Polymere im endlichen Volumen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
vorgelegt am Fachbereich Physik
der Universität-Gesamthochschule Essen

von

Frank Rother
aus Potsdam

Essen, November 1997

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

In der vorliegenden Arbeit sollen verdünnte Lösungen von Polymeren im endlichen Volumen beschrieben werden. Solche Lösungen langer Kettenmoleküle lassen sich sehr gut durch ein einfaches Modell beschreiben, das sich auf die wesentlichsten Eigenschaften der Polymere beschränkt: Wir betrachten lange Ketten miteinander verbundener „Segmente“. Die Segmente wechselwirken miteinander nur über eine kurzreichweitige Abstoßung, die eine Selbstüberschneidung der Kette verhindert. Die Polymerketten können sich in einem bestimmten Umgebungsvolumen frei bewegen. Die Lösung wird dann durch die makroskopischen Größen Kettenkonzentration c_p (Anzahl der Polymermoleküle im Volumen) und mittlere Länge der Ketten N sowie die mikroskopischen Parameter Segmentlänge l und Stärke der Selbstabstoßung (Kopplungskonstante) u_0 beschrieben. Untersucht man dieses Modell sogenannter „selbstvermeidender Irrflüge“, so findet man im „kritischen“ Limes verschwindender Segmentkonzentration $c = Nc_p \to 0$ und unendlich langer Ketten $N \to \infty$ universelle Eigenschaften (Potenzgesetze, Skalenverhalten), die nicht mehr von der Mikrostruktur abhängen. Betrachtet man z.B. den mittleren Radius R_g eines einzelnen isolierten Polymerknäuels der Länge n, so ergibt sich das bekannte Potenzgesetz

$$R_g(n) \quad = \quad const. \cdot n^{\nu}$$

mit einem universellen Exponenten ν ($\nu \approx 0.588$ in $d = 3$ Dimensionen). Die Mikrostruktur-Eigenschaften des speziellen Polymers gehen nur in die multiplikative Konstante auf der rechten Seite ein.
Das kritische Verhalten des Polymermodells kann im Rahmen des aus der modernen Feldtheorie der kritischen Phänomene bekannten Renormierungsgruppen-Formalismus [1, 2, 3] verstanden werden. Ein spezielles großkanonisches Ensemble von Polymermolekülen kann auf das Landau-Ginzburg-Wilson-φ^4-Modell (LGW-Modell) im formalen Limes verschwindender Komponentenzahl des Ordnungsparameters $\vec{\varphi}$ abgebildet werden [4, 5, 6]. In diesem Ensemble werden die mittlere Zahl der Ketten und deren Längen n über das chemische Potential

$$\hat{\mu} \quad = \quad \mu_p + \hat{\mu}_s n$$

gesteuert. Die Kettenfugazität e^{μ_p} und das chemische Segmentpotential $\hat{\mu}_s$ stehen in direkter Beziehung zum magnetischen Feld $\vec{h}$ bzw. der Masse m_0^2 im LGW-Modell. Der kritische Limes des Polymermodells $N \to \infty$, $c \to 0$ wird auf den kritischen Punkt $\vec{h} \to 0$, $m_0^2 = m_0^{*2}$ der φ^4-Theorie abgebildet. Die „paramagnetische" Phase beschreibt den „Verdünnten Limes" isolierter, sich nicht oder kaum überlappender Polymermoleküle, während die „ferromagnetische" Phase dem „Halbverdünnten Limes" entspricht, in dem durch unendlich viele, sich stark überlappende Polymerketten eine endliche Segmentkonzentration erreicht wird. In diesem Limes spielt die Abschirmung der Selbstabstoßung der Segmente eines einzelnen Polymers durch die umgebenden Ketten eine entscheidende Rolle.

Bis jetzt haben wir Resultate beschrieben, die im normalen Thermodynamischen Limes gewonnen wurden: Das Umgebungsvolumen $\Omega \sim L^d$ wird bei festgehaltenen Größen c_p und N bzw. $\hat{\mu}_s$, μ_p ins Unendliche ausgedehnt. In diesem Limes sind Rand-Effekte vernachlässigbar, das Verhältnis von mittlerem Kettenradius zur Systemgröße verschwindet $R_g(N)/L \to 0$. Will man jedoch Polymerlösungen in einem endlichen Volumen beschreiben, so spielen diese finite-size-Effekte eine entscheidende Rolle, sobald die mittlere Ausdehnung der Polymerknäuel vergleichbar mit der charakteristischen Länge des Umgebungsvolumens wird. Eine typische solche Situation ist z.B. beim Eindringen einer Polymerlösung in ein ein poröses Medium gegeben. Das Umgebungsvolumen wird dann durch die Form und Größe der Poren des Mediums bestimmt.
Betrachtet man den sogenannten „Dichten Limes" des Polymermodells, in dem eine endliche Segmentkonzentration für $L \to \infty$ durch eine endliche Zahl von Ketten erreicht wird, so ist eine Beschreibung der Einflüsse des endlichen Volumens unausweichlich. In diesem Limes ist die mittlere Kettenlänge eine extensive Größe $N \sim L^d$, und mit $R_g \sim N^\nu$, $\nu \geq 1/2$ in $d > 2$ Dimensionen (wir werden nur $d > 2$ in dieser Arbeit betrachten) sehen wir, daß das Verhältnis $R_g(N)/L$ im Dichten Limes beliebig anwächst. In der Polymer-Magnet-Analogie ist der Dichte Limes mit finite-size-Effekten tief in der ferromagnetischen Phase verbunden.

Erste Ansätze zur Beschreibung von finite-size-Effekten liefert die finite-size-Skalenhypothese [7, 8]. In der Nähe des kritischen Punktes sollten die finite-size-Korrekturen nur von der sogenannten „Skalenvariable" (ξ_{bulk}/L), dem Verhältnis der Korrelationslänge des unendlichen Systems zur Systemgröße, abhängen.
Bei der systematischen Entwicklung einer Feldtheorie im endlichen Volumen treten zunächst Probleme auf. Eine Enwicklung um die Meanfield-Lösung (wie im unendlichen System) ist nicht möglich. So liefert die Meanfield-Näherung im φ^4-Modell auch im endlichen Volumen mit periodischen Randbedingungen bei der kritischen Temperatur des unendlichen Systems einen scharfen Phasenübergang. Dieses Verhalten ist physikalisch nicht sinnvoll, da im endlichen Volumen die bei Phasenübergängen auftretenden Singularitäten des unendlichen Systems abgerundet werden müssen. Die Ursache dieser Schwierigkeiten liegt in der störungstheoretischen Behandlung der Amplituden-Fluktuationen der Meanfield-Lösung (Nullmode). Sie können umgangen werden, indem man nur in den höheren Moden störungstheoretisch entwickelt und anschließend die Nullmode exakt ausintegriert [9, 10]. Mit diesem Ansatz wurden finite-size-Effekte im LGW-Modell für verschiedene Randbedingungen ausführlich untersucht. Ein guter Überblick dazu befindet sich in [11]. Wir werden auf diese Methoden in Kapitel 3 eingehen.

Wir werden sehen, daß die in der Theorie der kritischen Phänomene entwickelten finite-size-Methoden nicht einfach für das Polymermodell übernommen werden können. Der wesentliche Punkt ist dabei, daß beim Übergang zum Dichten Limes dem Effekt der Abschirmung durch eine entsprechende Umordnung der Störungstheorie adäquat Rechnung getragen werden muß.
Für periodische Randbedingungen konnte eine unrenormierte Störungstheorie entwickelt werden, die die Nullmoden-Probleme für das kanonische Ensemble mit einer festen Zahl von Polymerketten fester Länge löst [12]. Hier wird die Nullmode zunächst komplett ausintegriert und danach in den höheren Moden entwickelt. Es konnte gezeigt werden, daß in dieser Formulierung der Dichte Limes in jeder Ordnung Störungstheorie durchgeführt werden kann. Die freie Energie und die Dichte-Korrelationen entwickeln sich im Dichten Limes stetig aus den bekannten Ausdrücken des Halbverdünnten Limes des unendlichen Volumens. Es gibt keine Anzeichen für eine neue „dichte“ Phase.
Für Dirichlet-Randbedingungen, die ein Verschwinden der Segmentdichte auf dem Rand des Umgebungsvolumens verlangen, und damit eine realistischere Situation beschreiben, gibt es bisher wenig Ansätze für das Polymermodell [13].

Wir werden in dieser Arbeit für Polymerlösungen im endlichen Volumen eine Größe untersuchen, die in den verschiedenen Grenzprozessen des Verdünnten, Dichten und Halbverdünnten Limes ganz verschiedene Formen annimmt. Wir betrachten die Kettenlängenverteilung im Feldtheoretischen (kanonischen) Ensemble, in dem die mittlere Kettenlänge N durch das chemische Segmentpotential $\hat{\mu}_s$ kontrolliert wird. Während die Wahrscheinlichkeit $P(n, \hat{\mu}_s)$, eine Kette der Länge n im Ensemble zu finden, im Verdünnten Limes durch die Schultz-Verteilung gegeben ist

$$P(n, \hat{\mu}_s) \quad \sim \quad n^{\gamma-1} e^{-\gamma n/N} \quad ,$$

geht sie im Halbverdünnten Limes des unendlichen Systems in eine Exponentialverteilung über

$$P(n, \hat{\mu}_s) \quad \sim \quad e^{-n/N} \quad .$$

Im Dichten Limes schließlich muß die Kettenlängenverteilung für eine einzelne Kette scharf werden

$$P(n, \hat{\mu}_s) \quad \sim \quad \delta\left(\frac{n}{L^d} - \bar{c}\right) \quad ,$$

wobei die Segmentkonzentration $\bar{c}$ durch das chemische Segmentpotential $\hat{\mu}_s$ bestimmt wird.
Wir werden den Crossover zwischen diesen verschiedenen Grenzprozessen für periodische und Dirichlet-Randbedingungen untersuchen und demonstrieren, wie die verschiedenen Formen für die Kettenlängenverteilung ineinander übergehen. Für periodische Randbedingungen können wir die theoretisch gewonnenen Resultate mit neuen Monte-Carlo-Simulationen von Prof. Grassberger (Universität Wuppertal) vergleichen.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 2 rekapitulieren wir die renormierte Störungstheorie für verdünnte Polymerlösungen im unendlichen Volumen. Kapitel 3 erläutert die bekannten Konzepte der Feldtheorie im endlichen Volumen ausgehend von der Skalenhypothese über die Nullmoden-Methoden des φ^4-Modells und diskutiert die sich daraus ergebenden Möglichkeiten zur Behandlung des Polymersystems. Die folgenden Kapitel 4 und 5 nehmen den Hauptteil der Arbeit ein und diskutieren das Feldtheoretische Ensemble bei periodischen bzw. Dirichlet-Randbedingungen. Das abschließende Kapitel 6 faßt die gewonnenen Resultate zusammen.

Kapitel 2

Polymere im unendlichen Volumen

2.1 Das Modell

Die universellen Eigenschaften verdünnter Polymerlösungen lassen sich sehr gut durch ein einfaches Modell beschreiben. Wir betrachten dazu ein einzelnes Polymermolekül als eine lange Kette von n miteinander verbundenen „Segmenten“, die sich gegeneinander frei bewegen können. Bezeichnen wir die Endpunkte des i-ten Segments mit $\vec{r}_{i-1}$ und $\vec{r}_i$, dann lässt sich die Zustandssumme für eine solche Einzelkette schreiben als

$$\hat{\mathcal{Z}}(n) \quad = \quad \int\limits_{\Omega} d^d r_0 \ldots d^d r_n \; e^{-\hat{\mathcal{H}}(\{\vec{r}_i\})} \quad .$$

Dabei steht Ω für das d-dimensionale Umgebungsvolumen, in dem sich die Kette bewegt. Im thermodynamischen Limes halten wir die Kettenlänge n fest und dehnen Ω ins Unendliche aus. Der Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}(\{\vec{r}_i\})$ besteht aus zwei Beiträgen

$$\hat{\mathcal{H}}(\{\vec{r}_i\}) \quad = \quad \frac{1}{4l^2} \sum_{j=1}^{n} [\vec{r}_j - \vec{r}_{j-1}]^2 + \hat{V}(\{\vec{r}_i\}) \quad ,$$

wobei der erste den Kettenzusammenhalt beschreibt und der zweite für die Wechselwirkung der Segmente untereinander steht. Die mittlere Länge l_{eff} eines Segmentes wird durch die mikroskopische Längenskala l auf $l_{eff} = \sqrt{2d}l$ festgelegt. Im Wechselwirkungsterm $\hat{V}$ beschränken wir uns auf die kurzreichweitige Abstoßung jeweils zweier Segmente

$$\hat{V}(\{\vec{r}_i\}) \quad = \quad \hat{u}_0 \sum_{j<j'} \delta^d(\vec{r}_{j'} - \vec{r}_j)$$

mit der Kopplungskonstanten $\hat{u}_0$. Man kann zeigen, daß Wechselwirkungen von mehr als zwei Segmenten im später diskutierten Renormierungsgruppensinne für die uns interessierenden Parameterbereiche vernachlässigbar sind.

Mit der Segmentdichte

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{j=0}^{n} \delta^d(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

läßt sich $\hat{V}$ formal schreiben als

$$\hat{V}(\{\vec{r}_i\}) = \frac{\hat{u}_0}{2} \int\limits_{\Omega} d^d r \, [\hat{\rho}(\vec{r})]^2 \quad .$$

In einer Störungentwicklung müssen wir dann darauf achten, daß Wechselwirkungen eines Segments mit sich selbst oder mit mehr als einem anderen Segment nicht zugelassen werden.
Damit erhalten wir für die Zustandssumme einer einzelnen Polymer-Kette mit Selbstabstoßung („self repelling random walk") der Länge n

$$\hat{\mathcal{Z}}(n) = \frac{(4\pi l^2)^{d/2}}{\Omega} \int\limits_{\Omega} \prod_{j=0}^{n} \frac{d^d r_j}{(4\pi l^2)^{d/2}} \, e^{-\frac{1}{4l^2} \sum\limits_{j=1}^{n} [\vec{r}_j - \vec{r}_{j-1}]^2 - \frac{\hat{u}_0}{2} \int\limits_{\Omega} d^d r \, [\hat{\rho}(\vec{r})]^2} \quad , \tag{2.1}$$

wobei $\hat{\mathcal{Z}}$ für die wechselwirkungsfreie („Gaußsche") Kette auf $\hat{\mathcal{Z}}(\hat{u}_0 = 0) = 1$ normiert wurde.
Das Modell läßt sich problemlos auf Lösungen mit mehreren Ketten verallgemeinern. Von besonderem Interesse ist hierbei das sogenannte Großkanonische Ensemble, in dem die Zahl der Ketten M und deren Längen n_j durch entsprechende chemische Potentiale μ_p bzw. $\hat{\mu}_s$ kontrolliert werden

$$\hat{\mathcal{Z}}_{gk}[\hat{\mu}] = 1 + \sum_{M=1}^{\infty} \frac{1}{M!} \sum_{n_1 \ldots n_M = 1}^{\infty} \left(\prod_{j=1}^{M} e^{\mu_p + \hat{\mu}_s n_j} \right) \hat{\mathcal{Z}}^{(M)}(n_1, \ldots, n_M) \quad . \tag{2.2}$$

Hier steht $\hat{\mathcal{Z}}^{(M)}$ für die kanonische Zustandssumme für M Ketten der Längen $n_1, \ldots, n_M$

$$\hat{\mathcal{Z}}^{(M)}(n_1, \ldots, n_M) = \int\limits_{\Omega} \mathcal{D}[\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_M] \; e^{-\frac{1}{4l^2} \sum\limits_{m=1}^{M} \sum\limits_{j=1}^{n_m} [\vec{r}_j^{(m)} - \vec{r}_{j-1}^{(m)}]^2 - \frac{\hat{u}_0}{2} \int\limits_{\Omega} d^d r \, [\hat{\rho}^{(M)}(\vec{r})]^2} \tag{2.3}$$

mit der M-Ketten-Segmentdichte

$$\hat{\rho}^{(M)}(\vec{r}) = \sum_{m=1}^{M} \sum_{j=0}^{n_m} \delta^d(\vec{r} - \vec{r}_j^{(m)})$$

und der Abkürzung

$$\mathcal{D}[\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_M] = \prod_{m=1}^{M} \prod_{j=0}^{n_m} \frac{d^d r_j^{(m)}}{(4\pi l^2)^{d/2}} \quad .$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden wir vorallem das „Feldtheoretische Ensemble“ für eine Einzelkette betrachten. Es wird beschrieben durch

$$\hat{\mathcal{Z}}_F \quad = \quad \sum_{n=1}^{\infty} e^{\hat{\mu}_s n} \hat{\mathcal{Z}}(n) \quad . \tag{2.4}$$

Die Wahrscheinlichkeit, in diesem Ensemble eine Kette der Länge n zu finden, ist entsprechend gegeben durch

$$\hat{P}(n, \hat{\mu}_s) \quad = \quad \frac{e^{\hat{\mu}_s n} \hat{\mathcal{Z}}(n)}{\hat{\mathcal{Z}}_F(\hat{\mu}_s)} \quad . \tag{2.5}$$

2.2 Cluster-Entwicklung

Zur Konstruktion einer Störungstheorie entwickeln wir den Wechselwirkungsterm in der Zustandssumme in Potenzen der Kopplungskonstante $\hat{u}_0$, wobei keine Wechselwirkung von Segmenten mit sich selbst oder mit mehr als einem anderen Segment zugelassen wird

$$\begin{aligned} e^{-\frac{\hat{u}_0}{2} \int\limits_{\Omega} d^d r \, [\hat{\rho}(\vec{r})]^2} &= 1 - \frac{\hat{u}_0}{2} \sum_{j \neq j'} \delta^d(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}) \, + \\ &+ \frac{\hat{u}_0^2}{8} \sum_{j \neq \ldots \neq j'''} \delta^d(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}) \delta^d(\vec{r}_{j''} - \vec{r}_{j'''}) + \ldots \quad . \end{aligned}$$

Mit dieser Entwicklung lassen sich für die M-Ketten-Greensfunktionen

$$\begin{aligned} &\hat{G}^{(M)}(\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_{2M}, n_1, \ldots, n_M) = \\ &\quad \int\limits_{\Omega} \mathcal{D}\left[\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_M\right] \, \exp\left(-\frac{1}{4l^2} \sum_{m=1}^{M} \sum_{j=1}^{n_m} [\vec{r}_j^{\,(m)} - \vec{r}_{j-1}^{\,(m)}]^2 \right. \\ &\qquad \left. - \frac{\hat{u}_0}{2} \int\limits_{\Omega} d^d r \, [\hat{\rho}^{(M)}(\vec{r})]^2 - i \sum_{m=1}^{M} (\vec{p}_{2m-1} \vec{r}_0^{\,(m)} + \vec{p}_{2m} \vec{r}_{n_m}^{\,(m)}) \right) \end{aligned} \tag{2.6}$$

entsprechende Feynman-Regeln konstruieren. Symbolisiert man den Propagator der freien ($\hat{u}_0 = 0$) Theorie

$$\hat{G}_0(\vec{p}, j - j') \quad = \quad e^{-\vec{p}^{\,2} l^2 (j-j')}$$

durch eine waagerechte Linie und verbindet miteinander wechselwirkende Segmente durch gestrichelte Linien („Vertices“), die einen Faktor $-\hat{u}_0$ beitragen, so läßt sich die Cluster-Entwicklung für die Zustandssumme einer einzelnen Kette schreiben als

$$\hat{\mathcal{Z}}(n) = \frac{(4\pi l^2)^{d/2}}{\Omega} \hat{G}^{(1)}(\vec{0}, \vec{0}, n) = \text{———} \; + $$  $+$  $+ \cdots$

Damit erhält man in erster Ordnung Störungstheorie

$$\hat{\mathcal{Z}}(n) \quad = \quad 1 - \hat{u}_0 (4\pi l^2)^{-d/2} \sum_{0 \leq j' \leq j'' \leq n} (j'' - j')^{-d/2} + O(\hat{u}_0^2) \quad . \tag{2.7}$$

Die Cluster-Entwicklung ist eine effektive Entwicklung in Potenzen von $\hat{u}_0 n^{\epsilon/2}$ mit $\epsilon = 4 - d$ und wird damit für lange Ketten und $d \leq 4$ sinnlos. Für $d > 4$ wird die Wechselwirkung der Segmente für lange Ketten irrelevant. Damit ist 4 die obere kritische Dimension unseres Modells. Um für $d < 4$ verwertbare Ergebnisse zu erhalten, muß man den Formalismus der Renormierungsgruppe anwenden, der lange Ketten auf kurze abbildet (vgl. Abschnitt 2.4).
Für Lösungen mehrerer Polymermoleküle mit nicht verschwindender Segmentkonzentration muß in der Störungstheorie zusätzlich der Effekt der „Abschirmung" („screening") beachtet werden: Gibt es einen großen „Überlapp" der Ketten $s := c_p R_g^d(n) \gg 1$ (Kettenkonzentration $c_p = M/\Omega$, Gyrationsradius der Einzelkette R_g), so wird die Abstoßung der Segmente eines Polymermoleküls untereinander durch die Wechselwirkung mit den Segmenten der anderen Ketten abgeschirmt. Man erhält das sogenannte „Blob"-Bild: die Polymere lassen sich als Gaußsche Ketten nicht miteinander wechselwirkender „Blobs" einer charakteristischen Größe, der Abschirmlänge ξ_E, beschreiben. Auf Längenskalen größer als ξ_E ist die Segmentabstoßung abgeschirmt, während innerhalb der Blobs die Polymerkette durch die Wechselwirkung der Segmente wie im thermodynamischen Limes der Einzelkette anschwillt. Dem Abschirmungs-Effekt muß durch die Umordnung der Störungstheorie Rechnung getragen werden, man erhält die Loop-Entwicklung. Wir wollen hier auf die Einzelheiten der Modifikation der Feynman-Regeln nicht eingehen, eine ausführliche Darstellung findet sich in [14, 15].

2.3 Limes der kontinuierlichen Kette

Für die weiteren Rechnungen ist es zweckmäßig, von dem diskreten Modell mit Segmenten der mikrokopischen Länge l_{eff} zu einer kontinuierlichen Beschreibung überzugehen. Dazu betrachten wir den Limes der kontinuierlichen Kette („continuous chain limit")

$$l \to 0 \quad , \quad \left.\begin{array}{l} S = l^2 n \\ u_0 = \hat{u}_0 l^{-4} \end{array}\right\} \text{fest} \quad . \tag{2.8}$$

Die Summen über die Segmentindizes j gehen über in Integrale mit der kontinuierlichen Variable $s = jl^2$. Für die Zustandssumme der Einzelkette (2.1) erhalten wir (Edwards-Modell [16, 17])

$$\hat{\mathcal{Z}}(n) \quad \to \quad \mathcal{Z}(S) = \frac{(4\pi l^2)^{d/2}}{\Omega} \int_\Omega \mathcal{D}\left[\vec{r}(s)\right] e^{-\int\limits_0^S ds \left(\frac{d\vec{r}(s)}{2ds}\right)^2 - \frac{u_0}{2} \int\limits_0^S ds ds' \delta^d(\vec{r}(s) - \vec{r}(s'))} \quad . \tag{2.9}$$

Zur Unterscheidung vom ursprünglichen diskreten Modell kennzeichnen wir die Größen, in denen der Limes der kontinuierlichen Kette durchgeführt wurde, hier und im Weiteren

dadurch, daß sie kein Dach tragen.
Der Ausdruck (2.9) trägt formalen Charakter und dient nur zur Entwicklung einer Störungstheorie. Streng genommen erhält man beim Übergang zur kontinuierlichen Kette zwar stetige, aber nicht differenzierbare Kurven $\vec{r}(s)$.
Durch den Übergang zur kontinuierlichen Kette entstehen in der Störungsentwicklung für die Greensfunktionen Ultraviolett-Divergenzen durch die Wechselwirkung eng benachbarter Segmente. Betrachten wir z.B. die erste Korrektur zur Zustandssumme (2.7)

$$\hat{u}_0(4\pi l^2)^{-d/2} \sum_{0\leq j'\leq j''\leq n} (j''-j')^{-d/2} \quad\rightarrow\quad u_0(4\pi)^{-d/2}\int_0^S ds'' \int_0^{s''} ds'(s''-s')^{-d/2}.$$

Dieser Ausdruck ist für $d \geq 2$ divergent. In der diskreten Theorie traten solche Probleme nicht auf, da der Abstand zweier Segmente nach unten durch die mikroskopische Längenskala l (cutoff) begrenzt wurde. Die Schwierigkeiten können für $d < 4$ durch eine „Massensubtraktion“ im chemischen Segmentpotential beseitigt werden. Dazu messen wir das chemische Segmentpotential $\mu_s = \hat{\mu}_s l^{-2}$ als Abstand von einem kritischen (im continuous chain limit divergenten) Wert μ_s^*, der sich entsprechend der Störungsentwicklung als Potenzreihe in der Kopplungskonstanten ergibt

$$\mu_s - \mu_s^* = -E_s \quad . \tag{2.10}$$

Damit erhalten wir für die „verallgemeinerte“ Zustandssumme

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_G(S,\mu_s) &\stackrel{\text{def}}{=} e^{\mu_s S}\mathcal{Z}(S) \\ &= \frac{(4\pi l^2)^{d/2}}{\Omega}\int_\Omega \mathcal{D}\left[\vec{r}(s)\right] e^{-E_s S - \int_0^S ds\left(\frac{d\vec{r}(s)}{2ds}\right)^2 - \frac{u_0}{2}\int_0^S ds ds' \delta^d(\vec{r}(s)-\vec{r}(s')) + \mu_s^* S} \\ &= e^{-E_s S}\mathcal{Z}_G(S,\mu_s^*) \quad , \end{aligned} \tag{2.11}$$

wobei $\mathcal{Z}_G(S,\mu_s^*)$ im Limes der kontinuierlichen Kette endlich ist.

2.4 Renormierung

Die universellen Eigenschaften langer Polymermoleküle, das Auftreten von Potenz- und Skalengesetzen mit von der Mikrostruktur des speziellen Moleküls unabhängigen charakteristischen Exponenten, lassen sich mit Hilfe des feldtheoretischen Konzeptes der Renormierungsgruppe verstehen. Dieser Formalismus erlaubt es außerdem, lange Ketten auf kurze abzubilden, und damit der Störungstheorie einen Sinn zu geben (vgl. Abschnitt 2.2), und beseitigt die UV-Divergenzen in $d = 4$ Dimensionen. Damit wird eine Entwicklung der Theorie um die obere kritische Dimension (ε-Entwicklung) möglich.
Wir führen eine renormierte Längenskala l_R ein und ersetzen in der unrenormierten Störungstheorie die physikalischen Parameter S, u_0, E_s des ursprünglichen Modells durch entsprechende renormierte Größen n_R, u, E_R:

$$\begin{aligned} S &= n_R l_R^2 Z_n \\ u_0 &= (4\pi)^{d/2} u l_R^{-\epsilon} Z_u \\ E_s &= E_R l_R^{-2} Z_n^{-1} \quad . \end{aligned} \tag{2.12}$$

Die renormierten Greensfunktionen (2.6) für die kontinuierliche Kette sind gegeben durch

$$\begin{aligned} & l_R^{d(1-M)} G_R^{(M)}(\vec{\bar{p}}_1, \ldots, \vec{\bar{p}}_{2M}, n_{1R}, \ldots, n_{MR}, u) \\ & = e^{-\mu_s^* \sum\limits_{m=1}^{M} S_m} \left(\frac{Z_n}{Z}\right)^M G^{(M)}(\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_{2M}, S_1, \ldots, S_M, u_0) \end{aligned}$$

mit $\bar{p}_i = p_i l_R$.
Für die renormierte Zustandssumme (2.11) erhalten wir also

$$\mathcal{Z}_G^{(R)}(n_R, E_R, u) = \frac{Z_n}{Z} \mathcal{Z}_G(S, E_s, u_0) \quad . \tag{2.13}$$

Das Renormierbarkeits-Theorem [15] garantiert, daß die Renormierungsfaktoren Z_u, Z_n und Z als Potenzreihen in u in jeder Ordnung Störungstheorie so gewählt werden können, daß die renormierten Greensfunktionen in $d \leq 4$ Dimensionen endlich sind.
Wir erhalten so zu einem physikalischen Ausgangsmodell je nach Wahl der renormierten Längenskala eine ganze Schar renormierter Modelle. Die physikalischen Größen müssen aber unabhängig von der Wahl von l_R sein. Jede Änderung von l_R muß also durch eine entsprechende Anpassung der anderen renormierten Parameter n_R, u, E_R aufgefangen werden. Diese Forderung führt auf die Renormierungsgruppen-Flußgleichungen. Für $l_R \to \infty$ strebt die renormierte Kopplung u gegen einen nichttrivialen Fixpunktwert $u^* > 0$ (excluded-volume-Fixpunkt), der das universelle Verhalten langer Polymerketten mit Selbstabstoßung beschreibt. In diesem „kritischen“ Limes: $u \to u^*$, Kettenlänge $N \to \infty$, Segmentkonzentration $c \to 0$, erhält man die typischen Skalen- und Potenzgesetze. Führen wir die Variable $f = u/u^*$ ein, so liefert die Integration der Flußgleichungen in minimaler Subtraktion und $d = 3$ [18]

$$\begin{aligned} l_R &= f|1-f|^{-1/\omega} H_u(f) s_l \\ n_R &= f^{-2}|1-f|^{1/\nu\omega} H_n(f) s_n n \quad , \end{aligned} \tag{2.14}$$

mit

$$\begin{aligned} H_u(f) &= (1+0.824f)^{0.25} \\ H_n(f) &= \frac{1-0.005f-0.028f^2+0.022f^3}{H_u^2(f)} \quad . \end{aligned} \tag{2.15}$$

Der Faktor Z/Z_n in (2.13) ergibt sich zu

$$\frac{Z}{Z_n} = \frac{Z(f_0)}{Z_n(f_0)} \left(\frac{1-f}{1-f_0}\right)^{-\frac{1}{\nu\omega}(\gamma-1)} \left(\frac{1+0.824f}{1+0.824f_0}\right)^{-0.302} \frac{F_z(f)}{F_z(f_0)} \frac{F_n(f_0)}{F_n(f)} \tag{2.16}$$

mit

$$\begin{aligned} F_n(f) &= \exp\left(-0.228f+0.206f^2-0.38f^3\right) \\ F_z(f) &= \exp\left(0.049f-0.0016f^2\right) \quad . \end{aligned} \tag{2.17}$$

Um die expliziten Resultate (2.14)-(2.17) zu erhalten, wurden die bis zur Ordnung u^6 (W_f) bzw. u^5 (ν_f, η_f) bekannten störungstheoretischen Ausdrücke für die Funktionen

$$\begin{aligned} W_f(f) &= -l_R \frac{d}{dl_R} f \\ \frac{1}{\nu_f(f)} - 2 &= l_R \frac{d}{dl_R} \ln Z_n \\ \eta_f(f) &= -l_R \frac{d}{dl_R} \ln Z \end{aligned}$$

Borel-resummiert und die so gewonnenen numerischen Ergebnisse geeignet analytisch parametrisiert.
Die gesamte Mikrostruktur-Abhängigkeit wurde in den Integrationskonstanten s_l, s_n und f_0 absorbiert. Die Fixpunkt-Kopplung und die Exponenten sind gegeben durch [19, 20, 21]

$$\begin{aligned} u^* &= 0.364 \\ \nu &= 0.588 \\ \omega &= 0.80 \\ \gamma &= 1.157 \quad . \end{aligned} \tag{2.18}$$

Am excluded-volume-Fixpunkt ($f = 1$) finden wir entsprechend

$$\begin{aligned} n_R &= \left(\frac{B}{l_R}\right)^{1/\nu} n \\ E_R &= (\hat{\mu}_s^* - \hat{\mu}_s) \left(\frac{l_R}{B}\right)^{1/\nu} \\ Z/Z_n &= \left(\frac{l_R}{B_1}\right)^{(\gamma-1)/\nu} \quad , \end{aligned} \tag{2.19}$$

mit Mikrostrukturkonstanten

$$\begin{aligned} B &= (H_n(1)s_n)^\nu H_u(1)s_l \\ B_1 &= H_u(1)s_l |1 - f_0|^{-\frac{1}{\omega}} \left(\frac{Z(f_0)}{Z_n(f_0)} \left(\frac{1.824}{1 + 0.824 f_0}\right)^{-0.302} \frac{F_z(1)}{F_z(f_0)} \frac{F_n(f_0)}{F_n(1)} \right)^{\frac{\nu}{1-\gamma}} . \end{aligned} \tag{2.20}$$

In den Ausdrücken (2.19) sind wir von der kontinuierlichen Kette wieder zum ursprünglich diskreten Modell übergegangen.

2.5 Wahl der renormierten Längenskala

Die vollständigen renormierten Ausdrücke sind unabhängig von der Wahl der Renormierungslänge. Da wir die Störungstheorie jedoch nicht zu allen Ordnungen durchführen können, wird diese Skaleninvarianz gebrochen: die Resultate in endlicher Ordnung Störungstheorie hängen von der Wahl von l_R ab. Im Sinne der Renormierungsgruppenidee, Mikrostruktur-Eigenschaften auf kleinen Skalen auszuintegrieren, sollten wir l_R so groß wie möglich wählen, aber nicht größer, als die kleinste makroskopische Skala des Problems. Für unsere Polymerketten gibt es zwei wesentliche Längenskalen. Der Gyrationsradius einer Einzelkette

$$R_g^2 \quad \sim \quad n_R l_R^2$$

ist die relevante Längenskala der excluded-volume-Wechselwirkung im **Verdünnten Limes**, in dem sich die einzelnen Ketten nicht oder kaum überlappen (Überlapp $s \ll 1$). Im **Halbverdünnten Limes** großen Überlapps ($s \gg 1$) wird seine Rolle durch die Abschirmlänge

$$\xi_E^2 \quad \sim \quad \frac{l_R^2}{c_R} \tag{2.21}$$

mit der renormierten Segmentkonzentration $c_R = (4\pi)^{d/2} \frac{u}{2} c_p N_R l_R^d$ (mittlere renormierte Kettenlänge N_R) übernommen (vgl. die Diskussion in Abschnitt 2.2). Auch im **Dichten Limes**, in dem eine endliche Segmentkonzentration durch eine endliche Zahl unendlich langer Ketten erreicht wird, ist die Abschirmlänge die relevante Längenskala, da sich hier die einzelnen Ketten selbst stark überlappen.
Die Renormierungslänge muß zwischen diesen verschiedenenen Grenzfällen interpolieren.

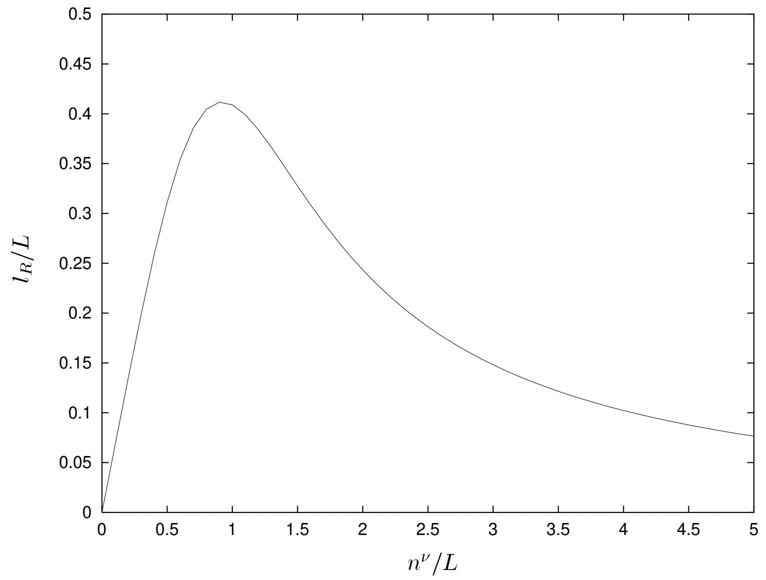

Abbildung 2.1: Wahl der renormierten Längenskala.

Deshalb wählen wir eine Crossover-Beziehung

$$l_R^{-2} \quad \sim \quad \frac{1}{R_g^2} + \frac{1}{\xi_E^2}$$

zur Festlegung von l_R. Explizit werden wir die Form

$$1 \quad = \quad \frac{n_0}{N_R} + \frac{c_R}{c_0} \tag{2.22}$$

verwenden. Die Parameter n_0, c_0 tragen der Tatsache Rechnung, daß unsere qualitativen Betrachtungen l_R nur bis auf Faktoren der Größenordnung 1 festlegen. In einer exakten Störungstheorie zu allen Ordnungen müssen die Ergebnisse unabhängig von l_R und damit von c_0 und n_0 sein. Deshalb ist es sinnvoll, diese Parameter so festzulegen, daß universelle Größen, die in einer endlichen Ordnung Störungstheorie berechnet wurden, möglichst insensitiv auf die Wahl von n_0 und c_0 werden. Derartige Argumente führen in 1-Loop-Ordnung auf die Werte [22]

$$\begin{aligned} n_0 \quad &= \quad 0.53 \\ c_0 \quad &= \quad 1.2 \quad . \end{aligned} \tag{2.23}$$

Zur Veranschaulichung der Crossover-Beziehung haben wir in Abb. 2.1 (l_R/L) für eine Einzelkette im excluded-volume-Limes ($f = 1$) gegen die Skalenvariable (n^ν/L) aufgetragen, die proportional zum Verhältnis des Gyrationsradius zur Systemgröße ist. Die Mikrostrukturkonstante B in (2.19) wurde auf den Wert $B = 0.4631$ gesetzt, der sich später beim Vergleich der Theorie mit den Monte-Carlo-Simulationen ergibt. Wir werden diesen Wert in allen Rechnungen in dieser Arbeit verwenden.

2.6 Resultate im unendlichen Volumen

Wir betrachten ein kanonisches Ensemble von M Ketten, in dem die mittlere Kettenlänge N durch das chemische Segmentpotential $\hat{\mu}_s$ kontrolliert wird. Unter dem Limes des unendlichen Volumens („bulk limit") verstehen wir den Grenzprozeß

$$\text{Umgebungsvolumen} \qquad \Omega \sim L^d \to \infty \qquad , \qquad R_g(N) \ll L$$

mit dem zur mittleren Kettenlänge N gehörenden Gyrationsradius $R_g(N) \sim N^\nu$. Die Beziehung $R_g(N) \ll L$ garantiert, daß in dem betrachteten Limes Rand-Effekte vernachlässigbar sind.

Verdünnter Limes

Im Verdünnten Limes

$$L \to \infty \quad , \qquad \left.\begin{array}{l} \text{mittlere Kettenlänge } N \\ \text{Zahl der Ketten } M \end{array}\right\} \text{fest}$$

haben wir

$$\left.\begin{array}{l} \text{Segmentkonzentration } c = MN/L^d \\ \text{Kettenkonzentration } c_p = M/L^d \end{array}\right\} \quad \to \quad 0$$

und damit einen verschwindenden Überlapp $s = c_p R_g^d(N) \ll 1$. Die einzelnen Ketten sind isoliert.
Im Grenzfall einer einzelnen Kette bekommen wir in der renormierten Theorie für die verallgemeinerte Zustandssumme (2.11) mit (2.13)

$$\mathcal{Z}_G(S, E_s, u_0) \quad = \quad \frac{Z}{Z_n} \mathcal{Z}_G^{(R)}(n_R, E_R, f) \quad .$$

Am excluded-volume Fixpunkt ($f = 1$) haben wir also mit (2.19)

$$\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s) \quad = \quad \left(\frac{l_R}{B_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\nu}} e^{(\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^*)n} \mathcal{Z}^{(R)}(n_R) \quad . \tag{2.24}$$

Mit der Crossover-Beziehung (2.22) erhalten wir $n_R \to n_0$ und daraus mit (2.24), (2.19)

$$\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s) \quad = \quad const. \cdot n^{\gamma-1} e^{(\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^*)n} \quad . \tag{2.25}$$

Dieser Ausdruck ist exakt in allen Ordnungen Störungstheorie. Die mittlere Kettenlänge ist gegeben durch

$$N \quad = \quad N(\hat{\mu}_s) \;=\; \frac{\gamma}{\hat{\mu}_s^* - \hat{\mu}_s} \quad .$$

Für die mittlere Segmentkonzentration und die Kettenlängenverteilung im Feldtheoretischen Ensemble (2.4) ergibt sich

$$\begin{aligned} c(\hat{\mu}_s) &= \frac{N}{L^d} \;=\; L^{-d} \frac{\gamma}{\hat{\mu}_s^* - \hat{\mu}_s} \;\to\; 0 \\ \hat{P}(n, \hat{\mu}_s) &= \frac{(\hat{\mu}_s^* - \hat{\mu}_s)^\gamma}{\Gamma(\gamma)} n^{\gamma-1} e^{-n(\hat{\mu}_s^* - \hat{\mu}_s)} \\ &= \frac{\gamma^\gamma N^{-\gamma}}{\Gamma(\gamma)} n^{\gamma-1} e^{-\gamma \frac{n}{N}} \quad . \end{aligned} \tag{2.26}$$

Halbverdünnter Limes

Im Halbverdünnten Limes

$$L \to \infty \quad , \quad \text{Segmentkonzentration}\, c \text{ fest}\, , \; R_g(N) \ll L$$

bekommen wir eine unendliche Zahl von Ketten $M \to \infty$ und einen starken Überlapp der Polymermoleküle $s \gg 1$. Die Polymere lassen sich als Gaußsche Ketten nicht miteinander wechselwirkender Blobs beschreiben (vgl. Abschnitt 2.2), wobei die charakteristische Blobgröße (Anzahl der Segmente pro Blob) $n_B^* \sim \xi_E^{1/\nu}$ durch die von der Segmentkonzentration abhängige Abschirmlänge bestimmt wird. Für Gaußsche Ketten hängt jedoch die verallgemeinerte Zustandssumme für M Ketten nicht mehr von den einzelnen Kettenlängen , sondern nur noch von der Segmentkonzentration ab. Damit geht die Kettenlängenverteilung im Feldtheoretischen Ensemble für $n \gg n_B^*$ über in eine Exponentialverteilung [23]

$$\hat{P}(n, \hat{\mu}_s) \quad \to \quad \frac{1}{N} e^{-n/N} \tag{2.27}$$

mit einer vom chemischen Segmentpotential abhängigen mittleren Kettenlänge N.

2.7 Beziehung zur φ^4-Theorie

Das Großkanonische Ensemble des Polymermodells kann auf die Landau-Ginzburg-Wilson-(LGW)-Feldtheorie abgebildet werden [4, 5, 6, 24, 25]. Betrachten wir das LGW-Funktional der φ^4-Theorie mit einem n-komponentigen Ordnungsparameter $\vec{\varphi}$

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_{LGW} &= \int [\mathcal{D}\varphi]\, e^{-\mathcal{H}[\varphi]} \\ \mathcal{H}[\varphi] &= \int d^d x \left\{ \frac{1}{2}\left(m_0^2(\vec{\varphi}(\vec{x}))^2 + (\nabla\vec{\varphi}(\vec{x}))^2\right) + \frac{u_0}{8}\left((\vec{\varphi}(\vec{x}))^2\right)^2 - \vec{h}\vec{\varphi}(\vec{x})\right\},\end{aligned} \tag{2.28}$$

so ist die Störungstheorie in der Kopplungkonstanten u_0 für das Großkanonische Ensemble (2.2) Ordnung für Ordnung identisch mit der für das LGW-Modell im formalen Limes verschwindender Komponentenzahl $n \to 0$ mit den Entsprechungen

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_s &\sim -m_0^2 \\ e^{\mu_p} &\sim \vec{h}^2 \quad .\end{aligned}$$

In die Störungsentwicklung der φ^4-Theorie geht die Komponentenzahl n nur in Form kombinatorischer Faktoren $p(n)$ für die einzelnen Diagramme ein. Diese Faktoren lassen sich als Potenzreihen in n schreiben $p(n) = p_0 + p_1 n + \ldots$. Der Limes $n \to 0$ ist dann so zu verstehen, daß die $p(n) = p_0$ gesetzt werden.
Die Kettenkonzentration kann formal geschrieben werden als

$$c_p = \frac{1}{2}\vec{h}\vec{M}_0 \tag{2.29}$$

mit der Magnetisierungsdichte $\vec{M}_0$, und die Segmentkonzentration ist in niedrigster Ordnung proportional zur Energiedichte

$$c \sim \vec{M}_0^2 \quad . \tag{2.30}$$

Die mittlere Kettenlänge ist gegeben durch $N = c/c_p$. Der kritische Limes des Polymermodells ($N \to \infty$, $c \to 0$) wird auf den kritischen Punkt der LGW-Theorie ($\vec{h} \to 0$, $m_0^2 = m_0^{*2}$) abgebildet.
Die „paramagnetische“ Phase ($\vec{h} \to 0$, $m_0^2 > m_0^{*2}$) entspricht dem Verdünnten Limes eines isolierten Polymermoleküls ($\mu_p \to -\infty$, $\hat{\mu}_s < \hat{\mu}_s^*$):

$$N \to N(\hat{\mu}_s) = const. \qquad c,\, c_p,\, s \to 0 \quad .$$

Die „ferromagnetische“ Phase ($\vec{h} \to 0$, $m_0^2 < m_0^{*2}$) beschreibt den Halbverdünnten Limes ($\mu_p \to -\infty$, $\hat{\mu}_s > \hat{\mu}_s^*$), in dem eine endliche Segmentkonzentration durch eine unendliche Zahl unendlich langer Ketten erreicht wird

$$c \to c(\hat{\mu}_s) = const. \qquad N,\, s \to \infty \quad .$$

Mit $c = c_p N$ verschwindet in diesem Limes die mittlere Kettenkonzentration, aber für die Zahl der Ketten M erhalten wir mit $s = c_p R_g(N)^d = M(N^\nu/L)^d$ und der Forderung

$(N^\nu/L) \to 0$ im bulk-Limes $M \to \infty$. Mit der Beziehung (2.29) haben wir

$$\frac{M}{L^d} \sim \vec{h}\vec{M}_0 \quad ,$$

und mit (2.30) und $c \to const.$ muß im Halbverdünnten Limes das Feld $\vec{h}$ schwächer als L^{-d} gegen Null gehen.
Der Grenzprozeß ($\vec{h} \sim L^{-d} \to 0$, $m_0^2 < m_0^{*2}$) beschreibt den Dichten Limes, in dem eine endliche Segmentkonzentration durch eine endliche Zahl von Ketten erreicht wird

$$c \to c(\hat{\mu}_s) = const. \qquad M = const. \qquad N \sim L^d,\ s \sim L^{d(\nu d-1)} \to \infty \quad .$$

Die Relation $\vec{h} \sim L^{-d}$ definiert für endliche L das „kleinste“ physikalisch sinnvolle Feld $\vec{h}$: Strebt $\vec{h}$ schneller gegen Null als L^{-d}, so erhalten wir eine verschwindende Zahl von Ketten $M \to 0$.

Kapitel 3

Feldtheorie im endlichen Volumen

3.1 Finite-Size-Effekte, Skalenhypothese

Wird die Korrelationslänge eines physikalischen Systems mit der Systemgröße vergleichbar, so können Randeffekte nicht mehr vernachlässigt werden. Es treten „finite-size-Effekte" auf, die Singularitäten im kritischen Verhalten werden abgerundet. Betrachten wir z.B. die verallgemeinerte Zustandssumme einer einzelnen Polymerkette am kritischen chemischen Potential $\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_s^*$ im unendlichen System (2.25)

$$\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s^*) \quad = \quad const. \cdot n^{\gamma - 1} \quad .$$

In einem endlichen System erwarten wir für kurze Ketten zunächst einen Anstieg von $\mathcal{Z}(n)$ mit dem typischen Bulk-Verhalten $\mathcal{Z}(n) \sim n^{\gamma-1}$, der jedoch, sobald sich der bulk-Gyrationsradius der Kette der Systemgröße nähert, abflachen und in einen Abfall übergehen muß. Für $n \to \infty$ schließlich wird $\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s^*)$ im endlichen System gegen Null konvergieren.

Konnten im ersten Kapitel im Limes des unendlichen Volumens noch finite- size-Effekte vernachlässigt werden, so spielen diese im Dichten Limes immer eine entscheidende Rolle: Hier wird eine endliche Segmentkonzentration durch eine endliche Anzahl von Ketten erreicht, d.h. die mittlere Kettenlänge ist proportional zum Umgebungsvolumen $N \sim L^d$. Für den bulk-Gyrationsradius bekommen wir damit $R_g(N) \sim N^\nu = L^{\nu d}$, und mit $\nu \geq 1/2$ haben wir für $d > 2$ immer $R_g \gg L$ im Limes $L \to \infty$. In der vorliegenden Arbeit soll der gesamte Crossover vom Verdünnten bis zum Dichten Limes untersucht werden. Dazu müssen wir also eine Störungstheorie konstruieren, die Randeffekte von vornherein systematisch mit einbezieht.

Einen ersten Ansatzpunkt zur Behandlung von finite-size-Effekten bietet die **„Finite-Size-Skalenhypothese"** [7, 8]. In einem endlichen System gibt es drei relevante Längenskalen: die Systemgröße L, die Korrelationslänge des unendlichen Systems ξ_{bulk} und eine mikroskopische Längenskala l. Die Skalenhypothese geht nun davon aus, daß in der Nähe eines kritischen Punktes die Abhängigkeit der thermodynamischen Größen von der mikroskopischen Skala l irrelevant wird. Dimensionslose Größen hängen damit nur noch von der Skalenvariable (ξ_{bulk}/L) ab. Eine thermodynamische Größe X, die sich als Funktion des Abstandes t zum kritischen Punkt $t = 0$ im Limes des unendlichen Volumens verhält wie

$$X_\infty(t) = t^{-\rho} X_\infty \quad ,$$

skalt im endlichen Volumen wie

$$X_L(t) = t^{-\rho} X_L \left(\frac{t^{-\nu}}{L} \right) \quad .$$

Für die Polymermoleküle muß t durch die inverse Kettenlänge ersetzt werden. Damit erwarten wir für die verallgemeinerte Zustandssumme eine Skalenform

$$\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s) = n^{\gamma-1} e^{(\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^*)n} \mathcal{Z}^* \left(\frac{n^\nu}{L} \right) \tag{3.1}$$

mit der Skalenfunktion $\mathcal{Z}^*$ und $\mathcal{Z}^*(x) \to const.$ für $x \to 0$.
Die Gültigkeit der Skalenhypothese kann aus Renormierungsgruppen-Argumenten hergeleitet werden (vgl. z.B. [26, 27]).

3.2 Probleme der konventionellen Störungstheorie

Zur Behandlung verschiedener Randbedingungen ist es sinnvoll, in der Zustandssumme (2.9) zu einer feldtheoretischen Formulierung überzugehen. Dazu führen wir ein Hilfsfeld $\varphi(\vec{r})$ ein und nutzen die formale Beziehung (auf die explizite Definition von $\mathcal{D}[\varphi]$ gehen wir etwas später genauer ein)

$$\int \mathcal{D}[\varphi] \, e^{-\frac{1}{2u_0} \int d^d r \, \varphi^2(\vec{r})} = 1 \quad . \tag{3.2}$$

Schieben wir einen solchen Faktor 1 in den Ausdruck (2.9) ein und ersetzen $\varphi(\vec{r}) \to \varphi(\vec{r}) + iu_0\rho(\vec{r})$, so erhalten wir

$$\mathcal{Z}(S) = \frac{(4\pi l^2)^{d/2}}{\Omega} \int \mathcal{D}[\varphi] \, e^{-\frac{1}{2u_0} \int\limits_\Omega d^d r \, \varphi^2(\vec{r})} \int\limits_\Omega \frac{d^d r d^d r'}{(4\pi l^2)^{d/2}} G(\vec{r}, \vec{r}\,', S, \varphi) \tag{3.3}$$

mit der Greensfunktion

$$G(\vec{r}, \vec{r}\,', S, \varphi) = \int\limits_{\vec{r}(0)=\vec{r}\,'}^{\vec{r}(S)=\vec{r}} \mathcal{D}[\vec{r}(s)] e^{-\int\limits_0^S ds \left[(\frac{d\vec{r}(s)}{2\,ds})^2 + i\varphi(\vec{r}(s)) \right]} \quad . \tag{3.4}$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite ist gerade die Pfadintgraldarstellung der Greensfunktion der Diffusionsgleichung

$$[\partial/\partial S - \Delta_{\vec{r}} + i\varphi(\vec{r})] G(\vec{r}, \vec{r}\,', S, \varphi) = 0 \tag{3.5}$$

mit der Anfangsbedingung

$$G(\vec{r},\vec{r}\,',S=0,\varphi) \quad = \quad \delta^d(\vec{r}-\vec{r}\,') \quad . \tag{3.6}$$

Der bis hier formalen Funktionalintegration $\mathcal{D}[\varphi]$ muß durch eine geeignete Modenzerlegung des Hilfsfeldes Sinn verliehen werden

$$\varphi(\vec{r}) = \sqrt{u_0}\sum_{\vec{k}} \tilde{\varphi}_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \qquad , \qquad \mathcal{D}[\varphi] \to \mathcal{N}\prod_{\vec{k}} d\tilde{\varphi}_{\vec{k}} \quad ,$$

wobei die Moden $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ den jeweiligen Randbedingungen für $\varphi(\vec{r})$ entsprechend gewählt werden. Der Normierungsfaktor $\mathcal{N}$ wird so festgelegt, daß (3.2) gilt.
Für das Großkanonische Ensemble (2.2) erhalten wir nach dem Übergang zur Feldtheorie im Limes der kontinuierlichen Kette

$$\mathcal{Z}_{gk}[\mu] \quad = \quad \int \mathcal{D}[\varphi]\, e^{-\mathcal{S}[\varphi]} \tag{3.7}$$

mit der Wirkung

$$\begin{aligned} \mathcal{S}[\varphi] \quad &= \quad \frac{1}{2u_0}\int_\Omega d^dr\, \varphi^2(\vec{r}) - \int_0^\infty dS\, e^{\mu_p - E_s S}\, \mathcal{Z}_0(S,[\varphi]) \\ \mathcal{Z}_0(S,[\varphi]) \quad &= \quad \int_\Omega \frac{d^dr\, d^dr'}{(4\pi l^2)^d}\, G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi) \quad . \end{aligned} \tag{3.8}$$

Die Loop-Entwicklung erhält man aus der Entwicklung des Feldes $\varphi(\vec{r})$ um die die Wirkung minimierende „Meanfield"-Lösung $\varphi_0(\vec{r})$.

Die Beziehung

$$\langle \rho(\vec{r}) \rangle \quad = \quad \frac{i}{u_0}\, \langle \varphi(\vec{r}) \rangle \tag{3.9}$$

für die mittlere Segmentdichte gibt dem eingeführten Hilfsfeld $\varphi(\vec{r})$ physikalische Bedeutung und sichert, daß an die mittlere Segmentdichte gestellte Randbedingungen direkt für das Hilfsfeld übernommen werden können. Die Beziehung (3.9) läßt sich zeigen, indem man durch die Einführung eines Quellenterms in der Zustandssumme (2.9) zum erzeugenden Funktional übergeht

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\sigma] \quad &= \quad \frac{(4\pi l^2)^{d/2}}{\Omega}\int_\Omega \mathcal{D}\left[\vec{r}(s)\right]\, e^{-\int_0^S ds\left(\frac{d\vec{r}(s)}{2ds}\right)^2 - \frac{u_0}{2}\int_0^S ds ds'\,\delta^d(\vec{r}(s)-\vec{r}(s')) + \int_\Omega d^dr\,\sigma(\vec{r})\rho(\vec{r})} \\ &= \quad \frac{(4\pi l^2)^{d/2}}{\Omega}\int_\Omega \mathcal{D}\left[\vec{r}(s)\right]\, e^{-\int_0^S ds\left(\frac{d\vec{r}(s)}{2ds}\right)^2 - \frac{u_0}{2}\int_0^S ds ds'\,\delta^d(\vec{r}(s)-\vec{r}(s')) + \int_0^S ds\,\sigma(\vec{r}(s))} \quad . \end{aligned}$$

Bei der Einführung des Hilfsfeldes setzen wir entsprechend $\varphi(\vec{r}) \to \varphi(\vec{r}) + iu_0\rho(\vec{r}) - i\sigma(\vec{r})$ und erhalten

$$\mathcal{Z}[\sigma] = \frac{1}{\Omega}\int \mathcal{D}[\varphi]\, e^{-\frac{1}{2u_0}\int\limits_\Omega d^d r\,(\varphi^2(\vec{r})-\sigma^2(\vec{r}))+\frac{i}{u_0}\int\limits_\Omega d^d r\,\varphi(\vec{r})\sigma(\vec{r})} \int\limits_\Omega d^d r d^d r' G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi)\;.$$

Die mittlere Segmentdichte $\langle\rho(\vec{r})\rangle$ bzw. das mittlere Hilfsfeld $\frac{i}{u_0}\langle\varphi(\vec{r})\rangle$ sind dann jeweils durch die Funktionalableitung des erzeugenden Funktionals nach der Quelle $\sigma(\vec{r})$ gegeben.

Im Dichten Limes bricht die konventionelle Störungsrechnung zusammen [12]: Berechnet man z.B. die mittlere Segmentdichte $\tilde{c} = cl^2$ in erster Ordnung Loop-Entwicklung für periodische Randbedingungen, so erhält man im Dichten Limes den (unrenormierten) Ausdruck

$$\tilde{c} = \tilde{c}_0\left[1 - \frac{1}{2\bar{M}} - u_0\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\,\frac{1}{k^2(k^2+2u_0\tilde{c})}\right]$$

mit der mittleren Anzahl der Ketten $\bar{M}$ und dem Null-Loop-Resultat für die Segmentdichte $\tilde{c}_0$. Man sieht, daß der führende Term der 1-Loop-Korrektur, $1/\bar{M}$, für kleine $\bar{M}$ von derselben Größenordnung wie der Null-Loop-Term ist. Damit wird die Loop-Entwicklung für eine geringe Zahl von Ketten sinnlos. Man kann zeigen, daß dieselben Schwierigkeiten auch im kanonischen Ensemble mit einer festen Kettenzahl auftreten. Die störenden $1/\bar{M}$-Terme sind die Beiträge aus der störungstheoretischen Behandlung der Nullmode. Derartige Probleme sind aus der φ^4-Theorie bekannt. Wir werden deshalb im nächsten Abschnitt zunächst auf die bekannten finite-size-Methoden der Feldtheorie eingehen, um Lösungsmöglichkeiten für unser Polymerproblem zu diskutieren.

3.3 Finite-size-Methoden in der Feldtheorie

In der Landau-Ginzburg-Wilson-φ^4-Theorie (2.28) mit einem n-komponentigen Ordnungsparameter $\vec{\varphi}$ (nicht zu verwechseln mit dem im letzten Abschnitt eingeführten Hilfsfeld) treten durch die störungstheoretische Behandlung der Nullmode ganz ähnliche Probleme wie für das Polymermodell auf. Die Meanfield-Näherung zeigt auch im endlichen System einen scharfen Phasenübergang. Damit ist eine Entwicklung der Theorie um die Meanfield-Lösung ungeeignet, finite-size-Effekte zu beschreiben, die ja gerade zu einer Abrundung der bulk-Singularitäten führen sollen. Wir werden im Weiteren mit dem Begriff „Nullmode“ generell die Meanfield-Lösung für das Feld φ bezeichnen. Die Lösung des Problems besteht dann darin, nur die höheren Moden störungstheoretisch zu behandeln und die Nullmode exakt auszuintegrieren.

Periodische Randbedingungen

Die Nullmodentheorie für das φ^4-Modell wurde zuerst für periodische Randbedingungen entwickelt [9, 10]. Man betrachtet als Umgebungsvolumen einen d-dimensionalen Würfel der Kantenlänge L und zerlegt den Ordungsparameter

$$\vec{\varphi}(\vec{x}) = \vec{\varphi}_0 + \vec{\sigma}(\vec{x})$$

in die konstante Nullmode $\vec{\varphi}_0$ und den Anteil der höheren Moden

$$\vec{\sigma}(\vec{x}) \quad = \quad \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{k \neq 0} \tilde{\vec{\varphi}}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{x}} \quad , \quad k_\alpha = \frac{2\pi}{L}\kappa_\alpha \quad , \quad \kappa_\alpha = \pm 1, \pm 2, \ldots \quad .$$

Damit erhält man für das Landau-Ginzburg-Wilson-Funktional ((2.28), $\vec{h} = 0$)

$$\mathcal{Z}_{LGW} \quad = \quad \int d\vec{\varphi}_0 \, e^{-\mathcal{H}_0[\vec{\varphi}_0] - \Gamma_{eff}[\vec{\varphi}_0]}$$

mit

$$\mathcal{H}_0[\vec{\varphi}_0] \quad = \quad \Omega \left(\frac{1}{2} m_0^2 \vec{\varphi}_0^2 + \frac{u_0}{8} \left(\vec{\varphi}_0^2\right)^2 \right)$$

und dem effektiven Potential für die Nullmode

$$\Gamma_{eff}[\vec{\varphi}_0] \quad = \quad -\ln \int \mathcal{D}[\vec{\sigma}] e^{-\mathcal{H}_1[\vec{\varphi}_0, \vec{\sigma}]} \quad , \quad \mathcal{H}_1[\vec{\varphi}_0, \vec{\sigma}] = \mathcal{H}[\vec{\varphi}] - \mathcal{H}_0[\vec{\varphi}_0] \quad .$$

Γ_{eff} wird nun störungstheoretisch berechnet und anschließend die Nullmode numerisch ausintegriert. Waren die ursprünglichen Methoden zur Berechnung des effektiven Potentials [9, 10] nur für die paramagnetische Phase $m_0^2 > m_0^{*2}$ geeignet, so konnte die Theorie für $n = 1$ inzwischen auch auf den ferromagnetischen Bereich erweitert werden [11, 28, 29]. Für $n \geq 2$ treten für $m_0^2 < m_0^{*2}$ zusätzliche Probleme durch die Goldstone-Moden der gebrochenen $O(n)$-Symmetrie auf [30].

Dirichlet-Randbedingungen

Für Dirichlet-Randbedingungen ($\vec{\varphi} = 0$ auf dem Rand) wird der Nullmoden- Formalismus dadurch kompliziert, daß die Nullmode selbst ortsabhängig wird $\vec{\varphi}_0 = \vec{\varphi}(\vec{x})$. Außerdem müssen verschiedene Nullmoden in der para- bzw. ferromagnetischen Phase unterschieden werden [11, 31, 32, 33]. Dies war für periodische Randbedingungen nicht nötig, da dort die Meanfield-Lösung in beiden Bereichen durch eine Konstante gegeben ist. Betrachtet man z.B. für $n = 1$ einen d-dimensionalen Würfel der Kantenlänge L mit Dirichlet-Randbedingungen in z-Richtung und periodischen Randbedingungen in allen anderen Richtungen ($\vec{r}_\perp$), dann ist die Meanfield-Lösung für $m_0^2 - m_0^{*2} \geq -\pi^2/L^2$ durch $\varphi_{MF} \equiv 0$ gegeben, während sie für $m_0^2 - m_0^{*2} < -\pi^2/L^2$ durch ein elliptisches Integral bestimmt wird.
Für $m_0^2 - m_0^{*2} \geq -\pi^2/L^2$ ist eine Entwicklung mit der Nullmode

$$\varphi_0(z) \quad = \quad \tilde{\varphi}_0 \sqrt{2} \sin(\pi z/L)$$

und den höheren Moden

$$\sigma(\vec{x}) \quad = \quad \sum_{k \neq 0} \tilde{\varphi}_{1\vec{k}} \sin(\pi z/L) e^{i\vec{k}\vec{r}_\perp} + \sum_{j>1} \sum_{\vec{k}} \sin(\pi j z/L) e^{i\vec{k}\vec{r}_\perp}$$

sinnvoll [34].
Für $m_0^2 - m_0^{*2} < -\pi^2/L^2$ sollte als Nullmode dagegen $\varphi_0(z) = \tilde{\varphi}_0 \varphi_{MF}(z)$ gewählt werden. Wegen der komplizierten Struktur der Meanfield-Lösung ist es jedoch praktisch

unmöglich, eine Nullmodentheorie mit den entsprechenden höheren, zu φ_{MF} orthogonalen Moden zu konstruieren. Einen ersten Anhaltspunkt für die durch die Dirichlet-Randbedingungen hervorgerufenen Effekte weit unterhalb von m_0^{*2} kann jedoch bereits die Meanfield-Theorie selbst liefern. Es ist auch noch möglich, nur die Amplitude der Nullmode, $\tilde{\varphi}_0$, auszuintegrieren, und alle höheren Moden zu vernachlässigen. Diese Näherung wird als „Lowest Mode Approximation" bezeichnet [11, 35, 36].

3.4 Lösungsmöglichkeiten für das Polymerproblem

In diesem Abschnitt wollen wir verschiedene Ansätze zur Behandlung der finite-size-Effekte in der Polymertheorie diskutieren. Eine erste Möglichkeit besteht darin, die Abbildung des Polymermodells auf die LGW-Theorie zu nutzen und die dort entwickelten Methoden direkt zu übernehmen. Ein solcher Weg wurde in [13] gewählt. Ausgangspunkt ist das erzeugende Funktional (2.28) für das φ^4-Modell. In Null-Loop-Ordnung nehmen wir nur den Beitrag der Nullmode $\vec{\varphi}_0(\vec{x}) = \vec{\varphi}_0 \psi_0(\vec{x})$ mit (Lowest-Mode-Approximation) und erhalten

$$\mathcal{Z}_{LGW} = \int d\vec{\varphi}_0 \exp\left(-\hat{A}\vec{\varphi}_0^2 - \hat{B}\vec{\varphi}_0^4 + \hat{C}\vec{h}\vec{\varphi}_0\right)$$

mit entsprechenden Konstanten

$$\begin{aligned}
\hat{A} &= \frac{1}{2}\int d^dx\, \left(m_0^2\psi_0^2(\vec{x}) + (\nabla\psi_0(\vec{x}))^2\right) \\
\hat{B} &= \frac{u_0}{8}\int d^dx\, \psi_0^4(\vec{x}) \\
\hat{C} &= \int d^dx\, \psi_0(\vec{x}) \quad ,
\end{aligned}$$

die sich aus der jeweiligen expliziten Form $\psi_0(\vec{x})$ der Nullmode ergeben. Durch einen Einschub

$$e^{-\hat{B}\vec{\varphi}_0^4} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\lambda\, e^{-(\lambda^2 + 2i\sqrt{\hat{B}}\lambda\vec{\varphi}_0^2)}$$

kann man dafür auch schreiben

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}_{LGW} &= \int d\vec{\varphi}_0 \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\lambda \exp\left[-\left(\lambda^2 + \vec{\varphi}_0^2(\hat{A} + 2i\sqrt{\hat{B}}\lambda) - \hat{C}\vec{h}\vec{\varphi}_0\right)\right] \\
&= \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\lambda\, e^{-\left(\lambda^2 - \frac{\vec{h}^2\hat{C}^2}{4(\hat{A}+2i\sqrt{\hat{B}}\lambda)}\right)} \left(\frac{\pi}{(\hat{A} + 2i\sqrt{\hat{B}}\lambda)}\right)^{n/2} \quad .
\end{aligned}$$

Nun kann der Übergang zum Großkanonischen Ensemble der Polymere durch den formalen Limes $n \to 0$ erfolgen

$$\mathcal{Z}_{gk}[\mu] = \lim_{n\to 0} \mathcal{Z}_{LGW} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\lambda\, e^{-\left(\lambda^2 - \frac{\vec{h}^2\hat{C}^2}{4(\hat{A}+2i\sqrt{\hat{B}}\lambda)}\right)} \quad .$$

Wir skalen die Variable λ und die Konstanten $\hat{A}$, $\hat{B}$ und $\hat{C}$ um, so daß die entsprechenden Ausdrücke A, B, C nicht mehr explizit von L abhängen

$$\begin{array}{ccl} \lambda & \to & \lambda L^{-d/2} \\ \hat{A} & \to & A = \hat{A} \\ \hat{B} & \to & B = \hat{B} L^{d} \\ \hat{C} & \to & C = \hat{C} L^{-d/2} \end{array}$$

und erhalten

$$\mathcal{Z}_{gk}[\mu] \;=\; \lim_{n\to 0} \mathcal{Z}_{LGW} \;=\; \left(\frac{L^d}{\pi}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\lambda\, e^{-L^d\left(\lambda^2 - \frac{\vec{h}^2 C^2}{4(A+2i\sqrt{B}\lambda)}\right)} \quad .$$

Dieser Ausdruck kann für große L durch eine Sattelpunkts-Integration ausgewertet werden. Durch Differentiation nach h erhält man die Zustandssumme des Feldtheoretischen Ensembles einer Einzelkette (2.4)

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_F &= \frac{1}{L^d} \frac{\partial^2}{\partial h^2} \mathcal{Z}_{gk} \bigg|_{h=0} \\ &= \begin{cases} \frac{1}{2A} & , \quad A > 0 \\ \frac{L^{d/2}\sqrt{\pi}}{2\sqrt{B}} e^{L^d \frac{A^2}{4B}} & , \quad A < 0 \quad . \end{cases} \end{aligned}$$

Für periodische Randbedingungen ist die Nullmode eine Konstante $\psi_0(\vec{x}) \equiv L^{-d/2}$ und damit haben wir $A = (\hat{\mu}_s^* - \hat{\mu}_s)/2$, $B = u_0/8$. Durch inverse Laplacetransformation ergibt sich aus $\mathcal{Z}_F$ für die Zustandssumme der Einzelkette

$$\mathcal{Z}_G(S,\mu_s) \;=\; \begin{cases} e^{(\mu_s-\mu_s^*)S} & , \quad \mu_s < \mu_s^* \\ e^{(\mu_s-\mu_s^*)S} e^{-\frac{u_0 S^2}{2L^d}} & , \quad \mu_s > \mu_s^* \quad . \end{cases} \tag{3.10}$$

Man sieht also, daß für $\mu_s < \mu_s^*$ in führender Ordnung keine finite-size-Korrekturen auftreten. Wir werden jedoch später zeigen, daß der Korrekturterm $e^{-\frac{u_0 S^2}{2L^d}}$ auch für $\mu_s < \mu_s^*$ gültig ist.

Für Dirichlet-Randbedingungen wird in [13] vorgeschlagen, eine konstante Nullmode zunächst mitzunehmen und damit mit einem „übervollständigen“ Satz von Basisfunktionen zu arbeiten. Man erhält dann in der Lowest-Mode-Approximation erst einmal dasselbe Ergebnis wie für periodische Randbedingungen. Es ist unklar, wie der Beitrag der zusätzlichen konstanten Mode nachträglich kompensiert werden soll. Wir gehen deshalb davon aus, daß es sinnvoller ist, als Nullmode für Dirichlet-Randbedingungen gleich eine örtlich variierende Funktion anzunehmen, wie es im vorherigen Abschnitt diskutiert wurde.

Für Dirichlet-Randbedingungen in allen d Dimensionen betrachten wir nur den Fall $m_0^2 - m_0^{*2} \geq -d\pi^2/L^2$. Dort ist die Meanfield-Lösung durch $\varphi_{MF} \equiv 0$ gegeben und die

Nullmode kann durch

$$\psi_0(\vec{x}) \quad = \quad \left(\frac{2}{L}\right)^{d/2} \prod_{\alpha=1}^{d} \sin\left(\frac{\pi x_\alpha}{L}\right)$$

approximiert werden. Für die Zustandssumme erhalten wir

$$\mathcal{Z}_G(S,\mu_s) \quad = \quad e^{(\mu_s-\mu_s^*)S} e^{-d\left(\frac{\pi^2}{L^2}\right)S} \quad , \quad \mu_s < \mu_s^* + d\pi^2/L^2 \quad . \tag{3.11}$$

Für $m_0^2 - m_0^{*2} < -d\pi^2/L^2$ und $d > 1$ ist die analytische Lösung der Meanfield-Gleichung nicht bekannt.

Will man über die Lowest-Mode-Approximation hinausgehen, muß man die höheren Moden mit einbeziehen. In 1-Loop-Ordnung erhält man für periodische Randbedingungen und $\mu_s > \mu_s^*$ ein effektives Potential für die Nullmode (vgl. [13, 12])

$$\Gamma_{eff}[\vec{\varphi}_0] \quad = \quad -\frac{1}{2}\sum_{k\neq 0} \ln\left(\frac{A + k^2/4 + 2B\vec{\varphi}_0^2}{A + k^2/4 + 6B\vec{\varphi}_0^2}\right) \quad .$$

Zur Ausintegration der Nullmode müssen Integrale der Form

$$\int_0^\infty dx \exp\left[-L^d\left((\mu_s^* - \mu_s)x + \frac{u_0}{2}x^2 + \frac{L^{-d}}{2}\sum_{k\neq 0}\ln\left(\frac{(\mu_s^* - \mu_s) + k^2 + 3u_0 x}{(\mu_s^* - \mu_s) + k^2 + u_0 x}\right)\right)\right]$$

ausgewertet werden. Dieser Ausdruck trägt zunächst nur formalen Charakter. Für $(\mu_s^* - \mu_s) < 0$ und kleine Werte für k^2 und x enthält die Summe im Exponenten singuläre Beiträge. Aber auch eine Entwicklung um den Sattelpunkt $x_s = (\mu_s - \mu_s^*)/u_0 + O(u_0^0)$ ist nicht möglich, da die Fluktuationen um x_s von der Größenordnung $L^{-d/2} \gg L^{-2} \sim k^2$ für $d < 4$ sind, und damit ihr Beitrag zur Summe der Logarithmen nicht definiert ist. Diese Probleme sind darauf zurückzuführen, daß im φ^4-Formalismus dem für das Polymerensemble wichtigen Effekt der Abschirmung nicht adäquat Rechnung getragen wird (vgl. [12]). Der Formalismus ist für eine Diskussion des Crossovers vom Verdünnten zum Dichten Limes nicht geeignet. Damit ist erst einmal auch die Aussagekraft des Null-Loop-Resultats (3.10) für $\hat{\mu}_s > \hat{\mu}_s^*$ fraglich. Wir werden uns jedoch später davon überzeugen, daß dieses Ergebnis übernommen werden kann.

Eine zweite Möglichkeit, finite-size-Effekte zu behandeln, liegt darin, eine Nullmodentheorie direkt für das Polymermodell (3.7), (3.8) zu konstruieren. Wir müssen also eine Störungstheorie für die Laplacetransformierte der Greensfunktion (3.4)

$$\tilde{G}(\vec{r},\vec{r}\,',E_s,\varphi) \quad = \quad \int_0^\infty dS\, e^{-E_s S}\, G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi) \tag{3.12}$$

entwickeln. Mit (3.5) haben wir

$$[E_s - \Delta_{\vec{r}} + i\varphi(\vec{r})]\tilde{G}(\vec{r},\vec{r}\,',E_s,\varphi) \quad = \quad \delta^d(\vec{r}-\vec{r}\,') \quad , \tag{3.13}$$

und mit einer Zerlegung des Feldes $\varphi(\vec{r}) = \varphi_0 + \sigma(\vec{r})$ in eine konstante Nullmode φ_0 und einen dazu orthogonalen Anteil $\sigma(\vec{r})$ für periodische Randbedingungen erhält man daraus die Iterationsgleichung

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\vec{r},\vec{r}\,',E_s,\varphi) &= \tilde{G}(\vec{r},\vec{r}\,',E_s,\varphi_0) \\ &\quad -i\int d^d r_1\, \tilde{G}(\vec{r},\vec{r}_1,E_s,\varphi_0)\sigma(\vec{r}_1)\tilde{G}(\vec{r}_1,\vec{r}\,',E_s,\varphi) \quad . \end{aligned} \tag{3.14}$$

Durch wiederholtes Anwenden dieser Gleichung ergibt sich eine Störungsentwicklung für $\tilde{G}$. Mit

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \sqrt{u_0}L^{-d/2}\tilde{\varphi}_0 \\ \sigma(\vec{r}) &= \sqrt{u_0}L^{-d/2}\sum_{k\neq 0}\tilde{\varphi}_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad , \quad k_\alpha = \frac{2\pi}{L}\kappa_\alpha \quad , \quad \kappa_\alpha = \pm 1, \pm 2, \ldots \end{aligned} \tag{3.15}$$

und der Abkürzung

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\vec{r},\vec{r}\,',E_s,\varphi_0) &= \tilde{G}(\vec{r},\vec{r}\,',E_s+i\varphi_0,\varphi\equiv 0) \\ &= \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}\,')}\frac{1}{E_s+i\varphi_0+k^2} \\ &= \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}\,')}g_k \end{aligned}$$

können wir schreiben

$$\begin{aligned} \int d^d r\, d^d r'\, \tilde{G}(\vec{r},\vec{r}\,',E_s,\varphi) = L^d \Bigg\{ g_0 + g_0^2\sum_{n=2}^{\infty}(-i)^n L^{-nd/2}u_0^{n/2} \;\times \\ \times \sum_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_{n-1}} \tilde{\varphi}_{\vec{k}_1}\tilde{\varphi}_{\vec{k}_2-\vec{k}_1}\cdots\tilde{\varphi}_{\vec{k}_{n-1}-\vec{k}_{n-2}}\tilde{\varphi}_{-\vec{k}_{n-1}}\prod_{j=1}^{n-1}g_{k_j} \Bigg\} \quad . \end{aligned} \tag{3.16}$$

Man kann nun die $\vec{k}\neq 0$-Moden Ordnung für Ordnung ausintegrieren, um ein effektives Potential für die Nullmode φ_0 zu erhalten

$$e^{-\Gamma_{eff}(\varphi_0)} = \int\prod_{k\neq 0}\frac{d\tilde{\varphi}_{\vec{k}}}{\sqrt{\pi}}\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{k\neq 0}\tilde{\varphi}_{\vec{k}}\tilde{\varphi}_{-\vec{k}} + e^{\mu_p}L^d g_0\left(1+g_0\sum\ldots\right)\right\} \quad .$$

Da $\vec{\sigma}(\vec{r})$ nur $k\neq 0$-Moden enthält, treten in der Entwicklung (3.16) keine $\tilde{\varphi}_0$ auf, es gilt also $\vec{k}_2\neq\vec{k}_1$ usw.. Das heißt jedoch nicht, daß alle $\vec{k}\neq 0$ sein müssen. Wir erhalten in jeder Ordnung Terme, in denen zusätzliche g_0 auftreten. Genau diese Terme sind es jedoch, die dafür sorgen, daß im Dichten Limes für geringe mittlere Kettenzahl in der Störungsentwicklung in jeder Loop-Ordnung Beiträge der Größe $O(1)$ auftreten. Obwohl wir die $\tilde{\varphi}_0$-Anteile getrennt behandelt haben, treten durch die impliziten Beiträge der

Nullmode in der Störungsentwichlung für $\tilde{G}$ dieselben Schwierigkeiten wie in der konventionellen Loop-Entwicklung auf. Die Störungsentwicklung des effektiven Potentials der Nullmode ordnet falsch. Das Problem kann umgangen werden, indem man den gesamten $k = 0$–Unterraum exakt behandelt [12]. Mit den Projektoren

$$\mathbf{P} = |\psi_0\rangle\langle\psi_0| \qquad , \qquad \mathbf{Q} = 1 - \mathbf{P}$$

auf die Null- bzw. höheren Moden läßt sich $\int\limits_{r,r'} \tilde{G}$ ausdrücken als

$$\int d^d r \, d^d r' \, \tilde{G}(\vec{r}, \vec{r}\,', E_s, \varphi)$$
$$= L^d \left\langle \psi_0 \left| \frac{1}{E_s + i\varphi_0 - \mathbf{P}\varphi\mathbf{Q}[\mathbf{Q}(E_s - \triangle_{\vec{r}} + i\varphi)\mathbf{Q}]^{-1}\mathbf{Q}\varphi\mathbf{P}} \right| \psi_0 \right\rangle \quad .$$

$[\mathbf{Q}(E_s - \triangle_{\vec{r}} + i\varphi)\mathbf{Q}]^{-1}$ ist im $k \neq 0$-Unterraum definiert und kann entwickelt werden, wobei keine g_0-Anteile mehr auftreten. Allerdings kann man die dann auftretenden $\tilde{\varphi}_{\vec{k}\neq 0}$-Integrale zur Berechnung des effektiven Potentials für die Nullmode nicht mehr auswerten.

Wir sehen, daß die üblichen Methoden zur Behandlung von finite-size-Effekten in der Feldtheorie nicht einfach für das Polymermodell übernommen werden können. Der Effekt der Abschirmung spielt für den Übergang zum Dichten Limes eine entscheidende Rolle und muß in der Störungstheorie entsprechend behandelt werden. In Kapitel 4 werden wir sehen, daß im endlichen Volumen die Abschirmung selbst für eine einzelne Kette im Dichten Limes wichtig wird. Das Polymer zerfällt in unkorrelierte Teilstücke, die sich gegenseitig abschirmen.

Zur Beschreibung lokaler Größen des Polymersystems in der Nähe der Wand des Umgebungsvolumens wurde eine Reihe von Methoden entwickelt [37, 38, 39], die auf der Beziehung zur φ^4-Theorie aufbauen und die Theorie der kritischen Phänomene in halbunendlichen Geometrien nutzen.
Ausgangspunkt der Betrachtungen ist ein Hamiltonian (z bezeichnet die Koordinate senkrecht zur Oberfläche ($z = 0$))

$$\mathcal{H}[\varphi] \quad = \quad \int d^d x \, \{\theta(z)\mathcal{L}[\varphi] + \delta(z)\mathcal{L}_s[\varphi]\} \quad ,$$

der neben dem bulk-Anteil $\mathcal{L}[\varphi]$ aus (2.28) den zusätzlichen Oberflächenterm

$$\mathcal{L}_s[\varphi] \quad = \quad c(\vec{\varphi}(\vec{x}))^2$$

enthält. Die Konstante c beschreibt die Wechselwirkung der Wand mit den Segmenten der Polymerketten. Sie spielt die Rolle eines chemischen Potentials für die Segmente in der Oberfläche. Der Grenzfall $c \to \infty$ entspricht Dirichlet-Randbedingungen einer harten abstoßenden Grenzfläche.
In renormierter Störungstheorie können mit Hilfe einer short-distance-Entwicklung Größen wie die lokale Segmentdichte, die lokale Dichte der Endsegmente der Ketten

etc. berechnet werden.
Da wir in dieser Arbeit weniger den Einfluß der Wechselwirkung der Polymere mit der Wand, sondern die Auswirkungen des endlichen Volumens auf globale Größen wie die Zustandssumme untersuchen wollen, werden wir auf diese Probleme nicht weiter eingehen.

Kapitel 4

Periodische Randbedingungen

In [12] wurde eine Methode entwickelt, die die aufgezeigten Nullmoden-Probleme für das kanonische Ensemble und periodische Randbedingungen löst. In dieser Formulierung wird die Nullmode zuerst exakt ausintegriert und danach in den verbleibenden höheren Moden entwickelt. Die Störungstheorie kann so geordnet werden, daß der gesamte Crossover vom Verdünnten bis zum Dichten Limes beschrieben wird. Wir werden diesen Formalismus zur Berechnung der Zustandssumme einer Einzelkette und der Kettenlängenverteilung im Feldtheoretischen Ensemble nutzen.

4.1 Unrenormierte Störungstheorie

Wir rekapitulieren zunächst die in [12] entwickelte unrenormierte Störungstheorie. Wir betrachten eine einzelne Polymerkette in einem d-dimensionalen Würfel der Kantenlänge L mit periodischen Randbedingungen in allen Richtungen. In der feldtheoretischen Formulierung aus Abschnitt 3.2 ist die Zustandssumme durch den Ausdruck (3.3) gegeben. Wir zerlegen das Hilfsfeld

$$\varphi(\vec{r}) = \sqrt{u_0} \sum_{\vec{k}} \tilde{\varphi}_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \,, \qquad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = L^{-d/2} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

$$k_\alpha = \frac{2\pi}{L} \kappa_\alpha \,, \qquad \kappa_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad , \qquad \alpha = 1, \dots, d \tag{4.1}$$

den Randbedingungen entsprechend in einen konstanten Anteil und die Beiträge der höheren Moden. Mit der Notation

$$G_{\vec{k}\vec{k}'}(S, \varphi) \quad = \quad \langle \psi_{\vec{k}} \mid G \mid \psi_{\vec{k}'} \rangle$$

kann man dann schreiben

$$\mathcal{Z}(S) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int \prod_{\vec{k}} \frac{d\tilde{\varphi}_{\vec{k}}}{\sqrt{\pi}} \, e^{-\frac{1}{2} \sum\limits_{\vec{k}} \tilde{\varphi}_{\vec{k}} \tilde{\varphi}_{-\vec{k}}} G_{00}(S, \varphi) \quad . \tag{4.2}$$

Die Greensfunktion G ist die Lösung der Diffusionsgleichung (3.5). Die entscheidende Beobachtung ist nun, daß der Operator $\triangle_{\vec{r}}$ nur auf die nichtkonstanten $k \neq 0$-Moden wirkt. Damit kann man durch den Ansatz

$$G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi) = e^{-i\sqrt{u_0/L^d}\tilde{\varphi}_0 S} G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi') \tag{4.3}$$

die Nullmode abspalten und vollständig ausintegrieren

$$\mathcal{Z}(S) = e^{-\frac{u_0 S^2}{2L^d}} \int \prod_{k\neq 0} \frac{d\tilde{\varphi}_{\vec{k}}}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{1}{2}\sum\limits_{k\neq 0}\tilde{\varphi}_{\vec{k}}\tilde{\varphi}_{-\vec{k}}}\, G_{00}(S,\varphi') \quad . \tag{4.4}$$

Das Feld φ' enthält nur noch die Anteile der $k \neq 0$-Moden. G_{00} kann störungstheoretisch entwickelt werden. Analog zu (3.14 ff.) erhält man

$$G_{00}(S,\varphi') = 1 + \sum_{j=2}^{\infty} (-i)^j u_0^{j/2} L^{-jd/2} \sum_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_{j-1}} A(1,j-1) J_j \tag{4.5}$$

mit

$$A(1,j) = \tilde{\varphi}_{\vec{k}_1}\tilde{\varphi}_{\vec{k}_2-\vec{k}_1}\cdots\tilde{\varphi}_{\vec{k}_j-\vec{k}_{j-1}}\tilde{\varphi}_{-\vec{k}_j} \tag{4.6}$$

$$J_j = \int_{0<s_1<\ldots<s_j<S} \exp\{-(s_j-s_{j-1})k_{j-1}^2 - \ldots - (s_2-s_1)k_1^2\} \tag{4.7}$$

und $\tilde{\varphi}_0 \equiv 0$. Diese Beziehung sichert wieder $\vec{k}_2 \neq \vec{k}_1$ usw., d.h. zwei aufeinanderfolgende Werte k_j, k_{j+1} können nicht gleichzeitig Null werden. Die Beitäge zu G_{00} bestehen aus durch einzelne $k = 0$-Propagatoren verbundenen „irreduziblen“ Termen, die selbst nur $k \neq 0$-Propagatoren enthalten. Diese Struktur ist in Abb. 4.1 veranschaulicht

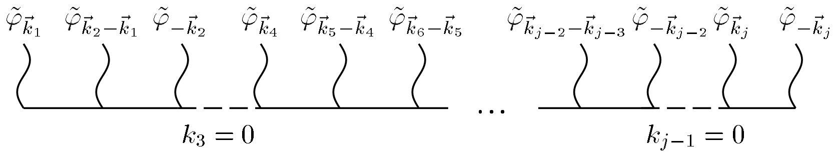

Abbildung 4.1: Diagrammatische Darstellung von $A(1,j)$.

Die $k = 0$-Propagatoren können keine Korrelationen vermitteln. Die Polymerkette zerfällt in miteinander unkorrelierte irreduzible Teilstücke, die sich gegenseitig abschirmen können.

Die Störungentwicklung kann in den Exponenten umsummiert werden zu

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}(S) &= e^{-\frac{u_0 S^2}{2L^d}} \int \prod_{\vec{k}\neq 0} \frac{d\tilde{\varphi}_{\vec{k}}}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\mathcal{L}[\tilde{\varphi}]} \\
\mathcal{L}[\tilde{\varphi}] &= \frac{1}{2}\sum_{\vec{k}\neq 0} \tilde{\varphi}_{\vec{k}} \left(1 + 2u_0 L^{-d} \int_{0<s_1<s_2<S} ds_1 ds_2\, e^{-(s_1-s_2)k^2}\right) \tilde{\varphi}_{-\vec{k}} \\
&\quad + i u_0^{3/2} L^{-3d/2} \sum_{\substack{\vec{k}_1,\vec{k}_2\neq 0 \\ \vec{k}_2-\vec{k}_1\neq 0}} \tilde{\varphi}_{\vec{k}_1}\tilde{\varphi}_{\vec{k}_2-\vec{k}_1}\tilde{\varphi}_{-\vec{k}_2} \times \\
&\quad \times \int_{0<s_1<s_2<s_3<S} ds_1 ds_2 ds_3\, e^{-(s_3-s_2)k_2^2-(s_2-s_1)k_1^2} + \ldots \quad .
\end{aligned} \tag{4.8}$$

In [12] wurde gezeigt, daß in dieser Formulierung (in der nur noch irreduzible Anteile auftauchen) der Dichte Limes in jeder Ordnung Störungstheorie durchgeführt werden kann: für $S \sim L^d \to \infty$ erhält man

$$\begin{aligned}
&\ln G_{00}(s,\varphi') \\
&= S \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{\nu_1,\ldots,\nu_r=1}^{\infty} \left(-i\sqrt{u_0/L^d}\right)^{r+M_r} \sum_{k_1,\ldots,k_{M_r}\neq 0} \prod_{a=1}^{r} A(M_{a-1}+1, M_a) \\
&\quad \times \left\{ \frac{1}{r!} \left(\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\right)^{r-1} \prod_{j=1}^{M_r} (k_j^2+\varepsilon)^{-1} \Bigg|_{\varepsilon=0} + \frac{1}{S} P\{k_1,\ldots,k_{M_r}\} \right\} + O\left(e^{-k^2 S}\right)
\end{aligned} \tag{4.9}$$

mit

$$M_r = \sum_{a=1}^{r} \nu_a \quad , \quad M_0 = 0$$

und einer in [12] explizit angegebenen Funktion P. In dieser Entwicklung steht r für die Anzahl der irreduziblen Stücke mit jeweils ν_r $k \neq 0$-Propagatoren. In 1-Loop-Ordnung nehmen wir nur die in $\tilde{\varphi}$ quadratischen Terme mit. Damit bekommen wir im Dichten Limes

$$\mathcal{L}[\tilde{\varphi}] \quad = \quad \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\neq 0} \tilde{\varphi}_{\vec{k}} \left(1 + 2\frac{u_0 c}{k^2}\right) \tilde{\varphi}_{-\vec{k}} \quad , \quad c = S/L^d \quad ,$$

bzw. für die Zustandssumme

$$\mathcal{Z}(S) = \exp\left(-\frac{u_0 S^2}{2L^d} - \frac{1}{2}\sum_{\vec{k}\neq 0} \ln\left(1 + \frac{2u_0 c}{k^2}\right)\right) \quad . \tag{4.10}$$

Um später den gesamten Crossover vom Verdünnten zum Dichten Limes diskutieren zu können, müssen wir die im Dichten Limes vernachlässigten Terme $P\{k\}/S$ und $O(e^{-k^2 S})$ auch mitnehmen. Dann hat man in 1-Loop-Ordnung (vgl. (4.8))

$$\mathcal{Z}(S) = \exp\left(-\frac{u_0 S^2}{2L^d} - \frac{1}{2}\sum_{\vec{k}\neq 0} \ln\left(1 + \frac{2u_0 S}{k^2 L^d} + 2u_0 \frac{e^{-k^2 S} - 1}{k^4 L^d}\right)\right) \quad . \tag{4.11}$$

Für $d \geq 2$ ist der $1/k^2$-Beitrag für große k divergent. Dies sind die in Abschnitt 2.3 diskutierten Divergenzen, die durch den Übergang zur kontinuierlichen Kette entstehen. Sie müssen durch eine Massensubtraktion im chemischen Segmentpotential beseitigt werden. Damit ergibt sich für das kritische chemische Segmentpotential in 1-Loop-Ordnung

$$\hat{\mu}_s^* = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\neq 0} \frac{2u_0}{k^2 L^d}$$

und für die verallgemeinerte Zustandssumme (2.11)

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_G(S,\mu_s) &= \exp\Bigg(-E_sS-\frac{u_0S^2}{2L^d}\\ &\quad -\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}\neq 0}\left[\ln\left(1+\frac{2u_0S}{k^2L^d}+2u_0\frac{e^{-k^2S}-1}{k^4L^d}\right)-\frac{2u_0S}{k^2L^d}\right]\Bigg).\end{aligned} \tag{4.12}$$

Die Loop-Entwicklung ist eine Entwicklung in der Kopplungskonstanten u_0 bei festgehaltener Abschirmlänge, d.h. $1/\xi_E^2 \sim u_0S/L^d = O(1)$ (vgl. Abschnitt 2.5). Der führende Null-Loop-Term ist also in diesem Sinne von der Größenordnung $L^d u_0^{-1}$:

$$\frac{u_0S^2}{L^d} = \frac{L^d}{u_0}\left(\frac{u_0S}{L^d}\right)^2 \quad .$$

Die 1-Loop-Korrekturen sind von der Ordnung $L^d(u_0)^0$, der Faktor L^d wird durch die Summation über $\vec{k}$ beigetragen. Die vernachlässigten 2-Loop-Terme wären von der Ordnung u_0L^d.

Um den Zusammenhang zwischen dem chemischen Segmentpotential und dem Verdünnten bzw. Dichten Limes zu verdeutlichen, untersuchen wir die Kettenlängenverteilung im Feldtheoretischen Ensemble

$$P(S,\mu_s) = \frac{\mathcal{Z}_G(S,\mu_s)}{\int\limits_0^\infty dS\,\mathcal{Z}_G(S,\mu_s)} \quad .$$

Für die Feldtheoretische Zustandssumme ergibt sich in Null-Loop-Ordnung für große L

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_F(\mu_s) &= \int\limits_0^\infty dS\,\mathcal{Z}_G(S,\mu_s)\\ &= \sqrt{\frac{2L^d}{u_0}}\exp\left(\frac{E_s^2L^d}{2u_0}\right)\int\limits_{E_s\sqrt{L^d/2u_0}}^\infty dx\,e^{-x^2}\\ &= \begin{cases}\frac{1}{E_s}+O(L^{-d}) & , \quad E_s>0\\ \sqrt{\frac{\pi L^d}{2u_0}} & , \quad E_s=0\\ \sqrt{\frac{2\pi L^d}{u_0}}\exp\left(\frac{E_s^2L^d}{2u_0}\right)+O\left(e^{-E_s^2L^d/2u_0}\right) & , \quad E_s<0\end{cases}\end{aligned}$$

und damit für die Kettenlängenverteilung

$$P(S,\mu_s) \quad \underset{L\to\infty}{\longrightarrow} \quad \begin{cases} E_s e^{-E_s S} & , \quad E_s > 0 \\ \frac{2}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{S^2}{2\sigma^2}} \quad , \sigma = \sqrt{L^d/u_0} & , \quad E_s = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}\left(S - \frac{|E_s| L^d}{u_0}\right)^2} \quad , \sigma = \sqrt{L^d/u_0} & , \quad E_s < 0 \,. \end{cases}$$

Für die relevanten Kettenlängen im Ensemble haben wir für $E_s > 0$ also $S \sim L^0$, was dem Verdünnten Limes entspricht. Die mittlere Kettenlänge

$$\bar{S} \quad = \quad \int_0^\infty ds\; S\, P(S,\mu_s)$$

ist durch $\bar{S} = 1/E_s$ gegeben. Der Term $u_0 S/2L^d = O(L^{-d})$ ist in führender Ordnung der Sattelpunktsentwicklung in (3.10) vernachlässigt.
Für $E_s = 0$ bekommen wir mit $\sigma \sim L^{d/2} \to \infty$ eine zerfließende Gaußverteilung mit einer mittleren Kettenlänge $\bar{S} = \sqrt{2L^d/\pi u_0}$. Für $L \to \infty$ werden alle Kettenlängen gleich wahrscheinlich. In der renormierten Theorie wird dieses Verhalten durch den Faktor Z/Z_n (vgl. (2.13)) verändert, der im excluded-volume-Limes die typische Kettenlängen-Abhängigkeit $\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s^*) \sim n^{\gamma-1}$liefert.
Schließlich wird für $E_s < 0$ mit $S \sim L^d$ der Dichte Limes mit endlicher Segmentdichte beschrieben. Hier ist also die Kettenlänge eine extensive Variable. Deshalb gehen wir von $P(S,\mu_s)$ auf die Segmentdichteverteilung $P(c,\mu_s)$, $c = S/L^d$ über. Diese läßt sich schreiben als

$$P(c,\mu_s) \quad = \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma'} e^{-\frac{1}{2\sigma'^2}\left(c - \frac{|E_s|}{u_0}\right)^2} \quad , \sigma' = \frac{1}{\sqrt{L^d/u_0}} \quad .$$

Mit $L \to \infty$ wird die Verteilung beliebig scharf und strebt gegen die δ-Funktion

$$P(c,\mu_s) \quad \underset{L\to\infty}{\longrightarrow} \quad \delta\left(c - \frac{|E_s|}{u_0}\right) \quad .$$

Der 1-Loop-Beitrag in (4.12) liefert nur kleine Korrekturen zum oben diskutierten Verhalten. Im Verdünnten Limes kann die Summe für $L \to \infty$ durch das Integral ersetzt werden und geht in die bekannte 1-Loop-Korrektur für die Zustandssumme im unendlichen Volumen [15] über

$$\frac{1}{2}\sum_{k\neq 0} \cdots \quad \underset{L\to\infty}{\longrightarrow} \quad (4\pi)^{-d/2} u_0 S^{\epsilon/2} \frac{4}{(2-\epsilon)\epsilon} \quad .$$

Im Dichten Limes kann mit $S \sim L^d$ der Term $\sim 1/k^4$ in der Summe vernachlässigt werden. Den verbleibenden Ausdruck kann man analytisch auswerten. Wir erhalten für die 1-Loop-Korrektur

$$\frac{1}{2}\sum_{k\neq 0}\left[\ln\left(1 + \frac{2u_0 c}{k^2}\right) - \frac{2u_0 c}{k^2}\right]$$

$$= \frac{L^d}{2}\left\{-(4\pi)^{-d/2}\frac{2}{d}\frac{\Gamma(2-d/2)}{(d/2-1)}(2u_0c)^{d/2} - L^{2-d}\frac{u_0c}{2\pi^2}C_1 + O(L^{-d})\right\} \tag{4.13}$$

mit einer Konstanten $C_1 \approx -8.9136329$.
Zur Berechnung von $\mathcal{Z}_F(\mu_s)$ muß eine Sattelpunktsentwicklung durchgeführt werden. Für die Segmentdichteverteilung erhalten wir wieder die Deltafunktion

$$P(c,\mu_s) \quad \underset{L\to\infty}{\longrightarrow} \quad \delta\left(c-\bar{c}\right)$$

mit einem leicht korrigierten Sattelpunktswert

$$\bar{c} \;=\; \frac{|E_s|}{u_0} + \frac{(4\pi)^{-d/2}}{d/2-1}\Gamma(2-d/2)(2|E_s|)^{d/2-1} + O(u_0) \quad .$$

4.2 Renormierung

In $d = 4$ Dimensionen zeigen die Ausdrücke der unrenormierten Störungstheorie (z.B. (4.12)) Ultraviolett-Divergenzen, die durch den Formalismus der Renormierung (vgl. Abschnitt 2.4) beseitigt werden müssen. Die Renormierbarkeit ist eine Eigenschaft der Theorie auf kleinen Abständen und sollte deshalb von der Endlichkeit des Systemvolumens unberührt bleiben [9]. Die Gleichungen der bulk-Theorie aus Abschnitt 2.4 können unverändert übernommen werden.

4.2.1 Skalengesetze

Ausgehend von der Annahme, daß sich die Renormierung im endlichen Volumen nicht ändert, können wir die Skalengesetze für die uns interessierenden Größen ableiten. Die Skalengesetze gelten am excluded-volume-Fixpunkt $u = u^*$. Mit den vollen Renormierungsgruppen-Flußgleichungen ((2.14) ff.) können auch die Korrekturen zum Skalenverhalten für $u \neq u^*$, $u \sim u^*$ berechnet werden. Wir werden jedoch später beim Vergleich der theoretischen Resultate mit Monte-Carlo-Simulationen zeigen, daß diese Korrekturen vernachlässigbar sind und uns im Folgenden auf das reine Fixpunktverhalten beschränken.
Im endlichen Volumen erhalten wir aus einer einfachen Dimensionsanalyse für die verallgemeinerte Zustandssumme des ursprünglichen diskreten Modells (vgl. 2.24)

$$\hat{\mathcal{Z}}_G(n,\hat{\mu}_s) = e^{(\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*)n}\frac{Z}{Z_n}\mathcal{Z}^{(R)}\left(n_R,\frac{l_R}{L}\right) \quad .$$

Zur Herleitung der Skalengesetze werden wir der Einfachheit halber für die renormierte Kettenlänge $n_R = 1$ setzen. Wegen der am excluded-volume-Fixpunkt geltenden Beziehungen (2.19) für den Übergang von den renormierten zu den (physikalischen) unrenormierten Größen führt auch jede andere Wahl von n_R (z. B. auch die später von uns verwendete Crossover-Beziehung (2.22)) auf dieselben Skalengesetze. Mit $n_R = 1$ haben wir

$$\left(\frac{l_R}{L}\right) \;=\; B\left(\frac{n^\nu}{L}\right)$$

$$\frac{Z}{Z_n} = n^{\gamma-1}\left(\frac{B}{B_1}\right)^{(\gamma-1)/\nu} \quad ,$$

d. h. für die Zustandssumme

$$\hat{\mathcal{Z}}_G(n,\hat{\mu}_s) = n^{\gamma-1}\, e^{(\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*)n}\,\mathcal{Z}^*\left(\frac{Bn^\nu}{L}\right) \tag{4.14}$$

mit der Skalenfunktion $\mathcal{Z}^*$. Der Ausdruck zeigt das typische finite-size-Skalenverhalten (3.1). Mit (4.14) lassen sich auch die Skalenformen für die anderen Größen leicht herleiten

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{Z}}_F(\hat{\mu}_s) &= (\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*)^{-\gamma}\mathcal{Z}_F^*\left((\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*)\left(\frac{L}{B}\right)^{1/\nu}\right)\\
P(n,\hat{\mu}_s) &= (\hat{\mu}_s^*-\hat{\mu}_s)^\gamma n^{\gamma-1}\,P^*\left(\frac{n}{N},\frac{BN^\nu}{L}\right)\\
c(\hat{\mu}_s) &= \frac{L^{-d}}{\hat{\mu}_s^*-\hat{\mu}_s}\,c^*\left((\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*)\left(\frac{L}{B}\right)^{1/\nu}\right)\\
\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^* &= \frac{1}{N}\,E^*\left(\frac{BN^\nu}{L}\right) \quad .
\end{aligned}$$

Hier steht N für die mittlere Kettenlänge im Feldtheoretischen Ensemble und die Segmentkonzentration ist für unser Modell einer einzelnen Kette gegeben durch $c = N/L^d$.

4.2.2 Renormierte Zustandssumme

Für die renormierte Zustandssumme der Einzelkette erhalten wir mit (2.12), (2.13) und (4.12)

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}_G^{(R)} = \frac{Z_n}{Z}\exp\Bigg(&-E_R n_R - \tilde{u}\left(\frac{l_R}{L}\right)^d n_R^2 Z_u Z_n^2\\
&-\frac{1}{2}\sum_{k\neq 0}\left[\ln\left(1+\frac{4\tilde{u}l_R^{2-\epsilon}n_R Z_u Z_n}{k^2L^d}+\frac{4\tilde{u}l_R^{-\epsilon}Z_u}{k^4L^d}\left(e^{-k^2n_Rl_R^2Z_n}-1\right)\right)\right.\\
&\left.-\frac{4\tilde{u}l_R^{2-\epsilon}n_R Z_u Z_n}{k^2L^d}\right]\Bigg)
\end{aligned} \tag{4.15}$$

mit der Abkürzung $\tilde{u} = (4\pi)^{d/2}\frac{u}{2}$. Die Z-Faktoren Z, Z_n, Z_u müssen als Potenzreihen in u so gewählt werden, daß der Ausdruck in $d = 4$ Dimensionen endlich ist. Aus der Theorie im unendlichen Volumen ergibt sich in erster Ordnung [15]

$$\begin{aligned}
Z_n &= 1-\frac{1}{\epsilon}u+O(u^2)\\
Z_u &= \frac{1}{2}\left(1+\frac{4}{\epsilon}u+O(u^2)\right)\\
Z &= 1+O(u^2) \quad .
\end{aligned}$$

Für eine konsistente Entwicklung in der Kopplungskonstanten müssen wir im Exponenten im Null-Loop-Term die Z-Faktoren einschließlich $O(u)$ mitnehmen, während in der 1-Loop-Korrektur die führenden Null-Loop-Terme von Z_u, Z_n genügen. Im Vorfaktor Z_n/Z sind die Faktoren in erster Ordnung einzusetzen. Damit haben wir

$$
\begin{aligned}
\mathcal{Z}_G^{(R)} &= \exp\Bigg\{ - E_R n_R - \frac{\tilde{u}}{2}\left(\frac{l_R}{L}\right)^d n_R^2 \left(1 + \frac{2}{\epsilon}u\right) - \frac{u}{\epsilon} \\
&\quad - \frac{1}{2}\sum_{k\neq 0}\Bigg[\ln\left(1 + \frac{2\tilde{u} l_R^{2-\epsilon} n_R}{k^2 L^d} + 2\tilde{u}\frac{e^{-k^2 n_R l_R^2} - 1}{l_R^\epsilon k^4 L^d}\right) \\
&\quad - \frac{2\tilde{u} l_R^{2-\epsilon} n_R}{k^2 L^d}\Bigg]\Bigg\} \quad .
\end{aligned} \tag{4.16}
$$

Wir können uns nun überzeugen, daß dieser Ausdruck tatsächlich in $d = 4$ Dimensionen endlich ist, also die Z-Faktoren der bulk-Theorie für unsere finite-size-Rechnungen einfach übernommen werden können. Für die Untersuchung der Ultraviolett-Divergenzen können wir die Summe durch das Integral ersetzen. Dann finden wir

$$
-\frac{1}{2}\sum_{k\neq 0}\cdots \quad \underset{\epsilon\to 0}{\longrightarrow} \quad \frac{1}{\epsilon}\frac{L^d}{(4\pi)^{d/2}}(n_R l_R^2)^{-d/2}\left(A + \frac{A^2}{2}\right)\frac{1}{\Gamma(d/2)}
$$

mit $A = 2\tilde{u}(l_R/L)^d n_R^2$. Mit $d = 4$ sehen wir, daß der Term $2u/\epsilon$ im Null-Loop-Term des Exponenten gerade die Divergenz von den $1/k^2$-Termen in der Summe weghebt, während der aus dem Vorfaktor Z_n/Z stammende Renormierungsterm u/ϵ die durch die $1/k^4$-Terme implizierten Divergenzen kompensiert. Das sollte auch so sein: im Verdünnten Limes dominiert der $1/k^4$-Anteil in der Summe (die $1/k^2$-Terme heben sich im Verdünnten Limes für $L \to \infty$ weg), und der Null-Loop-Term kann vernachlässigt werden. Im Dichten Limes dagegen ist der Null-Loop-Term wesentlich und die $1/k^4$-Anteile der Summe sind irrelevant.

4.3 Diskussion der Skalenfunktion

Wie schon für die unrenormierte Störungstheorie werden wir die Kettenlängenverteilung im Feldtheoretischen Ensemble zuerst ausführlich in Null-Loop-Ordnung diskutieren und die 1-Loop-Korrekturen später angeben. Diese Korrekturen werden nichts an der wesentlichen Struktur der Skalenfunktion ändern. Wir betrachten also das Null-Loop-Resultat für die Zustandssumme (4.16)

$$
\begin{aligned}
\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s) &= \frac{Z}{Z_n}\exp\left(-E_R n_R - \frac{\tilde{u}^*}{2}\left(\frac{l_R}{L}\right)^d n_R^2\right) \\
&= \left(\frac{l_R}{B_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\nu}}\exp\left((\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^*)n - \frac{\tilde{u}^*}{2L^d} l_R^{d-2/\nu} n^2 B^{2/\nu}\right) \quad .
\end{aligned} \tag{4.17}
$$

4.3.1 Verdünnter Limes

Im Verdünnten Limes $\hat{\mu}_s < \hat{\mu}_s^*$ sind die relevanten Kettenlängen im Ensemble von der Größenordnung $S \sim L^0$. Aus der Crossoverbeziehung (2.22) folgt damit für $L \to \infty$

$$\begin{aligned} n_R &\to n_0 \\ l_R &\to B\left(\frac{n}{n_0}\right)^\nu \\ c_R &\sim \left(\frac{Bn^\nu}{L}\right)^d \to 0 \quad , \end{aligned}$$

also

$$\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s) = const \cdot n^{(\gamma-1)} e^{(\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^*)n} \quad .$$

Wir reproduzieren das bekannte Ergebnis für die Zustandssumme einer Einzelkette im unendlichen Volumen (2.25). Die Skalenform (4.14) sichert mit $Bn^\nu/L \to 0$, daß das Ergebnis exakt in allen Ordnungen Störungstheorie ist. Für die Kettenlängenverteilung $P(n, \hat{\mu}_s)$ und die mittlere Segmentkonzentration $c(\hat{\mu}_s)$ erhalten wir die entsprechenden Resultate der bulk-Theorie (2.26).
In Abb. 4.2 zeigen wir, wie die Zustandssumme bei einem festen chemischen Segmentpotential $\hat{\mu}_s^* - \hat{\mu}_s = 0.01$ mit wachsender Systemgröße L gegen die Kurve des unendlichen Volumens strebt. Die Zustandssumme wurde auf $\hat{\mathcal{Z}}_G(n = 1, 0.01) = 1$ normiert. In dem doppelt-logarithmischen Plot sieht man zunächst für kleine Kettenlängen einen Anstieg proportional zu $n^{\gamma-1}$, der dann in den durch den $\exp((\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^*)n)$ hervorgerufenen Abfall übergeht. Im endlichen Volumen sorgt der Null-Loop-Term der finite-size-Korrekturen zusätzlich für ein Abknicken der Kurven: die Wahrscheinlichkeit für lange Ketten im Ensemble wird durch die Endlichkeit des Umgebungsvolumens reduziert.

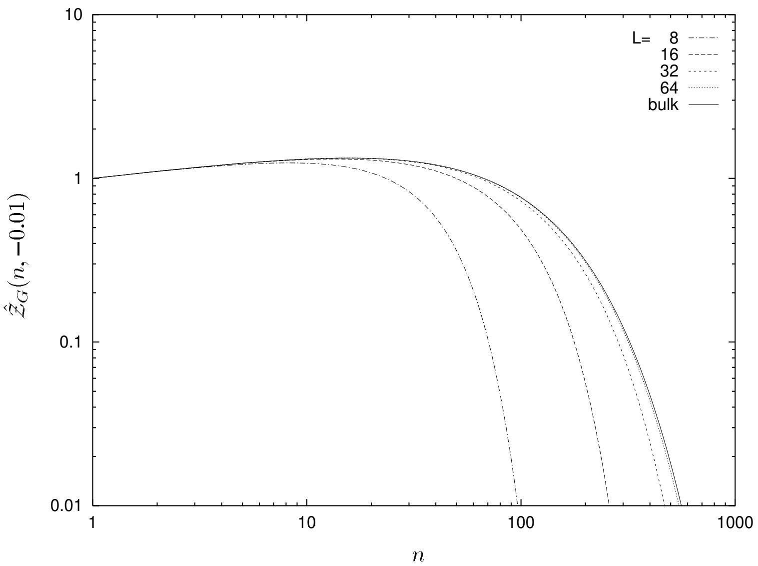

Abbildung 4.2: Null-Loop-Zustandssumme im Verdünnten Limes.

4.3.2 Dichter Limes

Für $\hat{\mu}_s > \hat{\mu}_s^*$ können wir mit $S \sim L^d$ für große L den ersten Term auf der rechten Seite der Crossverbeziehung (2.22) vernachlässigen. Damit ergibt sich für die renormierte Längenskala als Funktion der Segmentkonzentration $c = n/L^d$

$$l_R(c) = \left(\frac{\tilde{u}^*}{c_0} B^{1/\nu} c\right)^{\nu/(1-\nu d)} \quad . \tag{4.18}$$

Entsprechend können wir für die verallgemeinerte Zustandssumme schreiben

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s) &= B_1^{\frac{1-\gamma}{\nu}} \left(\frac{\tilde{u}^*}{c_0} B^{1/\nu} \frac{n}{L^d}\right)^{\frac{\gamma-1}{1-\nu d}} \exp\Bigg(- L^d \Bigg[(\hat{\mu}_s^* - \hat{\mu}_s) \frac{n}{L^d} \\ &\quad + \frac{\tilde{u}^*}{2} B^{2/\nu} \left(\frac{\tilde{u}^* B^{1/\nu}}{c_0}\right)^{\frac{\nu d - 2}{1-\nu d}} \left(\frac{n}{L^d}\right)^{\frac{\nu d}{\nu d - 1}} \Bigg] \Bigg) \end{aligned} \tag{4.19}$$

bzw.

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{Z}}_G(c, \hat{\mu}_s) &= const. \cdot c^{\frac{\gamma-1}{1-\nu d}} \exp\left(-L^d \left[(\hat{\mu}_s^* - \hat{\mu}_s) c + A c^{\frac{\nu d}{\nu d - 1}} \right] \right) \\ A &= \frac{\tilde{u}^*}{2} B^{2/\nu} \left(\frac{\tilde{u}^* B^{1/\nu}}{c_0}\right)^{\frac{\nu d - 2}{1-\nu d}} \quad . \end{aligned} \tag{4.20}$$

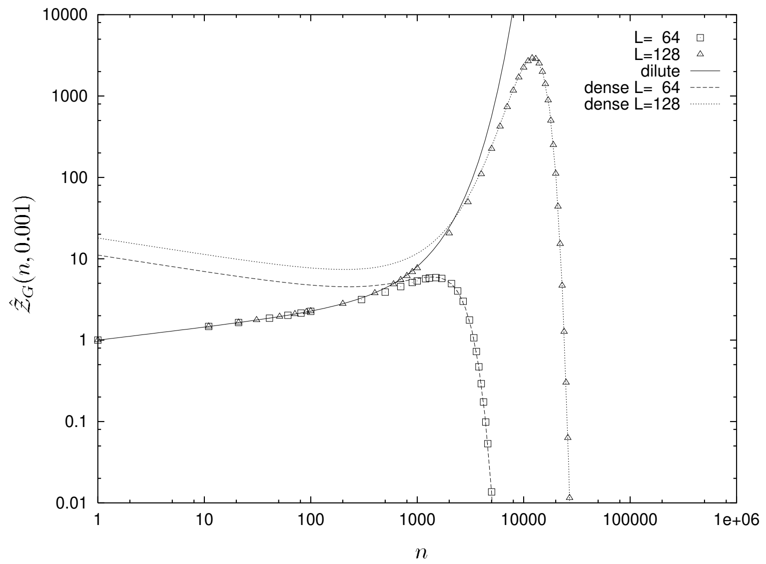

Abbildung 4.3: Der Übergang zum Dichten Limes.

Abb. 4.3 illustriert den Übergang zu dieser Näherung des Dichten Limes. Wir zeigen die Null-Loop-Zustandssumme (4.17) bei festem chemischen Segmentpotential

$\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^* = 0.001$ und zwei verschiedenen Systemgrößen $L = 64$ ($\square$) und $L = 128$ ($\triangle$). Für kurze Ketten verhält sich $\hat{\mathcal{Z}}_G$ wie im Verdünnten Limes (2.25), der durch die mit „dilute“ bezeichnete (durchgezogene) Kurve dargestellt ist. Diese Näherung wird schlecht, sobald die typische Ausdehnung der Kette mit der Systemgröße vergleichbar wird. Für wachsendes L wird der Bereich der relevanten Kettenlängen im Ensemble immer besser durch die Näherung des Dichten Limes (4.19) beschrieben, die durch die mit „dense“ bezeichneten Kurven repräsentiert wird. Für kurze Ketten dagegen muß diese Näherung unbrauchbar werden, da für kleine n die Renormierungslänge l_R nicht mehr durch (4.18) approximiert werden kann. Zur Berechnung der Segmentdichteverteilung

$$P(c,\hat{\mu}_s) = \frac{\hat{\mathcal{Z}}_G(c,\hat{\mu}_s)}{\int dc\, \hat{\mathcal{Z}}_G(c,\hat{\mu}_s)} = \frac{\hat{\mathcal{Z}}_G(c,\hat{\mu}_s)}{\hat{\mathcal{Z}}_F(\hat{\mu}_s)}$$

muß die Feldtheoretische Zustandssumme $\hat{\mathcal{Z}}_F$ durch eine Sattelpunktsintegration ausgewertet werden. Mit dem Sattelpunkt

$$\bar{c}(\hat{\mu}_s) = \left[\frac{(\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^*)\left(\frac{\nu d-1}{\nu d}\right)}{A}\right]^{\nu d-1} = \left[\frac{(\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^*)\left(\frac{\nu d-1}{\nu d}\right)}{\frac{c_0}{2}\left(\frac{\tilde{u}^*}{c_0}\right)^{\frac{1}{\nu d-1}}}\right]^{\nu d-1} B^{-d} \tag{4.21}$$

finden wir

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{Z}}_F &= const. \cdot L^{-d/2} e^{(\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*)\bar{c} - L^d A \bar{c}^{\frac{\nu d}{\nu d-1}}} \Bigg(\bar{c}^{\frac{\gamma-1}{1-\nu d}} I_1 \\
&\quad + L^{-d}\frac{1}{2}\left(\frac{\gamma-1}{1-\nu d}\right)\left(\frac{\gamma-1}{1-\nu d}-1\right)\bar{c}^{\frac{\gamma-1}{1-\nu d}-2} I_2 + O(L^{-3d/2})\Bigg) \\
I_1 &= \sqrt{\pi}\left(\frac{A}{2}\frac{\nu d}{(\nu d-1)^2}\,\bar{c}^{\frac{\nu d}{\nu d-1}-2}\right)^{-1/2} \\
I_2 &= \frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{A}{2}\frac{\nu d}{(\nu d-1)^2}\,\bar{c}^{\frac{\nu d}{\nu d-1}-2}\right)^{-3/2}
\end{aligned}$$

und für die Segmentdichteverteilung

$$\begin{aligned}
P(c,\hat{\mu}_s) &= L^{d/2}\left(\frac{c}{\bar{c}}\right)^{\frac{\gamma-1}{1-\nu d}} \exp\Bigg(- L^d\Big[(\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^*)(c-\bar{c}) \\
&\quad + A\left(c^{\frac{\nu d}{\nu d-1}} - \bar{c}^{\frac{\nu d}{\nu d-1}}\right)\Big]\Bigg)\frac{1}{I_1}\left(1+O(L^{-d})\right) \\
&\xrightarrow[L\to\infty]{} \delta(c-\bar{c}) \quad .
\end{aligned} \tag{4.22}$$

Die Grenzprozesse

$$\begin{aligned}
L \to \infty \quad &, \quad c \quad \text{fest} \\
L \to \infty \quad &, \quad \hat{\mu}_s > \hat{\mu}_s^* \quad \text{fest}
\end{aligned}$$

sind äquivalent.
Für die reduzierte Breite der Verteilung

$$\sigma^2 = \frac{\langle c^2\rangle - \langle c\rangle^2}{\bar{c}^2}$$

erhalten wir mit (4.22)

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= L^{-d}\frac{1}{\bar{c}^2}\frac{I_2}{I_1} + O\left(L^{-3d/2}\right) \\ &= L^{-d}\frac{(\nu d-1)^2}{A\nu d}\bar{c}^{-\frac{\nu d}{\nu d-1}} + O\left(L^{-3d/2}\right) \quad . \end{aligned} \tag{4.23}$$

4.3.3 1-Loop-Resultate

Die 1-Loop-Korrekturen tragen nur zu einer quantitativen Modifikation der Skalenfunktionen bei. Die grundlegende oben diskutierte Struktur bleibt unverändert. Wir betrachten auch hier den Limes $L \to \infty$. Der Verdünnte Limes muß nicht mehr behandelt werden, da das Resultat (2.25) ohnenhin exakt in allen Ordnungen Störungstheorie ist. Im Dichten Limes kann der Term proportional zu $1/k^4$ in der Summe vernachlässigt werden. Die Summe selbst können wir mit $c = n/L^d$ $fest$ in führender Ordnung durch das Integral ersetzen und erhalten

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{Z}}_G(n,\hat{\mu}_s) &= \left(\frac{l_R}{B_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\nu}} \exp\Bigg(- L^d\Bigg[(\hat{\mu}_s^* - \hat{\mu}_s)\frac{n}{L^d} \\ &+ \frac{\tilde{u}^*}{2}\left(\frac{n}{L^d}\right)^2 B^{2/\nu} l_R^{d-2/\nu}\left(1+\frac{2}{\epsilon}u^*\right) \\ &+ \frac{\Gamma(1-d/2)}{(2\pi)^{\frac{d}{2}}d}\left(\frac{n}{L^d}\right)^{d/2}(\tilde{u}^* B^{1/\nu} l_R^{d-2-1/\nu})^{d/2}\Bigg]\Bigg) \quad . \end{aligned} \tag{4.24}$$

Analog zu (4.13) kann auch die L^{2-d}-Korrektur zur Ersetzung der Summe durch das Integral analytisch berechnet werden. Schreiben wir alles als Funktion der Segmentdichte c, so reproduzieren wir (4.20) mit dem leicht veränderten 1-Loop-Ausdruck für die Konstante

$$A = \frac{\tilde{u}^*}{2}B^{2/\nu}\left(\frac{\tilde{u}^* B^{1/\nu}}{c_0}\right)^{\frac{\nu d-2}{1-\nu d}} + \frac{\Gamma(1-d/2)}{(2\pi)^{\frac{d}{2}}d}c_0^{d/2}\left(\frac{\tilde{u}^* B^{1/\nu}}{c_0}\right)^{\frac{\nu d}{\nu d-1}} \quad .$$

Entsprechend ergibt sich für die Segmentdichteverteilung wieder

$$P(c,\hat{\mu}_s) \to \delta\left(c-\bar{c}\right)$$

mit der 1-Loop-Zustandsgleichung

$$\bar{c} = \left[\frac{(\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^*)\left(\frac{\nu d-1}{\nu d}\right)}{\frac{c_0}{2}(1+\frac{2}{\epsilon}u^*)\left(\frac{\tilde{u}^*}{c_0}\right)^{\frac{1}{\nu d-1}} + \frac{\Gamma(1-d/2)}{d(2\pi)^{d/2}}c_0^{d/2}\left(\frac{\tilde{u}^*}{c_0}\right)^{\frac{\nu d}{\nu d-1}}}\right]^{\nu d-1} B^{-d}\,. \tag{4.25}$$

Im Ausdruck für die Breite (4.23) muß ebenfalls nur die Konstante A durch den 1-Loop-Ausdruck ersetzt werden.

Für endliche Werte von L kann die Summe in (4.16) nicht durch das Integral approximiert werden. Wir müssen sie numerisch berechnen. Es ergeben sich entsprechende finite-size-Korrekturen zu den Resultaten (2.25), (4.22). Auf die numerische Berechnung der Summe werden wir später noch detaillierter eingehen.

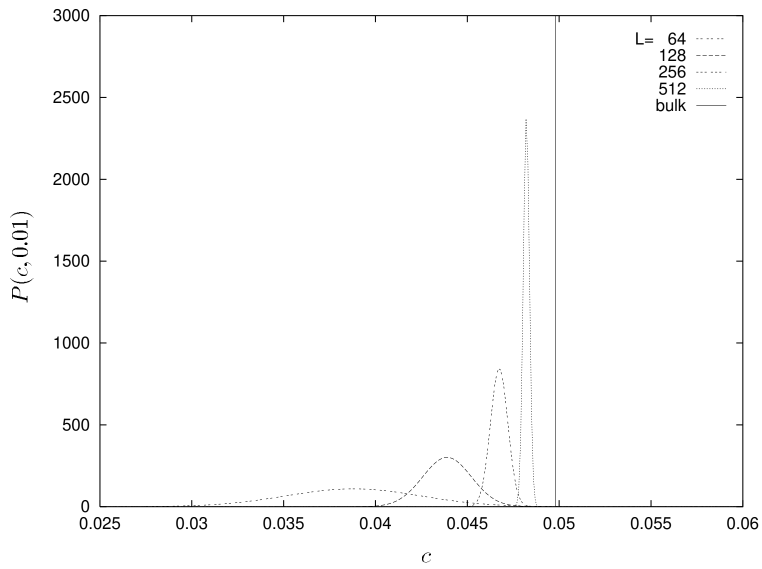

Abbildung 4.4: Segmentdichteverteilung im Dichten Limes.

Abb. 4.4 zeigt das 1-Loop-Resultat für die Segmentdichteverteilung bei festem chemischen Segmentpotential $\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^* = 0.01$ und verschiedenen Systemgrößen. Es ist sehr gut zu erkennen, wie die Verteilung mit wachsendem L gegen die δ-Funktion strebt. Der theoretische Wert $\bar{c}(0.01) = 0.0498$ für $L \to \infty$ ist durch die vertikale Linie gegeben.
In Abb. 4.5 sind die 1-Loop-finite-size-Korrekturen zur Zustandsgleichung $c = c(\hat{\mu}_s) = N(\hat{\mu}_s)/L^d$ für $L = 64$ und $L = 128$ dargestellt. Dazu wurden die mittleren Kettenlängen

$$N(\hat{\mu}_s) \quad = \quad \frac{\sum\limits_{n=1}^{\infty} n \hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s)}{\sum\limits_{n=1}^{\infty} \hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s)}$$

numerisch mit dem 1-Loop-Resultat für die Zustandssumme (4.16) berechnet. Die bulk-Kurve (4.25) ist als durchgezogene Linie gekennzeichnet.

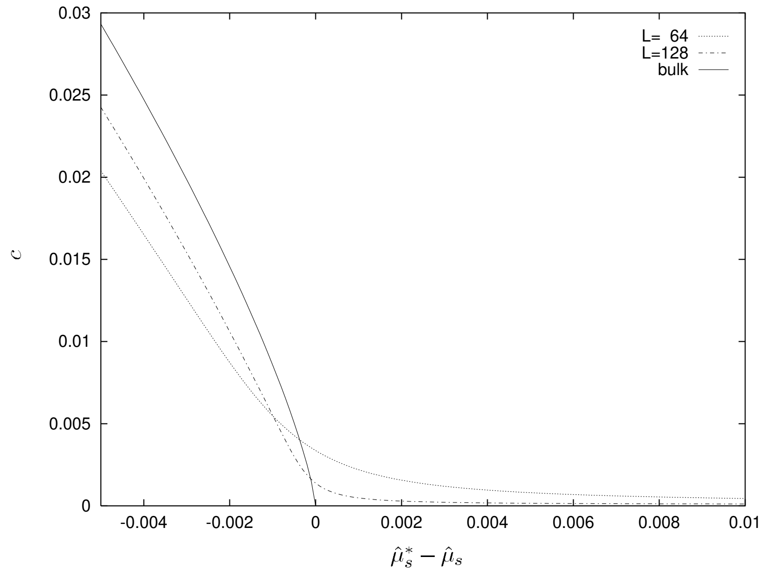

Abbildung 4.5: Finite-size-Korrekturen zur Zustandsgleichung.

4.4 Crossover vom Dichten zum Halbverdünnten Limes

Im letzten Abschnitt haben wir gesehen, daß die Kettenlängenverteilung für eine Einzelkette im Feldtheoretischen Ensemble mit $\hat{\mu}_s > \hat{\mu}_s^*$ im Limes $L \to \infty$ beliebig scharf wird. Erweitern wir unser System auf mehrere Ketten, so wird für große Systemgrößen L nicht mehr die Länge einer einzelnen Kette, sondern die totale Segmentdichte (zu der nun alle Ketten beitragen) gegen einen durch das chemische Segmentpotential bestimmten Wert streben. Die Wahrscheinlichkeit, im Ensemble eine Kette der Länge n zu finden, wird entsprechend ausgeschmiert werden. Für eine sehr große Anzahl von Ketten sollte die Kettenlängenverteilung in die bekannte Exponentialform des Halbverdünnten Limes übergehen.

Um den Crossover vom Dichten Limes der Einzelkette zum Halbverdünnten Limes zu untersuchen, betrachten wir für $\hat{\mu}_s > \hat{\mu}_s^*$ ein Ensemble von M Ketten der Kettenlängen $n_1, \ldots, n_M$ im Limes

$$L \to \infty \qquad , \qquad c_i = n_i/L^d \quad \text{fest.}$$

In diesem Grenzprozeß wird die verallgemeinerte Zustandssumme unabhängig von der Zahl der Ketten M und hängt nur noch von der totalen Segmentdichte $c = \sum_{i=1}^{M} c_i$ ab [12]

$$\hat{\mathcal{Z}}_G^{(M)}(c_1, ..., c_M, \hat{\mu}_s) = \hat{\mathcal{Z}}_G(\sum c_i, \hat{\mu}_s) \quad .$$

Die Wahrscheinlichkeit, im Ensemble ($M \geq 2$) eine Kette der Länge $n = cL^d$ zu finden, ist gegeben durch

$$\begin{aligned} P(n = cL^d, \hat{\mu}_s) &= L^{-d} \left\langle \delta(c_1 - c) \right\rangle \\ &= L^{-d} \frac{\int_0^\infty dc_1 ... dc_M \; \delta(c_1 - c) \hat{\mathcal{Z}}_G(\sum c_i, \hat{\mu}_s)}{\int_0^\infty dc_1 ... dc_M \; \hat{\mathcal{Z}}_G(\sum c_i, \hat{\mu}_s)} \quad . \end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dc_1 ... dc_M \; \hat{\mathcal{Z}}_G(\sum c_i, \hat{\mu}_s) &= \int_0^\infty dc \, dc_1 ... dc_M \; \hat{\mathcal{Z}}_G(c, \hat{\mu}_s) \, \delta\left(c - \sum c_i\right) \\ &= \int_0^\infty dc \, \hat{\mathcal{Z}}_G(c, \hat{\mu}_s) \, A_M(c) \\ A_M(c) &= \frac{c^{M-1}}{(M-1)!} \end{aligned}$$

finden wir

$$P(n, \hat{\mu}_s) = L^{-d} \frac{\int_c^\infty dc' \; \hat{\mathcal{Z}}_G(c', \hat{\mu}_s) \, A_{M-1}(c' - c)}{\int_0^\infty dc' \; \hat{\mathcal{Z}}_G(c', \hat{\mu}_s) \, A_M(c')} \quad . \tag{4.26}$$

Für $L \to \infty$ und $\hat{\mu}_s > \hat{\mu}_s^*$ wird die Verteilung der totalen Segmentdichte scharf

$$\left\langle \delta \left(\sum c_i - c \right) \right\rangle = \frac{\hat{\mathcal{Z}}_G(c, \hat{\mu}_s) \, A_M(c)}{\int_0^\infty \hat{\mathcal{Z}}_G(c, \hat{\mu}_s) \, A_M(c)} \longrightarrow \delta(c - \bar{c}(\hat{\mu}_s)) \quad ,$$

wobei der Wert $\bar{c}(\hat{\mu}_s)$ durch die Zustandsgleichung des Dichten Limes (4.25) bestimmt wird. Hieraus ergibt sich für (4.26)

$$P(n, \hat{\mu}_s) = \frac{(m-1)L^{-d}}{\bar{c}(\hat{\mu}_s)} \left(1 - \frac{n/L^d}{\bar{c}(\hat{\mu}_s)} \right)^{m-2} \theta \left(\bar{c}(\hat{\mu}_s) - \frac{n}{L^d} \right) .$$

Im Limes großer Kettenzahl $M \to \infty$ haben wir

$$P(n, \hat{\mu}_s) \to \frac{1}{N} \, e^{-n/N} \quad , \qquad N = \frac{\bar{c} L^d}{M} \tag{4.27}$$

mit der mittleren Kettenlänge N. Dies ist die bekannte Kettenlängenverteilung des Halbverdünnten Limes (2.27). Damit haben wir gezeigt, daß nicht nur der Verdünnte und der Dichte Limes, sondern auch der Dichte und der Halbverdünnte Limes stetig ineinander übergehen. Es gibt keine Anzeichen „scharfer" Phasenübergänge (vgl. die Diskussionen in [14, 40, 41]).

4.5 Vergleich mit Monte-Carlo-Simulationen

4.5.1 Numerische Auswertung der 1-Loop-Korrekturen

Für endliche Systemgrößen L müssen die 1-Loop-Korrekturen

$$-\frac{1}{2}\sum_{k\neq 0}\left[\ln\left(1+\frac{2\tilde{u}l_R^{2-\epsilon}n_R}{k^2L^d}+2\tilde{u}\frac{e^{-k^2n_Rl_R^2}-1}{l_R^{\epsilon}k^4L^d}\right)-\frac{2\tilde{u}l_R^{2-\epsilon}n_R}{k^2L^d}\right]$$
$$k_\alpha=\frac{2\pi}{L}\kappa_\alpha \quad , \quad \kappa_\alpha=0,\pm 1,\pm 2,\ldots$$

numerisch ausgewertet werden. Schreiben wir den Ausdruck als Summe über die κ um

$$-\frac{1}{2}\sum_{\kappa\neq 0}\left[\ln\left(1+\frac{2\tilde{u}(l_R/L)^{2-\epsilon}n_R}{(2\pi)^2\kappa^2}+\frac{2\tilde{u}(l_R/L)^{-\epsilon}}{(2\pi)^4\kappa^4}\left(e^{-(2\pi)^2\kappa^2n_R\left(\frac{l_R}{L}\right)^2}-1\right)\right)\right.$$
$$\left.-\frac{2\tilde{u}(l_R/L)^{2-\epsilon}n_R}{(2\pi)^2\kappa^2}\right] \quad ,$$

so sehen wir mit der Crossover-Beziehung (2.22), daß die Summe allein eine Funktion der Variable n_R (bzw. am Fixpunkt von n^ν/L) ist, wie es auch durch die finite-size-Skalenhypothese gefordert wird. Sowohl im Verdünnten als auch im Dichten Limes konnte die Summe für $L\to\infty$ durch ein geeignetes Integral ersetzt werden. Für endliche L ist das nicht möglich. Die in der Summe stehende Funktion von κ^2 hat den in Abb. 4.6 gezeigten Verlauf. Während der Anstieg der Funktion für große Werte von κ^2 gegen Null konvergiert und somit für $\kappa\to\infty$ eine Approximation der Summe durch das Integral sinnvoll erscheint, zeigt die Funktion für kleine κ^2 einen starken Anstieg, so daß der wesentliche Unterschied zwischen der Summe und dem Integral durch kleine κ^2 beigetragen wird. Wir wählen deshalb zur numerischen Auswertung der Summe einen Zwischenweg

$$\sum_{\kappa\neq 0}\ldots \quad = \quad \sum_{\kappa\neq 0,\,\kappa^2<401}\ldots+\int_{\kappa^2\geq 401}d^d\kappa\ldots \quad .$$

Wir haben numerisch überprüft, daß sich für die für unsere weiteren Rechnungen relevanten Werte von n_R keine wesentlichen Veränderungen für die numerisch berechnete Summe mehr ergeben, wenn man den hier gewählten Wert $\kappa_{max}^2=400$, bis zu dem die Summe exakt ausgewertet wird, noch erhöht.

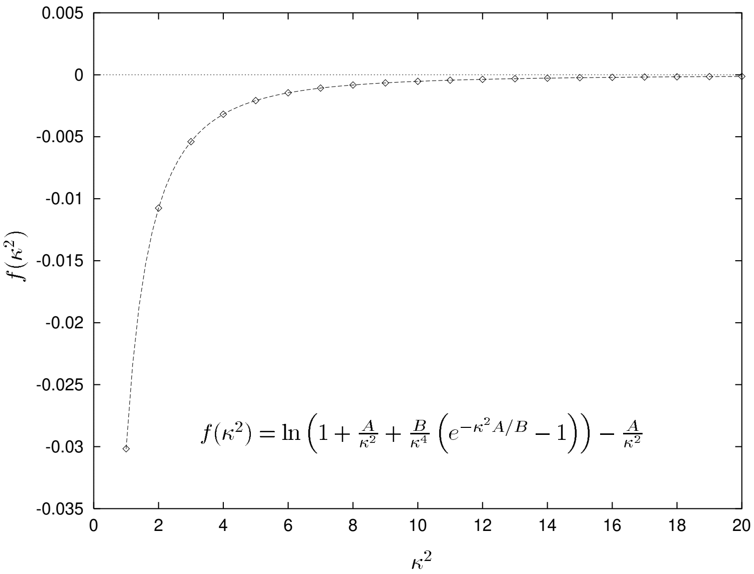

Abbildung 4.6: Die zu summierende Funktion von κ^2 für die Werte $n_R = 0.54$ bzw. $(l_R/L) = 0.2$.

Das Integral

$$\begin{aligned}
I &= \int\limits_{\kappa^2 \geq 401} d^d\kappa \left[\ln\left(1 + \frac{A}{\kappa^2} + \frac{B}{\kappa^4}\left(e^{-\kappa^2 A/B} - 1\right)\right) - \frac{A}{\kappa^2}\right] \\
&= \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} \int\limits_{401}^{\infty} dy\, y^{d/2-1} \left[\ln\left(1 + \frac{A}{y} + \frac{B}{y^2}\left(e^{-yA/B} - 1\right)\right) - \frac{A}{y}\right]
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
A &= \frac{2\tilde{u}(l_R/L)^{2-\epsilon} n_R}{(2\pi)^2} \\
B &= \frac{2\tilde{u}(l_R/L)^{-\epsilon}}{(2\pi)^4}
\end{aligned}$$

kann für große y entwickelt und analytisch ausgewertet werden. Damit können wir I zerlegen

$$\begin{aligned}
I &= I_1 + I_2 \\
I_1 &= \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} \int\limits_{401}^{y_{max}} dy\, y^{d/2-1} \left[\ln\left(1 + \frac{A}{y} + \frac{B}{y^2}\left(e^{-yA/B} - 1\right)\right) - \frac{A}{y}\right] \\
I_2 &= \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} \int\limits_{y_{max}}^{\infty} dy\, y^{d/2-1} \left[\ln\left(1 + \frac{A}{y} + \frac{B}{y^2}\left(e^{-yA/B} - 1\right)\right) - \frac{A}{y}\right]
\end{aligned}$$

$$\underset{d=3}{=} \quad \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}\left[-2\left(B+\frac{A^2}{2}\right)y_{max}^{-1/2}+2\left(\frac{AB}{3}+\frac{A^3}{9}\right)y_{max}^{-3/2}+O(y_{max}^{-5/2})\right] \quad .$$

Bei unseren Rechnungen wählen wir y_{max} so, daß der $O(y_{max}^{-5/2})$-Korrekturterm zu I_2 betragsmäßig kleiner als $10^{-8}|I_2|$ ist.

4.5.2 Die Monte-Carlo-Simulationen

Wir werden die theoretischen 1-Loop-Resultate für die Zustandssumme mit Monte-Carlo-Simulationen von selbstvermeidenden Irrflügen (SAWs) auf endlichen 3-dimensionalen kubischen Gittern mit periodischen Randbedingungen und linearen Systemgrößen $L = 8, 16, 32, 64, 128, 256$ vergleichen. Alle Längen werden in Einheiten des Gitterabstandes gemessen.
Die Simulationen wurden von Herrn Prof. Grassberger an der Universität Wuppertal durchgeführt. Der Algorithmus zur Erzeugung der SAWs baut auf folgendem Schema auf: Die Ketten werden durch einzelnes Anfügen neuer Monomere erzeugt. Dazu wird am Ende der Kette eine zufällige Richtung zur Fortsetzung ausgesucht, wobei eine direkte Umkehr der Kette ausgeschlossen ist. Falls die Kette in der gewählten Richtung fortgesetzt werden kann, ohne daß die Selbstvermeidung verletzt wird, so wird ein Monomer (hier z.B. das n-te) angefügt. Anschließend wird mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit p_n für das neu angefügte Segment eine Variable („Flag") I_n von Null auf Eins gesetzt und dann der Algorithmus für das nächste anzufügende Segment $(n+1)$ fortgesetzt. Käme es in der ausgewürfelten Richtung zur Fortsetzung der Kette zur Selbstüberschneidung, so wird die Kette bis zum nächsten Segment n', für das das Flag $I_{n'} = 1$ gesetzt ist, abgebaut, und von dort mit einem neuen Versuch der Fortsetzung begonnen. Als eine „Tour" wird in diesem Sinne der vollständige Auf- und Abbau einer Kette von der Länge 1 bis zu einer maximalen Länge n_{max} und wieder zurück zur Länge 1 bezeichnet. Für die Statistik werden nur vollständige Touren verwendet. Dann erhält man ein Sample, daß einem Ensemble mit Kettenlängen-abhängiger Fugazität p_n entspricht. Daraus kann die Kettenlängenverteilung $P(n, \hat{\mu}_s)$ für ein festes chemisches Segmentpotential $\hat{\mu}_s$ abgeleitet werden. Für detailliertere Angaben zum Algorithmus und zur Wahl der p_n verweisen wir auf [42] und die darin zitierten Arbeiten.
Für jede Gittergröße L wurden ungefähr $(3-10)\times 10^6$ Touren simuliert. Das ist auch die Anzahl der unkorrelierten kurzen Ketten. Für größere Kettenlängen, die nicht in jeder Tour erreicht werden, ist die Zahl entsprechend kleiner. Dadurch ergeben sich für die Verteilung $P(n, \hat{\mu}_s)$ relative Fehler von weniger als 10^{-3} für kurze Ketten bis zur Größenordnung $O(1)$ für die längsten, nur in einigen Touren erreichten walks. Über die Statistik der Ketten dieser maximalen Längen können entsprechend keine Aussagen mehr gemacht werden. In allen gezeigten Abbildungen liegen die Fehler innerhalb der Strichdicke. Das kritische chemische Segmentpotential ist für das einfach kubische Gitter durch $\hat{\mu}_s^* = -1.544161 \pm 0.000001$ [43, 44] gegeben.

Wir analysieren zunächst das Skalenverhalten der Simulationsdaten. Dazu dividieren wir die Daten für die verallgemeinerte Zustandssumme am kritischen chemischen Segmentpotential $\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s^*)$ durch einen Faktor $const. \cdot n^{\gamma-1}$ und betrachten die Skalenfunktion $\mathcal{Z}^*$ aus (4.14) als Funktion der Skalenvariable $n/L^{1/\nu}$ (Abb. 4.7). Für striktes finite-size-scaling sollten die Kurven für alle Werte von L aufeinander fallen.

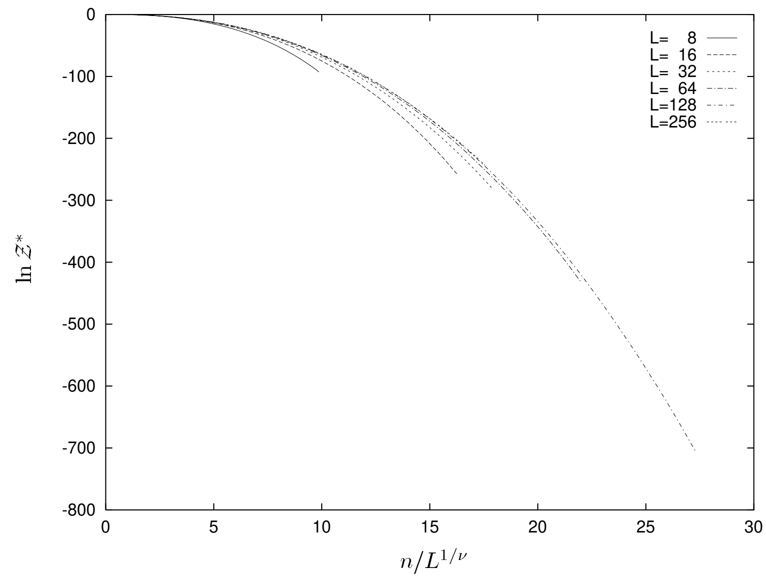

Abbildung 4.7: Monte-Carlo-Daten für die Skalenfunktion für verschiedene Systemgrößen.

Offensichtlich finden wir für kleine Werte von $n/L^{1/\nu}$ Skalenverhalten, während für größere Argumente der Skalenfunktion Abweichungen auftreten. Mit wachsendem L nähern sich die Kurven jedoch immer besser einer universellen „Masterkurve" an. Die Abweichungen vom Skalenverhalten treten tief im „Schwanz" der Verteilung auf, wo die Kettenlängenverteilung verschwindend kleine Werte annimmt. Betrachten wir z.B. die Systemgröße $L = 64$, so finden wir Abweichungen vom Skalenverhalten für Werte der Skalenfunktion im Bereich $\mathcal{Z}^* \lesssim e^{-100}$, d.h. Ketten mit einer entsprechenden Länge sind im Ensemble extrem unwahrscheinlich. Eine detailliertere Analyse zeigt, daß die Abweichungen für alle L ungefähr bei derselben Segmentkonzentration sichtbar werden. Bei $c \approx 0.05$ haben sie z.B. für $\ln \mathcal{Z}^*$ eine Größe von ca. 2-3%. Die Ursache für die Abweichungen könnte in effektiven 3-Körper-Wechselwirkungen der Segmente liegen. Solche Wechselwirkungen wurden in unserem Modell vernachlässigt, da sie im kritischen Limes $c \to 0$ irrelevant sind. Bei höheren Segmentkonzentrationen können sie jedoch wichtig werden. In unserem Problem können diese Einflüsse auch für kleine Segmentkonzentrationen $c \approx 0.01$ einen großen Effekt haben. Sie sorgen schon für Korrekturen im führenden Term $u_0 S^2/L^d$ im Exponenten von (4.12). Dieser Term wird im Dichten Limes groß, so daß selbst kleine Korrekturen in der Segmentdichte sichtbare Änderungen in $\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s)$ hervorrufen können.

Im Vergleich der Monte-Carlo-Daten mit unseren theoretischen Ergebnissen werden wir uns auf den Bereich beschränken, in dem finite-size-scaling in den Simulationsdaten beobachtet wird. Dies ist auch der Bereich relevanter Kettenlängen im Ensemble.

4.5.3 Vergleich der Simulationen mit der Theorie

Wir vergleichen die Monte-Carlo-Simulationen mit den theoretischen Resultaten für die Zustandssumme einer einzelnen Kette am excluded-volume-Fixpunkt beim kritischen chemischen Segmentpotential $\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_s^*$. Damit haben wir in unserem theoretischen Modell (4.16) nur noch einen einzigen freien Fitparameter, die Mikrostruktur-Konstante B aus (2.19). Dieser Parameter muß für alle Systemgrößen L gleich gewählt werden. Passen wir B an die Simulationsdaten für z.B. $L = 64$ an, so bekommen wir das in Abb. 4.8 gezeigte Resultat. Die Monte-Carlo-Daten lassen sich gerade in dem interessanten Bereich des Maximums der Zustandssumme nicht sehr gut anfitten. Für die anderen Systemgößen findet man dieselben Probleme.

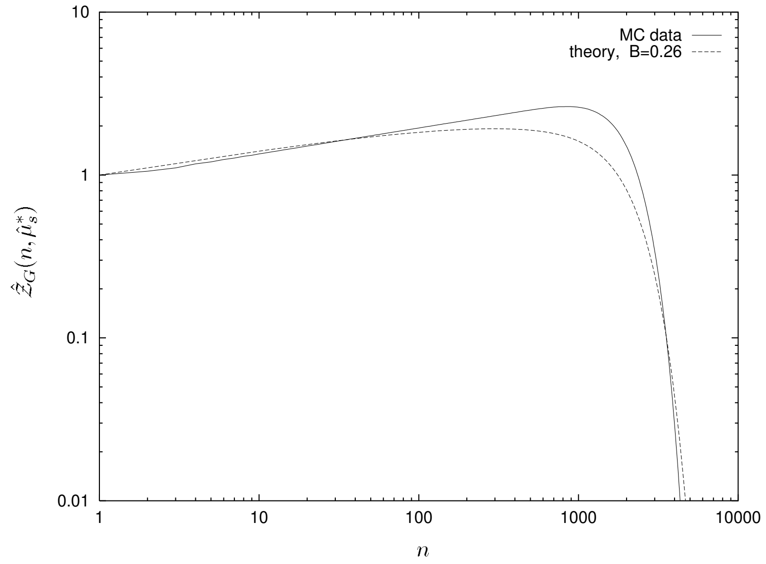

Abbildung 4.8: Vergleich von Theorie und MC-Simulation für $L = 64$.

Eine andere Wahl des Mikrostrukturparameters B verschiebt das Maximum der Verteilung für die theoretischen Kurven nur zu größeren (kleinere B) bzw. kleineren Kettenlängen, ändert jedoch die Form der Kurve nicht wesentlich. Wir werden für alle Fits die Konstante auf $B = 0.4631$ festsetzen. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit Resultaten für selbstvermeidende Irrflüge auf dem kubischen Gitter im unendlichen Volumen [21].

Um die Simulationsdaten besser fitten zu können, führen wir eine sogenannte „skalierende $\hat{\mu}_s^*$-Verschiebung“ ein (vgl. [7, 26, 29, 32]). Grundlage dieses Konzepts ist die Annahme bzw. Hoffnung, daß die theoretischen Ergebnisse in niedriger Loop-Ordnung verbessert werden können, indem man (in der „magnetischen“ Sprache) im endlichen Volumen die kritische Temperatur T_c des bulks durch eine Systemgrößen-abhängige Bezugs-Temperatur $T_c(L)$ ersetzt. Damit werden Korrekturen aus höheren Loop-Ordnungen in dieser „T_c-Verschiebung“ zusammengefaßt.

In unserem Polymermodell entspricht der kritischen Temperatur das kritische chemische Potential $\hat{\mu}_s^*$. Wir führen also ein L-abhängiges kritisches Segmentpotential $\hat{\mu}_s^*(L)$ ein und ersetzen in der Zustandssumme

$$e^{(\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*)n} \longrightarrow e^{(\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*(L))n} = e^{(\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*-\hat{\mu}_L)n} \quad , \quad \hat{\mu}_L = \hat{\mu}_s^*(L) - \hat{\mu}_s^* \quad .$$

Um das universelle Skalenverhalten nicht zu verletzen, muß die $\hat{\mu}_s^*$-Verschiebung „skalierend“ sein, d.h. die Skalenform der Zustandssumme muß erhalten bleiben. Aus dieser Forderung ergibt sich für den Korrekturterm $\hat{\mu}_L \sim L^{-1/\nu}$.
Mit diesem Ansatz haben wir nun also zwei Fitparameter. Wir verwenden für alle Systemgrößen dieselbe Mikrostrukturkonstante B und fitten dann für jedes L die $\hat{\mu}_s^*$-Verschiebung optimal an. Am Schluß überprüfen wir, ob die so erhaltenen Werte für $\hat{\mu}_L$ mit $L^{-1/\nu}$ skalen.
Die Resultate für die Zustandssumme sind in den Abb. 4.9-4.14 dargestellt. In Abb. 4.9 haben wir zusätzlich das Null-Loop-Resultat eingezeichnet, um die Verbesserung durch die 1-Loop-Korrekturen zu illustrieren. Abb. 4.15 zeigt die Ergebnisse für alle simulierten Systemgrößen in einem doppelt-logarithmischen Plot. Die theoretischen Resultate stimmen sehr gut mit den Monte-Carlo-Simulationen überein. Daß die MC-Daten für kurze Kettenlängen leicht über den theoretischen Kurven liegen, kann darin begründet sein, daß SAWs auf dem Gitter den excluded-volume-Fixpunkt auf dem starken Kopplungszweig erreichen [45]. Die für $\hat{\mu}_L$ erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Abb. 4.16 zeigt sie in einem doppelt logarithmischen Plot als Funktion von $L^{-1/\nu}$. Ein least-square-Fit liefert $\nu = 0.599$ in guter Übereinstimmung mit dem bekannten Wert $\nu = 0.588$. (Unsere Bestimmung der $\hat{\mu}_L$ ist nicht so genau, daß man Aussagen über Korrekturen zu $\nu = 0.588$ treffen könnte.)

L	8	16	32	64	128	256
$\hat{\mu}_L$	-0.022	-0.00718	-0.00228	-0.00071	-0.00022	-0.000069

Tabelle 4.1: $\hat{\mu}_s^*$-Verschiebung.

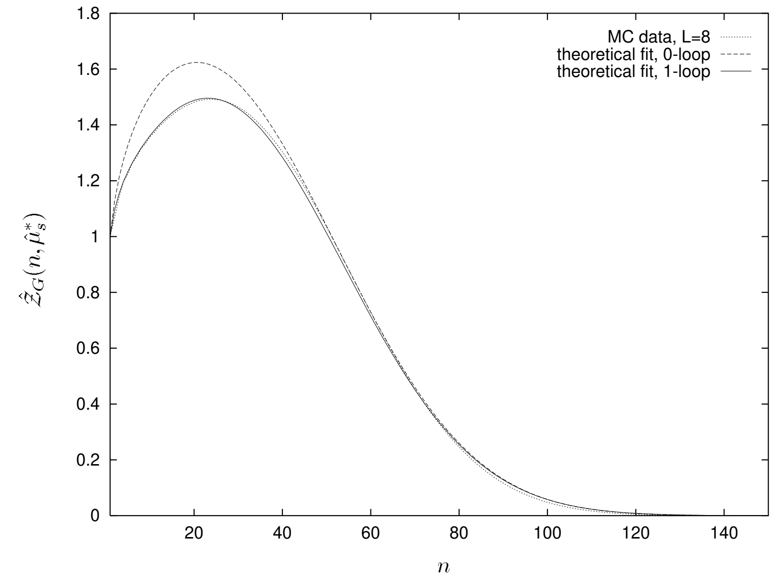

Abbildung 4.9: Die Zustandssumme am kritischen chemischen Segmentpotential ($\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_s^*$) für $L = 8$.

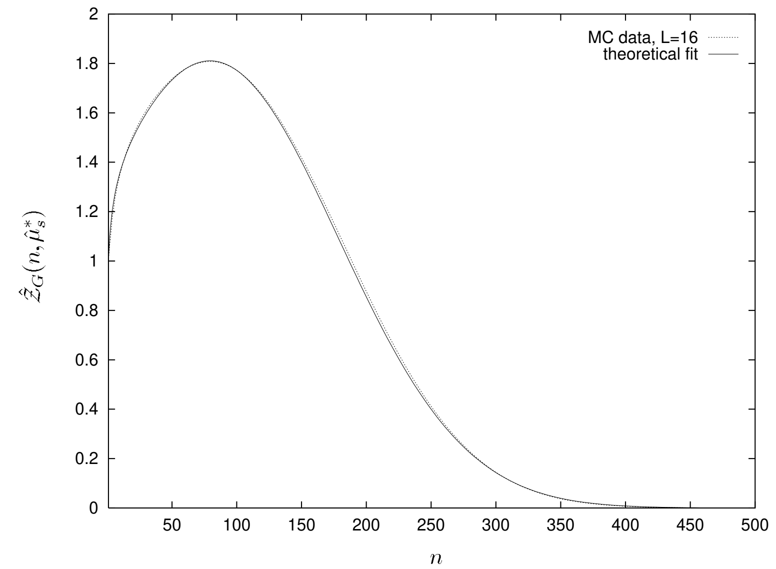

Abbildung 4.10: Die Zustandssumme am kritischen chemischen Segmentpotential ($\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_s^*$) für $L = 16$.

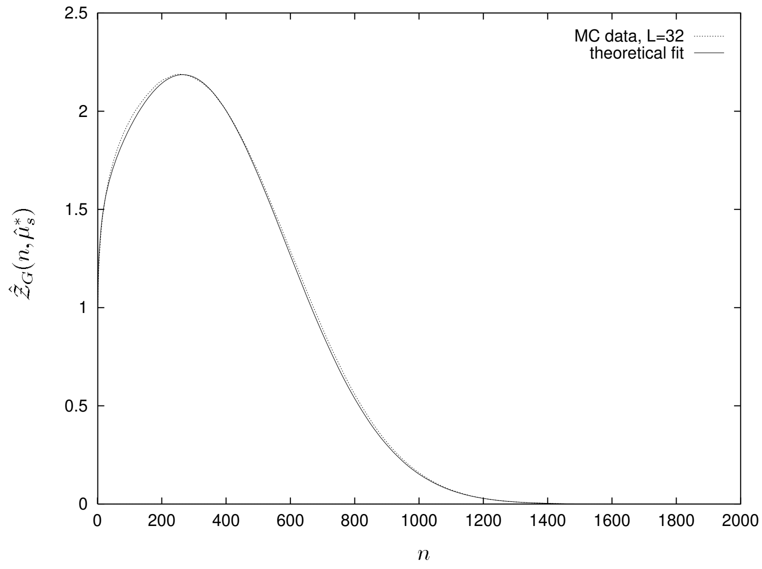

Abbildung 4.11: Die Zustandssumme am kritischen chemischen Segmentpotential ($\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_s^*$) für $L = 32$.

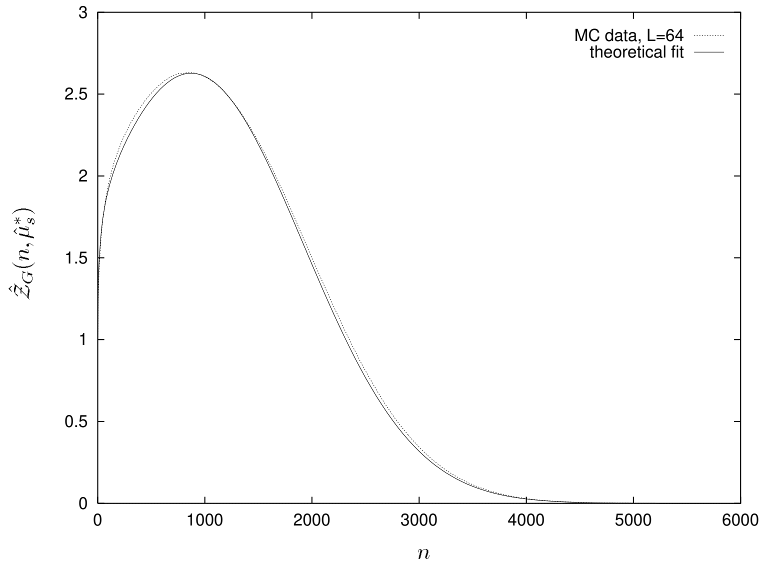

Abbildung 4.12: Die Zustandssumme am kritischen chemischen Segmentpotential ($\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_s^*$) für $L = 64$.

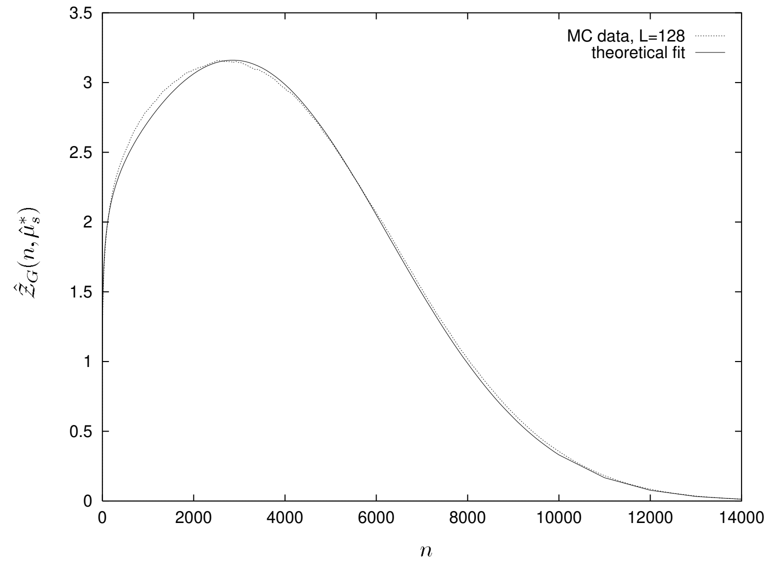

Abbildung 4.13: Die Zustandssumme am kritischen chemischen Segmentpotential ($\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_s^*$) für $L = 128$.

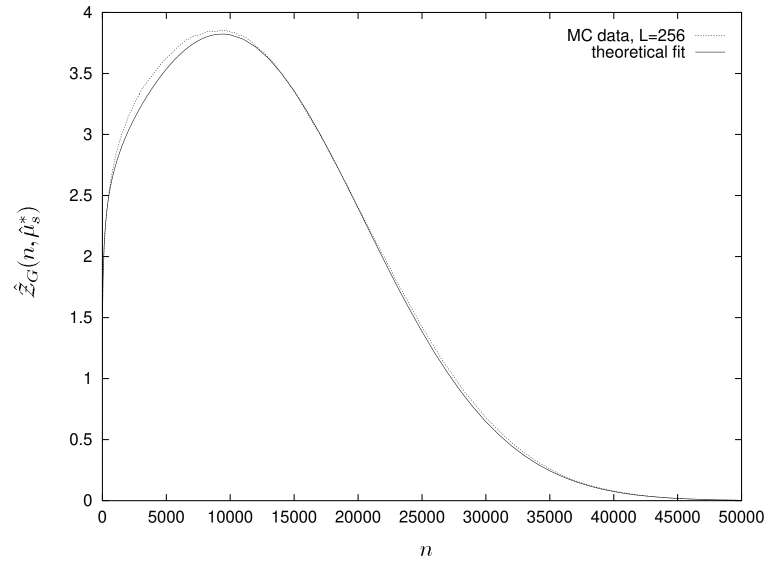

Abbildung 4.14: Die Zustandssumme am kritischen chemischen Segmentpotential ($\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_s^*$) für $L = 256$.

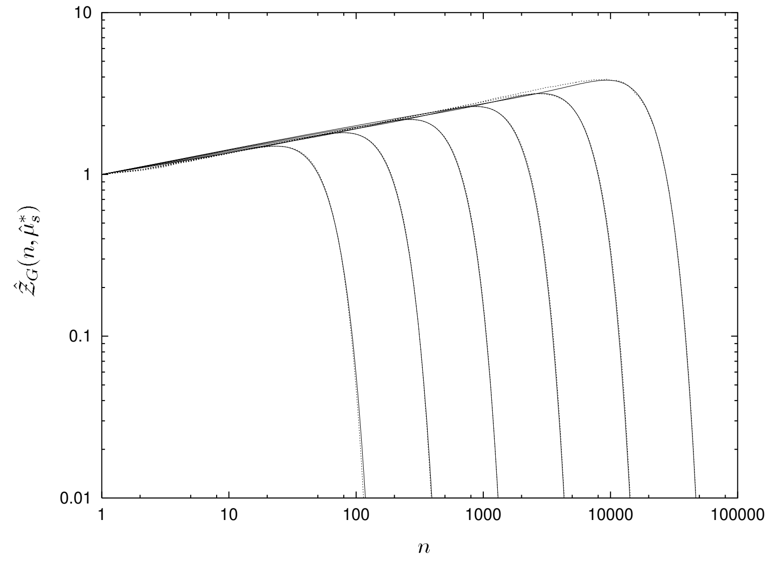

Abbildung 4.15: Die Zustandssumme am kritischen chemischen Segmentpotential ($\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_s^*$) für $L = 8, 16, 32, 64, 128, 256$. Die Simulationsdaten sind durch gepunktete Linien, die theoretischen Ergebnisse durch die durchgezogenen Kurven dargestellt. Die Systemgröße nimmt von links nach rechts zu.

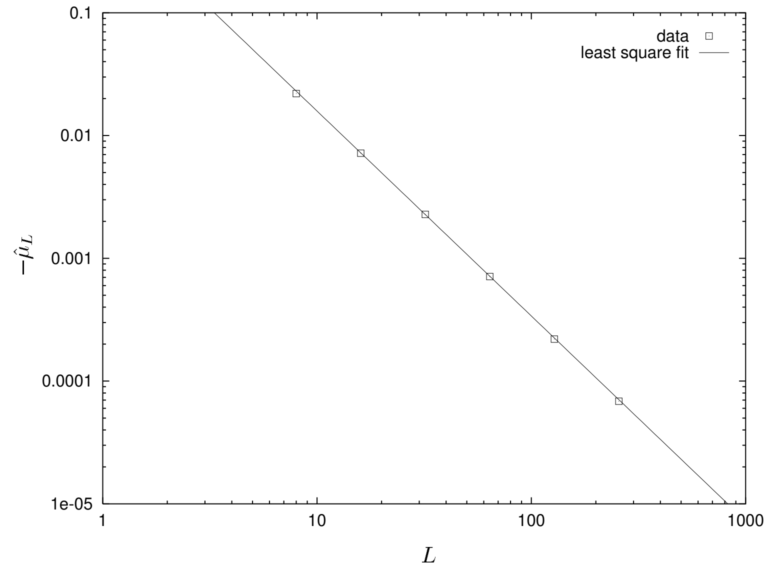

Abbildung 4.16: Die Verschiebung des kritischen chemischen Segmentpotentials $\hat{\mu}_L = \hat{\mu}_s^*(L) - \hat{\mu}_s^*$. Die durchgezogene Gerade ist ein least-square-Fit und gibt $\nu = 0.599$.

Bis jetzt haben wir Theorie und Monte-Carlo-Daten am kritischen chemischen Segmentpotential verglichen. Wir haben sehr gute Übereinstimmung im gesamten Datenbereich $\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s^*) \gtrsim 0.01$ gefunden. Betrachten wir den Schwanz der Verteilung $\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s^*) \lesssim e^{-100}$, so finden wir größere Abweichungen. Für die Skalenfunktion ist diese Situation in Abb. 4.17 dargestellt. Die Abweichungen zwischen der Theorie und den Simulationen sind bereits in einem Bereich sichtbar ($n/L^{1/\nu} \approx 5$), in dem die Monte-Carlo-Daten (vgl. Abb. 4.7) noch auf der Masterkurve des finite-size-Skalenverhaltens zu liegen scheinen.

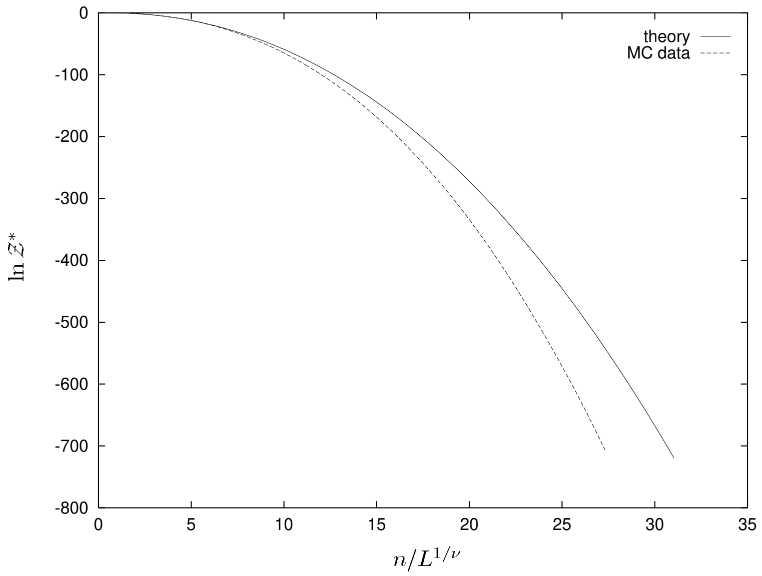

Abbildung 4.17: Die Skalenfunktion für $L = 128$ im Vergleich zum theoretischen Ergebnis.

Am kritischen chemischen Segmentpotential $\hat{\mu}_s \approx \hat{\mu}_s^*$ sind die Beiträge der Kettenlängen im Bereich der Abweichungen wegen ihrer extrem geringen Wahrscheinlichkeit irrelevant. Mit wachsendem $\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^* > 0$ (Dichter Limes) wird das Maximum der Verteilung $P(n, \hat{\mu}_s)$ jedoch immer mehr in den Bereich größerer Kettenlängen verschoben. Die Abweichungen werden sichtbar. Eine Folge dieses Verhaltens ist z.B., daß die theoretischen Kurven für die Zustandsgleichung $c = c(\hat{\mu}_s, L)$ (Abb. 4.5) nicht sehr gut mit den aus den Monte-Carlo-Simulationen berechneten (Abb. 4.18) übereinstimmen. Während die MC-Daten die bulk-Kurve $c(\hat{\mu}_s, \infty)$ von oben monoton fallend erreichen, schneiden sich die theoretischen Kurven für verschiedene Systemgrößen. Die in Abb. 4.5 noch nicht eingerechnete Verschiebung des chemischen Segmentpotentials ändert das Bild nicht wesentlich, sie verschiebt die theoretischen Kurven ein kleines Stück nach rechts.

Die Abweichungen zwischen den theoretischen Ergebnissen und den Monte-Carlo-Simulationen können darauf hinweisen, daß höhere Loop-Korrekturen wichtig werden. Ein Teil der Differenzen wird jedoch sicher auch durch die Verletzung des Skalenverhaltens durch 3-Körper-Wechselwirkungen getragen, wie schon weiter oben diskutiert wurde. Es ist schwierig einzuschätzen, wo die Monte-Carlo-Daten tatsächlich den Skalenbereich verlassen.

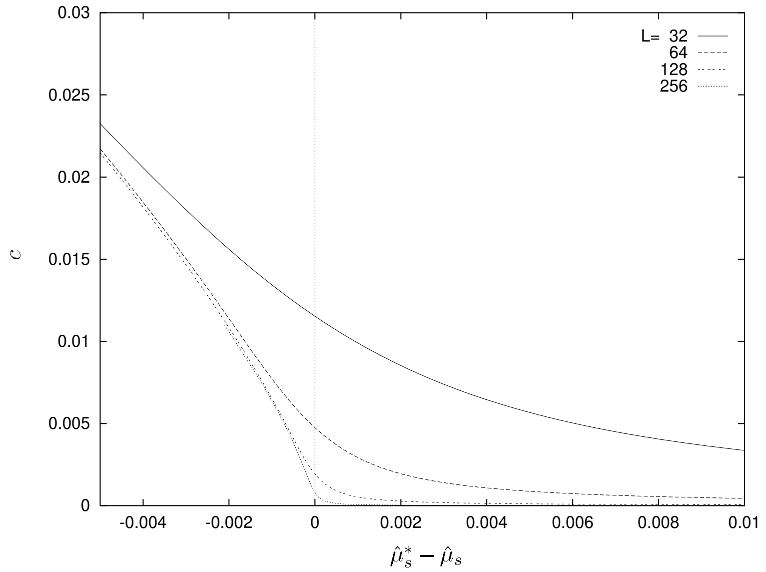

Abbildung 4.18: Die Zustandsgleichung für verschiedene Systemgrößen, gewonnen aus den Monte-Carlo-Daten.

4.6 Korrekturen zum Fixpunktverhalten

Wir wollen nun noch mögliche Korrekturen zum Fixpunktverhalten betrachten und zeigen, daß diese für den Vergleich zwischen Theorie und Simulation keine wesentliche Rolle spielen.
Der kritische Limes (d.h. der excluded-volume-Fixpunkt) wird für $n \to \infty$, $c \to 0$ erreicht. In unserem Fall des endlichen Volumens nähern wir uns mit wachsender Kettenlänge zunächst dem Fixpunkt, werden dann aber wegen der zunehmenden Segmentkonzentration wieder vom Fixpunktwert der Kopplung weggetrieben. Für irgendein mittleres n erreichen wir ein Minimum für $|f-1|$, kommen also dem Fixpunkt maximal nahe.
Um die Korrekturen zum Fixpunktverhalten ($f \equiv 1$) zu erhalten, legen wir für eine bestimmte Kettenlänge $\bar{n}$ den Wert für $f = \bar{f}$ fest und berechnen die Zustandssumme mit Hilfe der vollen Renormierungsgruppengleichungen aus Abschnitt 2.4. Die Mikrostrukturkonstante B, die wir unverändert übernehmen, läßt sich schreiben als (2.20)

$$B \quad = \quad H_n(1)^\nu s_n^\nu (1+0.824)^{0.25} s_l \quad .$$

Für die zu $\bar{n}$, $\bar{f}$ gehörenden $\bar{n}_R = n_R(\bar{n}, \bar{f}, B)$, $\bar{l}_R = l_R(\bar{n}, \bar{f}, B)$ haben wir dann mit (2.14)

$$\bar{l}_R \quad = \quad B \left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}_R}\right)^\nu \bar{f}^{1-2\nu} \left(\frac{H_n(\bar{f})}{H_n(1)}\right)^\nu \frac{H_u(\bar{f})}{H_u(1)}$$

und können daraus mit der Crossoverbeziehung (2.22)

$$\bar{n}_R = n_0 + \bar{f}\frac{\tilde{u}^*}{L^d c_0}\bar{n}_R^2 \bar{l}_R^d$$

$\bar{n}_R$ bzw. $\bar{l}_R$ und damit die Mikrostrukturkonstanten s_l, s_n berechnen. Mit bekannten s_l, s_n wird die Crossoverbeziehung zur Bestimmungsgleichung für $f = f(n)$

$$f^{-2}|1-f|^{1/\omega\nu} H_n(f) s_n n = n_0 + \frac{\tilde{u}^*}{L^d c_0} f^{d-3}|1-f|^{\frac{2}{\omega\nu}-\frac{d}{\omega}} H_n^2(f) s_n^2 s_l^d n^2 \quad .$$

Gemäß (2.14), (2.16) ergeben sich aus $f(n)$ schließlich $n_R(n)$, $l_R(n)$ und Z/Z_n.
Wir untersuchen den Einfluß der Fixpunktkorrekturen am Beispiel von $L = 256$ und legen $\bar{n} = 20000$ auf eine Kettenlänge fest, die im Bereich der relevanten Kettenlängen des Ensembles am kritischen chemischen Segmentpotential liegt (vgl. Abb. 4.14). Als entsprechenden Wert für die Kopplung wählen wir $\bar{f} = 1.00775$. Dieser Wert ergibt sich mit den in [21] bestimmten Mikrostrukturkonstanten für SAWs auf dem kubischen Gitter. Der Wert ist größer als 1, da in den Simulationen der Fixpunkt auf dem starken Kopplungszweig erreicht wird. Abb. 4.19 zeigt zunächst das Verhalten von f als Funktion der Kettenlänge n. Der maximal dicht am Fixpunkt liegende Wert wird in der Nähe des Maximums von $\hat{\mathcal{Z}}_G(n, \hat{\mu}_s^*)$ erreicht. Für sehr kurze bzw. sehr lange Ketten wird man immer weiter vom Fixpunkt weggetrieben.

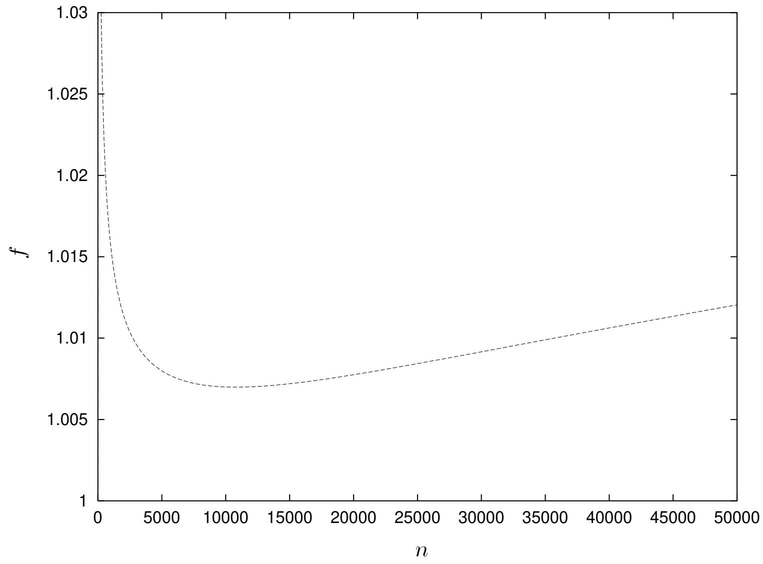

Abbildung 4.19: Die Kopplung $f = u/u^*$ als Funktion der Kettenlänge.

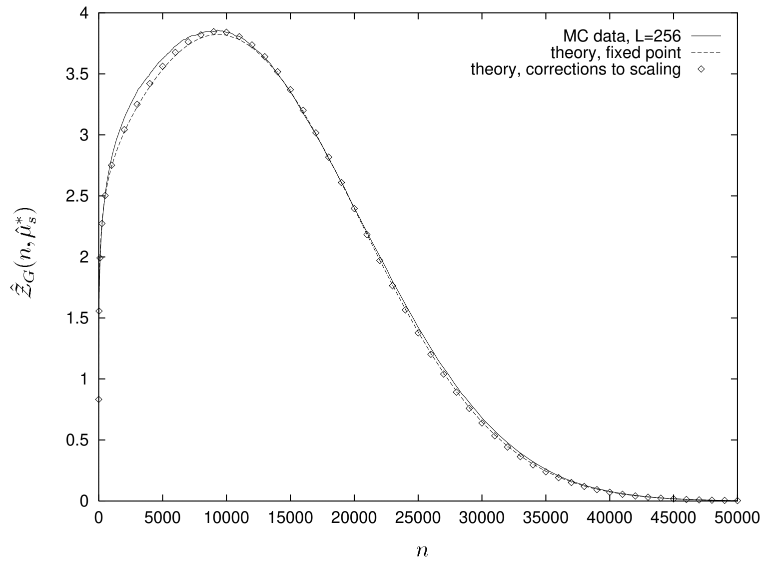

Abbildung 4.20: Korrekturen zum Fixpunktverhalten für die Zustandssumme.

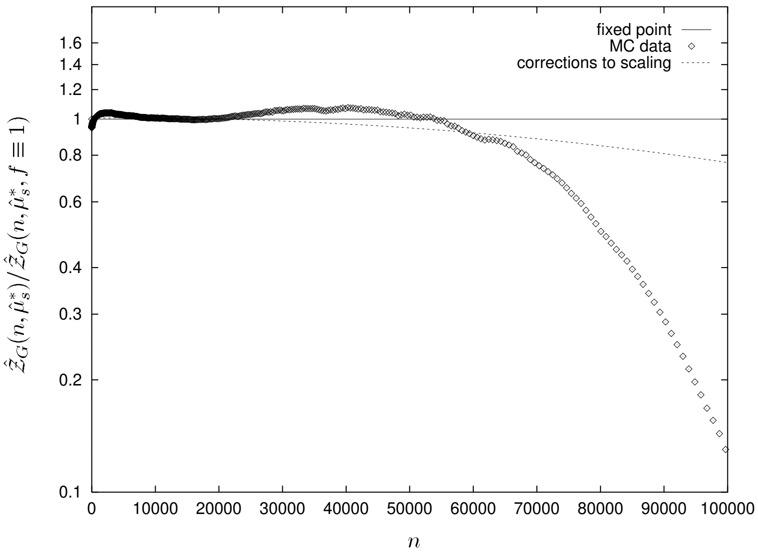

Abbildung 4.21: Monte-Carlo-Daten und Korrekturen zum Fixpunktverhalten für die Zustandssumme bezogen auf das Ergebnis der Theorie am excluded-volume-Fixpunkt.

In Abb. 4.20 ist die Zustandssumme im Bereich der relevanten Kettenlängen am kritischen chemischen Segmentpotential $\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_s^*$ dargestellt. Die Zustandssumme wurde für die Kurve mit den Korrekturen zum Fixpunktverhalten so normiert, daß sich bei $\bar{n} = 20000$ derselbe Wert wie für die Zustandssumme am Fixpunkt ergibt. Eine Normierung auf $\hat{\mathcal{Z}}_G(n=1)=1$, wie im Fixpunktfall ist nicht sinnvoll, da die Kopplung für sehr kleine Kettenlängen weit vom Fixpunktwert abweicht. Wir sehen, daß die Korrekturen zum Fixpunktverhalten keine relevanten Auswirkungen auf die Zustandssumme in diesem Bereich haben. Aber auch für sehr lange Ketten gibt es keine wesentlichen Veränderungen. Die Fixpunkt-Korrekturen können nicht zu einer besseren Übereinstimmung von Theorie und Monte-Carlo-Simulationen für große Kettenlängen beitragen, wie man in Abb. 4.21 erkennt. Hier haben wir die Monte-Carlo-Daten für die Zustandssumme am kritischen chemischen Segmentpotential $\hat{\mathcal{Z}}_G^{(MC)}(n,\hat{\mu}_s^*)$ bzw. das theoretische Ergebnis mit den Korrekturen zum Fixpunktverhalten $\hat{\mathcal{Z}}_G(n,\hat{\mu}_s^*,f\neq 1)$ auf das theoretische Resultat am Fixpunkt $\hat{\mathcal{Z}}_G(n,\hat{\mu}_s^*,f\equiv 1)$ bezogen dargestellt

$$\frac{\hat{\mathcal{Z}}_G^{(MC)}(n,\hat{\mu}_s^*)}{\hat{\mathcal{Z}}_G(n,\hat{\mu}_s^*,f\equiv 1)} \quad , \quad \frac{\hat{\mathcal{Z}}_G(n,\hat{\mu}_s^*,f\neq 1)}{\hat{\mathcal{Z}}_G(n,\hat{\mu}_s^*,f\equiv 1)} \quad .$$

Kapitel 5

Dirichlet-Randbedingungen

Periodische Randbedingungen sind zwar in vielen Fällen bequem und einfacher als andere zu behandeln, aber dafür in der Realität eher selten anzutreffen. Wir wollen deshalb in diesem Kapitel die „physikalischeren“ Dirichlet-Randbedingungen untersuchen. Diese Randbedingungen verlangen eine verschwindende Segmentdichte auf dem Rand $\partial\Omega$ des Umgebungsvolumens Ω, d.h. unsere Polymere sind in Ω „gefangen“ und können dieses Volumen nicht verlassen.

Mit diesem Modell läßt sich z.B. das Verhalten von Polymerlösungen in porösen Materialien beschreiben [46]. Betrachten wir eine monodisperse Polymerlösung mit Ketten der Länge N in Kontakt mit einem porösen Material. Ein Teil der Polymere wird in die Poren des Materials eindringen. Im Gleichgewicht der Segmentkonzentrationen c_I im porösen Material und c_E im umgebenden Volumen außerhalb des Materials ist der Eindringfaktor

$$K = \frac{c_I}{c_E}$$

im Verdünnten Limes isolierter Ketten durch das Verhältnis der entsprechenden Zustandssummen gegeben

$$K \sim \frac{\mathcal{Z}_I(N)}{\mathcal{Z}_E(N)} \quad .$$

$\mathcal{Z}_I$ und $\mathcal{Z}_E$ hängen von den jeweiligen Geometrien der Poren bzw. des umgebenden Volumens außerhalb des Materials ab.

Der im vorangegangenen Kapitel vorgestellte störungstheoretische Zugang ist für alle Randbedingungen anwendbar, die eine konstante Nullmode zulassen. Nur dann kann diese Nullmode vor allen anderen Moden exakt vollständig ausintegriert werden. Ist die Nullmode ortsabhängig, ist ein solches Vorgehen nicht so einfach möglich, da der Laplace-Operator in (3.5) dann auch auf die Nullmode wirkt, und damit kein Ansatz wie in (4.3) gewählt werden kann.
Mit (3.9) übertragen sich die Dirichlet-Randbedingungen von der Segmentdichte auf das

Hilfsfeld

$$\varphi(\vec{x}) \quad = \quad 0|_{\vec{x}\epsilon\partial\Omega} \quad .$$

Es ist klar, daß diese Randbedingungen keine konstante Mode bei der Zerlegung des Hilfsfeldes zulassen. Wir hatten ja schon in Abschnitt 3.3 für das φ^4-Modell gesehen, daß bei Dirichlet-Randbedingungen eine örtlich variierende Nullmode auftritt. Deshalb mußte man sich auf eine Meanfield- bzw. Lowest-Mode-Approximation beschränken. Zusätzlich kompliziert wurde das Vorgehen dadurch, daß in den para- bzw. ferromagnetischen Phasen verschiedene Nullmoden unterschieden werden mußten. Mit den Beziehungen zwischen φ^4- und Polymermodell hatten wir in d Dimensionen für $\hat{\mu}_s < \hat{\mu}_s^* + d\pi^2/L^2$ (Verdünnter Limes) in der Lowest-Mode-Approximation eine führende finite-size-Korrektur der Zustandssumme durch den Faktor $\exp\left(-d(\pi^2/L^2)S\right)$ erhalten (3.11). Für $\hat{\mu}_s > \hat{\mu}_s^* + d\pi^2/L^2$ und Dirichlet-Randbedingungen in $d > 1$ Dimensionen ist die Meanfield-Lösung analytisch nicht bekannt. Deshalb ist es sinnvoll, zunächst den Fall mit Dirichlet-Randbedingungen in einer Dimension und periodischen Randbedingungen in allen anderen Raumdimensionen zu betrachten, für den die Meanfield-Gleichung gelöst werden kann. Dieser Weg wurde für das φ^4-Modell in [34] beschritten. Auch wir werden zunächst diese Art der Randbedingungen untersuchen. Allerdings erscheint es für das Polymerproblem sinnvoller, eine Meanfield- oder Lowest-Mode-Approximation gleich im Polymerformalismus zu konstruieren: die Meanfield-Lösung für $\hat{\mu}_s > \hat{\mu}_s^* + \pi^2/L^2$ ist durch ein elliptisches Integral gegeben und damit eine inverse Laplacetransformation der mit der Analogie zum φ^4-Modell erhaltenen Zustandssumme des Feldtheoretischen Ensembles $\mathcal{Z}_F$ schwierig.
Als Beispiel einer Geometrie mit Dirichlet-Randbedingungen in allen Dimensionen werden wir schließlich noch die Meanfield-Näherung für eine Kugel in $d = 3$ betrachten. Dort muß bereits die Meanfield-Lösung numerisch berechnet werden.

5.1 Die Meanfield-Näherung im Polymermodell

Um die Meanfield-Näherung im Polymermodell zu erhalten, gehen wir von der Form (3.3) für die Zustandssumme einer Einzelkette aus

$$\mathcal{Z}(S) \quad = \quad \frac{(4\pi l^2)^{d/2}}{\Omega} \int \mathcal{D}[\varphi]\, e^{-\frac{1}{2u_0}\int\limits_\Omega d^d r\, \varphi^2(\vec{r})} \int\limits_\Omega \frac{d^d r d^d r'}{(4\pi l^2)^{d/2}} G(\vec{r}, \vec{r}\,', S, \varphi) \quad .$$

Für die Meanfield-Lösung für das Hilfsfeld $\varphi(\vec{r})$ benötigen wir $\delta G/\delta\varphi(\vec{r})$. Dazu betrachten wir die Differentialgleichung (3.5) für die Greensfunktion. Sie hat gerade die Form einer Schrödingergleichung

$$(i\partial_t - \mathcal{H})\psi = 0$$

mit der imaginären Zeit $t = -iS$ und dem Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = -\Delta_{\vec{r}} + i\varphi(\vec{r}) \quad .$$

Wir werden später sehen, daß das Meanfield-Potential $i\varphi_{MF}(\vec{r})$ eine reelle Funktion ist. G kann geschrieben werden als

$$G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi) = \sum_{\nu} \psi_\nu^*(\vec{r}\,')e^{-SE_\nu}\psi_\nu(\vec{r}) \quad ,$$

wobei die ψ_ν die normierten Lösungen des Eigenwertproblems

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\psi_\nu(\vec{r}) &= E_\nu\psi_\nu(\vec{r}) \\ \int d^d r\ \psi_\nu^*(\vec{r})\psi_\nu(\vec{r}) &= 1 \end{aligned} \tag{5.1}$$

sind. Das komplette Eigenwertproblem wird in der Regel schwer zu lösen sein. Wir verwenden deshalb die Grundzustandsnäherung

$$G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi) \cong \psi_0^*(\vec{r}\,')e^{-SE_0}\psi_0(\vec{r}) \quad , \tag{5.2}$$

die für genügend lange Ketten gerechtfertigt ist. D.h., für jedes endliche L finden wir ausreichend große S, für die die Näherung gut ist. Der Abfall der Zustandssumme im endlichen Volumen für sehr lange Ketten wird also sicher gut beschrieben. Die interessierende Frage ist aber, ob die Näherung für die relevanten Kettenlängen im Feldtheoretischen Ensemble gute Ergebnisse liefert. Wir werden in den von uns diskutierten Geometrien sehen, daß die Energielücke $(E_1 - E_0)$ für große L wie $(E_1 - E_0) \sim L^{-2}$ skalt. Damit ist die Grundzustandsnäherung im Dichten Limes gerechtfertigt, da $S(E_1 - E_0)$ für die relevanten Kettenlängen $S \sim L^d$ mit zunehmender Systemgröße beliebig anwächst. Im Verdünnten Limes dagegen wird die Kettenlänge unabhängig von L konstant gehalten und damit die Näherung (5.2) zunehmend schlechter. Allerdings werden wir sehen, daß die mit (5.2) gewonnenen Resultate im Verdünnten Limes in die der φ^4-Lowest-Mode-Approximation (vgl. Abschnitt 3.3) übergehen. Deshalb erscheint die Beschränkung auf den ψ_0-Beitrag auch in diesem Limes sinnvoll.

In der Grundzustandsnäherung für die Greensfunktion erhalten wir für die Zustandssumme

$$\mathcal{Z}(S) = \frac{1}{\Omega}\int \mathcal{D}[\varphi]\, e^{-\frac{1}{2u_0}\int_\Omega d^d r\ \varphi^2(\vec{r}) - SE_0[\varphi]} \int_\Omega d^d r d^d r'\ \psi_0^*(\vec{r}\,')\psi_0(\vec{r}) \quad .$$

Die Grundzustandsenergie E_0 ist ein Funktional des Hilfsfeldes φ.
Die Meanfield-Gleichung ist dann gegeben durch

$$\frac{1}{u_0}\varphi_{MF}(\vec{r}) + S\left.\frac{\delta E_0[\varphi]}{\delta\varphi(\vec{r})}\right|_{\varphi_{MF}} = 0 \quad .$$

Die bekannte zeitunabhängige Störungsrechnung für die Schrödingergleichung liefert

$$\frac{\delta E_0[\varphi]}{\delta\varphi(\vec{r})} = i|\psi_0(\vec{r})|^2$$

und damit

$$\varphi_{MF}(\vec{r}) = -iu_0 S|\psi_0^{MF}(\vec{r})|^2 \quad , \tag{5.3}$$

wobei das hochgestellte „MF" an ψ_0 daran erinnert, daß die Grundzustandslösung von der jeweiligen Meanfield-Funktion φ_{MF} abhängt.
Damit der Formalismus konsistent ist, muß mit (5.1) und (5.3)

$$\begin{aligned} \left[-\Delta_{\vec{r}} + u_0 S |\psi_0^{MF}(\vec{r})|^2\right] \psi_0^{MF}(\vec{r}) &= E_0 \psi_0^{MF}(\vec{r}) \\ \int d^d r \; \left|\psi_0^{MF}(\vec{r})\right|^2 &= 1 \end{aligned} \tag{5.4}$$

gelten. Die Randbedingungen für φ_{MF} gehen mit (5.3) auf ψ_0^{MF} über. Außerdem müssen wir garantieren, daß für ein durch eine Lösung ψ_0^{MF} des Problems (5.4) mittels (5.3) festgelegtes φ_{MF} die ursprünglich gewählte Funktion ψ_0^{MF} tatsächlich auch der Grundzustand des Problems

$$\left[-\Delta_{\vec{r}} + i\varphi_{MF}\right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{5.5}$$

ist. Diese Forderung kann dadurch erfüllt werden, daß wir ein ψ_0^{MF} ohne Knoten ($\psi_0^{MF} = 0$) im Inneren des Umgebungsvolumens suchen [47, 48]. Mit den Randbedingungen und (5.4) ist die Funktion ψ_0^{MF} und damit auch die Meanfield-Lösung $\varphi_{MF}(\vec{r})$ dann eindeutig bestimmt.
Der Meanfield-Ausdruck für die Zustandssumme ist schließlich gegeben durch

$$\mathcal{Z}_{MF}(S) = \frac{1}{\Omega}\, e^{-\frac{1}{2u_0}\int\limits_\Omega d^d r\; \varphi_{MF}^2(\vec{r}) - SE_0[\varphi_{MF}]} \int\limits_\Omega d^d r d^d r' \; \psi_0^{MF*}(\vec{r}\,')\psi_0^{MF}(\vec{r}) \quad . \tag{5.6}$$

Bevor wir tatsächlich Dirichlet-Randbedingungen untersuchen, wollen wir den Formalismus an unserem bekannten d-dimensionalen Würfel der Kantenlänge L mit periodischen Randbedingungen in allen d Dimensionen illustrieren.
Als die knotenfreie Lösung des Problems (5.4) finden wir

$$\psi_0^{MF}(\vec{r}) = \frac{1}{L^{d/2}} \qquad , \qquad E_0 = \frac{u_0 S}{L^d} \quad .$$

Damit haben wir die konstante Meanfield-Lösung

$$\varphi_{MF}(\vec{r}) \;=\; -i\,\frac{u_0 S}{L^d}$$

und die Meanfield-Zustandssumme ergibt sich zu

$$\mathcal{Z}_{MF}(S) \;=\; e^{-\frac{u_0 S^2}{2L^d}} \quad .$$

Wir erhalten also bereits in der Meanfield-Näherung das korrekte Null-Loop-Resultat der Störungsrechnung für periodische Randbedingungen.
Mit gegebenem φ_{MF} können wir für periodische Randbedingungen das Eigenwertproblem für die höheren Moden (5.5) lösen. Die Energie-Eigenwerte der höheren Moden lauten

$$E_{\vec{k}} = k^2 + E_0 \qquad , \qquad k_\alpha = \frac{2\pi}{L}\kappa_\alpha \quad , \quad \kappa_\alpha = \pm 1, \pm 2, \ldots \quad .$$

Damit haben wir für die Energielücke $(E_1 - E_0) = 4\pi^2/L^2$.

5.2 Dirichlet-Randbedingungen in einer Dimension, periodische Randbedingungen in $d-1$ Dimensionen

5.2.1 Unrenormierte Meanfield-Näherung

Wir wollen nun unseren Meanfield-Formalismus auf eine Geometrie mit Dirichlet-Randbedingungen anwenden. Wir betrachten einen d-dimensionalen (wir werden später wieder $d = 3$ setzen) Hyperwürfel der Kantenlänge L mit Dirichlet-Randbedingungen (DRB) in z-Richtung und periodischen Randbedingungen (PRB) in den anderen $d - 1$ Dimensionen. Diese Geometrie hat gegenüber Dirichlet-Randbedingungen in allen d Dimensionen den Vorteil, daß das Problem (5.4) in einer Dimension

$$\begin{aligned}\left[-\frac{d^2}{dz^2} + u_0 S\left|\psi_0^{MF}(z)\right|^2\right]\psi_0^{MF}(z) &= E_0\psi_0^{MF}(z)\\ \int_0^L dz\left|\psi_0^{MF}(z)\right|^2 &= L^{1-d}\end{aligned}$$

analytisch lösbar ist [49]. Die knotenfreie Lösung ist gegeben durch

$$\begin{aligned} z &= \begin{cases} \dfrac{L}{2\mathbf{K}(k)}\mathbf{F}\left(k, \arcsin\left[\dfrac{\sqrt{u_0 S}L}{\sqrt{8k}\mathbf{K}(k)}\psi_0^{MF}\right]\right) & , \quad 0 \le z \le L/2 \\ L - \dfrac{L}{2\mathbf{K}(k)}\mathbf{F}\left(k, \arcsin\left[\dfrac{\sqrt{u_0 S}L}{\sqrt{8k}\mathbf{K}(k)}\psi_0^{MF}\right]\right) & , \quad L/2 \le z \le L \end{cases} \\ E_0 &= \frac{4}{L^2}(k^2+1)\mathbf{K}^2(k) \quad . \end{aligned} \tag{5.7}$$

Die Lösungen für die beiden Teilbereiche $0 \le z \le L/2$ bzw. $L/2 \le z \le L$ gehen glatt ineinander über. Der Parameter k wird durch die Normierungsbedingung

$$\frac{8\mathbf{K}(k)}{u_0 S}L^{d-2}(\mathbf{K}(k) - \mathbf{E}(k)) = 1 \tag{5.8}$$

festgelegt. ψ_0^{MF} liegt im Intervall $\left[0, \dfrac{\sqrt{8k}\mathbf{K}(k)}{\sqrt{u_0 S}L}\right]$, und die $\mathbf{K}, \mathbf{E}, \mathbf{F}$ stehen für die elliptischen Integrale

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(k) &= \int_0^{\pi/2}\sqrt{1-k^2\sin^2\phi}\,d\phi\\ \mathbf{K}(k) &= \int_0^{\pi/2}\frac{d\phi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\phi}}\\ \mathbf{F}(k,\theta) &= \int_0^{\theta}\frac{d\phi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\phi}} \quad .\end{aligned} \tag{5.9}$$

Die Lösung (5.7) existiert für beliebige Werte von S, u_0. Für die Grundzustandsenergie gilt $E_0 \geq \pi^2/L^2$.
Für die verallgemeinerte Zustandssumme in der Meanfield-Näherung (5.6) erhalten wir

$$\mathcal{Z}_G^{(MF)}(S,\mu_s) \quad = \quad A\, e^{(\mu_s-\mu_s^*)S+B} \tag{5.10}$$

mit

$$\begin{aligned} A &= \frac{8L^{4-d}k^2}{u_0 S}\left[\int_0^1 \frac{x\,dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}}\right]^2 \\ B &= \frac{32k^4\mathbf{K}^3(k)}{u_0 L^{4-d}}\left(\frac{2(k^2+1)}{3k^4}(\mathbf{K}(k)-\mathbf{E}(k)) - \frac{\mathbf{K}(k)}{3k^2}\right) - \frac{4S}{L^2}(k^2+1)\mathbf{K}^2(k), \end{aligned} \tag{5.11}$$

wobei in dieser Näherung $\mu_s^* = 0$ zu setzen ist.

Wir diskutieren dieses Ergebnis in den verschiedenen Grenzprozessen.

Verdünnter Limes: $\mu_s < 0$

Im Verdünnten Limes ($\mu_s < 0$, $L \to \infty$) bzw. (S fest, $L \to \infty$) ergibt sich mit (5.8)

$$k \quad \sim \quad \sqrt{\frac{u_0 S}{\pi^2 L}} \to 0 \quad , \quad \mathbf{E}(k), \mathbf{K}(k) \to \frac{\pi}{2} \quad .$$

Definieren wir

$$\begin{aligned} \hat{z} &= z/L \\ \hat{\psi}_0^{MF} &= \frac{\sqrt{u_0 S}L}{\sqrt{8}k\mathbf{K}(k)}\psi_0^{MF} \quad , \end{aligned} \tag{5.12}$$

so erhält man mit (5.7)

$$\begin{aligned} E_0 &\to \frac{\pi^2}{L^2} \\ \hat{\psi}_0^{MF} &\to \sin(\pi\hat{z}) \quad . \end{aligned} \tag{5.13}$$

In Abb. 5.1 ist die normierte Grundzustandslösung für eine feste Kettenlänge $u_0 S = 1000$ und wachsende Systemgrößen L dargestellt. (In allen Rechnungen setzen wir $d = 3$.) Man sieht sehr schön, wie sich $\hat{\psi}_0^{MF}$ der Sinus-Funktion nähert.
Eine interessante Größe ist die lokale Segmentdichte (vgl. (3.9), (5.3))

$$\langle\rho(\vec{r})\rangle \quad = \quad \frac{i}{u_0}\varphi_{MF}(\vec{r}) \;=\; S\left|\psi_0^{MF}(\vec{r})\right|^2 \quad . \tag{5.14}$$

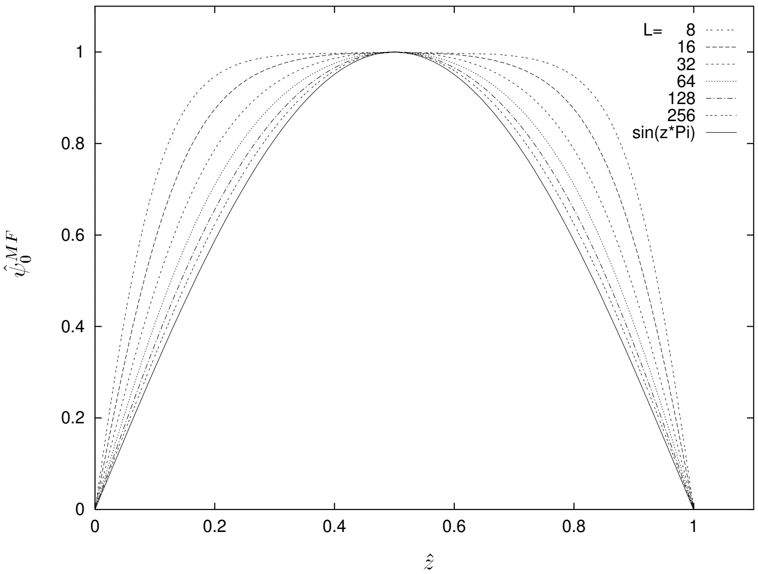

Abbildung 5.1: Die Grundzustandslösung bei festem $u_0S = 1000$ und verschiedenen Werten für L. Die Systemgröße nimmt von außen nach innen zu.

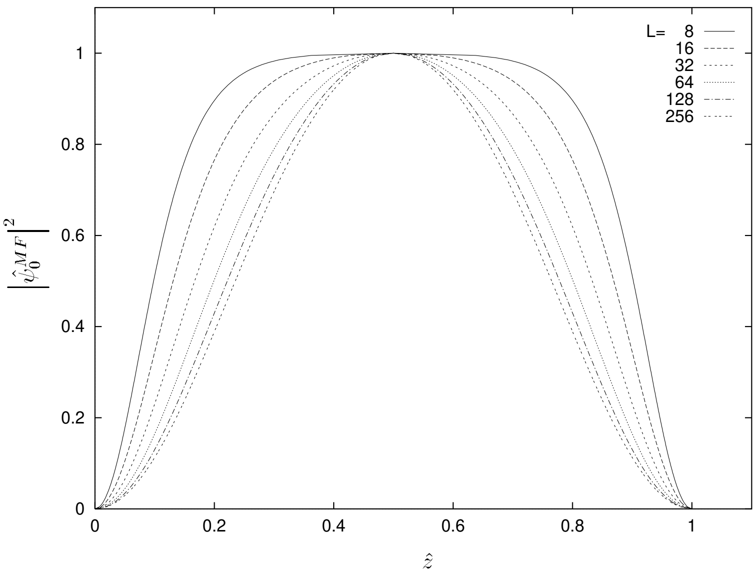

Abbildung 5.2: Die lokale Segmentdichte bei festem $u_0S = 1000$ und verschiedenen Werten für L. Die Systemgröße nimmt von außen nach innen zu.

Abb. 5.2 zeigt die zu ihr proportionale Größe $\left|\hat{\psi}_0^{MF}\right|^2 = \frac{u_0 L^2}{8k^2\mathbf{K}^2(k)}\langle\rho(\vec{r})\rangle$. Im Limes $L \to \infty$ bekommen wir

$$\langle\rho(\vec{r})\rangle \quad \longrightarrow \quad 2c\sin^2\left(\frac{\pi z}{L}\right) \quad ,$$

mit der totalen Segmentdichte $c = S/L^d = \int d^dr\,\langle\rho(\vec{r})\rangle$. Die lokale Segmentdichte steigt für kleine z vom Rand her quadratisch mit z an. Dieses Verhalten stimmt mit dem in [38] für Gaußsche Ketten gefundenen überein. Für die Meanfield-Zustandssumme ergibt sich im Verdünnten Limes

$$\mathcal{Z}_G^{(MF)}(S,\mu_s) \quad = \quad \frac{8}{\pi^2}\,\exp\left[(\mu_s-\mu_s^*)S - \frac{\pi^2}{L^2}S - \frac{3}{4}\frac{u_0 S}{L^d}\right] \quad . \tag{5.15}$$

Die finite-size-Korrekturen machen sich also in führender Ordnung durch den Korrekturterm $(\pi^2/L^2)S$ bemerkbar. Man könnte deshalb annehmen, daß durch den Einfluß des endlichen Volumens einfach das chemische Segmentpotential um (π^2/L^2) verschoben wird. Diese Interpretation ist jedoch nicht richtig. Bei der Renormierung (auf die wir später eingehen werden), wird das chemische Segmentpotential gemäß (2.12) renormiert, nicht jedoch die Systemgröße L, also auch nicht (π^2/L^2). Damit erhalten wir nach der Renormierung und dem anschließenden Übergang zurück zu den physikalischen unrenormierten Größen für den Korrekturterm am excluded-volume-Fixpunkt im Verdünnten Limes $(n_R \to n_0,\ (l_R/L) \to B(n_0)^{-\nu}(n^\nu/L))$

$$\frac{\pi^2}{L^2}S \quad \to \quad \pi^2 n_R\left(\frac{l_R}{L}\right)^2 \to \pi^2 n_0^{1-2\nu}\left(\frac{Bn^\nu}{L}\right)^2 \quad . \tag{5.16}$$

Dieser Ausdruck hat also nicht die Form $const.\cdot n$, wie es für eine Verschiebung des chemischen Segmentpotentials der Fall wäre, sondern ist eine gewöhnliche finite-size-Korrektur, nämlich eine Funktion der finite-size-Skalenvariable n^ν/L.

Dichter Limes: $\mu_s > 0$

Im Dichten Limes halten wir für $L \to \infty$ die Segmentdichte $\hat{c} = u_0 S/L^d$ fest. Dann finden wir

$$k \to 1 \quad , \quad \mathbf{E}(k) \to 1 \quad , \quad \mathbf{K}(k) \to \sqrt{\frac{\hat{c}L^2}{8}} \quad .$$

Die Grundzustandsenergie strebt gegen eine Konstante

$$E_0 \to \hat{c}$$

und für die lokale Segmentdichte ergibt sich das in Abb. 5.3 gezeigte Verhalten. Mit wachsendem L strebt die lokale Segmentdichte gegen eine Konstante (die totale Segmentdichte c) nahezu im gesamten Volumen, mit steilen Anstiegen an den Systemgrenzen. Definieren wir die „Dicke der Randschicht“ als den Wert für z, für den die lokale Segmentdichte auf die Hälfte ihres Maximalwertes angestiegen ist

$$d_c \quad \stackrel{\text{def}}{=} \quad z\left(\left|\hat{\psi}_0^{MF}\right|^2 = \frac{1}{2}\right) \quad ,$$

so erhalten wir mit (5.7)

$$d_c = \frac{L}{2\mathbf{K}(k)}\mathbf{F}\left(k, \arcsin(1/\sqrt{2})\right) \to \sqrt{\frac{2}{\hat{c}}}\,\mathbf{F}\left(1, \pi/4\right) \quad .$$

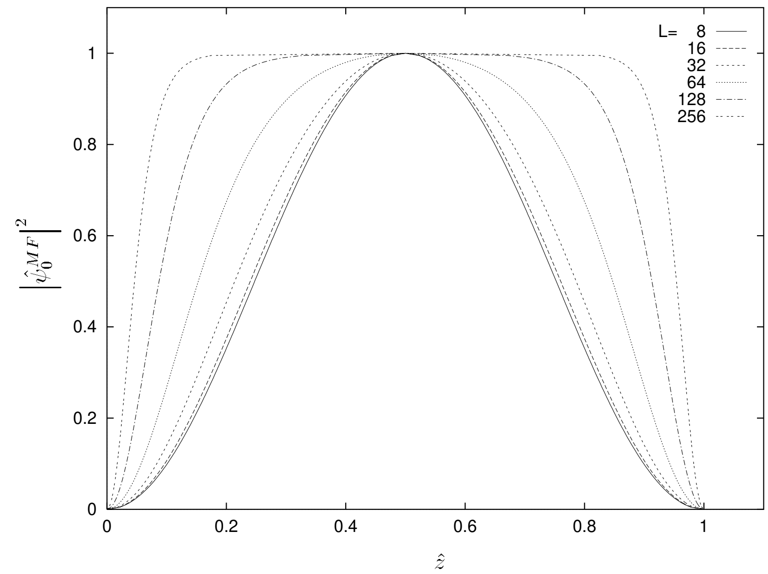

Abbildung 5.3: Die lokale Segmentdichte bei festem $\hat{c} = 0.01$ und verschiedenen Werten für L. Die Systemgröße nimmt von innen nach außen zu.

Die Dicke der Randschicht konvergiert also gegen eine von der Systemgröße unabhängige Konstante. Diese ist mit (2.21) proportional zur Abschirmlänge ξ_E, die ja gerade mit der Segmentkonzentration im Dichten Limes festgehalten wird. Ein solches Verhalten erwartet man auch aufgrund einfacher Skalenargumente (vgl. [50, 51]).

Die Meanfield-Zustandssumme läßt sich im Dichten Limes schreiben als

$$\mathcal{Z}_G^{(MF)}(S, \mu_s) = \exp\left[-\frac{L^d}{u_0}\left((\mu_s^* - \mu_s)\hat{c} + \frac{\hat{c}^2}{2} - \frac{2\sqrt{8}}{3L}\,\hat{c}^{3/2} + O(L^{-2})\right)\right] \quad . \tag{5.17}$$

Wir finden hier den Null-Loop-Term des Verhaltens für periodische Randbedingungen wieder. Die veränderten Randbedingungen äußern sich in Korrekturen $\sim 1/L$ zu diesem führenden Verhalten.

5.2.2 Renormierung

Auch für das System mit Dirichlet-Randbedingungen übernehmen wir wieder den bulk-Renormierungsformalismus. Für unsere Null-Loop-Resultate heißt das, daß wir einfach alle unrenormierten Größen durch renormierte ersetzen und die Z-Faktoren durch Konstanten gegeben sind. Mit (2.12) haben wir für die renormierte Zustandssumme

$$
\begin{aligned}
\mathcal{Z}_{MF}^{(R)} &= A\exp(B) \\
A &= \left(\frac{L}{l_R}\right)\frac{8k^2}{\tilde{u}n_R}\left[\int_0^1 \frac{x\,dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}}\right]^2 \\
B &= \tilde{u}n_R^2\left(\frac{l_R}{L}\right)^d\left(-\frac{k^2}{3}-\frac{1}{6}\right)+n_R\left(\frac{l_R}{L}\right)^2\mathbf{K}(k)\mathbf{E}(k)\left(\frac{8}{3}-4(k^2+1)\right) \\
&\quad -\frac{32}{3}k^2\frac{\mathbf{K}^2(k)\mathbf{E}^2(k)}{\tilde{u}}\left(\frac{l_R}{L}\right)-E_Rn_R \quad .
\end{aligned}
\tag{5.18}
$$

Die Normierungsbedingung zur Bestimmung von k wird modifiziert zu

$$
\frac{8\mathbf{K}(k)}{\tilde{u}n_R}\left(\frac{L}{l_R}\right)^{d-2}(\mathbf{K}(k)-\mathbf{E}(k))=1 \quad . \tag{5.19}
$$

Im Weiteren werden wir uns auf das Verhalten am excluded-volume-Fixpunkt beschränken. Wir übernehmen also die Beziehungen (2.19) für den Übergang zurück zu den physikalischen Größen. Die renormierte Längenskala legen wir entsprechend der Crossoverbeziehung (2.22) fest.

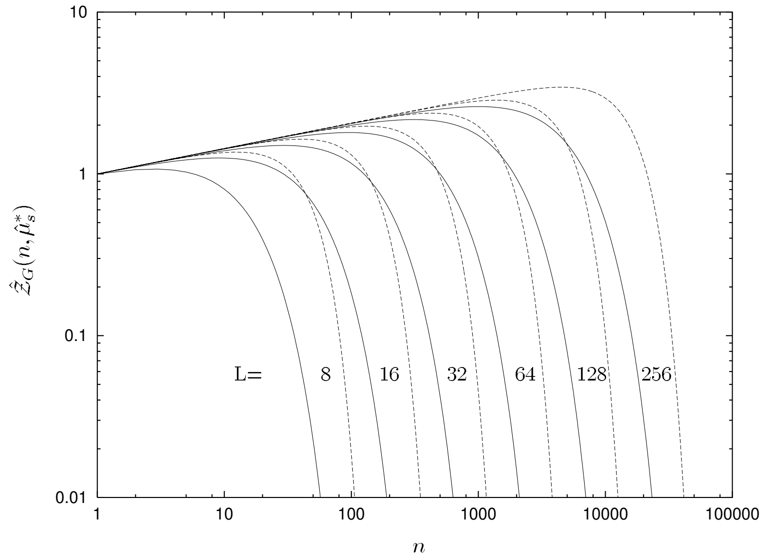

Abbildung 5.4: Die Zustandssumme für verschiedene Randbedingungen und Systemgrößen $L = 8, 16, 32, 64, 128, 256$. Dirichlet-Randbedingungen sind durch die durchgezogenenen Kurven gekennzeichnet, periodische Randbedingungen durch die gestrichelten Linien. Die jeweils links und rechts der Systemgrößenangabe verlaufenden Kurven gehören zusammen.

Abb. 5.4 zeigt die Ergebnisse für die Zustandssumme

$$\hat{\mathcal{Z}}_G^{(MF)}(n,\hat{\mu}_s^*) \quad = \quad \frac{Z}{Z_n}\mathcal{Z}_{MF}^{(R)}(E_R,n_R,l_R/L) = \left(\frac{l_R}{B_1}\right)^{(\gamma-1)/\nu} A\exp(B)$$

am kritischen chemischen Segmentpotential $\hat{\mu}_s = 0$ im Vergleich zu den Null-Loop-Resultaten für das System mit periodischen Randbedingungen. Man kann gut erkennen, wie die Zustandssumme durch den führenden Korrekturterm (5.16) für Dirichlet-Randbedingungen früher (d.h. für kleinere Kettenlängen) abknickt.
Wir wollen nun noch die Kettenlängenverteilung in den verschiedenen Grenzprozessen untersuchen.

Verdünnter Limes

Für $\hat{\mu}_s < 0$, $L \to \infty$ haben wir mit der Crossover-Beziehung

$$n_R \to n_0 \qquad , \qquad l_R \to B\left(\frac{n}{n_0}\right)^\nu$$

und damit mit (5.19) wie im unrenormierten Fall $k \to 0$. Entsprechend erhalten wir aus (5.18)

$$\hat{\mathcal{Z}}_G^{(MF)}(n,\hat{\mu}_s) \quad = \quad const.\cdot n^{(\gamma-1)}e^{(\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*)n} \quad ,$$

das bekannte Ergebnis für die bulk-Zustandssumme. Die Kettenlängenverteilung ist durch den Ausdruck (2.26) gegeben.

Dichter Limes

Im Dichten Limes $\hat{\mu}_s > 0$, $L \to \infty$, also

$$l_R \quad \to \quad l_R(c) = \left(\frac{\tilde{u}^*}{c_0}B^{1/\nu}c\right)^{\nu/(1-\nu d)} \quad ,$$

strebt die verallgemeinerte Zustandssumme als Funktion der Segmentkonzentration c gegen

$$\hat{\mathcal{Z}}_G^{(MF)}(c) \quad = \quad const.\cdot c^{\frac{\gamma-1}{1-\nu d}}\exp\left[-L^d\left(C_1 c^{\frac{\nu d}{\nu d-1}} + \frac{1}{L}C_2 c^{\frac{3\nu d-5\nu}{2(\nu d-1)}} - (\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*)c\right)\right] \tag{5.20}$$

mit

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{1}{2\tilde{u}^*}\left(\tilde{u}^*B^{1/\nu}\right)^{\frac{\nu d}{\nu d-1}} c_0^{\frac{\nu d-2}{\nu d-1}} \\ C_2 &= \frac{2\sqrt{8}}{3\tilde{u}^*}\left(\tilde{u}^*B^{1/\nu}\right)^{\frac{3\nu d-5\nu}{2(\nu d-1)}} c_0^{\frac{5\nu-3}{2(\nu d-1)}} \quad . \end{aligned}$$

Die beiden Terme $\sim c^{\frac{\nu d}{\nu d-1}}$ bzw. $\sim c^{\frac{3\nu d-5\nu}{2(\nu d-1)}}$ im Exponenten von (5.20) entsprechen den Ausdrücken $\sim \hat{c}^2$ bzw. $\sim \hat{c}^{3/2}$ im unrenormierten Ergebnis (5.17) für die verallgemeinerte

Zustandssumme. Die Konstante C_1 ist mit der Konstante A des Null-Loop-Resultats für periodische Randbedingungen identisch (vgl. (4.20)). Der Term proportional zu C_2 beschreibt die Korrekturen durch die veränderten Randbedingungen. Wie in Abschnitt 4.3.2 muß die Feldtheoretische Zustandssumme $\mathcal{Z}_F$ durch eine Sattelpunktsintegration ausgewertet werden. Wir gehen hier völlig analog vor und müssen nur I_1 bzw. I_2 durch die entsprechend modifizierten Ausdrücke

$$I_1 = \sqrt{\pi}\left(\frac{C_1}{2}\frac{\nu d}{(\nu d-1)^2}\bar{c}^{\frac{\nu d}{\nu d-1}-2} + \frac{C_2}{2L}\frac{(3\nu d-5\nu)(\nu d-5\nu+2)}{4(\nu d-1)^2}\bar{c}^{\frac{3\nu d-5\nu}{2(\nu d-1)}-2}\right)^{-1/2}$$
$$I_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{C_1}{2}\frac{\nu d}{(\nu d-1)^2}\bar{c}^{\frac{\nu d}{\nu d-1}-2} + \frac{C_2}{2L}\frac{(3\nu d-5\nu)(\nu d-5\nu+2)}{4(\nu d-1)^2}\bar{c}^{\frac{3\nu d-5\nu}{2(\nu d-1)}-2}\right)^{-3/2}$$

ersetzen. Damit finden wir für die Segmentdichteverteilung das bekannte Resultat

$$P(c,\hat{\mu}_s) \to \delta\left(c-\bar{c}\right) \quad . \tag{5.21}$$

Die Sattelpunkts-Segmentdichte $\bar{c}$ ergibt sich als Lösung der Gleichung

$$\frac{\nu d}{\nu d-1}C_1\bar{c}^{\frac{1}{\nu d-1}} + \frac{1}{L}\frac{3\nu d-5\nu}{2(\nu d-1)}C_2\bar{c}^{\frac{\nu d-5\nu+2}{2(\nu d-1)}} - (\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_s^*) = 0 \qquad .$$

In führender Ordnung haben wir

$$\bar{c} \;=\; \bar{c}_{PRB} - \frac{1}{L}\frac{(3\nu d-5\nu)C_2}{2(\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*)}\left(\bar{c}_{PRB}\right)^{\frac{3\nu d-5\nu}{2(\nu d-1)}} + O(L^{-2})$$

mit dem Null-Loop-Sattelpunkt $\bar{c}_{PRB}$ für periodische Randbedingungen (4.21). Die mittlere Segmentdichte verschiebt sich also um einen in führender Ordnung mit $1/L$ fallenden Ausdruck hin zu kleineren Werten.
Für die Breite der Verteilung erhalten wir mit σ_{PRB} aus (4.23)

$$\sigma^2 \;=\; \sigma^2_{PRB}\left(1 - \frac{C_2}{C_1}\frac{(\nu d-5\nu+2)(3\nu d-5\nu)}{4\nu d}\,\bar{c}^{\frac{3\nu d-5\nu}{2(\nu d-1)}-2} + O(L^{-2})\right) \quad ,$$

wobei für $\bar{c}$ hier der Wert für Dirichlet-Randbedingungen einzusetzen ist. Bei derselben mittleren Segmentdichte ist also die Breite der Segmentdichteverteilung für Dirichlet-Randbedingungen kleiner als für periodische Randbedingungen.
Mit (5.21) kann die Diskussion des Crossovers vom Dichten zum Halbverdünnten Limes aus Abschnitt 4.4 komplett übernommen werden.

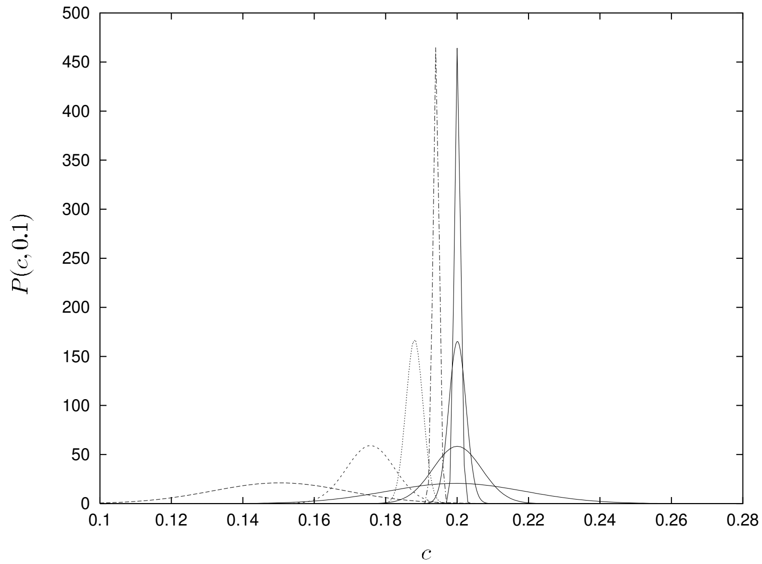

Abbildung 5.5: Die Segmentdichte-Verteilung für verschiedene Randbedingungen und Systemgrößen $L = 64, 128, 256, 512$. Periodische Randbedingungen sind durch die durchgezogenenen Kurven gekennzeichnet, Dirichlet-Randbedingungen durch die gestrichelten Linien.

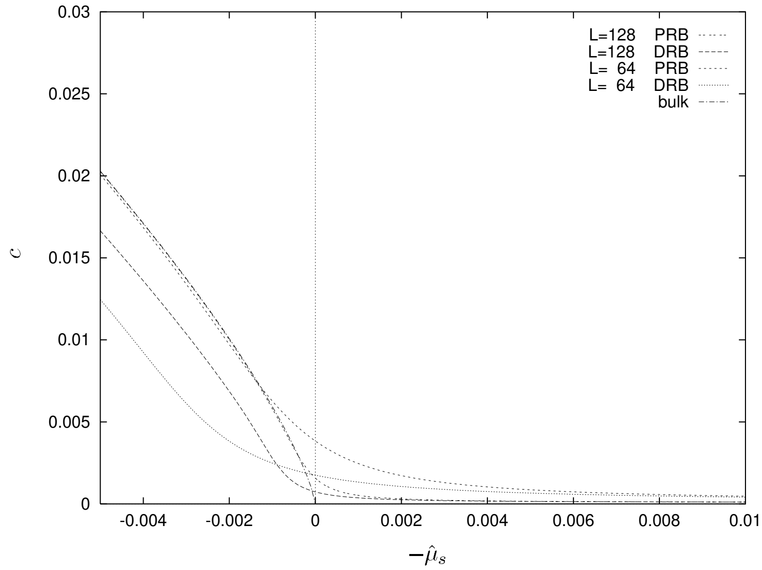

Abbildung 5.6: Die Zustandsgleichung für verschiedene Randbedingungen und Systemgrößen $L = 64, 128$. Zusätzlich ist die bulk-Kurve dargestellt. Das kritische chemische Segmentpotential ist in Meanfield- bzw. Null-Loop-Näherung durch $\hat{\mu}_s^* = 0$ gegeben.

Abb. 5.5 zeigt, wie die Segmentdichteverteilung mit wachsender Systemgröße gegen die Delta-Funktion strebt. Zum Vergleich haben wir auch die Null-Loop-Resultate für periodische Randbedingungen in allen Dimensionen mit dargestellt. Das chemische Segmentpotential ist bei $\hat{\mu}_s = 0.1$ festgehalten. Der bulk-Wert für die Segmentdichte ist durch $c_{bulk} = 0.2001$ gegeben und wird durch den höchsten Peak für periodische Randbedingungen innerhalb der Strichdicke erreicht.
In Abb. 5.6 zeigen wir die finite-size-Ergebnisse für die Zustandsgleichung. Man kann deutlich erkennen, daß die Kurven durch die zusätzlichen Korrekturen für Dirichlet-Randbedingungen nach links, also hin zu kleineren Werten des chemischen Potentials, verschoben sind.

5.3 Jenseits der Meanfield-Näherung

Der in den vorherigen Abschnitten konstruierte Meanfield-Formalismus enthält zwei wesentliche Näherungen: zum einen reduzieren wir das Hilfsfeld $\varphi(\vec{r})$ auf den Beitrag der Meanfield-Lösung $\varphi(\vec{r}) = \varphi_{MF}(\vec{r})$ und andererseits verwenden wir für die Meanfield-Greensfunktion $G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi_{MF})$ die Grundzustandsnäherung. Wir werden nun zeigen, daß die Grundzustandsnäherung der wesentliche Faktor für unseren Meanfield-Formalismus ist, während die Fluktuationen des Hilfsfeldes $\varphi(\vec{r})$ im Rahmen dieser Näherung vollständig ausintegriert werden können.
Wir entwickeln das Hilfsfeld um die Meanfield-Lösung

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_{MF}(\vec{r}) + \delta\varphi(\vec{r}) \qquad , \qquad \delta\varphi(\vec{r}) = \varphi_0\varphi_{MF}(\vec{r}) + \sigma(\vec{r}) \quad , \quad \sigma \perp \varphi_{MF} \quad .$$

Die Greensfunktion (3.4) läßt sich entsprechend schreiben als

$$G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi) \;=\; \int\limits_{\vec{r}(0)=\vec{r}}^{\vec{r}(S)=\vec{r}\,'} \mathcal{D}[r(s)]\, e^{-\int\limits_0^S ds\left[\left(\frac{d\vec{r}(s)}{2ds}\right)^2 + i\varphi_{MF}(\vec{r}(s))\right] - i\int\limits_0^S ds\,\delta\varphi(\vec{r}(s))} \quad .$$

Entwickeln wir den Exponenten in $\delta\varphi$, so erhalten wir

$$\begin{aligned} G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi) &= G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi_{MF}) \\ &\quad + (-i)\int\limits_{0\le s\le S} ds \int d^d r_1\, G(\vec{r},\vec{r}_1,S-s,\varphi_{MF})\delta\varphi(\vec{r}_1)G(\vec{r}_1,\vec{r}\,',s,\varphi_{MF}) \\ &\quad + (-i)^2 \int\limits_{0\le s_1\le s_2\le S} ds_1 ds_2 \int d^d r_1\, d^d r_2\, G\,\delta\varphi\, G\,\delta\varphi\, G + \dots \, . \end{aligned} \tag{5.22}$$

Verwenden wir in dieser Entwicklung wieder die Grundzustandsnäherung (5.2) für $G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi_{MF})$, so ergibt sich

$$\begin{aligned} G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi) \;=\; G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi_{MF})\Bigg(& 1 + (-i)S\int d^d r_1\, \delta\varphi(\vec{r}_1)|\psi_0^{MF}(\vec{r}_1)|^2 \\ & + (-i)^2\frac{S^2}{2}\left[\int d^d r_1\, \delta\varphi(\vec{r}_1)|\psi_0^{MF}(\vec{r}_1)|^2\right]^2 + \dots \Bigg) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi_{MF})\, e^{-iS\int d^d r_1\, \delta\varphi(\vec{r}_1)|\psi_0^{MF}(\vec{r}_1)|^2} \\ &= G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi_{MF})\, e^{\frac{1}{u_0}\int d^d r_1\, \delta\varphi(\vec{r}_1)\varphi_{MF}(\vec{r}_1)} \quad . \end{aligned} \tag{5.23}$$

Setzen wir diese Form in (3.3) ein, so können wir $\delta\varphi$ komplett ausintegerieren

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(S) &= \int \mathcal{D}[\delta\varphi]\; e^{-\frac{1}{2u_0}\int\limits_\Omega d^d r\,(\delta\varphi(\vec{r}))^2}\, \mathcal{Z}_{MF}(S) \\ &= \mathcal{Z}_{MF}(S) \quad . \end{aligned}$$

Die Fluktuationen um die Meanfield-Lösung tragen nicht zu einer Korrektur der Meanfield-Zustandssumme (5.6) bei. Verwenden wir die Grundzustandsnäherung für die Greensfunktion durchgehend, so ist das Meanfield-Resultat für die Zustandssumme exakt. Die Beschränkung auf die Grundzustandsnäherung in der Meanfield-Greensfunktion entspricht der Vernachlässigung räumlicher Korrelationen des Hilfsfeldes $\varphi(\vec{r})$, die über den Beitrag des mittleren Feldes $\langle\varphi(\vec{r})\rangle\langle\varphi(\vec{r}\,')\rangle$ hinausgehen und ist das entscheidende Merkmal unserer Meanfield-Näherung.

Um Korrekturen zu den Meanfield-Ergebnissen zu bekommen, müssen wir also eine bessere Approximation für die Greensfunktion

$$G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi_{MF}) = \sum_\nu \psi_\nu^*(\vec{r}\,')e^{-E_\nu S}\psi_\nu(\vec{r})$$

finden. Die Möglichkeiten, über die Grundzustandsnäherung hinauszugehen, werden von der jeweiligen betrachteten Geometrie abhängen. Wir wollen uns im Weiteren wieder auf unser Modell mit Dirichlet-Randbedingungen in einer Dimension und periodischen Randbedingungen in allen anderen Dimensionen beschränken.
Die allgemeinen Lösungen der Schrödingergleichung

$$\left[-\triangle_{\vec{r}} + u_0 S|\psi_0^{MF}(\vec{r})|^2\right]\psi_\nu(\vec{r}) = E_\nu\psi_\nu(\vec{r})$$

in dieser Geometrie lassen sich schreiben als

$$\begin{aligned} \psi_\nu(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{i(k_1x_1+\ldots k_{d-1}x_{d-1})}\psi_n(z) \\ E_{n,k} &= E_n + k^2 \end{aligned}$$

mit

$$k_i = \frac{2\pi}{L}\kappa_i \quad , \quad \kappa_i = 0,\pm1,\pm2,\ldots \quad .$$

Die ψ_n, E_n, $n = 0,1,2,\ldots$ sind die Lösungen des eindimensionalen Eigenwertproblems

$$\begin{aligned} \left[-\frac{d^2}{dz^2} + u_0 S|\psi_0^{MF}(z)|^2\right]\psi_n(z) &= E_n\psi_n(z) \\ \int_0^L dz\,|\psi_n(z)|^2 &= L^{1-d} \quad . \end{aligned}$$

Die ψ_n, E_n können wir nicht analytisch berechnen.
Wir können dieses Problem aber umgehen, indem wir eine Geometrie mit zwei verschiedenen Längenskalen einführen.

Die Plattengeometrie

Unser Umgebungsvolumen habe in z-Richtung die Ausdehnung L_D, während es in den Richtungen mit periodischen Randbedingungen durch die Länge L_P beschränkt sei. Wenn wir $L_P \gg L_D$ wählen, also eine Plattengeometrie haben, so ist die Energielücke $E_1 - E_0$ viel größer als die k^2-Fluktuationen um die Grundzustandsenergie E_0 von den periodischen Moden. Es ist dann sinnvoll, die Grundzustandsnäherung dadurch zu verbessern , daß wir die k^2-Fluktuationen um die Grundzustandslösung mit in die Betrachtungen einbeziehen, und nur die Beiträge höherer Energien des Dirichlet-Problems in z-Richtung vernachlässigen. Wir ignorieren also höhere räumliche Korrelationen des Hilfsfeldes in z-Richtung.
Damit haben wir

$$\begin{aligned} G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi_{MF}) &= \sum_{\vec{k}} \psi^*_{0,\vec{k}}(\vec{r}\,') e^{-(E_0+k^2)S} \psi_{0,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \psi_{0,\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}_\perp} \psi_0^{MF}(z) \quad , \quad \vec{r}_\perp = \{x_1,\dots,x_{d-1}\} \quad , \end{aligned} \tag{5.24}$$

wobei $\psi_0^{MF}(z)$ durch (5.7) mit der wegen der verschiedenen Längenskalen modifizierten Normierungsbedingung (5.8)

$$\frac{8\mathbf{K}(k)}{u_0 S}\frac{L_P^{d-1}}{L_D}(\mathbf{K}(k) - \mathbf{E}(k)) = 1$$

gegeben ist. Setzen wir (5.24) in die Störungsentwicklung (5.22) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi) &= G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi_{MF}) \\ &+(-i)\int_0^S ds \int d^d r_1 \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2} \psi_{0,\vec{k}_1}(\vec{r})\psi^*_{0,\vec{k}_1}(\vec{r}_1) e^{-E_0 S - k_1^2(S-s)} \times \\ &\times \delta\varphi(\vec{r}_1)\psi_{0,\vec{k}_2}(\vec{r}_1)\psi^*_{0,\vec{k}_2}(\vec{r}\,') e^{-k_2^2 s} + \dots \quad . \end{aligned}$$

Es treten also Integrale der Form

$$\int d^d r\, \delta\varphi(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_1-\vec{k}_2)r_\perp} \left|\psi_0^{MF}(z)\right|^2 \tag{5.25}$$

auf. Betrachten wir zunächst die **Lowest-Mode-Approximation**, in der nur die Amplitude der Meanfield-Lösung ausintegriert wird:

$$\delta\varphi(\vec{r}) \quad = \quad \tilde{\varphi}_0 \varphi_{MF}(\vec{r}) \quad .$$

$\delta\varphi$ hängt also nur von z ab. Damit vereinfachen sich die Integrale (5.25) zu

$$L_P^{d-1}\delta_{\vec{k}_1,\vec{k}_2} \int_0^{L_D} dz\, \delta\varphi(\vec{z}) \left|\psi_0^{MF}(z)\right|^2 \quad ,$$

und wir erhalten völlig analog zu (5.23) das Ergebnis

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(S) &= \frac{1}{\Omega} e^{-\frac{1}{2u_0}\int\limits_\Omega d^dr\,\varphi^2_{MF}(\vec{r})} \int\limits_\Omega d^drd^dr' \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{r}_\perp - \vec{r}'_\perp)} \psi_0^{MF*}(z') e^{-(E_0+k^2)S} \psi_0^{MF}(z) \\ &= \mathcal{Z}_{MF}(S) \quad .\end{aligned}$$

Wir reproduzieren also auch mit der Näherung (5.24) das Resultat (5.6) für die Meanfield-Zustandssumme. Die einzige Änderung besteht in der modifizierten Normierungsbedingung für den Parameter k.

Wir können noch einen Schritt über die Lowest-Mode-Approximation hinausgehen, indem wir für $\delta\varphi$ auch **periodische Fluktuationen um die Meanfieldlösung** zulassen

$$\delta\varphi(\vec{r}) = \sqrt{u_0}\sum_{\vec{k}} \tilde{\varphi}_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad , \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\mathcal{N}} e^{i\vec{k}\vec{r}_\perp} \left|\psi_0^{MF}(z)\right|^2$$

$$\mathcal{N} = \left(L_P^{d-1} \int\limits_0^{L_D} dz \left|\psi_0^{MF}(z)\right|^4 \right)^{1/2} \quad .$$

Verwenden wir diesen Ansatz zusammen mit der Näherung (5.24) für die Meanfield-Greensfunktion, so bekommen wir mit (5.22)

$$\begin{aligned}\int d^dr\, d^dr' G(\vec{r},\vec{r}\,',S,\varphi) &= e^{-E_0S} L_P^4 \int\limits_0^{L_D} dz\, \psi_0^{MF}(z) \int\limits_0^{L_D} dz'\, \psi_0^{MF*}(z') \bar{G}_{00}(S,\varphi) \\ \bar{G}_{00}(S,\varphi) &= 1 + \sum_{j=2}^{\infty} (-i)^j u_0^{j/2} \mathcal{N}^j \sum_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_{j-1}} A(1,j-1) J_j \qquad (5.26)\end{aligned}$$

mit den Bezeichnungen aus (4.5 ff.). Der Normierungsfaktor $L^{-jd/2}$ in (4.5) wurde durch $\mathcal{N}^j$ ersetzt und in (5.26) fehlt die Einschränkung $\tilde{\varphi}_0 \equiv 0$, da ja die Nullmode noch nicht ausintegriert wurde. Außerdem ist $\vec{k}$ nur $(d-1)$-dimensional.
Wir können nun auch hier die Nullmode vollständig ausintegrieren. Die Entwicklung (5.26) läßt sich in Potenzen auftretender $\tilde{\varphi}_0$ umordnen:

$$\begin{aligned}G_{00}(S,\varphi) &= \left(1 + \sum_{j=1}^{\infty} (-i)^j \frac{(S)^j}{j!} u_0^{j/2} \mathcal{N}^j \tilde{\varphi}_0^j \right) \times \\ &\quad \times \left(1 + \sum_{j=2}^{\infty} (-i)^j u_0^{j/2} \mathcal{N}^j \sum_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_{j-1}} A(1,j-1) J_j \Bigg|_{\tilde{\varphi}_0 \equiv 0} \right) \\ &= e^{-iS\tilde{\varphi}_0 u_0^{1/2}\mathcal{N}} \left(1 + \sum_{j=2}^{\infty} (-i)^j u_0^{j/2} \mathcal{N}^j \sum_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_{j-1}} A(1,j-1) J_j \Bigg|_{\tilde{\varphi}_0 \equiv 0} \right) \\ &= e^{-iS\tilde{\varphi}_0 u_0^{1/2}\mathcal{N}} \bar{G}_{00}(S,\varphi') \quad .\end{aligned}$$

Für die Zustandssumme ergibt sich damit

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{Z}}(S) &= \frac{1}{\Omega}\, e^{-E_0 S} L_P^4 \int_0^{L_D} dz\, \psi_0^{MF}(z) \int_0^{L_D} dz'\, \psi_0^{MF*}(z') \times \\
&\quad \times \int \prod_{k\neq 0} \frac{d\tilde{\varphi}_{\vec{k}}}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{2}\sum\limits_{k\neq 0} \tilde{\varphi}_{\vec{k}}\tilde{\varphi}_{-\vec{k}}}\, \bar{G}_{00}(S,\varphi') \\
&= \mathcal{Z}_{MF}(S) \int \prod_{k\neq 0} \frac{d\tilde{\varphi}_{\vec{k}}}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{2}\sum\limits_{k\neq 0} \tilde{\varphi}_{\vec{k}}\tilde{\varphi}_{-\vec{k}}}\, \bar{G}_{00}(S,\varphi') \qquad (5.27)
\end{aligned}$$

mit $\mathcal{Z}_{MF}$ aus (5.6). Wie nicht anders zu erwarten, reproduzieren wir das Ergebnis (4.4), wobei lediglich die Meanfield-Zustandssumme für periodische Randbedingungen $\exp(-u_0 S^2/2L^d)$ durch den entsprechenden Ausdruck für Dirichlet-Randbedingungen zu ersetzen ist und in $\bar{G}_{00}$ nur über die $(d-1)$ periodischen Richtungen summiert wird. Nehmen wir nur die in $\tilde{\varphi}_{\vec{k}}$ quadratischen Beiträge in $\bar{G}_{00}$ mit, so erhalten wir (vgl. (4.11))

$$\mathcal{Z}(S) = \mathcal{Z}_{MF}(S) \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\neq 0} \ln\left(1 + \frac{2u_0 S}{k^2 L^d} + 2u_0 \frac{e^{-k^2 S} - 1}{k^4 L^d} \right) \right) . \qquad (5.28)$$

Die Massensubtraktion für das chemische Potential ist entsprechend wieder durch

$$\hat{\mu}_s^* = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\neq 0} \frac{2u_0}{k^2 L^d}$$

gegeben. Aber auch hier wird nur über $(d-1)$-dimensionale $\vec{k}$ summiert. In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß die Summe (da nur $(d-1)$-dimensionale $\vec{k}$ auftreten) in $d = 4$ Dimensionen endlich ist. In dieser Näherung würden wir also die Null-Loop-Resultate für die Z-Faktoren bei der Renormierung bekommen. Das ist nicht verwunderlich, denn unsere Näherung ist ja keine „richtige“ 1-Loop-Approximation, da die höheren Dirichlet-Moden nicht mit einbezogen werden. Es handelt sich lediglich um eine mögliche Verbesserung der Lowest-Mode-Approximation für die Plattengeometrie.

5.4 Dirichlet-Randbedingungen für eine Kugel

Wir wollen im letzten Abschnitt dieses Kapitels noch eine Geometrie untersuchen, die ein wenig „physikalischer“ als die bisher behandelten Dirichlet-Randbedingungen in nur einer Dimension ist.
Wir betrachten eine 3-dimensionale Kugel mit Radius L und Dirichlet-Randbedingungen auf der Oberfläche. Diese Situation beschreibt also ein in allen Richtungen begrenztes Umgebungsvolumen, das die Polymere nicht verlassen können. Wir wählen eine Kugel statt des bis hierher behandelten Hyperwürfels, da das für die Meanfield-Näherung zu lösende Problem (5.4) wegen der Symmetrie wieder eindimensional ist. Trotzdem können wir es nicht mehr analytisch lösen und müssen schon in der Meanfield-Näherung

auf numerische Methoden zurückgreifen. Entsprechend werden wir nicht über diese Approximation hinausgehen können. In den Grenzprozessen des Dichten und Verdünnten Limes können wir jedoch auch analytische Aussagen machen.

Für die d-dimensionale Kugel ist die Grundzustandslösung $\psi_0^{MF}(\vec{r})$ der Meanfield-Gleichung (5.4) reell und radial-symmetrisch, hängt also nur vom Betrag r ab (vgl. [52]). Damit haben wir folgendes Problem zu lösen

$$
\begin{aligned}
-\frac{d^2}{dr^2}\psi_0^{MF}(r) - \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\psi_0^{MF}(r) + u_0 S\left(\psi_0^{MF}(r)\right)^3 &= E_0\psi_0^{MF}(r) \\
\int_\Omega d^3r\,\left|\psi_0^{MF}(r)\right|^2 = \int_0^L dr\,4\pi r^2\left|\psi_0^{MF}(r)\right|^2 &= 1 \\
\psi_0^{MF}(L) = 0 \quad , \quad \psi_0^{MF}(r < L) \neq 0 \qquad & . \qquad (5.29)
\end{aligned}
$$

Um die verschiedenen Grenzprozesse besser untersuchen zu können, skalen wir das Problem um

$$
\tilde{\psi}_0(r/L) \stackrel{\text{def}}{=} L^{3/2}\psi_0^{MF}(r) \qquad (5.30)
$$

und erhalten für die neue Funktion $\tilde{\psi}_0(r)$

$$
\begin{aligned}
-\frac{d^2}{dr^2}\tilde{\psi}_0(r) - \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\tilde{\psi}_0(r) + \frac{u_0 S}{L}\tilde{\psi}_0^3(r) &= E_0'\tilde{\psi}_0(r) \\
E_0' &= E_0 L^2 \\
\int_0^1 dr\,4\pi r^2\left|\tilde{\psi}_0(r)\right|^2 &= 1 \\
\tilde{\psi}_0(1) = 0 \quad , \quad \tilde{\psi}_0(r < 1) \neq 0 \qquad & . \qquad (5.31)
\end{aligned}
$$

Die Meanfield-Zustandssumme (5.6) ist gegeben durch

$$
\mathcal{Z}_{MF}(S) = 12\pi^2\left(\int_0^1 dr\,r^2\tilde{\psi}_0(r)\right)^2 e^{\frac{2\pi u_0 S^2}{L^3}\int_0^1 dr\,r^2\tilde{\psi}_0^4(r) - SE_0' L^{-2}} \quad . \qquad (5.32)
$$

Verdünnter Limes

Für $L \to \infty$ bei fester Kettenlänge S können wir den Term $\frac{u_0 S}{L}\tilde{\psi}_0^3$ in (5.31) vernachlässigen. Dann ist das Problem analytisch lösbar und liefert

$$
\tilde{\psi}_0(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\frac{\sin(\pi r)}{r} \quad , \quad E_0' = \pi^2 \quad . \qquad (5.33)
$$

Entsprechend ergibt sich für die Meanfield-Lösung

$$
\varphi_{MF}(r) = -i\frac{u_0 S}{2\pi L^3}\frac{\sin^2(\pi r/L)}{(r/L)^2}
$$

und für die lokale Segmentdichte (5.14)

$$\langle\rho(r)\rangle = \frac{2c}{3}\frac{\sin^2(\pi r/L)}{(r/L)^2} \quad .$$

Die verallgemeinerte Zustandssumme strebt gegen

$$\mathcal{Z}_G^{(MF)}(S,\mu_s) = \frac{6}{\pi^2}\exp\left[(\mu_s-\mu_s^*)S - \frac{\pi^2}{L^2}S + const.\cdot\frac{S}{L^3}\right] \quad , \tag{5.34}$$

wobei auch hier wieder $\mu_s^* = 0$ gilt. Wir bekommen also denselben führenden Dirichlet-Korrekturterm $-(\pi^2/L^2)S$, wie für Dirichlet-Randbedingungen in einer Dimension der Würfelgeometrie.

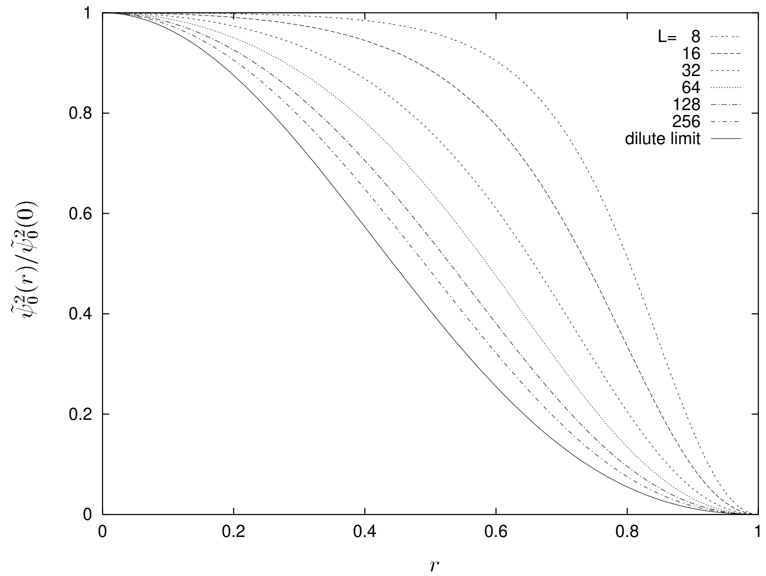

Abbildung 5.7: Die lokale Segmentdichte für verschiedene L bei festem $u_0S = 1000$. Die Systemgröße nimmt von oben nach unten zu. Die durchgezogene Kurve kennzeichnet die Grenzfunktion $\sin^2(\pi r)/\pi^2 r^2$ im Verdünnten Limes $L \to \infty$.

Dichter Limes

Halten wir im Limes $L \to \infty$ die Segmentdichte $c = S/\Omega = S/(4\pi L^3/3)$ fest, so dominiert der $\tilde\psi_0^3$-Term in (5.31) die anderen Terme auf der linken Seite, und die Grundzustandslösung strebt fast im ganzen Volumen gegen eine Konstante, während sie in einer dünnen Randschicht bei $r = 1$ steil abfällt. Im Volumen haben wir dann

$$\begin{aligned} \tilde\psi_0 &\to \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \quad , \quad E_0' \to u_0 c L^2 \\ \varphi_{MF} &\to -iu_0 c \quad , \quad \langle\rho(r)\rangle \to c \quad . \end{aligned} \tag{5.35}$$

Die Zustandssumme ergibt sich zu

$$\mathcal{Z}_G^{(MF)}(S,\mu_s) \quad = \quad \pi \,\exp\left[-\frac{\Omega}{u_0}\left((\mu_s^* - \mu_s)\hat{c} + \frac{\hat{c}^2}{2}\right)\right] \tag{5.36}$$

mit der bekannten Abkürzung $\hat{c} = u_0 c$. Auch hier erhalten wir in führender Ordnung denselben Term im Exponenten, wie für Dirichlet-Randbedingungen in einer Dimension der Würfelgeometrie, nämlich den Null-Loop-Term $\hat{c}^2/2$, der auch schon bei periodischen Randbedingungen in allen Dimensionen auftrat. Durch unsere Approximation der Meanfield-Lösung durch eine Konstante haben wir hier Beiträge höherer Ordnung als $O(1) = (1/L)^0$ vernachlässigt.

Für endliche Werte der Systemgröße können wir das Problem (5.31) nur numerisch lösen. Die Abb. 5.7, 5.8 zeigen die zur lokalen Segmentdichte proportionale, normierte Größe

$$\tilde{\psi}_0^2(r)/\tilde{\psi}_0^2(0)$$

im Verdünnten ($u_0 S\ fest$) bzw. Dichten ($\hat{c}\ fest$) Limes.

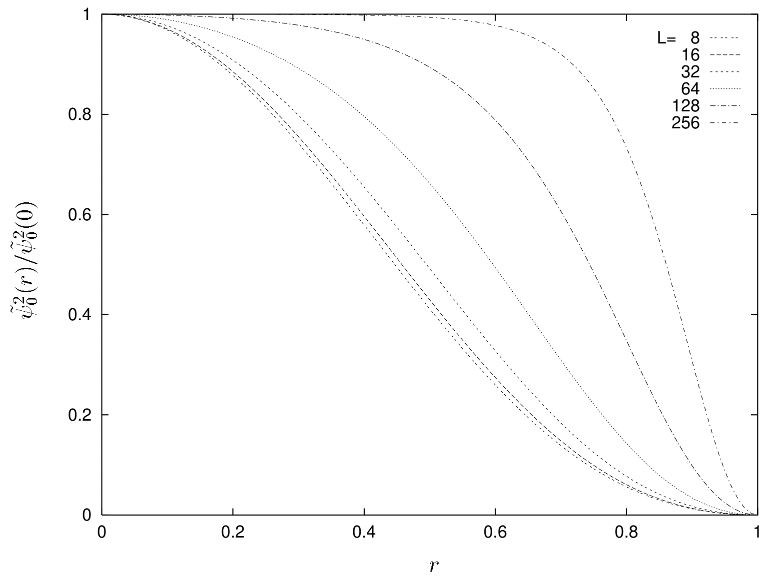

Abbildung 5.8: Die lokale Segmentdichte für verschiedene L bei festem $\hat{c} = 0.001$. Die Systemgröße nimmt von unten nach oben zu.

Renormierung

Bei der Renormierung geht der Term $u_0 S/L$ in (5.31) über in $\tilde{u}\left(\frac{l_R}{L}\right) n_R$ und die renormierte Zustandssumme hat die Form

$$\mathcal{Z}_{MF}^{(R)}\left(n_R, \frac{l_R}{L}\right) \quad = \quad 12\pi^2 \left(\int_0^1 dr\, r^2 \tilde{\psi}_0(r)\right)^2 e^{2\pi\tilde{u} n_R^2 \left(\frac{l_R}{L}\right)^3 \int_0^1 dr\, r^2 \tilde{\psi}_0^4(r) - E_0' n_R \left(\frac{l_R}{L}\right)^2} .$$

Wir werden uns wieder auf den excluded-volume-Fixpunkt $u = u^*$ beschränken. Wir übernehmen also die Beziehungen (2.19) für den Übergang zurück zu den physikalischen unrenormierten Größen. Ebenso verwenden wir die Crossoverbeziehung (2.22). Allerdings ist zu beachten, daß unser Umgebungsvolumen für die Kugelgeometrie jetzt nicht mehr durch L^d gegeben ist, sondern der zusätzliche Faktor $4\pi/3$ auftaucht

$$c_R = \tilde{u}^* \frac{n_R}{\Omega} l_R^d = \tilde{u}^* \frac{n_R}{4\pi/3} \left(\frac{l_R}{L} \right)^3 \quad .$$

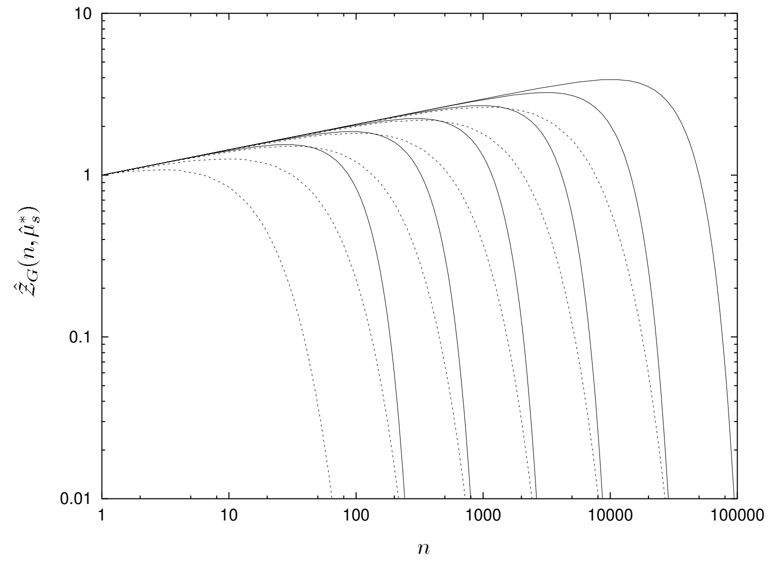

Abbildung 5.9: Die Meanfield-Zustandssumme für eine Kugel mit Dirichlet-Randbedingungen am kritischen chemischen Segmentpotential für verschiedene Systemgrößen. Die durchgezogenen Linien sind die entsprechenden Resultate für periodische Randbedingungen.

In Abb. 5.9 sind die numerisch gewonnenen Resultate für die Zustandssumme am kritischen chemischen Segmentpotential $\hat{\mu}_s = 0$ für verschiedene Radien der Kugel dargestellt. Zum Vergleich zeigen wir die Null-Loop-Resultate für periodische Randbedingungen in allen 3 Koordinatenrichtungen bei Systemgrößen L', die derselben Größe des Umgebungsvolumens entsprechen

$$(L')^3 = \frac{4\pi}{3} L^3 \quad .$$

Im Verdünnten Limes $\hat{\mu}_s < 0$ reproduzieren wir mit

$$n_R \to n_0 \qquad , \qquad l_R \to B \left(\frac{n}{n_0} \right)^\nu$$
$$\tilde{\psi}_0(r) \to \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin(\pi r)}{r}$$

das bulk-Resultat für die Zustandssumme

$$\hat{\mathcal{Z}}_G^{(MF)}(n,\hat{\mu}_s) \quad \rightarrow \quad const.\cdot n^{\gamma-1} e^{(\hat{\mu}_s-\hat{\mu}_s^*)n} \quad .$$

Im Dichten Limes $\hat{\mu}_s < 0$ haben wir

$$l_R \rightarrow l_R(c) = \left(\frac{\tilde{u}^*}{c_0} B^{1/\nu} c\right)^{\frac{\nu}{1-3\nu}} \quad , \quad n_R \rightarrow \Omega B^{1/\nu}\left(\frac{\tilde{u}^*}{c_0}B^{1/\nu}\right)^{\frac{1}{3\nu-1}} c^{\frac{3\nu}{3\nu-1}}$$

$$\tilde{\psi}_0(r) \quad \rightarrow \quad \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$$

und damit

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{Z}}_G(c,\hat{\mu}_s) \quad &\rightarrow \quad \pi\left(\frac{l_R}{B_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\nu}} e^{-E_R n_R - \frac{3}{8\pi}\tilde{u}^* n_R^2 \left(\frac{l_R}{L}\right)^3} \\
&= \quad \pi B_1^{\frac{1-\gamma}{\nu}} \left(\frac{\tilde{u}^*}{c_0} B^{1/\nu}\frac{n}{L^d}\right)^{\frac{\gamma-1}{1-\nu d}} \exp\Bigg(-\Omega\Bigg[(\hat{\mu}_s^*-\hat{\mu}_s)c \\
&\qquad + \frac{\tilde{u}^*}{2}B^{2/\nu}\left(\frac{\tilde{u}^* B^{1/\nu}}{c_0}\right)^{\frac{\nu d-2}{1-\nu d}} c^{\frac{\nu d}{\nu d-1}}\Bigg]\Bigg) \quad ,
\end{aligned}$$

also (bis auf den Vorfaktor π) dasselbe Resultat wie in (4.19). Entsprechend können die dort gewonnenen Ergebnisse für die Segmentdichteverteilung und ihre Breite unverändert übernommen werden.

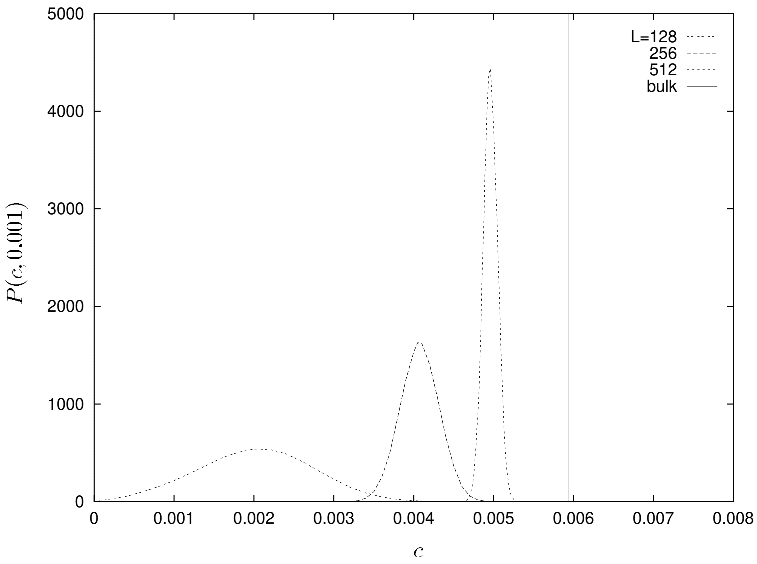

Abbildung 5.10: Die Segmentdichteverteilung für verschiedene Systemgrößen der Kugelgeometrie bei einem festen chemischen Segmentpotential $\hat{\mu}_s = 0.001$. Der bulk-Wert $\bar{c}_{bulk} = 0.0059$ ist durch die senkrechte Linie gekennzeichnet.

Die Abb. 5.10, 5.11 zeigen die Segmentdichteverteilung bei einem festen chemischen Segmentpotential im Dichten Limes bzw. die finite-size-Korrekturen zur Zustandsgleichung für die Kugelgeometrie. Abb. 5.11 kann mit dem Bild 5.6 verglichen werden. Man kann deutlich erkennen, daß die finite-size-Korrekturen zur Zustandsgleichung für die Kugelgeometrie größer sind als bei der Würfelgeometrie mit Dirichlet-Randbedingungen in nur einer Dimension.

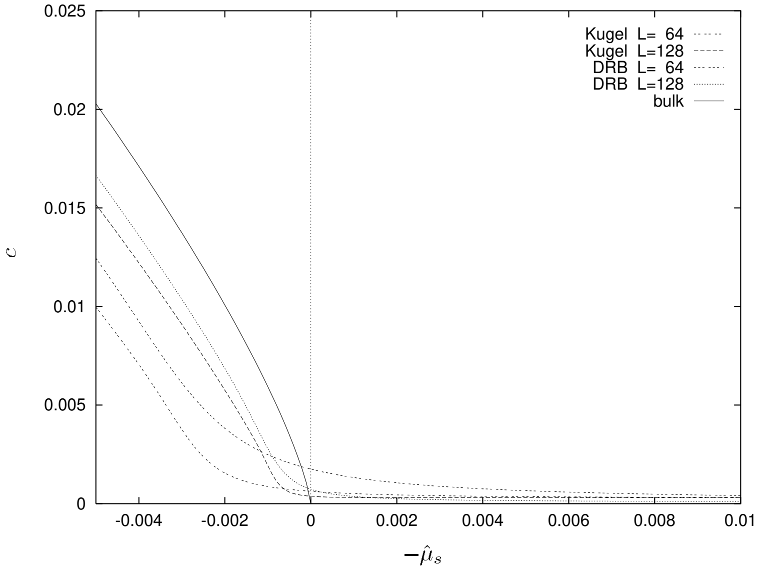

Abbildung 5.11: Die Zustandsgleichung $c = c(\hat{\mu}_s)$ für die Kugelgeometrie. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die bulk-Kurve des Dichten Limes. Zum Vergleich sind auch die Resultate für Dirichlet-Randbedingungen in einer Dimension der Würfelgeometrie (DRB) mit dargestellt.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Zustandssumme für ein einzelnes Polymermolekül im endlichen Volumen für verschiedene Randbedingungen und Geometrien berechnet. Die Kettenlängenverteilung im Feldtheoretischen Ensemble wurde in den verschiedenen Grenzprozessen des Verdünnten, Halbverdünnten und Dichten Limes untersucht. Die Resultate zeigen das typische finite-size-Skalenverhalten. Die verschiedenen Ergebnisse in den jeweiligen Grenzprozessen gehen stetig ineinander über. Es gibt keine Anzeichen für eine neue „dichte“ Phase.

In Abhängigkeit vom chemischen Segmentpotential $\hat{\mu}_s$ erhalten wir für die Kettenlängenverteilung ganz unterschiedliche Ergebnisse. Während für $\hat{\mu}_s < \hat{\mu}_s^*$ die bekannte Schultz-Verteilung des Verdünnten Limes reproduziert wird, entspricht der Grenzprozeß $\hat{\mu}_s > \hat{\mu}_s^*$, $L \to \infty$ dem Dichten Limes mit einer festgehaltenen Segmentkonzentration und einer endlichen Zahl von Polymerketten. Für eine einzelne Kette wird die Kettenlängenverteilung in diesem Limes entsprechend scharf und geht in eine δ-Funktion über. Erhöht man die Zahl der Polymermoleküle, so wird diese Verteilung ausgeschmiert. Im Limes unendlicher Kettenzahl strebt sie schließlich gegen die Exponentialverteilung des Halbverdünnten Limes.

Für periodische Randbedingungen wurde als Umgebungsvolumen ein d-dimensionaler Hyperwürfel betrachtet. Zur Berechnung der Zustandssumme konnten wir auf die in [12] entwickelte unrenormierte Störungstheorie zurückgreifen. Sie garantiert, daß der Dichte Limes in jeder Ordnung Störungstheorie durchgeführt werden kann. Die Zustandssumme wurde in diesem Formalismus bis zur 1-Loop-Ordnung berechnet. Wir konnten zeigen, daß in dieser Ordnung zur Renormierung die bulk-Renormierungsfaktoren einfach übernommen werden können. Die Ergebnisse der renormierten Störungstheorie beschreiben den gesamten Crossover zwischen dem Verdünnten und dem Dichten Limes. Wir konnten zeigen, wie der Dichte Limes für eine sehr große Zahl von Ketten in den Halbverdünnten Limes übergeht.
Die theoretischen Ergebnisse wurden mit Monte-Carlo-Simulationen für SAWs auf dem kubischen Gitter verglichen. Wir finden eine sehr gute Übereinstimmung im Bereich der relevanten Kettenlängen im Ensemble am kritischen chemischen Segmentpotential.

Dabei wurden die theoretischen Fits durch eine skalierende Verschiebung des kritischen chemischen Segmentpotentials optimiert. Im Schwanz der Verteilung treten größere Abweichungen zwischen den theoretischen und den Simulationsdaten auf. Diese Differenzen weisen möglicherweise darauf hin, daß höhere Loop-Ordnungen wichtig werden. Andererseits spielen auch 3-Körper-Wechselwirkungen eine Rolle, die in unserem Modell nicht enthalten sind.

Für Dirichlet-Randbedingungen haben wir zunächst einen Hyperwürfel mit Dirichlet-Randbedingungen in nur einer Dimension und periodischen Randbedingungen in den anderen Richtungen betrachtet. Es wurde ein Meanfield-Formalismus entwickelt, der sich auf die Grundzustandsnäherung der Greensfunktion stützt. Zur Renormierung wurde der bulk-Formalismus übernommen. Im Rahmen der Grundzustandsnäherung ist die Meanfield-Näherung exakt. Die Fluktuationen um die Meanfield-Lösung können komplett ausintegriert werden. Die Grundzustandsnäherung ist im Dichten Limes eine gute Approximation. Im Verdünnten Limes wird sie zunehmend schlechter. Die Resultate schließen jedoch im Verdünnten Limes an die mit Hilfe der Nullmodentheorie des φ^4-Modells gewonnenen Ergebnisse an, die im Verdünnten Limes Gültigkeit haben sollten. Für eine Plattengeometrie mit unterschiedlichen Längenskalen in den Dirichlet- bzw. periodischen Richtungen kann die Grundzustandsnäherung durch die Einbeziehung der periodischen Fluktuationen um die Grundzustandslösung verbessert werden. Mit diesem Ansatz reproduziert die Lowest-Mode-Approximation das Meanfield-Ergebnis. Die Nullmode kann wie für periodische Randbedingungen in allen Dimensionen komplett ausintegriert werden. Für die höheren Moden erhält man eine Störungstheorie ganz analog zum Vorgehen bei periodischen Randbedingungen.
Abschließend wurde eine 3-dimensionale Kugel mit Dirichlet-Randbedingungen auf der Oberfläche untersucht. Hier kann bereits die Meanfield-Lösung nur noch numerisch gefunden werden.

Literaturverzeichnis

[1] Amit D.J., *Field Theory, the Renormalization Group, and Critical Phenomena.* World Scientific, 1978

[2] Brezin E., Le Guillou J.C., and Zinn-Justin J., *Field Theoretical Approach to Critical Phenomena*, Bd. 6 aus *Phase Transitions and Critical Phenomena.* ed. Domb C. and Green M.S., Academic Press, London, 1976

[3] Zinn-Justin J., *Quantum Field Theory and Critical Phenomena.* Clarendon Press, Oxford, 1989

[4] De Gennes P. G., *Phys. Lett.* **A 38** (1972) 339

[5] De Cloizeaux J., *Journ. de Phys.* **36** (1975) 281

[6] Schäfer L. and Witten T.A., *J. Phys. (Paris)* **41** (1980) 459

[7] Fisher M.E., In *Critical Phenomena*, Proc. 51st Enrico Fermi Summer School, Varenna., ed. Green M.S., Academic Press, New York, 1972

[8] Fisher M.E. and Barber M.N., *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972) 1516

[9] Brezin E. and Zinn-Justin J., *Nucl. Phys.* **B 257** (1985) 867

[10] Rudnick J., Guo H., and Jasnow D., *J. Stat. Phys.* **41** (1985) 353

[11] Dohm V., *Physica Scripta* **T 49** (1993) 46

[12] Schäfer L., *Nucl. Phys.* **B 344** (1990) 596

[13] Gaspari G. and Rudnick J., *Phys. Rev.* **B 33** (1986) 3295

[14] Schäfer L., *Phys. Rev.* **B 35** (1987) 5184

[15] Schäfer L., *Excluded Volume Effects in Polymer Solutions as explained by the Renormalization Group.* Springer, to appear

[16] Edwards S.F., *Proc. Phys. Soc.* **85** (1965) 613

[17] Edwards S.F., *Proc. Phys. Soc.* **88** (1966) 265

[18] Schloms R. and Dohm V., *Nucl. Phys.* **B 328** (1989) 639

[19] Le Guillou J.C. and Zinn-Justin J., *J. Phys. (France)* **50** (1989) 1365

[20] Hughes B.D., *Random Walks and Random Environments.* Clarendon Press,Oxford, 1995

[21] Grassberger P., Sutter P., and Schäfer L., *J. Phys.* **A 30** (1997) 7039

[22] Schäfer L., *unpublished*

[23] Schäfer L., *Phys. Rev.* **B 46** (1992) 6061

[24] De Cloizeaux J., *Journ. de Phys.* **10** (1974) 1665

[25] Schäfer L. and Witten T.A., *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 2121

[26] Barber M. N., *Finite Size Scaling*, Bd. 8 aus *Phase Transitions and Critical Phenomena.* ed. Domb C. and Green M.S., Academic Press, London, 1983

[27] Cardy J.L., *Finite Size Scaling.* North Holland, Amsterdam, 1988

[28] Esser A., Dohm V., Hermes M., and Wang J.S., *Z. Phys.* **B 97** (1995) 205

[29] Esser A., *Vergleich der φ^4-Theorie für endliche Systeme mit dem 3-dimensionalen XY-Modell.* Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1992

[30] Chen X.S., Dohm V., and Esser A., *J. Phys. I (France)* **5** (1995) 205

[31] Huhn W. and Dohm V., *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 1368

[32] Dohm V., *Z. Phys.* **B 75** (1989) 109

[33] Schmolke R., Wacker A., Dohm V., and Frank D., *Physica* **B 165/166** (1990) 575

[34] Sutter P., *Einfluß von Geometrie und Randbedingungen auf das kritische Verhalten in begrenzten Systemen.* Doktorarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1994

[35] Schmolke R., Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1990

[36] Frank D., Doktorarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1989

[37] Eisenriegler E., *Polymers near Surfaces.* World Scientific, 1993

[38] Eisenriegler E., Hanke A., and Dietrich S., *Phys. Rev.* **E 54** (1996) 1134

[39] Eisenriegler E., *Phys. Rev.* **A 55** (1997) 3116

[40] Gujrati P.D., *Phys. Rev.* **B 31** (1985) 4375

[41] Wheeler J.C., Stilck J.F., Petschek R.G., and Pfeuty P., *Phys. Rev.* **B 35** (1987) 284

[42] Rother F., Schäfer L., and Grassberger P., *J. Phys.* **A 30** (1997) 2669

[43] Grassberger P. and Hegger R., *Annalen der Physik* **4** (1995) 230

[44] Grassberger P., *unpublished*

[45] Schäfer L., *Phys. Rev.* **E 50** (1994) 3517

[46] Teraoka I., *Prog. Polym. Sci.* **21** (1996) 89

[47] Landau L.D. and Lifschitz E.M., *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Bd. III, §19,20,29. Akademie-Verlag Berlin, 1979

[48] Courant R. and Hilbert D., *Methoden der Mathematischen Physik*, Bd. I, Kap. VI, §6. Springer, 1968

[49] Ginzburg V.L. and Pitaevskii L.P., *Soviet Physics JETP* **34** (1958) 858

[50] De Gennes P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979

[51] Daoud M. and De Gennes P.G., *J. Phys. (France)* **38** (1977) 85

[52] Coleman S., Glaser V., and Martin A., *Comm. Math. Phys.* **58** (1978) 211

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Lothar Schäfer für die Überlassung des Themas, die hervorragende Betreuung und die gute Zusammenarbeit.
Ich danke allen meinen Kollegen, besonders Dr. Christian v. Ferber, Johannes Hager, Stefan Müller und Dr. Peter Sutter, für viele interessante Diskussionen und vorallem für die gute Atmosphäre in unserer Arbeitsgruppe.