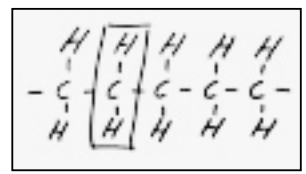
Foto: Tilo Karl

Viele Lösungen langer Kettenmoleküle besitzen physikalische Eigenschaften, die von der chemischen Zusammensetzung unabhängig sind. Diese „universellen“ Eigenschaften werden durch ein geometrisches Symmetrieprinzip, die „Selbstähnlichkeit“ des gelösten Polymerknäuels, quantitativ erklärt.

Wenn der Teil dem Ganzen ähnelt

Das Irrflugmodell der Polymerlösungen / Von Lothar Schäfer

Überall umgeben uns Polymere. Vom Radiergummi bis zum Plastikgehäuse des Computers, von Socken aus 48 Prozent Polyacryl bis zum Photorahmen aus Plexiglas, vom PVC-Belag des Fußbodens bis zum Kunstharzlack des Regals – Polymere sind fast allgegenwärtig. Und nicht nur Kunststoffe, auch die Zellulose des Holzes oder die DNA des Zellkernes besteht aus Polymeren. Eine unüberschaubare Vielfalt verschiedenster Stoffe mit höchst unterschiedlichen Eigenschaften wird unter diesem Namen zusammengefaßt, denn das grundlegende Bauprinzip ist stets das gleiche: Das einzelne Polymermolekül besteht aus kleinen Molekülen, den „Monomeren“, die in Form einer Kette aneinanderhängen. Abbildung (1) zeigt die chemische Strukturformel des einfachsten Beispiels, Polyäthylen, bestehend aus Kohlenstoff-(C-) und Wasserstoff-(H-)Atomen. Die Striche repräsentieren Elektronenpaare, die



(1) Chemische Strukturformel des Polyäthylens. Ein Monomer ist eingerahmt

die Atomrümpfe aneinanderbinden. Das Monomer ist die CH_2-Einheit.

Ein wichtiger Parameter ist die Anzahl der Monomere, die eine Kette bilden. Diese „Kettenlänge“ n wird – bei synthetischen Polymeren – durch die Herstellungsbedingungen kontrolliert. Für manche dieser Polymere können Werte $n \simeq 300.000$ erreicht werden. Natürliche Polymere, etwa die DNA, der Träger der Erbinformation, können noch viel länger werden.

Die Vielfalt der Polymere mit ihren so unterschiedlichen Eigenschaften ergibt sich aus der praktisch unbegrenzten Zahl möglicher monomerer Bausteine, und die speziellen Eigenschaften eines Kunststoffs mit seinem speziellen mikroskopischen Aufbau in Beziehung zu setzen, ist die Domäne der Chemiker oder der Materialwissenschaftler. Der theoretische Physiker wird zu diesen wichtigen anwendungsbezogenen Problemen nur wenig beitragen können. Er muß andere Fragen stellen. Er sucht

nach der Einheit in der Vielfalt, nach Eigenschaften, die *universell*, also vielen chemisch verschiedenen Polymeren gemeinsam sind und die deshalb an die grundlegende Natur langer Kettenmoleküle rühren. Es gibt solche Eigenschaften, sogar höchst interessante, aber das war eine lange Zeit keineswegs offensichtlich.

Universelle Eigenschaften von Polymeren sind erst spät – in den 70er Jahren, nach 50 Jahren Polymerforschung – klar erkannt worden. Man findet sie, wenn man Polymere nicht als kompaktes Material, sondern gelöst in Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol untersucht. Dann entdeckt man, daß viele experimentelle Befunde, unabhängig von der Chemie der Lösung, nur durch zwei, im Grunde triviale Eigenschaften bestimmt sind: Die Ketten sind lang, und in vielen Lösungen stoßen sich Monomere ab. Zusammengenommen erzwingen diese beiden einfachen Eigenschaften eine faszinierende *fraktale* räumliche Struktur des gelösten Polymermoleküls, die die Physik der Lösung beherrscht. Diese Struktur ist zwar äußerst kompliziert, aber *statistisch selbstähnlich*, was ungefähr heißt, daß sie unter jeder Vergrößerung gleich aussieht. Die fraktale Struktur beschreibt große Schwankungen der momentanen Gestalt der gelösten Polymere. „Unordnung und große Fluktuationen“ verwischen die chemische Mikrostruktur und führen zu universellem Verhalten.

In der Physik komplexer Systeme, bei denen viele Freiheitsgrade zusammenwirken, um eine neue Struktur zu schaffen, sind geometrische Konzepte wie die Selbstähnlichkeit immer wichtiger geworden. In vielen Bereichen, von der Physik kleinster Teilchen bis zur Verteilung der Materie im Weltall sind fraktale, selbstähnliche Strukturen entdeckt oder vermutet worden. Wie Wachstumsprozesse zu Selbstähnlichkeit führen können, wurde etwa im Beitrag von Joachim Krug in diesem Heft dargestellt.

Das „Polymer in Lösung“ ist ein schönes Beispiel, in dem das in der Mathematik schon vor hundert Jahren diskutierte Strukturprinzip zu mehr als nur qualitativer Beschreibung verwendet werden kann. Die quantitative Formulierung während der letzten etwa 20 Jahre hat inzwischen zu einem vollständigen Verständnis vieler Eigenschaften verdünnter Polymerlösungen geführt. Dieser Beitrag ist der Erläuterung des *qualitativen* Bildes gewidmet. Er soll ein wenig in die Gedankenwelt eines theoretischen Physikers einführen, der eben nicht die speziellen Eigenschaften eines Materials im Auge hat, sondern untersucht, welche Phänomene aus allgemeinen Prinzipien folgen. Ich werde zunächst zwei für Fraktale typische Phänomene schildern, das Auftreten von Potenzgesetzen und Skalengesetzen, und hierbei zeigen, wie eine neue Theorie überraschende Eigenschaften älterer, wohlbekannter experimenteller Ergebnisse aufzeigen kann. Danach werde ich versuchen, anhand des sogenannten „Irrflugmodells“ der Polymerkette die Schlagworte „selbstähnlich“ und „fraktal“ mit Leben zu erfüllen.

Phänomene und Geschichte

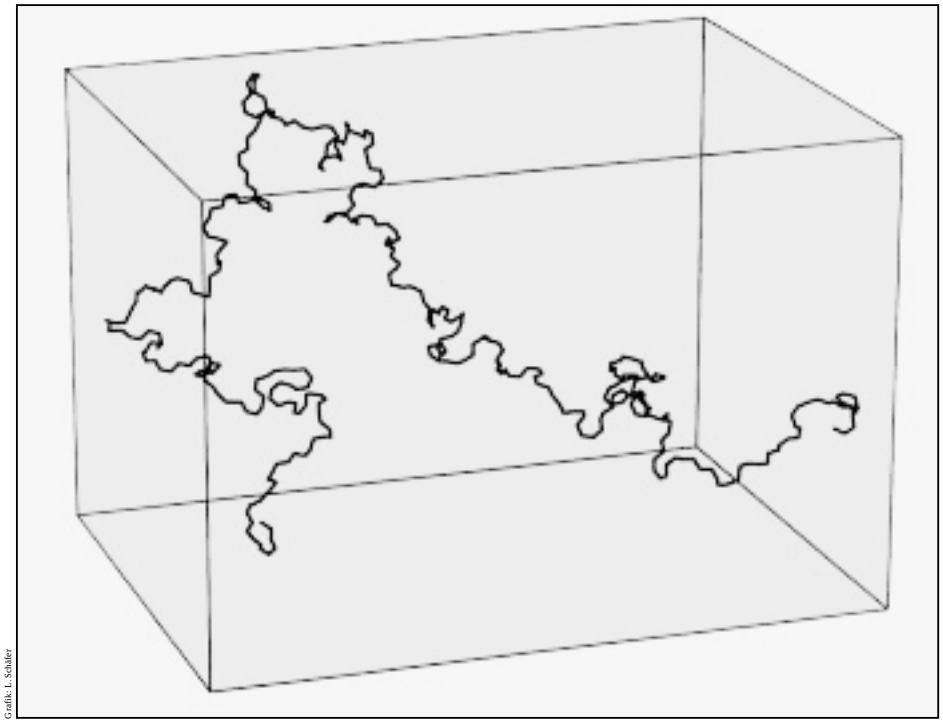
Polymerlösungen werden keineswegs erst seit 20 Jahren untersucht! Im Gegenteil, die Physik der Polymerlösungen beginnt unmittelbar nach der Entdeckung der Polymere. Das ist nur natürlich: Wer ein neues Material in Händen hält, möchte die Bausteine verstehen, und wie könnte man dies besser angehen als dadurch, daß man das Material auflöst, also die Bausteine so gut wie möglich isoliert? Deshalb beschäftigen sich schon seit den 20er Jahren viele experimentelle und theoretische Arbeiten mit verdünnten Polymerlösungen. Ein Berg von Information wurde angehäuft, und auch einige universelle Züge wurden bereits früh entdeckt. Die Universalität vieler anderer Phänomene wurde aber übersehen.

Dies ist durchaus verständlich: Ohne theoretische Vorhersage hat man häufig gar nicht die Veranlassung, Meßdaten in einer bestimmten Weise zu analysieren, und die „Ordnung in der Vielfalt“ bleibt unbemerkt.

Was passiert, wenn wir ein Polymermolekül in ein Lösungsmittel bringen? Nun, wir müssen bedenken, daß die Strukturformeln (Abb. 1) nur die chemische Verknüpfung, nicht aber die räumliche Gestalt der Moleküle wiedergeben. Tatsächlich haben typische Ketten eine Sägezahnform: Benachbarte Bindungen entlang der Kette schließen einen recht scharf vorgegebenen Winkel ein, für Ketten aus Kohlenstoffatomen ungefähr 110°. Die Kette kann um ihre Bindungen rotieren und daher sehr viele verschiedene räumliche Konfigurationen annehmen. Ist die Kette Teil einer Schmelze oder in Lösung, so wird sie ständig von ihren Nachbarmolekülen angestoßen und ändert daher ständig ihre Gestalt: Sie wird zu einem statistisch fluktuierenden Knäuel. Abbildung (2) zeigt ein computererzeugtes Momentanbild einer solchen typischen Polymerkonfiguration.

Da sich die momentane Konfiguration des Polymerknäuels durch ständige Stöße rasch ändert, ist sie weder (außerhalb des Computers) beobachtbar, noch wirklich interessant. Jede physikalische Messung *mittelt* über die vielen Konfigurationen, die während der Dauer der Messung angenommen werden. So ist zum Beispiel nicht die momentane Ausdehnung des Knäuels, sondern der über viele Konfigurationen gemittelte Knäuelradius eine wichtige Meßgröße. Ergebnisse solcher Messungen sind in Abbildung (3) gezeigt. Die Auftragung ist „doppelt logarithmisch“: Der Maßstab an den Achsen schreitet in Zehnerpotenzen fort.

Um diese Art der Auftragung zu verstehen, sollten wir uns kurz überlegen, welche Form des experimen-



Grafik: L. Schäfer

(2) Computererzeugtes Momentanbild einer räumlichen Konfiguration einer Polymerkette (selbstvermeidender Irrflug) aus 400 Schritten

tellen Ergebnisses wir erwarten dürfen. Wäre die Kette in Lösung so gut wie möglich gestreckt, so wäre

$$R \approx \ell_M \, n \qquad (1)$$

wobei ℓ_M ungefähr gleich der Länge eines Monomers wäre: Verdoppeln wir n, so verdoppelt sich R. Das andere Extrem wäre gegeben, wenn die Kette als kompakte Kugel vorläge. Das Volumen dieser Kugel wäre $n \cdot V_M$, wobei V_M das Monomervolumen ist. Dann erhalten wir $4\pi R^3/3 \approx n V_M$, oder

$$R \approx \left(\frac{V_M}{4\pi/3}\right)^{1/3} n^{1/3} \qquad (2)$$

Um R zu verdoppeln, müßten wir die Kette einen Faktor $2^3 = 8$mal länger machen. Für den wirklichen mittleren Knäuelradius erwarten wir ein Gesetz zwischen den Extremen (1) und (2). Ein plausibler Ansatz ist

$$R = Bn^{\nu}. \qquad (3)$$

Der Exponent ν sollte irgendwo zwischen 1/3 und 1 liegen. In einer doppelt logarithmischen Auftragung ergibt ein solches Gesetz aber eine Gerade, deren Steigung gleich ν ist, während B den Ordinatenabschnitt bei $n = 1$ festlegt. Genau das zeigt Abbildung (3). Der für ν gefundene Wert ist ungefähr 0.59, was bedeutet, daß sich der Knäuelradius R verdoppelt, wenn wir die Kettenlänge n mit $2^{1/\nu} \approx 2^{1.695} \approx 3.24$ malnehmen.

Das Ergebnis ist also nicht unerwartet. Die Kette bildet weder ein gestrecktes Stäbchen noch eine kompakte Kugel, folgt aber einem Potenzgesetz, das zwischen den Abschätzungen (1) und (2) liegt. Eine große Überraschung ist aber, daß die Geraden in Abbildung (3), die ja verschiedene chemische Systeme – oder hier sogar ein computererzeugtes System – repräsentieren, alle parallel sind. Also ist der Wert des Exponenten ν von der chemischen Zusammensetzung unabhängig! Dafür gibt es zunächst keinen ersichtlichen Grund, insbesondere, da der gefundene Wert $\nu \approx 0.59$ keine so einfache Zahl ist wie 1/3 oder 1 – Zahlen, die durch simple Modellvorstellungen leicht erklärlich wären. Dennoch ist durch viele Messungen gesichert, daß das Gesetz (3) für viele Lösungen in einem weiten Temperaturbereich für hinreichend lange Ketten gilt, mit einem im Rahmen der Meßgenauigkeit universellen Exponen-

ten $\nu \approx 0.59$, aber einem nichtuniversellen, chemieabhängigen Vorfaktor B.

Dies ist lange bekannt. Der Befund erschien zunächst nicht besonders aufregend zu sein und nur eine von vielen interessanten Eigenschaften dieser Systeme widerzuspiegeln. Das lag wohl auch daran, daß er als wohlverstanden galt. P. J. Flory hatte schon 1952 ein einfaches Argument erfunden, das für ν den Wert $3/5 = 0.6$ ergab, der mit allen Messungen bis in neuere Zeit verträglich ist. Auch heute ist es noch schwer und nur in präzisesten Messungen möglich, sicher zwischen $\nu = 0.6$ und $\nu = 0.59$ zu unterscheiden. Das Rätsel des Exponenten ν schien also gelöst, und das berühmte „Flory-Argument“ war ein Schrittchen auf dem Weg seines Erfinders zum Nobelpreis. Es hat allerdings einen Schönheitsfehler: Es ist so falsch, daß es bis heute jedem Versuch, seine inneren Widersprüche auszuräumen, widerstanden hat.

Tatsächlich ist die Universalität des nichttrivialen Wertes $\nu = 0.59$ äußerst aufregend. Sie ist der Schlüssel zu unserem heutigen Verständnis der Physik verdünnter Polymerlösungen. $1/\nu$ hat sich nämlich als rein geometrische Größe, als die „fraktale Dimension“ des Polymerknäuels herausgestellt, und wir werden sehen, daß viele Eigenschaften der Polymerlösungen nicht durch die *Chemie*, sondern durch die *Geometrie* bestimmt sind. Ganz allgemein wissen wir heute, daß nichttriviale Potenzgesetze ein erstes Anzeichen für eine zugrundeliegende selbstähnliche geometrische Struktur sind.

„Skalengesetze“ sind ein weiteres Indiz. Ich möchte diesen Begriff am Beispiel des osmotischen Drucks P_{os} illustrieren. Gegenüber dem Druck im reinen Lösungsmittel ist der Druck in einer Lösung erhöht, die Druckdifferenz ist der osmotische Druck. Auf molekularem Niveau entsteht er durch die Stöße der gelösten Moleküle mit Lösungsmittelmolekülen und Wänden des Behälters. Messung des osmotischen Drucks sehr verdünnter Polymerlösungen ist eine gute Methode zur Bestimmung der Kettenlänge und hat historisch eine wichtige Rolle gespielt. Zunächst ist P_{os} abhängig von Temperatur T, Kettenlänge n, Kettenkonzentration c_p = Zahl der Ketten pro Kubikzentimeter und Chemie der Lösung. Die traditionelle Auftragung von P_{os} gegen $c_p \cdot n$ ergibt für jede Kettenlänge eine andere Kurve. Trägt man aber $P_{os}/(Tc_p)$ gegen $c_pR^3(n)$ auf, wobei $R(n)$ der mittlere Knäuelradius für die betrachtete Kettenlänge ist, so fallen alle Daten in einem weiten Temperatur- und Kettenlängenbereich auf eine gemeinsame Kurve! Abbildung (4) illustriert dieses Gesetz:

$$\frac{P_{os}}{Tc_p} = \mathcal{P}\left(c_p R^3(n)\right) \qquad (4)$$

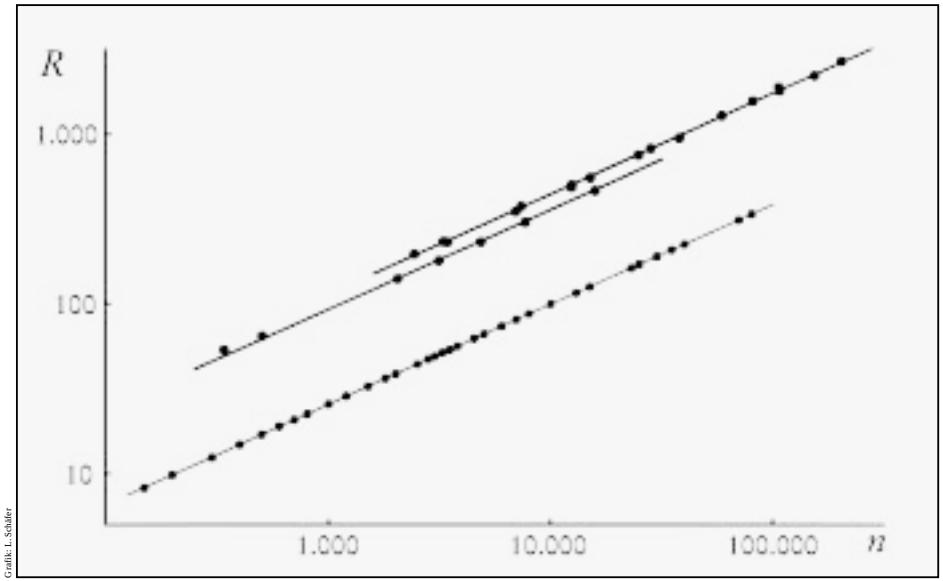
Damit nicht genug: Die Funktion $\mathcal{P}(c_pR^3)$ ist für viele chemisch unterschiedliche Systeme dieselbe! Auch dies ist in Abbildung (4) illustriert. Wir nennen (4) ein *universelles Skalengesetz*, $\mathcal{P}$ die *Skalenfunktion*, und c_pR^3 die *Skalenvariable*. Offensichtlich hat c_pR^3 eine rein geometrische Bedeutung. Es ist (bis auf einen Faktor $4\pi/3$) das Volumen eines Polymerknäuels, multipliziert mit der Zahl der Polymermoleküle und geteilt durch das Volumen der Lösung. In anderen Worten: Es ist das Gesamtvolumen, das die Polymerknäuel gerne einnehmen wollen, geteilt durch das vorhandene Volumen. Des weiteren ist die einzige materialabhängige Konstante im Gesetz (4) die in R gemäß (3) verborgene Konstante B.

Auch viele andere Meßgrößen gehorchen universellen Skalengesetzen, die allerdings, ebenso wie das Gesetz für den osmotischen Druck, erst aufgrund der neuen theoretischen Erkenntnisse gefunden wurden. Den entscheidenden Schritt zu diesen neuen Erkenntnissen verdanken wir P. G. De Gennes, der damit seine Sammlung grundlegender Arbeiten weiter ausbaute, die vor wenigen Jahren ebenfalls mit dem Nobelpreis belohnt wurde. 1972 entdeckte De Gennes einen engen formalmathematischen Zusammenhang zwischen einem Polymerknäuel und einem Magneten bei seiner „kritischen Temperatur“, oberhalb derer der uns allen geläufige permanente Magnetismus verschwindet. Damit war die Physik der Polymerlösungen in das sich stürmisch entwickelnde Gebiet der „kritischen Phänomene“ eingeordnet, wie sie im Beitrag von Hans-Werner Diehl näher diskutiert werden. De Gennes verwendete diesen Zusammenhang zur Erklärung des Potenzgesetzes (3) für R und zur Berechnung des Exponenten ν.

Wichtige Erweiterungen folgten und wir haben heute folgendes Bild: Viele Eigenschaften verdünnter Lösungen mit hinreichend langen Polymermolekülen werden in einem großen Temperturbereich durch universelle Potenz- und Skalengesetze beschrieben. Temperatur und chemische Zusammensetzung beeinflussen nur zwei Parameter, die aber von Konzentration und Kettenlänge unabhängig sind. Die universellen Gesetzmäßigkeiten können quantitativ berechnet werden, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment: Die Kurve in Abbildung (4) wurde berechnet!

Selbstähnlichkeit und fraktale Struktur

Wie schon erwähnt, beruhen diese Fortschritte auf Entdeckung und Ausnutzung einer sehr allgemeinen und faszinierenden räumlichen Symmetrie des Systems, der *Selbstähnlichkeit* oder *Skaleninvarianz* und der damit einhergehenden *fraktalen Struktur*. Ich möchte dies nun näher erläutern. Dabei kann ich natürlich nicht auf die theoretischen Methoden eingehen – es sind mächtige, aber nicht ganz einfache Methoden, die aus der Theorie der Elementarteilchen, der „Quantenfeldtheorie“ entnommen sind. Die entscheiden-



Grafik: L. Schäfer

(3) Doppelt-logarithmische Auftragung des Knäuel-Radius R (in Einheiten 10^{-8} cm) gegen die Kettenlänge n. Daten: Polystyrol-Toluol (oben), Polymethylmethacrylat-Azeton (Mitte), selbstvermeidender Irrflug (unten). Die Geraden entsprechen dem Potenzgesetz (3) $R = Bn^{0.59}$

den geometrischen Konzepte der Selbstähnlichkeit und Skaleninvarianz sind allerdings nicht so unanschaulich: Sie beschreiben im Kern, was wir sehen, wenn wir ein Polymerknäuel unter verschiedenen Vergrößerungen betrachten, und sie lassen sich an einem sehr einfachen Modell verstehen.

Betrachten wir ein Monomer als ein Stäbchen mit einer Länge ℓ_o. Um ein Polymer zu erhalten, hängen wir n_o solcher Stäbchen in beliebigen Richtungen hintereinander (Abb. 5). Dies ist die einfachste Form des sogenannten Irrflugmodells. Wir können nämlich Abbildung (5) auch als Bahn eines Teilchens auffassen, das mit konstanter Geschwindigkeit fliegt, aber in regelmäßigen Abständen seine Bewegungsrichtung in unvorhersehbarer Weise ändert. Solche Irrflüge modellieren zum Beispiel auch die Brownsche Bewegung schwerer Teilchen in Lösung, wie sie um die Jahrhundertwende unter anderem von A. Einstein untersucht worden sind. Noch in den 30er Jahren, bald nachdem sich die Erkenntnis von der Kettenstruktur der Polymere durchgesetzt hatte, ist auch das Irrflugmodell der Polymerkonfiguration aufgestellt worden. Es berücksichtigt offensichtlich von der gesamten chemischen Mikrostruktur nur den Kettenzusammenhang.

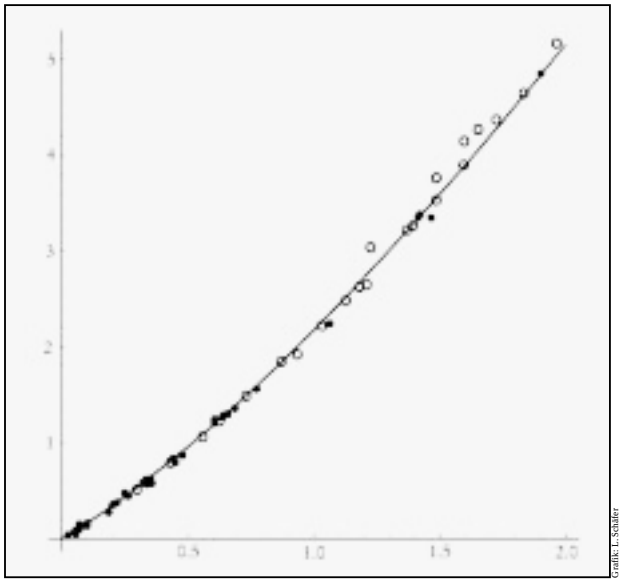
Irrflüge sind mathematisch eingehend untersucht worden; ein wichtiges Ergebnis ist der *zentrale Grenzwertsatz*, auch als *Gesetz der großen Zahl* bekannt. Wir können uns fragen, wie weit wir uns bei einem Irrflug aus n_o Schritten vom Anfangspunkt entfernen. Da die Schritte jeweils in willkürlich ausgewählte Richtungen gehen, ist dieser End-End-Abstand natürlich für jeden konkreten Irrflug ein anderer, und wir können nur die Wahrscheinlichkeit vorhersagen, einen bestimmten Wert r zu finden. Der zentrale Grenzwertsatz besagt, daß für lange Irrflüge diese Wahrscheinlichkeit nicht von der genauen Konstruktionsvorschrift des einzelnen Schritts abhängt. Wir könnten zum Beispiel – festen Bindungswinkeln entsprechend – verlangen, daß zwei aufeinanderfolgende Schritte stets den gleichen Winkel einschließen. Oder wir könnten erlauben, daß die Schrittlänge selbst schwankt. Stets finden wir im Grenzfall großer Schrittzahl n_o dieselbe Wahrscheinlichkeitsverteilung der End-End-Abstände, die die Form

$$P(r, n_0, \ell_0) = \tilde{P}\left(r/R_E(n_0)\right) \qquad (5)$$

annimmt. Die Funktion $\tilde{P}(x)$ ist universell und leicht berechenbar. $R_E(n_o)$ ist der mittlere End-End-Abstand, gemittelt über alle Irrflüge aus n_o Schritten. Nach dem zentralen Grenzwertsatz hat er die Form

$$R_E(n_0) = \ell_0 n_0^{1/2} \qquad (6)$$

wobei ℓ_o für eine allgemeine Konstruktionsvorschrift des Irrflugs die mittlere Schrittlänge bedeutet. Wir



(4) Universelle Skalenfunktion $Pos/k_B T c_p = \mathcal{P}\,(c_p R^3)$. Daten: Polydimethylsiloxan-Cyclohexan (Kreise), Polymethylmethacrylat-Azeton (Punkte). Die Kurve ist das Ergebnis der Theorie

brauchen in unserem primitiven Modell also nur ℓ_o an die mittlere Schrittlänge anzupassen und können im Rahmen des Irrflugmodells dann von der ganzen komplizierten Mikrostruktur der Monomere absehen: Die Universalität der Eigenschaften langer Ketten kündigt sich an! Sie ist gemäß dem zentralen Grenzwertsatz hervorgerufen durch die Vielzahl der Schritte, die die Charakteristik des einzelnen Schritts verwischt. Es lohnt sich also, das Irrflugmodell genauer zu betrachten.

Im folgenden bedeutet ℓ_o die mittlere Schrittlänge. Da in unserem primitiven Modell dann ein Stäbchen nicht mehr notwendig mit einem physikalischen Monomer gleichzusetzen ist, werde ich die elementaren Bausteine im folgenden als „Segmente“ bezeichnen.

Das Irrflugmodell hat die Eigenschaft der Selbstähnlichkeit. Betrachten wir Gleichung (6). Offensichtlich ändert sich $R_E(n_o)$ nicht, wenn wir statt eines Irrflugs aus n_o Schritten der Länge ℓ_o einen solchen aus $n_o/4$ Schritten der Länge $2\ell_o$ betrachten:

$$(1/4)^{1/2} = \sqrt{1/4} = \frac{1}{2}$$

Allgemeiner: Wir können ℓ_o um einen Faktor λ strecken

$$\ell_0 \rightarrow \ell_1 = \lambda \ell_0 \qquad (7a)$$

und gleichzeitig n_o um einen Faktor λ^2 verkleinern

$$n_0 \rightarrow n_1 = n_0/\lambda^2 \qquad (7b)$$

und erhalten denselben mittleren End-End-Abstand R_E. (Wenn n_o/λ^2 keine ganze Zahl ist, nehmen wir für n_1 die nächstliegende ganze Zahl. Die Korrekturen verschwinden wie $1/n_1$, sind also für lange Ketten vernachlässigbar.) Auch die Verteilung $P(r)$ ändert sich nicht, da sie ja gemäß (5) nur von r/R_E abhängt. *Das Irrflugmodell ist invariant unter einer Streckung der mittleren Segmentgröße.*

Diese Eigenschaft nennt man die *Skaleninvarianz* oder die *Selbstähnlichkeit* des Irrflugs. Die erste Bezeichnung ist leicht zu verstehen. ℓ_o legt den Längenmaßstab, die „Skala“ unseres Modells fest, und (7) ist nichts weiter als eine Änderung dieser Skala, kompensiert durch eine passende Änderung der Schrittzahl. Der Begriff „Selbstähnlichkeit“ bezieht sich auf eine andere Interpretation unseres Ergebnisses. Betrachten wir ein Stück der Schrittzahl $n_1 = n_o/\lambda^2$ aus einem Irrflug der Gesamtschrittzahl n_o. Auch dieses Stück ist ein Irrflug, und der zentrale Grenzwertsatz ergibt die Verteilung des End-End-Abstands zu

$$P\,(r, n_1, \ell_0) = \tilde{P}\left(\frac{r}{\ell_0 n_1^{1/2}}\right) = \tilde{P}\left(\frac{r}{(\ell_0/\lambda) n_0^{1/2}}\right) \qquad (8)$$

Die letzte Gleichung besagt aber, daß wir die End-End-Verteilung eines Teilstücks $n_1 = n_o/\lambda^2$ des Irrflugs bekommen, indem wir den ganzen Irrflug (Länge n_o) betrachten und einfach die Schrittlänge ℓ_o um einen Faktor λ verkleinern. Dies ist mathematisch eine „Ähnlichkeitstransformation“. Ein Stück des Irrflugs ist also ähnlich zum Ganzen, *der Irrflug ist selbstähnlich*. Dies bedeutet, daß ein Irrflug unter jeder Vergrößerung gleich aussieht, so lange wir nicht so stark vergrößern, daß wir die Mikrostruktur der Elementarschritte (der Monomere) sehen.

Natürlich bedeutet Skaleninvarianz oder Selbstähnlichkeit nicht, daß der einzelne Irrflug unter der Transformation (7) strikt in sich übergeht. Die Invarianz gilt für Mittelwerte über alle Irrflüge. Selbstähnliche Objekte nennt man *Fraktale*, und der Irrflug ist ein „statistisches“ Fraktal, im Unterschied zu „deterministischen“ Fraktalen, die als individuelles Objekt unter einem diskreten Satz von Ähnlichkeitsabbildungen in sich übergehen (vgl. das Beispiel der Kochschen Kurve im Beitrag von Fritz Haake).

An dieser Stelle läßt sich sehr schön der Unterschied in der Denkweise eines Polymerwissenschaftlers und eines theoretischen Physikers aufzeigen. Wie erwähnt, ist das Irrflugmodell der Polymerkette schon in den 30er Jahren aufgestellt worden, und natürlich wurde bemerkt, daß die Meßgröße $R_E(n_o)$ die Segmentgröße ℓ_o und die Kettenlänge n_o nicht einzeln bestimmt. Diese Indeterminiertheit wurde als störend empfunden und durch eine weitere Forderung beseitigt: Man verlangt, daß die (nicht makroskopisch meßbare) Länge L der gestreckten Kette sich als

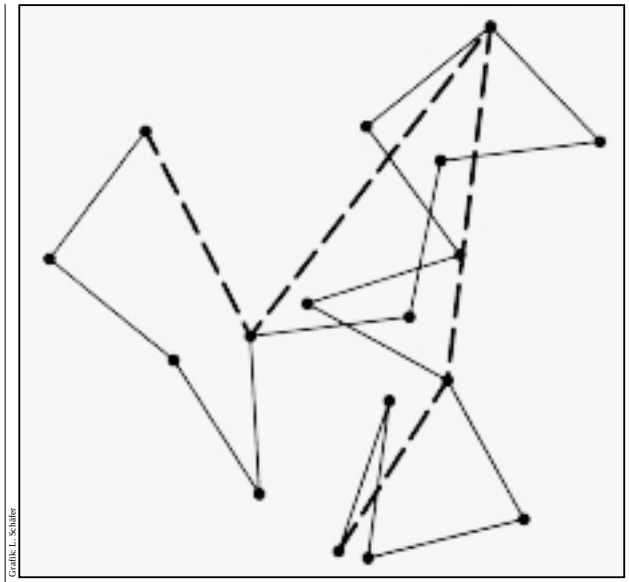
$$L = \ell_0 n_0 \qquad (9)$$

ergibt. Gleichungen (6) und (9) zusammen bestimmen ℓ_o und n_o eindeutig. Im Gegensatz zu solchen Vorgehen nimmt der theoretische Physiker die Unbestimmtheit von ℓ_o und n_o ernst: Meßgrößen dürfen sich nicht ändern, wenn wir ℓ_o und n_o passend variieren. Aus dieser Invarianz folgen – wie unten gezeigt – letztlich die Potenz- und Skalengesetze.

Selbstähnlichkeit ist offensichtlich ein rein geometrisches Konzept. So nimmt es nicht Wunder, daß auch der Exponent 2 in Gleichung (7b) eine geometrische Bedeutung hat. Er ist die *fraktale Dimension* des Irrflugs. Die fraktale oder „Überdeckungsdimension“ bestimmt, wie viele Kugeln eines gegebenen Durchmessers wir mindestens benötigen, um ein Objekt vollständig zu überdecken. Nehmen wir an, wir benötigten entweder M_o Kugeln von Durchmesser D_o oder M_1 Kugeln vom Durchmesser D_1. Wenn für beliebige Verhältnisse D_o/D_1 gilt

$$M_1 = \left(\frac{D_0}{D_1}\right)^{d_f} M_0 \qquad (10)$$

so nennen wir d_f die fraktale Dimension. Die fraktale Dimension ist eine Verallgemeinerung des gewöhnlichen Dimensionsbegriffs. Nach Konstruktion charakterisiert d_f so etwas wie den Raumbedarf unseres Objekts.



(5) Ein Irrflug aus $n_0 = 16$ Schritten fester Länge in der Ebene (durchgezogen). Die gestrichelte Linie zeigt den „renormierten“ Irrflug, bei dem stets 4 Schritte zusammengefaßt sind

Wir wollen nun dieses Konzept auf unseren Irrflug aus n_o Schritten der Länge ℓ_o anwenden. Wir können ihn offensichtlich durch n_o Kugeln des Durchmessers ℓ_o überdecken, indem wir einfach jedes Segment als Durchmesser einer Kugel wählen. Die Skaleninvarianzrelation (7) bedeutet dann, daß wir auch $n_1 = n_o/\lambda^2$ Kugeln des Durchmessers $\ell_1 = \lambda \ell_o$ wählen könnten. Offensichtlich gilt

$$n_1 = \left(\frac{\ell_0}{\ell_1}\right)^2 n_0 \qquad (11)$$

Vergleichen wir dies mit der Gleichung (9), so sehen wir, daß die fraktale Dimension des Irrflugs $d_f = 2$ ist.

Selbstähnlichkeit mit fraktaler Dimension $d_f = 2$ führt notwendig zum Potenzgesetz (6). Um dies zu sehen, drehen wir das obige Argument um. Grundlegend ist nun die Ähnlichkeitstransformation (7), geschrieben als

$$\ell_0 \rightarrow \ell_1 = \lambda \ell_0 \qquad (12)$$

$$n_0 \rightarrow n_1 = n_0/\lambda^{d_f} \qquad (13)$$

Wir wählen λ so groß, daß $n_1 = 1$ ist, d. h. die Kette nur aus einem effektiven Segment besteht. Dies ergibt

$$\lambda = n_0^{1/d_f} \qquad (14)$$

Für eine Kette aus einem Segment muß aber der End-End-Abstand mit der Segmentlänge ℓ_1 übereinstimmen. Wir haben also

$$R_E(n_0) = \ell_1 = \ell_0 n_0^{1/d_f}, \qquad (15)$$

was wegen $d_f = 2$ mit (6) übereinstimmt. *Das Potenzgesetz des End-End-Abstands spiegelt die selbstähnliche fraktale Natur des Irrflugs wider.*

Wie äußert sich die fraktale Natur in der Konfiguration eines kon-

kreten Irrflugs? $d_f = 2$ bedeutet, daß der Irrflug einen zweidimensionalen Raum erfüllt. Er findet aber keineswegs in einer Fläche, sondern im dreidimensionalen Raum statt! Diesen kann er nicht gleichmäßig ausfüllen. Im Knäuelvolumen gibt es vielmehr große leere Bereiche. Andere Bereiche hingegen sind von vielen Segmenten erfüllt. Diese räumlich stark schwankende Segmentdichte ist ein Charakteristikum eines Fraktals.

Zurück zu unserem Polymerknäuel! Das Irrflugmodell liefert nach (6):

$$R \sim R_E(n_0) = \ell_0\, n_0^{1/2}$$

unabhängig von der Mikrostruktur. Verglichen mit dem gewünschten Ergebnis (3): $R = Bn_o^{\,0.59}$ ist das nicht schlecht, viel besser als $n_o^{\,1/3}$ oder $n_o^{\,1}$, aber auch nicht richtig. Was haben wir vergessen? Nun – ein Unterschied zwischen einem Irrflug und einem Polymer fällt sofort auf: Ein Irrflug, als immaterielle Bahn eines Teilchens, kann sich überschneiden, ein Polymermolekül aber nicht. Wo schon ein Monomer ist, kann kein zweites hin. Monomere stoßen sich ab. Sollten wir also nur „selbstvermeidende Irrflüge“ betrachten, die sich nicht schneiden dürfen? Dies ist tatsächlich das Modell, das den meisten Computersimulationen von Polymeren zugrunde liegt. Auch Abbildung (2) zeigt in Wirklichkeit einen selbstvermeidenden Irrflug.

Berücksichtigen wir die Selbstvermeidung, so bricht der zentrale Grenzwertsatz zusammen. Dies ist erwünscht, denn das Ergebnis (13): $R_E = \ell_o\, n_o^{\,1/2}$ wollen wir nicht. Noch erfreulicher ist, daß die Skaleninvarianz durch die Selbstvermeidung nicht zerstört wird. Nur die fraktale Dimension ändert sich. *Die selbstabstoßende Polymerkette ist ein selbstähnliches Fraktal.* Die höchst komplizierte, aber äußerst genaue Berechnung ergibt für die fraktale Dimension $d_f^{\,*} = 1.701 \pm 0.003$. Der selbstabstoßende Irrflug füllt also den Raum schlechter als der gewöhnliche Irrflug ($d_f = 2$). Wir können nun das Argument von den Gleichungen (12) – (14) übernehmen und müssen nur das korrekte $d_f^{\,*}$ einsetzen. Wir finden (3)

$$R_E(n_0) = \ell_0\, n_0^{\nu}$$

mit $$\nu = \frac{1}{d_f^{\,*}} = 0.586, \qquad (16)$$

in exzellenter Übereinstimmung mit dem Experiment. Skalengesetze wie etwa das Ergebnis (4) für den osmotischen Druck können ebenfalls einfach bewiesen werden.

Dimensionen

Für ein „gewöhnliches“ Objekt stimmen die fraktale Dimension d_f und die übliche Dimension d überein. Betrachten wir als zweidimensionales Objekt ein Quadrat der Kantenlänge a. Wir wollen es mit kleinen Quadraten der Kantenlänge ℓ überdecken (es ist zur Bestimmung von d_f unwesentlich, ob wir Quadrate oder Kreisscheiben verwenden). Von Randeffekten abgesehen benötigen wir offensichtlich

$$M(\ell) = \left(\frac{a}{\ell}\right)^2$$

kleine Quadrate. Überdecken wir nun einmal mit Quadraten der Kantenlänge ℓ_o und dann mit solchen der Kantenlänge ℓ_1, so folgt

$$a^2 = \ell_0^2 M(\ell_0) = \ell_1^2 M(\ell_1)$$

oder

$$M(\ell_1) = \left(\frac{\ell_0}{\ell_1}\right)^2 M(\ell_0)$$

Also gilt

$$d_f = 2 = d$$

wie erwartet.

Offensichtlich gilt die Gleichheit von d und d_f auch für gewöhnliche ein- oder dreidimensionale Objekte und auch für glatte Kurven oder Flächen, die in einen höherdimensionalen Raum eingebettet sind. d und d_f fallen erst auseinander, wenn wir stark zerknüllte Objekte betrachten, wie etwa den Irrflug, und zwar auf einer Skala, auf der man die geknäulte Struktur sieht.

Ich möchte die Interpretation von d_f als Maß für den Raumbedarf des Objekts noch etwas vertiefen. Betrachten wir zunächst eine gewöhnliche Kurve der Länge L in der Ebene. Sie wird sicher durch L/ℓ Quadrate der Seitenlänge ℓ überdeckt, was gemäß dem Obigen zu und $d_f = d = 1$ führt. Die hierbei überdeckte Fläche ist

$$\ell^2 \frac{L}{\ell} = \ell L$$

und wird beliebig klein, wenn wir ℓ beliebig klein wählen. Das ist klar: Eine gewöhnliche Kurve hat eine Länge, ihr Flächeninhalt ist aber Null.

Betrachten wir jetzt einen Irrflug in der Ebene, und zwar im mathematischen Sinne, bei dem die Schrittlänge ℓ_o bei vorgegebenem End-End-Abstand R_E beliebig klein gemacht wird. Solange ℓ_o noch endlich gewählt ist, gilt für die Länge $L = n_o \ell_o$ gemäß (6):

$$L = \frac{R_E^2}{\ell_0^2}\ell_0 = \frac{R_E^2}{\ell_0}$$

Betrachten wir den Grenzfall $\ell_o \to 0$, so wird die Länge L unendlich! Auch wenn er nur ein endliches Stück vorankommt, hat ein „mathematischer“ Irrflug keine endliche Länge mehr; das Überdeckungsargument zeigt, daß er statt dessen eine endliche Fläche hat.

Fassen wir zusammen. Die in verdünnten Lösungen langer Kettenmoleküle beobachteten universellen Skalen- und Potenzgesetze lassen sich erklären als Konsequenz der Skaleninvarianz des Systems, die besagt, daß alle Meßgrößen invariant sind unter einer Transformation, die im wesentlichen die Segmentgröße ändert. Diese Invarianz bedingt eine fraktale, selbstähnliche Struktur. Die universellen makroskopischen Meßgrößen spiegeln diese Selbstähnlichkeit wider. Es sind „kollektive“ Größen, bestimmt durch das Zusammenspiel der vielen Kettensegmente und weitgehend unabhängig von genauer Struktur und Wechselwirkung des einzelnen Monomers.

Klarerweise habe ich hier nur ein „Szenario“ skizziert, das die Grundgedanken einer Erklärung der Phänomene enthält. Die genaue Ausarbeitung der Theorie mit Mitteln der Quantenfeldtheorie hat zu einer vollen Bestätigung, Erweiterungen, und quantitativen Auswertung geführt.

Für einen theoretischen Physiker ist dies ein schönes, voll befriedigendes Ergebnis. Freilich, einen Materialwissenschaftler mag es traurig stimmen, lernt er doch aus vielen Messungen an verdünnten Polymerlösungen viel weniger von dem, was ihn interessiert, als erwartet.

Zusammenfassung

Um die physikalischen Eigenschaften einzelner langer Kettenmoleküle zu bestimmen, untersucht man schon seit vielen Jahren verdünnte Lösungen dieser Substanzen. Dabei zeigte sich eine überraschende Universalität: Viele Eigenschaften hängen nur von wenigen Parametern wie etwa der Kettenlänge ab, sind aber weitgehend unabhängig vom chemischen Aufbau dieser Moleküle. Die Erklärung, die erst im Rahmen der modernen Theorie kritischer Phänomene gefunden wurde, führt die Universalität auf die Selbstähnlichkeit der gelösten Kettenmoleküle zurück, die ihrerseits durch das Zusammenwirken der vielen Segmente einer Kette hervorgerufen wird. Hier erläutern wir dies am einfachen Modell einer Irrflug-Kette, das uns erlaubt, die mathematische Struktur der Ähnlichkeitstransformation und den Begriff der fraktalen Dimension zu illustrieren.

Summary

Many physical properties of long chain molecules in solution show a remarkable degree of universality: they depend only on a few parameters like the length of the chain, but are independent of the detailed chemical composition. This has been traced back to the cooperation of the many segments of a chain, which leads to a statistically selfsimilar coil configuration of the polymer chain in solution. The present contribution illustrates these concepts with the simplest model of a random walk chain. We discuss the structure and the consequences of the relevant dilatation transformation and explain the notion of fractal dimension.

Der Autor:

Lothar Schäfer studierte von 1963 bis 1968 Physik in Münster und Bonn und promovierte 1970 in Heidelberg mit einer Arbeit auf dem Gebiet der theoretischen Kernphysik. Bis 1974 folgten weitere Arbeiten zur Kernphysik, insbesondere zur Theorie der Kernmaterie. 1974/75 ging Schäfer mit einem Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft an das Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, wo er sich in die sich stürmisch entwickelnde Feldtheorie kritischer Phänomene einarbeitete. 1976 habilitierte er sich an der Fakultät für Physik und Astronomie der Universität Heidelberg und erhielt 1978 ein Heisenberg-Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft. In diese Zeit fällt eine einsemestrige Lehrstuhlvertretung an der Universität Wuppertal. 1980 erfolgte ein Ruf als Professor (C3) für theoretische Physik an die Universität Hannover. Seit 1983 ist Lothar Schäfer ord. Professor für theoretische Physik an der Universität GH Essen. Seit seiner Gründung gehört er dem Sonderforschungsbereich „Unordnung und große Fluktuationen“ an. Seine Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit statistischer Physik, insbesondere von Polymersystemen.

Anmerkung:

Dr. Ch. von Ferber bin ich für die Abbildung (2) zu Dank verpflichtet.

Literatur:

P. G. de Gennes: Scaling Concepts in Polymer Physics. Cornell University Press, Ithaca, 1979

L. Schäfer: Field theory of critical phenomena: quantitative analysis beyond power-laws. Physics Reports 301 (1998) 205