

Trikritisches Verhalten von Polymerlösungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaft
Dr. rer.nat.

vorgelegt im Fachbereich Physik
der Universität Duisburg–Essen

von

Knut Elsner
aus Düsseldorf

Essen, September 2005

1. Gutachter : Prof. Dr. Lothar Schäfer
 2. Gutachter : Prof. Dr. Hans Werner Diehl
- Disputation : 27. Januar 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theorie von Polymerlösungen im Θ-Bereich	11
2.1	Einzelketten im hochverdünnten Limes	11
2.1.1	Modell einer diskreten Polymerkette	11
2.1.2	Störungstheorie	14
2.1.3	R_e^2 in erster Ordnung	16
2.2	Definition des Θ -Punkts	18
2.3	Erweiterung auf endliche Konzentrationen	21
2.3.1	Zustandssumme	21
2.3.2	Störungstheorie	23
2.3.3	Osmotischer Druck in tree-Näherung	30
2.4	Renormierung	33
2.4.1	Multiplikative Renormierung	34
2.4.2	Renormierungsgruppenabbildung	35
2.4.3	Verdünnter Limes	38
2.4.4	Endlicher Überlapp	40
2.4.5	Semidiluter Limes	42
2.5	Thermodynamik	43
3	Osmotischer Druck in 1-loop	49
3.1	1-loop Störungstheorie	49
3.1.1	Zweipunktkontakte im irreduziblen Anteil	49
3.1.2	Zustandsgleichung	52
3.1.3	$K^{(0,0)}$	52
3.1.4	Thermodynamische Skalenfunktion	54
3.1.5	Renormierung	55
3.2	Auswertung	55
3.2.1	Endlicher Überlapp	55
3.2.2	Semidiluter Limes	59
3.2.3	Entmischungskurven	62
4	Zweite Ordnung Störungstheorie	69
4.1	Unrenormierte Störungsreihe	70
4.1.1	$\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n)$	70

4.1.2	$-\Delta_{\mathbf{p}}\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}, n)\Big _{\mathbf{p}=\mathbf{0}}$	77
4.2	End-End-Abstand	80
4.2.1	Renormierung und Auswertung	81
4.2.2	Vergleich mit Simulationen	83
5	Zusammenfassung und Ausblick	89
A	Melonendiagramme	93
A.1	Impulsintegrationen	93
A.2	Segmentintegrationen	96
A.2.1	Melonen zur Zustandssumme	99
A.2.2	Melonen zum End-End-Abstand	102
A.2.3	Diagramme zur Zustandssumme	104
A.2.4	Diagramme zum End-End-Abstand	106

1 Einleitung

Polymere sind lange Kettenmoleküle, die aus sehr vielen aneinander gebundenen identischen Bausteinen, den Monomeren, aufgebaut sind. Die Zahl der Monomere, im Folgenden als Kettenlänge bezeichnet, kann bis zu 10^5 oder sogar mehr betragen. Viele der Eigenschaften der Polymere, wie z. B. Farbe, Lösbarkeit, Schmelz- und Siedetemperatur werden im Wesentlichen durch den chemischen Aufbau der Monomere bestimmt. Andere Größen hingegen zeigen ein universelles, von der Mikrostruktur der Monomere unabhängiges Verhalten. So findet man z. B. für Polymere in Lösungen mittels Lichtstreuung, dass sich der Trägheitsradius für Ketten mit unterschiedlichsten Monomerarten wie ein Potenzgesetz

$$R_g \propto n^\nu \quad (1.1)$$

verhält, wobei allerdings die Kettenlänge n nicht zu klein sein darf. Der Exponent ν ist für alle Polymersorten derselbe und hängt nur von der Raumdimension und der „Qualität“ der Lösung ab, welche in der Regel durch Variation der Temperatur verändert werden kann. So findet man in drei Dimensionen für den Temperaturbereich „guter“ Lösungen, dass $\nu \approx 0.588$ beträgt, was einer fraktalen Dimension des Polymers von $d_f = 1/\nu < 2$ entspricht. In diesem so genannten excluded-volume-Bereich führt der Volumenausschluss der Monomere untereinander zu einer effektiv abstoßenden Wechselwirkung, so dass der Polymerknäuel ein relativ loses, geschwollenes Gebilde ist.

Erniedrigt man die Temperatur und erreicht so den Bereich einer „schlechten“ Lösung, so kollabieren die Polymere und flocken aus der Lösung aus. Es bilden sich auf Grund einer nun effektiv anziehenden Wechselwirkung zwischen den Monomeren kleine kompakte Kugeln und der Exponent ist damit $\nu = 1/d = 1/3$. Nach heutiger Meinung soll dieser Übergang vom geschwollenen zum kollabierten Verhalten im Grenzfall unendlich langer Ketten bei einer von der Mikrostruktur abhängigen scharf bestimmten Temperatur, der „ Θ -Temperatur“, stattfinden. An diesem Θ -Punkt nimmt der Exponent ν den Wert $\nu = 1/2$ an. Für Polymere endlicher Länge ist hingegen der Kollaps nicht abrupt. Das Knäuel zieht sich bei Temperaturerniedrigung in einem Bereich nahe der Θ -Temperatur stetig zusammen.

Bisher haben wir nur das Verhalten eines isolierten Kettenmoleküls diskutiert. Betrachtet man Lösungen endlicher Konzentration, so findet man für Temperaturen $T < \Theta$ einen Übergang in zwei Phasen unterschiedlicher Konzentration. Man kann somit durch Variation der Temperatur und der Monomerkonzentration

experimentell das Phasendiagramm einer Polymerlösung ermitteln. Oberhalb des Ausflockungsübergangs für Temperaturen $T > \Theta$ sind die Polymere geschwollen. Unterhalb der Θ -Temperatur flocken die Polymere aus. Sie bilden dort eine Phase hoher Monomerkonzentration, die mit einer Phase geringerer Konzentration koexistiert. Diese Koexistenzkurven sind abhängig von der Länge der Polymere. So tritt die Phasenseparation für längere Ketten schon bei höheren Temperaturen und niedrigeren Monomerkonzentrationen auf (siehe z. B. [XAS96] bzw. Abbildung 1.1). Im Grenzfall unendlich langer Ketten soll der kritische Punkt in den Θ -Punkt übergehen.

Als Modell für ein Polymer, das dessen universelle Eigenschaften in Lösung beschreibt, benutzte man schon sehr bald einen wechselwirkenden Zufallspfad. Für einen reinen, nicht wechselwirkenden Zufallspfad ließen sich eine Reihe von Größen recht einfach ausrechnen. Man fand unter anderem einen Exponenten $\nu = 1/2$, was dem Verhalten am Θ -Punkt entspricht. Lässt man nun in diesem Modell eine abstoßende Zweipunktwechselwirkung $\beta_e > 0$ zu, um das excluded-volume-Verhalten zu beschreiben, so lässt sich das Modell nur noch perturbativ behandeln. Dabei stellt sich heraus, dass die Störungsreihen in $z = \beta_e n^{2-d/2}$ ordnen und somit in $d = 3$ nur bei sehr schwacher Wechselwirkung und kurzen Ketten konvergieren. Sie sind deswegen nicht geeignet das universelle excluded-volume-Verhalten, das eine Eigenschaft von langen, miteinander wechselwirkenden Ketten ist, zu beschreiben.

Der entscheidende Schritt aus diesem Dilemma hin zum heutigen theoretischen Verständnis von Polymerlösungen war die Erkenntnis von de Gennes [Gen72], dass das Polymer im excluded-volume-Bereich bei divergierender Kettenlänge ein kritisches System ist und analog zur Theorie der Magneten am kritischen Punkt behandelt werden kann. Im Besonderen wurde dadurch das Konzept der Skaleninvarianz auf Polymere anwendbar, was deren selbstähnliche Struktur widerspiegelt. Erweiterungen auf Lösungen mit endlicher Konzentration im semidiluten Bereich durch des Cloizeaux [Clo75] und auf polydisperse Systeme durch Schäfer und Witten [SW80] führen zu einem heute geschlossenen Bild der universellen Eigenschaften von Polymerlösungen im excluded-volume-Bereich, inklusive des crossovers hin zum Gaußschen Verhalten von nicht wechselwirkenden Ketten, wie es z. B. in [Sch99] dargestellt ist. Die theoretisch mittels Renormierungsgruppenmethoden berechneten kritischen Exponenten und crossover-Skalenfunktionen stimmen auch quantitativ gut mit Simulationen und Experimenten überein.

Anders stellt sich die Situation in der unmittelbaren Umgebung des Θ -Punktes dar. Dieser wurde wiederum von de Gennes [Gen75] durch die Analogie zu magnetischen Spinsystemen als ein trikritischer Punkt der Theorie identifiziert. Im Limes $n \rightarrow \infty$ verhält sich das Polymer für $T = \Theta$ Gaußsch mit $\nu = 1/2$ in $d = 3$, während für endliche Kettenlängen logarithmische Korrekturen in den Skalenfunktionen auftreten. Duplantier hat in [Dup82] das trikritische Verhalten von verschiedenen Größen wie z. B. dem Trägheitsradius, dem End-End-Abstand, aber auch dem osmotischen Druck in erster Ordnung Störungstheorie durch die Abbildung auf eine ϕ^6 -Feldtheorie berechnet. Neben den logarithmischen Kor-

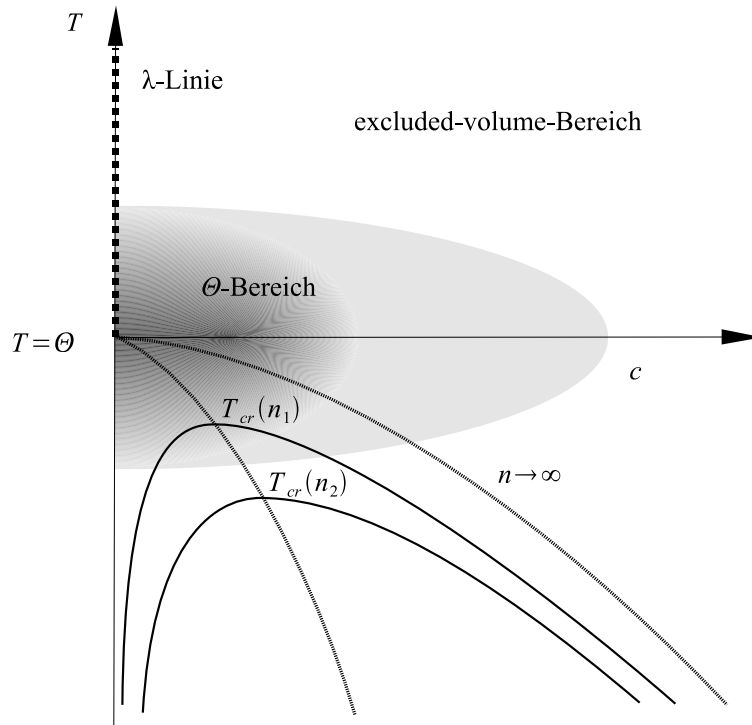


Abbildung 1.1: Qualitatives Phasendiagramm von Polymerlösungen in der Temperatur-Konzentrations-Ebene, wie es sich aus Experimenten und einer trikritischen Theorie ergibt.

rekturen in niedrigster Ordnung zum Gaußschen Verhalten hat er damit auch ein Phasendiagramm gefunden, wie es in 1.1 skizziert ist. Oberhalb der Θ -Temperatur liegt der gut verstandene excluded-volume-Bereich, während man bei $T \approx \Theta$ in den schattiert dargestellten Θ -Bereich kommt, in dem die trikritischen Effekte das Verhalten der Lösung dominieren. Bei der Θ -Temperatur $T = \Theta$ und verschwindender Monomerkonzentration $c = 0$ trifft die Linie von kritischen Punkten zweiter Ordnung (λ -Linie, dargestellt als quadratische Blöcke) aus dem excluded-volume-Bereich auf die Entmischungskurve im semidiluten Limes (Strich-Punkt-Linie) von unendlich langen, sich stark durchdringenden Ketten für $T < \Theta$. Diese Entmischungskurve lässt sich im Rahmen der trikritischen Theorie ausrechnen. Sie ist eine Linie von Phasenübergängen erster Ordnung und begrenzt den Bereich nach oben, in dem für endliche Kettenlängen überhaupt eine Phasentrennung auftreten kann. Die kritischen Entmischungspunkte für endliche Kettenlängen $T_{cr}(n)$ bilden eine Linie von Phasenübergängen zweiter Ordnung (gestrichelt, mit $n_1 > n_2$), die für $n \rightarrow \infty$ auch in den Θ -Punkt läuft. Ein tiefer gehender Vergleich mit dem Phasenverhalten von Metamagneten (siehe z. B. [LS84]) identifiziert die Entmischungskurve im semidiluten Limes mit der Tripel-Linie bei einem verschwindenden ordnenden Feld und die Linie der Entmischungspunkte für endliche Kettenlängen mit der kritischen Linie eines der „Flügel“ bei einem nicht

verschwindenden ordnenden Feld. Damit treffen sich am Θ -Punkt drei kritische Linien, was ihn als trikritischen Punkt identifiziert.

So geschlossen, wie hier dargestellt, ist das Bild für $T \approx \Theta$ allerdings nicht und das hat mehrere Gründe. Weder gibt es bisher eine Theorie, die den crossover vom kritischen excluded-volume-Verhalten hin zum trikritischen Verhalten am Θ -Punkt beschreiben kann, noch eine Theorie, die den crossover von der homogenen trikritischen Phase hin zur entmischten Phase unterhalb des Entmischungspunkts beinhaltet. Ersteres ist ein eher technisches Problem, das seinen Grund in den unterschiedlichen oberen kritischen Dimensionen und den daraus resultierenden unterschiedlichen Renormierungsschemata hat. Das zweite Problem ergibt sich aus den unterschiedlichen Ordnungsparametern der Theorien für eine trikritische homogene Phase und eine Ising-kritische entmischte Phase.

Aber auch bei einer Beschränkung auf den homogenen Bereich um $T \approx \Theta$, gestaltet sich der Vergleich zwischen der trikritischen Theorie und den vorhandenen Daten als sehr schwierig. In der Regel findet man in Experimenten nur das triviale Gaußsche Verhalten der Observablen. Um dort die sehr kleinen logarithmischen Korrekturen eindeutig identifizieren zu können, muss sowohl die Θ -Temperatur als auch die Observable selbst genauer bestimmt werden, als es heute möglich ist. Daten aus Computersimulationen von Grassberger und Hegger in [GH95] und [Gra97] für Kettenlängen bis zu $n = 10\,000$ in der Nähe von $T = \Theta$ zeigen Gaußsches Verhalten mit logarithmischen Korrekturen, die aber nicht von der Form sind, wie sie von Duplantier in [Dup82] in erster Ordnung ausgerechnet wurden. In [HS99] haben Hager und Schäfer den Renormierungsgruppenfluss am Θ -Punkt in zweiter Ordnung ausgerechnet. Dabei stellte sich heraus, dass die universelle, in $1/\ln n$ entwickelte Form der Renormierungsgruppenabbildung auf Grund der relativ großen Korrekturen in zweiter Ordnung nicht geeignet ist, die Daten für die bisher erreichbaren Kettenlängen zu beschreiben. Durch Einsetzen der resummierten Form ihres Flusses in zweiter Ordnung in die Skalenfunktionen in erster Ordnung wurde eine trikritische Interpretation der von ihnen ermittelten Daten möglich, wenn auch nicht zwingend erforderlich und auch nicht vollkommen konsistent.

In dieser Arbeit widmen wir uns zwei Aspekten der trikritischen Theorie von Polymerlösungen. Zum einen rechnen wir in Kapitel 3 den osmotischen Druck im Θ -Bereich in erster Ordnung Störungstheorie in einer loop-Entwicklung aus. Dieser wurde von Duplantier in [Dup82] im Rahmen des sogenannten Gleichgewichtsembels bestimmt, in dem sich die Kettenlängenverteilung mit der Konzentration verändert. Wir werden hingegen bei unserer Rechnung die Polydispersitätsverteilung fest halten und können damit die Korrekturen an dem bekannten Ergebnis in niedrigster Ordnung untersuchen, welches unabhängig von der Polydispersität der Lösung ist. Im Besonderen werden wir die Entmischungskurve im semidiluten Limes in 1-loop-Näherung bestimmen und die Entmischungspunkte durch eine Maxwell-Konstruktion in Abhängigkeit von der mittleren Kettenlänge und der Polydispersität der Lösung ermitteln. Zum anderen gehen wir in Kapitel 4 der Frage nach, in wie weit Skalenfunktionen in höheren Ordnungen Störungs-

theorie geeignet sind, das Verständnis für die Datenlage bei endliche Kettenlängen zu verbessern. Während im excluded–volume–Bereich die Skalenfunktionen in erster Ordnung zusammen mit einem Renormierungsgruppenfluss in hoher Ordnung gute Ergebnisse liefern, gibt es Hinweise aus einer Berechnung des dritten Virialkoeffizienten in [Sch99], dass im Θ -Bereich die zweite Ordnung für die experimentell erreichbaren Kettenlängen den dominierenden Beitrag liefert. Um diese Situation weiter zu analysieren, berechnen wir auch den End–End–Abstand in zweiter Ordnung trikritischer Störungstheorie und vergleichen dieses Ergebnis mit unseren Simulationen. Abgerundet wird das Ganze durch eine Darstellung der renormierten trikritischen Theorie von Polymeren in Lösung ausgehend von einem diskreten Modell einer Kette mit Zwei- und Dreipunktwechselwirkungen in Kapitel 2. Dort haben wir in erster Linie bekannte Ergebnisse zusammengetragen und uns dabei auf die Aspekte beschränkt, die zum Verständnis der jeweiligen Größen in der von uns betrachteten Ordnung nötig sind. Abschließend werden wir unsere Ergebnisse in Kapitel 5 noch einmal kurz zusammenfassen und ein Ausblick auf weitere uns interessant erscheinende Untersuchungen der trikritischen Eigenschaften von Polymerlösungen geben. In den Anhang sind dann noch einige eher technische Aspekte zur Berechnung der Beiträge in zweiter Ordnung zur Zustandssumme der Einzelkette und zum End–End–Abstand ausgelagert.

1 Einleitung

2 Theorie von Polymerlösungen im Θ -Bereich

2.1 Einzelketten im hochverdünnten Limes

Wir entwickeln hier eine Theorie der statistischen Mechanik von M flexiblen ungeladenen Polymeren in Lösung mit Kettenlängen $n_m \gg 1$ in einem Volumen Ω mit einer Monomerkonzentrationen $c = \sum_m n_m / \Omega \rightarrow 0$ in der Nähe des Θ -Punkts. In diesem hochverdünnten Limes können die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Polymeren vernachlässigt werden, so dass nur die Wechselwirkung einer einzelnen Kette mit sich selbst berücksichtigt werden muss. Später werden wir diese Theorie zur Berechnung des osmotischen Drucks auf Systeme mit Konzentrationen $c > 0$ erweitern, bei denen viele Ketten miteinander wechselwirken.

2.1.1 Modell einer diskreten Polymerkette

Die Konfiguration eines Polymers aus n Segmenten $\mathbf{s}_j = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}$ im d -dimensionalen Raum ist festgelegt durch den Satz von $n + 1$ Ortsvektoren seiner Monomere $\{\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$. Das effektive Potential, das das statische Verhalten solch einer Kette in Lösung beschreibt, erhält man durch Ausintegrieren aller Freiheitsgrade des Lösungsmittels und aller Impulse der Monomere. Dieser konstante Anteil zur Energie hebt sich bei allen normierten Observablen wie z. B. dem End-End-Abstand heraus. Bei den thermodynamischen Größen wie dem osmotischen Druck beschreibt er den konstanten Beitrag des Lösungsmittels, welcher das kritische Verhalten nicht beeinflusst. Der verbleibende Anteil, der die statischen Eigenschaften einer Polymerkette beschreibt, lässt sich dann schreiben als

$$\frac{\hat{\mathcal{V}}\{\mathbf{r}_j\}}{k_B T} = \mathcal{V}\{\mathbf{r}_j\} = \mathcal{V}_0\{\mathbf{r}_j\} + \mathcal{V}_{WW}\{\mathbf{r}_j\} \quad . \quad (2.1)$$

Der erste Term

$$\mathcal{V}_0\{\mathbf{r}_j\} = \sum_{j=1}^n \frac{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1})^2}{4\ell^2} \quad (2.2)$$

beschreibt den Kettenzusammenhang. Auf der Kette benachbarte Monomere, die hier durch punktförmige Kugeln beschrieben werden, sind durch ein harmonisches Potential aneinander gebunden. Die mikroskopische Länge ℓ bestimmt die Größe eines Segments. Sie beinhaltet alle Mikrostruktureffekte, die in einem mehr mikroskopischen Modell eines Polymers zu einer lokalen Steifigkeit der Kette führen. Da wir uns aber im weiteren nur für universelle Eigenschaften von langen Polymerketten $n \gg 1$ interessieren, hat diese spezielle Mikrostruktur keine Bedeutung. Auch diese Mikrostruktureffekte sind schon ausintegriert und in dem konstanten Term absorbiert. Dass wir den Kettenzusammenhang quadratisch angenommen haben und auch nur benachbarte Monomere miteinander wechselwirken, wird durch den zentralen Grenzwertsatz gerechtfertigt. Dieser besagt, dass sich makroskopische Observablen für $\mathcal{V}_{WW} \equiv 0$ und $n \gg 1$ bei anderen Ansätzen für \mathcal{V}_0 nicht ändern.

Das Potential \mathcal{V}_0 alleine beschreibt eine nicht wechselwirkende Kette. In diesem Modell einer Gaußschen Kette (auch Gaußscher Irrflug genannt) lassen sich alle Größen exakt ausrechnen. So ist zum Beispiel die mittlere quadratische Länge eines Kettensegments gegeben durch

$$\langle \mathbf{s}_j^2 \rangle_0 = 2d\ell^2 = \ell_{\text{eff}}^2 \quad (2.3)$$

und der mittlere End-End-Abstand einer Kette der Länge n in drei Dimensionen ist

$$R_{e,0}^2 = \langle (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_0)^2 \rangle_0 = 2d\ell^2 n = 6R_0^2 \quad . \quad (2.4)$$

Der andere Term $\mathcal{V}_{WW}\{\mathbf{r}_j\}$ beschreibt die Wechselwirkung zwischen Monomeren, die auf der Kette weit voneinander entfernt sein können, deren Abstand im Raum jedoch klein ist. Er setzt sich zusammen aus den k -Teilchen-Wechselwirkungen $\mathcal{V}_k\{\mathbf{r}_j\}$ mit $k \geq 2$. Durch eine einfache Flory-artige Argumentation lässt sich abschätzen, welche Wechselwirkungen im Potential einer Kette berücksichtigt werden müssen.

Es sei $n_c^{(k)}$ die Anzahl der k -Teilchen-Kontakte und wir nehmen an, dass \mathcal{V}_k kurzreichweitig ist, dann ist der Effekt von \mathcal{V}_k für eine typische Kettenkonfiguration des Polymerknäuels proportional zu $n_c^{(k)}$. Die mittlere Dichte von Monomeren in einem Knäuel der Kettenlänge n ist gegeben durch $\ell^3 n / R^3$, wobei $R \propto n^\nu$ der Knäuelradius ist. Die Anzahl der k -fachen Monomerkontakte in dem Knäuel kann also abgeschätzt werden durch

$$n_c^{(k)} \propto n \left(\frac{\ell^3 n}{R^3} \right)^{k-1} \propto n^{k-(k-1)3\nu} \quad , \quad (2.5)$$

wobei angenommen wird, dass jedes einzelne Monomer mit der Dichte aller anderen Monomere am selben Ort wechselwirkt. Da die Ausdehnung des Polymers am Θ -Punkt wie die einer Gaußschen Kette skaliert, ist $\nu = 1/2$. In drei Dimensionen ist somit der Exponent $k - (k-1)3/2$ für $k > 3$ negativ, für $k = 3$ gerade 0 und für

$k < 3$ positiv. Das bedeutet, dass für $d = 3$ im Limes $n \rightarrow \infty$ alle Wechselwirkungen mit $k > 3$ vernachlässigbar sind (irrelevant im Renormierungsgruppensinn) und im Weiteren nicht berücksichtigt werden müssen. Die Dreier–Wechselwirkung ist am Θ -Punkt gerade unabhängig von der Kettenlänge, was in der Renormierungsgruppentheorie einer marginalen Wechselwirkung entspricht. Somit ist die obere kritische Dimension des Systems $d_c = 3$.

Die Zweier–Wechselwirkung hingegen wird das Verhalten langer Ketten dominieren. Ist sie positiv, wird die Ausdehnung des Polymerknäuels im Vergleich zum Gaußschen Verhalten anschwellen, was zum anomalen Skalen der Polymerobservablen im excluded–volume–Limes führt (siehe z.B.: [Gen79], [Doi95], [Sch99]). Ist sie allerdings sehr klein, was in der Nähe des Θ -Punkts der Fall ist, muss der Einfluss der Dreier–Wechselwirkung auf die Konformation des Polymers mit berücksichtigt werden. Obwohl der Kettenzusammenhang in dieser Argumentation vollständig vernachlässigt wurde, weist das Ergebnis doch in die richtige Richtung, was durch feldtheoretische Rechnungen in [Dup82] und [Dup87] bestätigt worden ist.

Da wir nur an den universellen Eigenschaften der von uns betrachteten Größen interessiert sind, ist die spezielle Form der Wechselwirkungspotentiale unerheblich, solange sie nur hinreichend kurzreichweitig sind. Wir schreiben sie deswegen in der mathematisch einfachsten Form als δ -förmige Pseudopotentiale und setzen den Wechselwirkungsanteil unseres Potentials einer Kette an als

$$\mathcal{V}_{WW}\{\mathbf{r}_j\} = \mathcal{V}_2\{\mathbf{r}_j\} + \mathcal{V}_3\{\mathbf{r}_j\} \quad (2.6)$$

mit der Zweikörperanteil

$$\mathcal{V}_2\{\mathbf{r}_j\} = (4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_2 \sum_{0 \leq j_1 < j_2 \leq n} \delta^d(\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_{j_2}) \quad (2.7)$$

und dem Dreikörperanteil

$$\mathcal{V}_3\{\mathbf{r}_j\} = (4\pi\ell^2)^d\beta_3 \sum_{0 \leq j_1 < j_2 < j_3 \leq n} \delta^d(\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_{j_2}) \delta^d(\mathbf{r}_{j_2} - \mathbf{r}_{j_3}) \quad (2.8)$$

β_2 und β_3 sind die jeweiligen dimensionslosen Wechselwirkungsstärken. Die Zweiteilchenwechselwirkung β_2 ist temperaturabhängig und kann sowohl positiv als auch negativ sein. Um den unphysikalischen totalen Kollaps des Polymers für attraktives $\beta_2(T) < 0$ zu verhindern muss die Dreiteilchenwechselwirkung positiv sein ($\beta_3 > 0$) und wird im Weiteren als konstant angenommen. Ferner sei β_2 im Folgenden immer so klein, dass die Beiträge aus der Zweier–Wechselwirkung als kleine Korrekturen am führenden Verhalten, welches durch die Dreier–Wechselwirkung beschrieben wird, betrachtet werden können.

Dieses Modell einer diskreten wechselwirkenden Kette der Länge n im Volumen Ω kann nun mit den Methoden der statistischen Mechanik ausgewertet werden. Die Zustandssumme einer Kette ist gegeben durch

$$\mathcal{Z}^{(1)}(n) = \int_{\Omega} \mathcal{D}[\mathbf{r}] e^{-\mathcal{V}\{\mathbf{r}_j\}} \quad (2.9)$$

mit dem Integrationsmaß

$$\mathcal{D}[\mathbf{r}] = \prod_{j=0}^n \frac{d^d r_j}{(4\pi\ell^2)^{d/2}} \quad . \quad (2.10)$$

Der thermodynamischen Erwartungswert einer Observablen $\mathcal{A}\{\mathbf{r}_j\}$, die nur von den Koordinaten der Kette abhängt, ist dann

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}^{(1)}(n)} \int_{\Omega} \mathcal{D}[\mathbf{r}] \mathcal{A}\{\mathbf{r}_j\} e^{-\nu\{\mathbf{r}_j\}} \quad , \quad (2.11)$$

wobei der Vorfaktor $(\mathcal{Z}^{(1)}(n))^{-1}$ für die richtige Normierung sorgt. Alternativ kann man auch ein erzeugendes Funktional für die zu berechnende Größe definieren, aus dem man durch Ableiten den Erwartungswert gewinnt. So ist zum Beispiel das erzeugende Funktional für den End-End-Abstand gegeben durch

$$\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}; n) = \frac{(4\pi\ell^2)^{d/2}}{\Omega} \int_{\Omega} \mathcal{D}[\mathbf{r}] e^{-\nu\{\mathbf{r}_j\} + i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_0)} \quad , \quad (2.12)$$

wobei \mathbf{p} ein äußerer Impuls ist, der an den Kettenenden hinein- bzw. hinausfließt. Der Normierungsfaktor ist hier so gewählt, dass für ein nicht wechselwirkendes System ($\beta_2 = \beta_3 = 0$) die Zustandssumme $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}; n) = 1$ ist. Den End-End-Abstand erhält man nun durch zweifaches Ableiten von $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}; n)$ nach dem äußeren Impuls an der Stelle $\mathbf{p} \equiv \mathbf{0}$

$$R_e^2 = \langle (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_0)^2 \rangle = - \Delta_{\mathbf{p}} \left. \frac{\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}; n)}{\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}; n)} \right|_{\mathbf{p} \equiv \mathbf{0}} \quad . \quad (2.13)$$

2.1.2 Störungstheorie

Da durch den Wechselwirkungsterm im Potential die Integrationen schon in der Zustandssumme (Gleichung (2.9)) nicht mehr faktorisieren, können sie nicht mehr exakt ausgeführt werden. Deswegen müssen wir das Problem störungstheoretisch behandeln und schreiben dazu die Zustandssumme in einer Clusterentwicklung als

$$\mathcal{Z}^{(1)}(n) = \int_{\Omega} \mathcal{D}[\mathbf{r}] e^{-\nu_0\{\mathbf{r}_j\}} \prod'_{0 < j_1 < j_2 < n} [1 - (4\pi\ell^2)^{d/2} \beta_2 \delta^d(\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_{j_2})] \prod'_{0 < j_1 < j_2 < j_3 < n} [1 - (4\pi\ell^2)^d \beta_3 \delta^d(\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_{j_2}) \delta^d(\mathbf{r}_{j_2} - \mathbf{r}_{j_3})] \quad , \quad (2.14)$$

in der dann die Produkte nach Potenzen der Wechselwirkungsstärken β_2 und β_3 entwickelt werden. Dabei lassen wir nur solche Terme zu, bei denen jedes Monomer maximal einmal mit den anderen in Kontakt kommt, was durch den Strich an

dem Produkt über die Segmentkoordinaten symbolisiert wird. Der Beitrag zur Zustandssumme (2.9) in niedrigster Ordnung ist dann

$$\mathcal{Z}^{(1)}(n) = \int_{\Omega} \mathcal{D}[\mathbf{r}] e^{-\nu_0 \{ \mathbf{r}_j \}} \left\{ 1 - (4\pi\ell^2)^{d/2} \beta_2 \sum_{0 < j_1 < j_2 < n} \delta^d(\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_{j_2}) \right. \\ \left. - (4\pi\ell^2)^d \beta_3 \sum_{0 < j_1 < j_2 < j_3 < n} \delta^d(\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_{j_2}) \delta^d(\mathbf{r}_{j_2} - \mathbf{r}_{j_3}) + \mathcal{O}(\beta_2^2, \beta_3^2, \beta_2\beta_3) \right\} . \quad (2.15)$$

Für höhere Ordnungen ist es sehr hilfreich, die jeweiligen Beiträge zur Störungsreihe in Form von Feynman–Diagrammen darzustellen. Dazu benutzen wir die Fourier–Darstellung der δ –Distribution

$$\delta^d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \int_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{p}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \quad \text{mit} \quad \int_{\mathbf{k}} \cdots \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \cdots . \quad (2.16)$$

Die jeweiligen Beiträge können dann grafisch dargestellt werden, indem wir für das Polymer eine durchgezogene Linie zeichnen und die Enden mit den Segmentindices 0 bzw. n kennzeichnen. Die Wechselwirkungen werden durch gestrichelte Linien („Vertices“) repräsentiert, wobei mit unseren Konventionen keine zwei Vertices auf dieselbe Stelle der Kette zugreifen dürfen. Jede Zweier–Wechselwirkung verbindet zwei ausgezeichnete Punkte (j_μ, j_ν) auf der Kette miteinander, während jede Dreier–Wechselwirkung drei ausgezeichnete Punkte ($j_\alpha, j_\beta, j_\gamma$) verbindet. Zusätzliche äußere Impulse $\mathbf{p} \neq \mathbf{0}$ an den Kettenenden werden durch einen Pfeil an dem jeweiligen Kettenende repräsentiert. Das Teilstück einer Polymerkette, das zwei ausgezeichnete Punkte miteinander verbindet heißt „Propagator“ und wird mit dem durch das Kettenstück fließenden Impuls \mathbf{k} gekennzeichnet. Des Weiteren muss an jedem Vertex Impulserhaltung gelten. Der Beitrag in der Ordnung $\mathcal{O}(\beta_2^\mu)$ und $\mathcal{O}(\beta_3^\nu)$ zu $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}; n)$ wird durch die Summe aller topologisch verschiedenen Diagramme mit μ Zweier–Vertices und ν Dreier–Vertices mit den jeweiligen äußeren Impulsen dargestellt.

Zur Veranschaulichung sind die vollständig indizierten Diagramme in erster Ordnung für die Zustandssumme und den End–End–Abstand in Abbildung 2.1 dargestellt. Jeder Zweier–Vertex repräsentiert einen Faktor $-(4\pi\ell^2)^{d/2} \beta_2$, jeder Dreier–Vertex einen Faktor $-(4\pi\ell^2)^d \beta_3$ und jeder Propagator mit Impuls \mathbf{k} , der die ausgezeichneten Punkte $j_\alpha < j_\beta$ miteinander verbindet, einen Faktor $G_0(\mathbf{k}; j_\beta - j_\alpha) = \exp\{-\mathbf{k}^2 \ell^2 (j_\beta - j_\alpha)\}$. Anschließend wird über alle inneren Impulse integriert und über alle ausgezeichneten Punkte von 1 bis $n - 1$ entlang der Kette summiert, wobei deren Anordnung entlang der Kette beibehalten werden muss.

Eine Verallgemeinerung auf M Ketten der Länge $n^{(m)}$ und auf Dichteeinschübe $\rho_m(\mathbf{q})$ auf der m -ten Kette ist offensichtlich.

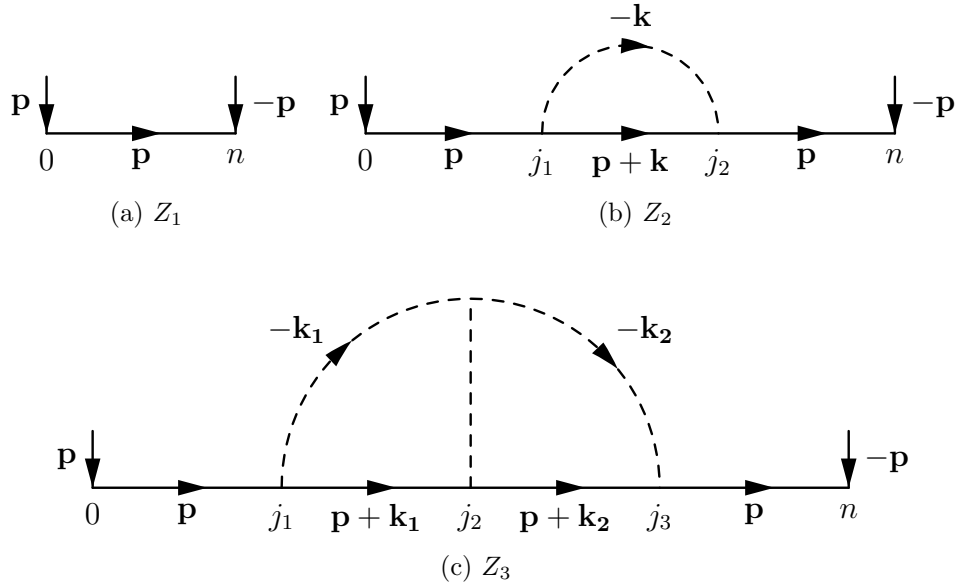


Abbildung 2.1: Diagrammatische Entwicklung für R_e^2 bis zur ersten Ordnung in β_2 und β_3 .

2.1.3 R_e^2 in erster Ordnung

Mit Hilfe dieser Regeln lassen sich aus den Diagrammen in Abbildung 2.1 $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}; n)$ und $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}; n)$ in erster Ordnung in den Wechselwirkungsstärken leicht bestimmen. Für die Zustandssumme erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}; n) &= G_0(\mathbf{0}; n) - (4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_2 \sum_{0 < j_1 < j_2 < n} \int_{\mathbf{k}} G_0(\mathbf{k}; j_2 - j_1) \\ &\quad - (4\pi\ell^2)^d \beta_3 \sum_{0 < j_1 < j_2 < j_3 < n} \int_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} G_0(\mathbf{k}_1; j_2 - j_1) G_0(\mathbf{k}_2; j_3 - j_2) \quad , \end{aligned} \quad (2.17)$$

wobei die \mathbf{k} -Integrationen Gaußintegrale sind, die einfach ausgeführt werden können:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}; n) &= 1 - \beta_2 \sum_{0 < j_1 < j_2 < n} (j_2 - j_1)^{-d/2} \\ &\quad - \beta_3 \sum_{0 < j_1 < j_2 < j_3 < n} (j_2 - j_1)^{-d/2} (j_3 - j_2)^{-d/2} + \mathcal{O}(\beta_2^2, \beta_3^2, \beta_2\beta_3) \quad . \end{aligned} \quad (2.18)$$

Genauso gewinnt man das erzeugende Funktional $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}; n)$ und daraus den Beitrag zu R_e^2 in führender Ordnung

$$\begin{aligned}
 -\Delta_{\mathbf{p}} \mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}; n) \Big|_{\mathbf{p}=\mathbf{0}} &= 2d\ell^2 \left\{ n - \beta_2 \sum_{0 < j_1 < j_2 < n} [n (j_2 - j_1)^{-d/2} - (j_2 - j_1)^{1-d/2}] \right. \\
 &- \beta_3 \sum_{0 < j_1 < j_2 < j_3 < n} [n (j_2 - j_1)^{-d/2} (j_3 - j_2)^{-d/2} - 2 (j_2 - j_1)^{1-d/2} (j_3 - j_2)^{-d/2}] \\
 &\left. + \mathcal{O}(\beta_2^2, \beta_3^2, \beta_2\beta_3) \right\} .
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Durch Hochentwickeln der Zustandssumme in Gleichung (2.13) fallen die Terme proportional zu $\beta_2 n$ und $\beta_3 n$ heraus und man erhält den End-End-Abstand als

$$\begin{aligned}
 \frac{R_e^2}{2d\ell^2 n} &= 1 + \beta_2 \frac{1}{n} \sum_{0 < j_1 < j_2 < n} (j_2 - j_1)^{1-d/2} \\
 &+ 2 \beta_3 \frac{1}{n} \sum_{0 < j_1 < j_2 < j_3 < n} (j_2 - j_1)^{1-d/2} (j_3 - j_2)^{-d/2} + \mathcal{O}(\beta_2^2, \beta_3^2, \beta_2\beta_3) .
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Die Summe zu β_3 schreiben wir um auf

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{n} \sum_{0 < j_1 < j_2 < j_3 < n} (j_2 - j_1)^{1-d/2} (j_3 - j_2)^{-d/2} \\
 &= \frac{\zeta(d/2)}{n} \sum_{0 < j_1 < j_2 < n-1} (j_2 - j_1)^{1-d/2} - \frac{1}{n} \sum_{0 < j_1 < j_2 < n-1} (j_2 - j_1)^{1-d/2} \sum_{j_3=n-j_2}^{\infty} j_3^{-d/2} ,
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

mit der Riemann'schen ζ -Funktion $\zeta(\alpha) := \sum_{s=1}^{\infty} s^{-\alpha}$. Die Summe in dem ersten Term der zweiten Zeile ist nun bis auf Korrekturen von der Ordnung $1/n$ genau dieselbe, wie die in dem Term proportional zu β_2 in (2.20). Wir identifizieren deswegen diesen Anteil als eine durch die Dreier-Kopplung erzeugte Zweier-Wechselwirkung und definieren eine effektive Zweier-Kopplung als

$$\beta_e = \beta_2 + 2 \zeta(d/2) \beta_3 + \mathcal{O}(\beta_2^2) . \tag{2.22}$$

Die Doppelsumme im Zweikörperanteil von R_e^2 kann in einer asymptotischen Entwicklung für $n \gg 1$ ausgewertet werden. Die Dreifachsumme im Dreikörperanteil muss jedoch auf ein Integral umgeschrieben werden. Wir überführen deswegen den gesamten Ausdruck von R_e^2 in den naiven Kontinuumslices der Kette

2 Theorie von Polymerlösungen im Θ -Bereich

$$\ell \rightarrow 0 \quad \text{bei konstantem} \quad R_0^2 = n\ell^2, \quad \tilde{u}_e = \beta_e \ell^{d-4} \quad \text{und} \quad \tilde{u}_3 = \beta_3 \ell^{2d-6} \quad . \quad (2.23)$$

In diesem Limes ändern sich die makroskopischen Observablen nur um vernachlässigbare Terme von der Ordnung $1/n$. Die Summen gehen in Integrale über und wir bekommen für $n \gg 1$ das führende Verhalten in der Kettenlänge. Für den End-End-Abstand erhalten wir damit in erster Ordnung

$$\begin{aligned} \frac{R_e^2}{2d\ell^2 n} &= 1 + \frac{4}{(4-d)(6-d)} \beta_e n^{2-\frac{d}{2}} \\ &\quad - \frac{4}{(d-2)(4-d)} \frac{\Gamma^2(2-d/2)}{\Gamma(4-d)} \beta_3 n^{3-d} \quad (1 + \mathcal{O}(1/n)) \quad . \end{aligned} \quad (2.24)$$

Der Term aus der Dreikörperwechselwirkung $\propto \beta_3 n^{3-d}$ ist konsistent mit unserem einfachen Flory-Argument aus Abschnitt 2.1.1. Für $d > 3$ verschwindet er im Limes $n \rightarrow \infty$, für $d < 3$ divergiert er in diesem Limes und für $d = 3$ ist der Term gerade unabhängig von der Kettenlänge. Das entspricht gerade der marginalen Situation für die Dreier-Kopplung im Θ -Bereich und bestätigt, dass $d_c = 3$ die obere kritische Dimension unseres Modells ist. Der Term aus der Zweikörperwechselwirkung $\propto z = \beta_e n^{2-d/2}$ divergiert im Limes $n \rightarrow \infty$ für $d < 4$. Diese Divergenz wird auch durch die noch folgende Renormierung bezüglich der Dreier-Wechselwirkung im Θ -Bereich nicht beseitigt werden. Im Θ -Bereich ($d = 3$) muss also ganz grob $z = \beta_e n^{1/2} \lesssim 1$ gelten.

Des Weiteren hat R_e^2 in dieser niedrigsten nichttrivialen Ordnung keine Pole in $d = 3$. Das bedeutet, dass später beim Umschreiben auf renormierte Variablen keine Pole in den Z -Faktoren absorbiert werden müssen. Dasselbe Verhalten zeigt sich bei allen Observablen in dieser Ordnung, was uns unter anderem dazu veranlasst hat, die am einfachsten zu bestimmende Observable (R_e^2) in zweiter Ordnung auszurechnen, in der dann Pole in $\epsilon = 3 - d$ auftreten.

Würde man R_e^2 in Gleichung (2.20) direkt in den Limes der kontinuierlichen Kette überführen, erhielte man genau das gleiche Ergebnis wie in (2.24) nur mit β_2 statt β_e , solange man die Integrale in Dimensionsregularisierung ($2 < d < 3$) auswertet. In $d = 3$ allerdings ist das Integral proportional zu β_3 an der unteren Grenze divergent („UV-Divergenz“). Die additive Renormierung der Zweikörperwechselwirkung in Gleichung (2.22) beseitigt aber gerade den Term proportional zu $\beta_3 n^{2-d/2}$, der im Kontinuums-limes für $d > 2$ divergieren würde.

2.2 Definition des Θ -Punkts

In der excluded-volume-Theorie der Polymere ($\beta_3 = 0$, $\beta_e \geq 0$) ist der triviale Θ -Punkt für $2 < d < 4$ gegeben durch den Gaußschen Fixpunkt von nicht wechselwirkenden Ketten ($\beta_e \rightarrow 0$). Ist nun $\beta_3 > 0$, so verhält sich das Polymerknäuel auch für verschwindende Zweier-Kopplung wegen der repulsiven Dreier-Kopplung für $2 < d \leq 3$ immer noch nicht wie eine wechselwirkungsfreie Kette. Es zeigt also

kein Gaußsches Verhalten, wenn auch der Beitrag proportional zu β_3 für $d = 3$ in der unrenormierten Theorie nicht von der Kettenlänge abhängt.

Um diese Situation genauer zu analysieren, betrachten wir die Virialentwicklung des osmotischen Drucks $\hat{\Pi}$ nach der Kettenkonzentration c_p

$$\frac{\hat{\Pi}}{k_B T} = \Pi = c_p + \frac{1}{2!} A_2^\Pi c_p^2 + \frac{1}{3!} A_3^\Pi c_p^3 + \dots \quad (2.25)$$

und beschränken uns dabei der Einfachheit halber auf ein monodisperses System, bei dem alle Ketten die gleiche Länge haben. Für nicht wechselwirkende Polymere verschwinden alle Virialkoeffizienten A_i^Π . In unserem diskreten Modell mit $\beta_2 \neq 0$, $\beta_3 > 0$ ist der zweite Virialkoeffizient bis auf Terme der Ordnung $n^{-d/2}$ in erster Ordnung in den Kopplungskonstanten gegeben durch [Sch99]

$$(4\pi\ell^2)^{-d/2} \frac{A_2^\Pi}{n^2} = \beta_2 + \beta_3 \left(2\zeta(d/2) - \frac{8}{(d-2)(4-d)} n^{1-d/2} \right) . \quad (2.26)$$

Mit der in Gleichung (2.22) eingeführten additiven Renormierung der Zweikörperkopplung verschwindet gerade der führende Term in $d > 2$ für $\beta_e \rightarrow 0$. Es ist also naheliegend den Θ -Punkt durch die Bedingung

$$\frac{A_2^\Pi(n, \Theta)}{n^2} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0 \quad (2.27)$$

zu definieren, was dem Verschwinden des zweiten Virialkoeffizienten in einer Entwicklung des osmotischen Drucks nach Potenzen in der Segmentkonzentration $c = c_p n$ entspricht. Da aber im excluded-volume-Limes der zweite Virialkoeffizient skalt wie $A_2^\Pi \propto n^{\nu d}$, gilt auch dort

$$\frac{A_2^\Pi}{n^2} \propto n^{\nu d - 2} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0 \quad \text{für} \quad d < 4 , \quad (2.28)$$

so dass die naive Bedingung in Gleichung (2.27) für den Θ -Punkt keinen Sinn macht.

Nun skalt aber im excluded-volume-Limes der Gyrationradius wie $R_g \propto n^\nu$, so dass das Verhältnis A_2^Π/R_g^d dort nicht verschwindet. Deswegen ist eine bessere Bedingung zur Definition des Θ -Punkts gegeben durch

$$\frac{A_2^\Pi(n, \Theta)}{R_g^d(n, \Theta)} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0 . \quad (2.29)$$

Für $d > 3$ ergibt eine Berechnung des Gyrationradius in unserem Modell, dass $R_g \xrightarrow{n \rightarrow \infty} R_0 = \ell n^{1/2}$ für $\beta_e = 0$. Aus Gleichung (2.26) erhält man wiederum, dass

$$(4\pi)^{-d/2} \frac{A_2^\Pi}{R_0^d} = \beta_e n^{2-d/2} - \frac{8}{(d-2)(4-d)} \beta_3 n^{3-d} + \mathcal{O}(n^{1-d/2}) \quad (2.30)$$

ist. Somit ist in $d > 3$ die Bedingung (2.29) genau dann erfüllt, wenn

$$\beta_e(\Theta) = 0 \quad (2.31)$$

ist, da der Term proportional β_3 für $n \rightarrow \infty$ verschwindet. Deswegen kann in diesem Limes der Θ -Punkt als Gaußscher Fixpunkt der nicht wechselwirkenden Ketten identifiziert werden.

Für $d = 3$ verschwindet das Verhältnis für $\beta_e(\Theta) = 0$ jedoch nicht

$$\frac{A_2^{\text{II}}(n, \Theta)}{R_g^d(n, \Theta)} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \text{const. } \beta_3 \neq 0 \quad . \quad (2.32)$$

Um zu sehen, dass auch für $d = 3$ (2.29) die richtige Bedingung für den Θ -Punkt ist, müssen wir etwas vorgreifen und uns anschauen wie β_3 renormiert. Wie man z. B. aus [Gen75], [Dup82] oder [HS99] entnehmen kann, ist β_3 unter Renormierung marginal irrelevant. Die renormierte Dreier-Wechselwirkung ist deswegen für $n \gg 1$ proportional zu $1/\ln n$ und verschwindet somit im Limes $n \rightarrow \infty$ logarithmisch. Genauso ist $R_g(\Theta) \propto R_0(1 + \text{const.}/\ln n)$, so dass auch in $d = 3$ aus (2.29) folgt, dass am Θ -Punkt ($n \rightarrow \infty$) $\beta_e(\Theta) = 0$ sein muss. Der Θ -Punkt ist also auch in drei Dimensionen mit dem Gaußschen Fixpunkt zu identifizieren, nur dass hier die Korrekturen für endliche Kettenlängen lediglich logarithmisch verschwinden. Dieses Verhalten identifiziert den Θ -Punkt als einen trikritischen Punkt.

Es sei hier noch explizit darauf hingewiesen, dass es sehr wohl auch für endliche Kettenlängen immer eine Temperatur $\Theta(n)$ gibt, bei der der zweite Virialkoeffizient verschwindet. Diese hat aber, wie wir auch noch sehen werden, für andere Größen keine weitere Bedeutung, da sich dort die Polymere nicht wie Gaußsche Ketten verhalten. Der Θ -Punkt als trikritischer Punkt in unserer Theorie und damit auch die Θ -Temperatur ist nur eindeutig festgelegt durch das Verschwinden der Zweier-Kopplung ($\beta_e(T = \Theta) = 0$) bei gleichzeitig divergierender Kettenlänge ($n \rightarrow \infty$).

Die additive Renormierung der Zweier-Kopplung bewirkt also zweierlei. Einerseits bestimmt sie das Verhalten am Θ -Punkt. Dort wird die repulsive Wechselwirkung von $\beta_3 > 0$ durch die attraktive Wechselwirkung von $\beta_2(\Theta) < 0$ gerade so kompensiert, dass $\beta_e(\Theta) = 0$ ist und sich die Polymere für $n \rightarrow \infty$ wie nicht-wechselwirkende Ketten verhalten. Andererseits sorgt die additive Renormierung dafür, dass wir für $2 < d < 3$ in den bisher betrachteten Größen den Kontinuumsliches durchführen können.

Um den naiven Kontinuumsliches auf alle Observablen anwenden zu können, müssen wir noch eine weitere additive Renormierung im chemischen Potential unseres diskreten Modells durchführen. Das chemische Potential pro Segment einer unendlich langen Kette ist definiert durch die Zustandssumme der Einzelkette als

$$\mu_s^* = - \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \left(\frac{(4\pi\ell^2)^{d/2}}{\Omega} \mathcal{Z}^{(1)}(n) \right) \quad . \quad (2.33)$$

In unserem Modell finden wir in erster Ordnung durch Auswerten der Summen von $\mathcal{Z}^{(1)}(n)$ in Gleichung (2.15)

$$\mu_s^* = \beta_e \zeta(d/2) - \beta_3 \zeta(d/2) + \mathcal{O}(\beta_e^2, \beta_3^2, \beta_e \beta_3) \quad (2.34)$$

und erhalten damit für die Einzelkettenzustandssumme in führender Ordnung in der Kettenlänge

$$\frac{(4\pi\ell^2)^{d/2}}{\Omega} \mathcal{Z}^{(1)}(n) = e^{\mu_s^* n} \left\{ 1 + \frac{4}{(d-2)(4-d)} \beta_e n^{2-d/2} - \frac{4}{(d-2)^2} \frac{\Gamma^2(2-d/2)}{\Gamma(4-d)} \beta_3 n^{3-d} + \mathcal{O}(\beta_e^2, \beta_3^2, \beta_e \beta_3) \right\} . \quad (2.35)$$

In diesem Ausdruck, der wieder in Potenzen von $\beta_e n^{2-d/2}$ und $\beta_3 n^{3-d}$ ordnet, kann nun der Limes der kontinuierlichen Kette gemäß (2.23) durchgeführt werden.

Es kann darüber hinaus gezeigt werden, dass nach den additiven Renormierungen in (2.22) und (2.34) der Kontinuumsliches in allen Ordnungen der Störungstheorie in allen Observablen in Dimensionen $2 < d < 3$ durchgeführt werden kann, welches die Basis für die Dimensionsregularisierung darstellt. Führt man den Kontinuumsliches direkt im Potential unserer diskreten Kette durch, so erhält man den bekannten Edwards–Hamiltonian [Edw65], [Doi95], erweitert durch den Dreikörperwechselwirkungsanteil, der häufig als Ausgangspunkt für feldtheoretische Berechnung von Polymergrößen benutzt wird.

2.3 Erweiterung auf endliche Konzentrationen

Wir betrachten nun Systeme mit nicht verschwindender Konzentration im großkanonischen Ensemble. Das bedeutet, dass die Anzahl der im Volumen Ω in Lösung befindlichen Polymere fluktuieren kann und wir nur die mittlere Kettenkonzentration c_p über das chemische Potential der Ketten μ_p kontrollieren. Ferner lassen wir beliebige Kettenlängen zu und spezifizieren nur die Kettenlängenverteilung.

Das Ziel ist es, den osmotischen Druck $\hat{\Pi}$ (der im Grunde nichts anderes ist als das großkanonische Potential $\hat{J} = -\Omega \hat{\Pi}$) im Θ -Bereich in einer sogenannten „loop“-Entwicklung zu berechnen. Aus diesem lassen sich dann grundsätzlich alle weiteren thermodynamischen Größen bestimmen. Wir beschränken uns deswegen im Weiteren auf die Aspekte der Theorie von Polymerlösungen bei endlichen Konzentrationen, die für die Beschreibung von thermodynamischen Größen wichtig sind. Auf die Erweiterungen für Korrelationsfunktionen gehen wir nicht weiter ein, sie sind im Prinzip jedoch einfach zu bewerkstelligen (siehe z. B. [Sch99]).

2.3.1 Zustandssumme

In Gleichung (2.9) bzw. (2.14) haben wir die Zustandssumme für eine Einzelkette $\mathcal{Z}^{(1)}(n)$ eingeführt. Eine Erweiterung auf M Ketten mit den Kettenlängen

$\{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ ergibt

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^{(M)}(n_1, n_2, \dots, n_M) = & \int_{\Omega} \mathcal{D}[\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M] e^{-\sum_{m=1}^M \mathcal{V}_0\{\mathbf{r}_j^{(m)}\}} \\ & \prod'_{(j_1 m_1; j_2 m_2)} \left[1 - (4\pi\ell^2)^{d/2} \beta_2 \delta^d(\mathbf{r}_{j_1}^{(m_1)} - \mathbf{r}_{j_2}^{(m_2)}) \right] \\ & \prod'_{(j_1 m_1; j_2 m_2; j_3 m_3)} \left[1 - (4\pi\ell^2)^d \beta_3 \delta^d(\mathbf{r}_{j_1}^{(m_1)} - \mathbf{r}_{j_2}^{(m_2)}) \delta^d(\mathbf{r}_{j_2}^{(m_2)} - \mathbf{r}_{j_3}^{(m_3)}) \right] \quad . \end{aligned} \quad (2.36)$$

Dabei haben wir auch Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Ketten zugelassen, so dass die Produkte nun über alle Paare bzw. Tripel von Segmenten gehen und wieder nur jedes Segment maximal einmal mit irgendeinem anderen in Kontakt kommen darf.

Die großkanonische Zustandssumme $\mathcal{Z}[\mu_p]$ ist dann gegeben als Superposition der $\mathcal{Z}^{(M)}$ summiert über alle möglichen Kettenlängen und Anzahl von Ketten im System

$$\mathcal{Z}[\mu_p] = 1 + \sum_{M=1}^{\infty} \frac{1}{M!} \sum_{n_1, \dots, n_M=1}^{\infty} \prod_{m=1}^M e^{\mu_p(n_m)} \mathcal{Z}^{(M)}(n_1, n_2, \dots, n_M) \quad . \quad (2.37)$$

$\mu_p(n)$ ist das chemische Potential der Ketten mit Länge n . Dabei haben wir hier, wie auch im Weiteren, Faktoren von $1/k_B T$ unterdrückt, so dass das übliche chemische Potential gegeben ist durch $\hat{\mu}_p(n) = k_B T \mu_p(n)$.

Das großkanonische Potential $-\Omega\Pi$ ist gegeben durch den Logarithmus der großkanonischen Zustandssumme

$$\Pi[\mu_p] = \frac{1}{\Omega} \ln \mathcal{Z}[\mu_p] \quad , \quad (2.38)$$

wobei $\hat{\Pi} = k_B T \Pi$ den osmotischen Druck der Lösung darstellt. Die Kettenkonzentration erhält man dann durch Ableiten des osmotischen Drucks nach dem chemischen Potential

$$c_p(n) = \frac{\partial}{\partial \mu_p(n)} \Pi[\mu_p] \quad . \quad (2.39)$$

Durch Invertieren dieser Gleichung erhalten wir das chemische Potential als Funktion der Kettenkonzentration, was, eingesetzt in den osmotischen Druck, die Standardform der osmotischen Zustandsgleichung ergibt.

Dass der osmotische Druck (2.38) im thermodynamischen Limes $\Omega \rightarrow \infty$ existiert, ist für wechselwirkende Ketten nicht trivial. Um das zu sehen, und auch um den osmotischen Druck einer einfachen diagrammatischen Störungstheorie

zugänglich zu machen, benutzen wir das linked-cluster-Theorem, was in unserer Formulierung lautet

$$\ln \mathcal{Z}[\mu_p] = \sum_{M=1}^{\infty} \frac{1}{M!} \sum_{n_1, \dots, n_M=1}^{\infty} \left(\prod_{m=1}^M e^{\mu_p(n_m)} \right) \mathcal{Z}_c^{(M)}(n_1, n_2, \dots, n_M) \quad . \quad (2.40)$$

Dabei ist $\mathcal{Z}_c^{(M)}(n_1, n_2, \dots, n_M)$ die M -Ketten-Kumulante der Zustandssumme. Sie ist gegeben durch die Summe der Diagramme zur Zustandssumme mit M Ketten, bei denen alle Ketten durch Vertices miteinander verbunden sind. Da $\mathcal{Z}_c^{(M)}(n_1, n_2, \dots, n_M)$ für beliebiges M immer proportional zu Ω ist, existiert wegen (2.38) die Entwicklung des osmotischen Drucks im thermodynamischen Limes und kann störungstheoretisch in Termen der vollständig verbundenen Diagramme mit beliebig vielen Ketten berechnet werden.

2.3.2 Störungstheorie

Um die diagrammatische Störungsentwicklung aus Abschnitt 2.1.2 auf den osmotischen Druck anwenden zu können, müssen wir diese entsprechend erweitern. Jedes Polymer wird mit seiner Kettenlänge n_m indiziert und durch eine Linie mit Kreuzen an den Enden repräsentiert. Die beiden Kreuze an der m -ten Polymerlinie stehen für einen Faktor $(4\pi\ell^2)^{-d/2} 2 e^{\mu_p(n_m)}$. Die Regeln für die Vertices ändern sich nicht, es müssen nur alle Polymerlinien durch Vertices miteinander verbunden sein. Die Integrationen über die inneren Impulse und die Summationen über die Segmentindizes werden analog durchgeführt. Zusätzlich wird noch über alle Kettenlängenvariablen n_m summiert. Am Ende ist der Beitrag des Diagramms noch durch seinen Symmetriefaktor σ_D zu dividieren. Dieser berücksichtigt die Äquivalenz der Ketten im großkanonischen Ensemble und deren Spiegelsymmetrie (Segmentindices $j \rightarrow n-j$). Der osmotische Druck ist dann gegeben durch die Summe aller topologisch verschiedener verbundener Diagramme, die mit diesen Regeln konstruiert werden können.

Die Ableitung $\partial/\partial\mu_p(n)$ in Gleichung (2.39) fixiert gerade eine Kette auf die Länge n . Diese trägt dann nur noch den Gewichtungsfaktor $(4\pi\ell^2)^{-d/2}$ bei und wird durch eine offene Linie ohne Kreuze an den Enden repräsentiert. Die diagrammatische Darstellung der Kettenkonzentration $c_p(n)$ von Ketten mit Länge n ist dann gegeben durch

$$I^{(1)}(n) = \frac{1}{2} e^{-\mu_p(n)} c_p(n) \quad , \quad (2.41)$$

wobei $I^{(1)}(n)$ die Summe über alle topologisch verschiedenen verbundenen Diagramme mit genau einer offenen Polymerlinie der Länge n ist.

Eine einfache Entwicklung in Potenzen von β_2 und β_3 ist für große Kettenlängen nur im verdünnten Limes gültig, da die Wechselwirkungsenergie einer Kette der Länge n mit allen anderen in der Lösung befindlichen Ketten abgeschätzt werden

kann durch

$$W(n) \sim (4\pi)^{d/2} \beta_2 \ell^d c n + (4\pi)^d \beta_3 (\ell^d c)^2 n \quad . \quad (2.42)$$

und somit für $n \rightarrow \infty$ divergiert. Um nun auch Systeme, bei denen eine Kette mit vielen anderen in Kontakt ist ($n_c^{(2)} \sim n \ell^d c > 1$ und $n_c^{(3)} \sim n (\ell^d c)^2 > 1$), störungstheoretisch behandeln zu können, müssen wir die Clusterentwicklung neu ordnen und teilweise aufsummieren. Dabei sind prinzipiell zwei Effekte zu unterscheiden. Zum einen die Wechselwirkung einer Kette mit allen anderen Ketten, was ein mean-field-Effekt ist und zum anderen die Wechselwirkung einer Kette mit sich selbst, die nun aber auch über viele andere Ketten vermittelt werden kann und zu lokalen Dichteschwankungen führt.

Loops

Wir ordnen die Clusterentwicklung deswegen nach der Anzahl der internen Impulsintegrationen. Jede dieser Impulsintegrationen ist in den Diagrammen durch eine geschlossene Kurve („loop“) repräsentiert. Diese loops führen gerade dazu, dass eine Kette mit sich selber wechselwirkt. Sie erzeugen somit lokale Dichteschwankungen, während die 0-loop-Diagramme gerade das mean-field-Verhalten beschreiben, bei dem jedes Kettensegment nur an die mittlere Segmentdichte in der Lösung koppelt. Allerdings wird auch in niedrigster Ordnung (0-loop- oder „tree“-Näherung) über jegliche Anzahl von Ketten in dem System summiert.

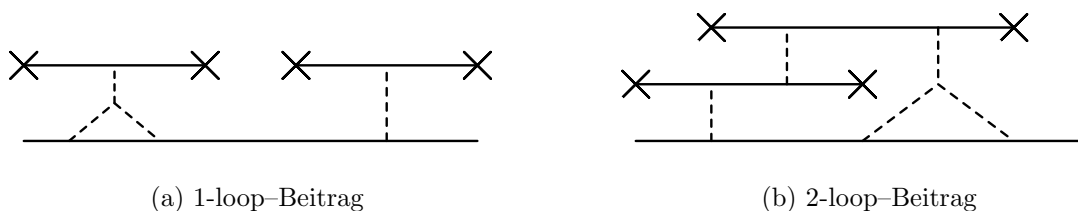


Abbildung 2.2: Beispiele für loop-Diagramme zu $c_p(n)$.

Reduzibler Vertex

Um nun eine erste Partialsummation vorzunehmen, definieren wir, dass ein Diagramm „vertexreduzibel“ heißt, wenn es durch das Zerschneiden einer Vertexlinie in zwei unverbundene Unterdiagramme zerfällt. Die Teile eines Diagramms, die keinen reduzierbaren Vertex mehr beinhalten, werden als „vertexirreduzibel“ bezeichnet. So ist z. B. das Diagramm in Abbildung 2.2(a) vertexreduzibel, da beide Vertices zerschnitten werden können, wodurch das Diagramm in drei Teile zerfällt. Hingegen ist das Diagramm in Abbildung 2.2(b) vertexirreduzibel.

Betrachten wir nun die Diagramme, die zur Kettenkonzentration $c_p(n)$ beitragen. Hier ist eine Kette dadurch ausgezeichnet, dass ihre Kettenlänge fixiert ist.

Somit ist auch der irreduzible Anteil, der die offene Linie enthält, ausgezeichnet. An allen reduzierbaren Vertices, die von diesem unterscheidbaren irreduziblen Anteil abgehen, hängt wiederum ein großkanonisches Diagramm mit einem Dichteinsert mit dem Impuls Null. Summiert man über alle möglichen Subdiagramme mit einem derartigen Dichteinsert, so liefert das gerade die mittlere Segmentdichte $\langle \varrho(\mathbf{r}) \rangle = c = \sum_n n c_p(n)$. Da es bei uns sowohl Zweier- als auch Dreier-Wechselwirkungen gibt, kann man drei unterschiedliche Typen von reduzierbaren Vertices unterscheiden, die in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt sind.

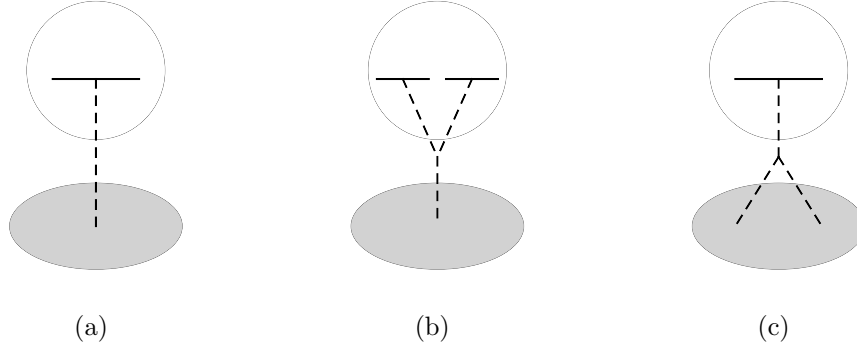


Abbildung 2.3: Die drei verschiedenen Typen von reduzierbaren Vertices an einem irreduziblen Anteil (grau).

Bei dem Schnitt vom Typ (a) koppelt ein Zweier-Vertex an die mittlere Segmentdichte und liefert somit einen Beitrag

$$-(4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_2 c \quad . \quad (2.43)$$

Ein Schnitt des Dreier-Vertex vom Typ (b) koppelt den irreduziblen Anteil an die Anzahl der Zweipunktkontakte

$$n_c^{(2)} = \frac{\partial}{\partial(-(4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_2)} \frac{\ln \mathcal{Z}[\mu_p]}{\Omega} \quad (2.44)$$

der umgebenden Ketten. Er liefert somit den Beitrag

$$(4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_3 \frac{\partial}{\partial\beta_2} \frac{\ln \mathcal{Z}[\mu_p]}{\Omega} \quad . \quad (2.45)$$

Beide Beiträge sind Einschübe in eine Polymerlinie im irreduziblen Anteil. Summiert man über die mögliche Anzahl von solchen Einschüben in eine Kette, so bekommt man für eine Polymerlinie der Länge n_m den Beitrag

$$\exp \left\{ - (4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_2 c n_m + (4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_3 \frac{\partial}{\partial\beta_2} \frac{\ln \mathcal{Z}[\mu_p]}{\Omega} n_m \right. \\ \left. \cdot (1 + \mathcal{O}(1/n_m, \beta_2 c, \beta_3 n_c^{(2)})) \right\} \quad , \quad (2.46)$$

wobei die Korrekturterme in dem uns interessierenden Bereich vernachlässigbar klein sind. Die Beiträge aus diesen beiden Schnitten eines reduzierten Vertex können im chemischen Potential absorbiert werden

$$\begin{aligned} \exp\{\mu_p(n)\} &\rightarrow \exp\{\mu_p(n, c)\} \\ &= \exp\left\{\mu_p(n) - (4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_2cn + (4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_3\frac{\partial \ln \mathcal{Z}[\mu_p]}{\partial \beta_2}\frac{n}{\Omega}\right\} . \end{aligned} \quad (2.47)$$

Bei dem letzten Typ von Schnitten in Abbildung 2.3(c) koppelt der Dreier-Vertex die mittlere Dichte der umgebenden Ketten an einen Zweier-Vertex im irreduziblen Anteil. Er liefert damit einen Beitrag

$$-(4\pi\ell^2)^d\beta_3c \quad , \quad (2.48)$$

so dass wir im irreduziblen Anteil jeden Zweier-Vertex ersetzen durch

$$u_0(c) = (4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_2(c) = (4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_2 + (4\pi\ell^2)^d\beta_3c \quad . \quad (2.49)$$

Definieren wir nun $K^{(0,1)}(n)$ als den Satz von irreduziblen Diagrammen mit einer offenen Polymerlinie der Länge n , so ist wegen der Gleichung (2.41) die Kettenkonzentration gegeben durch

$$c_p(n) = 2e^{\mu_p(n,c)}K^{(0,1)}(n) \quad , \quad (2.50)$$

wobei in $K^{(0,1)}(n)$ das chemische Potential gemäß (2.47) ersetzt worden ist.

Genauso können alle anderen Größen berechnet werden, bei denen es einen ausgezeichneten irreduziblen Anteil gibt. Dieser ist jedoch beim osmotischen Druck nicht vorhanden, so dass er gesondert behandelt werden muss. Dabei zeigt sich, dass auch für den osmotischen Druck die Gleichungen (2.47) und (2.49) entsprechend gelten. Es treten aber zusätzlich zum Beitrag aller irreduziblen Diagramme ohne offene Polymerlinie $K^{(0,0)}$ weitere Terme auf, die die Ununterscheidbarkeit der die Kumulante aufbauenden irreduziblen Teile berücksichtigen. Die Analyse dieser Terme wird in Abschnitt 2.3.3 durchgeführt.

In tree-Näherung werden $K^{(0,0)}$ und $K^{(0,1)}(n)$ durch die Diagramme in Abbildung 2.4 repräsentiert. Es fließt in beiden Fällen kein innerer Impuls und der Symmetriefaktor ist jeweils $\sigma_D = 2$, so dass $K^{(0,1)}(n) = 1/2(4\pi\ell^2)^{-d/2}$ ist. Daraus ergibt sich durch Gleichung (2.50) sofort die Zustands- oder Flory-Huggins-Gleichung in 0-loop

$$c_p(n) = (4\pi\ell^2)^{-d/2}e^{\mu_p(n,c)} + \mathcal{O}(1\text{-loop}) \quad (2.51)$$

und für $K^{(0,0)}$ erhalten wir

$$K^{(0,0)} = \sum_n (4\pi\ell^2)^{-d/2}e^{\mu_p(n,c)} + \mathcal{O}(1\text{-loop}) = c_p (1 + \mathcal{O}(1\text{-loop})) \quad . \quad (2.52)$$



Abbildung 2.4: Diagramme zu $K^{(0,0)}$ und $K^{(0,1)}(n)$ in tree-Näherung.

Abgeschirmter Vertex

Betrachten wir nun einen irreduziblen Anteil, so stellen wir fest, dass nach dem Übergang zu $\beta_2(c)$ gemäß Gleichung (2.49) in 1-loop-Ordnung keine weiteren Dreier-Vertices auftreten. Das liegt daran, dass die Diagramme mit einer Dreier-Wechselwirkung in 1-loop entweder reduzibel sind (Abbildung 2.2(a)) oder dass sie schon von der Ordnung 2-loop sind (Abbildung 2.2(b)). Die irreduziblen 1-loop-Diagramme hängen deswegen nur über die Zweier-Wechselwirkung $\beta_2(c)$ und das chemische Potential $\mu_p(n, c)$ von β_3 ab.

Wir haben es somit in Ordnung 1-loop mit einer Struktur zu tun, wie sie am Beispiel von $K^{(0,1)}$ in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Der „abgeschirmte Zweier-Vertex“ $\tilde{u}_0(\mathbf{k}, c)$, der durch eine geschlängelte Linie repräsentiert wird, ist durch die offene Linie eindeutig festgelegt. Man erhält ihn durch Aufsummieren aller möglichen Beiträge wie im excluded-volume-Fall [Sch99] als

$$\tilde{u}_0(\mathbf{k}, c) = \frac{u_0(c)}{1 + u_0(c)X(\mathbf{k}^2)} \quad (2.53)$$

mit

$$X(\mathbf{k}^2) = \sum_n \frac{2}{(4\pi\ell^2)^{d/2}} e^{\mu_p(n,c)} \frac{n^2}{2} D(\mathbf{k}^2\ell^2n) \quad (2.54)$$

Dabei wurde die Debye-Funktion

$$D(x) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} - 1 + x) \quad (2.55)$$

eingeführt, die die Relation

$$\sum_{0 < j_1 < j_2 < n} e^{-k^2\ell^2(j_2-j_1)} = \frac{n^2}{2} D(\mathbf{k}^2\ell^2n) (1 + \mathcal{O}(1/n)) \quad (2.56)$$

erfüllt.

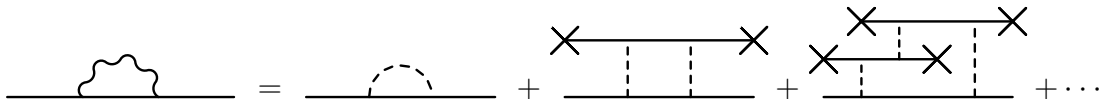


Abbildung 2.5: Beiträge zum 1-loop-Graphen von $K^{(0,1)}(n)$.

Ersetzt man in $X(\mathbf{k}^2)$ das chemische Potential durch die Kettenkonzentration mit Hilfe der Zustandsgleichung in 0-loop aus Gleichung (2.51), so ergibt sich für den abgeschirmten Vertex im monodispersen Fall, in dem alle Kettenlängen gleich der mittleren Kettenlänge N sind:

$$\tilde{u}_0(\mathbf{k}, c) = u_0(\mathbf{k}, c) (1 + \mathcal{O}(1\text{-loop})) = \frac{u_0(c)}{1 + u_0(c)cND(\mathbf{k}^2\ell^2N)} (1 + \mathcal{O}(1\text{-loop})) \quad . \quad (2.57)$$

Hier taucht durch diese weitere Partialsummation der Störungsreihe die Wechselwirkungsenergie $W(N) = u_0(c)cN$ aus Gleichung (2.42) auf.

Ist die Wechselwirkungsenergie klein, $W \lesssim 1$, befinden wir uns im verdünnten Bereich und der abgeschirmte Vertex geht über in die Zweier-Kopplung $u_0(\mathbf{k}, c) = u_0(c) + \mathcal{O}(u_0^2(c))$. Für großes $W \gg 1$, d. h. lange Ketten bei nicht verschwindender Konzentration, erhalten wir aus der Asymptotik der Debye-Funktion

$$u_0(\mathbf{0}, c) \sim \frac{u_0(c)}{W} \ll u_0(c) \quad (2.58a)$$

$$u_0(\mathbf{k}, c) \xrightarrow{\mathbf{k} \rightarrow \infty} u_0(c) \quad . \quad (2.58b)$$

Der abgeschirmte Vertex bleibt also auch für große Wechselwirkungsenergien immer endlich und erweitert dadurch den Gültigkeitsbereich der Störungstheorie in einer Entwicklung nach der Anzahl der loops auf lange Ketten in Lösungen bei nicht verschwindender Konzentration.

Polydispersität

Da im Experiment nie nur Ketten mit genau ein und derselben Länge in der Lösung vorkommen, müssen wir diese Polydispersitätseffekte in einer Theorie von Vielkettensystemen auch berücksichtigen. Wir definieren dazu die normierte Kettenlängenverteilungsfunktion $P(n)$ als

$$P(n) = \frac{c_p(n)}{c_p} = \frac{1}{N} p(n/N) \quad , \quad (2.59)$$

wobei $p(y)$ die reduzierte Verteilungsfunktion ist, $c_p = \sum_n c_p(n)$ die Kettenkonzentration und $N = \sum_n nP(n)$ die mittlere Kettenlänge. Für $p(y)$ gelten dann gerade die Normierungsbedingungen

$$\int_0^\infty dy p(y) = 1 = \int_0^\infty dy y p(y) \quad , \quad (2.60)$$

wobei wir Korrekturen der Ordnung $1/N$ beim Übergang zum Integral wie immer vernachlässigt haben.

Als Verallgemeinerung der Debye–Funktion aus Gleichung (2.55) für polydisperse Systeme definieren wir auch noch

$$D_p(\mathbf{k}^2 \ell^2 N) = \sum_n P(n) \left(\frac{n}{N} \right)^2 D(\mathbf{k}^2 \ell^2 n) \quad , \quad (2.61)$$

was wieder bis auf Korrekturen der Ordnung $1/N$ übergeht zu

$$D_p(t) = \int_0^\infty dy y^2 p(y) D(yt) = \frac{2}{t^2} (\tilde{p}(t) - 1 + t) \quad . \quad (2.62)$$

Die Funktion $\tilde{p}(t) = \int_0^\infty dy e^{-ty} p(y)$ ist die Laplace–Transformierte der reduzierten Verteilungsfunktion. Aus ihr ergibt sich die Asymptotik für die über die Polydispersität gemittelte Debye–Funktion. Bei kleinen Argumenten findet man

$$D_p(t) \xrightarrow{t \rightarrow 0} \tilde{p}_2 - \frac{\tilde{p}_3}{3} t + \mathcal{O}(t^2) \quad , \quad (2.63)$$

wobei \tilde{p}_2 und \tilde{p}_3 die zweiten und dritte Momente der reduzierten Verteilungsfunktion sind. Für große Argumente ist sie hingegen durch das von der Verteilungsfunktion unabhängige Verhalten

$$D_p(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{2}{t} \left(1 - \frac{1}{t} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{t^2}\right) \right) \quad (2.64)$$

gegeben.

Um das Verhalten von Polymerlösungen für beliebige Kettenlängenverteilungen zu untersuchen, geben wir die reduzierte Verteilungsfunktion in Form einer Schultz–Verteilung

$$p_\sigma(y) = \frac{\sigma^\sigma}{\Gamma(\sigma)} y^{\sigma-1} e^{-\sigma y} \quad (2.65)$$

an, wie sie auch oft zur Charakterisierung der Polydispersität von Polymerlösung im Experiment benutzt wird. Für $\sigma > 1$ hat die Kettenlängenverteilung ein Maximum bei endlicher reduzierter Kettenlänge $y = n/N$, während die exponentielle Kettenlängenverteilung ($\sigma = 1$) ihr Maximum bei Null hat. Für größere σ wird die Schultz–Verteilung immer schmaler und für $\sigma \rightarrow \infty$ beschreibt sie eine monodisperse Kettenlängenverteilung $p_\infty(y) = \delta(1 - y)$ (siehe auch Abbildung 2.6).

Explizite Ausdrücke kann man in der Regel nur für eine exponentielle Kettenlängenverteilung $p_1(y) = e^{-y}$ bekommen. Die Debye–Funktion D_p ist dann gegeben durch

$$D_1(t) = \frac{2}{1+t} \quad , \quad (2.66)$$

während sie für monodisperse Systeme wieder gleich der ursprünglichen Debye–Funktion $D_\infty(t) = D(t)$ aus Gleichung (2.55) ist.

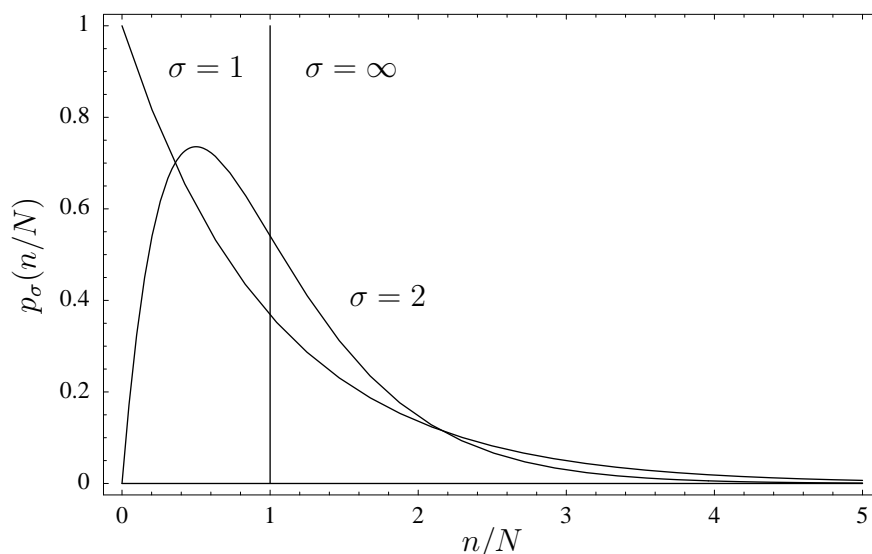


Abbildung 2.6: Die Schultz-Verteilung $p_\sigma(n/N)$ für $\sigma = 1$, $\sigma = 2$ und $\sigma = \infty$.

2.3.3 Osmotischer Druck in tree-Näherung

Da bei den Beiträgen zum osmotischen Druck kein irreduzibler Anteil ausgezeichnet ist, müssen wir die allgemeine Struktur dieser Diagramme analysieren. In Abbildung 2.7 sind exemplarisch alle möglichen Verbindungen zwischen den ununterscheidbaren irreduziblen Anteilen durch reduzierbare Vertices dargestellt. Da ein reduzierbarer Zweier-Vertex immer nur zwei irreduzible Anteile verbinden kann, gibt es davon nur den einen Typ (2). Ein reduzierbarer Dreier-Vertex hingegen kann entweder drei irreduzible Anteile miteinander verbinden (Typ (3,0)) oder nur zwei (Typ (3,1)).

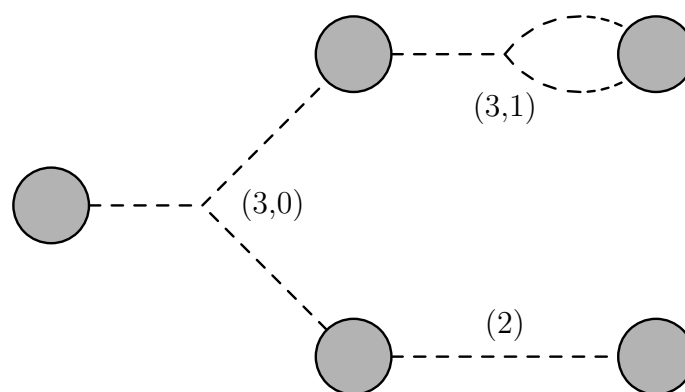


Abbildung 2.7: Die allgemeine Struktur der Diagramme, die zum osmotischen Druck beitragen. Alle möglichen Typen von reduzierbaren Vertices zwischen den irreduziblen Anteilen (graue Kreise) sind einmal exemplarisch dargestellt.

Bezeichnen wir nun mit n_{ir} die Anzahl der irreduziblen Anteile in einem Diagramm, mit $n_{\text{r}}^{(2)}$ die Anzahl der reduziblen Zweier-Vertices und mit $n_{\text{r}}^{(3,0)}$ bzw. $n_{\text{r}}^{(3,1)}$ die Anzahl der reduziblen Dreier-Vertices vom Typ (3,0) bzw. (3,1), dann gilt aufgrund der Baumstruktur in Abbildung 2.7 die topologische Relation

$$1 = n_{\text{ir}} - n_{\text{r}}^{(2)} - 2n_{\text{r}}^{(3,0)} - n_{\text{r}}^{(3,1)} \quad . \quad (2.67)$$

Diese ermöglicht uns, den osmotischen Druck eindeutig zu bestimmen. Summiert man nämlich alle Beiträge aus einem Diagramm mit jeweils einem markierten irreduziblen Anteil auf und zieht davon die Beiträge mit einem markierten reduziblen Vertex gemäß (2.67) ab, so erhält man den eindeutigen Beitrag dieses Diagramms zu Π .

Die Summe über alle markierten irreduziblen Anteile ergibt gerade $K^{(0,0)}$ mit dem entsprechenden chemischen Potential $\mu_p(n, c)$ aus Gleichung (2.47). Ein reduzibler Zweier-Vertex koppelt in jedem irreduziblen Anteil an die lokale Dichte $\varrho(\mathbf{r})$. Die Summe über alle markierten Zweier-Vertices in einem Diagramm zu Π ergibt somit einen Beitrag von

$$-\frac{1}{2}(4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_2\langle\varrho(\mathbf{r})\rangle^2 = -\frac{(4\pi\ell^2)^{d/2}}{2}\beta_2c^2 \quad . \quad (2.68)$$

Der Faktor 1/2 berücksichtigt die Symmetrie des Zweier-Vertex. Entsprechend liefert die Summe über alle Dreier-Vertices vom Typ (3,0) einen Beitrag von

$$-\frac{1}{6}(4\pi\ell^2)^d\beta_3\langle\varrho(\mathbf{r})\rangle^3 = -\frac{(4\pi\ell^2)^d}{6}\beta_3c^3 \quad , \quad (2.69)$$

wobei 1/6 wiederum die Symmetrie des Vertex berücksichtigt.

Der andere Typ des Dreier-Vertex (3,1) koppelt die lokale Dichte des einen irreduziblen Anteils an die Anzahl der Zweipunktkontakte in einem anderen irreduziblen Anteil $n_{c,I}^{(2)}$. Der Symmetriefaktor ist hier 1 und die Summe über alle markierten Vertices vom Typ (3,1) liefert

$$-(4\pi\ell^2)^d\beta_3\langle\varrho(\mathbf{r})\rangle n_{c,I}^{(2)} \quad . \quad (2.70)$$

Um $n_{c,I}^{(2)}$ zu bestimmen, betrachten wir alle Diagramme mit genau einer markierten Zweier-Wechselwirkung in einem irreduziblen Anteil. Der 0-loop-Beitrag würde zwei irreduzible Anteile verbinden und trägt somit nicht zu den Zweipunktkontakten in einem irreduziblen Anteil bei. Aus Gleichung (2.44) erhalten wir

$$n_{c,I}^{(2)} = n_c^{(2)} - \frac{c^2}{2} = \frac{\partial}{\partial(-(4\pi\ell^2)^{d/2}\beta_2)} \frac{\ln Z[\mu_p]}{\Omega} - \frac{c^2}{2} \quad , \quad (2.71)$$

wobei der 0-loop-Beitrag zur Anzahl der Zweipunktkontakte in der Polymerlösung $n_c^{(2)} = c^2/2 + \mathcal{O}(1\text{-loop})$ in $n_{c,I}^{(2)}$ abgezogen worden ist. Die Diagramme bis in Ordnung 1-loop für $n_c^{(2)}$ sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Das Gewicht des markierten

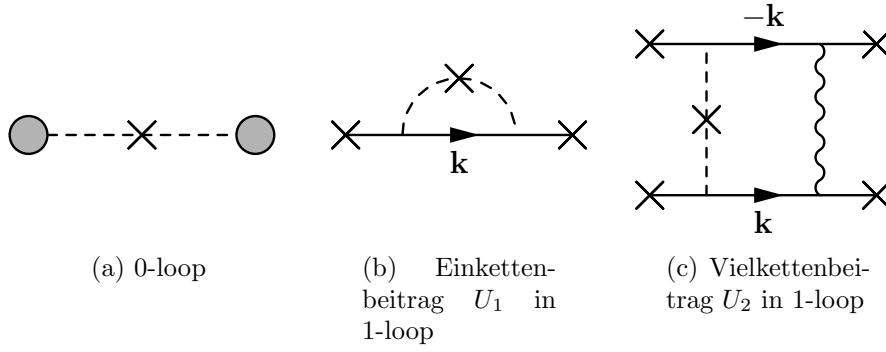


Abbildung 2.8: Diagramme zu $n_c^{(2)}$ bis in 1-loop-Ordnung. Der ausgezeichnete Zweier-Vertex ist mit einem Kreuz gekennzeichnet.

Vertex ist hier nur 1 und der Beitrag zum osmotischen Druck aus dem reduzierbaren Dreier-Vertex vom Typ (3,1) ist somit

$$-(4\pi\ell^2)^d \beta_3 c n_{c,I}^{(2)} = (4\pi\ell^2)^d \beta_3 c \left(\frac{c^2}{2} - \frac{\partial}{\partial(- (4\pi\ell^2)^{d/2} \beta_2)} \frac{\ln Z[\mu_p]}{\Omega} \right) . \quad (2.72)$$

Der osmotische Druck ist also eindeutig gegeben durch

$$\begin{aligned} \Pi[\mu_p(n, c)] = & K^{(0,0)} + \frac{(4\pi\ell^2)^{d/2}}{2} \beta_2 c^2 + 2 \frac{(4\pi\ell^2)^d}{6} \beta_3 c^3 \\ & - (4\pi\ell^2)^d \beta_3 c \left(\frac{c^2}{2} - \frac{\partial}{\partial(- (4\pi\ell^2)^{d/2} \beta_2)} \frac{\ln Z[\mu_p(n, c)]}{\Omega} \right) . \end{aligned} \quad (2.73)$$

In tree-Näherung ist laut Gleichung (2.52) $K^{(0,0)} = c_p$. Der letzte Term auf der rechten Seite, der proportional zu $n_{c,I}^{(2)}$ ist, hat keinen 0-loop-Beitrag, so dass wir in niedrigster Ordnung den bekannten Ausdruck für den osmotischen Druck im Θ -Bereich erhalten

$$\Pi = c_p + \frac{(4\pi\ell^2)^{d/2}}{2} \beta_2 c^2 + \frac{(4\pi\ell^2)^d}{3} \beta_3 c^3 + \mathcal{O}(1\text{-loop}) . \quad (2.74)$$

Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Polydispersität der Lösung, da in tree-Näherung nur die mean-field artige Wechselwirkung eines Segments mit der mittleren Dichte der Segmente aller anderen Ketten berücksichtigt wird. Im hochverdünnten Bereich ($c \rightarrow 0$) erhalten wir das van't Hoffsche Gesetz $\hat{\Pi}/k_B T = c_p$. Wir definieren darum die thermodynamische Skalenfunktion \mathcal{P} durch

$$\frac{\hat{\Pi}}{k_B T c_p} = \frac{\Pi}{c_p} = 1 + \mathcal{P} . \quad (2.75)$$

Sie beinhaltet die Korrekturen für miteinander wechselwirkende Ketten.

Da die thermodynamische Skalenfunktion eine dimensionslose Größe ist, kann sie nur von den dimensionslosen Variablen abhängen, $\mathcal{P} = \mathcal{P}(N, c_p \ell^d, \beta_2, \beta_3)$. Wir definieren nun den Überlapp der Ketten am Θ -Punkt in $d = 3$,

$$s = c_p R_0^3 \quad \text{mit} \quad R_0^2 = N \ell^2 \quad , \quad (2.76)$$

als eine neue dimensionslose Größe, die beschreibt wie stark sich die Ketten in der Lösung durchdringen. Dieser Überlapp kann auch bei geringen Konzentrationen $0 < c_p \ll 1$ für lange Ketten $N \rightarrow \infty$ sehr groß werden. In diesem sogenannten „semidiluten Limes“, bei dem jede Kette mit sehr vielen anderen wechselwirkt, ist unsere loop-Entwicklung aufgrund der durchgeführten Partialsummationen nach wie vor gültig. Ein kleiner Überlapp bei großen Kettenlängen entspricht hingegen dem verdünnten Limes, in dem die Ketten untereinander kaum in Kontakt kommen.

Für die thermodynamische Skalenfunktion ausgedrückt durch den Überlapp erhalten wir in $d = 3$

$$\mathcal{P}(N, s, \beta_e, \beta_3, [p]) = \frac{(4\pi)^{3/2}}{2} s N^{1/2} \beta_e + \frac{(4\pi)^3}{3} s^2 \beta_3 + \mathcal{O}(1\text{-loop}) \quad , \quad (2.77)$$

wobei wir in dieser Ordnung einfach $\beta_2 = \beta_e$ gesetzt haben. Die additive Renormierung von β_2 kommt erst in 1-loop-Ordnung durch den reduzierbaren Vertex vom Typ (3,1) zustande, wie auch die Abhängigkeit der thermodynamischen Skalenfunktion von der Polydispersität $[p]$ ein 1-loop-Effekt ist.

2.4 Renormierung

Wir haben im Abschnitt 2.1.3 den naiven Kontinuumsimes der Kette eingeführt (2.23). Dieser kann, nach der additiven Renormierung der Zweier-Kopplung und des chemischen Potentials, in allen makroskopischen Observablen durchgeführt werden, vorausgesetzt die räumliche Dimension d ist kleiner als 3. In $d = 3$ treten von der Mikrostruktur herrührende logarithmische Divergenzen auf. Berechnet man die störungstheoretischen Beiträge in „Dimensionsregularisierung“, d. h. für kontinuierliche Dimensionen $d = 3 - \epsilon$, $\epsilon \rightarrow 0^+$, so führt diese Mikrostrukturabhängigkeit zu dem Auftreten von Polen in ϵ .

Um dieses Problem zu beseitigen, müssen wir eine nichttriviale Abbildung unserer Modellvariablen n , β_3 , β_e und ℓ auf neue (renormierte) Variablen n_R , u_3 , u_e und ℓ_R finden, in der die restliche Mikrostrukturabhängigkeit absorbiert ist. Unter dieser Abbildung müssen in der Nähe des kritischen Punkts die makroskopischen Observablen bis auf Korrekturen der Ordnung $\mathcal{O}(1/n)$ invariant bleiben. Hält man diese renormierten Variablen fest, so kann der renormierte Kontinuumsimes $\ell \rightarrow 0$ in allen Ordnungen Störungstheorie auch in $d = 3$ durchgeführt werden.

Um diese Renormierungsgruppenabbildung zu finden, nutzt man aus, dass das Polymer ein selbstähnliches Gebilde darstellt und damit bei großen Kettenlängen

($n \gg 1$) invariant unter einer Umskalierung der elementaren mikroskopischen Längenskala ist. Das bedeutet, dass eine Änderung der Segmentlänge $\ell \rightarrow \ell_R$ die makroskopischen Observablen unverändert lässt, solange auch die relevanten Größen in unserem Modell (n , β_e und β_3) entsprechend variiert werden. Die makroskopische Physik wird damit durch eine ganze, vom Parameter ℓ_R/ℓ abhängige Schar renormierter Theorien reproduziert. Es zeigt sich, dass man die Änderung der renormierten Kopplungen und der renormierten Kettenlänge unter einer infinitesimalen Änderung von $\ell_R/\ell = 1/\lambda$ perturbativ berechnen kann. So entstehen die Renormierungsgruppengleichungen, die die Form gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung haben und mathematisch gesehen eine nichtlineare Darstellung der Dilatationsgruppe darstellen. Die Integration dieser Flussgleichungen ergibt die Renormierungsgruppenabbildung. Die dabei auftretenden Integrationskonstanten sind nichtuniverselle Parameter, die an das Experiment angepasst werden müssen. Sie ersetzen die ursprünglichen Modellparameter ℓ , β_e und β_3 .

Durch dieses Umschreiben auf renormierte Variablen haben wir also zweierlei gewonnen. Zum einen haben wir die irrelevante Mikrostruktur in führender Ordnung beseitigt, was dazu führt, dass die Observablen auch bei der oberen kritischen Dimension $d_c = 3$ endlich sind. Zum anderen haben wir eine Abbildung von den Variablen des mikroskopischen Modells auf ein umgeskaltes Modell gefunden, die die nichttriviale Skaleninvarianz der Polymere berücksichtigt. Dass dieses Vorgehen in allen Ordnungen Störungstheorie möglich ist, sichert das Theorem der Renormierbarkeit, für das wir hier nur auf [Sch99] verweisen wollen.

Im Folgenden werden wir das Renormierungsschema für den Fall beschreiben, in dem wir als erstes die Integrale im naiven Kontinuumslimit in Dimensionsregularisierung $2 < d < 3$ ausrechnen und dann nur die dabei auftretenden Pole in ϵ in minimaler Subtraktion durch die Renormierung beseitigen. Des weiteren renormieren wir unsere Theorie nur bezüglich der Dreier-Wechselwirkung. Die Divergenzen im kritischen Bereich ($n \gg 1$) in den Beiträgen aus der Zweier-Wechselwirkung, die in Potenzen von $z = n^{1/2}\beta_e$ ordnen, werden durch diese Renormierung nicht beseitigt, so dass auch in der renormierten Theorie weiterhin eine $z \lesssim 1$ entsprechende Bedingung gelten muss.

2.4.1 Multiplikative Renormierung

Wir definieren zunächst formal die renormierten Variablen durch die Ansätze

$$\beta_3 \ell^{-2\epsilon} = u_3 \ell_R^{-2\epsilon} Z_3(u_3) \quad (2.78a)$$

$$\beta_e \ell^{-1-\epsilon} = u_e \ell_R^{-1-\epsilon} Z_e(u_3) \quad (2.78b)$$

$$n \ell^2 = n_R \ell_R^2 Z_n(u_3) \quad , \quad (2.78c)$$

wobei die renormierte Segmentlänge ℓ_R dafür sorgt, dass die renormierten Größen u_3 , u_e und n_R die richtige Dimension haben. Die Z -Faktoren Z_3 , Z_e und Z_n sind

Potenzreihen in der renormierten Dreier-Kopplung u_3 und absorbieren in der Störungsreihe die jeweils führenden Beiträge aus der Mikrostruktur, die sich in Dimensionsregularisierung nur als ϵ -Pole niederschlägt. Das Theorem der Renormierbarkeit stellt dann sicher, dass in der so renormierten Theorie der Limes $\ell \rightarrow 0$ auch für $\epsilon = 0$ in allen Ordnungen der Störungstheorie durchgeführt werden kann und dabei alle makroskopischen normierten Observablen endlich bleiben. Das setzt wiederum voraus, dass die Terme proportional zu u_e klein genug sind, da für $\lambda = \ell/\ell_R \rightarrow 0$ die renormierte Zweier-Kopplung wegen (2.78b) divergiert. Diese Bedingung grenzt den Bereich ein, in dem die renormierte Theorie im Θ -Bereich existiert.

Die Z -Faktoren in minimaler Subtraktion sind in niedrigster nichttrivialer Ordnung für unser Modell (wiederum aus [Sch99]) gegeben durch

$$Z_3(u_3) = \frac{1}{3!} \left[1 + \frac{22\pi}{3} \frac{u_3}{\epsilon} + \mathcal{O}(u_3^2) \right] \quad (2.79a)$$

$$Z_e(u_3) = \frac{1}{2!} \left[1 + \frac{8\pi}{3} \frac{u_3}{\epsilon} + \mathcal{O}(u_3^2) \right] \quad (2.79b)$$

$$Z_n(u_3) = 1 - \frac{\pi^2}{54} \frac{u_3^2}{\epsilon} + \mathcal{O}(u_3^3) \quad (2.79c)$$

Dass Z_n keinen Beitrag in Ordnung $\mathcal{O}(u_3)$ hat, ist gleichbedeutend dazu, dass in erster Ordnung unrenormierter Störungstheorie in Dimensionsregularisierung keine ϵ -Pole in den normierten Größen auftreten, wie wir auch schon an den Ergebnissen für R_e^2 (2.24) und $Z^{(1)}$ (2.35) gesehen haben. In dieser Ordnung werden somit beim Renormieren bis auf die Vorfaktoren in Z_3 und Z_e , die wir per Konvention eingeführt haben, einfach die unrenormierten Variablen durch ihre renormierten Gegenstücke ersetzt. Erst die in den höheren Ordnungen Störungstheorie auftretenden Divergenzen müssen durch die Z -Faktoren beseitigt werden.

Durch dieses Umschreiben auf renormierte Größen erhalten wir für die Wechselwirkungsenergie $W(N) = u_0(c)cN$ aus Gleichung (2.42), die in der loop-Entwicklung das Verhalten des abgeschirmten Vertex bestimmt

$$\begin{aligned} W &= (4\pi\ell^2)^{d/2} c_p N^2 \beta_e + (4\pi\ell^2)^d c_p^2 N^3 \beta_3 \\ &= (4\pi)^{(d/2)} c_{pR} N_R^2 u_e Z_n^2(u_3) Z_e(u_3) + (4\pi)^d c_{pR}^2 N_R^3 u_3 Z_n^3(u_3) Z_3(u_3) \\ &= \frac{(4\pi)^{(d/2)}}{2} c_{pR} N_R^2 u_e + \frac{(4\pi)^d}{6} c_{pR}^2 N_R^3 u_3 + \mathcal{O}(u_e u_3, u_3^2) \\ &= W_R \quad , \end{aligned} \quad (2.80)$$

wobei wir die renormierte Kettenkonzentration $c_{pR} = c_p \ell_R^d$ eingeführt haben und N_R die mittlere renormierte Kettenlänge ist.

2.4.2 Renormierungsgruppenabbildung

Um nun die Abhängigkeit unserer renormierten Variablen von den Unrenormierten zu erhalten, nutzen wir aus, dass die renormierte Segmentlänge ℓ_R nicht fest-

gelegt ist. Die Änderungen der renormierten Variablen, bei einer Änderung der renormierten Segmentlänge, sind durch die Flussgleichungen gegeben, die per Konvention definiert sind als die logarithmischen Ableitungen $\partial \ln u_3 / \partial \lambda$, $\partial \ln Z_e / \partial \lambda$ und $\partial \ln Z_n / \partial \lambda$. Während Z_e nur in der oben angegebenen ersten nicht trivialen Ordnung bekannt ist, sind in [HS99] Z_3 und Z_n in der nächst höheren Ordnung ausgerechnet worden. Die Ergebnisse dort übersetzen sich in unsere Notation durch $\bar{w}_R = 5\pi u_3$ und $Z_{m^2}^{-1} = Z_n$. Dass wir Z_e nicht in derselben Ordnung berücksichtigen können wie u_3 und Z_n ist insofern nicht inkonsistent, als dass wir die Theorie nur bezüglich der Dreier-Wechselwirkung renormiert haben und somit u_e nicht an die anderen renormierten Größen zurückkoppelt.

Wir beschränken uns nun im weiteren auf den uns interessierenden Fall von $d = 3$. Durch Aufintegrieren der Flussgleichungen für die renormierte Dreier-Kopplung u_3 von $\lambda = 1$ ($\ell = \ell_R$) bis $0 < \lambda < 1$ ($\ell < \ell_R$) findet man in einer Entwicklung für kleine λ

$$u_3(\lambda) = -\frac{3}{44\pi \ln \lambda} \left[1 - \left(\frac{413}{242} + \frac{85}{484} \pi^2 \right) \frac{\ln(-\ln \lambda)}{\ln \lambda} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\ln \lambda}\right) \right] . \quad (2.81)$$

In dieser Ordnung ist u_3 vollkommen universell, da es unabhängig ist von der nicht universellen Startkopplung $u_3^{(0)} = u_3(\lambda = 1)$. $u_3(\lambda)$ skalt für $\lambda \rightarrow 0$ gegen Null und ist somit marginal irrelevant.

Aus den beiden anderen Flussgleichung erhält man genauso

$$\frac{1}{Z_e(u_3)} = s_e(u_3^{(0)}) u_3^{4/11} (1 + \mathcal{O}(u_3)) \quad (2.82a)$$

$$\frac{1}{Z_n(u_3)} = s_n(u_3^{(0)}) \exp \left\{ -\frac{8\pi}{99} u_3 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{4376}{9801} - \frac{449}{3267} \pi^2 \right) u_3^2 + \mathcal{O}(u_3^3) \right\} , \quad (2.82b)$$

mit den nicht universellen Integrationskonstanten $s_e(u_3^{(0)})$ und $s_n(u_3^{(0)})$.

Führt man nun die Parameter

$$\tilde{R}_0^2 = n\ell^2 s_n(u_3^{(0)}) \quad (2.83a)$$

$$\tilde{z} = \beta_e n^{1/2} s_n(u_3^{(0)})^{1/2} s_e(u_3^{(0)}) \quad (2.83b)$$

ein, erhält man aus (2.78) die Renormierungsgruppenabbildung für u_e und n_R in der jeweils bekannten Ordnung als

$$u_e n_R^{1/2} = \tilde{z} u_3^{4/11} (1 + \mathcal{O}(u_3)) \quad (2.84a)$$

$$n_R \ell_R^2 = \tilde{R}_0^2 \exp \left\{ -\frac{8\pi}{99} u_3 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{4376}{9801} - \frac{449}{3267} \pi^2 \right) u_3^2 + \mathcal{O}(u_3^3) \right\} . \quad (2.84b)$$

Hier sieht man nun explizit die Renormierung der Zweier-Kopplung u_e durch die Dreier-Kopplung u_3 . Man erkennt auch, dass die Abbildung nur von zwei nicht

universellen Parametern abhängt

$$\tilde{\ell} = \ell s_n(u_3^{(0)})^{1/2} \quad (2.85a)$$

$$\tilde{v} = \beta_e s_e(u_3^{(0)}) s_n(u_3^{(0)})^{1/2} \quad (2.85b)$$

Das stimmt aber nur für den Limes $\lambda \rightarrow 0$. Bei größeren λ hängt u_3 auch noch von der Startkopplung $u_3^{(0)}$ ab. Da aber in diesem Bereich die Entwicklung in Potenzen von $1/\ln \lambda$ nicht mehr gültig ist und u_3 in Gleichung (2.81) dort sogar negativ und damit attraktiv werden kann, muss der Fluss von u_3 resummiert werden. Das Aufintegrieren der resummierten Flussgleichung führt in [HS99] auf eine implizite Gleichung für $u_3(\lambda)$

$$\ln \lambda = -\frac{3}{44\pi} \left[\frac{1}{u_3} - 369,89 - 134,30 \ln u_3 \right] + C(u_3^{(0)}) \quad (2.86)$$

mit einer dritten nicht universellen Integrationskonstante $C(u_3^{(0)})$. Diese Beziehung gilt nun auch in einem Bereich, wo die Korrekturen von der Ordnung $\ln^{-2} \lambda$ an der asymptotischen Form von u_3 in Gleichung (2.81) nicht mehr vernachlässigt werden können.

Um nun unsere Ergebnisse mit Experimenten vergleichen zu können, müssen wir noch den Skalenparameter λ durch die experimentell kontrollierbare Kettenlänge n ersetzen. Aus Gleichung (2.78c) folgt, dass

$$\frac{\ell}{\ell_R} = \lambda = Z_n^{1/2} \left(\frac{n_R}{n} \right)^{1/2} \quad (2.87)$$

ist. Unter Verwendung der Gleichungen (2.82b) und (2.81) findet man in einer Entwicklung für große Kettenlängen n

$$\frac{1}{\ln \lambda} = -\frac{2}{\ln(n s_n/n_R)} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\ln^3(n s_n/n_R)} \right) = -\frac{2}{\ln(n/n_R)} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\ln^2(n/n_R)} \right) \quad (2.88)$$

Setzt man das in die Renormierungsgruppenabbildung ein, so erhält man aus Gleichung (2.81) für den entwickelten Fluss von u_3 als Funktion von n/n_R

$$u_3 = \frac{3}{22\pi \ln(n/n_R)} \left[1 + \left(\frac{413}{121} + \frac{85}{242} \pi^2 \right) \frac{\ln[1/2 \ln(n/n_R)]}{\ln(n/n_R)} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\ln(n/n_R)} \right) \right] \quad (2.89)$$

Um eine entsprechende Beziehung zwischen λ und n auch für die resummierte Flussgleichung von u_3 in Gleichung (2.86) zu bekommen, müsste man den resummierten Z -Faktor $Z_{m^2} = Z_n^{-1}$ aus [HS99] in (2.87) einsetzen und darin u_3 mit Hilfe des resummierten Ausdrucks durch λ ersetzen. Auf Grund der impliziten Form von (2.86) kann diese Beziehung dann jedoch nur noch numerisch aufgelöst

werden. Da Z_n in minimaler Subtraktion aus Gleichung (2.79) keinen Term von der Ordnung u_3^1 hat, ist $1/\ln \lambda = -2/\ln(n/n_R)$ sicherlich auch für die resummierte Form von u_3 eine gute Näherung, zumal sowohl die Datenlage als auch die Rechnungen in niedriger Ordnung keine bessere Näherung verlangen. Wir werden deswegen im Weiteren bei der Auswertung unserer störungstheoretischen Ergebnisse

$$\ln(n/n_R) = \frac{3}{22\pi} \left[\frac{1}{u_3} - 369,89 - 134,30 \ln u_3 \right] + C(u_3^{(0)}) \quad (2.90)$$

als Ausdruck für den resummierten Fluss von u_3 als Funktion von n/n_R benutzen.

2.4.3 Verdünnter Limes

Der verdünnte Limes ist durch das Verschwinden des Überlapps im Θ -Bereich $\tilde{s} = c_p \tilde{R}_0^3 \rightarrow 0$ charakterisiert. Dort befinden sich nur wenige Polymere in der Lösung, die sich nicht gegenseitig durchdringen, so dass die Wechselwirkung der Ketten untereinander vernachlässigt werden kann. Ohne äußere Impulse ist in diesem Bereich die relevante makroskopische Längenskala für die uns interessierenden Größen der Gyrationradius R_g . In führender Ordnung im Θ -Bereich ist dieser gegeben durch den Gyrationradius einer nichtwechselwirkenden Kette

$$R_g^2 = \tilde{R}_0^2 = n_R \ell_R^2 \quad . \quad (2.91)$$

Da die renormierte Segmentlänge ℓ_R , bei der wir die renormierte Störungstheorie auswerten wollen, bisher noch nicht festgelegt ist, benutzen wir diese Beziehung um ℓ_R zu fixieren, indem wir die renormierte Kettenlänge auf

$$n_R = 1 \quad (2.92)$$

setzen. Diese etwas willkürliche Wahl des Renormierungspunkts bedeutet, dass wir für ℓ_R den größtmöglichen Wert $\ell_R \approx R_g$ nehmen. Für eine besser an das Experiment angepasste Wahl von $n_R = n_0 = \mathcal{O}(1)$ fehlt es an präzisen Messungen des Durchdringungsfaktors $\Psi \propto A_2^{\text{II}}/R_g^d$ im Θ -Bereich. Dieser ist ein universelles Verhältnis und sehr sensitiv von n_R abhängig. Daher würde er ein Abgleichen des Parameters n_0 aus der Theorie mit dem Experiment erlauben.

Mit unserer Wahl des Renormierungspunkts im verdünnten Limes erhalten wir die Renormierungsgruppenabbildungen aus (2.89) und (2.84) in der Form

$$u_3 = \frac{3}{22\pi \ln n} \left[1 + \left(\frac{413}{121} + \frac{85}{242} \pi^2 \right) \frac{\ln(1/2 \ln n)}{\ln n} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\ln n} \right) \right] \quad (2.93a)$$

$$u_e = \tilde{z} u_3^{4/11} (1 + \mathcal{O}(u_3)) \quad (2.93b)$$

$$\ell_R^2 = \tilde{R}_0^2 \exp \left\{ -\frac{8\pi}{99} u_3 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{4376}{9801} - \frac{449}{3267} \pi^2 \right) u_3^2 + \mathcal{O}(u_3^3) \right\} \quad , \quad (2.93c)$$

die strikt wieder nur asymptotisch für $n \gg 1$ gültig sind, aufgrund der logarithmischen Korrekturterme in u_3 proportional zu $1/\ln^2 n$. Einen entsprechenden Ausdruck für die resummierte Dreier-Kopplung im verdünnten Limes erhält man aus (2.86) als

$$\ln n = \frac{3}{22\pi} \left[\frac{1}{u_3} - 369,89 - 134,30 \ln u_3 \right] + \hat{C}(u_3^{(0)}) \quad . \quad (2.94)$$

Um nun den Bereich abzuschätzen, in dem die trikritischen Effekte dominieren, nehmen wir an, dass dort die Zweikörperwechselwirkung u_e klein sein muss gegenüber der Dreier-Wechselwirkung u_3 . Das führt zu der Bedingung $|u_e| = |\tilde{z}|u_3^{4/11} \lesssim u_3$, die in führender Ordnung gegeben ist durch

$$|\tilde{z}| \left(\frac{22\pi}{3} \ln n \right)^{-4/11} \lesssim \frac{3}{22\pi} \ln^{-1} n \quad . \quad (2.95)$$

Da $\tilde{z} \propto \beta_e \propto (T - \Theta)/\Theta$ ist, bedeutet das, dass in dem Bereich, in dem unsere Theorie gilt ($n \gg 1$) der Temperaturbereich in dem die trikritischen Effekte aus u_3 den wesentlichen Beitrag liefern, sehr klein ist. Ist hingegen $u_3 \lesssim u_e \lesssim 1$, so ist unsere Störungsentwicklung immer noch gültig. Allerdings sollten in diesem Bereich die Dreikörperkräfte vernachlässigt werden können, so dass hier das Verhalten durch die excluded-volume-Theorie hinreichend gut beschrieben wird.

Am Θ -Punkt selber, als Gaußschem Fixpunkt unserer Theorie, muss im kritischen Limes ($n \rightarrow \infty$) sowohl u_e als auch u_3 verschwinden. Für $u_3 \propto \ln^{-1} n \rightarrow 0$ ist das in diesem Limes immer erfüllt. Damit aber auch $u_e = \tilde{z}u_3^{4/11} \propto \tilde{v}n^{1/2} \ln^{-1} n$ Null wird, muss außerdem auch noch $\tilde{v} \propto \beta_e = 0$ sein, wie schon in Abschnitt 2.2 diskutiert. Damit ist der Θ -Punkt als trikritischer Punkt unserer Theorie dadurch charakterisiert, dass dort die Polymere bei einer unendlichen Kettenlänge nicht miteinander wechselwirken. Im Θ -Bereich, der durch ein hinreichend kleines \tilde{v} bei endlicher Kettenlänge charakterisiert ist, verhalten sich die Polymere wie nicht wechselwirkende Gaußsche Ketten mit logarithmischen Korrekturen in der Kettenlänge in den renormierten Kopplungen u_3 und u_e .

Abschließend geben wir hier noch das bekannte, renormierte Ergebnis für den End-End-Abstand an. Sei R_{eR}^2 der End-End-Abstand, ausgedrückt durch renormierte Variablen, dann ist wegen Gleichung (2.78c)

$$\frac{R_e^2}{2d\ell^2 n} = \frac{R_{eR}^2}{2d\ell_R^2 n_R Z_n} \quad . \quad (2.96)$$

Ersetzt man in Gleichung (2.24) die unrenormierten Variablen mittels (2.78) und (2.79) durch die renormierten Variablen, so erhält man für $\epsilon = 0$

$$\frac{R_e^2}{6\ell^2 n} Z_n = \frac{R_{eR}^2}{6n_R \ell_R^2} = 1 + \frac{2}{3} u_e n_R^{1/2} - \frac{2\pi}{3} u_3 + \mathcal{O}(u_e^2, u_e u_3, u_3^2) \quad . \quad (2.97)$$

Am Renormierungspunkt $n_R = 1$ ergibt sich daraus durch Einsetzen der Renormierungsgruppenabbildung (2.93)

$$\frac{R_e^2}{6\tilde{R}_0^2} = e^{-\frac{8\pi}{99}u_3 + \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{4376}{9801} - \frac{449}{3267}\pi^2\right)u_3^2} \left(1 + \frac{2}{3}\tilde{z}u_3^{4/11} - \frac{2\pi}{3}u_3\right) \quad , \quad (2.98)$$

wobei u_3 als Funktion der unrenormierten Kettenlänge n durch (2.93a) bzw. (2.94) gegeben ist. Entwickelt man nun noch die Exponentialfunktion, so erhält man das asymptotische Verhalten des Schwellfaktors α_e in erster Ordnung Störungstheorie in der Nähe des Θ -Punkts

$$\alpha_e^2 = \frac{R_e^2}{6\tilde{R}_0^2} = 1 + \frac{2}{3}\tilde{z}u_3^{4/11} - \frac{74\pi}{99}u_3 \quad . \quad (2.99)$$

Am Θ -Punkt ($n \rightarrow \infty$, $\tilde{z} = 0$) ist damit der End-End-Abstand proportional zum Gyrationradius der nicht wechselwirkenden Ketten $R_e^2 \xrightarrow{T \rightarrow \Theta} 6\tilde{R}_0^2$. Der Schwellfaktor α_e misst somit das Abnehmen bzw. Anwachsen des End-End-Abstands im Θ -Bereich, relativ zum Gaußschen Verhalten. Im Besonderen ist bei einem verschwindendem Beitrag aus der renormierten Zweier-Kopplung ($\tilde{z} = 0$) der End-End-Abstand trotz der repulsiven Dreier-Wechselwirkung für endliche Kettenlängen kleiner als sein Gaußscher Wert $\sqrt{6}\tilde{R}_0$. Das zeigt noch einmal, dass die Bedingung $\beta_e(T) = 0$ nicht genügt, um sicher zu stellen, dass die Polymere sich Gaußsch verhalten. Das liegt daran, dass für $\tilde{z} \propto \beta_e = 0$ bei $\beta_3 > 0$ die Zweier-Kopplung $\beta_2(T)$ attraktiv sein muss und dadurch der Polymerknäuel im Vergleich zu seinem Gaußschen Verhalten schon leicht kontrahiert ist. In dem renormierten Ausdruck für R_e^2 äußert sich das in dem negativen Vorzeichen vor dem Term aus der Dreier-Kopplung, der auch für $\tilde{z} = 0$ den Knäuel bei endlicher Kettenlänge schrumpfen lässt.

In Abbildung 2.9 ist der Schwellfaktor als Funktion von $\ln^{-1} n$ für verschiedene Werte von \tilde{v} im Θ -Bereich dargestellt. Für $\tilde{v} = 0$ ($T = \Theta$, fette Linie) nähert er sich für $n \rightarrow \infty$ von unten dem Gaußschen Wert $\alpha_e = 1$ an. Für eine effektiv repulsive Zweier-Wechselwirkung ($\tilde{v} > 0$) liegen die Kurven über dem Verhalten für $T = \Theta$ und zeigen für größer werdende Kettenlängen ein allmähliches Anschwellen der Knäuele, wie es für den excluded-volume-Bereich typisch ist. Bei einer effektiv attraktiven Zweier-Wechselwirkung ($\tilde{v} < 0$) deutet sich wiederum für größer werdende Kettenlängen der Kollaps der Knäuel in den nach unten abbiegenden Kurven an. Bei allen dargestellten Ergebnissen ist $\tilde{z} < 0.1$, so dass wir uns tief im Θ -Bereich befinden, in dem unsere trikritische Theorie gültig ist.

2.4.4 Endlicher Überlapp

Bei einem endlichen Überlapp $\tilde{s} > 0$ ist der Gyrationradius nicht mehr die einzige makroskopische Längenskala. Die nicht verschwindende Kettenkonzentration c_p setzt eine weitere Skala $c_p \ell^3$, die bei der Wahl des Renormierungspunkts von sich durchdringenden Ketten mit berücksichtigt werden muss. Die relevante Länge

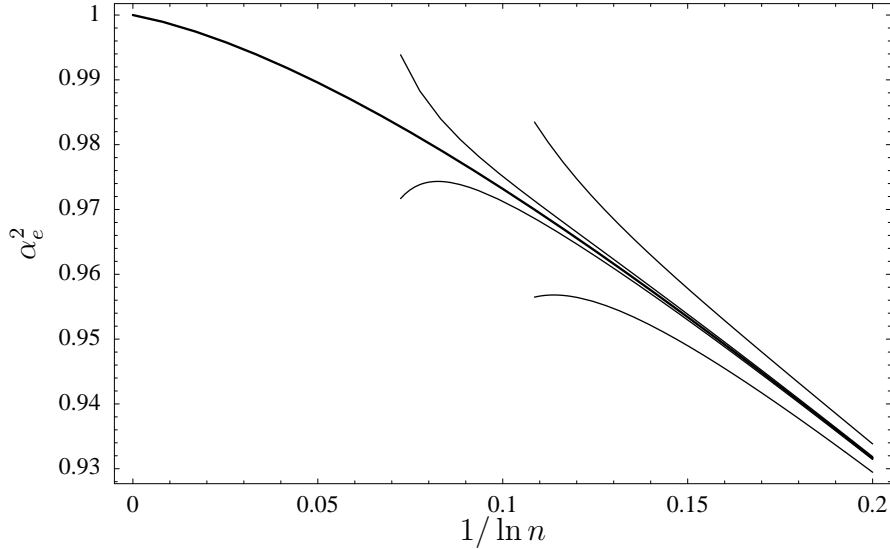


Abbildung 2.9: Der Schwellfaktor des End-End-Abstands in erster Ordnung aus Gleichung (2.98) als Funktion von $\ln^{-1} n$ im Θ -Bereich. Bei der dicken Linie ist $\tilde{v} = 0$, während bei den dünnen Linien $\tilde{v} = \pm 10^{-4}$ bzw. $\tilde{v} = \pm 10^{-3}$ ist. Kurven mit kleinerem \tilde{v} fächern später auf; bei negativen \tilde{v} nach unten, bei positiven \tilde{v} nach oben.

ist für Systeme mit endlichen Überlapp und ohne äußere Impulse deswegen die Korrelationslänge der Dichtefluktuationen ξ_d . Der renormierte Ausdruck für ξ_d aus [Sch99] für ein monodisperses System von Ketten der Länge N mit $d = 3$ und $\beta_e = 0$ ist

$$\frac{\ell_R^2}{\xi_d^2} = \frac{1}{N_R} + \frac{(4\pi)^3}{6} (c_{pR} N_R)^2 u_3 \quad , \quad (2.100)$$

mit der renormierten mittleren Kettenlänge N_R und der renormierte Kettenkonzentration $c_{pR} = c_p \ell_R^3$.

Wir fixieren nun die renormierte Kettenlänge wieder dadurch, dass wir sie auf die Größe der relevanten Längenskala setzen und erhalten dadurch als Bestimmungsgleichung für den Renormierungspunkt bei einem endlichen Überlapp

$$1 = \frac{1}{N_R} + \frac{(4\pi)^3}{6} (c_{pR} N_R)^2 u_3 \quad . \quad (2.101)$$

Bei dieser Wahl des Renormierungspunkts haben wir den Einfluss der Zweier-Kopplung vernachlässigt. Das ist im trikritischen Bereich gerechtfertigt, da sie dort nur als eine kleine Störung am führenden Verhalten, das durch die Dreier-Kopplung bestimmt wird, behandelt wird.

Im verdünnten Limes $c_{pR} \rightarrow 0$ setzt diese Bedingung wieder N_R auf 1. Für endliche Konzentrationen $c_{pR} > 0$ kann die Gleichung nur noch für $N_R > 1$ erfüllt werden. $N_R < 1$ ist nicht erlaubt, weil dann die renormierte Segmentlänge größer

als der Gyrationradius wäre. Aus der Definition des Überlapps im Θ -Bereich, der durch (2.84b) in führender Ordnung gegeben ist als

$$\tilde{s} = c_p \tilde{R}_0^3 = c_{pR} N_R^{3/2} + \mathcal{O}(u_3) \quad , \quad (2.102)$$

erhalten wir durch die Wahl unseres Renormierungspunkts für die renormierte Kettenlänge

$$N_R = 1 + \frac{(4\pi)^3}{6} u_3 \tilde{s}^2 \quad . \quad (2.103)$$

Setzen wir das in die asymptotische Entwicklung von u_3 (2.89) bzw. in den re-summierten Ausdruck (2.90) ein, erhalten wir jeweils implizite Gleichungen für den Fluss der renormierten Dreier-Kopplung als Funktion des Überlapps \tilde{s} . Mit dem Ausdruck für die renormierte Zweier-Kopplung

$$u_e = \tilde{z} u_3^{4/11} N_R^{-1/2} (1 + \mathcal{O}(u_3)) \quad (2.104)$$

und die renormierte Segmentlänge

$$\ell_R^2 = \frac{\tilde{R}_0^2}{N_R} \exp \left\{ -\frac{8\pi}{99} u_3 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{4376}{9801} - \frac{449}{3267} \pi^2 \right) u_3^2 + \mathcal{O}(u_3^3) \right\} \quad (2.105)$$

ergibt das die Renormierungsgruppenabbildung für einen endlichen Überlapp.

2.4.5 Semidiluter Limes

Im semidiluten Limes, der gegeben ist durch $N \rightarrow \infty$ bei immer noch hinreichend kleiner, konstant gehaltener Segmentkonzentration $c = c_p N \ll 1$, divergiert der Überlapp $\tilde{s} \rightarrow \infty$. Das heißt, dass viele Ketten miteinander wechselwirken und der Renormierungspunkt nur noch durch die Konzentrationsabhängigkeit von ξ_d bestimmt wird. In diesem Limes kann die 1 auf der rechten Seite von Gleichung (2.103) vernachlässigt werden und wir erhalten für das Verhältnis $N s_n / N_R$ in den Flussgleichungen von u_3

$$\frac{N s_n}{N_R} = \frac{6}{(4\pi)^3} \frac{1}{u_3 \tilde{c}^2} \quad , \quad (2.106)$$

mit der Segmentkonzentrationsvariablen im Θ -Bereich

$$\tilde{c} = c_p \ell^3 N s_n \quad . \quad (2.107)$$

Damit ergibt sich aus Gleichung (2.89) bzw. (2.90) der Fluss von u_3 im semidiluten Limes wiederum implizit als Funktion der Segmentkonzentration.

Für die renormierte Zweier-Kopplung im semidiluten Limes findet man mit dieser Definition aus Gleichung (2.84a) in der bekannten führenden Ordnung

$$u_e = \left(\frac{6}{(4\pi)^3} \right)^{1/2} s_e \beta_e \tilde{c}^{-1} u_3^{-3/22} \quad . \quad (2.108)$$

Im semidiluten Limes hängen die Größen somit nur noch von der Segmentkonzentration \tilde{c} ab und nicht mehr von der dort divergierenden Kettenlänge. Die Segmentkonzentration muss natürlich weiterhin deutlich kleiner als 1 sein, damit unsere loop-Entwicklung nicht zusammenbricht.

Der Bereich, in dem die trikritischen Effekte im semidiluten Limes dominieren, kann ganz grob wieder durch die Forderung $|u_e| \lesssim u_3$ abgeschätzt werden, was in niedrigster Ordnung auf eine Bedingung an die Segmentkonzentration in der Form

$$s_e|\beta_e|\tilde{c}^{-1} \lesssim u_3^{25/22} \sim |\ln \tilde{c}|^{-25/22} \quad (2.109)$$

führt. Den Θ -Punkt erreicht man im semidiluten Limes dann für $\tilde{\beta}_e = s_e\beta_e = 0$ bei verschwindender Segmentkonzentration $\tilde{c} \rightarrow 0$.

2.5 Thermodynamik

Mit den im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Ergebnissen lässt sich das großkanonische Potential, was gleich dem osmotische Druck ist, in renormierter tree-Näherung leicht bestimmen. Das bekannte Ergebnis für einen endlichen Überlapp erhalten wir aus Gleichung (2.77) durch Umschreiben auf renormierte Variablen und Einsetzen der Renormierungsgruppenabbildung

$$\frac{\Pi}{c_p} = 1 + \mathcal{P}(\tilde{z}, \tilde{s}, u_3) = 1 + \frac{(4\pi)^{3/2}}{4} \tilde{z} \tilde{s} u_3^{4/11} + \frac{(4\pi)^3}{18} \tilde{s}^2 u_3 \quad , \quad (2.110)$$

während er im semidiluten Limes übergeht zu

$$\ell^3 \Pi = \ell^3 c_p \mathcal{P}(\tilde{\beta}_e, \tilde{c}, u_3) = \frac{(4\pi)^{3/2}}{4} \tilde{\beta}_e \tilde{c}^2 u_3^{4/11} + \frac{(4\pi)^3}{18} \tilde{c}^3 u_3 \quad . \quad (2.111)$$

Beide Ergebnisse sind in tree-Näherung unabhängig von der Polydispersität der Lösung.

Bei einem verschwindenden Überlapp geht die thermodynamische Skalenfunktion gegen Null und der osmotische Druck ist dann gegeben durch das van't Hoffsche Gesetz $\Pi \xrightarrow{\tilde{s} \rightarrow 0} c_p$. Bei einem konstanten, endlichen Überlapp muss am Θ -Punkt ($\tilde{z} = 0$, $N \rightarrow \infty$) aufgrund der Form des Überlapps in Gleichung (2.102) die Kettenkonzentration gegen Null gehen. Deswegen verschwindet dort der osmotische Druck $\Pi \xrightarrow{c_p \rightarrow 0} 0$.

Im semidiluten Limes ($c = \text{const}$, $N \rightarrow \infty$) verschwindet der triviale Term $\ell^3 c_p = \ell^3 c/N$ in $\ell^3 \Pi$ und die thermodynamische Skalenfunktion ist dort nur eine Funktion von $\tilde{\beta}_e$, \tilde{c} und u_3 . Bei der Θ -Temperatur ($\tilde{\beta}_e = 0$) ist bis auf logarithmische Korrekturen in u_3 der osmotische Druck proportional zu \tilde{c}^3 und verschwindet somit auch dort am Θ -Punkt

$$\ell^3 \Pi = \frac{(4\pi)^3}{18} \tilde{c}^3 u_3 + \mathcal{O}(1\text{-loop}) \xrightarrow{\tilde{c} \rightarrow 0} 0 \quad . \quad (2.112)$$

2 Theorie von Polymerlösungen im Θ -Bereich

Das ist jeweils ein qualitativ ganz anderes Verhalten, als man aus der excluded-volume-Theorie ($\beta_3 = 0$) im Limes $T \rightarrow \Theta$ (d. h. $\beta_e \rightarrow 0$) erhält. An diesem trivialen Gaußschen Fixpunkt gilt $\Pi \xrightarrow{T \rightarrow \Theta} c_p$ unabhängig sowohl von der Kettenlänge als auch von der Kettenkonzentration und verschwindet somit nicht.

Aus dem osmotischen Druck der Ketten in der Lösung erhält man den Zuwachs der freien Energiedichte

$$f = \frac{\Delta \hat{F}}{k_B T \Omega} = \sum_n P(n) [c_p \mu_p(n) - \Pi] \quad , \quad (2.113)$$

wobei $\Delta \hat{F}$ der Zuwachs an freier Energie durch die gelösten Polymere im Volumen Ω ist. Aus der Gibbs-Duhem-Relation für das großkanonische Potential erhalten wir für einen reversiblen, isothermen Prozess die Änderung des osmotischen Drucks bei einer Variation des chemischen Potentials als

$$d\Pi = c_p d\bar{\mu}(c_p) \quad , \quad (2.114)$$

mit dem über die Polydispersität gemittelten chemischen Potential

$$\bar{\mu}(c_p) = \sum_n P(n) \mu_p(n) \quad . \quad (2.115)$$

Um das chemische Potential zu bestimmen, betrachten wir die Änderung des osmotischen Drucks bei einer infinitesimalen Änderung der Kettenkonzentration bei festgehaltener Polydispersitätsverteilung. Dies führt zu einer Differentialgleichung für $\bar{\mu}(c_p)$

$$\frac{\partial}{\partial c_p} [\bar{\mu} - \mathcal{P} - \ln c_p] = \frac{\mathcal{P}}{c_p} \quad , \quad (2.116)$$

in der wir den osmotischen Druck gemäß Gleichung (2.75) ersetzt haben durch $\Pi = c_p(1 + \mathcal{P})$. Durch Aufintegrieren dieser Beziehung erhalten wir dann

$$\bar{\mu}(c_p) = \ln c_p \ell^d + \bar{\mu}_0 + \mathcal{P}(\tilde{z}, \tilde{s}, u_3, [p]) + \int_0^{\tilde{s}} \frac{dt}{t} \mathcal{P}(\tilde{z}, t, u_3, [p]) \quad , \quad (2.117)$$

mit der Integrationskonstante

$$\bar{\mu}_0 = \lim_{c_p \rightarrow 0} [\bar{\mu}(c_p) - \ln c_p \ell^d] \quad , \quad (2.118)$$

die im verdünnten Limes bestimmt werden kann und nicht von der Kettenkonzentration abhängt.

Durch Einsetzen von (2.115) und (2.117) in Gleichung (2.113) erhalten wir nun den Zuwachs an freier Energiedichte als

$$f = c_p \left\{ \ln c_p \ell^3 + \bar{\mu}_0 - 1 + \int_0^{\tilde{s}} \frac{dt}{t} \mathcal{P}(\tilde{z}, t, u_3, [p]) \right\} \quad . \quad (2.119)$$

Mit der freien Energiedichte hat man im Prinzip auch alle weiteren thermodynamischen Größen gegeben, wie z.B. die Entropiedichte oder die innere Energiedichte. Die Konzentrations- bzw. Überlappabhängigkeit und im Besonderen die Temperatur- und Polydispersitätsabhängigkeit all dieser Größen sind also bestimmt durch die thermodynamische Skalenfunktion.

Um nun das Phasenverhalten von Polymerlösungen zu untersuchen, geben wir den osmotischen Druck in tree-Näherung aus Gleichung (2.110) als Funktion des Überlapps an

$$\Pi = \frac{1}{\tilde{R}_0^3} \left(\tilde{s} + \frac{(4\pi)^{3/2}}{4} \tilde{z} u_3^{4/11} \tilde{s}^2 + \frac{(4\pi)^3}{18} u_3 \tilde{s}^3 \right) . \quad (2.120)$$

Die Krümmung von $\Pi(\tilde{z}, \tilde{s}, u_3)$ ist damit für hinreichend negatives \tilde{z} nicht mehr überall konvex. Das bedeutet, dass in Abhängigkeit von $\tilde{s} \propto c_p$ und $\tilde{z} \propto \beta_e(T)$ eine Phasentrennung in eine polymerreiche Phase und eine polymerarme Phase auftritt. Dieses kommt dadurch zustande, dass die in diesem Bereich attraktive Zweier-Wechselwirkung nicht mehr durch die repulsive Dreier-Wechselwirkung kompensiert werden kann. Für das System wird es dadurch günstiger, wenn ein Teil der Ketten zu kollabieren beginnt, was zur Phasentrennung führt.

Durch die übliche Maxwell-Konstruktion können aus dem osmotischen Druck in (2.120) die Entmischungskurven in tree-Näherung bestimmt werden. Im besonderen bekommt man die Entmischungspunkte $(\tilde{s}_{\text{cr}}(N), \tilde{z}_{\text{cr}}(N))$ durch den Sattelpunkt des osmotischen Drucks. Dieser ist gegeben durch die Bedingungen

$$\left. \frac{\partial \Pi}{\partial \tilde{s}} \right|_{\tilde{s}_{\text{cr}}, \tilde{z}_{\text{cr}}} = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \tilde{s}^2} \right|_{\tilde{s}_{\text{cr}}, \tilde{z}_{\text{cr}}} = 0 . \quad (2.121)$$

Unter Vernachlässigung der logarithmischen Abhängigkeit von \tilde{s} in u_3 lassen sich daraus die Entmischungspunkte in tree-Näherung leicht analytisch bestimmen. Bei Berücksichtigung der logarithmischen Korrekturen kann das Gleichungssystem in (2.121) hingegen nur noch numerisch gelöst werden. Die so ermittelten Entmischungspunkte bilden eine durch die Kettenlänge parametrisierte Linie, die für $N \rightarrow \infty$ in den Θ -Punkt läuft.

Im semidiluten Limes kann nur eine Phasentrennung in eine polymerreiche Phase mit Konzentration \tilde{c}_∞ und das reine Lösungsmittel mit $\tilde{c} = 0$ bei einem osmotischen Druck $\Pi(\tilde{\beta}_{e,\infty}, \tilde{c}_\infty) = 0$ auftreten. Würde man bei festgehaltener Konzentration die Temperatur unter die Entmischungskurve absenken, wäre der osmotische Druck negativ, d. h. das System wäre thermodynamisch instabil. Bei weiterhin unendlich großem Überlapp muss somit ein derartiges System in eine Phase aus reinem Lösungsmittel und einer Phase mit höherer Konzentration bei $\Pi(\tilde{\beta}_{e,\infty}, \tilde{c}_\infty) = \Pi(\tilde{\beta}_{e,\infty}, \tilde{c} = 0) = 0$ aufspalten. Die Entmischungskurve im semidiluten Limes ist somit gleich der Spinodalen des Systems aus unendlich langen Ketten.

Setzen wir deswegen den osmotischen Druck in tree-Näherung aus (2.111) gleich

Null

$$\ell^3 \Pi = 0 = \frac{(4\pi)^{3/2}}{4} \tilde{\beta}_{e,\infty} \tilde{c}_\infty^2 u_3^{4/11} + \frac{(4\pi)^3}{18} \tilde{c}_\infty^3 u_3 \quad (2.122)$$

und lösen diese Gleichung nach $\tilde{\beta}_{e,\infty}$ auf, so erhalten wir die Entmischungstemperatur als Funktion der Entmischungskonzentration

$$\tilde{\beta}_{e,\infty}(\tilde{c}_\infty) = -\frac{2(4\pi)^{3/2}}{9} u_3^{7/11} \tilde{c}_\infty \quad . \quad (2.123)$$

Diese Linie begrenzt den Bereich, in dem Phasentrennung für endliche Kettenlängen überhaupt auftreten kann. Oberhalb von ihr findet in unserem Modell keine Phasentrennung statt. Unterhalb dieser Kurve tritt bei einem endlichen Überlapp und hinreichend kleinen Temperaturen in Abhängigkeit von der mittleren Kettenlänge wieder eine Phasenseparation auf. Daraus resultiert qualitativ das in der Einleitung in Abbildung 1.1 skizzierte Phasendiagramm. Quantitativ werden wir es zusammen mit der 1-loop-Näherung in Abschnitt 3.2.3 auswerten.

Hier sind nun einige kritische Anmerkungen nötig. Zunächst muss sicher gestellt werden, dass unsere Entwicklung um den Gaußschen Fixpunkt überhaupt die Entmischungspunkte noch richtig beschreiben kann. Im Besonderen muss nach wie vor $|u_e| \lesssim 1$ sein, damit man die Zweier-Wechselwirkung noch als kleine Störung am führenden Verhalten, das durch die Dreier-Wechselwirkung gegeben ist, betrachten kann.

Des Weiteren muss man noch beachten, dass es sich bei der tree-Näherung um ein mean-field artiges Ergebnis handelt. Korrelationen innerhalb der Kette oder zwischen unterschiedlichen Ketten sind dabei vollständig vernachlässigt. Diese Korrelationen können zumindestens in der polymerarmen Phase das Bild auch qualitativ verändern, da dort eine starke attraktive Zweier-Wechselwirkung nicht mehr hinreichend abgeschirmt werden kann und somit zum Kollaps des Polymerknäuels führt.

Letztendlich, und das ist sicherlich die bedeutendste Einschränkung, ist unser Modell gar nicht dazu geeignet, das kritische Verhalten der Phasentrennung zu beschreiben. Bei dem kritischen Verhalten von Polymeren in einer homogenen Lösung (keine Phasentrennung) und beim Entmischen von Polymerlösungen in zwei Phasen verschiedener Konzentration handelt es sich um zwei unterschiedliche kritische Phänomene, die zu unterschiedlichen Universalitätsklassen gehören und durch jeweils andere Ordnungsparameter beschrieben werden. Der Ordnungsparameter für die Entmischung ist durch die Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Phasen gegeben und verschwindet am kritischen Entmischungspunkt. Der Ordnungsparameter für Polymere in einer homogenen Lösung ist hingegen bestimmt durch die Dichte der Polymerendpunkte (siehe dazu auch Diskussion in [Gen79]). Er verschwindet am Θ -Punkt, da dort die Kettenkonzentration gegen Null geht, während er am Entmischungspunkt endlich ist. Nur im Limes verschwindender Kettenkonzentration und divergierender Kettenlänge geht die Linie

der Entmischungspunkte, wie auch die Koexistenzkurve im semidiluten Limes über in den trikritischen Θ -Punkt. Dort verschwinden dann auch die logarithmischen Korrekturen und man findet, dass $\tilde{c}_\infty = 3 \tilde{c}_{cr}$ ist. Berücksichtigt man die logarithmischen Korrekturen, so ist auch schon in tree-Näherung $\tilde{c}_\infty \neq 3 \tilde{c}_{cr}$. Selbst für die längste von uns später ausgewertete Kettenlänge $s_n N = 10^6$ ist immer $\tilde{c}_\infty < 3 \tilde{c}_{cr}$. Das steht im Widerspruch zu den von Frauenkron und Grassberger aus Simulationen gewonnenen Resultaten in [FG97], wo $\tilde{c}_\infty > 3 \tilde{c}_{cr}$ vorausgesagt wird. Dieser Widerspruch kann seine Ursache darin haben, dass in unserem Modell die Entmischungspunkte nicht richtig beschrieben werden. Es ist aber auch sehr fraglich, ob unser semidiluter Limes dem simulierten Verhalten von sehr langen Ketten in einem kleinen Volumen mit helikalen Randbedingungen in [Gra97] entspricht.

Hinweisen möchten wir hier noch auf Versuche, den Crossover vom trikritischen Verhalten im Θ -Bereich zum kritischen Verhalten in der entmischten Phase unter Berücksichtigung des Kettenzusammenhangs zu beschreiben, wie sie z.B. von Sengers et. al. unternommen wurden (siehe z.B. [PAS99] und [HASG02]). Sie betrachten dazu eine Theorie, die ein entmischtes inhomogenes System beschreibt. Der Entmischungspunkt ist dann ein kritischer Punkt, der zur Ising-Universalitätsklasse gehört. Dieser geht im Limes $T \rightarrow \Theta$ für divergierende Kettenlängen über in den trikritischen Θ -Punkt, der auch bei ihnen durch das Verhalten von nicht wechselwirkenden Ketten im Limes $N \rightarrow \infty$ beschrieben wird. Sie nähern sich somit dem Θ -Punkt aus der entmischten Phase und können deswegen experimentell gemessene Entmischungskurven mit ihrer Theorie fitten. Das ist uns prinzipiell nicht möglich, da unsere Theorie eine homogene Polymerlösung beschreibt. In ihr sind die Entmischungspunkte nur Stellen im Phasendiagramm an denen die homogene Lösung beginnt thermodynamisch instabil zu werden.

Für unsere weiteren Betrachtungen bedeutet das, dass wir uns bei der Auswertung des osmotischen Drucks auf den Bereich oberhalb der Entmischungspunkte $(\tilde{s}_{cr}(N), \tilde{z}_{cr}(N))$ beschränken. Die Entmischungspunkte selber werden allerdings auch gerade noch durch unser Modell erfasst, da dort noch keine Phasentrennung aufgetreten ist und deswegen keine Konzentrationsdifferenz in der Lösung zur Beschreibung ihres Verhaltens berücksichtigt werden muss. In welcher Beziehung sie zu den Ising-kritischen Entmischungspunkten, wie sie z. B. aus der Theorie von binären Flüssigkeiten bekannt sind, stehen, ist eine offene Frage.

Dass die tree-Näherung auch noch die Eigenschaften von Polymerlösungen in der entmischten Phase zumindestens qualitativ gut beschreibt, liegt eben daran, dass es ein mean-field-Ergebnis ist, in der jedes Segment nur mit der mittleren Dichte, die durch die umgebenden Ketten erzeugt wird, wechselwirkt. Der Kettenzusammenhang, und damit der Kollaps einer einzelnen Kette aufgrund ihrer Wechselwirkung mit sich selbst, ist in dieser Formulierung nicht vorhanden. Die Entmischung findet somit nicht durch den Kollaps von einzelnen Ketten statt, sondern einfach dadurch, dass es für das System günstiger wird, Bereiche mit unterschiedlichen mittleren Segmentkonzentrationen zu bilden. Deswegen kann die tree-Näherung mittels einer Maxwell-Konstruktion auch für die entmischte

2 Theorie von Polymerlösungen im Θ -Bereich

Phase ausgewertet werden und liefert dort zumindestens qualitativ brauchbare Ergebnisse.

3 Osmotischer Druck in 1-loop

In diesem Kapitel werden wir den osmotischen Druck als Funktion der Kettenkonzentration in erster Ordnung in der loop-Entwicklung berechnen, um zu sehen, welchen Einfluss Korrelationen zwischen den Segmenten der Ketten innerhalb eines irreduziblen Anteils auf die thermodynamischen Größen und das Phasenverhalten von Polymerlösungen haben. Dazu müssen wir, wie wir in Abschnitt 2.3.3 gesehen haben, neben dem Beitrag aus dem ununterscheidbaren irreduziblen Anteil $K^{(0,0)}$ auch noch die Anzahl der Zweipunktkontakte in einem irreduziblen Anteil $n_{c,I}^{(2)}$ in Ordnung 1-loop bestimmen. Der osmotische Druck ist dann als Funktion des additiv renormierten chemischen Potentials $\mu_p(n, c)$ gegeben durch

$$\Pi[\mu_p(n, c)] = K^{(0,0)} + \frac{(4\pi\ell^2)^{d/2}}{2} \beta_2 c^2 + \frac{(4\pi\ell^2)^d}{3} \beta_3 c^3 + (4\pi\ell^2)^d \beta_3 c n_{c,I}^{(2)} \quad , \quad (3.1)$$

wobei $K^{(0,0)}$ und $n_{c,I}^{(2)}$ noch von $\mu_p(n, c)$ abhängen. Um das chemische Potential in Π durch die Kettenkonzentration zu ersetzen, müssen wir auch noch die Zustandsgleichung gemäß Gleichung (2.50) (d.h. $K^{(0,1)}$) in der Ordnung 1-loop bestimmen.

3.1 1-loop Störungstheorie

3.1.1 Zweipunktkontakte im irreduziblen Anteil

Die Diagramme zur Anzahl der Zweipunktkontakte $n_c^{(2)}$ sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Wie schon in Abschnitt 2.3.3 diskutiert, tragen nur die Diagramme 2.8(b) und 2.8(c) zur Anzahl der Zweipunktkontakte in einem irreduziblen Anteil $n_{c,I}^{(2)}$ bei.

Im Diagramm 2.8(b) besteht der irreduzible Anteil aus nur einer Polymerlinie beliebiger Kettenlänge, auf der der markierte Vertex sitzt. Der Symmetriefaktor ist $\sigma_D = 2$ und der Beitrag dieses Diagramms zu $n_{c,I}^{(2)}$ ist

$$U_1 = (4\pi\ell^2)^{-d/2} \sum_n \sum_{0 < j_1 < j_2 < n} \int_{\mathbf{k}} e^{\mu_p(n,c)} G_0(\mathbf{k}; j_2 - j_1) \quad , \quad (3.2)$$

wobei der markierte Vertex nur eine 1 liefert. Das chemische Potential ersetzen wir in dieser Ordnung der loop-Entwicklung konsistent durch die Zustandsgleichung

3 Osmotischer Druck in 1-loop

in 0-loop (2.51)

$$\begin{aligned}
U_1 &= \sum_n \sum_{0 < j_1 < j_2 < n} c_p(n) \int_{\mathbf{k}} e^{-\ell^2 \mathbf{k}^2 (j_2 - j_1)} (1 + \mathcal{O}(1\text{-loop})) \\
&= (4\pi\ell^2)^{-d/2} \sum_n c_p(n) \sum_{0 < j_1 < j_2 < n} (j_2 - j_1)^{-d/2} \quad ,
\end{aligned} \tag{3.3}$$

dabei ist das \mathbf{k} -Integral ein einfaches Gaußintegral. Die Summe über die Segmente j_1 und j_2 lässt sich in einer asymptotischen Entwicklung auswerten (siehe [Sch99])

$$\sum_{0 < j_1 < j_2 < n} (j_2 - j_1)^{-d/2} = n\zeta(d/2) - \frac{4}{1 - \epsilon^2} n^{\frac{1+\epsilon}{2}} - \zeta(d/2) - \zeta(d/2 - 1) + \mathcal{O}(n^{\frac{\epsilon-1}{2}}) \quad , \tag{3.4}$$

und die Summe über alle Kettenlängen liefert die Polydispersitätsabhängigkeit $\sum_n c_p(n) = c_p \sum_n P(n)$. Zusammengefasst erhalten wir also für diesen Beitrag zu $n_{c,I}^{(2)}$

$$\begin{aligned}
U_1 &= (4\pi\ell^2)^{-d/2} c_p \left[N\zeta(d/2) - \frac{4}{1 - \epsilon^2} \sum_n P(n) n^{\frac{1+\epsilon}{2}} - \zeta(d/2) - \zeta(d/2 - 1) \right. \\
&\quad \left. + \mathcal{O}(n^{\frac{\epsilon-1}{2}}) \right] \quad . \tag{3.5}
\end{aligned}$$

Bei dem anderen 1-loop-Diagramm 2.8(c) zu $n_{c,I}^{(2)}$ ist ein Zweier-Vertex in dem loop des abgeschirmten Vertex markiert. Dadurch sind auch zwei Polymerlinien ausgezeichnet, über deren Kettenlängen summiert werden muss. Der Symmetriefaktor dieses Diagramms ist $\sigma_D = 4$ und wir erhalten als Beitrag zu den Zweipunktkontakten im irreduziblen Anteil

$$\begin{aligned}
U_2 &= \sum_{n_1, n_2} \sum_{\substack{0 < j_1 < j_2 < n_1 \\ 0 < j_3 < j_4 < n_2}} c_p(n_1) c_p(n_2) \int_{\mathbf{k}} u_0(\mathbf{k}, c) e^{-\ell^2 \mathbf{k}^2 (j_2 - j_1)} e^{-\ell^2 \mathbf{k}^2 (j_4 - j_3)} \\
&\quad \cdot (1 + \mathcal{O}(1\text{-loop})) \quad ,
\end{aligned} \tag{3.6}$$

wobei wir schon den abgeschirmten Vertex $\tilde{u}_0(\mathbf{k}, c)$ und das chemische Potential der beiden Ketten durch die entsprechenden 0-loop-Ergebnisse ersetzt haben. Das \mathbf{k} -Integral ist wegen der Impulsabhängigkeit des abgeschirmten Vertex hier kein einfaches Gaußintegral mehr, so dass wir als erstes die Summationen über die Segmente und die Kettenlängen ausführen müssen. Mit der Definition der Debye-Funktion in Gleichung (2.56) und (2.61) und dem Ausdruck für den abgeschirmten Vertex in 0-loop (2.57) erhalten wir im Kontinuumslimit bis auf Korrekturen der Ordnung $1/N$

$$U_2 = \frac{1}{4} c_p^2 N^4 \int_{\mathbf{k}} D_p^2(\mathbf{k}^2 \ell^2 N) \frac{u_0(c)}{1 + u_0(c) c N D_p(\mathbf{k}^2 \ell^2 N)} \quad . \tag{3.7}$$

Da der Integrand nur noch von \mathbf{k}^2 abhängt, transformieren wir das Integral auf d -dimensionale Kugelkoordinaten. Der Winkelanteil liefert einen Faktor $\frac{(4\pi)^{-d/2}}{\Gamma(d/2)}$, so dass wir diesen 1-loop-Beitrag zu $n_{c,I}^{(2)}$ schreiben können als

$$U_2 = \frac{(4\pi\ell^2)^{-d/2}}{4\Gamma(d/2)} W c_p N^{2-d/2} J_2(W, [p]) (1 + \mathcal{O}(1/N)) \quad , \quad (3.8)$$

mit dem verbleibenden loop-Integral

$$J_2(W, [p]) = \int_0^\infty dx x^{d/2-1} \frac{D_p^2(x)}{1 + W D_p(x)} \quad , \quad (3.9)$$

welches von der Wechselwirkungsenergie $W = u_0(c)cN$ und der reduzierten Kettenlängenverteilungsfunktion $p(n/N)$ abhängig ist. In $d = 3$ ist das Integral wegen der Asymptotik von $D_p(x)$ (Gleichungen (2.63) und (2.64)) auch an der oberen Grenze konvergent und kann durch Angabe einer konkreten Verteilungsfunktion prinzipiell berechnet werden.

Zusammengefasst erhalten wir für den Beitrag zum osmotischen Druck aus dem reduzierten Dreier-Vertex, der zwei irreduzible Anteile miteinander verbindet, gemäß Gleichung (2.72) bis auf Korrekturen der Ordnung $N^{\frac{\epsilon-1}{2}}$

$$\begin{aligned} (4\pi\ell^2)^d \beta_3 c n_{c,I}^{(2)} &= (4\pi\ell^2)^d \beta_3 c_p N (U_1 + U_2) + \mathcal{O}(2\text{-loop}) \\ &= (4\pi\ell^2)^{d/2} \beta_3 c_p^2 N \left[N \zeta(d/2) - \frac{4}{1-\epsilon^2} \sum_n P(n) n^{\frac{1+\epsilon}{2}} - \zeta(d/2) - \zeta(d/2-1) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4\Gamma(d/2)} W N^{\frac{1+\epsilon}{2}} J_2(W, [p]) \right] + \mathcal{O}(2\text{-loop}) \quad . \end{aligned} \quad (3.10)$$

Der erste Term in den eckigen Klammern ergibt zusammen mit dem Beitrag aus dem reduzierten Zweier-Vertex zwischen zwei irreduziblen Anteilen aus Gleichung (2.68) die additiv renormierte Zweier-Wechselwirkung gemäß Gleichung (2.22). Die Beiträge aus den anderen ζ -Funktionen verschwinden im naiven Kontinuumslimit. Die Summe geht dabei bis auf Korrekturen der Ordnung $1/N$ über in ein Integral

$$\sum_n P(n) n^{\frac{1+\epsilon}{2}} \xrightarrow{y=\frac{n}{N}} N^{\frac{1+\epsilon}{2}} \int_0^\infty dy p(y) y^{\frac{1+\epsilon}{2}} = N^{\frac{1+\epsilon}{2}} J_3([p]) \quad , \quad (3.11)$$

so dass dieser Einkettenbeitrag aus der 1-loop-Korrektur zu $n_{c,I}^{(2)}$ im Kontinuumslimit nicht verschwindet. Außerdem wird auch noch in dem letzten Term von (3.10) die Debye-Funktion in J_2 durch ihre Form aus Gleichung (2.62) ersetzt.

3 Osmotischer Druck in 1-loop

Damit erhalten wir für den osmotischen Druck aus (3.1) im naiven Kontinuumslimites

$$\begin{aligned} \Pi = & K^{(0,0)} + \frac{(4\pi\ell^2)^{d/2}}{2} \beta_e c_p^2 N^2 + \frac{(4\pi\ell^2)^d}{3} \beta_3 c_p^3 N^3 \\ & - (4\pi\ell^2)^{d/2} \frac{4}{1-\epsilon^2} \beta_3 c_p^2 N^{\frac{3+\epsilon}{2}} J_3([p]) + \frac{(4\pi\ell^2)^{d/2}}{4\Gamma(d/2)} \beta_3 W c_p^2 N^{\frac{3+\epsilon}{2}} J_2(W, [p]) \quad (3.12) \\ & + \mathcal{O}(2\text{-loop}) \quad , \end{aligned}$$

und müssen nun noch $K^{(0,0)}$ in 1-loop-Ordnung bestimmen. Allerdings verschwindet der 0-loop-Beitrag zu $K^{(0,0)}$ nicht. Deswegen benötigen wir zuerst noch die Zustandsgleichung (d. h. $K^{(0,1)}(n)$) in 1-loop-Ordnung, um den osmotischen Druck konsistent durch die Konzentration ausdrücken zu können.

3.1.2 Zustandsgleichung

Die Diagramme der loop-Entwicklung von $K^{(0,1)}(n)$ mit einer Kette der Länge n sind in den Abbildungen 2.4(b) und 2.5 dargestellt. Der 0-loop-Beitrag der Zustandsgleichung (2.50) ist in Gleichung (2.51) angegeben. Das 1-loop-Diagramm liefert einen Beitrag von

$$-(4\pi\ell^2)^{-d/2} e^{\mu_p(n,c)} \int_{\mathbf{k}} u_0(\mathbf{k}, c) \sum_{0 < j_1 < j_2 < n} G_o(\mathbf{k}; j_2 - j_1) \quad , \quad (3.13)$$

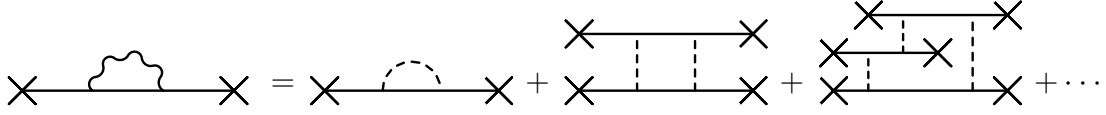
wobei der Symmetriefaktor $\sigma_D = 2$ ist. Das Ausführen der Summationen führt bis auf Korrekturen der Ordnung $1/n$ auf die Debye-Funktion (siehe Gleichung (2.56)) und wir erhalten daraus als Ausdruck für das chemische Potential

$$(4\pi\ell^2)^{-d/2} e^{\mu_p(n,c)} = c_p(n) \left[1 + \frac{n^2}{2} \int_{\mathbf{k}} u_0(\mathbf{k}, c) D(\mathbf{k}^2 \ell^2 n) + \mathcal{O}(2\text{-loop}) \right] \quad . \quad (3.14)$$

Das Impulsintegral divergiert an der oberen Grenze für $d > 2$ wie $k^{d/2-1}$. Diese Divergenz ist ein Einkettenbeitrag. Bei der weiteren Berechnung des osmotischen Drucks zeigt sich, dass dieser Term durch den Einkettenbeitrag zu $K^{(0,0)}$ exakt weggehoben wird. Wir können daher im Folgenden mit dem formalen Ausdruck (3.14) arbeiten und müssen ihn nicht weiter regularisieren.

3.1.3 $K^{(0,0)}$

Um den 1-loop-Beitrag zu $K^{(0,0)}$ zu bestimmen, müssen wir, da es weder eine ausgezeichnete Wechselwirkung, noch eine ausgezeichnete Kette gibt, die Serie von 1-loop-Diagrammen, wie sie in Abbildung 3.1 dargestellt ist, aufsummieren. Ein vertexirreduzibles Diagramm mit einem Dreier-Vertex wäre, wie wir schon in Abschnitt 2.3.2 diskutiert haben, von der Ordnung 2-loop und braucht deswegen hier nicht betrachtet zu werden.


 Abbildung 3.1: Die Serie von 1-loop-Diagrammen, die zu $K^{(0,0)}$ beitragen.

Offensichtlich sind alle Diagramme aus Elementen der Form

$$\times \begin{array}{c} \downarrow \mathbf{k} \\ \text{---} \\ \uparrow \mathbf{k} \\ \times \end{array} = \int_{\mathbf{k}} \sum_{n=1}^{\infty} (4\pi\ell^2)^{-d/2} e^{\mu_p(n,c)} \sum_{0 < j_1 < j_2 < n} G_0(\mathbf{k}, j_2 - j_1) \quad (3.15)$$

zusammengesetzt. Im naiven Kontinuumslimit reduziert sich dieser Ausdruck mit Hilfe der Zustandsgleichung in 0-loop aus (2.51) auf $\int_{\mathbf{k}} 1/2c_p N^2 D_p(\mathbf{k}^2 \ell^2 N) \cdot (1 + \mathcal{O}(1\text{-loop}))$. Des Weiteren ist noch der Symmetriefaktor zu beachten, der für ein Diagramm mit m Ketten $\sigma_D^{(m)} = 2m$ beträgt. Hierbei berücksichtigt die 2 die Spiegelsymmetrie und m die zyklischen Permutationen der Ketten. Da außerdem in jedem Diagramm genau so viele Vertices wie Polymerlinien vorkommen, erhalten wir für den m -Kettenbeitrag

$$-\frac{1}{2} \int_{\mathbf{k}} \frac{(-1)^{m+1}}{m} [W D_p(\mathbf{k}^2 \ell^2 N)]^m, \quad (3.16)$$

wobei wir wieder $W = u_0(c)cN$ eingeführt haben.

Der 1-loop-Beitrag zu $K^{(0,0)}$ ist dann gegeben als die Summe über die Anzahl der Ketten in dem loop

$$-\frac{1}{2} \int_{\mathbf{k}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m} [W D_p(\mathbf{k}^2 \ell^2 N)]^m = -\frac{1}{2} \int_{\mathbf{k}} \ln [1 + W D_p(\mathbf{k}^2 \ell^2 N)] \quad (3.17)$$

Dieses Integral divergiert an der oberen Grenze in $d > 2$ wie $k^{d/2-1}$, genauso wie das Integral aus Gleichung (3.14) in dem 1-loop-Beitrag zur Zustandsgleichung. Setzt man nun diese Zustandsgleichung in den 0-loop-Beitrag zu $K^{(0,0)}$ aus Gleichung (2.52) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} K^{(0,0)} &= c_p + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{k}} \left[\frac{W D_p(\mathbf{k}^2 \ell^2 N)}{1 + W D_p(\mathbf{k}^2 \ell^2 N)} - \ln [1 + W D_p(\mathbf{k}^2 \ell^2 N)] \right] + \mathcal{O}(2\text{-loop}) \\ &= c_p + \frac{1}{2} \frac{(4\pi\ell^2)^{-d/2}}{\Gamma(d/2)} N^{-d/2} \int_0^{\infty} dx x^{d/2-1} \left[\frac{W D_p(x)}{1 + W D_p(x)} - \ln [1 + W D_p(x)] \right] \\ &\quad + \mathcal{O}(2\text{-loop}), \end{aligned} \quad (3.18)$$

wobei wir wieder, wie bei dem \mathbf{k} -Integral in den Zweipunktkontakten, die Winkelintegration schon ausgeführt haben. In einer Entwicklung für kleine Konzentrationen (d. h. kleines W) fällt der lineare Term heraus. Das ist der Grund, warum das Integral nun konvergent für $d < 4$ ist.

Mittels partieller Integration erhalten wir

$$K^{(0,0)} = c_p + \frac{(4\pi\ell^2)^{-d/2}}{d\Gamma(d/2)} W^2 N^{-d/2} J_1(W, [p]) + \mathcal{O}(2\text{-loop}) \quad , \quad (3.19)$$

mit dem verbleibenden loop-Integral

$$J_1(W, [p]) = \int_0^\infty dx x^{d/2} \frac{D_p(x) D'_p(x)}{(1 + W D_p(x))^2} \quad , \quad (3.20)$$

wobei $D'_p(x)$ die Ableitung der Debye-Funktion $D_p(x)$ nach ihrem Argument x ist. Die Randterme beim partiellen Integrieren verschwinden und das Integral ist weiterhin konvergent für $d < 4$. Man sieht nun direkt die Proportionalität der 1-loop-Korrektur zu $W^2 \propto c_p^2$. Das bedeutet, dass sie nur ein Beitrag aus der Wechselwirkung von mehreren Ketten ist und keinen Beitrag aus der Wechselwirkung der Kette mit sich selbst liefert. Diesen Beitrag müsste man durch eine geeignete additive Renormierung in $u_0(\mathbf{k}, c)$ abspalten, wollte man die Zustandsgleichung in (3.14) weiter auswerten.

3.1.4 Thermodynamische Skalenfunktion

Setzt man nun das Ergebnis für $K^{(0,0)}$ aus Gleichung (3.19) in die Gleichung für den osmotischen Druck (3.12) ein, so erhält man den dimensionsregularisierten 1-loop-Ausdruck für den osmotischen Druck als Funktion der Kettenkonzentration im naiven Kontinuumsimes $\Pi = c_p(1 + \mathcal{P})$, mit der thermodynamischen Skalenfunktion in 1-loop-Näherung

$$\begin{aligned} \mathcal{P} = & \frac{(4\pi\ell^2)^{d/2}}{2} c_p N^2 \beta_e + \frac{(4\pi\ell^2)^d}{3} c_p^2 N^3 \beta_3 - (4\pi\ell^2)^{d/2} \frac{4}{1 - \epsilon^2} c_p N^{\frac{3+\epsilon}{2}} \beta_3 J_3([p]) \\ & + \frac{(4\pi\ell^2)^{d/2}}{4\Gamma(d/2)} c_p N^{\frac{3+\epsilon}{2}} \beta_3 W J_2(W, [p]) + \frac{(4\pi\ell^2)^{-d/2}}{d\Gamma(d/2)} \frac{1}{c_p N^{\frac{3-\epsilon}{2}}} W^2 J_1(W, [p]) \quad (3.21) \\ & + \mathcal{O}(2\text{-loop}) \quad . \end{aligned}$$

Die ersten beiden Terme sind die Beiträge aus der tree-Näherung. Die anderen drei Terme sind die 1-loop-Korrekturen. Der erste ist der 1-Kettenbeitrag, der aus dem reduzierbaren Dreier-Vertex zwischen zwei irreduzierbaren Anteilen kommt. Der zweite Term ist der Vielkettenbeitrag aus diesem Vertexschnitt. Beide sind deswegen proportional zur Dreier-Wechselwirkung β_3 . Der letzte ist die 1-loop-Korrektur zu $K^{(0,0)}$, die auch ein Vielkettenbeitrag ist. Im Limes $c_p \rightarrow 0$ verschwindet auch der Wechselwirkungsparameter W der loop-Entwicklung und somit geht auch $\mathcal{P} \rightarrow 0$, da die Integrale in diesem Limes endlich bleiben. Das van't Hoffsche Gesetz $\Pi \xrightarrow{c_p \rightarrow 0} c_p$, eine exakte thermodynamische Beziehung, ist also erfüllt.

3.1.5 Renormierung

An der oberen kritischen Dimension $d = 3$ hat \mathcal{P} in dieser Ordnung der loop-Entwicklung keine Pole in $\epsilon = 3 - d$, genauso wie auch die Ergebnisse in erster Ordnung Störungstheorie für normierte Größen im verdünnten Limes. Das bedeutet, dass die Renormierung die Form der Gleichung (3.21) nicht ändert. Es werden nur alle unrenormierten Größen durch ihre renormierten Gegenstücke ersetzt. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_R = & \frac{(4\pi)^{d/2}}{4} c_{pR} N_R^2 u_e + \frac{(4\pi)^d}{18} c_{pR}^2 N_R^3 u_3 - \frac{(4\pi)^{d/2}}{3} \frac{2}{1 - \epsilon^2} c_{pR} N_R^{\frac{3+\epsilon}{2}} u_3 J_3([p]) \\ & + \frac{(4\pi)^{d/2}}{24\Gamma(d/2)} c_{pR} N_R^{\frac{3+\epsilon}{2}} u_3 W_R J_2(W_R, [p]) + \frac{(4\pi)^{-d/2}}{d\Gamma(d/2)} \frac{1}{c_{pR} N_R^{\frac{3-\epsilon}{2}}} W_R^2 J_1(W_R, [p]) \\ & + \mathcal{O}(2\text{-loop}) \quad , \end{aligned} \tag{3.22}$$

mit der renormierten Wechselwirkungsenergie

$$W_R = \frac{(4\pi)^{(d/2)}}{2} c_{pR} N_R^2 u_e + \frac{(4\pi)^d}{6} c_{pR}^2 N_R^3 u_3 \quad . \tag{3.23}$$

aus Gleichung (2.80). Daraus ergibt sich der osmotischen Druck ausgedrückt durch renormierte Variablen als

$$\ell_R^d \Pi_R = c_{pR} (1 + \mathcal{P}_R(N_R, c_{pR}, u_e, u_3)) \quad , \tag{3.24}$$

mit der renormierten Kettenkonzentration $c_{pR} \ell_R^{-d} = c_p$.

3.2 Auswertung

3.2.1 Endlicher Überlapp

Für die weitere Auswertung der renormierten Ergebnisse setzen wir die Raumdimension auf den Wert $d = 3$, bei dem wir die Renormierungsgruppenabbildung aus Abschnitt 2.4.4 für die renormierten Variablen einsetzen können. Mit den Gleichungen (2.102) und (2.104) erhalten wir für die thermodynamische Skalenfunktion aus (3.22) in Abhängigkeit vom Überlapp \tilde{s}

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(\tilde{z}, \tilde{s}, u_3, [p]) = & \frac{(4\pi)^{3/2}}{4} \tilde{z} \tilde{s} u_3^{4/11} + \frac{(4\pi)^3}{18} \tilde{s}^2 u_3 - 2 \frac{(4\pi)^{3/2}}{3} \tilde{s} u_3 J_3([p]) \\ & + \frac{2\pi}{3} \tilde{s} u_3 W_R J_2(W_R, [p]) + \frac{4}{3(4\pi)^2} \frac{W_R^2}{\tilde{s}} J_1(W_R, [p]) \\ & + \mathcal{O}(2\text{-loop}) \quad , \end{aligned} \tag{3.25}$$

3 Osmotischer Druck in 1-loop

mit der Wechselwirkungsenergie aus Gleichung (2.80)

$$W_R = \frac{(4\pi)^{3/2}}{2} \tilde{z} \tilde{s} u_3^{4/11} + \frac{(4\pi)^3}{6} \tilde{s}^2 u_3 \quad . \quad (3.26)$$

Für den osmotischen Druck $\Pi = c_p(1 + \mathcal{P}) = \frac{\tilde{s}}{\tilde{R}_0^3}(1 + \mathcal{P})$ ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \tilde{R}_0^3 \Pi = \tilde{s} \left\{ 1 + \frac{4}{3(4\pi)^2} \frac{1}{\tilde{s}} W_R^2 J_1(W_R, [p]) \right\} \\ + \frac{(4\pi)^{3/2}}{4} \tilde{z} \tilde{s}^2 u_3^{4/11} \\ + \frac{(4\pi)^3}{18} \tilde{s}^3 u_3 \left\{ 1 + \frac{1}{\tilde{s}} \left[-\frac{12}{(4\pi)^{3/2}} J_3([p]) + \frac{3}{(4\pi)^2} W_R J_2(W_R, [p]) \right] \right\} \quad . \end{aligned} \quad (3.27)$$

In der ersten Zeile steht der Beitrag aus $K^{(0,0)}$ und in der zweiten der Beitrag des reduzierten Zweier-Vertex zwischen zwei irreduziblen Anteilen, der vollständig durch die tree-Näherung bestimmt ist. In der letzten Zeile haben wir die Beiträge von den beiden Typen von reduzierten Dreier-Vertices zwischen den irreduziblen Anteilen zusammengefasst. Der reduzierte Dreier-Vertex, der nur zwei irreduzible Anteile verbindet, liefert die 1-loop-Korrektur zu dem anderen Typ des reduzierten Dreier-Vertex, der drei irreduzible Anteile verbindet und ein reiner 0-loop-Beitrag ist.

Exponentielle Kettenlängenverteilung

Um die Integrale in den 1-loop-Korrekturen weiter auswerten zu können, müssen wir die reduzierte Kettenlängenverteilungsfunktion vorgeben. Explizit lassen sich die Integrale nur für eine exponentielle Kettenlängenverteilung

$$p_1(y) = e^{-y} \quad (3.28)$$

bestimmen.

Für das Integral $J_3([p_1])$ aus Gleichung (3.11) erhält man für $\epsilon = 0$

$$J_3([p_1]) = \int_0^\infty dy e^{-y} y^{1/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad . \quad (3.29)$$

Für die beiden anderen Integrale benötigen wir die über die Polydispersität gemittelte Debye-Funktion D_p und ihre Ableitung D'_p . Diese sind für eine exponentielle Kettenlängenverteilung mittels Gleichung (2.62) gegeben als

$$D_1(x) = \frac{2}{1+x} \quad \text{und} \quad D'_1(x) = -\frac{2}{(1+x)^2} \quad . \quad (3.30)$$

Eingesetzt in das Integral $J_2(W_R, [p])$ aus Gleichung (3.9) erhalten wir

$$\begin{aligned} J_2(W_R, [p_1]) &= 4 \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{(1+x)(1+2W_R+x)} \\ &= -\frac{2\pi}{W_R} [1 - (1+2W_R)^{1/2}] \quad , \end{aligned} \quad (3.31)$$

und genauso ergibt sich für das Integral $J_1(W_R, [p])$ aus Gleichung (3.20)

$$\begin{aligned} J_1(W_R, [p_1]) &= -4 \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{(1+x)(1+2W_R+x)^2} \\ &= -\frac{\pi}{W_R^2} [1 - (1-W_R)(1+2W_R)^{1/2}] \quad . \end{aligned} \quad (3.32)$$

Setzen wir diese Ergebnisse in die thermodynamische Skalenfunktion aus Gleichung (3.25) bzw. den osmotischen Druck aus (3.27) ein, so erhalten wir für einen endlichem Überlapp bei einer exponentiellen Kettenlängenverteilung den expliziten Ausdruck

$$\begin{aligned} \tilde{R}_0^3 \Pi([p_1]) &= \tilde{s} \left\{ 1 - \frac{1}{12\pi \tilde{s}} [1 - (1-W_R)(1+2W_R)^{1/2}] \right\} \\ &\quad + \frac{(4\pi)^{3/2}}{4} \tilde{z} \tilde{s}^2 u_3^{4/11} \\ &\quad + \frac{(4\pi)^3}{18} \tilde{s}^3 u_3 \left\{ 1 - \frac{3}{8\pi \tilde{s}} [3 - (1+2W_R)^{1/2}] \right\} + \mathcal{O}(2\text{-loop}) \quad . \end{aligned} \quad (3.33)$$

Die führende Abhängigkeit von W_R in den Termen proportional zu J_1 und J_2 fällt heraus. Entwickelt man für kleinen Überlapp in dem letzten Term die Wurzel in Potenzen von $W_R \propto \tilde{s}$, so sieht man, dass der gesamte Beitrag in führender Ordnung geht wie W_R^2/\tilde{s} . Damit verschwindet wie erwartet die thermodynamische Skalenfunktion in 1-loop bei exponentieller Kettenlängenverteilung im Limes $\tilde{s} \rightarrow 0$ unabhängig von $\tilde{z} \sim \mathcal{O}(1)$.

Die 1-loop-Korrekturen sind für Wechselwirkungsenergien $|W_R| < 1/2$ immer negativ. Selbst für $W_R = 0$, was außer am Θ -Punkt ($\tilde{z} = 0$, $N \rightarrow \infty$) auch noch bei $\tilde{z} = -\frac{(4\pi)^{3/2}}{3} \tilde{s} u^{7/11}$ gegeben ist, ist der osmotische Druck in 1-loop kleiner als die tree-Näherung. Als 1-loop-Korrektur bleibt dort nur noch der Einkettenbeitrag aus den Zweipunktkontakten im irreduziblen Anteil übrig. Ferner respektiert auch dieses Ergebnis im Limes verschwindenden Überlapps das van't Hoffsche Gesetz $\tilde{R}_0^3 \Pi \propto \tilde{s} + \mathcal{O}(\tilde{s}^2)$ bzw. $\Pi \propto c_p + \mathcal{O}(c_p^2)$, was sich auch schon daraus ergibt, dass die thermodynamische Skalenfunktion \mathcal{P} in diesem Limes verschwindet. Am Θ -Punkt ($\tilde{z} = 0$, $N \rightarrow \infty$) ist $u_3 = 0$ und damit auch $W_R = 0$, wodurch dort auch bei konstantem Überlapp der osmotische Druck verschwindet ($\Pi \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{T \rightarrow \Theta} c_p \rightarrow 0$).

In Abbildung 3.2 sieht man, dass der osmotische Druck $\tilde{R}_0^3 \Pi$ als Funktion des Überlapps \tilde{s} in 1-loop-Näherung immer kleiner ist als die tree-Näherung und mit anwachsendem Überlapp immer weniger steil als diese ansteigt. Für $\tilde{z} = -0.5$ flacht die Kurve im Bereich von $\tilde{s} \approx 0.3$ ab. Dort wird sich für noch tiefere Temperaturen der Entmischungspunkt (Sattelpunkt im osmotischen Druck) für diese Kettenlänge befinden. Der osmotische Druck für endlichen Überlapp im thermodynamischen Gleichgewicht kann also nicht negativ werden, da die homogene Lösung schon für höhere Temperaturen nicht mehr thermodynamisch stabil ist.

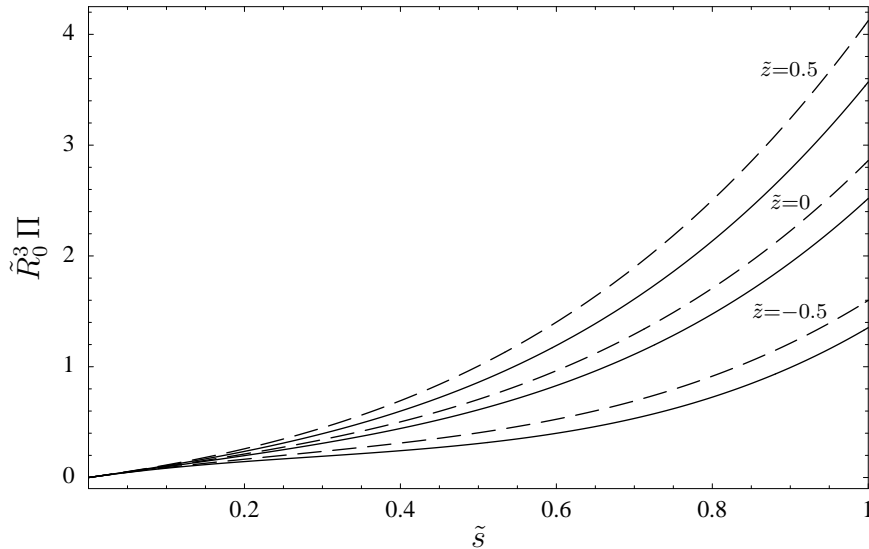


Abbildung 3.2: Der osmotische Druck bei exponentieller Kettenlängenverteilung als Funktion des Überlapps für $s_n N = 10^5$ in tree- (gestrichelte Kurven) und 1-loop-Näherung (durchgezogene Kurven).

Andere Kettenlängenverteilungen

Um den Einfluss der Kettenlängenverteilung auf das 1-loop-Ergebnis des osmotischen Drucks bei endlichem Überlapp zu untersuchen, müssen wir die loop-Integrale $J_1(W, [p])$ (3.20), $J_2(W, [p])$ (3.9) und $J_3([p])$ (3.11) auch für andere Verteilungsfunktionen bestimmen. Dabei haben wir uns auf die Schultz-Verteilungen $p_2(y) = 4ye^{-2y}$ und $p_\infty(y) = \delta(1 - y)$ mit $y = n/N$ beschränkt, die in Abbildung 2.6 dargestellt sind. Beide unterscheiden sich qualitativ von der exponentiellen Kettenlängenverteilung $p_1(y) = e^{-y}$. Die reduzierte Verteilungsfunktion $p_2(y)$ ist zwar immer noch eine sehr breite Verteilung, hat jedoch im Gegensatz zu $p_1(y)$ ihr Maximum bei einer nicht verschwindenden Kettenlänge. Kurze Ketten $n \ll N$ werden wie n/N unterdrückt und auch lange Ketten $n \gg N$ kommen weniger häufig vor als bei $p_1(y)$. Dabei hat $p_2(y)$ den Vorteil gegenüber anderen reduzierten Verteilungsfunktionen mit $\sigma > 1$, dass sich auch die Integrale $J_1(W, [p_2])$ und $J_2(W, [p_2])$ mit einem Formelmanipulationsprogramm noch geschlossen aus-

werten lassen. $J_3([p_\sigma])$ hingegen lässt sich für alle $\sigma \geq 1$ explizit bestimmen. Für den monodispersen Fall ($p_\infty(y)$), der das andere Extrem zu $p_1(y)$ ist, da hier nur eine Kettenlänge $n = N$ in der Lösung vorkommt, ist $J_3([p_\infty]) = 1$, während die anderen Integrale nur noch numerisch bestimmt werden können.

In Abbildung 3.3 haben wir den osmotischen Druck als Funktion des Überlapps für diese drei Kettenlängenverteilungen dargestellt. Bei gegebenem Überlapp ist der osmotische Druck für eine exponentielle Kettenlängenverteilung immer größer als für eine weniger breite Verteilungsfunktion und bei einem monodispersen System ist er am geringsten. Der Polydispersitätseffekt ist aber offensichtlich für die hier dargestellten Werte des Überlapps sehr klein.

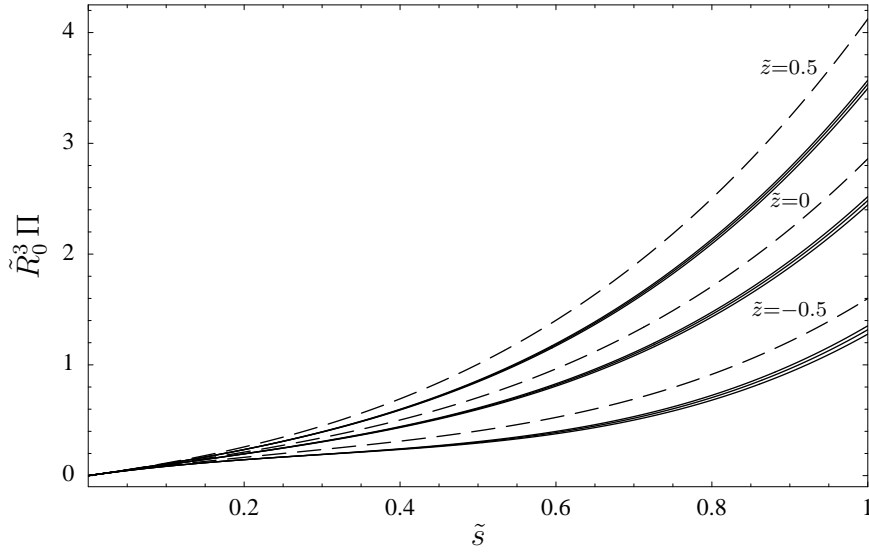


Abbildung 3.3: Der osmotische Druck für $s_n N = 10^5$ in 1-loop mit verschiedenen Kettenlängenverteilungen $p_\sigma(y)$ (durchgezogene Kurven von oben nach unten: $\sigma = 1$ (exponentiell), $\sigma = 2$ und $\sigma = \infty$ (monodispers)) im Vergleich mit der tree-Näherung (gestrichelte Kurven).

3.2.2 Semidiluter Limes

Im semidiluten Limes ($c = \text{const}$, $N \rightarrow \infty$) erhalten wir den osmotischen Druck in 1-loop-Näherung, indem wir in Gleichung (2.111) die renormierte thermodynamische Skalenfunktion in 1-loop aus (3.22) einsetzen. Darin ersetzen wir dann die renormierten Variablen mit Hilfe der Renormierungsgruppenabbildungen für den semidiluten Limes ((2.107) und (2.108)) und erhalten damit den osmotischen Druck als Funktion der Konzentrationsvariablen \tilde{c} und der Temperaturvariablen $\tilde{\beta}_e = s_e \beta_e$ als

$$\ell^3 \Pi = \ell^3 c_p \mathcal{P}_R(c_{pR}, N_R, u_e, u_3) = \tilde{\mathcal{P}}(\tilde{\beta}_e, \tilde{c}, u_3) \quad . \quad (3.34)$$

3 Osmotischer Druck in 1-loop

Der Einkettenbeitrag in der 1-loop-Korrektur zum reduzierten Dreier-Vertex zwischen den irreduziblen Anteilen verschwindet im semidiluten Limes, da er geht wie

$$\ell^3 c_p c_{pR} N_R^{3/2} J_3([p]) = \frac{\ell}{\ell_R N_R^{1/2}} \tilde{c} J_3([p]) \xrightarrow[N_R \rightarrow \infty]{\tilde{c} = \text{const}} 0 \quad . \quad (3.35)$$

Auch der 0-loop-Beitrag aus $K^{(0,0)} = \ell^3 c_p$ trägt zu $\ell^3 \Pi$ im semidiluten Limes nicht bei.

Des Weiteren divergiert im semidiluten Limes der Überlapp $\tilde{s} \rightarrow \infty$ und somit auch W_R aus Gleichung (3.26). Die beiden loop-Integrale J_1 in (3.20) und J_2 in (3.9) liefern somit nur einen Beitrag für $D_p(x) \rightarrow 0$ (d. h. $x \rightarrow \infty$ wegen (2.64)), da die übrigen Beiträge im Integranden sonst wie W_R^{-2} bzw. W_R^{-1} unterdrückt werden. Durch Aufspalten der Integrale $\int_0^\infty dx = \int_0^a dx + \int_a^\infty dx$ für $0 \ll a \ll 2W_R$ kann man deswegen den ersten Term vernachlässigen. In dem zweiten Term kann man nun die polydisperse Debye-Funktion $D_p(x)$ und deren Ableitung $D'_p(x)$ durch ihre Entwicklung für große Argumente aus Gleichung (2.64) ersetzen. Die Integrale werden dadurch unabhängig von der Polydispersitätsverteilung, so wie man es im semidiluten Limes erwartet. Man erhält dadurch für J_1

$$J_1(W_R) = -4 \int_a^\infty dx \frac{x^{\frac{1-\epsilon}{2}}}{(x + 2W_R)^2} (1 + \mathcal{O}(x^{-1})) \quad (3.36)$$

$$\xrightarrow{W_R \rightarrow \infty} -4(2W_R)^{-\frac{1+\epsilon}{2}} \int_0^\infty dx \frac{x^{\frac{1-\epsilon}{2}}}{(1+x)^2} \quad .$$

Das übrig gebliebene Integral ist eine Beta-Funktion und für $\epsilon = 0$ ist

$$J_1(W_R) = -\pi \sqrt{\frac{2}{W_R}} \quad . \quad (3.37)$$

Genauso ergibt sich für das andere loop-Integral im semidiluten Limes

$$J_2(W_R) = 2\pi \sqrt{\frac{2}{W_R}} \quad . \quad (3.38)$$

Setzt man diese Ergebnisse in die renormierte thermodynamische Skalenfunktion ein, so erhält man für den osmotischen Druck im semidiluten Limes in $d = 3$

$$\ell^3 \Pi = \frac{(4\pi)^{3/2}}{4} \tilde{\beta}_e \tilde{c}^2 u_3^{4/11} + \frac{(4\pi)^3}{18} \tilde{c}^3 u_3 \left[1 + \frac{3}{4\pi\sqrt{2}} \left(\frac{\tilde{W}_R}{\tilde{c}^3} \right)^{1/2} \right] \quad (3.39)$$

$$- \frac{1}{6\pi\sqrt{2}} \tilde{c}^3 \left(\frac{\tilde{W}_R}{\tilde{c}^3} \right)^{3/2} + \mathcal{O}(2\text{-loop}) \quad ,$$

mit der renormierten Wechselwirkungsenergie im semidiluten Limes aus Gleichung (2.80)

$$\tilde{W}_R = \ell^3 c_p W_R = \frac{(4\pi)^{3/2}}{2} \tilde{\beta}_e \tilde{c}^2 u_3^{4/11} + \frac{(4\pi)^3}{6} \tilde{c}^3 u_3 \quad . \quad (3.40)$$

Diese muss immer positiv sein, damit die loop-Integrale und auch der osmotische Druck reell sind. Das bedeutet, dass es in Abhängigkeit von der Konzentration \tilde{c} eine untere Schranke für die Temperaturvariable $\tilde{\beta}_e$ gibt

$$\tilde{\beta}_e \geq -\frac{(4\pi)^{3/2}}{3} \tilde{c} u_3^{7/11} \quad . \quad (3.41)$$

Ist $\tilde{\beta}_e$ gleich dieser unteren Schranke, so ist $\tilde{W}_R = 0$ und die 1-loop-Korrekturen verschwinden. Bei dieser Temperatur ist der osmotische Druck gegeben durch die tree-Näherung. Da die Spinodale für die tree-Näherung aus Gleichung (2.123) aber oberhalb dieser Schranke liegt, ist bei $\tilde{W}_R = 0$ der osmotische Druck negativ. Die 1-loop-Näherung ist im semidiluten Limes also auch in der Nähe des Phasenübergangs noch sinnvoll.

Für $\tilde{\beta}_e(\Theta) = 0$ ist \tilde{W}_R/\tilde{c}^3 nur noch logarithmisch über u_3 von der Konzentration abhängig. Die beiden 1-loop-Korrekturen sind dann proportional zu $\tilde{c}^3 u_3^{3/2}$, so dass sich für den osmotischen Druck bei der Θ -Temperatur

$$\ell^3 \Pi = \frac{(4\pi)^3}{18} \tilde{c}^3 u_3 \left[1 + \sqrt{\frac{\pi}{3}} u_3^{1/2} \right] + \mathcal{O}(2\text{-loop}) \quad (3.42)$$

ergibt. Am Θ -Punkt ändert sich somit das Verhalten von $\Pi \propto \tilde{c}^3$ für $\tilde{c} \rightarrow 0$ aus der tree-Näherung durch die 1-loop-Korrekturen im semidiluten Limes nicht. In der Nähe des Θ -Punkts treten für $\tilde{\beta}_e = 0$ zusätzliche logarithmische Korrekturen aus dem Term $u_3^{3/2}$ auf, die aber für $\tilde{c} \rightarrow 0$ schneller als das führende Verhalten aus der tree-Näherung verschwinden. Anders als für endlichen Überlapp erreichen wir hier den Θ -Punkt, indem wir als erstes den Limes $N \rightarrow \infty$ durchführen und dann erst $\tilde{\beta}_e = 0$ setzen. Das führt zu diesem grundsätzlich anderen Verhalten des osmotischen Drucks, wie auch aller anderen thermodynamischen Observablen im semidiluten Limes, in der Nähe des Θ -Punkts.

In Abbildung 3.4 ist der osmotische Druck im semidiluten Limes für unterschiedliche Temperaturen in dem Konzentrationsbereich geplottet, in dem die loop-Entwicklung verlässliche Ergebnisse liefert. Für $\tilde{\beta}_e = 0.1$ ist für diese \tilde{c} die tree-Näherung fast immer größer als das 1-loop-Ergebnis. Das bedeutet, dass die negative 1-loop-Korrektur aus $K^{(0,0)}$ für kleine Konzentrationen und positives $\tilde{\beta}_e$ größer ist als die positive aus dem reduzierbaren Dreier-Vertex, was man auch leicht anhand von Gleichung (3.39) und (3.40) verifizieren kann. Erst für größere Konzentrationen wird die 1-loop-Näherung auch für eine repulsive Zweier-Wechselwirkung größer als die tree-Näherung. Für $\tilde{\beta}_e < 0$ ist hingegen der osmotische Druck für kleine Konzentrationen negativ. Das bedeutet, dass hier die

3 Osmotischer Druck in 1-loop

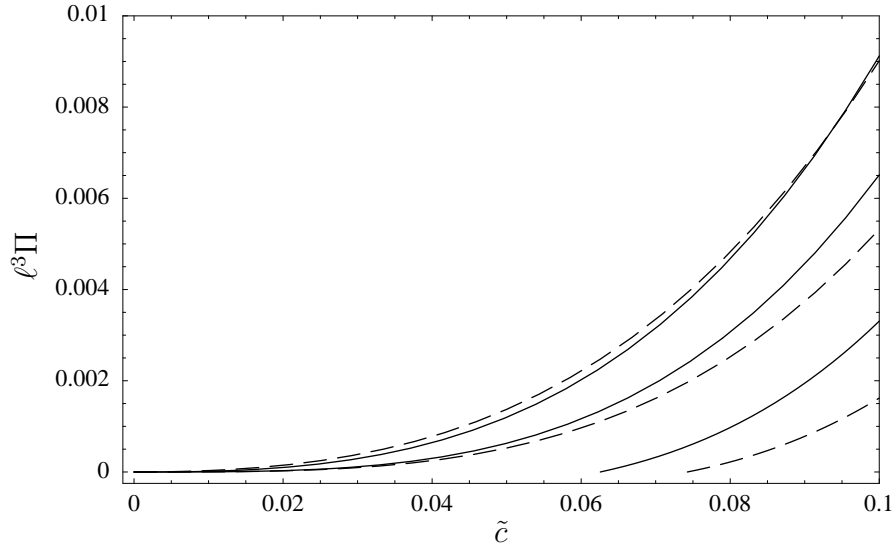


Abbildung 3.4: Der osmotische Druck im semidiluten Limes als Funktion von \tilde{c} für $\tilde{\beta}_e = \{0.1, 0, -0.1\}$ (von oben nach unten). Die gestrichelten Kurven stellen die tree-Näherung dar, während die durchgezogenen die 1-loop-Ergebnisse zeigen.

homogene Lösung thermodynamisch instabil ist und deswegen eine Phasentrennung in eine Phase höherer Konzentration und eine Phase mit Konzentration $\tilde{c} = 0$ auftritt. Dieser Bereich ist deswegen in Abbildung 3.4 nicht dargestellt.

Das scheinbar qualitativ andere Verhalten des osmotischen Drucks im semidiluten Limes im Vergleich zu seinem Verhalten bei endlichem Überlapp in Abbildung 3.2 bzw. 3.3 wird durch die unterschiedlichen aufgetragenen Variablen hervorgerufen. Plotten wir für einen endlichen Überlapp auch $\ell^3 \Pi = \tilde{R}_0^3 \Pi / (N_{S_n})^{3/2}$ über $\tilde{c} = \tilde{s} / (N_{S_n})^{1/2}$, so ist auch dort die tree-Näherung für kleine Konzentrationen immer größer als das 1-loop-Ergebnis und wird auch erst für größere Konzentrationen kleiner als dieses. Allerdings hat im semidiluten Bereich der osmotische Druck für $\tilde{c} \rightarrow 0$ immer eine positive Steigung, so dass er auch für $\tilde{z} < 0$ nicht negativ werden kann, da vorher ein Sattelpunkt entsteht, bei dem der Entmischungspunkt der homogenen Polymerlösung liegt.

3.2.3 Entmischungskurven

Im vorigen Abschnitt haben wir gesehen, dass der osmotische Druck in 1-loop-Näherung bei endlichem Überlapp von der reduzierten Polydispersitätsverteilungsfunktion $p_\sigma(y)$ bzw. von der über die Polydispersität gemittelten Debye-Funktion abhängt. Deswegen wollen wir nun die Entmischungspunkte für die dort betrachteten Kettenlängenverteilungen bestimmen und sie mit den von der Polydispersität unabhängigen Ergebnissen für die tree-Näherung und im semidiluten Limes vergleichen.

Endlicher Überlapp

Die Bedingungen für die Entmischungspunkte der homogenen Polymerlösung bei einem endlichen Überlapp ($\tilde{s}_{\text{cr}}(N, [p])$, $\tilde{z}_{\text{cr}}(N, [p])$) in (2.121) lassen sich, wegen der logarithmischen Überlappabhängigkeit von $u_3(\tilde{s}, N)$, auch schon in tree-Näherung nur noch numerisch auflösen. Dazu führen wir eine neue Kettenlängenvariable $\tilde{N} = s_n N$ ein, um die Abhängigkeit von der nicht universellen Integrationskonstante zu absorbieren. Diese geben wir bei der Bestimmung der Entmischungspunkte bei einem endlichen Überlapp vor. Den Überlapp \tilde{s} und die resummierte Dreier-Kopplung u_3 fassen wir gemäß Gleichung (2.103) bzw. (2.90) als Funktion der renormierten mittleren Kettenlänge N_R auf, während $\tilde{z} = \tilde{\beta}_e \tilde{N}^{1/2}$ die Temperaturvariable darstellt. Die Ableitungen des osmotischen Drucks nach dem Überlapp in (2.121) ersetzen wir durch Ableitung nach der renormierten Kettenlänge. Dieses Gleichungssystem liefert numerische Werte für $(N_{R,\text{cr}}(\tilde{N}, [p])$, $\tilde{z}_{\text{cr}}(\tilde{N}, [p])$), aus denen wir die physikalisch interessanten Größen

$$\tilde{\beta}_{e,\text{cr}} = s_e \beta_{e,\text{cr}} = \frac{\tilde{z}_{\text{cr}}}{\tilde{N}^{1/2}} \quad (3.43)$$

und

$$\tilde{s}_{\text{cr}} = \sqrt{\frac{6}{(4\pi)^3} \frac{N_{R,\text{cr}} - 1}{u_3(\tilde{N}/N_{R,\text{cr}})}} \quad (3.44)$$

berechnen können. Den Überlapp \tilde{s} haben wir dabei durch die Wahl des Renormierungspunkts in Gleichung (2.103) als Funktion des Parameters N_R ausgedrückt. $\tilde{\beta}_e \propto \frac{T-\Theta}{\Theta}$ ist die Temperaturvariable, die den relativen Abstand zur Θ -Temperatur angibt. Die numerischen Ergebnisse für die so bestimmten Entmischungspunkte in tree- und 1-loop-Näherung sind für neun ausgewählte Kettenlängen zwischen $\tilde{N} = 10^2$ und $\tilde{N} = 10^6$ in Abbildung 3.5 dargestellt. Die berechneten Punkte bei gleicher Kettenlänge sind mit denselben Zahlen gekennzeichnet. Die Punkte, die zu derselben Polydispersitätsverteilung gehören, sind dabei durch durchgezogene Geraden miteinander verbunden.

Qualitativ unterscheiden sich die Entmischungskurven kaum. Jedoch sind die Entmischungspunkte aus unserem 1-loop-Ergebnis bei gleicher mittlerer Kettenlänge im Vergleich zu denen in tree-Näherung deutlich hin zu kleinerem Überlapp und für $\tilde{N} \lesssim 10^4$ auch hin zu höheren Temperaturen verschoben. Das war zu erwarten, da durch die 1-loop-Korrekturen jetzt die Ketten mit sich selber wechselwirken. Die Entmischung, die nun getrieben wird durch den Kollaps von einzelnen Knäuelen, findet eher statt, als wenn jedes Segment nur mit der mittleren Segmentdichte der Lösung wechselwirken kann.

Zudem ist der Einfluss der Polydispersität der Lösung auf das 1-loop-Ergebnis deutlich zu erkennen. Die Entmischungstemperatur ändert sich in Abhängigkeit von der Kettenlängenverteilung bei gleicher mittlerer Kettenlänge kaum. Der Überlapp am Entmischungspunkt variiert hingegen stark. So entmischt die Lösung

3 Osmotischer Druck in 1-loop

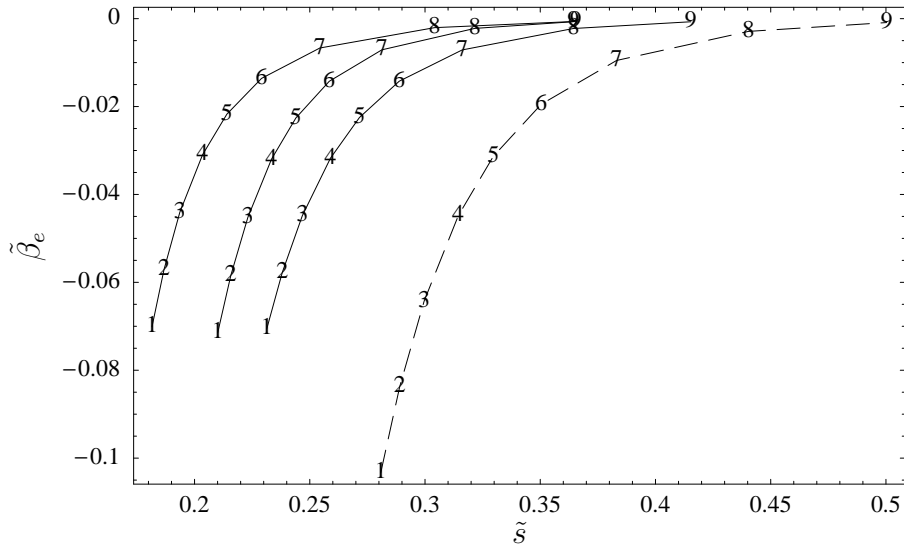


Abbildung 3.5: Die Entmischungspunkte in Abhängigkeit vom Überlapp für Kettenlängen $s_n N = \tilde{N} = \{100, 150, 250, 500, 1000, 2500, 10^4, 10^5, 10^6\}$ (durchnummeriert von 1 bis 9) in tree-Näherung (gestrichelte Linie) und 1-loop für $\sigma = 1$, $\sigma = 2$ und $\sigma = \infty$ (durchgezogene Linien von links nach rechts).

für $\tilde{N} \lesssim 10^5$ bei vorgegebener mittlerer Kettenlänge und Temperatur bei exponentieller Kettenlängenverteilung schon bei kleinerem Überlapp als bei einer monodispersen Kettenlängenverteilung. Die Entmischungskurve für eine Lösung, deren Polydispersitätsverteilung durch eine Schultz-Verteilung mit $\sigma = 2$ beschrieben wird, liegt zwischen diesen beiden Extremen und nähert sich für große mittlere Kettenlängen an die Kurve bei exponentieller Kettenlängenverteilung an. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre, dass eine stark polydisperse Lösung mehr Möglichkeiten hat, ihre freie Energie zu minimieren, da die Kettenlängenverteilung in den beiden entmischten Phasen nicht festgelegt ist, sondern nur die Polydispersität der gesamten Lösung vorgegeben wird. Die Anzahl der Freiheitsgrade der Lösung ist somit für breitere Verteilungsfunktionen größer, was zu einer Entmischung schon bei kleineren Konzentrationen führen kann. Dabei wäre es auch möglich, dass die Phasentrennung in einem System mit vielen sehr unterschiedlich langen Ketten dadurch zustande kommt, dass die kürzeren Ketten schon bei kleinen Konzentrationen kollabieren, während die längeren Ketten noch als ausgedehnte Knäuele in der Lösung verbleiben können. Wollte man diese Situation genauer analytisch untersuchen, so führt das auf Funktionalgleichungen in der Polydispersität der Untersysteme, die minimiert werden müssten, was ein schwieriges Unterfangen ist und hier deswegen nicht weiter verfolgt werden soll.

Für große mittlere Kettenlängen wächst der Überlapp am Entmischungspunkt immer stärker an. In mean-field-Näherung und unter Vernachlässigung der logarithmischen Abhängigkeit von $u_3(\tilde{N}, \tilde{s})$ erhält man, dass $\tilde{s}_{\text{cr}} \propto u_3^{-1/2}$ ist. Da am

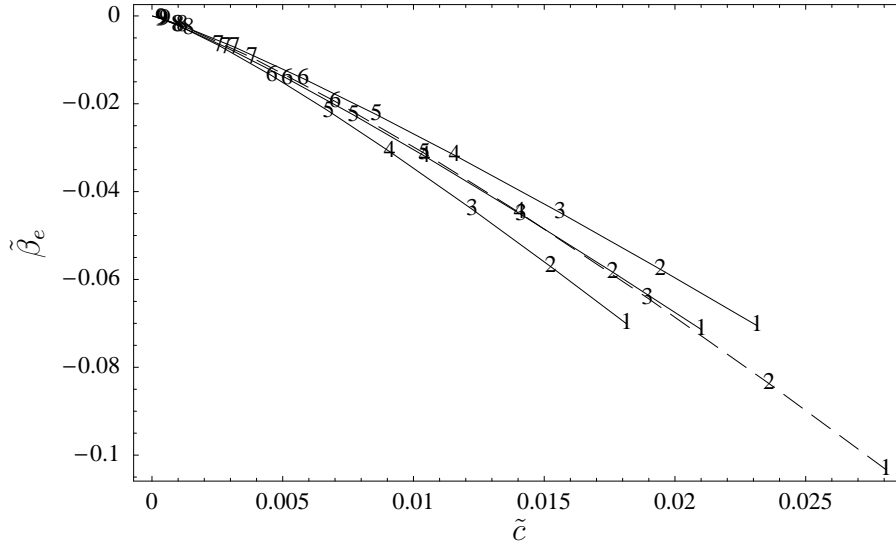


Abbildung 3.6: Die Entmischungspunkte in Abhängigkeit der Segmentkonzentration. Die Zuordnung der Kurven entspricht der in Abbildung 3.5.

Θ -Punkt die Dreier-Kopplung logarithmisch verschwindet, würde das bedeuten, dass dort der Überlapp am Entmischungspunkt logarithmisch divergiert und sich somit die dort unendlich langen Ketten bei verschwindender Segmentkonzentration \tilde{c} sehr stark durchdringen. Auf Grund der impliziten, logarithmischen Form von u_3 im Semidiluten kann diese Situation jedoch im Rahmen unserer trikritischen 1-loop-Näherung nicht weitergehend analytisch untersucht werden.

Um nun diese Entmischungspunkte bei einem endlichen Überlapp mit dem Phasendiagramm aus Abbildung 1.1 vergleichen zu können, müssen wir den Überlapp gemäß

$$\tilde{c}_{\text{cr}} = \ell^3 c_{\text{cr}} s_n = \frac{\tilde{s}_{\text{cr}}}{\tilde{N}^{1/2}} \quad (3.45)$$

auf die Segmentkonzentration umrechnen, wie wir sie in Gleichung (2.107) für den semidiluten Limes eingeführt haben. Sie entspricht dem Volumenanteil der Polymere an dem Gesamtvolumen der Lösung, wie es sonst häufig zur Beschreibung von Polymerlösungen benutzt wird. In Abbildung 3.6 erkennt man nun direkt, dass die Entmischungspunkte für $\tilde{N} \rightarrow \infty$ in den Θ -Punkt bei $\tilde{c} = 0$ und $\tilde{\beta}_e = 0$ hineinlaufen. Die tree-Näherung liegt dabei zufällig fast genau auf der Kurve zu $\sigma = 2$, allerdings mit derselben Verschiebung hin zu kleineren Konzentrationen und höheren Temperaturen, wie wir sie auch schon in Abbildung 3.5 beobachten konnten.

Semidiluter Limes

Um die Entmischungskurve bzw. die Spinodale im semidiluten Limes zu bestimmen, müssen wir, wie wir in Abschnitt 2.5 diskutiert haben, den osmotischen Druck gleich Null setzen und nach $\tilde{\beta}_{e,\infty}$ auflösen. Wie man auch schon an Abbildung 3.4 erkennen kann, existiert unser 1-loop–Ergebnis auf der Spinodalen. Außerdem sind die 1-loop–Korrekturen zum osmotischen Druck am Entmischungspunkt $(\tilde{\beta}_{e,\infty}, \tilde{c}_\infty)$ der tree-Näherung im semidiluten Limes positiv, was man leicht durch Einsetzen des Ergebnisses für die Spinodale in tree-Näherung aus Gleichung (2.123) in die 1-loop–Korrekturen in (3.39) verifiziert. Das bedeutet, dass die Spinodale im semidiluten Limes in 1-loop, im Vergleich zu dem Ergebnis in tree-Näherung, hin zu kleineren Konzentrationen bzw. tieferen Temperaturen verschoben wird.

Setzen wir jetzt W_R aus Gleichung (3.40) in das 1-loop–Ergebnis für den osmotischen Druck im semidiluten Limes aus Gleichung (3.39) ein und setzen dieses gleich Null. Dadurch erhalten wir wegen des Terms proportional zu $W_R^{3/2}$ eine kubische Gleichung für $\tilde{\beta}_{e,\infty}$, deren Lösungen man sich mittels eines Formelmanipulationsprogramms beschaffen kann. Bei einer der drei Lösungen ist $\tilde{\beta}_{e,\infty}(\tilde{c}_\infty) \geq 0$, und scheidet somit als mögliche Entmischungskurve aus. Bei den anderen beiden Lösungen ist immer $\tilde{\beta}_{e,\infty}(\tilde{c}_\infty) \leq 0$, wobei die eine immer über der tree-Näherung, die andere immer unter der tree-Näherung liegt. Die letztere ist aufgrund der Diskussion im vorherigen Absatz die gesuchte Spinodale im semidiluten Limes.

In Abbildung 3.7 haben wir diese zusammen mit dem Ergebnis für die tree-Näherung und den Entmischungspunkten für einen endlichen Überlapp aus Abbildung 3.6 geplottet. Es stellt das Phasendiagramm von Polymerlösungen in 0-loop– und 1-loop–Näherung dar, soweit es uns in unserer trikritischen Theorie zugänglich ist. Daran wird deutlich, dass die Entmischungstemperatur im semidiluten Limes in 1-loop–Näherung schon für einen geringen Volumenanteil der Polymere deutlich tiefer liegt als die der tree-Näherung und somit eine nicht zu vernachlässigende Korrektur für die Spinodale liefert. Ferner sieht man, dass das unterschiedliche asymptotische Verhalten in der Nähe des Θ -Punkts sich auch deutlich in den Entmischungskurven niederschlägt. Für $\tilde{c} \rightarrow 0$ laufen die Entmischungskurven mit unterschiedlichen Steigungen in den Θ -Punkt. Dadurch liegen die Entmischungspunkte für endlichen Überlapp bei gleicher Konzentration immer bei niedrigeren Temperaturen als im semidiluten Limes, unabhängig von der speziellen Kettenlängenverteilung. Das muss allein schon deswegen so sein, weil die Spinodale im semidiluten Limes das Gebiet, in dem eine Phasentrennung überhaupt auftreten kann, nach oben hin begrenzt.

Auch ist das Verhältnis der Entmischungskonzentrationen $\tilde{c}_\infty/\tilde{c}_{cr}$ für alle Kettenlängenverteilungen kleiner als drei. Im Besonderen ist die Entmischungskurve im monodispersen Fall, der in Simulationen typischerweise benutzt wird, deutlich näher an dem 1-loop–Ergebnis im semidiluten Limes, was bedeutet, dass $\tilde{c}_\infty/\tilde{c}_{cr}$ für die hier betrachteten Kettenlängen deutlich kleiner als drei ist. Erst in unmittelbarer Nähe zum Θ -Punkt ($N \rightarrow \infty$), wo sowohl die logarithmischen Korrektu-

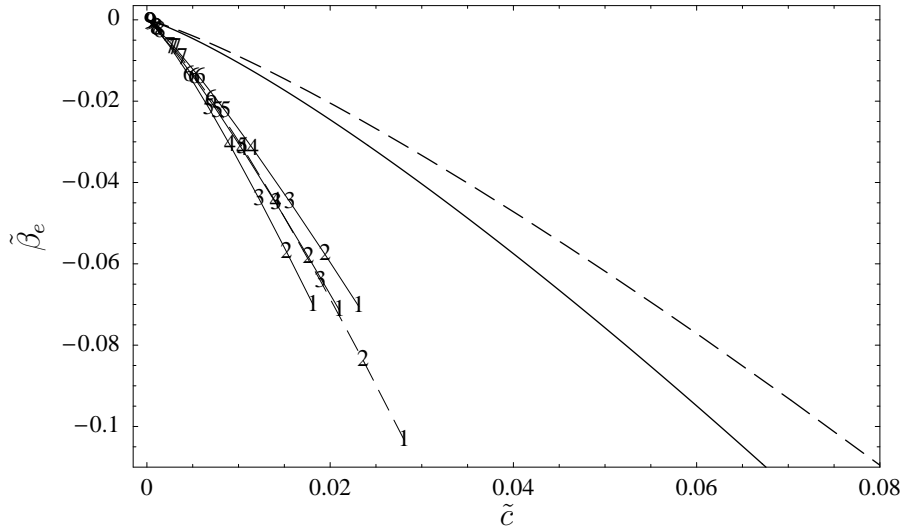


Abbildung 3.7: Die Entmischungskurven im semidiluten Limes in tree-Näherung (gestrichelt) und 1-loop-Näherung (durchgezogen) im Vergleich zu den Entmischungspunkten für endlichen Überlapp aus Abbildung 3.6.

ren in den Wechselwirkungen als auch die 1-loop-Korrekturen vernachlässigt werden können, wird der von der mean-field-Theorie vorhergesagte Wert $\tilde{c}_\infty/\tilde{c}_{\text{cr}} = 3$ erreicht. Dieser Kettenlängenbereich ist jedoch sowohl im Experiment als auch in Simulationen nicht zugänglich.

Die Koexistenzkurven durch eine Maxwell-Konstruktion numerisch zu bestimmen, wie es in der tree-Näherung durchaus praktikabel ist, war uns nicht möglich. Die Konzentration in der polymerarmen Phase ging bei dem Versuch in den Bereich $\tilde{\beta}_e < \tilde{\beta}_{e,\text{cr}}$ vorzudringen abrupt gegen Null, so dass wir in unserer Numerik kein ausgedehntes Zweiphasengebiet finden konnten. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre, dass in der verdünnten Phase die immer stärker werdende attraktive Zweier-Wechselwirkung zwischen den Monomeren einer Kette nicht mehr genügend abgeschirmt werden kann. Aufgrund des Fehlens einer hard-core-Abstoßung in unserem Modell fallen die Knäuele dadurch sehr schnell auf einen Punkt zusammen. Dieser vollkommen unphysikalische Vorgang kann zu dem von uns beobachteten Verhalten der 1-loop-Näherung in der entmischten Phase führen.

4 Zweite Ordnung Störungstheorie

Bis hierhin haben wir die Korrekturen erster Ordnung zu mean-field artigen Ergebnissen für Skalenfunktionen diskutiert. Von der Behandlung des excluded-volume-Problems ($T > \Theta$, $n \gg 1$) ist bekannt, dass die in 1-loop-Ordnung berechneten Skalenfunktionen, kombiniert mit einer guten Näherung für den Renormierungsgruppenfluss, eine Fülle von Daten sehr gut wiedergeben. Experimentelle Daten von einer Genauigkeit, die es erlauben würde logarithmische Korrekturen bei der Θ -Temperatur zu identifizieren, liegen nicht vor. Doch würde man zunächst vermuten, dass die Störungstheorie erster Ordnung im Θ -Bereich eher noch besser ist als im excluded-volume-Gebiet, da im excluded-volume-Limes ($T > \Theta$, $n \rightarrow \infty$) die relevante Kopplung gegen einen endlichen Fixpunkt strebt, so dass die höheren Terme der Störungsreihe prinzipiell nicht verschwinden. Hingegen strebt die bei $T = \Theta$ einzig wesentliche Dreier-Kopplung asymptotisch gegen Null, wenn auch nur logarithmisch. Die Störungstheorie erster Ordnung ergibt im Limes langer Ketten die volle Korrektur zum Gaußschen Verhalten.

Dieses Bild wird jedoch durch eine Reihe von Beobachtungen getrübt. Ein umfangreicher Vergleich der in erster Ordnung berechneten Skalenfunktionen mit Monte-Carlo-Daten für verschiedene in Simulationen langer Einzelketten gemessene Größen zeigt keine sehr befriedigende Übereinstimmung (siehe z.B. [GH95] oder [HS99]). Des weiteren liegt eine Berechnung des dritten Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks A_3^{II} in zweiter Ordnung Störungstheorie aus [Sch99] vor:

$$\begin{aligned} A_3^{\text{II}} &= -2\Omega^2 \frac{\mathcal{Z}_c^{(3)}(n, n, n)}{(\mathcal{Z}^{(1)}(n))^3} + 6(A_2^{\text{II}})^2 \\ &= (4\pi)^3 \tilde{R}_0^6 e^{-\frac{8\pi}{33}u_3 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{4376}{3267} - \frac{449}{1089}\pi^2 \right) u_3^2} \left(\frac{u_3}{3} + 25.357 u_3^2 - 2.865 \tilde{z} u_3^{15/11} \right) . \end{aligned} \quad (4.1)$$

In diesem Ausdruck repräsentiert der Exponentialfaktor die Renormierungsgruppenstruktur und die Klammer ist das Ergebnis der renormierten Störungsreihe für die Skalenfunktion. Man sieht, dass der Koeffizient des Terms zweiter Ordnung (u_3^2) den des linearen Terms um fast zwei Größenordnungen übertrifft. Der lineare Term dominiert erst für $u_3(\lambda) \lesssim 10^{-3}$. Geht man von einem Anfangswert von $u_3(1) = \mathcal{O}(1)$ aus, so erfordert dies unerreichbare Kettenlängen der Größenordnung e^{1000} . Hinzu kommt, dass mit wachsender Kettenlänge der Konzentrationsbereich, in dem A_3^{II} gemessen werden kann, wie $N^{-3/2}$ schrumpft. Das Ergebnis (4.1) legt also nahe, dass das führende logarithmische Verhalten von A_3^{II} nie beobachtet werden kann.

Bei dieser Sachlage erscheint es uns sinnvoll, die Korrekturen zweiter Ordnung auch für andere Größen zu berechnen. Ist das Verhalten der Störungsreihe von A_3^{II} ein Sonderfall, oder spiegelt es das typische Verhalten der Störungsreihen im trikritischen Fall wieder? Diese Frage soll hier an Hand der Berechnung der Zustandssumme und des End-End-Abstands einer Einzelkette untersucht werden. Die Berechnung wird bis zur zweiten Ordnung in den Kopplungen durchgeführt. In diesem Zusammenhang sollten wir erwähnen, dass auch für das excluded-volume-Problem Rechnungen höherer Ordnung nur für wenige Einzelkettenobservablen durchgeführt worden sind. Die vielleicht wünschenswerte Berechnung der zweiten Ordnung der loop-Entwicklung für konzentrationsabhängige Observablen erfordert einen abschreckend hohen Aufwand.

4.1 Unrenormierte Störungsreihe

Im folgenden stellt es sich bei der Berechnung der Störungsreihe von R_e^2 als zweckmäßig heraus, die Zustandssumme der Einzelkette $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n)$ und den Beitrag zu R_e^2 aus dem erzeugenden Funktional $-\Delta_{\mathbf{p}}\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}, n)\Big|_{\mathbf{p}=\mathbf{0}}$ getrennt zu bestimmen, da dann in zweiter Ordnung alle nicht trivialen Integrale über die Segmentkoordinaten aus melonenförmigen Subdiagrammen kommen und somit vom selben Typ sind. Diese können durch eine geschickte Transformation dimensionsregularisiert in ϵ -Entwicklung analytisch ausgewertet werden.

Da wir die Integrale im naiven Kontinuumslikes der Ketten ausrechnen werden, in dem die Terme zur additiven Renormierung von β_2 aus Gleichung (2.22) nicht auftreten, setzen wir von vornherein $\beta_2 = \beta_e$. Des Weiteren absorbieren wir den Volumenfaktor $\Omega/(4\pi\ell^2)^{d/2}$, wie schon in Gleichung (2.12), sowohl im erzeugenden Funktional des End-End-Abstands $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}, n)$ als auch in der Zustandssumme $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n)$. Da sich die Diagramme für $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n)$ und $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}, n)$ nur dadurch unterscheiden, dass bei der Zustandssumme der äußere Impuls \mathbf{p} an den Kettenenden verschwindet, während bei dem erzeugenden Funktional $\mathbf{p} \neq \mathbf{0}$ ist, haben wir sie nur einmal für ein allgemeines \mathbf{p} dargestellt.

4.1.1 $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n)$

Ordnung β_2 und β_3

Die Beiträge zur Zustandssumme in erster Ordnung ergeben sich nach dem Ausführen der \mathbf{k} -Integrationen aus Gleichung (2.18) im Kontinuumslikes als

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n) = & 1 - \beta_e n^{2-d/2} \int_{0 < j_1 < j_2 < 1} (j_2 - j_1)^{-d/2} \\ & - \beta_3 n^{3-d} \int_{0 < j_1 < j_2 < j_3 < 1} (j_2 - j_1)^{-d/2} (j_3 - j_2)^{-d/2} \quad , \end{aligned} \quad (4.2)$$

dabei haben wir die Kettenlänge aus dem Integral herausgskalt. Schreibt man die Integrale über die Segmente j_i um auf Integrale über die Segmentabstände $s_i=j_{i+1} - j_i$, so lassen sich diese einfach ausführen und man erhält den dimensionsregularisierten Beitrag zur Einkettenzustandssumme als

$$\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n) = 1 - \beta_e n^{2-d/2} \frac{4}{(d-2)(d-4)} - \beta_3 n^{3-d} \frac{4}{(d-2)^2} \frac{\Gamma^2(2-d/2)}{\Gamma(4-d)} \quad . \quad (4.3)$$

Da wir kompliziertere Diagramme nur in ϵ -Entwicklung ausrechnen können, ersetzen wir d durch $3 - \epsilon$ und entwickeln in Potenzen von ϵ . Dabei ist β_e von der Ordnung ϵ^0 und β_3 von der Ordnung ϵ^1 . Um also unser Ergebnis konsistent in zweiter Ordnung Störungstheorie zu bekommen, müssten wir den Term proportional zu β_e bis Ordnung ϵ^2 und den proportional zu β_3 bis Ordnung ϵ entwickeln. Da wir aber am Ende unser renormiertes Ergebnis nur für $d = 3$ (also $\epsilon = 0$) auswerten wollen, brauchen wir den renormierten Ausdruck nur bis zur dort nicht verschwindenden Ordnung ϵ^0 zu bestimmen. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass durch die Z-Faktoren aus (2.79) bei der Renormierung von β_e^1 und β_3^1 auch Terme zweiter Ordnung in den renormierten Kopplungen entstehen, die proportional zu ϵ^{-1} sind. Deswegen müssen die Beiträge in erster Ordnung unrenormierter Störungstheorie bis Ordnung ϵ^1 entwickelt werden, während in zweiter Ordnung nur Terme bis zur Ordnung ϵ^0 beitragen. Die hier benötigten dimensionsregularisierten Beiträge in erster Ordnung zur Zustandssumme einer Kette in ϵ -Entwicklung sind somit

$$\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n) = 1 + \beta_e n^{\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}} 4 - \beta_3 n^\epsilon 4\pi(1 + 2\epsilon - 2\epsilon \ln 2) + \mathcal{O}(\epsilon^2; \beta_e^2, \beta_e \beta_3, \beta_3^2) \quad . \quad (4.4)$$

Ordnung β_e^2

In Abbildung 4.1 sind die Diagramme, die in Ordnung β_e^2 auftreten, dargestellt. Um die Struktur der einzelnen Diagramme deutlicher hervorzuheben, haben wir zusätzlich zu den Polymerdiagrammen auch noch die zusammengezogenen Diagramme dargestellt. Diese erhält man, indem die Vertices auf einen Punkt zusammengezogen werden. Ein Punkt, an dem sich vier Linien treffen, entspricht dann einer Zweipunktwechselwirkung und wird in der Feldtheorie ein Vierer-Vertex genannt, während ein Sechser-Vertex einer Dreier-Wechselwirkung entspricht.

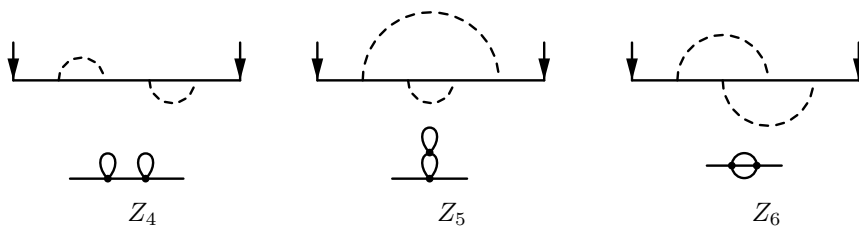



Abbildung 4.1: Diagramme zu $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}, n)$ in der Ordnung β_e^2 .


Faktorisieren die \mathbf{k} -Integrationen, wie in Z_4 und Z_5 , gegebenenfalls nach einer geeigneten Variablensubstitution, so schlägt sich das in den zusammengezogenen Diagrammen in einer Struktur des Typs  nieder, die „tadpole“ oder „Blase“ genannt wird. Der Prototyp einer Blase ist der Beitrag zu $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}, n)$ in erster Ordnung in β_e . Für Diagramme, die nur aus solchen Strukturen bestehen, lassen sich auch die Integrationen über die Segmente in Dimensionsregularisierung elementar ausführen. Skalt man die Kettenlängenabhängigkeit heraus, liefern sie dann im wesentlichen nur Γ -Funktionen, die nur noch von der Raumdimension abhängen.

Für den Beitrag Z_4 zur Zustandssumme $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n)$ ergibt sich so

$$\begin{aligned} Z_4 &= \beta_e^2 n^{4-d} \int_{0 < j_1 < j_2 < j_3 < j_4 < 1} (j_2 - j_1)^{-d/2} (j_4 - j_3)^{-d/2} \\ &= \beta_e^2 n^{1+\epsilon} \frac{4}{(1 - \epsilon^2)(1 + \epsilon)} \frac{\Gamma^2(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma(1 + \epsilon)} \\ &= \beta_e^2 n^{1+\epsilon} 4\pi(1 + \mathcal{O}(\epsilon^1)) \quad , \end{aligned} \tag{4.5}$$

wobei wir hier, wie oben diskutiert, nur Terme bis zur Ordnung ϵ^0 berücksichtigt haben. Ganz genauso erhält man in dieser Ordnung für den Beitrag aus Z_5 für $\mathbf{p} = \mathbf{0}$

$$\begin{aligned} Z_5 &= \beta_e^2 n^{4-d} \int_{0 < j_1 < j_2 < j_3 < j_4 < 1} (j_2 - j_1 + j_4 - j_3)^{-d/2} (j_3 - j_2)^{-d/2} \\ &= -\beta_e^2 n^{1+\epsilon} \frac{2}{1 - \epsilon^2} \frac{\Gamma^2(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma(1 + \epsilon)} \\ &= -\beta_e^2 n^{1+\epsilon} 2\pi(1 + \mathcal{O}(\epsilon^1)) \quad . \end{aligned} \tag{4.6}$$

Einen ganz anderen Typus von Diagrammen stellt der noch verbleibende Beitrag Z_6 zur Ordnung β_e^2 dar. Bei ihm faktorisieren die Impulsintegrale nicht, was sich in dem zusammengezogenen Diagramm in der Form einer so genannten „Melone“  äußert. Sie ist dadurch charakterisiert, dass zwei Vertices durch mehr als zwei Linien miteinander verbunden sind. Entsprechend der Anzahl der Linien in der Melone bezeichnet man das Diagramm Z_6 auch als eine Dreier-Melone. Mittels unserer Feynman-Regeln erhält man für diesen Beitrag zu $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n)$

$$Z_6 = (4\pi\ell^2)^d \beta_e^2 \sum_{0 < j_1 < j_2 < j_3 < j_4 < n} \int_{\mathbf{k}_1} e^{-\ell^2 \mathbf{k}_1^2 (j_2 - j_1)} \int_{\mathbf{k}_2} e^{-\ell^2 \mathbf{k}_2^2 (j_4 - j_3) - \ell^2 (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)^2 (j_3 - j_2)} \quad , \tag{4.7}$$

was sich durch Ausmultiplizieren des gemischten Terms und quadratische Ergänzung im Exponenten wieder auf einfache Gaußintegrale zurückführen lässt. Im

Kontinuumsliches ergibt sich daraus

$$\begin{aligned}
 Z_6 &= \beta_e^2 n^{4-d} \int_{0 < j_1 < j_2 < j_3 < j_4 < 1} [(j_3 - j_1)(j_4 - j_2) - (j_3 - j_2)^2]^{-d/2} \\
 &= \beta_e^2 n^{4-d} \int_{0 < s_1, s_2, s_3} \Theta(1 - s_1 - s_2 - s_3) (1 - s_1 - s_2 - s_3) \\
 &\quad [(s_1 s_2)^{-d/2} + (s_1 s_3)^{-d/2} + (s_2 s_3)^{-d/2}] \\
 &= \beta_e^2 n^{1+\epsilon} M_3(0, 1) \quad ,
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

dabei haben wir in dem ersten Schritt wieder das Integral auf die Segmentabstände $s_i = j_{i+1} - j_i$ umgeschrieben und dabei die Sprungfunktion $\Theta(x)$ benutzt, um alle Integrale über die Segmentabstände bis ∞ an der oberen Grenze ausdehnen zu können. In der letzten Zeile haben wir eine Bezeichnung für diesen Typ von Mehrfachintegralen eingeführt

$$M_m(\alpha, \beta) = \int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^m ds_i s_i^{-d/2} \right) \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right)^\beta \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i} \right)^{-(\alpha+d/2)} \quad , \tag{4.9}$$

wie er bei allen weiteren Melonen-Diagrammen auch vorkommen wird. Der Index m gibt dabei die Anzahl der Linien in der Melone an. Die Parameter α und β sind für die bei uns in der Zustandssumme vorkommenden Melonen immer $\alpha = 0$ und $\beta = 1$, während sie bei den entsprechenden Beiträgen zu R_e^2 aus $-\Delta_{\mathbf{p}} \mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}, n)|_{\mathbf{p}=0}$ auch die Werte $\alpha = 0$ und $\beta = 2$ bzw. $\alpha = 1$ und $\beta = 1$ annehmen werden. Alle diese Integrale lassen sich für $m \geq 3$ dimensionsregularisiert in ϵ -Entwicklung analytisch ausrechnen. Die entsprechenden Rechnungen sind im Anhang A zusammengefasst. Andere Strukturen als diese Melonen und Blasen kommen in zweiter Ordnung Störungstheorie nicht vor, da sich mit nur zwei Vertices keine anderen Diagramme konstruieren lassen. Erst in dritter Ordnung entstehen weitere neue Strukturen.

Mit dem Ergebnis für $M_3(0, 1)$ aus dem Anhang in Gleichung (A.26) erhalten wir

$$Z_6 = \beta_e^2 n^{1+\epsilon} 2\pi \left(\frac{1}{\epsilon} - 2 \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \tag{4.10}$$

und somit als Beitrag zur Zustandssumme der Einzelkette in Ordnung β_e^2

$$Z_4 + Z_5 + Z_6 = \beta_e^2 n^{1+\epsilon} 2\pi \left(\frac{1}{\epsilon} + 1 - 2 \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \quad . \tag{4.11}$$

Ordnung $\beta_e\beta_3$

Hier gibt es insgesamt zehn Möglichkeiten einen Zweier-Vertex und einen Dreier-Vertex auf einer Kette anzuordnen. Vier der Diagramme gehen durch Spiegelung der Kette nicht ineinander über. Da sie aber denselben Beitrag liefern, brauchen sie nicht getrennt berechnet zu werden und sind deswegen mit einem „2×“ in Abbildung 4.2 gekennzeichnet. Ferner sieht man an den zusammengezogenen Diagrammen, dass die Beiträge aus Z_{10} und Z_{11} identisch sind, da es egal ist, wo die Blasen an den Diagrammen hängen. Deswegen sind auch noch Z_8 und Z_9 identisch, so dass der Beitrag aus allen Diagrammen in der Ordnung $\beta_e\beta_3$

$$2Z_7 + 3Z_8 + 4Z_{10} + 1Z_{12} \tag{4.12}$$

ist.

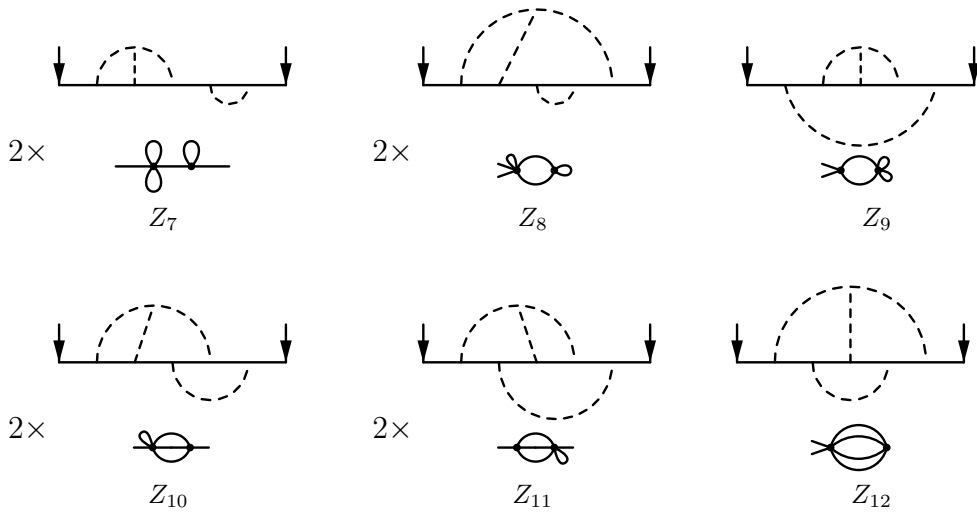


Abbildung 4.2: Diagramme zu $Z^{(1)}(\mathbf{p}, n)$ in der Ordnung $\beta_e\beta_3$.

Bis auf Z_{10} können die Diagramme mit den bisher vorgestellten Methoden berechnet werden, was im Anhang A.2.3 skizziert ist. Z_{10} stellt jedoch einen neuen Diagrammtyp dar. Er besteht aus einer Dreier-Melone $M_3(0, 1)$ und einer einzelnen Blase. Die Segmentintegration über die Blase faktorisiert mit denen in der Melone, wenn man aus den Integrationen der Melone $(1 - s_1)$ herauskalkt. Man erhält dadurch nach den Impulsintegrationen

$$\begin{aligned} Z_{10} &= \beta_e\beta_3 n^{5-3d/2} \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4} \Theta\left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i\right) \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i\right) \left(\prod_{i=1}^4 s_i\right)^{-d/2} \left(\sum_{i=2}^4 \frac{1}{s_i}\right)^{-d/2} \\ &= \beta_e\beta_3 n^{5-3d/2} M_3(0, 1) \int_{0 < s_1} \Theta(1 - s_1)(1 - s_1)^{4-d} s_1^{-d/2} \quad . \end{aligned} \tag{4.13}$$

Die s_1 -Integration liefert wieder Γ -Funktionen und mit dem Ergebnis für $M_3(0, 1)$ aus (A.26) ist

$$\begin{aligned} Z_{10} &= -\beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} \frac{2}{1 - \epsilon} \frac{\Gamma(2 + \epsilon) \Gamma(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2} - \frac{3\epsilon}{2})} M_3(0, 1) \\ &= -\beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} 8\pi \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 + 2 \ln 2 - 2 \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Zusammengefasst erhalten wir also für den Beitrag in der Ordnung $\beta_e \beta_3$ zu $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n)$ in ϵ -Entwicklung

$$2Z_7 + 3Z_8 + 4Z_{10} + 1Z_{12} = \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} 64\pi \left(-\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{8} + \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) . \quad (4.15)$$

Ordnung β_3^2

In dieser Ordnung müssen wir zwei Dreier-Vertices ($j_1 < j_2 < j_3$ und $j_4 < j_5 < j_6$) auf der Kette anordnen. Da sie nicht voneinander unterscheidbar sind, können wir voraussetzen, dass $j_1 < j_4$ sein muss, was auf insgesamt zehn unterschiedliche Polymerdiagramme führt. Diese sind in der Abbildung 4.3 dargestellt, wobei wir wieder die Beiträge mit einem „ $2\times$ “ gekennzeichnet haben, die durch Spiegelung der Kette nicht in sich selber übergehen. An den zusammengezogenen Diagrammen sieht man, dass $Z_{15} = Z_{16} = Z_{17}$ ist, so dass wir als Beitrag zur Zustandssumme $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n)$ in Ordnung β_3^2

$$1Z_{13} + 2Z_{14} + 4Z_{15} + 2Z_{18} + 1Z_{19} \quad (4.16)$$

mit äußerem Impuls $\mathbf{p} = \mathbf{0}$ erhalten.

Alle diese Diagramme lassen sich mit der bisher vorgestellten Vorgehensweise berechnen. Im Besonderen lassen sich die Segmentkoordinaten in Z_{13} und Z_{14} elementar ausintegrieren, während Z_{15} und Z_{18} jeweils in ein Produkt aus dem Beitrag der Melone und den Beiträgen der Blasen zerfällt. Die Ergebnisse für die jeweiligen Diagramme sind auch im Anhang A.2.3 aufgeführt.

Zusammengefasst ist der Beitrag in der Ordnung β_3^2 zu $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n)$ gegeben durch

$$\begin{aligned} &1Z_{13} + 2Z_{14} + 4Z_{15} + 2Z_{18} + 1Z_{19} \\ &= \beta_3^2 n^{2\epsilon} 2\pi^2 \left(93 \frac{1}{\epsilon} + 478 - 304 \ln 2 - 32 \ln 3 - 100 \ln 5 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) , \end{aligned} \quad (4.17)$$

und wir erhalten somit für die in ϵ entwickelte, unrenormierte Zustandssumme

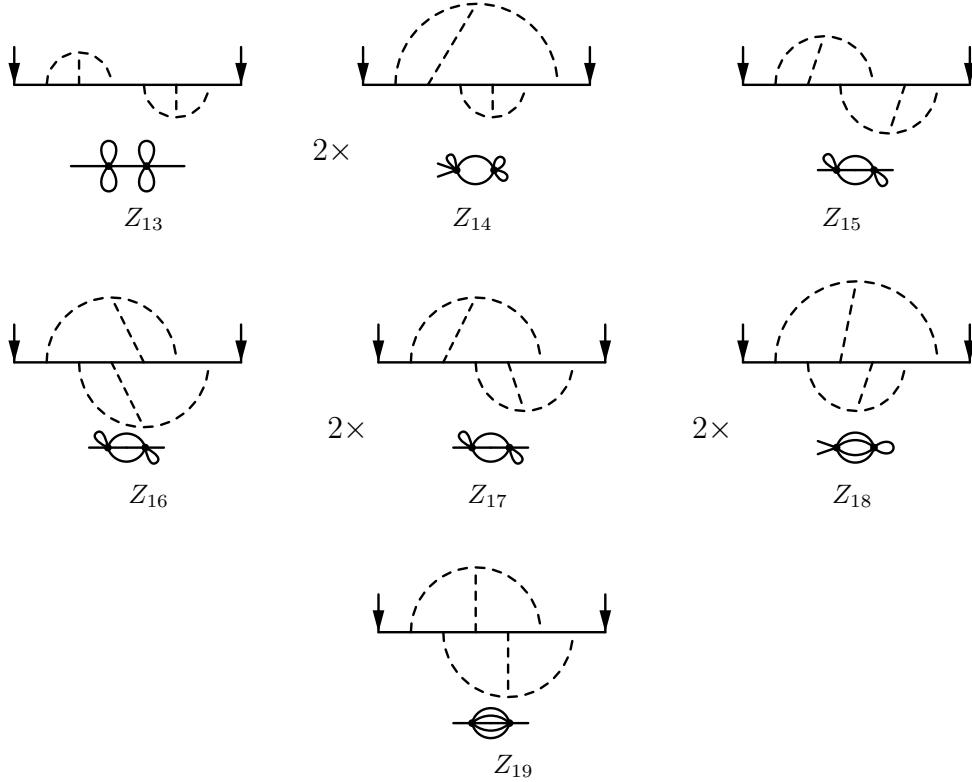


Abbildung 4.3: Diagramme zu $\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}, n)$ in der Ordnung β_3^2 .

einer Einzelkette der Länge n in der Ordnung $\mathcal{O}(\beta_e^2, \beta_e \beta_3, \beta_3^2)$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}, n) &= 1 + \beta_e n^{\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}} 4(1 + \mathcal{O}(\epsilon^2)) \\
 &\quad - \beta_3 n^\epsilon 4\pi(1 + 2\epsilon - 2\epsilon \ln 2 + \mathcal{O}(\epsilon^2)) \\
 &\quad + \beta_e^2 n^{1+\epsilon} 2\pi \left(\frac{1}{\epsilon} + 1 - 2 \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \\
 &\quad + \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} 64\pi \left(-\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{8} + \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \\
 &\quad + \beta_3^2 n^{2\epsilon} 2\pi^2 \left(93 \frac{1}{\epsilon} + 478 - 304 \ln 2 - 32 \ln 3 - 100 \ln 5 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) .
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Die renormierte Form der Zustandssumme ist durch das Theorem der Renormierbarkeit aus [Sch99] gegeben als

$$Z_R^{(1)} = \frac{Z_n}{Z} e^{-\sigma u_e^2 n_R} Z^{(1)} , \tag{4.19}$$

wobei noch die beiden zusätzlichen Renormierungsfaktoren

$$Z(u_3) = 1 - \frac{\pi^2}{54} \frac{u_3^2}{\epsilon} + \mathcal{O}(u_3^3) \tag{4.20}$$

und

$$\sigma(u_3) = \frac{\pi}{2\epsilon} + \mathcal{O}(u_3) \quad (4.21)$$

benötigt werden, um alle ϵ -Pole zu beseitigen. Der Renormierungsfaktor $\sigma(u_3)$ ist eine Besonderheit unserer trikritischen Theorie mit der oberen kritischen Dimension $d_c = 3$. Er absorbiert hier den ϵ -Pol proportional zu u_e^2 aus dem Diagramm Z_6 in Abbildung 4.1, der sich in normierten Observablen heraushebt. Das nach diesen zusätzlichen Subtraktion auch bei $\epsilon = 0$ endliche Ergebnis für die Zustandssumme der Einzelkette am Renormierungspunkt $n_R = 1$ in zweiter Ordnung Störungstheorie ist dann

$$Z^{(1)} = 1 + 2 \tilde{z} u_3^{4/11} - 2.094 u_3 - 1.881 \tilde{z}^2 u_3^{8/11} + 16.313 \tilde{z} u_3^{15/11} + 9.419 u_3^2 \quad . \quad (4.22)$$

Dabei haben wir für die renormierte Zweier-Kopplung schon die Renormierungsgruppenabbildung in $d = 3$ für Einkettengrößen $u_e = \tilde{z} u_3^{4/11}$ aus Gleichung (2.93b) eingesetzt und die Entwicklungskoeffizienten der Potenzreihe numerisch angegeben.

Bis auf den Term proportional zu $\tilde{z}^2 u_3^{8/11}$ haben die Korrekturen der zweiten Ordnung deutlich größere Vorfaktoren, als die der ersten Ordnung, wenn auch die Situation nicht so drastisch ist wie bei dem dritten Virialkoeffizienten. Betrachtet man allerdings die innere Energie einer Kette, die proportional zu der Anzahl der Zweipunktkontakte $n_c^{(2)} = -\frac{\partial}{\partial \beta_e} \ln Z^{(1)}$ ist, so hat dort die Korrektur in zweiter Ordnung aus dem Term proportional zu $u_3^{15/11}$ einen um fast eine Größenordnung größeren Koeffizienten als das führende Verhalten aus den Term proportional zu $u_3^{4/11}$ und wird somit das Verhalten der inneren Energie im Θ -Bereich auch für $\tilde{z} = 0$ bei moderaten Kettenlängen maßgeblich beeinflussen.

4.1.2 $-\Delta_{\mathbf{p}} \mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}, n) \Big|_{\mathbf{p} \equiv \mathbf{0}}$

Um nun den End-End-Abstand gemäß Gleichung (2.13) zu bekommen, müssen wir wieder dieselben Diagramme wie für die Zustandssumme betrachten, diesmal jedoch mit einem äußeren Impuls $\mathbf{p} \neq \mathbf{0}$. Durch zweimaliges Ableiten nach \mathbf{p} an der Stelle $\mathbf{p} = \mathbf{0}$ erhält man dann gemäß Gleichung (2.13) die negativen Beiträge aus dem jeweiligen Diagramm zu R_e^2 . Die Diagramme Z_{12} und Z_{18} beinhalten nur Melonen mit einer geraden Anzahl von Propagatoren. Da bei ihnen der äußere Impuls immer am selben Vertex hinein und auch wieder heraus fließt, kann man die inneren Impulse \mathbf{k}_i vollständig von dem äußeren Impuls \mathbf{p} entkoppeln. Dann liefern die Ableitungen wegen

$$-\Delta_{\mathbf{p}} G_0(\mathbf{p}, s) \Big|_{\mathbf{p} \equiv \mathbf{0}} = 2d\ell^2 s \quad (4.23)$$

nur einen Vorfaktor von $2d\ell^2$ mal der Summe der Segmentabstände von den Propagatoren, durch die ausschließlich der äußere Impuls \mathbf{p} fließt. Anders sieht es bei

den Diagrammen $Z_6, Z_{10}, Z_{11}, Z_{15}, Z_{16}, Z_{17}$ und Z_{19} aus, die eine Melone mit einer ungeraden Anzahl von Propagatoren enthalten. Dort kann man die inneren Impulse nicht von dem äußeren Impuls entkoppeln, da der äußere Impuls durch die Melone fließen muss. Wir werden sehen, dass wir dadurch jeweils einen weiteren Beitrag erhalten, mit einem zusätzlichen Faktor $(\sum_i 1/s_i)^{-1}$ vor dem jeweiligen Term der Zustandssumme, wobei die s_i die Segmentlängen der Propagatoren in der Melone sind.

Im Folgenden werden wir die Beiträge zu $\tilde{R}_e^2(n) = -\Delta_{\mathbf{p}} \mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}, n)|_{\mathbf{p}=\mathbf{0}}$ nach den Impulsintegrationen und dem Ableiten nach \mathbf{p} an der Stelle $\mathbf{p} = \mathbf{0}$ angeben. Das Ausintegrieren der inneren Impulse ist im Wesentlichen eine Fleißarbeit, da es sich wieder ausschließlich um Gaußintegrale handelt und ist im Anhang A.2 für die Melonenbeiträge kurz skizziert. Das anschließende Ableiten nach \mathbf{p} lässt sich dann mit Gleichung (4.23) leicht erledigen. Die Auswertung der Segmentintegrationen findet wie gehabt in Dimensionsregularisierung statt. Obwohl wir nun die Diagramme für $\mathbf{p} \neq 0$ betrachten, werde ich dieselbe Bezeichnung wie bei der Einkettenzustandssumme für die jeweiligen Beiträge aus den Abbildungen 4.1, 4.2 und 4.3 verwenden.

Ordnung β_e, β_3

Die Beiträge in erster Ordnung für R_e^2 haben wir schon in Abschnitt 2.1.3 berechnet. Wertet man die Gleichung (2.19) im Kontinuumslimit aus, so erhält man

$$\begin{aligned} \tilde{R}_e^2(n) = 2d\ell^2 n \left(1 + \beta_e n^{\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}} \frac{16}{(1 + \epsilon^2)(3 + \epsilon)} \right. \\ \left. - \beta_3 n^\epsilon \frac{8}{(1 - \epsilon)^2} \frac{\Gamma^2(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma(2 + \epsilon)} + \mathcal{O}(\beta_e^2, \beta_e \beta_3, \beta_3^2) \right) . \end{aligned} \quad (4.24)$$

Entwickeln wir diesen Ausdruck nun in Potenzen von ϵ , so erhalten wir in der von uns zur Auswertung in $d = 3$ benötigten Ordnung

$$\frac{\tilde{R}_e^2(n)}{2d\ell^2 n} = 1 + \beta_e n^{\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}} 16 \left(\frac{1}{3} - \frac{\epsilon}{9} \right) - \beta_3 n^\epsilon 8\pi(1 + \epsilon - 2\epsilon \ln 2) + \mathcal{O}(\epsilon^2; \beta_e^2, \beta_e \beta_3, \beta_3^2) . \quad (4.25)$$

Ordnung β_e^2

In dem ersten Diagramm fließt der äußere Impuls nicht durch s_1 und s_3 und somit erhalten wir dafür

$$\begin{aligned} Z_4 &= 2d\ell^2 n^{5-d} \beta_e^2 \int_{0 < s_1, s_2, s_3} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^3 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^3 s_i \right) (1 - s_1 - s_3) (s_1 s_3)^{-d/2} \\ &= 2d\ell^2 n \beta_e^2 n^{1+\epsilon} \frac{12}{(1 - \epsilon)^2} \frac{\Gamma^2(\frac{1}{2} + \epsilon/2)}{\Gamma(3 + \epsilon)} \\ &= 2d\ell^2 n \beta_e^2 n^{1+\epsilon} 6\pi(1 + \mathcal{O}(\epsilon^1)) . \end{aligned} \quad (4.26)$$

In dem nächsten Diagramm fließt der äußere Impuls nicht durch s_1 , s_2 und s_3 . Allerdings fließt durch s_1 und s_3 derselbe innere Impuls und somit ist

$$\begin{aligned}
 Z_5 &= 2d\ell^2 n^{5-d} \beta_e^2 \int_{0 < s_1, s_2, s_3} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^3 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^3 s_i \right)^2 ((s_1 + s_3)s_2)^{-d/2} \\
 &= -2d\ell^2 n \beta_e^2 n^{1+\epsilon} \frac{4}{(1-\epsilon)} \frac{\Gamma^2(\frac{1}{2} + \epsilon/2)}{\Gamma(3 + \epsilon)} \\
 &= -2d\ell^2 n \beta_e^2 n^{1+\epsilon} 2\pi(1 + \mathcal{O}(\epsilon^1)) \quad .
 \end{aligned} \tag{4.27}$$

In dem Melonendiagramm muss der äußere Impuls durch die Melone fließen. Aus den Anhängen A.1 und A.2.2 erhalten wir

$$\begin{aligned}
 Z_6 &= 2d\ell^2 n^{5-d} \beta_e^2 \int_{0 < s_1, s_2, s_3} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^3 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^3 s_i \right) \left(\prod_{i=1}^3 s_i \right)^{-d/2} \left(\sum_{i=1}^3 \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} \\
 &\quad \cdot \left[\left(1 - \sum_{i=1}^3 s_i \right) + \left(\sum_{i=1}^3 \frac{1}{s_i} \right)^{-1} \right] \\
 &= 2d\ell^2 n \beta_e^2 n^{1+\epsilon} (M_3(0, 2) + M_3(1, 1)) \\
 &= 2d\ell^2 n \beta_e^2 n^{1+\epsilon} 2\pi \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{13}{27} - 2 \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \quad .
 \end{aligned} \tag{4.28}$$

Der Beitrag zum unnormierten End-End-Abstand in Ordnung β_e^2 ist somit gegeben durch

$$Z_4 + Z_5 + Z_6 = 2d\ell^2 n \beta_e^2 n^{1+\epsilon} 2\pi \left(\frac{1}{\epsilon} + \frac{41}{27} - 2 \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \quad . \tag{4.29}$$

Ordnung $\beta_e \beta_3$ und β_3^2

Die Beiträge der Diagramme in diesen Ordnungen können nun alle mit den bisher vorgestellten Methoden bestimmt werden. Die jeweiligen Ergebnisse sind im Anhang A.2.4 aufgeführt. Zusammengefasst erhält man daraus den Beitrag zu \tilde{R}_e^2 in der Ordnung $\beta_e \beta_3$ als

$$2Z_7 + 3Z_8 + 4Z_{10} + 1Z_{12} = 2d\ell^2 n \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} 256\pi \left(-\frac{1}{3\epsilon} + \frac{133}{648} + \frac{1}{3} \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \tag{4.30}$$

und in der Ordnung β_3^2 als

$$\begin{aligned}
 1Z_{13} + 2Z_{14} + 4Z_{15} + 2Z_{18} + 1Z_{19} &= 2d\ell^2 n \\
 \times \beta_3^2 n^{2\epsilon} 4\pi^2 &\left(\frac{559}{6\epsilon} + \frac{7997}{27} - 304 \ln 2 - 32 \ln 3 - \frac{302}{3} \ln 5 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \quad .
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

Insgesamt ist somit der in ϵ entwickelte, unnormierte End-End-Abstand \tilde{R}_e^2 einer Kette der Länge n in der Ordnung $\mathcal{O}(\beta_e^2, \beta_e\beta_3, \beta_3^2)$

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{R}_e^2(n)}{2d\ell^2n} &= 1 + \beta_e n^{\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}} 16 \left(\frac{1}{3} - \frac{\epsilon}{9} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \right) \\ &\quad - \beta_3 n^\epsilon 8\pi (1 + \epsilon - 2\epsilon \ln 2 + \mathcal{O}(\epsilon^2)) \\ &\quad + \beta_e^2 n^{1+\epsilon} 2\pi \left(\frac{1}{\epsilon} + \frac{41}{27} - 2 \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \\ &\quad + \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} 256\pi \left(-\frac{1}{3\epsilon} + \frac{133}{648} + \frac{1}{3} \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \\ &\quad + \beta_3^2 n^{2\epsilon} 4\pi^2 \left(\frac{559}{6\epsilon} + \frac{7997}{27} - 304 \ln 2 - 32 \ln 3 - \frac{302}{3} \ln 5 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \quad . \end{aligned} \quad (4.32)$$

4.2 End-End-Abstand

Mit Gleichung (2.13) ist der End-End-Abstand nun gegeben durch

$$R_e^2 = \langle (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_0)^2 \rangle = - \Delta_{\mathbf{p}} \left. \frac{\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{p}; n)}{\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}; n)} \right|_{\mathbf{p}=\mathbf{0}} = \frac{\tilde{R}_e^2(n)}{\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}; n)} \quad . \quad (4.33)$$

Setzt man dort die störungstheoretischen Ergebnisse aus den Gleichungen (4.18) und (4.32) ein und entwickelt die Zustandssumme $(\mathcal{Z}^{(1)}(\mathbf{0}; n))^{-1}$ in Potenzen der Wechselwirkungen β_e und β_3 , so erhält man als dimensionsregularisiertes Ergebnis in zweiter Ordnung Störungstheorie

$$\begin{aligned} \frac{R_e^2}{2d\ell^2n} &= 1 + \beta_e n^{\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}} \frac{4}{3} \left(1 - \frac{4}{3}\epsilon + \mathcal{O}(\epsilon^2) \right) \\ &\quad - \beta_3 n^\epsilon 4\pi (1 - 2\epsilon \ln 2 + \mathcal{O}(\epsilon^2)) \\ &\quad + \beta_e^2 n^{1+\epsilon} \frac{4}{3} \left(\frac{7\pi}{9} - 4 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \\ &\quad + \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} \frac{64\pi}{3} \left(-\frac{1}{\epsilon} + \frac{1153}{216} + \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \\ &\quad + \beta_3^2 n^{2\epsilon} \frac{4\pi^2}{3} \left(\frac{140}{\epsilon} + \frac{1436}{9} - 456 \ln 2 - 48 \ln 3 - 152 \ln 5 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \quad . \end{aligned} \quad (4.34)$$

Der ϵ -Pol in dem Term proportional zu $\beta_e^2 n^{1+\epsilon}$ hebt sich durch die Normierung heraus. Das muss so sein, da die Z -Faktoren zur Renormierung des End-End-Abstands nur Potenzreihen in u_3 sind. Durch unsere Renormierung von R_e^2 im Θ -Bereich wird deswegen nie ein neuer Term proportional zu u_e^2 entstehen, der den Pol hätte heraus heben können.

4.2.1 Renormierung und Auswertung

Aus der Definition des renormierten End–End–Abstands R_{eR}^2 in Gleichung (2.96) erhalten wir durch das Umschreiben auf renormierte Variablen gemäß (2.78) mit den Z -Faktoren in minimaler Subtraktion in (2.79)

$$\begin{aligned} \frac{R_{eR}^2}{2d\ell_R^2} &= 1 + \frac{2}{3}u_e - \frac{2\pi}{3}u_3 + \left(\frac{7\pi}{27} - \frac{4}{3}\right)u_e^2 + \frac{2\pi}{9}\left(\frac{865}{27} + 8\ln 3\right)u_e u_3 \\ &+ \frac{4\pi^2}{9}\left(\frac{359}{27} - 16\ln 2 - 4\ln 3 - \frac{38}{3}\ln 5\right)u_3^2 \\ &+ \mathcal{O}(\epsilon; u_e^3, u_e^2 u_3, u_e u_3^2, u_3^3) \quad . \end{aligned} \quad (4.35)$$

Die einzige vorhandene Längenskala ℓ_R haben wir dabei schon wie in Abschnitt 2.4.3 durch die Wahl des Renormierungspunkts $n_R = 1$ fixiert, so dass die renormierte Segmentlänge von der Ordnung des Gyrationradius $\ell_R \approx R_g$ ist. Alle noch verbliebenen ϵ -Pole heben sich durch die Renormierung heraus, so dass dieses renormierte Ergebnis auch an der oberen kritischen Dimension $d_c = 3$ (d. h. $\epsilon = 0$) endlich ist.

Setzen wir nun die Renormierungsgruppenabbildung im verdünnten Limes aus Gleichung (2.93) in unser Ergebnis aus (4.35) ein, so erhalten wir den Schwellfaktor des End–End–Abstands α_e in zweiter Ordnung als

$$\begin{aligned} \alpha_e^2 &= \frac{R_e^2}{6\tilde{R}_0^2} = e^{-\frac{8\pi}{99}u_3 + \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{4376}{9801} - \frac{449\pi^2}{3267}\right)u_3^2} \\ &\left[1 + 0.6667\tilde{z}u_3^{4/11} - 2.0944u_3 \right. \\ &\quad \left. - 0.5188\tilde{z}^2u_3^{8/11} + 28.5019\tilde{z}u_3^{15/11} - 99.0238u_3^2\right] \quad . \end{aligned} \quad (4.36)$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer gibt die gesuchte Entwicklung der Skalenfunktion von R_e^2 in zweiter Ordnung Störungstheorie an. Die Entwicklungskoeffizienten der Störungsreihe haben wir dabei als numerische Werte angegeben. Man sieht dadurch sofort, dass der Koeffizient vor u_3^2 grob um das 50-fache größer ist als der von u_3 , ähnlich wie schon bei dem dritten Virialkoeffizienten in Gleichung (4.1). Genauso wie bei A_3^{II} ist auch diese Reihe nicht resummierbar, da sie nicht in Potenzen einer einzigen Kopplung ordnet und zudem, wenigstens bis in der von uns hier ausgewerteten Ordnung, auch für $\tilde{z} = 0$ nicht alternierend ist.

Für extrem lange Ketten nahe am Θ -Punkt liefert die erste Ordnung die führenden logarithmischen Korrekturen zum Gaußschen Verhalten, während die Korrekturen der zweiten Ordnung dort klein sind. Für kürzere Ketten hingegen dominieren die Beiträge in zweiter Ordnung das Verhalten von R_e^2 . Um uns diese Lage zu verdeutlichen, setzen wir für die renormierte Dreier–Kopplung u_3 den in $1/\ln n$ entwickelten asymptotischen Fluss aus Gleichung (2.93a) ein und erhalten so den Schwellfaktor als Funktion der unrenormierten Kettenlänge n und des nicht universellen Parameters $\tilde{z} = \tilde{v}n^{1/2} \propto \beta_e n^{1/2}$, der die Temperaturabhängigkeit beschreibt. In Abbildung 4.4 haben wir den so aus Gleichung (4.36) erhaltenen

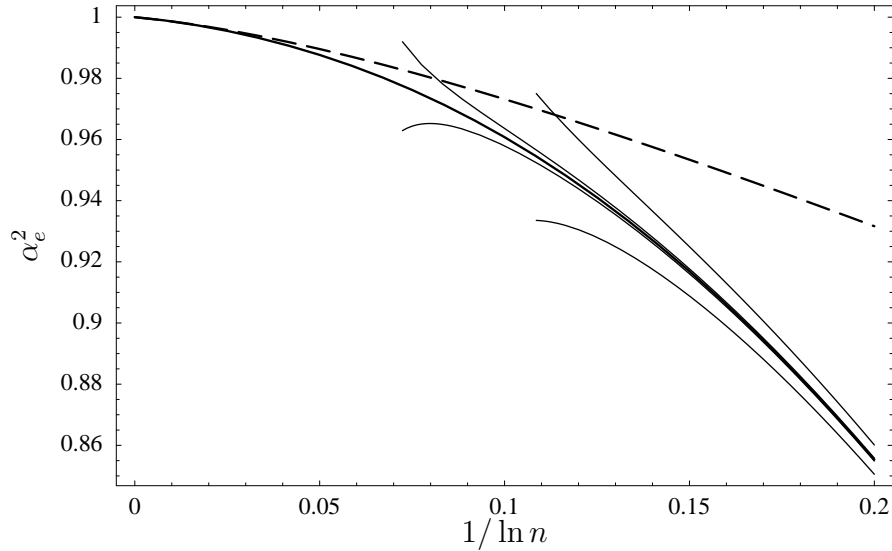


Abbildung 4.4: Der Schwelfaktor des End-End-Abstands in zweiter Ordnung als Funktion von $\ln^{-1} n$ im Θ -Bereich mit den Parameterwerten für $\tilde{v} = 0, \pm 10^{-4}, \pm 10^{-3}$ wie in Abbildung 2.9 auf Seite 41. Das Ergebnis in erster Ordnung für $\tilde{v} = 0$ ist als gestrichelte Linie dargestellt.

Schwelfaktor bei unterschiedlichen Temperaturen geplottet. Für $\tilde{v} \neq 0$ sind die Plots durch die Bedingung $|\tilde{z}| \leq 0.1$ beschränkt, so dass wir uns immer tief im Θ -Bereich befinden.

Qualitativ unterscheidet sich dieses Bild nicht von dem Ergebnis in erster Ordnung aus Abbildung 2.9. Für $T \neq \Theta$ verlassen wir bei größer werdenden Kettenlängen irgendwann den Gültigkeitsbereich unserer renormierten Störungsreihe. Die Kurven biegen dabei nach oben ab, hin zu geschwollenen Polymerknäuelen auf Grund der dort effektiv repulsiven Wechselwirkung, bzw. nach unten hin zu kollabierten Polymerkugeln, durch die dort effektiv attraktive Wechselwirkung. Allerdings ist der Beitrag der zweiten Ordnung (durchgezogene Linie) für Kettenlängen kleiner als ungefähr $n \approx 10^6$ eine deutliche Korrektur an dem Beitrag in erster Ordnung (gestrichelte Linie) und dominiert das Verhalten von α_e^2 für noch kürzere Ketten.

Die Situation stellt sich also so dar, dass für alle bisher in zweiter Ordnung trikritischer, renormierter Störungstheorie ausgerechneten Größen A_3^{II} , $Z^{(1)}$ und R_e^2 die Korrekturen in zweiter Ordnung zu den Skalenfunktionen für die in Simulationen erreichbaren Kettenlängen den dominierenden Beitrag liefern. Dieses ist somit offensichtlich das typische Verhalten der Störungsreihe von Einzelkettengrößen in unserer trikritischen Theorie. Weil zudem die Θ -Temperatur der simulierten Modelle prinzipiell nicht a priori bekannt ist, ist es sehr fraglich, ob ein physikalisch sinnvoller Fit der Störungsreihen an die Daten mit den in Monte-Carlo-Simulationen erreichbaren Kettenlängen überhaupt möglich ist.

4.2.2 Vergleich mit Simulationen

Wir wollen nun trotz der oben beschriebenen Problematik beim Anpassen der trikritischen Störungsreihen an Simulationsdaten den Einfluss der Terme aus der zweiten Ordnung auf die vermutete Θ -Temperatur der simulierten Modelle untersuchen. Dazu messen wir den End–End–Abstand in einem erweiterten Domb–Joyce–Modell [DJ72] für schwach selbstvermeidende Zufallspfade auf einem dreidimensionalen, einfach kubischen Gitter mit derselben Methode, wie sie von Hager und Schäfer in [HS99] entwickelt wurde. Im folgenden werde ich nur auf die Grundzüge dieses Vorgehens eingehen. Für weitere Details und die technische Umsetzung des Algorithmus verweise ich auf [Gra97] und [HS99].

Um ein Polymer mit n Segmenten zu modellieren, erzeugen wir Zufallspfade aus n Schritten auf dem Gitter, mit der Einschränkung, dass sie sich nicht direkt zurückfalten dürfen. Diese sogenannten nonreversal–random–walks (NRW) liefern bei der verwendeten Monte–Carlo–Methode geringer fluktuierende Ergebnisse als reine Zufallspfade, mit denen sie aber in derselben Universalitätsklasse liegen. Jeden Pfad der Länge n auf dem Gitter gewichten wir mit einem Faktor $W_n = (1 - p)^{m_2}(1 - q)^{m_3}$, wobei die Parameter $p, q \in] - \infty, 1]$ sind und m_2 die Anzahl der Zweipunktkontakte bzw. m_3 die der Dreipunktkontakte ist. Dabei zählen wir jeden m -Punktkontakt als $m(m - 1)/2$ -fachen Zweipunktkontakt und gleichzeitig auch noch als $m(m - 1)(m - 2)/6$ -fachen Dreipunktkontakt. Die Zustandssumme einer Kette der Länge n auf dem Gitter ist dann gegeben durch die Summe über alle möglichen NRW–Konfigurationen mit n Segmenten gemäß

$$\mathcal{Z}(n) = \sum_{\{\text{NRW Konfig.}\}} W_n = \sum_{\{\text{NRW Konfig.}\}} (1 - p)^{m_2}(1 - q)^{m_3} \quad . \quad (4.37)$$

Die Parameter p und q charakterisieren die Zwei- bzw. Dreipunktwechselwirkung. Für Werte größer als Null ist die entsprechende Wechselwirkung repulsiv, für Werte kleiner als Null ist sie attraktiv. Als Spezialfälle erhalten wir für $p = 0 = q$ die Statistik reiner, ungewichteter Zufallspfade und für $p = 1$ die Statistik selbstvermeidender Zufallspfade. Für $p \geq 0, q = 0$ beschreibt das Modell den vollen crossover zwischen den nicht wechselwirkenden Polymeren am trivialen Gaußschen Fixpunkt und deren Verhalten am excluded–volume–Fixpunkt [GSS97].

Für die von uns durchgeführten Simulationen in der Nähe des Θ -Punkts haben wir immer $q = 0.4$ gesetzt, was einer abstoßenden Dreiteilchenwechselwirkung entspricht. Die dadurch induzierte Zweiteilchenabstoßung kompensieren wir durch eine anziehende Zweiteilchenwechselwirkung $p < 0$. Indem wir nun p variieren, ist uns der gesamte Θ -Bereich zugänglich. Diese Wahl von p und q stellt einen Kompromiss dar. Zum einen wollen wir möglichst nah am Gaußschen Fixpunkt sein, um die logarithmischen Korrekturen beobachten zu können, zum anderen müssen wir aber auch dafür sorgen, dass wir messbare Abweichungen vom NRW–Verhalten erhalten.

Um nun mittels Monte–Carlo–Simulationen Schätzwerte für die Zustandssumme und die gewünschten Observablen zu erhalten, erzeugen wir die Ketten auf

$\ln(1 - p)$	Anzahl der Touren die n_{\max} erreicht haben
0.1005	3 729 262
0.101	3 724 240
0.10125	3 720 514
0.1015	3 714 532
0.10175	3 713 242
0.102	3 705 545
0.1025	3 698 947
0.103	3 689 340

Tabelle 4.1: Die Charakteristik der Simulationen für $n_{\max} = 10\,000$ in der Nähe der Θ -Temperatur bei jeweils 10^8 gestarteten Touren.

dem Gitter durch die von Grassberger entwickelte pruned–enriched–Rosenbluth–Methode (PERM) [Gra97], in einer an unser Modell angepassten Version [HS99]. Wir ersetzen dabei die Rosenbluth–Methode [RR55] zum Erzeugen eines Zufallspfads auf dem Gitter durch einfaches simple–sampling, da Pfade mit Überschneidungen bei uns nicht verboten sind, sondern nur mit einem geringeren Gewicht bestraft werden. Das Reinigen (pruning) verwirft dann Konfigurationen mit einem niedrigen Gewicht, während das Anreichern (enriching) dafür sorgt, dass Konfigurationen mit einem hohen Gewicht geklont werden und anschließend separat weiter aufgebaut werden. Das Gewicht der jeweiligen Konfigurationen muss dabei entsprechend angepasst werden. Durch geschickte Kriterien für das Reinigen und Anreichern der Stichprobe wird erreicht, dass weder fast alle Rechenzeit für Konfigurationen mit sehr geringem Gewicht aufgewendet wird, noch das Ergebnis der Stichprobe durch wenige Konfigurationen mit sehr hohem Gewicht dominiert wird. Der Algorithmus führt dann eine diffusive Bewegung im Raum der Kettenlängen zwischen den reflektierenden Rändern bei $n = 0$ und einer maximalen Kettenlänge n_{\max} aus. Konfigurationen, die zwischen dem aufeinander folgenden Erreichen der Kettenlänge $n = 0$ erzeugt werden, sind alle miteinander korreliert und werden als Tour bezeichnet. Somit ist die Anzahl der Touren, die die maximale Kettenlänge n_{\max} erreicht haben, ein gutes Maß für die Qualität der Stichprobe.

Wir haben nun in Simulationen für $n_{\max} = 10\,000$, in der Nähe der für dieses Modell vermuteten Θ -Temperatur, die Größe R_e^2/n gemessen. Im Unterschied zu den Ergebnissen in [HS99] haben wir mehr unterschiedliche Werte für den Parameter p in der Nähe $T \approx \Theta$ untersucht und durch eine größere Anzahl von gestarteten Touren eine bessere Statistik unserer Ergebnisse erreicht. Die Charakteristik unserer Stichproben ist in der Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die so ermittelten Daten vergleichen wir mit unserem trikritischen Ergebnis für

die Skalenfunktion von R_e^2 aus Gleichung (4.35) bzw. (4.36) bei $T = \Theta$ ($\tilde{z} = 0$)

$$\frac{R_e^2}{n} = 6\ell^2 Z_n^{-1} \left[1 - \frac{2\pi}{3} u_3 + \frac{4\pi^2}{9} \left(\frac{359}{27} - 16 \ln 2 - 4 \ln 3 - \frac{38}{3} \ln 5 \right) u_3^2 + \mathcal{O}(u_3^3) \right] . \quad (4.38)$$

Für die mikroskopische Segmentlänge wählen wir $\ell^2 = 1/4$ in Einheiten der Gitterkonstante, was für große Kettenlängen das bekannte führende Verhalten eines reinen NRW auf einem dreidimensionalen, einfach kubischen Gitter

$$R_e^2 = \frac{3}{2} n (1 + \mathcal{O}(1/n)) \quad (4.39)$$

mit dem einer Gaußschen Kette $R_e^2 = 2d\ell^2 n$ identifiziert. Für Z_n^{-1} setzen wir zum einen das asymptotische Ergebnis aus den in der renormierten Dreier–Kopplung entwickelten Flussgleichungen aus Gleichung (2.82b) ein und entwickeln dann die Skalenfunktion vollständig in Potenzen von u_3

$$\begin{aligned} \frac{R_e^2}{n} = \frac{3}{2} s_n(u_3^{(0)}) & \left[1 - \frac{74\pi}{99} u_3 \right. \\ & + \frac{4\pi^2}{9} \left(\frac{45500}{3267} - \frac{449\pi^2}{2904} - 16 \ln 2 - 4 \ln 3 - \frac{38}{3} \ln 5 \right) u_3^2 \\ & \left. + \mathcal{O}(u_3^3) \right] . \quad (4.40) \end{aligned}$$

Mit dem universellen Ergebnis der in $1/\ln n$ entwickelten Dreier–Kopplung am Renormierungspunkt $n_R = 1$ aus Gleichung (2.93a) erhalten wir damit das asymptotische trikritische Verhalten von R_e^2/n am Θ -Punkt, das nur noch von der unrenormierten Kettenlänge n und dem nicht universellen Faktor $s_n(u_3^{(0)})$ abhängt.

Zum anderen benutzen wir auch noch die resummierte Form des aufintegrierten Z -Faktors $Z_n^{-1}(u_3) = Z_{m^2}(\bar{w}_R/5\pi)$ aus Gleichung (36) und (37) in [HS99] zusammen mit dem resummierten Fluss von u_3 aus (2.94), um die Struktur der Renormierungsgruppenabbildung möglichst gut zu berücksichtigen. Dadurch hängt R_e^2/n außer von der Kettenlänge n auch noch von dem nicht universellen Startwert des Flusses der renormierten Dreier–Kopplung $5\pi u_3^{(0)} = \bar{w}_0$ und der unbekannt Funktion $Z_n^{-1}(5\pi u_3^{(0)}) = Z_{m^2}(\bar{w}_0)$ ab, die wir beide als Fitparameter benutzen können. Wie in [HS99] setzen wir im Folgenden $Z_{m^2}(\bar{w}_0) = 1.0$, was dort mit $\bar{w}_0 = 1.0$ zu einem guten Fit für das Ergebnis in erster Ordnung an die dort erzeugten Daten von R_e^2/n und R_g^2/n für $\ln(1-p) = 0.1010$ führt.

In Abbildung 4.5 sind die Daten aus unseren Simulationen mit den Parametern aus der Tabelle 4.1 zusammen mit den Ergebnissen in erster und zweiter Ordnung renormierter Störungstheorie geplottet. Die Daten sind das Bündel von Linien, die von rechts hereinkommen und sich dann langsam auffächern. Für größere attraktive Zweier–Wechselwirkung (untere Linien) erkennt man durch das allmähliche

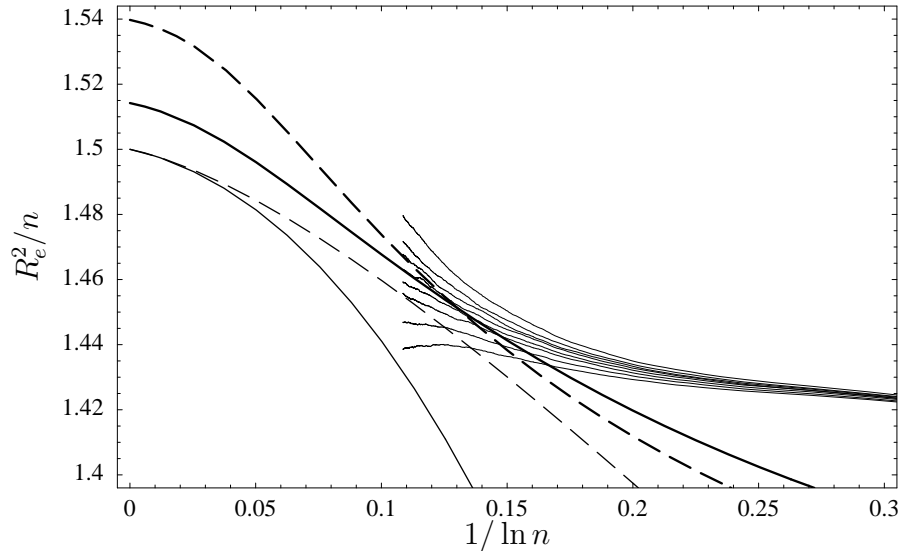


Abbildung 4.5: Die Skalenfunktion des End-End-Abstands am Θ -Punkt ($\tilde{z} = 0$), gefittet an Simulationsdaten für die Parameter aus Tabelle 4.1. Die fetten Kurven sind Fits an die Daten mit der resummierten Form von u_3 (gestrichelt: 1. Ordnung mit $\bar{w}_0 = 1.1$ an $\ln(1-p) = 0.10125$; durchgezogen: 2. Ordnung mit $\bar{w}_0 = 0.47$ an $\ln(1-p) = 0.1015$). Die dünnen Kurven zeigen das asymptotische Verhalten gemäß Gleichung (4.40) mit $s_n(u_3^{(0)}) = 1.0$ (gestrichelt: 1. Ordnung, durchgezogen: 2. Ordnung).

Abbiegen nach unten den sich abzeichnenden Kollaps der Knäuele bei noch längeren Ketten. Bei schwächerer Zweier-Wechselwirkung hingegen haben die Kurven die Tendenz nach oben hin abzuzweigen und in den excluded-volume-Bereich überzugehen, in dem das Polymerknäuel geschwollen ist. Dazwischen muss die Θ -Temperatur liegen, die aber eine Eigenschaft des Modells im Limes $n \rightarrow \infty$ ist und sich wegen der Beschränkung unserer (und auch aller anderen) Simulationen auf endliche, relativ kurze Ketten nicht direkt bestimmen lässt. Um einen Schätzwert für den Parameter p bei $T = \Theta$ zu bekommen, kann man deswegen nur die logarithmischen Korrekturen zum Gaußschen Verhalten aus dem Ergebnis unserer trikritischen Störungsreihe an die Daten für die längsten, verfügbaren Ketten fitten.

Die beiden unteren, dünnen Kurven zeigen das asymptotische Verhalten der Skalenfunktion R_e^2/n in erster (gestrichelte Linie) und zweiter Ordnung (durchgezogene Linie) aus Gleichung (4.40), wobei der nicht universelle Parameter willkürlich auf $s_n = 1.0$ gesetzt ist. Durch Anpassen von s_n kann man diese Kurven durchaus an die Daten fitten. Die dadurch jeweils für die erste bzw. zweite Ordnung ermittelten Werte des Parameter p bei der Θ -Temperatur des Gittermodells unterscheiden sich deutlich voneinander, was an dem großen Koeffizienten des Terms der Ordnung u_3^2 in der Skalenfunktion liegt. Ein solcher Fit an die vorlie-

genden Daten ist jedoch bedeutungslos, da nur das asymptotische Verhalten der Skalenfunktion für $n \rightarrow \infty$ durch (4.40) richtig beschrieben wird. Die simulierten Kettenlängen sind dafür allerdings viel zu kurz.

Die beiden fett dargestellten Kurven sind Fits der ersten bzw. zweiten Ordnung aus Gleichung (4.38) an die Daten, mit den resummierten Ausdrücken für $Z_n^{-1}(u_3)$ und u_3 . Die beste Übereinstimmung für $Z_{m^2}(\bar{w}_0) = 1.0$ erreichen wir für das Ergebnis in erster Ordnung mit $\bar{w}_0 = 1.1$ an die Daten zu $\ln(1-p) = 0.10125$. Damit unterscheidet sich unser Ergebnis für die Skalenfunktion in erster Ordnung geringfügig von dem in [HS99] ($\bar{w}_0 = 1.0$ an $\ln(1-p) = 0.1010$ bei gleichem $Z_{m^2}(\bar{w}_0)$), was wir auf die besserer Statistik unserer Daten und die zusätzlich betrachteten Werte von p zurückführen. Für den Ausdruck in zweiter Ordnung ergibt sich mit $\bar{w}_0 = 0.47$ die beste Übereinstimmung an die Daten zu $\ln(1-p) = 0.1015$, solange wir $Z_n^{-1} = 1.0$ belassen. Wir können das Ergebnis aber durch die Wahl von $\bar{w}_0 = 0.55$ und $Z_{m^2}(\bar{w}_0) = 1.007$ auch an dieselben Daten wie die erste Ordnung anpassen. Ein solcher Fit von einer Größe mit zwei unabhängigen Fitparametern ist jedoch bedeutungslos, solange wir die Konsistenz der Parameter nicht anhand einer weiteren unabhängigen Größe überprüfen können. Darüber hinaus ist auch noch das asymptotische Verhalten für $n \rightarrow \infty$ der Fits in erster bzw. zweiter Ordnung aufgrund der unterschiedlichen nicht universellen Fitparameter verschieden. Dieses asymptotische Verhalten ist jedoch bis auf einen nicht universellen Vorfaktor eindeutig durch die asymptotische Form aus Gleichung (4.40) festgelegt und darf nicht von der betrachteten Ordnung der Störungsreihe abhängen. Die großen Korrekturen in zweiter Ordnung machen jedoch deutlich geänderte nicht universelle Fitparameter nötig, um die Theorie an die Daten zu fitten, was zu dem unterschiedlichen asymptotischen Verhalten führt.

All das zeigt deutlich, dass es sehr problematisch ist, die Θ -Temperatur des simulierten Gittermodells durch das Anpassen der logarithmischen Korrekturen der trikritischen, renormierten Störungstheorie an die vorhandenen Monte–Carlo–Daten zu bestimmen, da die simulierten Kettenlängen dafür einfach zu kurz sind. Um unseren Fit für R_e^2/n trotzdem rechtfertigen zu können, müsste man am besten noch R_g^2 in zweiter Ordnung in β_e und β_3 ausrechnen. Damit hätte man dann neben der Skalenfunktion R_e^2/n auch noch das universelle Verhältnis R_e^2/R_g^2 in zweiter Ordnung zur Verfügung, welches am Θ -Punkt neben der Kettenlänge nur noch von der Startkopplung \bar{w}_0 des resummierten Flusses abhängt. Diese Rechnung sollte mit dem hier vorgestellten Vorgehen zwar im Prinzip möglich sein, es muss jedoch eine erheblich größere Anzahl an Diagrammen ausgewertet werden, die wahrscheinlich auch nicht alle explizit zugänglich sind. Erst dann könnte sich unsere Vermutung erhärten, dass trotz der relativ großen Koeffizienten in den Beiträgen der Ordnung u_3^2 in den Skalenfunktionen sich der Schätzwert für die Θ -Temperatur des Gittermodells nur wenig ändert.

Zumindestens widerspricht die Datenlage nicht den Vorhersagen einer trikritischen, renormierten Theorie von Polymere in der Nähe des Θ -Punkts. Solange aber nicht deutlich längere Ketten simuliert werden können und nicht noch weitere in Simulationen messbare Größen in zweiter Ordnung ausgerechnet worden

4 Zweite Ordnung Störungstheorie

sind, ist eine abschließende Bewertung der physikalischen Relevanz von Korrekturen in höheren Ordnungen in den nicht resummierbaren Skalenfunktionen bei endlichen Kettenlängen nicht möglich.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben für unser Modell einer diskreten Kette mit Zwei- und Dreipunktwechselwirkungen an der oberen kritischen Dimension $d_c = 3$ sowohl den osmotischen Druck in 1-loop-Näherung als auch den End-End-Abstand und die Zustands-summe einer Einzelkette in zweiter Ordnung renormierter Störungstheorie ausgerechnet. Bei einer schwachen, je nach Temperatur repulsiven oder attraktiven, effektiven Zweipunktwechselwirkung und einer temperaturunabhängigen, repulsiven Dreipunktwechselwirkung zeigt dieses Modell trikritisches Verhalten in der Nähe des Θ -Punkts. Dieser wird im Limes divergierender Kettenlänge ($n \rightarrow \infty$) bei verschwindender effektiver Zweier-Kopplung ($T = \Theta$) erreicht und ist der Gaußsche Fixpunkt von nicht wechselwirkenden, unendlich langen Ketten in unserem Modell.

Bei dem osmotischen Druck haben wir eine von der Polydispersität der Lösung abhängige 1-loop-Korrektur zu der nur von der mittleren Kettenlänge abhängigen tree-Näherung gefunden. Anders als in [Dup82] können wir bei unserem Vorgehen die Polydispersitätsverteilung bei der Auswertung unseres Ergebnisses explizit vorgeben. Im semidiluten Bereich haben wir für eine exponentielle Kettenlängenverteilung den osmotischen Druck in 1-loop analytisch ausgerechnet. Bei anderen Verteilungsfunktionen ist er uns im allgemeinen nur numerisch zugänglich. Während die 1-loop-Korrektur für größer werdenden Überlapp im Θ -Bereich nicht zu vernachlässigen ist, ist der Einfluss der Polydispersitätsverteilung auf den osmotische Druck in 1-loop sehr gering. Anders sieht die Situation jedoch für die durch eine Maxwell-Konstruktion bestimmten Entmischungspunkte der Polymerlösung aus. Für die in Experimenten und Simulationen erreichbaren Kettenlängen liefert der 1-loop-Beitrag eine deutliche Korrektur an der Entmischungstemperatur und der Entmischungskonzentration. Zusätzlich sind die Entmischungspunkte bei gegebener mittlerer Kettenlänge in 1-loop auch noch von der Polydispersitätsverteilung abhängig. Bei fast gleicher Entmischungstemperatur ist die Entmischungskonzentration für Lösungen mit sehr unterschiedlich langen Ketten, aber gleicher mittlerer Kettenlänge, hin zu kleineren Werten verschoben (siehe Abbildung 3.6). Das hat uns zu der Vermutung veranlasst, dass die kürzeren Ketten eher kollabieren als die längeren und es dadurch für das System schon bei geringeren Konzentrationen thermodynamisch günstiger wird, in zwei Phasen mit unterschiedlicher Monomerdichte zu separieren.

Um diese Vermutung zu verifizieren, wäre es interessant, Simulationen für Systeme unterschiedlicher Polydispersität bei einem endlichen Überlapp in der Nähe

des Entmischungspunkt durchzuführen. Im Besonderen könnte man sich ein System mit nur zwei sehr unterschiedlichen Kettenlängen ansehen und daran überprüfen, ob die Entmischung durch den Kollaps der kürzeren Ketten zustande kommt. Das wäre zumindestens ein deutlicher Hinweis darauf, dass das der Mechanismus ist, der in den stark polydispersen Systemen zu einer Phasentrennung schon bei kleineren Konzentrationen führt. Alle uns bekannten Simulationen, in denen die Entmischungspunkte bestimmt wurden, sind bisher nur für monodisperse Systeme durchgeführt worden (siehe z.B. [FG97] oder [WMB96]) und können somit keinen Hinweis auf dieses Verhalten liefern. Auch experimentelle Daten sind immer für möglichst monodisperse Systeme ermittelt worden (z.B. in [XAS96], [DNK80] oder [NDK⁺78]) und beschränken sich zudem auf die Bestimmung der Koexistenzkurven. Experimentelle Messungen des osmotischen Drucks im Θ -Bereich oberhalb der Entmischungstemperatur als Funktion des Überlapps in einer Genauigkeit, die die Identifikation von trikritischen Effekten ermöglicht, sind uns ebenfalls nicht bekannt.

Im semidiluten Limes ($N \rightarrow \infty$, $c = \text{const.}$), in dem die Observablen nicht mehr von der Polydispersitätsverteilung und der mittleren Kettenlänge, sondern nur von der Monomerkonzentration und der Temperatur abhängig sind, ändert die 1-loop-Korrektur nichts an dem typischen trikritischen Verhalten von $\Pi \propto \tilde{c}^3$ am Θ -Punkt ($\tilde{c} \rightarrow 0$). Für nicht verschwindende Konzentrationen stellt der 1-loop-Beitrag jedoch eine nicht zu vernachlässigende Korrektur am mean-field artigen Verhalten dar. Das führt dazu, dass die Entmischungskurve, die dort gleich der Spinodalen ist, bei nicht verschwindenden Monomerkonzentrationen hin zu kleineren Temperaturen verschoben wird. Deswegen ist das Verhältnis der Entmischungskonzentrationen von Systemen mit endlichem Überlapp zu denen im semidiluten Limes bei gleicher Temperatur $\tilde{c}_\infty/\tilde{c}_{\text{cr}} \leq 3$, während in [FG97] auf Grund von Simulationen $\tilde{c}_\infty/\tilde{c}_{\text{cr}} \geq 3$ vorhergesagt wurde. Dabei ist es aber sehr fraglich, ob das Verhalten einer einzelnen, langen Kette in einem relativ kleinen Volumen, wie es in [FG97] und [Gra97] simuliert wurde, unserem semidiluten Limes von sehr vielen, sich stark durchdringenden, unendlich langen Ketten entspricht. Darüber hinaus ist auch ungewiss, in welchem Bezug die von uns mittels einer Maxwellkonstruktion gefundenen Entmischungspunkte, die den thermodynamisch stabilen, homogenen Bereich unseres Modells begrenzen, zu den Ising-kritischen Entmischungspunkten einer Theorie für die entmischte Phase stehen, wie sie z. B. in [PAS99] entwickelt wird.

Soweit ergibt sich in erster Ordnung Störungstheorie ein in sich konsistentes Bild von homogenen Polymerlösungen in der Nähe des Θ -Punkts. Am Θ -Punkt ($T = \Theta$, $N \rightarrow \infty$) zeigen die Ketten mean-field artiges Verhalten mit logarithmischen Korrekturen für endliche Kettenlängen. Für $T \neq \Theta$ sieht man in einem schmalen Bereich den erwarteten Übergang hin zu kollabierten bzw. geschwollenen Ketten, wobei aber der volle crossover durch unsere Theorie nicht beschrieben werden kann. Der Vergleich von Experimenten und Simulationen mit den trikritischen Ergebnissen stellt sich aber auf Grund der dort erreichbaren Kettenlängen als schwierig heraus. Während in [HS99] mittels resummierten Flussgleichungen

Ergebnisse aus erster Ordnung trikritischer Störungstheorie weitgehend konsistent an die Daten gefittet wurden, stellt unser Ergebnis für den End–End–Abstand und die Einzelkettenzustandssumme in zweiter Ordnung trikritischer Störungstheorie ein solches Vorgehen prinzipiell in Frage.

Wie schon in [Sch99] für den zweiten Virialkoeffizienten haben wir auch für den End–End–Abstand und die Einzelkettenzustandssumme große Korrekturen in der zweiten Ordnung der Dreierkopplung gefunden, die für die in Experimenten und Simulationen erreichbaren Kettenlängen das Verhalten der Größen dominieren. Wir gehen deswegen davon aus, dass es sich dabei um das typische Verhalten der trikritischen, renormierten Störungsreihe für die Skalenfunktionen handelt. Das macht jedoch ein sinnvolles Anpassen der Störungsentwicklung von trikritischen Observablen an die verfügbaren Daten unmöglich. Trotzdem haben wir mit Hilfe des resummierten Flusses für u_3 und Z_n bei geänderten nicht universellen Parametern einen Fit an unsere Simulationsdaten von R_e^2/n gefunden. An dem Schätzwert für die Θ -Temperatur des Gittermodells hat sich im Vergleich zu dem Ergebnis für den Fit der erster Ordnung nur wenig verändert. Der dadurch vorhergesagte asymptotische Wert von R_e^2/n am Θ -Punkt ist jedoch nicht mehr derselbe. Um die Konsistenz unseres Fits der Skalenfunktion in zweiter Ordnung mit zwei unabhängigen Parametern zu überprüfen, wäre es noch nötig, auch den Gyrationradius in zweiter Ordnung trikritischer, renormierter Störungstheorie zu berechnen. Ob man dann dadurch jedoch einen besseren Schätzwert für die Θ -Temperatur des simulierten Gittermodells gefunden hat, ist aufgrund der Struktur der Störungsreihe der Skalenfunktionen in zweiter Ordnung bei den bisher erreichbaren Kettenlängen keinesfalls gesichert.

Es wäre deswegen trotzdem noch interessant, weiter Einzelkettengrößen in zweiter Ordnung Störungstheorie zu berechnen, die auch in Simulationen zugänglich sind. Dazu bieten sich neben dem Gyrationradius im Besonderen noch die Fluktuationen der Zweipunktkontakte einer Kette

$$(n_c^{(2)})^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta_e^2} \ln \mathcal{Z}^{(1)}(n) \quad (5.1)$$

an. Die ersten Korrekturen zu $(n_c^{(2)})^2$ auch für $T \neq \Theta$ erhalten wir somit, wenn wir für die Zustandssumme der Einzelkette noch die Terme in der Ordnung β_e^3 und $\beta_e^2 \beta_3$ bestimmen. Da die meisten Diagramme in diesen Ordnungen wieder in Melonen und Blasen zerfallen, sollte die Rechnung bis auf vielleicht einzelne verbleibende Segmentintegrationen auch explizit durchführbar sein. Dadurch hätte man dann gleichzeitig auch konsistent die ersten temperaturabhängigen Korrektur zur spezifischen Wärme einer Kette

$$c_v \propto \text{const. } n_c^{(2)} + \text{const. } (n_c^{(2)})^2 \quad (5.2)$$

gefunden, die in [GH95] in Simulationen gemessen worden ist. Auch könnte man an diesem Ergebnis untersuchen, wie sich die Divergenz der spezifischen Wärme für $n \rightarrow \infty$ am Θ -Punkt in den trikritischen Bereich für $T \neq \Theta$ überträgt.

Unabhängig von dem Erfolg oder Misserfolg eines solchen Versuchs, weitere Größen in zweiter Ordnung renormierter, trikritischer Störungstheorie konsistent an Simulationsdaten zu fitten, bleibt die Relevanz von höheren Ordnungen für die physikalischen Eigenschaften von Polymeren in der Nähe des Θ -Punkts fraglich. Der zur Zeit einzig sichere Standpunkt ist, dass im Limes divergierender Kettenlängen bei verschwindender, effektiver Zweier-Kopplung (d. h. $T = \Theta$), sich die Polymere Gaußsch verhalten und es in einem sehr schmalen Temperatur- und Kettenlängenbereich darum universelle, logarithmische Korrekturen gibt, die dort auch für $T \neq \Theta$ hinreichend gut durch die erste Ordnung Störungstheorie beschrieben werden. Das macht allerdings eine eindeutige Identifikation von trikritischen Effekten bei den bisher und auch in Zukunft in Experimenten und Simulationen erreichbaren Kettenlängen unmöglich. Auch ein Renormierungsgruppenfluss in höherer Ordnung, wie er in [Hag02] berechnet worden ist, wird aufgrund der hier gefundenen Struktur der trikritischen, renormierten Störungsreihen für die Skalenfunktionen von Einzelkettengrößen diese Situation nicht verbessern können.

A Melonendiagramme

A.1 Impulsintegrationen

Für eine Melone mit äußerem Impuls \mathbf{p} und m Propagatoren erhalten wir aus der diagrammatischen Darstellung in Abbildung A.1 wegen der Impulserhaltung am Vertex die folgende, allgemeine Struktur

$$(4\pi\ell^2)^{(m-1)d/2} \int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^m ds_i \right) \Theta \left(n - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(n - \sum_{i=1}^m s_i \right) G_0 \left(\mathbf{p}; n - \sum_{i=1}^m s_i \right) \cdot \left(\prod_{i=1}^{m-1} \int_{\mathbf{k}_i} \right) G_0(\mathbf{k}_1 + \mathbf{p}; s_1) \left(\prod_{i=2}^{m-1} G_0(\mathbf{k}_{i-1} + \mathbf{k}_i + \mathbf{p}; s_i) \right) G_0(\mathbf{k}_{m-1} + \mathbf{p}; s_m) \quad , \quad (\text{A.1})$$

wobei $\int_{\mathbf{k}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^d k}{2\pi}$ und $s_i = j_{i+1} - j_i$ der Segmentabstand des i -ten Propagators in der Melone ist. Die Wechselwirkungsstärken habe ich weggelassen, da sie für die weiteren Betrachtungen in diesem Abschnitt keine Rolle spielen. Der Faktor $G_0(\mathbf{p}; n - \sum_i s_i)$ ergibt sich aus den beiden Propagatoren, die an der Melone hängen und der Faktor $(n - \sum_i s_i)$ kommt aus der verbleibenden Segmentintegration bei der Substitution auf Segmentabstandsvariablen. Mit

$$G_0(\mathbf{k}; s) = e^{-\ell^2 \mathbf{k}^2 s} \quad (\text{A.2})$$

sind alle \mathbf{k}_i -Integrationen Gaußintegrale, die sich sukzessive berechnen lassen.

Eine Verallgemeinerung auf den reinen Melonenbeitrag, bei dem die anhängenden Propagatoren durch äußere Impulse ersetzt werden, ist leicht möglich. Ich habe mich hier auf diese Klasse von Melonendiagrammen beschränkt, da nur sie in unserer Störungstheorie in zweiter Ordnung vorkommen und die so gewonnenen Ergebnisse direkt in die Rechnungen im nächsten Abschnitt übergehen.

A Melonendiagramme

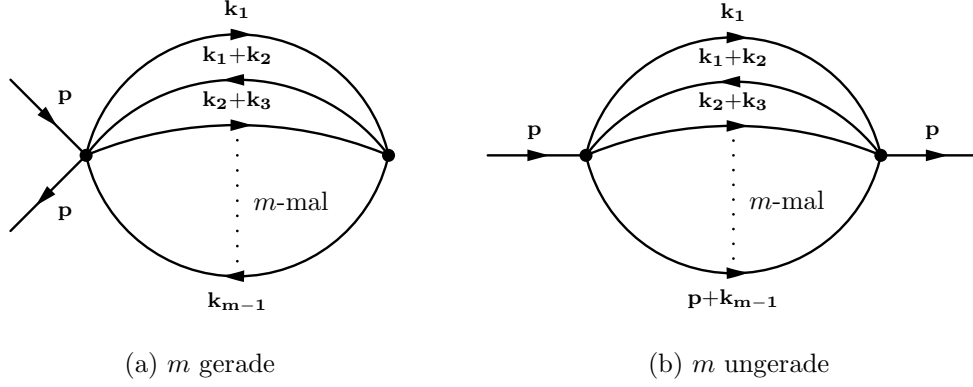


Abbildung A.1: Diagrammatische Struktur der Melonen aus m Propagatoren mit äußerem Impuls.

$\mathbf{p} = \mathbf{0}$

Ist der äußere Impuls $\mathbf{p} = \mathbf{0}$, wie z. B. bei der Zustandssumme, ist mit $G_0(\mathbf{0}; s) = 1$ die $(m - 1)$ -fache \mathbf{k} -Integration gegeben durch

$$\begin{aligned} & \left(\prod_{i=1}^{m-1} \int_{\mathbf{k}_i} \right) G_0(\mathbf{k}_1; s_1) \left(\prod_{i=2}^{m-1} G_0(\mathbf{k}_{i-1} + \mathbf{k}_i; s_i) \right) G_0(\mathbf{k}_{m-1}; s_m) \\ &= (4\pi\ell^2)^{-(m-1)d/2} \left(\prod_{i=1}^m s_i \right)^{-d/2} \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} . \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Setzen wir das in (A.1) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^m ds_i \right) \Theta \left(n - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(n - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(\prod_{i=1}^m s_i \right)^{-d/2} \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} \\ &= n^{1+m+(m-1)d/2} \int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^m ds_i s_i^{-d/2} \right) \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} , \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

wobei wir im letzten Schritt noch die Kettenlänge herausgskalt haben.

$\mathbf{p} \neq \mathbf{0}$, m gerade

Ist bei nicht verschwindendem äußeren Impuls die Anzahl der Propagatoren in der Melone gerade, so sieht man schon an dem Diagramm in Abbildung A.1(a), dass der äußere Impuls gar nicht durch die Melone fließen muss. Substituieren wir in Gleichung (A.1) jede zweite Impulsintegration gemäß $\mathbf{k}_i + \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{k}_i$, so sind

alle \mathbf{k} -Integrationen wieder unabhängig von \mathbf{p} . Mit Gleichung (A.3) erhalten wir somit für diesen Typ von Melonendiagramm

$$\int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^m ds_i s_i^{-d/2} \right) \Theta \left(n - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(n - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} G_0 \left(\mathbf{p}; n - \sum_{i=1}^m s_i \right) . \quad (\text{A.5})$$

Den Beitrag zum unnormierten End-End-Abstand \tilde{R}_e^2 erhalten wir durch die Ableitung nach dem äußeren Impuls an der Stelle $\mathbf{p} = \mathbf{0}$. Mit Hilfe von Gleichung (4.23) liefert dies nur noch einen weiteren Faktor $n - \sum_i s_i$, so dass der Beitrag aus den Melonen mit gerader Anzahl von Propagatoren zu \tilde{R}_e^2 gegeben ist durch

$$2d\ell^2 n^{2+m+(m-1)d/2} \int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^m ds_i s_i^{-d/2} \right) \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right)^2 \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} . \quad (\text{A.6})$$

$\mathbf{p} \neq \mathbf{0}$, m ungerade

Bei diesem Typ von Melonen muss der äußere Impuls durch die Melone fließen, was man auch schon an dem Diagramm in Abbildung A.1(b) erkennt. Substituieren wir in (A.1) wieder jede zweite Impulsintegration gemäß $\mathbf{k}_i + \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{k}_i$, so bleibt eine \mathbf{k} -Integrationen von \mathbf{p} abhängig. Alle \mathbf{k} -Integrale bleiben Gaußintegrale und wir erhalten analog zu (A.3)

$$\begin{aligned} & \left(\prod_{i=1}^{m-1} \int_{\mathbf{k}_i} \right) G_0(\mathbf{k}_1; s_1) \left(\prod_{i=2}^{m-1} G_0(\mathbf{k}_{i-1} + \mathbf{k}_i; s_i) \right) G_0(\mathbf{k}_{m-1} + \mathbf{p}; s_m) \\ &= (4\pi\ell^2)^{-(m-1)d/2} \left(\prod_{i=1}^m s_i \right)^{-d/2} \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} G_0 \left(\mathbf{p}; \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i} \right)^{-1} \right) , \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

wobei wir willkürlich den äußeren Impuls durch den m -ten Propagator haben fließen lassen.

Setzen wir dieses Ergebnis nun in (A.1) ein, so können wir die beiden noch verbleibenden $G_0(\mathbf{p}; s)$ gemäß

$$G_0(\mathbf{p}; s_1) + G_0(\mathbf{p}; s_2) = G_0(\mathbf{p}; s_1 + s_2) \quad (\text{A.8})$$

zusammenfassen und mit Hilfe von (4.23) die Ableitung nach \mathbf{p} an der Stelle $\mathbf{p} = \mathbf{0}$ wieder einfach durchführen. Der Beitrag aus dieser ungeraden Melone zu

dem jeweiligen Diagramm von \tilde{R}_e^2 ist somit

$$2d\ell^2 n^{2+m+(m-1)d/2} \int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^m ds_i s_i^{-d/2} \right) \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} \cdot \left[\left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right) + \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i} \right)^{-1} \right] . \quad (\text{A.9})$$

A.2 Segmentintegrationen

Das allgemeine m -fache Segmentintegral, das in einem Melonen-Diagramm mit m Linien in der Melone vorkommt, ist gegeben durch

$$M_m(\alpha, \beta) = \int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^m ds_i s_i^{-d/2} \right) \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right)^\beta \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i} \right)^{-(\alpha+d/2)} , \quad (\text{A.10})$$

wobei für die bei uns auftretenden Melonen die Parameter (α, β) nur in den drei Kombinationen $(0, 1)$, $(0, 2)$ und $(1, 1)$ vorkommen. An der oberen Grenze ist das Integral harmlos, da wegen der Θ -Funktion die Integrationen auf $s_i \leq 1$ beschränkt sind. An der unteren Grenze muss jedoch $m(1 - d/2) + \alpha + d/2 > 0$ sein, damit die Integrale existieren. Das bedeutet, dass $M_m(\alpha, \beta)$ existiert und analytisch ist für $d < 2 + 2\frac{1+\alpha}{m-1}$, was in Dimensionsregularisierung ($2 < d < 3$) für die auftretenden Werte von $m \geq 3$ und $\alpha = \{0, 1\}$ immer gegeben ist.

Das Ziel ist es nun (A.10) so umzuschreiben, dass möglichst viele Integrationen faktorisieren. Dazu drücken wir den letzten Term durch seine Laplace-Transformierte

$$\left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i} \right)^{-(\alpha+d/2)} = \int_0^\infty \frac{dq}{\Gamma(\alpha + d/2)} q^{\alpha+d/2-1} e^{-q \sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i}} \quad (\alpha + d/2 > 0) \quad (\text{A.11})$$

aus, was für $\alpha \geq 0$ immer möglich ist. Für den mittleren Ausdruck führen wir eine weitere Integrationsvariable ein und erhalten dadurch

$$\begin{aligned} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^m s_i \right)^\beta &= \int_0^1 dt (1-t)^\beta \delta \left(t - \sum_{i=1}^m s_i \right) \\ &= \int_0^1 dt (1-t)^\beta 2\text{Re} \int_0^\infty \frac{dk}{2\pi} e^{ikt - ik \sum_{i=1}^m s_i} , \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

wobei wir im letzten Schritt die δ -Distribution durch ihre Fouriertransformierte

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} = 2\text{Re} \int_0^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} \quad (\text{A.13})$$

ausgedrückt haben. Setzt man das nun in Gleichung (A.10) ein und vertauscht die Integrationen, was erlaubt ist, solange alle Integrale existieren, erhält man

$$M_m(\alpha, \beta) = \frac{1}{\pi\Gamma(\alpha + d/2)} \text{Re} \int_0^1 dt (1-t)^\beta \int_0^\infty dk e^{ikt} \int_0^\infty dq q^{\alpha+d/2-1} \int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^m ds_i s_i^{-d/2} \right) e^{-\sum_{i=1}^m \frac{q}{s_i} - ik \sum_{i=1}^m s_i} \quad (\text{A.14})$$

Die s_i -Integrationen faktorisieren jetzt bereits und durch Umskalen von $s_i \rightarrow s_i/q$, $q \rightarrow qk$ und $k \rightarrow kt$ faktorisieren auch die t - und k -Integrationen:

$$M_m(\alpha, \beta) = \frac{1}{\pi\Gamma(\alpha + d/2)} \text{Re} \int_0^1 dt (1-t)^\beta t^{\alpha - \frac{(m-1)(d-2)}{2}} \int_0^\infty dk k^{-1-\alpha + \frac{(m-1)(d-2)}{2}} e^{ik} \int_0^\infty dq q^{\alpha - \frac{(m-1)(d-2)}{2}} \left[\int_0^\infty ds s^{-d/2} e^{-iqs - \frac{1}{s}} \right]^m \quad (\text{A.15})$$

Das t -Integral ist eine Beta-Funktion und existiert für $d < 2 + 2\frac{1+\alpha}{m-1}$ und $\beta > -1$. Das k -Integral entlang der positiven reellen Halbachse ersetzen wir nun durch ein Integral entlang der positiven imaginären Halbachse und schließen die Kontur in der komplexen Ebene durch einen Viertelkreis mit dem Radius $|k|$ zur reellen positiven Halbachse. Im Limes $|k| \rightarrow \infty$ verschwindet das Integral über den Viertelkreis für $d < 2 + 2\frac{2+\alpha}{m-1}$. Das Integral entlang der imaginären Halbachse wird durch die Substitution $k \rightarrow ik = e^{i\pi/2}k$ wieder zurück auf ein Integral entlang der reellen positiven Halbachse geführt. Genauso gehen wir bei dem q -Integral vor, nur dass wir hier erst entlang der negativen imaginären Halbachse integrieren und dann die Substitution $q \rightarrow -iq = e^{-i\pi/2}q$ durchführen. Das Integral über den Viertelkreis verschwindet dort für $2 - 2\frac{1-\alpha}{m-1} < d$. Durch diese Substitutionen erhalten wir als die einzigen noch komplexen Anteile Faktoren von $e^{i\pi/2}$, die wir

zusammengefasst vor die Integrale ziehen, so dass

$$M_m(\alpha, \beta) = \frac{1}{\pi\Gamma(\alpha + d/2)} \operatorname{Re} \left(e^{i\frac{\pi}{2}[(m-1)(d-2)-2\alpha-1]} \right) \int_0^1 dt (1-t)^\beta t^{\alpha - \frac{(m-1)(d-2)}{2}} \int_0^\infty dk k^{-1-\alpha + \frac{(m-1)(d-2)}{2}} e^{-k} \int_0^\infty dq q^{\alpha - \frac{(m-1)(d-2)}{2}} \left[\int_0^\infty ds s^{-d/2} e^{-qs - \frac{1}{s}} \right]^m \quad (\text{A.16})$$

ist. Das k -Integral existiert für $2 + 2\frac{\alpha}{m-1} < d$ und ist dann gegeben durch eine Γ -Funktion. Durch Auswerten des Realteils und Ersetzen der t - und k -Integrale durch Γ -Funktionen erhalten wir abschließend

$$M_m(\alpha, \beta) = \frac{1}{\pi\Gamma(\alpha + d/2)} \sin \left(\pi \frac{m-1}{2} (d-2) - \pi\alpha \right) \frac{\Gamma(1 + \beta) \Gamma(1 + \alpha - \frac{m-1}{2} (d-2))}{\Gamma(2 + \alpha + \beta - \frac{m-1}{2} (d-2))} \Gamma \left(-\alpha + \frac{m-1}{2} (d-2) \right) \int_0^\infty dq q^{\alpha - \frac{(m-1)(d-2)}{2}} F^m(q, -d/2) \quad , \quad (\text{A.17})$$

mit dem Integral

$$F(q, \gamma) = \int_0^\infty ds s^\gamma e^{-qs - \frac{1}{s}} \quad . \quad (\text{A.18})$$

Da alle durchgeführten Umformungen an $M_m(\alpha, \beta)$ analytisch sind, ist der Ausdruck in (A.17) identisch mit dem Ausgangsintegral aus (A.10) und zwar für $2 + 2\frac{\alpha}{m-1} < d < 2 + 2\frac{1+\alpha}{m-1}$ und $\beta > -1$. Diese Bedingungen sind in Dimensionsregularisierung ($2 < d < 3$) für fast alle bei uns auftretenden Integrale erfüllt. Die einzige Ausnahme bildet $M_3(1, 1)$, das nur für $3 < d < 4$ existiert. Diese Einschränkung kommt aus dem k -Integral in (A.16). Schaut man sich aber noch einmal alle Umformungen an, so sieht man, dass sie auch für $3 < d < 4$ existieren. Wir erhalten also $M_3(1, 1)$ für $3 < d < 4$ auch aus Gleichung (A.16) bzw. (A.17) und können dieses Ergebnis durch partielle Integration bzgl. k bzw. durch Umschreiben der Γ -Funktion analytisch auf $2 < d < 3$ fortsetzen.

Bevor wir nun die einzelnen auftretenden Integrale betrachten, gebe ich noch einige nützliche Eigenschaften der Funktion $F(q, \gamma)$ an, die sich einfach durch Einsetzen des Integralausdrucks beweisen lassen.

Rekursion:

$$F(q, \gamma) = q^{-1-\gamma} F(q, -2 - \gamma) \quad (\text{A.19a})$$

Ableitung:

$$\frac{\partial}{\partial q} F(q, \gamma) = -F(q, 1 + \gamma) = -q^{-2-\gamma} F(q, -3 - \gamma) \quad (\text{A.19b})$$

ϵ -Entwicklung:

$$F(q, a + b\epsilon) = F(q, a) + b\epsilon \hat{F}(q, a) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad (a, b \in \mathbb{R}) \quad (\text{A.19c})$$

$$\text{mit} \quad \hat{F}(q, a) = \int_0^\infty ds s^a \ln s e^{-qs - \frac{1}{s}}$$

Asymptotisches Verhalten:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} q^a F(q, \gamma) = 0 \quad (\forall a < \infty) \quad (\text{A.19d})$$

Spezielle Werte:

$$F(0, \gamma) = \Gamma(-1 - \gamma) \quad (0 < -1 - \gamma) \quad (\text{A.19e})$$

$$F(q, -3/2) = \sqrt{\pi} e^{-2\sqrt{q}} \quad (\text{A.19f})$$

$$\int_0^\infty dq F^m(q, -3/2) = \frac{\pi^{m/2}}{2m^2} \quad (\text{A.19g})$$

$$\int_0^\infty dq \frac{\ln q}{\sqrt{q}} F^m(q, -3/2) = -\frac{2\pi^{m/2}}{m} (\gamma_{\text{Eu}} + \ln 2 + \ln m) \quad (\text{A.19h})$$

$$\text{mit} \quad \gamma_{\text{Eu}} = -\int_0^\infty dx e^{-x} \ln x \approx 0.5772 \quad (\text{Euler'sche Konstante})$$

A.2.1 Melonen zur Zustandssumme

Im Folgenden berechnen wir die auftretenden Integrale vom Typ $M_m(\alpha, \beta)$ in Dimensionsregularisierung ($2 < d < 3$). Dazu müssen wir den verbleibenden Integranden in Potenzen von $\epsilon = 3 - d$ entwickeln und deswegen vorher die Pole in ϵ für $d = 3$ herausziehen.

$\mathbf{M}_3(\mathbf{0}, \mathbf{1})$

Aus Gleichung (A.17) erhalten wir

$$\begin{aligned} M_3(0, 1) &= \frac{\sin(\pi(d-2)) \Gamma(3-d) \Gamma(d-2)}{\pi \Gamma(d/2) \Gamma(5-d)} \int_0^\infty dq q^{2-d} F^3(q, -d/2) \\ &= \frac{\sin(\pi\epsilon)}{\pi\epsilon(1+\epsilon)} \frac{\Gamma(1-\epsilon)}{\Gamma(\frac{3}{2} - \frac{\epsilon}{2})} \int_0^\infty dq q^{-1+\epsilon} F^3(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

A Melonendiagramme

Das q -Integral hat einen Pol für $\epsilon = 0$. Um diesen herauszuziehen, integrieren wir einmal partiell

$$\int_0^\infty dq q^{-1+\epsilon} F^3(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) = \left[\frac{q^\epsilon}{\epsilon} F^3(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \right]_0^\infty - \int_0^\infty dq \frac{q^\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial q} F^3(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \quad (\text{A.21})$$

und addieren zur Regularisierung

$$0 = - \left[\frac{1}{\epsilon} F^3(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \right]_0^\infty + \int_0^\infty dq \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial q} F^3(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \quad (\text{A.22})$$

auf der rechten Seite. Der Randterm verschwindet dann für $q \rightarrow \infty$ wegen (A.19d) und ist für $0 < \epsilon < 1$ mit (A.19e) gegeben durch eine Γ -Funktion. Die Ableitung von F^3 unter dem Integral gemäß (A.19b) ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial q} F^3(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) &= 3F^2(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) F(q, -\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \\ &= 3F^2(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) q^{-\frac{1}{2}-\frac{\epsilon}{2}} F(q, -\frac{3}{2} - \frac{\epsilon}{2}) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

und eingesetzt in den Integranden erhalten wir

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dq q^{-1+\epsilon} F^3(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \\ = \frac{1}{\epsilon} \Gamma^3(\frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2}) + \int_0^\infty dq 3 \frac{q^\epsilon - 1}{\epsilon} F^2(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) q^{-\frac{1}{2}-\frac{\epsilon}{2}} F(q, -\frac{3}{2} - \frac{\epsilon}{2}) \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Entwickeln wir nun den Integranden in Potenzen von ϵ bis zur Ordnung ϵ^0 , so hebt sich dort der ϵ -Pol weg, da $q^\epsilon - 1 = \epsilon \ln q + \mathcal{O}(\epsilon^2)$ ist. Terme höherer Ordnung in ϵ brauchen wir nicht zu berücksichtigen, da der Faktor vor dem Integral in $M_3(0, 1)$ in führender Ordnung auch proportional zu ϵ^0 ist. Mit der ϵ -Entwicklung von F aus (A.19c) ist somit

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dq q^{-1+\epsilon} F^3(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) &= \frac{1}{\epsilon} \Gamma^3(\frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2}) + 3 \int_0^\infty dq \frac{\ln q}{\sqrt{q}} F^3(q, -\frac{3}{2}) + \mathcal{O}(\epsilon) \\ &= \frac{1}{\epsilon} \Gamma^3(\frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2}) - 2\pi^{3/2} (\gamma_{\text{Eu}} + \ln 2 + \ln 3) + \mathcal{O}(\epsilon) \quad , \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

wobei wir im letzten Schritt das q -Integral gemäß (A.19h) ausgewertet haben.

Setzen wir dieses Ergebnis nun in den Ausdruck in Gleichung (A.20) ein und entwickeln alle auftretenden Funktionen konsistent bis zu zur Ordnung ϵ^0 , so erhalten wir

$$M_3(0, 1) = 2\pi \frac{1}{\epsilon} - 4\pi \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \quad . \quad (\text{A.26})$$

Mit im Wesentlichen demselben Vorgehen kann man auch die anderen auftretenden Integrale berechnen, die wir im Folgenden nur angeben werden.

$\mathbf{M}_4(\mathbf{0}, \mathbf{1})$

Der Ausdruck für $M_4(0, 1)$ ergibt sich als

$$M_4(0, 1) = 2 \frac{\cos\left(\frac{3}{2}\pi\epsilon\right)}{\pi(1+3\epsilon)} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{3\epsilon}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{\epsilon}{2}\right)} \int_0^\infty dq q^{-\frac{3}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} F^4\left(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}\right) \quad . \quad (\text{A.27})$$

Auch dieses q -Integral hat wieder einen ϵ -Pol, den man durch zweifaches partielles Integrieren herausziehen kann. Dadurch erhält man genauso wie oben, dass

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dq q^{-\frac{3}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} F^4\left(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}\right) \\ &= -\frac{8}{1-3\epsilon} \left(\frac{1}{\epsilon} \Gamma^3\left(\frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}\right) - 2\pi^2(\gamma_{\text{Eu}} + 3\ln 2) + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

ist und somit

$$M_4(0, 1) = -32\pi \left(\frac{1}{\epsilon} + 1 - 2\ln 2 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \quad . \quad (\text{A.29})$$

$\mathbf{M}_5(\mathbf{0}, \mathbf{1})$

Dieses Integral ist gegeben durch

$$M_5(0, 1) = \frac{\sin(2\pi\epsilon)}{2\pi\epsilon} \frac{\Gamma(1-2\epsilon)}{\Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{\epsilon}{2}\right)} \int_0^\infty dq q^{-2+2\epsilon} F^5\left(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}\right) \quad . \quad (\text{A.30})$$

Der ϵ -Pol im Vorfaktor hebt sich in ϵ -Entwicklung wieder heraus und mit

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dq q^{-2+2\epsilon} F^5\left(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}\right) = \frac{10}{(1-2\epsilon)(1-3\epsilon)} \\ & \cdot \left(\frac{1}{2\epsilon} \Gamma^5\left(\frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2}\right) + \frac{4}{\epsilon} \Gamma^3\left(\frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2}\right) \Gamma^2\left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}\right) + 10\pi^{5/2}(\gamma_{\text{Eu}} + \ln 2 + \ln 5) + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

erhalten wir

$$M_5(0, 1) = 90\pi^2 \frac{1}{\epsilon} + 20\pi^2(27 - 8\ln 2 - 10\ln 5) + \mathcal{O}(\epsilon^1) \quad . \quad (\text{A.32})$$

A.2.2 Melonen zum End–End–Abstand

Hier gibt es zwei Typen von Melonen in unseren Diagrammen. Bei den Melonen mit ungerader Anzahl von Linien muss der äußere Impuls durch die Melone fließen. Dadurch entstehen beim Auswerten dieser Diagramme jeweils zwei Integrale ($M_m(0, 2)$ und $M_m(1, 1)$). Bei gerader Anzahl von Linien in der Melone muss der äußere Impuls hingegen nicht durch die Melone fließen, und wir erhalten jeweils nur ein Integral ($M_m(0, 2)$). Dabei sind die q -Integrale für $\alpha = 0$ dieselben wie bei der Zustandssumme, da sie unabhängig von β sind. Bei $M_m(0, 2)$ ändert sich somit nur der Vorfaktor. Die Integrale für $\alpha = 1$ lassen sich wieder mit den im vorigen Abschnitt vorgestellten Methoden dimensionsregularisiert in ϵ -Entwicklung ausrechnen.

$M_3(0, 2)$

Für dieses Integral erhalten wir

$$M_3(0, 2) = 2 \frac{\sin(\pi\epsilon)}{\pi\epsilon(1+\epsilon)(2+\epsilon)} \frac{\Gamma(1-\epsilon)}{\Gamma(\frac{3}{2}-\frac{\epsilon}{2})} \int_0^\infty dq q^{-1+\epsilon} F^3(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \quad . \quad (\text{A.33})$$

Mit dem Ergebnis aus (A.25) für das q -Integral ist

$$M_3(0, 2) = 2\pi \frac{1}{\epsilon} - \pi(1 - 4 \ln 3) + \mathcal{O}(\epsilon^1) \quad . \quad (\text{A.34})$$

$M_3(1, 1)$

Aus (A.17) ergibt sich für dieses Integral

$$M_3(1, 1) = -\frac{\sin(\pi\epsilon)}{\pi(1+\epsilon)(2+\epsilon)} \frac{\Gamma(-\epsilon)}{\Gamma(\frac{5}{2}-\frac{\epsilon}{2})} \int_0^\infty dq q^\epsilon F^3(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \quad , \quad (\text{A.35})$$

was, wie wir schon bei der Diskussion von Gleichung (A.17) angemerkt haben, für $2 < d < 3$ (d. h. $\epsilon > 0$) wegen $\Gamma(-\epsilon)$ nicht existiert, da für diese Werte von $\alpha = 1$ und $\beta = 1$ das k -Integral nicht konvergiert. Wir hatten aber auch dort bereits angemerkt, dass für $3 < d < 4$ das umgeschriebene Integral für diese Parameterwerte mit dem Ausgangsintegral übereinstimmt und können deswegen die Γ -Funktion analytisch von $d > 3$ durch $\Gamma(-\epsilon) = -1/\epsilon \Gamma(1 - \epsilon)$ auf $d < 3$ fortsetzen. Dieser ϵ -Pol hebt sich bei der Entwicklung des Sinus im Zähler heraus und da auch das q -Integral endlich ist für $\epsilon > 0$ erhalten wir für $2 < d < 3$

$$M_3(1, 1) = \frac{\pi}{27} + \mathcal{O}(\epsilon^1) \quad . \quad (\text{A.36})$$

$M_3(\mathbf{0}, \mathbf{2}) + M_3(\mathbf{1}, \mathbf{1})$

Für die Summe aus diesen beiden Integrale, wie sie in der Dreier-Melone mit äußerem Impuls vorkommt, ergibt sich

$$M_3(0, 2) + M_3(1, 1) = 2\pi \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{13}{27} - 2 \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) . \quad (\text{A.37})$$

 $M_4(\mathbf{0}, \mathbf{2})$

Durch die Vierer-Melone fließt kein äußerer Impuls, so dass dort nur dieses eine Integral auftritt

$$M_4(0, 2) = \frac{16}{3\pi} \frac{\cos(\frac{3\pi}{2}\epsilon)}{(1-\epsilon^2)(1+3\epsilon)} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} - \frac{3\epsilon}{2})}{\Gamma(\frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2})} \int_0^\infty dq q^{-\frac{3}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} F^4(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) . \quad (\text{A.38})$$

Mit demselben q -Integral wie bei $M_4(0, 1)$ in Gleichung (A.28) erhalten wir daraus

$$M_4(0, 2) = -\frac{128}{3}\pi \left(\frac{1}{\epsilon} - 2 \ln 2 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) . \quad (\text{A.39})$$

 $M_5(\mathbf{0}, \mathbf{2})$

Für dieses Integral ergibt sich

$$\begin{aligned} M_5(0, 2) &= \frac{\sin(2\pi\epsilon)}{\pi\epsilon(1+2\epsilon)} \frac{\Gamma(1-2\epsilon)}{\Gamma(\frac{3}{2} - \frac{\epsilon}{2})} \int_0^\infty dq q^{-2+2\epsilon} F^5(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \\ &= 180\pi^2 \frac{1}{\epsilon} + 80\pi^2(9 - 4 \ln 2 - 5 \ln 5) + \mathcal{O}(\epsilon^1) , \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

mit dem q -Integral aus Gleichung (A.31).

 $M_5(\mathbf{1}, \mathbf{1})$

Hierfür finden wir

$$M_5(1, 1) = \frac{\sin(2\pi\epsilon)}{2\pi\epsilon(1+2\epsilon)} \frac{\Gamma(1-2\epsilon)}{\Gamma(\frac{5}{2} - \frac{\epsilon}{2})} \int_0^\infty dq q^{-1+2\epsilon} F^5(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) . \quad (\text{A.41})$$

Mit demselben Vorgehen wie bei den anderen q -Integralen ist

$$\int_0^\infty dq q^{-1+2\epsilon} F^5(q, -\frac{3}{2} + \frac{\epsilon}{2}) = \frac{1}{2\epsilon} \Gamma^5(\frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2}) - 2\pi^{5/2}(\gamma_{\text{Eu}} + \ln 2 + \ln 5) + \mathcal{O}(\epsilon^1) \quad (\text{A.42})$$

und wir erhalten somit

$$M_5(1, 1) = \frac{2}{3}\pi^2 \frac{1}{\epsilon} - \frac{4}{9}\pi^2(1 - 6 \ln 5) + \mathcal{O}(\epsilon^1) . \quad (\text{A.43})$$

$\mathbf{M}_5(\mathbf{0}, \mathbf{2}) + \mathbf{M}_5(\mathbf{1}, \mathbf{1})$

Zusammengefasst ist also das Integral von der impulsdurchflossenen Fünfer-Melone gegeben durch

$$M_5(0, 2) + M_5(1, 1) = \frac{542}{3} \pi^2 \frac{1}{\epsilon} + \frac{4}{9} \pi^2 (1619 - 720 \ln 2 - 906 \ln 5) + \mathcal{O}(\epsilon^1) \quad . \quad (\text{A.44})$$

A.2.3 Diagramme zur Zustandssumme

Für die nicht im Haupttext aufgeführten Beiträge zur Zustandssumme ergeben sich in Dimensionsregularisierung die folgenden Ergebnisse in der für eine Auswertung in $d = 3$ benötigten Ordnung der ϵ -Entwicklung.

Ordnung $\beta_e \beta_3$

Aus den Diagrammen in Abbildung 4.2 erhält man für $\mathbf{p} = \mathbf{0}$:

$$\begin{aligned} Z_7 &= \beta_e \beta_3 n^{5-3d/2} \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) (s_1 s_2 s_4)^{-d/2} \\ &= -\beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} \frac{8}{(1-\epsilon)^3} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma^3(\frac{3}{2} + \frac{3\epsilon}{2})} \\ &= -\beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} 16\pi (1 + \mathcal{O}(\epsilon^1)) \quad , \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

$$\begin{aligned} Z_8 &= \beta_e \beta_3 n^{5-3d/2} \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) (s_1 (s_2 + s_4) s_3)^{-d/2} \\ &= \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} \frac{4}{(1-\epsilon)^2} \frac{\Gamma^3(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2} + \frac{3\epsilon}{2})} \\ &= \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} 8\pi (1 + \mathcal{O}(\epsilon^1)) \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

und

$$\begin{aligned} Z_{12} &= \beta_3^2 n^{5-3d/2} \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) \left(\prod_{i=1}^4 s_i \right)^{-d/2} \left(\sum_{i=1}^4 \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} \\ &= \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} M_4(0, 1) \\ &= -\beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} 32\pi \left(\frac{1}{\epsilon} + 1 - 2 \ln 2 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

Ordnung β_3^2

Ebenso ergibt sich aus den Diagrammen in Abbildung 4.3 für $\mathbf{p} = \mathbf{0}$:

$$\begin{aligned}
Z_{13} &= \beta_3^2 n^{6-2d} \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4, s_5} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) (s_1 s_2 s_4 s_5)^{-d/2} \\
&= \beta_3^2 n^{2\epsilon} \frac{16}{(1-\epsilon)^4} \frac{\Gamma^4(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma(1+2\epsilon)} \\
&= \beta_3^2 n^{2\epsilon} 16\pi^2 (1 + \mathcal{O}(\epsilon^1)) \quad ,
\end{aligned} \tag{A.48}$$

$$\begin{aligned}
Z_{14} &= \beta_3^2 n^{6-2d} \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4, s_5} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) (s_1 (s_2 + s_5) s_3 s_4)^{-d/2} \\
&= -\beta_3^2 n^{2\epsilon} \frac{8}{(1-\epsilon)^3} \frac{\Gamma^4(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma(1+2\epsilon)} \\
&= -\beta_3^2 n^{2\epsilon} 8\pi^2 (1 + \mathcal{O}(\epsilon^1)) \quad ,
\end{aligned} \tag{A.49}$$

$$\begin{aligned}
Z_{15} &= \beta_3^2 n^{6-2d} \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4, s_5} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(\prod_{i=1}^5 s_i \right)^{-d/2} \left(\sum_{i=2}^4 \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} \\
&= \beta_3^2 n^{2\epsilon} \frac{4}{(1-\epsilon)^2} \frac{\Gamma^2(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \Gamma(2+\epsilon)}{\Gamma(1+2\epsilon)} M_3(0, 1) \\
&= \beta_3^2 n^{2\epsilon} 8\pi^2 \left(\frac{1}{\epsilon} + 3 - 2 \ln 2 - 2 \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \quad ,
\end{aligned} \tag{A.50}$$

$$\begin{aligned}
Z_{18} &= \beta_3^2 n^{6-2d} \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4, s_5} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(\prod_{i=1}^5 s_i \right)^{-d/2} \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq 4}}^5 \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} \\
&= -\beta_3^2 n^{2\epsilon} \frac{2}{1-\epsilon} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \Gamma(\frac{3}{2} + \frac{3\epsilon}{2})}{\Gamma(1+2\epsilon)} M_4(0, 1) \\
&= \beta_3^2 n^{2\epsilon} 32\pi^2 \left(\frac{1}{\epsilon} + 5 - 6 \ln 2 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right)
\end{aligned} \tag{A.51}$$

und

$$\begin{aligned}
Z_{19} &= \beta_3^2 n^{6-2d} \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4, s_5} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(\prod_{i=1}^5 s_i \right)^{-d/2} \left(\sum_{i=1}^5 \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} \\
&= \beta_3^2 n^{2\epsilon} M_5(0, 1) \\
&= \beta_3^2 n^{2\epsilon} 2\pi^2 \left(45 \frac{1}{\epsilon} + 10(27 - 8 \ln 2 - 10 \ln 5) + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) .
\end{aligned} \tag{A.52}$$

A.2.4 Diagramme zum End–End–Abstand

Genauso geben wir hier die Ergebnisse für die noch fehlenden Diagramme zum End–End–Abstand an.

Ordnung $\beta_e \beta_3$

Für die einzelnen Beiträge in dieser Ordnung ergibt sich aus den Diagrammen in Abbildung 4.2:

$$\begin{aligned}
Z_7 &= 2d\ell^2 n^{6-3d/2} \beta_e \beta_3 \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) \\
&\quad \cdot (1 - s_1 - s_2 - s_4)(s_1 s_2 s_4)^{-d/2} \\
&= -2d\ell^2 n \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} \frac{24}{(1 - \epsilon)^3} \frac{\Gamma^3(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma(\frac{5}{2} + \frac{3\epsilon}{2})} \\
&= -2d\ell^2 n \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} 32\pi(1 + \mathcal{O}(\epsilon^1)) ,
\end{aligned} \tag{A.53}$$

$$\begin{aligned}
Z_8 &= 2d\ell^2 n^{6-3d/2} \beta_e \beta_3 \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right)^2 (s_1(s_2 + s_4)s_3)^{-d/2} \\
&= 2d\ell^2 n \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} \frac{8}{(1 - \epsilon)^2} \frac{\Gamma^3(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma(\frac{5}{2} + \frac{3\epsilon}{2})} \\
&= 2d\ell^2 n \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} 32\pi \left(\frac{1}{3} + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) ,
\end{aligned} \tag{A.54}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{10} &= 2d\ell^2 n^{6-3d/2} \beta_e \beta_3 \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) \left(\prod_{i=1}^4 s_i \right)^{-d/2} \\
 &\quad \cdot \left(\sum_{i=2}^4 \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} \left[\left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) + \left(\sum_{i=2}^4 \frac{1}{s_i} \right)^{-1} \right] \\
 &= -2d\ell^2 n \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} \frac{2}{(1-\epsilon)} \frac{\Gamma(3+\epsilon) \Gamma(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma(\frac{5}{2} + \frac{3\epsilon}{2})} (M_3(0, 2) + M_3(1, 1)) \\
 &= -2d\ell^2 n \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} 32\pi \left(\frac{1}{3\epsilon} - \frac{107}{162} + \frac{2}{3} \ln 2 - \frac{2}{3} \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right)
 \end{aligned} \tag{A.55}$$

und

$$\begin{aligned}
 Z_{12} &= 2d\ell^2 n^{6-3d/2} \beta_e \beta_3 \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^4 s_i \right)^2 \left(\prod_{i=1}^4 s_i \right)^{-d/2} \\
 &\quad \cdot \left(\sum_{i=1}^4 \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} \\
 &= 2d\ell^2 n \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} M_4(0, 2) \\
 &= -2d\ell^2 n \beta_e \beta_3 n^{\frac{1}{2} + \frac{3\epsilon}{2}} 128\pi \left(\frac{1}{3\epsilon} - \frac{2}{3} \ln 2 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) .
 \end{aligned} \tag{A.56}$$

Ordnung β_3^2

In dieser Ordnung erhält man aus den Diagrammen in Abbildung 4.3:

$$\begin{aligned}
 Z_{13} &= 2d\ell^2 n^{7-2d} \beta_3^2 \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4, s_5} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \\
 &\quad \cdot (1 - s_1 - s_2 - s_4 - s_5) (s_1 s_2 s_4 s_5)^{-d/2} \\
 &= 2d\ell^2 n \beta_3^2 n^{2\epsilon} \frac{48}{(1-\epsilon)^4} \frac{\Gamma^4(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma(2 + 2\epsilon)} \\
 &= 2d\ell^2 n \beta_3^2 n^{2\epsilon} 48\pi^2 (1 + \mathcal{O}(\epsilon^1)) ,
 \end{aligned} \tag{A.57}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{14} &= 2d\ell^2 n^{7-2d} \beta_3^2 \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4, s_5} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right)^2 (s_1 (s_2 + s_5) s_3 s_4)^{-d/2} \\
 &= -2d\ell^2 n \beta_3^2 n^{2\epsilon} \frac{16}{(1-\epsilon)^3} \frac{\Gamma^4(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2})}{\Gamma(2 + 2\epsilon)} \\
 &= -2d\ell^2 n \beta_3^2 n^{2\epsilon} 16\pi^2 (1 + \mathcal{O}(\epsilon^1)) ,
 \end{aligned} \tag{A.58}$$

A Melonendiagramme

$$\begin{aligned}
Z_{15} &= 2d\ell^2 n^{7-2d} \beta_3^2 \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4, s_5} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(\prod_{i=1}^5 s_i \right)^{-d/2} \\
&\quad \cdot \left(\sum_{i=2}^4 \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} \left[\left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) + \left(\sum_{i=2}^4 \frac{1}{s_i} \right)^{-1} \right] \\
&= 2d\ell^2 n \beta_3^2 n^{2\epsilon} \frac{4}{(1-\epsilon)^2} \frac{\Gamma^2(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \Gamma(3 + \epsilon)}{\Gamma(2 + 2\epsilon)} (M_3(0, 2) + M_3(1, 1)) \\
&= 2d\ell^2 n \beta_3^2 n^{2\epsilon} 16\pi^2 \left(\frac{1}{\epsilon} + \frac{55}{54} - 2 \ln 2 - 2 \ln 3 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \quad ,
\end{aligned} \tag{A.59}$$

$$\begin{aligned}
Z_{18} &= 2d\ell^2 n^{7-2d} \beta_3^2 \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4, s_5} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right)^2 \left(\prod_{i=1}^5 s_i \right)^{-d/2} \\
&\quad \cdot \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq 4}}^5 \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} \\
&= -2d\ell^2 n \beta_3^2 n^{2\epsilon} \frac{2}{1-\epsilon} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}) \Gamma(\frac{5}{2} + \frac{3\epsilon}{2})}{\Gamma(2 + 2\epsilon)} M_4(0, 2) \\
&= 2d\ell^2 n \beta_3^2 n^{2\epsilon} 64\pi^2 \left(\frac{1}{\epsilon} + 3 - 6 \ln 2 + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right)
\end{aligned} \tag{A.60}$$

und

$$\begin{aligned}
Z_{19} &= 2d\ell^2 n^{6-2d} \beta_3^2 \int_{0 < s_1, s_2, s_3, s_4, s_5} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) \left(\prod_{i=1}^5 s_i \right)^{-d/2} \\
&\quad \cdot \left(\sum_{i=1}^5 \frac{1}{s_i} \right)^{-d/2} \left[\left(1 - \sum_{i=1}^5 s_i \right) + \left(\sum_{i=1}^5 \frac{1}{s_i} \right)^{-1} \right] \\
&= 2d\ell^2 n \beta_3^2 n^{2\epsilon} (M_5(0, 2) + M_5(1, 1)) \\
&= 2d\ell^2 n \beta_3^2 n^{2\epsilon} 4\pi^2 \left(\frac{271}{6\epsilon} + \frac{1}{9} (1619 - 720 \ln 2 - 906 \ln 5) + \mathcal{O}(\epsilon^1) \right) \quad .
\end{aligned} \tag{A.61}$$

Literaturverzeichnis

- [Clo75] J. des Cloizeaux. *J. Physique*, **36** (4):281, 1975.
- [DJ72] C. Domb und G. S. Joyce. *J. Phys. C*, **5**:956, 1972.
- [DNK80] T. Dobashi, M. Nakata und M. Kaneko. *J. Chem. Phys.*, **72** (12):6685, 1980.
- [Doi95] M. Doi. *Introduction to Polymer Physics*. Oxford Science Publications, 1995.
- [Dup82] B. Duplantier. *J. Physique*, **43**:991, 1982.
- [Dup87] B. Duplantier. *J. Chem. Phys.*, **86** (7):4233, 1987.
- [Edw65] S. F. Edwards. *Proc. Phys. Soc.*, **85**:613, 1965.
- [FG97] H. Frauenkron und P. Grassberger. *J. Chem. Phys.*, **107** (22):9599, 1997.
- [Gen72] P. G. de Gennes. *Phys. Lett.*, **38A** (5):339, 1972.
- [Gen75] P. G. de Gennes. *J. Physique*, **36**:L 55, 1975.
- [Gen79] P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [GH95] P. Grassberger und R. Hegger. *J. Chem. Phys.*, **102** (17):6881, 1995.
- [Gra97] P. Grassberger. *Phys. Rev E*, **56** (3):56, 1997.
- [GSS97] P. Grassberger, P. Sutter und L. Schäfer. *J. Phys. A*, **30** (20):7039, 10 1997.
- [Hag02] J. S. Hager. *J. Phys. A*, **35**:2703, 2002.
- [HASG02] J. S. Hager, M. A. Anisimov, J. V. Sengers und E. E. Gorodetskiĭ. *J. Chem. Phys.*, **117** (12):5940, 2002.
- [HS99] J. Hager und L. Schäfer. *Phys. Rev. E*, **60** (2):2071, 1999.

- [LS84] I. D. Lawrie und S. Sarbach. *Theorie of Tricritical Points*, Band 9 von *Phase Transitions and Critical Phenomena*. ed. C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, London, 1984.
- [NDK⁺78] N. Nakata, T. Dobaschi, N. Kuwahara, M. Kaneko und B. Chu. *Phys. Rev. A*, **18** (6):2683, 1978.
- [PAS99] A. A. Povodyrev, M. A. Anisimov und J. V. Sengers. *Physica A*, **264**:345, 1999.
- [RR55] M. N. Rosenbluth und A. W. Rosenbluth. *J. Chem. Phys.*, **23**:356, 1955.
- [Sch99] L. Schäfer. *Excluded Volume Effects in Polymer Solutions as explained by the Renormalization Group*. Springer, 1999.
- [SW80] L. Schäfer und T. A. Witten. *J. Physique*, **41** (6):459, 1980.
- [WMB96] N. B. Wilding, M. Müller und K. Binder. *J. Chem. Phys.*, **105** (2):802, 1996.
- [XAS96] K.-Q. Xia, X.-Q. An und W.-G. Shen. *J. Chem. Phys.*, **105** (14):6018, 1996.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle noch mal allen Danke sagen, die es mir ermöglicht haben, diese Arbeit überhaupt zu erstellen.

Als erstes und im Besonderen gilt mein Dank Lothar Schäfer für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit durch eine Vielzahl von Diskussionen, Hinweisen und Denkanstößen.

Herzlichster Dank gilt auch Johannes Hager. Durch seine Anregungen und Diskussionsfreudigkeit habe ich vieles gelernt und auch jenseits des Unibetriebs viel Freude mit ihm gehabt.

Ein besonderer Dank gilt ferner meiner langjährigen Zimmergenossin Alexandra Apel unter anderem für die gute Zusammenarbeit beim Übungsbetrieb und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Des Weiteren möchte ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe und auch allen anderen Bewohnern des siebten Stocks für die herzliche und gute Atmosphäre danken, die es mir täglich leicht gemacht hat, wieder gerne nach Essen zu kommen. Im Besonderen Andrea Ostendorf hat durch viele lustige Gespräche und Diskussionen, sowie Tee und Gebäck immer wieder für ein nettes Zusammensein gesorgt.

Zu guter letzt bin ich meiner Familie und meinen Eltern sehr dankbar dafür, dass sie mich immer unterstützt und getragen hat.