

Fraktale und hierarchische Modelle in der Polymerforschung

Von Alexander Blumen* und Horst Schnörer

Die Polymerforschung, die eng mit der Organischen Chemie und den Materialwissenschaften verflochten ist, umfaßt eine große Zahl von Substanzklassen und ist deshalb sehr vielgestaltig. Sie weist auch einen theoretischen Zweig auf, denn Polymere sind für die Theorie eine große Herausforderung, weil ihre Behandlung oft Erweiterungen der klassischen Methoden der Festkörperphysik und der statistischen Physik verlangt. Um den besonderen Eigenschaften von Polymeren Rechnung zu tragen, mußten häufig neue Konzepte entwickelt werden. In diesem Beitrag konzentrieren wir uns auf eine der modernen Ideen in der Theorie der Polymere: die Skaleninvarianz. Der Begriff Skaleninvarianz ist eng verbunden mit neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der Fraktale und der hierarchischen Strukturen. Solche Konzepte eignen sich sehr gut für die Modellierung komplexer Geometrien und für die Beschreibung dynamischer Prozesse in Polymeren. Hier wollen wir diese Ideen vorstellen und an neueren Forschungsarbeiten ihre erfolgreiche Anwendung zeigen.

1. Einleitung

Einer der faszinierendsten Aspekte der Polymerforschung ist heute die Kombination neuer Materialeigenschaften auf der einen und jüngster theoretischer Entwicklungen auf der anderen Seite. Daß Polymere Substanzen mit enormen Einsatzmöglichkeiten in den anwendungsorientierten Naturwissenschaften sind, bedarf keiner näheren Erläuterung, daß aber die gleichen Polymere Eigenschaften aufweisen, die sie zu einem der bevorzugten Testsysteme für neue theoretische Konzepte machen, ist sicherlich weit weniger bekannt. In den Naturwissenschaften geschieht es häufig, daß plötzlich Verbindungen zwischen Gebieten erkannt werden, die sich bis dahin unabhängig entwickelt haben. So sind in der Polymerforschung theoretische Modellierung und chemische Synthese viel enger verknüpft, als man naiverweise erwarten würde. In der Tat war, wie wir zeigen werden, der *mathematische Apparat* zur Modellierung von Makromolekülen schon lange verfügbar; die Notwendigkeit, solche mathematischen Techniken anzuwenden, wuchs jedoch erst mit der Entwicklung verfeinerter Methoden zur Untersuchung dieser Substanzen, die meist als komplex und irregulär bezeichnet werden (damit ist gemeint, daß sie nicht in die bisherigen einfachen Modellvorstellungen passen).

Die Hauptidee, die den neuen theoretischen Modellen zugrundeliegt, ist die Skaleninvarianz, die in geometrischer Form in den Modellen der Perkolation^[1] und der Fraktele^[2–5] verwirklicht ist. In den Abschnitten 2 und 3 werden wir diese Ideen kurz wiederholen, obwohl sie uns durch die große Zahl von Publikationen der letzten Zeit^[2–14] nun wohlvertraut sind (was uns für einige Zeit zögern ließ, diesen Aufsatz zu schreiben). Das Skalenverhalten spielt jedoch nicht nur als geometrische Skaleninvarianz (Selbstähnlichkeit), sondern auch bei den dynamischen Eigenschaften von Polymeren eine wichtige Rolle, ein Aspekt, der in den meisten Übersichten übergegangen wurde. Wir werden uns daher auch mit Fragen, die den Anregungs-(Energie-) und Ladungstransport in Polymeren betreffen^[10, 15–17], befassen;

diese Prozesse können durch „time fractals“ (Zeitfrakale)^[18–21] und durch hierarchische Verteilungen von Energieniveaus^[22] modelliert werden. Zunächst jedoch wollen wir die Grundideen erläutern.

2. Skalenverhalten bei Polymeren

De Gennes veröffentlichte im Jahre 1979 ein richtungsweisendes Buch auf diesem Gebiet^[23], in dem er die Bedeutung der Skalierungsideen für die Ableitung einer Vielzahl von Materialeigenschaften unterstreicht. In dieser brillanten Arbeit demonstriert *de Gennes*, wie mit Hilfe von Skalierungseigenschaften und dem richtigen Gefühl für das jeweilige Problem viele Polymereigenschaften nahezu mühelos erklärt werden können. Die Grundlagen für *de Gennes*' Buch wurden in den klassischen Werken von Flory, Rouse, Zimm und Stockmayer gelegt^[24–27]. Als vielleicht einfachstes Beispiel für Skaleninvarianz betrachten wir eine Polymerkette, genauer gesagt, den mittleren quadratischen Abstand $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ der Kettenenden. Für eine Kette, die aus N Monomer-Einheiten besteht und bei der keine abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Segmenten existieren, kann man leicht zeigen, daß $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ proportional zu N ist [Gl. (a)], wobei L eine (modellabhängige) Konstante ist.

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = NL^2 \quad (a)$$

Das Ergebnis (a) ist sehr allgemein, da es sich auf einen der grundlegenden Sätze der Wahrscheinlichkeitstheorie zurückführen läßt, den zentralen Grenzwertsatz. So werden in vielen Standardwerken^[24, 28–30] Modelle benutzt, die auf dem Grundgedanken des „random walk“ (Irrfahrtmodell, Abb. 1 a) basieren (das random-flight-Modell, die frei rotierende Kette, die Gaußsche Kette), und in all diesen Fällen ist Gleichung (a) gültig. Interessanterweise zeigen diese Herleitungen auch, daß lokale Einschränkungen (z. B. feste Bindungslängen, Einschränkung der Rotationen um die Bindungssachse oder Korrelationen der Orientierung benachbarter Bindungen) den Charakter von Gleichung (a) nicht verändern. Die verschiedenen Modelle führen nur zu Unter-

[*] Prof. Dr. A. Blumen, Dipl.-Phys. H. Schnörer
Physikalisches Institut der Universität und
Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF)
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

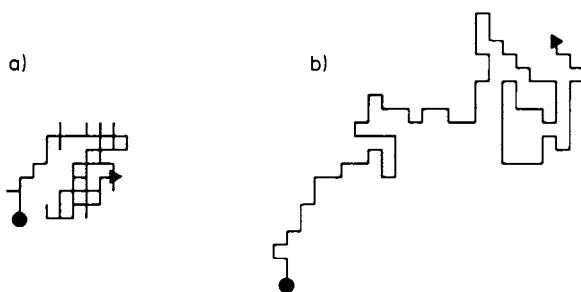


Abb. 1. Random walk (a) und self-avoiding walk (b) mit jeweils 100 Schritten auf einem Quadratgitter. In beiden Fällen wurde die gleiche Sequenz von Zufallszahlen verwendet. Start- und Endpunkte sind mit gefüllten Kreisen bzw. Dreiecken markiert. Im Fall (b) kann ein bereits besuchter Platz nicht noch einmal besetzt werden („ausgeschlossenes Volumen“), was zu einer größeren räumlichen Ausdehnung führt.

schieden in der Konstanten L (L ist praktisch *Kuhns Persitzenzlänge*^[31]).

Weiterhin sei betont, daß Gleichung (a) – im Unterschied zu vielen Ausdrücken, denen wir im folgenden begegnen werden – *nicht* von der Dimension d des euklidischen Raumes abhängt, in dem der random walk stattfindet; Gleichung (a) hat „universellen“ Charakter in der Sprechweise der Theorie der Phasenübergänge.

Daher ist es sehr erstaunlich, daß die Einführung eines „ausgeschlossenen Volumens“^[31], d.h. die Berücksichtigung der Behinderung zwischen den monomeren Bauteilen (die zu den „self-avoiding walks“, SAW, führt), ein ganz anderes Verhalten von $\langle R^2 \rangle$ zur Folge hat. Hier findet man den Zusammenhang (b), wobei v (der Flory-Parame-

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{2v} \quad (b)$$

ter^[32]) im allgemeinen eine dimensionsabhängige, nicht-ganzzahlige Konstante ist. Die physikalische Ursache für sterische Hinderungen ist die Abstoßung zwischen räumlich

nahen Monomer-Einheiten, wie sie zum Beispiel in guten Lösungsmitteln auftritt. Nun wissen wir bereits, daß Wechselwirkungen zwischen benachbarten Monomer-Einheiten entlang der Kette keine Abweichungen von Gleichung (a) verursachen. Was also geschieht hier? Einige Monomer-Einheiten kommen sich (bedingt durch Schlaufen in der Kette) sehr nahe, und die Abstoßung zwischen ihnen erzeugt (mathematisch formuliert) weitreichende Korrelationen. Wie von Flory ausdrücklich betont, führt dies zum Anschwellen des Polymers in guten Lösungsmitteln (siehe Abb. 1 b). Eine einfache Näherungsrechnung für die freie Energie der Polymerketten ergibt für $1 \leq d \leq 4$ Gleichung (c)^[32] in guter

$$v = 3/(d + 2) \quad (c)$$

Übereinstimmung mit den heute besten Abschätzungen für SAWs ($v = 0.588$ für $d = 3$ und $v = 0.750$ für $d = 2$). Die beiden Grenzfälle von Gleichung (c) sind: ein SAW in $d = 1$ ist einfach eine gerade Linie der Länge LN , d.h. $\langle R^2 \rangle = L^2 N^2$, und damit gilt sowohl gemäß (b) als auch gemäß (c) $v = 1$; für $d \geq 4$ gilt $v = 1/2$, d.h. der SAW verhält sich wie ein normaler random walk [vgl. Gl. (a)]; deshalb ist $d = 4$ die „Grenzdimension“ für SAWs.

Der Ausdruck (b) ist ein klassisches Beispiel für ein Skalengesetz. Zum einen stellt er einen nicht-trivialen Zusammenhang zwischen dem mittleren End-zu-End-Abstand $R = \sqrt{\langle R^2 \rangle}$ eines SAW und der Zahl N von Monomer-Einheiten her (d). Der Exponent $1/v$ in (d) ist dimensions-

$$N \sim R^{1/v} \quad (d)$$

abhängig [Gl. (c)]; daher finden wir für verschiedene Dimensionen qualitativ anderes Verhalten, während die Details der lokalen Wechselwirkung unwichtig sind: es existieren bestimmte Universalitätsklassen. Wir werden später den Zusammenhang zwischen (d) und (geometrischen) Fraktalen erörtern. Zum andern führt die harmlos aussehende, aber



Alexander Blumen, geb. 1948 in Bukarest (Rumänien), studierte von 1966 bis 1971 Physik an der Universität München. 1976 promovierte er in Theoretischer Chemie bei G. L. Hofacker (Technische Universität München). Nach einem Postdoc-Aufenthalt am Chemistry Department des Massachusetts Institute of Technology bei R. Silbey und J. Ross habilitierte er sich 1982 an der TU München und wurde dort 1983 zum Privatdozenten ernannt. 1984 erhielt er ein Heisenberg-Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Im Jahre 1985 folgte ein einjähriger Aufenthalt am neugegründeten Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz bei E. W. Fischer. Seit 1986 hat Alexander Blumen am Physikalischen Institut der Universität Bayreuth eine C3-Fiebiger-Professur inne. Seine Spezialgebiete sind die Theorie der ungeordneten Materie (Gläser, Polymere), die Dynamik komplexer Systeme und stochastische Prozesse.



Horst Schnörer, geb. 1962 in Nankendorf (Bayern), studierte von 1982 bis 1987 Physik an der Universität Bayreuth. Nach einer experimentellen Diplomarbeit über die Photoleitung in Polymeren strebt er seit 1988 bei Alexander Blumen die Promotion in Theoretischer Physik an. Dabei befasst er sich mit der Theorie von Transportprozessen auf ungeordneten Strukturen und mit der Kinetik diffusionsbegrenzter Reaktionen.

fundamentale Randbedingung der gegenseitigen Abstoßung zwischen den Monomer-Einheiten zu Abweichungen vom zentralen Grenzwertsatz. Die Ideen, die aus dieser zweiten Eigenschaft resultieren, spiegeln sich wider in nicht-Gaußschen Grenzverteilungen und in den Zeitfraktales.

Die lineare Kette in einem guten Lösungsmittel ist nur eines der vielen Beispiele für Skalenverhalten, und wir verweisen den Leser auf die Bücher von *de Gennes*^[23], *Doi* und *Edwards*^[29] sowie *des Cloizeaux* und *Jannink*^[30] für eine ausführliche Liste von Skalengesetzen. Um nur ein paar eindrucksvolle Beispiele anzuführen, betrachten wir halbverdünnte Lösungen, in denen die Konzentration von Polymerketten relativ gering, aber doch so hoch ist, daß sich Ketten gegenseitig durchdringen können. In diesem Bereich verhält sich der osmotische Druck π gemäß (e)^[23, 29] mit $\nu = 3/5$ in

$$\pi \sim c^{3\nu/(3\nu-1)} \sim c^{9/4} \quad (e)$$

$d = 3$ [Gl. (c)], während der mittlere End-zu-End-Abstand R dem Gesetz (f) folgt, d. h. die Ketten schrumpfen mit wach-

$$R \sim c^{(2\nu-1)/(2-6\nu)} \sim c^{-1/8} \quad (f)$$

sender Konzentration, ein Ergebnis, das durch Neutronenstreueexperimente bestätigt wurde^[33].

Eine vieldiskutierte Skalenbeziehung betrifft die Viskosität η . Bei gleichbleibendem Gehalt an Polymersubstanz in konzentrierten Lösungen und in Schmelzen skaliert die Viskosität in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad N gemäß (g) mit einem Exponenten ϵ um 3.4. Dieses Verhalten ist

$$\eta \sim N^\epsilon \quad (g)$$

ziemlich universell, unabhängig von der Temperatur und der Molekülart, und erfordert nur lineare, flexible Polymere in konzentrierten Lösungen, in denen Verschlaufungen vorliegen^[29]. Bereits die Reptationstheorie von *de Gennes*^[23] sagt einen Wert von $\epsilon = 3$ voraus. In den vergangenen Jahren wurden mehrere Verbesserungsvorschläge zur Bestimmung von ϵ gemacht; so liefern die Theorien von *Scher, Schlesinger, Weiss* und *Bendler*^[34, 35] $\epsilon = 10/3$ als exakte Lösung ihrer Modelle.

3. Theorie des Skalenverhaltens

Ein wesentlicher Aspekt der Skalengesetze (b) und (d) – (g) ist deren Selbstähnlichkeit. Betrachten wir z. B. (b), das die mesoskopische Länge R (ca. 1000 Å) mit der mikroskopischen Größe Polymerisationsgrad N (mittlere Anzahl von Monomeren pro Kette) verknüpft. Der Zusammenhang (b) gilt genauso, wenn wir die Monomere zu Paaren zusammenfassen (Dimere) und R in Beziehung setzen zur Zahl $N/2$ der Dimere. Das gleiche gilt natürlich, wenn wir λ Monomere zusammenfassen und R als Funktion von N/λ betrachten; solange λ viel kleiner als N ist, finden wir $R \sim (N/\lambda)^{1/\nu}$. Wir sind daher nicht in der Lage, auf einer mesoskopischen Längenskala mikroskopische Details zu unterscheiden, und eine Skalenänderung (innerhalb vernünftiger Grenzen) führt zur selben physikalisch-chemischen Situation. Anschaulich gesagt können wir nicht zwischen dem ganzen System und

einem vergrößerten Ausschnitt davon unterscheiden – auf mesoskopischer Skala sehen beide gleich aus.

Diese Idee ist die Grundlage der Renormierungsgruppentheorie, einer sehr erfolgreichen Methode, die zur Analyse von Phasenübergängen entwickelt wurde^[36–38]. Hierbei stützt sie sich auf die Beobachtung, daß in der Nähe eines kritischen Punktes die Korrelationslänge des Ordnungsparameters divergiert. Um dies zu veranschaulichen, betrachten wir einen Perkolationscluster – Perkolation ist vielleicht das beste Mittel, um sich von einem Phasenübergang ein geometrisches Bild zu machen. Auf die Plätze eines regelmäßigen Gitters seien leitende und nicht-leitende Elemente zufällig verteilt (site-percolation). Zwischen zwei benachbarten Plätzen kann nur dann ein elektrischer Strom fließen, wenn beide Plätze mit einem leitenden Element besetzt sind. Die Frage ist nun: Wann fließt ein Strom durch das ganze Gitter? Es ist klar, daß bei geringer Konzentration leitender Elemente kein Strom durchgelassen wird, während bei hoher Konzentration ein Strom fließen kann. Interessanterweise ist der Übergang vom nicht-leitenden zum leitenden System mit Zunahme der leitend besetzten Plätze nicht allmählich, sondern abrupt. Eingehende Untersuchung zeigen, daß (in einem unendlich großen Gitter) unterhalb einer kritischen Konzentration p_c überhaupt kein Strom fließt: der Widerstand ist unendlich. Oberhalb von p_c fließt immer ein makroskopischer Strom I , dessen Stärke in der Nähe von p_c skaliert. Für die Leitfähigkeit σ findet man oberhalb von p_c den Zusammenhang (h), wobei \bar{t} eine universelle Konstante ist ($\bar{t} \approx 1.3$)

$$\sigma \sim I \sim (p - p_c)^\bar{t} \quad (h)$$

in $d = 2$ und $\bar{t} \approx 2.0$ in $d = 3$ für Perkolation auf Gittern^[11]. Dieses Verhalten erinnert an einen Phasenübergang 2. Ordnung; hier spielt die Leitfähigkeit die Rolle eines Ordnungsparameters. Es gibt in der Tat ausführliche Studien, die die enge Übereinstimmung zwischen typischen Eigenschaften, die man bei der Perkolation findet, und dem Verhalten thermodynamischer Größen bei Phasenübergängen 2. Ordnung hervorheben^[39, 40].

Überdies skaliert auch der unendliche Perkolationscluster; das ist die Menge von zusammenhängenden leitenden Elementen, die bei p_c von einer Seite des Systems bis zur anderen reicht. In Abbildung 2 ist ein Perkolationscluster auf einem Quadratgitter, für das $p_c \approx 0.593$ gilt, dargestellt. Dieser Cluster enthält Löcher in allen Größen, und man kann das zufällige Muster dieses Clusters nicht von dem eines passenden, vergrößerten Ausschnitts eines anderen Perkolationsclusters unterscheiden. Daß solch ein Cluster den Strom (gerade) fließen läßt, ist auf die Divergenz der Anzahl miteinander verknüpfter Gitterplätze bei p_c zurückzuführen, d. h. auf eine Singularität in der Korrelationslänge.

An diesem Punkt setzt nun die Renormierungsgruppentheorie an: Stellen Sie sich vor, wir vergrößern (renormieren) wiederholt unseren Maßstab um einen festen Faktor (was gleichbedeutend ist mit einer Verkleinerung des betrachteten Gitters). Cluster endlicher Größe werden bei diesem Vorgehen kleiner und kleiner, während sich ein selbstähnlicher, unendlich ausgedehnter Cluster in seinen globalen Eigenschaften nicht ändern wird. Durch wiederholte Renormierung verschwinden daher die endlichen Cluster, die uns nicht interessieren, und übrig bleibt nur der Teil, der invariant gegenüber dieser Transformation ist. Mathematisch ausge-

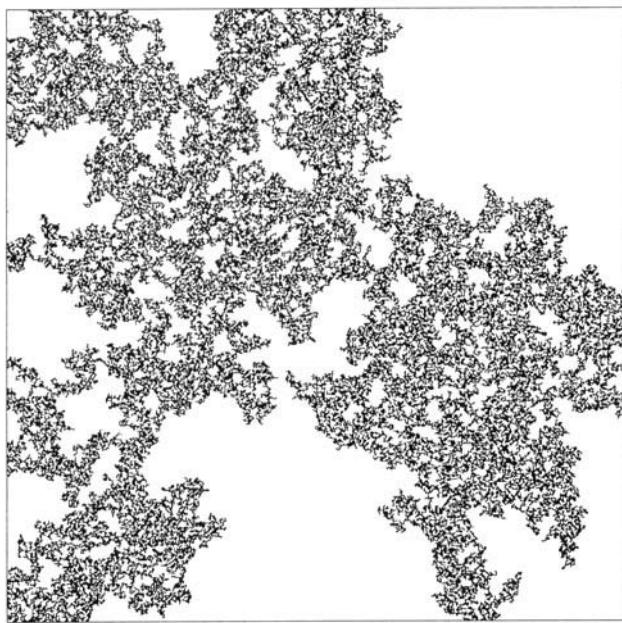


Abb. 2. Perkolationscluster auf einem zweidimensionalen Quadratgitter an der Perkolationschwelle $p_c = 0.593$.

drückt sind die kritischen Größen des Phasenüberganges gerade durch Fixpunkte der entsprechenden Hamilton-Funktion unter der Renormierungsabbildung bestimmt^[36–38].

Eine der ersten Anwendungen der Renormierungsgruppe wurde von Kadanoff et al.^[37, 41] vorgeschlagen. Sie besteht darin, eine Hamilton-Funktion, die im Ortsraum formuliert wurde, dadurch zu renormieren, daß man systematisch bestimmte Gitterpunkte entfernt und die effektiven Wechselwirkungen zwischen den verbleibenden Gitterpunkten neu berechnet. Für regelmäßige Gitter (aber nicht für einige einfache Fraktale!) führt diese Renormierung im Ortsraum (real-space renormalisation, RSR) zu Schwierigkeiten^[42], weil sie oft die Struktur der Hamilton-Funktion verändert (so können z. B. weitreichende Wechselwirkungen entstehen). Ein besser geeigneter Weg, die Renormierungsidee zu implementieren, geht von der Renormierung im Impulsraum aus; dies wurde von Wilson demonstriert^[43], der für seine Arbeiten 1982 den Nobel-Preis für Physik erhielt.

Die Renormierung im Ortsraum hätte der Ausgangspunkt für das Studium der Fraktale sein können. Der indische Wissenschaftler Dhar, ein Mitarbeiter von Wilson, arbeitete nämlich in dieser Richtung, als er sich fragte, welche einfachen Gittertypen unter der RSR invariant bleiben. Seine Überlegungen führten ihn zu einer Struktur, die dem Sierpinski-Gitter, das wir im folgenden diskutieren werden, ähnlich ist^[44, 45]. Die historische Entwicklung der Theorie der Fraktale nahm jedoch einen anderen Weg.

3.1. Fraktale

Der Begriff Fraktal wurde 1975 von Mandelbrot in einem Buch geprägt^[46], in dem er hervorhob, daß viele Strukturen in der Natur selbstähnlich sind^[2, 46]. Ausgangspunkt für eine mathematische Beschreibung der Selbstähnlichkeit waren die Werke von Cantor, Sierpinski, Julia und Fatou, die viele Klassen skaleninvarianter Muster enthalten^[47].

In diesem Abschnitt zeigen wir, wie man geometrische Strukturen erzeugen kann, die mit dem Abstand skalieren. Allen Objekten gemeinsam ist ihre Selbstähnlichkeit, wie man am einfachsten durch Streckung der Objekte um einen gewissen Faktor sieht. Wir diskutieren zunächst die wesentlichen Merkmale anhand eines Sierpinski-Gitters und beschreiben dann die allgemeinen stochastischen und deterministischen Verfahren, Fraktale zu erzeugen.

Das vielleicht einfachste Fraktal ist das Sierpinski-Gitter^[2, 48], eingebettet in den zweidimensionalen Raum, wie es in Abbildung 3 dargestellt ist. Die Vorschrift zur Erzeugung

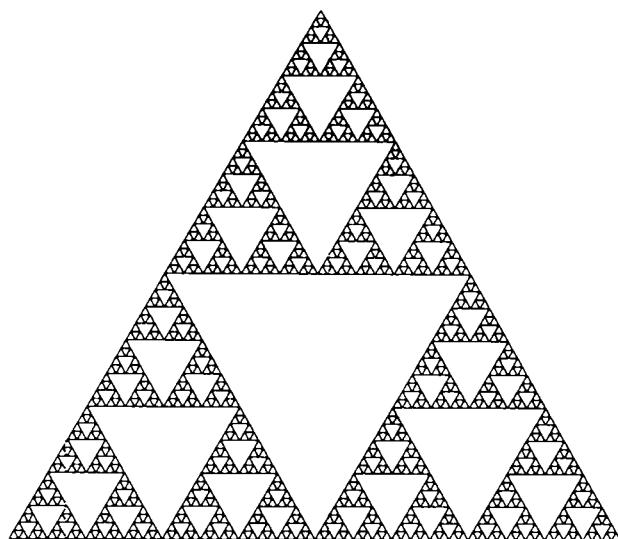


Abb. 3. Sierpinski-Gitter in $d = 2$ auf der sechsten Iterationsstufe.

dieser Struktur verdeutlicht die zugrundeliegende Symmetrie: Man startet mit einem Dreieck mit Seitenlänge 2, das drei kleinere, nach oben zeigende Dreiecke mit Seitenlänge 1 enthält. In der von Mandelbrot^[2] eingeführten Nomenklatur heißt diese Ausgangsfigur Generator. Eine Streckung um den Faktor 2 von der oberen Ecke aus transformiert das obere kleine Dreieck in das große und erzeugt zwei weitere große Dreiecke. Jedes der so entstandenen Dreiecke mit Seitenlänge 2 wird anschließend durch den Generator ersetzt. Man kann die Transformation auch so durchführen, daß man zwei Kopien der bereits vorhandenen Struktur an der linken und rechten unteren Ecke der Struktur hinzufügt. Nach n -maligem Wiederholen dieser Prozedur erhält man ein Sierpinski-Gitter n -ter Stufe. Das Sierpinski-Gitter in Abbildung 3 ist das der sechsten Iterationsstufe.

Sierpinski-Gitter kann man in beliebigen Dimensionen d erzeugen, indem man mit den entsprechenden Hypertetraedern startet und in jedem Schritt $(d-1)$ Kopien der vorherigen Struktur hinzufügt^[49, 50]. Abbildung 4 zeigt ein Sierpinski-Gitter in drei Dimensionen nach der zweiten und der fünften Iteration. Auch allgemeinere Strukturen können nach demselben Schema erzeugt werden.

Die Eigenschaften von fraktalen Objekten im Hinblick auf physikalische Größen (z. B. Masseverteilung, Dichte von Schwingungszuständen, Leitfähigkeit und Elastizität) lassen sich durch mehrere, nicht unbedingt ganzzahlige Parameter charakterisieren. Diese Parameter spielen eine ähnliche Rolle wie die Dimension des Raumes. Betrachten wir zunächst die

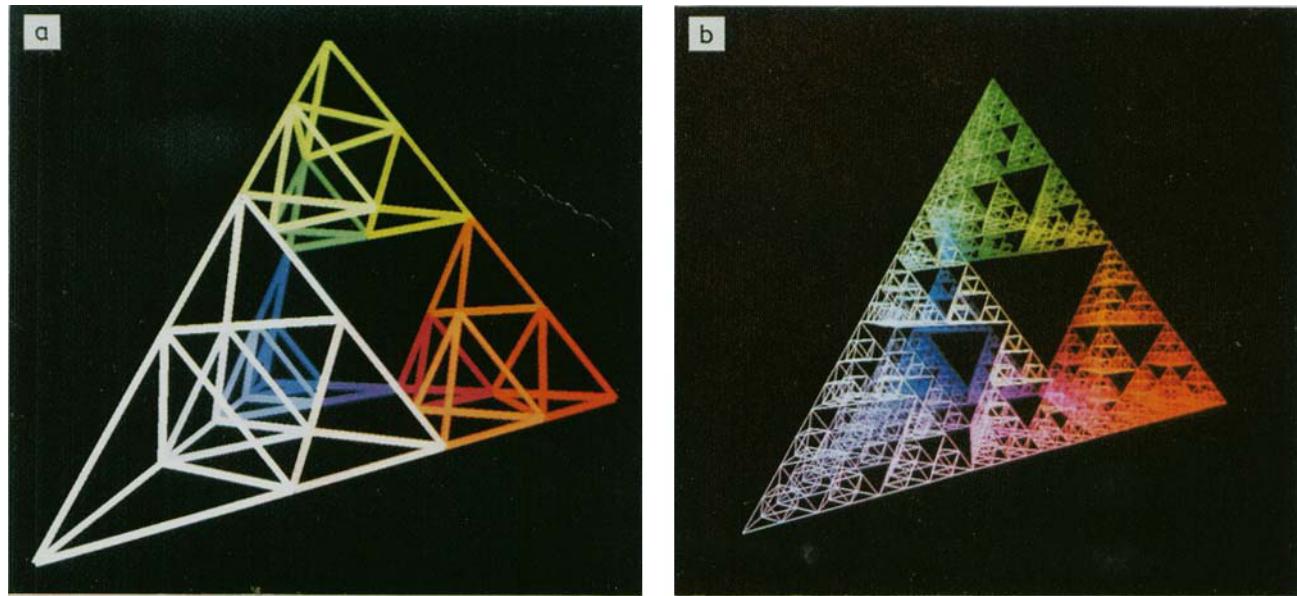


Abb. 4. Sierpinski-Gitter in $d = 3$ auf der zweiten (a) und der fünften Iterationsstufe (b).

fraktale (Hausdorff-)Dimension \tilde{d} , die die Masseverteilung charakterisiert: Ist N die Anzahl der Gitterpunkte in einer Kugel mit Radius R , so findet man die Proportionalität (i), wobei \tilde{d} definiert ist als $\lim_{R \rightarrow \infty} \ln(N)/\ln(R)$. Für ein Sierpinski-

$$N \sim R^{\tilde{d}} \quad (i)$$

Gitter im d -dimensionalen euklidischen Raum erhält man Gleichung (j).

$$\tilde{d}_s = \frac{\ln(d+1)}{\ln(2)} \quad (j)$$

Ein Vergleich der Ausdrücke (i) und (j) zeigt, daß eine Polymerkette in einem guten Lösungsmittel eine fraktale Dimension \tilde{d} von $1/v$ hat.

Ein weiterer wichtiger Parameter, der im Zusammenhang mit den dynamischen Eigenschaften von oder auf Fraktalen (z. B. diffusionskontrollierte Reaktionen und Wärmeleitung) eine Rolle spielt, ist die spektrale Dimension \tilde{d} . Mit Hilfe eines Skalenarguments fanden Alexander und Orbach^[51], daß für ein Sierpinski-Gitter in d Dimensionen Gleichung (k)

$$\tilde{d}_s = \frac{2 \ln(d+1)}{\ln(d+3)} \quad (k)$$

gilt. So erhält man zum Beispiel für das Sierpinski-Gitter von Abbildung 3 ($d = 2$) $\tilde{d}_s = 1.585$ und $\tilde{d}_s = 1.365$. In vielen Fällen gilt die Beziehung $\tilde{d} < \tilde{d}_s < d$; für Sierpinski-Gitter gilt weiterhin $1 < \tilde{d}_s < 2$, wie man aus Gleichung (k) ableiten kann. Es sollte erwähnt werden, daß \tilde{d} und \tilde{d}_s der experimentellen Beobachtung zugänglich sind^[10, 51, 52]. Zum Zweck der Modellbildung ist es daher wünschenswert, deterministische Fraktale mit vorgegebenen Werten für \tilde{d} und \tilde{d}_s zu konstruieren.

Basierend auf der Konstruktionsvorschrift für das Sierpinski-Gitter kann man auch modifizierte, Sierpinski-ähnliche Strukturen erzeugen. Die spektralen Dimensionen dieser Strukturen liegen zwischen der des 2d-Sierpinski-

Gitters, $\tilde{d}_s = 1.365$, und dem Wert 2. So wurden zum Beispiel d -dimensionale Tetraeder mit Kantenlänge b , die jeweils N kleinere Tetraeder mit Kantenlänge 1 enthielten, als Generatoren verwendet^[49, 50]. Die fraktale Dimension der daraus resultierenden Gebilde ist durch Gleichung (l) gegeben.

$$\tilde{d} = \ln N / \ln b \quad (l)$$

Die spektrale Dimension \tilde{d} kann man aus dem Langzeitverhalten von $P_0(t)$ erhalten; $P_0(t)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der sich ein Teilchen, das einen random walk ausführt, zur Zeit t nach dem Start wieder (oder noch) an seinem Ausgangspunkt befindet^[49, 50]. Man kann zeigen, daß \tilde{d} für die eben erwähnten Strukturen zwischen 1 und 2 liegt. Derartige symmetrische Fraktale bilden eine große Klasse von verallgemeinerten Sierpinski-Gittern.

Nicht alle fraktalen Systeme zeigen eine so strenge Symmetrie wie die Sierpinski-Gitter, die man als deterministische Fraktale bezeichnet, weil für jeden Punkt des Raumes eindeutig ist, ob er zur fraktalen Struktur gehört oder nicht. Die Verteilung von Punkten in einem fraktalen Muster kann auch zufällig sein, wie der bereits diskutierte Perkolationscluster deutlich macht. Ein ähnliches Modell ist das der Photopolymerisation von multifunktionellen Monomeren. Die Vorschrift lautet hier: Man nehme in jedem Schritt zufallssteuert ein Monomer an der Grenze des bereits vorhandenen Clusters und füge es dem Cluster hinzu. Dieses „Eden-Modell“ ist ein Spezialfall von epidemischem Krankheitswachstum, bei dem eine frische Zelle am Rand eines bereits infizierten Clusters entweder auch infiziert wird (mit Wahrscheinlichkeit p) und sich dem Cluster anschließt oder immun wird. Dieses verallgemeinerte Modell ist äquivalent zum Perkolationsproblem^[11]; falls p kleiner ist als eine kritische Wahrscheinlichkeit p_c , wird das Wachstum des Clusters immer irgendwann gestoppt, während im Fall $p \geq p_c$ unendlich große Cluster entstehen können. Modelle, die dem epidemischen Wachstum ähnlich sind, wurden auch im Zusammenhang mit der Ausbreitung von Waldbränden entwickelt^[1, 53, 54].

Eine Vielzahl fraktaler Muster findet man darüber hinaus bei der Untersuchung kinetischer Wachstumsmodelle (vgl. die Übersichten^[6, 12]). Hierbei ist es üblich, die Modelle nach der Art des Massetransportes und des Wachstumsprozesses zu unterscheiden. Der Massetransport, d. h. die Art und Weise, wie die Reaktionspartner miteinander in Kontakt geraten, kann unterschiedlich sein. In Lösungen bewegen sich die Reaktionspartner diffusiv aufeinander zu (Brownsche Bewegung); seltener findet man ballistische Aggregation, bei der die Reaktionspartner entlang gerader Linien aufeinander zufliegen. Die Aneinanderlagerung kann bereits beim ersten Aufeinandertreffen stattfinden (das Wachstum ist dann diffusionsbegrenzt), oder es können mehrere Zusammenstöße der Reaktionspartner auftreten, bevor diese sich verbinden (das Wachstum ist dann reaktionsbegrenzt). Ferner kann man ein Modell betrachten, in dem sich nur Monomere an einen bereits bestehenden Polymercluster anlagern dürfen (Monomer-Cluster-Aggregation, MC), oder man erlaubt, daß sich auch Cluster miteinander verbinden (Cluster-Cluster-Aggregation, CC). Ein durch einen diffusionsbegrenzten MC-Prozeß entstandenes Aggregat ist in Abbildung 5 dargestellt. In der Regel führt

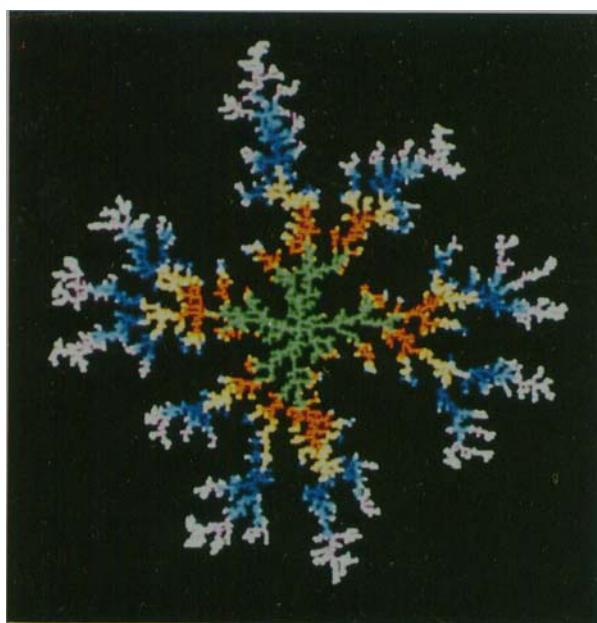


Abb. 5. Cluster, entstanden durch diffusionsbegrenzte Monomer-Cluster-Aggregation auf einem Quadratgitter. Die verschiedenen Farben entsprechen unterschiedlichen Stufen der zeitlichen Entwicklung.

CC zu stärker verästelten Clustern als MC, und die Dichte der Cluster wächst, wenn man vom diffusionsbegrenzten über den ballistischen zum reaktionsbegrenzten Wachstum geht. Modellrechnungen^[12] ergeben folgende fraktale Dimensionen für Cluster, die jeweils in $d = 3$ erzeugt wurden: a) für MC: $\bar{d} = 2.50$ im diffusionsbegrenzten sowie 3.0 im ballistischen und im reaktionsbegrenzten Fall (Eden-Modell); b) für CC: $\bar{d} = 1.80$ im diffusionsbegrenzten, 1.95 im ballistischen und 2.09 im reaktionsbegrenzten Fall. Beispiele für diese Muster in Polymersystemen werden wir in Abschnitt 4 anführen, in dem wir die experimentellen Methoden erläutern, mit denen man die fraktale Dimension

bestimmen kann. Zunächst wollen wir uns dem Skalenverhalten bei dynamischen Prozessen zuwenden.

3.2. Zeitfraktale und ultrametrische Räume

Eines der Hauptanwendungsgebiete für Skalengesetze im Zeitbereich ist die Photoleitung^[15, 16]. Wie in einer kürzlich erschienenen Übersicht^[17] betont wurde, ist der Einsatz von polymeren Photoleitern bei Druck- und Kopierverfahren eine der technisch anspruchsvollsten Anwendungen organischer Materialien. In der Tat wurden organische Photoleiter in den letzten beiden Jahrzehnten derart weiterentwickelt, daß sie heute den anorganischen Photoleitern mindestens ebenbürtig, wenn nicht sogar überlegen sind.

Aus theoretischer Sicht interessiert bei diesen amorphen Photoleitern vor allem der disperse Transport, der sich vom bekannten Gaußschen Diffusionsverhalten unterscheidet. Diffusionsprozesse, angefangen von der (makroskopischen) Wärmeleitung bis hin zur (mikroskopischen) Brownschen Bewegung, sind ein wohlverstandenes Phänomen und können mit der mathematischen Theorie von Markoff-Prozessen beschrieben werden, bei denen sich das System nicht an frühere Ereignisse „erinnert“. Ein Beispiel hierfür sind random walks auf regelmäßigen Gittern (erstmals um die Jahrhundertwende von *Bachelier* verwendet, um Schwankungen der Börsenkurse zu studieren^[55]), zu denen heute eine umfangreiche mathematische Literatur existiert^[56]. Einfache random walks auf regelmäßigen Gittern beliebiger Dimension führen zu einem zeitunabhängigen Diffusionskoeffizienten oder, anders ausgedrückt, ohne äußeres Feld zu einem linearen Anwachsen der mittleren quadratischen Auslenkung als Funktion der Zeit.

In amorphen Photoleitern dagegen ist die Situation anders; hier herrscht der disperse Transport vor, d. h. die Bewegung der Ladungsträger durch eine Probe wird mit der Zeit immer langsamer, so daß man keine Diffusionskonstante im üblichen Sinne definieren kann. Der Diffusionskoeffizient D zeigt hier eine algebraische Zeitabhängigkeit [(m) mit $\gamma < 1$].

$$D(t) \sim t^{\gamma-1} \quad (m)$$

Ähnliches gilt für den Photostrom $I(t)$, der durch ein äußeres Feld erzeugt wird. Ein derartiges Verhalten ist mit der gewöhnlichen Diffusionsgleichung nicht vereinbar. Man beachte in (m) das nicht-triviale Skalenverhalten von D bezüglich der Zeit t .

Die Entwicklung theoretischer Modelle für den dispersiven Transport machte nur langsam Fortschritte, da man sich meist auf Wahrscheinlichkeitsvorstellungen mit Gauß-Charakter berief. Hier spielt erneut der zentrale Grenzwertsatz eine wichtige Rolle. Man vergegenwärtige sich, daß (unter sehr allgemeinen Randbedingungen) die Verteilung einer Summe von Zufallsgrößen gegen eine Gauß- oder Normalverteilung streben wird, wenn die Zahl der Elemente in der Summe wächst. Der Ortsvektor eines (Brownschen) Teilchens kann als Summe von Ortsveränderungen aufgefaßt werden, die auf vergangene Ereignisse, z. B. Kollisionen, zurückzuführen sind. Wenn nach derartigen Ereignissen Bewegungsrichtung, Energie usw. zufällig verteilt sind, führen die meisten Verteilungen zu normaler Diffusion. Daher muß

man nach den (relativ seltenen) Verteilungen suchen, für die der zentrale Grenzwertsatz nicht gilt, wenn man in diesem Rahmen ein erfolgreiches Modell für den dispersiven Transport finden will.

Das Hauptproblem bei der Modellierung des Transports von lichtinduzierten Ladungsträgern in amorphen Substanzen ist es, die breite Verteilung von Wartezeiten zu erfassen. Man betrachtet die Bewegung der einzelnen Ladungsträger unter dem Einfluß eines äußeren Feldes als einen Hüpfprozeß, bei dem die Wahrscheinlichkeit, in der nächsten Zeiteinheit einen Sprung zu machen, langsamer als exponentiell mit der seit dem letzten Sprung verstrichenen Wartezeit abfällt. Physikalisch kann man dies so interpretieren, daß in einem amorphen Material die Abstände zwischen den Transportmolekülen ziemlich unregelmäßig sind (geometrische Unordnung), was zu einer breiten Verteilung von Hüpfgeschwindigkeiten und Wartezeiten führt (zeitliche Unordnung).

Der wichtigste mathematische Parameter, der diesen Transportprozeß charakterisiert, ist die Verteilung der Wartezeiten zwischen aufeinanderfolgenden Sprüngen der Ladungsträger. Ein theoretischer Durchbruch gelang hier durch Scher, Lax und Montroll, die zeigten, daß eine Verteilung $\psi(t)$ der Wartezeit zwischen den mikroskopischen Prozessen, die langsam abklingen, qualitativ den dispersiven Transport erklären kann^[57, 58], wenn man den Zusammenhang (n) mit $0 < \gamma < 1$ annimmt. Damit existiert zwar das nullte, nicht aber das erste Moment der Verteilung $\psi(t)$.

$$\psi(t) \sim t^{-1-\gamma} \quad (n)$$

Verteilungen wie die durch (n) beschriebene führen zu Levy-Prozessen und damit zu einem Gebiet, das lange Zeit nur als Spielwiese mathematischer Kuriositäten angesehen wurde^[2, 59]. Als wichtigster technischer Aspekt bei der Untersuchung von random walks mit solchen kontinuierlichen Sprungzeitverteilungen (continuous-time random walks, CTRW) erwies sich die Erkenntnis, daß diese weniger gebräuchlichen $\psi(t)$ -Formen leicht in den grundlegenden CTRW-Formalismus, der zehn Jahre früher von Montroll und Weiss^[60] entwickelt worden war, eingebaut werden konnten. Obwohl die in den Arbeiten^[57, 58] formulierte Theorie ein erfolgreiches Schema für das qualitative Verständnis des dispersiven Transports lieferte, konnte man damals nur spekulieren, welche mikroskopischen Vorgänge zu einem solchen $\psi(t)$ führen.

Heute wissen wir, daß dieser Zugang nur einer der möglichen Wege ist, um algebraische Zeitabhängigkeit für D zu erhalten, und daß die Schlüsselidee im CTRW-Formalismus die der zeitlichen Skalierung oder der Zeitfraktale, wie sie von Shlesinger et al. bezeichnet wurden^[18–21, 61], ist.

Wie in^[21] dargelegt, reichen Skalierungsideen weit in die Vergangenheit der Wahrscheinlichkeitstheorie zurück. Bereits im Jahre 1713 analysierte N. Bernoulli ein Glücksspiel, bei dem der mittlere Gewinn unendlich ist (das Petersburg-Paradoxon). Skalenverhalten tritt auch in einer Funktion auf, die auf Weierstraß zurückgeht [Gl. (o)]. $W(k)$ ist überall

$$W(k) = (1-a) \sum_{n=0}^{\infty} a^n \cos(b^n k) \quad (o)$$

$a < 1, b > a^{-1}$

stetig, aber nirgends differenzierbar. Für unsere Zwecke bietet eine leichte Abwandlung von Gleichung (o) eine ausgezeichnete Möglichkeit, ein $\psi(t)$ mit dem asymptotischen Verhalten (n) zu erzeugen^[10, 21] [Gl. (p)].

$$\psi(t) = \frac{1-a}{a} \sum_{n=1}^{\infty} a^n b^n \exp(-b^n t) \quad (p)$$

Es ist nicht schwer zu verifizieren, daß Gleichung (p) bei großen Werten für t skaliert: Aus (p) erhält man $a b \psi(bt) = \psi(t) - (1-a)/b \exp(-bt)$, so daß für langsam abklingende $\psi(t)$ (langsamer als exponentiell) bei großem t $\psi(t) \approx a b \psi(bt)$ gilt, d.h. man findet Skalenverhalten. Aus dem letzten Ausdruck kann man ersehen, daß der Parameter γ von (n) hier den Wert $\ln a / \ln b$ hat. Gleichung (p) ist sehr wertvoll, da mit ihr das Verhalten beliebiger dynamischer Variablen in der Nähe von kritischen Parametern studiert werden kann, weil man durch geeignete Wahl von a und b jeden gewünschten Wert von γ einstellen kann. Einige Beispiele hierzu werden in den Abschnitten 5 und 6 im Zusammenhang mit Photoströmen und Depolarisationsmessungen vorgestellt.

Eine physikalische Ursache für solche breiten Wartezeitverteilungen ist energetische Unordnung. Sowohl die Bewegung von Teilchen durch einen amorphen Festkörper als auch Relaxationsprozesse in glasartigen Substanzen lassen sich als dynamische Prozesse in einem multidimensionalen Zufallspotential mit Tälern und Barrieren unterschiedlicher Höhe beschreiben^[10, 62]. Die Ideen zur mikroskopischen Überwindung von Potentialbarrieren ähneln in mancher Hinsicht den Ideen Eyrings bezüglich des aktivierte Komplexes bei chemischen Reaktionen^[63].

Es gibt mehrere vereinfachte Varianten des eben genannten Zufallspotentials, z.B. die random-valley- und random-barrier-Modelle^[64] (siehe Abb. 6). In random-valley-Mo-

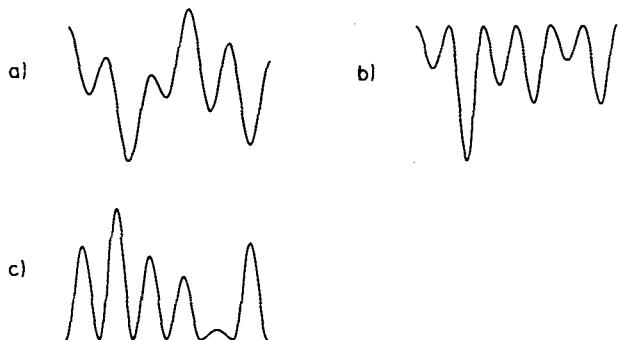


Abb. 6. Zufallspotential (a), random-valley-Modell (b) und random-barrier-Modell (c).

dellen ist nur die Tiefe der Täler zufällig verteilt, während die Barrieren alle auf dem gleichen Niveau liegen. Ein verwandtes Modell, bei dem Ladungsträger aus einem Leitungsband immer wieder in tieferliegenden „Fallen“ gefangen und von dort durch Ausheizen wieder freigesetzt werden, wurde von Schmidlin formuliert^[65] und ist als multiple-trapping-Modell bekannt. Es wurde gezeigt, daß das multiple-trapping-Modell (oder allgemeiner random-valley-Modell) dem CTRW-Formalismus äquivalent ist^[16, 66].

In random-barrier-Modellen befinden sich die Täler auf gleichem Niveau, und die Höhen der Barrieren sind zufällig verteilt. Diese Strukturen lassen sich durch ultrametrische Räume hierarchisch modellieren^[10, 22]. Ein Teilchen, das sich auf einem von Barrieren mit zufälliger Höhe umgebenen Platz befindet, braucht thermische Energie, um die umliegenden Barrieren zu überwinden. Bei gegebener Anregungsenergie kann das Teilchen aber nur einen Teil der Plätze um den Ausgangspunkt herum erreichen. Man kann daher die Plätze nach der Energie klassifizieren, die man braucht, um sie zu erreichen^[67]. Eine solche Klassifikation entspricht einem ultrametrischen Raum (UMS).

In Abbildung 7 sind als Beispiele die regelmäßig verzweigten ultrametrischen Räume Z_2 und Z_3 dargestellt. Man be-

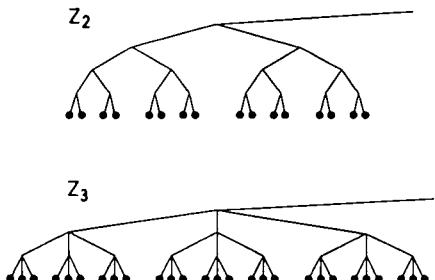


Abb. 7. Die ultrametrischen Räume Z_2 und Z_3 .

achte, daß nur die Punkte auf der Grundlinie zum UMS gehören; die darüberliegende Struktur gibt nur die Höhe der Barrieren und die Verbindung zwischen den Punkten wieder. Die Höhe $d(x,y)$ der Barriere zwischen Punkt x und Punkt y kann man als verallgemeinerten Abstand interpretieren. Wie man leicht sieht, gilt für alle Punkte des UMS die Beziehung (q), die man als strenge Dreiecksungleichung bezeichnet, was

$$d(x,y) \leq \max(d(x,w), d(y,w)) \quad (q)$$

zu dem Namen „ultra“-metrisch geführt hat. Die Verzweigungsgrade z von Z_2 und Z_3 sind 2 bzw. 3, und wir haben die Barrierenhöhen der Einfachheit halber so angeordnet, daß sich aufeinanderfolgende Barrierenhöhen jeweils um einen konstanten Wert Δ unterscheiden. Man kann nun zeigen, daß für solche Strukturen viele dynamische Größen mit einem Parameter $\delta = \frac{kT \ln(z)}{\Delta}$ skalieren, der γ in (n) entspricht. Wir wollen dieses Thema jedoch nicht weiter ausführen und verweisen den interessierten Leser auf weiterführende Literatur^[10, 22, 68] und die dort zitierten Arbeiten.

4. Geometrische Aspekte ungeordneter Systeme

In diesem Abschnitt konzentrieren wir uns auf die geometrische Skalierung bei Aggregaten. Die Basisgröße ist hier die fraktale Dimension d_f , die in (i) definiert wurde. Da die Gesamtmasse M eines Aggregates proportional zur Zahl N der beteiligten Monomere ist, kann man den Ausdruck (i) durch (r) ersetzen.

$$M \sim R^d \quad (r)$$

Objekte, die (r) genügen, bezeichnet man als „Massefraktale“^[12]. „Oberflächenfraktale“ dagegen sind Aggregate mit homogener Dichte (in $d = 3$), aber einer rauen Oberfläche S , für die der Zusammenhang (s) gilt, wobei d_f die fraktale Oberflächendimension ist.

$$S \sim R^{2d_f} \quad (s)$$

Eine der Methoden zur Untersuchung fraktaler Objekte sind Streuexperimente. Das Intensitätsprofil I eines gestreuten Strahls (Licht, Neutronen, Röntgenstrahlen) ist in solchen Fällen algebraisch gemäß (t) vom Streuwelenvektor k abhängig^[12], wobei $(-2d + d_f)$ die Porod-Steigung ist.

$$I \sim k^{-2d + d_f} \quad (t)$$

Schaefer et al. haben ganze Klassen von Substanzen untersucht und gezeigt, daß man viele Strukturen anhand ihrer Porod-Steigung unterscheiden kann; sie finden, daß Aggregate, die aus Polymervorstufen gebildet wurden, Steigungen zwischen -1 und -4 ergeben, rauhe Kolloide Steigungen zwischen -3 und -4 und glatte Kolloide eine Steigung von -4 aufweisen. Die Verfahren ermöglichen es sogar, zwischen Substanzen zu unterscheiden, die durch Monomer-Cluster- oder durch Cluster-Cluster-Aggregation entstanden sind. Wir verweisen auf^[12] für eine Zusammenfassung der neuesten Ergebnisse.

Eine andere Methode zur Bestimmung der fraktalen Dimension, die umfassenden Gebrauch von Adsorptionstechniken macht, wurde von Avnir^[13] vorgeschlagen. Sie besteht darin, zu ermitteln, wie viele Moleküle mit Wirkungsquerschnitt σ an der zu untersuchenden Oberfläche adsorbiert werden müssen, um diese mit einer Monolage zu bedecken. Bei einer fraktalen Oberfläche erwartet man für die Zahl der adsorbierten Moleküle als Funktion des Wirkungsquerschnitts den Zusammenhang (u)^[69].

$$N(\sigma) \sim \sigma^{-d_f/2} \quad (u)$$

Avnir, Pfeifer et al.^[69–72] fanden ein derartiges Verhalten bei ihren Untersuchungen an zerstoßenem Glas, Ruß, Holzkohle und porösen Silicagelen. Als Adsorbate verwendeten sie N_2 , Alkane, polycyclische Arene und Alkohole.

Diese Untersuchungsmethode wirft jedoch einige Probleme auf: Adsorption ist ein komplizierter Prozeß, bei dem die lokalen Wechselwirkungen der Moleküle mit der Oberfläche komplex sind und geometrische Details vertuschen können^[73]. Es scheint, daß sowohl die Messung der Kapazität einer Monolage als auch die Bestimmung des Wirkungsquerschnitts der Moleküle ziemlich diffizil sind. Neuere molekulargrößenabhängige Experimente an porösen Silicagelen^[74] liefern sogar Werte von d_f , die größer als 3 sind, ein sehr problematisches Ergebnis.

Eine weitere Methode, mit der man morphologische Informationen erhalten kann (einschließlich der fraktalen Dimension selbstähnlicher Objekte), benutzt den direkten Energietransfer bei elektronischen Anregungen. Diese von Klafter und Blumen vorgeschlagene Methode zur Messung der fraktalen Dimension^[75] ist heute weit verbreitet. Die spektrale Dimension wiederum kann man mit Hilfe von Reaktions-Diffusions-Prozessen ermitteln^[75, 76]. Für neuere Entwicklungen

lungen zur Messung der spektralen Diffusion sei auf [77, 78] verwiesen.

Wir wollen uns nun den direkten Energietransfer (ET) zwischen Donor- und Acceptor-molekülen ansehen und nehmen an, daß Donoren und Acceptor-en Plätze eines regelmäßigen Gitters besetzen. In diesem klassischen Problem^[79, 80] betrachtet man ein angeregtes Donormolekül, das von Acceptor-molekülen auf einem Teil der umliegenden Gitterplätze umgeben ist. Die Transfergeschwindigkeit $w(r)$ hängt vom Abstand r zwischen den Donor-Acceptor-Paaren ab. Eine Form, die man oft findet und die für isotrope multipolare Wechselwirkungen gilt^[79], ist Gleichung (v). Der Pa-

$$w(r) = ar^{-s} \quad (v)$$

rameter s hat den Wert 6 für Dipol-Dipol-, 8 für Dipol-Quadrupol- und 10 für Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen. Auf regelmäßigen d-dimensionalen Gittern erhält man die Abklingfunktion $\Phi(t)$ gemäß (w), wobei A eine Kon-

$$\Phi(t) = \exp(-At^{d/s} - Bt) \quad (w)$$

stante und B die intrinsische Desaktivierungsgeschwindigkeit des angeregten Donorzustandes bei Abwesenheit von Acceptor-molekülen ist.

Aus Gleichung (w) ersehen wir, daß für Zerfallsgesetze vom Förster-Typ die räumliche Dimension der Struktur, auf der sich die Acceptor-moleküle befinden, von Bedeutung ist. Die Erweiterung von Gleichung (w) auf fraktale Objekte ergibt daher (x) (siehe^[10] für die ausführliche Herleitung).

$$\Phi(t) = \exp(-At^{d/s} - Bt) \quad (x)$$

Da im allgemeinen $d < s$ gilt, wird das Langzeitverhalten durch den intramolekularen Desaktivierungsprozeß dominiert. Dies schränkt den Raumbereich ein, in dem man mit der ET-Methode die Struktur des zu untersuchenden Materials bestimmen kann. Dieser Bereich ist typischerweise von der Größenordnung 100 Å, was auch dem Bereich entspricht, der durch Röntgenkleinwinkelstreuung zugänglich ist. In diesem Bereich liefern daher die beiden Methoden komplementäre Informationen.

Die ET-Methode, wie in^[75] vorgeschlagen, wurde erstmals von Even et al.^[81] zur Untersuchung der Porenstruktur von Vycor-Glas angewendet. Sie studierten die Kinetik des Energietransfers zwischen Rhodamin B und Malachitgrün in Lösung in den Poren des Glases. Mit Gleichung (x) fanden die Autoren $d = 1.74$. Licht- und Röntgenstreuexperimente haben kürzlich Zweifel an diesen Ergebnissen aufkommen lassen^[82, 83].

Ähnliche Experimente wurden von Rojanski et al.^[84] an porösen Silicagelen durchgeführt; sie erhielten $d_f = 3$ für die Silicagel-Oberfläche, was durch Adsorptions- und Röntgenstreuexperimente bestätigt wurde. Diese Ergebnisse wurden später von Levitz et al.^[85, 86] in Zweifel gezogen, da ihre Messungen auf molekularer Skala auf eine glatte Oberfläche solcher Silicagelen ($d_f = 2$) hindeuten. Wie von Levitz et al.^[86] gezeigt, ist es nicht unproblematisch, allein aus Ergebnissen, die mit Gleichung (x) in Einklang sind, auf eine fraktale Struktur zu schließen.

Yang et al. führten Computersimulationen durch^[87], bei denen sie den Energietransfer zwischen Teilchen studierten,

die sich auf der Oberfläche von Poren sphärischer oder zylindrischer Gestalt befinden; die Radien der Poren waren der typischen Reichweite des ET vergleichbar. Die resultierende Kinetik zeigte quasi-fraktales Abklingverhalten. Verwandte Probleme zum Energietransfer in eingeschränkten Geometrien wurden auch von Baumann und Fayer^[88] sowie Blumen et al.^[89, 90] untersucht.

Auch an Polymersystemen wurden Energietransferprozesse studiert. Der ET zwischen Singulettzuständen in Anthracen-Vinylnaphthalin-Copolymeren zeigt ein kompliziertes zeitliches Verhalten, das zum Teil auf quasi-fraktalem Verhalten in Naphthalin- und Anthracengemischen zurückgeführt wird^[91]. Die Kinetik des ET zwischen Tripletzuständen in dotierten Polymerfilmen wurde von Lin, Nelson und Hanson untersucht^[92]. Auch für die Erklärung ihrer Daten eignen sich fraktale Konzepte. Weitere Diskussionen der fraktalen Eigenschaften von Polymersystemen finden sich in den Arbeiten^[93, 94].

Wir beenden diesen Abschnitt mit der Bemerkung, daß das ET-Modell auch den Anstoß zu neuen Ideen gegeben hat. So wurden Fraktale in die Diskussion der Energiewanderung zwischen kationischen Porphyrinen, die an anionischen Bläschenoberflächen absorbiert sind, einbezogen^[95]. Weiterhin wurde ein Modell mit gestreckt-exponentieller Abklingform vorgeschlagen, um die Dephasierung von Schwingungsmoden in amorphen Substanzen zu erklären^[96]. Schließlich wurden fraktale und hierarchische Konzepte zur Analyse zeitaufgelöster Spektren von Mischkristallen aus Dichlorbenzol und Dibrombenzol verwendet^[97].

5. Dynamische Aspekte ungeordneter Systeme

Bei dynamischen Prozessen spielt das Skalierungsverhalten bezüglich der Zeit eine wichtige Rolle. Im Gegensatz zum Thema des vorherigen Abschnitts wollen wir hier weniger geometrische Strukturen ergründen, sondern befassen uns vielmehr mit dem Einfluß unregelmäßiger Objekte auf die Dynamik eines Systems. Wichtige Probleme auf diesem Gebiet sind die (makroskopische) Strömung von Flüssigkeiten durch poröse Materialien und der (mikroskopische) Ladungs- und Energietransport in Polymeren.

Bei Strömungen durch poröse Mediaen kann, wie bei jeder Bewegung in einem fraktalen Raum, Dispersion auftreten, d.h. die Diffusion wird im allgemeinen durch den Zusammenhang (m) bestimmt. Dieses Gebiet wurde erst kürzlich von Po-Zen-Wong^[98] ausführlich dargestellt, so daß wir uns hier mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse begnügen. Die ionische Leitfähigkeit σ von Gesteinen skaliert z.B. mit deren Porosität φ gemäß dem Gesetz von Archie^[99]: $\sigma \sim \varphi^{-m}$ mit m ungefähr 2. Dieses Ergebnis kann mit einem „shrinking-tube“ Modell (Modell „schrumpfender Röhren“) erklärt werden, das dem Perkolationsmodell^[11] ähnlich ist (vgl. (h) mit $p_c = 0$)^[99]. Eine Erweiterung des Modells ist das „grain-consolidation“ („Kornanhäufungs“)-Modell, bei dem man eine zufällige, dichte Kugelpackung zugrundelegt^[100]; dieses Modell führt wieder auf das Gesetz von Archie, und zwar für einen großen Teil des (praktisch interessierenden) Parameterbereichs.

Von aktuellem Interesse auf dem Gebiet der Strömung durch ungeordnete Systeme sind Effekte, die entstehen,

wenn zwei (oder mehr) Flüssigkeiten gleichzeitig zugegen sind, so zum Beispiel die Frage, wie sich Öl und Wasser gegenseitig verdrängen. Hier begegnet man „viscous-fingering“-Strukturen, bei denen sich die eine Flüssigkeit fingerartig in die andere hinein ausbreitet, und der Invasions-Perkolation, bei der eine von außen eindringende Flüssigkeit (Angreifer) eine andere (Verteidiger) zu verdrängen versucht^[101]. Dabei kann die verdrängte Flüssigkeit Cluster bilden, die vom „Angreifer“ umgeben sind. Bezuglich Details zu diesen Modellen verweisen wir auf^[98].

Ein anderes Forschungsgebiet, bei dem zeitliche Skalierung und der CTRW-Formalismus eine wichtige Rolle spielen, ist der Ladungsträgertransport in amorphen Materialien, insbesondere in Polymeren. Eine Technik, die oft zur Untersuchung der Eigenschaften amorpher Photoleiter angewendet wird, ist die Time-of-Flight-Methode. Hierbei werden durch einen kurzen Lichtimpuls Ladungsträger an der Oberfläche eines dünnen Polymerfilms erzeugt, die sich dann unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes durch die Probe bewegen und so einen transienten Photostrom erzeugen. In vielen anorganischen und organischen amorphen Materialien zeigen die Photostromkurven $I(t)$ dispersives Verhalten, d.h. der Strom nimmt monoton ab, statt daß ein Bereich konstanter Stromstärke auftritt, wie man es erwarten würde, wenn alle Ladungsträger mit gleicher mittlerer Geschwindigkeit durch die Probe wanderten.

Wie bereits in Abschnitt 4 angedeutet, behandelten Scher und Montroll^[58] dieses Problem mit der CTRW-Theorie und leiteten Ausdrücke für das asymptotische Abklingverhalten des Stromes her, wobei sie algebraische Wartezeitverteilungen der Form (n) verwendeten. Dabei müssen zwei Zeitbereiche unterschieden werden. Im Bereich vor der Transitzeit t_T (das ist die Zeit, nach der die schnellsten Ladungsträger das Ende der Probe erreichen) klingt der Strom gemäß (y) ab, während er im Zeitbereich $t > t_T$ gemäß (z) ab-

$$I(t) \sim t^{-1+y} \quad (y)$$

$$I(t) \sim t^{-1-y} \quad (z)$$

fällt. Hier wird die Dynamik hauptsächlich durch die zeitlichen Aspekte der Unordnung (d.h. $\psi(t)$) dominiert. Abbildung 8 zeigt ein Beispiel, bei dem (y) und (z) die experimentellen Ergebnisse richtig beschreiben: den transientes Photostrom in carbazolhaltigem Polysiloxan^[102]. Man beachte, daß beide Achsen in Abbildung 8 logarithmisch sind, was dazu führt, daß eine algebraische Abklingkurve der Form $t^{-\beta}$ als Gerade in der Steigung $-\beta$ erscheint. Die experimentelle Kurve (1) und die theoretische Kurve (2), die für $\gamma = 0.58$ berechnet wurde, stimmen in einem Bereich von vier Dekaden überein. Wir finden daher auch bei der Photoleitung in vielen Fällen Skalenverhalten (siehe^[15]).

Das Verhalten von Photoströmen in Polymeren ist jedoch sehr vielfältig. Im nächsten Abschnitt werden wir einige Grenzen der Idee zeitlichen Skalenverhaltens und damit verbundene Crossover-Effekte (d.h. Übergänge zu normalem Verhalten) aufzeigen.

Zunächst wollen wir uns jedoch Perkolationsaspekten bei der Photoleitung zuwenden, was wieder mehr in Richtung geometrischen Skalenverhaltens geht. Perkolationsaspekte sind dann wichtig, wenn das Substrat aus einer inerten

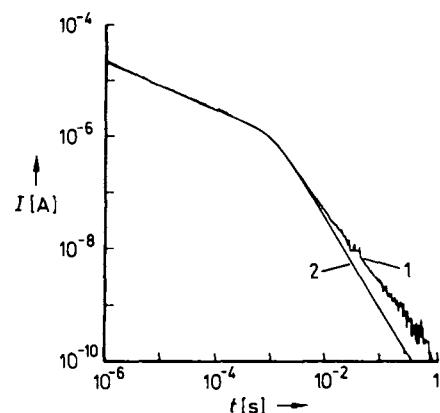


Abb. 8. Transienter Photostrom I in Polysiloxan (1) und theoretische Kurve (2), berechnet mit einem algebraischen $\psi(t)$ mit $\gamma = 0.58$; doppellogarithmische Auftragung.

Matrix besteht, in die Transportmoleküle eingebettet sind. In einer neueren Untersuchung^[103] wurde ein Benzotriazolderivat in eine Polycarbonatmatrix eingebettet. Besonders bei niedrigen Transportmolekül-Konzentrationen fluktuierten die Abstände zwischen diesen Molekülen sehr stark. Infolgedessen wird der Einfluß der geometrischen Unordnung dominant, und die Perkolation (wie in Abschnitt 3 beschrieben) spielt eine wichtige Rolle. Es gibt daher eine kritische Konzentration p_c , unterhalb der kein Strom fließen kann. Ein wenig oberhalb von p_c gilt für die Abhängigkeit des Stromes von der Konzentration p der Transportmoleküle die Proportionalität (h), in der \bar{t} (nicht aber p_c !) eine universelle Konstante ist, die nur von der Raumdimension abhängt. Abbildung 9 zeigt die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_t , die für das System Benzotriazol in Polycarbonat gefunden wurden. Die experimentellen Daten stimmen ganz gut mit denen aus dem Perkolationsmodell überein.

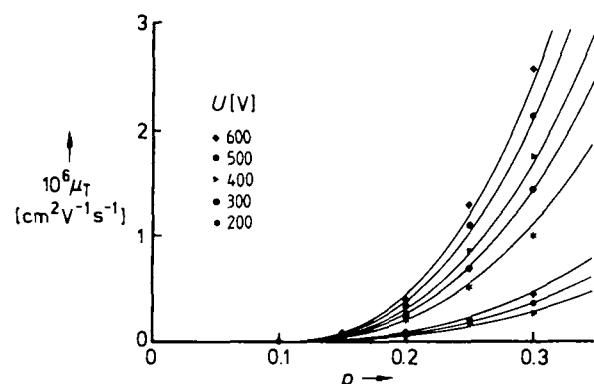


Abb. 9. Effektive Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_t in Polycarbonat-Matrizen, die Benzotriazol in unterschiedlichen Konzentrationen p enthalten. Die μ_t -Daten wurden bei den angegebenen Spannungen U (bei einer Probendicke von ca. $10 \mu\text{m}$) und zwei verschiedenen Temperaturen (293 K bei den drei unteren Kurven und 333 K bei den übrigen Kurven) gemessen. Alle Kurven wurden an das Perkolationsmodell [(h) mit $p_c = 0.1$ und $\bar{t} = 2.5$] angepaßt.

Bevor wir diesen Abschnitt beenden, wollen wir noch das Problem des Transportes elektronischer Anregung in Molekül- und Ionenkristallen mit Substitutionsunordnung betrachten. Das allgemeine Interesse konzentriert sich hier auf den Diffusionskoeffizienten, der sich aus dem mittleren Qua-

drat der Entfernung, die die Anregung zurückgelegt hat, berechnen läßt, und auf das Abklingverhalten der Anregung, wenn sie durch Quencher (Löschenmittel) vernichtet wird^[10, 104–106]. Im Falle dipolarer Wechselwirkungen bieten Depolarisationsmessungen eine zwar weniger direkte, dafür aber experimentell gut handhabbare Methode, den Transport solcher Anregungen zu untersuchen^[107, 108]. Sind die Moleküle zufällig orientiert, wird bereits bei einem einzigen Transferschritt die Polarisation wesentlich verringert; damit geht nach einiger Zeit die Information über die ursprüngliche Polarisation verloren, außer bei den Anregungen, die (noch oder wieder) das ursprünglich angeregte Molekül betreffen. Auf diese Art kann man mit Depolarisationsexperimenten $P_0(t)$ messen, d. h. die Wahrscheinlichkeit mit der ein ursprünglich angeregtes Molekül sich zur Zeit t noch oder wieder im angeregten Zustand befindet. Wie wir zeigen werden, skaliert $P_0(t)$ mit der Zeit.

Wir haben dieses Problem im Rahmen der bereits beschriebenen CTRW-Theorie^[57, 58, 109] behandelt, indem wir die lokale Unordnung durch die Wartezeitverteilung $\psi(t)$ berücksichtigt haben, für die wir die zeitlich fraktale Weierstraß-Form aus Gleichung (p) verwendeten. Nun gilt für einen einfachen random walk in $d = 3$ die Beziehung (A) und allgemein für d Dimensionen die Beziehung (B). Hierbei spielt die Geometrie des Kristallgitters eine wichtige Rolle.

$$P_0(t) \sim t^{-3/2} \quad (\text{A})$$

$$P_0(t) \sim t^{-d/2} \quad (\text{B})$$

Führt man aber einen random walk in kontinuierlicher Zeit (CTRW) mit einem algebraischen $\psi(t) \sim t^{-1-\gamma}$ durch, dann wird das Langzeitverhalten von $P_0(t)$ allein durch die Wartezeitverteilung $\psi(t)$ geprägt, solange diese Verteilung breit ist, während sich für genügend schmale $\psi(t)$ -Verteilungen das klassische random-walk-Verhalten [Gl. (B)] einstellt. Wir finden nämlich für das Abklingverhalten von $P_0(t)$ in $d = 3$ den Ausdruck (C) (siehe auch Abb. 10). (C) ist ein

$$P_0(t) \sim \begin{cases} t^{-\gamma} & \text{für } 0 < \gamma < 3/2 \\ t^{-3/2} & \text{für } \gamma \geq 3/2 \end{cases} \quad (\text{C})$$

Beispiel für das Wechselspiel zwischen zeitlichen und geometrischen Aspekten beim Energietransfer, bei dem für klei-

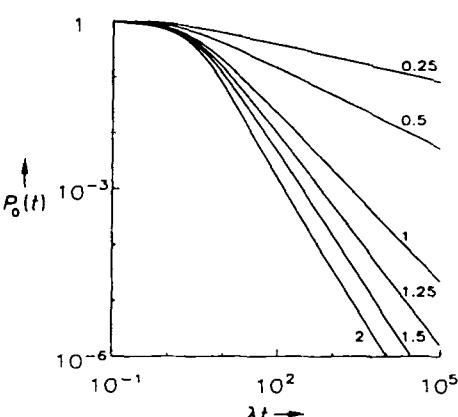


Abb. 10. Abklingverhalten von $P_0(t)$ für einen CTRW in einem raumzentrierten Gitter (doppellogarithmische Auflistung). Die γ -Werte sind jeweils angegeben. λ ist ein Skalensfaktor der Dimension s^{-1} .

ne γ (hohe Dispersion, breite Verteilung von Sprungzeiten) der zeitliche Aspekt dominiert.

Wir haben in diesem Abschnitt gezeigt, daß die Ideen des zeitlichen und des geometrischen Skalenverhaltens (verwirkt im CTRW-Formalismus und in Perkolationsmodellen) sehr erfolgreich bei der Beschreibung von Transportphänomenen in ungeordneten Systemen, z. B. in Polymeren, sind. Im folgenden Abschnitt wollen wir noch einige Grenzen dieser Methoden diskutieren.

6. Schlußbemerkungen

In einem realen physikalischen System ist eine unendliche Hierarchie von zeitlichen oder geometrischen Skalen nicht zu erwarten. Es gibt immer obere und untere Grenzen, an denen die Hierarchie der Skalen abbricht, z. B. die Größe des betrachteten Systems oder der Abstand zwischen Atomen. Ob die Skalierungsidee voll anwendbar ist, hängt daher vom experimentellen Meßbereich ab. Noch subtilere Einschränkungen für das Skalenverhalten treten auf, wenn man in den Randbereich der kritischen Parameter gelangt, da man dort Crossover-Effekte berücksichtigen muß, die den Übergang zu normalem (nicht skalieninvariantem) Verhalten andeuten. In solchen Übergangsbereichen tritt das Skalierungsverhalten erst nach sehr langen Zeiten auf, die möglicherweise bereits außerhalb des experimentell zugänglichen Bereichs liegen.

Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, wollen wir folgendes einfache Modell betrachten: Ein Teilchen (Ladungsträger) bewege sich unter dem Einfluß einer äußeren Kraft (eines elektrischen Feldes) entlang einer linearen Kette mit Fallen unterschiedlicher Energie ε mit einer Verteilung $\varrho(\varepsilon)$ (Abb. 11). Für thermisch aktivierte Prozesse kann man die

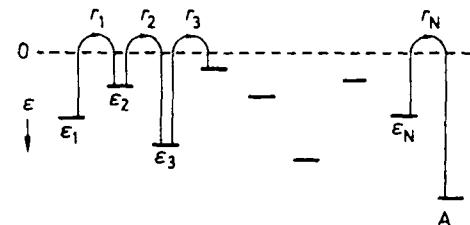


Abb. 11. Lineare Kette aus äquidistanten Plätzen mit unterschiedlichen Energieniveaus ε_i und Sprungwahrscheinlichkeiten r_i . Die ε_i weisen die zufällige Verteilung $\varrho(\varepsilon)$ auf. A = Absorber.

Sprungwahrscheinlichkeit zwischen den Fallen berechnen und erhält nach Mittelwertbildung über die Verteilung $\varrho(\varepsilon)$ die entsprechende Wartezeitverteilung $\psi(t)$ ^[110]. Wie in der CTRW-Theorie führt dies schließlich auf den Teilchenstrom $I(t)$. Die Rechnungen zeigen nun, daß bei einer endlichen mittleren Wartezeit τ , definiert durch $\tau = \langle t \rangle = \int_0^\infty t \psi(t) dt$, ein Übergang von dispersivem Verhalten für $t < \tau$ zu nicht-dispersivem Verhalten für $t \gg \tau$ stattfindet. Dies ist in Abbildung 12 illustriert, die den Strom für eine Gauß-förmige Energieverteilung $\varrho(\varepsilon)$ zeigt. Der normale Transport (I konstant) umfaßt je nach Länge N der Kette einen mehr oder weniger großen Bereich.

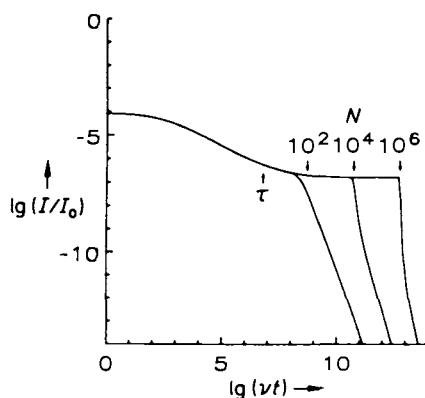


Abb. 12. Stromkurven für eine Gauß-förmige Verteilung $\rho(\varepsilon)$ (mit Zentrum bei $\varepsilon_0 = 12.5$ und Standardabweichung $\sigma = 2.5$, jeweils in Einheiten von $k_B T$) und mehrere Kettenlängen N . Die Pfeile markieren die mittleren Wartezeiten τ und Nr. v ist ein Skalensfaktor.

Eine ganz andere Situation ergibt sich für exponentielle Energieniveaumverteilungen von der Form (D). Sie führen zu

$$\rho(\varepsilon) = \gamma e^{-\gamma\varepsilon} \quad (D)$$

der in Abschnitt 3 betrachteten Wartezeitverteilung $\psi(t) \sim t^{-1-\gamma}$.

Für $\gamma > 1$ beträgt hier die mittlere Wartezeit $\tau = \gamma/(\gamma - 1)$, und daher erfolgt der Transport im Langzeitbereich nicht-dispersiv. Wenn aber γ kleiner ist als 1, klingt der Strom asymptotisch gemäß $I(t) \sim t^{-1+\gamma}$ ab (bei unendlicher Kettenlänge). Diese Ergebnisse sind in Abbildung 13 dargestellt. Hier

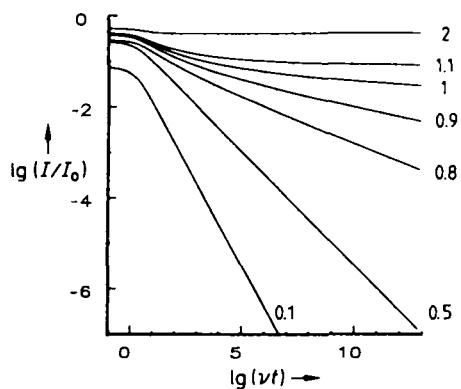


Abb. 13. Stromkurven für exponentielle Verteilungen $\rho(\varepsilon)$ bei unendlicher Kettenlänge. Die Werte des Parameters γ sind an den Kurven angegeben.

findet der Übergang von dispersivem zu nicht-dispersivem Verhalten also bei Variation des Parameters γ statt. Man beachte allerdings – und das ist hier der wichtige Punkt –, daß die Zeit, die zum Erreichen des asymptotischen Verhaltens notwendig ist, divergiert, wenn γ sich dem Wert 1 nähert. Im Bereich $\gamma \approx 1$ kann daher das asymptotische Verhalten für das Experiment unwesentlich werden.

Dieses Beispiel zeigt, daß die Ideen der Skaleninvarianz ganz nützlich sein können, solange man sich innerhalb des Gültigkeitsbereichs der kritischen Parameter befindet. Man muß sich jedoch immer bewußt sein, daß in den Randbereichen asymptotische Skalenanalysen unzureichend sein

können und daß man dort möglicherweise Crossover-Effekte berücksichtigen muß.

Abschließend sei bemerkt, daß die Ideen des Skalenverhaltens, verwirklicht in FraktaLEN und hierarchischen Strukturen, zweifellos in fast alle wissenschaftlichen Disziplinen eingedrungen sind. Skalenkonzepte gehören mehr und mehr zum Standardwissen von Physikern und Chemikern, und gerade zur Untersuchung von Polymeren sind sie bestens geeignet. Dennoch sollte vorsichtshalber betont werden, daß nicht alle unregelmäßigen Strukturen FrakteL sind; weiterhin ist nicht jede anomale zeitliche Entwicklung ein Anzeichen für Skaleninvarianz. Bei den Anwendungen dieser Ideen muß man zudem Crossover-Effekte und die Tatsache, daß es immer obere und untere Grenzen für die Selbstähnlichkeit gibt, berücksichtigen, ein Umstand, der die Interpretation experimenteller Daten erschwert und daher große Sorgfalt erfordert, um zu einem fundierten physikalisch-chemischen Wissen zu gelangen.

Wir bedanken uns für die Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 213) und den Fonds der Chemischen Industrie (Anschaffung einer IRIS-Workstation) sowie für die vom Hochschulrechenzentrum Bayreuth zur Verfügung gestellte Rechenzeit. Wir haben viel gelernt in den Diskussionen mit unseren Freunden und Kollegen, den Herren Professoren D. Haarer, J. Friedrich, J. Klafter und G. Zumofen, die bei vielen der hier erwähnten Arbeiten mit uns zusammengearbeitet haben. Besonderer Dank gilt Dr. G. Zumofen, der uns die Vorlagen zu den Abbildungen 1–3 und 5 zur Verfügung stellte.

Eingegangen am 3. Mai 1989 [A 747]

- [1] D. Stauffer: *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London and Philadelphia 1985.
- [2] B. B. Mandelbrot: *The Fractal Geometry of Nature*, W. H. Freeman, San Francisco 1982.
- [3] J. Feder: *Fractals*, Plenum Press, New York 1988.
- [4] A. Amann, L. Cederbaum, W. Gans: *Fractals, Quasicrystals, Chaos, Knots and Algebraic Quantum Mechanics (NATO ASI Ser. C 235)* (1988).
- [5] H. O. Peitgen, P. H. Richter: *The Beauty of Fractals*, Springer, Berlin 1986.
- [6] R. Jullien, R. Botet: *Aggregation and Fractal Aggregates*, World Scientific, Singapore 1987.
- [7] H. E. Stanley, N. Ostrowsky: *On Growth and Form*, M. Nijhoff, Dordrecht 1986.
- [8] L. Pietronero, E. Tosatti: *Fractals in Physics*, North-Holland, Amsterdam 1986.
- [9] R. Pynn, A. Skjeltorp: *Scaling Phenomena in Disordered Systems (NATO ASI Ser. B 133)* (1986).
- [10] A. Blumen, J. Klafter, G. Zumofen in I. Zschokke (Hrsg.): *Optical Spectroscopy of Glasses*, Reidel, Dordrecht 1986, S. 199.
- [11] A. Amann, W. Gans, *Angew. Chem. 101* (1989) 277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 268.
- [12] D. W. Schaefer, *Science (Washington)* 243 (1989) 1023.
- [13] D. Avnir: *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, Wiley, New York 1989.
- [14] J. Klafter, J. M. Drake: *Molecular Dynamics in Restricted Geometries*, Wiley, New York 1989.
- [15] J. Mort, D. M. Pai: *Photoconductivity and Related Phenomena*, Elsevier, Amsterdam 1976.
- [16] G. Pfister, H. Scher, *Adv. Phys.* 27 (1978) 747.
- [17] D. Haarer, A. Blumen, *Angew. Chem. 100* (1988) 1252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1210.
- [18] M. F. Shlesinger, B. D. Hughes, *Physica A 109* (1981) 597.
- [19] B. D. Hughes, E. W. Montroll, M. F. Shlesinger, *J. Stat. Phys.* 30 (1983) 273.
- [20] M. F. Shlesinger, E. W. Montroll, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 81* (1984) 1280.
- [21] M. F. Shlesinger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 39 (1988) 269.
- [22] R. Rammal, G. Toulouse, M. A. Virasoro, *Rev. Mod. Phys.* 58 (1986) 765.

- [23] P. G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1979.
- [24] P. J. Flory: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley, Interscience, New York 1969.
- [25] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1272.
- [26] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 269.
- [27] W. H. Stockmayer in R. Balian, G. Weill (Hrsg.): *Molecular Fluids*, Gordon and Breach, New York 1976.
- [28] H. Yamakawa: *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row, New York 1971.
- [29] M. Doi, S. F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford 1986.
- [30] J. des Cloizeaux, G. Jannink: *Les Polymères en Solution: Leur Modélisation et Leur Structure*, Editions de Physique, Les Ulis 1987.
- [31] W. Kuhn, *Kolloid Z.* 68 (1934) 2.
- [32] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 303.
- [33] M. Daoud, J. P. Cotton, P. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessis, C. Picot, P. G. de Gennes, *Macromolecules* 8 (1975) 804.
- [34] H. Scher, M. F. Shlesinger, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 5922.
- [35] G. H. Weiss, J. T. Bendler, M. F. Shlesinger, *Macromolecules* 21 (1988) 521.
- [36] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* 47 (1975) 773.
- [37] L. P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E. A. S. Lewis, V. V. Palciauskas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes, J. Kane, *Rev. Mod. Phys.* 39 (1967) 395.
- [38] S. K. Ma: *Modern Theory of Critical Phenomena*, Benjamin/Cummings, London 1976.
- [39] J. M. Ziman: *Models of Disorder*, Cambridge University Press, Cambridge, MA, USA 1979.
- [40] R. Zallen: *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York 1983.
- [41] L. P. Kadanoff, *Physics* 2 (1966) 263.
- [42] T. W. Burkhardt, J. M. J. van Leeuwen: *Real Space Renormalization*, Springer, Berlin 1982, S. 1.
- [43] K. G. Wilson, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 3174, 3184.
- [44] D. Dhar, *J. Math. Phys.* 18 (1977) 577.
- [45] D. Dhar, *J. Math. Phys.* 19 (1978) 5.
- [46] B. B. Mandelbrot: *Les objets fractals: forme, hasard et dimension*, Flammarion, Paris 1975.
- [47] Siehe neben [2] und [46] auch P. Urysohn, *Verh. K. Ned. Akad. Wet. Afd. Natuurkd. Reeks 1* 13 (1927) 1.
- [48] W. Sierpinski, *R. Hebdo. Séances Acad. Sci.* 160 (1915) 302; *ibid.* 162 (1916) 629; in S. Hartmann: *Oeuvres Choisies*, Editions Scientifiques, Warschau 1974.
- [49] R. Hilfer, A. Blumen, *J. Phys. A* 17 (1984) L537, L783.
- [50] R. Hilfer, A. Blumen in [8], S. 33.
- [51] S. Alexander, R. Orbach, *J. Phys. Lett. (Orsay, Fr.)* 43 (1982) L625.
- [52] R. Rammal, G. Toulouse, *J. Phys. Let. (Orsay, Fr.)* 44 (1983) L13.
- [53] G. Mackay, N. Jan, *J. Phys. A* 17 (1984) L757.
- [54] W. von Niessen, A. Blumen, *J. Phys. A* 19 (1986) L289; *Can. J. For. Res.* 18 (1988) 805.
- [55] L. Bachelier, *Ann. Sci. Ecole Normale Supérieure III*-17 (1900) 21 (Théorie de la spéculation).
- [56] F. Spitzer: *Principles of Random Walk*, Springer, Berlin 1976.
- [57] H. Scher, M. Lax, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 4491, 4502.
- [58] H. Scher, E. W. Montroll, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 2455.
- [59] B. V. Gnedenko, A. N. Kolmogorov: *Limit Distribution for Sums of Independent Random Variables*, Addison-Wesley, Reading 1954.
- [60] E. W. Montroll, G. H. Weiss, *J. Math. Phys.* 6 (1965) 167.
- [61] M. F. Shlesinger, *J. Stat. Phys.* 36 (1984) 639.
- [62] P. W. Anderson in R. Balian, R. Maynard, G. Toulouse (Hrsg.): *Ill Condensed Matter*, North-Holland, Amsterdam 1983.
- [63] Siehe zum Beispiel K. J. Laidler: *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, Neu Delhi 1982.
- [64] J. W. Haus, K. W. Kehr, *Phys. Rep.* 150 (1987) 263.
- [65] F. W. Schmidlin, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 2362.
- [66] J. Noolandi, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 4466.
- [67] A. D. Gordon: *Classification*, Chapman and Hall, London 1981.
- [68] A. Blumen, G. Zumofen, J. Klafter in [4], S. 21.
- [69] P. Pfeifer, D. Avnir, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 3558.
- [70] D. Avnir, P. Pfeifer, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 3566.
- [71] D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, *Nature (London)* 308 (1984) 261.
- [72] P. Pfeifer in [8], S. 47.
- [73] J. J. Kipling: *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*, Academic Press, London 1965.
- [74] J. M. Drake, P. Levitz, S. Sinha, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 73 (1986) 305.
- [75] J. Klafter, A. Blumen, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 875.
- [76] R. Kopelman, P. W. Klymko, J. S. Newhouse, L. W. Anacker, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 3747.
- [77] R. Kopelman, *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 185.
- [78] R. Kopelman, S. Parus, J. Prasad, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1742.
- [79] T. Förster, *Z. Naturforsch. A* 4 (1949) 321.
- [80] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836.
- [81] U. Even, K. Rademann, J. Jortner, N. Manor, R. Reisfeld, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2164.
- [82] D. W. Schaefer, B. C. Bunker, J. P. Wilcoxon, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 284.
- [83] D. W. Schaefer in H. E. Stanley, N. Ostrowsky (Hrsg.): *Fluctuations and Pattern Formation*, Nijhoff, Kluwer Academic, Boston 1988.
- [84] D. Rojanski, D. Huppert, H. D. Bale, X. Dacai, P. W. Schmidt, D. Farin, A. Seri-Levy, D. Avnir, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 2505.
- [85] P. Levitz, J. M. Drake, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 686.
- [86] P. Levitz, J. M. Drake, J. Klafter, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5224.
- [87] C. L. Yang, P. Evesque, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3442.
- [88] J. Baumann, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 4087.
- [89] J. Klafter, A. Blumen, *J. Lumin.* 34 (1985) 77.
- [90] A. Blumen, J. Klafter, G. Zumofen, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 1397.
- [91] F. Bai, C.-H. Chang, S. W. Weber, *Macromolecules* 19 (1986) 2484.
- [92] Y. Lin, M. C. Nelson, D. M. Hanson, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 1586.
- [93] D. R. Coulter, A. Gupta, A. Yavrouian, G. W. Scott, D. O'Connor, O. Vogl, S.-C. Li, *Macromolecules* 19 (1986) 1227.
- [94] H. F. Kauffmann, B. Molay, W.-D. Weixelbaumer, J. Bürbamer, M. Rieger, E. Meisterhofer, F. R. Ausseneegg, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 3566.
- [95] A. Takami, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 619.
- [96] W. G. Rothschild, M. Perrot, F. Guillaume, *Chem. Phys. Lett.* 128 (1986) 591.
- [97] T. Kirski, J. Grimm, C. von Borczyskowski, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2062.
- [98] Po-Zen Wong, *Phys. Today* 41 (1988) Nr. 12, S. 24.
- [99] G. E. Archie, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 146 (1942) 54.
- [100] J. N. Roberts, L. M. Schwarz, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 5990.
- [101] R. Lenormand in J. R. Banavar, J. Koplik, K. W. Winkler (Hrsg.): *Physics and Chemistry of Porous Media II* (AIP Conf. Proc. 154 (1987) 243).
- [102] H. Schnörer, H. Domes, A. Blumen, D. Haarer, *Philos. Mag. Lett.* 58 (1988) 101.
- [103] H. Domes, R. Leyrer, D. Haarer, A. Blumen, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4522.
- [104] R. Silbey in V. M. Agranovich, R. M. Hochstrasser (Hrsg.): *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, North Holland, Amsterdam 1983, S. 1.
- [105] R. Kopelman in [104], S. 139.
- [106] A. I. Burshtein, *Sov. Phys. Usp. (Engl. Transl.)* 27 (1984) 579.
- [107] H. Kellerer, A. Blumen, *Biophys. J.* 46 (1984) 1.
- [108] J. Knoester, J. E. van Himbergen, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 2990.
- [109] H. Schnörer, A. Blumen, J. Singh, A. Thilagam, *Chem. Phys. Lett.* 160 (1989) 80.
- [110] H. Schnörer, D. Haarer, A. Blumen, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 8097.