische Zustandssumme

$$\Xi = \sum_{M=0}^{\infty} e^{\mu M} Z^g(M). \quad (3.11)$$

Diese wird in Potenzen der Größe  $g_{ij} = (1 - \exp(-\beta s_i s_j \Phi(\rho_{ij})))$  dargestellt, wodurch sich die Zustandsgleichung in einer Reihe des mittleren Volumens pro  $\nu = \frac{V}{M}$  Netzknoten ergibt

$$\beta P \nu = \left[ 1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \beta_k \left( \frac{R_g^3}{\nu} \right)^k \right]. \quad (3.12)$$

Um eine Korrektur zur Zustandsgleichung des idealen Gases zu erhalten, muss mindestens der zweite Virialkoeffizient angegeben werden. Dazu wird das folgende irreduzible Clusterintegral berechnet

$$\beta_1 = \frac{R_g^3}{V} \int_{V/R_g^3} d\tilde{\mathbf{r}}_1 d\tilde{\mathbf{r}}_2 g_{12} . \quad (3.13)$$

Hier ist  $\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/R_g$ . Im Fall gerader aber ungesättigter Funktionalität ist das erste Clusterintegral bestimmt durch

$$\beta_1 = \int_0^\infty d\tilde{r} 4\pi\tilde{r}^2 \left[ 4 - 4 \cosh\left(\frac{\beta}{2}\Phi(\tilde{r})\right) \right] . \quad (3.14)$$

Es ist offensichtlich, dass der Wert des Integrals nur mittels numerischer Methoden berechnet werden kann. Anders zeigt sich der Fall für eine festgelegte Funktionalität  $f$  im gesamten Netzwerk. Die Integrationen über die Grassmann-Variablen führen dazu, dass die Exponentialfunktion im Integranden identisch mit ihrer Taylorreihe ist, die nach der ersten Ordnung abbricht. Dadurch vereinfacht sich das Integral zu

$$\begin{aligned} \beta_1 &= -\frac{4}{f!} \int_0^\infty d\tilde{r} 4\pi\tilde{r}^2 \left( -\frac{\beta}{2}\Phi(\tilde{r}) \right)^f \\ &= -4\sqrt{\pi} \frac{\left(\frac{3}{4\pi n}\right)^f}{f!} f^{-\frac{3}{2}} . \end{aligned} \quad (3.15)$$

Summiert man über alle möglichen Funktionalitäten, beginnend beim Fall eines einzigen langen Makromoleküls  $f = 2$ , so erhält man wieder die Darstellung (3.14). Allgemein läßt sich festhalten, dass sowohl in Gleichung (3.14) als auch in (3.15) die Relation  $\beta_1 < 0$  gilt. In beiden Fällen ist der zweite Virialkoeffizient von der (mittleren) Netzkettenlänge abhängig. Mit wachsender Kettenlänge wird  $\beta_1$  größer. Die Korrektur durch den Virialkoeffizient wird also wichtiger. Wächst die Funktionalität der Netzknoten, dann wird die Fakultät im Ausdruck (3.15) dafür sorgen, dass der zweite Virialkoeffizient sehr schnell verschwindet. Hohe Funktionalitäten spielen in einem Phantomnetzwerk keine Rolle.



### 3.1.1 Die Volumenkompressibilität

Aus dem Satz der thermodynamischen Größen, die die mechanischen Eigenschaften des Phantomnetzwerks beschreiben, gibt allein die isotrope Kompression des Netzwerks eine sinnvolle Größe. Scherung oder Torsion können nicht durchgeführt werden, weil das Phantomnetzwerk im Modell von Brodowsky und Prager ein thermisches Gas beschreibt. Zugegebenermaßen wird die isotrope Kompression eines Netzwerks in Lösung experimentell nicht einfach zu realisieren sein, dennoch ergeben sich einige interessante Aussagen.

Die isotherme Kompressibilität, die der Änderung des Gelvolumens unter isotroper Deformation entspricht, ergibt sich aus der Zustandsgleichung (3.12)

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right) \quad (3.16)$$

Dabei ist  $v$  das Volumen pro Netzknoten. Da die Zustandsgleichung bis zum zweiten Virialkoeffizienten bekannt ist, kann die inverse Kompressibilität angegeben werden,

$$\beta \kappa_T^{-1} \simeq \frac{1}{v} - \beta_1 \left( \frac{R_g^3}{v^2} \right). \quad (3.17)$$

Damit wird das Netzwerk in drei verschiedenen Regimen beschrieben. Diese ergeben sich durch den Vergleich des Gyrationradius, der die typische Ausdehnung der Verbindungsketten beschreibt, mit dem mittleren Abstand zwischen Netzknoten  $v^{1/3}$ .

- I. Sind Netzknoten, die weit entfernt liegen, miteinander verknüpft,  $R_g^3 \gg v$ , so wächst  $\kappa_T$  mit einer quadratischen Abhängigkeit vom Volumen. Dennoch dürften Verknüchtungen zwischen den Netzketten von großer Bedeutung sein, so dass die Topologie des Netzwerks eine dominante Rolle spielen wird. Die Korrekturen, die sich ergeben, sollten wesentlich höher als der Beitrag des Phantomnetzwerks sein.
- II. Ist der Gyrationradius wesentlich kleiner als der mittlere Abstand der Knoten  $R_g^3 \ll v$ , so besteht das Gel im Wesentlichen aus klei-

nen Subnetzwerken, die zwei Knoten und  $f$  Verbindungsketten besitzen. Da die Dichte dieser Subnetzwerke sehr klein ist, denn ihre typische Längenausdehnung ist durch den Gyrationradius der Verbindungsketten  $R_g$  gegeben, und die Subnetzwerke auch sonst nicht miteinander wechselwirken, verhält sich das System wie ein ideales Gas und  $\beta\kappa_T^{-1} \simeq \frac{1}{v}$ .

- III. Der Bereich, in dem das Phantomnetzwerk wesentliche Beiträge zur Beschreibung des Gels liefert, ergibt sich, falls Verknotungen durch Verbindungsketten vernachlässigt werden können. Das gilt sicher für den Fall II aber auch für  $R_g^3 \approx v$ . Bei letzterem ist die inverse Kompressibilität vergleichbar mit einem idealen Gas, allerdings mit einer reskalierten Temperatur, die stark von der Funktionalität des Netzwerks abhängt (vergleiche mit Gleichung (3.15)).

$$\frac{\beta}{(1-\beta_1)}\kappa_T^{-1} \simeq \frac{1}{v}. \quad (3.18)$$

Durch die Eigenschaften des zweiten Virialkoeffizienten lassen sich zwei weitere Aussagen treffen. Mit wachsender Kettenlänge wächst auch die Kompressibilität des Netzwerks. Da das System damit mehr von den Verbindungsketten bestimmt ist, wächst die Elastizität des gesamten Netzwerks. Die Abhängigkeit von der Funktionalität ist interessant. Durch die Funktionalität ist die Topologie des Netzwerks festgelegt. Ist die Kettenlänge für alle Verbindungsketten gleich, dann erhält man ein fast reguläres Netzwerk. Zur Verdeutlichung betrachte man die Abbildung (2). Ist die Funktionalität auf  $f = 4$  festgelegt, dann erhält man ein Netzwerk wie in Bild a). Die Netzknotendichte ist geringer als im Beispiel höherer Funktionalitäten wie in Bild b). Dieser Effekt spielt beim Vergleich größerer Funktionalitäten untereinander keine Rolle, denn es werden immer mehr Mehrfachverbindungen zwischen Netzknoten auftreten, die in dem Modell keine Änderungen des Verhaltens des Netzwerks hervorrufen. Das äußert sich in dem sehr schnellen Abfall des Betrages des zweiten Virialkoeffizienten (3.15) mit der Funktionalität (Gamma-Funktion!). Da nur Phantomketten beschrieben werden, hat die Zunahme der Monomerdichte keinen Einfluss auf das Netzwerk. Der typische Fall eines Mikrogels wird allerdings  $f \sim 4-6$  sein, so dass die Beschreibung

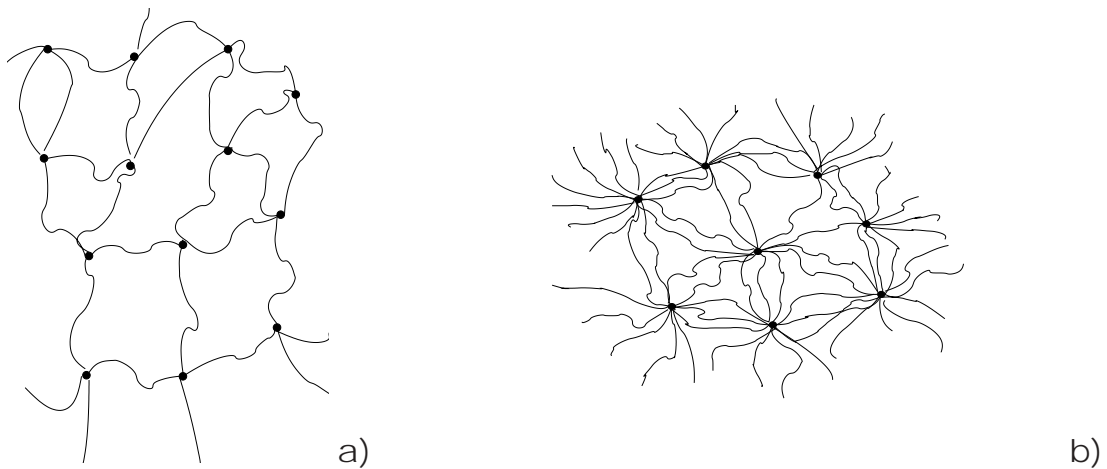


Abbildung 2: Ein Ausschnitt aus einem Netzwerk mit fester Länge der Verbindungsketten und fester Funktionalität für a)  $f = 4$  und b)  $f = 13$ .

der Verbindungsketten als Phantomketten eine gute Näherung darstellt. Wenn man jeder Verbindungskette das Volumen mit dem Radius  $R_g$  zugesteht, damit die Beschreibung als Phantomkette gültig bleibt, so ist das nur unterhalb einer dichtesten Kugelpackung gültig. Damit hat die maximale Funktionalität, unterhalb der Ketten als Phantomketten betrachtet werden können, bei  $d = 2$  den Wert  $f = 6$  und bei  $d = 3$  den Wert  $f = 16$ .

Dieses Ergebnis läßt sich nicht mit den elastischen Eigenschaften vergleichen, wenn man einen Flory–Huggins–Ansatz zur Beschreibung des Phantomnetzwerks verwendet [53]. Das liegt nicht zuletzt daran, dass anisotrope Verformungen unberücksichtigt bleiben, wenn man das Netzwerk auf die Darstellung eines Gases projiziert. Da experimentelle oder numerische Ergebnisse zur Volumenkompressibilität des Phantomnetzwerks nicht bekannt sind, bleibt eine Spekulation über den Beitrag des Brodowsky–Prager–Modells zum Verständnis realer Netzwerke.

Zudem ist das Netzwerk im Brodowsky–Prager–Modell ein thermisches Netzwerk. Die Knoten bilden und öffnen sich während des Messprozesses. Da das Verhalten des Netzwerks für eine durch die Funktionalität der Knoten bestimmte Topologie bekannt ist, ist es in diesem Modell einfach, zu einem Netzwerk überzugehen, in dem die Topologie eingefroren ist. Es sei daran erinnert, dass in diesem Fall ein Ensemblemittel gebildet

wird. In dem diskutierten Fall kann das Ensemblemittel direkt bestimmt werden, ohne die Replikamethode zur Hilfe nehmen zu müssen. Die großkanonische Zustandssumme wird für feste Werte der Funktionalität berechnet. Die Zustandsgleichung des Netzwerks sowie die isotherme Kompressibilität ergeben sich, indem (3.12) und (3.16) über die Verteilungsfunktion der Funktionalität gemittelt werden.

## 3.2 Das Edwards-Modell

Obwohl das Edwards-Modell seit langem hinreichend bekannt ist [20, 10], sollen in den folgenden Abschnitten diejenigen Resultate am Beispiel eines Mikronetzwerks wiederholt werden, die später für das heteropolymere Netzwerk wichtig sind. Die Wiederholung der Argumente von Panyukov und Rabin [10] für ein Mikrogel ist insofern lohnend, als die Autoren ihre Arbeit für eine Polymerschmelze durchgeführt haben. Dabei konnten sie zeigen, dass ein polymeres Netzwerk eine replikasymmetrische Lösung aufweist. Das steht im Gegensatz zu einer Arbeit von Goldenfeld und Goldbart [16, 13], die für ein Mikronetzwerk einen möglichen Replikasymmetriebruch untersuchen. Im Folgenden wird gezeigt, dass auch für ein Mikronetzwerk die Argumentation von Panyukov und Rabin zu einem vernünftigen Resultat führt.

Ausgangspunkt für die Beschreibung des polymeren Netzwerks im Edwards-Modell ist das Wiener-Maß der kontinuierlichen Darstellung einer Polymerkette. Es wird ein  $d$ -dimensionales System betrachtet. Dieses besteht aus  $N$  Ketten in Lösung und im thermischen Gleichgewicht bei inverser Temperatur  $\beta = 1/k_B T$ . Die elastischen Eigenschaften sind wiederum durch die Kuhn-Länge  $l_0$  bestimmt. Eine Konfiguration  $\{\mathbf{r}_i\}$  der Ketten ist gewichtet über einen Boltzmann-Faktor, der die Wirkung

$$\beta H_0(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{d}{2l_0} \sum_{i=1}^N \int_0^L ds \left( \frac{\partial \mathbf{r}_i(s)}{\partial s} \right)^2 \quad (3.19)$$

enthält. Dieser elastische Anteil beschreibt den Zusammenhang der Kette. Er entspricht dem Maß einer kontinuierlichen Brownschen Bewegung. Die Bogenlänge  $s$  dient zur Parametrisierung der Lage eines

Monomere entlang der Kette. Das Filament hat dabei die Länge  $L$ . Um auf die Darstellung im Brodowsky–Prager–Modell zurückzukommen, gilt daher  $L = nl_0$ . Die typische Ausdehnung der Gaußkette ist durch den Gyrationradius angegeben, der im  $d$ -dimensionalen Fall die Form  $R_g^2 = \frac{l_0 NL}{2d}$  erhält.

Befinden sich die Polymere in einer Schmelze, dann wird zusätzlich der *excluded volume effect* mitberücksichtigt. Er garantiert, dass zwei unterschiedliche Monomere nicht denselben Punkt im Konfigurationsraum besetzen können. In der kontinuierlichen Darstellung führt er zu einem zusätzlichen repulsiven Term in der Wirkung

$$\beta H_{\text{excl.}}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{v_0}{2} \sum_{i,j=1}^N \int_0^L \int_0^L ds dt \delta^{(d)}(\mathbf{r}_i(s) - \mathbf{r}_j(t)) . \quad (3.20)$$

Dabei ist  $\delta^{(d)}$  das  $d$ -dimensionale  $\delta$ -Funktional. Durch die Vernetzung der Polymerketten entstehen  $M$  Restriktionen

$$\prod_{e=1}^M \delta^{(d)}(\mathbf{r}_{i_e}(s_e) - \mathbf{r}_{j_e}(t_e)) = P_M(\vec{S}, \vec{T}, \vec{I}, \vec{J}; \{\mathbf{r}_i\}) . \quad (3.21)$$

Die Parameter  $S = (\vec{S}, \vec{T}, \vec{I}, \vec{J})$  beschreiben dabei die Lage der Netzknoten längs der Filamente. Die freie Energie eines Netzwerks für eine bestimmte Netzkonfiguration wird angegeben mit

$$F(S) = -k_b T \ln \tilde{Z} , \quad (3.22)$$

mit der zur Konfiguration gehörenden Zustandssumme

$$\tilde{Z} = \int \mathcal{D}\mathbf{r} P_M(S; \{\mathbf{r}_i\}) \exp\{-\beta H_0(\{\mathbf{r}_i\}) - \beta H_{\text{excl.}}(\{\mathbf{r}_i\})\} . \quad (3.23)$$

Netzwerke sind Systeme statischer Unordnung, so dass die experimentell zugängliche Größe das Ensemblemittel der freien Energie über alle Netzwerkkonfigurationen ist,  $F = \langle F(S) \rangle_S$ . Zur Berechnung wird der Replikatricks verwendet, der auf einer Arbeit von Parisi über Spingläser beruht [2, 20]. Dabei wird über das  $n$ -te Moment der Zustandssumme die gemittelte replika-freie Energie  $\bar{F}_n$  berechnet

$$F_n(\vec{S}, \vec{T}, \vec{I}, \vec{J}) = \tilde{Z}^n , \quad (3.24)$$

$$F = -k_b T \left. \frac{\partial}{\partial n} \langle F_n(\vec{S}, \vec{T}, \vec{I}, \vec{J}) \rangle \right|_{n=0} . \quad (3.25)$$

Somit wird das Ensemblemittel analog zu einem thermischen Mittel berechnet. Die Ableitung nach der Anzahl der replizierten Konfigurationsräume  $n$  und der Grenzübergang  $\lim_{n \rightarrow 0}$  wird erst am Schluss der Rechnungen durchgeführt.

### 3.2.1 Die Verteilungsfunktionen der Netzknoten

Das gemittelte  $n$ -te Moment der Zustandssumme (3.24) wird als mittlere replika-freie Energie bezeichnet. Sie wird für ein Netzwerk in der Darstellung des Edwards-Modells

$$\bar{F}_n = \int \prod_{\alpha=1}^n D\mathbf{r}^\alpha \int DS P(S) \prod_{\alpha=1}^n P_M(S; \{\mathbf{r}_i^\alpha\}) \exp \{ -\beta H_0(\{\mathbf{r}_i^\alpha\}) - \beta H_{\text{excl.}}(\{\mathbf{r}_i^\alpha\}) \} \quad (3.26)$$

für verschiedene Verteilungsfunktionen  $P(S)$  der Netzknotenkonfigurationen  $S$  berechnet. Diese Verteilungsfunktionen reflektieren die Art und Weise, wie das Netzwerk geformt wurde. Hat jede Topologie von  $M$  Knoten und jeder Knoten eine Bildungswahrscheinlichkeit (Bildungswechselwirkung)  $\varepsilon$ , dann erhält man eine Verteilung mit dem Maß [16]

$$\int DS P(S) \dots = \sum_{M=1}^{\infty} \frac{1}{M!} e^{-\lambda} \varepsilon^M \prod_{e=1}^M \left( \int_0^L ds_e \int_0^L dt_e \sum_{i_e, j_e=1}^N \right) \dots \quad (3.27)$$

Diese Näherung gilt für verdünnte Polymerschmelzen, die vernetzt werden. Das sind beispielsweise Mikrogele. Normiert man das Maß, dann ergibt sich für die Bildungsenergie  $\varepsilon = \frac{\lambda}{N^2 L^2}$ . Aus der Form des Integrationsmaßes der Knotenverteilungen folgt unmittelbar, dass die Summation über die Netzknotenzahl in dieser großkanonischen Darstellung ausgeführt wird, wodurch sich eine Exponentialfunktion ergibt

$$\int DS P(S) \prod_{\alpha=1}^n P_M(S; \{\mathbf{r}_i^\alpha\}) = \exp \left\{ -\lambda + \frac{\lambda}{N^2 L^2} \sum_{i, j=1}^N \int_0^L \int_0^L ds dt \prod_{\alpha=1}^n \delta^{(d)}(\mathbf{r}_i^\alpha(s) - \mathbf{r}_j^\alpha(t)) \right\}. \quad (3.28)$$

Die Bildung des Ensemblemittels führt auf eine effektive attraktive Wechselwirkung zwischen den Monomeren im Replikarum. Ihre Stärke wird

durch den Parameter  $\lambda$  bestimmt, der mit dem chemischen Potenzial über die Beziehung  $\mu = \ln \varepsilon(\lambda)$  verknüpft ist. Er reguliert die Anzahl der Netzknoten  $N_c$ . Diese ergibt sich aus der replika-freien Energie über die Beziehung

$$\frac{d}{d\mu} \bar{F}_n = N_c . \quad (3.29)$$

Eine weitere Möglichkeit, Netzwerke zu erzeugen, besteht in der Vernetzung einer Polymerschmelze. In diesem Fall wird zu der Schmelze ein *cross-linker agent* gegeben. Ihm muss ermöglicht werden, sich mit der Schmelze zu mischen. Er bildet erst dann Netzknoten, wenn sich das Ambiente der Schmelze ändert. Dies geschieht beispielsweise durch eine Temperaturänderung oder auch durch Einstrahlung von Licht bestimmter Frequenzen. Somit ist das Netzwerk eine Momentaufnahme der Polymerschmelze, in dem Sinne, dass Monomere verbunden werden, die zum Zeitpunkt der Veränderung des Ambientes nahe genug beieinander waren. Das Maß der Knotenverteilung hängt mit der Verteilung der Kettenkonfigurationen der Polymerschmelze im Gleichgewicht zusammen [10]. Diese ist für wechselwirkende Polymerketten in Lösung gegeben durch

$$P_{\text{liq.}}(\{\mathbf{r}_i^\alpha\}) \propto \exp \{ -\beta H_0(\{\mathbf{r}_i^\alpha\}) - \beta H_{\text{excl.}}(\{\mathbf{r}_i^\alpha\}) \} . \quad (3.30)$$

Berücksichtigt man zusätzlich die Bildung von Knoten in dem Netzwerk bei einer instantanen Vernetzung, dann ergibt sich eine Verteilungsfunktion für die Konfiguration

$$P^{(0)}(\{\mathbf{r}_i^\alpha\}) \propto \exp \{ -\beta H_0(\{\mathbf{r}_i^\alpha\}) - \beta H_{\text{excl.}}(\{\mathbf{r}_i^\alpha\}) \} P_M(\mathcal{S}; \{\mathbf{r}_i^\alpha\}) . \quad (3.31)$$

In diesem Fall ist das Maß der Netzknotenverteilung gegeben durch

$$\int DS P(S) \dots = \prod_{e=1}^M \left( \int_0^L ds_e \int_0^L dt_e \sum_{i_e, j_e=1}^N \right) P^{(0)}(\{\mathbf{r}_i^\alpha\}) \dots \quad (3.32)$$

In der Arbeit von Panyukov und Rabin [10] nutzen die Autoren die Laplace-Transformation bezüglich der Netzknotenanzahl  $M$ , um in der Wirkung ähnlich wie in der Arbeit von Goldenfeld und Goldbart [16] eine effektive Wechselwirkung zu erhalten. Für die detaillierte Rechnung wird

auf die Originalarbeit verwiesen. Dazu sollte jedoch bemerkt werden, dass diese Verteilungsfunktion nach der Replizierung des Konfigurationsraums zu  $n+1$  Kopien und nicht zu  $n$  Kopien führt, wie das der Fall bei den Mikronetzwerken ist. Dabei ist jedoch eine Kopie ausgezeichnet, da sie die ursprüngliche Konfiguration bei der Synthese repräsentiert. Diese Eigenschaft haben Panyukov und Rabin genutzt, um die Verformung eines Gels zu untersuchen. Dieses Problem wird hier nicht behandelt. Die weiteren Überlegungen beschränken sich auf Mikronetzwerke.

### 3.3 Transformation in eine Feldtheorie

Bei der folgenden feldtheoretischen Darstellung der freien Energie des Netzwerks können beide Knotenverteilungen verwendet werden, die durch (3.27) und (3.32) vorgegeben sind. An dem Modell für Mikrogele wird gezeigt, wie eine feldtheoretische Darstellung erreicht wird. Die gemittelte replika-freie Energie ist im Goldenfeld–Goldbart–Modell gegeben durch

$$\begin{aligned} \bar{F}_n = \int \prod_{i=1}^N D\hat{\mathbf{r}}_i \exp \left\{ - \left( \frac{d}{2l_0} \right) \sum_{i=1}^N \int_0^L ds \left( \frac{\partial \hat{\mathbf{r}}_i(s)}{\partial s} \right)^2 \right. \\ \left. + \frac{v_0}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha=1}^n \int_0^L ds \int_0^L dt \delta^{(d)}(\mathbf{r}_i^\alpha(s) - \mathbf{r}_j^\alpha(t)) \right. \\ \left. + \frac{\lambda}{N^2 L^2} \sum_{i,j=1}^N \int_0^L ds \int_0^L dt \delta^{(nd)}(\hat{\mathbf{r}}_i(s) - \hat{\mathbf{r}}_j(t)) - \lambda \right\}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Zur Vereinfachung der Darstellung wird der Supervektor  $\hat{\mathbf{r}} = (\mathbf{r}^1, \dots, \mathbf{r}^n)^\top$  eingeführt. Er spannt alle Kopien des Konfigurationsraums auf. Auffällig ist die Tatsache, dass der Anteil der Wirkung, der den *excluded volume effect* beschreibt, jeweils in einer Kopie wirkt, während der Anteil, der von der Verknötung der Netzketten herrührt, alle Kopien miteinander verknüpft. Um diese Darstellung zu verdeutlichen, werden statt der  $\delta$ -



Potenzielle Monomerdichten eingeführt

$$\begin{aligned}\rho(\hat{\mathbf{x}}) &= \sum_{i=1}^N \int_0^\infty ds \delta^{(nd)}(\hat{\mathbf{r}}_i(s) - \hat{\mathbf{x}}), \\ \rho_\alpha(\mathbf{x}_\alpha) &= \sum_{i=1}^N \int_0^\infty ds \delta^{(d)}(\mathbf{r}_i^\alpha(s) - \hat{\mathbf{x}}) = \int \prod_{\beta=1}^n \Big|_{\beta \neq \alpha} d^d x^\beta \rho(\hat{\mathbf{x}}).\end{aligned}\quad (3.34)$$

Die Wirkung wird mit Hilfe eines Tricks von de Gennes [21] auf eine Feldtheorie projiziert. Dazu wird verwendet, dass die Green-Funktion des freien Anteils der Wirkung (elastischer Anteil) die Lösung der Diffusionsgleichung eines *random walk* in einem äußeren Feld  $h(\mathbf{r})$  ist

$$\left[ z - \frac{l_0^2}{2d} \nabla^2 + ih(\mathbf{r}) \right] G(z, \mathbf{r}(0), \mathbf{r}(L), \{h\}) = 0. \quad (3.35)$$

Ihre explizite Darstellung ergibt sich aus einem Grenzwert  $G = \lim_{m \rightarrow 0} G_m$ , wobei die Funktion  $G_m$  definiert ist durch

$$\begin{aligned}G_m(z, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \{h\}) &= \int D\hat{\Phi} \Phi_1(\mathbf{r}) \Phi_1(\mathbf{r}') \\ &\times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int d^d x \hat{\Phi}(\mathbf{x}) \left[ z - \frac{l_0^2}{2d} \nabla^2 + ih(\mathbf{x}) \right] \hat{\Phi}(\mathbf{x}) \right\}\end{aligned}\quad (3.36)$$

Die gesamte Rechnung wird explizit im Anhang A dargestellt. Durch diese Transformation entstehen  $N$   $m$ -komponentige Felder  $\vec{\Phi}^{(i)}$ . Sie werden allgemein in einem Feld  $\hat{\Phi}(\hat{\mathbf{x}}) = (\vec{\Phi}^{(1)}(\hat{\mathbf{x}}), \dots, \vec{\Phi}^{(N)}(\hat{\mathbf{x}}))$  zusammengefasst. Der de Gennes-Trick verknüpft sie mit den Monomerdichten des Netzwerks

$$\rho(\hat{\mathbf{x}}) = \frac{1}{2} \hat{\Phi}^2(\hat{\mathbf{x}}). \quad (3.37)$$

Im Folgenden werden beide Notationen verwendet. Ebenso ist die Dichte in jeder Kopie des Konfigurationsraums definiert. Da keine Deformationen des Netzwerks vorhanden sind, ist diese Größe identisch in jeder Kopie und das Integral über die Dichte ist eine Konstante

$$\int d^d x_\alpha \rho_\alpha(\mathbf{x}_\alpha) = \rho_0 \equiv \frac{NL}{V}. \quad (3.38)$$

Beim Berechnen der replika-freien Energie wird nunmehr ein Funktionalintegral über das Feld  $\Phi$  ausgeführt und nicht wie bisher über die

Konfigurationen der Monomere im Netzwerk  $\{\mathbf{r}_i\}$  gemittelt. Die Transformation im de Gennes-Trick liefert eine  $(\Phi^2)^2$ -Theorie, wobei eigentlich das zweite Moment der Feldkomponente  $\Phi_1^{(i)}$  berechnet wird

$$\bar{\Xi}_{mn} = \int D\hat{\Phi} \left[ \sum_{i=1}^N \int d^{nd}x \Phi_1^{(i)}(\hat{\mathbf{x}}) \right]^2 \exp(-H[\hat{\Phi}]) . \quad (3.39)$$

Dabei ist die Wirkung gegeben durch

$$H[\hat{\Phi}] = \int d^{nd}x \left[ \sum_{\alpha=1}^n \frac{v_0}{2} P_\alpha(\hat{\mathbf{x}}) [\rho_\alpha(\mathbf{x}_\alpha)]^2 - \frac{\lambda}{4L^2N^2} \rho^2(\hat{\mathbf{x}}) + \frac{l_0^2}{2d} (\hat{\nabla} \hat{\Phi}^2(\hat{\mathbf{x}})) + \frac{z}{2} \hat{\Phi}^2(\hat{\mathbf{x}}) \right] . \quad (3.40)$$

Es wird zu einer großkanonischen Darstellung übergegangen. Die Variable  $z$  ist die Laplace-Konjugierte zu der totalen Anzahl von Monomeren  $NL$ . Im thermodynamischen Limes verschwindet  $z$ . Der Parameter  $z$  legt die totale Anzahl der Monomere fest<sup>2</sup>

$$\frac{d}{dz} \bar{\Xi}_n = N_N . \quad (3.41)$$

Der Projektor  $P_\alpha$  sorgt für das richtige Integrationsmaß; für eine beliebige Funktion  $f(\hat{\mathbf{x}})$  gilt

$$\int d^{nd}x P_\alpha(\hat{\mathbf{x}}) f(\hat{\mathbf{x}}) = \int d^d x_\alpha f(\mathbf{x}_\alpha) . \quad (3.42)$$

Das zweite Moment wird über ein erzeugendes Funktional berechnet. Dabei entspricht die Matrix  $\overset{\circ}{\Lambda}$  einem externen (globalen) Feld, über das die Momente der ersten Feldkomponente erzeugt werden können. Sie hat die Form  $\overset{\circ}{\Lambda} = (\lambda_i^a) = (\delta^{a1} \lambda_i)$ . Die Wirkung wird nun geschrieben als

$$H[\hat{\Phi}] = H[\hat{\Phi}] + \overset{\circ}{\Lambda} \hat{\Phi}(\hat{\mathbf{x}}) \quad (3.43)$$

und die replika-freie Energie ergibt sich aus

$$\bar{\Xi}_n = \lim_{m \rightarrow 0} \prod_i \left( \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \right)^2 \bar{\Xi}_{mn}(\overset{\circ}{\Lambda}) \Big|_{\lambda_i=0} . \quad (3.44)$$

---

<sup>2</sup>NB Die Anzahl der Monomere in einer Kopie des Konfigurationsraums ist  $NL$ , im Replikaraum ist sie notwendigerweise  $nNL$ .

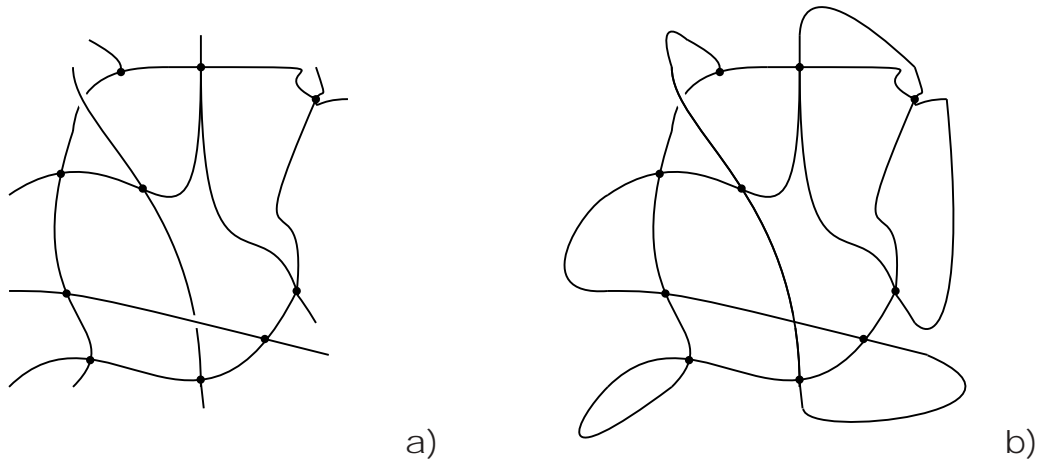


Abbildung 3: Die Laplace-Transformation der Netzkettenlänge führt dazu, dass zwischen einem System von vernetzten Ketten wie in Abbildung a) oder einer vernetzten Kette wie in Abbildung b) nicht unterschieden wird. Effekte, die durch Kettenenden beschrieben werden, sind vernachlässigbar.

Die Ableitung nach den Elementen der Matrix  $\overset{\circ}{\Lambda}$  reflektiert Effekte, die durch die Enden der Ketten hervorgerufen werden [21]. Diese werden in einem Netzwerk keine besondere Rolle spielen. Durch die Laplace-Transformation der Monomeranzahl, existieren in diesem Modell keine wohl-definierten Ketten mehr und es kann nicht unterschieden werden, ob eine einzelne Kette vernetzt wurde, oder ob mehrere Ketten verknüpft sind. Tatsächlich wird damit effektiv eine einzelne Kette beschrieben, bei der Endeffekte keine Rolle spielen. Wie auch schon im Fall der Beschreibung im Modell von Brodowsky und Prager im Abschnitt 3.1. werden die *dangling ends* vernachlässigt. Dadurch ergibt sich die replika-freie Energie allein durch

$$\bar{\Xi}_n = \lim_{m \rightarrow 0} \bar{\Xi}_{mn} . \quad (3.45)$$

Dieser Limes läßt sich schnell berechnen. Entfällt die Matrix  $\overset{\circ}{\Lambda}$ , die nur für Effekte der Kettenenden benötigt wird, dann zeigt die Wirkung in der freien Energie (3.40) eine globale  $O(m)$ -Symmetrie, da sie nunmehr nur von Beträgen der Feldfunktion abhängt. In der sogenannten *mean field* Näherung erhält man durch die Sattelpunktgleichung die Lösung der

Feldfunktion, die die freie Energie minimiert,

$$\frac{\partial H}{\partial \hat{\Phi}}(\hat{\mathbf{x}}) = 0 . \quad (3.46)$$

Die totale Anzahl der Monomere (3.41) zusammen mit Gleichung (3.29) erlaubt es, die mittlere Anzahl der Monomere in den Verbindungsketten zu bestimmen. Da jede Kette an zwei Knoten gebunden ist, ergibt sich die mittlere Anzahl der Netzknoten aus

$$\bar{N} = \frac{N_N}{2N_c} . \quad (3.47)$$

Betrachtet man die Wirkung (3.40) im Fall eines thermischen Systems, in dem sich Netzknoten bei Raumtemperatur öffnen und neu bilden können<sup>3</sup>, so beschreibt man eine Lösung von Polymerketten ohne Einfluss von Verknotungen, aber mit einem reskalierten endlichen Volumen der Polymerketten  $\left(v_0 - \frac{\lambda}{2L^2N^2}\right)$ . Dabei sind die Monomer- und die Knotendichte festgelegt. Betrachtet man einen räumlich homogenen Zustand dieser Polymerlösung, ergibt sich aus (3.46) für die Dichte

$$\rho_0 = z / \left( \frac{\lambda}{2L^2N^2} - v_0 \right) . \quad (3.48)$$

Die totale Anzahl der Monomere  $N_N = \rho_0 V$  und die Anzahl der Netzknoten  $N_c = \frac{\lambda}{4L^2N^2} \rho_0^2$  sowie die Definition von  $\bar{N}$  erlauben es,  $\lambda$  und  $z$  als Funktion von  $v_0$  und  $\rho_0$  zu schreiben

$$z = \frac{1}{\bar{N}} - v_0 \rho_0 ; \quad \frac{\lambda}{4L^2N^2} = \frac{1}{2\rho_0 \bar{N}} . \quad (3.49)$$

Somit läßt sich die mittlere Monomerzahl der Verbindungsketten, die über Gleichung (3.1) die Ausdehnung des Netzwerks beschreibt, darstellen als

$$\bar{N}^{-1} = (z + v_0 \rho_0) . \quad (3.50)$$

Dies sind allesamt experimentell zugängliche Größen, und es ist auffällig, dass die Ausdehnung des Netzwerks unabhängig von der Existenz von Netzknoten ist, obwohl dies das Volumen des Konfigurationsraums reduziert.

---

<sup>3</sup>Das entspricht dem Limes  $n \rightarrow 1$ .

Kehrt man zu dem Fall statischer Unordnung zurück, so ist es bei der Lösung von Gleichung (3.46) zur Bestimmung der minimalen freien Energie zunächst sinnvoll, nach Lösungen zu suchen, die die selben Symmetrien wie die Wirkung aufweisen. Diese werden die Form

$$\hat{\Phi}(\hat{\mathbf{x}}) = \vec{m}\Phi(\hat{\mathbf{x}}) \quad (3.51)$$

annehmen, wobei  $\vec{m}$  ein beliebiger Einheitsvektor im  $m$ -dimensionalen Vektorraum ist. Die Grenzwertbildung in (3.45) ist trivial.

Es wurde bei der Herleitung der replika-freien Energie gezeigt, dass während der Anteil, der durch die endliche räumliche Ausdehnung der Ketten (*excluded volume effect*) herrührt, nur in einer Kopie des Replikaraums auftritt, die Vernetzung der Ketten zur einer Kopplung zwischen allen Kopien des Replikaraums führt. Dies ist verbunden mit der Tatsache, dass das Netzwerk ein Festkörper ist. Festkörper entstehen durch einen Bruch der Translationsinvarianz. So ist bei kristallinen Festkörpern diese Symmetrie im Konfigurationsraum gebrochen und nur eine diskrete Untergruppe der Translationsinvarianz erhalten, nämlich die Gittergruppen [54]. Bei einem amorphen Festkörper wird die Translationsinvarianz im Replikaraum vollständig gebrochen. Die Wirkung der replika-freien Energie des Netzwerks mit *excluded volume effect* ist zunächst translationsinvariant. Ebenso ist sie symmetrisch bezüglich der Vertauschung der Replikaindizes. Eine weitere Symmetrie ist die Rotation in jeder Kopie des Konfigurationsraums, allerdings nicht im gesamten Replikaraum. Dort wird die Rotationssymmetrie durch die Existenz des *excluded volume effects* zerstört. Der Ansatz für die Feldfunktion, der alle diese Symmetrien erfüllt, ist eine homogene, replikasymmetrische Lösung

$$\hat{\Phi}(\hat{\mathbf{x}}) = \Phi_{\text{mf}}. \quad (3.52)$$

Die homogene Lösung erweist sich bei näherer Analyse als instabil, so dass die Lösung der Sattelpunktgleichung nicht alle Symmetrien des Wirkungsfunktionals erfüllt. In diesem Zusammenhang spricht man von einer *spontanen Symmetriebrechung*. Im vorhergehenden Abschnitt wurde bereits diskutiert, dass die Bildung eines amorphen Festkörpers zu einem Bruch der Translationsinvarianz im Replikaraum führt. Da durch

die Bildung des Netzwerks ein amorpher Festkörper entsteht, ist es naheliegend, eine solche Lösung des Variationsproblems (3.46) zu suchen. Die Replikasymmetrie bleibt erhalten. Der Anteil, der durch das *excluded volume* entsteht, wird auf die Dichten in den Kopien des Konfigurationsraums zurückgeführt, und es bleibt ein Rest der Wirkung, die von den Ortskoordinaten abhängig ist

$$H[\hat{\Phi}] = \tilde{H}[\hat{\Phi}] + n \frac{v_0}{2} \rho_0^2 . \quad (3.53)$$

Das Funktional (3.40) beschreibt eine  $\phi^4$ -Theorie und damit ein bekanntes Problem der statistischen Physik [55]. Eigenschaften der Lösungen für die minimale freie Energie des Funktionals sind hinreichend bekannt. Durch die Sobolow-Ungleichung wird gezeigt, dass die rotationssymmetrische Lösung der Feldfunktion das Funktional minimiert, falls sie existiert [56, 57]. Da die homogene Lösung bereits ausgeschlossen wurde, wird ein allgemeiner Ansatz für die Feldfunktion gewählt, der allein abhängig von der sphärischen Koordinate im Replika-Ortsraum ist

$$\zeta = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{x}}^2 . \quad (3.54)$$

Für die Feldfunktion  $\hat{\Phi}(\hat{\mathbf{x}}) = \Phi(\zeta)$  ergibt sich aus der Extremalbedingung an die Wirkung (3.46) eine Differentialgleichung, die in dimensionslosen Koordinaten dargestellt werden kann

$$t\chi''(t) = \chi(t) - \chi^3(t) . \quad (3.55)$$

Dabei ist die Raumkoordinate  $t = \zeta / \{2 \frac{l_0}{d} \bar{N}\}$  und die Feldfunktion skaliert mit

$$\Phi(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\frac{\lambda}{4N^2L^2} \bar{N}}} \chi(t) . \quad (3.56)$$

Die nichtlineare Differentialgleichung (3.55) kann nur numerisch gelöst werden. An sie werden die Randbedingungen gestellt, dass die Funktion  $\chi$  am Ursprung endlich ist  $\chi(0) = 1$  und am Rand des Konfigurationsraums verschwindet  $\chi(t \rightarrow \infty) = 0$ . Man erhält das asymptotische Verhalten der Funktion für große  $t$ , wenn man den nichtlinearen Term vernachlässigt

$$\chi(t) \approx t^{1/4} \exp\left(-2t^{1/2}\right) . \quad (3.57)$$

Entscheidend für die Thermodynamik des Netzwerks ist aber die Bestimmung der freien Energie, die sich in der Sattelpunktlösung aus dem Integral

$$\Xi = \int d^{nd}x \tilde{H}(\zeta) \quad (3.58)$$

berechnet. Dabei wird der Laplace-Operator ebenfalls in der Koordinate  $\zeta$  angegeben

$$\hat{\nabla}_{\text{sph.}} = 2\zeta \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} + nd \frac{\partial}{\partial \zeta} \quad (3.59)$$

Im Replikalimes bleibt allein die zweite Ableitung erhalten, wodurch die Wirkung als ein Polynom in der skalierten Feldfunktion  $\chi$  erscheint. Da diese für größere Werte von  $t$  exponentiell abklingt - vgl. Gleichung (3.57) - gilt  $\tilde{H}(\infty) = 0$ , wodurch die Integration der Wirkung auf eine partielle Integration zurückgeführt wird

$$\begin{aligned} \int d^{nd}x \tilde{H}(\zeta) &= S_{nd} \int_0^\infty d\zeta [2\zeta]^{\frac{nd}{2}-1} \tilde{H}(\zeta) \\ &= - \int_0^\infty d\zeta \frac{[2\pi\zeta]^{nd}}{\Gamma(\frac{nd}{2}+1)} \frac{d\tilde{H}(\zeta)}{d\zeta}. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Entwickelt man das Integral bis zur ersten Ordnung in  $n$ , so ergibt sich

$$\int d^{nd}x \tilde{H}(\zeta) = -\frac{nd}{2} \int_0^\infty d\zeta \ln(4\pi\zeta e^\gamma) \frac{d\tilde{H}(\zeta)}{d\zeta}. \quad (3.61)$$

Vernachlässigt man den Anteil, der durch  $\ln t$  entsteht, dann erhält man für die freie Energie im Replikalimes

$$H_{\text{mf}} = \frac{d}{2} \tilde{H}(0) \ln \left( \frac{2l_0 \bar{N}}{d} \right). \quad (3.62)$$

Der Wert von  $\tilde{H}(0)$  ist die triviale freie Energie der homogenen Lösung der Feldfunktion, ohne Berücksichtigung des endlichen Volumens der Ketten  $\tilde{H}(0) = -\frac{\lambda}{4L^2 \bar{N}^2} \rho_0^2 + z\rho_0$ . An dieser Stelle kann eine Besonderheit des Mikronetzwerks genutzt werden. In ihm ist die Ausdehnung des Netzwerks proportional zur Maschengröße. Die Größe  $\left(\frac{2l_0 \bar{N}}{d}\right)^{d/2}$  beschreibt das Volumen, das vom Mikronetzwerk eingenommen wird. Behält man die Monomerdichte des Netzwerks konstant, dann ergibt sich aus der freien Energie die Zustandsgleichung  $pV \propto \ln V$ .

### 3.4 Das Fluktuationsspektrum

Zur Stabilitätsuntersuchung der Lösungen wird über die Sattelpunktlösung des vorherigen Kapitels hinausgegangen. Dabei werden Fluktuationen um die bisherigen Lösungen für die Feldfunktion untersucht

$$\Phi(\hat{\mathbf{x}}) = \Phi_{\text{mf}}(\hat{\mathbf{x}}) + \delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}) . \quad (3.63)$$

Diese Fluktuationen werden bis zur zweiten Ordnung in der Wirkung des Netzwerks berücksichtigt, so dass sich eine Korrektur zu der Wirkung in *mean-field*-Näherung ergibt, die die Form einer Gaußverteilung hat

$$\Delta H = H[\Phi(\hat{\mathbf{x}})] - H_{\text{mf}} = \frac{1}{2} \int d^{nd}x \int d^{nd}x' \delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}) K_{ij}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}') \delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}') . \quad (3.64)$$

Während die Sattelpunktlösung weiter der Bedingung (3.51) genügt, wird der Operator  $\overset{\circ}{K}$  in einen Anteil parallel zu dem gewählten Einheitsvektor  $\vec{m}$  und einen dazu senkrechten Anteil zerlegt

$$\overset{\circ}{K}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}') = K^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}') \overset{\circ}{P}^{\parallel} + K^{\perp}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}') \overset{\circ}{P}^{\perp} . \quad (3.65)$$

Dabei werden die folgenden Projektionsoperatoren verwendet

$$\overset{\circ}{P}^{\parallel} = \vec{m} \vec{m} ; \quad \overset{\circ}{P}^{\perp} = \overset{\circ}{I} - \vec{m} \vec{m} . \quad (3.66)$$

Die jeweiligen Anteile der Projektionen können aus der Wirkung hergeleitet werden

$$\begin{aligned} K^{\perp}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}') &= \delta^{(nd)}(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{x}}') \left( \frac{1}{N} - \frac{l_0^2}{2d} \hat{\nabla}^2 - \frac{\lambda}{4L^2 N^2} \Phi_{\text{mf}}(\hat{\mathbf{x}}) \right) , \\ K^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}') &= \delta^{(nd)}(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{x}}') \left( \frac{1}{N} - \frac{l_0^2}{2d} \hat{\nabla}^2 - 3 \frac{\lambda}{4L^2 N^2} \Phi_{\text{mf}}(\hat{\mathbf{x}}) \right) \\ &\quad + \Phi_{\text{mf}}(\hat{\mathbf{x}}) \Phi_{\text{mf}}(\hat{\mathbf{x}}') \sum_{\alpha=1}^n v_0 \delta^{(d)}(\mathbf{x}_{\alpha} - \mathbf{x}'_{\alpha}) . \end{aligned} \quad (3.67)$$

Gesucht sind die Eigenwerte dieser Operatoren mit ihren entsprechenden Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} \int d^{nd}x K^{\perp}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}') \Psi^{\perp}(\hat{\mathbf{x}}') &= \Lambda^{\perp} \Psi^{\perp}(\hat{\mathbf{x}}) , \\ \int d^{nd}x K^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}') \Psi^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}') &= \Lambda^{\parallel} \Psi^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}) . \end{aligned} \quad (3.68)$$



Die Analyse des Spektrums der Eigenwerte  $\Lambda$  erlaubt es, die Stabilität der Lösungen zu untersuchen. Die Eigenwerte können in Ordnungen der Anzahl der Replikas des Konfigurationsraums  $n$  entwickelt werden

$$\Lambda = \Lambda_0 + n\Lambda_1 + \mathcal{O}(n^2) . \quad (3.69)$$

Da letztlich der Replikalimes  $n \rightarrow 0$  von Interesse ist, muss das Minimum des Eigenwertspektrums  $\Lambda_0$  positiv sein, um eine stabile Lösung zu garantieren. Nur so wird gewährleistet, dass Fluktuationen um den Sattelpunkt nicht zu niedrigeren freien Energien des Systems führen. Allgemein können die Fluktuationen  $\delta\Phi$  als eine Linearkombination der Eigenfunktionen  $\Psi$  geschrieben werden. Diese sind Lösungen der linearen Gleichungen (3.68). Sie sind bis auf einen Faktor definiert, der ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf 1 gesetzt wird.

### 3.4.1 Fluktuationsspektrum der homogenen Lösung

Zunächst wird die homogene Lösung (3.52) auf ihre Stabilität hin untersucht. Sie nimmt den Wert  $(\Phi_{\text{mf}}^2) = \left(\frac{\lambda}{4L^2N^2}\bar{N}\right)^{-1}$  an. Es wurde schon erwähnt, dass diese Lösung instabil ist, was sich durch die Berechnung der Eigenvektoren des Operators  $K^{\parallel}$  zeigt. Die Säkulargleichung dieses Operators ergibt sich aus (3.68) und lautet bei einer homogenen Sattelpunktlösung

$$\left(-\frac{l_0^2}{2d}\hat{\nabla}^2 - \frac{\lambda}{2L^2N^2}\Phi_{\text{mf}}^2\right)\Psi^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}) + v_0\Phi_{\text{mf}}^2 \sum_{\alpha=1}^n \int \prod_{\beta \neq \alpha} d^d x_{\beta} \Psi^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}) = \Lambda^{\parallel}\Psi^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}) . \quad (3.70)$$

Lösungen dieser Gleichungen sind ebene Wellen  $\Psi^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}) \sim \exp(i\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{x}})$ . Mittels der Eigenschaften der ebenen Wellen, dass  $\int d^d \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) = 0$  für  $q \neq 0$  und  $\int d^d \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) = V$  für  $q = 0$ , ergibt sich der Wert von  $\Lambda_0^{\parallel}$  für beliebige  $\hat{\mathbf{q}}$ . Dazu geht man für die Rechnung in den reziproken Raum über

$$\Lambda_0^{\parallel}(\hat{\mathbf{q}}) = -\frac{\lambda}{2L^2N^2}\Phi_{\text{mf}}^2 + \frac{l_0^2}{2d}\hat{\mathbf{q}}^2 . \quad (3.71)$$

Für Werte von  $q$ , die genügend klein gewählt werden, ist dieser Eigenwert negativ, so dass bei der homogenen Lösung nicht von einem Minimum sondern von einem Sattelpunkt gesprochen werden muss, der bei langreichweitigen Fluktuationen instabil ist.

### 3.4.2 Das Fluktuationsspektrum der inhomogenen Lösung

Setzt man als Sattelpunktlösung die in Gleichung (3.56) gefundene Feldfunktion an, so ergeben sich für die Rotationsmoden<sup>4</sup> der Fluktuationen aus der Säkulargleichung

$$\left( \frac{1}{N} - \frac{l_0^2}{2d} \hat{\nabla}^2 - \frac{\lambda}{4L^2 N^2} \Phi_{mf}^2(\zeta) - \Lambda^\perp \right) \vec{\Psi}^\perp(\hat{\mathbf{x}}) = 0. \quad (3.72)$$

Eine allgemeine Lösung von  $\vec{\Psi}^\perp(\hat{\mathbf{x}})$  ist orthogonal zu dem gewählten Vektor  $\vec{m}$  der Sattelpunktlösung, so dass  $\vec{\Psi}^\perp(\hat{\mathbf{x}}) = \vec{m}' \Psi^\perp(\hat{\mathbf{x}})$ . Dabei ist  $\vec{m}'$  ein beliebiger Vektor, der die Bedingung  $\vec{m} \cdot \vec{m}' = 0$  erfüllt. Dieser Vektor besitzt  $(m-1)$  unabhängige Komponenten, wodurch die Eigenwerte  $\Lambda^\perp$  zu jeder Eigenfunktion  $(m-1)$ -fach entartet sind.

Die Form der Gleichung (3.72) erinnert unmittelbar an eine Schrödingergleichung mit einem Potenzial, das eine sphärische Symmetrie besitzt. Dadurch wird auch die Grundzustandslösung, die dem minimalen Eigenwert entspricht, dieselbe Symmetrie aufweisen [58]. Mit dieser Voraussetzung ist die Lösung denkbar einfach, denn (3.72) ihrerseits hat die Form der Sattelpunktgleichung der inhomogenen Lösung, so dass als Lösung des Fluktuationsterms folgt

$$\vec{\Psi}(\hat{\mathbf{x}}) = \vec{m}' \Phi_{mf}(\zeta). \quad (3.73)$$

Diese Lösung ist gleichbedeutend mit dem Verschwinden aller Eigenwerte. Die nächsthöhere Anregung, die relevant für die Untersuchung von Fluktuationen in der freien Energie des Netzwerks ist, ergibt sich durch einen allgemeineren Ansatz. Der Vektor  $\vec{m}'$  im de Gennes-Raum erhält gleichfalls eine Raumabhängigkeit, die in der Form ebener Wellen gewählt wird

$$\vec{\Psi}(\hat{\mathbf{x}}) = \vec{m}' \exp(-i\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{q}}) \Phi_{mf}(\zeta). \quad (3.74)$$

Setzt man diesen Ansatz in Gleichung (3.72) ein, so kann man die Eigenschaft der Sattelpunktlösung verwenden, um über die einfache Bestimmungsgleichung die Eigenwerte zu erhalten

$$\Lambda^\perp(\hat{\mathbf{q}}) = \frac{l_0^2}{2d} \hat{\mathbf{q}}^2. \quad (3.75)$$

---

<sup>4</sup>Im Raum der  $m$ -dimensionalen de Gennes-Feldfunktionen

Ein wenig anders äußert sich der Fall der radialen Fluktuationen, die parallel zu dem Vektor  $\vec{m}$  erfolgen. Dann enthält die Säkulargleichung der Eigenwerte des Fluktuationsspektrums

$$\left( \frac{1}{N} - \frac{l_0^2}{2d} \hat{V}^2 - \frac{3\lambda}{4L^2 N^2} \Phi_{mf}^2(\zeta) - \Lambda^{\parallel} \right) \Psi^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}) + v_0 \Phi_{mf}(\zeta) \sum_{\alpha=1}^n \delta \rho^{(\alpha)}(\mathbf{x}_\alpha) = 0 \quad (3.76)$$

die Dichtefluktuationen in den Replikas des Konfigurationsraums

$$\delta \rho^{(\alpha)}(\mathbf{x}_\alpha) = \int d^{nd} x' \delta(\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}'_\alpha) \Phi_{mf}(\zeta') \Psi^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}'). \quad (3.77)$$

Diese müssen nicht näher bekannt sein. Interessant ist der kontinuierliche Grenzfall. Dieser Limes verhindert unter anderem mögliche Fehler, die durch die Beschreibung des Polymers als Gaußkette auftreten. Die Beschreibung der Polymere als Gaußkette ist auf Längenskalen gültig, die größer als die mittlere Maschengröße des Netzwerks sind  $\zeta \gg \frac{l_0^2}{2d} N$ . In dem genannten Bereich verschwindet allerdings die Sattelpunktlösung, so dass die Fluktuationen der einfachen Gleichung

$$\left( \frac{1}{N} - \frac{l_0^2}{2d} \hat{V}^2 - \Lambda^{\parallel} \right) \Psi^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}) = 0 \quad (3.78)$$

genügen. Diese Gleichung wird wiederum über einen Ansatz ebener Wellen gelöst. Es ergeben sich für die Eigenwerte des Fluktuationsspektrums positive Werte

$$\Lambda^{\parallel}(\hat{\mathbf{q}}) = \frac{1}{N} + \frac{l_0^2}{2d} \hat{\mathbf{q}}^2. \quad (3.79)$$

Damit ist die Sattelpunktlösung unter langreichweitigen, radialen Fluktuationen stabil. Auch die allgemeine Lösung der inhomogenen Differentialgleichung für große Werte von  $\hat{\mathbf{q}}$  kann angegeben werden. Dazu entwickelt man die Fluktuationen nach ebenen Wellen  $\Psi(\hat{\mathbf{x}}) = V^{-n/2} e^{i\hat{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{x}}}$ . In diesem Fall sind die Eigenwerte ebenfalls positiv. Sie berücksichtigen über die Inhomogenität der Differentialgleichung (3.76) den *excluded volume effect*

$$\Lambda^{\parallel} = \frac{1}{N} + \frac{l_0^2}{2d} \hat{\mathbf{q}}^2 - \frac{3\lambda}{4L^2 N^2 V^n} \int d^{nd} x \Phi_{mf}^2(\zeta) + \delta \Lambda(\hat{\mathbf{q}}), \quad (3.80)$$

$$\delta \Lambda(\hat{\mathbf{q}}) = \sum_{\alpha=1}^n \frac{v_0}{V^n} \int d^{nd} x \int d^{nd} x' \Phi_{mf}(\zeta) \Phi_{mf}(\zeta') \delta^{(d)}(\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}'_\alpha) e^{i\hat{\mathbf{q}}(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{x}}')}. \quad (3.81)$$

Die gesamte replika-freie Energie des Netzwerks läßt sich schreiben als

$$\bar{\Xi}_{mn} = \exp(-H_{mf}) \bar{\Xi}_{mn}^{\parallel} (\bar{\Xi}_{mn}^{\perp})^{m-1}. \quad (3.82)$$

Der Beitrag der transversalen Fluktuationen im de Gennes-Raum ist, wie schon erwähnt,  $m$ -fach entartet. Dadurch entsteht im Limes der Feldtheorie die replika-freie Energie

$$\bar{\Xi}_n = \exp(-H_{mf}) \frac{\bar{\Xi}_n^{\parallel}}{\bar{\Xi}_n^{\perp}}. \quad (3.83)$$

Sowohl für die radialen, als auch transversalen Fluktuationen läßt sich ähnlich argumentieren. Die Korrektur durch die Fluktuationen

$$\bar{\Xi}_n^{\text{flukt.}} = \int D[\delta\Phi] \exp(-\Delta H[\delta\Phi(\hat{\mathbf{x}})]) \quad (3.84)$$

entspricht einem Gaußintegral. Es wird gelöst, indem die Fluktuationen  $\delta\Phi$  als Linearkombination der Eigenfunktionen zum Operator  $K$  dargestellt werden

$$\delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}) = \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} \Psi_{\mathbf{q}}(\hat{\mathbf{x}}). \quad (3.85)$$

Die Eigenwerte  $\Lambda(\mathbf{q})$  sind bekannt, so dass das Funktionalintegral über die Fluktuationen durch eine Integration über die Entwicklungskoeffizienten  $C_i$  ersetzt wird

$$\bar{\Xi}_n^{\text{flukt.}} = \int \prod_{\mathbf{q}} \frac{dC_{\mathbf{q}}}{2\pi} \exp\left(-\frac{1}{2} \Lambda(\mathbf{q}) C_{\mathbf{q}}^2\right). \quad (3.86)$$

Löst man dieses Integral, so ergibt sich als Beitrag der Fluktuationen zur replika-freien Energie

$$\begin{aligned} \bar{\Xi}_n^{\text{flukt.}} &= \left[ \prod_{\hat{\mathbf{q}}} \Lambda(\hat{\mathbf{q}}) \right]^{-1/2} \\ &\rightarrow \exp\left(-\frac{V^n}{2} \int \frac{d^{nd}q}{(2\pi)^{nd}} \ln \Lambda(\hat{\mathbf{q}})\right). \end{aligned} \quad (3.87)$$

Insgesamt erhält man den Beitrag der kurzen Wellenlängen zu der totalen replika-freien Energie

$$\left. \frac{\bar{\Xi}_n^{\parallel}}{\bar{\Xi}_n^{\perp}} \right|_{sw} = \exp\left(-\frac{V^n}{2} \int \frac{d^{nd}q}{(2\pi)^{nd}} \ln \frac{\Lambda^{\parallel}(\hat{\mathbf{q}})}{\Lambda^{\perp}(\hat{\mathbf{q}})}\right). \quad (3.88)$$

Die replika-freie Energie wird in einem Bereich der Wellenlängen untersucht, der wesentlich kleiner ist als die Ausdehnung des Gels. Damit gilt die Bedingung  $\frac{l_0^2}{2d}\hat{\mathbf{q}}^2 \gg \bar{N}^{-1}$ . In diesem Bereich läßt sich der Logarithmus im Exponenten von Gleichung (3.88) entwickeln

$$\ln \frac{\Lambda^{\parallel}(\hat{\mathbf{q}})}{\Lambda^{\perp}(\hat{\mathbf{q}})} \Big|_{\text{sw}} = \frac{2d}{l_0^2 \hat{\mathbf{q}}^2} \left[ -\frac{3\lambda}{4L^2 N^2 V^n} \int d^{nd}x \Phi_{\text{mf}}^2(\zeta) + \delta\Lambda(\hat{\mathbf{q}}) \right]. \quad (3.89)$$

Durch die Unzulänglichkeit der Beschreibung eines Polymers als Gaußkette enthält dieser Anteil der Wirkung Divergenzen im Bereich  $|\mathbf{q}|^2 \frac{l_0^2}{2d} \approx 1$ . Diese Divergenzen entstehen durch die Möglichkeit, dass eine Gaußkette auch unterhalb der Kuhn-Länge Schleifen bildet. Realistisch ist ein Polymer auf dieser Längenskala als steif zu betrachten. Die verwendete Darstellung gibt daher nur ein vergrößertes Bild des realen Systems wieder. Durch dieses Argument können die Divergenzen behoben werden. Dazu untersucht man die Struktur der Divergenzen. Sie entstehen in Gleichung (3.89) durch Integrale des Typs

$$D_n^{\text{Gauß}}(\hat{\mathbf{x}}) = 2 \int \frac{d^{nd}q}{(2\pi)^{nd}} \frac{\exp(i\hat{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{x}})}{\frac{l_0^2}{2d}\hat{\mathbf{q}}^2}. \quad (3.90)$$

Dieser Term kann seinerseits auf die End-zu-End Verteilungsfunktion der Gaußketten zurückgeführt werden

$$D_n^{\text{Gauß}}(\hat{\mathbf{x}}) = \int_0^L \prod_{\alpha=1}^n q_L^{\text{Gauß}}(\mathbf{x}_\alpha). \quad (3.91)$$

Bei einer  $d$ -dimensionalen Gaußkette der Länge  $L$  gilt dabei für die Verteilungsfunktion

$$q_L^{\text{Gauß}}(\mathbf{x}) = (2\pi l_0^2 L)^{-d/2} \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{2l_0^2 L}\right). \quad (3.92)$$

Betrachtet man ein reales System, so muss eine adäquate Verteilung des End-zu-End Abstands der Ketten gewählt werden. Der unphysikalische Aspekt der Divergenz  $D_n^{\text{Gauß}}(0)$  wird durch einen endlichen Wert  $D_n(0)$  ersetzt. Damit ergibt sich für das Potenzial

$$\begin{aligned} -\ln \Xi_n &= H_{\text{mf}} - \frac{3\lambda}{8L^2 N^2} D_n(0) \int d^{nd}x \Phi_{\text{mf}}^2(\zeta) \\ &+ v_0 \int d^{nd}x \int d^{nd}x' \Phi_{\text{mf}}(\zeta) \Phi_{\text{mf}}(\zeta') D_n(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{x}}') \sum_{\alpha=1}^n \delta^{(d)}(\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}'_\alpha). \end{aligned} \quad (3.93)$$

Um die Darstellung weiter zu vereinfachen, nutzt man die Relation

$$D_n(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{x}}') \delta^{(d)}(\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}'_\alpha) = \delta^{(d)}(\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}'_\alpha) \int dL q_L(0) \prod_{\alpha \neq \beta} q_L(\mathbf{x}_\beta - \mathbf{x}'_\beta). \quad (3.94)$$

Die Werte von  $D_n(0)$  und  $D_0(0)$  ergeben sich aus der Wahrscheinlichkeit, einen geschlossenen Polymerring aus  $N$  Monomeren zu finden  $q_N(0)$ . Für große  $N$  ist dies eine Gaußverteilung, die mit  $N^{-d/2}$  zerfällt, weswegen zu  $D_n(0)$  nur Schleifen der Größe der Kuhn-Länge beitragen. Das ist der Bereich, in der die Beschreibung als Gaußkette versagt. Für kleine  $N$  kann  $q_N(0)$  nicht angegeben werden und ist abhängig von den gewählten Modellen, die in unterschiedlichen Ansätzen die Biegesteifigkeit der Ketten auf kurzen Längenskalen berücksichtigen. [29, 28]. Die Größe  $D_0 = \int dL q_L(0)$  nimmt einen endlichen Wert an und das großkanonische Potenzial erhält die Form

$$-\ln \Xi_n|_{\text{sw}} = H_{\text{mf}} - \left[ \frac{\lambda}{4L^2 N^2} D_n(0) - n \frac{v_0}{2} D_0(0) \right] \int d^{nd}x \Phi_{\text{mf}}^2(\zeta). \quad (3.95)$$

Die beiden Beträge können physikalisch interpretiert werden. Der letzte Term  $n \frac{v_0}{2} D_0(0)$  korrigiert den *excluded volume effect*, der an Einfluss gewinnt, da sich durch thermische Fluktuationen kleine Schleifen bilden, die die Netzketten breiter erscheinen lassen. Der erste Term korrigiert in ähnlicher Weise die Netzknotendichte. Die sich bildenden Schleifen sind wesentlich größer als die Kuhn-Länge.

Auch an dieser Stelle läßt sich für das Mikronetzwerk eine Aussage über die Zustandssumme treffen. Das wird erreicht, indem die Integration über das Quadrat der Sattelpunktlösung in dimensionslose Koordinaten umgeschrieben wird. Man erhält eine Abhängigkeit des Korrekturterms von  $1/\bar{N} \propto V^{-d/2}$ .

### 3.5 Der Strukturfaktor des polymeren Netzwerks

Durch das großkanonische Potenzial ist das Verhalten des Systems völlig bekannt. Letztlich interessant sind experimentell zugängliche Observablen. Neben der Zustandsgleichung, die oben bereits angegeben wurde, spielt der Strukturfaktor eine wesentliche Rolle. Er wird zugänglich

durch Streuexperimente mittels Licht oder Neutronen. Dabei spielen die Rotationsmoden der Fluktuationen keine Rolle. Allein entscheidend sind die Dichtefluktuationen. Deren Anteil an der freien Energie wurde bereits bestimmt

$$\Xi_n^{\parallel} = \int D[\delta\Phi] \exp(-\Delta H^{\parallel}[\delta\Phi]) . \quad (3.96)$$

Die Aufgabe besteht darin, diesen Beitrag zur freien Energie als Funktion von Dichtefluktuationen zu beschreiben. Die Wirkung wird in einen Anteil innerer Energie, der durch den *excluded volume effect* entsteht, und in einen entropischen Anteil zerlegt

$$\Delta H^{\parallel} = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\Delta U^{(\alpha)}[\delta\rho_{\alpha}]}{k_B T} - \Delta S[\delta\Phi] . \quad (3.97)$$

Die innere Energie ist bereits allein von den Dichtefluktuationen abhängig

$$\Delta U^{(\alpha)}[\delta\rho_{\alpha}] = \frac{v_0}{2} k_B T \int d^d x_{\alpha} [\delta\rho_{\alpha}(\mathbf{x}_{\alpha})]^2 , \quad (3.98)$$

während die Entropie die restlichen Terme auffängt

$$-\Delta S[\delta\Phi] = \frac{1}{2} \int d^{nd} x \delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}) \left[ \frac{1}{N} - \frac{l_0^2}{2d} \hat{\nabla}^2 - \frac{3\lambda}{4L^2 N^2} \Phi_{\text{mf}}^2(\zeta) \right] \delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}) . \quad (3.99)$$

Sie wird im Anhang B diskutiert. Wesentlich ist, dass sie in den Replikindizes diagonalisiert wird. Die Entropie erhält eine geschlossene Form

$$\Delta S[\{\rho_{\alpha}\}] = - \sum_{\alpha=1}^n \int \frac{d^d q}{(2\pi)^{nd}} \frac{\rho_{\alpha}(\mathbf{q}) \rho_{\alpha}(-\mathbf{q})}{2g_{\mathbf{q}}} . \quad (3.100)$$

Sie ist wie die innere Energie  $U$  des Netzwerks quadratisch in den Dichten des Netzwerks. Für die Streufunktion des Netzwerks ergibt sich somit die einfache Darstellung

$$S_{\mathbf{q}} = \frac{g_{\mathbf{q}}}{1 + v_0 g_{\mathbf{q}}} . \quad (3.101)$$

Die genaue Kenntnis der Funktion  $g_{\mathbf{q}}$  erlaubt es, die Streufunktion zu bestimmen. Eine analytische Darstellung ist dabei nicht möglich. Für kleine Werte von  $q$  kennt man die Näherung

$$g_{\mathbf{q}} \approx 2\rho_0 \left( -\frac{2}{N} \frac{l_0^2}{2d} \mathbf{q}^2 \right)^{-1} . \quad (3.102)$$

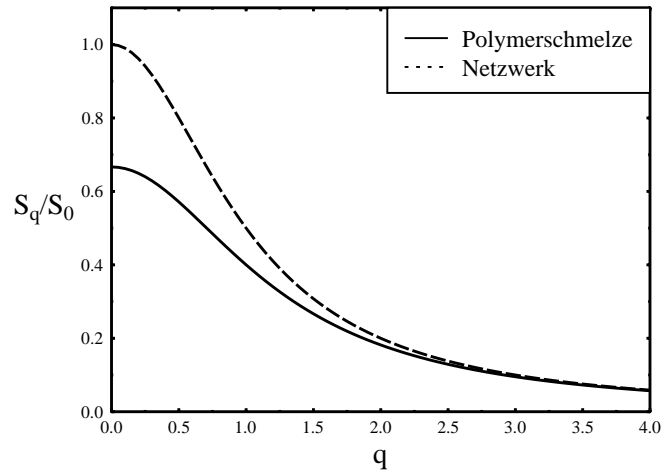


Abbildung 4: Der Strukturfaktor des Netzwerks verglichen mit dem Strukturfaktor einer Polymerschmelze. Die Existenz der Netzknoten vergrößert die Korrelationslänge, indem sie die Ketten verbindet. Dadurch wächst der Strukturfaktor bei kleinen Werten für  $q$  an und divergiert an der Spinodalen.

Dies führt auf die bekannte Darstellung der Streufunktion als Lorenz-Kurve

$$S_{\mathbf{q}} = \frac{2\rho_0}{-\frac{2}{N} + 2v_0\rho_0 + \frac{l_0^2}{2d}\mathbf{q}^2} \quad (3.103)$$

Die charakteristische Größenordnung der Fluktuationen ist gegeben durch die Korrelationslänge  $\xi^2 = \frac{l_0^2}{2d}(2v_0\rho_0 - \frac{2}{N})^{-1}$ . Sie divergiert bei Annäherung an die Spinodale des Netzwerks. Da die Korrelationsfunktion umgekehrt proportional zum reskalierten endlichen Volumen des thermischen Netzwerks ist,  $\xi^2 \propto \left(v_0 - \frac{\lambda}{2L^2N^2}\right)^{-1}$  ist, befindet sich die Spinodale des Netzwerks an der Stelle, an der das reskalierte endliche Volumen verschwindet. Das ist der Bereich, in dem sich im thermischen Netzwerk das (repulsive) endliche Volumen und die (attraktiven) Netzknoten gegeneinander aufheben.

Die Fluktuationen divergieren und die Gauß-Approximation der Fluktuationen um die Sattelpunktlösung bricht zusammen. Dieser Bereich kleiner Maschengrößen ist gerade der Bereich, an dem die Verteilungs-



funktion für die Netzknoten eines Mikrogels versagt. Bei sehr großen Maschen im Netzwerk kann der Anteil  $-\frac{2}{N}$  vernachlässigt werden. Man erhält dann eine Korrelationslänge identisch mit einem System unverknüpfter Polymerketten. Die Korrektur der Korrelationslänge durch die Existenz der Netzknoten ist experimentell beobachtbar [59].

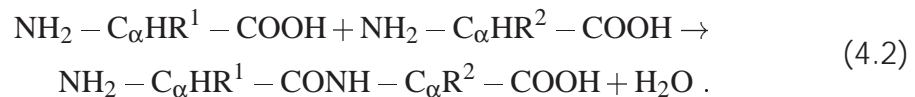
## 4 Heteropolymere als Modell von Proteinen

### 4.1 Proteine und Ketten mit zufälligen Sequenzen

Betrachtet man Proteine, in einem weiter gefaßten Rahmen auch die DNS oder die RNS, aus einem physikalisch-chemischen Standpunkt, so gehören diese Biopolymere zu den Heteropolymeren. Sie sind aus unterschiedlichen Typen von Monomeren zusammengesetzt. Bei Proteinen sind die Monomereinheiten die Aminosäuren. Diese werden in 20 Sorten unterschieden, die allgemein durch die chemische Formel



angegeben werden [23].  $\text{NH}_2$  beschreibt den Aminoanteil und  $\text{COOH}$  die Säuregruppe.  $\text{R}$  ist das Residuum, das die unterschiedlichen Aminosäuren charakterisiert. Ein Protein entsteht durch die Polymerisation unterschiedlicher Aminosäuren. Der Prozess entspricht der chemischen Reaktion



Durch Wiederholung dieser Reaktion entsteht ein Protein, das schließlich durch eine Sequenz der Residuen  $\{\text{R}^1, \dots, \text{R}^L\}$  charakterisiert wird. Diese Sequenzen können als zufällig betrachtet werden<sup>5</sup>. In der Regel schwankt die Anzahl der Aminosäuren zwischen 100 für kleine Proteine bis zu 500 für große Immunoglobuline. Die Bindungswechselwirkungen im Protein haben Werte, die höher als 50 kcal/mol liegen. Das entspricht typischerweise  $100 k_B T$  bei Raumtemperatur (300 K). Die Wechselwirkungen werden nicht thermisch angeregt und können als eingefroren angenommen werden. Die Struktur des Proteins wird als eine statische Unordnung betrachtet.

Das Protein ist ein sehr komplexes Gebilde, in dem unterschiedliche Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Diese bedingen verschiedene Ty-

---

<sup>5</sup>Diese Ansicht wird von Biologen, Chemikern oder Medizinern selbstverständlich nicht geteilt. Dort sind die spezifischen Sequenzen wichtig, denn sie bestimmen die physiologische Funktion des Proteins.

pen von Freiheitsgraden. Zu einem tieferen Einblick sei hier auf die Literatur verwiesen [60]. Im Folgenden werden die Eigenschaften betrachtet, die die Physik des Proteins maßgeblich beeinflussen.

Die Freiheitsgrade werden in „harte“ und „weiche“ eingeteilt. Die harten Freiheitsgrade entstehen durch starke Wechselwirkungen, wie kovalente Bindungen zwischen zwei Atomen längs der Kette, und durch die Peptidbindung CONH. Um diese Bindungen zu verformen, benötigt man Energien, die höher als die Raumtemperatur sind. Somit ist die Proteinkette auf kurzen Längenskalen, die aus einigen Atomen bestehen, ein steifes Polymer. Diese Längenskalen werden durch die Kuhn-Länge beschrieben. Auf größeren Längenskalen besitzt das Protein weiche Freiheitsgrade, wodurch sich die Kette biegen läßt. Diese Freiheitsgrade fluktuieren bei Raumtemperatur  $k_B T$ .

Das Lösungsmittel Wasser spielt eine besondere Rolle bei Proteinen. Wasser ist ein dipolares Molekül und hat starke Wechselwirkungen zu dipolaren oder geladenen Gruppen des Proteins. Dabei lassen sich die Aminosäuren in vier Gruppen unterteilen:

① *Nichtpolare, hydrophobische Residuen*

Alanin, Isoleukin, Leukin, Methionin, Phenylalanin, Prolin, Tryptophan, Valin.

② *Nullpolare, hydrophile Residuen*

Asparagin, Cystein, Glutamin, Glyzin, Serin, Theornin, Tyrosin.

③ *Positiv geladene, hydrophile Residuen*

Arginin, Histidin, Lysin.

④ *Negativ geladene, hydrophile Residuen*

Asparginsäure, Glutaminsäure.

Die über das Lösungsmittel Wasser vermittelte Wechselwirkung hat Energieskalen, die um ein 1 kcal/mol liegen, wodurch thermische Fluktuationen leicht möglich sind. Diese Wechselwirkung ist damit wesentlich für die thermodynamischen Eigenschaften des Proteins verantwortlich.

Sie ist auch verantwortlich für die räumliche Struktur des Proteins. Dieses Problem liegt im Zentrum vieler Arbeiten, da die räumliche Struktur die biologischen Eigenschaften bestimmt [23]. Es wird hier nicht diskutiert, in der Literatur finden sich Übersichten in [22, 61]. Im Folgenden konzentrieren sich die Betrachtungen auf die Heterogenität der Kette, die durch die Sequenzen der Aminosäuren verursacht werden. Heterogene Polymere haben sehr viel gemein mit der Theorie von Spingläsern, allerdings kommt die Eigenschaft des Polymers hinzu, nämlich der Zusammenhang einer Kette.

Darstellen lassen sich die Proteine als Heteropolymere. Das Modell beschreibt eine  $d$ -dimensionale Polymerkette mit zufällig eingefrorenen Wechselwirkungen zwischen den Monomeren der Kette. Die Kette wird kontinuierlich betrachtet, so dass die Konfigurationen der Ketten mit dem Wiener-Maß (3.19) gewichtet wird. In einer vergrößerten Sicht der Proteinsequenzen wird die Wechselwirkung innerhalb des Proteins auf die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften der Monomere reduziert. Es werden allein kurzreichweitige Zweiteilchen-Wechselwirkungen zwischen einem Monomer an der Bogenlänge  $s$  auf der  $i$ -ten Kette und einem Monomer an der Bogenlänge  $t$  auf der  $j$ -ten Kette berücksichtigt

$$V(\mathbf{r}_i(s), \mathbf{r}_j(t)) = B_{ij}(s, t) \delta^{(d)}(\mathbf{r}_i(s) - \mathbf{r}_j(t)) . \quad (4.3)$$

Die Wechselwirkungskonstante  $B_{ij}(s, t)$  kann beliebige Werte annehmen. Normalerweise sind die Sequenzen entlang eines Biopolymers aus physikalischer Sicht unkorreliert. Es ist sinnvoll, die Verteilung der Wechselwirkungskonstante mit einem Gauß-Maß zu wichten

$$P_{\text{het.}}(B_{ij}(s, t)) = \exp\left(-\frac{(B_{ij}(s, t) - B_0)^2}{2\kappa}\right) . \quad (4.4)$$

Die mittlere hydrophobische Wechselwirkung und der *excluded volume effect* der Ketten werden durch den Mittelwert der Verteilung  $B_0$  kontrolliert. Dieser kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Ein Maß für die Stärke der Unordnung entlang der Kette ist die Varianz der Verteilung  $\kappa$ . Die für die Berechnung der freien Energie des Systems

relevante Wirkung ist durch den Edwards–Hamiltonoperator angeben

$$\begin{aligned} \beta H_{\text{het}}(\{\mathbf{r}_i(s)\}) &= \frac{d}{2l_0} \sum_{i=1}^N \int_0^L ds \left( \frac{\partial \mathbf{r}_i(s)}{\partial s} \right)^2 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int_0^L ds \int_0^L dt B_{ij}(s,t) \delta^{(d)}(\mathbf{r}_i(s) - \mathbf{r}_j(t)) . \end{aligned} \quad (4.5)$$

## 4.2 Minimierung der freien Energie und die Replikamethode

Wie bei den Netzwerken handelt es sich bei Heteropolymeren um ein System statischer Unordnung. Um diese Eigenschaft zu berücksichtigen, wird erneut die Replikamethode verwendet. Dazu wird vorher der de Gennes–Trick angewendet, um das Problem auf eine Feldtheorie zu projizieren. Für die replika–freie Energie ergibt sich nunmehr die Darstellung

$$\begin{aligned} \bar{F}_{mn}(\Lambda, z) &= N \int D\hat{\Phi} \exp \left\{ - \int d^{nd}x \left[ \frac{v_0}{2} \sum_{\alpha=1}^n P_{\alpha}(\hat{\mathbf{x}}) [\rho_{\alpha}(\mathbf{x}_{\alpha})]^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\kappa}{4} \sum_{\alpha>\beta=1}^n P_{\alpha\beta}(\hat{\mathbf{x}}) \rho_{\alpha\beta}^2(\hat{\mathbf{x}}) + \frac{l_0^2}{2d} (\hat{\nabla} \hat{\Phi}^2(\hat{\mathbf{x}})) + \frac{z}{2} \hat{\Phi}^2(\hat{\mathbf{x}}) \right] \right\} . \end{aligned} \quad (4.6)$$

Die Wechselwirkungsstärke des *excluded volume effects*  $v_0 = B_0 - \frac{1}{2}\kappa$  enthält Anteile der Heterogenität der Ketten, die durch die Varianz der Sequenzen  $\kappa$  repräsentiert werden. So wird in dem Fall, dass die Sequenzen in einem thermischen Mittel beschrieben werden können, die Heterogenität der Ketten eine Rolle in der Thermodynamik der Heteropolymere spielen. Dieser Anteil wirkt in einzelnen Kopien des Replikaraums, während die freie Wirkung, bestehend aus dem Gradiententerm und dem chemischen Potential  $z$  der Filamentlänge, alle Kopien koppelt. Der Anteil der Heterogenität koppelt zwei unterschiedliche Kopien des Replikaraums. Um für das richtige Integrationsmaß zu sorgen, wird ein Projektor benötigt, der eine Funktion der Ortvariablen im Replikaraum  $f(\hat{\mathbf{x}})$  auf seine Abhängigkeit von den Ortsvariablen in zwei Kopien projiziert

$$\int d^{nd}x P_{\alpha\beta}(\hat{\mathbf{x}}) f(\hat{\mathbf{x}}) = \int d^d x_{\alpha} d^d x_{\beta} f(\mathbf{x}_{\alpha}, \mathbf{x}_{\beta}) . \quad (4.7)$$

Die Definition der Feldfunktion in diesem Anteil der Wirkung

$$\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{x}_{\alpha\beta}) = \frac{1}{2} \int d^{nd}x' \hat{\Phi}^2(\hat{\mathbf{x}}') \delta^{(d)}(\mathbf{x}_{\alpha} - \hat{\mathbf{x}}') \delta^{(d)}(\mathbf{x}_{\beta} - \hat{\mathbf{x}}') \quad (4.8)$$

beschreibt die Korrelation zwischen zwei Replikas des Konfigurationsraums. Sie definiert bis auf eine Normierung die Überlappung zwischen diesen Kopien und ist damit verwandt mit dem Ordnungsparameter in Spingläsern [2]. Das Wirkungsfunktional in der freien Energie (4.6) weist dieselben Symmetrien wie das Wirkungsfunktional der freien Energie des Netzwerks (3.40) auf.

Um die Existenz der kritischen Dimension des Heteropolymers zu zeigen, wird eine einfache Sattelpunktlösung hergeleitet. Die Suche nach einem Sattelpunkt entspricht der Suche nach dem Minimum im Integranden von Gleichung (4.6). Im Replika-Limes ist dies durch den Wechsel des Vorzeichens, bei  $n < 1$  tatsächlich eine Suche nach dem Maximum. Zur Vereinfachung der Lösung soll zunächst angenommen werden, dass die Dichte in einem der Replika  $\rho_{\alpha}(\mathbf{x}_{\alpha})$  identisch für alle Replikas des Konfigurationsraums ist. Das ist eine natürliche Folgerung aus der Annahme, dass keiner der Replikaräume ausgezeichnet wurde. Sie hängt damit nicht vom Replikaindex ab und kann wie beim Netzwerk auf ein einfaches Homopolymer zurückgeführt werden. Es ist durch das *excluded volume*  $v_0$  (und nicht  $B_0$ ) gekennzeichnet. Der Anteil des *excluded volume effects* spielt bei der Suche der Sattelpunktlösung demnach keine Rolle. Das entspricht dem kritischen Punkt eines Polymers, in dem es sich verhält, als wäre das ausgeschlossene Volumen der Kette nicht vorhanden. Das effektive *excluded volume* kann sowohl mit einem positiven als auch mit einem negativen Vorzeichen besetzt sein. Kann es nicht vernachlässigt werden, dann ist das Vorzeichen enorm wichtig. Für negative  $v_0$  kollabieren die Netzketten auf allen Skalen, während es für positive  $v_0$  einen ausgedehnten Zustand der Netzketten gibt.

Der Anteil des chemischen Potentials der Kettenlänge wird ebenfalls vernachlässigt. Es wird ein Bereich untersucht, der nahe des thermodynamischen Limes liegt, wodurch  $z \ll 1$ . Die replika-freie Energie dieser

Sattelpunktlösung ergibt sich nach den Vereinfachungen aus

$$\bar{F}_{mn} = \max_{\hat{\Phi}} \left[ \frac{l_0^2}{2d} \left( \hat{\nabla} \hat{\Phi}^2(\hat{\mathbf{x}}) \right) - \sum_{\alpha > \beta = 1}^n \frac{\kappa}{4} P_{\alpha\beta}(\hat{\mathbf{x}}) \rho_{\alpha\beta}^2(\hat{\mathbf{x}}) \right]. \quad (4.9)$$

Eine exakte Lösung dieser Gleichung ist nicht möglich und in diesem Rahmen auch gar nicht nötig. Erreicht wird sie durch Argumente aus dem Virialtheorem in der Feldtheorie [62, 63]. Verwendet wird dazu eine Skalierung der Feldfunktion, so dass diese dimensionslos wird

$$\hat{\Phi}(\hat{\mathbf{x}}) = R^{(n-1)d/2} \Psi(x/R). \quad (4.10)$$

Die Bildung des Maximums wird sowohl bezüglich der Skala  $R$  als auch bezüglich der Skalenfunktion  $\Psi$  durchgeführt.

Das Finden der Skala  $R$ , die eine maximale freie Energie des Systems hervorbringt, erhält man unmittelbar, wenn man die freie Energie (4.9) in ihrer Abhängigkeit von  $R$  darstellt

$$\bar{F}_{mn}[\hat{\Phi}(\hat{\mathbf{x}})] = A_1(\Psi)/R^2 - A_2(\Psi)/R^d. \quad (4.11)$$

Die beiden Größen  $A_1(\Psi)$  und  $A_2(\Psi)$  sind skalenunabhängig und ändern in der Nähe des Grenzwertes  $n < 1$  ihr Vorzeichen. Man erkennt unmittelbar, dass das System eine kritische Dimension für  $d_c = 2$  besitzt. Die Existenz eines Maximums muss in verschiedenen Bereichen diskutiert werden.

( $d < 2$ ) Unterhalb der kritischen Dimension entsteht eine Skala  $R^* = \left( \frac{2A_1}{dA_2} \right)^{\frac{1}{2-d}}$ .

Dies ist gleichbedeutend mit einer kontinuierlichen Änderung der charakteristischen Ausdehnung der Netzketten, bei einer Veränderung der mit der Heterogenität verbundenen Wechselwirkung  $R^* = \kappa^{-2(2-d)}$ . Je stärker die Heterogenität, desto geringer ist die Ausdehnung der Heteropolymere.

( $d > 2$ ) Überhalb der kritischen Dimension gibt es für das Maximum der freien Energie keine reguläre Lösung. Entweder verschwindet die Skala  $R$  oder sie divergiert. Da die Netzketten durch eine Gaußkette beschrieben sind, ist unterhalb der Kuhn-Länge  $l_0$  die Theorie

ungültig. Es wird hier festgehalten, dass zwei Zustände der Heteropolymere existieren, die durch eine Potentialbarriere getrennt sind. Dies ist die Situation eines *Phasenübergangs Erster Ordnung*. Ist die typische Längenskala  $R \sim l_0$ , so befindet sich das Heteropolymer in einem geordneten, kollabierten Zustand. Divergiert die Längenskala  $R \rightarrow \infty$  so befindet sich das Heteropolymer in einem ungeordneten, gequollenen Zustand.

#### 4.2.1 Die Anwendung der Replikamethode

Nachdem die Skala des Heteropolymers untersucht wurde, wird nun auf die Maximierung der freien Energie bezüglich der Feldfunktion eingegangen. Dabei wird ähnlich wie beim Netzwerk eine Sattelpunktlösung gesucht. Die homogene und replikasymmetrische Lösung der Feldfunktion  $\Psi$  erweist sich als instabil. Das liegt an dem Vorzeichenwechsel im Limes  $n \rightarrow 0$  vor dem mit der Heterogenität verbundenen  $(\Psi^2)^2$ -Term. Dadurch wird die Heterogenität zu einer effektiven repulsiven Wechselwirkung.

Die Lösung der Sattelpunktgleichung wird eine der Symmetrien der Wirkung brechen. Da das Überlappungsintegral zwischen zwei Replikas des Konfigurationsraums den dominierenden Anteil in der Wirkung beiträgt, ist es naheliegend, ähnlich wie bei Spingläsern, nach denjenigen Lösungen der Feldfunktion zu suchen, die die Replikasymmetrie brechen. Einen möglichen Ansatz der Feldfunktion bieten Shakhnovich und Gutin in der Wahl einer Gaußverteilung [64, 65].

$$\Psi(\hat{\mathbf{x}}) = \Psi_0 \exp \left( -\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} Q_{\alpha\beta} \mathbf{x}_\alpha \mathbf{x}_\beta \right). \quad (4.12)$$

Die Matrix  $Q = (Q_{\alpha\beta})$  ist vom Parisi-Typ. Sie wird so gewählt, dass die Bedingung  $\sum_{\alpha} Q_{\alpha\beta} = 0$  erfüllt ist. Dadurch wird erreicht, dass die Translationsinvarianz in jedem Replika erhalten bleibt.

Im Folgenden wird ein allgemeiner Ansatz gewählt. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass es Überlappungen zwischen zwei verschiedenen Kopien des Zustandsraums geben kann. Diese Annahme



erscheint sinnvoll, da der Anteil der Heterogenität als dominanter Term ebenfalls zwei Kopien miteinander koppelt. Alle höheren Überlappungen seien vernachlässigbar. Analog zu einem Hattree-Ansatz in der Quantenmechanik [66] wird die Feldfunktion durch Funktionen erzeugt, die in je einer Kopie des Konfigurationsraums definiert sind

$$\Psi(\hat{\mathbf{x}}) = M_{\gamma\delta}^{\alpha\beta} \varphi^\alpha(\mathbf{x}_\gamma) \varphi^\beta(\mathbf{x}_\delta) \quad , \quad \alpha, \beta, \gamma, \delta = 1, \dots, n \quad . \quad (4.13)$$

Die Matrix  $M$  beinhaltet sowohl Anteile, in denen unterschiedliche Replikas gekoppelt sind, als auch einen Anteil, der alle Replikas entkoppelt

$$M_{\gamma\delta}^{\alpha\beta} = \mathcal{A} \left[ \delta^{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} - \frac{n}{2} (\delta_\gamma^\alpha \delta_\delta^\beta - \delta_\delta^\alpha \delta_\gamma^\beta) \right] + \mathcal{B} \delta_{\gamma\delta} + \mathcal{C} (\delta_\gamma^\alpha \delta_\delta^\beta - \delta_\delta^\alpha \delta_\gamma^\beta) \quad . \quad (4.14)$$

Bei der Wahl für  $M$  wird der antisymmetrische Fall untersucht, so dass  $\mathcal{A}, \mathcal{B} = 0$  und  $\mathcal{C} = 1$ . Dies geschieht vor allem aus Gründen der Übersichtlichkeit. Eine andere Wahl dieser Parameter beeinflusst das Resultat unwesentlich. Damit ergibt sich für die Feldfunktion die Darstellung

$$\Psi(\hat{\mathbf{x}}) = \sum_{\alpha, \beta=1}^n \left[ \varphi^\alpha(\mathbf{x}_\alpha) \varphi^\beta(\mathbf{x}_\beta) - \varphi^\alpha(\mathbf{x}_\beta) \varphi^\beta(\mathbf{x}_\alpha) \right] \quad . \quad (4.15)$$

Die Funktionen  $\varphi^\alpha(\mathbf{x})$  werden so gewählt, dass die Integrale für die ungeraden Potenzen in  $\varphi$  verschwinden

$$\int d^d x \varphi_\alpha(\mathbf{x}) = 0 \quad . \quad (4.16)$$

Die geraden Potenzen lassen sich auf quadratische Integrale zurückführen. Dabei gilt ein Wick-Theorem. Das Überlappungsintegral ist definiert als

$$\int d^d x \varphi_\alpha(\mathbf{x}) \varphi_\beta(\mathbf{x}) = Q_{\alpha\beta} \quad . \quad (4.17)$$

Die Matrix  $Q$  ist wiederum vom Parisi-Typ. Die Diagonalelemente  $Q_{\alpha\alpha}$  sind über den de Gennes-Trick mit der Monomerdichte des Netzwerks  $\rho_0 = \int d^d x \Phi^2(\mathbf{x})$  in einer Kopie des Konfigurationsraums verbunden. Das erinnert an den Fall des Spinglases, bei dem das Diagonalelement der Überlappungsmatrix durch die Gittergröße bestimmt wird.

Die Rolle des Ordnungsparameters übernimmt die Matrix  $Q$ . Bezüglich ihr soll die Sattelpunktgleichung von

$$\bar{F}_n = \int DQ \exp\{-\mathcal{H}[Q]\} \quad (4.18)$$

minimiert werden. Die Wirkung ist abhängig von Invarianten von  $Q$ . Da später der Grenzwert  $\lim_{n \rightarrow 0}$  durchgeführt wird, werden nur solche Terme in der Wirkung berücksichtigt, die höchstens von der Ordnung  $n$  sind

$$\begin{aligned} \mathcal{H}[Q] \propto & -\frac{1}{96}z\text{Tr}Q^2 - \frac{\kappa}{2} \left[ \frac{4}{3n}\text{Tr}Q\text{Tr}Q^3 + \frac{2}{n^2}(\text{Tr}Q)^2\text{Tr}Q^2 \right. \\ & \left. - \frac{4}{3}\text{Tr}Q^4 - \frac{4}{3n}(\text{Tr}Q^2)^2 - \frac{1}{n} \sum_{\alpha,\beta=1}^n Q_{\alpha\beta}^4 \right]. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Der Proportionalitätsfaktor entsteht durch die Skalierung der Feldfunktion und ist unbedeutend bei der Bestimmung des Minimums der freien Energie. Die Feldfunktion selber ist durch die gesamte Monomerdichte normiert.

### 4.3 Der Replikasymmetriebruch

Für eine replikasymmetrische Lösung nimmt die Matrix  $Q$  die Gestalt einer Diagonalmatrix an,  $Q = \text{diag}(q_0, \dots, q_0)$ , wobei alle Elemente identisch sind. Es ist sofort ersichtlich, dass für beliebige  $q_0$  keine stabile Lösung existiert. Die Diagonalelemente werden mit der mittleren Monomerdichte identifiziert. Für  $Q$  muss eine Lösung gesucht werden, die die Replikasymmetrie bricht. Dazu wird das Parisi-Schema zum Bruch der Replikasymmetrie verwendet [2]. Eine ausführliche Diskussion dieser Methode überschreitet den Rahmen dieser Arbeit. Deswegen wird in den folgenden Abschnitten die Methode beschrieben, jedoch nicht ausführlich hergeleitet. Zunächst wird der erste Schritt des Symmetriebruchs dargestellt und danach auf den vollständigen Symmetriebruch verallgemeinert. Es sollte nicht vergessen werden, dass die Replikamethode bislang keine strenge mathematische Grundlage besitzt. So ist beispielsweise nicht geklärt, ob der Parameter  $n$  auf das Intervall  $[0, 1]$  fortgesetzt werden kann. Eigentlich bedarf es dazu eines Häufungspunkts. Ihre Rechtfertigung erfährt die Replikamethode allein durch die sehr guten Resultate, die in anderen Bereichen vor allem bei Spingläsern erzielt werden konnten [8].



tisch fortgesetzt. Sein Wert wird durch das Extremum der freien Energie bestimmt.

Der RSB der Matrix  $Q$  wird fortgeführt. Die Blockmatrizen werden ihrerseits nach dem gleichen Schema in Blockmatrizen zerlegt. Die Matrix  $Q$  wird nach dem  $k$ -ten Schritt durch einen Satz vom Parametern definiert  $0 \leq q_0 \leq q_1 \leq \dots \leq q_k \leq 1$  und durch die Größe der Blockmatrizen  $1 \leq m_k \leq m_{k-1} \leq \dots \leq m_1 \leq n$ . Sie läßt sich über die  $l$ -dimensionale Einheitsmatrix  $I_l$  und die Matrix  $U_l$ , bei der alle Elemente identisch 1 sind, angeben

$$Q = \sum_{l=0}^k (q_k - q_{k-1}) U_{m_l} \otimes I_{n/m_l} . \quad (4.21)$$

Hier bezeichnet  $\otimes$  das direkte Produkt zweier Matrizen. Die Wahl der Parameter  $\{m_l\}$  wird derart getroffen, dass  $m_l$  ein ganzzahliger Teiler von  $m_{l-1}$  ist. Es kann eine kontinuierliche Darstellung erreicht werden, wenn statt der Parameter  $\{m_l\}$  die Variable  $x_l = (n - m_l)/(n - 1)$  eingeführt wird. Eine Verkettung der Parametersätze  $\{q_l\}$  und  $\{m_l\}$  führt schließlich zu dem Parisi-Ordnungsparameter  $q(x)$ . Die inverse Funktion kann für jeden Schritt der Symmetriebrechung angegeben werden

$$x(q) = \sum_{l=0}^k (x_{l+1} - x_l) \theta(q - q_l) . \quad (4.22)$$

Mit  $\theta(x)$  wird die Heavyside-Sprungfunktion bezeichnet. Die inverse Funktion  $x(q)$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Paar reiner Zustände zu finden, deren Überlappung nicht größer als  $q$  ist. Der vollständige Symmetriebruch wird durch den Schritt  $k \rightarrow \infty$  ausgeführt. Gewissermaßen wird der Replikasymmetriebruch erreicht, indem man den Limes  $n \rightarrow 0$  über den Umweg  $n \rightarrow \infty$  bildet. Dies erscheint zunächst widersprüchlich, erfährt allerdings in der Theorie der  $p$ -adischen Zahlen seine Rechtfertigung [67].

Durch den Replikalimes  $n \rightarrow 0$  wird die Minimierung bezüglich der Matrix  $Q$  durch eine Maximalbedingung an die Wirkung ersetzt [2]. Die freie Energie des Heteropolymers wird bestimmt durch die Gleichung

$$F_{\text{het.}} = \max_{q(x)} H[q(x)] . \quad (4.23)$$

Die Invarianten von  $Q$ , die im Wirkungsfunktional (4.19) enthalten sind, werden im vollständigen RSB mittels der Funktion  $q(x)$  dargestellt [68]

$$\begin{aligned} \frac{1}{n}\text{Tr}Q &= q_0 ; \quad \frac{1}{n}\text{Tr}Q^2 = q_0^2 - \int_0^1 dx q^2(x) ; \\ \frac{1}{n}\text{Tr}Q^3 &= q_0^3 - \int_0^1 dx \left[ xq^3(x) + 3q(x) \int_0^x dy q^2(y) \right] ; \\ \frac{1}{n}\text{Tr}Q^4 &\sim q_0^4 ; \quad \frac{1}{n} \sum_{\alpha,\beta=1}^n Q_{\alpha\beta}^4 = q_0^4 - \int_0^1 dx q^4(x) . \end{aligned} \quad (4.24)$$

Die Beiträge der Ordnung  $\left(\int_0^1 dx q^k(x)\right)^2$  werden vernachlässigt. Sie liefern unwesentliche Korrekturen zu der RSB-Lösung [69, 70, 68]. Man erhält die Wirkung als Funktion des kontinuierlichen Ordnungsparameters

$$\begin{aligned} H &= 32\kappa q_0^4 + (z - 64\kappa) \int_0^1 dx q^2(x) - 96\kappa \int_0^1 dx q^4(x) \\ &\quad - 128\kappa q_0 \int_0^1 dx \left[ xq^3(y) + q(x) \int_0^x dy q^2(y) \right] . \end{aligned} \quad (4.25)$$

Die Variation nach dem Ordnungsparameter  $q(x)$  liefert die Sattelpunktgleichung zur Bestimmung der minimalen freien Energie des Systems

$$2\tau q(x) - \beta \left[ xq^2(x) + 2q(x) \int_x^1 dy q(y) + \int_0^x dy q^2(y) \right] + \frac{2}{3}q^3(x) = 0 . \quad (4.26)$$

Die Konstanten

$$\tau = \frac{1}{3} \frac{z - 64\kappa q_0^2}{q_0 96\kappa} \quad \text{und} \quad \beta = q_0^{-1} \frac{4}{3} \quad (4.27)$$

dienen der Übersichtlichkeit. Sie enthalten beide das Diagonalelement der Matrix  $Q$ , das nicht genauer bestimmt werden muss, da es für die Existenz des Symmetriebruchs unwichtig ist.

Eine Ableitung nach der Variable  $x$  führt auf eine konstante Lösung  $q'(x) = 0$  und zu einer weiteren Lösung, die sich durch eine weitere Ableitung nach  $x$  ergibt. Sie ist eine lineare Funktion in  $x$

$$q(x) = \frac{\beta}{2} x . \quad (4.28)$$

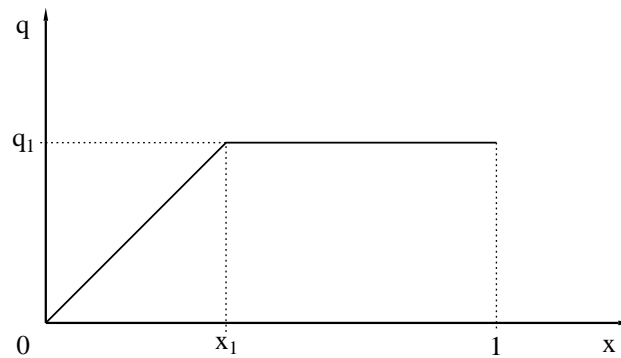


Abbildung 6: Die Abhängigkeit des Ordnungsparameters vom Parameter  $x$  bei verschwindender Temperatur.

Für die allgemeine Lösung des Ordnungsparameters wird eine Zusammensetzung aus beiden Lösungen untersucht. Der Ordnungsparameter hat damit die Struktur

$$q(x) = \begin{cases} q, & \text{für } 0 \leq x \leq 2q/\beta \\ \frac{\beta}{2}x, & \text{für } 2q/\beta \leq x \leq 2q_1/\beta \\ q_1, & \text{für } 2q_1/\beta \leq x \leq 1 \end{cases} . \quad (4.29)$$

Setzt man diese Lösungen in die Sattelpunktgleichung ein, dann erhält man die Werte von  $q$  und  $q_1$

$$q = 0, \quad q_1 = \frac{1}{26} \left( 6 + \sqrt{26\beta^2 + 312\tau} \right) . \quad (4.30)$$

Der Wert von  $q_1$  kann für kleine Werte von  $\tau$  bis in die erste Ordnung entwickelt werden und ergibt

$$q_1 = \frac{12}{13} + \tau . \quad (4.31)$$

Diese Entwicklung wird im heteropolymeren Netzwerk von großer Bedeutung sein.

Die Funktion  $q(x)$  entspricht nicht dem physikalischen Ordnungsparameter des Systems. Sie ist mit ihm aber eng verknüpft. Das Inverse der Funktion  $q$  ist über die Wahrscheinlichkeit definiert, eine Überlappung eines Paares reiner Zustände zu finden, die nicht größer als  $q$  ist. Physikalisch interessant ist dagegen die Wahrscheinlichkeit, zwei reine Zustände

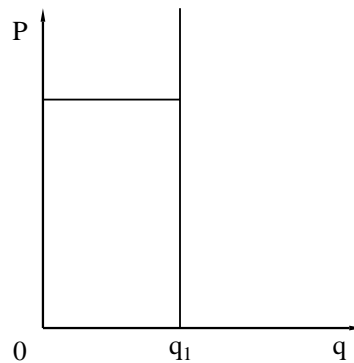


Abbildung 7: Die Wahrscheinlichkeit  $P(q)$  aus der Lösung des RSB bei einer verschwindenden Temperatur.

zu finden, die eine Überlappung mit dem Wert  $q$  besitzen. Diese Wahrscheinlichkeit ist definiert durch

$$P(q) = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{2}{n(n-1)} \sum_{\alpha > \beta = 1}^n \delta(Q_{\alpha\beta} - q). \quad (4.32)$$

Ein wesentliches Resultat der Arbeit von Parisi [2] ist die Verknüpfung des physikalischen Ordnungsparameters mit der Funktion  $q(x)$  aus der RSB-Lösung. Bedenkt man die Definition von  $x(q)$ , dann ist der Zusammenhang offensichtlich

$$P(q) = \frac{dx(q)}{dq}. \quad (4.33)$$

Aus der bekannten Lösung für  $q(x)$  für das Heteropolymer ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung der möglichen Werte der Überlappungen. In der Abbildung 7 ist die Verteilung dargestellt. Die Gleichverteilung der Werte bis zu dem maximalen Wert  $q_1$  ist eine Folge der verschwindenden Temperatur. Thermische Fluktuationen wurden vernachlässigt. Ihren Einfluss mit einzubeziehen ist analytisch sehr schwierig und wird an dieser Stelle nicht weiter erörtert. Tatsächlich ändert sich der Verlauf der Verteilung, die weiterhin bei Werten oberhalb  $q_1$  verschwindet, die Gewichtung aber mehr zu größeren Überlappungen verschiebt [9].

Die Existenz des RSB ist gleichbedeutend mit dem Bruch der Ergodizität des Systems. Das ist die zentrale Aussage der Arbeit von Parisi [2]. Das führt zu der Existenz vieler Gleichgewichtszustände, die durch hohe

Energiebarrieren getrennt sind. Bei dem Heteropolymer entspricht dieser Zustand dem gefalteten Molekül (*coil*), während das angeschwollene Molekül (*globe*) durch die RS-Lösung charakterisiert wird. Oberhalb der kritischen Dimension  $d_c = 2$  des Heteropolymers wird es RS-Lösungen geben. In diesem Regime spielt die Heterogenität eine unwichtige Rolle, da die *mean-field*-Lösung das System dominiert. Auf diesen Bereich wird nicht eingegangen. Die Beschreibung von Heteropolymeren ist seit Jahren hinreichend bekannt. Dieses Kapitel dient zur Darstellung der Eigenschaften, die im heteropolymeren Netzwerk benötigt werden. Es zeigt sich, dass durch eine Vernetzung der Heteropolymere ein System entsteht, das sich immer unterhalb der kritischen Dimension befindet. Damit ist die zentrale Aussage des Kapitels die Existenz des RSB im System, gleichbedeutend mit dem Kollaps des Heteropolymers.



## 5 Das heteropolymere Netzwerk

Ein theoretischer Zugang des Phasenübergangs in polymeren Netzwerken ist seit längerer Zeit bekannt [71, 72]. Er ergibt sich aus der Flory–Huggins–Gleichung für Gele, die in dieser Arbeit im Kapitel 2 verwendet wird. Sie ermöglicht die Koexistenz zweier Phasen, die als ein kollabierter und aufgequollener Zustand des Gels interpretiert werden. Der dafür benötigte Parameterbereich ist experimentell schwer zugänglich. Die Existenz von Ladungen entlang der Ketten ist wesentlich für die Beobachtbarkeit des Phänomens [73, 74]. Die Untersuchung des SCT mittels der Flory–Huggins–Theorie werden ausführlich in den Arbeiten [26, 75, 76] dargestellt. Dort finden sich ebenfalls experimentelle Daten.

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die Existenz statischer Unordnung zu einem Phasenübergang führt. Die beiden vorhergehenden Kapitel 3 und 4 erläutern jeweils einen der Aspekte statischer Unordnung in heteropolymeren Netzwerken. Dabei hat sich gezeigt, dass bei heterogenen Polymeren unterhalb der kritischen Dimension immer ein RSB auftritt, während bei dem Einfluss der Netzknoten und ihrer stochastischen Verteilung die RS–Lösung stabil ist. Möchte man beide Einflüsse konkurrierend in einem System betrachten, dann ist bei der Berechnung der freien Energie des Gesamtsystems gleichfalls die Replikamethode notwendig. Da die Bildung der Mittelwerte über die Verteilungsfunktionen zum gleichen Zeitpunkt durchgeführt wird, ist nur ein Replikaindex nötig. Die Wirkung des heteropolymeren Netzwerks beinhaltet in den dominanten Termen Anteile der Netzknoten, verbunden mit einer effektiven Wechselwirkung  $\frac{\lambda^2}{4L^2N^2}$  und der Heterogenität  $\kappa$  der Verbindungsketten

$$\begin{aligned}
 H = \int d^{nd}x \sum_{\alpha=1}^n \frac{v_0}{2} P_{\alpha}(\hat{\mathbf{x}}) [\rho_{\alpha}(\hat{\mathbf{x}})]^2 - \frac{\kappa}{2} \sum_{\alpha>\beta=1}^n P_{\alpha\beta}(\hat{\mathbf{x}}) [\rho_{\alpha\beta}(\hat{\mathbf{x}})]^2 \\
 - \frac{\lambda^2}{4L^2N^2} \rho^2(\hat{\mathbf{x}}) + \frac{l_0^2}{2d} \left( \hat{\nabla} \Phi(\hat{\mathbf{x}}) \right)^2 + \frac{z}{2} \Phi^2(\hat{\mathbf{x}}).
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Der *excluded volume*–Anteil entsteht durch die Eigenschaften einzelner Ketten und ist daher wie beim Heteropolymer gegeben durch  $v_0 = B_0 - \frac{1}{2}\kappa$ . Auch beim heteropolymeren Netzwerk wird die Sattelpunktlösung untersucht. Wie schon im Fall der Heteropolymere befinden sich

die Netzketten an dem kritischen Punkt, so dass dieser Beitrag zur freien Energie einen additiven Wert liefern. Die Monomerdichten in den einzelnen Replikas  $\rho_\alpha$  sind für alle Replikas identisch.

Im Gegensatz zu den unverknüpften Heteropolymeren existiert im Netzwerk keine kritische Dimension. Der Grund dafür ist offensichtlich. Die Netzknoten verhindern, dass sich die Netzketten beliebig ausdehnen und die Skala der Feldfunktion beliebig wächst. Die Existenz der Netzknoten sorgt damit für einen geordneten Zustand auf der Mikroskala. Die Netzknoten verhindern allerdings nicht, dass oberhalb der kritischen Dimension des Heteropolymers,  $d_c = 2$ , die Ketten auf allen Längenskalen kollabieren. Um diese Aussage zu verdeutlichen, wird erneut der Skalierungsansatz (4.10) für die Feldfunktion verwendet. Die freie Energie des Systems ist in ihrer Abhängigkeit von der Skala  $R$  für das Netzwerk

$$\bar{F}_{mn}[\hat{\Phi}(\hat{\mathbf{x}})] = A_1(\Psi)/R^2 - A_2(\Psi)/R^d + A_3(\Psi)R^d . \quad (5.2)$$

Der Parameter  $A_3$  ist wie  $A_1$  und  $A_2$  negativ. Für große Skalen wird die freie Energie immer einen negativen Wert annehmen.

Die Eigenschaften der Feldfunktion  $\Psi$ , die die freie Energie maximiert, lassen sich qualitativ herleiten. Ist der Einfluss der Netzknoten groß, dann dominieren Effekte des Netzwerks. Das bedeutet insbesondere, dass die RS-Lösung der Feldfunktion stabil ist. Andererseits erwartet man einen Bruch der Replikasymmetrie, wenn die Heterogenität der Ketten dominant ist. Um die beiden Bereiche voneinander zu trennen, wird eine Eigenschaft des heteropolymeren Netzwerks genutzt. In ihm lassen sich die Längenskalen trennen. Für die Unordnung des Heteropolymers ist die typische Größe die Ausdehnung der unterschiedlichen Monomertypen, die durch die Kuhn-Länge  $l_0$  angegeben wird. Sie ist wesentlich kleiner als die Maschengröße des Netzwerks  $R_{\text{mesh}} \sim \bar{N}^{1/2}$ , um so mehr, wenn die Verbindungsketten aus vielen Monomereinheiten bestehen. Diese Trennung der Längenskalen entspricht einer Vergröberung (*coarse graining*) des Systems. In einem gewissen Sinne kann man von einer Renormierung sprechen. Allerdings weist das hier diskutierte System sowohl eine untere,  $l_0$ , als auch eine obere *cut-off*-Länge  $R_{\text{mesh}}$  auf, außerhalb der die Beschreibung des Systems ungültig wird. Ein Bereich, in

dem es keine typischen Längenskalen gibt, existiert nicht.

Um den Effekt der Vergrößerung zu verdeutlichen, soll auf das Brodowsky–Prager–Modell aus Abschnitt 3.1 zurückgegriffen werden. Dort wird ein Netzwerk mit thermischen Netzknoten beschrieben, die sich während der Messung bilden und wieder öffnen können. Es wird vergrößert, indem für die Netzketten der End–zu–End Abstand als Beschreibung dient. Die Fluktuationen der Netzketten sind schon berücksichtigt, während die Knoten außerhalb des Gleichgewichts sind. Ein heteropolymeres Netzwerk wird in diesem Modell einfach beschrieben, indem für den End–zu–End Abstand die entsprechende (analytisch allerdings unbekannte) Verteilungsfunktion gewählt wird.

Die Größe des heterogenen thermischen Netzwerks wird allein durch die Verbindungsketten bestimmt. Hier können die Netzknoten eine beliebige Ausdehnung nicht verhindern, da sie nicht dauerhaft gebildet werden. Die statische Unordnung dominiert die thermische Unordnung, und ein solches Netzwerk kann wie ein Heteropolymer diskutiert werden. Die Ausdehnung der Verbindungsketten skaliert mit der Stärke der Heterogenität  $R^* = \kappa^{-2(2-d)}$ , falls sich das Netzwerk unterhalb der kritischen Dimension  $d_c = 2$  der Heteropolymere befindet. Oberhalb der kritischen Dimension kollabiert oder expandiert das Netzwerk wie die Heteropolymere in einem Phasenübergang 1.-ter Ordnung.

Ein heterogenes Netzwerk im Brodowsky–Prager–Modell macht unterhalb der kritischen Dimension physikalisch wenig Sinn. Da es aber innerhalb dieses Bereiches mit dem in diesem Kapitel diskutierten Modell vergleichbar ist, soll noch eine Bemerkung gemacht werden. Die Kompressibilität des thermischen Netzwerks ist abhängig von der Länge der Verbindungsketten. In einem heterogenen Netzwerk sinkt daher die Kompressibilität des Netzwerks mit Zunahme der Heterogenität längs der Ketten.

## 5.1 Vergrößerung der Beschreibung des Netzwerks

Um die unterschiedlichen Längenskalen im Netzwerk zu berücksichtigen, wird die skalenfreie Feldfunktion  $\Psi$  aufgeteilt. Es gibt einen kurzreichweitigen (schnellen) Anteil, der mit großen Wellenzahlen verbunden ist,  $\Phi^>(\hat{\mathbf{x}})$ . Hinzu kommt ein langreichweitiger (langsamer) Anteil  $\Phi^<(\hat{\mathbf{x}})$ , der mit kleinen Wellenzahlen verbunden ist. Die gesamte Feldfunktion setzt sich aus beiden Anteilen zusammen

$$\hat{\Psi}(\hat{\mathbf{x}}) = \hat{\Phi}^<(\hat{\mathbf{x}}) + \hat{\Phi}^>(\hat{\mathbf{x}}) . \quad (5.3)$$

Die Trennung nach lang- und kurzreichweitigen Anteilen erhält man, indem in jeder Replika  $\alpha$  des Konfigurationsraums eine Längenskala  $\xi^\alpha$  eingeführt wird. Die Anteile der Feldfunktion werden über die Darstellung im reziproken Raum definiert

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}^<(\hat{\mathbf{x}}) &= \int_{<} \frac{d^{nd}q}{(2\pi)^{nd}} \hat{\Psi}_{\hat{\mathbf{q}}} e^{i\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{x}}} , \\ \hat{\Phi}^>(\hat{\mathbf{x}}) &= \int_{>} \frac{d^{nd}q}{(2\pi)^{nd}} \hat{\Psi}_{\hat{\mathbf{q}}} e^{i\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{x}}} . \end{aligned} \quad (5.4)$$

Das Integral  $\int_{>}$  beschreibt die Integration über die Wellenvektoren, die mindestens in einer Replika größer als die inverse Längenskala sind,  $\exists \alpha \in [1, n] : \mathbf{q}_\alpha > 1/\xi^\alpha$ . Die Integration  $\int_{<}$  übernimmt alle anderen Wellenvektoren, für die gilt  $\forall \alpha \in [1, n] : \mathbf{q}_\alpha < 1/\xi^\alpha$ .

Die Wirkung des Netzwerks (5.1) kann nun ihrerseits nach Beiträgen der schnellen und langsamen Anteile der Feldfunktion getrennt werden. Sie lässt sich in drei Terme zerlegen

$$H = H_0^< + H_0^> + \delta H [\hat{\Phi}^<, \hat{\Phi}^>] . \quad (5.5)$$

Die freien, mit den Fluktuationen assoziierten Anteile sind  $H_0^< = \frac{l_0^2}{2d} \left( \hat{\nabla} \hat{\Phi}^< \right)^2$ . Der residuelle Anteil der Wirkung  $\delta H$  hängt nunmehr von der Feldfunktion und nicht mehr von ihrem Gradienten ab. Er wird im Folgenden als Mittelwert der Fluktuationsanteile betrachtet

$$\begin{aligned} \int D\Phi e^{-H[\Phi]} &= \int D\Phi^< \int D\Phi^> e^{-(H_0^< + H_0^> + \delta H[\Phi^<, \Phi^>])} \\ &= \int D\Phi^< e^{-H_0^<} \langle e^{-\delta H[\Phi^<, \Phi^>]} \rangle_{>} \int D\Phi^> e^{-H_0^>} . \end{aligned} \quad (5.6)$$

Es ist dieser Vorgang, der einer Vergrößerung oder *coarse graining* des Phasenraums entspricht. Es wird zunächst das Mittel über kurzreichweitige Fluktuationen gebildet. Erst anschließend wird die freie Energie des Systems minimiert. Dieser Mittelwert ist definiert als

$$\langle \dots \rangle_{>} = \frac{\int D\Phi^{>} e^{-H_0^{>}} \dots}{\int D\Phi^{>} e^{-H_0^{>}}} . \quad (5.7)$$

Die Mittelwertbildung betrifft allein die schnellen Anteile, und entspricht einer Gaußverteilung. Nur quadratische Erwartungswerte bleiben erhalten. Dadurch wird die Kumulantenentwicklung trivial und statt den Feldfunktionen können ihre Mittelwerte verwendet werden. Diese sind definiert durch

$$\langle [\Phi^{>}(\hat{\mathbf{x}})]^2 \rangle_{>} = [\phi^{>}(\hat{\mathbf{x}})]^2 . \quad (5.8)$$

Die residuelle Wirkung enthält dadurch zwei Beiträge, die jeweils nur von einem der Anteile der Feldfunktion abhängt

$$E[\Phi(\hat{\mathbf{x}})] = \int d^{nd}x z\rho(\hat{\mathbf{x}}) - \frac{\kappa}{2} \sum_{\alpha>\beta=1}^n P_{\alpha\beta}(\hat{\mathbf{x}}) \rho_{\alpha\beta}^2(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta) - \frac{\lambda}{4L^2N^2} \rho^2(\hat{\mathbf{x}}) . \quad (5.9)$$

Ein zusätzlicher Term vermischt beide Anteile der Feldfunktion. Bis auf eine konstante Verschiebung der Wirkung ist sein Beitrag

$$\delta E = - \int d^{nd}x \frac{\lambda}{4L^2N^2} \rho^{<}(\hat{\mathbf{x}}) \rho^{>}(\hat{\mathbf{x}}) . \quad (5.10)$$

Die residuelle Wirkung ist die Summe über alle Beiträge

$$\langle \delta H[\hat{\Phi}^{<}, \hat{\Phi}^{>}] \rangle_{>} = E[\hat{\Phi}^{<}] + E[\phi^{>}] + \langle \delta E \rangle_{>} . \quad (5.11)$$

Sie wird bezüglich der Funktion  $\phi^{>}$  minimiert, wodurch die Prozedur der Vergrößerung abgeschlossen ist. Zugute kommt dabei die Trennung der Längenskalen, so dass die Funktion  $\hat{\Phi}^{<}$  in den Bereichen, wo die Funktion  $\phi^{>}$  relevant ist, als konstant angenommen wird. Die vergrößerte Wirkung erhält man durch die Maximalbedingung

$$\langle \delta H[\hat{\Phi}^{<}] \rangle_{>} = E_{\text{cg}}[\Phi^{>}] = \max_{\phi^{>}} [E^{>} + \delta E] . \quad (5.12)$$

Nach Bestimmung des kurzreichweitigen Anteils der Feldfunktion im Netzwerk durch die Maximalbedingung verbleibt eine Wirkung, die nur von

den langreichweitigen Termen abhängig ist. Diese werden durch die Vernetzung des Systems hervorgerufen und können wie in der Beschreibung von Abschnitt 3.2 behandelt werden. Die Vergrößerung führt zu einer Änderung der Parameter im Netzwerk, wie beispielsweise der mittleren Kettenlänge.

## 5.2 Das vergrößerte heteropolymere Netzwerk

Die Vergrößerung fasst die Effekte der Heterogenität des Netzwerks auf eine mesoskopische Darstellung zusammen. Um dorthin zu gelangen, wird der kurzreichweitige Anteil der Feldfunktion wie bei den Heteropolymeren betrachtet. Es wird ebenfalls der Ansatz (4.15) für  $\phi^>$  gewählt. Die Überlappungsintegrale liefern die Elemente der Parisi-Matrix  $Q$ . Die vergrößerte Wirkung (5.12) kann in den Invarianten von  $Q$  dargestellt werden

$$E_{\text{cg}}[Q] = -\frac{1}{96}z\text{Tr}Q^2 + \frac{1}{24}\frac{\lambda}{4L^2N^2}\int_{<}d^{nd}x\rho^{<}(\hat{\mathbf{x}})\text{Tr}Q^2 + 2\frac{\lambda}{4L^2N^2}\text{Tr}Q^4 - \frac{\kappa}{2}\left[\frac{4}{3n}\text{Tr}Q\text{Tr}Q^3 + \frac{2}{n^2}(\text{Tr}Q)^2\text{Tr}Q^2 - \frac{4}{3}\text{Tr}Q^4 - \frac{4}{3n}(\text{Tr}Q^2)^2 - \frac{1}{n}\sum_{\alpha,\beta=1}^n Q_{\alpha\beta}^4\right]. \quad (5.13)$$

Sie enthält neben einem Beitrag des Heteropolymers, der proportional zu (4.19) ist, zwei zusätzliche Terme. Ein Beitrag, bedingt durch die Netzknoten  $-\frac{\lambda}{4L^2N^2}$ , liefert einen Term proportional zu  $\text{Tr}Q^4$ . Es ist dieser Anteil, der eine stabile RS-Lösung ermöglicht. Er fängt die repulsiven Effekte von *excluded volume* und der Heterogenität im Replikalimes auf. Die Kopplung zwischen kurz- und langreichweitigen Anteilen der Feldfunktion verschiebt das chemische Potential  $z \rightarrow z - \frac{\lambda}{2L^2N^2}\rho^{<}$  der Heteropolymere.

Bei der Suche nach Lösungen von  $Q$ , die die vergrößerte Wirkung maximieren, verwendet man dieselbe Vorgehensweise wie beim Heteropolymer. Für die RS-Lösung wird eine Überlappungsmatrix gewählt, die eine Diagonalform annimmt,  $Q = \text{diag}(q_0, \dots, q_0)$ . Die Wirkung im Re-

plikalimes ist in ihrer Abhängigkeit von dem Diagonalelement damit

$$\lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} E_{\text{cg}} = (192 \frac{\lambda}{4L^2N^2} - 32\kappa)q_0^4 + (\frac{\lambda}{2L^2N^2} \int_{<} d^d x \rho^{<}(\mathbf{x}) - z)q_0^2. \quad (5.14)$$

Die minimale Lösung für die freie Energie ist stabil im Bereich

$$\epsilon_{\text{krit}} = 48(\frac{\lambda}{L^2N^2} - \kappa) > 0. \quad (5.15)$$

Der Grund dafür liegt auf der Hand. Auch bei der Vergrößerung der Kettenstrukturen spielt die Existenz der Netzknoten eine wichtige Rolle. Sie sorgen dafür, dass sich die Verbindungsketten nicht beliebig ausdehnen oder zusammenziehen können. Die RS-Lösung ist stabil für ein spezielles Verhältnis der Wechselwirkungsparameter, die die statische Unordnung im Netzwerk charakterisieren,  $\gamma = \kappa(\frac{\lambda}{L^2N^2})^{-1} < 1$ . Die Stabilität der Lösung ist nur dann garantiert, wenn der Einfluss der Netzknoten groß ist oder wenn der Einfluss der Heterogenität längs der Verbindungsketten klein ist. Die Diagonalelemente der Parisi-Matrix  $Q$  sind ihrerseits abhängig von den langreichweitigen Fluktuationen. Berechnet man die Korrektur der verbleibenden vergrößerten Wirkung zu der Wirkung, die den reinen langreichweitigen Anteil beschreibt, so ändern sich die Parameter des Netzwerks zu effektiven neuen Größen. Die Wirkung des Netzwerks wird durch die Vergrößerung um einen Anteil ergänzt

$$E_{\text{kor}}^{\text{RS}} = \frac{1}{\epsilon_{\text{krit}}} \left( 6 \left( \frac{\lambda}{4L^2N^2} \right) [\rho^{<}(\hat{\mathbf{x}})]^2 - \left( \frac{1}{2} + z \right) \frac{\lambda}{4L^2N^2} \rho^{<}(\hat{\mathbf{x}}) \right). \quad (5.16)$$

Es wird deutlich, dass sich das Netzwerk für große Werte von  $\epsilon_{\text{krit}}$  verhält, als wären die Heterogenitäten nicht vorhanden. Dieser Fall entsteht entweder für vernachlässigbar kleine Werte von  $\kappa$  oder bei einer extrem starken Vernetzung. In beiden Fällen verhalten sich die Verbindungsketten wie Homopolymere. Eine Vergrößerung beeinflusst das Netzwerk nicht.

Ist der Beitrag von  $E_{\text{kor}}^{\text{RS}}$  relevant, so ändert sich die Wechselwirkung der Vernetzung  $\frac{\lambda}{4L^2N^2}$  um den Faktor  $\left( 1 + 6 \frac{\lambda}{4L^2N^2} / \epsilon_{\text{krit}} \right)$ . Über die Definition der Maschengröße erhält man durch den Vergrößerungsprozess eine

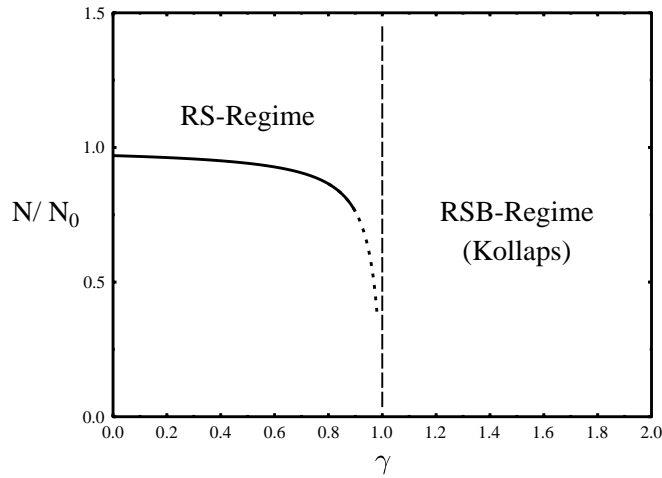


Abbildung 8: Die mittlere Länge der Verbindungsketten  $\bar{N}$  im heteropolymere Netzwerk in ihrer Abhängigkeit vom Verhältnis der Wechselwirkungsstärken  $\gamma = \kappa \left( \frac{\lambda}{L^2 N^2} \right)^{-1}$ . Für kleine Werte von  $\gamma$  dominiert das Netzwerk, während für Werte von  $\gamma$  in der Nähe von 1 die Heterogenität der Netzketten die Ausdehnung des Netzwerks beeinflusst. Für den Wert  $\gamma = 1$  versagt die Sattelpunktlösung. Ist  $\gamma > 1$ , erreicht man ein Regime, in dem die RSB-Lösung der heterogenen Verbindungsketten stabil ist, und das Netzwerk kollabiert auf allen Skalen.

### Reskalierung

$$\begin{aligned} \bar{N} &\rightarrow \bar{N} \frac{\epsilon_{\text{krit}}}{6 \frac{\lambda}{4L^2 N^2} + \epsilon_{\text{krit}}} \\ &= \bar{N} \frac{1 - \gamma}{33/32 - \gamma}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Sie wird bei kleinen Werten von  $\gamma$  die Größe des Netzwerks kaum beeinflussen. Bei fallenden  $\epsilon_{\text{krit}}$  wird sie immer stärker, wodurch sich die Maschengröße im Netz  $\bar{N}$  verkleinert. Verkleinert man die Größe der kritischen Wechselwirkung, so schrumpft das Netz kontinuierlich. Das ist zu erwarten. Wählt man  $\kappa$  als einzigen freien Parameter, so hat ein Netz mit größeren  $\kappa$  eine geringere Ausdehnung als ein Netz aus Homopolymeren, da die Heterogenität der Netzketten eine zusätzliche attraktive Wechselwirkung schafft.

Mit der mittleren Länge der Verbindungsketten ändert sich die Korrelationslänge  $\xi$  im Netz. Diese erhält man aus der Streufunktion des



Edwards-Modells (3.103). Die Korrelationslänge wächst mit kleineren Werten von  $\bar{N}$ , damit wächst sie ebenfalls bei wachsendem  $\gamma$ . In dem Maße in dem die Heterogenität an Einfluss gegenüber der Vernetzung gewinnt, sind die Monomere im Netzwerk stärker korreliert.

Das Verhalten in der Nähe des Phasenübergangs  $\gamma \rightarrow 1$  wird nicht korrekt wiedergegeben. Hier versagt die Sattelpunktlösung. Von einem wirklichen Kollaps der Netzketten kann man nicht sprechen. Dieser geschieht erst bei dem Übergang zu der RSB-Lösung in der kurzreichweitigen Feldfunktion. Dazu kehren wir zurück zur Maxmierung in Gleichung (5.13). Der Netzwerkanteil der Größenordnung  $\text{Tr}Q^4$  wird vernachlässigt, da er allenfalls einen konstanten Beitrag zur Energie beiträgt. Als einzige Korrektur verbleibt die Verschiebung des chemischen Potentials. Die Durchführung des vollständigen RSB wurde in Kapitel 4 ausführlich gezeigt und kann hier wiederholt werden. Die Lösung der Funktion  $q(x)$  im vollständigen Replikasymmetriebruch ändert sich entsprechend um eine Verschiebung des Wertes von  $q_1$ , der abhängig vom Wert  $z$  ist. Wiederum kann eine korrektive Wirkung bestimmt werden, die den langreichweitigen Anteil  $H_0^< + E^<$  ergänzt. Da keine Terme größer als  $(p^<)^2$  berücksichtigt werden, war der Fall der RS-Lösung ein exaktes Resultat. Bei der RSB-Lösung ist dies eine Näherung. Dazu wird die lineare Entwicklung des Wertes von  $q_1$  aus Gleichung (4.27) verwendet.

Es macht keinen Sinn, die Korrekturen der Parameter im Netzwerk innerhalb des RSB-Regimes zu berechnen. Befindet man sich im Bereich der RSB-Lösung, dann kollabieren die Verbindungsketten auf allen Skalen. Dieser Kollaps wird allenfalls durch die Kuhn-Länge aufgefangen, da das verwendete Modell unterhalb dieser Längenskala versagt.

Festzuhalten bleibt, dass es die konkurrierenden Wechselwirkungen sind, die durch die kompositionelle und topologische Unordnung die Ausdehnung des Netzwerks beeinflussen. Die statische Unordnung im Netz ruft einen Phasenübergang zwischen einem aufgequollenen Mikrogel und einem kollabierten Gel hervor. Es sind nicht unbedingt Ladungen mit langreichweitiger Wechselwirkung notwendig, um dieses Phänomen zu erzeugen. Die vereinfachende Beschreibung der Verbindungsketten als Heteropolymer erweist sich als ausreichend.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von statischer Unordnung auf polymere Netzwerke untersucht. Dabei wird ein wesentlicher Augenmerk auf die Bildung ungeordneter Polymersysteme und auf die statischen Eigenschaften von kompositionell ungeordneten, polymeren Netzwerken gelegt.

Im Kapitel 2 wird gezeigt, dass bei kompositionell ungeordneten, polymeren Netzwerken schon bei der Synthese erkennbare Effekte durch die statische Unordnung hervorgerufen werden. Besteht ein Netzwerk aus unterschiedlichen, inkompatiblen Monomereinheiten, so weist es eine Mikrophasenseparation auf. Die elastischen Kräfte im Netzwerk verhindern eine völlige Entmischung des System. Diese setzt in der klassischen Theorie der Mikrophasenseparation nach Bildung des Netzwerks ein. In einem realen Fall wird aber bereits bei der Synthese des Netzwerks die Entmischung der Komponenten einsetzen. Die irreversiblen chemischen Reaktionen, die aus den Monomereinheiten die Netzketten bilden, werden die Entmischung der Komponenten stark verlangsamen, bis diese schließlich zum Erliegen kommt. Ein solches Netzwerk wird im Bereich der spinodalen Entmischung der Komponenten eingefroren. Es wurde gezeigt, dass ein solches System immer eine spinodale Entmischung erfahren wird. Für eine kleine Fluktuationsmode gibt es eine Zeitskala, nach der die spinodale Entmischung einsetzt. Damit sind es dieselben irreversiblen chemischen Reaktionen, die die spinodale Entmischung in Gang setzen und danach mit ihr konkurrieren, wobei sie durch die Festlegung der Topologie des Netzwerks die spinodale Entmischung stark verlangsamen und nach hinreichend langer Zeit einfrieren.

Bei der Darstellung der statischen Eigenschaften von polymeren Netzwerken wird neben dem häufig benutzten Edwards-Modell das ältere Brodowsky-Prager-Modell angewendet. Im Gegensatz zum Edwards-Modell wird im Brodowsky-Prager-Modell zunächst über die Konfigurationen der Verbindungsketten gemittelt, bevor über die Netzknotenverteilung gemittelt wird. Dadurch erreicht man eine vergrößerte Darstellung des Netzwerks, in dem die Netzketten zu einer effektiven Wechsel-

wirkung zwischen den Netzknoten führen. Anwendbar ist das Modell nur, wenn eine analytische Darstellung der Verteilungsfunktion der Kettenkonfigurationen bekannt ist. Das Modell ist sehr gut für homopolymere Netzwerke geeignet. Die Funktionalität der Netzknoten kann berücksichtigt werden, und in einer Mayerschen Clusterentwicklung wird die isotherme Kompressibilität des Netzwerks ausgerechnet. Die Betrachtung eines Netzwerks im Brodowsky–Prager-Modell ist damit geeignet, Topologien des Netzwerks in einem gewissen Maße zu berücksichtigen. Da das Netzwerk als ein System thermischer Unordnung betrachtet wird, sind Effekte, wie das endliche Volumen der Netzketten oder Verschlaufungen in einer festgelegten Topologie nicht berücksichtigt. Hier versagt das Modell und es muss eine andere Methode gewählt werden. Richtig bleibt die Beschreibung aber, wenn sich Netzketten nicht nahe kommen. Das ist der Fall, in dem die Dichte der Netzknoten in der Größenordnung der typischen Ausdehnung der Verbindungsketten liegt. Ist die Dichte der Knoten wesentlich geringer, dann nähert man sich dem Fall eines idealen Gases. Um diesen Bereich können Korrekturen zum idealen Gas mit Hilfe der Mayerschen Clusterentwicklung angegeben werden. Die dadurch resultierende Zustandsgleichung ist für feste Funktionalitäten angegeben, so dass ein Ensemblemittel direkt gebildet werden kann, falls die Verteilungsfunktion der Funktionalität im Netzwerk bekannt ist.

Betrachtet man die Vernetzung der Polymerketten als ein System statischer Unordnung, dann erweist sich das Edwards-Modell als vorteilhafter. In ihm wird die Existenz von Netzknoten auf eine effektive Wechselwirkung zwischen Polymerketten projiziert. Durch den de Gennes-Trick entsteht somit eine effektive Feldtheorie, die eine  $\phi^4$ -Theorie darstellt. Bei der Berücksichtigung der statischen Unordnung wird die Replikamethode verwendet, von der bekannt ist, dass sie im Edwards-Modell zu vernünftigen Resultaten führt [10]. Die Argumente von Panyukov und Rabin werden auf das Beispiel eines Mikronetzwerks übertragen. Mikrogele werden nicht aus einer Polymerschmelze hergestellt. Die Dichte der Monomere ist wesentlich geringer, so dass angenommen werden kann, dass die Netzknoten im Netzwerk gleichverteilt sind. Es wird in einer Analogie zu den Überlegungen aus [10] argumentiert, dass die re-

plikasymmetrische Lösung stabil ist. Dadurch zeigt sich, dass für dieses System keine RSB nötig ist, wie es von einigen Autoren erwartet wurde [16, 13]. Allerdings wird die Translationsinvarianz im Replikaraum gebrochen. Dieser Symmetriebruch wird oft als Hinweis darauf interpretiert, dass ein amorpher Festkörper entsteht.

Heteropolymere sind eine vergrößerte Beschreibung von Proteinen. Ihre Zusammensetzung aus Monomeren unterschiedlicher Art macht sie ebenfalls zu einem System statischer Unordnung. Sie weisen einen Phasenübergang 1.-ter Ordnung oberhalb der kritischen Dimension  $d_c = 2$  aus. Unterhalb der kritischen Dimension existiert keine RS-Lösung. In diesem Bereich erfolgt ein Replikasymmetriebruch. Für die Feldfunktion wird ein Ansatz gewählt, der an den Hatree-Ansatz in der Quantenmechanik erinnert. Er erlaubt die Korrelation zwischen zwei verschiedenen Replikas des Konfigurationsraums. Mit diesem Ansatz kann das Parisi-Schema für den vollständigen Symmetriebruch verwendet werden. Das Heteropolymer kollabiert unterhalb der kritischen Dimension auf allen Längenskalen. Würde man ein thermisches Netzwerk aus Heteropolymeren bilden, dann wären es alleine die Heteropolymere, die mit ihrem Verhalten einen Kollaps oder ein Aufquellen des Netzwerks bestimmen. Die statische Unordnung dominiert die thermische Unordnung im Netzwerk.

Das fest vernetzte Heteropolymer besitzt keine kritische Dimension. Die Netzknoten verhindern ein völliges Aufquellen der Ketten. Die Unordnung im heteropolymeren Netzwerk läßt sich in zwei Bereiche aufteilen. Auf sehr kleinen Längenskalen spielt die Heterogenität der Netzketten die dominante Rollen und das System verhält sich wie ein Heteropolymer. Auf sehr großen Längenskalen sind diese Einflüsse vernachlässigbar und es ist das Netzwerk, das mit seinem Verhalten das System charakterisiert. Dementsprechend kann die Feldfunktion in zwei Anteile zerlegt werden. Es zeigt sich, dass im heteropolymeren Netzwerk neben der RSB-Lösung auch eine replikasymmetrische Lösung existiert. Sie ist in einem Regime stabil, in dem die effektive Wechselwirkung der Netzknoten stärker als die Heterogenität der Ketten ist. Mit schwindendem Einfluss der Netzknoten sinkt die mittlere Länge der Verbindungsketten

im Netzwerk. Als Konsequenz wächst die Korrelationslänge im Netzwerk. Von einem tatsächlichen Kollaps des Netzwerks kann aber erst gesprochen werden, wenn die Heterogenität der Netzketten den Einfluss der Vernetzung überwiegt. Dann ist die RS-Lösung instabil. Im RSB-Regime kollabieren die Heteropolymere vollständig. Das verhindert die Existenz der Netzknoten im heteropolymeren Mikronetzwerk nicht.

Daraus läßt sich vermuten, dass erst die Hinzunahme von Verschlaufungen im Netzwerk den Kollaps-Quellungsübergang korrekt beschreiben. Wie bei interpenetrierenden Netzwerken können elastische Kräfte einen völligen Kollaps (und ein Aufquellen) des Netzwerks verhindern. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, ist selbstverständlich die genaue Beschreibung von topologischen Invarianten und eine Kenntnis der Verteilungsfunktion der Invarianten in einem Netzwerk erforderlich.

Eine weitere offene Frage bietet die Verteilung der Heterogenitäten längs eines realen Biopolymers. Es liegt nahe, dass eine Gaußverteilung nur eine Näherung darstellen kann. Hier eröffnen sich also weitere interessante Aspekte, die an einem heteropolymeren Netzwerk untersucht werden können.

# Anhang

## A. Der de Gennes-Trick

In diesem Anhang wird gezeigt, wie die freie Energie des Netzwerks auf eine Feldtheorie projiziert wird. Zur Übersichtlichkeit wird die Transformation am Beispiel einer Schmelze von  $N$  Polymeren mit *excluded volume*-Effekt demonstriert. Die Verallgemeinerung auf die in der Arbeit diskutierten Systeme ist trivial. Die freie Energie soll als Funktion der lokalen Monomerdichten  $\rho(\mathbf{x})$  dargestellt werden. In ihrer Abhängigkeit von den Konfigurationen der Netzketten wird sie dargestellt durch

$$Z = \int D \prod_{i=1}^N [\mathbf{r}_i] \exp \left\{ - \left( \frac{d}{2l_0} \right) \sum_{i=1}^N \int_0^L ds \left( \frac{\partial \mathbf{r}_i(s)}{\partial s} \right)^2 + \frac{v_0}{2} \sum_{i,j=1}^N \int_0^L ds \int_0^L dt \delta^{(d)}(\mathbf{r}_i(s) - \mathbf{r}_j(t)) \right\}. \quad (\text{A.1})$$

Die Dichten sind eigentlich ein Funktional der Kettenkonfigurationen  $\{\mathbf{r}_i\}$ , und der erste Schritt ist das Einfügen einer 1 in das Funktional über die Beziehung

$$1 = \int D\rho \prod_{\mathbf{x}} \delta \left( \rho(\mathbf{x}) - \sum_i^N \int_0^L ds \delta^{(d)}(\mathbf{r}_i(s) - \mathbf{x}) \right) = N \int D\rho D h \exp \left\{ i \int d^d x h(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) - i \sum_i^N \int_0^L ds h(\mathbf{r}_i(s)) \right\}. \quad (\text{A.2})$$

In der freien Energie können die  $\delta$ -Funktionale im Wechselwirkungsterm bereits durch die lokalen Dichten ersetzt werden. Wesentlich ist es nun, die Summe über die Konfigurationen der Ketten durchzuführen

$$I(h) = \prod_{i=1}^N J_i(h) = \prod_{i=1}^N \int D[\mathbf{r}_i] \exp \left\{ - \left( \frac{d}{2l_0} \right) \int_0^L ds \left( \frac{\partial \mathbf{r}_i(s)}{\partial s} \right)^2 - i \int_0^L ds h(\mathbf{r}_i(s)) \right\}. \quad (\text{A.3})$$

Die Funktionale  $J_i(h)$  werden über die Position der Kettenenden  $\mathbf{r}(0)$ ,  $\mathbf{r}(L)$  und das verbleibende Maß  $D\mathbf{r}'$  integriert

$$J(h) = \int d^d r(0) d^d r(L) \times \underbrace{\int D\mathbf{r}' \exp \left\{ - \left( \frac{d}{2l_0} \right) \int_0^L ds \left( \frac{\partial \mathbf{r}'(s)}{\partial s} \right)^2 - i \int_0^L ds h(\mathbf{r}'(s)) \right\}}_{G_L(\mathbf{r}(0), \mathbf{r}(L), \{h\})} \quad (\text{A.4})$$

Die Funktion  $G_L(\mathbf{r}(0), \mathbf{r}(L), \{h\})$  ist Lösung der Diffusionsgleichung

$$\left[ \frac{\partial}{\partial L} - \frac{l_0^2}{2d} \nabla^2 + ih(\mathbf{r}) \right] G_L(\mathbf{r}(0), \mathbf{r}(L), \{h\}) = 0 \quad (\text{A.5})$$

Dabei gilt die Anfangsbedingung  $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \{h\}) = \delta^{(d)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Man führt die Laplace-Transformation bezüglich der Filamentlänge  $L$  durch,  $G_L = G(z) - zL$ . Für die Greenfunktion der Diffusion kann eine explizite Form angegeben werden, indem man über eine Hubbard-Stratonovich-Transformation das Inverse der Funktion  $G$  benutzt

$$G(z, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \{h\}) = \frac{\int D\psi \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int d^d x \psi(\mathbf{x}) \left[ z - \frac{l_0^2}{2d} \nabla^2 + ih(\mathbf{x}) \right] \psi(\mathbf{x}) \right\}}{\int D\psi \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int d^d x \psi(\mathbf{x}) \left[ z - \frac{l_0^2}{2d} \nabla^2 + ih(\mathbf{x}) \right] \psi(\mathbf{x}) \right\}}$$

Als Preis für diesen formalen Tricks zahlt man, dass man nun den Erwartungswert des zweiten Moments der Hubbard-Stratonovich-Felder berechnen muss. Deshalb betrachtet man die Felder  $\psi$  als die 1. Komponente eines  $m$ -komponentigen Feldes  $\vec{\Phi}$  und die Funktion  $G$  berechnet sich jetzt über

$$G_m(z, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \{h\}) = \int D\hat{\Phi} \Phi_1(\mathbf{r}) \Phi_1(\mathbf{r}') \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int d^d x \hat{\Phi}(\mathbf{x}) \left[ z - \frac{l_0^2}{2d} \nabla^2 + ih(\mathbf{x}) \right] \hat{\Phi}(\mathbf{x}) \right\} \quad (\text{A.6})$$

Die Greenfunktion berechnet sich über  $G(z, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \{h\}) = \lim_{m \rightarrow 0} G_m(z, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \{h\})$ . Führt man sukzessive die Integration über die Kettenenden und die Felder  $h$  aus, dann erhält man die verwendete Form der Zustandssumme als Feldtheorie

$$Z = \int D\hat{\Phi} \left[ \int d^d x \Phi_1(\mathbf{x}) \right]^2 \prod_{\mathbf{x}} \delta \left( \rho(\mathbf{x}) - \frac{1}{2} \hat{\Phi}^2 \mathbf{x} \right) \times \exp \left\{ \int d^d x - \frac{v_0}{2} \rho^2(\mathbf{x}) - \frac{1}{2} \hat{\Phi}(\mathbf{x}) \left[ z - \frac{l_0^2}{2d} \nabla^2 \right] \hat{\Phi}(\mathbf{x}) \right\} \quad (\text{A.7})$$

Es soll darauf hingewiesen werden, dass  $Z$  eine großkanonische Darstellung ist. Um auf die kanonische Darstellung zurückzukehren, muss die inverse Laplace-Transformation durchgeführt werden. In der Arbeit wird durchweg die großkanonische Darstellung gewählt.

## B. Die Streufunktion des homogenen Netzwerks

Die Entropie der freien Energie des homogenen Netzwerks wird mittels der Fluktuationen der Felder dargestellt

$$-\Delta S[\delta\Phi] = \frac{1}{2} \int d^{nd}x \delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}) \left[ \frac{1}{N} - \frac{l_0^2}{2d} \hat{\nabla}^2 - \frac{3\lambda}{4L^2N^2} \Phi_{\text{mf}}^2(\zeta) \right] \delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}). \quad (\text{B.8})$$

Sie soll nun als Funktion der Dichtefluktuationen im Netzwerk dargestellt werden.

Da nur höchstens quadratische Beiträge in den Fluktuationen der Felder berücksichtigt werden, wird eine lineare Transformation durchgeführt mittels der Beziehung

$$1 = \prod_{\alpha=1}^n \int D[\delta\rho_\alpha] \delta \left( \delta\rho_\alpha(\mathbf{x}) - \int d^{nd}x \Phi_{\text{mf}}(\zeta) \delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}) \delta^{(d)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha) \right). \quad (\text{B.9})$$

Die Integration über die Feldfluktuationen führt bei der Entropie zu der Darstellung

$$\begin{aligned} \Delta S_n[\{\rho_\alpha\}] &= \int D[\delta\Phi] \exp(\Delta S[\delta\Phi]) \\ &\times \prod_{\alpha=1}^n \int D[\delta\rho_\alpha] \delta \left( \delta\rho_\alpha(\mathbf{x}) - \int d^{nd}x \Phi_{\text{mf}}(\zeta) \delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}) \delta^{(d)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha) \right). \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Der Beitrag zu (3.96) wird durch das Einführen eines externen äußeren Feldes umgeschrieben in

$$\begin{aligned} \Delta S_n[\{\rho_\alpha\}] &= \ln \int D\{h_\alpha\} \exp \left( i \int d^d x \delta\rho_\alpha(\mathbf{x}) h_\alpha(\mathbf{x}) \right) I[\{h_\alpha\}], \\ I[\{h_\alpha\}] &= \int D[\delta\Phi] \exp \left( -i \int d^{nd}x \Phi_{\text{mf}}(\zeta) \delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}) \sum_{\alpha=1}^n h_\alpha(\mathbf{x}_\alpha) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \int d^{nd}x \int d^{nd}x' \delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}) K_0^{\parallel}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}') \delta\Phi(\hat{\mathbf{x}}') \right). \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$



Der Operator  $K_0^{\parallel}$  entspricht dabei dem Operator  $K^{\parallel}$ , bei dem der Anteil des *excluded volume* entfällt,  $v_0 = 0$ . Es wurde bei der Stabilitätsanalyse bereits gezeigt, dass dieser Operator nur positive Eigenwerte besitzt, so dass  $\det K_0^{\parallel}$  existiert. Der tatsächliche Wert ist uninteressant, da er später nur als Faktor beiträgt. Durch eine lineare Verschiebung der Integrationsfunktion  $\delta\Phi \rightarrow \delta\Phi + \Phi_h$  wird  $I$  berechnet

$$I[\{h_\alpha\}] = (\det K_0)^{-1/2} \exp\left(-\frac{i}{2} \int d^{nd} x' \Phi_{mf}(\zeta') \Phi_h(\hat{\mathbf{x}}') \sum_{\alpha=1}^n h_\alpha(\mathbf{x}_\alpha)\right). \quad (\text{B.12})$$

Für die Funktion  $\Phi_h$  ergibt sich dabei die Bedingung

$$\left(\frac{1}{N} - \frac{l_0^2}{2d} \hat{V}^2 - \frac{3\lambda}{4L^2 N^2} \Phi_{mf}^2\right) \Phi_h(\hat{\mathbf{x}}) = i \Phi_{mf}(\zeta) \sum_{\alpha=1}^n h_\alpha(\mathbf{x}_\alpha). \quad (\text{B.13})$$

Diese inhomogene Differentialgleichung löst man mit Hilfe der korrespondierenden Greenfunktion, die als das „Inverse“ zum verallgemeinerten Differentialoperator interpretiert werden kann

$$\left(\frac{1}{N} - \frac{l_0^2}{2d} \hat{V}^2 - \frac{3\lambda}{4L^2 N^2} \Phi_{mf}^2\right) D(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}') = \delta^{(nd)}(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{x}}'). \quad (\text{B.14})$$

Die Integration über die Fluktuationen  $\delta\Phi$  wird ausgeführt und der Integrand  $I$  erhält eine quadratische Form in den Hilfsfeldern  $h_\alpha$

$$I[\{h_\alpha\}] = \exp\left(\int \frac{d^d q}{(2\pi)^{nd}} \frac{g_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta}}{2} \sum_{\alpha=1}^n h_\alpha(\mathbf{q}) h_\beta(-\mathbf{q})\right). \quad (\text{B.15})$$

Die Funktion  $g(\mathbf{q})$  ist definiert über die Greenfunktion  $D(\Lambda, \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}')$ , die die Gleichung (B.14) erfüllt

$$g_\Lambda((\mathbf{q})) = \int d^{nd} x \Phi_{mf}(\zeta) \int d^{nd} x' \Phi_{mf}(\zeta') e^{i\hat{\mathbf{q}}^{(0)} \cdot (\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{x}}')} D(\Lambda, \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}'). \quad (\text{B.16})$$

Der Vektor  $\hat{\mathbf{q}}^{(0)}$  ist ein Vektor im Replikaraum, dessen erstes Element  $\mathbf{q}$  entspricht, während die restlichen  $n - 1$  Elemente verschwinden. Definiert wird die Funktion

$$\Pi(\Lambda, \zeta) = \int d^{nd} x' \Phi_{mf}(\zeta') e^{i\hat{\mathbf{q}}^{(0)} \cdot (\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{x}}')} D(\Lambda, \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{x}}'). \quad (\text{B.17})$$

Da die Funktion  $\Phi_{mf}(\zeta)$  exponentiell in der Ortsvariable abfällt, gilt für kleine Wellenvektoren die Näherung

$$g_\Lambda((\mathbf{q})) \approx \Phi_{mf}(0) \Pi(\Lambda, 0). \quad (\text{B.18})$$

Um den Wert von  $\Pi(\Lambda, 0)$  zu bestimmen, nutzt man die Definition der Greenfunktion. Sie ist in der Funktionalanalysis das Inverse des verallgemeinerten Differentialoperators. Daraus folgt die Bestimmungsgleichung

$$\left[ \frac{1}{N} - \Lambda + \frac{l_0^2}{2d} \mathbf{q}^2 - \frac{3\lambda}{4L^2 N^2} \Phi_{\text{mf}}^2(\zeta) \right] \Pi(\Lambda, \zeta) = \Phi_{\text{mf}}(\zeta). \quad (\text{B.19})$$

Für  $\zeta = 0$  ergibt sich daraus der Zusammenhang

$$\Pi(\Lambda, 0) = \frac{\Phi_{\text{mf}}(0)}{\frac{1}{N} - \Lambda + \frac{l_0^2}{2d} \mathbf{q}^2 - \frac{3\lambda}{4L^2 N^2} \Phi_{\text{mf}}^2(0)}, \quad (\text{B.20})$$

und zusammen mit der Näherung ergibt sich die gesuchte Form

$$g(\mathbf{q}) = \frac{2\rho_0}{-\frac{2}{N} - \Lambda + \frac{l_0^2}{2d} \mathbf{q}^2}. \quad (\text{B.21})$$

## Literatur

- [1] K. Binder and A.P. Young. *Rev. Mod. Phys.*, 58:801, (1986).
- [2] M. Mézard, G. Parisi, and M.A. Virasoro. *Spin Glass Theory and Beyond*. World Scientific, Singapore, 1987.
- [3] H. Mori. *Prog. Theor. Phys.*, 33:399, (1965).
- [4] R. Zwanzig. *J. Chem. Phys.*, 33:1338, (1960).
- [5] R.P. Feynman. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. McGraw–Hill, New York, 1965.
- [6] M. Schulz. Dynamik von Polymerketten auf der Basis Hamiltonscher Bewegungsgleichungen mikroskopischer Modelle. Dissertation, TH Leuna-Merseburg, 1988.
- [7] H. Grabert, G.-L. Ingold, and P. Schramm. *Phys. Rep.*, 168:115, (1988).
- [8] K.H. Fischer and J.A. Hertz, editors. *Spin Glasses*. University Press, Cambridge, 1991.
- [9] V. Dotsenko. In *The Theory of Spin Glasses and Neural Networks*. World Scientific, Singapore, 1994.
- [10] S. Panyukov and Y. Rabin. *Phys. Rep.*, 269(1-2):1, (1996).
- [11] C. Goodyear. *Gum-Elastic and its Varieties with a Detailed Account of its Applications and Uses, and of the Discovery of Vulcanization*. New Haven, 1855.
- [12] H. Brodowsky and S. Prager. *J. Chem. Phys.*, 39(4):1103, (1963).
- [13] P. Goldbart and N. Goldenfeld. *Phys. Rev. A*, 39(3):1412, (1989).
- [14] S.F. Edwards. *J. Phys. A*, 1(2):15, (1968).
- [15] S.F. Edwards and J.W.V. Grant. *J. Phys. A*, 6:1169, (1973).
- [16] P. Goldbart and N. Goldenfeld. *Phys. Rev. A*, 39(3):1402, (1989).
- [17] R. Everaers. *New Journal of Physics*, 1:1.1, (1999).
- [18] H. Kleinert. *Pfadintegrale in Quantenmechanik, Statistik und Polymerphysik*. BI-Wiss.-Verl., Mannheim, 1993.
- [19] S.F. Edwards. In A.J. Chompff and S. Newmann, editors, *Polymer Networks*. Plenum, New York, 1971.

- [20] R.T. Deam and S.F. Edwards. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 280:317, (1976).
- [21] P.G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- [22] T.E. Creighton, editor. *Protein Folding*. W. H. Freeman, New York, 1992.
- [23] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, and J.D. Watson. *Molecular Biology of the Cell*. Garland Publishing, New York, 1983.
- [24] S.P. Obukhov. *J. Phys. A*, 19:3655, (1986).
- [25] D. Klempner, L.H. Sperling, and L.A. Utracki, editors. *Interpenetrating Polymer Networks*. Number 239 in Advances in Chemistry Series. A. Chem. Soc., Washington DC, 1994.
- [26] M. Ilavský. *Adv. Polym. Sci.*, 109:173, (1993).
- [27] P.A. Butler. *J. Am. Optom. Assoc.*, 65(8):559, (1994).
- [28] M. Doi and S.F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [29] P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, 1986.
- [30] K. Binder. *J. Chem. Phys.*, 79:6387, (1983).
- [31] L.D. Landau. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11:26, (1937).
- [32] V.L. Ginzburg and L.D. Landau. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20:1064, (1950).
- [33] P.G. de Gennes. *J. Phys. Lett.*, 40:69, (1979).
- [34] J.D. Gunton et al. In C. Domb and M.S. Green, editors, *Phase Transition and Critical Phenomena*, volume 9. Academic, New York, London, 1993.
- [35] A.C. Zettelmeyer, editor. *Nucleation*. Marcel Dekker, New York, 1969.
- [36] J.W. Cahn and J.E. Hilliard. *J. Chem. Phys.*, 28:258, (1958).
- [37] P.G. de Gennes. *J. Chem. Phys.*, 72:4756, (1980).
- [38] P. Zhou and H.L. Frisch. *Macromolecules*, 27:1788, (1994).
- [39] N. Nemirovski and M. Narkis. page 353. In Klempner et al. [25], 1994.
- [40] P.G. de Gennes. *J. Phys.*, 37:1445, (1976).

- 
- [41] D. Stauffer. *J. Chem. Soc. Trans. II*, 72:1354, (1976).
- [42] P.C. Hohenberg and B.I. Halperin. *Rev. Mod. Phys.*, 49:435, (1977).
- [43] P. Meakin. *Phys. Rev. Letter*, 51:1119, (1983).
- [44] M. Kolb, R. Botet, and R. Jullien. *Phys. Rev. Lett.*, 51:1123, (1983).
- [45] M. Smoluchowski. *Phys. Zeitschrift*, 17:585, (1916).
- [46] M. Ziff. *J. Chem. Phys.*, 73:3489, (1980).
- [47] P.E. Rouse. *J. Chem. Phys.*, 21:1272, (1953).
- [48] P. Zhou, Q. Xu, and H.L. Frisch. *Macromolecules*, 27:938, (1994).
- [49] M. Schulz and H.L. Frisch. *J. Chem. Phys.*, 101:10008, (1994).
- [50] H.M. James and E. Guth. *J. Chem. Phys.*, 11:1733, (1943).
- [51] B. Paul, M. Schulz, and H.L. Frisch. Von Comp. Theo. Poly. Sci. zur Publikation akzeptiert.
- [52] J. Mayer. *J. Chem. Phys.*, 5:67, (1937).
- [53] J.E. Mark and B. Erman. *Rubberlike Elasticity, A Molecular Primer*. McGraw-Hill, New York, 1988.
- [54] P.W. Anderson. *Basic Notions of Condensed Matter Physics*. Benjamin, Reading MA, 1984.
- [55] J. Zinn-Justin. *Quantum-Field Theory and Critical Phenomena*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [56] E.M. Stein. *Singular Integrals and Differentiability Properties of Functions*. Princeton University Press, Princeton, 1970.
- [57] J.R. Klauder. *Acta Phys. Austr. Suppl.*, XI:341, (1973).
- [58] L.D. Landau und E.M. Lifschitz. *Quantenmechanik*. Akademie-Verlag, Berlin, 1979.
- [59] M. Shibayama, T. Tanaka, and C.C. Han. *J. Chem. Phys.*, 97:6829, (1992).
- [60] T.E. Creighton. *Proteins*. W.H. Freeman, New York, 1984.
- [61] T. Garel, H. Orland, and D. Thirumalai. In R. Elber, editor, *New Developments in Theoretical Studies of Proteins*. World Scientific, Singapore, 1996.

- [62] E.I. Shakhnovich and A.M. Gutin. *Europhys. Lett.*, 8(4):327, (1989).
- [63] R. Rajaraman. *Solitons and Instantons*. North-Holland, Amsterdam, New York, 1982.
- [64] E.I. Shakhnovich and A.M. Gutin. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 22:1647, (1989).
- [65] A.M. Gutin, A.Yu. Grosberg, and E.I. Shakhnovich. *J. Phys. Math. Gen.*, 26:1037, (1993).
- [66] A.S. Dawydow, editor. *Quantenmechanik*. Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1978.
- [67] V.S. Vladimirov, I.V. Volovich, and Ye.I. Zelenov. *p-Adic Analysis and Mathematical Physics*. World Scientific, Singapore, 1994.
- [68] D.J. Thouless, J.R.L. de Almeida, and J.M. Kosterlitz. *J. Phys. C*, 13:3271, (1980).
- [69] A.J. Bray and M.A. Moore. *Phys. Rev. Lett.*, 41:1068, (1978).
- [70] E. Pytte and J. Rudnick. *Phys. Rev. B*, 19:3603, (1979).
- [71] K. Dusek and D.J. Patterson. *J. Polm. Sci. A-2*, 6:1209, (1968).
- [72] K. Dusek and W. Prins. *Adv. Polm. Sci.*, 6:1, (1969).
- [73] J. Stejskal, M. Gordon, and J.A. Torkington. *Polym. Bull.*, 3:621, (1980).
- [74] T. Tanaka et al. *Phys. Rev. Lett.*, 45:1636, (1980).
- [75] A. Onuki. *Adv. Polym. Sci.*, 109:63, (1993).
- [76] M. Shibayama and T. Tanaka. *Adv. Polym. Sci.*, 109:1, (1993).

## Angaben zur Person und zum Bildungsgang

### BENJAMIN PAUL

Dresdner Str. 62

04317 Leipzig

**Geburtstag und -ort:** 17. Februar 1971 in Kaiserslautern.

**Vater:** Manfred Paul, geb. am 16. 7. 1939 in Marienburg.

**Mutter:** Barbara Paul (Nolten), geb. am 9. 9. 1940 in Berlin.

**Geschwister:** Frederik Paul, geb. am 1. 10. 1969 in Berlin.

**Familienstand:** ledig

---

### Ausbildung:

*Seit 9/1999*

**Martin-Luther-Universität; Halle-Wittenberg**

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im SFB 418 im Projekt B2 bei Prof. Dr. S. Trimper.

*3/1999 bis 8/1999*

**Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik; Halle**

Freier Mitarbeiter bei Dr. habil. J. Woltersdorf.

*10/1998*

**State University of New York; Albany, USA**

Gast am Department of Chemistry bei Prof. Dr. H.L. Frisch.

*2/1997 bis 1/1999*

**Martin-Luther-Universität; Halle-Wittenberg**

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im DFG-Projekt schu934/1-3 bei Dr. habil. M. Schulz.

*4/1995 bis 9/1996*

**Albert-Ludwigs-Universität; Freiburg**

Hauptpraktikum und Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Grabert.

*9/1992 bis 6/1993*

**Université de Paris-Sud (Paris XI); Orsay, Frankreich**

ERASMUS-Austausch bei Prof. Dr. A. Cordier.

*10/1990 bis 12/1996*

**Albert-Ludwigs-Universität; Freiburg**

Diplomstudium Physik.

*25/5/1990*

**Friedrich-Wilhelm-Gymnasium; Trier**

Allgemeine Hochschulreife.

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst wurde, dass andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht wurden.

---

*Benjamin Paul*



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich insbesondere bei Herrn Dr. habil. Michael Schulz bedanken, der mir durch seine Betreuung dieser Dissertation ermöglicht hat, an diesem interessanten Thema zu arbeiten. Seine Ideen und Anregungen waren entscheidend für den Erfolg der Arbeit.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Steffen Trimper bedanken, der immer bereit war, mir bei allen Problemen zu helfen. Die Gespräche mit ihm und seine Hinweise waren mehr als hilfreich.

Meinen besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. Harry L. Frisch, der durch seine Ratschläge wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat und mir einen sehr interessanten Aufenthalt am Department of Chemistry an der State University of New York, Albany, ermöglicht hat.

Herrn Prof. Dr. Ekkehard Straube und Herrn Prof. Dr. Karl Friedrich Arndt möchte ich danken, dass sie bereit waren, die Position der Gutachter für diese Arbeit zu übernehmen.

Vielen Dank an die Mitarbeiter aus der Statistischen Mechanik, an Trixi, Mario, Bo, Christian und Stefan. Auch bei allen anderen Kollegen der Fachgruppe Theoretische Physik möchte ich mich herzlich für das nette Arbeitsklima bedanken.

Bei Wencke und Claudia bedanke ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit, das ihnen sicherlich viele Mühe gekostet hat.

Meinen Mitbewohnern Heidi, Katrin, Kerstin, sowie Achim, Gregor, Jana und Roman verdanke ich ebenfalls viel, vor allem viel Gleichmut und Verständnis.

Schliesslich möchte ich mich bei meinen Eltern und meinem Bruder bedanken, die so viel für mich getan haben.