

Neue Methoden zur Computersimulation  
von Polymersystemen auf verschiedenen  
Längenskalen und ihre Anwendungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades

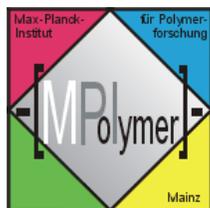
“Doktor der Naturwissenschaften”

am Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

**Dirk Reith**

geboren in Bendorf (Rhein)

Mainz, 2001



*Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1999 bis Mai 2001  
am Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
in der Arbeitsgruppe „Theorie der Polymere“ angefertigt.*



Datum der Prüfung: 27. Juni 2001

- Adieu, dit le renard. Voici mon secret. Il est très simple: on ne voit bien qu'avec le cœur. L'essentiel est invisible pour les yeux.
- L'essentiel est invisible pour les yeux, répéta le petit prince, afin de se souvenir.
- C'est le temps que tu as perdu pour ta rose qui fait ta rose si importante.
- C'est le temps que j'ai perdu pour ma rose... fit le petit prince, afin de se souvenir.

Antoine de Saint-Exupéry, «Le Petit Prince», XXI [152]



# Zusammenfassung

In dieser Dissertation stellen wir einen neuen Ansatz zur Modellierung von Polymersystemen vor. Es werden (von methodischer Seite her) zwei automatisierte Iterationschemata dazu eingeführt, Kraftfeldparameter mesoskopischer Polymersysteme systematisch zu optimieren: Das Simplex-Verfahren und das Struktur-Differenzen-Verfahren. So werden diejenigen Freiheitsgrade aus Polymersystemen eliminiert, die eine hohe Auflösung erfordern, was die Modellierung größerer Systeme ermöglicht. Nach Tests an einfachen Flüssigkeiten werden vergrößerte Modelle von drei prototypischen Polymeren (Polyacrylsäure, Polyvinylalkohol und Polyisopren) in unterschiedlichen Umgebungen (gutes Lösungsmittel und Schmelze) entwickelt und ihr Verhalten auf der Mesoskala ausgiebig geprüft. Die zugehörige Abbildung (von physikalischer Seite her) so zu gestalten, daß sie die unverwechselbaren Charakteristiken jedes Systems auf die mesoskopische Längenskala überträgt, stellt eine entscheidende Anforderung an die automatisierten Verfahren dar.

Unsere Studien belegen, daß mesoskopische Kraftfelder temperatur- und dichtespezifisch sind und daher bei geändernden Bedingungen nachoptimiert werden müssen. Gleichzeitig läßt sich abschätzen, bei welchen Umgebungsbedingungen dies noch nicht notwendig wird. In allen Fällen reichen effektive Paarpotentiale aus, ein realistisches mesoskopisches Modell zu konstruieren. Vergrößerte Simulationen werden im Falle der Polyacrylsäure erfolgreich gegen experimentelle Lichtstreuendaten getestet. Wir erzielen für Molmassen bis zu 300 000 g/mol eine hervorragende Übereinstimmung für den hydrodynamischen Radius. Unsere Ergebnisse erklären auch Korrekturen zu dessen Verhalten als Funktion der Kettenlänge („Skalenverhalten“). Im Falle von Polyisopren untersuchen wir sowohl statische als auch dynamische Größen und stellen klare Unterschiede unserer Ergebnisse zu denen eines einfachen semi-flexiblen Mesoskalenmodells fest. In der Proteinforschung werden aus Datenbanken gewonnene effektive Paarwechselwirkungen dazu verwendet, die freie Energie eines neuen Systems vorherzusagen. Wir belegen in einem Exkurs mittels Gittersimulationen, daß es selbst in einfachsten Fällen nicht gelingt, dies auch nur qualitativ korrekt zu bewerkstelligen.



# Summary

This thesis presents a new ansatz for modeling polymer systems. On the methodological side, two automatic iteration schemes are introduced to systematically optimize the force field parameters of mesoscopic polymer systems: the simplex procedure and the structure-differences procedure. In this way, high resolution degrees of freedom can be eliminated out of polymer systems, allowing to model larger systems. After tests on simple liquids, coarse-grained models for three prototype polymers are developed: poly (acrylic acid), poly (vinyl alcohol) and poly (isoprene). They reside in different environments (good solvent and melt) in which their mesoscale behaviour is examined extensively. To design the corresponding mapping (on the physical side) such that the mesoscopic model still carries the major chemical characteristics of the system represents the key requirement for the automatic procedures.

Our studies show clearly that mesoscopic force fields are specific in terms of temperature and density and, hence, have to be re-optimized if the environmental conditions change. At the same time, estimates of the range of applicability of one parameter set can be given. In all cases, effective pair potentials turn out to be sufficient to construct a realistic mesoscale model. Coarse-grained simulations of poly (acrylic acid) are successfully matched against experimental light scattering data. For the hydrodynamic radius, the results are in excellent agreement for molar masses up to 300 000 g/mol. Furthermore, this data explains finite-chain length corrections to the hydrodynamic radius as a function of chain length (“scaling“). For poly (isoprene), static as well as dynamic properties are determined. They deviate clearly from data for a simple semi-flexible coarse-grained model. In protein research, effective pair potentials extracted out of data bases are often applied to predict the free energy of a new system. In a digression detour, we have verified, using lattice simulations, that these forecasting methods fail even qualitatively.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung: Warum Multiskalen-Polymersimulationen?</b>	<b>1</b>
<b>1 Essentielles zur Methodik von Polymersimulationen</b>	<b>9</b>
1.1 Molekulardynamik . . . . .	10
1.1.1 Das Grundkonzept: Atomares Daumenkino . . . . .	11
1.1.2 Der Verlet-Integrator . . . . .	12
1.1.3 Langevin'sche Bewegungsgleichungen und Brown'sche Dynamik . . . . .	14
1.2 Monte Carlo . . . . .	16
1.2.1 Das Grundkonzept: Zufällige Verwandlung ohne Gedächtnis . . . . .	16
1.2.2 Der Pivot-Algorithmus . . . . .	17
1.3 Kraftfelder . . . . .	18
1.3.1 Zur Potentialnäherung durch effektive Paarwechselwirkungen . . . . .	18
1.3.2 Flüssigkeitstheorie als Rechtfertigung? . . . . .	20
1.3.3 Typische Kraftfeld-Komponenten bei Polymersystemen . . . . .	22
1.3.4 Möglichkeiten und Grenzen . . . . .	25
<b>2 Systematische Entwicklung vergrößerter Polymerkraftfelder</b>	<b>27</b>
2.1 Hintergrund und Motivation . . . . .	27
2.2 Bisherige Lösungsansätze . . . . .	29
2.2.1 Automatisiertes Finden von Parametern - ein technisches Problem . . . . .	29
2.2.2 Vergrößerte Polymermodelle erstellen - ein wissenschaftliches Problem . . . . .	29
2.3 Mesoskopische Polymerkraftfelder - Konzeptionelles . . . . .	32
2.4 Automatische Iterationsmethoden . . . . .	35
2.4.1 Die Simplex-Methode . . . . .	37
2.4.2 Die Struktur-Differenzen-Methode . . . . .	39
2.4.3 Tests der Struktur-Differenzen-Methode . . . . .	41
<b>3 Polyacrylsäure - Ein Polyelektrolyt in Lösung</b>	<b>51</b>
3.1 Voraussetzungen zur Simulation des vergrößerten Systems . . . . .	51
3.1.1 Gestalt des vergrößerten Kraftfelds . . . . .	51
3.1.2 Potentialparametrisierungen . . . . .	54
3.1.3 Festlegung der Zielfunktionen . . . . .	56
3.2 Die Optimierungsprozedur . . . . .	57
3.2.1 Erster Ansatz - keine Torsionen . . . . .	57
3.2.2 Tests und Nachoptimierung . . . . .	63
3.3 Kraftfeldvariationen . . . . .	67
3.3.1 Kraftfeld mit Hauptkettenaufpunkt . . . . .	68
3.3.2 Struktur-Differenzen-Optimierung . . . . .	68
3.3.3 Vergleich der Kraftfelder . . . . .	70
3.4 Statische Eigenschaften und Skalenverhalten . . . . .	71
3.4.1 Das Skalenverhalten generischer Modelle . . . . .	71

3.4.2	Korrekturen zum Skalenverhalten . . . . .	72
3.4.3	Resultate für Polyacrylsäure . . . . .	73
<b>4</b>	<b>Polyvinylalkohol - Von der Lösung bis zur Schmelze</b>	<b>79</b>
4.1	Atomistische Simulationen . . . . .	79
4.1.1	Statische und dynamische Eigenschaften . . . . .	80
4.1.2	Intramolekulare Struktur: Winkelverteilungen . . . . .	85
4.1.3	Paarverteilungsfunktionen . . . . .	88
4.2	Modellvergrößerungen . . . . .	91
4.3	Vergleichende Resultate zur Kraftfeldentwicklung . . . . .	95
4.3.1	Optimierte Systeme: Gemeinsamkeiten und Unterschiede . . . . .	95
4.3.2	Übertragung auf andere Systeme und zwischen den Skalen . . . . .	97
<b>5</b>	<b>Polyisopren - Ein Polymer in der Schmelze</b>	<b>101</b>
5.1	Die Optimierungsprozedur . . . . .	101
5.1.1	Voraussetzungen . . . . .	101
5.1.2	Simplex-Optimierung . . . . .	105
5.1.3	Verbesserung durch das Struktur-Differenzen-Verfahren? . . . . .	109
5.2	Statik und Dynamik in Polyisopren-Schmelzen . . . . .	112
5.2.1	Vergleich mit den atomistischen Simulationen . . . . .	112
5.2.2	Auswirkungen der Druckkorrektur . . . . .	114
5.2.3	Vergleich zu semi-flexiblen Ketten . . . . .	117
<b>6</b>	<b>Exkurs: Zur Anwendbarkeit der Molekularfeldnäherung</b>	<b>121</b>
6.1	Motivation: Wie nützlich sind effektive Paarpotentiale? . . . . .	121
6.2	Ein sehr grobkörniges Modell: 2D-Gitterproteine . . . . .	122
6.2.1	Berechnung der exakten freien Energie $F$ . . . . .	123
6.2.2	Effektive Paarwechselwirkungen zur Näherung von $F$ . . . . .	124
6.3	Ergebnisse . . . . .	125
6.3.1	Einfache Näherung für das HP-Modell . . . . .	128
6.3.2	Zusätzliche Kraftfeld-Terme . . . . .	129
6.3.3	Verbesserung durch andere Modelle? . . . . .	130
6.4	Schlußfolgerungen . . . . .	133
	<b>Resümee: Was ist die Zukunft mesoskopischer Polymersimulationen?</b>	<b>137</b>
	<b>Anhang</b>	<b>147</b>
I	Definitionen wichtiger physikalischer Größen . . . . .	147
I.1	Thermodynamische Meßgrößen . . . . .	147
I.2	Statische und Dynamische Meßgrößen . . . . .	148
II	Technische Details zu den Simulationen . . . . .	151
III	Datensammlung zu den durchgeführten Simulationen . . . . .	155
III.1	Polyacrylsäure . . . . .	155
III.2	Polyvinylalkohol . . . . .	159
III.3	Polyisopren . . . . .	162
III.4	2D Gittermodelle . . . . .	165
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>
	<b>Sonstige Verzeichnisse</b>	<b>179</b>
	<b>Index</b>	<b>187</b>

# Einleitung: Warum Multiskalen-Polymersimulationen?

*Med det naturvetenskapliga materialets oerhörda tillväxt under senaste århundrade hade följt, att vetenskapsmännen måste inskränka sina forskningar till mycket små områden, utanför hvilka de icke kunna tillerkännas någon som hälst auktoritet.*

Upsala Nya Tidning, Onsdagen den 3 December 1890 [1]

## Das Polymer - ein verwandlungsfähiger Werkstoff

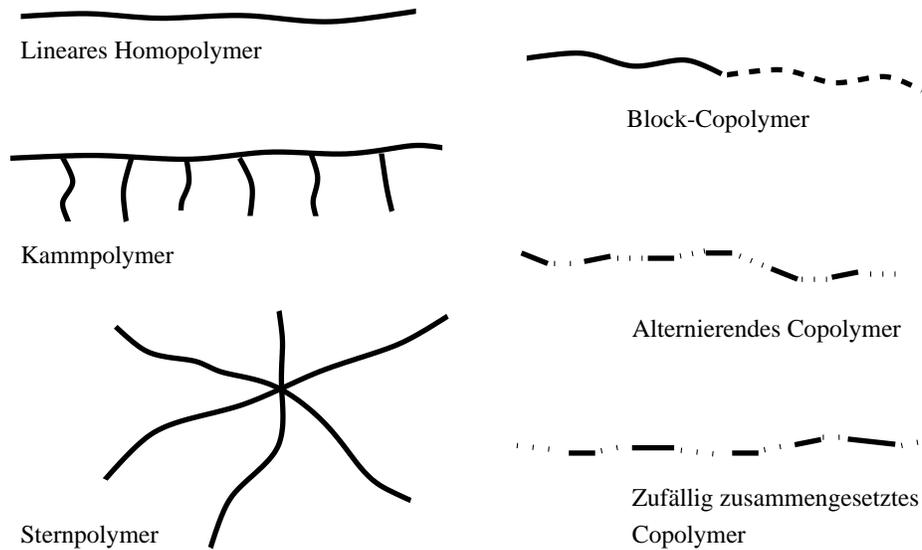
Ob Ceran-Platten, Frischhaltefolien, Waschmittel oder CDs: In unserem täglichen Leben benutzen wir zumeist unbewußt eine Reihe industrieller Werkstoffe, die für ihren jeweiligen Einsatz maßgeschneidert wurden. Dabei steigen die Anforderungen an solche Werkstoffe immer weiter: Temperaturbeständigkeit, hohe Biegsamkeit ohne Bruchgefahr, optische Transparenz oder Ungiftigkeit sind nur einige der mannigfaltigen Anforderungsprofile. Besonders wenn es darum geht, verschiedenste Eigenschaften miteinander zu kombinieren, findet man sich leicht in der Situation wieder, einen entsprechenden Werkstoff neu entwerfen zu müssen - eine oft aufwendige wie schwierige Aufgabe zugleich.

Als Materialien für neue, multifunktionale Werkstoffe erfreuen sich seit einigen Jahrzehnten besonders Kunststoffe großer Beliebtheit [79, 170, 177]. Hierbei handelt es sich um Polymere,<sup>1</sup> also kettenförmige, organische Moleküle. Sie bestehen aus Tausenden von ständig wiederkehrenden, kleinsten Baugruppen, den sogenannten Monomeren. Ihre künstliche Synthese geht bis in das Jahr 1839 zurück, in dem erstmals die Polymerisation von Styrol gelang [158]. Polymere lassen sich je nach Sorte und Anordnung der Monomere in Klassen einteilen [166]. Von einfachster Bauart sind die Homopolymere: lineare Ketten bestehend aus einer

---

<sup>1</sup>Das griechische Wort *Polymer* („Viel-Teil“) wurde in wissenschaftlichem Zusammenhang erstmals 1833 durch den schwedischen Chemiker BERZELIUS [22] verwendet.

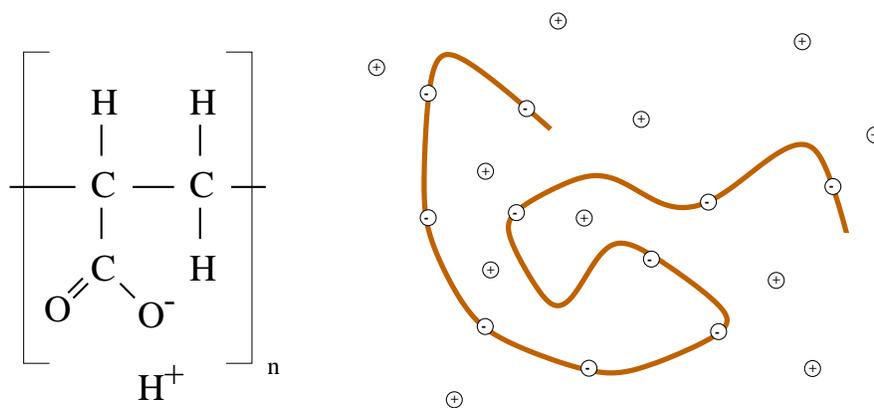
einzigsten Wiederholeinheit. (Prominente Beispiele: Polyethylen oder Polyvinylalkohol.) Etwas komplexere Varianten ergeben sich, wenn Seitengruppen von der Hauptkette abzweigen. So erhält man beispielsweise Kamm- oder Sternpolymere. Chemisch besonders interessant sind weiterhin die Copolymere. Sie bestehen aus zwei oder mehr verschiedenen Monomereinheiten, welche als Blöcke, alternierend oder zufällig angeordnet eine gemeinsame Kette bilden (vgl. Abbildung E.1).



**Abbildung E.1:** Darstellung häufig vorkommender Polymerklassen.

Eine besondere Unterklasse von Polymeren bilden die Polyelektrolyte, wie exemplarisch in Abbildung E.2 dargestellt. Hierbei handelt es sich um „ionisierbare Gruppen tragende Polymere, welche in polaren Lösungsmitteln in geladene Polymerketten (Makroionen) und kleine Gegenionen dissoziieren können [14].“ Das Wechselspiel der langreichweitigen Coulombkräfte und der makromolekularen Eigenschaften der Kette prädestinieren Polyelektrolyte zu theoretisch wie technologisch äußerst interessanten Stoffen. Auch für Molekularbiologen und Biochemiker sind Polyelektrolyte sehr wichtig, da viele Polysaccharide, Proteine und die DNA zu dieser Klasse gehören.

Je nach Monomerarten und deren konkreter Verbindung (d.h. der mikroskopischen Zusammensetzung), verhalten sich Polymere auf makroskopischer Skala völlig verschiedenartig [166, 168]. Allein der Austausch eines einzigen Monomertyps kann dazu führen, daß sich ein (bei ansonsten gleichen Bedingungen) festes Polymer in ein flüssiges, oder ein sprödes Polymer in ein geschmeidiges verwandelt. Einige Beispiele hierzu finden sich in Abbildung E.3. Diese Verwandlungsfähigkeit, gepaart mit einer überschaubaren Anzahl von Grundbausteinen, macht Polymere als potentielle neue Werkstoffe so interessant. Im täglichen Leben benutzen wir sie z.B. als so verschiedenartige Materialien wie Autoreifen, Klebstoffe, Sportwäsche, Flugzeugfenster oder aber als Wasseraufnehmende Schichten in Ba-



**Abbildung E.2:** Polyacrylsäure (PAS) als typisches Beispiel eines Polyelektrolyts. Es besteht aus zwei unterschiedlichen Teilen; dem Makroion einerseits und den Gegenionen (hier  $H^+$ ) andererseits. Links die detaillierte Sicht der chemischen Wiederholeinheit, rechts die vergrößerte Betrachtung einer ganzen Kette.

bywindeln. Polyacrylsäure (PAS), die eine zentrale Rolle in dieser Arbeit spielt, besitzt eine weitreichende Bedeutung im Bereich der Superadsorber. Und neben den für obige Zwecke synthetisierten Polymeren sind auch einige natürlich vorkommende Polymere wie Kautschuk (Polyisopren) oder Cellulose von technischer Bedeutung.

### Der „Seele des Kunststoffs“ auf der Spur

Warum aber können sich Polymere als derartige Verwandlungskünstler präsentieren? Diese Frage kann bis heute nicht vollständig beantwortet werden. Besonders in den letzten drei Jahrzehnten wurden jedoch enorme Fortschritte erzielt, die physikalischen wie chemischen Gründe der Vielfalt von Polymereigenschaften aufzudecken. Nicht zuletzt die Nobelpreise für Pierre-Gilles DE GENNES (1991 in Physik, für die Übertragung von Ordnungsphänomenen auf Polymere und Flüssigkristalle) oder für die Gruppe HEEGER/MACDIARMID/SHIRAKAWA (2000 in Chemie, für die Entwicklung elektrisch leitfähiger Polymere) sind aktuelle Belege von starken Bemühungen, Erfolg und Interdisziplinarität der Polymerforschung.

Experimentell gehen die Untersuchungen von Polyelektrolyten bis in die zwanziger Jahre zu Hermann STAUDINGER [65, 154] zurück, der „für seine Entdeckungen auf dem Feld der makromolekularen<sup>2</sup> Chemie“ 1953 ebenfalls mit dem Nobelpreis geehrt wurde. Seither wurden einige sehr ungewöhnliche Effekte dieser Makroionen gefunden. Sie unterscheiden sich insbesondere vom Verhalten ansonsten ähnlicher, aber ungeladener Polymere – und in ebenso fundamentaler Weise auch vom Verhalten niedermolekularer Elektrolyte. So zeigt, um nur ein Beispiel zu nennen, die Viskosität von Polyelektrolyten einen Anstieg (bis hin zu einem Maxi-

<sup>2</sup>Staudinger war es, der den Begriff *Makromolekül* einführte.

Polymere	Wiederholungseinheit	Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	
Polyethylen (Niederdruck) (Hochdruck)	$-(CH_2CH_2)_n-$	0,94 bis 0,96 0,92	Haushaltswaren, Isoliermatten, Rohre, Spielwaren, Flaschen
Polypropylen	$-(CH_2CH(CH_3))_n-$	0,90	Wasserleitungen, Integralcharniere, sterilisierbare Krankenhausausrüstungen Krankenhaus- und Labogeräte
Poly(4-methylpenten-1) (TPX)	$-(CH_2CH(CH_3)C(CH_3)_2)_n-$	0,83	
Poly(tetrafluorethylen) (PTFE)	$-(CF_2CF_2)_n-$	2,20	Antihafte Oberflächen, Isolierungen, Dichtungen
Poly(vinylchlorid) (PVC)	$-(CH_2CHCl)_n-$	1,35 bis 1,45	Schalplatten, Flaschen, Hausröhre und Dachrinnen
Polystyrol	$-(CH_2CH(C_6H_5))_n-$	1,04 bis 1,06	Lichtleiste, Linsen, Dämmplatten, Blanzentöpfe
Poly(methylmethacrylat) (PMMA)	$-(CH_2C(CH_3)(COOCH_3))_n-$	1,17 bis 1,20	Badezimmerreinrichtungen, Kröpfe, Kämme, Leichttafel
Polycarbonat	$-(O,C(=O),O)_n-$	1,20	Ventilatoren, Schiffschrauben, Sicherheitshelme
Poly(2,6-dimethylphenyloxid)	$-(C_6H_2(CH_3)_2O)_n-$	1,06	Heißwasserarmaturen, sterilisierbare medizinische und chirurgische Instrumente

**Abbildung E.3:** Eine repräsentative Auswahl von Monomertypen und die industrielle Verwendung der zugehörigen Polymere (entnommen aus [44]). Es handelt sich ausschließlich um Thermoplaste. Trotz starker Ähnlichkeiten der Monomere ergeben sich recht unterschiedliche Dichten und Anwendungsgebiete.

mum) unter Verdünnung. Dies ist der sogenannte „Polyelektrolyteffekt“. Er wurde zunächst in einem klassischen Bild als „Knäuel-Stab“-Übergang interpretiert. Später stellte sich jedoch heraus, daß intermolekulare Wechselwirkungen den Effekt vorrangiger als die sterischen Konformationskräfte auslösen [10, 53]. Heute werden oftmals Polyelektrolyte mit Modellcharakter untersucht, um diese Substanzklasse besser zu verstehen. Um beispielsweise Selbstorganisationsprozessen in der DNA, dem wohl wichtigsten Biopolyelektrolyten, auf die Spur zu kommen, sind Modellsysteme sehr nützlich. So werden u.a. aktuell Poly(para-phenylen)sulfonate in wäßriger Lösung untersucht [30], da sich diese als steife, negativ geladene Stäbchen verstehen lassen, die wenig Konformationsänderungen unterworfen sind.

Eine immer wiederkehrende Fragestellung ist die des Skalenverhaltens von Polymeren und Polyelektrolyten. Hier werden deren Eigenschaften als Funktion der Kettenlänge untersucht. Für sehr einfache Modelle konnten dazu teilweise analytische Lösungen gefunden werden [14, 48, 68, 125]. Realitätsnahe Modelle, sowie das Einbeziehen von Ladungen im Falle der Polyelektrolyte, werfen dagegen analytisch schwerwiegende Probleme auf. Dabei stellt sich insbesondere die Langreichweitigkeit der Coulomb-Wechselwirkung als kompliziert heraus. Weiter spielt die Behandlung der Gegenionen (z.B. die H<sup>+</sup> im Falle der PAS, vgl. Abbildung E.2) eine entscheidende Rolle, denn sie erzeugen viel zusätzliche Entropie, besonders im

---

Verhältnis zur Entropie des Makroions. Daher sind einige Effekte trotz der Präsenz von Ladungen in Wahrheit entropiedominiert, wie beispielsweise die Funktionsweise von Superabsorbent (Polyelektrolytnetze) in Babywindeln. Die Rolle der Entropie ist auch bei einer anderen wichtigen Fragestellung noch ungeklärt. Sie behandelt die Adsorption von (z.B. in Wasser) gelösten Polymeren an festen Oberflächen. Den genauen Mechanismus hierfür zu finden ist nicht nur von akademischem Interesse, werden sich leicht anlagernde Stoffe doch vielfach großindustriell eingesetzt: von Flockungsmitteln in Kläranlagen bis hin zum Vergrauungsschutz in Waschmitteln. In dieser Arbeit sollen diese und andere Fragestellungen angegangen werden, bzw. die Grundlagen ihrer Behandlung geschaffen werden.

## Simulationen, Modellbildung und das Problem der Skalen

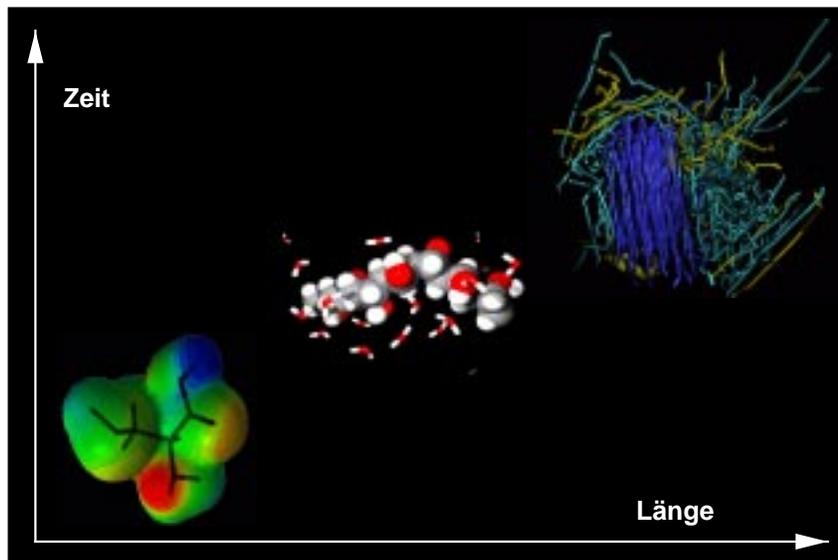
Besseres Verständnis der makroskopischen Eigenschaften von Polymeren kann zu bahnbrechendem technologischen Fortschritt führen. Um vorhandenes Wissen zu vertiefen stellt die Computersimulation ein geeignetes Hilfsmittel dar. Sie ist aus der Physik und der Chemie der kondensierten Materie heute nicht mehr wegzudenken, weil sie mikroskopisches Basiswissen in makroskopische Informationen umzuwandeln vermag (siehe Abbildung E.4). Computersimulationen verwenden, je nach Anwendungszweck, Teilchen(-gruppen) wie Atome, Monomere oder Aminosäuren als Elementarbausteine eines konkret betrachteten Systems. Im Gegensatz zum Experiment liegt der immense Vorteil darin, daß zu jedem Zeitpunkt Position, Geschwindigkeit und Krafteinwirkung eines jeden Atoms bekannt sind. Anders formuliert, ist die vollständige Information über das untersuchte System zugänglich. Zudem erlauben es Computersimulationen immer häufiger, neue Resultate schneller, billiger, umweltschonender oder flexibler zu produzieren als Experimente.

Konzeptionell basieren Simulationen stets auf der Teilchenbewegung in einem Vielteilchensystem. Diese wird beispielsweise durch Molekulardynamik (MD) oder Monte Carlo (MC) Algorithmen verfolgt [7, 28, 66], welche eine Fläche der potentiellen Energie des Systems durchkämmen (vgl. Kapitel 2). Die mathematische Form der Potentialfläche ergibt sich durch die Physik der vorliegenden Wechselwirkungen (z.B. Dispersion, Elektrostatik, etc.). Weit verbreitet sind atomistische Simulationen. In der computergestützten Chemie sind sie besonders wichtig, da sie aufgrund ihrer hohen Detailtreue vergleichsweise genaue, materialspezifische Ergebnisse liefern können. Die Detailtreue wird durch ein Kraftfeld (empirisch-analytische Abhängigkeit der potentiellen Energie von den Atompositionen) erreicht, welches alle beteiligten Atome explizit berücksichtigt. Um das Kraftfeld dem gerade zu untersuchenden System anzupassen, sind zwei getrennte Arbeitsschritte zu vollziehen. Diese lassen sich als den „Prozeß der Modellbildung“ zusammenfassen: Zuerst wird ein allgemeines Modell, d.h. die mathematische Form, festgelegt. Da bei diesem Schritt auf Näherungen zurückgegriffen werden muß, enthält das Modell eine gewisse Anzahl justierbarer Parameter. Diese müssen im zweiten Schritt bestimmt werden. Innerhalb eines fertigen Kraftfelds werden un-

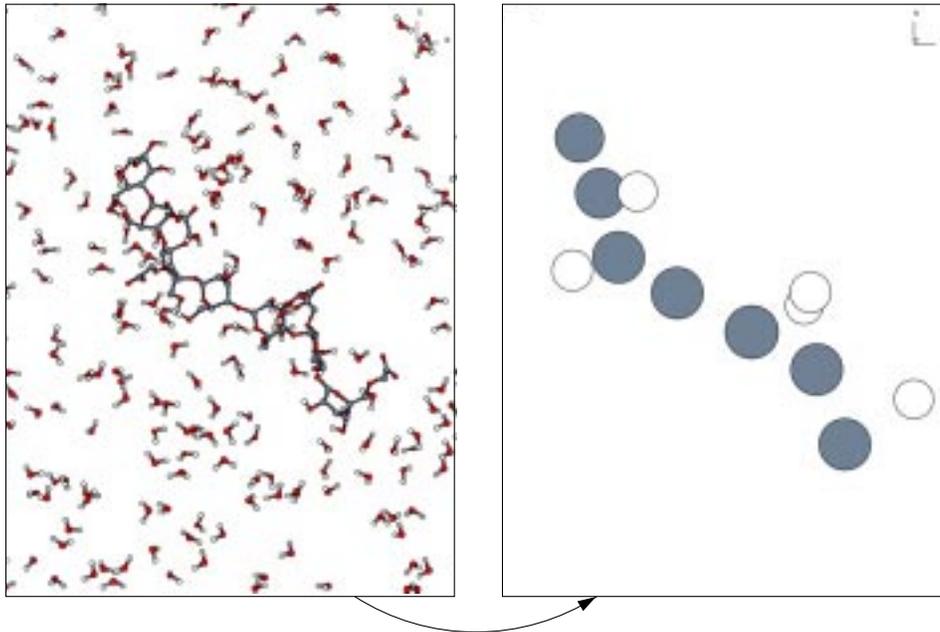
terschiedliche Substanzen also allein durch ihre Parameter charakterisiert.

In Polymeren treten sehr viele unterschiedliche Längenskalen auf. Typische Bindungslängen liegen im Bereich von  $10^{-10}$ m, während makroskopische Eigenschaften sich teilweise erst im Bereich von Millimetern zeigen. Atomistische Simulationen allein können eine so große Spanne von Skalen nicht abdecken. Denn dem Vorteil der hohen Detailtreue steht der Nachteil gegenüber, daß man auf Systeme von einigen tausend Teilchen beschränkt ist. Man kann sie, durch die detaillierte Behandlung der schnellen Freiheitsgrade (z.B. Bindungsvibrationen), darüberhinaus nur für wenige Nanosekunden simulieren - selbst bei wochenlangem Einsatz heutiger Hochleistungsrechner. Dies sind Bedingungen, bei denen nicht sicher davon auszugehen ist, dass alle relevanten Effekte beobachtet werden können: Langsame Freiheitsgrade (z.B. der Gyrationradius  $R_G$ ) erreichen den Gleichgewichtszustand nicht.

Es ist daher ebenso notwendig wie naheliegend, Polymersimulationen auf unterschiedlichen Längenskalen durchzuführen; man benötigt Ansätze zur Modellvergrößerung („Coarse Graining“) [15, 93]. Dazu bildet man das atomistische System auf ein mesoskopisches System ab (vgl. Abbildung E.5). Viele Details der kleineren Längenskalen werden hierfür vernachlässigt. Diese Idee ist an sich nicht neu. Schwierig wird es jedoch, wenn in den mesoskopischen Simulationen die che-



**Abbildung E.4:** Drei Größenskalen, die die Eigenschaften von Polymeren bestimmen. Die kleinsten Details lassen sich durch *ab initio* Methoden betrachten, die auf der (näherungsweise) Lösung der quantenmechanischen Hamiltonfunktion beruhen. Hiermit können oft – aber nicht immer – Kraftfeldparameter für atomistische Simulationen gewonnen werden. Vergrößerte Simulationen haben bisher meist allgemeine Polymermodelle betrachtet. Ein Ziel dieser Arbeit ist es dagegen, Detailinformationen aus atomistischen Simulationen auch hier einfließen zu lassen und so werkstoffspezifische Kraftfelder zu erzeugen.



**Abbildung E.5:** Abbildung eines detaillierten Modells auf ein vergrößertes Modell am Beispiel von Carboxymethylcellulose (CMC). Je eine chemische Wiederholungseinheit des Rückgrats und der Seitengruppen wird auf je eine Kugel abgebildet. Das Lösungsmittel Wasser taucht im vergrößerten Bild nicht mehr explizit auf.

mische Identität des Polymers gewahrt bleiben soll. Für die Werkstoffentwicklung ist das entscheidend, weil verschiedene Polymere sich nicht nur lokal, sondern auch auf großen Skalen unterschiedlich verhalten - beispielsweise kann allein die unterschiedliche Taktizität von Polypropylen zu deutlichen Strukturveränderungen der Schmelze führen [9]. Daher müssen neuartige Kraftfelder entwickelt, und ihre Parameter spezifischen Polymeren angepasst werden.

## Aufbau der Dissertation

Die vorliegende Arbeit behandelt zwei Teilaspekte der Polymerforschung: einerseits die systematische Modellbildung und andererseits das tiefere Verständnis physikalischer Effekte mit Hilfe selbst entwickelter, mesoskopischer Polymer- und Polyelektrolytmodelle. In Kapitel 1 werden die für diese Arbeit notwendigen Techniken zur Simulation von Polymersystemen vorgestellt. Hierzu zählen vor allem das Konzept der Molekulardynamik (1.1), die Monte Carlo Methode (1.2), sowie der Aufbau von Kraftfeldern für atomistische und mesoskopische Studien (1.3). Auch die Molekularfeldnäherung und die Frage der Anwendbarkeit effektiver Paarpotentiale werden hier diskutiert.

Kapitel 2 leitet den ersten zentralen Teil der Arbeit ein – die neu entwickelten Methoden der systematischen Modellbildung: Nach einer kurzen Motivation (2.1)

werden die dazu nötigen allgemeinen Konzepte für Polymer- und Polyelektrolyt-simulationen erläutert (2.3). Anschließend werden Fortschritte in der Vergangenheit (2.2) und die Verfahren zur Vergrößerung von Polymermodellen detailliert vorgestellt (2.4). Die Algorithmen auf konkrete Systeme umzusetzen, erfordert individuelle Anpassungen, welche für jedes der untersuchten Polymere in den Kapiteln 3 bis 5 ausführlich erläutert werden: Polyacrylsäure (3.1-3.3), Polyvinylalkohol (4.1-4.2) und Polyisopren (5.1). Diese unter vielen verschiedenen Bedingungen erfolgreich gefundenen Kraftfelder und ihre Eigenschaften eröffnen wichtige Einblicke in den Prozeß der Modellbildung.

Anwendungen mit Hilfe mesoskopischer Simulationen stellen, wie oben erwähnt, den zweiten zentralen Teil der Arbeit dar. Sie betreffen das Skalenverhalten (3.4), die Übertragbarkeit von Kraftfeldparametern und/oder -termen (4.3), sowie dynamische Eigenschaften (5.2) der untersuchten Polymere. In einem Exkurs in die Proteinforschung wird in Kapitel 6 die Frage behandelt, inwieweit effektive Paarpotentiale die freie Energie von Proteinen qualitativ korrekt reproduzieren können.

# 1 Essentielles zur Methodik von Polymersimulationen

Computersimulationen haben sich seit einigen Jahrzehnten als eine nicht mehr wegzudenkende Forschungsmethode neben Experiment und Theorie etabliert. Gegenüber dem Experiment haben sie den entscheidenden Vorteil, daß sie alle grundlegenden Detailinformationen liefern. So können bis in die kleinsten Einzelheiten gehende Untersuchungen vorgenommen werden. Einzelne Polymere oder gar Atome lassen sich jederzeit herausgreifen, und makroskopische Meßgrößen mit Hilfe von mikroskopischen Informationen berechnen. Damit präsentieren sie sich als besonders flexible, maßgeschneiderte Hilfsmittel, um komplexe Systeme wie Polymere zu untersuchen.

Computersimulationen unterliegen allerdings auch zwei kritisch zu beleuchtenden Einschränkungen: Einerseits bestehen Limitierungen aufgrund der Rechenkapazität, andererseits sind sie immer nur so gut, wie das zugrundeliegende Modell. Selbst mit modernen Hochleistungscomputern kann man makroskopisch gesehen nur sehr kleine Systeme für den Bruchteil einer Sekunde simulieren. Somit besteht die Gefahr von systematischen Fehlern aufgrund der Endlichkeit des simulierten Systems. Die Modellbildung ist jedoch der entscheidende Punkt, welcher vor jeder Simulation steht. Je nach gewählter HAMILTON-Funktion und statistischem Ensemble kann man schnell falsche Ergebnisse erzielen. Man sollte sich daher stets vor Augen halten, daß simulierte Rohdaten nicht viel mehr als eine lange Kolonne von Zahlen darstellen, deren Interpretation im Lichte des zuvor gewählten Modells erfolgen muß. Erst wenn ausgewählte Kenngrößen mit Experimenten und/oder analytischen Berechnungen erfolgreich verglichen wurden, kann Resultaten eine sinnvolle physikalische Bedeutung beigemessen werden. Modellbildung beinhaltet jedoch zugleich einen wichtigen Vorteil: Jedes Modell formalisiert und vereinfacht die Natur. Mit wenigen simplen Ansätzen sollen die wesentlichen Aspekte eines realen Sachverhalts erfaßt werden. Wann immer es also gelingt, experimentelle Ergebnisse durch eine Modellsimulation korrekt zu reproduzieren, können wir ein Stückchen Natur einfach begreifen.

Dieses Kapitel soll dazu dienen, die für diese Arbeit relevanten Techniken und Methoden von Polymersimulationen darzustellen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf Molekulardynamik-Simulationen, die in dieser Arbeit mehrheitlich verwendet wurden.

## 1.1 Molekulardynamik

Die Methode der Molekulardynamik (MD) repräsentiert neben der Monte-Carlo Methode eine der beiden Hauptkategorien von Computersimulationen auf der Nanoskala. Sie findet weitreichenden Einsatz in vielen verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaften [7, 28, 66, 72]. Wir gehen von einem System mit  $N$  Teilchen aus, welches ohne den Einfluß äußerer Felder durch die folgende HAMILTON-Funktion charakterisiert werden kann:

$$H = K_{\text{tot}} + U_{\text{tot}} = \sum_j^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m_j} + \sum_j^N U_j . \quad (1.1)$$

Dabei beschreibt  $K_{\text{tot}}$  die kinetische Energie und  $U_{\text{tot}}$  die potentielle Energie, sowie  $\vec{p}_j$  den Impuls und  $m_j$  die Masse eines beliebigen Teilchens  $j$  des Systems. Die Eigenheiten eines jeden speziellen Systems stecken allesamt in den Funktionen  $U_j = U_j(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , welche zusammengenommen auch als „Kraftfeld“  $U_{\text{tot}}$  des Systems bezeichnet werden. Die  $\vec{r}_j$  stellen dabei die Positionen der Teilchen dar. Typischerweise tauchen in  $U_{\text{tot}}$  Terme für Bindungslängen, Volumenausschluß, VAN-DER-WAALS- oder COULOMB-Wechselwirkung zwischen einzelnen Teilchen auf (vgl. Kapitel 1.3). Man beachte, daß das Kraftfeld in allen praktischen Anwendungen zwar Funktion der Orte, nicht aber Funktion der Geschwindigkeiten der Teilchen ist.

Im Falle von Polymersimulationen auf atomistischen oder höheren Längenskalen gehen wir weiter davon aus, daß quantenmechanische Effekte vernachlässigt werden können und man somit stets auf empirische Näherungen durch Kraftfelder zurückgreifen darf. Wir gehen also davon aus, daß unsere Systeme in guter Näherung den Gesetzen der klassischen Mechanik unterliegen. Dennoch sei erwähnt, daß auch subatomare, aus der Quantenmechanik abgeleitete Informationen implizit verwendet werden. Also betrachtet man in MD Simulationen Mikrozustände eines klassischen Vielteilchensystems. Diese werden durch die Festlegung aller mikroskopischen Freiheitsgrade, die in der HAMILTON-Funktion 1.1 auftauchen, spezifiziert. Damit entspricht jeder Mikrozustand bei festgehaltener Zeit einem Punkt  $q = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$  im sogenannten Phasenraum  $\mathcal{Q}$  des Systems. Dieser charakterisiert die Menge der für das System zugänglichen Zustände.<sup>1</sup> Die Simulation soll nun einen anfänglichen Mikrozustand  $q_0 = q(t_0)$  in der Zeit propagieren, d.h. sie soll einen Pfad  $q(t)$  im Phasenraum generieren.

---

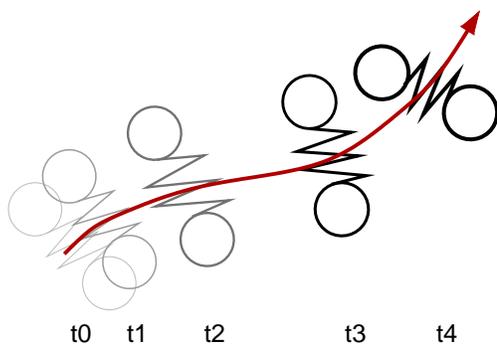
<sup>1</sup>Der Begriff des Phasenraums  $\mathcal{Q}$  nimmt eine zentrale Rolle in der statistischen Mechanik ein, ebenso wie das durch Integration über alle Punkte  $q \in \mathcal{Q}$  entstehende *Phasenraumvolumen*. Eine ausführliche Diskussion würde an dieser Stelle jedoch den Rahmen sprengen, weshalb wir auf das sehr ausführliche Lehrbuch von KUYPERS [95] verweisen.

### 1.1.1 Das Grundkonzept: Atomares Daumenkino

Die Idee, die zeitliche Propagation eines Vielteilchensystems durchzuführen, besteht darin, die auf den NEWTON'schen Gesetzen beruhenden Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik, die HAMILTON'schen Gleichungen

$$\begin{aligned}\dot{\vec{r}}_j &= \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_j} \\ \dot{\vec{p}}_j &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_j} \quad j = 1, \dots, N,\end{aligned}\quad (1.2)$$

simultan für alle Teilchen und einem *diskreten* Zeitschritt  $\delta t$  zu lösen. Dies erfolgt durch numerische Integration mit Hilfe eines geeigneten Integrators.<sup>2</sup> Ausgehend von einem Anfangszeitpunkt  $t_0$ , samt Vorgabe von Startpositionen und Startgeschwindigkeiten gelangt man so zu einem etwas späteren Zeitpunkt  $t_1 = t_0 + \delta t$ . Der Algorithmus kann dann iterativ fortgesetzt werden. So folgt man anhand von Momentaufnahmen, ähnlich wie in einem Kinofilm, den deterministisch verlaufenden Teilchentrajektorien im Phasenraum  $\mathcal{Q}$ . Dies findet sich auch in Abbildung 1.1 skizziert am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls im Kugel-Feder-Modell. Wenn



**Abbildung 1.1:** Illustration einer Molekulardynamik Simulation. Zum Zeitpunkt  $t = t_0$  befindet sich ein zweiatomiges Molekül in einer Umgebung mit der es wechselwirkt. Die Summe der Wechselwirkungen führt zu einer effektiven Bewegung des Moleküls. So wird es über einen diskreten Zeitschritt in eine neue Lage zu  $t = t_1$  propagiert. Dieser Prozeß wird iterativ fortgesetzt.

die Integration auf den HAMILTON'schen Gleichungen 1.2 beruht und man ein Volumen  $V$  fest vorgegeben hat, erreicht man im Gleichgewicht das mikrokanonische ( $NVE$ ) Ensemble:<sup>3</sup> Dieses ist neben fester Teilchenzahl  $N$  durch konstante Energie  $E$  und konstantes Volumen  $V$  gekennzeichnet. Wegen der Ergodizitätshypothese [66, 98] ("Ensemblemittelung gleich Zeitmittelung") kann man die über die Zeit gemittelten Werte als statische Größen interpretieren. Diese sind als Näherungen des exakten Falls  $t \rightarrow \infty$  aufzufassen. Da das System in der Zeit propagiert

<sup>2</sup>Mit der Güte des Algorithmus zur diskreten Integration steht und fällt von der technischen Seite her die Qualität einer Simulation. Wir widmen uns diesem Punkt daher noch ausführlicher (vgl. Kapitel 1.1.2).

<sup>3</sup>Exakt bezeichnet dieser Begriff die gedachte Ansammlung von makroskopisch identischen, aber mikroskopisch verschiedenen Systemen unter festen, makroskopischen Randbedingungen wie z.B. konstantem Druck oder Volumen.

wird, erhält man zusätzlich die Gelegenheit, dynamische Größen  $\gamma$  des Systems zu bestimmen. Im Falle der Gleichgewichtsmolekulardynamik (EMD; Das 'E' stammt vom englischen 'Equilibrium') berechnen sich diese durch GREEN-KUBO-Integrale über Gleichgewichtsfluktuationen (einer korrespondierenden Variablen  $\mathcal{A}(t)$ )

$$\gamma = \int_0^{\infty} dt \langle \dot{\mathcal{A}}(t) \dot{\mathcal{A}}(0) \rangle \quad (1.3)$$

oder die äquivalenten EINSTEIN-Relationen (Beweis durch partielle Integration, vgl. [141]):

$$\gamma = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle (\mathcal{A}(t - t_0) - \mathcal{A}(t_0))^2 \rangle . \quad (1.4)$$

Besonders in den letzten Jahren haben sich aber auch Nichtgleichgewichts-Methoden (NEMD) als sehr nützlich erwiesen, um dynamische Transportkoeffizienten zu berechnen [74, 119, 122]. Hier werden die Bewegungsgleichungen direkt gestört und das System somit aus dem Gleichgewicht getrieben. Dies geschieht beispielsweise durch Hinzunahme eines äußeren Feldes  $B(t)$ , welches an eine zunächst beliebigen Funktion  $A$  angreift [56]:

$$H^{NE} = H + A(\vec{r}, \vec{p}) \cdot B(t) . \quad (1.5)$$

In dieser Arbeit beschränken wir uns ausschließlich auf die EMD, da wir lediglich an statischen, nicht aber dynamischen Systemeigenschaften interessiert sind.

### 1.1.2 Der Verlet-Integrator

Wir möchten in der EMD (wie auch bei der Monte-Carlo Methode) ein wohldefiniertes Ensemble simulieren, d.h. zu Beginn festgelegte Makrogrößen sollen sich im Laufe einer Simulation – zumindest im Mittel – nicht mehr ändern. Denn Konstanten der Bewegung sind in physikalischen Systemen von hohem Nutzen, ziehen sie doch gesetzmäßige Folgen nach sich.<sup>4</sup> Für die Auswahl des Integrators erscheinen daher besonders die folgenden beiden Eigenschaften nützlich: Zum einen sollen die Bewegungen aller Teilchen zeitreversibel bleiben, was der Natur der HAMILTON'schen Gleichungen entspricht.<sup>5</sup> Zum anderen soll die Integration den LIOUVILLE'schen Satz erfüllen und das Phasenraumvolumen erhalten. So wird garantiert, daß das System im (makroskopischen) Gleichgewicht jeden seiner Mikrozustände mit korrekter Wahrscheinlichkeit annimmt [95]. In Simulationen äußert

---

<sup>4</sup>Dem NOETHER'schen Theorem zufolge gehört zu jeder Erhaltungsgröße eines Systems eine Symmetrieminvarianz [69, 95]. So bewirkt beispielsweise die Erhaltung der Energie eine Invarianz gegen Zeitumkehr ( $t \rightarrow -t$ ) oder die Erhaltung des Impulses eine Invarianz gegen Ortsspiegelung ( $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ).

<sup>5</sup>Wir gehen davon aus, daß die in allen EMD Simulationen gebräuchliche HAMILTON-Funktion 1.1 keine explizit zeitabhängigen Potentialterme besitzt (vgl. Abschnitt 1.1). Die Gesamtenergie ist dann garantiert erhalten und die korrespondierenden Bewegungsgleichungen 1.2 zeitreversibel.

sich dies in hoher Kurzzeitstabilität (realistische Trajektorien) wie Langzeitstabilität (Konstanz der Ensemblemittelwerte). Integrationsalgorithmen, die diese Eigenschaften erfüllen, heißen symplektische Integratoren. Prominentestes Beispiel ist der „Velocity-Verlet“-Algorithmus, zusammen mit seiner „Leap-frog“-Variante. Beide werden für die MD-Simulationen dieser Arbeit verwendet.

Die Herleitung kann wie folgt skizziert werden [66]: Sei  $\mathcal{A} = \mathcal{A}(\{\vec{r}; \vec{p}\})$  eine beliebige Observable eines allgemein durch Gleichung 1.1 gegebenen Systems. Die Zeitentwicklung von  $\mathcal{A}$  läßt sich dann mittels der HEISENBERG'schen Bewegungsgleichung schreiben als [69]

$$\frac{d}{dt}\mathcal{A} = \frac{\partial\mathcal{A}}{\partial\vec{r}_j}\frac{\partial H}{\partial\vec{p}_j} - \frac{\partial\mathcal{A}}{\partial\vec{p}_j}\frac{\partial H}{\partial\vec{r}_j} =: \{\mathcal{A}, H\} =: i\mathcal{L}\mathcal{A} \quad j = 1, \dots, N. \quad (1.6)$$

Dabei bezeichnet man  $\{\cdot, \cdot\}$  als POISSON-Klammern, klassisches Gegenstück zum quantenmechanischen Kommutator, und  $\mathcal{L} := -i\{\cdot, H\}$  als den LIOUVILLE-Operator. Die imaginäre Einheit  $i$  sorgt lediglich für die Selbstadjungiertheit von  $\mathcal{L}$ , d.h.  $\mathcal{L} = \mathcal{L}^\dagger$ . Die formale Lösung des Anfangswertproblems von Gleichung 1.6 ergibt sich dann völlig analog zur Quantenmechanik. Mit Hilfe des unitären Zeitentwicklungsoperators  $\mathcal{U}(t)$  lautet diese im formal einfacheren eindimensionalen Ein-Teilchen-System [153]:

$$\mathcal{A}(p(t), r(t)) = e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{A}(p(0), r(0)) =: \mathcal{U}(t) \mathcal{A}(p_0, r_0). \quad (1.7)$$

Die Unitarität des Propagators  $\mathcal{U}(t)$  ist bereits ein hinreichendes Kriterium für die Erhaltung des Phasenraumvolumens und der Zeitreversibilität. Der Trick zur praktischen Umsetzung besteht nun darin, den exakten Propagator geschickt mit einer *diskreten* Näherung  $\hat{\mathcal{U}}(t)$  zu faktorisieren, so daß die Teilpropagatoren nur noch die Ableitung nach einer Variablen enthalten. Dabei gilt es insbesondere, die Unitarität nicht zu zerstören. Die Zerlegung  $\mathcal{L} = \mathcal{L}_r + \mathcal{L}_p$  des LIOUVILLE-Operators mit

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_r &:= -i \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial r} = \mathcal{L}_r^\dagger \\ \mathcal{L}_p &:= i \frac{\partial H}{\partial r} \frac{\partial}{\partial p} = \mathcal{L}_p^\dagger \end{aligned} \quad (1.8)$$

erfüllt die Faktorisierungseigenschaft [66], denn mit der üblichen Definition für die Beschleunigung

$$a := F/m = -1/m \cdot \partial U / \partial r \quad (1.9)$$

ergeben sich nun die folgenden Teilpropagationen eines Zustandsvektors  $q_0 = (r_0, p_0) \in \mathcal{Q}$ :

$$e^{i\mathcal{L}_r t} \begin{pmatrix} r_0 \\ p_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_0 + \frac{1}{m} p_0 t \\ p_0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad e^{i\mathcal{L}_p t} \begin{pmatrix} r_0 \\ p_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_0 \\ p_0 + \frac{1}{m} a_0 t \end{pmatrix}. \quad (1.10)$$

Als gewünschten Näherungspropagator erhält man dann aus  $\mathcal{U}(t) = e^{i(\mathcal{L}_r + \mathcal{L}_p)t}$  für infinitesimal kleine Zeitschritte  $\delta t$  mittels der TROTTER-Identität [66]:

$$\hat{\mathcal{U}}(\delta t) := e^{\frac{i}{2}\mathcal{L}_p \delta t} e^{i\mathcal{L}_r \delta t} e^{\frac{i}{2}\mathcal{L}_p \delta t}. \quad (1.11)$$

Da offenbar  $\hat{U}^\dagger(\delta t) = \hat{U}(-\delta t) = \hat{U}^{-1}(\delta t)$  gilt, ist  $\hat{U}(t)$  tatsächlich unitär. Er ist so geschaffen, daß die Integration nun diskret ausgeführt werden kann. So ergibt sich für einen Zeitschritt  $\delta t$

$$\begin{pmatrix} r(t + \delta t) \\ p(t + \delta t) \end{pmatrix} = \hat{U}(\delta t) \begin{pmatrix} r(t) \\ p(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r(t) + \frac{1}{m} \left[ p(t) + \frac{1}{2} F(r(t)) \delta t \right] \delta t \\ p(t) + \frac{1}{2} F(r(t)) \delta t + \frac{1}{2} F(r(t + \delta t)) \delta t \end{pmatrix}. \quad (1.12)$$

Dies repräsentiert das ‘‘Velocity-Verlet’’-Integrationschema. Mit  $v := p/m$  läßt es sich in die folgenden vier Schritte aufgliedern und in dieser Form auf dem Computer implementieren:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 \quad (1.13)$$

$$v(t + \frac{1}{2}\delta t) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\delta t \quad (1.14)$$

$$a(t) \longrightarrow a(t + \delta t) \quad \text{anhand des Kraftfelds } U \quad (1.15)$$

$$v(t + \delta t) = v(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}a(t + \delta t)\delta t. \quad (1.16)$$

Dieses Schema ersetzt die in der Realität kontinuierliche Phasenraumdynamik durch einen stroboskopischen Prozeß, welcher lediglich mit Rundungsfehlern der Größenordnung  $\delta t^4$  behaftet ist. Dadurch werden vergleichsweise große Zeitschritte möglich. Der Algorithmus ist darüberhinaus technisch leicht zu implementieren und wenig speicherintensiv. Auch kann gleichzeitig das Konzept der periodischen Randbedingungen angewandt werden, was zur zusätzlich gewünschten Impulserhaltung des Systems führt [7, 92].

### 1.1.3 Langevin’sche Bewegungsgleichungen und Brown’sche Dynamik

Verwendet man das im vorigen Absatz aus den HAMILTON’schen Gleichungen hergeleitete ‘‘Velocity-Verlet’’-Integrationschema (unter Einbeziehung des für ein konkretes System spezifischen Kraftfelds), so simuliert man näherungsweise ein mikrokanonisches ( $NVE$ ) Ensemble. Damit stellt man jedoch nicht die typischen Rahmenbedingungen eines realen Experiments nach. Hierzu eignen sich konstanter Druck  $p$  und/oder zumindest konstante Temperatur  $T$  besser als festgehaltene Parameter. Daher verwendet man die aus der Theorie bekannte LEGENDRE-Transformationen, um beispielsweise ins kanonische ( $NVT$ ) oder isotherm-isobare ( $NpT$ ) Ensemble zu gelangen [98].

Für unsere vergrößerten Simulationen in Lösung wollen wir das kanonische Ensemble verwenden. Zur Implementierung auf dem Computer stehen dazu eine Reihe verschiedener Methoden zur Verfügung [7, 66], auf die wir hier allerdings, bis auf die von uns gewählte, nicht weiter eingehen möchten. Wir verwenden in dieser Arbeit für Einzelkettensimulationen sehr geeignete, modifizierte Bewegungsgleichungen. Es handelt sich dabei um die LANGEVIN’schen Bewegungsgleichungen. Mit ihnen löst man nicht länger die zu den Gleichungen 1.2 äquivalenten

NEWTON'schen Bewegungsgleichungen

$$m_j \ddot{\vec{r}}_j = -\nabla_j U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (1.17)$$

sondern das um zwei Terme erweiterte Gleichungssystem

$$m_j \ddot{\vec{r}}_j = -\nabla_j U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) - \Gamma \dot{\vec{r}}_j + \vec{\chi}_j(t), \quad (1.18)$$

um die Dynamik des Systems zu bestimmen.

Dabei charakterisiert  $\Gamma \dot{\vec{r}}_j$  die Reibung mit dem Lösungsmittel entlang seines Weges. Sie hängt folglich von Betrag und Richtung der aktuellen Teilchengeschwindigkeit ab. Mit diesem Term ist es möglich, die Temperatur des Systems zu kontrollieren. Daher spricht man auch vom „LANGEVIN-Thermostaten“, der in MD Simulationen erstmals von GREST und KREMER [70] eingesetzt wurde. Der Term  $\vec{\chi}_j(t)$  repräsentiert eine stochastische Kraft, welche durch zufällige Stöße im System hervorgerufen wird. Hierzu verwendet man ein „weißes Rauschen“, d.h. eine  $\delta$ -korrelierte,<sup>6</sup> GAUSS-verteilte Funktion mit verschwindendem Mittelwert  $\langle \vec{\chi}_j(t) \rangle = 0$ . Gibt man, wie im Falle des kanonischen Ensembles, die Temperatur fest vor, sind die beiden Terme eindeutig über das Fluktuations-Dissipations-Theorem miteinander verbunden [140].

$$\frac{\Gamma}{m_j} = \frac{1}{2k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{\chi}_j(t) \cdot \vec{\chi}_j(0) \rangle dt. \quad (1.19)$$

Die Verwendung der LANGEVIN-Gleichungen macht insbesondere für unsere Simulationen auf mesoskopischen Längenskalen Sinn. Denn hierbei wird eine Molekularfeldnäherung betrieben, die im Vergleich zu atomistischen Simulationen zu sehr viel weicherem Potentialverläufen für nicht-bindende Wechselwirkungen führt. Viele Freiheitsgrade, insbesondere alle Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, stecken in der Reibungskonstanten  $\Gamma$ . Die Dynamik des Systems wird daher vornehmlich durch stochastische Einflüsse bestimmt und ist für große  $\Gamma$  überdämpft. Dann wird der Term der trägen Masse  $m_j \ddot{\vec{r}}_j$  vernachlässigbar und man findet sich im Grenzfall der „BROWN'schen Dynamik“ wieder [7].

Schließlich wollen wir auf folgende Nachteile bei der Verwendung der LANGEVIN-Gleichung hinweisen: Erstens zerstört man die Impulserhaltung des Systems, weil Zufallskräfte ins Spiel gebracht werden. Der Massenschwerpunkt des Systems wird sich dabei wie ein BROWN'sches Teilchen verhalten. Dies ist ein Problem wenn dynamische Größen von Interesse sind oder Impulsübertrag im System eine Rolle spielt, was aber in dieser Arbeit nicht der Fall ist.<sup>7</sup> Zweitens wird durch die Abänderung der HAMILTON'schen Gleichungen der im letzten Abschnitt vorgestellte

<sup>6</sup>Das bedeutet, daß die Fluktuationen *verschiedener* Teilchen nicht zeitlich miteinander korreliert sind:  $\langle \vec{\chi}_j(t) \cdot \vec{\chi}_k(t') \rangle = 6k_B T \Gamma \delta_{jk} \delta(t - t')$ .

<sup>7</sup>Ein möglicher Ausweg wäre auch ein Wechsel des Thermostaten oder die Verwendung von "Dissipative particle dynamics" (DPD), welche durch paarweises Anwenden von Zufallskräften den Impuls erhält.

numerische VERLET-Integrator neuerlich unexakt. Denn die Kraftberechnung (Formel 1.15 oder Punkt 3 des VERLET-Schemas) hängt nun neben den neuen Teilchenpositionen auch *explizit* von den Geschwindigkeiten ab; letztere sind jedoch noch gar nicht bekannt (Berechnung erst in Punkt 4, d.h. Formel 1.16). DESERNO [47] konnte allerdings zeigen, daß der hinzukommende Fehler die numerische Stabilität des Algorithmus nicht verschlechtert, da er zum Vergleich eine einfache Modifikation des Schemas fand, welche den Fehler ausmerzt. Wir verwenden deshalb den ursprünglichen Algorithmus.

## 1.2 Monte Carlo

Die Monte-Carlo (MC) Methode stellt einen zur MD grundverschiedenen, aber ebenso wichtigen Vertreter effektiver Simulationen dar. Sie basiert auf einem *stochastischen* Verfahren, welches den Phasenraum auf einem zufälligen, sprunghaften Weg durchforstet. Hierbei zielt man darauf ab, den Gleichgewichtszustand des Systems durch Abkürzungen vom realen, dynamischen Pfad zu erreichen. Impulse spielen bei dieser Methode daher keine Rolle; sie werden nicht berücksichtigt. Die MC-Methode kann besonders für große (Einzelketten-)Systeme um ein Vielfaches effizienter sein als MD Simulationen [7].

### 1.2.1 Das Grundkonzept: Zufällige Verwandlung ohne Gedächtnis

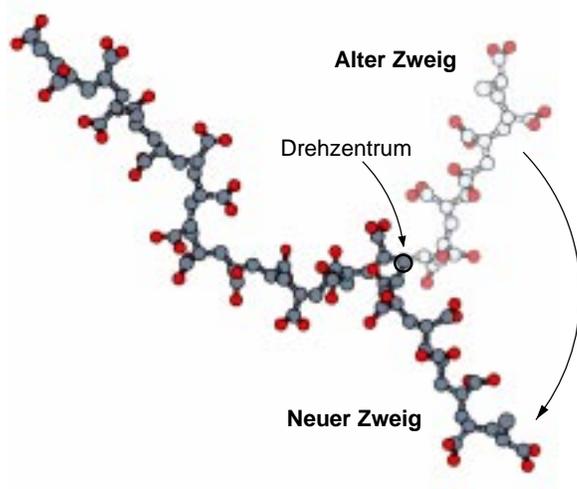
Ein typischer MC-Algorithmus verläuft wie folgt: Man betrachtet ein System welches durch seine potentiellen Energieanteile, d.h. sein Kraftfeld  $E_{\text{tot}} := U_{\text{tot}} = U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  wie in Gleichung 1.1 charakterisiert sei. Zu Anfang wird eine Startkonfiguration mit Energie  $E_0$  erzeugt. Dann beginnt folgende Iteration: aus der aktuellen Konfiguration mit Energie  $E_{\text{act}}$  ( $:= E_0$  für  $k = 0$ ) wird auf zufällige Art und Weise eine Testkonfiguration  $E_{\text{trial}}$  generiert und mit ihr verglichen. Dieser „Testschritt“ wird nach dem METROPOLIS-Kriterium [111] mit der Wahrscheinlichkeit  $\min \left\{ \exp \left( -\frac{E_{\text{trial}} - E_{\text{act}}}{k_B T} \right), 1 \right\}$  akzeptiert. D.h., Testkonfigurationen mit geringerer Energie werden sicher angenommen; alle anderen gemäß einer BOLTZMANN-Statistik angepaßten Wahrscheinlichkeit bewertet. Der fortgesetzte Ablauf dieser Vorgehensweise bildet einen sogenannten MARKOV-Prozeß [88, 147]. Die hervorstechendsten Eigenschaften des Algorithmus sind zum einen, daß es sich um einen Prozeß handelt, der keiner Vergangenheit bedarf (d.h. jeder neu entstehende Zustand ist *ausschließlich* vom aktuellen, dem gegenwärtigen Zustand abhängig; dies repräsentiert die MARKOV-Eigenschaft) und zum anderen, daß er das System iterativ in das kanonische Ensemble bewegt [29].

In diesem wird das System mit größter Wahrscheinlichkeit seinen Grundzustand besetzen. Zustände mit ähnlich niedriger Energie sind jedoch, bei endlicher Temperatur, weiterhin über das METROPOLIS-Kriterium erreichbar. Dies macht auch Sinn, denn in der Sprache der statistischen Mechanik will der Monte-Carlo-Prozeß nichts anderes, als die Zustandssumme des Systems durch wenige, zufällig ausge-

wählte Summanden repräsentieren. Dazu tragen neben dem Grundzustand auch insbesondere Zustände in seiner energetischen Nähe bei. Es sei bemerkt, daß es sich um eine nichttriviale Aufgabe handelt, Testkonfigurationen wirklich zufällig, sowie mit einer hohen Akzeptanzrate zu produzieren. Mittlerweile zeigen Lehrbücher jedoch Lösungen dieser Probleme auf [29, 66]. Testschritte können je nach System auf viele verschiedene Art und Weisen gestaltet werden, um die größtmögliche Effizienz zu erzielen. Standard sind Verschiebungen, Drehungen oder Austausch von Teilchen(-gruppen). Kompliziertere Schritte sind jedoch besonders für große Systeme notwendig, um den Phasenraum hinreichend schnell zu durchkämmen. Wir wollen uns im folgenden darauf beschränken, den von uns verwendeten Algorithmus für unsere Einzelkettensimulationen kurz vorzustellen.

### 1.2.2 Der Pivot-Algorithmus

Dieser MC-Algorithmus erzielt eine sehr hohe Effizienz wenn es darum geht, stark verdünnte Polymerlösungen oder gar eine Einzelkette mit großer Anzahl von Monomeren<sup>8</sup> zu relaxieren. Er wurde zuerst von M. LAL [97] vorgeschlagen und seither erfolgreich in vielen Simulationen angewendet [27, 106]. Illustriert wird der Pivot-Algorithmus in Abbildung 1.2 dargestellt. Zunächst wählt man zufällig ein *inneres* Monomer einer Polymerkette aus. Dann entsteht eine neue Konformati-



**Abbildung 1.2:** Illustration des Monte-Carlo Pivot Algorithmus. Nachdem ein zufälliges inneres Monomer das Drehzentrum bildet, wird ein Zweig des Molekül um einen ebenso zufällig ausgewählten Winkel rotiert. Dieser Testschritt wird wie gewöhnlich anhand des METROPOLIS-Kriteriums bewertet.

on, indem man die *gesamte Kette* auf der einen Seite dieses Monomers um die Bindung dreht, welches das Monomer mit seinem Nachbarn auf der anderen Seite verknüpft. Wie gewöhnlich vergleicht man nun die neue Konformation mit der alten Ausgangskonformation und wendet das METROPOLIS-Kriterium an. Beispielsweise führte KOLB [91] Vergleichstests zwischen Langevin-MD Simulationen und Pivot-MC Simulationen mit Einzelketten der Länge  $N = 80$  durch. Als Benchmark

<sup>8</sup>Der Begriff *Monomer* soll in dieser Arbeit stets synonym zu chemischer Wiederholeinheit verstanden werden.

wählte er dazu die Reorientierung des End-zu-End-Vektors, also einen der langsamsten Freiheitsgrade des Systems. Während bei Langevin-MD ca. 10000 Schritte dazu nötig waren, genügten ca. 10 Schritte beim Pivot-MC. Dies belegt sehr schön den großen Vorteil, den man im Falle langer Einzelketten erzielen kann.

## 1.3 Kraftfelder

### 1.3.1 Zur Potentialnäherung durch effektive Paarwechselwirkungen

Um komplexe chemische Systeme hinreichend lange simulieren zu können, greift man oft auf physikalisch motivierte, empirisch ermittelte Potentiale zurück. Die Molekularfeldnäherung hat sich hierbei schon lange als Methode bewährt, Vielteilchensysteme näherungsweise zu beschreiben [63, 68, 98]. Im Bereich der Polymerphysik funktioniert sie so, daß gewisse Effekte und Wechselwirkungen mit der Umgebung, vornehmlich der Lösungsmittelteilchen, in einige wenige Freiheitsgrade der Polymerkonstituenten (d.h. Atome im atomistischen Fall und Superatome im vergrößerten Fall) gesteckt werden. Der Einfluß vieler externer Teilchen auf ein herausgegriffenes Polymerteilchen soll also durch ein gemitteltes effektives Potential<sup>9</sup> ersetzt werden. Die Qualität eines Modells, beschreibe es das System auf atomistischer oder mesoskopischer Längenskala, hängt stark von der mathematischen Form ab. Daher soll nun diskutiert werden wie es sich auswirkt, wenn man Vielteilchenkräfte der Einfachheit halber durch effektive Paarwechselwirkungen beschreiben möchte.

Im Detail betrachtet man dazu ein beliebiges Polymersystem, egal ob Schmelze oder Lösung. Dieses wird durch die wie folgt verkürzt geschriebene Gleichung 1.1, die HAMILTON-Funktion der klassischen Mechanik, charakterisiert (Bewegung und Effekte der Elektronen seien vernachlässigt):

$$H = H(X_n; \vec{r}_j; \vec{p}_j) . \quad (1.20)$$

Dabei beschreibt  $X_n$  die Freiheitsgrade eines eventuell vorhandenen Mediums, und  $(\vec{r}_j; \vec{p}_j) \in \mathcal{Q}$  stellen die Koordinaten und Geschwindigkeiten der Konstituenten des Polymers dar. Die Molekularfeldnäherung zielt nun darauf ab, diese HAMILTON-Funktion durch eine vereinfachte Funktion

$$H_1 = H_1(\vec{r}_j; T; \rho) \quad (1.21)$$

zu ersetzen, welche die statistischen Eigenschaften des Systems im Mittel unverändert läßt, d.h.

$$\langle \mathcal{A}_k \rangle_H = \langle \mathcal{A}_k \rangle_{H_1} . \quad (1.22)$$

Dabei entspricht  $\mathcal{A}$  einer beliebigen Observablen des Systems und  $\langle \cdot \rangle$  der Erwartungswertbildung.  $H_1$  entsteht in aller Regel, indem einige Freiheitsgrade des ur-

---

<sup>9</sup>Der Begriff *Potential* wird in der gesamten Arbeit stellvertretend für „Funktion einer potentiellen Energie“ verwendet.

sprünglichen Systems ausintegriert werden. Man könnte ebenso von einer Renormierung der Ausgangs-HAMILTON-Funktion  $H$  sprechen. Dies zieht zwangsläufig eine Temperatur- und Dichteabhängigkeit von  $H_1$  nach sich, weil die mit  $H$  direkt verknüpfte Observable, die Gesamtenergie des Systems, eine Ensemble-Eigenschaft darstellt. Mit ihrer Hilfe läßt sich über die Zustandssumme die freie Energie, die die Physik des Systems bestimmt, berechnen. Fallen Freiheitsgrade nun durch Teilintegration der Zustandssumme weg, legt man sich wegen der expliziten Entropieabhängigkeit auf eine Temperatur fest. Je nach Verhältnis von Polymer- zu Lösungsmittelanteilen ändert sich außerdem das Zahlenverhältnisses von ausintegrierten und beibehaltenen Freiheitsgraden. So entsteht die Dichteabhängigkeit.

Das Problem, eine vereinfachte HAMILTON-Funktion anzugeben, die Gleichung 1.22 erfüllt, ist ohne die Angabe einer funktionalen Form von  $H_1$  praktisch unlösbar. Auch die Zahl der im Mittel konsistentzuhaltenden Observablen  $\mathcal{A}_k$  sollte klein sein, will man darauf hoffen, eine Lösung zu finden. Ein solch hochdimensionales Problem mit einem direkten Ansatz und in voller Allgemeinheit („brute force“) anzugehen, ist ausgeschlossen. Diesem Teil des Problems werden wir uns in den folgenden Kapiteln noch ausführlich widmen. Hier soll nur bemerkt werden, daß wir uns im Rahmen von Computersimulationen stets darauf beschränken werden, stetige Observable (wie Längen, Winkel oder Potentiale) durch Treppenfunktionen mit konstanter Intervallbreite (Histogramme) zu nähern. Damit reduzieren wir (je Observable) ein  $\infty$ -dimensionales Problem zu einem  $n$ -dimensionalen Problem, wenn  $n$  die Zahl der Intervalle ist, für die  $\mathcal{A}_k$  aufgetragen wird. Betreffend die funktionale Form, kann man als exakten, völlig allgemeinen Ansatz formulieren:

$$\begin{aligned}
 H_1(\{\vec{r}_j\}) = U_{\text{tot}}(\{\vec{r}_j\}) = & \sum_i U_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (1.23) \\
 + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} & U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} \sum_{l>k>j>i} U_4(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k, \vec{r}_l) + \dots
 \end{aligned}$$

Die Abhängigkeiten von  $T$  und  $\rho$  haben wir nur der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Der erste Term,  $U_1$ , beschreibt hierbei den Effekt externer Felder auf die Teilchen des vorliegenden Systems. Alle weiteren Terme repräsentieren die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen: Paarwechselwirkungen ( $U_2$ ), 3-Körper-Wechselwirkungen ( $U_3$ ), usw. – Dabei können 4-Körper ( $U_4$ ) und höhere Wechselwirkungen *bei atomaren und gewissen nieder-molekularen Flüssigkeiten* nachweislich gegenüber  $U_2$  und  $U_3$  vernachlässigt werden [7]. Im Falle der *intermolekularen* 3-Körper-Wechselwirkungen gegenüber von  $U_2$  ist dies nicht immer der Fall [11, 49, 167] – sie sind jedoch sehr rechenzeitintensiv.

In dieser Arbeit, wie in praktisch allen Studien der computergestützten Naturwissenschaften, wurde davon ausgegangen, daß sich sämtliche intermolekularen Wechselwirkungen auf die Verwendung von *effektiven* Paarpotentialen reduzieren

lassen, die lediglich vom Abstand der beteiligten Teilchen  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  abhängen:

$$U_{\text{tot}} \approx \sum_i \sum_{j>i} U_2^{\text{eff}}(r_{ij}) . \quad (1.24)$$

Dies drückt die Annahme aus, alle höheren Terme aus Gleichung 1.23 ließen sich *prinzipiell* durch eine paarweise Näherung darstellen. Bei Molekülen mit internen Freiheitsgraden, wie Polymeren oder Proteinen, spielen aber außerdem noch *intra-molekulare* Mehrkörperwechselwirkungen eine wichtige Rolle. Sie bestimmen wesentlich die von einer Kette eingenommenen Konformationen. Um Annahme 1.24 im Lichte dieser Erkenntnisse besser einzuordnen, soll nun der hierzu interessante, flüssigkeitstheoretische Hintergrund beleuchtet werden. Erst dann stellen wir die in den folgenden Kapiteln verwendeten Potentialterme zur Modellierung von Polymersystemen konkret vor.

### 1.3.2 Flüssigkeitstheorie als Rechtfertigung?

Ein beliebiges System der statistischen Mechanik kann stets durch den kompletten Satz  $\{g_j\}$ ,  $j = 1, 2, \dots$  von Korrelationsfunktionen  $j$ -ten Grades vollständig beschrieben werden. Wann immer man diese Kenntnisse besitzt, kann man aus den Korrelationsfunktionen eineindeutig alle dem System zugehörigen Potentialfunktionen berechnen. Dabei trägt jede Art von Wechselwirkung in additiver Weise zur HAMILTON-Funktion, wie dargestellt in Gleichung 1.23, bei [181]. Auf diesem Grundprinzip basieren beide in Abschnitt 2.4 vorgestellten Verfahren, um mesoskopische Kraftfelder anzupassen. Wie im vorhergehenden Abschnitt diskutiert, läßt es sich *in der Praxis* allerdings nicht bewerkstelligen, den kompletten Satz von Beziehungen  $g_j = g_j(\{\vec{r}_k\})$  zu bestimmen. Es stellte sich jedoch heraus, daß bei gewissen Klassen von Systemen schon die Kenntnis einer kleinen Untermenge der Funktionen  $\{g_j\}$  genügt. HENDERSON konnte für atomare Flüssigkeiten beweisen, daß die BOLTZMANN-Invertierung<sup>10</sup> der Paarverteilungsfunktion  $g_2$  unter bestimmten Umständen eindeutig ist [81]: demnach können sich (bei gegebener Temperatur und Dichte) zwei effektive Paarpotentiale, welche die exakt gleiche RDF erzeugen, um nicht mehr als eine Konstante unterscheiden.<sup>11</sup> Dieses Theorem gilt dann und nur dann, wenn *alle tatsächlichen* Kräfte des Systems über Paarwechselwirkungen vermittelt werden. In sehr vielen praktischen Fällen treten jedoch Mehrkörperwechselwirkungen auf, die in diesem strengen Sinn nicht zu vernachlässigen sind – so auch bei Polymeren oder Proteinen. Dann gilt immerhin

---

<sup>10</sup>Diese Formulierung steht abkürzend für folgendes Vorgehen: Man geht davon aus, daß eine observierte Verteilung gemäß der MAXWELL-BOLTZMANN'schen Regel der klassischen Mechanik entstanden ist. Demnach werden die Werte  $q_j$  einer Observablen realisiert mit der Wahrscheinlichkeit  $\omega(q_j) \propto \exp(U/k_B T)$ . Besitzt man also die gesamte Verteilung  $P_\omega$ , so kann man durch Logarithmieren direkt auf das zugrundeliegende Potential  $U$  schließen. Es wird in der Literatur oftmals als „potential of mean force“ bezeichnet [77].

<sup>11</sup>Diese Konstante kann absolut bestimmt werden, indem man berücksichtigt, daß das gesuchte Potential im Unendlichen den Wert 0 annehmen muß.

die abgeschwächte Aussage, daß zu einer gegebenen RDF eines Systems (mindestens) ein effektives Paarpotential existiert, welches genau diese RDF erzeugt [57]. Dieses Ergebnis ist für unsere Studien entscheidend: Erstens gestattet sie die prinzipielle Vorgehensweise der Molekularfeldnäherung und zweitens impliziert sie eine gewisse Freiheit wenn man versucht, ein Potential zu finden, welches eine vorgegebene RDF reproduziert. Dies erleichtert zwar die Suche zur korrekten Strukturbeschreibung eines Systems, erniedrigt jedoch gleichzeitig die Chance, daß das gefundene Potential außerdem thermodynamische oder dynamische Systemeigenschaften richtig wiedergibt. In Kapitel 2 testen wir daher ausführlich Reproduzierbarkeit, Stabilität und Eindeutigkeit vorgegebener Potentiale und Paarverteilungsfunktionen. Unsere Polymerstudien werden weiterhin belegen, daß verschiedenartige Potentialverläufe sehr ähnliche RDFs erzeugen können, während z.B. Druck oder Gyrationsradius gar nicht übereinstimmen (vgl. Abschnitte 4.3.2 und 5.1.3).

Auf analytischen Gebiet konnten auch gewisse Erfolge zur Behandlung von Systemen mit Mehrkörperwechselwirkungen erzielt werden. So konnte gezeigt werden, daß mittels wohlüberlegter Zusatzannahmen („Closure Relations“) Lösungen zu entsprechenden Integralgleichungen existieren, die nicht nur die Korrelationsfunktionen, sondern gleichzeitig das gesamte System vollständig beschreiben [181]. Diese Lösungen aufzufinden stellt jedoch ein hochkompliziertes, bis heute ungelöstes analytisches Problem dar. Sind die Mehrkörperwechselwirkungen dagegen so schwach gegenüber den Paarwechselwirkungen, daß man sie als Störung der HAMILTON-Funktion betrachten darf, kann man eine analytische Lösung für das effektive Paarpotential angeben [35]. Beinhaltet ein System weiterhin *höchstens*  $n$ -Körperwechselwirkungen, genügt die Kenntnis der Korrelationsfunktionen  $g_1, \dots, g_n$  zur exakten Reproduktion der beteiligten Potentiale [57]. Dies kann als Verallgemeinerung des HENDERSON-Theorems verstanden werden.

Im Bereich der Flüssigkeiten gab es daher verschiedene Ansätze, aus strukturellen Informationen ein effektives Paarpotential zu extrahieren. Dazu zählt z.B. der Ansatz von REATTO et al. [100, 139]. Hier wurde eine iterative Vorhersage-Korrektur Methode („predictor-corrector method“) benutzt, um durch analytische Betrachtungen ein Paarpotential abzuleiten. Dieser Ansatz erzielte gute Ergebnisse und konnte auf (geladene) Kolloide übertragen werden [137]. Auf einer ähnlich stark vergrößerten Längenskala können ganze Polymere als sogenannte „soft fluids“ dargestellt werden. Sie bestehen dann aus einem einzigen Teilchen (typischerweise dem Massenschwerpunkt) mit einem derart weichen Potential, daß sie einander vollständig durchdringen können. Hier sind vor allem die neuen Arbeiten von MURAT und KREMER [123], AKKERMANS et al. [6], sowie LOUIS et al. [31, 102, 103] zu beachten. Letztere diskutieren insbesondere die Frage der Eindeutigkeit von Abbildungen, die Rolle von Mehrkörperwechselwirkungen für die betrachteten Systeme und gehen auch auf die Anwendbarkeit und Grenzen des VAN DER WAALS-Flüssigkeitsbilds ein. Für unsere detaillierteren, mesoskopischen Betrachtungen sind diese Ergebnisse jedoch nur wenig relevant. Die hierzu vergleichbaren Ansätze mesoskopisch vergrößerter Polymerketten werden

in Abschnitt 2.2.2 diskutiert.

### 1.3.3 Typische Kraftfeld-Komponenten bei Polymersystemen

Atomistische Simulationen sind in der computergestützten Chemie besonders wichtig, da sie dank ihrer starken Auflösung vergleichsweise genaue, materialspezifische Ergebnisse liefern können. Daher benötigen sie hochoptimierte Kraftfelder. Ihre Struktur wird oft auch bei vergrößerten Simulationen eingesetzt. Es gibt mehrere Methoden, atomistische Kraftfelder zu entwickeln; ideal wäre die Ableitung aus der Quantenchemie. Allerdings sind selbst für einfache Moleküle die heutigen Computer nicht in der Lage solche Kraftfelder *ab initio* auszurechnen [149]. Also ist man auf empirische Methoden der Parametrisierung angewiesen [67, 118]. Im folgenden sollen die dazu verwendeten Kraftfeldarten kurz vorgestellt werden.

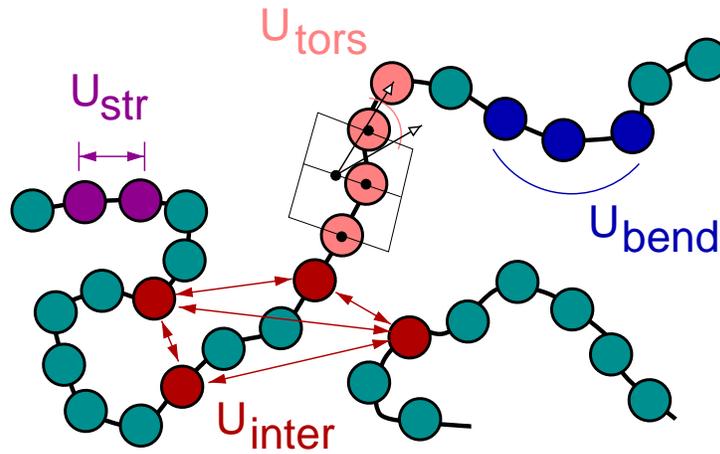
#### Allgemeine Form

Polymerkraftfelder für atomistische Simulationen bestehen in der Regel aus zwei Anteilen: den intra- und intermolekularen Wechselwirkungen. Beide Anteile enthalten ihrerseits eine Reihe von Termen, welche Energiebarrieren für Bewegungen und Verdrehungen von Polymerkomponenten beschreiben. Allgemein kann man die gängigsten Terme eines Polymerkraftfelds wie folgt zusammenfassen:

$$\begin{aligned} U_{\text{tot}} &= U_{\text{intra}} + U_{\text{inter}} & (1.25) \\ &= (U_{\text{str}} + U_{\text{bend}} + U_{\text{tors}}) + (U_{\text{vdw}} + U_{\text{es}}) \end{aligned}$$

Diese Terme finden sich auch in Abbildung 1.3 illustriert.  $U_{\text{str}}$  stellt das intramolekulare Potential dar, welches Streckungen und Stauchungen von Bindungen kontrolliert,  $U_{\text{bend}}$  umfaßt das (zumeist harmonische) Potential, welches durch Verbiegen eines Bindungswinkels entsteht und  $U_{\text{tors}}$  beschreibt die Torsionen von vier aufeinanderfolgenden Atomen in einer Polymerkette. Intermolekulare Potentiale sind  $U_{\text{vdw}}$ , das sowohl den repulsiven Volumenausschluß, als auch die anziehende LONDON'sche Dispersionswechselwirkung beschreibt und schließlich  $U_{\text{es}}$ , das elektrostatische COULOMB-Potential. Mit Ausnahme der intramolekularen Winkel-potentiale  $U_{\text{bend}}$  und  $U_{\text{tors}}$  handelt es sich also stets um Zwei-Körper-Potentiale. Ferner sind alle Potentiale außer  $U_{\text{es}}$  von Natur aus kurzreichweitig, d.h. sie zerfallen mit  $r^{-4}$  oder negativeren Potenzen. Diese Details werden später noch von Bedeutung sein.

Vergrößerte Kraftfelder sollen, wie eingangs angedeutet, in genau derselben Weise semiempirisch zusammengesetzt werden, nur daß es sich bei den kleinsten Baugruppen nicht mehr um Atome, sondern um Atomgruppen handelt, die sich wie ein einziges „Superatom“ verhalten sollen. Die verschiedenen Potentialterme werden gemäß ihrer Wichtigkeit für die anschließenden Optimierungen eingeordnet.



**Abbildung 1.3:** Illustration verschiedener Terme eines Polymerkraftfelds.  $U_{\text{inter}}$  steht für die intermolekularen Paarwechselwirkungen. Diese treten zwischen allen Monomeren unterschiedlicher Ketten auf, aber auch innerhalb ein und derselben Kette, wenn mindestens drei Monomere dazwischen liegen.  $U_{\text{str}}$ , das Bindungspotential, wirkt ebenfalls zwischen Paaren von Monomeren. Dagegen stellt das Bindungswinkelpotential  $U_{\text{bend}}$  eine 3-Körper-Wechselwirkung, und das Torsionspotential  $U_{\text{tors}}$  gar eine 4-Körper-Wechselwirkung dar. Sie sind, wie  $U_{\text{str}}$ , intramolekulare Kraftfeldterme, welche nur auf hintereinanderfolgende Monomere einer Kette wirken. Auf spezielle Parametrisierungen wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

### Spezielle intermolekulare Potentiale

Wie in Kapitel 2 deutlich werden wird, kommt der Optimierung der intermolekularen Potentiale  $U_{\text{vdw}}$  besondere Bedeutung zu. Die verwendeten Varianten seien daher hier kurz aufgelistet:

$$U_{\text{vdw}}^I(r) = \frac{a_6}{r^6} + \frac{a_8}{r^8} + \frac{a_9}{r^9} + \frac{a_{10}}{r^{10}} + \frac{a_{12}}{r^{12}} + A \exp(-Br) . \quad (1.26)$$

Darin sind z.B. enthalten das klassische LENNARD-JONES(6–12)-Potential [86]

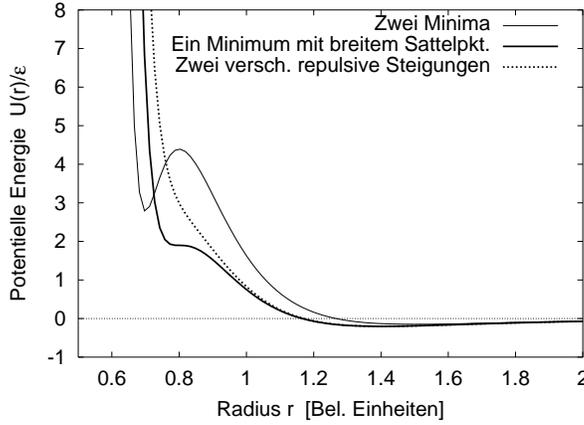
$$U_{\text{LJ6-12}}(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) , \quad (1.27)$$

oder das BUCKINGHAM(exp–6)-Potential:

$$U_{\text{exp-6}}(r) = A \exp(-Br) - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 . \quad (1.28)$$

Gleichung 1.26 besitzt also den Vorteil, sich an bekannte Potentiale anlehnen zu können, gleichzeitig aber eine größere Anzahl von Freiheitsgraden zu besitzen. Damit erhält man die Möglichkeit, weichere Potentiale mit ggf. mehreren Minima zu produzieren, wie in Abbildung 1.4 angedeutet. Dies hat sich im Falle niedermolekularer Flüssigkeiten bereits als sehr nützlich erwiesen [54, 112]. Der  $1/r^6$ -Term

taucht dabei in jedem der verwendeten Potentiale auf, denn er ist der führende, welchem eine physikalische Bedeutung beizumessen ist. Er ist von quantenmechanischer Natur und rührt von der korrelierten Bewegung der Elektronen in den beiden wechselwirkenden Teilchen her. Die resultierende anziehende Kraft tritt somit auch zwischen unpolaren Molekülen auf und wird (wie bereits oben erwähnt) als LONDON'sche Dispersionskraft bezeichnet. Ihre Stärke hängt in erster Näherung von der elektrischen Polarisierbarkeit und dem Ionisationspotential der beteiligten Teilchen ab.

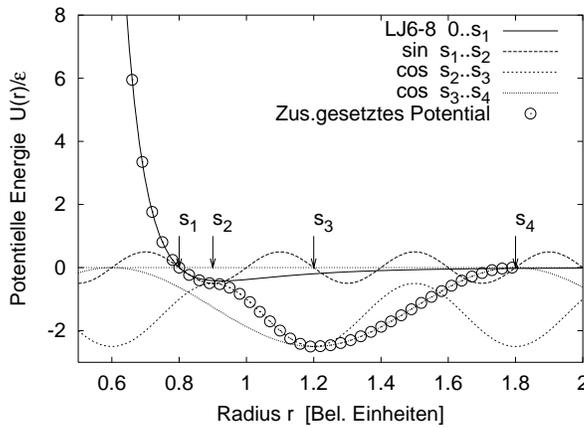


**Abbildung 1.4:** Beispiele von 6-8-10-12-Potentiale als Spezialfälle von  $U_{\text{vdw}}^I(r)$ . Man kann ein oder zwei Minima erzielen, sowie Sattelpunktvarianten erzeugen. Sie konnten erfolgreich zur Beschreibung breiter RDFs von niedermolekularen Flüssigkeiten eingesetzt werden [112].

Für manche Systeme hat sich aber selbst ein allgemeines analytisches Potential wie  $U_{\text{vdw}}^I$  als zu unflexibel herausgestellt. Wir sind daher als nächstes zu stückweise analytisch definierten Varianten übergegangen. Eine mögliche, allgemeine Form (mit Ausnahme einer stets neu anzupassenden Nullverschiebung, so daß  $V(r_{\text{cut}}) = 0$ ) ist die folgende:

$$U_{\text{vdw}}^{\text{II}}(r) = \begin{cases} \varepsilon_1 \left( \left( \frac{\sigma_1}{r} \right)^8 - \left( \frac{\sigma_1}{r} \right)^6 \right) & r < \sigma_1 \\ \varepsilon_2 \left( \sin \frac{(\sigma_1 - r)\pi}{2(\sigma_2 - \sigma_1)} \right) & \sigma_1 \leq r < \sigma_2 \\ \varepsilon_3 \left( \cos \frac{(r - \sigma_2)\pi}{\sigma_3 - \sigma_2} - 1 \right) - \varepsilon_2 & \sigma_2 \leq r < \sigma_3 \\ \varepsilon_4 \left( -\cos \frac{(r - \sigma_3)\pi}{\sigma_4 - \sigma_3} + 1 \right) - \varepsilon_2 - 2\varepsilon_3 & \sigma_3 \leq r < \sigma_4 \equiv r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (1.29)$$

die auch in Abbildung 1.5 illustriert ist. Es sei bemerkt, daß man bei diesem Potentialtyp auf die Bedingung der stetigen Differenzierbarkeit verzichtet hat. Ihre Überlegenheit gegenüber  $U_{\text{vdw}}^I$  resultiert vor allem aus der freieren Wählbarkeit der Parameter, wodurch mehrere Minima unabhängig voneinander optimiert werden können. Dies war vorher durch die geschlossene analytische Form nicht möglich. Z.B. legte die Lage eines ersten Minimums oder Sattelpunkts von  $U_{\text{vdw}}^I$  sehr stark den Verlauf des äußeren Potentialteils fest. Daher konnten sich Varianten von  $U_{\text{vdw}}^{\text{II}}(r)$  bei der Entwicklung von vergrößerten Polymerkraftfeldern durchsetzen [143]. Ähnliche Ansätze wurden kürzlich bei Kristallstrukturuntersuchungen verwendet [80]. Schließlich spielen rein numerische Potentiale eine große Rolle

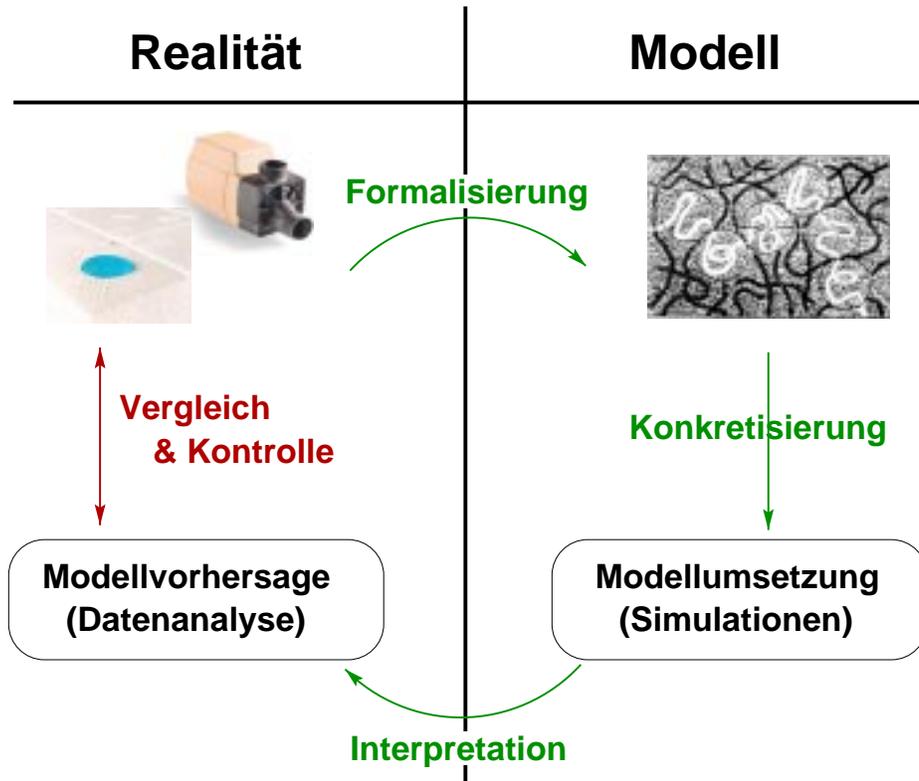


**Abbildung 1.5:** Darstellung eines stückweise zusammengesetzten, analytischen Potentials. Der repulsive Kern wird durch ein LENNARD-JONES(6–8)-Potential realisiert, die weiteren Anteile bestehen aus verschiedenen sinusförmigen Funktionen.

bei unserer Kraftfeldentwicklung. Wie sich herausstellte, sind diese zum Teil noch geeigneter als Potentiale der Form  $U_{\text{vdw}}^{\text{II}}(r)$ . Darauf wird in Kapitel 2 noch ausführlich eingegangen.

#### 1.3.4 Möglichkeiten und Grenzen

Kraftfelder, seien sie für atomistische oder mesoskopische Anwendungen entwickelt, eröffnen die Möglichkeit, Polymersysteme im Computer zu generieren und nach den Gesetzen der statistischen Mechanik Aussagen über ihr Verhalten unter bestimmten Voraussetzungen zu machen. Die Fülle der eingesetzten Modelle zeigt dabei, daß es *a priori* kein universelles, optimales Kraftfeld gibt. In der Tat hängt die Qualität eines Kraftfelds sehr stark von der jeweiligen Parametrisierung ab. Daher gibt es Grund genug, Ergebnisse von Computersimulationen mit gewissen Einschränkungen und Warnungen zu versehen [118]. Abbildung 1.6 stellt in diesem Zusammenhang den Prozeß der Modellbildung dar: Der erste Schritt ist die Formalisierung eines realen Systems in ein physikalisches Modell, dem gewisse idealisierte Annahmen zugrundeliegen. Hat man sich festgelegt und außerdem eine Parametrisierung gewählt, kann man Simulationen durchführen. Erst der Vergleich der nun resultierenden Modellvorhersage mit dem realen System eröffnet dann die Möglichkeit, die Güte des Modells zu beurteilen. Kraftfelder sind also stets an „harten Daten“ zu überprüfen. Desweiteren reduziert jedes Modell die Komplexität der Natur. Es wird also selbst im günstigsten Fall nur auf einen begrenzten Teil von Umgebungsbedingungen anwendbar sein. Da die Parameter nur selten eine physikalische Bedeutung besitzen, kann man *ohne Tests* auch *nicht* davon ausgehen, daß sie (zumindest) auf ähnliche Systeme übertragbar sind. Daher stehen in dieser Arbeit die Aspekte „Vergleich und Kontrolle“ immer wieder im Mittelpunkt der Betrachtung. In ihrem Lichte sind die erzielten Resultate zu interpretieren.



**Abbildung 1.6:** Computersimulationen im Prozeß der Modellbildung. Zur Beschreibung eines realen Systems muß dieses zunächst in ein physikalisch motiviertes Modell formalisiert werden. Konkretisiert man das Modell mit einem Kraftfeld, ist man dann in der Lage, Simulationen auszuführen und so eine Modellvorhersage zu treffen. Diese mit dem realen System zu vergleichen ist essentiell um die Güte des Modells zu überprüfen und damit eine sinnvolle Interpretation der Daten zu gewährleisten.

# 2 Systematische Entwicklung vergrößerter Polymerkraftfelder

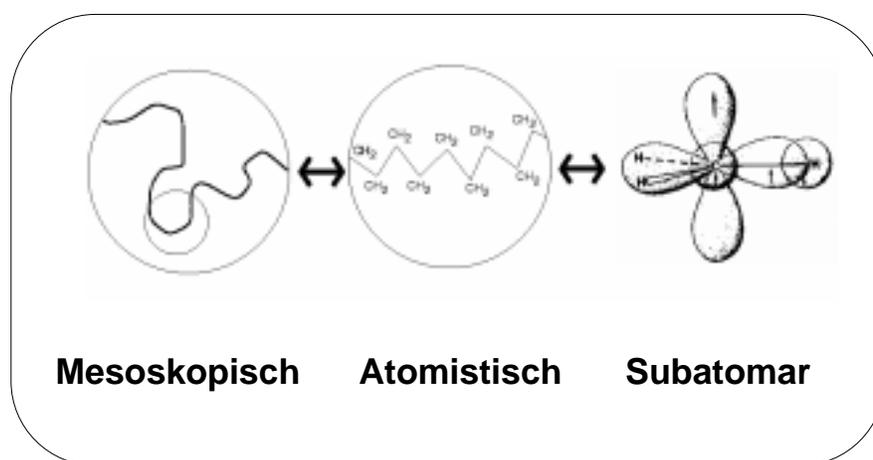
## 2.1 Hintergrund und Motivation

In diesem Kapitel werden zwei Grundprobleme von Polymersimulationen behandelt und kombiniert angegangen: Zum einen die systematische Modellbildung, zum anderen das Problem der Längenskalen.

Um reale Systeme der physikalischen Chemie detailgetreu zu simulieren, benötigt man stets ein problemspezifisch angepaßtes Modell. Systematische Modellbildung ist daher für die Entwicklung neuer Simulationsmethoden, wie beispielsweise dem „Coarse Graining“, sehr wichtig. Sie gliedert sich in zwei fundamentale Schritte: Zuerst wird ein allgemeines Modell entworfen und dann dessen freie Konstanten bestimmt. (Ein Beispiel einer solchen „Parametrisierung“ wäre die Bestimmung der Federkonstante, wenn man eine chemische Bindung durch das Modell einer HOOKE’schen Feder beschreiben möchte.) Erst die Parameter legen die Gestalt des Kraftfeldes entscheidend fest. Ihre Wahl ist für den Realitätsgehalt des gewählten Modells oft noch wichtiger als eine sinnvolle analytische Form.

Es zeigt sich, daß die Optimierung eines Parametersatzes für konkrete Systeme sehr zeitaufwendig ist – bedeutet es doch eine empirische „trial-and-error“ (Versuch-und-Irrtum) Suche, wie nach einer Nadel im Heuhaufen. Denn kann eine Federkonstante noch aus Schwingungsspektren bestimmt werden, so fehlt anderen Modellparametern häufig eine physikalische Bedeutung. Oder es fehlen geeignete Experimente, um die Kraftkonstanten zu bestimmen. Genaue, quantenchemische *ab initio* Rechnungen, mit denen Kraftkonstanten bestimmt werden, sind für große Systeme nicht durchführbar. Bei Mischungen (Polymerblends) oder wässrigen Systemen (Biopolymere) bleibt es noch unmöglich, alle Einflüsse der Umgebung in einer *ab initio* Rechnung zu berücksichtigen. Wichtiger noch, hat man es mit dem Grundproblem zu tun, daß die Modellparameter in der Regel auf nichtlineare Weise miteinander verknüpft sind. Man kann sie daher nur selten getrennt voneinander bestimmen, sondern ist auf eine gleichzeitige Optimierung angewiesen. Deswegen wird – besonders in der Chemie – gerne auf sogenannte Standardkraftfelder zurückgegriffen, die literaturbekannt sind (z.B. [43, 73, 87]) oder zusammen mit kommerzieller Simulationssoftware vertrieben werden. Diese sind jedoch meistens unzureichend für realistische Simulationen. Denn entweder wurden sie gar nicht optimiert oder für bestimmte Substanzklassen (z.B. Proteine)

unter bestimmten Bedingungen (z.B. wässrige Lösung) rein empirisch angepaßt. Das Ergebnis basiert dann teilweise auf dem subjektiven Eindruck des Benutzers. Dies gilt für atomistische, wie für vergrößerte Kraftfelder gleichermaßen. Die Notwendigkeit vergrößerter Kraftfelder resultiert nun daraus, daß in Polymersystemen sehr viele unterschiedliche Längenskalen auftreten. Typische Bindungslängen liegen im Bereich von  $10^{-10}$ m, während makroskopische Eigenschaften sich teilweise erst im Bereich von Millimetern zeigen. Atomistische Simulationen allein können eine solch große Spanne von Skalen nicht abdecken. Es liegt also nahe, auf einen Teil der Freiheitsgrade zu verzichten (d.h. das Polymer zu vergrößern) und so in die Lage zu kommen, das System effektiv länger simulieren zu können. Dieser Schritt wird bereits routinemäßig beim Übergang von der Quantenchemie hin zu atomistischen Betrachtungen vollzogen, vgl. Abbildung 2.1. Für mesoskopische Systeme gibt es bislang weder ein standardisiertes Abbildungsverfahren noch konkrete, systemspezifische Kraftfelder.



**Abbildung 2.1:** Verschiedene Längenskalen bei Polymersimulationen. Quantenchemische Informationen von subatomarem Niveau fließen routinemäßig in atomistische Simulationen ein [8, 84]. Wir wollen denselben Schritt für den Übergang von atomistischen zu mesoskopischen Simulationen etablieren.

Es wäre nun sehr vorteilhaft, wenn der Computer gerade im Falle der Systemvergrößerung nicht nur das fertige Modell simulieren, sondern auch bei der Suche nach den systemspezifischen Kraftfeldparametern eingesetzt werden könnte. Zwei sehr unterschiedliche Forschungsaspekte (automatisierte Parametrisierung und Modellvergrößerung) sollen also erstmals kombiniert angegangen werden. Wir betrachten die Kraftfeldkonstruktion dabei als sogenanntes „inverses Problem“: Finde ein Wechselwirkungspotential, welches eine oder mehrere vorgegebene RDF reproduziert. Dieser Ansatz wird auch durch die flüssigkeitstheoretischen Überlegungen gestützt, steckt in einer RDF doch idealerweise die vollständige Information eines gegebenen Systems (vgl. Abschnitt 1.3.2). Die Frage der Umsetzung steht im Zentrum der folgenden Betrachtungen.

## 2.2 Bisherige Lösungsansätze

### 2.2.1 Automatisiertes Finden von Parametern - ein technisches Problem

Erst seit wenigen Jahren haben sich in der computergestützten physikalischen Chemie einige automatische Methoden etablieren können. Eine frühe Idee stammt von NJO et al. [128]. Dabei wurde versucht, eine modifizierte „BERENDSEN-weak-coupling Methode“ zur Ein-Parameter-Optimierung einzusetzen: Die zeitliche Ableitung eines Kraftfeldparameters wurde mit der Abweichung von einer auf den Parameter sensitiven Zielobservablen gekoppelt. So konnte man Kraftfelder von Quecksilber und SPC-Wasser leicht verbessern. Diese Methode ist jedoch auf Fälle limitiert, in denen ein monotoner Zusammenhang zwischen Kraftfeldparameter und Observabler besteht. Sie läßt weiterhin den nichtlinearen Zusammenhang verschiedener Parameter völlig außer acht, was für das Wasserkraftfeld auch prompt zu Problemen führte [40]. NORRBY und LILJEFORS [129] verwendeten erfolgreich einen numerischen NEWTON-RAPHSON-Algorithmus sowie den Simplex-Algorithmus um simultan experimentelle und quantenchemische Daten von Ethan innerhalb des MacroModel-Software-Pakets anzupassen. Eine Kombination von genetischen Algorithmen und neuronalen Netzwerken wurde von HUNGER et al. [83] benutzt um ein Tripod-Kraftfeld für Metall-Modelle zu entwerfen. Das Netzwerk wurde hier mit einer Datenbank von experimentell gewonnenen Strukturinformationen trainiert.

Ein Simplex-Algorithmus wurde auch von DELLA VALLE et al. [46] verwendet, um intermolekulare Potentiale für MD Simulationen zu optimieren. Ihre Studien betreffen *ab initio* Berechnungen von Fluorwasserstoff in flüssiger Phase. Die Anpassung verlief hier gegen das *ab initio* Potential des Dimers. Auch im Kontext von Streuexperimenten wurden automatische Verfahren entwickelt um atomistische Wahrscheinlichkeitsverteilungen herauszufinden. So wurden z.B. Strukturfunktionen von einfachen Flüssigkeiten aus Neutronenstreuversuchen sowohl einer „umgekehrten MC“-Methode [109, 110], als auch einer „Empirischen Potential-MC“-Methode [163, 164] zugrunde gelegt. (Zu ersterer existiert seit neuestem auch ein MD Analogon [173].) Verwandte Ansätze wurden von LYUBARTSEV und LAAKSONEN verfolgt [104]. Sie benutzten atomistische MD Simulationsdaten um daraus effektive Potentiale beispielsweise für Lösungsmittelwechselwirkungen für ein DNA-System zu generieren [105]. Unser Ansatz der in Abschnitt 2.4.2 vorgestellten Struktur-Differenzen-Methode kann als Erweiterung der letztgenannten Methoden angesehen werden.

### 2.2.2 Vergrößerte Polymermodelle erstellen - ein wissenschaftliches Problem

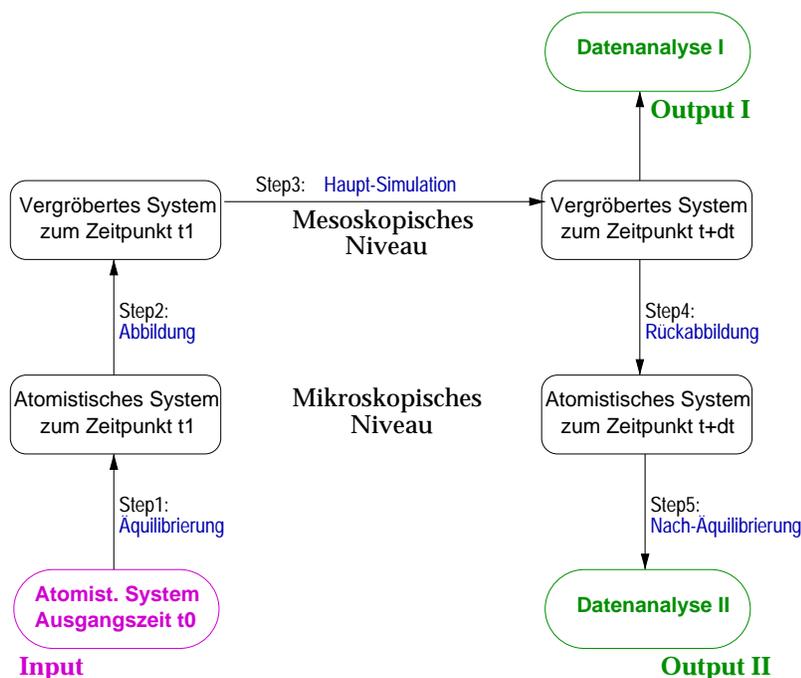
Die Situation zur Entwicklung von mesoskopischen Polymermodellen ist vielschichtig: erste Ideen, mikroskopische Kraftfelder zu vergrößern wurden bereits in den

50er Jahren entwickelt, als unterschiedliche Konformere von Polyethylen durch tetraedrische Strukturen beschrieben wurden [63]. Das „United atom model“ war ungleich erfolgreicher und wird noch heute routinemäßig zur Simulation von Vinylpolymeren eingesetzt [150]: Es verschmelzen hier Wasserstoffatome mit  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffen. Weiterhin bildete die Forschung des Skalenverhaltens von sehr einfachen Musterpolymeren einen großen Schwerpunkt. Hierbei handelte es sich zumeist um Untersuchungen von Irrflügen („Random Walks“ und „Self-Avoiding Walks“) von GAUSS’schen Ketten. Sie förderten viele wichtige Ergebnisse im Bereich von universalen Polymereigenschaften zutage [8, 48, 68].

Schwer tat man sich aber lange, wenn es um materialspezifische Vergrößerungen ging. Erst seit wenigen Jahren konnten einige Verfahren entwickelt werden. Sie sind zwar auf der technischen Seite recht verschiedenartig, haben aber alle zum Ziel, das Problem der Längenskalen durch Ausintegrieren von schnellen Freiheitsgraden anzugehen. An erster Stelle sind hier die Gittersimulationen zu nennen, wie z.B. das Bond-Fluktuationsmodell [16, 34, 132] oder das Hochkoordinations-Gittermodell [41, 50, 138]. Diese beinhalten jedoch durch die Diskretisierung auf Gitterpunkte eine Konformationseinschränkung und können ausschließlich für MC Simulationen eingesetzt werden. Einen weniger eingeschränkten Ansatz stellt das „Lattice Boltzmann“ Verfahren dar. Zunächst entwickelt zur Simulation von hydrodynamischen Effekten in Flüssigkeiten [19, 38, 39], hat sich das Verfahren auch im Bereich der Polymerforschung in Lösung etablieren können [4, 5]. Es handelt sich hierbei um einen effektiven Algorithmus, der das Polymer kontinuierlich, das Lösungsmittel jedoch auf einem Gitter behandelt. Diese Methode ist also für Polymerschmelzen nicht anwendbar. Auf dem Gebiet der Hydrodynamik wurden für noch höhere Längenskalen die miteinander verwandten Verfahren der „dissipative particle dynamics“ (DPD) und der „smoothed particle hydrodynamics“ (SPH) ausgereift [23, 55, 71, 82], und auch auf Polymersysteme angewendet. Die neueste Entwicklung in diesem Rahmen stellt Polymere als weiche Kolloide dar [31, 103]. Eine weitere Möglichkeit, größere Teile einer Polymerkette durch ein einziges, realistisches Superatom zu ersetzen, bietet der Ansatz von HEERMANN et al. [155, 180]. Diese Gruppe entwickelte ein Ellipsoid-Modell, dessen Wechselwirkungsparameter auf *ab initio* Rechnungen beruhen. Ein Bisphenol-A-Polykarbonatsystem wurde zu Testzwecken verwendet. Bisher war man jedoch nicht in der Lage, mit diesem Ansatz experimentelle Neutronenstreudaten zu reproduzieren. FORREST und SUTER [64] gingen einen anderen Weg, indem sie effektive Polymerpotentiale durch Zeitvergrößerung erzeugten. Schnelle Freiheitsgrade werden dabei als Fluktuationen um eine Gleichgewichtslage beschrieben und dann durch eine gemittelte Kraft ersetzt. Nachteil dieser Methode ist, daß man das detaillierte Modell nicht verläßt. Sie wird konsequenterweise lediglich zur schnellen Äquilibration atomistischer Systeme angewandt. Dazu ist im Falle langer Ketten in Schmelzen auch der Ansatz von THEODOROU et al. [108, 131] sehr nützlich. Hier wird ein sogenannter „Endbrückenschritt“ für Monte-Carlo-Simulationen eingeführt, welcher es ermöglicht, Kettenenden eines Moleküls auf ein benachbartes Molekül zu übertragen. So

konnte man beispielsweise ausrelaxierte Polyethylenketten bis zu einer Länge von  $C_{500}$  für anschließende Produktionsläufe verwenden [108].

Keines der bisher beschriebenen Verfahren ist universell für verschiedenartige Systeme einsetzbar. Den uns am nächsten liegenden Ansatz bietet wohl AKKERMANS [6]. Wie in unserem Fall werden hier Wechselwirkungen vergrößerter Polymermodelle gegen strukturelle Eigenschaften optimiert. Ziel und Methode sind jedoch andere als bei uns: Mit einer Monte-Carlo Stichprobenmethode werden Parameter von idealisierten harten Kugeln („blobs“), also sehr viel größeren Teilketten angepaßt. Obwohl dies für Schmelzen von Nutzen sein kann, verliert man auf diesem Weg allgemein sehr viele atomistische Details.



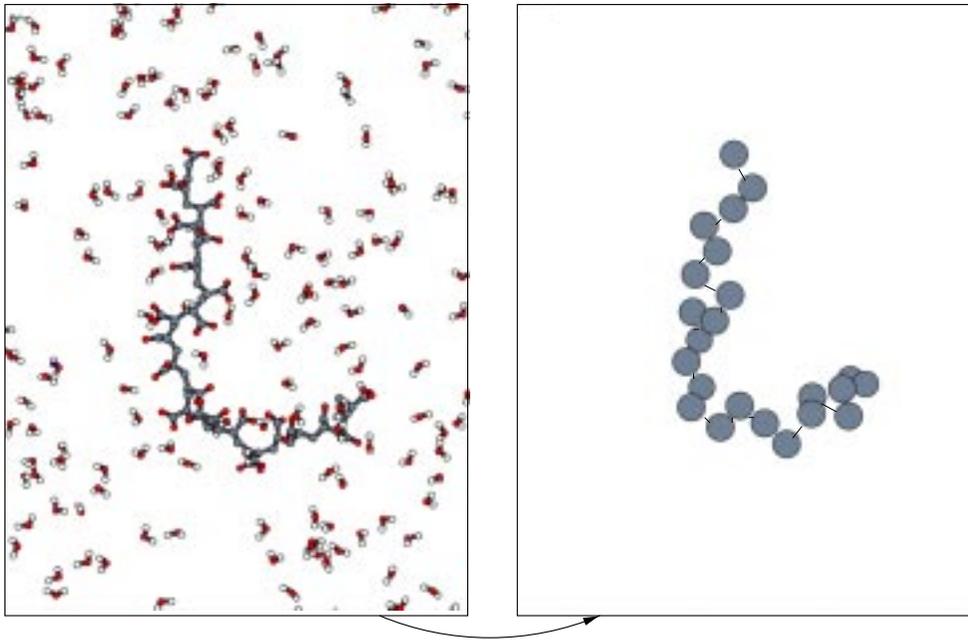
**Abbildung 2.2:** Idee eines nützlichen Vergrößerungsmechanismus. Das System wird zunächst solange atomistisch simuliert, bis eine Abbildung auf die mesoskopische Ebene möglich wird. Dort findet die Hauptsimulation statt. Eigenschaften, die lediglich auf dem Verhalten ganzer Monomere beruhen, können nun bereits ausgewertet werden. Größen, zu deren Berechnung atomare Details benötigen, werden erst nach einer Rückabbildung, samt Nach-Äquilibrierung bestimmt.

Weiterhin ermöglichen nur wenige der vorgestellten Methoden einen klar definierten Rückweg auf die atomistische Längenskala. Dies ist für eine Nachäquibrierung der schnellen Freiheitsgrade jedoch durchaus von großem Nutzen, da so zusätzliche, auf atomaren Daten beruhende Größen berechnet werden können (vgl. Abbildung 2.2). Dieses Kriterium wird in den Arbeiten von HAIRE et al. [76], sowie von TSCHÖP et al. [174, 175] erfüllt. In letzteren nahm man an,

daß die Wahrscheinlichkeitsverteilungen von Bindungslängen, -winkeln und Torsionen zwischen vergrößerten Superatomen direkt in voneinander unabhängige Funktionen faktorisieren. Diese Näherung stellte sich, nach Tests für drei verschiedene Polykarbonatderivate, als vertretbar heraus: Nach einer Rückabbildung auf ein atomistisches System stimmte die resultierende mikroskopische Struktur gut mit Neutronenstreuendaten überein [52]. Im Vergleich zu unserem Vorgehen unterscheidet sich TSCHÖPS Methode in folgendem Punkt: Die Winkelpotentiale für die vergrößerten Simulationen wurden aus quantenchemischen *ab initio* Berechnungen gewonnen. Ohne weitere Optimierungen wurden die daraus resultierenden Verteilungen BOLTZMANN-invertiert und als Potentiale eingesetzt. Dies hatte den Vorteil, daß man es mit einem parameterfreien, physikalisch motiviertem Modell zu tun hatte. Es beinhaltet jedoch auch den Nachteil, daß die Bedingungen, unter denen die Potentiale gewonnen wurden nicht den Bedingungen der späteren, vergrößerten Simulation entsprechen, und so nicht alle Freiheitsgrade optimal erfaßt werden konnten. Wie wir noch sehen werden sind diese Potentiale lediglich als erste Versuche im Verlauf einer Optimierung brauchbar und oftmals weit vom bestmöglichen Potential entfernt.

### 2.3 Mesoskopische Polymerkraftfelder - Konzeptionelles

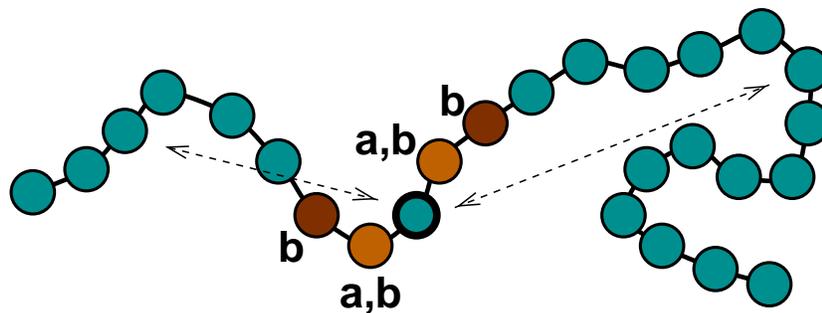
Um einen hohen Realitätsgehalt der vergrößerten Systeme von der methodischen Seite her zu garantieren, bilden wir im äußersten Falle eine komplette chemische Wiederholungseinheit auf ein sogenanntes „Superatom“ ab, wie z.B. in Abbildung 2.3 gezeigt. Der Vergrößerung geht weiterhin stets eine ausreichend lange atomistische Simulation voraus. Die dort entstandene Trajektorie (d.h. in regelmäßigen Zeitintervallen notierte Orts- und Geschwindigkeitsdaten) liefert alle nötigen Detailinformationen, welche zur Vorbereitung der Abbildung gemäß folgender Überlegungen ausgewertet werden. Kraftfelder für mesoskopische Polymere dürfen nicht ausschließlich energetische, d.h. lokale Aspekte des zugrundeliegenden mikroskopischen Modells enthalten. Beruhend auf Vielteilcheneffekten (vergleiche dazu auch Abschnitt 6.1) sind auch entropische Beiträge zu beachten, die sich in den Konformationsfreiheitsgraden der Kette widerspiegeln. Daher verwenden wir in erster Linie *strukturelle* Informationen von Ensemble-Größen wie die intra- oder intermolekularen Paarverteilungsfunktionen als Zielgrößen bei der Optimierung: es gilt ein Wechselwirkungspotential zu bestimmen, das eine oder mehrere vorgegebene RDF reproduziert („Inverses Problem“, vgl. Abschnitt 2.1). Die Trajektorie der atomistischen Simulation wird im Falle der Polymervergrößerung wie folgt ausgewertet. Zunächst entscheidet man sich für eine Abbildung. Hierzu muß man zwei Dinge festlegen: Erstens, wieviel Atome genau durch ein Superatom im vergrößerten Bild dargestellt werden sollen; und zweitens, wie die Position dieses Superatoms aus den beteiligten Atomen entstehen soll (z.B. Auswahl eines repräsentativen Atoms oder der Massenschwerpunkt aller Atome). Diese Festlegungen



**Abbildung 2.3:** Abbildung des atomistischen Systems auf ein mesoskopisches System im Falle der Polyacrylsäure (PAS). Je eine chemische Wiederholungseinheit wird auf je ein „Superatom“ abgebildet. Das Lösungsmittel Wasser taucht im vergrößerten Bild nicht mehr explizit auf. So verringert sich der Rechenaufwand erheblich und wird auf den interessanten Teil des Systems, das Polymer, konzentriert.

hängen stets vom Einzelfall ab und werden daher in den jeweiligen Abschnitten diskutiert. Hat man sich entschieden, durchläuft man die atomistische Trajektorie erneut und generiert aus ihr die mesoskopische Ausgangstrajektorie. Aus ihr werden alle Zielgrößen der Optimierung erstellt. Dieses Vorgehen haben wir erfolgreich an (atomaren und) niedermolekularen Flüssigkeiten getestet [112]. Jeweils ein bis drei Superatome entsprachen dabei einem Molekül. Intermolekulare Paarverteilungsfunktionen konnten auf diese Weise sehr gut reproduziert werden. Im Falle der Polymere, ob in Schmelze oder Lösung, genügen jedoch aufgrund der Konnektivität *intermolekulare* Betrachtungen allein nicht mehr. Aber auch die vollständige *intramolekulare* RDF kann sinnvoll ergänzt werden. Wir führen dazu partielle RDFs, bezeichnet als RDF-a und RDF-b, ein, um die verschiedenen Spitzen der gesamten intramolekularen RDF besser unterscheiden zu können. Die partielle RDF-a stellt dabei diejenige intramolekulare RDF dar, für die wir die direkten Kettennachbar-Superatome ignorieren, vgl. Abbildung 2.4. Dies kann in Computersimulationen sehr einfach und exakt umgesetzt werden. Bei der RDF-b werden dementsprechend die nächsten und übernächsten Kettennachbarn nicht berücksichtigt.

Zur technischen Umsetzung der automatischen Optimierung benötigt man drei Bausteine:



**Abbildung 2.4:** Illustration zur Definition der partiellen intramolekularen Paarverteilungsfunktionen (RDFs). Bei der RDF-a werden für jedes beliebig herausgegriffene Teilchen der Kette seine direkten Kettennachbarn nicht berücksichtigt. Entsprechend ignoriert man bei der RDF-b den nächsten und übernächsten Nachbarn.

1. Spezifizierung des zu optimierenden Kraftfelds, d.h. der funktionellen Form und der justierbaren Parameter bzw. Funktionen.
2. Eine Methode zur Bewertung der Qualität eines Testkraftfelds.
3. Regeln, nach welchen Testkraftfelder modifiziert werden um eine bessere Anpassung an die Zielfunktion(en) zu finden.

Letzterer (3.) wird durch die beiden im folgenden Abschnitt 2.4 vorgestellten Optimierungsalgorithmen verwirklicht. Sie aufzufinden stellt ein rein technisches und leicht zu implementierendes Problem dar, ebenso wie die von uns gewählte Bewertungsmethode (2.). Diese ist im Falle des Struktur-Differenzen-Verfahrens nur zur Kontrolle nötig; beim Simplex-Verfahren hängen die neuen Parameter vollständig von der Bewertung ab. Wir verwenden hierzu folgende Funktion(en):

$$f_{\text{tot}} = f_{\text{rdf}} + \sum_j w_j (\gamma_j - \gamma_{j_0})^2. \quad (2.1)$$

Dabei entsprechen die Größen  $\gamma_j$  optionalen, thermodynamischen Zielgrößen, wie dem Druck oder der Dichte, und  $f_{\text{rdf}}$  der Teilfunktion, welche die Struktur optimiert:

$$f_{\text{rdf}} = \int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} w(r) (g_{\text{target}}(r) - g_{\text{test}}(r))^2 dr, \quad (2.2)$$

wobei  $g_{\text{target}}(r)$  die Ziel-RDF, und  $g_{\text{test}}(r)$  die aktuelle Test-RDF repräsentiert. Zur Bewertung wenden wir also die Methode der kleinsten quadratischen Abweichung an. Dabei sind  $w(r)$  und die  $w_j$  Gewichtungsfunktion die es ermöglichen, gewisse Regionen stärker zu betonen als andere. In der Regel verwenden wir  $w(r) = \exp(-r/r_0)$ , um die kurzreichweitigen, strukturdominierenden Regionen einer RDF

stärker als die nahezu gegen 1 konvergierten Regionen ( $r \gtrsim 2\sigma$ ) zu bewerten.<sup>1</sup> In der Praxis wird die Integration stets durch eine Summe mit  $\Delta r \leq 0.02\sigma$  ersetzt, wobei  $\sigma$  dem repulsiven Anteil des intermolekularen Potentials (gemessen an seinen kleinsten Nulldurchgang) eines Superatoms entspricht.

Nun bleibt nur noch das Problem, die einzelnen Kraftfeldkomponenten und insbesondere deren funktionale Form zu spezifizieren. Dies hat sich als Kernfrage der Optimierung herausgestellt. Es zeigte sich, daß die physikalischen Eigenheiten eines jeden Systems detailliert berücksichtigt werden müssen, um es erfolgreich vergrößern zu können. Wir werden diesen Punkt daher für jedes Polymer einzeln besprechen. Die Strategie, in welcher Reihenfolge die einzelnen Potentialterme optimiert werden, ist jedoch universal. Da in jedem Fall viele Parameter bestimmt werden müssen, kann dies nur auf sequentielle Art und Weise geschehen. Im allgemeinsten Ansatz von Gleichung 1.25 sind fünf verschiedene Terme enthalten, wobei wir auf der mesoskopischen Skala, wenn möglich, auf explizit vorhandene Ladungen verzichten wollen. Die restlichen vier Terme kann man in eine Reihenfolge relativen Einflusses bringen:

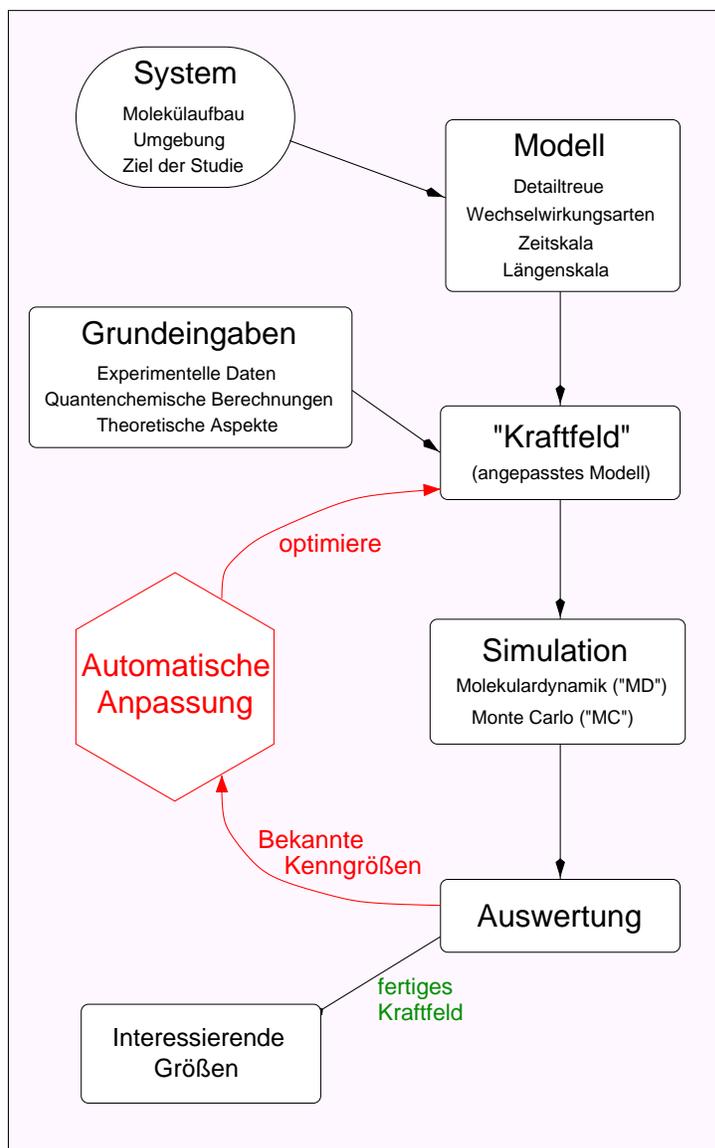
$$U_{\text{str}} \rightarrow U_{\text{bend}} \rightarrow U_{\text{vdw}} \rightarrow U_{\text{tors}} . \quad (2.3)$$

So macht es beispielsweise keinen Sinn,  $U_{\text{bend}}$  zu optimieren solange  $U_{\text{str}}$  schlechte Parameterwerte enthält, da der Bindungswinkel von der Bindungslänge abhängt; der umgekehrte Zusammenhang trifft jedoch kaum zu. Wie im folgenden gezeigt wird, konnten wir all unsere Optimierungen nach obigem Schema erfolgreich durchführen. Manche Potentiale hingen jedoch stärker *gegenseitig* voneinander ab als  $U_{\text{str}}$  und  $U_{\text{bend}}$ . Dies erforderte in manchen Fällen Nachbesserungen bereits voroptimierter Parameterwerte.

## 2.4 Automatische Iterationsmethoden

Wie bereits erläutert zielen wir darauf ab, den Computer systematisch bei der Suche nach den systemspezifischen, mesoskopischen Kraftfeldparametern einzusetzen. Denn die mathematisch basierte, automatische Optimierung macht die Parameterwahl nachvollziehbar und objektiver. Wir zeigen daher im folgenden, wie sich die Modellparameter eines Polymersystems (stellvertretend für eine größere Klasse physikalischer Systeme) automatisiert durch ein Computerprogramm finden lassen. Wir verwenden dazu, je nach Problemstellung, zwei verschiedene Iterationsverfahren: Die Simplex-Optimierung (im Falle weniger Parameter wie z.B. bei analytischen Potentials) und die Struktur-Differenzen-Optimierung (für frei

<sup>1</sup>Dabei gilt es gleichzeitig zu beachten, daß die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  aufgrund ihrer Berechnungsweise bei kurzen Distanzen stärker um ihren Mittelwert fluktuiert als bei langen Distanzen. Die Varianz  $\sigma_g^2(r)$  ist proportional zu  $g(r)/r^2$  [13]. Wir überzeugen uns daher zu Beginn einer Testreihe durch visuelle Prüfung davon, daß sowohl Ziel-RDF als auch Test-RDFs gut auskonvergiert vorliegen.



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung einer Kraftfeldoptimierung mit Hilfe eines Iterationsverfahrens. Entsprechend den Systemvorgaben entscheidet man sich für ein passendes, generisches Modell. Es soll das System näherungsweise beschreiben und enthält stets einige freie Parameter. Mittels diverser Grundeingaben legt man diese vorläufig fest und erzeugt so ein erstes Kraftfeld. Die automatische Anpassung verläuft nun so, daß vorgegebene Referenzwerte von parametersensiblen Kenngrößen mit Werten verglichen werden, die sich aus einer Simulation mit dem vorliegenden Kraftfeld ergeben. Je nach Abweichung legt der jeweilige Optimierungsalgorithmus dann einen neuen Parametersatz fest. Dieser Prozeß läuft so lange iterativ ab, bis eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Referenzwerten vorliegt.

wählbare Funktionsverläufe). Die allgemeine Vorgehensweise ist sehr ähnlich und kann wie folgt charakterisiert werden, vgl. Abbildung 2.5: Der Benutzer legt, dem jeweiligen System entsprechend, ein angemessenes, generisches Modell, d.h. die funktionelle Form fest. (Typische Bestandteile sind z.B. intramolekulare Bindungspotentiale in Form von GAUSS-Kurven, vgl. Abschnitt 3.1.2, oder die intermolekularen BUCKINGHAM- und LENNARD-JONES-Potentiale.) Die dort enthaltenen freien Parameter werden unter Berücksichtigung des Vorwissens mit Grundeingaben versehen. So generiert man ein erstes Kraftfeld. Dann folgt die Simulation und deren Auswertung. Hier werden auf den Parametersatz sensible Kenngrößen (die Zielfunktion) mit Referenzwerten verglichen. Dadurch erhält man einen Eindruck über die Güte des momentanen Kraftfeldes und kann somit einen Parametersatz mit physikalischen Größen verbinden. Der Algorithmus verändert nun automatisch die aktuellen Parameter und optimiert durch iterative Simulationsläufe und deren Auswertung das vorgegebene Kraftfeld. Die Details und Unterschiede der beiden verwendeten Optimierungsalgorithmen wird nun beschrieben.

### 2.4.1 Die Simplex-Methode

#### Der Algorithmus

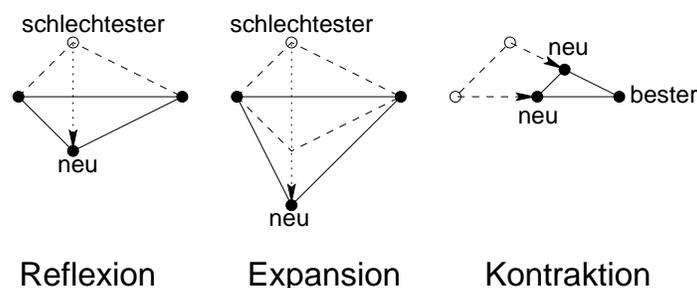
Ein *Simplex* ist eine Menge von  $d + 1$  Punkten  $p_k$  in einem  $d$  dimensionalen (Parameter-)Raum. Auf diesem Raum ist eine skalarwertige, durch Null nach unten beschränkte Funktion  $f(p_k)$  definiert. Gesucht wird das Minimum dieser Funktion [134].

Zu Anfang einer Optimierung wird ein Startsimplex vorgegeben. Die Optimierung selbst arbeitet iterativ. Dabei stehen drei verschiedene Arten von Iterationsschritten zur Verfügung: Reflexion, Expansion und Kontraktion (vgl. Abbildung 2.6). Jeder Schritt beginnt mit einer Reflexion: Der Punkt mit dem höchsten Funktionswert wird an der von allen anderen Punkten aufgespannten Hyperebene reflektiert. Hat dieser neue Punkt einen besseren Funktionswert als die anderen, wird von der Hyperebene weg expandiert, d.h. der Abstand von der Hyperebene zum neuen Punkt verdoppelt. Ist der reflektierte Punkt schlechter als die bisherigen, wird der Abstand halbiert. Falls dieser einen noch schlechteren Funktionswert hat, wird der gesamte Simplex auf den besten Punkt hin kontrahiert. Die Abstände aller Punkte zum Besten hin werden halbiert. Hiernach beginnt der neue Iterationsschritt mit einer Reflexion.

#### Umsetzung bei Polymersystemen

Um mit Hilfe der Simplexmethode Kraftfeldparameter zu optimieren benötigt man eine Zielfunktion

$$f_{\text{target}} = \sum_j f_j(\{p_k\}) = \sum_j \left( \frac{\langle \mathcal{A}_j(p_k) \rangle - \mathcal{A}_j^0}{\mathcal{A}_j^0} \right)^2, \quad (2.4)$$



**Abbildung 2.6:** Verschiedene Simplex-Iterationsschritte. Durch Reflexion und Expansion wird jeweils ein neuer Punkt im Parameterraum erzeugt, durch Kontraktion  $d$  neue Punkte, wenn  $d$  der Zahl der Parameter entspricht.

welche die Abweichung der in der Simulation berechneten Größen  $\langle \mathcal{A}_j(p_k) \rangle$  von ihren Referenzwerten  $\mathcal{A}_j^0$  beschreibt. Sie kann aus einer oder mehreren Teilfunktionen  $f_j$  bestehen, welche verschiedene Observablen des Systems beschreiben. Die Methode der kleinsten quadratischen Abweichung hat sich dabei als sehr praktikabel herausgestellt. Die Funktion wird so gewählt, daß für  $f_{\text{target}} = 0$  alle Observablen aus der Simulation mit ihren Zielwerten übereinstimmen. Damit kann jedem Parametersatz eine einzige Zahl zugeordnet werden, die seine Güte charakterisiert und somit die Grundlage der Optimierung liefert: Das Ziel ist es,  $f_{\text{target}}$  zu minimieren. Als Zielgrößen können thermodynamische (z.B. Dichte oder Verdampfungsenthalpie) [61] oder strukturelle [112, 143] Größen wie z.B. die Paarverteilungsfunktion (RDF) eines Systems dienen. Beide Fälle finden in dieser Arbeit Anwendung. Der Struktur-Optimierung kommt dabei besondere Bedeutung zu: es wird je nach System sowohl gegen intermolekulare, als auch gegen intramolekulare RDFs (oder deren Teile) optimiert.

Da in Anwendungen dieser Arbeit vor allem die Feinabstimmung der Parameter den zeitaufwendigen Teil der Modellanpassung darstellt, kam nur ein lokaler Minimierungsalgorithmus in Frage. Der Simplex-Algorithmus wurde gewählt, da er nur geringe Anforderungen an die zu optimierende Funktion stellt. So müssen weder die analytische Form noch Ableitungen bekannt sein – was für die vorliegenden Anwendungen gerade der Fall ist. Der Simplex-Algorithmus ist robust, jede Optimierung endet zumindest in der Nähe eines lokalen Minimums. Da er sich in kleinen Schritten durch den Parameterraum bewegt, sind auch Kraftfeldänderungen klein und Simulationen lassen sich sicher automatisch starten. Für die hier untersuchten Systeme können wir bis zu fünf Parameter gleichzeitig optimieren, bevor der Rechenaufwand selbst für schnelle Workstations zu groß wird. Denn jeder Optimierungsschritt beinhaltet eine vollständige MD oder MC Simulation, welche je nach Problem einige Stunden bis Tage in Anspruch nimmt. Weitere Details zur technischen Umsetzung (z.B. Shell-Skript-Implementierung, Parallelisierung mit Queueing-Systemen) finden sich gesammelt in Quelle [25]. Simplex-Optimierungen laufen in der Regel nach 20 bis 50 Schritten in eine von drei möglichen Abbruchbedingungen, die im Anhang II dargestellt werden. Je nach Größe

des Systems dauern sie auf einer 600-MHz-DEC-Workstation insgesamt zwischen wenigen Tagen und sechs Wochen.

### 2.4.2 Die Struktur-Differenzen-Methode

Trotz seiner Tauglichkeit bei der Modellvergrößerung von Polymeren besitzt die Simplex-Methode Nachteile: die allgemeine Form eines Potential muß bereits vor der ersten Iteration festgelegt werden, und das Ergebnis hängt von der dazu getroffenen Wahl, samt Wahl der Startparameter ab. Daher waren wir bestrebt, auch diese Einschränkungen fallenzulassen. Statt ihrer sollte ein Ansatz gefunden werden, der numerische Potentiale verwendet. Dazu entwickelten wir ein Verfahren, welches die Unterschiede zwischen strukturell basierten Zielfunktionen und dem aktuellen Parametersatz auf direkte Weise minimiert [146]. Es ist eine Verallgemeinerung der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Ideen von MCGREEVY et al. und SOPER (empirische Potential-MC-Methoden).

#### Der Algorithmus für Polymersysteme

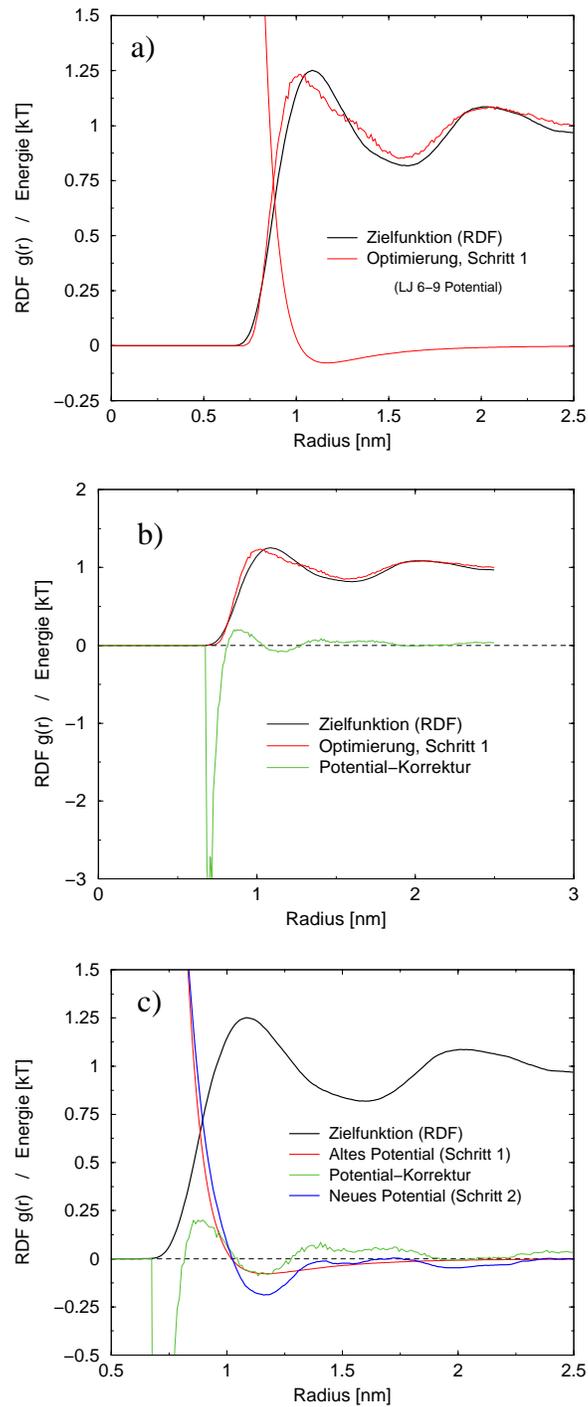
Die einzige Bedingung an die zu optimierende Funktion ist in der Praxis, daß sie tabelliert vorliegen muß. Als Beispiel stellen wir den Fall der intermolekularen Monomer-Monomer-Paarverteilungsfunktion einer Polyvinylalkohol-Schmelze vor. Optimiert werden soll das nicht-bindende Potential  $U_{\text{vdw}}$ . Man geht wie folgt vor: Zunächst wird ein Startpotential  $U_{\text{vdw}}^{(1)}$  generiert (z.B. ein analytisches LENNARD-JONES(6–9) Potential, gegeben in tabellierter Form). Damit wird das vorliegende System simuliert. So erhält man eine erste Test-RDF, wie in Abbildung 2.7a dargestellt wird. Die Test-RDF ist sehr wahrscheinlich nicht optimal: In unserem Beispiel gibt es allein während des ersten Anstiegs zunächst eine Region, in der sie unter der Ziel-RDF liegt (d.h. das zugehörige Potential ist dort zu repulsiv), gefolgt von einer Region, in der sie über der Ziel-RDF liegt (d.h. das zugehörige Potential ist dort zu niedrig). Dies kann korrigiert werden, indem wir das Verhältnis der beiden RDFs bilden und BOLTZMANN-invertieren, vgl. Abbildung 2.7b mit  $n = 1$ :

$$\Delta U^{(n)}(r) = k_B T \cdot \ln \left( \frac{g_{\text{test}}^{(n)}(r)}{g_{\text{target}}(r)} \right). \quad (2.5)$$

Das neue Potential für den zweiten Optimierungsschritt ergibt sich dann durch Addition von  $\Delta U^{(n)}$  zum Ausgangs-Testpotential (Abbildung 2.7c):

$$U_{\text{vdw}}^{(n+1)}(r) = U_{\text{vdw}}^{(n)}(r) + \Delta U^{(n)}(r). \quad (2.6)$$

Da die vorgenommenen Korrekturen nur im Mittel richtig waren, wird sehr wahrscheinlich auch  $U_{\text{vdw}}^{(n+1)}$  nicht das gesuchte Potential darstellen. Obiges Vorgehen wird daher so lange iteriert, bis wie beim Simplex-Algorithmus eine der drei Abbruchbedingungen erfüllt wird, vgl. Anhang II. Das Beispiel der RDF steht hier nur stellvertretend für eine oder mehrere beliebig zu optimierende Struktur-Observable



**Abbildung 2.7:** Illustration der Struktur-Differenzen-Methode am Beispiel einer Schmelze von Polyvinylalkohol. Man beginnt mit einem willkürlich festgelegten Potential (z.B. ein LENNARD-JONES(6–9)-Potential) und führt eine Testsimulation aus (Bild (a)). Indem man Testfunktion und Zielfunktion durcheinander teilt und das Ergebnis BOLTZMANN-invertiert, beschafft man sich eine Potential-Korrektur (Bild (b)). Das neue Potential für den nächsten Iterationsschritt erhält man durch Addition der Korrektur zum bisherigen, alten Potential.

$\mathcal{A}_k(q)$  des betrachteten Systems ( $q$  repräsentiert eine geeignete Koordinate). Die Iterationsvorschrift hat dabei immer dieselbe Form:

$$\Delta U_k^n(q) = k_B T \ln \frac{\langle \mathcal{A}_k(q) \rangle_{H_1^{(n)}}}{\langle \mathcal{A}_k(q) \rangle_H}. \quad (2.7)$$

Im Fall daß der Nenner den Wert 0 annimmt, wird das Testpotential auf einen endlichen, aber sehr hohen Wert gesetzt, um einen fehlerhaften Absturz des Algorithmus zu verhindern.<sup>2</sup> Im Gegensatz zur Simplex-Methode können hier nur bedingt thermodynamische oder andere Zusatzgrößen mitoptimiert werden. Ein Beispiel stellt der Druck in einer Polyisopren-Schmelze dar, vgl. Abschnitt 5.1.3 wo die Vorgehensweise beschrieben wird.

### 2.4.3 Tests der Struktur-Differenzen-Methode

Die Anwendbarkeit der Struktur-Differenzen-Methode hängt in großem Maße von der Güte der optimierten Potentiale ab: Sie sollten einerseits unabhängig vom jeweils gewählten Anfangspotential, und andererseits so kurzreichweitig wie möglich sein, da Strukturen bei größeren Abständen zu einem gewissen Teil durch das Potential bei kurzen Abständen festgelegt sind.<sup>3</sup> Daher haben wir einige Tests durchgeführt, um die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen. Zwei vieluntersuchte Modelle atomarer Flüssigkeiten wurden herangezogen: zum einen das sehr kurzreichweitige, rein repulsive WCA-Hartkern-Potential [7] (Reichweite:  $1.13\sigma$ , wobei  $\sigma$  (und  $\varepsilon$ ) wie in Gleichung 1.27), zum anderen das LENNARD-JONES(6–12)-Potential (Reichweite:  $2.5\sigma$ ), welches neben einem harten Kern auch einen langreichweitigen, attraktiven Teil besitzt. Beide Systeme bestanden aus  $N = 1024$  Teilchen und repräsentierten dichte Flüssigkeiten im  $NVT$ -Ensemble mit den reduzierten [7] Bedingungen

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon} = 1 \quad \text{und} \quad \rho^* = \frac{N\sigma^3}{V} = 0.85. \quad (2.8)$$

Wir simulierten beide Systeme mittels MD so lange, bis wir eine glatte Paarverteilungsfunktion berechnen konnten ( $O(10^6)$  Integrationsschritte). Dies geschah in einem Intervall von  $r \in [0; 4.5\sigma]$ , welches in Teilintervalle mit  $\Delta r = 0.01\sigma$  aufgeteilt wurde. Die so ermittelten, diskretisierten RDFs stellten jeweils die Zielfunktion der darauffolgenden Test-Optimierungen dar. Wir haben uns so den Vorteil verschafft, Systeme zu optimieren, deren Ideallösung wir schon kennen. Beide Systeme besitzen durch die Flüssigkeitsdichte eine stark strukturierte RDF, welche vom repulsiven Teil der Potentiale dominiert wird. In der Praxis (und daher auch hier) beginnen Optimierungen oft (in Ermangelung einer besseren Wahl) mit einer BOLTZMANN-Invertierung der RDF. Diese kann stark attraktive Anteile für mittlere und große Radien besitzen. Auch die Reichweite der Originalpotentiale ist

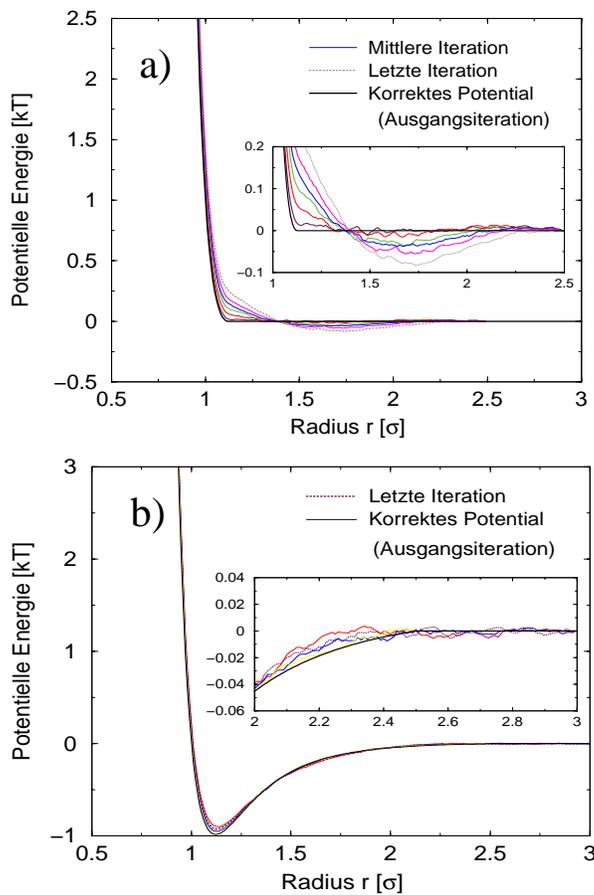
<sup>2</sup>Die Kenntnis des exakten Potentialwerts dürfte in dieser Region keine Rolle spielen.

<sup>3</sup>Ein kleiner technischer Grund ist außerdem, daß kurzreichweitige Potentiale weniger Rechenzeit brauchen.

normalerweise unbekannt. Unsere Testsysteme sind deshalb günstig, weil wir mit ihnen testen können, ob der BOLTZMANN-Ansatz ein künstlich langreichweitiges in ein korrektes kürzerreichweitiges Potential iteriert, und ob der Ansatz ein Ausgangspotential mit (starken) anziehenden Anteilen in ein rein repulsives Potential verwandeln kann.

### Stabilität einer bereits optimierten Funktion

Um die numerische Stabilität bereits korrekter Potentiale zu untersuchen, wurde für beide Testsysteme die Reichweite der Originalpotentiale mit der Nullfunktion verlängert. Diese Potentiale wurden als Ausgangspotentiale einer „Optimierung“ verwendet. Dabei stellten wir fest, daß die Stabilität zu einem gewissen Teil von der konkreten Implementierung des Algorithmus abhängt: Denn um destabilisierende statistische Fluktuationen (siehe unten) in den RDFs auszugleichen, sorgten wir für eine zusätzliche Glättung, zum einen der Test-RDF, zum anderen des neu berechneten Potentials. Diese entsteht z.B., indem man jeden Funktionswert durch das arithmetische Mittel seiner selbst und  $j = 2$  Nachbarn links und rechts



**Abbildung 2.8:** Test der Stabilität von bereits optimalen Potentialen, am Beispiel von (a) einer WCA-Hartkern- und (b) einer Lennard-Jones(6–12)-Flüssigkeit. Obwohl die Potentiale kurzreichweiger sind ((a):  $\approx 1.1\sigma$ , (b):  $\approx 2.5\sigma$ ), werden sie als Ausgangspunkt einer „Optimierung“ auf (a)  $2.5\sigma$  und (b)  $3.0\sigma$  herangezogen. In jedem Schritt wird sowohl die versuchsweise RDF, als auch das neu berechnete Potential einer 5-Punkt Glättung (arithmetische Mittelwertbildung) unterworfen. Der Verlauf der Potentiale bleibt über viele Iterationen lang recht stabil (Es wurde nur eine Auswahl eingezeichnet). Während die Kurven bei (b) um das Ausgangspotential schwanken, beobachtet man bei (a) eine gewisse Drift, welche die scharfe Kante beim repulsiven Anstieg glättet.

bildet („five point running average“). Für das WCA-Potential führten wir so 17 Iterationen mit ausgedehnter Reichweite von  $2.5\sigma$  aus. Die Gestalt des Potentials ändert sich dabei nur wenig, vgl. Abbildung 2.8a. Lediglich am Fuß des repulsiven Kerns ( $\approx 1.1\sigma$ ) bildet sich eine leichte Verschiebung aus, welche außerdem einen schwachen anziehenden Teil nach sich zieht. Die arithmetische Glättung bewirkt also, daß die scharfe Kante beim repulsiven Anstieg abgeschwächt wird. Stabiler verhält sich das auf  $3\sigma$  verlängerte LENNARD-JONES-Potential (Abbildung 2.8b). Es schwankt in der Stärke eines Rauschens ( $\approx 0.01\varepsilon/k_B T$ ) um das Originalpotential, bzw. im Bereich  $r \gtrsim 2.5\sigma$  um 0. In beiden Fällen bleibt die Übereinstimmung der RDF über den kompletten Iterationsverlauf stabil und weicht an keiner Stelle um mehr als  $\approx 5\%$  vom jeweiligen Zielwert ab. Die quadratischen Abweichungen von der Ausgangs-RDF haben wir, wie definiert in Gleichung 2.2, im folgenden exemplarisch für das WCA-Potential aufgeführt. (Die Ergebnisse sind hier für beide Potentialtypen sehr ähnlich). In der ersten Spalte („Step“) steht der aktuelle Iterationsschritt, in der zweiten Spalte („Ar-smooth“) die Abweichungen, wenn arithmetische Glättungen eingesetzt werden:

Step	Ar-smooth	Mag3-nosm	Mag1-nosm	Singlespl	Doublespl
1	0.0026123	0.0026123	0.0026123	0.0026123	0.0026123
2	0.0068125	0.0018892	0.0019382	0.0013802	0.0014114
3	0.0085264	0.004754	0.0011090	0.0014976	0.0011549
4	0.0074327	79.0025	0.0014850	0.0014871	0.0009701
5	0.0068120	-	0.0017036	0.0008091	0.0010141
6	0.0068746	-	0.0018424	0.0010889	0.0011153
7	0.0097385	-	0.0016955	0.0016853	0.0008751
8	0.0066802	-	0.0024783	0.0009804	0.0011256
9	0.0104934	-	0.0021949	0.0016253	0.0009985
10	0.0075101	-	0.0034890	0.0012731	0.0010750
11	0.0093471	-	68.6449	0.0014005	0.0007996
12	0.0077236	-	74.1061	23.7079	0.0007560
13	0.0101516	-	73.2665	76.5255	0.0009293
14	0.0073625	-	74.0854	-	0.0008094
15	0.0100265	-	84.6076	-	0.0008965
16	0.0092945	-	-	-	0.0009235
17	0.008068	-	-	-	0.0009219
...					
35	-	-	-	-	0.0010750
36	-	-	-	-	0.0006562
37	-	-	-	-	0.0014442

Die Resultate sind stabil für alle 17 Iterationen und pendeln sich bei einem Wert von ca. 0.01 ein. Um die Auswirkungen der Glättung besser einschätzen zu können, haben wir auch Versuche unternommen, auf sie zu verzichten. Dabei stellte sich schnell heraus, daß schon die RDF nicht mehr stabile, sinnvolle Resultate liefern konnte. Die dritte („Mag3-nosm“) und vierte („Mag1-nosm“) Spalte belegen dies,

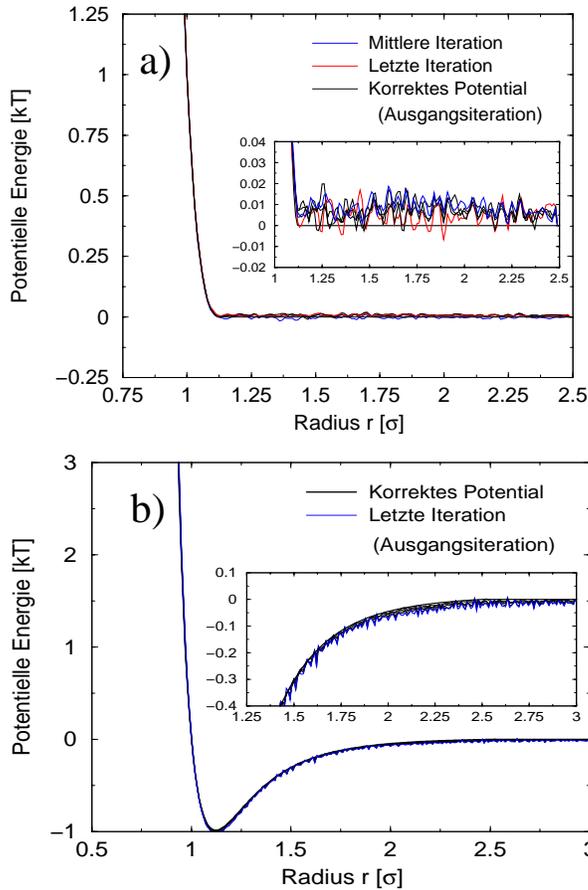
wobei wir bei den Iterationen der dritten Spalte die Potentialkorrektur probeweise mit einem Zusatzfaktor 3 multiplizierten, in der Hoffnung die Konvergenz beschleunigen zu können. Das Gegenteil war der Fall: Dies führte zur raschen Instabilität des Gesamtpotentials, und somit auch der RDF. Ohne Zusatzfaktor stimmt die Test-RDF über 10 Iterationen außerordentlich gut mit der Ausgangs-RDF überein ( $\lesssim 0.002$ ); Das System wird dann aber infolge der akkumulierten Rauschbeiträge zum Potential insgesamt instabil. Somit stellte sich die Frage, ob eine zur arithmetischen Mittelung alternative Glättung bessere Resultate erzielen würde. Dies gelang schließlich mit einem Ausgleichsspline.<sup>4</sup> Die Spalte „Singlespl“ zeigt das Verhalten der RDF wenn nur die Test-RDF, die letzte Spalte („Doublespl“) wenn zusätzlich auch das neue Potential geglättet wird. Die Qualität der Test-RDFs ist jeweils noch einmal besser als in allen vorherigen Fällen ( $\lesssim 0.001$ ). Die Stabilität wird aber erst bei der zweifachen Glättung erreicht (Abbruch der Iterationen nach Schritt 37). Diese Feststellungen können allesamt auch für das LENNARD-JONES-Potential getroffen werden. Eine Veranschaulichung der Ergebnisse mit Spline-Interpolation haben wir in Abbildung 2.9 dargestellt. Angesichts der sehr geringen Veränderungen beider Potentiale kann man die Struktur-Differenzen-Methode in puncto Stabilität als anwendungstauglich bezeichnen; die ursprünglichen Charakteristika des Ausgangspotentials bleiben selbst bei künstlich eingeführter Langreichweitigkeit erhalten.

### Reproduzierbarkeit einer optimalen Funktion

Die Abbildungen 2.10 und 2.11 ermöglichen eine Antwort auf die Frage, ob die in diesen Fällen *a priori* bekannten, korrekten Originalpotentiale reproduziert werden konnten. Grundsätzlich kann man sagen, daß für alle Optimierungsversuche die Zielfunktion, also die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$ , nach wenigen Schritten (in der Regel 3 – 10 Iterationen) so gut von den Testfunktionen getroffen wird, daß beide bis auf Strichdicke identisch sind.<sup>5</sup> Dies belegt die Effizienz der Methode. Wir können uns daher ganz der Frage der Potential-Reproduzierbarkeit widmen und betrachten dabei zunächst die WCA-Hartkern-Flüssigkeitssimulationen (Abbildung 2.10). Hier sind je nach Distanzbereich der Optimierung drei Fälle zu unterscheiden: Differenzbildung der Potentiale bis (a)  $4.5\sigma$ , (b)  $2.5\sigma$  und (c)  $1.6\sigma$ . Diese Werte ergeben sich aus der Lage der Täler in der Ziel-RDF. Diese sind günstiger zu wählen als die Berge, da sich hier lokal wenig Teilchen aufhalten und damit

<sup>4</sup>Durch eine Spline-Interpolation sollen  $n$  gegebene Punkte  $\{x_n\}$  durch eine möglichst glatte Kurve verbunden werden. Eine Spline-Funktion  $k$ -ten Grades  $S_{\{x_n\}}^k$  wird dazu aus  $n$  Polynomen  $k$ -ten Grades so zusammengesetzt, daß sie selbst und ihre ersten beiden Ableitungen an den Stellen  $x_j = 2, \dots, n - 1$  keine Sprungstellen besitzt. Ein Ausgleichsspline entspricht einer Polynomfunktion  $k$ -ten Grades, die jeweils eine Untermenge von  $k < m < n$  Punkten mit der geringsten quadratischen Abweichung annähert. Wir verwenden einen Algorithmus, der jeweils 5 benachbarte Punkte mittels eines Polynoms dritten Grades glättet [7]. Dieses Verfahren ist der arithmetischen Näherung nicht unähnlich: man kann sagen, daß sich nur die Gewichtung der beteiligten Werte verändert.

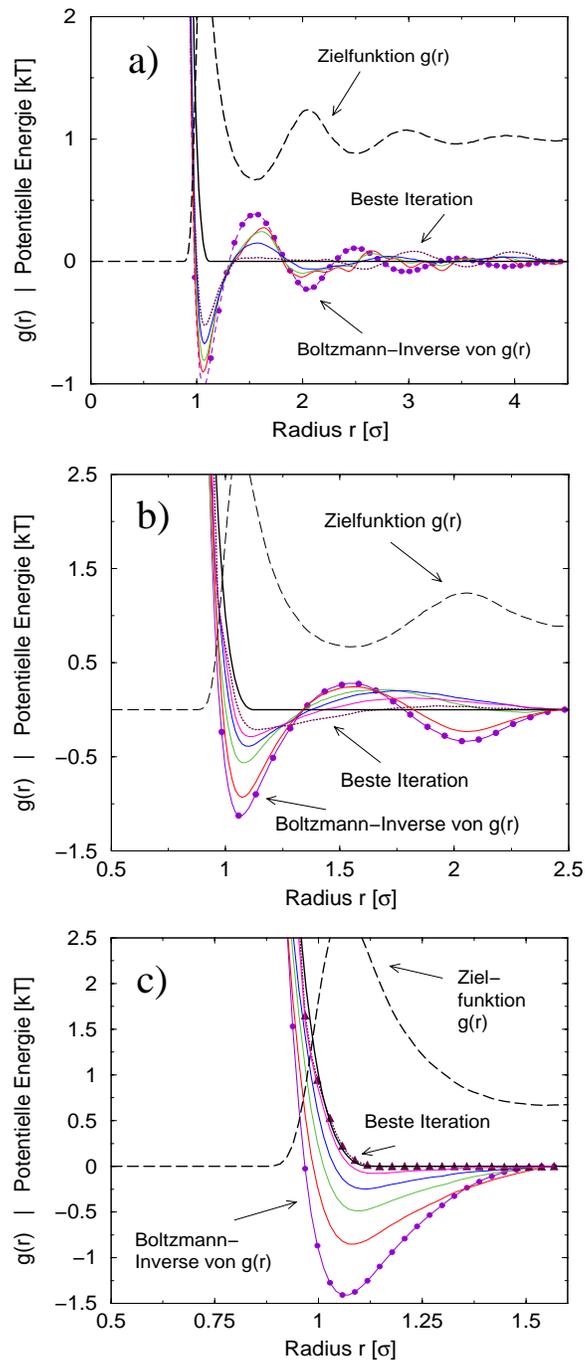
<sup>5</sup>Die Testfunktionen werden daher in den Abbildungen 2.8 bis 2.11 fast nie dargestellt.



**Abbildung 2.9:** Verbesserter Test der Stabilität von bereits optimalen Potentialen. Systeme und Vorgehensweise entsprechen der von Abbildung 2.8. Diesmal wurde als Glättung eine 5-Punkt Spline-Funktion implementiert. Die Potentiale bleiben über die komplette Versuchsreihe hinweg stabil; der Übersichtlichkeit halber werden nur einige exemplarisch gezeigt. Während der repulsive Teil fast ohne Abweichungen mit der vorgegebenen RDF übereinstimmt, kann man für den restlichen Anteil ein gewisses Rauschverhalten feststellen.

die Unstetigkeit der Kraft beim Eintritt in den Wirkungsbereich des Potentials erfahren.

Den langreichweitigsten Ansatz (a) haben wir 15 Schritte weit iteriert. Obwohl bis dahin noch keine Selbstkonsistenz für die Potentiale erreicht werden konnte, wurde aus Rechenzeitgründen auf weitere Iterationen verzichtet. Wie Abbildung 2.10a zeigt, gelang es nicht, den Außenbereich ( $r \gtrsim 1.5\sigma$ ) ins Rauschen zu drücken. Dennoch kann beobachtet werden, dass der Potentialtopf, welcher durch die Logarithmierung der Hauptspitze der RDF entstand, mit zunehmender Zahl der Iterationen kleiner wird. Auch sonst geht die Tendenz dahin, die langreichweitigen Strukturen des BOLTZMANN-invertierten Potentials ( $r \gtrsim 1.5\sigma$ ) über die Iterationen hinweg zu glätten. Dies gilt auch für den Ansatz (b), für welchen wir 28 Iterationen durchführten, ohne das Verfahren auskonvergieren zu können. Trotzdem geht die Gesamttendenz (Verlauf der Kurven) hier schon viel deutlicher in Richtung des WCA-Potentials. Die letzte (und beste) Iteration besitzt nur noch ein schwaches Minimum ( $0.2k_B T$ ); die Bereiche  $r \gtrsim 1.5\sigma$  sind gut im Rauschen untergegangen. Besitzt das Anfangspotential nur ein Minimum (Abbildung 2.10c), erreichen wir Konvergenz schon nach 13 Schritten. Wir können schließen, daß für hinreichend



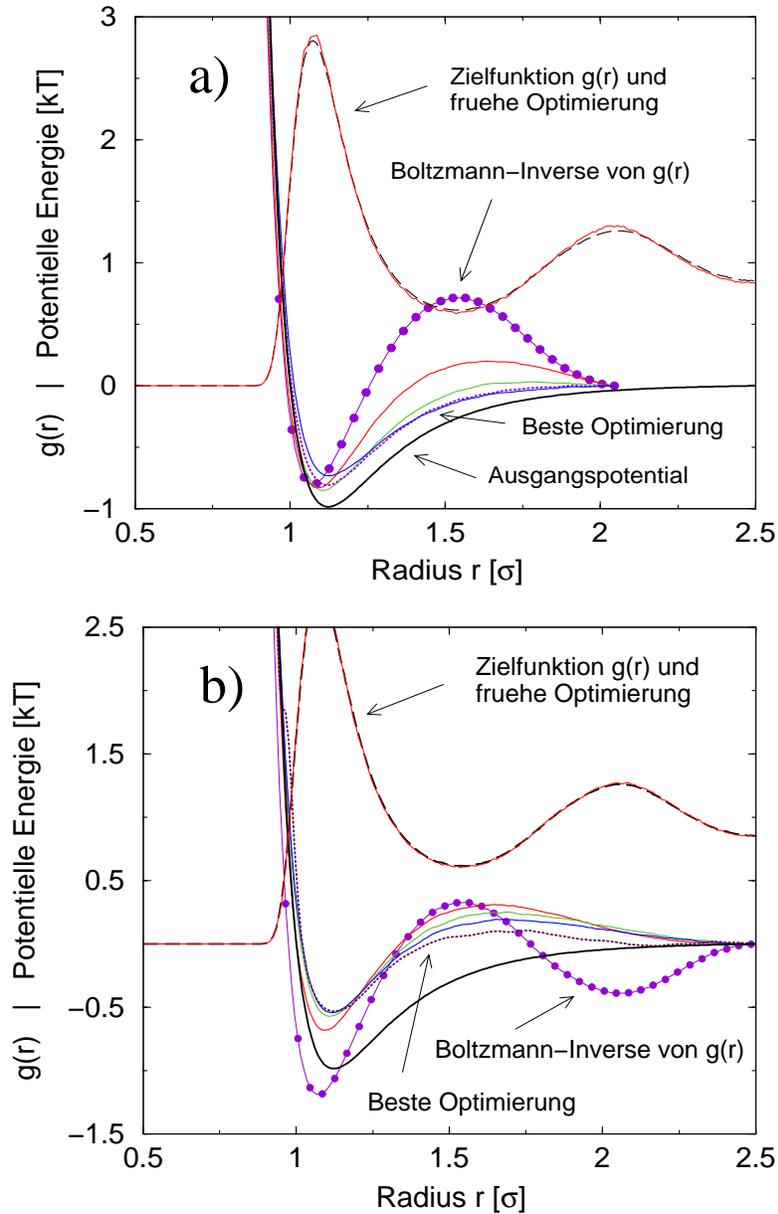
**Abbildung 2.10:** Test der Struktur-Differenzen-Methode mit Hilfe von drei rein repulsiven WCA-Hartkern-Flüssigkeitssimulationen. In allen Fällen beginnt die Optimierung mit dem jeweils auf Null verschobenen BOLTZMANN-invertierten Potential. Optimierungsbereich: (a)  $4.5\sigma$ , (b)  $2.5\sigma$ , (c)  $1.6\sigma$ . Der Übersichtlichkeit halber werden nur einige exemplarische Iterationspotentiale gezeigt. Die Zielfunktion  $g(r)$  kann jeweils sehr genau reproduziert werden, aber nur in Fall (c) ist das Potential der besten Iteration repulsiv.

klein gewählte Reichweite die Methode das rein repulsive WCA-Potential reproduzieren kann. Da die RDF nach wenigen Solvathüllen ( $r \gtrsim 2.5\sigma$ ) schnell gegen einen Wert von 1 strebt, haben alle Testpotentiale die Tendenz, sich dort um einen Wert von 0 einzupendeln. Wegen der hervorragenden Übereinstimmung von Test- und Ziel-RDF nach wenigen Iterationen, werden die Korrekturen jedoch bald sehr klein, was Anlaß zu technischen Modifikationen des Algorithmus gibt. Man könnte z.B. einen „Relaxationsparameter“  $\alpha$  als Vorfaktor von  $U_{\text{diff}}^{(n)}$  einbauen oder nach einer gewissen Anzahl von Iterationen versuchen,  $n \rightarrow \infty$  zu extrapolieren. Diese Ansätze konnten allerdings noch nicht umgesetzt werden.

Im Falle der LENNARD-JONES-Flüssigkeit führten wir zwei Optimierungen aus: (a) bis  $2.05\sigma$  und (b) bis  $2.5\sigma$ . Erstere besitzt also ein kurzreichweitigeres Potential als das Original. Wie Abbildung 2.11a zu entnehmen ist, erfahren die Teilchen außerdem zuerst eine Abstoßung, wenn sie in den Wirkungsbereich des Potentials eintreten. Diese kann nach einigen Iterationen völlig abgebaut, und Konvergenz erreicht werden. Auffällig an der besten Iteration ist, daß die *Potentialsteigung* bis ca.  $1.5\sigma$  sehr ähnlich zur Steigung des Originalpotentials verläuft, d.h. die Kräfte sind über einen großen Bereich nahezu identisch. Fall (b) verhielt sich nicht so. Obwohl der Optimierungsbereich genau der Reichweite des Originalpotentials entsprach, sorgte das durch BOLTZMANN-Invertierung hinzugekommene Minimum bei  $\approx 2.1\sigma$  dafür, daß sich die Konvergenz stark verlangsamte. Selbst nach den insg. durchgeführten 24 Schritten konnte kein auskonvergiertes Potential generiert werden. Das Minimum bei  $\approx 2.1\sigma$  wie auch der sich nach innen anschließende repulsive Teil konnten deutlich abgebaut werden. Das Hauptminimum ist im Vergleich zum Original ebenfalls abgeschwächt. Wegen des korrekt liegenden harten Kerns und der hohen Flüssigkeitsdichte gibt es in diesem Bereich auch wenig Aussicht auf Verbesserung durch weitere Iterationen. Zusammenfassend muß man daher sagen, daß für dieses System die optimierten Potentiale zwar in die korrekte Richtung tendieren und zu guten Resultaten für die RDF führten, eine Reproduktion des Originalpotentials jedoch nicht exakt gelang.

### Eindeutigkeit der optimalen Funktion

Die Abbildungen 2.10 und 2.11 belegen sehr deutlich, daß bei unseren Testsystemen qualitativ ähnliche, aber nicht identische Potentiale dieselbe Flüssigkeitsstruktur erzeugen können – die Zielfunktion der Optimierung, die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$ , stimmt schon nach wenigen Iterationen hervorragend überein. Dieses praktische Resultat steht im Widerspruch zu flüssigkeitstheoretischen Betrachtungen, welche (s.o.) eine strikt eindeutige Beziehung zwischen Potential und zugehöriger Paarverteilungsfunktion vorhersagen [77]. Numerisch scheint es hier einigen Freiraum in der Wahl des Potentials, bedingt durch die (tabelliert vorliegenden)



**Abbildung 2.11:** Test der Struktur-Differenzen-Methode mit Hilfe zweier Lennard-Jones(6–12)-Flüssigkeitssimulationen. In beiden Fällen beginnt die Optimierung mit dem jeweils auf Null verschobenen Boltzmann-invertierten Potential. Optimierungsbereich: (a)  $2.05\sigma$ , (b)  $2.5\sigma$ . Der Übersichtlichkeit halber werden nur einige exemplarische Iterationspotentiale gezeigt. Die Zielfunktion  $g(r)$  wird jeweils sehr genau reproduziert. Die optimierten Potentiale stimmen jedoch nicht exakt mit dem Originalpotential überein; die Steigungen sind bis ca.  $1.5\sigma$  sehr ähnlich.

Treppenfunktion-Näherungen (vgl. Kapitel 1.3.1), zu geben.<sup>6</sup> Diese Stärke der Methode kann sich gleichzeitig als Manko erweisen, dann nämlich, wenn man nicht ausschließlich an strukturellen Größen interessiert ist. In diesem Falle stellt sich die Frage, ob es nicht weitere repräsentative Größen gibt, gegen die man das System „nachoptimieren“ kann. Wir werden in Abschnitt 2.3 und bei der Diskussion der Polymersysteme auf diesen Punkt zurückkommen.

### Thermodynamische und andere Größen

Während die Paarverteilungsfunktionen in allen Testfällen schon nach sehr wenigen Iterationen übereinstimmen, muß das nicht in gleichem Maße für thermodynamische Größen zutreffen. Wir wollen daher kurz darauf eingehen, wie sich Druck  $p^*$  (besonders sensibel auf  $\sigma$ -Veränderungen), potentielle Energie pro Teilchen  $E_{\text{pot}}^*$  ( $\varepsilon$ -Sensibilität) und Selbstdiffusionskoeffizient  $D^*$  verhalten. Die Ergeb-

	$p^*$	$E_{\text{pot}}^*$	$D^*$
(a) WCA-Potential			
Originalpotential	4.1±0.4	1.1±0.1	5.2±0.1 e-04
Optimierung (a), bis 4.5 $\sigma$	6.1±1.2	4.2±0.5	2.4±0.1 e-04
Optimierung (b), bis 2.5 $\sigma$	4.4±0.5	0.5±0.1	4.9±0.1 e-04
Optimierung (c), bis 1.6 $\sigma$	4.5±0.5	1.3±0.1	5.0±0.1 e-04
(b) LJ-Potential			
Originalpotential	1.4±0.4	-4.9±0.4	4.5±0.1 e-04
Optimierung (a), bis 2.05 $\sigma$	3.7±0.2	-0.7±0.1	4.6±0.1 e-04
Optimierung (b), bis 2.5 $\sigma$	2.5±0.2	-3.0±0.2	4.0±0.1 e-04

**Tabelle 2.1:** Vergleich von thermodynamischen Größen für Tests der Struktur-Differenzen-Methode.  $p^*$  ist der Druck,  $E_{\text{pot}}^*$  die potentielle Energie und  $D^*$  der Diffusionskoeffizient. Alle Größen wurden in reduzierten Einheiten angegeben [7]. Für alle Testsysteme wurde jeweils der beste Iterationsschritt bezüglich der RDF verwendet. Die Numerierungen der Optimierungen beziehen sich auf die Teilabbildungen 2.10 und 2.11.

nisse haben wir in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Im Falle von  $p^*$  und  $E_{\text{pot}}^*$  ergeben sich bei fast allen Optimierungen signifikante Abweichungen vom Ausgangswert. Dies war für ein System mit hoher Dichte jedoch zu erwarten; geringe Potentialveränderungen können auch in realistischeren Systemen starke Auswirkungen auf die Thermodynamik besitzen [61]. Dieses Resultat legt eine Nachoptimierung gegen thermodynamische Größen nahe, wie sie für die Polyisopren-Schmelze (vgl. Kapitel 4) auch durchgeführt wurde. Interessant ist die Beobachtung, daß die Dynamik der Testsysteme, charakterisiert durch das Diffusionsverhalten, für nahezu alle Fälle mit der des Originalsystems übereinstimmt. Dieses Faktum wird bei der

<sup>6</sup>Man beachte, daß die *Kräfte* durch lineare Interpolation berechnet werden und somit stetige (jedoch nicht überall differenzierbare) Funktionen des Orts darstellen.

Analyse der Polyisopren-Schmelze ebenfalls zu beobachten sein und eine Rolle in der Interpretation der Daten spielen. Bei den Testflüssigkeiten liegt der Grund darin, daß der Diffusionskoeffizient im wesentlichen vom ausgeschlossenen Volumen abhängt, welches für die meisten Testpotentiale sehr gut mit dem Original übereinstimmte.

# 3 Polyacrylsäure - Ein Polyelektrolyt in Lösung

Polyacrylsäure ist ein wasserlöslicher Polyelektrolyt. Sie ist nicht nur von weitreichender industrieller Bedeutung (z.B. als Flockungsmittel, Klebstoff oder Superabsorber) [42], sondern wegen ihrer relativ einfach aufgebauten, chemischen Wiederholeinheit auch ein Prototyp für wissenschaftliche Untersuchungen. Atomistische Simulationen von Polymeren in Lösung sind besonders uneffektiv: die meiste CPU-Zeit wird für die Propagation der Lösungsmittelteilchen benötigt, während man hauptsächlich an den Eigenschaften des Polymers interessiert ist. Diese Systeme sind daher ideale Kandidaten für mesoskopische Simulationen. Wir wollen nun darstellen, wie eine Abbildung gelang, die essentielle Eigenschaften des atomistischen Systems in das mesoskopische System herüberrettet [143]. Dies ist entscheidend für den Realitätsgehalt des vergrößerten Modells, wie sich beim Vergleich mit experimentellen Daten zeigen wird (vgl. Abschnitt 3.4.3). Die Definitionen aller in diesem Kapitel neu eingeführten Größen finden sich in Anhang I.

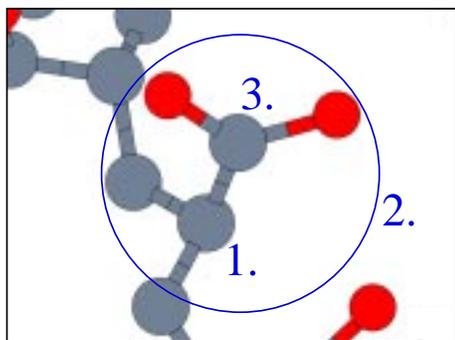
## 3.1 Voraussetzungen zur Simulation des vergrößerten Systems

### 3.1.1 Gestalt des vergrößerten Kraftfelds

Die Kraftfeld-Vergrößerung für Polyacrylsäure (PAS) basiert auf den atomistischen Daten von BIERMANN et al. [26]. Diese simulierten 9 ns lang einen vollständig deprotonierten, ataktischen Oligomerstrang bestehend aus 23 Monomeren, gelöst in 3684 Wassermolekülen.<sup>1</sup> Der Polymeranteil entsprach damit  $\approx 2.3$  Massenprozent; man kann somit von einer verdünnten Lösung sprechen. Die Simulationen fanden im  $NpT$ -Ensemble bei  $p = 1$  atm und  $T = 333.15$  K statt. Natrium-Gegenionen sorgten für die Ladungsneutralität des Systems, d.h. das Na-Salz eines 23-mers PAS wurde simuliert. Aufgrund der geringeren Größe der Seitengruppe erschien es sinnvoll, in diesem System ein komplettes Monomer auf ein Superatom in der Mesoskala abzubilden. Dabei sollte das Wasser vollständig entfernt werden, wie in Abbildung 2.3 gezeigt. Die erste Frage betraf die Definition der Aufpunkte der

---

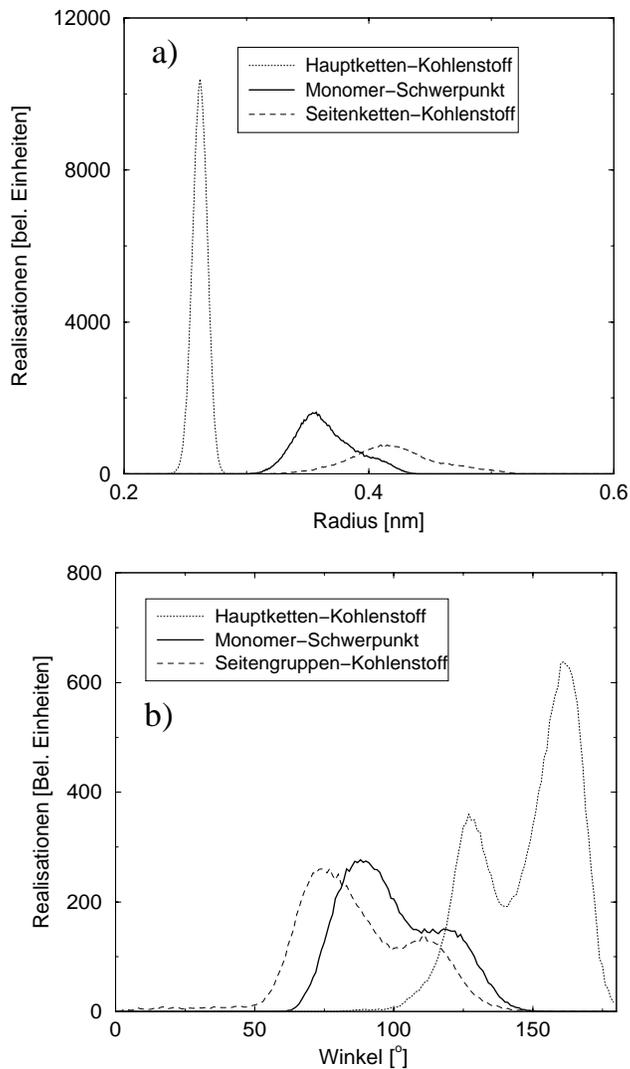
<sup>1</sup>Beim Makroion wurde das GROMOS-Kraftfeld [73] implementiert; Wasser wurde im Punktladungsmodell („simple point charge model“ (SPC)) dargestellt [21]. Weitere Details zu den atomistischen Simulationen finden sich in Anhang II.



**Abbildung 3.1:** Verschiedene Möglichkeiten um das Zentrum des mesoskopischen Superatoms bei der Polyacrylsäure zu definieren. Geht man davon aus, daß ein Superatom gerade einem Monomer entsprechen soll, bieten sich drei Optionen an: (1) das Kohlenstoffatom der Hauptkette, das mit der Seitengruppe verbunden ist, (2) der Massenschwerpunkt des Monomers und (3) das Kohlenstoffatom der Seitengruppe.

Superatome. Bei genauerer Betrachtung erschienen uns drei Möglichkeiten sinnvoll, wie in Abbildung 3.1 aufgezeigt: Entweder konnte man das zentrale Kohlenstoffatom der Hauptkette wählen, das mit der Seitengruppe verknüpft ist<sup>2</sup> (in Abbildung 3.1 mit einer (1) markiert), den Massenschwerpunkt des gesamten Monomers (2) oder das Kohlenstoffatom der Seitengruppe (3). Dabei liegt der Massenschwerpunkt meist in der Nähe der Verbindungslinie der Kohlenstoffe (1) und (3), also quasi zwischen ihnen. Um eine wissenschaftlich motivierte Entscheidung zu treffen, betrachteten wir an dieser Stelle die atomistische Trajektorie von BIERMANN. Gemäß den oben vorgestellten Möglichkeiten generierten wir aus dieser jeweils eine Superatom-Trajektorie der atomistischen Simulation und berechneten für diese die Abstands- und Winkelverteilungen zwischen den Superatomen. Sie finden sich in Abbildung 3.2. Die schärfste Spitze der Abstandsverteilungen (Abbildung 3.2a) stammt von der Hauptkettenkohlenstoff-Trajektorie (1). Dies war zu vermuten, weil benachbarte Superatome auf atomistischem Niveau direkt über zwei kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind, was vergleichsweise geringen Konformationsspielraum zuläßt. Im Gegensatz dazu besitzt die Seitengruppe, repräsentiert durch ihr Kohlenstoffatom (3), Rotationsfreiheit. Daher ist die Verteilung dieser Superatome sehr breit und wegen vier kovalenten, atomaren Zwischenbindungen um ein weiter entfernt liegendes Zentrum verteilt. Das Bild für den Massenschwerpunkt ordnet sich erwartungsgemäß dazwischen ein. Im Falle der Winkelverteilung (Abbildung 3.2b) fällt zunächst auf, daß Hauptketten-(1) und Seitengruppenkohlenstoffe (3) völlig unterschiedlich liegende Spitzen erzeugen. Erstere ähnelt dabei der Superatom-Verteilung, die sich für Polyethylen ergeben würde, mit der signifikanten Ausnahme des Fehlens einer weiteren, bei Polyethylen vorhandenen Gauche-Spitze [45, 135]. Die Hauptkettenatome von PAS verhalten sich also in etwa wie die des einfachsten Vinylpolymers, welches ausschließlich aus der Hauptkette besteht. Wir wollen dagegen die Eigenheiten der

<sup>2</sup>Wir verwenden hierfür ab jetzt die Verkürzung „Hauptkettenkohlenstoff“. Man beachte, daß dennoch zwei Kohlenstoffatome pro Monomer die Hauptkette bilden.



**Abbildung 3.2:** Zur Abbildung der Polyacrylsäure auf die Mesoskala: Intraketten-Abstandsverteilung (a) und Winkelverteilung (b) für drei verschiedene Optionen zur Wahl eines Superatomzentrums: Hauptkettenkohlenstoff, Seitengruppenkohlenstoff oder Massenschwerpunkt eines Monomers. Die Abstandsverteilungen sind unterschiedlich breit verteilt. Die Winkelverteilungen der Massenschwerpunkte und Seitengruppenkohlenstoffe sind qualitativ verschieden von der der Hauptkettenkohlenstoffe.

PAS so weit wie möglich betonen und auf die Mesoskala hinüberretten. Das Verhalten der Massenschwerpunktverteilungen (2) bot sich deshalb für unsere Wahl an. Denn im Falle der Winkelverteilung folgt sie bis auf eine Lageverschiebung völlig dem Seitengruppenverhalten. Da die Superatomabstände zusätzlich hinreichend eng verteilt waren, legten wir uns auf sie fest: Zentrum (2) stellte einen guten Kompromiß dar.

Bei der funktionellen Form des Kraftfelds folgten wir der Maxime, mit so wenigen Termen wie möglich auszukommen, um ein gut kontrollierbares Modell zu erhalten. Der Grundansatz entspricht Gleichung 1.25. Wegen obiger Maxime sahen wir in einem ersten Ansatz davon ab, ein Torsionspotential miteinzubauen.<sup>3</sup> Au-

<sup>3</sup>Torsionspotentiale sind in der Regel vergleichsweise schwach, so daß es hier möglich schien, ohne sie zum Ziel zu gelangen. Außerdem lassen sich möglichen Parametern nur schwer eine physika-

ßerdem verzichteten wir darauf, Ladungen explizit zu berücksichtigen, d.h. unsere Superatome waren neutral. Dieser Ansatz scheint auf den ersten Blick fragwürdig, bedenkt man die Langreichweitigkeit der COULOMB-Wechselwirkung. Unser Vorgehen rechtfertigt sich jedoch aus zwei Gründen. Erstens entspricht die BJERRUM-Länge  $l_B$  des Systems etwa der BJERRUM-Länge von Wasser ( $l_B \approx 0.714$  nm).<sup>4</sup> Oberhalb dieser Länge spielen COULOMB-Wechselwirkungen nur noch eine sehr untergeordnete Rolle. Da  $l_B$  ungefähr dem Abstand zweier Superatombindungen auf der Mesoskala entspricht, kann man sie daher in guter Näherung vernachlässigen, bzw. implizit in die nicht-bindenden Potentialterme einfließen lassen. Zweitens wurde in den atomistischen Simulationen aus obigem Grunde eine Reaktionsfeldnäherung (vgl. Anhang II) eingesetzt. Also wurden bereits auf diesem Niveau die COULOMB-Wechselwirkungen kurzreichweitig (mit Korrekturen für die langreichweitigen Anteile) behandelt.

Die Gestalt unseres mesoskopischen Kraftfelds für Polyacrylsäure ist damit vorerst komplett. Es besteht aus den drei Termen  $U_{\text{str}}$ ,  $U_{\text{bend}}$  und  $U_{\text{vdw}}$ . Wir betonen nochmals, daß Ladungen ebenso wie die Makroion-Lösungsmittel-Wechselwirkungen implizit vorhanden sind. Sie manifestieren sich in den Superatom-Trajektorien wie auch in den Paarverteilungsfunktionen, die wir als Zielgrößen verwenden (vgl. Abschnitt 2.3) - und somit in den mesoskopischen Potentialen.

### 3.1.2 Potentialparametrisierungen

Die komplette Optimierung sollte mit dem Simplex-Algorithmus durchgeführt werden. Die Strategie war daher, die zu behandelnden Potentiale so geschickt zu parametrisieren, daß sie auf einzelne Teile der RDF besonders sensibel sein würden. Um das Superatom-Bindungslängenpotential zu erzeugen, wurde die Ausgangstrajektorie der atomistischen Simulation herangezogen und die Verteilung zweier aufeinanderfolgender Monomer-Massenschwerpunkte untersucht (vgl. Abbildung 3.2a). Diese Verteilung als Funktion der Länge  $l$  kann in guter Näherung durch eine GAUSS-Kurve  $P(l)$  reproduziert werden. So erhält man mit Mittelwert  $\bar{l}$  und Standardabweichung  $\sigma_l$  die ersten beiden justierbaren Parameter der Optimierung, d.h.  $P(l) = P(\bar{l}, \sigma_l)$ . Um das zugehörige Potential  $U_{\text{str}}$  zu erhalten, wird die parametrisierte Verteilung im kanonischen Ensemble BOLTZMANN-invertiert:

$$U_{\text{str}}(l) = k_B T \ln(P(l)) . \quad (3.1)$$

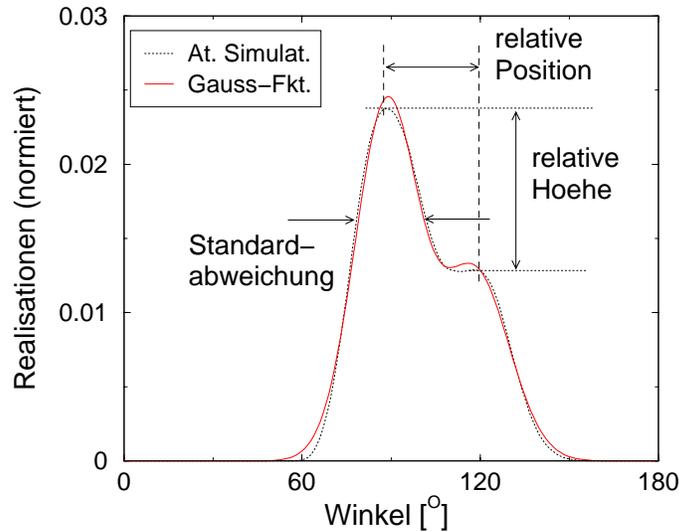
---

liche Bedeutung zuschreiben, was eine Optimierung zusätzlich erschwert.

<sup>4</sup>Die BJERRUM-Länge  $l_B$  charakterisiert die Stärke der elektrostatischen Energie relativ zur thermischen Energie. Sie entspricht dem Abstand, für welchen zwei Testteilchen mit Ladung  $e_0$  in einem System genauso viel elektrostatische wie thermische Energie besitzen: Es gilt  $(4\pi\epsilon_0\epsilon_{RF})^{-1}e_0^2/l_B = k_B T$ , mit der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$  und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{RF}$ . Eine nahe verwandte Größe ist die DEBYE'sche Abschirmlänge  $\lambda_D$ , welche in unserem System durch  $\lambda_D^{-2} = 4\pi l_B c_{GI}$  definiert werden kann, wobei  $c_{GI}$  der Zahl der Gegenionen pro Volumen entspricht. Sie gibt die Reichweite des COULOMB-Felds einer Probeladung an, bis dieses von seiner (ebenfalls geladenen) Umgebung effektiv abgeschirmt wird. Für das PAS-Wasser-System ergibt sich  $\lambda_D \approx 0.753$  nm, falls  $l_B \approx l_{B_{H_2O}} \approx 0.714$  nm.

Für die PAS-Massenschwerpunktverteilung bestimmten wir  $\bar{l} = 0.363$  nm und  $\sigma_{\bar{l}} = 0.022$  nm. Da dieser Freiheitsgrad sich schnell als so gut wie unabhängig von allen anderen herausstellte, wurden die Werte später weder geändert noch nachoptimiert.

Abbildung 3.3 zeigt die Winkelverteilung; auch sie kann leicht parametrisiert werden. Diesmal sind zwei GAUSS-Kurven nötig, was uns vier neue, physikalisch interpretierbare Parameter verschafft: relative Amplituden der Spitzen  $A_1/A_2$  (entspricht der Häufigkeit des Auftretens der Spitzenwinkel), die beiden Positionen der Spitzen,  $\alpha_j$ , sowie eine Standardabweichung  $\sigma^G$ . Letzteres wurde so festgelegt, um Parameter einzusparen. Wir gingen davon aus, daß eine Festlegung des Ver-



**Abbildung 3.3:** Bindungswinkelparametrisierung im Falle des mesoskopischen Modells der Polyacrylsäure. Die Verteilung, welche aus der Ausgangstrajektorie der atomistischen Simulation generiert wurde, kann durch zwei GAUSS-Kurven approximiert werden. So erhält man vier Optimierungsparameter.

hältnisses der Standardabweichungen auf den Ausgangswert  $\sigma_1^G/\sigma_2^G = 0.92$  keine nennenswerten Fehler oder Probleme in der Optimierung verursachen würde. (Für die Approximation der atomistischen Daten erhalten wir als Amplitudenverhältnis 1.72 : 1, als Zentrum der Spitzen  $88.5^\circ$  und  $118.2^\circ$ , sowie als Standardabweichungen  $10.7^\circ$  und  $11.6^\circ$ .) Für jeden Satz obiger vier Parameter erhalten wir folgendes mesoskopische Bindungswinkelpotential zwischen Superatomen:

$$U_{\text{bend}}(\alpha) = k_B T \ln(P(\alpha)/\sin \alpha) . \quad (3.2)$$

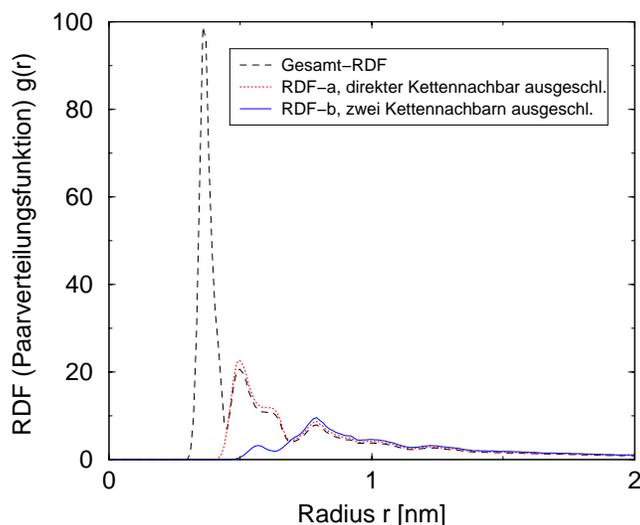
Als Startwerte für die Optimierung verwendeten wir die Werte, die sich aus der Näherung der atomistischen Ausgangstrajektorie ergaben (s.o.).

Es blieb das nicht-bindende Potential. Hierfür legten wir allgemein fest, daß dieser Potentialterm erst ab dem dritten Nachbarn innerhalb einer Kette („Nach-

barn 3. Grades“) wirken soll.<sup>5</sup> Prinzipiell standen alle in Abschnitt 1.3.3 vorgestellten Potentialformen zur Auswahl. Wir begannen mit dem einfachen Lennard-Jones(6–12) Potential. So verfügten wir über zwei weitere Parameter, um ein Gefühl für das Volumenausschlußverhalten der mesoskopischen PAS-Kette zu erhalten.

### 3.1.3 Festlegung der Zielfunktionen

Zum Beginn der Optimierung fehlte jetzt nur noch eine oder mehrere Zielfunktion(en). Da die atomistische Simulation nur ein Ketten-Makroion beinhaltete, mußten wir ausschließlich auf intramolekulare Strukturinformationen zurückgreifen. Eine Analyse der in Abschnitt 2.3 definierten partiellen RDFs deckte auf, daß die vollständige RDF geschickt zerlegt werden kann (vgl. Abbildung 3.4). Die erste Spitze stammte ausschließlich von den direkten Kettennachbarn. Dies sieht man daran, daß sie als einzige Spitze übrig bleibt, wenn man die RDF-a von der vollen RDF subtrahiert. Ähnliche Überlegungen zeigten, daß die nächsten beiden Spitzen



**Abbildung 3.4:** Intraketten-Paarverteilungsfunktionen des Monomer-Massenschwerpunkts von atomistisch simulierter Polyacrylsäure. Die erste Spitze stammt von direkt benachbarten Monomeren und die folgende Doppelspitze von den übernächsten Nachbarn. Danach beginnt der Einfluß der nicht-bindenden Wechselwirkungen.

von den zweitnächsten Kettennachbarn dominiert waren. Das Muster war praktisch identisch mit der Verteilung aus Abbildung 3.2b. Erst in der RDF-b traten die Einflüsse der Torsionen und ungebundenen Potentialterme zu Tage. Für die Optimierungsprozedur hatte dies folgende Konsequenzen: Wir verwendeten alle drei

<sup>5</sup>Als *nicht-bindende Kontakte* werden grundsätzlich alle Wechselwirkungen zwischen Monomeren klassifiziert, die nicht zwischen Nachbarn 4. Grades oder weniger stattfinden. Somit können sowohl intramolekulare, als auch alle intermolekularen Kontakte als „nicht-bindend“ gelten. Nachbarn 4. Grades kommt außerdem eine Sonderrolle zu: Im Falle der PAS wirkt auf dieser Distanz sowohl das Torsionspotential, als auch das nicht-bindende Potential. Das muß nicht zwangsläufig so gehandhabt werden und wird für jede Optimierung neu festgelegt.

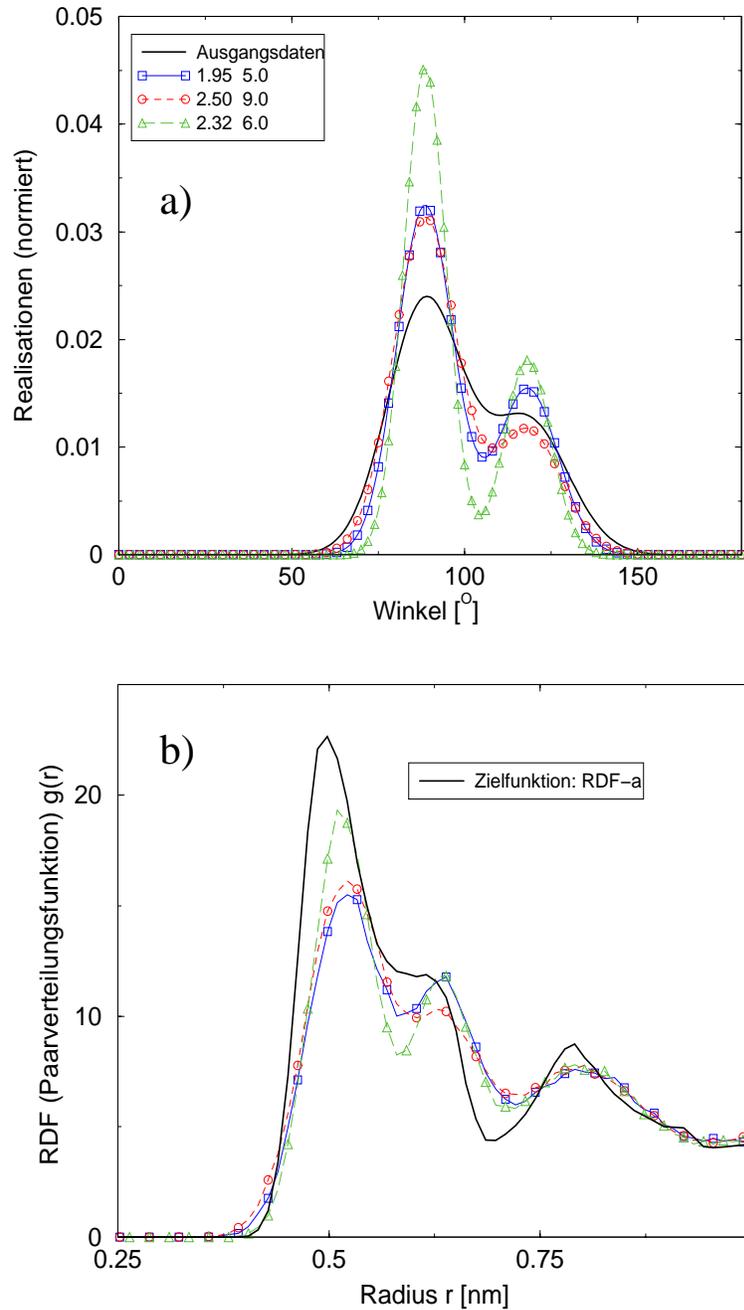
Paarverteilungsfunktionen, also die Gesamt-RDF, RDF-a und RDF-b, als Zielfunktionen. Dies harmoniert sehr gut mit unserer Strategie, der auf bestimmte Bereiche der RDF sensitiven Parametrisierungen. Wie in Abschnitt 2.3 erläutert, soll die Optimierung sukzessive vom stärksten Potential zum Schwächsten hin stattfinden. Dies bedeutet, daß man sich im Bild der Paarverteilungen von innen nach außen hin bewegt. Nachdem die direkte Bindung zweier Superatome bereits bestimmt war, begannen wir daher mit der Optimierung des Bindungswinkelpotentials  $U_{\text{bend}}$ . Dieses geschah gegen die für  $U_{\text{bend}}$  besonders sensible RDF-a als Zielfunktion. Wir hielten uns an folgende Vorgehensweise: Stimmt die Struktur der ersten Spitzen, hält man die Winkelparameter vorerst fest und optimiert  $U_{\text{vdw}}$  gegen die hier besser geeignete RDF-b. Darauf folgt eine gemeinsame Nachoptimierung gegen die volle RDF, da davon auszugehen ist, daß die betrachteten Freiheitsgrade nicht völlig unabhängig voneinander sind. Schließlich blieb die Frage zu prüfen, ob das erzielte Ergebnis zufriedenstellend im Sinne der Reproduzierbarkeit anderer Größen ist. Die gesamte Prozedur wollen wir im folgenden beschreiben.

## 3.2 Die Optimierungsprozedur

### 3.2.1 Erster Ansatz - keine Torsionen

Das mesoskopische System enthielt aus technischen Gründen 460 Teilchen (Zwanzig 23-mere, die nicht miteinander wechselwirkten). Die Simulationen fanden bei atomistischer Dichte<sup>6</sup> und Temperatur statt (vgl. Abschnitt 3.1.1). Während der Optimierung des Winkelpotentials gegen die RDF-a verwendeten wir grob abgeschätzte nicht-bindende Parameter des LJ Potentials ( $\epsilon = 0.2 - 1.75 k_B T$  und  $\sigma = 0.65 - 0.8 \text{ nm}$ ). Sie sollten in diesem Stadium lediglich für ein physikalisch sinnvolles Verhalten der Gesamtkette sorgen. Da sie erst ab dem dritten Nachbar-superatom wirkten, konnten wir erwarten, daß sie das Ergebnis dieser Optimierung nicht negativ beeinflussten. Abbildung 3.5 zeigt einige Testwinkelverteilungen (a), sowie die zugehörigen Test-RDFs (b). Man sieht deutlich, wie sensibel die RDFs auf Veränderungen des ursprünglichen Amplitudenverhältnisses und der Standardabweichung reagierten. Obwohl die Spitzen qualitativ reproduziert werden konnten, gab es noch viel Raum für Feinabstimmungen. Dies lag daran, daß das nicht-bindende Potential sich im Nachhinein als sehr schlecht herausstellte: der zu hohe Wert von  $\sigma$  sorgte für eine weitreichende Abstoßung und damit für eine zu starke, lokale Streckung der Kette, was die Bindungswinkelverteilung beeinflusste. Die wichtigsten Erkenntnisse nach einer Serie von Optimierungsversuchen waren einerseits, daß eine Veränderung des Amplitudenverhältnisses der atomistischen Simulation nicht zu einer systematischen Verbesserung des Ergebnisses führte und andererseits, daß dies auch weitgehend für die Lage der Spitzen galt. Eine weitere Beobachtung betrifft die Breite der vergrößerten Winkelpotentialtöpfe. Die

<sup>6</sup>Die entsprechende Dichte ergab sich, indem wir die Zahl der Monomere pro  $\text{nm}^3$ ,  $\rho_p$ , errechneten. Die Werte finden sich in Tabelle A.3.



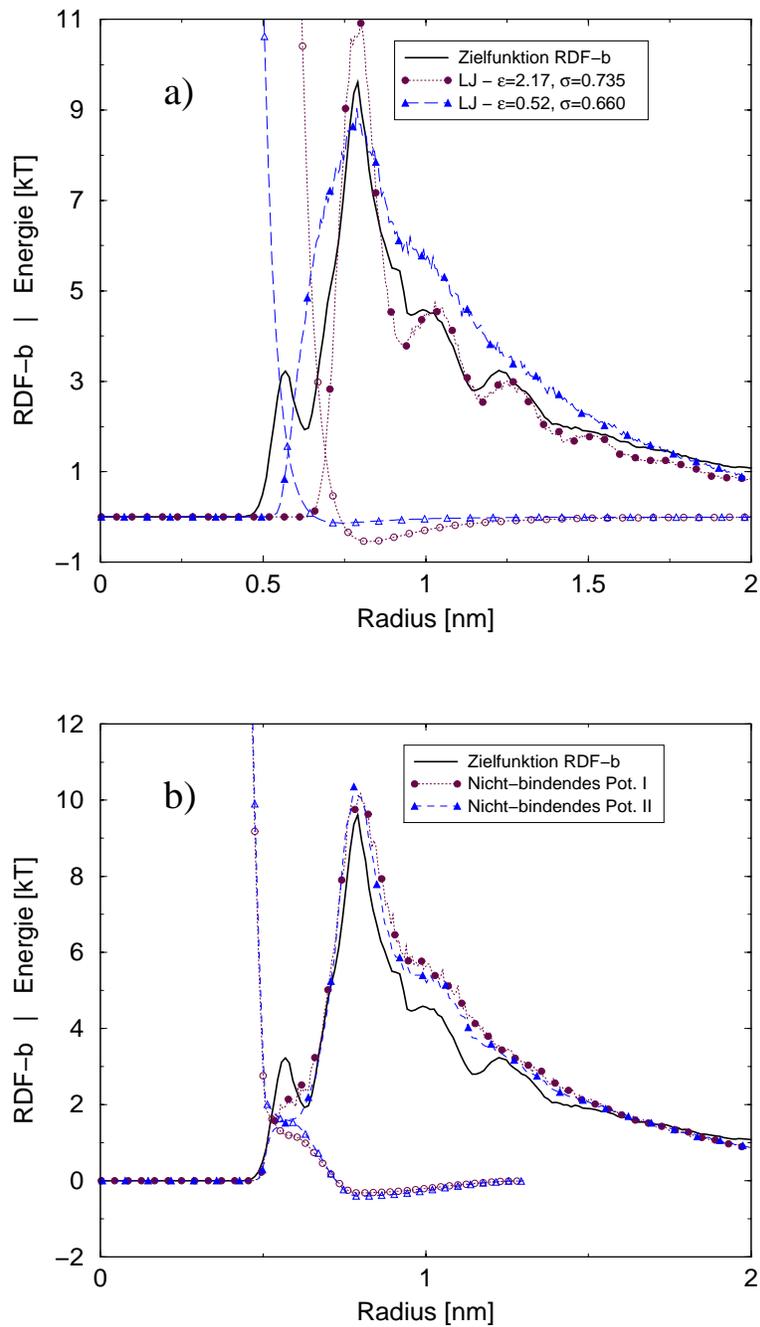
**Abbildung 3.5:** Optimierung des mesoskopischen Bindungswinkelpotentials von Polyacrylsäure gegen die RDF-a. (a) Parametrisierte Beispielveilungen, aus denen mesoskopische Testpotential generiert wurden. Hier wurden die relative Höhe der Amplituden (erste Zahl), sowie die Standardabweichungen (zweite Zahl) optimiert. (b) zeigt die resultierenden Paarverteilungsfunktionen. Für die nicht-bindenden Wechselwirkungen wurde ein LENNARD-JONES(6–12) Potential mit  $\varepsilon = 0.384 k_B T$  und  $\sigma = 0.74$  nm benutzt.

Standardabweichung der GAUSS-Kurven, die über Gleichung 3.2 zu  $U_{\text{bend}}$  führen, muß systematisch kleiner gewählt werden, als sie aus der BOLTZMANN-Analyse der entsprechenden atomistischen Verteilung herauskommt. Dies kann durch folgenden physikalischen Grund erklärt werden: Durch Invertieren der Output-Verteilung der atomistischen Simulation erhält man kein echtes Winkelpotential, sondern ein „potential of mean force“ bei endlicher Temperatur. Dieses muß breiter sein als eine Verteilung, die dem BOLTZMANN-Inversen einer potentiellen Energie bei  $T = 0$  K entspricht.

Nachdem klar war, daß die Feinabstimmung nicht allein durch Variation der Bindungswinkelparameter zu bewerkstelligen war, fixierten wir ein Zwischenergebnis und wandten uns dem nicht-bindenden Potential zu. Hier liefert Abbildung 3.6 einige typische Beispiele der Optimierung gegen die für dieses Potential sensiblere RDF-b. Wir begannen mit Variation von  $\varepsilon$  und  $\sigma$  des von atomistischen Simulationen bekannten und erfolgreichen LENNARD-JONES(6–12) Potentials. Diese Potentialform stellte sich allerdings schnell als zu unflexibel und dem System unangemessen heraus (vgl. Abbildung 3.6a). Denn es konnte nur entweder der Anstieg der ersten Spitze (bei  $r \approx 0.6$  nm) oder der Anstieg der Hauptspitze ( $r \approx 0.8$  nm) reproduziert werden. Dieser geriet außerdem zu steil aufgrund der 12. Potenz, die den repulsiven Teil des Potentials dominiert. Dies war zu erwarten, da es hier um das gemittelte Verhalten von Atomgruppen geht: Die Vergrößerung führt von Natur aus zu weicheren Potentialen verglichen mit denen, die für atomistische Modelle geeignet sind. Diese Überlegungen führten uns zu einer „Wunschliste“ an das gesuchte Potential. Wir brauchten:

1. einen repulsiven Kern, welcher sich an der Vorspitze orientiert,
2. ein kleines, sich anschließendes Plateau, um die Breite der Vorspitze kontrollieren zu können,
3. einen weiteren, vorgelagerten Kern, welcher auf die Hauptspitze sensibel ist,
4. einen anziehenden Außenbereich um den Abfall der RDF-b adäquat reproduzieren zu können.

All diese Bedingungen werden von Potential  $U_{\text{vdw}}^{\text{II}}(r)$  aus Gleichung 1.29 erfüllt. Mit 8 Parametern ist es sehr flexibel. Im Rahmen einer Simplex-Optimierung kann man diese jedoch nicht alle gleichzeitig optimieren, denn dies würde zu hohe Rechenressourcen verlangen. Außerdem würde der Simplex leichter in einem lokalen Minimum gefangen werden, das weit vom globalen Minimum entfernt liegt. Besonders problematisch wird es, wenn der Parameterraum von ein paar wenigen Variablen dominiert wird, was unserer Erfahrung nach häufig vorkommt. Der Ausweg orientierte sich an unserer globalen Strategie, die RDF von innen nach außen hin anzupassen: wir konzentrierten uns jeweils auf einen Unterraum von 3 – 5 Parametern und bewegten uns mit diesen von innen ( $\sigma_1; \varepsilon_1$ ) radial nach außen ( $\sigma_4; \varepsilon_4$ ). Abbildung 3.6b zeigt zwei Beispielergebnisse einer späten Optimierung, welche mit folgendem Parametersatz („Startsimplex“) gestartet wurde:



**Abbildung 3.6:** Optimierung des mesoskopischen nicht-bindenden Potentials von Polyacrylsäure gegen die RDF-b. Offene Symbole gehören zu den Potentials, gefüllte Symbole zu den entsprechenden RDFs.

#	sig1	sig2	eps2	eps3	eps4	Zielfunktion f_b
#1	0.505	0.065	0.5	2.5	0.3	44.1712
#2	0.510	0.065	0.6	2.0	0.4	17.8984
#3	0.520	0.053	0.4	2.3	0.5	23.8493
#4	0.505	0.060	0.5	2.1	0.5	19.0945
#5	0.505	0.068	0.6	2.4	0.4	34.4716
#6	0.510	0.060	0.4	2.2	0.6	24.4090

bei den zusätzlichen vor-optimierten Werten  $\varepsilon_1 = 14.0 k_B T$ ,  $\sigma_3 = 0.79$  nm und  $\sigma_4 = 1.3$  nm. Für fast alle Werte von  $\sigma$  ließen sich anhand des Profils der RDF-b gute Startwerte finden. Lediglich  $\sigma_4$  wurde willkürlich im Rahmen eines Bereichs festgelegt, in dem die LENNARD-JONES Test-Potentiale auf  $0.01 \cdot \varepsilon_{LJ}$  abgefallen waren. Die  $\varepsilon$  Werte stellten sich als sehr abhängig voneinander heraus und konnten nicht intuitiv angenähert werden, mit Ausnahme der Tatsache, daß  $\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \approx 2 k_B T$  ergeben sollte. Denn damit traf man die Vorspitze qualitativ am besten. Die beste Anpassung erreichte obiger Startsimplex nach 19 Schritten, mit einen bis zu vier Mal niedrigeren Wert der Zielfunktion  $f_b$ , verglichen mit dem Startsimplex:

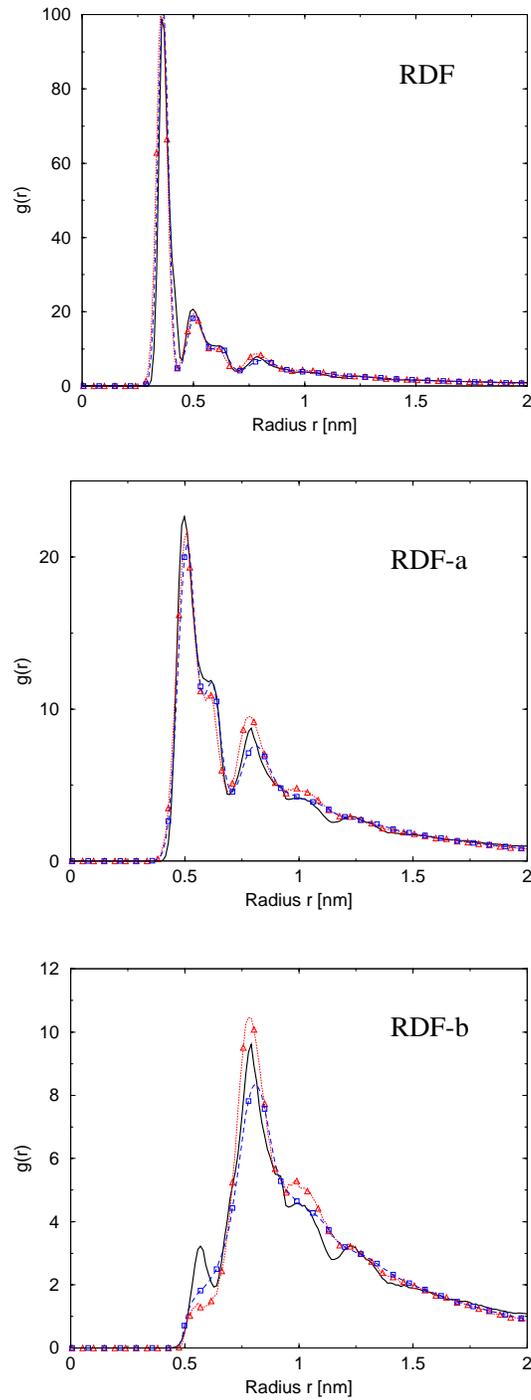
```
#19      0.505137 0.073784 0.750695 1.512260 0.314712 10.9107
```

Die Nachoptimierung gegen die RDF-a mit Zielfunktion  $f_a$  umfaßte diejenigen Parameter, deren Zusammenspiel sich auf nicht-intuitive Weise vollzog. Dies waren die Feinjustierung der Winkelspitze  $\alpha_2$ , die gemeinsame Winkelstandardverteilung  $\sigma^G$ , sowie  $\varepsilon_2$  bis  $\varepsilon_4$ . Wir geben erneut nur einige Beispiele aus dem Verlauf der Optimierung wieder:

#	alpha_2	std_G	eps2	eps3	eps4	Zielfkt. f_a
#2	(118.2)	(6.8)	0.70000	2.30000	0.35000	83.2977
#7	(118.2)	(6.8)	0.43000	2.54800	0.54000	50.2795
#8	(118.2)	(6.8)	0.37200	1.84720	0.56600	85.8116
.						
.						
#13	(118.2)	(6.8)	0.38720	2.30424	0.52202	48.9554
.						
.						
#7	117.031	6.74375	(0.39)	(2.31)	0.43750	47.1609
#24	116.060	6.71664	(0.39)	(2.31)	0.42876	41.0346
#33	116.555	6.76975	(0.39)	(2.31)	0.46314	39.4119
#42	116.709	6.76863	(0.39)	(2.31)	0.46324	37.843

Zahlen in Klammern wurden während der entsprechenden Simplex-Sequenz festgehalten. Das Endergebnis dieser ersten Gesamtanpassung (ohne Torsionen) findet sich in Tabellen A.4 und A.5.<sup>7</sup> Wie Abbildung 3.7 zeigt, kann das Verhalten der atomistisch simulierten Polyacrylsäure auf mesoskopischem Niveau für die Paarverteilungsfunktionen richtig reproduziert werden.

<sup>7</sup>Wir sind grundsätzlich bestrebt, den Textfluß so wenig wie möglich zu stören und die harten Daten so geschlossen wie möglich zusammenzustellen. Wann immer daher Tabellen im direkten

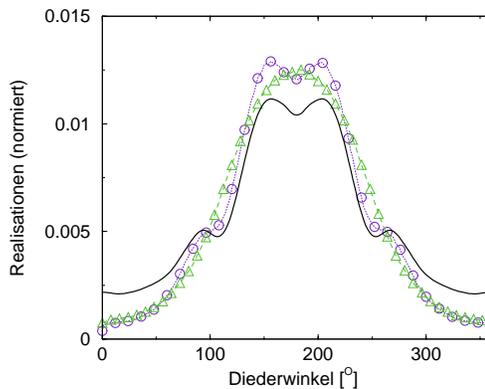


**Abbildung 3.7:** Endergebnis der Optimierung eines mesoskopischen Modells von Polyacrylsäure. Fette Linien: Ziel-RDFs, aus der atomistischen Simulation generiert. Dreiecke: Kraftfeld ohne Torsionen. Quadrate: Kraftfeld mit Torsionen. Alle Eigenschaften der Paarverteilungsfunktionen konnten zumindest qualitativ reproduziert werden.

### 3.2.2 Tests und Nachoptimierung

#### Kettenlängenabhängigkeit

Die nächste Frage gilt dem Verhalten der mesoskopischen Kette auf längeren Distanzen. Als ersten Test sahen wir uns dazu die Verteilung der Torsionswinkel an, vgl. Abbildung 3.8. Obwohl kein Torsionspotential verwendet wurde, konnten wir die atomistische Verteilung qualitativ recht gut reproduzieren. Beim nächsten Test



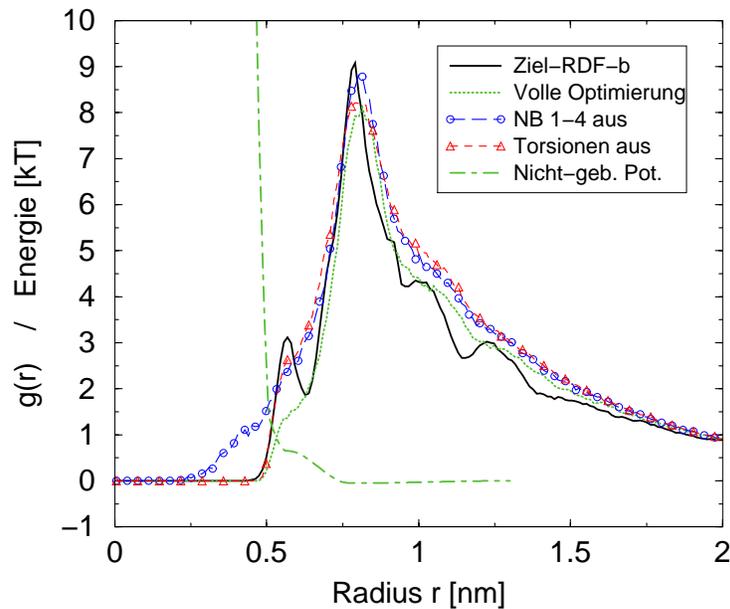
**Abbildung 3.8:** Torsionsverteilungen. Die atomistischen Daten (durchgezogene Linie) sind symmetrisiert und mit Hilfe des arithmetischen Mittels mit 6 Nachbarwerten geglättet. Die vergrößerten Daten stammen von Simulationen mit optimierten Kraftfeldern ohne (Kreise) und mit (Dreiecke) Torsionspotential. Obwohl man von einer qualitativen Übereinstimmung sprechen kann, werden in beiden Fällen die Spitzen über-, die Täler unterschätzt.

versagte unser Modell jedoch völlig: Wir gingen zu einer Kette bestehend aus 460 Monomeren über und beobachteten den Kollaps der Kette, welche sich in ein Knäuel verwandelte. Verursacht wurde dies durch die starke Anziehung ( $\varepsilon_4 \approx 0.45 k_B T$ ) des nicht-bindenden Potentials  $U_{vdw}$ . Interessanterweise passiert dies, obwohl der Gyrationradius  $R_G$  der 23-er Kette mit dem atomistischen  $R_G$  übereinstimmt und obwohl fiktive Teilketten aus 23 Monomeren weiterhin die atomistische RDF gut reproduzieren (ohne Angabe von Daten). Den anziehenden Bereich von  $U_{vdw}$  allein zu mindern, reichte nicht aus. Denn dies hätte zu einer signifikanten Verschlechterung beim Abfall der Hauptspitze der RDF-b geführt. Offenbar schlug somit unser Versuch fehl, gebundene Freiheitsgrade (die zur Streckung der Kette nötig waren) in das nicht-bindende Potential zu stecken. Wir führten daher zusätzlich ein Torsionspotential  $U_{tors}$  auf analoge Weise wie bisher ein:

$$U_{tors}(\alpha) = k_B T \ln(P(\alpha)) , \quad (3.3)$$

wobei  $\alpha$  dem Diederwinkel entspricht. Dies erlaubte es uns,  $\varepsilon_4$  versuchsweise um eine Größenordnung zu senken und das Kraftfeld nachzuoptimieren. Daraus resultierten die leicht veränderten Werte, die in Tabellen A.4 und A.5 aufgelistet sind. Mit diesem Kraftfeld kollabierte die 460-er Kette nicht länger. Genauere Untersu-

Text entbehrlich sind, finden sie sich im Anhang wieder. Dies ist insbesondere der Fall, wenn neben den Daten ergänzende Abbildungen vorkommen. Die entsprechenden Verweise beginnen stets mit dem Buchstaben „A“.



**Abbildung 3.9:** Wechselspiel von Torsions- und nicht-bindendem Potential am Beispiel der RDF-b von Polyacrylsäure. Simulationen mit abgeschalteten Potentialtermen werden verglichen mit voll optimierten Simulationen. Ohne nicht-bindende Kräfte beginnt der erste Anstieg bei zu kleinen Distanzen, während ohne Torsionen der Abfall der Hauptspitze nicht gut getroffen wird.

chungen für lange Ketten stellen wir in Abschnitt 3.4 vor. Um die Rolle von  $U_{\text{tors}}$  im Vergleich zu  $U_{\text{vdw}}$  besser zu verstehen, führten wir weitere Tests durch. Abbildung 3.9 demonstriert was passiert, wenn man im neuen Gesamtpotential eines der beiden Potentiale abschaltet.<sup>8</sup> Ohne  $U_{\text{vdw}}$  begann der Anstieg der Vorspitze bei zu geringen Distanzen, weil  $U_{\text{tors}}$  deutlich schwächer ist als  $U_{\text{vdw}}$ . Es war jedoch stark genug, die Hauptspitze sehr gut zu reproduzieren. Im umgekehrten Fall (ohne  $U_{\text{tors}}$ ) wird dies ebenfalls deutlich, da sein Wegfall die Hauptspitze verbreiterte.

Schließlich wollten wir die Transferierbarkeit des optimalen Parametersatzes zwischen Oligomer-Ketten verschiedener Längen untersuchen. Dazu führten wir eigene, neue atomistische Simulationen mit zwei kürzeren Ketten durch, wobei wir das von BIERMANN et al. verwendete Kraftfeld benutzten. Um die Masseanteile möglichst wenig abzuändern, simulierten wir 6 ns lang zum einen drei 8-mere, zum anderen zwei 12-mere in 4000 Wassermolekülen, was einer Polymerkonzentration von  $c_p \approx 1$  g/L entsprach. Wir konnten in beiden Testfällen eine „Abwärts“-Transferierbarkeit feststellen. Das vergrößerte Kraftfeld (mit Torsionspotential), welches wir für ein 23-mer entwickelt hatten, reproduzierte die RDF  $g(r)$ , den Gyrationradius  $R_G$ , sowie den hydrodynamischen Radius  $R_H$  des

<sup>8</sup>Genauer heißt das im Falle von  $U_{\text{vdw}}$ , daß es nicht schon beim vierten, sondern erst beim sechsten Nachbarn angeschaltet wurde.

atomistischen 8- und 12-mers, wie man Tabelle A.6 entnehmen kann. Im Bezug auf Kettenlängenabhängigkeit konnten wir also durchweg positive Ergebnisse erzielen.

### Temperaturabhängigkeit

Versucht man Mehrkörperwechselwirkungen durch effektive Paarwechselwirkungen auszudrücken, resultiert dies unausweichlich (u.a.) in einer Temperaturabhängigkeit des verwendeten Kraftfelds. Der Grund hierfür liegt darin, daß die effektive Wechselwirkungsenergie eine freie Energie darstellt, die die nicht länger explizit berücksichtigten Freiheitsgrade in gemittelter Form enthält. Sie ist entropieabhängig, und somit auch temperaturabhängig (vgl. auch Abschnitt 1.3.1). Um festzustellen, wie stark sich dies in unserem System auswirkt, haben wir das atomistische System von BIERMANN bei  $T = 300$  K und  $T = 360$  K ( $p = 1$  atm) simuliert.<sup>9</sup> Nachdem das Gleichgewicht erreicht war, simulierten wir die beiden Systeme bei der neuen Temperatur für jeweils 6.6 ns und analysierten die Trajektorien auf dieselbe Weise, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Gleichzeitig simulierten wir auch das bei  $T = 333.15$  K vergrößerte System bei den beiden neuen Temperaturen und werteten die Daten nach obigem Muster aus. Zunächst konnten wir feststellen, daß die Abstandsverteilungen benachbarter Superatome einer Kette sehr gut übereinstimmen. Dieser Freiheitsgrad ist also weitgehend abgekoppelt von allen anderen zu betrachten. Die Ergebnisse für einige statische Größen zeigen wir in Tabel-

	$T$ [K]	$R_G$ [nm]	$R_H$ [nm]	$R_e$ [nm]	$A_1/A_2$	$\sigma_2^G$ [°]
Atomistische Simulationen	300	1.11	1.15	2.52	1.31	11.7
	333.15	1.25	1.18	3.36	1.72	11.6
	360	1.27	1.20	3.46	2.9	16.7
Mesoskopische Simulationen	280	1.31	1.19	3.62	1.75	6.5
	300	1.27	1.19	3.47	1.41	7.3
	333.15	1.26	1.18	3.43	1.32	7.5
	360	1.25	1.18	3.38	1.22	7.9
	390	1.23	1.17	3.31	1.11	8.4

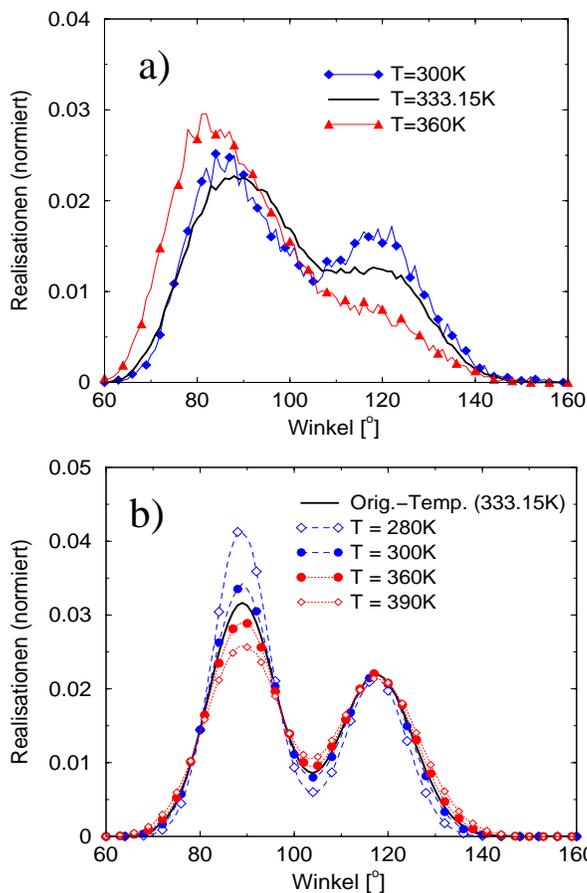
**Tabelle 3.1:** Temperaturabhängigkeit einiger statischer Größen bei Polyacrylsäure in Wasser. Das Verhältnis  $A_1/A_2$  repräsentiert die relativen Amplituden der beiden Spitzen der Winkelverteilung;  $\sigma_2^G$  die Standardabweichung der zweiten Spitze.

le 3.1, die Monomerwinkelverteilungen in Abbildung 3.10. Daraus kann man ablesen, daß sich die Veränderungen der Werte gegensätzlich verhalten: Größen, die im atomistischen Falle steigen, fallen im mesoskopischen Falle und umgekehrt.<sup>10</sup>

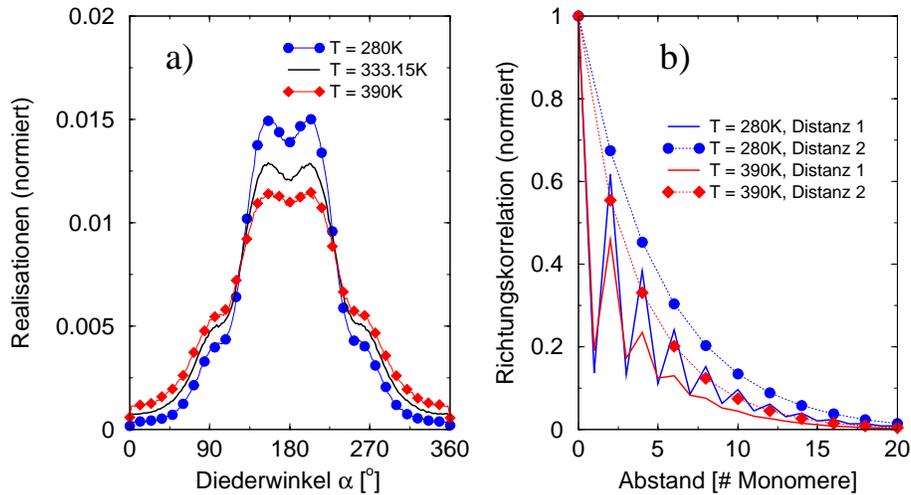
<sup>9</sup>Technische Details zu diesen Simulationen sind in Anhang III.1, Tabelle A.3 zusammengestellt.

<sup>10</sup>Dasselbe Verhalten wurde auch für die in folgenden Abschnitt besprochenen Kraftfeldvariationen gefunden (ohne Angabe von Daten).

Diese Entwicklung können wir wie folgt verstehen: Bei atomistischen Simulationen kann sich, ebenso wie im Experiment, die Qualität des Lösungsmittels mit der Temperatur ändern. Dies konnte mit unserer Abbildung auf die mesoskopische Skala nicht korrekt übertragen werden. Senkt man die Temperatur in einem realistischen Bild, also dem atomistischen, ab, verschlechtert man in unserem System die Lösungsmittelqualität; die hydrophoben Anteile des Makroions haben ein stärkeres Bestreben, ihre Wasserkontakte zu minimieren. Dies hat zur Folge, daß sich die Kette stärker krümmt, also eine kleinere Ausdehnung (vgl. z.B.  $R_G$ ) besitzt. Im mesoskopischen Bild wurden die Freiheitsgrade des Lösungsmittels auf die des Makroions verteilt. So entspricht z.B. im Monomer-Bindungswinkelpotential die  $90^\circ$ -Spitze dem Grundzustand, die  $120^\circ$ -Spitze dem angeregten Zustand. Ein Absenken der Temperatur führt daher unweigerlich zu einer höheren Besetzung des Grundzustands. Dies würde an sich für eine Verkleinerung von  $R_G$  sprechen. Torsionspotential und Volumenausschluß sorgen jedoch für eine Zick-Zack-artige Streckung der Kette; sie dehnt sich effektiv aus. Abbildung 3.11 belegt dies in eindrucksvoller Weise: Teil (a) zeigt die Torsionsverteilungen für die mesoskopische Simulationen bei  $T = 280$  K und  $T = 390$  K. Man erkennt deutlich, daß für



**Abbildung 3.10:** Temperaturabhängigkeit der Monomer-Winkelverteilung von Polyacrylsäure. (a) Atomistische Simulationen (b) Mesoskopische Simulationen mit einem für  $333.15$  K optimierten Kraftfeld. Offenbar verhalten sich die Verteilungen gerade umgekehrt zueinander: während im atomistischen Fall die Amplitude der Hauptspitze mit wachsender Temperatur weiter ansteigt, schwächt sie sich im mesoskopischen Bild ab. Die Flächen unter den Kurven sind jeweils auf 1 normiert.



**Abbildung 3.11:** Temperaturabhängigkeit von (a) Torsionsverteilung und (b) Richtungskorrelation bei mesoskopischen PAS Simulationen. Aus beiden Teilabbildungen kann man ablesen, daß im kälteren System ( $T = 280\text{ K}$ ) die Kette im Mittel gestreckter als im wärmeren System ( $T = 390\text{ K}$ ) vorliegt.

das kältere System der Anteil der gestreckten Ketten ( $\alpha \approx 180^\circ$ ) gegenüber dem wärmeren System sehr viel höher ausfällt. In Teil (b) sind die Richtungskorrelationen (wie definiert in Gleichung A.18) für die Bindungsvektoren  $\vec{r}_{j+1} - \vec{r}_j$  zwischen nächsten („Distanz 1“) und  $\vec{r}_{j+2} - \vec{r}_j$  zwischen zweitnächsten Kettennachbarn („Distanz 2“) dargestellt. Die Korrelation fällt beim kälteren System in beiden Fällen langsamer ab, was die Streckung der Kette zur Folge hat. Man erkennt anhand der Distanz-1-Kurven zusätzlich, daß aufgrund der höheren Besetzung der  $90^\circ$ -Spitze im Bindungswinkelpotential bei  $T = 280\text{ K}$  die Korrelationen zwar *lokal* schneller abfallen, sich dieser Trend jedoch *global* umkehrt. Daraus läßt sich insgesamt schließen, daß die Abbildung auf die Mesoskala nur für einen sehr eingeschränkten Temperaturbereich möglich ist. Sonst werden Nachoptimierungen unumgänglich.

### 3.3 Kraftfeldvariationen

Nachdem wir ein mesoskopisches Kraftfeld (im folgenden als Kraftfeld  $I$  bezeichnet) generieren konnten, welches bei  $T = 333.15\text{ K}$  zu nicht-globularen, langen Ketten führte, zogen wir dieses als Basis für Variationen heran. Die erste Variante (Kraftfeld  $II$ ) diente dazu, die Wahl des Abbildungsaufpunkts des atomistischen Monomers zu überprüfen. Kraftfeld  $II$  lag daher die Superatom-Trajektorie des mit der Seitengruppe verbundenen Hauptkettenkohlenstoffs (in Abbildung 3.1 als (1) markiert) zugrunde. Zur Optimierung wurde erneut der Simplex-Algorithmus verwendet. Die zweite Variante testet die Wahl des Optimierungsverfahrens. Kraft-

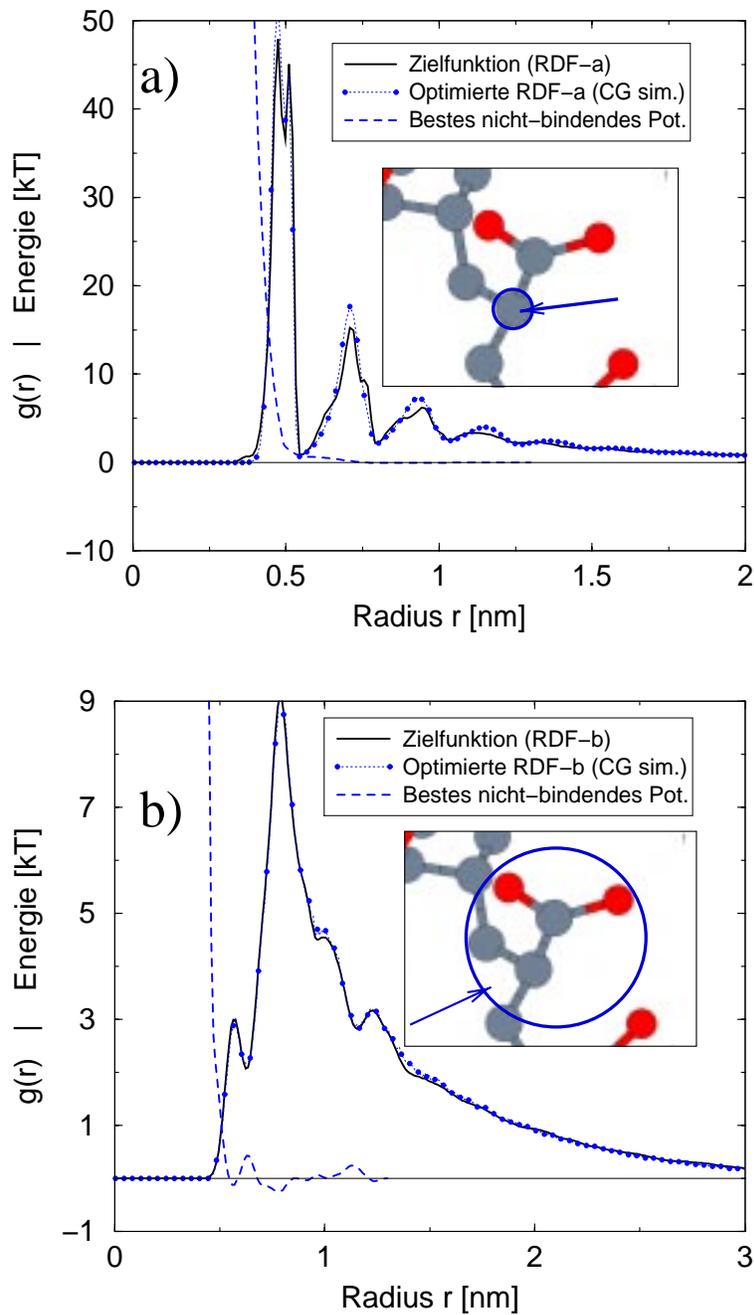
feld *III* stellt daher den Versuch dar, *I* mit der Struktur-Differenzen-Methode im Bereich des nicht-bindenden Potentials nachzuoptimieren. Wie Abbildung 3.12 zeigt, gelang es in beiden Fällen, die entsprechende partielle RDF anzupassen. Wir wollen im folgenden kurz auf die Besonderheiten der Optimierung bei beiden Varianten eingehen.

#### 3.3.1 Kraftfeld mit Hauptkettenaufpunkt

Diese Optimierung stellte sich als sehr unproblematisch heraus, was vor allem an der engeren Verteilung der Superatom-Kettennachbarn lag. Wir gingen analog zu der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Prozedur vor: Zunächst sahen wir uns die Verteilungen der Monomerabstände und -winkel an, vgl. Abbildung 3.2. Diese ließen sich beide sehr gut durch GAUSS-Kurven annähern, entsprechend den Gleichungen 3.1 und 3.2. Nach den in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Erfahrungen mit dem Torsionspotential haben wir dieses von Anfang an in Kraftfeld *II* eingebaut. Dazu wurde die Torsionsverteilung, die wir der atomistischen Superatom-Trajektorie entnommen hatten, zunächst symmetrisiert und 7-Punkt-geglättet. Darauf wendeten wir Gleichung 3.3 an und veränderten das resultierende Potential, ebenso wie  $U_{\text{str}}$  ( $\bar{l} = 0.262$  nm und  $\sigma_{\bar{l}} = 0.005$  nm), nicht mehr. Schon der erste Parametersatz lieferte sehr vielversprechende Ergebnisse, obwohl die bindenden Wechselwirkungen ausschließlich aus BOLTZMANN-invertierten Potentialen hervorgingen. Die Freiheitsgrade sind bei dieser Wahl der Aufpunkte folglich unabhängiger voneinander. Dies ist verständlich, da diesmal zwei Superatome in der atomistischen Simulation durch zwei aufeinanderfolgende, „echte“ chemische Bindungen miteinander verknüpft sind; der Massenschwerpunkt wird dagegen stark von der Rotationsfreiheit der Seitengruppe beeinflusst. Wir konnten uns daher schon nach wenigen Iterationen auf die nicht-bindenden Wechselwirkungen konzentrieren. Das Endergebnis haben wir in Abbildung 3.12a dargestellt; die zugehörigen Parameterwerte finden sich in Tabellen A.4 und A.5.

#### 3.3.2 Struktur-Differenzen-Optimierung

Als Problem einer Optimierung mit Hilfe der Simplex-Methode stellte sich die funktionelle Form der nicht-bindenden Wechselwirkung  $U_{\text{vdw}}$  heraus. Denn es war *a priori* nur schwer einzuschätzen, welche Komponenten nötig waren, um die RDF-b qualitativ richtig reproduzieren zu können. Wir wollten daher testen, ob es Vorteile bringt, auf einen analytischen Potentialansatz zu verzichten. Daher nahmen wir Kraftfeld *I* als Ausgangsbasis folgender Nachoptimierung: verwenden die Struktur-Differenzen-Methode zur Optimierung von  $U_{\text{vdw}}$  gegen die RDF-b und nehme die tabellierten Werte von Kraftfeld *I* als Startwerte. Es stellte sich heraus, daß schon nach 4 Iterationen das in Abbildung 3.12b gezeigte Ergebnis erzielt werden konnte. Die Übereinstimmung ist kaum zu übertreffen und insbesondere deutlich besser als das Ergebnis der ersten Optimierung, vgl. Abbildung 3.7c. Eine

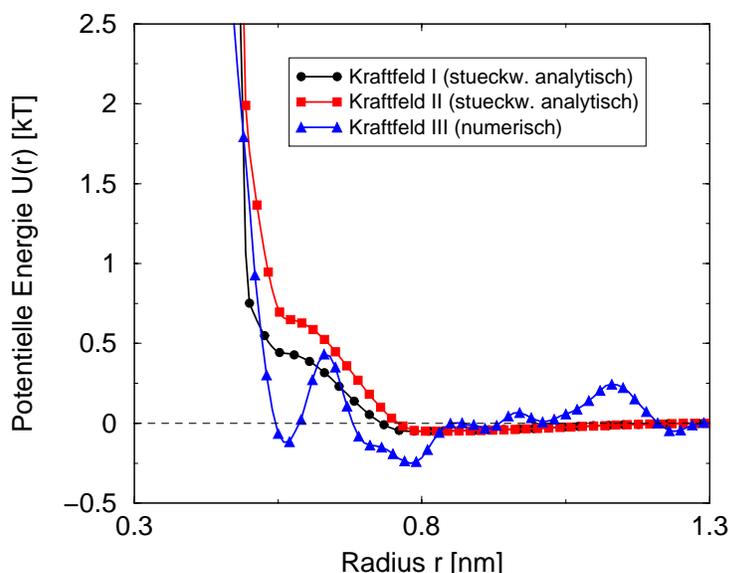


**Abbildung 3.12:** Optimierte Paarverteilungsfunktionen (RDFs) von vergrößerten Polyacrylsäure-Modellen. Die Zentren der Monomere befinden sich (a) im Zentrum des Hauptkettenkohlenstoffs und (b) ihren Massenschwerpunkten. In beiden Fällen stimmen Ziel-RDF und optimierte RDF fast vollständig miteinander überein. Eine Vergrößerung der ebenfalls eingezeichneten, zugehörigen Potentiale findet sich in Abbildung 4.14, wo sie auch ausführlicher diskutiert werden.

Nachbearbeitung der bindenden Wechselwirkungen war, nach Vergleich mit der RDF-a, nicht notwendig.

### 3.3.3 Vergleich der Kraftfelder

Nachdem wir nun drei verschiedene mesoskopische Kraftfelder für Polyacrylsäure entwickelt hatten, wollten wir untersuchen, wie sich die Unterschiede auf die Werte für statische Größen auswirken. Wir führten daher Simulationen mit sehr unterschiedlichen Kettenlängen (23-mer bis 1287-mer) durch. Die zugehörigen  $R_G$  und  $R_H$  Daten sind in Tabelle A.6 aufgelistet. Alle drei Kraftfelder liefern für beide Größen sehr ähnliche Resultate. Dies bedeutet, daß unsere Modellvergrößerung nicht eindeutig ist. Dies kann sich als nützlich erweisen, wenn man an Größen oder Prozessen interessiert ist, die einer Massenschwerpunktsabbildung leichter zugänglich sind als eine Einzelatomabbildung oder umgekehrt. Wir können au-



**Abbildung 3.13:** Potentialverläufe der nicht-bindenden Wechselwirkungen für das mesoskopische Polyacrylsäure-Modell. Kraftfeld *I* und *III* stellen verschiedene Varianten einer Massenschwerpunktsabbildung dar, während Kraftfeld *II* auf der Abbildung eines Hauptkettenkohlenstoffatoms basiert. Trotz einiger Unterschiede bestehen große Ähnlichkeiten beim Volumenausschluß und der Lage der absoluten Potentialminimums.

ßerdem folgern, daß Kraftfeld *III* nur scheinbar eine höhere Genauigkeit gegenüber Kraftfeld *I* besitzt. Dies ist insofern auch nicht verwunderlich, als daß die gesamte Optimierung nur auf den gemittelten Daten einer atomistischen Simulation beruht. Eine zu detailgetreue Reproduktion einer mit statistischen Fehlern behafteten Paarverteilungsfunktion muß daher nicht mehr der Wahrheit entsprechen als ein Ergebnis durch ein ähnliches, ebenfalls qualitativ richtiges Kraftfeld.

Schauen wir uns außerdem die drei nicht-bindenden Potentiale im Vergleich an (Abbildung 3.13). Zunächst fällt auf, daß der repulsive Anstieg bei allen Potentialen recht ähnlich verläuft. Dies ist sinnvoll, denn die Größe eines Superatoms, gemessen an seinem Volumenausschluß, sollte weitgehend unabhängig von der speziell gewählten Vergrößerungsvorschrift sein. Der weiter außen liegende Teil kann dagegen unterschiedlich verlaufen, da hier die Struktur der RDF-b gestaltet wird. Dabei beachte man, daß die absoluten Potentialminima im Vergleich sehr nahe beieinander liegen ( $\approx 0.79$  nm). Des weiteren sticht der Gesamt-Potentialverlauf *III* ins Auge. Dieser wäre bei Anwendung der Simplex-Methode kaum zu realisieren gewesen. Er belegt, daß sich durch eine Abkehr von analytischen Potentialen (für deren Verwendung auf der mesoskopischen Skala keine physikalisch bedingte Notwendigkeit besteht) selbst Details einer Zielfunktion reproduzieren lassen. Wann immer diese Detailtreue eine echte Verbesserung beinhaltet, ist der Struktur-Differenzen-Ansatz daher der Simplex-Methode überlegen. Ob dies im Falle der Modellvergrößerung von Polymeren zutrifft, muß jedoch für jeden Einzelfall neu geprüft werden. Die Ergebnisse aus Tabelle A.6 deuten bei der Polyacrylsäure darauf hin, daß die Kraftfelder *II* und *III* keine qualitativ besseren Ergebnisse liefern als Kraftfeld *I*. Wir werden daher ausschließlich das letztere für alle folgenden Betrachtungen heranziehen.

## 3.4 Statische Eigenschaften und Skalenverhalten

### 3.4.1 Das Skalenverhalten generischer Modelle

Bevor wir uns konkreten Resultaten für PAS zuwenden, wollen wir kurz diskutieren, wie sich einige statische Größen im Falle von generischen Polymermodellen verhalten. Die bekanntesten Vertreter solcher Modelle sind zum einen der freie Irrflug („RW“, Random Walk), zum anderen der Irrflug mit Volumenausschluß („SAW“, Self Avoiding Walk). Beiden liegt zugrunde, daß die Polymere durch eine voll-flexible Kette (d.h. keine bindenden Wechselwirkungen außer der Monomerbindung, also insbesondere Rotationsfreiheit) dargestellt werden, mit mittlerer Bindungslänge  $\bar{l}$  und Polymerisationsgrad<sup>11</sup>  $N$ . Der freie Irrflug (RW) beschreibt eine ideale GAUSS'sche Kette, d.h. es werden keinerlei Wechselwirkungen zwischen nicht-benachbarten Monomeren einer Kette berücksichtigt. Diese Situation tritt dann ein (egal ob in Schmelze oder Lösung), wenn die Anziehung zwischen den Monomeren einer Kette gerade die sterische Abstoßung aufwiegt, welche dadurch entsteht daß die Monomere sich nicht gegenseitig durchdringen können. In diesem Fall spricht man von einer „ $\theta$ -Lösung“. Der Irrflug mit Volumenausschluß (SAW) liegt dann vor, wenn die intermolekularen Wechselwirkungen für ein Polymer energetisch vorteilhafter als die intramolekularen Wechselwirkungen sind; die sterische Abstoßung zwischen den Monomeren dominiert, was ein gewisses Auf-

<sup>11</sup>Der Begriff *Polymerisationsgrad* wird in dieser Arbeit stets synonym zu „Kettenlänge in Monomeren“ verwendet.

quellen der Polymerkette im Vergleich zu  $\theta$ -Bedingungen zur Folge hat. Es handelt sich dann um ein „gutes Lösungsmittel“.

Man kann das Skalenverhalten beider Modelle wie folgt geschlossen darstellen [68]. Größen, welche die Ausdehnung der Kette beschreiben, verhalten sich gemäß:

$$R_e \propto R_H \propto R_G \propto N^\nu, \quad (3.4)$$

wobei  $N$  der Kettenlänge in Monomeren entspricht. Dabei gilt, im Limes unendlich langer Ketten,  $\nu = 0.5$  im  $\theta$ -Lösungsmittel (RW Verhalten) und  $\nu \approx 0.588$  im guten Lösungsmittel (SAW Verhalten).<sup>12</sup> Diese Skalenverhalten gelten universell, d.h. jedes Polymersystem bzw. -modell, dessen Monomere voll-flexibel sind, verhält sich (je nach Lösungsmittelqualität) gemäß Gleichung 3.4. Dies begründet sich nach der Theorie der kritischen Phänomene dadurch, daß sich viele Systeme der statistischen Mechanik in „Universalitätsklassen“ einteilen lassen, welche durch einige wenige, allgemein gültige Eigenschaften charakterisiert sind [62, 162, 165]. In unserem Fall entspricht die Ausdehnung der Kette einer solchen Eigenschaft und die Universalitätsklasse wird durch die Lösungsmittelqualität bestimmt. Wichtig ist dabei der folgende Schluß: Während der absolute Wert von skalierenden Größen stark vom jeweiligen Modell beeinflusst wird, ist das *Verhältnis* zweier solcher Größen stets modellunabhängig.

### 3.4.2 Korrekturen zum Skalenverhalten

Experimentelle Untersuchungen belegen, daß reale Polymere dem theoretisch vorhergesagten Skalenverhalten folgen. Sie haben aber auch gezeigt, daß in Lösungen der hydrodynamische Radius  $R_H$  dem erwarteten Skalenverhalten weitaus schlechter folgt als der End-zu-End-Abstand  $R_e$  oder der Gyrationradius  $R_G$  [48]. Verursacht wird dies durch die Definition von  $R_H$  (vgl. Gleichung A.13), derzufolge kurze Distanzen sehr viel stärker als lange Distanzen gewichtet werden. Werte für lange Ketten sind daher mit großen Fehlern behaftet, so daß selbst für Molekulargewichte von  $M_w \approx 10^7$  noch nicht das asymptotische Verhalten sichtbar wird [24, 124] – Schätzungen gehen davon aus, daß dieses frühestens für  $M_w \approx 10^8$  zu messen sein dürfte [96]. ADAM hatte daher schon lange einen empirisch motivierten, *effektiven* Skalenexponenten  $\nu_{\text{eff}} \approx 0.55$  für gute Lösungsmittel eingeführt [3]. Dieser konnte von WEILL und DES CLOIZEAUX mit einer auf das „blob“-Bild basierenden Theorie für  $R_H$  gestützt werden [176]. Demzufolge zeigen Polymerketten innerhalb von kugelähnlichen, kurzen Segmenten ein ideales Skalenverhalten, während sie für größere Längen als gequollen anzusehen sind. Dies bringt die zu  $\nu_{\text{eff}}$  führenden Korrekturen mit sich.

Wir wollen hier mit Hilfe eines sehr einfachen Ansatzes für den Strukturfaktor  $S(k)$  andeuten ( $k$  ist die Wellenzahl), wie sich obige Korrekturen zu  $R_H$  quantifizie-

<sup>12</sup>Zusätzlich gibt es auch den Fall des „schlechten Lösungsmittels“. Er liegt vor, wenn die Anziehung zwischen Monomeren einer Kette über die sterische Abstoßung dominiert. Dies führt zu einem Kollaps der Kette, also einer Phasenseparation vom Lösungsmittel. Dann skaliert das Polymer, wie jedes raumfüllende Objekt, mit  $N \propto R_e^3$ , d.h.  $\nu = 1/3$ .

ren lassen. Eine genauere Darstellung findet sich in der Literatur [51]. Wir nutzen einige wohlbekannte Eigenschaften von  $S(k)$  aus [68]:

- $S(k) \rightarrow N$  für  $k \rightarrow 0$ ,
- $S(k) \rightarrow 1$  für  $k \rightarrow \infty$  und
- $S(k) = Ak^{-1/\nu}$  im Skalenregime  $R_G^{-1} \ll k \ll \bar{l}^{-1}$ .

$A$  stellt hierbei einen kettenlängenunabhängigen Vorfaktor dar;  $\bar{l}$  repräsentiert die Bindungslänge. Dies berücksichtigend wählen wir als stark vereinfachten Ansatz für  $S(k)$ :

$$S(k) = \begin{cases} N & 0 \leq k \leq 2\pi/R_0 \\ Ak^{-1/\nu} & 2\pi/R_0 \leq k \leq 2\pi/\bar{l} \\ 1 & 2\pi/\bar{l} \leq k < \infty . \end{cases} \quad (3.5)$$

$R_0$  ist dabei ein gewisses Maß für die Größe der Kette, von dem wir lediglich verlangen, daß es genauso skaliert wie  $R_G$ . Um  $R_H$  aus  $S(k)$  zu berechnen, integriert man

$$\frac{S(k) - 1}{N} = \frac{1}{N^2} \sum_{i \neq j} \left\langle \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \right\rangle \quad (3.6)$$

über  $k$ . Verwendet man für  $S(k)$  unseren einfachen Modellansatz, erhält man nach einigen Umformungen folgende führende Korrektur zum Skalenverhalten des hydrodynamischen Radius [51]:

$$N^{-\nu} \langle R_H^{-1} \rangle^{-1} = \frac{\bar{l}}{4} (1 - \nu)(1 + N^{\nu-1}) . \quad (3.7)$$

Diese Schreibweise ist identisch mit der funktionellen Form, die erstmals von BATOULIS und KREMER aufgrund von MC Studien auf einem Gitter eingeführt wurde ( $a$  und  $b$  sind Konstanten) [17]:

$$\frac{R_H}{N^\nu} = a + bN^\mu . \quad (3.8)$$

Die so entstandene Relation kann unmittelbar getestet werden.  $\mu$  wurde in [17] empirisch auf  $-1/2$  geschätzt, wohingegen unsere einfache Rechnung einen Wert von  $\mu = \nu - 1$  vorhersagt. Wir untersuchen daher im folgenden u.a. das modellunabhängige Verhältnis  $R_H/R_G$  in Abhängigkeit von  $N^\mu$ , um den vorliegenden Dissens zu lösen.

### 3.4.3 Resultate für Polyacrylsäure

#### Experimentelle Untersuchungen

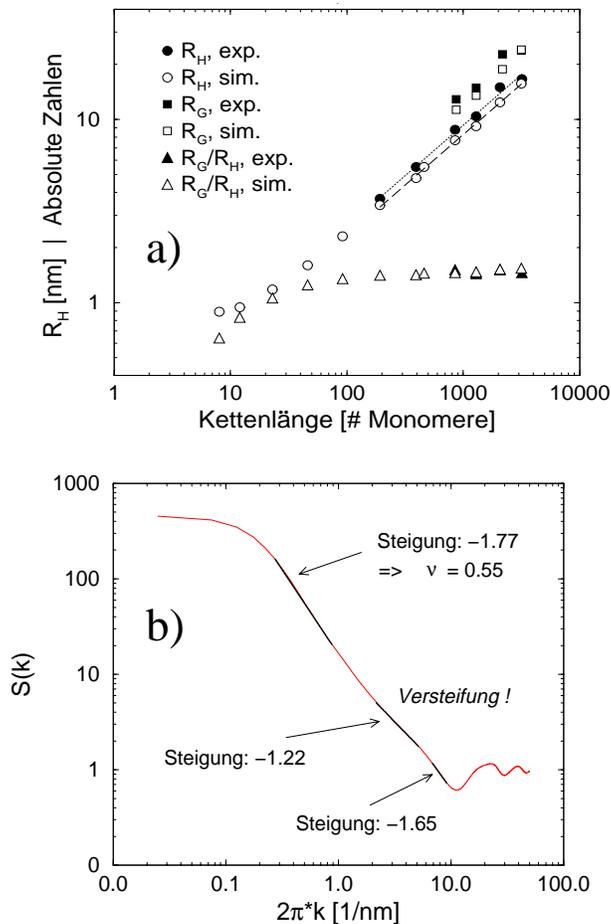
Bis vor kurzem gab es keine systematischen Daten für Polyacrylsäure in Lösung, welche die Ausdehnung der Kette, so z.B.  $R_G$  oder  $R_H$ , zu  $M_W$  in Beziehung setzten. Konkret ist uns ein einziger Datenpunkt bekannt [89]. Dafür sind vor allem

zwei Gründe anzuführen: zum einen besitzt Polyacrylsäure in Wasser die Tendenz, zu aggregieren, vor allem bei geringeren oder keinen Zugaben von Salz. Zum anderen läßt sich die PAS nicht leicht über einen einzigen Reaktionskanal polymerisieren (z.B. gilt es, Abzweigungen von der Hauptkette („branching“) zu verhindern), was sich darin äußert, daß kommerziell vertriebene Proben nur breit verteilt erhältlich sind. Mittels im Hause durchgeführter dynamischer ( $R_H$ ) und statischer ( $R_G$ ) Lichtstreuungsexperimenten (WIEGAND und MÜLLER) wurde diese Datenlücke nun geschlossen [144]. Bei der Lichtstreuung (LS) wird kohärentes Licht im sichtbaren Bereich dazu verwendet, Konzentrations- und Dichteschwankungen von Molekülen zu detektieren. Der notwendige Kontrast entsteht bei der statischen LS durch eine unterschiedliche dynamische Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen einzelner Molekülgruppen. Daraus resultiert eine Differenz der Brechungsindizes zwischen Polymer und Lösungsmittel, welche Messungen auf Längenskalen bis herunter zu  $O(10\text{ nm})$  [32] erlaubt. Makromoleküle zeigen auf dieser Skala eine charakteristische Streuwinkelabhängigkeit, welche sich durch die Aufnahme des Strukturfaktors  $S(k)$  quantifizieren läßt. Dies gestattet über eine Potenzreihenentwicklung von  $S(k)$  die Berechnung von  $R_G$ . Dagegen mißt man bei der dynamischen LS das Spektralmuster der Lösung, d.h. die Interferenz vieler zu verschiedenen Zeiten gestreuter Lichtstrahlen. So kann man den zeitlichen Zerfall der dynamischen Strukturfunktion beobachten, wodurch  $R_H$  zugänglich wird. Wegen der begrenzten Ortsauflösung ist diese Methode jedoch ebenfalls nicht für Messungen unterhalb  $\approx 2\text{ nm}$  einsetzbar [32]. Sollte diese Auflösung nicht ausreichen, bieten sich z.B. die Kleinwinkel-Neutronen-Streuung (SANS) oder die Kleinwinkel-Röntgen-Streuung (SAXS) an. Dies war in unserem Falle jedoch nicht nötig.

Die Messungen wurden am Natriumsalz von eng fraktionierter, radikalisch polymerisierter PAS vorgenommen. Dies geschah zum einen, um Polydispersitätseffekte zu minimieren und zum anderen, um eine mögliche PAS-Aggregation zu verhindern, wie sie durch hydrophobe Initiatoren nach anionischer Polymerisation auftreten kann. Der hydrodynamische Radius wurde für sechs verschiedene Kettenlängen bestimmt. Nach der Kirkwood-Zimm-Theorie [90,179] geschieht dies in verdünnter Lösung mittels der Stokes-Einstein-Relation, welche den Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  wie folgt mit dem hydrodynamischen Radius  $R_H$  in Verbindung bringt [48]:

$$D = \frac{D_0}{N} + \frac{k_B T}{6\pi\eta} \left\langle \frac{1}{R_H} \right\rangle. \quad (3.9)$$

Dabei mißt  $D_0$  die Diffusion eines einzelnen Monomers und  $\eta$  repräsentiert die Viskosität des Lösungsmittels. In der Praxis wird der erste Term der rechten Seite vernachlässigt und die linke Seite über die Beziehung  $D = k^{-2}\tau_r^{-1}$  ( $\tau_r$  ist die Relaxationszeit) berechnet. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_W$  des PAS-Salzes reichte von 18100 bis 296600 g/mol, bei Polydispersitäten von  $D_P = M_W/M_N \approx 1.5 - 1.8$ , wobei  $M_N$  dem Zahlenmittel des Molekulargewichts entspricht. Für die Messungen wurde jeweils 1 g/L des Polymers in 0.1 – 1 M wässriger NaCl-Lösung verwendet. Damit lagen im Experiment ähnliche Bedingungen wie in der Simu-

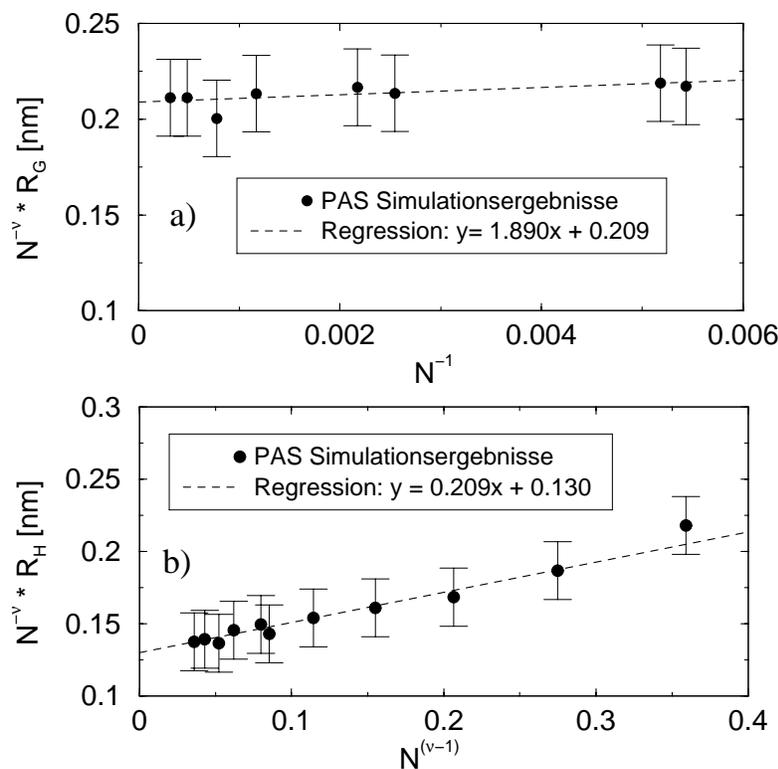


**Abbildung 3.14:** (a) Skalenverhalten von Polyacrylsäure anhand von experimentellen (ausgefüllte Symbole), als auch von simulierten Daten (offene Symbole). Letztere wurden mit Kraftfeld  $I$  erzeugt. Der hydrodynamische Radius  $R_H$  und das Verhältnis  $R_G/R_H$  (mit  $R_G$ : Gyrationradius) werden dargestellt. (b) Statistischer Strukturfaktor eines mit Kraftfeld  $I$  simulierten 460-mers. Drei verschiedene Skalenregime können beobachtet werden.

lation vor. In zwei Fällen testeten wir die Konzentrationsabhängigkeit von  $R_H$  in bezug auf den Salzgehalt, sowie auf den Polymergehalt der Lösung. Im Bereich von 0,1 – 1 mol/L NaCl, sowie 0,5 – 5 g/L PAS-Salz konnte keine starke Konzentrationsabhängigkeit festgestellt werden [144]. Der Gyrationradius konnte nur für die vier höchsten Polymer-Molekulargewichte bestimmt werden, da statische Messungen erst oberhalb eines gewissen Polymerisationsgrads möglich sind. Darunter lagen nur vom Hersteller mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmte Werte vor, die ebenso wie die gerade beschriebenen Daten in Tabelle A.2 vorgestellt werden. Sie finden sich in graphischer Form auch in Abbildung 3.14a. Die Daten ergeben für  $R_H$  einen Skalenexponenten von  $\nu = 0.56 \pm 0.02$ . Dieser Wert liegt deutlich unterhalb des asymptotischen Verhaltens für Ketten in gutem Lösungsmittel. Er stimmt außerdem gut mit dem in Abschnitt 3.4.2 vorgestellten, effektiven Skalenexponenten überein. Wie auch die absoluten Werte für die Radien, wollen wir dieses Verhalten nun mit Simulationsdaten vergleichen und besser verstehen.

## Vergleichende Simulationsergebnisse

Tabelle A.6 enthält die Tabelle A.2 entsprechenden theoretischen Daten für 13 unterschiedliche Kettenlängen. Die simulierten Systeme waren (im Gegensatz zu den Experimenten) allesamt monodispers und enthalten alle experimentell gemessenen Proben, wenn man jeweils  $M_w$  in einen Polymerisationsgrad  $N$  umrechnet. Der hydrodynamische Radius wurde dann gemäß Gleichung A.13 als statische Größe berechnet, während er im Experiment dynamisch bestimmt wurde, vgl. Gleichung 3.9. Somit ergeben sich zwei wichtige Unterschiede zwischen Experiment und Simulation, die Quellen systematischer Fehler sein können. Die Datenpunkte der Simulationen wurden ebenfalls in Abbildung 3.14a eingezeichnet. Die Übereinstimmung der Radien ist über den gesamten Meßbereich hervorragend. Eine Regression der Werte für  $R_H$  mit  $N > 100$  liefert einen Skalenexponenten von  $\nu = 0.55 \pm 0.02$ . Für  $R_G$  stimmen die Werte ähnlich gut überein. Somit gelang es, ein mesoskopisches Kraftfeld zu erzeugen, das für ein Oligomer entworfen wurde und welches gleichzeitig über mehrere Zehnerpotenzen hinweg experimentell nachprüfbar, sinnvolle Werte für statische Strukturgrößen liefert. Wir können aufgrund des absoluten Wertes für  $\nu$  weiterhin schließen, daß entweder die (ex-



**Abbildung 3.15:** Extrapolation des Gyrationradius  $R_G$  und hydrodynamischen Radius  $R_H$  für Kettenlänge  $N \rightarrow \infty$ . Der Grenzwert für das Verhältnis  $R_G/R_H$  kann so auf  $\approx 1.61$  festgelegt werden.

perimentelle) Salzkonzentration oder die Natrium-Gegenionenkonzentration (der atomistischen Simulation) die Ladungen des Makroions so weit abschwächt, daß man sie tatsächlich als kurzreichweitige Kräfte behandeln kann; sie lassen sich auf die verschiedenen Terme des vergrößerten Kraftfelds aufteilen. So sorgen die Coulomb-Wechselwirkungen z.B. auf sehr kurzen Distanzen für eine Streckung der Kette, also für eine höhere Persistenzlänge, im Vergleich zu einer vollflexiblen Kette. Um dies genauer zu untersuchen, ziehen wir den statischen Strukturfaktor  $S(k)$  heran. Dieser skaliert wie  $S(k) \propto k^{-1/\nu}$  (vgl. Abschnitt 3.4.2), wobei wir  $\nu$  für beliebige Teillängen des Polymers im Skalenregime  $R_G^{-1} \ll k \ll \bar{l}^{-1}$  mittels Regression bestimmen können. So eröffnet sich die Möglichkeit, lokale Abweichungen vom bereits bekannten, globalen Verhalten des Polyacrylsäure-Makroions festzustellen. Abbildung 3.14b zeigt das Resultat einer derartigen Untersuchung im Falle eines 460-mers. Wir können im Skalenregime drei Bereiche unterschiedlicher Steigung von  $S(k)$  erkennen. Für sehr kurze Distanzen (benachbarte Monomere,  $k \approx 1.3/\text{nm}$ ), liegt die Steigung bei  $-1.65 = -1/\nu$ , was einem „lokalen“ Skalenexponenten von  $\nu = 0.61$  entspricht. Die Kette ist in diesem Bereich also steifer als ein SAW ( $\nu = 0.588$ ), was wegen des versteifend wirkenden CG-Bindungswinkelpotentials auch verständlich ist. Dann folgt die Region, in welcher die Torsionen und Volumenausschlußanteile des nicht-bindenden Potentials eine Rolle spielen. Wie Abbildung 3.14b zu entnehmen ist, führen diese Einflüsse zu einer weiteren Versteifung der Kette, denn die Steigung von  $S(k)$  beträgt hier ( $k \approx 0.5/\text{nm}$ )  $-1.22 = -1/\nu$ , also  $\nu = 0.82$ . Schließlich setzt das langreichweitige Verhalten ein. In diesem Bereich ( $k \approx 0.1/\text{nm}$ ) findet man praktisch denselben Skalenexponenten ( $\nu = 0.56$ ) wie bei der Mittelung über  $R_H$  über unterschiedliche Kettenlängen ( $\nu = 0.55$ ). Wie in Abschnitt 3.4.1 angedeutet, sollte das Verhältnis zweier beliebiger Maße der Kettenausdehnung modellunabhängig sein. So ist lange bekannt, daß das Verhältnis  $R_G/R_H$  im asymptotischen Limes unendlich langer Ketten den Wert von ca. 1.5 (im  $\theta$ -Lösungsmittel [179]) bzw. 1.55 (im guten Lösungsmittel [130]) annehmen sollte.<sup>13</sup> Dies soll nun überprüft werden. Abbildung 3.14a belegt zunächst, daß  $R_G$  für lange Ketten ( $N > 100$ ) sehr ähnlich wie  $R_H$  skaliert; das Verhältnis  $R_G/R_H$  erreicht ein stabiles Plateau bei  $\approx 1.5$ . Genaueres Hinschauen verrät jedoch, daß das Verhältnis monoton steigend ist und im Limes für  $N \rightarrow \infty$  den Wert von 1.55 signifikant überschreiten wird. Wir können also auch für unsere Simulationen Korrekturen zum Skalenverhalten beobachten. Um das korrekte asymptotische Verhältnis zu bestimmen, tragen wir entsprechend Gleichung 3.8  $N^{-\nu} R_H$  gegen  $N^{\nu-1}$  auf und extrapolieren für  $N \rightarrow \infty$ , vgl. Abbildung 3.15a. Analog berechnen wir den Grenzwert für  $N^{-\nu} R_G$  gegen  $N^{-1}$ , vgl. Abbildung 3.15b. Für das Verhältnis  $R_G/R_H$  ergibt sich so ein Grenzwert von  $\approx 1.61$ . Dieser Wert resultiert, wie zu erwarten war, ebenfalls aus Berechnungen mit einem völlig anderen, generischen Modell [51].

<sup>13</sup>Die Berechnung erfolgt durch Vergleich des Selbstdiffusionskoeffizienten im Zimm-Modell, ausgedrückt über  $R_G$ , mit Gleichung 3.9 [48].



## 4 Polyvinylalkohol - Von der Lösung bis zur Schmelze

Nachdem die Modellvergrößerung bei Polyacrylsäure gelungen war, wollten wir die Methode an einem Polymer testen, welches über eine große Spanne von Konzentrationen Anwendung findet, und dementsprechend unter vielen thermodynamischen Bedingungen vorliegen kann. Zu Polyvinylalkohol lag eine reiche Erfahrung in unserer Gruppe vor [114, 120], daher wurde dieses Polymer ausgewählt. Während es auf wissenschaftlicher Seite als Prototyp eines „Hydrogels“ gilt, kommt es in der Industrie bereits in vielfältiger Weise zum Einsatz (z.B. als Trennschichten bei der Pervaporation (Verdunstung durch Membranen) oder, in trockenem Zustand, als Verpackungsmaterial). Dazu wird es in großen Mengen durch Hydrolyse aus Polyvinylacetat synthetisiert.<sup>1</sup> Bei der Vergrößerung kam es uns hier vor allem darauf an, die Abhängigkeit der Kraftfelder von thermodynamischen und anderen Variablen (vor allem Temperatur- und Wasserabhängigkeit) – sowohl auf atomistischer, wie auf mesoskopischer Längenskala – auszuloten.

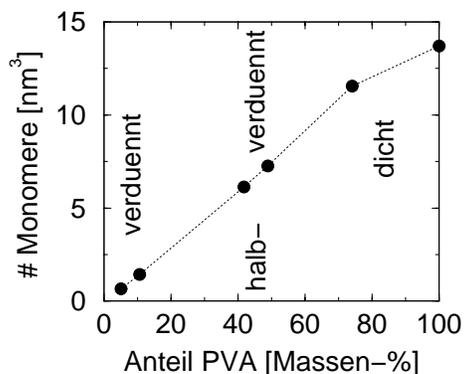
### 4.1 Atomistische Simulationen

Wir simulierten insgesamt 15 verschiedene Systeme, von denen wir 13 in dieser Arbeit betrachten. Es wurden überwiegend 50-merer von ataktischem Polyvinylalkohol (PVA) simuliert, die in bis zu 1024 Wassermolekülen gelöst oder als Schmelze vorlagen. Der Polymeranteil reichte von  $c_p = 5.2$  bis  $c_p = 100$  Massenprozent. Die Systeme wurden so zusammengestellt, daß verdünnte, halbverdünnte und dichte Systeme entstanden. Alle untersuchten Konzentrationen finden sich zur Illustration in Abbildung 4.1 wieder, in der die Monomerdichte pro Kubiknanometer im Verhältnis zum PVA-Gehalt in Massenprozent aufgetragen wurde (mit Temperatur  $T = 300$  K, Druck  $p = 1$  atm bei allen Systemen). Bei fast allen Polymerkonzentrationen findet man eine lineare Abhängigkeit dieser Größen voneinander, wie zu erwarten war. Nur im Falle der reinen PVA-Schmelze weicht die Kurve nach unten ab, was einer relativen Verringerung der Gesamtdichte im Vergleich zu den anderen Systemen entspricht.<sup>2</sup> Die Systeme können nun unter verschiedenen

---

<sup>1</sup>Der näherliegende, direkte Weg über die Polymerisation von Vinylalkohol ist unmöglich, da dieser ein instabiles Enol von Acetaldehyd darstellt [166].

<sup>2</sup>Hierbei handelt es sich sehr wahrscheinlich um ein Artefakt bei der Erzeugung der Startkonfiguration der Systeme: Um Atomüberlappungen zu vermeiden, befand sich zu Beginn ein kleiner



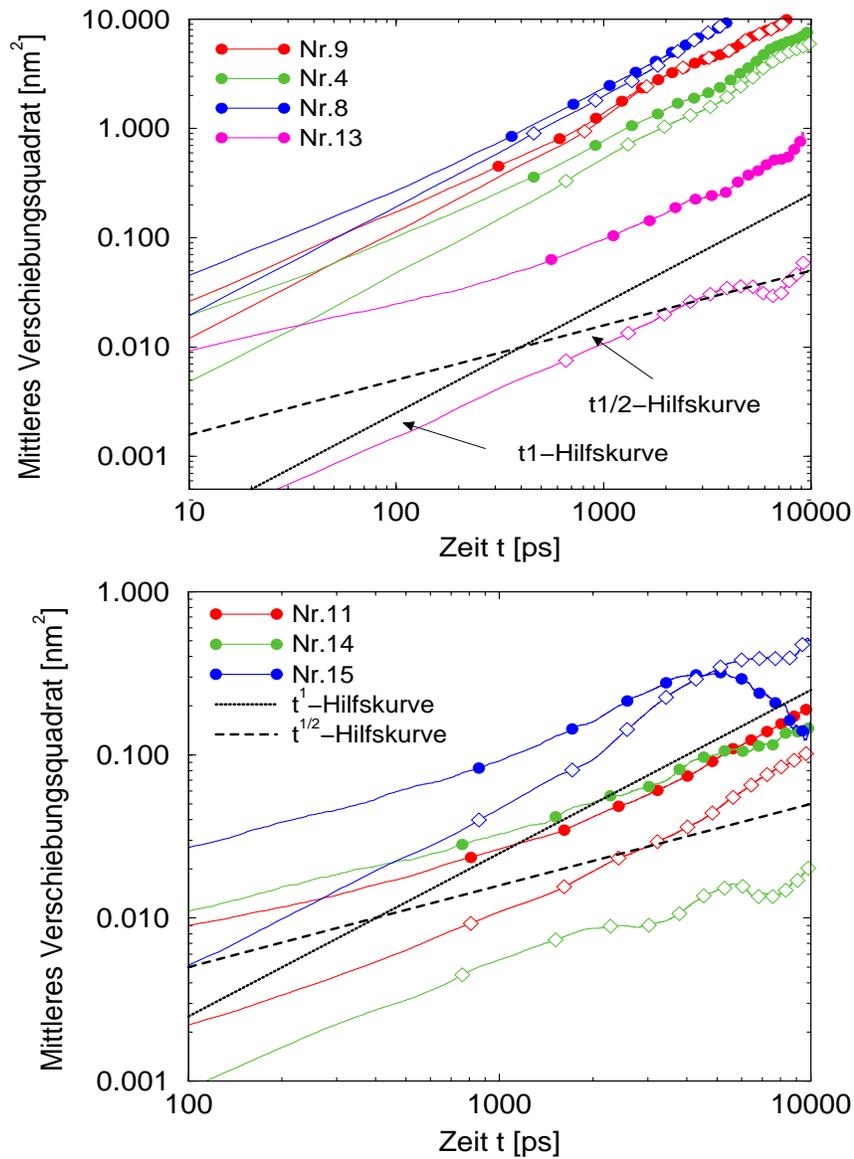
**Abbildung 4.1:** Monomerdichte pro Kubiknanometer der atomistischen Polyvinylalkohol-Systeme, im Verhältnis zum Polymergehalt in Massenprozent. Alle Systeme bestehen aus 50-meren mit  $T = 300$  K,  $p = 1$  atm und  $\epsilon_{RF} = 25$ . Mit Ausnahme der Schmelze kann in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit beobachtet werden.

Aspekten, in denen sie sich (leicht) unterscheiden, analysiert werden. Um gute statistische Sicherheit zu erreichen, simulierten wir meist etwa 10 ns, und große Systeme (mit mehr als einer Polymerkette) für knapp 20 ns. Alle relevanten Daten zu diesen Simulationen finden sich in Tabelle A.7 zusammengestellt. Jedes System ist dabei mit einer laufenden Nummer versehen, um in der Folge die Referenzierung zu erleichtern. Die Systeme Nr. 4 bis 10 liegen im verdünnten Bereich. Sie unterscheiden sich entweder in Kettenlänge, Temperatur und/oder Reaktionsfeld-Dielektrizitätskonstante. Der halbverdünnte Bereich wird von den Systemen Nr. 11 bis 15 abgedeckt. Neben den obigen Größen wird hier zusätzlich die Zahl der Ketten variiert. Die Schmelzen werden schließlich von den Systemen Nr. 1 bis 3 repräsentiert. Hier werden lediglich Druck und Temperatur verändert.

#### 4.1.1 Statische und dynamische Eigenschaften

In Tabelle A.7 präsentieren wir die Ergebnisse für dynamische und strukturelle Größen der verschiedenen Systeme. Zunächst werden die Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{centre}}$  des innersten Monomers und  $D_{\text{com}}$  des Massenschwerpunkts einer Kette bestimmt. Sie charakterisieren die Beweglichkeit der Kette als Ganzes in ihrer Umgebung. Mit ihrer Hilfe können wir prüfen, ob die Systeme äquilibriert sind oder nicht: Die entsprechenden mittleren Verschiebungsquadrate müssen dazu beide das „normal-diffusive“  $t^1$ -Regime [48, 68] erreichen. Dies ist wie folgt zu verstehen: Nach dem ROUSE-Modell [148] bewegen sich für Zeiten, innerhalb deren sich die Kette nicht mindestens einen Gyrationradius weit bewegt hat, einzelne Monomere nach einem anderen Gesetz als der Schwerpunkt der gesamten Kette. Dieses Verhalten entsteht dadurch, daß die intramolekularen Freiheitsgrade auf dieser Zeitskala noch nicht ausrelaxiert sind: weil die Monomere fest mit ihren Nachbarn verbunden sind, verlangsamt dies ihre individuelle Bewegung. Sie befinden sich daher auf kurzen Zeitskalen, im Gegensatz zum Massenschwerpunkt, in

Abstand zwischen den Ketten. Indem Druck und Temperatur stark erhöht wurden, sollte das System dann die korrekte Dichte annehmen. Dies gelang jedoch offenbar nicht vollständig.

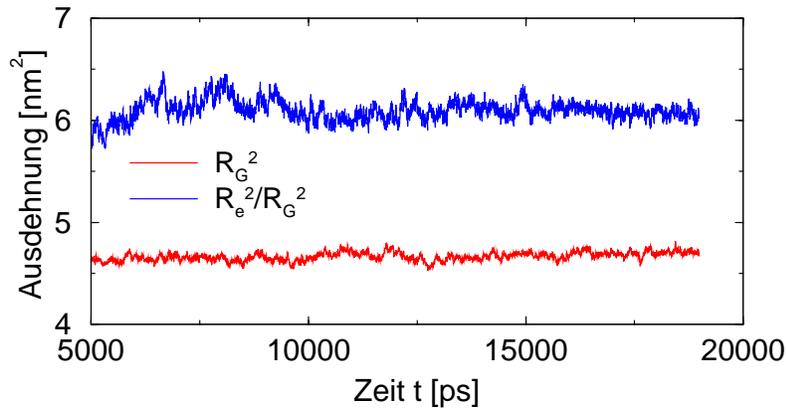


**Abbildung 4.2:** Diffusionsverhalten verschiedener atomistisch simulierter PVA-Systeme (Numerierung gemäß Tabelle A.7). Ausgefüllte Kreise bezeichnen die Bewegung des mittleren (Einzel-)Monomers einer Kette, offene Rauten die Massenschwerpunktsbewegung. Alle dargestellten Systeme des verdünnten bis halbverdünnten Bereichs erreichen innerhalb der Simulationsdauer das normaldiffusive  $t^1$ -Regime. Verschieden sind die Temperatur (Systeme Nr. 4 und 8, bzw. Nr. 14 und 15), Kettenlänge (Nr. 11 und 14) und die Konzentration (Nr. 9-4-13).

einem sogenannten „sub-diffusiven“  $t^{1/2}$ -Regime. Weil die Reibung eines einzelnen Monomers aber gleichzeitig  $N$  mal geringer ist als die der Gesamtkette, nähert sich das mittlere Verschiebungsquadrat des innersten Monomers von oben dem Wert für den Massenschwerpunkt an, bis es die Konnektivität aller Kettenglieder spürt und in das normal-diffusive  $t^1$ -Regime eintritt. Nur wenn dies beobachtet werden kann, sind zu Recht Aussagen über die vollständige Dynamik eines Systems möglich.

Abbildung 4.2 illustriert das Diffusionsverhalten verschiedener atomistisch simulierter PVA-Systeme anhand der Zeitentwicklung der mittleren Verschiebungsquadrate. Variiert werden die Temperatur (Systeme Nr. 4 und 8, bzw. Nr. 14 und 15), Kettenlänge (Nr. 11 und 14) und Konzentration (Nr. 9-4-13). Kurvenschwankungen oberhalb  $\approx 4$  ns dürfen nicht berücksichtigt werden, da die statistische Genauigkeit hier unzureichend ist (zu große Fehlerbalken). Die wichtigste Erkenntnis liegt darin, daß nicht alle dargestellten Systeme des verdünnten bis halbverdünnten Bereichs innerhalb der Simulationsdauer das normal-diffusive  $t^1$ -Regime erreichen. Dichte Systeme werden daher erst gar nicht dargestellt. Die Systeme Nr. 13 und 14 sind nicht äquilibriert; Nr. 15 konnte dank deutlich höherer Temperatur allenfalls knapp das  $t^1$ -Regime erreichen. Man kann weiterhin feststellen, daß die dargestellten Ketten sich innerhalb der Simulationsdauer von  $O(10$  ns) um mehr oder weniger einen Hydrationsradius ( $O(1$  nm)) weit bewegt haben. Statische Größen können deshalb als auskonvergiert angenommen werden. Es sei außerdem erwähnt, daß die Autokorrelationsfunktion des Hydrationsradius für alle oben erwähnten Systeme innerhalb von etwa 4 ns auf Null abfällt (ohne Angabe von Daten). Die Situation stellt sich für die hochkonzentrierten Systeme ( $c_p > 70\%$ ) anders dar. Obwohl  $R_G$  auch hier innerhalb der Gesamtsimulationsdauer dekorreliert, bewegen sich die Ketten um mindestens eine Größenordnung langsamer als in den anderen Systemen. Das  $t^1$ -Regime konnte gar nicht beobachtet werden. Die angegebenen Daten sind daher nur unter Vorbehalt zu werten.

Wie zu erwarten, sinkt der Diffusionskoeffizient für konzentriertere Systeme; siehe z.B. die Systemfolge Nr. 9-4-13-11-(12) bei konstanter Kettenlänge  $N = 50$ . Es fällt auf, daß ab den halbverdünnten Systemen (Nr. 13, 11 und 12) die teilweise unter Vorbehalt angegebenen Werte für  $D_{\text{com}}$  deutlich kleiner sind als die Werte für  $D_{\text{centre}}$ . Sie haben daher nach ROUSE das normal-diffusive Regime noch nicht vollständig erreicht. Bei verdünnten Systemen sind die beiden Werte innerhalb der Meßgenauigkeit gleich; die Bewegung der Gesamtkette wird hier nicht durch den Kontakt mit anderen Ketten behindert. Neben der Konzentration ist die Kettenlänge ein dominanter Faktor, welcher die Dynamik beeinflusst. Ein Vergleich für Systemfolge Nr. 9-4-13, die bis auf die Kettenlänge des PVA sehr ähnlich sind, zeigt, daß die Beweglichkeit mit wachsender Kettenlänge abnimmt. Die Konzentrationsabhängigkeit ist für die Systeme Nr. 11 und 14 völlig eliminiert. Hier zeigt sich der Effekt am deutlichsten:  $D_{\text{centre}}$  nimmt den gleichen Wert an, was sich dadurch erklären läßt, daß die lokale Monomerkonzentration für beide Systeme dieselbe ist. Daher herrschen für ein beliebiges (inneres) Monomer die gleichen Umgebungs-

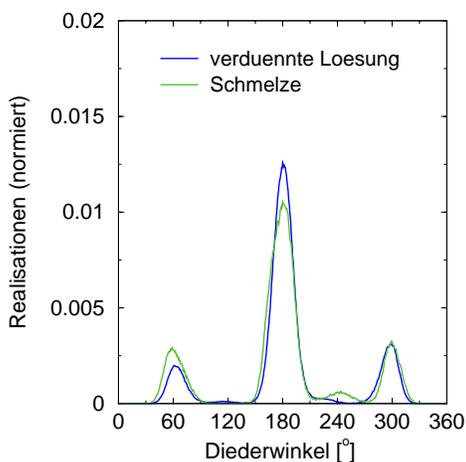


**Abbildung 4.3:** Evolution des End-zu-End Vektors  $R_e$  und des Gyrationradius  $R_G$  mit der Zeit. Dargestellt werden dazu die Größen  $R_e^2/R_G^2$  und  $R_G^2$  für System Nr. 11 (6 PVA-Ketten der Länge  $N = 50$  in halbverdünnter Lösung). Beide Größen befinden sich im Gleichgewicht und schwanken um die in Tabelle A.7 angegebenen Mittelwerte.

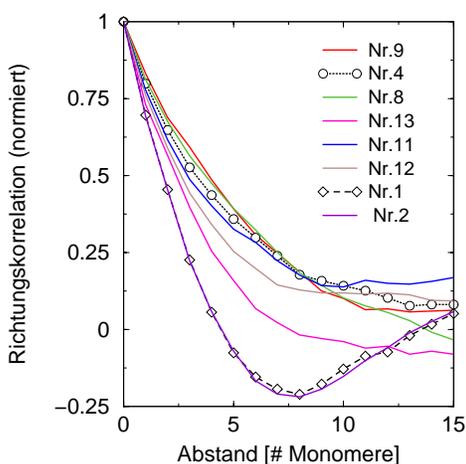
bedingungen, weshalb die Diffusion vergleichbare Werte annimmt. Die Bewegung der gesamten Kette ist jedoch aufgrund der Konnektivität für die längere Kette verlangsamt, wie aus  $D_{\text{com}}$  klar hervorgeht. Verändert man in einem System lediglich den Druck (Nr. 2-3), die Temperatur (Nr. 1-2, Nr. 4-8, Nr. 14-15) oder die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{RF}$  (Nr. 7-8, Nr. 9-10), so ändert man vergleichsweise wenig an der Dynamik der Systeme. Die stärkste Auswirkung verursacht noch die Temperatur  $T$ , deren Erhöhung, wie zu erwarten, die Dynamik beschleunigt. Wegen des geringen Einflusses von  $\epsilon_{RF}$ , verwendeten wir für die Reaktionsfeldnäherung unserer Simulationen (vgl. Anhang II für Details) in der Regel einen Fixwert von 25. Dieser liegt zwischen den bekannten Werten einer PVA-Schmelze ( $\epsilon_{RF} \approx 10$ ) und reinem Wasser ( $\epsilon_{RF} = 78.5$ ).

Vergleichbaren Einfluß von  $p$ ,  $T$  und  $\epsilon_{RF}$  kann man auch für das Verhalten der statischen Größen, welche die Kettenausdehnung betreffen, feststellen: sie verändern die Werte nur marginal (vgl. ebenfalls Tabelle A.7). Wie die räumliche Ausdehnung einer Kette mit ihrer Länge skaliert, haben wir im letzten Kapitel (Abschnitt 3.4) ausführlich untersucht. Wir beschränken uns daher auf die Konzentrationsabhängigkeit. Betrachtet man die Systemfolge Nr. 4-11-12-1, weisen alle Systeme außer der Schmelze (Nr. 1) nur sehr geringe Unterschiede bei  $R_G$ ,  $R_H$ , und somit auch bei ihrem Verhältnis  $R_G/R_H$  auf. Dies verhält sich anders bei  $R_e^2/R_G^2$ , eine Größe, die ebenfalls wichtige Informationen liefern kann.<sup>3</sup> Nachdem man sich von der Konvergenz überzeugt hat (vgl. Abbildung 4.3), kann hier ein mit zunehmender Polymerkonzentration stufenweises Abnehmen beobachtet werden. Die Sprünge finden dabei an den Übergängen „verdünnt nach halbverdünnt

<sup>3</sup>Dieses Verhältnis wird gerne dazu herangezogen, die räumliche Ausdehnung einer Polymerkette zu charakterisieren. Analytische Betrachtungen liefern folgende Referenzfälle: Kugel: 3.0, Ideale Kette im  $\theta$ -Lösungsmittel (Random Walk): 6.0, unendlich dünner Stab: 12.0.



**Abbildung 4.4:** Verteilungen je 24 zufällig herausgegriffener Torsionen für atomistische Simulationen von PVA. Dabei wurden die Teilverteilungen von System Nr. 1 und 2 (vgl. Tabelle A.7; Schmelze, bis auf die Temperatur identisches System), sowie von System Nr. 4 und 8 (verdünnte Lösung, dito) zusammengefasst. Wie für ataktische Ketten zu erwarten, liegen die so entstandene Verteilungen nahezu symmetrisch um  $180^\circ$  (gestreckter Zustand) vor. Bei der Schmelze sind jedoch die nicht-gestreckten Zustände vergleichsweise stärker besetzt.



**Abbildung 4.5:** Richtungskorrelation (Definition siehe Gleichung A.18) von Verbindungsvektoren benachbarter Superatome verschiedener PVA-Systeme (Numerierung gemäß Tabelle A.7). Die resultierende Persistenzlänge fällt zum einen mit zunehmender Kettenlänge (Systeme Nr. 9-4, sowie Nr. 11-13) und zum anderen mit zunehmender Konzentration (Systemfolge Nr. 9-4-11-12-1). Sie ist dagegen so gut wie unabhängig von Temperaturänderungen (Systeme Nr. 4-8, sowie Nr. 1-2).

nach Schmelze“ statt. Für die Schmelze ergibt sich außerdem ein drastisch reduzierter Gyration- und hydrodynamischer Radius. Dies drückt sich auch durch eine veränderte Besetzungsverteilung der erlaubten atomistischen Torsionszustände, sowie durch eine gefallene Persistenzlänge aus: Während in allen Fällen außer der Schmelze die *trans*-Zustände stark bevorzugt werden, erhöht sich bei der Schmelze der Anteil der *gauche*-Zustände. Abbildung 4.4 belegt dies graphisch. Konform mit der Erniedrigung von  $R_G$  nimmt auch die Persistenzlänge  $l_p$  stark ab, selbst gegenüber Systemen mit geringem Wasseranteil. Dies kann man aus Abbildung 4.5 ablesen. Sie zeigt Richtungskorrelationen von Verbindungsvektoren zwischen benachbarten Hauptketten-Kohlenstoffatomen, an denen die Seitengruppen gebunden sind, für verschiedene PVA-Systeme. Man erkennt, daß die daraus resultierende Persistenzlänge (zur Definition vgl. Anhang I, Gleichung A.18) i.a. zum einen mit zunehmender Kettenlänge (Systeme 9-4, sowie 11-13) und zum anderen mit zunehmender Konzentration (Systemfolge 9-4-11-12-1) fällt. Es wird

Lfd. Nr.	4, 8, 9, 11	12	13	1, 2
$l_p$ [Monomerabständen $\bar{l}$ ]	$\approx 5.0-5.5$	$\approx 4.0$	$\approx 3.0$	$\approx 2.5$

**Tabelle 4.1:** Persistenzlängen  $l_p$  für PVA in unterschiedlichen Systemen (wie definiert in Tabelle A.7).

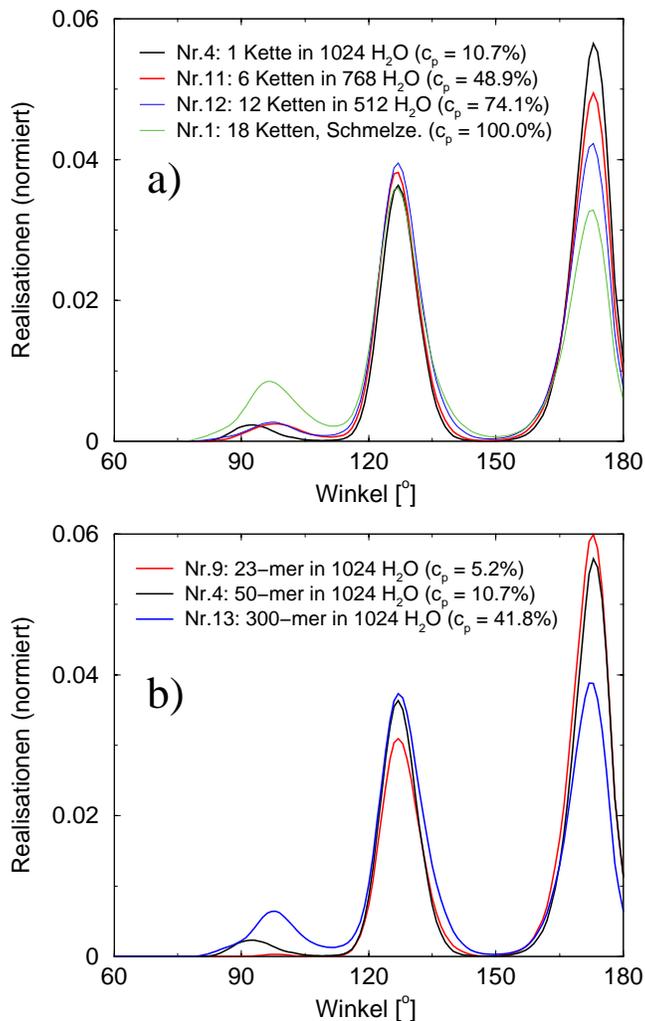
darüber hinaus im besonderen deutlich, daß die Kurve der Schmelze deutlich unterhalb aller anderer Kurven mit Kettenlänge  $N = 50$  liegt.<sup>4</sup> Dagegen ist  $l_p$  nahezu unabhängig von Temperaturänderungen (Systeme 4-8, sowie 1-2). Die Werte der Persistenzlängen nach numerischer Anpassung gemäß Gleichung A.18 (kleinste quadratische Abweichung) haben wir der Vollständigkeit halber in Tabelle 4.1 aufgelistet.

#### 4.1.2 Intramolekulare Struktur: Winkelverteilungen

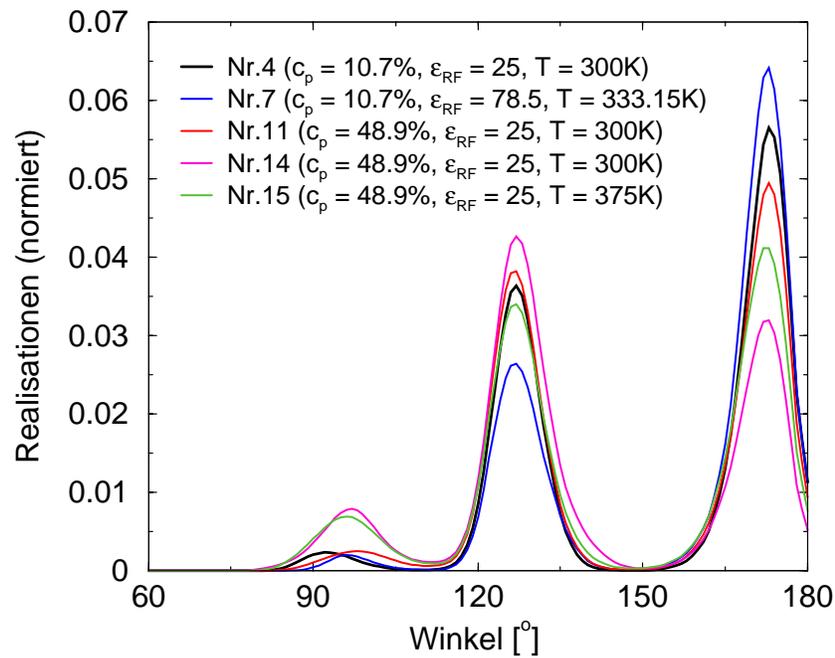
Gemäß Schema 2.3 wollen wir wieder diejenigen Verteilungen untersuchen, die zur späteren Modellvergrößerung herangezogen werden. Basierend auf den für dieses Polymer bereits erfolgreich durchgeführten Optimierungen an einer Schmelze von Dekameren [143], analysieren wir die atomistischen Trajektorien stets wie folgt: Genau wie im Falle der Polyacrylsäure soll im vergrößerten Bild je eine chemische Wiederholeinheit durch ein Superatom repräsentiert werden. Wie in Abschnitt 3.3 dargelegt, besteht bei der Wahl des Superatomzentrums eine gewisse Wahlfreiheit. Es soll hier durch das Kohlenstoffatom repräsentiert werden, welches mit der OH-Gruppe verbunden ist (vgl. Abbildung 4.1.1). Das Lösungsmittel Wasser, soweit in der atomistischen Simulation vorhanden, taucht wiederum im vergrößerten Bild nicht explizit auf. Für die so entstehenden Superatomtrajektorien können wir zunächst feststellen, daß die Abstandsverteilung benachbarter Monomere einer Kette weitgehend unabhängig von allen variierten Rahmenbedingungen ist (Druck, Temperatur, Konzentration) – beschränkt auf den jeweils von uns betrachteten Bereich. Diese Verteilung kann als Funktion der Länge  $l$  in guter Näherung durch eine GAUSS-Kurve  $P(l)$  reproduziert werden. Wir bestimmen für alle Systeme  $\bar{l} = 0.260$  nm und  $\sigma_{\bar{l}} = 0.0043$  nm. Ein Vergleich mit der entsprechenden PAS-Superatomtrajektorie fördert eine minimale Abhängigkeit von der Monomer-Identität zu Tage (vgl. Abschnitt 3.3): hier ergibt sich  $\bar{l} = 0.262$  nm und  $\sigma_{\bar{l}} = 0.005$  nm. Somit führt die Präsenz der größeren, geladenen Seitengruppe zu

<sup>4</sup>Es fällt weiterhin auf, daß für die beiden Schmelzensysteme (Nr. 1 und Nr. 2) sich sogar eine leichte Antikorrelation einstellt. Dies könnte auf das Anfangsstadium einer Kristallisation hindeuten. Ein Vergleich der Orientierungskorrelationsfunktion  $OCF(r)$ , sowie der Reorientierungszeit  $C_{\text{reor}}(t)$  (beide definiert in Anhang I) mit den anderen Systemen konnte diese Vermutung jedoch nicht untermauern (ohne Angabe von Daten). Es bleibt daher festzuhalten, daß die Schmelzen noch weit vom Gleichgewichtszustand entfernt sind, und sämtliche Daten dieser Systeme sehr vorsichtig behandelt werden müssen.

einer Aufweitung der (auf atomistischem Niveau über zwei C-Einfachbindungen reichenden) Nachbarschaftsverteilung, was aufgrund der Ladungen der Seitengruppe verständlich ist. Bei den Winkelverteilungen ergeben sich schon innerhalb der PVA-Systeme deutliche Abhängigkeiten von den vorliegenden Umgebungsbedingungen. Da unsere PVA-Ketten stets ataktisch erzeugt wurden, kann diese Beobachtung nicht auf einem Symmetrieeffekt der Seitengruppenanbindung beruhen. Es existieren aber weiterhin große Gemeinsamkeiten zwischen allen Systemen: Jede Verteilung enthält drei Spitzen, deren Lage und Breite sehr ähnlich sind. Dies kann man den Abbildungen 4.6 und 4.7 entnehmen. Anhand von 4.6 können wir die Konzentrationsabhängigkeit der Superatom-Winkelverteilungen untersuchen. Die hier betrachteten Systeme wurden allesamt bei  $\epsilon_{RF} = 25$ ,  $p = 1$  atm und  $T = 300$  K simuliert. In Teilabbildung 4.6(a) wird die Kettenlänge konstant gehalten und die Konzentration über die Zahl der Ketten und der Wassermoleküle verän-



**Abbildung 4.6:** Analyse der atomistischen Trajektorien: Konzentrationsabhängigkeit der Superatom-Winkelverteilungen verschiedener Systeme von Polyvinylalkohol. Die Numerierung der Systeme bezieht sich auf die Festlegungen in Tabelle A.7, die auch für weitere Details eingesehen werden kann. (a) 50-mer mit variabler Zahl von Wassermolekülen bei  $p = 1$  atm und  $T = 300$  K. (b) Variable Kettenlänge bei konstanter Zahl von Wassermolekülen bei  $p = 1$  atm und  $T = 300$  K. Die Höhe der Spitzen verschiebt sich in beiden Fällen von gestreckten Konformationen hin zu geknickten Konformationen, wenn der Polymeranteil gegenüber dem Wasseranteil zunimmt.



**Abbildung 4.7:** Weitere Analyse der Superatom-Winkelverteilungen atomistischer Trajektorien für verschiedene Systeme von Polyvinylalkohol. Die Numerierung der Systeme bezieht sich auf die Festlegungen in Tabelle A.7, die auch für weitere Details eingesehen werden kann. Zur Temperaturabhängigkeit lassen sich Nr. 4 mit Nr. 7 (zusätzlich: veränderte Dielektrizitätskonstante) und Nr. 14 mit Nr. 15 vergleichen. In beiden Fällen führt eine Erhöhung der Temperatur, wie bei Polyacrylsäure (vgl. Abschnitt 3.2.2) zu tendenziell gestreckteren Konformationen. Die erhöhte Dielektrizitätskonstante übt keinen starken Einfluß aus. Interessant erscheint der Vergleich von System Nr. 11 mit Nr. 14. Diese sind identisch mit einer Ausnahme: in Nr. 11 sind die 300 PVA-Monomere auf sechs 50-mere aufgeteilt, während sie in Nr. 14 ein einziges Polymer bilden. Hier stellt sich heraus, daß die 50-mere im Schnitt deutlich gestreckter vorliegen als das 300-mer.

dert. Bei 4.6(b) befindet sich stets eine PVA-Kette unterschiedlicher Länge in einem ansonsten unveränderten System. Man sieht, daß sich in beiden Fällen die Höhe der Spitzen von gestreckten Konformationen hin zu geknickten Konformationen verschiebt, wenn der Polymeranteil  $c_p$  gegenüber dem Wasseranteil zunimmt. In 4.6(a) fällt insbesondere auf, daß der Anteil der Spitze bei ca.  $100^\circ$  vergleichsweise sehr hoch ist. Dies belegt das bereits anhand Abbildung 4.4 angedeutete Verhalten der Hauptkette, sich in der Schmelze kugelähnlicher im Raum anzuordnen als in verdünnter Lösung. Dies ist auch aufgrund der sich verschlechternden Lösungsmittelqualität von Lösung zu Schmelze hin (gutes gegenüber  $\theta$ -Lösungsmittel, vgl. Diskussion in Abschnitt 3.4.1) zu erwarten. Weiterhin bleibt die mittlere Spitze aller Systeme nahezu unangetastet, wenn sich die PVA-Konzentration ändert.

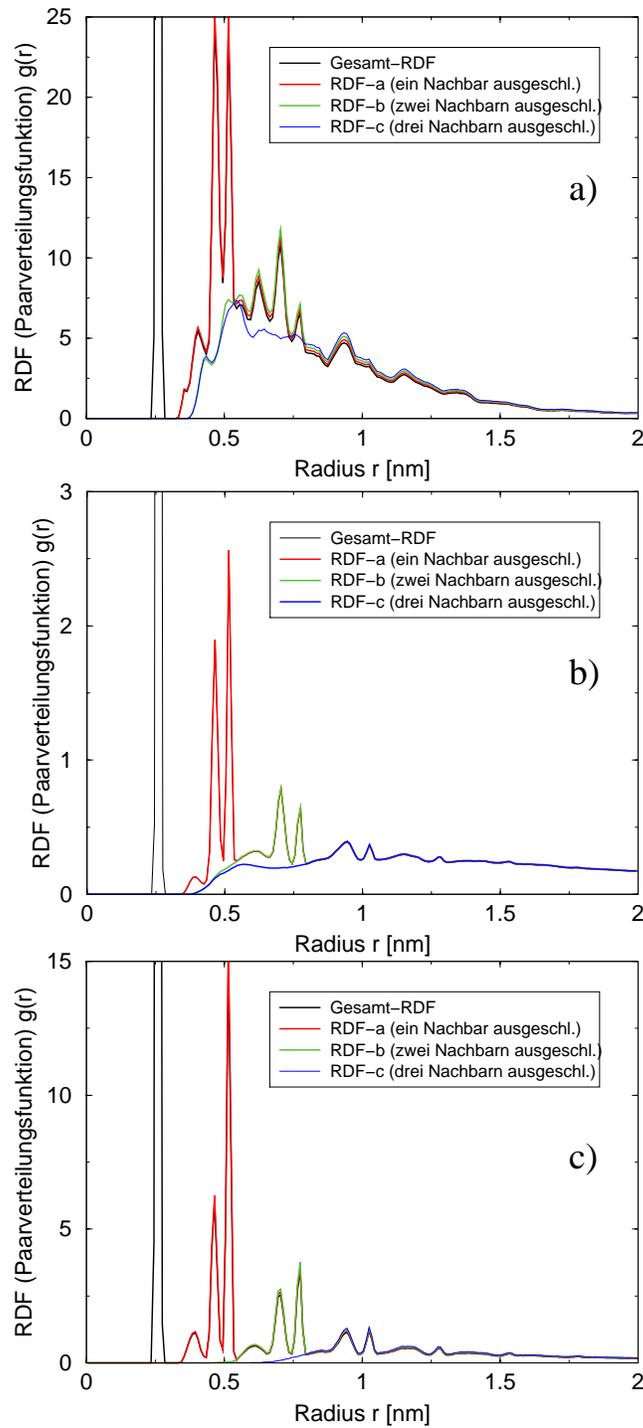
In Abbildung 4.7 verhält sich dies anders. Hier wurden Systeme zusammen-

gestellt, die eine Bewertung der Dielektrizitätskonstanten-(Nr. 4-7) und Temperaturabhängigkeit (Nr. 4-7,14-15) zulassen. Wie bei Polyacrylsäure kann man eine Streckung der Kette beobachten, wenn ein System erwärmt wird. Auf das Verhalten von  $\epsilon_{RF}$  kann nicht unabhängig geschlossen werden. Dennoch läßt sich nach Vergleich von Nr. 4-7 mit Nr. 14-15 stark vermuten, daß der Effekt wiederum klein gegenüber dem Temperatureinfluß ist. Wesentlich interessanter erscheint der Vergleich von System Nr. 11 mit 14. Diese sind bis auf den Polymerisationsgrad identisch: in Nr. 11 sind die 300 PVA-Monomere auf sechs 50-meren aufgeteilt, während sie in Nr. 14 ein einziges Polymer bilden. Hier treten sehr deutliche Unterschiede in der Verteilung auf: die 50-meren liegen im Schnitt deutlich gestreckter vor als das 300-mer (vgl. Abfall der Richtungskorrelation, Abbildung 4.5, und Werte für  $l_p$  in Tabelle 4.1). Tatsächlich ähnelt die Verteilung für letzteres schon stark derjenigen einer Schmelze von 50-meren; seine Persistenzlänge kommt dieser auch von allen untersuchten Systemen am nächsten. Hier führt also der höhere Einfluß der intramolekularen Wechselwirkungen (Konnektivität) zu einer effektiv kugelähnlicheren mittleren Gesamtkonformation.

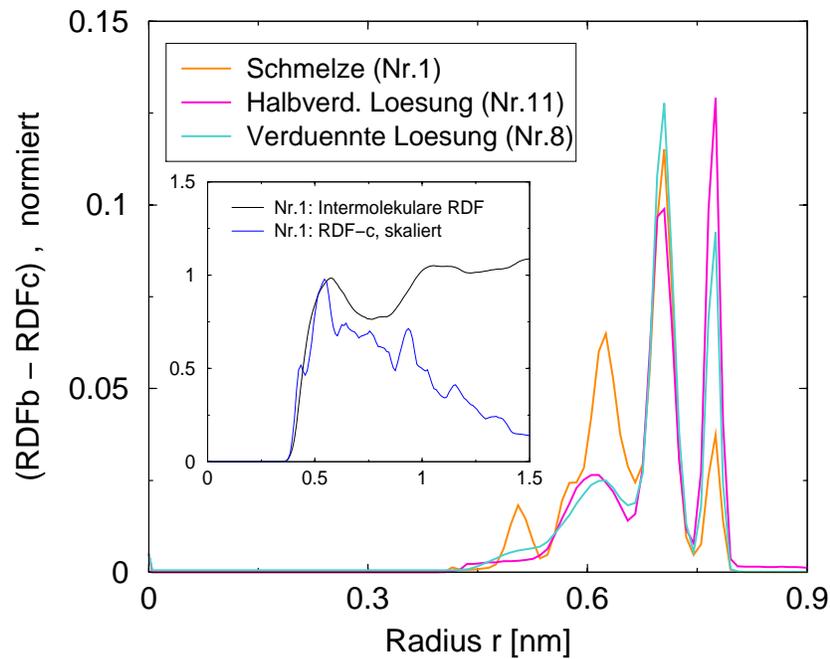
### 4.1.3 Paarverteilungsfunktionen

Neben den Winkelverteilungen sind weitere Strukturinformationen nützlich, um die möglichen Zielfunktionen für eine spätere Optimierung auszuwählen. Nach dem Vorbild der PAS sehen wir uns daher nun die intramolekulare Paarverteilungsfunktion an, wie sie für einige Systeme beispielhaft in Abbildung 4.8 vorgestellt werden: (a) zeigt die RDF einer Schmelze (System Nr. 1), (b) die einer halbverdünnte Lösung (Nr. 11) und (c) die einer verdünnte Lösung (Nr. 8). Als erstes sticht die Spitze ins Auge, die von direkt benachbarten Monomeren her stammt ( $r \approx 0.26$  nm). Sie ist systemübergreifend als einziger Freiheitsgrad (fast) unabhängig von allen anderen. Die Positionen aller folgenden Spitzen liegen zwar systemunabhängig an den gleichen Stellen, relative Höhen und Breiten variieren jedoch mit der Polymerkonzentration. Hinzu kommt bei konzentrierteren Systemen ein Untergrund, der von den vermehrt auftretenden intermolekularen Kontakten herrührt. Man kann auch eine untere Grenze für die intermolekularen Kontakte angeben, die durch den Volumenausschluß der Monomere verursacht wird. Aufschlußreich ist hierzu ein Vergleich von RDF-b mit RDF-c; vor allem in den Teilabbildungen 4.8a und 4.8b. Der Anstieg dieser RDFs verläuft fast identisch. Alle untersuchten Systeme von PVA besitzen eine große Persistenzlänge  $l_p > 2.5\bar{l}$  (vgl. Abbildung 4.5 und Tabelle 4.1). Das bedeutet, daß die Kette aufgrund der atomistischen Torsionsfreiheitsgrade so stark gestreckt ist, daß weiter auseinanderliegende Monomere sich näher kommen können als drittnächste Nachbarn. Abbildung 4.9 verdeutlicht dies. Sie zeigt die Differenz von RDF-b und RDF-c für dieselben drei Systeme. Dies spiegelt die Verteilung der Distanz zwischen den drittnächsten Nachbarn wieder. Zum besseren Vergleich wurde die y-Achse normiert.<sup>5</sup>

<sup>5</sup>Die Fläche unter den jeweiligen Kurven wurde auf 1 normiert.

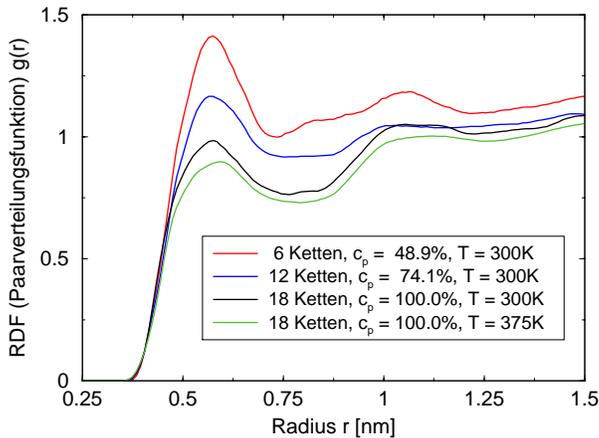


**Abbildung 4.8:** Intraketten-Paarverteilungsfunktionen für Superatome verschiedener atomistisch simulierter Polyvinylalkohol-Systeme. (a) Schmelze (Nr. 1) (b) halbverdünnte Lösung (Nr. 11) (c) verdünnte Lösung (Nr. 8). Die erste Spitze (bei  $r \approx 0.26$  nm) stammt von direkt benachbarten Monomeren. Dieser Freiheitsgrad ist als einziger (fast) unabhängig von allen anderen. Die Positionen aller folgenden Spitzen ist weitgehend systemunabhängig, die relative Höhe jedoch nicht.



**Abbildung 4.9:** Teil-RDFs für ausgewählte PVA-Systeme, um den Beginn des Einflußbereichs der nicht-bindenden Wechselwirkungen zu veranschaulichen. Hauptabbildung: Differenz von RDF-b und RDF-c für drei verschiedene Konzentrationen. Inset: Intermolekulare RDF und RDF-c für eine Schmelze (System Nr. 1). Hier zeigen beide Kurven einen sehr ähnlichen Anstieg, was den Volumenausschluß eines PVA-Monomers anzeigt.

Man erkennt deutlich, daß der Großteil der Verteilung oberhalb von  $r \approx 0.6$  nm liegt. Die konkret vorliegenden Muster ergeben sich weiterhin aufgrund der jeweils vorliegenden Polymerkonzentration des Systems. Dieses Ergebnis legt auch nahe, daß weiter entfernt liegende Glieder einer Kette nicht länger als *intramolekulare*, sondern als *intermolekulare* Partner miteinander wechselwirken. Dies belegt das Inset der Abbildung 4.9: Es stellt im Falle der Schmelze (Nr. 1) die intermolekulare RDF der intramolekularen RDF-c gegenüber. Letztere wurde zum besseren Vergleich mit einem Faktor  $1/7$  skaliert. Beide Kurven zeigen einen sehr ähnlichen Anstieg, was den Volumenausschluß eines PVA-Monomers anzeigt. In Abbildung 4.10 werden schließlich die intermolekularen RDFs einiger ausgewählter Systeme von 50-meren miteinander verglichen. Das Augenmerk richtet sich hier zum einen auf die Konzentrationsabhängigkeit, und zum anderen auf die Temperaturabhängigkeit. Wiederum verlaufen die Kurven qualitativ ähnlich: Man erkennt eine Hauptspitze bei  $r \approx 0.6$  nm, welche in der Sprache der einfachen Flüssigkeiten die erste Solvathülle repräsentiert, sowie eine Nebenspitze bei etwa  $r \approx 1.1$  nm, welche der zweiten Solvathülle entspricht. Die Hauptspitze ist im Vergleich zu einfachen Flüssigkeiten allerdings weniger ausgeprägt. Dies liegt vor allem an dem geringeren

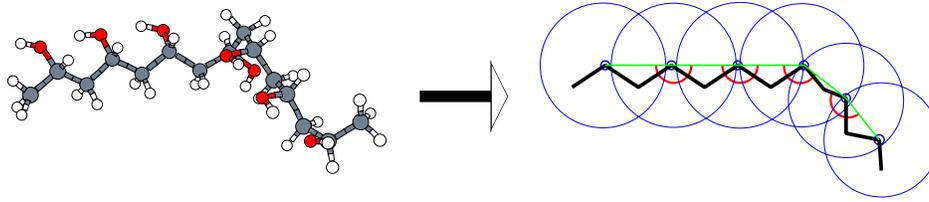


**Abbildung 4.10:** Interketten-RDFs für Superatome verschiedener atomistisch simulierter 50-mere PVA. Der Verlauf der Kurven ist sehr ähnlich: Die Hauptspitze ist im Vergleich zu einfachen Flüssigkeiten weniger ausgeprägt. Dies liegt an dem geringeren Volumen, welches durch die Kettenkonnektivität für intermolekulare Kontakte zur Verfügung steht („Korrelationsloch“). Dieser Effekt verstärkt sich bei steigender Monomerkonzentration pro Volumen  $c_p$ .

Volumen, welches durch die Kettenkonnektivität für intermolekulare Kontakte zur Verfügung steht. Diesen Polymereffekt nennt man „Korrelationsloch“. Er verstärkt sich in der Regel bei steigender Kettenlänge. Hier ist offenbar auch eine Verstärkung bei steigender Monomerkonzentration pro Volumen  $\rho_p$  festzustellen.

## 4.2 Modellvergrößerungen

Wie bei der Auswertung der atomistischen Trajektorien in Abschnitt 4.1.2 angedeutet, soll auch im Falle des PVA je eine chemische Wiederholungseinheit auf ein „Superatom“ abgebildet werden. Da dies nach unseren Erfahrungen bei PAS (siehe Abschnitt 3.3.3) gleichwertig mit unterschiedlichen Zentren getan werden kann, wählten wir hier das Kohlenstoffatom, welches mit der OH-Gruppe verbunden ist. Dies wird in Abbildung 4.11 illustriert. Die Kreise um jedes Superatom zeigen weiterhin den näherungsweise Nulldurchgang des nicht-bindenden vergrößerten Potentials an. Man erkennt daran, daß der Volumenausschluß etwa zwei Bindungslängen entspricht. Dies ergibt sich z.B. aus der Analyse der Abbildungen 4.8 (Intraketten-RDFs) und 4.10 (Interketten-RDFs). So entsteht eine schlauchartige Kette. Mit Hilfe von Modellvergrößerungen sollte insbesondere die Konzentrationsabhängigkeit, sowie die Kettenlängen- und Temperaturabhängigkeit mesoskopisch simulierter Polymere geprüft werden. Wir trafen daher eine entsprechende Auswahl von 4 Systemen um diese zu vergrößern: Nr. 4 ( $N = 50$ ,  $c_p = 10.7$ ,  $T = 300$  K), Nr. 8 ( $N = 50$ ,  $c_p = 10.7$ ,  $T = 375$  K), Nr. 10 ( $N = 23$ ,  $c_p = 5.2$ ,  $T = 333.15$  K) und Nr. 13 ( $N = 300$ ,  $c_p = 41.8$ ,  $T = 300$  K). Die optimierten Kraftfelder sollten dann dazu eingesetzt werden, unter den Bedingungen der jeweils anderen Systeme Vergleichswerte *statischer* Größen zu liefern, da nur diese in den atomistischen Systemen als auskonvergiert angenommen werden konnten.



**Abbildung 4.11:** Abbildung des atomistischen Systems auf ein mesoskopisches System im Falle von Polyvinylalkohol (PVA). Je eine chemische Wiederholungseinheit wird auf je ein „Superatom“ abgebildet. Das Zentrum jedes Superatoms wird durch das Kohlenstoffatom repräsentiert, welches mit der OH-Gruppe verbunden ist. Das Lösungsmittel Wasser, soweit in der atomistischen Simulation vorhanden, taucht im vergrößerten Bild nicht mehr explizit auf.

Wir gingen bei allen oben genannten Systemen wie folgt vor: es wurde ausschließlich die Struktur-Differenzen-Methode angewendet. Das Kraftfeld bestand jeweils aus denselben Komponenten wie im Falle der PAS: Bindungspotential  $U_{\text{str}}$ , Winkelpotential  $U_{\text{bend}}$ , Torsionspotential  $U_{\text{tors}}$  und nicht-bindendes Potential  $U_{\text{vdw}}$ . Die einzelnen Terme wurden in der Reihenfolge aus Schema 2.3 betrachtet und ggf. optimiert:

$$U_{\text{str}} \rightarrow U_{\text{bend}} \rightarrow U_{\text{vdw}} \rightarrow U_{\text{tors}} . \quad (4.1)$$

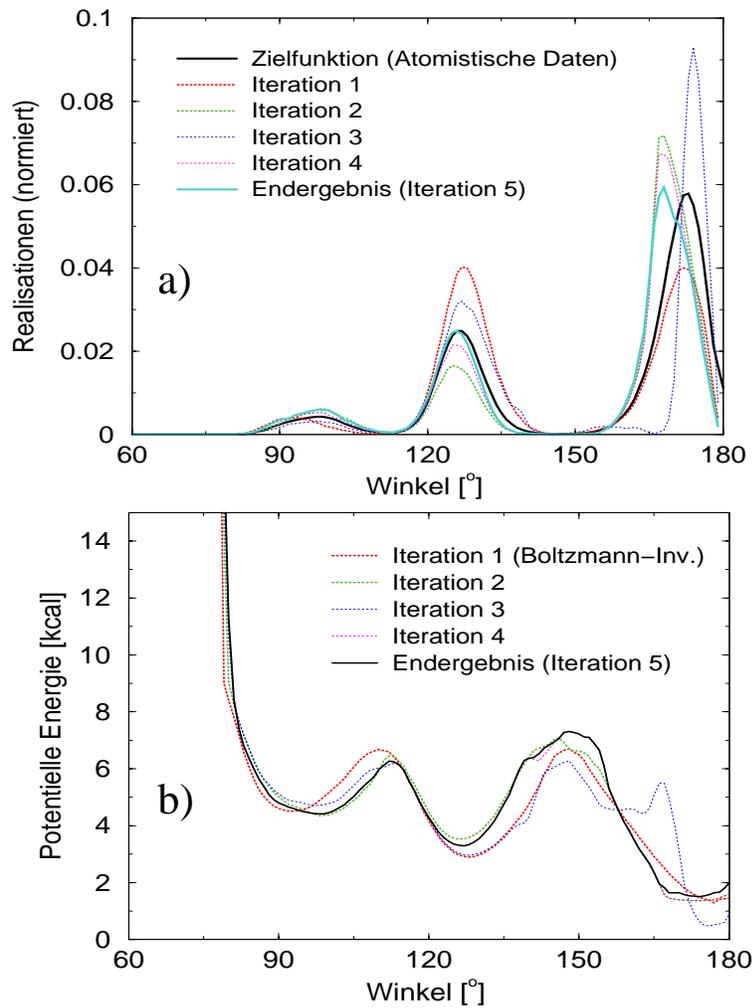
In allen Fällen genügte es,  $U_{\text{str}}$  nach dem bekannten Schema zu invertieren um im vergrößerten Bild eine bis auf Strichdicke identische Verteilung wie im atomistisch simulierten System zu erhalten:

$$U_{\text{str}}(l) = k_B T \ln(P(l)) . \quad (4.2)$$

Das galt nicht in gleichem Maße für  $U_{\text{bend}}(\alpha)$ . An dieser Stelle setzten wir daher erstmals die Struktur-Differenzen-Methode ein, um ein intramolekulares Potential zu optimieren. Beispielhaft zeigen wir in Abbildung 4.12 die Ergebnisse für System Nr. 8. Teil (a) stellt die jeweiligen Verteilungen der vergrößerten Simulationen dar, welche mit den in Teil (b) dargestellten Potentialen vollzogen wurden. Zunächst erkennt man hier, daß das BOLTZMANN-invertierte Potential  $U_{\text{BI}}$  (Iteration 1) lediglich die Positionen der Spitzen korrekt wiedergibt, nicht jedoch ihre relativen Stärken. Nach wenigen Iterationen konnte eine sehr viel zufriedenstellendere Übereinstimmung erzielt werden. Lediglich die Spitze bei  $\alpha \approx 170^\circ$  wurde nicht voll getroffen. Das lag an der vergleichsweise schlechten statistischen Genauigkeit der Daten in diesem Bereich, wozu auch der hier fast bei Null liegende Teiler  $\sin(\alpha)$  beiträgt:

$$U_{\text{bend}}(\alpha) = k_B T \ln(P(\alpha)/\sin \alpha) . \quad (4.3)$$

Bei allen anderen Systemen stellt man qualitativ sehr ähnliche Ergebnisse fest: während das „potential of mean force“  $U_{\text{BI}}$  nicht ausreicht, die Verteilung annäh-

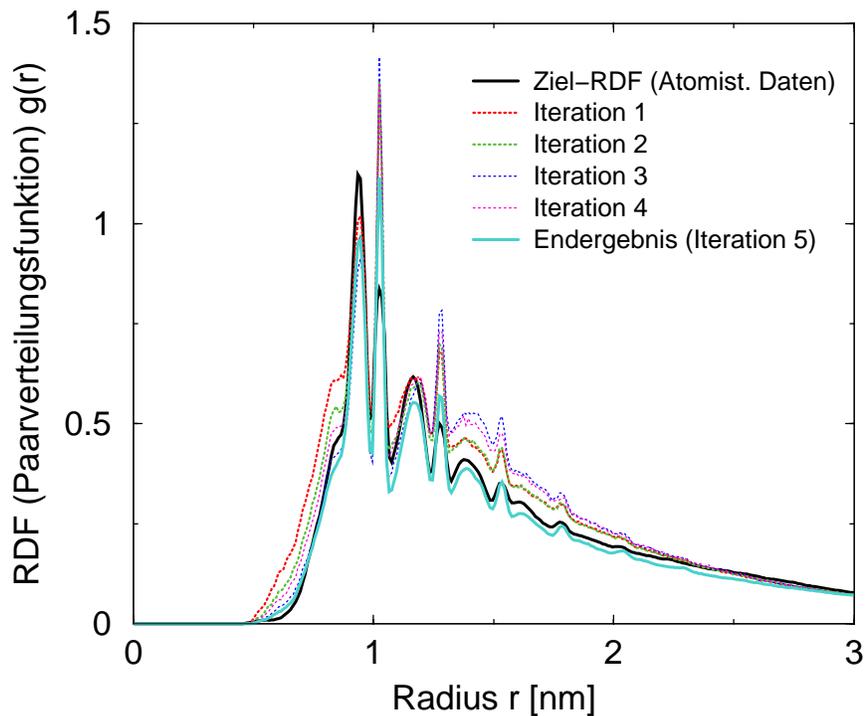


**Abbildung 4.12:** Winkelverteilungen und Potentiale für vergrößerte Simulationen von PVA. Betrachtet wird System Nr. 8 (Einzelkette mit Kettenlänge  $N = 50$  verdünnt in 1024 Wasserteilchen, atomistisch simuliert bei  $T = 375$  K und  $p = 1$  atm). Wenige Iterationsschritte unter Verwendung des Struktur-Differenzen-Verfahrens genügen, um eine zufriedenstellende Übereinstimmung zu erzielen.

rend korrekt zu reproduzieren, genügen schon wenige Iterationsschritte, um eine viel bessere Übereinstimmung zu erreichen. Ein genauere Vergleich lässt sich mittels Tabelle 4.2 ziehen. Hier ist die Zahl der Iterationen für unterschiedliche Potentiale aufgelistet, die im Falle vergrößerter PVA-Simulationen optimiert wurden. Zwischen vier und acht Iterationen genügte, um Konvergenz zu erzielen. Dabei traten keine Komplikationen auf.  $U_{\text{bend}}$  wurde jeweils gegen die atomistisch erzielte Winkelverteilung optimiert, während die Qualität von  $U_{\text{vdw}}$ , wie bei der PAS, an der Übereinstimmung mit der RDF-b gemessen wurde. Hierzu illustriert

System Nr.	Iterationen $U_{\text{bend}}$	Iterationen $U_{\text{vdw}}$	$\frac{\int  g_{\text{target}}(r) - g_{\text{test}}^{\text{final}}(r)  dr}{\int g_{\text{target}}(r) dr}$
4	4	6	0.08
8	5	5	0.09
10	4	5	0.06
13	5	8	0.07

**Tabelle 4.2:** Informationen zu diversen Optimierungen von PVA. Es handelt sich um die Zahl der nötigen Iterationen zur Konvergenz von  $U_{\text{bend}}$  und  $U_{\text{vdw}}$ , sowie um eine Angabe zur Qualität der besten vergrößerten RDF (nach Optimierung beider Potentiale) im Vergleich mit der Ziel-RDF.



**Abbildung 4.13:** Optimierung der nicht-bindenden Wechselwirkung für PVA-System Nr. 8 (Einzelkette mit Kettenlänge  $N = 50$  verdünnt in 1024 Wasserpartikeln, atomistisch simuliert bei  $T = 375$  K und  $p = 1$  atm). Wenige Iterationsschritte mit Hilfe des Struktur-Differenzen-Verfahrens genügen, um eine zufriedenstellende Übereinstimmung zu erzielen.

Abbildung 4.13 ebenfalls beispielhaft den iterativen Verlauf der Optimierung. Man erkennt, daß die Region bis zur ersten Spitze ( $r \lesssim 0.9$  nm) bei jeder neuen Iteration besser getroffen wird, sich dadurch aber besonders die weiter außen liegenden Bereiche ( $r \gtrsim 1.25$  nm) verschlechtern. Der Algorithmus korrigiert diese Bereiche jedoch in späteren Iterationen. Die Übereinstimmung hätte in diesem Fall noch besser ausfallen können, wenn der Algorithmus nicht eine der drei Abbruchbedingungen erreicht hätte (vgl. Anhang II):  $f_{\text{rdf}} < 0.01$ , d.h. es wurde eine Abweichung von weniger als 1%, berechnet nach Gleichung 2.2, gefunden. Die zuerst auskonvergierte Winkelverteilung änderte sich während der gesamten Optimierung der nicht-bindenden Wechselwirkungen nur minimal; von einer Nachoptimierung konnte daher abgesehen werden. Die Gesamt-RDF des jeweils optimierten Mesoskalen-Kraftfelds reproduziert die Ziel-RDF sehr gut, was aus der letzten Spalte von Tabelle 4.2 in Zahlen abgelesen werden kann. Sie gibt die relative Abweichung der Test-RDF von der Ziel-RDF als Quotient der Flächen wieder.<sup>6</sup>

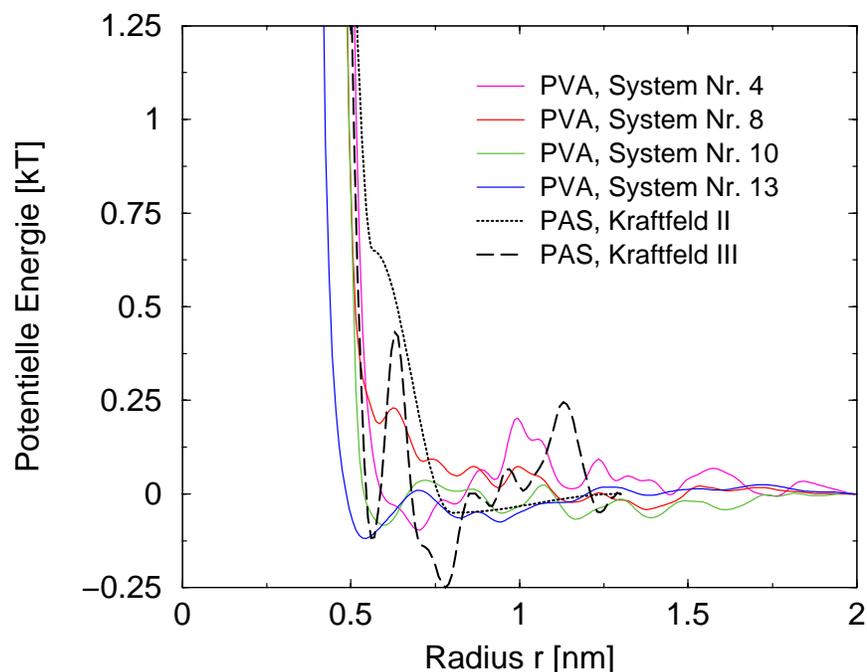
## 4.3 Vergleichende Resultate zur Kraftfeldentwicklung

### 4.3.1 Optimierte Systeme: Gemeinsamkeiten und Unterschiede

Die in Einzelkettensystemen vergrößerten PVA-Kraftfelder besitzen einige Ähnlichkeiten, obwohl sie unter recht unterschiedlichen Umgebungsbedingungen simuliert wurden. Dies soll, trotz auf den ersten Blick unterschiedlich verlaufender Kurven, Abbildung 4.14 verdeutlichen. Systeme Nr. 4 bis 10 besitzen sowohl nahezu identisch liegende repulsive Kerne, als auch absolute Minima von  $\lesssim -0.1 k_B T$ . Lediglich System Nr. 13 fällt, vor allem bei ersterem Punkt, etwas aus dem Rahmen. Hier steht eine unzweifelhafte Erklärung noch aus. Man kann jedoch versuchen, dies durch die gegenüber den anderen Systemen erhöhten Konzentration  $c_p$  zu erklären; die Kette liegt im halbverdünnten Regime. Hierdurch werden erheblich mehr nicht-bindende Kontakte verursacht. Gleichzeitig besitzt die Kette weniger leicht verschiebbares Umgebungsvolumen (höherer Polymeranteil gegenüber Wasser). Entscheidend könnte jedoch sein, daß System Nr. 13 zusätzlich eine deutlich höhere Kettenlänge ( $N = 300$ ) gegenüber allen anderen dargestellten Systemen ( $N \leq 50$ ) hat. Dieses Verhalten korrekt zu erfassen stellt sich als schwierig heraus, was in Abschnitt 4.3.2 klar werden wird. Natürlich sind auch deutliche Unterschiede in den eigentlichen Kurvenverläufen feststellbar. Diese äußern sich jedoch im wesentlichen nur darin, daß die Höhe der vielen kleinen Spitzen und Mulden sich relativ zu den anderen Kurven ändert: Existenz und Position der einzelnen Spitzen sind für alle PVA-Potentiale ähnlich.

Desweiteren bietet sich ein Vergleich mit den entsprechenden, in Abschnitt 3.3 vorgestellten nicht-bindenden Kraftfeldtermen der Polyacrylsäure an. Sie wurden

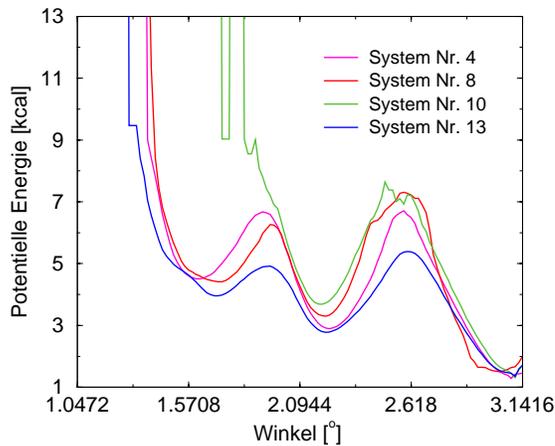
<sup>6</sup>Abbildungen sind an dieser Stelle nicht lohnenswert, da außer den nahezu auf Strichdicke identischen Kurven für die Test-RDFs und Ziel-RDFs keine zusätzlich relevanten Information enthalten sind.



**Abbildung 4.14:** Vergleich der Funktionsverläufe für nicht-bindende Potentiale verschiedener Systeme von Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure. Die Numerierung der PVA-Systeme bezieht sich auf die Festlegungen in Tabelle A.7, die PAS-Kraftfelder *II* und *III* wurden in Abschnitt 3.3 definiert. Eine ausführliche Diskussion der Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Kurven findet sich im Haupttext.

daher ebenfalls in Abbildung 4.14 eingezeichnet. Die zu Kraftfeld *II* gehörige Vergrößerung geschah, genau wie bei den PVA-Systemen, mit dem zur Seitengruppe abzweigenden Kohlenstoff als Abbildungsaufpunkt; zur Optimierung wurde hier das Simplex-Verfahren angewendet. Kraftfeld *III* basiert auf dem Massenschwerpunkt der chemischen Wiederholeinheit und wurde unter Verwendung des Struktur-Differenzen-Verfahrens optimiert. Den repulsiven Kern betreffend ist festzustellen, daß dieser für die PAS einen fast identischen Volumenausschluß herstellt wie für PVA: die Kurven verlaufen für  $r \lesssim 0.5$  nm beinahe übereinander. Die beiden Polymere sind sich auf vergrößertem Niveau also nicht nur ähnlich was die Superatom-Bindungslänge, sondern auch was die nicht-bindende, nahreichweitige Abstoßung zwischen Superatomen betrifft. Für Abstände  $\gtrsim 0.5$  nm unterscheiden sich sowohl die Kurvenverläufe der beiden PAS-Kraftfelder untereinander, als auch gegenüber den PVA-Systemen deutlich. Ersteres erklärt sich hauptsächlich durch die stark unterschiedliche Flexibilität des Kurvenverlaufs der Potentiale: Das Simplex-Verfahren benötigt stückweise analytische Funktionsansätze, während die Flexibilität im Falle des Struktur-Differenzen-Verfahrens praktisch nur vom Diskretisierungsgrad des betrachteten Intervalls  $[0; r_{\text{cut}}]$  abhängt. Doch selbst wenn man

Kraftfeld *III* der PAS mit einem beliebigen PVA-Kurvenlauf vergleicht, ergeben sich qualitative Unterschiede: *III* besitzt zwei sehr tiefe Potentialmulden, sowie ein doppelt so tiefes absolutes Minimum ( $\approx 0.25 k_B T$ ) als z.B. das ihm ähnlichste System Nr. 10. Dies kann nur auf die sich unterscheidenden chemischen Ei-



**Abbildung 4.15:** Vergleich der Funktionsverläufe für die Winkelpotentiale verschiedener PVA-Systeme. Die Kurven verlaufen recht ähnlich und reflektieren die unterschiedlichen Verteilungen, vgl. teilweise Abbildung 4.6.

genschaften der betrachteten Systeme zurückgeführt werden; die Kurvenverläufe der entsprechenden Paarverteilungsfunktionen (Abbildung 3.12 gegenüber Abbildung 4.8c) drücken dieselbe Tatsache aus. Damit wird belegt, daß und wie sich die atomistischen Details auf der Mesoskala Geltung verschaffen.

Schließlich kann man einen Vergleich der Winkelpotentiale der vergrößerten PVA-Systeme ziehen. Hier lassen sich hauptsächlich quantitative, aber wenig qualitative Unterschiede festhalten – siehe Abbildung 4.15. Dies war aufgrund der ähnlich verlaufenden atomistischen Superatom-Winkelverteilungen (vgl. teilweise Abbildung 4.6b) zu erwarten. Nur für System Nr. 10 ergibt sich aufgrund der völlig abgetrennten Spitze bei  $\approx 100^\circ$  ein etwas unphysikalischer Potentialverlauf: Der entsprechende Bereich ist durch einen unendlichen hohen Potentialwall von den anderen erlaubten Zuständen ( $\gtrsim 110^\circ$ ) separiert, was im Verlauf der Optimierung nicht automatisch korrigiert werden konnte, und obwohl ein gutes Iterationsergebnis erzielt wurde. Dies muß als Artefakt des Algorithmus aufgefaßt werden und kann durch Eingreifen des Benutzers verhindert werden, indem die unphysikalisch hohe Schwelle manuell herabgesetzt wird. Eine sinnvollere Verteilung würde sich dann durch eine Nachoptimierung einstellen.

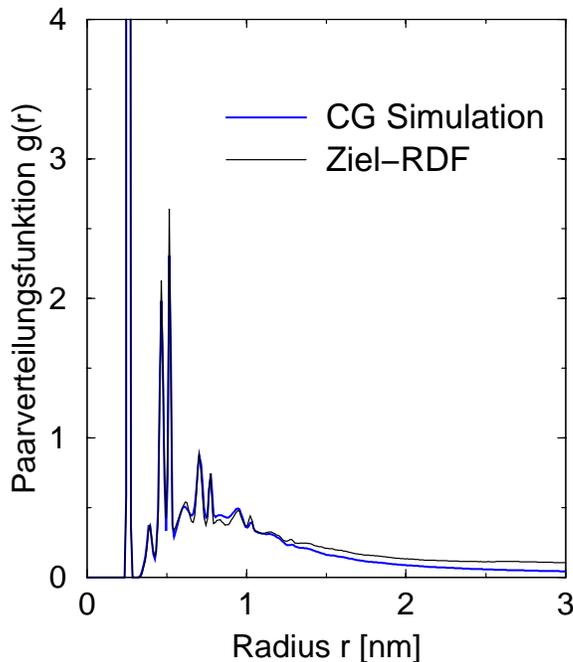
#### 4.3.2 Übertragung auf andere Systeme und zwischen den Skalen

Die Art und Weise der vorgenommenen Modellvergrößerung impliziert unweigerlich eine Abhängigkeit der mesoskopischen Modelle von Temperatur und Dichte des atomistischen Systems (vgl. Abschnitt 1.3.1). Ein besonders wichtiger Test der neuen Verfahren besteht nun darin zu untersuchen, ob (und wenn ja für welche Bereiche) sich die für gewisse Umgebungsbedingungen optimierten Kraftfelder

auf andere Konzentrationen übertragen lassen. Dann nämlich wäre man ggf. in der angenehmen Situation, sich bei der Optimierung stets auf rechenzeitunkritische Einzelkettensimulationen zurückziehen zu können. Mit den so produzierten Mesoskalen-Kraftfeldern könnte man dann, zum heutigen Zeitpunkt erstmals, atomistisch nur schwer zu äquilibrierende Schmelzen<sup>7</sup> sehr realitätsnah über einen großen Zeitraum (bis hin zu schätzungsweise  $1 \mu\text{s}$ ) simulieren. Eine andere Anforderung an die Modellvergrößerung stellt die Unabhängigkeit des Modells vom Polymerisationsgrad  $N$  dar. Beide Fragestellungen sollen hier erörtert werden. Dazu sind in Tabelle A.8 bis A.11 Daten von vergrößerten Simulationen nach folgendem Schema aufgelistet worden: Zunächst werden Umgebungsbedingungen und Simulationsresultate statischer Größen für die zugehörige atomistische Simulation (Tabellensektionen (a)), sowie für das optimierte Mesoskalen-System (Tabellensektionen (b)) aufgelistet. Des weiteren finden sich in Tabellensektionen (c) die Ergebnisse von vergrößerten Simulationen *mit dem für (b) optimierten Kraftfeld* für eine Auswahl anderer, zuvor von uns atomistisch simulierter PVA-Systeme. Dies stellt einen versuchten Transfer von Kraftfeldern auf mesoskopischer Ebene dar. Variiert wurden dabei der Polymerisationsgrad  $N$ , die Polymerkonzentration  $c_p$  und die Temperatur  $T$ .

Zuerst werden nur die Ergebnisse von System Nr. 4 in Tabelle A.8 besprochen. Da dieses System die meisten Gemeinsamkeiten mit den anderen Systemen besaß, führten wir hier die meisten vergrößerten Transfer-Simulationen durch. Zunächst sollen aber die Werte des atomistischen Systems (A.8a) mit denen des mesoskopischen Systems (A.8b, unter Verwendung des Einzelketten-Programms *Prism*) verglichen werden. Sie stimmen für alle Größen recht gut, wenn auch nicht perfekt miteinander überein. Als Einzelketten wurden im vergrößerten Bild auch die Systeme Nr. 8, 10 und 13 simuliert (A.8c). Da das hierzu verwendete Kraftfeld von System Nr. 4 bei einer Konzentration von  $c_p = 10.7\%$  entwickelt wurde, lag sie infolge der angewendeten Simulationsmethode auch bei diesen Systemen, ggf. abweichend von den atomistisch vorhandenen Umgebungsbedingungen, vor. Die Ergebnisse aller Größen konnten für die ebenfalls verdünnten Systeme Nr. 8 und 10 die atomistischen Werte (vgl. Tabelle A.7 oder A.9b und A.10b) gut reproduzieren. Hier gelang also ein Transfer über einen geringen Konzentrations- und Temperaturbereich (Nr. 8). Diese Erfolge konnten für den Transfer zu System Nr. 13 nicht erreicht werden –  $R_G$  und  $R_H$  werden stark überschätzt. Man kann allerdings argumentieren, daß dieses Verhalten deshalb zu erwarten war, weil die 300-er Kette im mesoskopischen Bild (A.8c) als verdünntes System simuliert wurde. Daher untersuchten wir mit Hilfe des BROWN'sche-Dynamik-Programms *MD-Spherical* auch einige Systeme, die wir im für sie korrekten Konzentrationsbereich betrachteten. Die Werte lagen auch für die auf diese Weise mesoskopisch

<sup>7</sup>Diese Tatsache zeigte sich beispielsweise auch bei den atomistischen Simulationen dieses Kapitels. Nicht einmal halbverdünnte Systeme konnten zufriedenstellend gut äquilibriert werden, obwohl mehrere Monate Rechenzeit einer DEC Alpha 667MHz EV6 Workstation aufgewendet wurden, die Systeme Nr. 1, 2, 11 und 12 (bestehend aus etwa 7000 Atomen) für knapp 20 ns in der Zeit zu propagieren.



**Abbildung 4.16:** Inter-molekulare Paarverteilungsfunktionen von System Nr. 13. Obwohl die Struktur bis etwa 1.25 nm sehr gut zwischen atomistischer und vergrößerter (CG) Simulation übereinstimmt, fallen die Funktionen bei größeren Abständen unterschiedlich schnell ab, was ein verändertes Konformationsverhalten zur Folge hat.

simulierten Systeme Nr. 1, 2, 11 und 12 weit von den atomistischen Daten entfernt (A.8c). Das für eine verdünnte Lösung optimierte Kraftfeld konnte daher zweifelsohne nicht auf konzentriertere Lösungen übertragen werden.

Als nächstes wird Tabelle A.9 besprochen. Im Falle des hier behandelten, mit System Nr. 4 sehr verwandten Systems Nr. 8 (einziger Unterschied: Temperaturerhöhung) ergeben sich sehr ähnliche Resultate. Das vergrößerte Kraftfeld (A.9b) ist in der Lage, die atomistischen Daten (A.9a) zu reproduzieren und auch der Transfer auf die verdünnten Systeme Nr. 4 und 10 gelingt (A.9c). Gleichlautendes gilt auch für das gegen System Nr. 10 optimierte Kraftfeld (Tabelle A.10). In der Tat stimmen die Werte aller vergrößerten Transfer-Simulationen (A.8c, A.10c, A.10c) sowohl sehr gut mit den entsprechenden atomistischen Vorgaben (A.8a, A.10a, A.10a), als auch untereinander überein. Man kann bezüglich der Temperatur in diesem Fall also folgern, daß das Kraftfeld im verdünnten Konzentrationsbereich nur wenig temperaturabhängig ist.

System Nr. 10 läßt auch einen gewissen Vergleich zur Polyacrylsäure zu. Daher wurden in diesem Fall die zugehörigen Werte ebenfalls in Tabelle A.10 verzeichnet. Es fällt auf, daß obwohl  $R_G$  und  $R_e$ , die im realen Raum berechnet wurden, zufällig gut zwischen den verschiedenen Polymeren übereinstimmen, der im reziproken Raum bestimmte hydrodynamische Radius  $R_H$  deutlich voneinander abweicht. Hier zeigt sich, daß sich die Paarverteilungsfunktionen der beiden Polymere, also die Struktur auf kurzen Abständen, klar unterscheiden.

Schlechter als erwartet fielen die Resultate für das im halbverdünnten Konzen-

trationsbereich liegende System Nr. 13 aus (Tabelle A.11). Hier konnte trotz erfolgreicher Optimierung *der RDF* nicht einmal die Vorgabe der atomistischen Daten für  $R_G$  oder  $R_H$  (A.11a) getroffen werden (A.11b). Der Grund dafür liegt im langreichweitigen Abfall der beteiligten RDFs, siehe Abbildung 4.16. Beim Vergleich der vergrößerten (CG) RDF (Zahlenwerte der zugehörigen statischer Größen in A.11b) mit der Ziel-RDF (A.11a) fällt sofort auf, daß die Struktur zwar bis etwa 1.25 nm, d.h. etwa der optimierten Reichweite des Potentials, sehr gut übereinstimmt. Für größere Abstände aber fallen die Funktionen unterschiedlich schnell ab, was zu einem qualitativ anderen Konformationsverhalten der Kette führt. Der Transfer des Kraftfelds auf die verdünnten Systeme (A.11c) hat für diese zur Folge, daß die statischen Größen unterschätzt werden. Dies erklärt sich, wie Abbildung 4.14 zu entnehmen ist, durch den insgesamt anziehenderen Verlauf des Potentials. Versuche, den langreichweitigen Abfall nachträglich zu korrigieren, scheiterten bisher. Daher muß vorerst der Schluß gezogen werden, daß sich Systeme des halbverdünnten Konzentrationsregimes schwieriger korrekt vergrößern lassen als verdünnte Systeme.

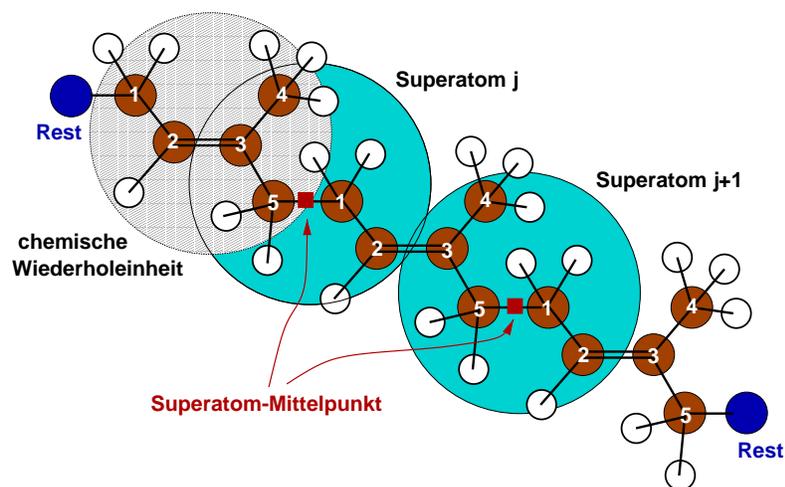
# 5 Polyisopren - Ein Polymer in der Schmelze

Polyisopren (PI) gehört zu den wichtigsten, heute bekannten Polymeren. In der Natur kommt es in Form eines Copolymers als Kautschuk vor: es entsteht zu meist durch enzymatische Polymerisation von Isoprentenylpyrophosphat [166]. Sein Grundbaustein, das Isopren (2-Methyl-1,3-Butadien), konnte bereits 1862 identifiziert werden [178]. Technisch synthetisiert traten seine Polymermodifikationen wenig später unter dem Namen auf, der heute nicht mehr aus dem modernen Leben wegzudenken ist: Gummi. Dabei scheinen die Anwendungsgebiete nahezu unbegrenzt zu sein: sie reichen von Reifen, Schuhen und anderen Textilien bis hin zu Kabelummantelungen oder Kaugummi. PI tritt also in der Regel als Elastomer in Erscheinung. Daher stellte es für uns einen interessanten Kandidaten zur Simulation einer Schmelze dar. Hierzu lagen für *trans*-1,4-Polyisopren atomistische Daten vor – diese Modifikation stellt den Hauptanteil des Copolymers dar, das bei freier radikalischer Polymerisation entsteht: FALLER et al. studierten sowohl die lokale Struktur und Dynamik, als auch das Verhalten der Schmelze auf der mesoskopischen Skala [59, 60]. Zu letzterem modellierten sie PI mittels einer Kugel-Feder-Kette mit zusätzlicher Winkerversteifung direkt aufeinanderfolgender Kettenglieder. Wir wollen dieses atomistische System mit Hilfe der neuen, automatisierten Methoden wiederum so realistisch wie möglich auf die Mesoskala abbilden und unsere Ergebnisse mit den vorliegenden vergleichen.

## 5.1 Die Optimierungsprozedur

### 5.1.1 Voraussetzungen

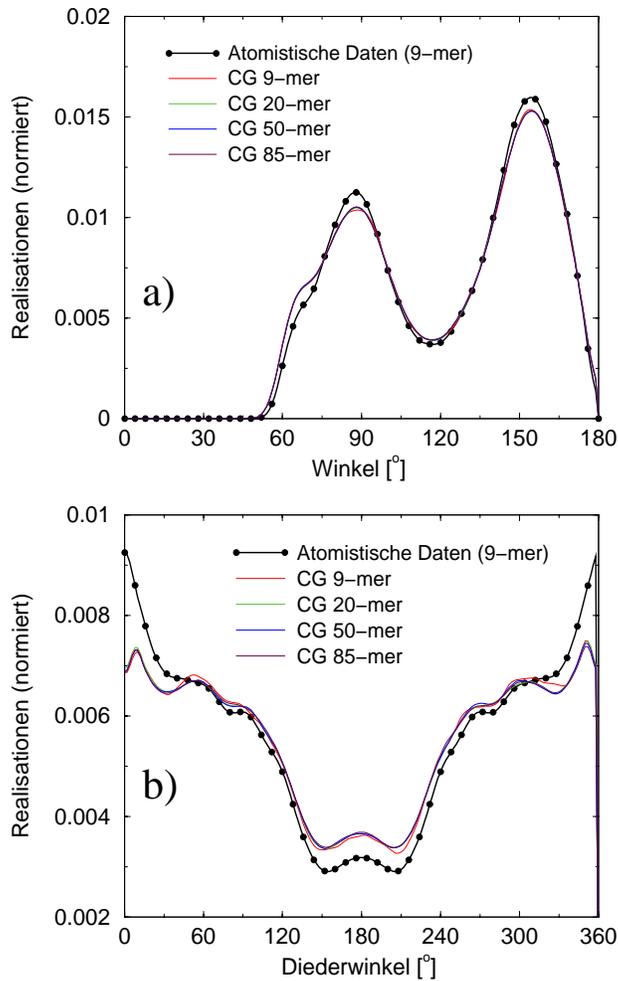
Unsere Studie basiert auf dem in Quelle [60] definierten atomistischen „System 1“. Dessen Hauptcharakteristika sind folgende: Man implementierte ein voll-detailliertes („all atom“) Modell, dessen Startkonfigurationen durch quantenchemische Berechnungen der intra-molekularen Potentiale gestützt wurden. Das System bestand aus 100 Dekameren (13200 Atome), die in einer Schmelze mit konstanter Dichte von  $890 \text{ kg/m}^3$  (experimenteller Wert:  $900 \text{ kg/m}^3$ ) simuliert wurden. Die Schmelze befand sich in einer orthorhombischen Box mit periodischen Randbedingungen. Es wurde bei zwei Temperaturen simuliert: 300 K und 413 K, wovon wir die niedrigere (Raumtemperatur) für unsere Vergrößerung auswählten. Sie



**Abbildung 5.1:** Abbildung des atomistischen Systems auf ein mesoskopisches System im Falle von *trans*-1,4-Polyisopren. Je eine chemische Wiederholeinheit wird auf je ein „Superatom“ abgebildet, mit der Besonderheit, daß das Zentrum jedes Superatoms in der Mitte der Bindung liegt, die zwei Monomere miteinander verbindet. Daraus ergeben sich die vergleichsweise am besten getrennten Spitzen in den intramolekularen Verteilungen (Abstände, Winkel). Dies erleichtert die Abbildung auf die Mesoskala.

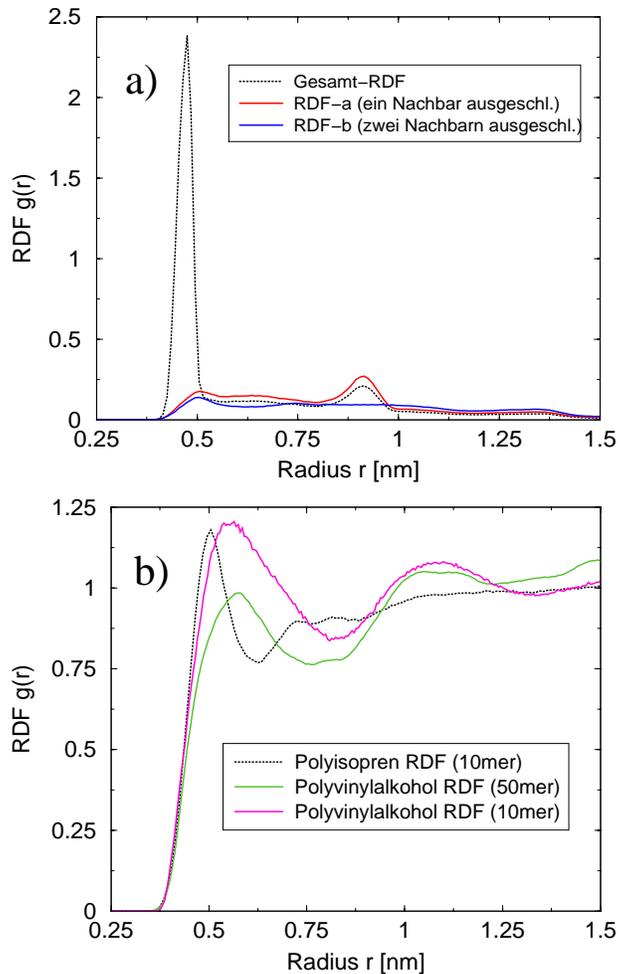
wird in Abbildung 5.1 illustriert: jedes Monomer soll (genau wie im Falle von PAS oder PVA) durch ein Superatom dargestellt werden. Neu ist, daß diesmal das Zentrum in der Mitte der kovalenten Bindung *zwischen* zwei aufeinanderfolgenden Isoprenmonomeren liegt. Infolgedessen bilden wir ein atomistisches  $N$ -mer auf ein mesoskopisches  $N - 1$ -mer ab. Dies stellte sich deshalb als nützlich heraus, weil so intramolekulare Verteilungen mit gut voneinander getrennten Spitzen entstanden (s.u.). Das ergibt sich wiederum aus der Natur der chemischen Bindungen der Hauptkette: drei Einfachbindungen werden von einer Doppelbindung gefolgt. Da letztere die  $C_2$ - $C_3$ -Bindung in der Mitte jeder *chemischen* Wiederholeinheit darstellt, liegen alle C-Atome eines z.B. durch den Massenschwerpunkt repräsentierten Superatoms in einer Ebene, wie auch Abbildung 5.1 leicht zu entnehmen ist. Ein solches Superatom wäre folgerichtig sehr flach und diskusähnlich. Unsere Arbeiten im Bereich niedermolekularer Flüssigkeiten belegen, daß diese Situation ungünstig ist, wenn man die Vergrößerung durch sphärische Potentiale erzielen möchte [112]. Dagegen liegen für die neue Wahl der Abbildung alle Einfachbindungen im Innern des Superatoms, dessen Nachbarn über die Doppelbindung angebunden werden. Man erhält also kugelähnlichere Superatome mit Verbindungen, die über weniger konformatorische Freiheit verfügen als im Falle einer Massenschwerpunktsabbildung.

Wichtige intramolekulare Verteilungen, die sich aus der Analyse der atomistischen Trajektorie ergeben, werden in Abbildung 5.2 gezeigt. Teil (a) enthält



**Abbildung 5.2:** Histogramm (a) des Winkels zwischen drei aufeinanderfolgenden Superatomzentren und (b) des Torsionswinkels von vier solchen Superatomen. Man erkennt in (a), daß die drei Spitzen der atomistischen Verteilung (bei  $\approx 70^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $160^\circ$ ) gut von den vergrößerten Simulationen reproduziert werden – die Amplituden weichen um weniger als 10% voneinander ab. Keine Abhängigkeit von der Kettenlänge kann beobachtet werden. Ähnliche Erkenntnisse lassen sich bei (b) gewinnen, auch wenn die Übereinstimmungen hier etwas schlechter sind.

das Histogramm, welches sich für den Winkel zwischen drei aufeinanderfolgenden Superatomzentren ergibt, Teil (b) das Torsionshistogramm. Beide Kurven zusammengenommen zeigen klar, daß die atomistisch simulierten Ketten stark gekrümmt vorlagen: Ein großer Winkelanteil liegt ca. bei  $90^\circ$  und zusätzlich wird der Hauptteil der Torsionen von Winkeln unter  $60^\circ$  bzw. über  $300^\circ$  eingenommen. Dies entspricht in unserer Notierung einer (annähernden) Rückfaltung: volle Streckung liegt bei  $180^\circ$  vor. Diese intramolekularen Informationen werden durch Angabe des mittleren Abstands zwischen zwei benachbarten Superatomen vervollständigt. Er kann erneut durch eine GAUSS-Funktion (mit Mittelwert  $\bar{l} = 0.469$  nm und Standardabweichung  $\sigma_{\bar{l}} = 0.015$  nm) dargestellt werden. Viele dieser Informationen hätten auch der intramolekularen RDF entnommen werden können. Diese findet sich zusammen mit der RDF-a und RDF-b (wie definiert in Abschnitt 2.3) in Abbildung 5.3a. Zieht man z.B. im Geiste die RDF-a von der Gesamt-RDF ab, bleibt nur die Spitze von direkten Kettennachbarn bei  $r \approx 0.5$  nm übrig. Ein Vergleich von RDF-a und RDF-b legt noch mehr offen. Zunächst sieht man, daß die zwei-



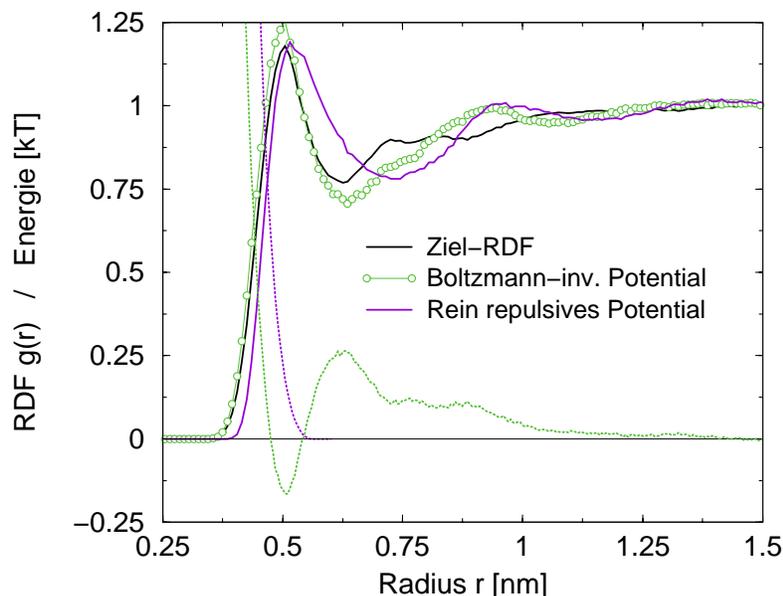
**Abbildung 5.3:** Paarverteilungsfunktionen der Superatome für eine atomistisch simulierte Schmelze von *trans*-1,4-Polyisopren (PI). Das Zentrum jedes Superatoms liegt in der Mitte der Bindung, die zwei Monomere miteinander verbindet. (a) Intraketten-RDF (b) Interketten-RDF. Zum Vergleich wurde in (b) dieselbe Funktion im Falle einer Polyvinylalkohol-Schmelze dargestellt. Man erkennt, daß die PI-Kurve eine sehr viel engere erste Spitze besitzt und sich qualitativ deutlich von den PVA-Kurven unterscheidet.

te erkennbare Spitze bei  $r \approx 0.9$  nm hauptsächlich von übernächsten Nachbarn herrührt – sie entspricht der  $160^\circ$ -Hauptspitze von Abbildung 5.2. Die annähernde Übereinstimmung der beiden Kurven mit Ausnahme der zweiten Spitze belegt aber weiterhin zweierlei: erstens, daß der Volumenausschluß ungefähr bei  $r \approx 0.5$  nm einsetzt und zweitens, daß ein wesentlicher Teil der Kontakte innerhalb einer Kette auf recht kurzen Abständen ( $r \lesssim 0.9$  nm) stattfindet, was dafür spricht daß die Kette sich stark krümmt. Zusätzliche Informationen über die Polyisopren-Schmelze erhält man durch die intermolekulare RDF, dargestellt in Abbildung 5.3b. Zur besseren Bewertung wurde hier zusätzlich die entsprechende Funktion für Polyvinylalkohol-Schmelzen der Länge  $N = 10$  und  $N = 50$  eingezeichnet (vgl. Abschnitt 4.1.3 und Quelle [143]). Der Kurvenverlauf untermauert die Feststellung, daß der Volumenausschluß bei etwa  $r \approx 0.4$  nm einsetzt. Darüberhinaus fällt auf, wie schmal die Hauptspitze bei  $r \approx 0.5$  nm ausgeprägt ist. Auch das 1. Minimum bei  $r \approx 0.7$  nm fällt deutlich tiefer aus als für die PVA-Schmelze. Die Funktion nähert sich dadurch monoton von unten dem Grenzwert von 1 für

große  $r$  (Gleichverteilung für große Abstände, vgl. Anhang I, Gleichung A.12).

### 5.1.2 Simplex-Optimierung

Um die Leistungsfähigkeit des Simplex-Verfahrens mit der des Struktur-Differenzen-Verfahrens zu vergleichen, sollte die PI-Schmelze mit beiden Methoden optimiert werden. Als Zielfunktionen dienten sowohl die intra- als auch die intermolekulare RDF, wie dargestellt in den Abbildung 5.3. Erneut verlief die Gesamtop-optimierung sequentiell, d.h. die Kraftfeldterme wurden nacheinander gemäß ihrer relativen Stärke betrachtet (vgl. Schema 2.3). Als Anfangstestfunktionen verwendeten wir für die intramolekularen Terme die BOLTZMANN-invertierten Verteilungen. Um außerdem ein Gefühl für ein gutes intermolekulare Potential zu erhalten, versuchten wir zwei naheliegende Startpotentiale: zunächst die BOLTZMANN-invertierte RDF  $U_{BI}$ , zum anderen ein rein repulsives Potential  $U_{Rep}$  (WCA Hartkern-Potential). Bei letzterem spricht man auch vom „athermalen Limes“. Dieser ist



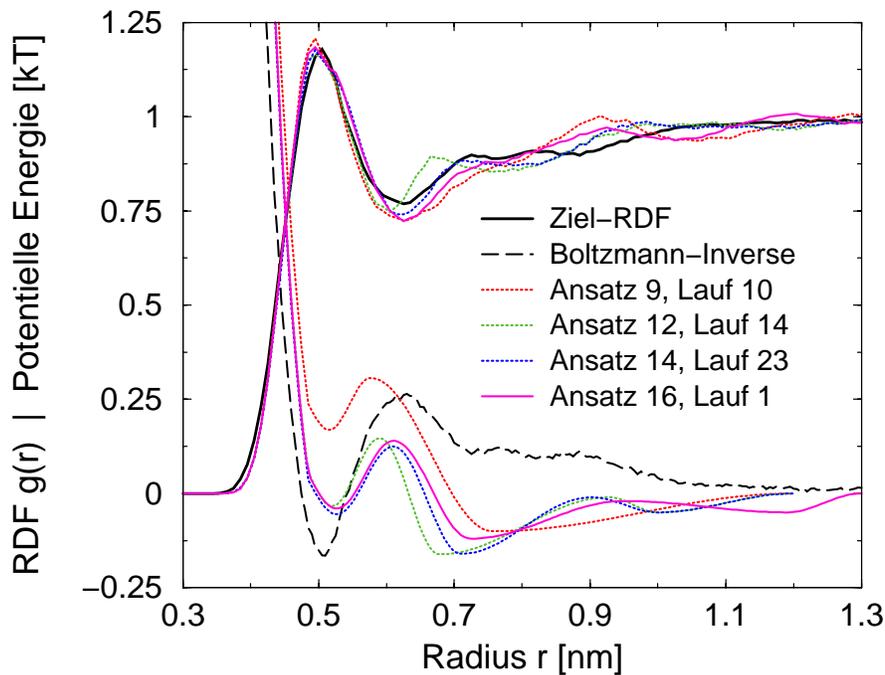
**Abbildung 5.4:** Testergebnisse mesoskopischer Simulationen einer PI-Schmelze. Die Abbildung zeigt, welche RDF sich zum einen für das BOLTZMANN-invertierte Potential, zum anderen für ein rein repulsives Potential ergibt. Potential und zugehörige RDF wurden in der gleichen Farbe dargestellt. Beide Potentiale sind in der Lage, den Anstieg zur Hauptspitze und die Konvergenz der RDF gegen 1 für  $r \gtrsim 1.25$  annähernd zu reproduzieren; die dazwischenliegenden Strukturen werden jedoch nur schlecht getroffen.

durch optimale Lösungsmittelqualität gekennzeichnet: Der enthalpische Anteil der freien Energie entfällt und man hat es (mit Ausnahme der intramolekularen Energieanteile durch die Konnektivität) nur noch mit der Volumenausschlußwechselwirkung zu tun. Beide Potentiale sind in Abbildung 5.4 eingezeichnet, zusammen

mit den sich (aus den daraus resultierenden Kraftfeldern) ergebenden intermolekularen RDFs. Potential und zugehörige RDF haben jeweils die gleiche Farbe. Man kann erkennen, daß beide Potentiale bereits den Anstieg zur Hauptspitze, ebenso wie die Konvergenz der RDF gegen 1 für  $r \gtrsim 1.25$  annähernd reproduzieren – die dazwischenliegenden Strukturen werden jedoch nur schlecht getroffen. Dies überrascht wenig, da beide Ansätze auf sehr einfachen Annahmen beruhen. Ein Vergleich der beiden Startpotentiale fördert dennoch nützliche Erkenntnisse zu Tage. So erzeugt der repulsive Hartkernbereich von  $U_{\text{BI}}$  samt Minimum eine nahezu korrekt getroffene Spitze der zugehörigen RDF (bis etwa  $r \approx 0.6$  nm). Dagegen gerät diese Spitze bei  $U_{\text{Rep}}$ , aufgrund des Fehlens eines attraktiven Minimums, deutlich zu breit. Der hier beobachtbare Potentialverlauf charakterisiert diejenige Struktur der Schmelze, die der einer einfachen Flüssigkeit am nächsten kommt. Somit repräsentiert die zweite Spitze von  $U_{\text{Rep}}$  bei  $r \approx 0.9$  nm die zweite Solvathülle der vergrößerten Superatome. Diese Spitze fehlt in der Ziel-RDF; fast ebenso deutlich wie bei  $U_{\text{Rep}}$  ist sie jedoch bei  $U_{\text{BI}}$  vorhanden. Sie verschwinden zu lassen stellt daher eine wesentliche Herausforderung der Optimierung dar. Gleichzeitig erzielten wir mit den Startpotentiale für die intramolekularen RDFs bereits eine quantitativ sehr gute Übereinstimmung (ohne Angabe von Daten). Die Endergebnisse haben wir im Vorgriff schon in Abbildung 5.2 in Form der intramolekularen Winkel- und Torsionsverteilung für das vergrößerte System (9-mer) dargestellt. Die PI-Schmelze verhält sich in diesem Punkt also grundverschieden von den bisher betrachteten Lösungen: die intramolekularen Potentiale verlieren vor allem gegenüber der Volumenausschlußwechselwirkung an Bedeutung. Für die Optimierung hatte dies die wichtige Konsequenz, daß wir uns von Anfang an auf den intermolekularen Kraftfeldterm  $U_{\text{vdw}}$  beschränken konnten. Aufgrund der oben dargelegten Beobachtungen wurde das für die Simplex-Methode notwendigerweise parametrisierte Potential  $U_{\text{vdw}}^{\text{III}}(r)$  wie folgt konstruiert (Nullpunktverschiebung nicht berücksichtigt):

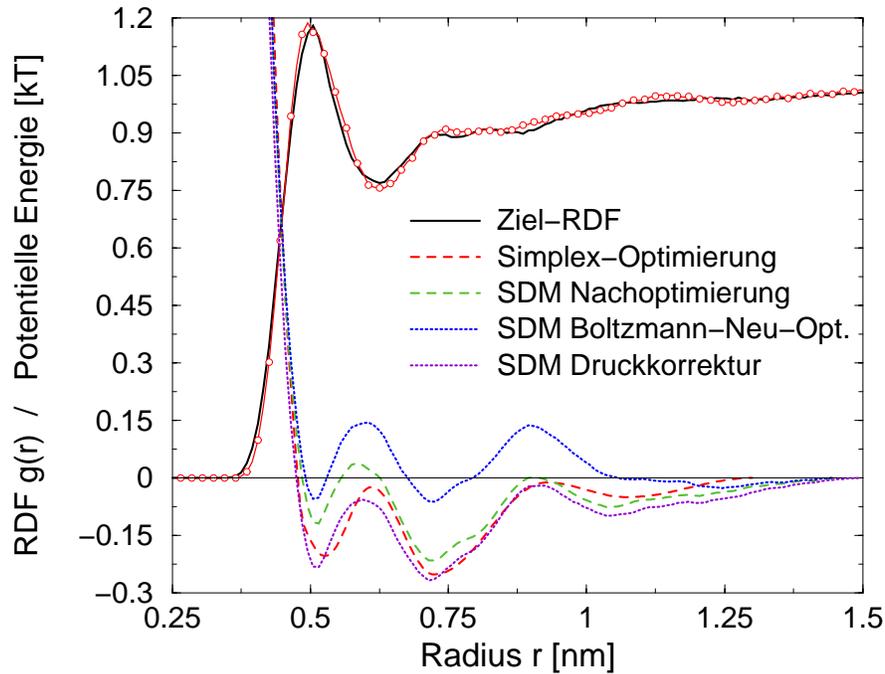
$$U_{\text{vdw}}^{\text{III}}(r) = \begin{cases} \varepsilon_1 \left( \left( \frac{\sigma_1}{r} \right)^8 - \left( \frac{\sigma_1}{r} \right)^6 \right) + \varepsilon_2 & r < \sigma_1 \\ \varepsilon_2 \left( \sin \frac{(\sigma_1 - r)\pi}{2(\sigma_2 - \sigma_1)} \right) + \varepsilon_2 & \sigma_1 \leq r < \sigma_2 \\ \varepsilon_3 \left( \cos \frac{(r - \sigma_2)\pi}{\sigma_3 - \sigma_2} - 1 \right) & \sigma_2 \leq r < \sigma_3 \\ \varepsilon_4 \left( -\cos \frac{(r - \sigma_3)\pi}{\sigma_4 - \sigma_3} + 1 \right) - 2\varepsilon_3 & \sigma_3 \leq r < \sigma_4 \\ \varepsilon_5 \left( \cos \frac{(r - \sigma_4)\pi}{\sigma_5 - \sigma_4} - 1 \right) - 2(\varepsilon_3 - \varepsilon_4) & \sigma_4 \leq r < \sigma_5 \\ \varepsilon_6 \left( -\cos \frac{(r - \sigma_5)\pi}{\sigma_6 - \sigma_5} + 1 \right) - 2(\varepsilon_3 - \varepsilon_4 + \varepsilon_5) & \sigma_5 \leq r < r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (5.1)$$

Es stellt damit eine Erweiterung des in Gleichung 1.29 definierten  $U_{\text{vdw}}^{\text{II}}(r)$  dar: Man besitzt nun die Möglichkeit, eine zusätzliche dritte Potentialmulde zu konstruieren. Davon wurde im Laufe der Optimierung ausgiebig Gebrauch gemacht. Eine Auswertung der in Abbildung 5.4 dargestellten und mit Hilfe des BOLTZMANN-invertierten Potentials  $U_{\text{BI}}$  erzeugten  $\text{RDF}_{\text{BI}}$  spielte zur Festlegung der Potentialmulden eine große Rolle. Der Verlauf der RDF bis etwa  $r \approx 0.625$  nm legte nahe,



**Abbildung 5.5:** Simplex-Optimierung zur Modellvergrößerung der Polyisopren-Schmelze. Dargestellt werden neben den Test-Potentialen und zugehöriger RDF auch die Ziel-RDF und deren BOLTZMANN-Inverse. Obwohl die Test-RDFs keine schlechten Ergebnisse liefern, sind in jedem Fall gewisse Bereiche nur schlecht getroffen. Kleine Potentialänderungen können sich dabei nicht-lokal in der RDF äußern.

daß die dazu entsprechende Mulde in  $U_{\text{BI}}$  beibehalten und leicht abgeschwächt werden sollte. Im sich anschließenden Bereich  $0.625 \text{ nm} \lesssim r \lesssim 0.85 \text{ nm}$  verläuft die  $\text{RDF}_{\text{BI}}$  unterhalb der Ziel-RDF. Dem gesuchten Potential fehlt hier also eine weitere Mulde, die wir bei  $r \approx 0.7 \text{ nm}$  (als Startwert) vermuteten. Ähnliches läßt sich für den Bereich  $1.0 \text{ nm} \lesssim r \lesssim 1.2 \text{ nm}$  sagen, in dessen Mitte wir vorläufig die dritte Mulde legten. Diese groben Abschätzungen dienten zur Initialisierung der Simplex-Optimierung – insgesamt wurden ca. 150 Iterationsschritte bis zum Optimum benötigt. Einige Beispiele aus dem Verlauf der Optimierung sind in Abbildung 5.5 illustriert. Sie stammen aus verschiedenen Ansätzen, in denen jeweils andere Untermengen der insgesamt 12 Parameter von  $U_{\text{vdw}}^{\text{III}}(r)$  optimiert wurden. Es wurden nie mehr als 5 Parameter gleichzeitig optimiert. Dargestellt werden neben den Test-Potentialen und zugehöriger RDF auch die Ziel-RDF und deren BOLTZMANN-Inverse  $U_{\text{BI}}$ . Auf den ersten Blick nähern alle Test-RDFs  $g_{\text{test}}(r)$  die zu reproduzierende Ziel-RDF recht gut an. Man erkennt aber auch deutlich, daß keine der Test-RDFs in der Lage ist, die Ziel-RDF in sämtlichen Bereichen korrekt nachzustellen. Besonders bei großen Abständen ( $r \gtrsim 0.8 \text{ nm}$ ) gibt es Bereiche, in denen nicht einmal das Vorzeichen der Steigung von  $g(r)_{\text{test}}$  mit dem der Ziel-RDF über-



**Abbildung 5.6:** Auskonvergierte Optimierungsergebnisse mesoskopischer Simulationen einer PI-Schmelze. Es werden die Ergebnisse der Simplex-Optimierung denen von drei verschiedenen Optimierungen mit Hilfe der Struktur-Differenzen-Methode (SDM) gegenübergestellt. Dabei handelte es sich um die Nachoptimierung des Simplex-Optimums, eine alternative Optimierung ausgehend vom BOLTZMANN-invertierten Potential, sowie um dessen Nachoptimierung zur Druckkorrektur. Diese Potentiale unterscheiden sich vor allem im Bereich  $r \gtrsim 0.9$  – und auch dort nur sehr geringfügig. Während alle mittels SDM angepaßten RDFs mit der Ziel-RDF bis auf Strichdicke übereinstimmen (daher nicht dargestellt), konnte mit Hilfe des Simplex-Algorithmus der Bereich  $r \gtrsim 0.6$  nur qualitativ korrekt reproduziert werden.

einstimmt. Die eingezeichneten Test-Potentiale besitzen, aufgrund der oben vorgestellten Konstruktion, eine gewisse Ähnlichkeit mit  $U_{BI}$ . Dies unterstreicht den Wert dieses leicht zu erzeugenden Potentials zum einen als Startversuch der Optimierung, und zum anderen zur Parametrisierung eines stückweise analytischen Potentialansatzes. Das Simplex-Verfahren erreichte schließlich ein in dem Sinne auskonvergiertes Potential, als daß die zugehörige RDF sich nach Gleichung 2.2 um weniger als 2% von der Ziel-RDF unterschied. Der letzte Optimierungsansatz verlief dabei wie folgt:

#	eps3	sig4	eps4	sig5	f_target
#4	0.22	0.9	0.2	1.04	0.0257186
#2	0.3	0.88	0.15	1.06	0.0288289
#5	0.24	0.86	0.3	1.0	0.0423866

#3	0.33	0.92	0.25	1.12	0.0263446
#1	0.26	0.95	0.1	1.09	0.0350767
#6	0.315000	0.965000	0.050000	1.155000	0.0480478
#7	0.286875	0.925625	0.143750	1.096875	0.0269721
#8	0.308438	0.862813	0.271875	1.068437	0.0370016
#9	0.290274	0.895508	0.207422	1.076523	0.0221981
(...)					
#28	0.227821	0.926716	0.239547	1.073622	0.0188904

Die ersten 5 Parametersätze bildeten den Startsimplex; es wurden die 4 Parameter  $\varepsilon_3$ ,  $\sigma_4$ ,  $\varepsilon_4$  und  $\sigma_5$  von  $U_{\text{vdw}}^{\text{III}}(r)$  optimiert. Obwohl  $f_{\text{target}}$  nach 9 Schritten nur knapp über 2% lag, konnte dieser Schwellenwert erst in der 28. Iteration unterschritten werden, was den Algorithmus in diesem Fall beendete. Als Druck im optimierten System wurde ein Wert von  $p^* = 0.85$  (in reduzierten Einheiten) errechnet. Das Ergebnis haben wir gemeinsam mit der Ziel-RDF in Abbildung 5.6 dargestellt; die zugehörigen Kraftfeldparameter wurden in Tabelle A.14 zusammengestellt. Die Abweichungen schwanken nur leicht um die Ziel-RDF – dennoch fällt der an mehreren Stellen gegenläufige Verlauf der Kurven auf. Die Frage lag auf der Hand, ob sich dieses Mißverhalten durch die Struktur-Differenzen-Methode (SDM) würde korrigieren lassen.

### 5.1.3 Verbesserung durch das Struktur-Differenzen-Verfahren?

#### Nachoptimierung des bisherigen Ergebnisses

Diese Optimierung wurde im Anschluß an das Simplex-Verfahren durchgeführt. Wir verwendeten daher das bereits vorhandene, optimierte Potential als Startpotential, wobei wir seine Reichweite aus Testgründen von  $r_{\text{cut}} = 1.3$  nm auf  $r_{\text{cut}} = 1.45$  nm mit Hilfe der Nullfunktion erweiterten. Das Ergebnis war sehr überraschend: schon 4 Iterationen genügten, die Abweichung von der Ziel-RDF um eine ganze Größenordnung zu erniedrigen, vgl. Abbildung 5.6. Sie war damit so gering, daß man Test- und Ziel-Funktion visuell nicht mehr unterscheiden konnte. Die SDM hat sich somit in puncto „Übereinstimmung mit der Zielfunktion“ als überlegen gegenüber der Simplex-Methode herausgestellt. Aber auch was die aufzuwendenden Hardware-Ressourcen (verbrauchte CPU-Zeit) angeht, stehen etwa 150 Iterationen beim Simplex-Verfahren gerade einmal 4 Iterationen beim Struktur-Differenzen-Verfahren gegenüber.<sup>1</sup> Das nachoptimierte Potential findet sich ebenfalls in Abbildung 5.6 und kann mit dem Simplex-optimierten Potential verglichen werden. Insgesamt kann der neue Kurvenverlauf als sehr ähnlich eingestuft werden. Es sind jedoch einige Details, die eine entscheidende Verbesserung der RDF verglichen mit der Zielvorgabe nach sich ziehen. Zunächst kann man eine etwas veränderte Gewichtung der einzelnen Maxima und Minima feststellen. Wichtiger

<sup>1</sup>Hierbei sollte natürlich berücksichtigt werden, daß die Nachoptimierung von einem sehr günstigen Startkraftfeld aus begonnen wurde. Daß dieses Ergebnis davon unabhängig großen Wert besitzt, wird sich im nächsten Abschnitt zeigen.

noch änderten sich Einzelheiten der *Form* des Potentials. So verengte sich z.B. das 1. Minimum (bei  $r \approx 0.5$  nm) deutlich. Das 2. Minimum (bei  $r \approx 0.7$  nm) und 3. Minimum (bei  $r \approx 1.05$  nm) haben kleine Nebenminima, bzw. Zusatzstrukturen erhalten. Diese feinen Potentialnuancen konnten mit dem Simplex-Verfahren nicht erfaßt werden.

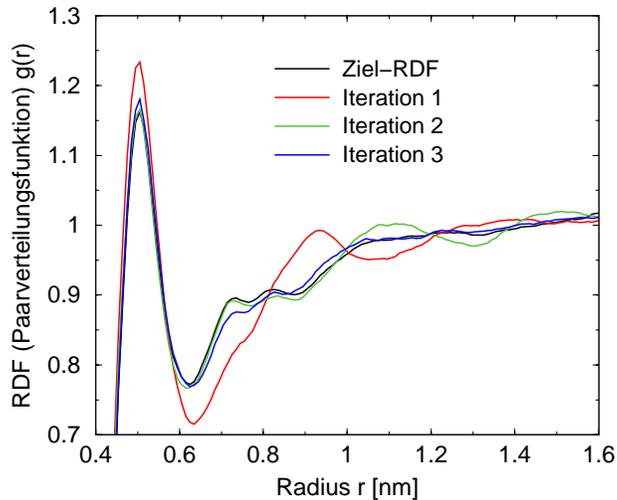
### Alternative Optimierung - Der Invertierungs-Ansatz

Aufgrund der bisher erzielten Ergebnisse bot sich die Polyisopren-Schmelze dazu an, Eindeutigkeit und Stabilität vergrößerter Potentiale in der Praxis zu untersuchen. Daher starteten wir eine alternative Optimierung, die mit dem BOLTZMANN-invertierten Potential  $U_{BI}$  begann. Die rasche Konvergenz war auch in diesem Fall sehr beeindruckend, wenn man sich die Werte von  $f_{target}$  ansieht:

#	f_target
Step 1	0.109621
Step 2	0.0107148
Step 3	0.0063149
Step 4	0.00223776
Step 5	0.00159995
Step 6	0.00144287
Step 7	0.00166992
Step 8	0.00128543
Step 9	0.00147876

Nach wiederum 4 Schritten stimmten Test-RDF und Ziel-RDF überall bis auf Strichdicke überein. Danach schwankten die numerischen Abweichungen, bewertet gemäß Gleichung 2.2, um etwa 0.15% – sie lagen damit erneut eine Größenordnung unterhalb des Simplex-Optimums. Nach der 9. Iteration hatten wir uns von der Stabilität der Potentiallösung überzeugt und brachen das Verfahren daher ab. Die erste Phase der Optimierung ist in Abbildung 5.7 illustriert. Iteration 1 entspricht der Kurve, die vom BOLTZMANN-invertierten Potential  $U_{BI}$  erzeugt wurde. Die Konvergenz verbessert sich insgesamt sehr rasch. Bei genauerem Hinsehen kann man aber auch Bereiche ausmachen, innerhalb deren sich die Annäherung bei späteren Iterationen verschlechtert. Dies wird dadurch verursacht, daß Potentialänderung sich nicht-lokal in der RDF äußern können. Dabei dominiert die Nahordnung, d.h. weiter außen liegende Bereiche werden stärker von weiter innen liegenden Bereichen beeinflusst als umgekehrt. Ab der 4. Iteration (der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt) kann man Test-RDF und Ziel-RDF kaum noch voneinander unterscheiden.

Nun konnten die beiden SDM-optimierten Potentiale auch bzgl. der Eindeutigkeit verglichen werden; sie sind dazu in Abbildung 5.6 dargestellt worden. Auf den ersten Blick fällt auf, daß sie sehr weit auseinanderliegen und man deshalb feststellen muß, daß die gefundenen Potentiallösungen sicher nicht eindeutig sind.



**Abbildung 5.7:** Optimierung der intermolekularen RDF einer PI-Schmelze mit Hilfe des Struktur-Differenzen-Verfahrens. Iteration 1 entspricht der Kurve, die vom BOLTZMANN-invertierten Potential  $U_{BI}$  erzeugt wurde. Die Konvergenz verbessert sich sehr rasch; schon ab der 4. Iteration (nicht dargestellt) kann man Test-RDF und Ziel-RDF kaum noch voneinander unterscheiden.

Gleichzeitig kann man jedoch beobachten, daß die Steigung der Kurven sich praktisch nur für  $r \gtrsim 1.05$  nm unterscheidet. Mit Ausnahme dieses Bereichs sind die beiden Kurven in guter Näherung nur um ca.  $0.15 k_B T$  auf der Energieskala verschoben. Demzufolge erzeugt das Struktur-Differenzen-Verfahren insbesondere für den strukturdominierenden Bereich kurzer Abstände sehr ähnliche intermolekulare Kräfte. Es deutet darauf hin, daß dieses Optimierungsverfahren sehr wohl in der Lage ist, von unterschiedlichen Potentialen ausgehend zu sehr ähnlichen Endpotentialen hin zu konvergieren; die für  $r \gtrsim 1.15$  nm nur noch sehr wenig schwankende Ziel-RDF enthält lediglich zu schwache Informationen als daß die Potentiale auch hier in Übereinstimmung gebracht werden könnten. Andererseits eröffnet uns dies die Möglichkeit, thermodynamische Größen zu justieren ohne die Struktur der Schmelze zu verändern.

### Druckkorrektur

Das bis hierher allein strukturoptimierte vergrößerte Kraftfeld war mit einem positiven Druck von  $p^* = 1.92$  (in reduzierten Einheiten) behaftet. Daher sollte in einem weiteren (Nach-)Optimierungsverfahren versucht werden, den Druck auf Null zu reduzieren ohne die erzielte Strukturübereinstimmung zu verschlechtern. Dem lag folgende Idee zugrunde: Der Druck läßt sich anpassen, indem die absolute Höhe der Potentialextrema verändert wird. Um dies auf möglichst sanfte Art und Weise zu bewerkstelligen, addierten wir zunächst eine lineare Funktion

$$\Delta U_{\text{lin}}(r) = A \cdot r + B \quad (5.2)$$

zum bisherigen Optimum hinzu. Die frei wählbaren Konstanten  $A$  und  $B$ , gegeben in Einheiten der Energie, wurden versuchsweise so gewählt, daß galt:

$$\Delta U_{\text{lin}}(0) - \Delta U_{\text{lin}}(r_{\text{cut}}) = -0.1 k_B T \quad \text{und} \quad \Delta U_{\text{lin}}(r_{\text{cut}}) = 0, \quad \text{d.h.} \quad A = 0.1 k_B T / r_{\text{cut}}$$

und  $B = -0.1 k_B T$ . Damit lag die Korrektur in der Größenordnung des bisherigen absoluten Minimums und gleichzeitig wurde dafür gesorgt, daß das neue Potential am Abschneideradius  $r_{\text{cut}}$  den Wert 0 beibehält. Dieses verwendeten wir als Startpotential einer Struktur-Nachoptimierung, bei der gleichzeitig der Druck gemessen und von Hand mitangepaßt wurde. Dazu wurden, für  $\Delta U_{\text{lin}}(r)$  Werte zwischen  $-0.05 k_B T$  und  $0.05 k_B T$  verwendet, je nachdem, ob für die aktuelle Iteration ein positiver oder negativer Druck vorlag. Nach 10 Iterationen konnten wir das Verfahren erfolgreich abschließen: Die Struktur stimmte ähnlich gut wie zuvor mit der Ziel-RDF überein und der Druck lag innerhalb einer Schwankungsbreite von  $\Delta p^* = 0.005$  bei 0. Das Potentialoptimum wurde ebenfalls in Abbildung 5.6 eingezeichnet. Ganz ähnlich wie die beiden anderen SDM-optimierten Potentialen untereinander, unterscheidet es sich von diesen hauptsächlich für große Abstände ( $r \gtrsim 1.05$  nm). Der Druck konnte somit durch Anpassung des Potentialaußenbereichs gegenüber dem alten Ergebnis um etwa drei Größenordnungen herabgesetzt werden. Dies stellt einen weiteren Erfolg der Optimierungsverfahren dar.

## 5.2 Statik und Dynamik in Polyisopren-Schmelzen

Das vom BOLTZMANN-invertierten Potential ausgehende Kraftfeld und seine druckkorrigierte Version ähneln sich bis auf den Bereich  $r \gtrsim 1.05$  nm sehr. Diese beiden, mit Hilfe des Struktur-Differenzen-Verfahrens optimierten, Mesoskalen-Kraftfelder sollten nun dazu herangezogen werden, Polyisopren-Schmelzen verschiedener Polymerisationsgrade  $N$  für hinreichend lange Zeiten zu simulieren, um statische und dynamische Größen der Schmelzen bestimmen zu können. Neben einem Gütetest der Kraftfelder anhand der atomistischen Daten, sowie bezüglich der Druckkorrektur geht es darum, die Ergebnisse mit denen eines sehr viel einfacheren vergrößerten Modells zu vergleichen. Dabei handelt es sich um Kugel-Feder-Ketten mit zusätzlicher Winkelversteifung direkt aufeinanderfolgender Kettenglieder („semi-flexible Ketten“).

### 5.2.1 Vergleich mit den atomistischen Simulationen

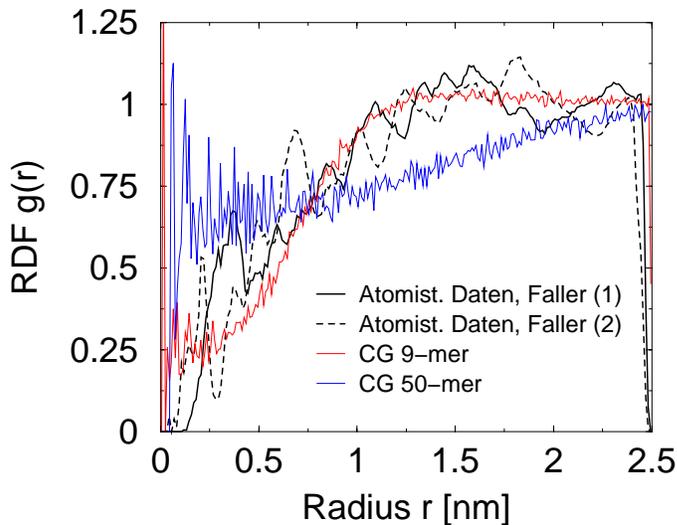
Die Tabellen A.12 und A.13 enthalten die Simulationsresultate der beiden vergrößerten Kraftfelder. Die Kettenlängen variieren von  $N = 9$  bis  $N = 100$  und die Anzahl der Ketten von 35 bis 150, je nach Rechenaufwand. Es wurden zwischen  $6.25 \cdot 10^6$  und  $8.0 \cdot 10^6$  Integrationsschritte ausgeführt, was auf einer DEC Alpha 667 MHz Workstation jeweils etwa 6-8 Wochen lang dauerte. Tabelle 5.1 listet die Werte von statischen Größen auf, die sich für die gemäß der in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Vorschrift gebildeten Superatome aus der atomistischen Trajektorie von FALLER et al. [60] ergeben. Verglichen mit beiden mesoskopisch simulierten Systemen herrscht eine hervorragende Übereinstimmung. Die Modellvergrößerung hat damit einen weiteren wichtigen Test bestanden. Zusammen mit den Ergebnissen aus Kapitel 3 und 4 läßt sich somit sagen, daß für die Grenzfälle

Kettenlänge $N$	Zahl Ketten	$R_G$ [nm]	$R_H$ [nm]	$R_G/R_H$	$R_e^2/R_G^2$
10	100	0.74	1.08	0.69	6.2

**Tabelle 5.1:** Resultate statischer Größen für eine von FALLER et al. [60] atomistisch simulierte *trans*-1,4-Polyisopren-Schmelze.

der verdünnten Lösung und der Schmelze eine Vergrößerung erfolgreich gelang, während das dazwischenliegende Konzentrationsregime nicht so leicht erfassbar scheint.

Ein Indikator der anzeigt, wie gut die atomistischen Systeme äquilibriert sind, ist die Abstandsverteilung der Massenschwerpunkte ganzer Ketten. Diese Daten wurden in Abbildung 5.8 für zwei atomistische Systeme reproduziert; sie stammen aus Quelle [60]. Daneben finden sich die entsprechenden Verteilungen für die druckkorrigierten mesoskopischen Schmelzen des Polymerisationsgrads  $N = 9$  und  $N = 50$ . Während die Kettenschwerpunkte der atomistischen Simulationen sich nicht näher als  $r \approx 0.2$  nm kommen, gilt diese Einschränkung nicht mehr für die mesoskopischen Systeme. Das zeigt an, daß die atomistischen Ketten noch nicht genug Zeit hatten, sich einander so nahe zu kommen wie ihre mesoskopischen Verwandten. Weiter erkennt man im vergrößerten Fall, daß die Kurve für längere Ketten bei einem größeren Wert für  $g(r)$  beginnt, sich dann aber mit kleinerer Steigung dem Grenzwert 1 nähert. Die beiden Kurven schneiden sich bei etwa 0.75 nm, dem Wert des Gyrationradius der kürzeren Kette. Die Simulations-



**Abbildung 5.8:** Abstandsverteilung der Massenschwerpunkte ganzer Ketten. Verglichen werden atomistische Daten [reproduziert von Quelle [60]] mit mesoskopischen Daten von Polyisopren-Schmelzen. Die Kettenschwerpunkte der atomistischen Simulationen kommen sich bei  $r \gtrsim 0$  nicht so nahe wie die der mesoskopischen Systeme.

dauer der atomistischen Simulationen reichte nicht aus, die dynamischen Größen zu äquilibrieren. Dennoch soll die Diffusion des Massenschwerpunkts für beide simulierte Skalen abgeschätzt werden, um ein Gefühl dafür zu bekommen, wie stark sich die Dynamik durch die Abbildung auf die Mesoskala verändert. Für die atomistische Schmelze lagen die Daten in realen Einheiten vor. Eine Analyse der

Zeitentwicklung des mittleren Verschiebungsquadrats ergab zweifelsfrei, daß der Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung  $O(10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1})$  liegt. Bei mesoskopischen Schmelzen stellt sich die Analyse als problematisch heraus, da die Zeitskala erst geeicht werden muß. Die hier verwendete reduzierte Zeit  $t^*$  und die reale Zeit  $\tau$  hängen i.a. wie folgt zusammen [7]:

$$t^* = \frac{\tau}{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}. \quad (5.3)$$

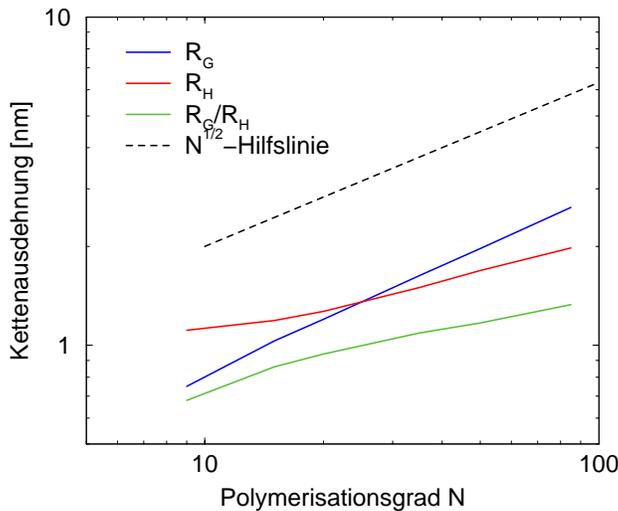
Um die Zeit zu skalieren, benötigt man also, neben der Monomermasse  $m$ , die Kenntnis der Längen- und Energieeichung des Systems. Diese kann aus dem Verlauf des intermolekularen Potentials  $U_{\text{vdw}}$ , dargestellt in Abbildung 5.6, geschlossen werden. Wir legen  $\varepsilon$  als Bindungsenergie (d.h. das absolute Potentialminimum) zwischen zwei Monomeren fest, und  $\sigma$  als Volumenausschluß eines Monomers, gemessen am kleinsten Nulldurchgang von  $U_{\text{vdw}}$ . Dann ergibt sich  $\varepsilon \approx 0.25 k_B T$  (wobei  $T = 300 \text{ K}$ ), sowie  $\sigma \approx 0.47 \text{ nm}$ . Mit diesen Werten, ergänzt durch  $m_{\text{isopren}} = 68 \text{ amu}$ , erhält man als reale Zeiteinheit der mesoskopischen Simulation  $\tau = 5 \text{ ps}$ .<sup>2</sup> Mit dieser Eichung bestimmt sich der Diffusionskoeffizient des Massenschwerpunkts auf  $D_{\text{com}} \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Damit wird die Dynamik um zwei bis drei Größenordnungen überschätzt. Daß die Vergrößerung die Zahl der Freiheitsgrade der Schmelze um einen Faktor von 10 herabsetzte, hat dieses Resultat, d.h. die Beschleunigung der Bewegung, sicher mitbeeinflußt.

### 5.2.2 Auswirkungen der Druckkorrektur

Als nächstes kann ein Vergleich der mesoskopischen Kraftfelder untereinander gezogen werden. Betrachtet man die statischen Größen, können anhand der Werte aus den Tabellen A.12 und A.13 nur sehr geringe Abweichungen der Daten voneinander festgestellt werden. Sie liegen allesamt innerhalb der Standardabweichung der angegebenen Werte. Für alle vergrößerten Simulationen konnte  $R_e^2/R_G^2 = 6$  festgestellt werden, d.h. die Schmelze verhielt sich wie ein ideales  $\theta$ -Lösungsmittel, genau wie von der Theorie vorhergesagt. Zur Illustration des Skalenverhaltens der Schmelze in Abbildung 5.9 werden aus diesem Grund auch nur die Daten der Druck-Null-Simulationen dargestellt. Wie nach der ausführlichen Diskussion in Abschnitt 3.4 nicht anders zu erwarten, hat das Verhältnis  $R_G/R_H$  von Gyrationradius zu hydrodynamischem Radius bei weitem noch nicht den für Schmelzen vorhergesagten Grenzwert von etwa 1.50 erreicht. Das liegt vor allem an  $R_H$ , dessen Skalenexponent sich noch deutlich unterhalb des Richtwerts von  $\nu \approx 0.5$  befin-

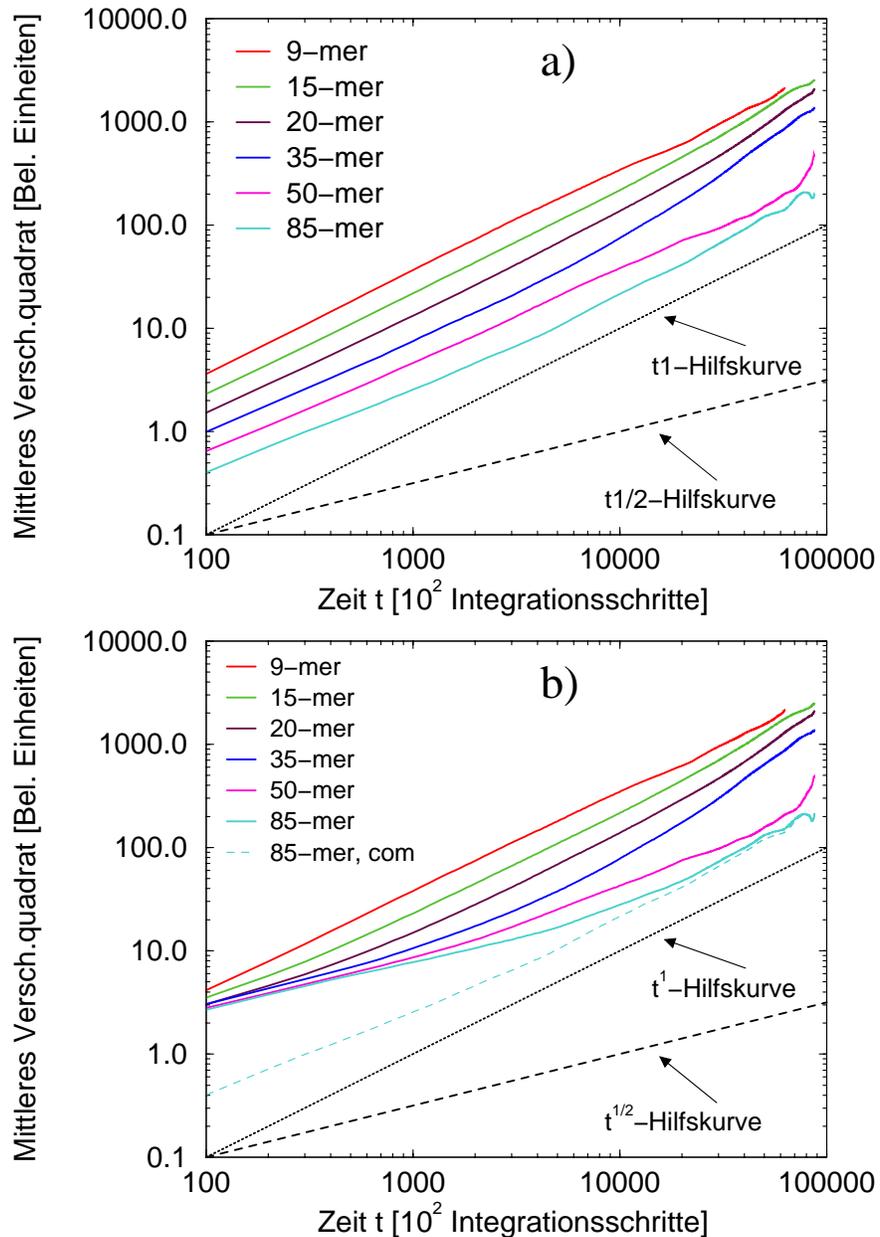
<sup>2</sup>Das erscheint auf den ersten Blick nicht viel gegenüber der atomistischen Zeitskala (1 ps in YASP) zu sein, was den Zeitgewinn in Computersimulationen angeht. Hier ist jedoch die Zahl der Integrationsschritte wichtiger: In atomistischen Simulationen muß man aufgrund der höheren Auflösung kleinere Einzelzeitschritte benutzen, um die Fehler bei der Integration nicht zu groß werden zu lassen. Im Fall des PI z.B. betrug der atomistische Zeitschritt 1 fs, während er sich bei den mesoskopischen Simulationen auf 50 fs belief. Bedenkt man zusätzlich den Faktor 10 an weggefallenen Freiheitsgraden, ergibt sich ein enormer Gewinn an simulierter Zeit: setzt man  $\tau = 5 \text{ ps}$  voraus, haben wir die mesoskopischen Systeme für ca.  $0.1 \mu\text{s}$  lang simuliert.

det. Eine Druckänderung um drei Größenordnungen hatte also nicht die geringste Wirkung auf die Struktur der Schmelze. Etwas anders sah es bei der Dynamik aus, wenn man sich die Diffusionskoeffizienten in den oben genannten Tabellen ansieht. Hierbei stellt man zunächst fest, daß die Simulationen unter positivem Druck zu etwa 10% schnellerem Diffusionsverhalten führen als im druckausgeglichenen Fall. Weil die Superatome sich bei positivem Druck etwas stärker (und früher) von-



**Abbildung 5.9:** Skalverhalten von mesoskopischen PI-Schmelzen. Es wurden die druckausgeglichenen Daten aus Tabelle A.13 dargestellt. Das Verhältnis  $R_G/R_H$  von Gyrationradius zu hydrodynamischem Radius hat bei weitem noch nicht den für Schmelzen vorhergesagten Grenzwert von etwa 1.50 erreicht.

einander abstoßen kann dies verstanden werden. Weiter ist zu beobachten, daß bei beiden Druckbedingungen der Massenschwerpunkt ( $D_{\text{com}}$ ) und das innerste Monomer ( $D_{\text{centre}}$ ) innerhalb statistischer Abweichungen gleich schnell diffundieren. Dies belegt eindeutig, daß das normal-diffusive  $t^1$ -Regime innerhalb der Simulationsdauer erreicht werden konnte. Dies ist eine sehr wichtige Tatsache, da es mit atomistischen Simulationen selbst für vergleichbare halbverdünnte Systeme kaum gelingt, dies zu erreichen (vgl. PVA-Daten, Kapitel 4). Der graphische Beweis wird in Abbildung 5.10 erbracht. Da sich neben der Statik auch die Dynamik der unter verschiedenen Drücken optimierten Kraftfeldern kaum unterscheidet, diskutieren wir hier, wie auch im folgenden, nur noch die bei Druck 0 durchgeführten Simulationen. Die absoluten Werte nehmen, wie zu erwarten, mit steigender Kettenlänge ab. In Abbildung 5.10a befinden sich nur die Systeme mit  $N = 9$  bis  $N = 20$  während des gesamten betrachteten Zeitintervalls im  $t^1$ -Regime; die restlichen drei Systeme erreichen es erst ab  $t \gtrsim 5 \cdot 10^5$  Integrationsschritten. Davor ist ein, nicht mittels ROUSE-Theorie erklärbares, langsames Regime zu beobachten. Der Kurvenverlauf oberhalb  $t \gtrsim 2 \cdot 10^6$  zeigt wegen nicht mehr ausreichender statistischer Genauigkeit ein fluktuierendes Verhalten. Die in Tabelle A.13 angegebenen Werte sind daher nach Analyse des Intervalls  $t \in [5 \cdot 10^5; 2 \cdot 10^6]$  ermittelt worden. Wir konnten uns somit davon überzeugen, daß die mit Hilfe der SDM optimierten Mesoskalen-Kraftfelder sinnvolle Ergebnisse liefern: Die Schmelzen können wichtige atomistische Vorgaben reproduzieren und liegen darüberhinaus bis zu einem

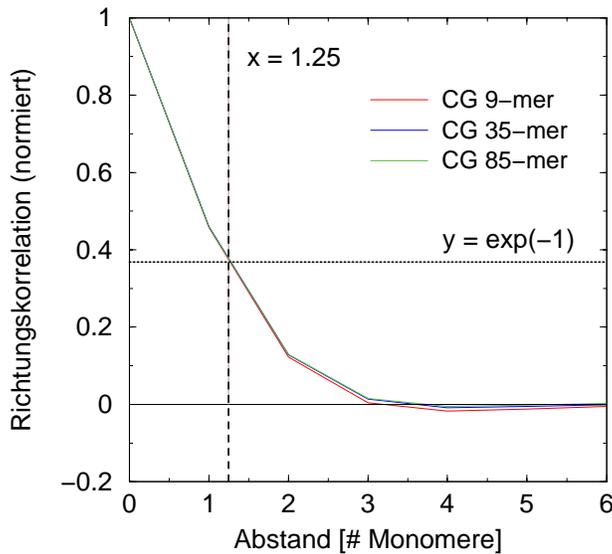


**Abbildung 5.10:** Diffusion in mesoskopischen PI-Schmelzen. Das mittlere Verschiebungsquadrat des (a) Massenschwerpunkts und (b) des innersten Monomers wurde gegen die Zeit aufgetragen. Nur die druckausgeglichene Daten aus Tabelle A.13 werden dargestellt. Zum Vergleich wurde in (b) für das 85-mer auch die Bewegung des Massenschwerpunkts eingezeichnet. Daran erkennt man zweifelsfrei, daß das normal-diffusive Regime für alle Systeme erreicht werden konnte.

Polymerisationsgrad von  $N = 85$  im Gleichgewicht vor. Daher ist es interessant unsere Daten mit denen eines Modells zu vergleichen, das mit sehr viel weniger Annahmen Polyisopren auf vergrößerter Längenskala darstellen soll.

### 5.2.3 Vergleich zu semi-flexiblen Ketten

Beginnend mit den statischen Größen soll zunächst die Persistenzlänge unserer Systeme bestimmt werden, um den Vergleich mit einem konkreten semi-flexiblen Modell zu ermöglichen. Dabei stellt man fest, daß die Bindungsvektoren schon beim 4. Nachbarn völlig dekorreliert sind. Daher wird  $l_p$  anhand des Abfalls auf  $y = \exp(-1)$  abgeschätzt: es ergibt sich ein Wert von  $l_p = 1.25$  Monomerabständen. Innerhalb des von FALLER in Quelle [58] definierten „ $x - y$ “-Modells



**Abbildung 5.11:** Abschätzung der Persistenzlänge  $l_p$  von Polyisopren-Schmelzen. Die Bindungsvektoren sind schon beim 4. Nachbarn völlig dekorreliert. Deshalb wurde  $l_p$  anhand des Abfalls bis  $y = \exp(-1)$  auf 1.25 Monomerabstände geschätzt (vgl. Gleichung A.18).

kommt das System „ $1.5 - 1$ “ unserem Modell am nächsten. Es wurde u.a. bereits angewendet, um für PI die atomistische mit der mesoskopischen Längenskala zu verknüpfen [58]. Kurz gesagt handelt es sich bei diesem Modell um eine Kugel-Feder-Kette (FENE-Potential für die Bindungen benachbarter Monomere und WCA-Hartkernpotential für die nicht-bindenden Wechselwirkungen) mit folgendem versteifenden Winkelpotential:

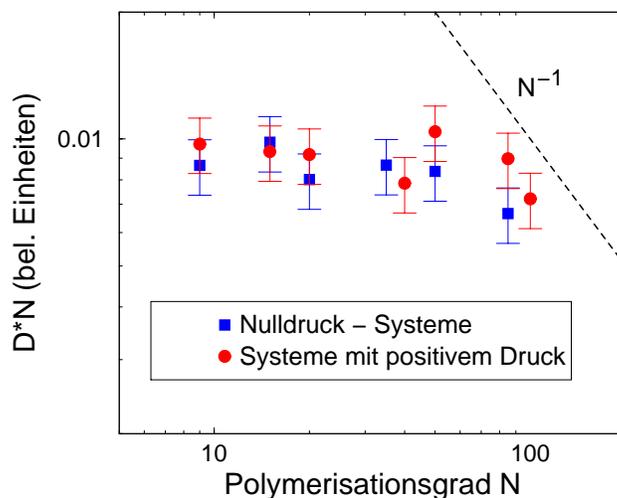
$$U_{\text{angle}} = x \cdot (1 + \cos(\vec{u}_j \cdot \vec{u}_{j+1})) k_B T . \quad (5.4)$$

Hier repräsentiert  $\vec{u}$  den auf 1 normierten Bindungsvektor entlang der Kette. Dann entspricht  $x$  einer Kraftkonstanten für die Versteifung und  $y$  der Distanz in Monomeren entlang der Kette, die zwischen zwei Anwendungen dieses Potentials liegt ( $y = 1$  bedeutet also, daß  $U_{\text{angle}}$  zwischen allen aufeinanderfolgenden Monomertripeln wirkt, was unserem Modell gleichkommt). Die Hauptunterschiede

Modell	$R_G$ [nm]	$R_e^2$ [nm <sup>2</sup> ]	$R_e^2/R_G^2$	$l_p$ [Monomere]	$l_k$ [nm]
1.5 - 1, $N = 20$ [58]	1.28	10.3	6.3	1.2	1.2
CG PI, $N = 20$	1.20	8.7	6.0	1.25	1.0
1.5 - 1, $N = 50$ [58]	2.20	29.5	6.2	1.3	1.3
CG PI, $N = 50$	1.97	23.3	6.0	1.25	1.0

**Tabelle 5.2:** Resultate statischer Größen für ein semi-flexibles Kugel-Feder-Modell im Vergleich mit unseren vergrößerten (CG) Polyisopren-Simulationen.

zu unserem Modell liegen somit darin, daß zum einen kein Torsionspotential verwendet wird und zum anderen das Winkelpotential nur ein einziges Minimum bei  $\alpha = 180^\circ$  besitzt. Wenn man die Daten des „1.5 - 1“ Systems auf unsere Längenskala eicht, kann man die strukturellen Eigenschaften beider Modelle sofort vergleichen. Sie finden sich daher für die übereinstimmend berechneten Kettenlängen  $N = 20$  und  $N = 50$  in Tabelle 5.2. Während die Werte des Gyrationradius  $R_G$  sich erwartungsgemäß recht stark ähneln, gilt dies für das Quadrat des End-zu-End-Vektors nicht mehr. Dies hat Folgen für die KUHN'sche Segmentlänge, als Maß für die Reichweite, unterhalb deren spezielle Eigenschaften des vorliegenden Polymers eine wichtige Rolle spielen (definiert in Anhang I): sie ist im Falle des realistischen Polyisopren-Modells erheblich kleiner. Dies ist ein erster Hinweis darauf, daß das semi-flexible Modell bei weitem nicht alle atomistischen Details auf die Mesoskala übertragen kann. Eine Untersuchung der Dynamik bestätigt das. Abbildung 5.12 enthält Informationen zum Skalenverhalten der Diffusionskoeffizienten des Massenschwerpunkts der Ketten. Das semi-flexible Modell verhält sich so, daß die Datenpunkte zunächst (annähernd) auf eine horizontalen Linie, dem ROUSE-Plateau, liegen [59] ( $D \propto N^{-1}$ ). Das Reptationsmodell [48] sagt dann ein



**Abbildung 5.12:** Diffusionskoeffizienten  $D$  des Massenschwerpunkts von PI-Ketten. Aufgetragen wurden diese als Vielfache der Kettenlänge  $N$ , um so das Skalenverhalten mit wachsendem  $N$  beobachten zu können.

ebenfalls beobachtetes Abknicken der Werte nach unten voraus; das Diffusionsverhalten entspricht hier der Gesetzmäßigkeit  $D \propto N^{-2}$ . Für das von uns vergrößerte Modell ergeben sich dagegen andere Schlußfolgerungen. Das ROUSE-Plateau ist nicht gut erkennbar für kleine  $N$ , bzw.  $D * N$  scheint zunächst leicht abzusinken, um bei  $N \approx 30-50$  noch einmal anzusteigen. Auch ein von der Reptationstheorie vorhergesagtes Verhalten von  $D \propto N^{-2}$  kann in Abbildung 5.12 kaum beobachtet werden. Letzteres liegt vermutlich – zumindest teilweise – daran, daß die simulierten Systeme zu kurze Ketten besaßen. Eine wichtige Frage ist weiterhin, wo in unserem PI-System die Entanglement-Länge  $N_e$  liegt. (Zum Vergleich: Beim semi-flexiblen „1.5 – 1“-Modell berechnet man  $N_e \approx 15-20$  [58, 59].) Dennoch deutet sich an, daß sich unser Modell qualitativ anders zu verhalten scheint als das semi-flexible Modell. Studien mit längeren Ketten und größeren Systemen sind notwendig, diesen Trend zu bestätigen oder zu widerlegen.



# 6 Exkurs: Zur Anwendbarkeit der Molekularfeldnäherung

## 6.1 Motivation: Wie nützlich sind effektive Paarpotentiale?

Der allgemeinste, exakte Ansatz zur Beschreibung von nicht-bindenden Wechselwirkungen unterteilt das Potential  $U_{\text{inter}}$ , wie in Kapitel 1.3.1 ausführlich dargelegt, in  $n$ -Teilchen-Anteile:

$$U_{\text{inter}} = \sum_i U_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (6.1)$$

Falls externe Felder ( $U_1$ ) verschwinden, kann man diese Gleichung unter Vernachlässigung der 4-Körper und höheren Wechselwirkungen [7] erheblich vereinfachen ohne die Gestalt des Kraftfelds grundlegend zu ändern. Im Falle der 3-Körper-Wechselwirkungen ( $U_3$ ) gegenüber von  $U_2$ , ist letzteres erheblich fragwürdiger. Wir haben diese Vorgehensweise jedoch in Kapitel 1.3.2 gerechtfertigt und in dieser Arbeit sämtliche intermolekularen Wechselwirkungen auf die Verwendung von *effektiven* Paarpotentialen reduziert, die lediglich vom Abstand der beteiligten Teilchen  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  abhängen:

$$U_{\text{inter}} \approx \sum_i \sum_{j>i} U_2^{\text{eff}}(r_{ij}) . \quad (6.2)$$

Konzeptionell schwierig wird es nun, wenn diese Potentiale benutzt werden, um Eigenschaften von Makromolekülen zu berechnen, die auf der freien Energie  $F$  beruhen (wie z.B. das Phasenverhalten oder die Strukturstabilität). Dieser Weg wird besonders in der Proteinmodellierung häufig verwendet: Effektive Paarpotentiale werden im Sinne einer Molekularfeldnäherung *direkt* aus Ensembles zugrundeliegender Proteinstrukturen berechnet [85, 116, 159, 169] und dann als HELMHOLTZ-artige freie Energien interpretiert [160, 161]. Dies wird, in Ermangelung besserer Methoden, getan, obwohl bereits bekannt ist, daß diese Potentiale die Stabilität nur unzureichend beschreiben [18], und daß eine exakte freie Energie prinzipiell nicht aus einer Datenbank von Proteinstrukturen gewonnen werden kann [172].

Der Weg, freie Energien mit Methoden der statistischen Mechanik (Annahme von BOLTZMANN'scher Statistik) durch effektive Paarpotentiale anzunähern,

scheint also verbaut zu sein. Wir wollen in diesem Kapitel daher die grundlegendere Frage stellen, ob es (zumindest) in einem wohldefinierten Modellsystem möglich ist, *beliebige* paarweise Wechselwirkungen einzuführen, welche die freie Energie von Polymeren oder Proteinen reproduzieren. Die Anpassung erfolgt dabei direkt mit einem numerischen Iterationsverfahren (lineare Regression). Das Modell haben wir so einfach wie möglich gewählt. Es handelt sich um ein zweidimensionales, unendliches Gittersystem. Dies hat folgenden entscheidenden Vorteil: Mit Hilfe eines solchen Systems sind wir in der Lage, durch Abzählen aller Konfigurationen die freie Energie als Ensembleeigenschaft bis zu einer Kettenlänge von 16 *exakt* zu berechnen. So können wir Näherungen wenigstens für das Modellsystem klar bewerten [142].

## 6.2 Ein sehr grobkörniges Modell: 2D-Gitterproteine

Gegeben sei ein zweidimensionales, unendliches Gitter. Hierauf definieren wir eine Kette als eine Menge  $\{\sigma_i\}$  von sequentiell miteinander verbundenen Monomeren des Typs  $\sigma$  an der Stelle  $i$  der Kette. Als Gesamtheit stellt diese lineare Kette ein Polymer oder Protein in einem beliebigen Lösungsmittel (repräsentiert durch die freien Gitterplätze) dar. Im folgenden werden wir aber der Einfachkeit halber nur noch von Proteinen sprechen. Das Gittermodell wird in Abbildung 6.1 veranschaulicht. Um alle Konformationen zu erzeugen, verwenden wir einen literaturbekannten Baum-Algorithmus [156]. Dies geschieht um sicherzugehen, daß wir für eine gegebene Kettenlänge keine Konformation auf dem Gitter vergessen oder vesehentlich (beispielsweise durch Symmetrien) wiederholen.



**Abbildung 6.1:** Beispiel eines Proteins oder Heteropolymers auf einem 2D-Gitter. Neue Konformationen entstehen dadurch, daß man an jedem aktuellen Ende alle möglichen Wege verfolgt. Im linken Bild sind dies zwei Himmelsrichtungen (West und Nord), im rechten Bild, der darauffolgenden Iteration, jeweils drei Himmelsrichtungen. Mit diesem Algorithmus kann man alle linearen Ketten auf dem Gitter bestimmen, die (Spiegelungen und Drehungen ausgenommen) eine unterschiedliche Konformation besitzen.

6.2.1 Berechnung der exakten freien Energie  $F$ 

Die potentielle Energie  $U$  hängt in diesem Modell von der Sequenz der Monomere in der Kette und von den eingenommenen Gitterplätzen  $\{r_i\}$  ab. In der resultierenden Hamilton-Funktion  $H = U$  werden nur Paarwechselwirkungen, charakterisiert durch  $\Delta(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ , berücksichtigt:

$$U = U(\{\sigma_i\}; \{r_i\}) = \sum_{i < j} \varepsilon_{\sigma_i \sigma_j} \Delta(\vec{r}_i, \vec{r}_j). \quad (6.3)$$

$\Delta(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  legt hier lediglich fest, ob Monomere miteinander wechselwirken oder nicht. Wir wollen nur nicht-bindende Wechselwirkungen betrachten, da bindende für eine gegebene Sequenz auf dem Gitter als Nullpunktverschiebung interpretiert werden können und somit unerheblich für das Problem sind. Es wechselwirken also nur diejenigen Monomere miteinander, die benachbarte Gitterplätze einnehmen, gleichzeitig aber nicht in der Kette aufeinanderfolgen, d.h.  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| = 1$  und  $|i - j| > 1$ . Die Stärke der Wechselwirkungen wird durch die  $n \times n$ -Matrix der  $\varepsilon_{\sigma_i \sigma_j}$  bestimmt, wobei  $n$  der Anzahl der Monomerarten entspricht. Wir verwenden zwei Festlegungen mit  $n = 2$ , die in der Literatur gebräuchlich sind. Es handelt sich zum einem um das HP-Modell [99], zum anderen um das HA-Modell [101]. Beide basieren vage auf real vorliegenden Proteinstatistiken [116] und beschreiben Systeme in gutem (d.h. polarem) Lösungsmittel. Dabei steht der Buchstabe H für „hydrophob“ und P für „polar“. A-Teilchen gelten als „amphiphil“, d.h. sie besitzen sowohl hydrophobe wie auch hydrophile Anteile. Die Matrizen für die Wechselwirkungsparameter  $\varepsilon_{\sigma_i \sigma_j}$  sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

HP-Modell			HA-Modell		
	H	P		H	A
H	-1	0	H	-2.3	-1
P	0	0	A	-1	0

**Tabelle 6.1:** Wechselwirkungsparameter für zweidimensionale HP- und HA-Gittermodelle.

Zur Bestimmung der freien Energie wird für jede vorgegebene Monomersequenz  $\{\sigma_i\}$  (Beispiel im HP-Modell:  $\sigma = \text{HHPHPPPHHHHP}$ ) zunächst die Zustandssumme  $Z$  berechnet. Dazu wird über alle möglichen Konformationen  $m$  (Beispiel: Gehe vom Nullpunkt des Gitters nach Norden-Norden-Westen-Süden-Westen-Süden-...) der Sequenz auf dem Gitter summiert:

$$Z_{\{\sigma_i\}} = \sum_m \exp\left(\frac{-U(\{\sigma_i\}; \{r_i\}_m)}{k_B T}\right). \quad (6.4)$$

Für die exakte freie Energie  $F$  ergibt sich dann nach Definition:

$$F_{\{\sigma_i\}} = -k_B T \ln(Z_{\{\sigma_i\}}). \quad (6.5)$$

Die Temperatur setzen wir auf einen festen Wert von  $T = 0.1$ , soweit nicht anders angegeben. Außerdem legen wir für die BOLTZMANN-Konstante  $k = 1$  fest. Es sei nochmal speziell darauf hingewiesen, daß die freie Energie als Funktion der jeweils vorliegenden Monomersequenz  $\{\sigma_i\}$  anzusehen ist.

### 6.2.2 Effektive Paarwechselwirkungen zur Näherung von $F$

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, zielen wir darauf ab, die exakt berechnete freie Energie durch eine paarweise Wechselwirkung zu approximieren. Dazu definieren wir die Funktion  $F^*$  wie folgt:

$$F_{\{\sigma_i\}}^* = F_{\{\sigma_i\}}^* (\{r_i\}^0; \{\varepsilon^*\}) = \sum_{i < j} \varepsilon_{\sigma_i \sigma_j}^* \Delta(\vec{r}_i, \vec{r}_j). \quad (6.6)$$

Die Größen  $\{\varepsilon_{\sigma_i \sigma_j}^*\}$  haben zwar den Charakter einer Wechselwirkungsstärke (Dimension einer Energie), spielen aber hauptsächlich die Rolle der Regressionsparameter der Näherung. Sie stellen also die effektiven Paarwechselwirkungen dar. Dabei ist zu beachten, daß im Modell die genäherte freie Energie  $F^*$  einer Sequenz aus jeweils *einer* Konformation berechnet wird, während die exakte freie Energie  $F$  gemäß Gleichungen 6.4 und 6.5 durch gewichtete Summation über *alle* Konformationen entsteht. Bei der Regression haben wir uns auf Sequenzen  $\{\sigma_i\}$  beschränkt, die „gefaltet“ sind. Sie besitzen eine einzige Konfiguration mit niedrigster Energie, also einen wohldefinierten Grundzustand  $\{r_i\}^0$ . Dies erklärt sich dadurch, daß zu erwarten ist, daß nur solche „faltenden“ Sequenzen tatsächlich in natürlichen Proteinen vorkommen und der Wert der freien Energie durch den Grundzustand dominiert wird. Außerdem können wir so die Zahl der gleichzeitig zu approximierenden Monomersequenzen drastisch senken (vgl. Tabelle 6.2). Dies wurde im Fall unserer Modelle schon früher erkannt und ausgenutzt [36,37,157]. Da  $F^*$  linear in seinen Wechselwirkungsparametern ist, verwenden wir die Methode der kleinsten quadratischen Abweichung bei der Minimierung des resultierenden Gesamtfehlers  $err$ :

$$err = err (\{\sigma_i\}_p) = \sum_p \left( F_{\{\sigma_i\}_p} - F_{\{\sigma_i\}_p}^* (\{r_i\}^0; \{\varepsilon^*\}) \right)^2. \quad (6.7)$$

Die Summation erfolgt also über alle  $p$  gefalteten Sequenzen einer vorgegebenen Kettenlänge.

Bei zwei verschiedenen Monomerarten ergeben sich durch Gleichung 6.6 aus Symmetriegründen ( $\varepsilon_{\sigma_1 \sigma_2}^* = \varepsilon_{\sigma_2 \sigma_1}^*$ ) drei Minimierungsparameter. Man kann die Gleichung jedoch physikalisch sinnvoll ergänzen und so zu höherdimensionalen Parameterräumen gelangen, um gegebenenfalls die Näherungen zu verbessern. In einer ersten Variante kann man einen expliziten Solvatisierungsterm einführen; Gitter-Lösungs-Modelle werden seit neuerem auch in der Literatur verwendet [78,133]. Die genäherte freie Energie  $F^*$  sieht dann folgendermaßen aus:

$$F_{\{\sigma_i\}}^* = F_{\{\sigma_i\}}^* (\{r_i\}^0; \{\varepsilon^*\}; \{\kappa^*\}) = \sum_{i < j} \varepsilon_{\sigma_i \sigma_j}^* \Delta(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \kappa_{\sigma_i}^* s(\vec{r}_i), \quad (6.8)$$

Kettenlänge $N$	$N_{\text{seq}}$	$N_{\text{conf}}$	$N_{\text{fold}}$	
			HP	HA
6	64	36	7	22
8	256	272	7	35
10	1024	3034	6	104
12	4096	15037	87	782
14	16384	110188	386	2770
16	65536	802075	1539	12252

**Tabelle 6.2:** Verschiedene Statistiken aller untersuchten Kettenlängen  $N$ .  $N_{\text{seq}} = 2^N$  entspricht der Gesamtzahl von Sequenzen,  $N_{\text{conf}}$  der Gesamtzahl von Konformationen.  $N_{\text{fold}}$  ist die Zahl der Sequenzen, die „gefaltet“ vorliegen, d.h. für die es nur eine einzige Konformation mit niedrigster exakt berechneter potentieller Energie  $U$  gibt (wohldefinierter Grundzustand).

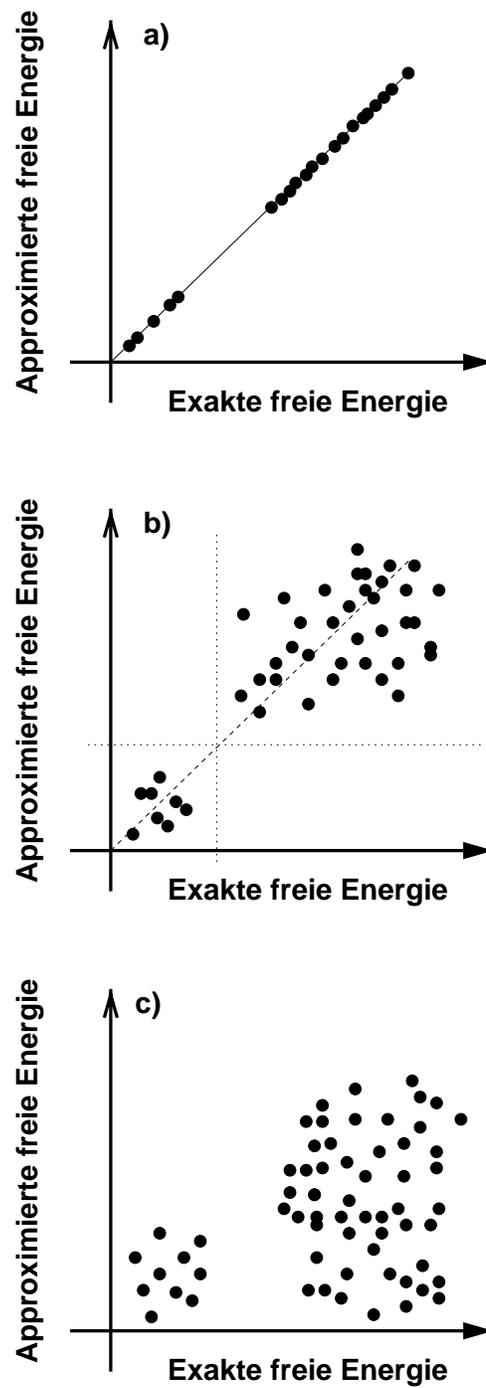
wobei  $s(\vec{r}_i)$  der Zahl von freien Gitterplätzen in Nachbarschaft der Position  $\vec{r}_i$  entspricht. Bei zwei verschiedenen Monomerarten erhält man so zwei weitere Parameter  $\kappa_{\sigma_i}^*$ . Die zweite Variante gestattet zusätzlich Wechselwirkungen zwischen den zweitnächsten, nicht-bindenden Nachbarn. Hierzu führt man die  $\Delta$ -ähnliche Funktion  $u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  ein, die nur für  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| = \sqrt{2}$  den von Null verschiedenen Wert  $u = 1$  annimmt. So erhält man drei neue Minimierungsparameter  $\rho_{\sigma_i\sigma_j}^*$ :

$$F_{\{\sigma_i\}}^* = F_{\{\sigma_i\}}^* (\{r_i\}^0; \{\varepsilon^*\}; \{\rho^*\}) = \sum_{i<j} \varepsilon_{\sigma_i\sigma_j}^* \Delta(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j} \rho_{\sigma_i\sigma_j}^* u(\vec{r}_i, \vec{r}_j). \quad (6.9)$$

Die dritte und letzte der hier untersuchten Variationen ergibt sich dann aus der Kombination der beiden ersten Varianten. Sie enthält den größten,  $(3 + 2 + 3) = 8$ -dimensionalen Parameterraum zur Näherung der freien Energie für gefaltete Proteinsequenzen.

## 6.3 Ergebnisse

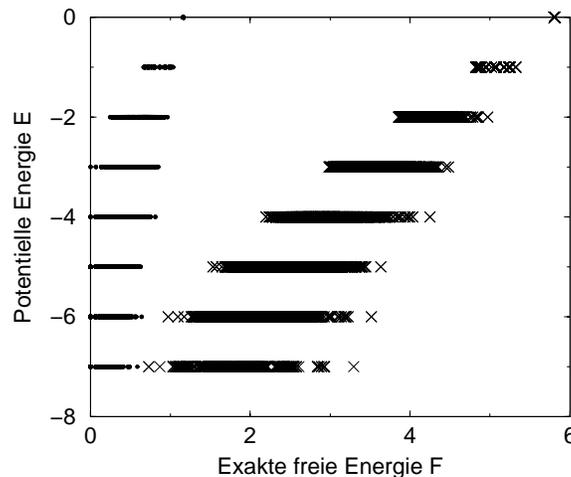
Wir können nun das Konzept der gefalteten Proteinsequenzen untersuchen und fragen, ob eine Näherung der freien Energie *allein basierend auf gefaltete Proteinsequenzen* es uns erlaubt, gefaltete von ungefalteten Sequenzen zu unterscheiden. Diese Fragestellung nimmt einen großen Stellenwert beim Proteindesign ein. Wie Abbildung 6.2 nahelegt, möchten wir drei Szenarien bei der Auswertung unserer Daten unterscheiden. Klasse (a) entspricht dem Idealbild, einer perfekten Übereinstimmung von exakter freier Energie  $F$  und der durch effektive Paarwechselwirkungen berechneten Näherung  $F^*$ . Diese Situation kann sicher nicht erwartet werden; Klasse (b) zeigt ein immer noch zufriedenstellendes Ergebnis. Auch wenn die Zahlenwerte von  $F$  und  $F^*$  nicht mehr perfekt übereinstimmen, so läßt sich immer noch ein Grenzwert angeben, welcher eindeutig und korrekt die gefalteten



**Abbildung 6.2:** Verschiedene Szenarien zur Qualität der freien Energie-Näherung.

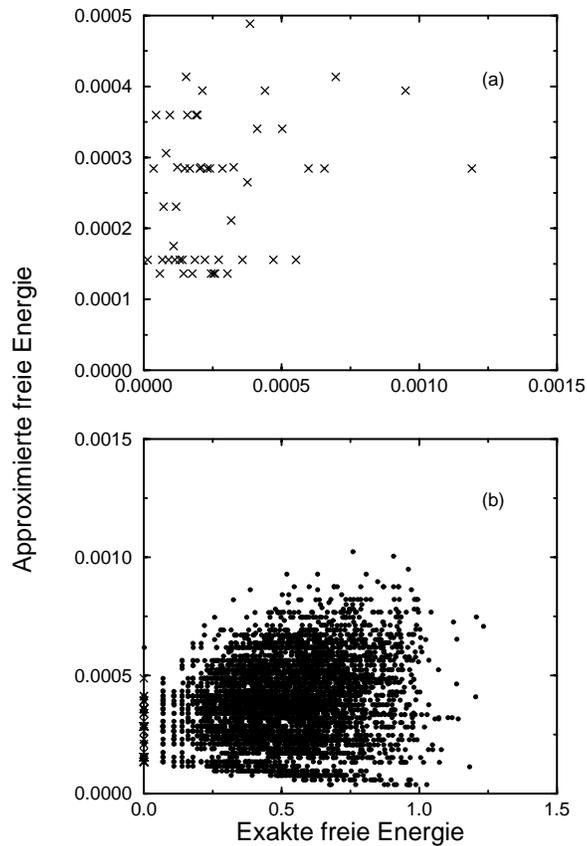
von den ungefalteten Sequenzen trennt. Unerfreulich wäre es, wenn der Fall von Klasse (c) eintritt. Obwohl eine gewisse Korrelation zwischen vorhergesagter (approximierter) und beobachteter (exakter) freier Energie vorhanden ist, lassen sich gefaltete von ungefalteten Sequenzen nicht mehr klar voneinander unterscheiden. Unser Vorgehen wäre dann zum Proteindesign nicht sinnvoll.

Im folgenden wollen wir die unterschiedlichen Näherungsvarianten an den beiden ausgewählten Modellen HP und HA auf obiges Klassenverhalten hin testen. Wir wollen uns dabei weitgehend auf den interessantesten Fall der Kettenlänge  $N = 16$  beschränken. Alle gezeigten Abbildungen verwenden, im Sinne einer übersichtlicheren Darstellung, eine zufällige Auswahl von ca.  $10^3$  aus den insgesamt  $10^5 - 10^7$  Sequenzen.



**Abbildung 6.3:** Vergleich von freier Energie  $F$  und potentieller Energie  $U$  des Grundzustands im Falle des HP-Modells. Die Kettenlänge beträgt  $N = 16$  bei den Temperaturen  $T = 0.1$  (Punkte) und  $T = 0.5$  (Kreuze).

Bevor wir uns den Näherungen zuwenden, wollen wir kurz auf den Effekt der Temperatur eingehen und dabei die Rolle der Entropie untersuchen. Abbildung 6.3 vergleicht die freie Energie  $F$  mit der potentiellen Energie  $U$  des korrespondierenden Grundzustands für das HP-Modell bei Kettenlänge  $N = 16$  bei zwei unterschiedlichen Temperaturen. Offenbar ist  $F$  stark mit  $U$  korreliert; die Übereinstimmung ist aber weit schlechter für die hohe Temperatur  $T = 0.5$ , da die entropischen Anteile zu  $F$  steigen. Wir haben für alle weiteren Berechnungen  $T = 0.1$  verwendet, da diese Temperatur entropische Effekte einbezieht, sich aber weit unterhalb der Phasenübergangstemperatur dieses Modells befindet. Die Abbildung zeigt aber auch eine weitere Einschränkung der verwendeten Gittermodelle: Sie ermöglichen nur sehr wenige (potentielle) Energieniveaus, was eine hohe Entartung, zumindest der höheren Niveaus, mit sich bringt. Dies hat zur Folge, daß  $U$  auf wenige, diskrete Werte beschränkt bleibt, während  $F$  viele verstreute Werte annehmen kann. Jeder Versuch,  $F$  in diesen Systemen näherungsweise zu



**Abbildung 6.4:** Einfache Näherung der freien Energie im HP-Modell für  $N = 16$ . Kreuze entsprechen gefalteten Sequenzen, Punkte ungefaltete Sequenzen. (a) Nur gefaltete Sequenzen. (b) Zufällige Auswahl aus allen berechneten Sequenzen.

bestimmen oder vorherzusagen, muß also die entropische Verbreiterung derselben mitberücksichtigen.

### 6.3.1 Einfache Näherung für das HP-Modell

Wir betrachten zunächst den Fall, in dem die freie Energie durch dieselbe funktionale Form approximiert wird, wie die exakte potentielle Energie. Tabelle A.15<sup>1</sup> zeigt die Qualität der Anpassung und die minimalen Regressionsparameter  $\{\varepsilon_{\sigma_i \sigma_j}^*\}$  für Kettenlängen  $N = 12$  bis 16. Es handelt sich hierbei um die Parameter eines (hochgradig) unterbestimmten, linearen Gleichungssystems. Zwar besteht stets eine positive Korrelation, die Werte der Korrelationskoeffizienten sind jedoch in allen Fällen (deutlich) unter 0.5 und die Näherung hat nicht den geringsten Vorhersagenutzen. Sie fällt also in Klasse (c) der in Abschnitt 6.3 vorgestellten Szenarien. Diese Tatsache läßt sich auch sehr leicht aus Abbildung 6.4 ablesen. Der obere Teil der Abbildung zeigt die Unfähigkeit der einfachen Näherung, wenigstens die gefalteten Sequenzen annähernd auf eine Gerade mit Steigung 1 zu bringen. Der

<sup>1</sup>Um die Daten übersichtlich und geschlossen präsentieren zu können, sowie um den Textfluß nicht übermäßig stören zu müssen, finden sich alle Ergebnistabellen gesammelt in Anhang III.4.

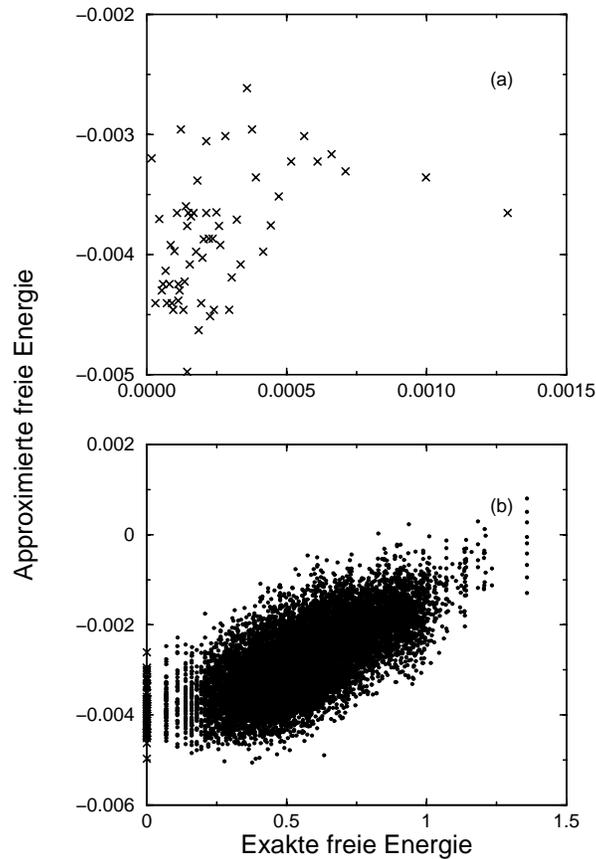
Vollständigkeit halber stellen wir im unteren Teil aber auch das Ergebnis für alle Sequenzen dar. Man sieht sehr deutlich, daß die Anpassung so schlecht ist, daß sie selbst bei vorgegebener Grundzustandsenergie nicht unterscheiden kann, ob es sich um eine gefaltete Sequenz handelt oder nicht. Weiterhin kann man eine starke Abhängigkeit der Regressionsparameter  $\{\varepsilon_{\sigma_i\sigma_j}^*\}$  von der Kettenlänge erkennen, was in ähnlichen Zusammenhängen schon zuvor als schwerwiegendes Problem erkannt wurde [172].

### 6.3.2 Zusätzliche Kraftfeld-Terme

Auch wenn eine einfache Näherung nicht ausreicht, kann man sich dennoch Hoffnung machen, mit besser angepaßten Funktionen ein zufriedenstellendes Ergebnis zu erhalten. Wir untersuchen daher nun den Nutzen zusätzlicher Terme, welche über die funktionale Form der ursprünglichen potentiellen Energie (Gleichung 6.3) hinausgehen. Alle zugehörigen Daten finden sich in Tabelle A.17. Eine Verbesserung des Ergebnisses wäre insbesondere dann zu erwarten, wenn die neu hinzugefügten Terme im Parameterraum linear unabhängig von den bereits vorhandenen wären. Obwohl sie physikalisch motiviert und von den Urtermen verschieden sind (Solvatation, zweitnächste Nachbarn), ist dies in einem einfachen Modell wie dem unsrigen nicht *a priori* klar und somit ein Teilaspekt dieser Untersuchung.

Betrachten wir zunächst den Fall des um zweitnächste Nachbarn (Gleichung 6.9) erweiterten Modells. Die Qualität der Regression steigt für gefaltete wie ungefaltete Sequenzen, bei letzteren gar dramatisch im Vergleich zur einfachen Näherung. Man könnte meinen, daß ein Korrelationskoeffizient von 0.75 (für die ungefalteten Sequenzen) zufriedenstellend und informativ ist. Die Daten sind jedoch anders zu interpretieren. Abbildung 6.5 belegt dies beispielhaft für Ketten der Länge  $N = 16$ . Eine beträchtliche Anzahl von Werten besitzen eine exakte freie Energie von ungefähr 0.5 (beliebige Einheiten), werden aber als Sequenzen mit sehr niedriger freier Energie durch die Näherung vorhergesagt. Also würden auch in diesem Fall viele Sequenzen fälschlicherweise als gefaltet klassifiziert werden. Ebenso gibt es einige gefaltete Sequenzen, deren vorhergesagte freie Energie so hoch liegt, daß sie keinesfalls als gefaltet vermutet werden würden.

Auch wenn man Solvatationsterme anstatt der zweitnächsten Nachbarn ins Modell aufnimmt (Gleichung 6.8), ändert sich die Lage nicht substantiell, wie aus Abbildung 6.6 hervorgeht. Dies trifft ebenso zu, wenn man beide Ergänzungsterme gleichzeitig hinzunimmt (ohne Abbildung). Zum Beispiel erhöht sich im Falle der 16-merer der Korrelationskoeffizient lediglich um 1% von  $r = 0.67$  auf  $r = 0.68$ . Insgesamt muß man also sagen, daß die Qualität der Ergebnisse es nicht rechtfertigt, die verwendeten Zusatzparameter einzuführen. Es sei außerdem nochmals betont, daß es für keine Näherung der freien Energie möglich war, gefaltete von ungefalteten Sequenzen in der Näherung korrekt zu unterscheiden.

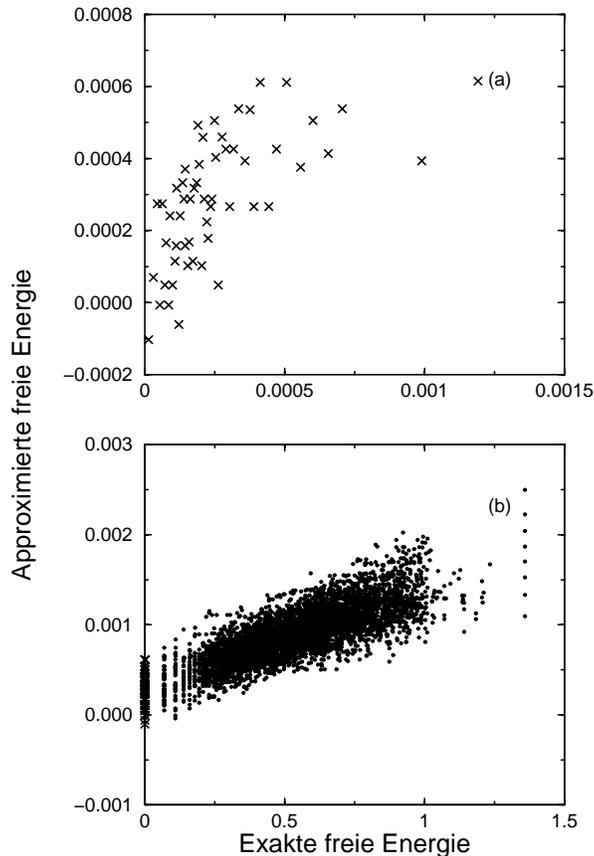


**Abbildung 6.5:** Näherung der freien Energie im HP-Modell für  $N = 16$ , mit Einschluß der Wechselwirkungen von zweitnächsten Nachbarn. Kreuze entsprechen gefalteten Sequenzen, Punkte ungefaltete Sequenzen. (a) Nur gefaltete Sequenzen. (b) Zufällige Auswahl aus allen berechneten Sequenzen.

### 6.3.3 Verbesserung durch andere Modelle?

Die bisher durchgeführten Regressionen sind nicht zufriedenstellend. Sie basierten jedoch auf einem Modell, welches hochgradig entartete Energiezustände produziert, da nur die H-H-Wechselwirkung von Null verschieden ist und so nur sehr wenige verschiedene Niveaus der potentiellen Energie existieren können. Für die Kettenlänge  $N = 16$  führte dies z.B. dazu, daß nur 87 von 1539 Sequenzen falteten. Auch die Definition der Faltung wurde sehr eng gefaßt. Man kann daher vermuten, daß die schlechten Regressionsergebnisse teilweise auf die Beschränkungen des Modells zurückzuführen sind. Wir lockern daher nun einen Teil dieser Beschränkungen und prüfen, ob sich dadurch signifikante Verbesserungen ergeben.

Die erste Modellvariation entsteht dadurch, daß wir der H-P-Wechselwirkung einen von Null verschiedenen Wert zuordnen. In der Literatur findet sich ein entsprechendes Modell [101], welches wir als HA-Modell bezeichnen und dessen Werte sich in Tabelle 6.1 wiederfinden. Die Qualität der Regressionen haben wir in Tabelle A.16 zusammengefaßt. Sie ist i.a. sehr ähnlich zur Qualität des HP-Modells. Die Resultate für die Näherung ohne Zusatzterme sind jedoch besonders er-

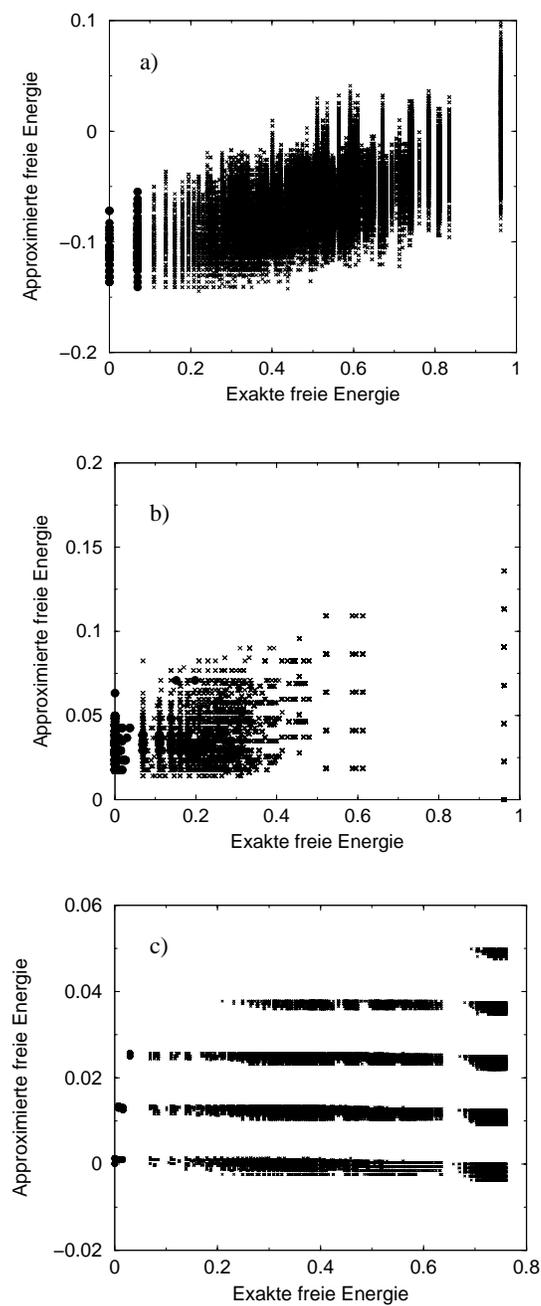


**Abbildung 6.6:** Näherung der freien Energie im HP-Modell für  $N = 16$ , mit Einschluß expliziter Solvationswechselwirkungen. Kreuze entsprechen gefalteten Sequenzen, Punkte ungefaltete Sequenzen. (a) Nur gefaltete Sequenzen. (b) Zufällige Auswahl aus allen berechneten Sequenzen.

schreckend, vgl. auch Abbildung 6.7a. Es ist also möglich, daß ein Modell, welches *mehr* Energieniveaus besitzt als das HP-Modell, zu schlechteren Näherungsergebnissen führt. Die Zusatzterme verbessern zwar auch hier die Werte für den Korrelationskoeffizienten, jedoch verbleibt man stets in der unbefriedigenden Klasse (c) der Szenarien aus Abbildung 6.2.

Die Definition einer gefalteten Sequenz war bisher ebenfalls sehr eng gefaßt und stellt eine Schwäche unseres Ansatzes dar. Die Bedingung eines einzigen, nicht entarteten Grundzustands könnte in einem zweidimensionalen Gittermodell zu restriktiv sein. Eine weitere Variation ergibt sich daher, indem auch solche Sequenzen als gefaltet klassifiziert werden, wenn ihr Grundzustand von zwei verschiedenen Konformationen erreicht wird; wenn also eine Entartung vom Grad 2 vorliegt. Die Resultate sind jedoch im wesentlichen dieselben, was auch in Abbildung 6.7b deutlich wird. Die beste Regression erzielt man, wenn die Solvationsterme einbezogen werden. Der Korrelationskoeffizient liegt dann bei ungefähr  $r \approx 0.8$ . Dennoch reicht dieser Wert alleine nicht aus, Szenario (c) zu verlassen.

Eine weitere Schwäche unserer bisherigen Betrachtungen stellte die sehr geringe Anzahl von Niveaus der (exakten) potentiellen Energie  $U$  dar, weil sie zu



**Abbildung 6.7:** Einfache Näherung der freien Energie für diverse Gittermodelle. Dicke Punkte zeigen gefaltete Sequenzen, Kreuze die ungefalteten Sequenzen. (a) HA-Modell,  $N = 12$  (b) HP-Modell mit mehr als gefaltet definierten Sequenzen als bisher (Entartung 2 zugelassen),  $N = 16$  (c) HP1P2-Modell,  $N = 12$ .

H1H2P-Modell				HP1P2-Modell			
	H1	H2	P		H	P1	P2
H1	-5.2	-3.4	-2.4		H	-1.0	0
H2	-3.4	-2.3	-1.0		P1	0	0
P	-2.4	-1.0	0.0		P2	0	0.25

Kettenlänge $N$	$N_{\text{seq}}$	$N_{\text{conf}}$	$N_{\text{fold}}$	
			H1H2P	HP1P2
6	729	36	435	36
8	6561	272	2740	128
10	59049	3034	19050	552
12	531441	15037	282399	9394

**Tabelle 6.3:** Wechselwirkungsparameter für die dreidimensionalen Gittermodelle H1H2P und HP1P2. Im Unterschied zum HP-Modell tauchen diesmal entweder zwei hydrophobe (H1 und H2) oder zwei polare (P1 und P2) Monomere auf. Die Bezeichnungen sind ansonsten identisch zu denen von Tabelle 6.2.

großen Entartungen der Zustände führte. Dies läßt sich mit einer dritten Variation verhindern, indem man einen dritten Monomertyp zuläßt. So kann man beispielsweise das literaturbekannte H1H2P-Modell oder HP1P2-Modell als Erweiterung der bisher verwendeten 2-Monomer-Modelle untersuchen [12, 33, 115]. Ihre Parameter findet man in Tabelle 6.3 aufgelistet. Wegen der rasch steigenden Anzahl von Konformationen konnte die Berechnung der exakten Energie für diese Modelle nur bis zu Kettenlängen von  $N = 12$  durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind leider auch hier nicht vielversprechender. Sie finden sich ebenfalls in Tabelle A.16.

## 6.4 Schlußfolgerungen

Wir wollen zunächst die erzielten Resultate in den Kontext anderer, vorhandener Modelle zur Näherung der freien Energie stellen. Dabei gilt es, folgendes zu beachten: Näherungen durch sehr realitätsnahe Simulation sind rar. Auf einer gewissen Vergrößerungsstufe kann man Resultate von ähnlichen Systemen (entschlüsselte Proteinstrukturen aus Datenbanken) dazu heranziehen, sie auf verwandte Systeme zu übertragen. Dabei nimmt man in der Regel an, daß die beobachteten Struktur-Realisationen BOLTZMANN-verteilt sind und verwendet trotz Problemen in der Methodik [18] iterative Ansätze um näherungsweise Energien zu bestimmen [171]. Mit noch weiter vereinfachten, vergrößerten Modellen kann man Beispiele konstruieren, die mit zufallsabhängigen Methoden keine guten Näherungen der freien Energie liefern [172]. Indem wir nun auf die einfachstmöglichen Modelle zurückgreifen, bietet unsere Anschauungsweise die ausgezeichnete Gelegenheit, die Grenzen der paarweisen Wechselwirkungen (als Näherung der freien

Energie) aufzuzeigen.

Insgesamt betrachtet weisen die erzielten Resultate einige gemeinsame Trends auf. Die ersten drei Zeilen von Tabelle A.17 belegen klar, daß eine einfache Kontakt-Wechselwirkungs-Matrix wie  $\{\varepsilon_{\sigma_i\sigma_j}^*\}$  nicht ausreicht, um sowohl die potentielle Energie als auch die entropischen Beiträge bei gegebener Temperatur zu reproduzieren, d.h. die exakte freie Energie qualitativ zufriedenstellend anzunähern. Die folgenden drei Reihen derselben Tabelle beziehen nun explizite Solvatationsterme ein. Die Zahlenwerte der einzelnen Regressionsparameter können intuitiv verstanden werden: Der H-H-Term ist stets am stärksten negativ, und von den beiden neuen Parametern ist  $\kappa_p^*$  energetisch bevorzugt. Schwieriger verhält es sich mit den Zweitnächster-Nachbar-Termen. Während sich der  $\varepsilon_{HH}^*$  Parameter in die Reihe einpaßt und energetisch am günstigsten ist, verhält sich der entsprechende Parameter  $\rho_{HH}^*$  genau gegenteilig. Dies ist physikalisch nicht zu erklären und ein reines Artefakt des Modells. Wenn man nun die Effektivität der beiden Erweiterungen vergleicht, schneidet der Solvatationsansatz weitaus besser ab. Dies kann man sämtlichen Daten (Tabellen A.16 und A.17) entnehmen. Das kann alleine schon deshalb verwundern, weil die Natur der Teilchen *und des Lösungsmittels* gleichermaßen in die Original-Wechselwirkungsparameter eingearbeitet wurden. Das Lösungsmittel sollte also bereits durch die einfache Näherung berücksichtigt sein. Die Ergebnisse belegen eindeutig, daß dies nicht in ausreichender Weise der Fall ist. Wir können weiterhin Aussagen zur Transferierbarkeit bzw. Konstanz der Parameterwerte über verschiedene Kettenlängen treffen. Obwohl gewisse positive Korrelationen in Tabelle A.17 festzustellen sind, kann man bei weitem nicht von Transferierbarkeit sprechen. Sowohl Vorzeichen als auch Betrag der Werte variieren stark. Tests zeigen, daß die Verwendung von Werten anderer Kettenlängen zu katastrophalen Ergebnissen, verglichen mit den Regressionsresultaten, führen. (Daten unveröffentlicht.)

Zusammenfassend haben wir gezeigt, daß sich die freie Energie  $F$ , die eine Ensembleeigenschaft ist, nicht durch eine von der Idee her potentielle Energie  $F^*$  (d.h. durch paarweise Berechnungen mit beliebigen Zusatztermen für eine einzige, ausgewählte Konformation) darstellen läßt. So vorzugehen stellt eine zu drastische Verkürzung des Prozesses dar, den wir ansonsten in dieser Arbeit beschreiben: Ein vereinfachtes – vergrößertes – Modell zu bestimmen, mit dessen Hilfe die Physik eines komplizierten, chemischen Systems qualitativ (und wenn möglich auch quantitativ) korrekt erfaßt werden kann. Mit der in diesem Kapitel vorgestellten Vorgehensweise konnte man zumindest bei einfachen Gittermodellen auf ein anderes Ergebnis hoffen, weil durch die Auswahl der faltenden Sequenzen die Möglichkeit der Dominanz der Energie über die Entropie bestand. Auf diese Hoffnung begründete sich bisher die Vorgehensweise von Proteinforschern. Die Resultate legen dagegen nahe, daß es mit beliebigem zugrundeliegendem Modell sehr schwierig ist, die freie Energie von so komplizierten Molekülen wie Proteinen oder Heteropolymeren direkt (d.h. ohne den physikalisch sinnvollen Weg über potentielle Energien) durch effektive Paarwechselwirkungen zu approximie-

ren. Diese Aufgabe würde noch schwerer, wenn entropische Effekte (beispielsweise aufgrund hoher Temperaturen) eine große Rolle spielen sollten oder das Modell (samt Näherung) für verschiedene Temperaturen gelten soll. Ein wenig ermutigen können die Regressionsresultate dennoch: Mit steigender Kettenlänge erhöht sich die Qualität der Näherungen. So steht nun die Frage im Raum, ob sich nicht doch für hinreichend große Systeme eine Schwelle festlegen läßt, welche gefaltete von ungefalteten Molekülen trennt. Es wäre ebenfalls interessant zu prüfen, wie sich dreidimensionale Gittersysteme verhalten. Diese Fragen müssen im Rahmen dieser Arbeit jedoch offen bleiben. Eine etwas ausführlichere Diskussion (teilweise unter anderen Aspekten) der wichtigsten Resultate findet sich in [142].



# Resümee: Was ist die Zukunft mesoskopischer Polymersimulationen?

*Das Alte sagt: So wie ich bin, bin ich seit je.*

*Das Neue sagt: Bist du nicht gut, dann geh.*

Bertolt Brecht, „Leben des Galilei“

## Die Gegenwart: Eine Zusammenfassung

In Polymeren treten viele unterschiedliche Längen- und Zeitskalen auf. Konsequenterweise würde diejenige Vorgehensweise die exaktesten Simulationsergebnisse *beliebiger* Eigenschaften liefern, welche die höchste notwendige Detailtreue mit dem entsprechend kürzesten Zeitschritt kombiniert. Unglücklicherweise reicht dazu heute – und absehbarer Weise auch auf lange Sicht – die Rechenleistung von Computern bei weitem nicht aus [72,93]. Ansätze zur Modellvergrößerung („coarse graining“) bieten einen Ausweg aus diesem Dilemma: Hierbei handelt es sich um Methoden, die schnellen Freiheitsgrade *a priori* aus dem System zu eliminieren [15,27]. So gelingt es, die langsamen Freiheitsgrade zu relaxieren. Größere Zeit- und Längenskalen werden erreicht und dadurch ein Weg geebnet, neue Informationen über ein System zu sammeln. Dies ermöglicht es, makroskopische Eigenschaften von Polymeren erklären zu können, die auf dem Verhalten langsamer Freiheitsgrade beruhen. Insbesondere kann so der Einfluß der Entropie, welcher bei Polymeren wegen ihrer großen Konformationsvielfalt nicht vernachlässigt werden kann, besser als bisher berücksichtigt werden.

Unsere Arbeit reiht sich in eine Serie von verschiedenen, in letzter Zeit aufgekomenen Ansätzen zur Modellvergrößerung ein [6, 15, 31, 155]: Wir haben automatisierte Methoden entwickelt, atomistische Details der untersuchten Polymere auf der mesoskopischen Skala einzubeziehen. So können wir das Verhalten großer Systeme realitätsnah im Computer beobachten. Dadurch erhalten wir Zu-

gang zu einer neuen Qualität von Information: nicht mehr die Bewegung einer Menge von Atomen, sondern die Bewegung einer Menge von Monomeren kann detailgetreu verfolgt werden. So hoffen wir, im Bereich der Polymerforschung dem Entwurf neuer Werkstoffe schneller näherzukommen. Zwei Punkte, und besonders ihre Kombination, sind neu und wichtig: zum einen die automatisierte Modellbildung, zum anderen die Realitätsnähe der mesoskopisch simulierten Polymere und Polyelektrolyte. Letzteres ist gerade aus Sicht der Werkstoffentwicklung von entscheidender Bedeutung und stand daher im Zentrum unserer Aufmerksamkeit. Die Optimierungen wurden folgendermaßen durchgeführt. Aus atomistischen Simulationen (vgl. Quellen [26, 60, 114] und Anhang II) bestimmten wir die Struktur der betrachteten Systeme (Polymerlösungen oder -schmelzen). Sie wurde in der Regel durch Paarverteilungsfunktionen charakterisiert. Die Analyse einer zugrundeliegenden atomistischen Simulation lieferte dabei die Zielstruktur, jeder Iterationsschritt (bestehend aus einer Simulation mit einem vorher festgelegten Modell und einem aktuellen Parametersatz) im vergrößerten Bild eine Vergleichsstruktur. Das Integral über die Differenz der zugehörigen Verteilungsfunktionen wurde als Zielfunktion der Optimierungen definiert. Eine zusätzliche Gewichtsfunktion sorgte dafür, die lokale Struktur bei kleinen Distanzen zu betonen. Dies trug der Dominanz der Volumenausschlußanteile Rechnung. Durch iteratives Vorgehen können so mesoskopische Kraftfelder systematisch, schnell und effizient bestimmt werden.

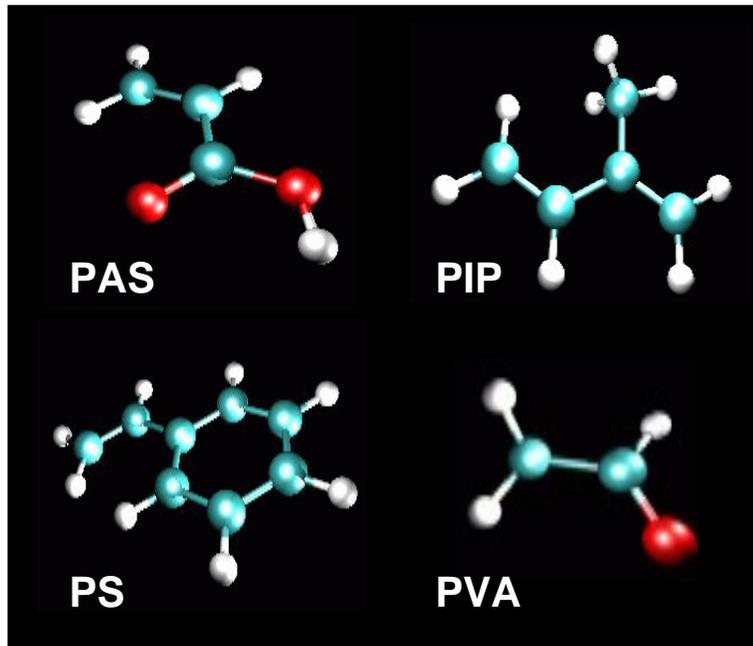
Um aus den Resultaten der letzten Testschritte *automatisch* einen neuen Parametersatz zu erzeugen, benutzten wir erfolgreich zwei unterschiedliche Methoden: zum einen den Simplex-Algorithmus, zum anderen das Struktur-Differenzen-Verfahren. Dank der so erzielten automatisierten Parametrisierung, konnten wir uns auf die Form der Potentiale konzentrieren. Der Computer fand für jede mögliche Form schnell einen guten Parametersatz und es war möglich, die Tragfähigkeit eines Potentials abzuschätzen. Dabei zeigte sich z.B., daß das bei atomistischen Simulationen viel verwendete Lennard-Jones Potential für vergrößerte Modelle nicht ideal ist. Es besitzt auf kurzen Distanzen eine zu harte Abstoßung der vergrößerten Teilchen. Für Polymere und Polyelektrolyte in Lösung (Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol) zeigte sich weiter, daß eine Optimierung der verschiedenen intramolekularen Potentiale unverzichtbar war [143], um die atomistischen Details des speziellen Polymers korrekt im mesoskopischen Bild erfassen zu können. Nur das Potential für die Bindung benachbarter Monomere konnte als gänzlich abgekoppelt von allen anderen Freiheitsgraden betrachtet, und BOLTZMANN-invertiert als „potential of mean force“ implementiert werden. Dieses stellte im Falle der Winkelpotentiale weiter einen guten bis (vor allem bei geringen Dichten) sehr guten Startversuch dar. Es wurde außerdem bei den Torsionen (in Ermangelung physikalisch sinnvoller, optimierbarer Parameter) direkt als mesoskopisches Potential eingesetzt. Bei Polymerschmelzen dominiert der Volumenausschluß die Grobstruktur. Der entsprechende repulsive Teil des intermolekularen Potentials ließ sich sehr schnell korrekt anpassen. Der restliche Teil des Potentials diente dazu, die Fein-

Stoff	Superatomgröße	Umgebung	Optimierung
Tetrahydrofuran	komplettes Molekül	Flüssigkeit	$U_{\text{vdw}}^{\text{II}}$ (Gl. 1.29)
Diphenylkarbonat	Drei pro Molekül (2 Ringe, 1 Mitte)	Flüssigkeit	$U_{\text{LJ}6-12}$ (Gl. 1.27)
Polyacrylsäure	Eins pro Monomer	Wasser	$U_{\text{bend}}, U_{\text{vdw}}^{\text{II}}, U_{\text{vdw}}^{\text{tab}}$
Polyvinylalkohol	Eins pro Monomer	Wasser	$U_{\text{bend}}, U_{\text{vdw}}^{\text{tab}}$
Carboxymethyl- cellulose	Zwei pro Monomer (1 Hauptkette, 1 Seitengruppe)	Wasser	$U_{\text{bend}}, U_{\text{vdw}}^{\text{tab}}$
Polyvinylalkohol	Eins pro Monomer	Schmelze	$U_{\text{bend}}, U_{\text{vdw}}^{\text{tab}}$
Polysopren	Eins pro Monomer	Schmelze	$U_{\text{vdw}}^{\text{III}}$ (Gl. 5.1), $U_{\text{vdw}}^{\text{tab}}$

**Tabelle R.1:** Erfolgreich vergrößerte Flüssigkeits- und Polymersysteme [112,143, 145]. Je nach Umgebung sind mehr oder weniger Kraftfeldterme zu berücksichtigen, bzw. zu optimieren.

struktur richtig zu reproduzieren. Druckkorrekturen konnten hier ebenfalls vorgenommen werden. Tabelle R.1 listet die wichtigsten, im Verlauf unserer Studien optimierten Systeme auf; Abbildung R.1 zeigt ergänzend Monomere von Prototypen einer Mesoskalenvergrößerung, was einen Eindruck der typischen Größe eines Superatoms vermittelt. Ausgedehnte Untersuchungen mit verschiedenen Potentialformen wären ohne die automatisierten Methoden undenkbar gewesen, da jeder Parametersatz von Hand hätte ausgewählt werden müssen. Die Frage, welche Potentialform für vergrößerte Modelle die geeignetste ist, ließ sich nur dadurch beantworten, daß jede Form zu ihrem Optimum (Abweichung kleiner 1 %) auskonvergiert werden konnte.

Der Realitätsgehalt der vergrößerten Polymersimulationen wurde im Falle von wässrigen Polyacrylsäurelösungen gegen experimentelle Lichtstreuendaten getestet [144]. Dabei erzielten wir für vergrößerte Polyacrylsäure mit Molmassen bis zu 300 000 g/mol eine hervorragende Übereinstimmung für den hydrodynamischen Radius ebenso wie für den Gyrationradius. Ohne eine Modellvergrößerung wäre die Simulation solcher großer Systeme völlig illusorisch geblieben. Mit Hilfe unserer Methoden konnten weiterhin wichtige Aussagen zum Skalenverhalten von Polymersystemen gemacht werden [51,144]. Gleichzeitig wurde z.B. belegt, daß dabei schnelle, aber eng lokalisierte Freiheitsgrade keine Rolle spielen und es genügt, ihre Wirkung in gemittelter Form zu berücksichtigen. Viele der von uns untersuchten Systeme und Eigenschaften sind momentan weder voll-detaillierten atomistischen Simulationen zugänglich (wegen der hohen Zahl der zu berücksichtigten Freiheits-



**Abbildung R.1:** Illustration diverser Monomertypen, welche als Bausteine zur Herstellung von Vinylpolymeren verwendet werden: Acrylsäure (von PAS), Isopren (von PI), Styrol (von PS) und Vinylalkohol (von PVA).

graden), noch mit Kontinuumsansätzen zu behandeln (weil ihnen die molekulare Natur der Wechselwirkungen aufgrund des zu hohen Vergrößerungsgrads abhanden gekommen sind). Im Falle von Polyisopren stellten wir teilweise deutliche Abweichungen unserer Werte von denen eines einfachen semi-flexiblen Mesoskalenmodells fest. Dies legt nahe, daß selbst im Bereich der Steifigkeit angepaßte generische Modelle nicht ausreichen, Polymere realitätsnah zu modellieren.

Trotz der erzielten Erfolge sollte man sich stets vor Augen halten, daß unsere optimierten Kraftfelder keinen universellen Charakter haben. Die Modellvergrößerung vermittelt stets das Bild eines Polymers, welches trotz Realitätsnähe auf einem unvollständigen Satz von Informationen beruht und lediglich gemittelte Eigenschaften eines höherauflösenden Bilds trägt. Insbesondere haben unsere Untersuchungen belegt, wie dichte- und temperaturspezifisch mesoskopische Kraftfelder sind. Sie hat sich dennoch als praktikable Methode erwiesen, tieferes Verständnis von physikalischen und chemischen Zusammenhängen zu erreichen. Allgemeine Erkenntnisse haben sich in bezug auf die Verwendung effektiver Paarpotentiale ergeben: diese reichten für jedes der untersuchten Polymere aus, um ein an die vorherrschende Umgebung angepaßtes mesoskopisches Kraftfeld zu finden und Kontakt zu experimentellen Ergebnissen herzustellen. Die Tauglichkeit dieses Ansatzes ist jedoch begrenzt. So werden in der Proteinforschung aus Datenbanken gewonnene effektive Paarwechselwirkungen direkt (d.h. ohne den physikalisch

---

motivierten Weg über potentielle Energien) dazu verwendet, die freie Energie eines neuen Systems empirisch zusammzusetzen, und somit vorherzusagen. Wir belegen in einem Exkurs mittels Gittersimulationen, daß es selbst in einfachsten Fällen nicht gelingt, dies zumindest qualitativ korrekt zu bewerkstelligen.

## Die Zukunft: Ein Ausblick

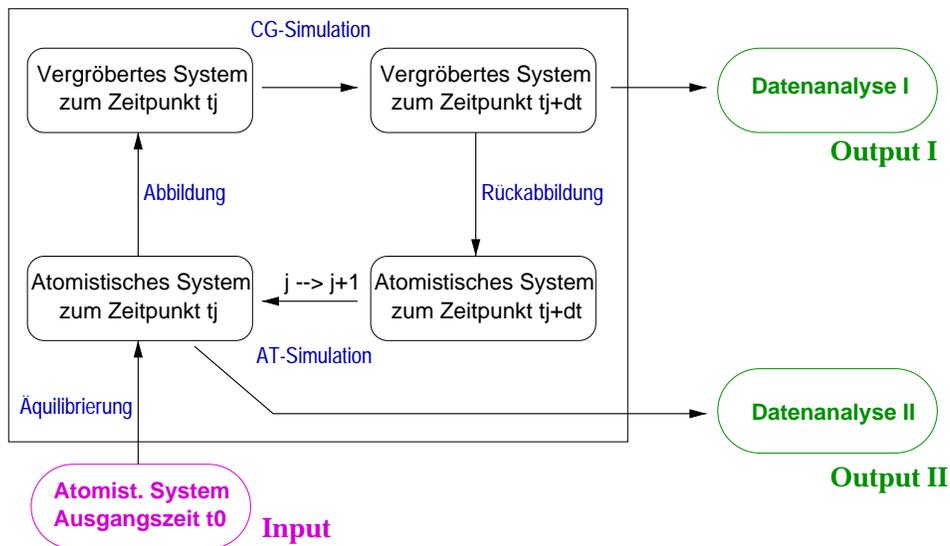
Diese Arbeit konnte einige grundlegende Fragen im Bereich mesoskopischer Polymersimulationen beantworten – die Entwicklung der neuen Methoden hat jedoch gleichzeitig eine Menge neuer Fragen und Ansätze offen gelegt.

Im Bereich der Algorithmik kann vor allem die Struktur-Differenzen-Methode weiter verbessert werden. Aufgrund der Wirkungsweise des Algorithmus ergeben sich hier oft große Potentialänderungen zu Beginn einer Optimierung, während gegen Ende die Gefahr besteht, daß immer noch vorhandene Strukturabweichungen kaum vom stets vorhandenen Rauschen der Kurven zu unterscheiden sind. Somit erhebt sich die Frage nach Konvergenzbeschleunigern, die das Optimum schneller und genauer finden helfen. Dies könnten z.B. sich mit der Zahl der Iterationen veränderliche Vorfaktoren in Gleichung 2.5 („Relaxationsparameter“), oder Extrapolationsverfahren sein. Eine andere Frage betrifft die gleichzeitige Optimierung von strukturellen mit anderen Eigenschaften. Denn wenn mit Hilfe einer RDF-Optimierung die Struktur eines Systems stimmt, muß das noch lange nicht für die Dynamik zutreffen. Naheliegend wären z.B. zusätzliche Optimierungen von Druck [143] und Verdampfungsenthalpie (Thermodynamik), sowie lokaler Energiedichte (Energieskala). Dies wurde zwar bei Polyvinylalkohol und Polyisopren teilweise durchgeführt, jedoch aus Zeitgründen nicht systematisch angegangen. Auch im Bereich der Strukturoptimierung könnte man neue Wege beschreiten, indem man statt einer RDF  $g(\vec{r})$  (im realen  $\vec{r}$ -Raum) den Strukturfaktor  $S(\vec{k})$  (im reziproken  $\vec{k}$ -Raum) als Zielfunktion verwendet, bzw. als zusätzliche Zielfunktion hinzunimmt. So könnte man Information des realen Raums, die kleine Distanzen stärker herausprojizieren, mit denen des reziproken Raums, die große Distanzen besser sichtbar machen, verbinden. Außerdem würde dies den Kontakt mit Experimenten erleichtern, da nur Strukturfaktoren, jedoch keine Paarverteilungsfunktionen direkt gemessen werden können. Gegebenenfalls könnte man auch eine Optimierung an einem experimentellen Strukturfaktor für Polymere in Erwägung ziehen; für Flüssigkeiten gelang dies schon mit der RMC-Methode [109]. Hier muß man jedoch erst klären, wie die Transformation vom realen in den reziproken Raum zu vollziehen ist, da  $S(\vec{k})$  von der Systemgröße abhängt und sich daher je nach Ansatz große Abschneide-Rundungsfehler ergeben können [110].

Im Bereich der Anwendungen stehen ebenfalls viele Fragen und Möglichkeiten offen. Man könnte beispielsweise untersuchen, bis zu welcher Seitengruppengröße sich ein Monomer (bei Polymeren) – oder eine Aminosäure (bei Proteinen) – mit einem einzigen Superatom realistisch darstellen läßt. Als ersten Test, in

dem wir zwei verschiedene Superatome einsetzten (eines für die Hauptkette, eines für die Seitengruppe), vergrößerten wir Carboxymethylcellulose [145] (vgl. Abbildung E.4); eine Analyse steht hier noch aus. Die Ergebnisse wären besonders im Bereich der Proteinforschung von großer Bedeutung. Ein weiterer interessanter Testfall wäre Polystyrol (PS), bei dem die Seitengruppe eines Monomers bereits voluminöser als der Hauptkettenanteil ist, wie Abbildung R.1 leicht zu entnehmen ist. Auch die Lösungsmittelqualität konnte bisher nicht erschöpfend behandelt werden: Wasser diente stets als gutes Lösungsmittel, das außerdem aufgrund seiner sehr hohen Dielektrizitätskonstante Ladungen der untersuchten Makroionen effektiv abschirmte. Aufschlußreich wäre es nun zu sehen, wie sich dieselben Polymere in lipophilen Lösungsmitteln verhalten, bzw. in Lösungsmitteln, die im Falle von Polyelektrolyten die COULOMB-Kräfte der Makroionen weit weniger abschirmen als Wasser. Dann erscheint es wegen der Langreichweitigkeit der Kräfte z.B. fraglich, ob man immer noch ohne explizit vorhandene Ladungen auf mesoskopischem Niveau auskommt. In jedem Fall lohnt es zu verstehen, wie sich die Kraftfelder mit den neuen Rahmenbedingungen verändern und festzustellen, ob sie fortwährend realitätsnah sind oder nicht. Weiterhin kann die Methode dazu benutzt werden, Oberflächen zu vergrößern, und dann z.B. das Anlagerungsverhalten gewisser Polymere an der Oberfläche zu untersuchen. Besonders hier wäre das Wechselspiel zwischen Energie und Entropie interessant zu beobachten. Im Falle von Schmelzen könnte man dank mesoskopischer Kraftfelder effizient große Systeme simulieren. Man wäre so in der Lage, aktuelle Fragen der Dynamik (z.B. von Verschlaufungseffekten, Einfluß der Kettensteifigkeit [59] oder Kristallisation [113]) genauer studieren; dazu stehen ebenso wie bei der Frage der Adsorption schwer zu interpretierende experimentelle Daten zur Verfügung.

Schließlich kann man sich fragen, inwiefern sich unsere Modelle und Ergebnisse in Studien auf anderen Längenskalen einbetten lassen. Ein bisher aus Zeitgründen noch nicht ausgenutzter Vorteil liegt darin, wie wir unsere Systeme auf die Mesoskala abbilden: Ein Superatom umfaßte nie mehr als eine chemische Wiederholeinheit, und dementsprechend nie mehr als ca. 10 Atome. Dies ermöglicht es uns, das mesoskopische System wieder auf die atomistische Skala rückabzubilden. So können auch Eigenschaften studiert werden, für die sowohl die atomaren Details als auch die vollständige Relaxation der Polymerkette von großer Bedeutung sind. Die mesoskopische Simulation würde in diesem Sinne das Gleichgewicht des Systems herstellen, während die Analysen auf atomistischem Niveau durchgeführt würden. Dabei sind zwei Wege denkbar: zum einen, wie bereits in Schema 2.2 dargelegt und vollzogen [75, 175], kann man nach dem Muster A-B-A vorgehen, d.h. kurze atomistische Simulationen vor und nach der langen, mesoskopischen Propagation des System schalten. Dieses Muster wäre vor allem für Eigenschaften geeignet, bei denen es auf wenige Schnappschüsse eines so weit wie möglich ausrelaxierten Systems geht. Zum anderen könnte man mesoskopische zwischen atomistischen Simulationen „zeitlich einbetten“, wie ACKLAND et al. kürzlich für kom-



**Abbildung R.2:** Idee eines neuen Vergrößerungsmechanismus. Es repräsentiert eine Modifikation von Schema 2.2. Das System wird immer nur so lange atomistisch (AT) simuliert, bis sich die schnellen Freiheitsgrade im Gleichgewicht befinden. Dann werden Daten gesammelt und eine Abbildung auf die mesoskopische Ebene findet statt. Dort wird die mesoskopische (CG)-Simulation durchgeführt. Danach werden erneut Daten gesammelt und das System auf die atomistische Ebene rückabbildet. Dieser iterative Prozeß wird so lange fortgeführt, bis die Ergebnisse mit zufriedenstellender Genauigkeit vorliegen.

binierte *ab initio*/klassische MD-Simulationen vorschlugen [2]. In diesem Fall würden sich atomistische und mesoskopische Simulationen, so wie in Abbildung R.2 skizziert, einander ständig abwechseln. Dies entspräche einem Muster vom Typ a-b-a-b-a-b-a-... D.h., man könnte atomistische Systemschnapschüsse über einen lang gestreckten Zeitraum erhalten oder ein atomistisches in ein mesoskopisches System einbetten, analog zur QM/MM-Methode [15, 118] der Quantenchemie.

Werden mesoskopische Simulationen atomistische einmal ersetzen können? Diese Frage wird durch den Sinnspruch am Anfang dieses Resümees suggeriert. Die Antwort hierauf lautet aufgrund des Dargelegten sicher auch in absehbarer Zukunft „Nein“. – Mesoskopische Simulationen, bzw. die über mehrere Längen- und Zeitskalen vernetzte Modellierung von Polymersystemen, besitzen jedoch ebenso sicher das Potential, sich in Zukunft zu einem festen Standbein der Polymer- und Proteinforschung zu entwickeln.







# Anhang

## I Definitionen wichtiger physikalischer Größen

Soweit nicht anders erwähnt, beziehen sich alle Angaben auf 3-dimensionale Systeme. Die zumeist englischen Abkürzungen finden sich im Symbolverzeichnis ausgeschrieben wieder.

### I.1 Thermodynamische Meßgrößen

In Computersimulationen nutzt man aus, zu jedem Zeitpunkt Position und Geschwindigkeit aller Teilchen des Systems zu kennen. So kann man mikroskopische Definitionen aller thermodynamischer Größen erstellen. Diese sind stets als instantan zu verstehen, d.h. um den entsprechenden, makroskopisch korrekten Wert zu erhalten, muß über viele Einzelstichproben des simulierten Systems gemittelt werden.

So ist die instantane Temperatur definiert als:

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{j=1}^N m_j v_j^2, \quad (\text{A.1})$$

wobei  $N$  der Gesamtzahl der Teilchen und  $k_B$  der BOLTZMANN-Konstanten entspricht. Die kinetische Energie berechnet sich danach wie folgt:

$$K = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (\text{A.2})$$

Weiter ergibt sich der Druck  $p$  bei vorgegebenem Volumen  $V$  gemäß:

$$p = \frac{2}{3V} \left( K - \frac{1}{2} W \right), \quad (\text{A.3})$$

wobei wir das Virial  $W$  eingeführt haben:

$$W = - \sum_{i < j}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij}. \quad (\text{A.4})$$

Hier gilt  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  und  $\vec{F}_{ij}$  entspricht der Kraft auf Atom  $i$ , die durch Atom  $j$  verursacht wird.

## 1.2 Statische und Dynamische Meßgrößen

Zur Strukturuntersuchung betrachten wir in dieser Arbeit oftmals eine Paarverteilungsfunktionen (RDF)  $g_2 \equiv g$ . Sie hat im kanonischen Ensemble folgende allgemeine Gestalt:

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \exp(-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)), \quad (\text{A.5})$$

wobei  $\beta = 1/T$  gilt und  $Z_{NVT}$  der kanonischen Zustandssumme

$$Z_{NVT} = \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \exp(-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)) \quad (\text{A.6})$$

entspricht. Diese Definition wird für praktische Anwendungen allerdings durch folgende äquivalente Beziehung ersetzt [7]:

$$g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r}_i) \delta(\vec{r}_j - \vec{r}) \right\rangle \quad (\text{A.7})$$

$$= \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r}_{ij} - \vec{r}) \right\rangle, \quad (\text{A.8})$$

mit  $r = |\vec{r}|$  und  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ . Dabei ist  $\delta$  die Delta-Distribution, die in der Praxis auf einem schmalen Intervall  $\Delta r$  ungleich Null gesetzt wird. So erhält man eine Treppenfunktion als gute Näherung von  $g(r)$ . Eine Größe, die mit  $g(r)$  in direktem Zusammenhang steht, ist der Strukturfaktor  $S(k)$  (auch Streufunktion genannt). Er repräsentiert die FOURIER-Transformierte der Paarverteilungsfunktion und kann daher gleichwertig [168] geschrieben werden als:

$$S(k) = \int_{r=0}^{\infty} \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} 4\pi r^2 (g(r) - \rho) \quad (\text{A.9})$$

$$= N^{-1} \sum_{ij} \left\langle \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \right\rangle \quad (\text{A.10})$$

$$= N^{-1} \sum_{ij} \left\langle \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (\text{A.11})$$

wobei  $\vec{k}$  die Wellenzahl darstellt. Die letzte Schreibweise kann als allgemeine Definition verstanden werden während die erste Schreibweise (sphärische Mittelung) verdeutlicht, daß man mit der Streufunktion lokale Dichtefluktuationen detektieren kann. In der Tat gilt in Lösungen oder Polymerschmelzen der Zusammenhang:

$$g(r \rightarrow \infty) \longrightarrow 1. \quad (\text{A.12})$$

Strukturfaktoren sind experimentell zugänglich per Neutronen-(SANS) oder Röntgenstreuung (SAXS). Sie geben auch Auskunft über das Skalenverhalten von Polymeren. Ebenso nützlich ist in diesem Zusammenhang auch der hydrodynamische

Radius  $R_H$ . Er kann wie folgt reziprok definiert werden:

$$\frac{1}{R_H} = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle. \quad (\text{A.13})$$

Wichtige statische Größen, die mit  $R_H$  in engem Zusammenhang stehen, sind zum einen der Gyrationradius  $R_G$

$$R_G^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{ij} \langle r_{ij}^2 \rangle, \quad (\text{A.14})$$

$$= \frac{1}{N} \sum_i \langle (\vec{R}_m - \vec{r}_i)^2 \rangle \quad (\text{A.15})$$

und zum anderen der End-zu-End-Abstand:

$$R_e^2 = \langle (\vec{r}_N - \vec{r}_1)^2 \rangle. \quad (\text{A.16})$$

Zur zweiten Schreibweise von  $R_G$  haben wir den Schwerpunkt der Kette

$$\vec{R}_m = \frac{1}{N} \sum_j \vec{r}_j \quad (\text{A.17})$$

definiert.  $R_H$  und  $R_G$  sind ebenfalls mit den oben erwähnten Methoden, sowie per Lichtstreuung (LS) experimentell meßbar.

Andere statische Größen charakterisieren die Steifigkeit der Kette. Hier ist an erster Stelle die Persistenzlänge  $l_p$  zu nennen, welche die lokalen Effekte beschreibt, die die freie Drehbarkeit der Kette einschränken:

$$\langle \vec{u}_k(n+j) \vec{u}_k(n) \rangle = \exp\left(-\frac{j}{l_p}\right). \quad (\text{A.18})$$

Hier repräsentiert  $\vec{u}_k(n)$  den auf 1 normierten Vektor in Kettenrichtung am Zentrum von Monomer  $n$ . Die Persistenzlänge ist also ein Maß für die Richtungskorrelation von mit Abstand  $k$  aufeinanderfolgenden Kettengliedern. Eine etwas höhere Längenskala wird schließlich durch die KUHN'sche Segmentlänge  $l_K$  definiert [94]. Ihr liegt die Überlegung zugrunde, daß im Limes unendlich langer Ketten alle lokalen Merkmalen irrelevant werden. Dann führen alle intramolekularen Wechselwirkungsbeiträge zu einem nur von der Polymeridentität abhängigen Vorfaktor  $C_\infty$  bei der Berechnung der Kettenausdehnung. So ergibt sich, wenn  $l_b$  die mittlere Bindungslänge darstellt, für eine ideale GAUSS'sche Kette:

$$R_e^2 = C_\infty (N-1) l_b^2. \quad (\text{A.19})$$

In diesem Sinne faßte KUHN alle lokalen Merkmale eines bestimmten, gegebenen Polymers in eine Art „effektives generisches Monomer“ mit Ausdehnung  $C_\infty l_b$  zusammen ( $R_e^{(\max)}$  entspricht der Länge der voll gestreckten Kette):

$$l_K = \frac{\langle \vec{R}_e^2 \rangle}{R_e^{(\max)}} = \frac{\langle \vec{R}_e^2 \rangle}{(N-1) l_b} = C_\infty l_b. \quad (\text{A.20})$$

Also charakterisiert  $l_K$  diejenige Längenskala, oberhalb derer sich ein gegebenes Polymer wie eine GAUSS'sche Kette verhält.

An dynamischen Größen ist für uns zunächst die, hier über das mittlere Verschiebungsquadrat (MSD) definierte, (Selbst-)Diffusion von Interesse:

$$D_j = \frac{1}{6t} \left\langle \left| \vec{r}_j^{(j)}(t) - \vec{r}_j^{(j)}(0) \right|^2 \right\rangle. \quad (\text{A.21})$$

Hierbei entspricht  $j$  einer beliebig festzulegenden Menge von Atomen oder Atomgruppen (z.B. Massenschwerpunkt eines Moleküls, alle Atome einer Teilchenart, etc.). Wir sind weiter an den lokalen Packungseffekten einer Polymerschmelze interessiert. Diese lassen sich durch den Winkel charakterisieren, den die Ketten beim Kontakt miteinander annehmen. Dazu kann man wie folgt die räumliche Orientierungskorrelationsfunktion über das 2. Legendre-Polynom definieren:

$$\text{OCF}(r) := P_2(r) = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha(r) - 1) \right\rangle, \quad (\text{A.22})$$

wobei  $\alpha(r)$  dem Winkel zwischen den Tangenteneinheitsvektoren der beteiligten Ketten entspricht. Der Abstand  $r$  wird dabei zwischen den Massenschwerpunkten angenommen. Auch die Reorientierungszeit einer Polymerkette kann wertvolle Erkenntnisse liefern. Sie wird anhand einer, zu  $\text{OCF}(r)$  formal sehr ähnlichen, Korrelationsfunktion festgestellt:

$$C_{\text{reor}}(t) = \left\langle \frac{1}{2} [3 \cos^2 \Phi(t) - 1] \right\rangle. \quad (\text{A.23})$$

In diesem Fall ist  $\Phi(t)$  der Winkel, um den sich ein gegebener Bindungsvektor zwischen zwei benachbarten Kettengliedern in einem Zeitintervall  $t$  reorientiert.

## II Technische Details zu den Simulationen

Um die Simulationsergebnisse der vorliegenden Arbeit zu erstellen, wurden drei verschiedene Computerprogramm Pakete verwendet. Alle drei wurden in der Theorieabteilung des MPI für Polymerforschung entwickelt und/oder ausgebaut. Es handelt sich hierbei im Falle der atomistischen Simulationen um das Programmpaket YASP [117], im Falle der mesoskopischen BROWN'sche-Dynamiksimulationen um MD-Spherical [174, 175] und im Falle der mesoskopischen Monte-Carlo Simulationen um das Programmpaket Prism [136]. Sie haben gemein, daß die Haupt-routinen jeweils in Fortran implementiert wurden. Die Auswerteroutinen bestehen dagegen aus einem Konglomerat verschiedenster Programmier- und Skriptsprachen (z.B. C, C++, Perl, Shell). Im folgenden seien kurz die wichtigsten Details und Parameterfestsetzungen der einzelnen Programmpakete für die durchgeführten Simulationen zusammengefaßt. Es schließt sich eine Darstellung der automatischen Optimierung an.

### Yasp (Molekulardynamik)

Das YASP Kraftfeld besteht aus den klassischen Potentialtermen für atomistische Simulationen:

$$\begin{aligned} U_{\text{tot}} &= U_{\text{intra}} + U_{\text{inter}} \\ &= (U_{\text{str}} + U_{\text{bend}} + U_{\text{tors}}) + (U_{\text{vdw}} + U_{\text{es}}), \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

mit

$$U_{\text{str}} = \sum \frac{k_r}{2} (r - r_0)^2 \quad (\text{A.25})$$

$$U_{\text{bend}} = \sum \frac{k_\phi}{2} (\phi - \phi_0)^2 \quad (\text{A.26})$$

$$U_{\text{tors1}} = \sum \frac{k_\delta}{2} (\delta - \delta_0)^2 \quad (\text{A.27})$$

$$U_{\text{tors2}} = \sum \frac{k_\tau}{2} (1 - \cos[p(\tau - \tau_0)]) \quad (\text{A.28})$$

$$U_{\text{vdw}} = \sum 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{A.29})$$

$$U_{\text{es}} = \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\epsilon_{\text{RF}} - 1}{2\epsilon_{\text{RF}}} \frac{r_{ij}^2}{r_{\text{cut}}^3} \right) \quad (\text{A.30})$$

Es umfaßt somit alle in Abschnitt 1.3.3 aufgezählten Terme. Es gibt jedoch auch einige Besonderheiten. So können anstatt von  $U_{\text{str}}$  die Bindungslängen auch wahlweise mittels des „Shake“-Algorithmus [121, 151] konstant gehalten werden. Dieser bewirkt, daß sich die Atome zunächst frei gemäß aller auf sie wirkenden Kräfte

bewegen dürfen, ehe sie unter bestimmten Regeln wieder entsprechend ihrer Bindungspartner und -längen miteinander verbunden werden. Als Volumenausschlußwechselwirkung  $U_{\text{vdw}}$  wurde das LENNARD-JONES-Potential implementiert. Elektrostatische COULOMB-Kräfte werden oberhalb eines Grenzwerts  $r_{\text{cut}}$  näherungsweise durch ein Reaktionsfeld mit Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\text{RF}}$  ersetzt [126, 127]. So erhält man insgesamt ein kurzreichweitiges Kraftfeld  $U_{\text{tot}}$ .

Alle atomistischen Simulationen dieser Arbeit wurden im  $NpT$ - oder  $NVT$ -Ensemble durchgeführt. Um Temperatur und Druck im Mittel konstant zu halten, wurden ein Thermostat und ein Manostat vom BERENDSEN-Typ verwendet [20]. Dies bedeutet, daß man sich das System als mit einem externen Bad gekoppelt vorstellen muß. So kann man durch eine Korrektur erster Ordnung die aktuellen Werte  $T_{\text{akt}}$  und  $p_{\text{akt}}$  in Richtung der vorher eingestellten Zielwerte  $\bar{T} = T_{\text{Bad}}$  und  $\bar{p} = p_{\text{Bad}}$  treiben:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_T} (\bar{T} - T_{\text{akt}}) , \quad \frac{dp}{dt} = \frac{1}{\tau_p} (\bar{p} - p_{\text{akt}}) . \quad (\text{A.31})$$

Dabei entsprechen  $\tau_T$  und  $\tau_p$  zeitlichen Kopplungskonstanten. Sie müssen so gewählt werden, daß die Dynamik des Systems nicht zu stark beeinflusst wird, die thermodynamischen Größen aber trotzdem konstant bleiben. Im Falle der Temperatur verändert man dementsprechend die Atomgeschwindigkeiten, beim Druck reskaliert man die Simulationsbox und Atompositionen.

Die NEWTON'schen Bewegungsgleichung werden schließlich per „Leap-frog“-Algorithmus integriert. Dieser ist nahe verwandt mit dem in Abschnitt 1.1.2 vorgestellten „Velocity-Verlet“-Algorithmus und besitzt entsprechend ähnliche Eigenschaften [7]. Der Hauptunterschied besteht darin, daß die Geschwindigkeiten zu jedem Halbschritt ausgewertet werden und somit zwischen die Berechnung von Positionen und Kräften „springen“.

Die in dieser Dissertation verwendeten atomistischen Simulationen wurden allesamt mit YASP ausgeführt. Sie basieren einerseits auf Arbeiten von BIERMANN et al. [26], MEYER et al. [114], sowie FALLER et al. [60], andererseits auf eigenen Arbeiten. Das Lösungsmittel Wasser, soweit vorhanden, wurde stets durch das Punktladungs-(SPC)-Modell [21] dargestellt. Dieses hat sich z.B. in Verbindung mit dem in [26] verwendeten GROMOS-Kraftfeld als tauglich erwiesen [107]. Alle ungebundenen Wechselwirkungen wurden bei  $r_{\text{cut}} = 0.9 - 1.0$  nm abgeschnitten. Die isotrope oder diagonale Druckkopplung lag bei  $\tau_p = 2.5 - 5$  ps und die Temperaturkopplung bei  $\tau_T = 0.2 - 0.5$  ps. Ein Simulationszeitschritt entsprach  $1 - 2$  fs. Alle anderen Einstellungen, wie die Werte für Druck, Temperatur und Dielektrizitätskonstante, Simulationsdauer sowie die Massenanteile von Polymer und Lösungsmittel sind für jede einzelne, selbst durchgeführte Simulation den Tabellen A.3 und A.7 zu entnehmen.

## MD-Spherical (Brown'sche Dynamik)

Hier fanden alle Simulationen unter Verwendung von MD-Spherical statt. Die LANGEVIN'schen Bewegungsgleichungen wurden im  $NVT$  Ensemble mittels „Velocity-Verlet“-Algorithmus integriert. Im Gegensatz zu YASP wurden diesmal reduzierte Einheiten verwendet. Aus technischen Gründen (Geschwindigkeitsvorteile) wurden alle Potentiale (bzw. Energien) auf  $k_B T = 1$  umgeeicht. Diese Temperatur wurde durch einen LANGEVIN-Thermostaten [70] (entsprechend Gleichung 1.18) mit Reibungskonstante  $\Gamma = 0.5 - 0.7\tau^{-1}$  im Mittel konstant gehalten. Für Details zur Äquilibration der vergrößerten Ketten sei auf eine andere Publikation verwiesen [143].

## Prism (Monte-Carlo)

Dieses Programm wurde für Einzelkettensimulationen von Polymeren mit hohem Molekulargewicht verwendet, da sich lange Ketten durch eine Monte-Carlo Prozedur viel schneller ins Gleichgewicht bringen lassen. Als Testschritte ließen wir die in Tabelle A.1 aufgelisteten Verfahren, einschließlich des in Abschnitt 1.2.2 ausführlich besprochenen „Pivot-Schritts“ zu. Dabei wurden die Test-Schrittweiten stets durch die Akzeptanzrate überprüft, um für hohe Effizienz zu sorgen. Es stellte sich heraus, daß die angegebenen Werte bei allen Simulationen akzeptabel waren. Zu jeder Simulation gehörte zunächst eine Äquilibrationsphase von mindestens  $10^5$  akzeptierten Testschritten, welcher eine Produktionsphase von mindestens  $10^6$  Schritten folgte.

Bezeichnung des MC-Schritts	Test-Schrittweite	Periode der Ausführung [Testschritte]
Bindungslängenänderung	0.025 nm	5
Pivot-Bindungswinkeländerung	40°	1
Pivot-Torsionswinkeländerung	360°	1

**Tabelle A.1:** In das Programmpaket Prism implementierte Monte-Carlo (MC) Testschritte.

## Optimierungsalgorithmen zur Strukturoptimierung

Alle Steuerprogramme zur Kraftfeldoptimierung wurden plattformunabhängig als Shell-Skripte geschrieben. Verschiedene Simulations- und Analyseprogramme lassen sich einfach einbinden, indem ein Treiber angepaßt wird. Die Eingabedateien werden automatisch über Text-Schablonen erzeugt. Dies erlaubt es uns, das Kraftfeld ohne Eingriff in die Steuer-Skripte zu verändern. Für die Simulationsläufe haben wir die bereits vorgestellten Simulationsprogramme MD-Spherical [174, 175] und Prism [136] verwendet.

Wird die Simplex-Methode verwendet, legt der Benutzer zu Beginn der Optimierung einen Startparametersatz, den „Startsimplex“, fest. In einer Schleife wer-

den die darin enthaltenen Parametersätze abgearbeitet und die Ergebnisse in einer Datei abgelegt. Zu jedem Punkt des Simplex werden automatisch die für die Simulation notwendigen Eingabedateien erzeugt und am Ende aus der Simulationstrajektorie die Observablen berechnet. Aus diesen wird dann die zu optimierende Funktion errechnet. Nachdem diese erste Schleife beendet ist, wird eine *repeat*-Schleife gestartet. Diese stellt die eigentliche iterative Simplexoptimierung dar. Es gibt auch Fälle, wo gewisse Nebenbedingungen an die Parameter zu stellen sind. Dann wird ein kurzes Script zwischengeschaltet, um die Parameter auf physikalischen Sinn zu überprüfen. So werden gegebenenfalls unphysikalische Parametersätze schon vor einer Simulation eliminiert.

Benutzt man die Struktur-Differenzen-Methode, ergeben sich nur geringe Unterschiede. Anstatt des Startsimplex, welcher die nötigen Eingabedateien erzeugt, verwendet man hier beliebige tabellarisch vorliegende Potentiale zur Optimierung gegen eine ebenso tabellarisch gegebene Zielfunktionen. Ansonsten werden die Observablen auch hier automatisch aus der Simulationstrajektorie berechnet und die Potentiale je nach Abweichung von den Zielfunktionen modifiziert. Dieser Prozeß wird iterativ so lange fortgesetzt, bis man eine der drei möglichen Abbruchbedingungen erreicht: zufriedenstellende Übereinstimmung mit der Zielfunktion, Überschreiten der maximalen Anzahl von Iterationen oder fehlerhafter Abbruch einer laufenden Simulation.

### III Datensammlung zu den durchgeführten Simulationen

#### III.1 Polyacrylsäure

$M_W$ [g/mol]	$R_G$ [nm]	$R_H$ [nm]	$R_G/R_H$
18100 <sup>1</sup> (193-mer)	-	3.7	-
36900 <sup>1</sup> (393-mer)	-	5.3	-
81800 <sup>2</sup> (870-mer)	12.9	8.9	1.45
119800 <sup>2</sup> (1287-mer)	14.9	10.4	1.44
204000 <sup>2</sup> (2170-mer)	22.7	15.0	1.51
296600 <sup>2</sup> (3155-mer)	23.8	16.6	1.46

**Tabelle A.2:** Experimentelle hydrodynamische Radien  $R_H$  und Gyrationradien  $R_G$  von Polyacrylsäure unterschiedlicher Molargewichte  $M_W$ .

<sup>1</sup>:  $M_W$  wie vom Hersteller angegeben

<sup>2</sup>:  $M_W$  bestimmt durch Lichtstreuungsexperimente der MPI Polymeranalytik (vgl. [144]).

Lfd. Nr.	1	2	3	4	5
Kettenlänge $N$	23	23	23	8	12
Anzahl Ketten	1	1	1	3	2
Anzahl Wassermoleküle	3684	3684	3684	4000	4000
Dichte $\rho_p$ [Monomere/nm <sup>3</sup> ]	0.20	0.20	0.19	0.19	0.19
Polymergehalt [Massen-%]	2.4	2.4	2.4	2.3	2.3
$\epsilon_{RF}$	78.5	78.5	78.5	78.5	78.5
$T$ [K]	333.15	300.0	360.0	333.15	333.15
$p$ [atm]	1	1	1	1	1
Sim.dauer [ns]	4.00	6.66	6.73	6.38	6.35
$R_G$ [nm]	1.28	1.10	1.27	0.55	0.77
$R_H$ [nm]	1.19	1.15	1.20	0.87	0.91
$R_G/R_H$	1.08	0.96	1.06	0.63	0.85
$R_e^2/R_G^2$	8.4	5.1	7.3	7.3	8.3

**Tabelle A.3:** Daten zu den atomistischen Simulationen von Polyacrylsäure in Lösung. Simulation 1 wurde von BIERMANN durchgeführt, alle anderen Daten stammen von eigenen Simulationen. Die Werte für die Kettenausdehnung mit ca. 10% Fehler behaftet.

	Spitze #	Position [°]	Standardabweichung [°]	Amplitude [Höhe von Spitze 2]
Atomistisches Kraftfeld, Massenschwerpunkts-Trajektorie	1	88.5	10.7	1.72
	2	118.2	11.6	1.00
Atomistisches Kraftfeld, CH1-Kohlenstoff-Trajektorie	1	127.4	8.2	1.25
	2	156.4	8.8	1.00
Massenschwerpunkts- Kraftfeld ohne Torsionen	1	88.5	6.8	1.90
	2	116.7	7.4	1.00
Massenschwerpunkts- Kraftfelder [I],[III]	1	88.0	6.8	1.72
	2	116.7	7.4	1.00
CH1-Kohlenstoff- Kraftfeld [II]	1	127.4	8.5	1.15
	2	156.4	8.9	1.00

**Tabelle A.4:** Bindende Kraftfeldparameter für drei verschiedene Variationen des vergrößerten Modells der Polyacrylsäure. Variante I und III verwenden den Massenschwerpunkt, Variante II das CH1-Kohlenstoffatom zur Darstellung des vergrößerten Monomer-Superatoms.

	$\sigma_1$	$\varepsilon_1$	$\sigma_2$	$\varepsilon_2$	$\sigma_3$	$\varepsilon_3$	$\sigma_4 = r_{\text{cut}}$	$\varepsilon_4$
Massenschwerpunkts- Kraftfeld ohne Torsionen	0.507	11.3	0.569	0.390	0.790	2.31	1.3	0.50
Massenschwerpunkts- Kraftfeld [I]	0.496	11.3	0.559	0.35	0.775	0.49	1.3	0.05
CH1-Kohlenstoff- Kraftfeld [II]	0.496	11.3	0.565	1.20	0.802	0.70	1.3	0.05

**Tabelle A.5:** Nicht-bindende Kraftfeldparameter für drei verschiedene Variationen des vergrößerten Modells der Polyacrylsäure. Variante I und III verwenden den Massenschwerpunkt, Variante II das CH1-Kohlenstoffatom zur Darstellung des vergrößerten Monomer-Superatoms.

Kettenlänge	$R_G$ [nm]	$R_H$ [nm]	$R_G/R_H$
(a) Atomistisches Modell			
8-mer	0.55	0.87	0.63
12-mer	0.77	0.91	0.85
23-mer	1.28	1.19	1.08
(b) Vergrößertes Modell			
Kraftfeld <i>I</i>			
8-mer <sup>1,2</sup>	0.57	0.89	0.64
12-mer <sup>1</sup>	0.78	0.94	0.83
23-mer <sup>1,2</sup>	1.25	1.18	1.06
46-mer <sup>2</sup>	2.0	1.6	1.25
92-mer <sup>2</sup>	3.1	2.3	1.35
193-mer <sup>1</sup>	4.8	3.4	1.41
393-mer <sup>1</sup>	6.8	4.8	1.42
460-mer <sup>1</sup>	7.7	5.3	1.45
460-mer <sup>2</sup>	7.9	5.5	1.44
852-mer <sup>1</sup>	10.8	7.4	1.46
855-mer <sup>2</sup>	11.3	7.7	1.47
1287-mer <sup>1</sup>	13.5	9.1	1.48
2067-mer <sup>2</sup>	18.8	12.4	1.52
3155-mer <sup>2</sup>	24.1	15.7	1.54
Kraftfeld <i>II</i>			
23-mer <sup>1</sup>	1.22	1.03	1.18
393-mer <sup>1</sup>	6.9	4.8	1.43
852-mer <sup>1</sup>	9.4	6.6	1.42
1287-mer <sup>1</sup>	14.3	9.0	1.59
Kraftfeld <i>III</i>			
23-mer <sup>1</sup>	1.26	1.18	1.07
460-mer <sup>1</sup>	8.6	5.9	1.46
852-mer <sup>1</sup>	12.2	8.3	1.47
1287-mer <sup>1</sup>	15.5	10.3	1.51

**Tabelle A.6:** Gyrationradien  $R_G$  und hydrodynamische Radien  $R_H$  von Polyacrylsäure unterschiedlicher Kettenlänge, berechnet anhand von BROWN'scher Dynamik (markiert mit '1') oder Monte-Carlo Simulationen (markiert mit '2'). Im mesoskopischen Bild repräsentieren die Kraftfelder *I* und *III* verschiedene Varianten einer Massenschwerpunktsabbildung, während Kraftfeld *II* auf der Abbildung eines Hauptkettenkohlenstoffatoms der CH1-Gruppe basiert. Die Werte für die Kettenausdehnung mit ca. 5% Fehler behaftet.

## III.2 Polyvinylalkohol

Lfd. Nr.	System-Parameter								Ergebnisse					
	Kettenlänge $N$	Anzahl Ketten - Wasser	$\rho_p$ [Anz. Monom. /nm <sup>3</sup> ]	Polym.-gehalt $c_p$ [%]	$\epsilon_{RF}$	$T$ [K]	$p$ [atm]	$t$ [ns]	$10^6 D_{\text{centre}}$ [cm <sup>2</sup> /s]	$10^6 D_{\text{com}}$ [cm <sup>2</sup> /s]	$R_G$ [nm]	$R_H$ [nm]	$R_G/R_H$	$R_e^2/R_G^2$
1	50	18 - 0	13.70	100.0	25	300	1	17.18	- ( $\lesssim$ 0.005)	- ( $\lesssim$ 0.002)	1.02	1.11	0.92	5.5
2	50	18 - 0	13.33	100.0	25	375	1	16.91	- ( $\lesssim$ 0.005)	- ( $\lesssim$ 0.002)	1.00	1.11	0.90	5.1
3	50	18 - 0	13.50	100.0	25	375	10	8.06	- ( $\lesssim$ 0.005)	- ( $\lesssim$ 0.002)	1.01	1.12	0.90	5.2
4	50	1 - 1024	1.45	10.7	25	300	1	14.78	1.2	1.5	2.17	1.55	1.40	8.2
7	50	1 - 1024	1.41	10.7	78.5	333.15	1	11.36	1.3	0.8	2.20	1.59	1.38	10.7
8	50	1 - 1024	1.35	10.7	25	375	1	9.88	3.8	6.5	2.12	1.56	1.36	9.5
9	23	1 - 1024	0.67	5.2	25	300	1	11.12	2.8	2.5	1.28	1.06	1.21	6.8
10	23	1 - 1024	0.64	5.2	78.5	333.15	1	9.53	1.3	1.6	1.32	1.05	1.26	9.2
11	50	6 - 768	7.25	48.9	25	300	1	19.03	0.03	0.02	2.15	1.62	1.32	6.1
12	50	12 - 512	11.56	74.1	25	300	1	17.31	- ( $\lesssim$ 0.005)	- ( $\lesssim$ 0.002)	2.01	1.52	1.32	6.5
13	300	1 - 1024	6.14	41.8	25	300	1	10.10	- ( $\approx$ 0.10)	- ( $\approx$ 0.02)	2.77	2.57	1.08	7.6
14	300	1 - 768	7.30	48.9	25	300	1	12.00	- ( $\approx$ 0.03)	- ( $\approx$ 0.01)	2.82	2.59	1.09	10.9
15	300	1 - 768	6.90	48.9	25	375	1	10.79	0.14	0.08	2.93	2.60	1.13	9.9

Tabelle A.7:

Daten zu den atomistischen Simulationen von Polyvinylalkohol in Lösung und Schmelze. Simulationen 1-4, sowie 13-15 wurden teilweise von MEYER durchgeführt [114], alle anderen Daten stammen von eigenen Simulationen. Die Werte für die Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{centre}}$  des mittleren Monomers und  $D_{\text{com}}$  des Massenschwerpunkts einer Kette sind mit ca. 30% Fehler, die Werte für die Kettenausdehnung mit ca. 10% Fehler behaftet. Zahlen in Klammern geben nur grobe Näherungen an; diese Größen sind nicht auskonvergiert.

Lfd. Nr.	Kettenlänge $N$	$c_p$ [%]	$T$ [K]	$R_G$ [nm]	$R_H$ [nm]	$R_G/R_H$	$R_e^2/R_G^2$
(a) Vergleich: At. Sim. , Nr.4	50	10.7	300	2.17	1.55	1.40	8.2
(b) Opt. System 4	50	10.7	300	2.42	1.63	1.48	7.8
(c) Transfer							
1	50	100.0	300	1.57	1.28	1.22	5.5
2	50	100.0	375	1.57	1.38	1.14	6.6
8	50	10.7	375	2.25	1.56	1.44	7.7
10	23	(10.7)	333.15	1.20	1.01	1.19	8.0
11	50	48.9	300	1.82	1.40	1.30	7.4
12	50	74.1	300	1.83	1.44	1.27	7.1
13	300	(10.7)	300	8.12	4.98	1.63	6.7

**Tabelle A.8:** Resultate der vergrößerten Simulationen für PVA-System 4: Einzelkette in verdünnter Lösung bei  $p = 1$  atm und  $\epsilon_{RF} = 25$ . Zahlen in Klammern bedeuten, daß hier eine Bedingung abweichend vom atomistischen System gewählt wurde. Alle Werte für die Kettenausdehnung mit ca. 5% Fehler behaftet.

Lfd. Nr.	Kettenlänge $N$	$c_p$ [%]	$T$ [K]	$R_G$ [nm]	$R_H$ [nm]	$R_G/R_H$	$R_e^2/R_G^2$
(a) Vergleich: At. Sim. , Nr.8	50	10.7	375	2.12	1.56	1.36	9.5
(b) Opt. System 8	50	10.7	375	2.21	1.57	1.41	7.4
(c) Transfer							
4	50	10.7	300	2.45	1.65	1.48	7.7
10	23	(10.7)	333.15	1.24	1.03	1.20	8.0
13	300	(10.7)	300	7.97	4.92	1.62	6.6

**Tabelle A.9:** Resultate der vergrößerten Simulationen für PVA-System 8: Einzelkette in verdünnter Lösung bei  $p = 1$  atm und  $\epsilon_{RF} = 25$ . Zahlen in Klammern bedeuten, daß hier eine Bedingung abweichend vom atomistischen System gewählt wurde. Alle Werte für die Kettenausdehnung mit ca. 5% Fehler behaftet.

Lfd. Nr.	Kettenlänge $N$	$c_p$ [%]	$T$ [K]	$R_G$ [nm]	$R_H$ [nm]	$R_G/R_H$	$R_e^2/R_G^2$
(a) Vergleich: At. Sim. , Nr.10	23	5.2	333.15	1.32	1.05	1.26	9.2
(b) Opt. System 10	23	5.2	333.15	1.28	1.05	1.22	8.1
(c) Transfer							
4	50	(5.2)	300	2.35	1.62	1.45	7.4
8	50	(5.2)	375	2.08	1.53	1.36	7.0
13	300	(5.2)	300	6.21	4.12	1.51	6.1
PAS (AT)	23	2.4	333.15	1.28	1.19	1.08	8.4
PAS (CGI)	23	2.4	333.15	1.25	1.18	1.06	8.1

**Tabelle A.10:** Resultate der vergrößerten Simulationen für PVA-System 10: Einzelkette in verdünnter Lösung bei  $p = 1$  atm und  $\epsilon_{RF} = 78.5$ . Zahlen in Klammern bedeuten, daß hier eine Bedingung abweichend vom atomistischen System gewählt wurde. Außerdem finden sich hier die Werte für atomistische (AT) und mit Kraftfeld  $I$  vergrößerte (CGI) Simulationen von Polyacrylsäure. Alle Werte für die Kettenausdehnung mit ca. 5% Fehler behaftet.

Lfd. Nr.	Kettenlänge $N$	$c_p$ [%]	$T$ [K]	$R_G$ [nm]	$R_H$ [nm]	$R_G/R_H$	$R_e^2/R_G^2$
(a) Vergleich: At. Sim. , Nr.13	300	41.8	300	2.77	2.57	1.08	7.6
(b) Opt. System 13	300	41.8	300	4.62	3.14	1.47	6.2
(c) Transfer							
4	50	(41.8)	300	1.32	1.16	1.14	6.0
8	50	(41.8)	375	1.35	1.17	1.15	6.1
10	23	(41.8)	333.15	0.98	0.88	1.11	6.3

**Tabelle A.11:** Resultate der vergrößerten Simulationen für PVA-System 13: Einzelkette in halbverdünnter Lösung bei  $p = 1$  atm und  $\epsilon_{RF} = 25$ . Zahlen in Klammern bedeuten, daß hier eine Bedingung abweichend vom atomistischen System gewählt wurde. Alle Werte für die Kettenausdehnung mit ca. 5% Fehler behaftet.

## III.3 Polyisopren

Lfd. Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Kettenlänge $N$	9	15	20	40	50	85	100
Anzahl Ketten	100	150	100	120	50	50	35
$p^*$	1.92	1.68	1.67	1.65	1.65	1.64	1.63
Simulationsdauer [ $10^6$ Integrationsschritte]	6.48	6.35	6.35	6.35	6.35	7.04	6.25
$R_G$ [nm]	0.75	1.01	1.19	1.73	1.93	2.58	2.71
$R_H$ [nm]	1.11	1.18	1.26	1.54	1.68	2.08	2.25
$R_G/R_H$	0.68	0.86	0.94	1.13	1.15	1.24	1.21
$R_e^2/R_G^2$	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	5.9
$D_{\text{centre}}$ [bel.Einheiten]	18.7	10.3	7.7	3.3	3.4	1.8	1.2
$D_{\text{com}}$ [bel.Einheiten]	18.0	10.3	7.7	3.3	3.4	1.8	1.2
$D_{\text{ends}}$ [bel.Einheiten]	22.1	12.9	10.7	3.4	5.7	2.7	2.4

**Tabelle A.12:** Daten zu mesoskopischen Simulationen von Polyisopren-Schmelzen ohne Druckkorrektur (Druckangabe in reduzierten Einheiten [7]). Bei allen Systemen lag eine Temperatur von  $T = 300$  K und eine Dichte von  $\rho_p = 7.25$  Monomere/nm<sup>3</sup> vor. Die Werte für die Kettenausdehnung mit ca. 5% Fehler, die Werte der Diffusionskoeffizienten  $D$  mit ca. 15% Fehler behaftet.

Lfd. Nr.	8	9	10	11	12	13
Kettenlänge $N$	9	15	20	35	50	85
Anzahl Ketten	100	150	150	100	80	50
$p^*$	$\pm 0.0$	-0.01	-0.04	-0.15	-0.08	-0.09
Simulationsdauer [ $10^6$ Integrationsschritte]	7.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
$R_G$ [nm]	0.75	1.03	1.20	1.63	1.97	2.63
$R_H$ [nm]	1.11	1.19	1.27	1.50	1.69	1.98
$R_G/R_H$	0.68	0.86	0.94	1.09	1.17	1.33
$R_e^2/R_G^2$	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
$D_{\text{centre}}$ [bel.Einheiten]	16.6	10.7	6.7	4.2	2.8	1.3
$D_{\text{com}}$ [bel.Einheiten]	16.0	10.9	6.7	4.1	2.8	1.3
$D_{\text{ends}}$ [bel.Einheiten]	22.5	12.4	7.7	5.4	3.5	2.1

**Tabelle A.13:** Daten zu mesoskopischen Simulationen von Polyisopren-Schmelzen mit Druckkorrektur (Druckangabe in reduzierten Einheiten [7]). Bei allen Systemen lag eine Temperatur von  $T = 300$  K und eine Dichte von  $\rho_p = 7.25$  Monomere/nm<sup>3</sup> vor. Die Werte für die Kettenausdehnung mit ca. 5% Fehler, die Werte der Diffusionskoeffizienten  $D$  mit ca. 15% Fehler behaftet.

	$\sigma_1$	$\varepsilon_1$	$\sigma_2$	$\varepsilon_2$	$\sigma_3$	$\varepsilon_3$	$\sigma_4$	$\varepsilon_4$	$\sigma_5$	$\varepsilon_5$	$\sigma_6 = r_{\text{cut}}$	$\varepsilon_6$
Massenschwerpunkts- Kraftfeld, optimiert	0.485	1.1	0.61	0.09	0.724	0.228	0.927	0.24	1.08	0.038	1.3	0.05

**Tabelle A.14:** Nicht-bindende Kraftfeldparameter für das vergrößerte Modell der Polyisopren-Schmelze. Als bindende Potentialterme wurden die BOLTZMANN-invertierten Verteilungen von Superatomabständen ( $U_{\text{str}}$ ), -winkeln ( $U_{\text{bend}}$ ) und -diederwinkeln ( $U_{\text{tors}}$ ) implementiert.

III.4 2D Gittermodelle

Kettenlänge $N$	$10^5 \cdot \varepsilon_{HH}^*$	$10^5 \cdot \varepsilon_{HP}^*$	$10^5 \cdot \varepsilon_{PP}^*$	$\chi_{\text{fold}}^2$	$r_{\text{fold}}$	$\chi_{\text{all}}^2$	$r_{\text{all}}$
12	1.78	5.95	3.19	$6 \cdot 10^{-8}$	0.34	0.01	-0.21
14	0.85	23.11	10.73	$5 \cdot 10^{-6}$	0.45	0.02	0.08
16	1.94	14.85	9.46	$1 \cdot 10^{-6}$	0.35	0.05	0.04

**Tabelle A.15:** Regressionsergebnisse für die freie Energie im HP-Modell ohne zusätzliche Wechselwirkungsterme.  $\varepsilon_{HH}^*$ ,  $\varepsilon_{HP}^*$  und  $\varepsilon_{PP}^*$  stellen die Regressionsparameter aus Gleichung 6.6 dar,  $r$  ist der Korrelationskoeffizient. Die Abkürzung 'fold' zeigt an, daß für die Berechnung nur die gefalteten Sequenzen berücksichtigt wurden, während bei 'all' alle Sequenzen in die Berechnung eingehen.

Modell	Kettenlänge $N$	Entart.grad	Solv.	2.Nachb.	$r_{\text{fold}}$	$r_{\text{all}}$
HA	16	1			0.09	0.30
HA	16	1		×	0.10	0.35
HA	16	1	×		0.43	0.80
HA	16	1	×	×	0.46	0.78
HA	16	2			0.06	0.20
HA	16	2		×	0.11	0.34
HA	16	2	×		0.43	0.81
HA	16	2	×	×	0.46	0.80
HP	16	2			0.04	-0.49
HP	16	2		×	0.10	0.75
HP	16	2	×		0.21	0.84
HP	16	2	×	×	0.29	0.78
H1H2P	12	1			0.06	-0.07
H1H2P	12	1		×	0.07	0.35
H1H2P	12	1	×		0.36	0.67
H1H2P	12	1	×	×	0.40	0.70
HP1P2	12	1			0.51	-0.09
HP1P2	12	1		×	0.55	0.79
HP1P2	12	1	×		0.76	0.87
HP1P2	12	1	×	×	0.76	0.83

**Tabelle A.16:** Qualität der Regression für diverse Modellvariationen: Grad der Entartung, Solvatationsterme, sowie Terme für Wechselwirkungen zweitnächster Nachbarn.  $r$  ist der Korrelationskoeffizient. Die Abkürzung 'fold' zeigt an, daß für die Berechnung nur die gefalteten Sequenzen berücksichtigt wurden, während bei 'all' alle Sequenzen in die Berechnung eingehen.

$n$	Solv.	2.Nachb.	$10^5 \cdot \varepsilon_{HH}^*$	$10^5 \cdot \varepsilon_{HP}^*$	$10^5 \cdot \varepsilon_{PP}^*$	$10^5 \cdot \kappa_H^*$	$10^5 \cdot \kappa_P^*$	$10^5 \cdot \rho_{HH}^*$	$10^5 \cdot \rho_{HP}^*$	$10^5 \cdot \rho_{PP}^*$	$r_{\text{fold}}$	$r_{\text{all}}$
12			1.78	5.95	3.19						0.34	-0.21
14			0.85	23.11	10.73						0.45	0.08
16			1.94	14.85	9.46						0.35	0.04
12	×		-6.41	4.56	2.42	5.34	1.43				0.68	0.60
14	×		-17.67	13.96	3.71	13.94	4.06				0.63	0.86
16	×		-11.20	16.95	9.32	12.88	1.98				0.67	0.78
12		×	-6.87	4.64	1.36			5.88	1.19	3.32	0.41	0.76
14		×	-43.07	-2.4	-2.65			25.38	12.86	7.17	0.23	0.76
16		×	-26.87	5.47	7.62			17.08	6.84	3.91	0.37	0.75
12	×	×	-5.29	5.77	0.47	3.48	-1.44	2.13	2.43	5.53	0.72	0.10
14	×	×	-36.54	2.56	0.23	7.93	3.99	14.97	6.27	1.16	0.66	0.81
16	×	×	-14.52	15.81	10.61	12.24	3.57	1.95	-7.47	-2.17	0.68	0.83

**Tabelle A.17:** Parameterwerte für Regressionen im HP-Modell, sowie alle Erweiterungen, für Kettenlängen  $n = 12$  bis  $n = 16$ . 'Solv' bedeutet, daß Solvationsterme berücksichtigt, und '2.Nachb.', daß Wechselwirkungen zweitnächster Nachbarn miteinbezogen wurden. Die Regressionsparameter entsprechen denen aus Gleichungen 6.6, 6.8 und 6.9.  $r$  ist der Korrelationskoeffizient. Die Abkürzung 'fold' zeigt an, daß für die Berechnung nur die gefalteten Sequenzen berücksichtigt wurden, während bei 'all' alle Sequenzen in die Berechnung eingehen.

# Literaturverzeichnis

- [1] Uppsalas Neue Zeitung vom Mittwoch, 3. Dezember 1890. – „Dem unerhörten Zuwachs naturwissenschaftlichen Stoffes im Laufe der letzten Jahrhunderte zufolge, müssen Wissenschaftler ihre Forschung auf sehr kleine Bereiche einschränken, außerhalb deren ihnen nicht die geringste Autorität zuerkannt werden kann.“
- [2] ACKLAND, G. J. ; VERDOZZI, C. : Temporal Embedding to reduce computational effort in Ab Initio Molecular Dynamics. – unveröffentlicht (2001)
- [3] ADAM, M. ; DELSANTI, M. : Light-Scattering by Dilute-Solution of Polystyrene in a Good Solvent. In: *J. Physique* 37 (1976), S. 1045–49
- [4] AHLRICHS, P. ; DÜNWEG, B. : Lattice-Boltzmann Simulation of Polymer-Solvent Systems. In: *Int. J. Mod. Phys. C* 9 (1998), S. 1429–38
- [5] AHLRICHS, P. ; DÜNWEG, B. : Simulation of a Single Polymer Chain in Solution by Combining Lattice Boltzmann and Molecular Dynamics. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), Nr. 17, S. 8225–39
- [6] AKKERMANS, R. L. C. ; BRIELS, W. J.: A structure-based coarse-grained model for polymer melts. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), Nr. 2, S. 1020–31
- [7] ALLEN, M. P. ; TILDESLEY, D. J.: *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, New York : Oxford University Press, 1987
- [8] ALVAREZ-ESTRADA, R. F.: Models of macromolecular chains based on Classical and Quantum Mechanics: comparison with Gaussian models. In: *Macromol. Theo. Simul.* 9 (2000), Nr. 2, S. 83–114
- [9] ANTONIADIS, S. J. ; SAMARA, C. T. ; THEODOROU, D. N.: Effect of Tacticity on the Molecular Dynamics of Polypropylene Melts. In: *Macromolecules* 32 (1999), S. 8635–44
- [10] ANTONIETTI, M. ; BRIEL, A. ; GRÖHN, F. : Spherical polyelectrolyte microgels in salt-free solution. 2. Combined analysis of static structure and viscosity and quantitative testing of the mode-mode coupling approximation. In: *Macromolecules* 33 (2000), S. 5950–53
- [11] AXILROD, B. M. ; TELLER, E. : Interaction of the van der Waals' type between three atoms. In: *J. Chem. Phys.* 11 (1943), S. 299–300
- [12] BACKOFEN, R. ; WILL, S. ; BORNBERG-BAUER, E. : Application of constraint programming techniques for structure prediction of lattice proteins with extended alphabets. In: *Bioinformatics* 15 (1999), Nr. 3, S. 234–42
- [13] BARANYAI, A. ; TÓTH, G. : Fluctuation of the pair-correlation function. In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), Nr. 20, S. 8575–76
- [14] BARRAT, J.-L. ; JOANNY, J.-F. : Theory of polyelectrolyte solutions. In: *Adv. Chem. Phys.* 94 (1996), S. 1–65

- [15] BASCHNAGEL, J. ; BINDER, K. ; DORUKER, P. ; GUSEV, A. A. ; HAHN, O. ; KREMER, K. ; MATTICE, W. L. ; MÜLLER-PLATHE, F. ; MURAT, M. ; PAUL, W. ; SANTOS, S. ; SUTER, U. W. ; TRIES, V. : Bridging the Gap between Atomistic and Coarse-Grained Models of Polymers: Status and Perspectives. In: *Adv. Polym. Sci.* 152 (2000), S. 41–156
- [16] BASCHNAGEL, J. ; BINDER, K. ; PAUL, W. ; LASO, M. ; SUTER, U. W. ; BATOULIS, I. ; JILGE, W. ; BÜRGER, T. : On the construction of coarse-grained models for linear flexible polymer chains: distribution functions for groups of consecutive monomers. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), Nr. 8, S. 6014–25
- [17] BATOULIS, J. ; KREMER, K. : Thermodynamic Properties of Star Polymers - Good Solvents. In: *Macromolecules* 22 (1989), Nr. 11, S. 4277–85
- [18] BEN-NAIM, A. : Statistical potentials extracted from protein structures - are these meaningful potentials? In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), Nr. 9, S. 3698–3706
- [19] BENZI, R. ; SUCCI, S. ; VERGASSOLA, M. : The lattice Boltzmann equation: Theory and applications. In: *Phys. Rep.* 222 (1992), S. 145
- [20] BERENDSEN, H. J. C. ; POSTMA, J. P. M. ; VAN GUNSTEREN, W. F. ; DiNOLA, A. ; HAAK, J. R. : Molecular dynamics with coupling to an external heat bath. In: *J. Chem. Phys.* 81 (1984), Nr. 8, S. 3684–90
- [21] BERENDSEN, H. J. C. ; POSTMA, J. P. M. ; VAN GUNSTEREN, W. F. ; HERMANS, J. : Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration. In: PULLMAN, B. (Hrsg.): *Intermolecular Forces*, D. Reidel Publishing Company, 1981, S. 331–42
- [22] BERZELIUS, J. J.: Isomerie, Unterscheidung von damit analogen Verhältnissen. In: *Jahresberichte* Bd. 12. 1833, S. 63–67
- [23] BESOLD, G. ; VATTULAINEN, I. ; KARTTUNEN, M. ; POLSEN, J. M.: Towards better integrators for dissipative particle dynamics simulations. In: *Phys. Rev. E* 62 (2000), Nr. 6, S. 7611–14
- [24] BHATT, M. ; JAMIESON, A. M. ; PETSCHKE, R. G.: Static and dynamic scaling relationships in the light scattering properties of polystyrenes in good solvents. In: *Macromolecules* 22 (1989), S. 1374–80
- [25] BIERMANN, O. ; FALLER, R. ; MEYER, H. ; MÜLLER-PLATHE, F. ; REITH, D. ; SCHMITZ, H. : Automatisiertes Erstellen von Simulationsmodellen für Flüssigkeiten und Polymersysteme. In: PLESSER, T. (Hrsg.) ; WITTENBURG, P. (Hrsg.): *Forschung und wissenschaftliches Rechnen – Beiträge zum Heinz-Billing-Preis*. Göttingen : GWDG, 2000
- [26] BIERMANN, O. ; HÄDICKE, E. ; KOLTZENBURG, S. ; SEUFERT, M. ; MÜLLER-PLATHE, F. : Hydration of polyelectrolytes studied by molecular dynamics simulation. – eingereicht bei *Macromolecules* (2001)
- [27] BINDER, K. (Hrsg.): *Monte-Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*. Oxford, New York : Oxford University Press, 1995
- [28] BINDER, K. (Hrsg.) ; CICCOTTI, G. (Hrsg.): *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems*. Bologna : Società Italiana di Fisica, 1996
- [29] BINDER, K. ; HEERMANN, D. W.: *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 1992
- [30] BOCKSTALLER, M. : *Strukturen kettensteifer Polyelektrolyte in Wässriger Lösung am Beispiel von Poly(para-phenylen)sulfonaten*, Universität Mainz, Dissertation, 2000

- 
- [31] BOLHUIS, P. G. ; LOUIS, A. A. ; HANSEN, J. P. ; MEIJER, E. J.: Accurate effective pair potentials for polymer solutions. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), S. 4296–311
- [32] BROWN, W. (Hrsg.): *Dynamic Light Scattering*. Oxford, New York : Oxford University Press, 1993
- [33] BUCHLER, N. E. G. ; GOLDSTEIN, R. A.: Effect of alphabet size and foldability requirements on protein structure designability. In: *Proteins* 34 (1999), Nr. 1, S. 113–24
- [34] CARMESIN, I. ; KREMER, K. : The bond fluctuation method - A new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions. In: *Macromolecules* 21 (1988), Nr. 9, S. 2819–23
- [35] CASANOVA, G. ; DULLA, R. ; JONAH, D. ; ROWLINSON, J. S. ; SAVILLE, G. : Effective pair potentials in fluids in the presence of three-body forces. In: *Mol. Phys.* 18 (1970), S. 589–606
- [36] CHAN, H. S. ; DILL, K. A.: 'Sequence space soup' of proteins and copolymers. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), Nr. 5, S. 3775–78
- [37] CHAN, H. S. ; DILL, K. A.: Transition states and folding dynamics of proteins and heteropolymers. In: *J. Chem. Phys.* 100 (1994), Nr. 12, S. 9238–57
- [38] CHEN, S. ; DOOLEN, G. D.: Lattice Boltzmann method for fluid flows. In: *Ann. Rev. Fluid Mech.* 30 (1998), S. 329–64
- [39] CHEN, S. ; WANG, Z. ; SHAN, X. ; DOOLEN, G. D.: Lattice Boltzmann computational fluid dynamics in three dimensions. In: *J. Statist. Phys.* 68 (1992), S. 379
- [40] CHIALVO, A. A.: On the realism of the re-engineered simple point charge water model. In: *J. Chem. Phys.* 104 (1995), Nr. 13, S. 5240–43
- [41] CHO, J. ; MATTICE, W. L.: Estimation of long-range interaction in coarse-grained rotational isomeric state polyethylene chains on a high coordination lattice. In: *Macromolecules* 30 (1997), Nr. 3, S. 637–44
- [42] DES CLOIZEAUX, J. ; JANNINK, G. : *Polymers in Solution: Their Modelling and Structure*. Oxford, New York : Oxford University Press, 1990
- [43] CORNELL, W. D. ; CIEPLAK, P. ; BAYLY, C. I. ; GOULD, I. R. ; MERZ, K. M. ; M., F. D. ; SPELLMEYER, D. C. ; FOX, T. ; CALDWELL, J. W. ; KOLLMAN, P. A.: A second generation forcefield for the simulation of proteins nucleic acids and organic molecules. In: *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995)
- [44] COWIE, J. M. G.: *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*. Braunschweig : Vieweg, 1997
- [45] CURRO, J. G. ; WEBB, E. B. ; GREY, G. S. ; WEINHOLD, J. D. ; PÜTZ, M. ; D., M. J.: Comparisons between integral equation theory and molecular dynamics simulations for realistic models of polyethylene liquids. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), Nr. 19, S. 9073–81
- [46] DELLA VALLE, R. G. ; GAZZILLO, D. : Towards an effective potential for the monomer, dimer, hexamer, solid and liquid forms of hydrogen fluoride. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 21, S. 13699–706
- [47] DESERNO, M. : *Counterion condensation for rigid linear polyelectrolytes*, Universität Mainz, Dissertation, 2000

- [48] DOI, M. ; EDWARDS, S. F.: *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford, New York : Oxford University Press, 1986
- [49] DORAN, M. B. ; ZUCKER, I. J.: Higher order multipole three-body Van der Waals' interactions and stability of rare gas solids. In: *J. Phys. C* 4 (1971), S. 307–12
- [50] DORUKER, P. ; MATTICE, W. L.: Reverse mapping of coarse-grained polyethylene chains from the second nearest neighbor diamond lattice to an atomistic model in continuous space. In: *Macromolecules* 30 (1997), Nr. 18, S. 5520–26
- [51] DÜNWEIG, B. ; STEINHAUSER, M. ; REITH, D. : Corrections to Scaling in the Hydrodynamics of Dilute Polymer Solutions. – in Vorbereitung (2001)
- [52] EILHARD, J. ; ZIRKEL, A. ; TSCHÖP, W. ; HAHN, O. ; KREMER, K. ; SCHARPF, O. ; RICHTER, D. ; BUCHENAU, U. : Spatial correlations in polycarbonates: Neutron scattering and simulation. In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), Nr. 3, S. 1819–30
- [53] ERMI, B. D. ; AMIS, E. J.: Influence of backbone solvation on small angle neutron scattering from polyelectrolyte solutions. In: *Macromolecules* 30 (1997), Nr. 22, S. 6937–42
- [54] ERRINGTON, J. R. ; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.: New intermolecular potential models for benzene and cyclohexane. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), Nr. 21, S. 9731–38
- [55] ESPAÑOL, P. ; WARREN, P. B.: Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics. In: *Europhys. Lett.* 30 (1995), S. 191–96
- [56] EVANS, D. J. ; MORRISS, G. P.: *Statistical Mechanics of Non-Equilibrium Liquids*. New York : Academic Press, 1990
- [57] EVANS, R. : Comment on Reverse Monte Carlo Simulations. In: *Mol. Simulat.* 4 (1990), S. 409–11
- [58] FALLER, R. : *Influence of Chain Stiffness on Structure and Dynamics of Polymers in the Melt*, Universität Mainz, Dissertation, 2000
- [59] FALLER, R. ; MÜLLER-PLATHE, F. : Chain Stiffness Intensifies the Reptation Characteristics of Polymer Dynamics in the Melt. In: *Chem. Phys. Chem.* 2 (2001), S. 180–84
- [60] FALLER, R. ; MÜLLER-PLATHE, F. ; DOXASTAKIS, M. ; THEODOROU, D. N.: Local Structure and Dynamics of Trans-polyisoprene oligomers. In: *Macromolecules* 34 (2001), S. 1436–48
- [61] FALLER, R. ; SCHMITZ, H. ; BIERMANN, O. ; MÜLLER-PLATHE, F. : Automatic parametrization of force fields for liquids by simplex optimization. In: *J. Comput. Chem.* 20 (1999), Nr. 10, S. 1009–17
- [62] FISHER, M. E.: Renormalization Group in Theory of Critical Behavior. In: *Rev. Mod. Phys.* 46 (1974), S. 597–616
- [63] FLORY, P. J.: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. München : Carl Hanser Verlag, 1989
- [64] FORREST, B. M. ; SUTER, U. W.: Accelerated equilibration of polymer melts by time-coarse-graining. In: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), Nr. 18, S. 7256–66
- [65] FÖRSTER, S. ; SCHMIDT, M. : Polyelectrolytes in Solution. In: *Adv. Polym. Sci.* 120 (1995), S. 51–133

- 
- [66] FRENKEL, D. ; SMIT, B. : *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. New York : Academic Press, 1996
- [67] GAVEZOTTI, A. ; FILIPPINI, G. : Self Atom-Atom empirical potentials for the static and dynamic simulation of condensed phases. In: PASINI, P. (Hrsg.) ; ZANNONI, C. (Hrsg.): *Advances in the Computer simulations of liquid crystals* Bd. C 545. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2000, S. 235–50
- [68] DE GENNES, P.-G. : *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca, London : Cornell University Press, 1979
- [69] GOLDSTEIN, H. : *Classical Mechanics*. Reading : Addison-Wesley, 1963
- [70] GREST, G. S. ; KREMER, K. : Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. In: *Phys. Rev. A* 33 (1986), S. 3628–31
- [71] GROOT, R. D. ; WARREN, P. B.: Dissipative particle dynamics - bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), Nr. 11, S. 4423–35
- [72] VAN GUNSTEREN, W. F. ; BERENDSEN, H. : Computer simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications and Perspectives in Chemistry. In: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), S. 992–1023
- [73] VAN GUNSTEREN, W. F. ; BILLETER, S. R. ; EISING, A. A. ; HÜNENBERGER P. H. ; KRÜGER, P. ; MARK, A. E. ; SCOTT, W. R. P. ; TIRONI, I. G.: *Biomolecular simulation: The GROMOS manual and user guide*. Zürich : Vdf, 1996
- [74] HAFSKJOLD, B. ; RATKJE, S. K.: Coupled Transport of Heat and Mass. Theory and Applications. In: J.S.SHINER (Hrsg.): *Entropy and Entropy Generation*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1996, S. 197–219
- [75] HAHN, O. ; MOONEY, D. A. ; MÜLLER-PLATHE, F. ; KREMER, K. : A new mechanism for penetrant diffusion in amorphous polymers: Molecular dynamics simulations of phenol diffusion in bisphenol-A-polycarbonate. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), Nr. 13, S. 6061–68
- [76] HAIRE, K. R. ; CARVER, T. J. ; WINDLE, A. H.: A Monte Carlo lattice model for chain diffusion in dense polymer systems and its interlocking with molecular dynamics simulation. In: *Comput. Theor. Polym. Sci.* 11 (2000), S. 17–28
- [77] HANSEN, J.-P. ; MCDONALD, I. R.: *Theory of Simple Liquids*. London : Academic Press, 1986
- [78] HAO, M. H. ; SCHERAGA, H. A.: On foldable protein-like models - A statistical-mechanical study with Monte Carlo simulations. In: *Physica A* 244 (1997), S. 124–46
- [79] HARA, M. (Hrsg.): *Polyelectrolytes: Science and Technology*. New York : Marcel Dekker, 1993
- [80] HEMMER, P. C. ; VELASCO, E. ; MEDEROS, L. ; NAVASCUES, G. ; STELL, G. : Solid-solid transitions induced by repulsive interactions. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), Nr. 5, S. 2268–75
- [81] HENDERSON, R. L.: A uniqueness theorem for fluid pair correlation functions. In: *Phys. Lett.* 49A (1974), S. 197–98

- [82] HOOGERBRUGGE, P. J. ; KOELMAN, J. M. V. A.: Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. In: *Europhys. Lett.* 19 (1992), S. 155
- [83] HUNGER, J. ; HUTTNER, G. : Optimization and Analysis of Force Field Parameters by Combination of Genetic Algorithms and Neural Networks. In: *J. Comput. Chem.* 20 (1999), S. 455–71
- [84] JENSEN, F. : *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester : John Wiley & Sons, 1999
- [85] JONES, D. T. ; TAYLOR, W. R. ; THORNTON, J. M.: A new approach to Protein Fold Recognition. In: *Nature* 358 (1992), S. 86–89
- [86] JONES, J. E.: On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equations of State of a Gas. In: *Proc. R. Soc. London A* 106 (1924), S. 463–77
- [87] JORGENSEN, W. L.: Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Alcohols. In: *J. Phys. Chem.* 90 (1986), S. 1276–84
- [88] VAN KAMPEN, N. G.: *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Amsterdam : North-Holland, 1981
- [89] KAWAGUCHI, S. ; TAKAHASHI, T. ; TAJIMA, H. ; HIROSE, Y. ; ITO, K. : Preparation, Characterization, and Dissociation Properties of Poly (acrylic acid) and Poly (methacrylic acid) with Narrow Molecular Weight Distribution. In: *Polym. J.* 28 (1996), S. 735–41
- [90] KIRKWOOD, J. G. ; RISEMAN, J. : The intrinsic viscosities and diffusion constants of flexible macromolecules. In: *J. Chem. Phys.* 16 (1948), S. 565
- [91] KOLB, A. : *Molekular-Dynamik-Untersuchungen zum Wechselspiel zwischen flüssig-kristalliner Ordnung und den Konformationen von Polymerketten*, Universität Mainz, Dissertation, 1999
- [92] KOPF, A. ; PAUL, W. ; DÜNWEG, B. : Multiple Time Step Integrators and Momentum Conservation. In: *Comp. Phys. Comm.* 101 (1997), S. 1–8
- [93] KREMER, K. ; MÜLLER-PLATHE, F. : Multiscale Problems in Polymer Science: Simulation Approaches. In: *MRS Bulletin* 26 (2001), Nr. 3, S. 205–10
- [94] KUHN, W. : Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen. In: *Kolloid Z.* 68 (1934), Nr. 1, S. 2–15
- [95] KUYPERS, F. : *Klassische Mechanik*. Weinheim : VCH, 1993
- [96] LADD, A. J. C. ; FRENKEL, D. : Computer simulation studies of static and dynamical scaling in dilute solutions of excluded-volume polymers. In: *Macromolecules* 24 (1992), S. 3435–38
- [97] LAL, M. : Monte-Carlo computer simulation of chain molecules.I. In: *Mol. Phys.* 17 (1969), Nr. 1, S. 57
- [98] LANDAU, L. D. ; LIFSCHITZ, E. M.: *Statistische Physik*. Berlin : Akademie-Verlag, 1987
- [99] LAU, K. F. ; DILL, K. A.: A lattice statistical-mechanics model of the conformational and sequence-spaces of proteins. In: *Macromolecules* 22 (1989), S. 3986

- 
- [100] LEVESQUE, D. ; WEIS, J. J. ; REATTO, L. : Pair interaction from structural data for dense classical liquids. In: *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985), S. 451–54
- [101] LI, H. ; HELLING, R. ; TANG, C. ; WINGREEN, N. : Emergence of preferred structures in a simple model of protein folding. In: *Science* 273 (1996), S. 666–69
- [102] LOUIS, A. A.: Effective potentials for polymers and colloids: Beyond the van der Waals picture of fluids? In: *Philos. T. Roy. Soc. A* 359 (2001), S. 939–60
- [103] LOUIS, A. A. ; BOLHUIS, P. G. ; HANSEN, J. P. ; MEIJER, E. J.: Can Polymer Coils be modeled as „Soft Colloids“? In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), Nr. 12, S. 2522–25
- [104] LYUBARTSEV, A. P. ; LAAKSONEN, A. : Calculation of effective interaction potentials from radial distribution functions: a reverse Monte Carlo approach. In: *Phys. Rev. E* 52 (1995), Nr. 4, S. 3730–37
- [105] LYUBARTSEV, A. P. ; LAAKSONEN, A. : Effective potentials for ion-DNA interactions. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), Nr. 24, S. 11207–15
- [106] MADRAS, N. ; SOKAL, A. D.: The Pivot Algorithm - a highly efficient Monte-Carlo method for the self-avoiding walk. In: *J. Stat. Phys.* 50 (1988), Nr. 1-2, S. 109–86
- [107] MARK, A. E. ; VAN HELDEN, S. P. ; SMITH, P. E. ; JANSSEN, L. H. M. ; VAN GUNSTEREN, W. F.: Convergence Properties of Free Energy Calculations:  $\alpha$ -Cyclodextrin Complexes as a Case Study. In: *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994), S. 6293–302
- [108] MAVRANTZAS, V. G. ; BOONE, T. D. ; ZERVOPOULOU, E. ; THEODOROU, D. N.: End-Bridging Monte Carlo: A fast algorithm for atomistic simulation of condensed phases of long polymer chains. In: *Macromolecules* 32 (1999), S. 5072–96
- [109] MCGREEVY, R. L.: RMC: progress, problems and prospects. In: *Nucl. Instrum. Meth. A* 354 (1995), Nr. 1, S. 1–16
- [110] MCGREEVY, R. L. ; PUSZTAI, L. : Reverse Monte Carlo Simulation: A new technique for the determination of disordered structures. In: *Mol. Simulat.* 1 (1988), S. 359–67
- [111] METROPOLIS, N. ; ROSENBLUTH, A. W. ; ROSENBLUTH, M. N. ; TELLER, A. H. ; TELLER, E. : Equation of state calculations by fast computing machines. In: *J. Chem. Phys.* 21 (1953), Nr. 6, S. 1087–92
- [112] MEYER, H. ; BIERMANN, O. ; FALLER, R. ; REITH, D. ; MÜLLER-PLATHE, F. : Coarse Graining of Nonbonded Interparticle Potentials Using Automatic Simplex Optimization to Fit Structural Properties. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), S. 6264–75
- [113] MEYER, H. ; MÜLLER-PLATHE, F. : Formation of Chain-Folded Structures in Supercooled Polymer Melts. – eingereicht bei *J. Chem. Phys.* (2001)
- [114] MEYER, H. ; MÜLLER-PLATHE, F. : Molecular Dynamics study of Poly(vinyl alcohol) in Water. – unveröffentlicht (1999)
- [115] MICHELETTI, C. ; MARITAN, A. ; BANAVAR, J. R.: A comparative study of existing and new design techniques for protein models. In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), Nr. 19, S. 9730–38
- [116] MIYAZAWA, S. ; JERNIGAN, R. L.: A lattice statistical-mechanics model of the conformational and sequence-spaces of proteins. In: *Macromolecules* 18 (1985), S. 534

- [117] MÜLLER-PLATHE, F. : YASP: A molecular simulation package. In: *Comput. Phys. Commun.* 78 (1993), Nr. 1-2, S. 77–94
- [118] MÜLLER-PLATHE, F. : Molecular Simulation - A Primer. In: WILSON, S. (Hrsg.) ; DIERCKSEN, G. H. F. (Hrsg.): *Problem Solving in Computational Molecular Science: Molecules in Different Environments* Bd. 500. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1997, S. 389–412
- [119] MÜLLER-PLATHE, F. : A simple NEMD method for calculating the thermal conductivity. In: *J.Chem.Phys.* 106 (1997), Nr. 14, S. 6082–85
- [120] MÜLLER-PLATHE, F. : Molecular Simulation: Understanding Polymer Gels at the Molecular level. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* 102 (1998), S. 1679–82
- [121] MÜLLER-PLATHE, F. ; BROWN, D. : Multi-colour Algorithms in Molecular Simulation: Vectorisation and Parallelisation of Internal Forces and Constraints. In: *Comput. Phys. Commun.* 64 (1991), Nr. 1, S. 7–14
- [122] MÜLLER-PLATHE, F. ; REITH, D. : Cause and effect in reversed in non-equilibrium molecular dynamics: An easy route to transport coefficients. In: *Comp. Theor. Polym. Sci.* 9 (1999), S. 203–09
- [123] MURAT, M. ; KREMER, K. : From many monomers to many polymers: soft ellipsoid model for polymer melts and mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 108 (1998), Nr. 10, S. 4340–48
- [124] NEMOTO, N. ; MAKITA, Y. ; TSUNASHIMA, Y. ; KURATA, M. : Dynamic light scattering studies of polymer solutions. 3. Translational Diffusion and internal motion of high-molecular weight polystyrenes in benzene at infinite dilution. In: *Macromolecules* 17 (1984), S. 425
- [125] NETZ, R. R. ; ANDELMAN, D. : Polyelectrolytes in Solution and at Surfaces. In: *Encyclopedia of Electrochemistry*. Weinheim, New York : Wiley-VCH, 2001
- [126] NEUMANN, M. : Dipole moment fluctuation formulas in computer simulations of polar systems. In: *Mol. Phys.* 50 (1983), Nr. 4, S. 841–58
- [127] NEUMANN, M. ; STEINHAUSER, O. : The influence of boundary conditions used in machine simulations on the structure of polare systems. In: *Mol. Phys.* 39 (1980), Nr. 2, S. 437–54
- [128] NJO, S. L. ; VAN GUNSTEREN, W. F. ; MÜLLER-PLATHE, F. : Determination of force field parameters for molecular simulation by molecular simulation: An application of the weak-coupling method. In: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), Nr. 15, S. 6199–6207
- [129] NORRBY, P-O. ; LILJEFORS, T. : Automated Molecular Mechanics Parameterization with Simultaneous Utilization of Experimental and Quantum Mechanical Data. In: *J. Comput. Chem.* 19 (1998), S. 1146–66
- [130] OONO, Y. ; KOHMOTO, M. : Renormalization-Group Theory of Transport-Properties of Polymer-Solutions .1. Dilute-Solutions. In: *J. Chem. Phys.* 78 (1983), S. 520–28
- [131] PANT, P. V. K. ; THEODOROU, D. N.: Variable connectivity method for the atomistic Monte-Carlo simulation of polydisperse polymer melts. In: *Macromolecules* 28 (1995), S. 7224–34
- [132] PAUL, W. ; BINDER, K. ; KREMER, K. ; HEERMANN, D. W.: Structure-Property correlation of polymers, a Monte Carlo approach. In: *Macromolecules* 24 (1991), Nr. 23, S. 6332–34

- 
- [133] PREMILAT, S. ; COLLET, O. : Hydration effects in a lattice model of protein folding. In: *Europhysics Letters* 39 (1997), Nr. 5, S. 575–80
- [134] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*. 2. New York : Cambridge University Press, 1992
- [135] PÜTZ, M. . – Persönliche Korrespondenz (2000)
- [136] PÜTZ, M. ; CURRO, J. G. ; GREST, G. S.: Self-consistent integral equation theory for polyolefins: Comparison to molecular dynamics simulations and x-ray scattering. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), Nr. 6, S. 2847–60
- [137] RAJAGOPALAN, R. ; RAO, K. S.: Interaction Forces in charged colloids - Inversion of static structure factors. In: *Phys. Rev. A* 55 (1997), Nr. 4, S. 4423–32
- [138] RAPOLD, R. F. ; MATTICE, W. L.: New high-coordination lattice model for rotational isomeric state polymer chains. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995), Nr. 16, S. 2435–41
- [139] REATTO, L. ; LEVESQUE, D. ; WEIS, J. J.: Iterative predictor-corrector method for extraction of the pair interaction from structural data for dense classical liquids. In: *Phys. Rev. A* 33 (1986), S. 3451–65
- [140] REIF, F. : *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. New York : Mc Graw Hill, 1965
- [141] REITH, D. : *Thermal Diffusion in binary Lennard-Jones liquids*, Universität Mainz, Diplomarbeit, 1998
- [142] REITH, D. ; HUBER, T. ; MÜLLER-PLATHE, F. ; TORDA, A. E.: Free energy approximations in simple lattice proteins. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), Nr. 11, S. 4998–5005
- [143] REITH, D. ; MEYER, H. ; MÜLLER-PLATHE, F. : Mapping atomistic to coarse-grained polymer models using automatic simplex optimization to fit structural properties. In: *Macromolecules* 34 (2001), Nr. 7, S. 2335–45
- [144] REITH, D. ; MÜLLER, B. ; MÜLLER-PLATHE, F. ; WIEGAND, S. : Structural properties of poly (acrylic acid) in aqueous solution. – eingereicht bei *Macromolecules* (2001)
- [145] REITH, D. ; MÜLLER-PLATHE, F. : Mapping of carboxy (methyl cellulose) from the atomistic to the mesoscopic length scale. – in Vorbereitung (2001)
- [146] REITH, D. ; PÜTZ, M. : Deriving Effective Meso-scale Coarse Graining Potentials from Atomistic Simulations. – in Vorbereitung (2001)
- [147] ROGERS, L. C. G. ; WILLIAMS, D. : *Diffusions, Markov Processes, and Martingales*. Cambridge University Press, 2000
- [148] ROUSE, P. E.: A Theory of Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. In: *J. Chem. Phys.* 21 (1953), Nr. 7, S. 1272–80
- [149] ROWLEY, R. L. ; PAKKANEN, T. : Determination of a methane intermolecular potential for use in molecular simulations from *ab initio* calculations. In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), Nr. 7, S. 3368–77
- [150] RYCKAERT, J.-P. ; BELLEMANS, A. : Molecular dynamics of liquid n-butane near its boiling point. In: *Chem. Phys. Lett.* 30 (1975), Nr. 1, S. 123–25

- [151] RYCKAERT, J.-P ; CICOTTI, G. ; BERENDSEN, H. J. C.: Numerical integration of the Cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of *n*-alkanes. In: *J. Comput. Phys.* 23 (1977), Nr. 3, S. 327–41
- [152] DE SAINT-EXUPÉRY, A. : „Der kleine Prinz“, Kapitel XXI. – „Adieu“, sagte der Fuchs. „Hier mein Geheimnis. Es ist ganz einfach: Man sieht nur mit dem Herzen gut. Das Wesentliche ist für die Augen unsichtbar.“ „Das Wesentliche ist für die Augen unsichtbar“, wiederholte der kleine Prinz, um es sich zu merken. „Die Zeit, die du für deine Rose verloren hast, sie macht deine Rose so wichtig.“ „Die Zeit, die ich für meine Rose verloren habe...“, sagte der kleine Prinz, um es sich zu merken.
- [153] SAKURAI, J. J.: *Modern Quantum Mechanics (Revised Edition)*. Reading : Addison-Wesley, 1994
- [154] SCHMITZ, K. S.: *Macroions in Solution and Colloidal Suspensions*. New York : Verlag Chemie, 1993
- [155] SCHÖPPE, G. ; HEERMANN, D. W.: Alternative off-lattice model with continuous backbone mass for polymers. In: *Phys. Rev. E* 59 (1999), Nr. 1, S. 636–41
- [156] SEDGEWICK, R. : *Algorithms*. Reading : Addison-Wesley, 1984
- [157] SHAKHNOVICH, E. I.: Protein Design - A perspective from simple tractable models. In: *Folding Des.* 3 (1998), Nr. 3, S. R 45–R 58
- [158] SIMON, E. : Ueber den flüssigen Storax (*Styrax liquidus*). In: *Liebigs Ann. Chem.* 31 (1839), S. 265–77
- [159] SIPPL, M. J.: Boltzmann principle, knowledge-based mean fields and protein-folding - An approach to the computational determination of protein structures. In: *J. Comput. Aid. Mol. Des.* 7 (1993), Nr. 4, S. 473–501
- [160] SIPPL, M. J.: Helmholtz free energy of peptide hydrogen bonds in proteins. In: *J. Mol. Biol.* 260 (1996), Nr. 5, S. 644–48
- [161] SIPPL, M. J. ; ORTNER, M. ; JARITZ, M. ; LACKNER, P. ; FLOCKNER, H. : Helmholtz free energies of atom pair interactions in proteins. In: *Folding Des.* 1 (1996), Nr. 4, S. 289–98
- [162] SOKAL, A. D.: Monte-Carlo Methods for the Self-Avoiding Walk. In: BINDER, K. (Hrsg.): *Monte-Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*. Oxford, New York : Oxford University Press, 1995, S. 47–124
- [163] SOPER, A. K.: Empirical potential Monte Carlo simulation of fluid structure. In: *Chem. Phys.* 202 (1996), S. 295–306
- [164] SOPER, A. K.: The quest for the structure of water and aqueous solutions. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997), S. 2727–30
- [165] STANLEY, H. E.: *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford, New York : Oxford University Press, 1987
- [166] STEVENS, M. P.: *Polymer chemistry: An introduction*. Oxford, New York : Oxford University Press, 1999
- [167] STILLINGER, F. H. ; WEBER, T. A.: Packing Structures and Transitions in Liquids and Solids. In: *Science* 225 (1984), Nr. 4666, S. 983–89
- [168] STROBL, G. R.: *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding their Structures and Behavior*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 1997

- 
- [169] TANAKA, H. ; SCHERAGA, H. A.: -. In: *Macromolecules* 9 (1976), S. 142
- [170] THOMAS, E. L. (Hrsg.): *Materials Science and Technology, Vol.12: Structure and Properties of Polymers*. Weinheim : VCH, 1993
- [171] THOMAS, P. D. ; DILL, K. A.: An iterative method for extracting energy-like quantities from protein structures. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 93 (1996), Nr. 21, S. 11628–33
- [172] THOMAS, P. D. ; DILL, K. A.: Statistical potentials extracted from protein structures - How accurate are they? In: *J. Mol. Biol.* 257 (1996), Nr. 2, S. 457–69
- [173] TÓTH, G. ; BARANYAI, A. : Molecular dynamics analog of the reverse Monte Carlo method. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), Nr. 5, S. 2027–35
- [174] TSCHÖP, W. ; KREMER, K. ; BATOULIS, J. ; BÜRGER, T. ; HAHN, O. : Simulation of polymer melts I. Coarse-graining procedure for polycarbonates. In: *Acta Polym.* 49 (1998), S. 61–74
- [175] TSCHÖP, W. ; KREMER, K. ; HAHN, O. ; BATOULIS, J. ; BÜRGER, T. : Simulation of polymer melts II. From coarse-grained models back to atomistic description. In: *Acta Polym.* 49 (1998), S. 75–79
- [176] WEILL, G. ; DES CLOIZEAUX, J. : Dynamics of Polymers in Dilute-Solutions - Explanation of Anomalous Indexes by Crossover Effects. In: *J. Physique* 40 (1979), S. 99–105
- [177] WILKS, E. S.: *Industrial Polymers Handbook*. Weinheim, New York : Wiley-VCH, 2001
- [178] WILLIAMS, J. C. F.: In: *J. Chem. Soc.* 15 (1862). – Teil 10
- [179] ZIMM, B. H.: Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. In: *J. Chem. Phys.* 24 (1956), S. 269
- [180] ZIMMER, K. M. ; LINKE, A. ; HEERMANN, D. W. ; BATOULIS, J. ; BURGER, T. : Ellipsoidal potential parameterization for bisphenol-a polycarbonate. In: *Macromol. Theor. Simul.* 5 (1996), Nr. 6, S. 1065–74
- [181] ZWICKER, J. ; LOVETT, R. : When does a pair correlation function fix the state of an equilibrium system? In: *J. Chem. Phys.* 93 (1990), S. 6752–55



# Symbolverzeichnis

## Akronyme und Abkürzungen

ACF	Autokorrelationsfunktion
CG	Vergrößerung/vergrößert ( <i>coarse-graining/grained</i> )
CMC	Carboxymethylcellulose
CPU	Zentralprozessor ( <i>central processor unit</i> )
DPD	Dissipative Teilchendynamik ( <i>dissipative particle dynamics</i> )
GPC	Gelpermeationschromatographie
HA	Hydrophob-Amphiphil
HP	Hydrophob-Polar
LS	Lichtstreuung
MSD	Mittlere quadratische Verschiebung ( <i>mean squared displacement</i> )
MC	Monte-Carlo
MD	Molekulardynamik
(N)EMD	(Nicht-)Gleichgewichts-Molekulardynamik ( <i>(non-)equilibrium molecular dynamics</i> )
PAS	Polyacrylsäure
PI	Polyisopren
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol
RDF	Paarverteilungsfunktion ( <i>radial distribution function</i> )
RW	Freier Irrflug ( <i>random walk</i> )
SANS	Kleinwinkel-Neutronen-Streuung ( <i>small-angle neutron scattering</i> )
SAW	Irrflug mit Volumenausschluß ( <i>self-avoiding walk</i> )
SAXS	Kleinwinkel-Röntgen-Streuung ( <i>small-angle x-ray scattering</i> )
SPC	Punktladungsmodell (für Wasser) ( <i>simple point charge model</i> )

**Allgemeine Symbole und Konstanten**

$\mathcal{A}, A, \gamma$	allg. Observable bzw. Größe
$\alpha$	Winkel
$\vec{B}$	Äußeres Feld
$c$	Konzentration
$D$	Diffusionskonstante
$D_P$	Polydispersität
$\delta(\vec{r})$	Delta-Distribution
$E$	(Gesamt-)Energie
$e_0$	Elementarladung
$\varepsilon$	Potentialtiefe
$\epsilon_{RF}$	Dielektrizitätskonstante
$\eta$	Viskosität
$\vec{F}$	Kraftvektor
$F$	Freie Energie
$f_{target}$	Zielfunktion
$g(\vec{r})$	Paarverteilungsfunktion
$\Gamma$	Reibungskonstante
$H$	Hamiltonfunktion
$K$	Kinetische Energie
$\vec{k}$	Wellenvektor
$k_B$	Boltzmann'sche Konstante
$L$	Lagrangefunktion
$\mathcal{L}$	Liouville-Operator
$l, l_p, l_K$	Länge, Persistenzlänge, KUHN-Länge
$M_W$	mittleres Molekulargewicht
$M$	Molarität
$m$	Teilchenmasse
$N$	Teilchenzahl, Polymerisationsgrad
$\nu$	Skalenexponent
$P$	Wahrscheinlichkeitsverteilung, LEGENDRE-Polynom
$p$	Druck
$\vec{p}$	Impuls
$\mathcal{Q}, q$	Phasenraum, Phasenraumpunkt
$R_e$	End-zu-End Abstand
$R_G$	Gyrationsradius
$R_H$	Hydrodynamischer Radius
$\vec{r}$	Teilchenposition
$\vec{r}_{cut}$	Abschneideradius
$\rho$	Dichte
$S(\vec{k})$	Strukturfaktor
$\sigma$	Volumenausschlußparameter
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$\tau, \delta t$	Zeitschritt
$U$	Potentielle Energie
$\mathcal{U}$	Zeitentwicklungsoperator
$V$	Volumen
$\vec{v}$	Teilchengeschwindigkeit
$\chi$	Stochastische Kraft
$Z$	Zustandssumme

# Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich von thermodynamischen Größen für Tests der Struktur-Differenzen-Methode. . . . .	49
3.1	Temperaturabhängigkeit einiger statischer Größen bei Polyacrylsäure in Wasser. Das Verhältnis $A_1/A_2$ repräsentiert die relativen Amplituden der beiden Spitzen der Winkelverteilung; $\sigma_2^G$ die Standardabweichung der zweiten Spitze. . . . .	65
4.1	Persistenzlängen für PVA in unterschiedlichen Systemen. . . . .	85
4.2	Informationen zu diversen Optimierungen von PVA. . . . .	94
5.1	Resultate statischer Größen für eine atomistisch simulierte <i>trans</i> -1,4-Polyisopren-Schmelze. . . . .	113
5.2	Resultate statischer Größen für ein semi-flexibles Kugel-Feder-Modell im Vergleich mit unseren vergrößerten (CG) Polyisopren-Simulationen. . . . .	118
6.1	Wechselwirkungsparameter für zweidimensionale HP- und HA-Gittermodelle.	123
6.2	Verschiedene Statistiken aller untersuchten Kettenlängen $N$ . . . . .	125
6.3	Wechselwirkungsparameter für die dreidimensionalen Gittermodelle H1H2P und HP1P2. . . . .	133
R.1	Erfolgreich vergrößerte Flüssigkeits- und Polymersysteme. . . . .	139
A.1	In das Programmpaket <i>Prism</i> implementierte Monte-Carlo (MC) Testschritte.	153
A.2	Experimentelle hydrodynamische Radien und Gyrationradien von Polyacrylsäure unterschiedlicher Molargewichte. . . . .	155
A.3	Daten zu den atomistischen Simulationen von Polyacrylsäure in Lösung. . . . .	155
A.4	Bindende Kraftfeldparameter für drei verschiedene Variationen des vergrößerten Modells der Polyacrylsäure. . . . .	156
A.5	Nicht-bindende Kraftfeldparameter für drei verschiedene Variationen des vergrößerten Modells der Polyacrylsäure. . . . .	157
A.6	Gyrationradien und hydrodynamische Radien von Polyacrylsäure unterschiedlicher Kettenlänge, berechnet anhand von Computersimulationen. . . . .	158
A.7	Daten zu den atomistischen Simulationen von Polyvinylalkohol in Lösung und Schmelze. . . . .	159
A.8	Resultate der vergrößerten Simulationen für PVA-System 4. . . . .	160
A.9	Resultate der vergrößerten Simulationen für PVA-System 8. . . . .	160
A.10	Resultate der vergrößerten Simulationen für PVA-System 10. . . . .	161
A.11	Resultate der vergrößerten Simulationen für PVA-System 13. . . . .	161
A.12	Daten zu mesoskopischen Simulationen von Polyisopren-Schmelzen ohne Druckkorrektur. . . . .	162

A.13 Daten zu mesoskopischen Simulationen von Polyisopren-Schmelzen mit Druckkorrektur. . . . .	163
A.14 Nicht-bindende Kraftfeldparameter für das vergrößerte Modell der Polyisopren-Schmelze. . . . .	164
A.15 Regressionsergebnisse für die freie Energie im HP-Modell ohne zusätzliche Wechselwirkungsterme. . . . .	165
A.16 Qualität der Regression für diverse Modellvariationen. . . . .	165
A.17 Parameterwerte für Regressionen im HP-Modell, sowie alle Erweiterungen, für Kettenlängen $n = 12$ bis $n = 16$ . . . . .	166

# Abbildungsverzeichnis

E.1	Darstellung häufig vorkommender Polymerklassen. . . . .	2
E.2	Polyacrylsäure (PAS) als typisches Beispiel eines Polyelektrolyts. . . . .	3
E.3	Eine repräsentative Auswahl von Monomertypen und die industrielle Verwendung der zugehörigen Polymere. . . . .	4
E.4	Drei Größenskalen, die die Eigenschaften von Polymeren bestimmen. . . . .	6
E.5	Abbildung eines detaillierten Modells auf ein vergrößertes Modell am Beispiel von Carboxymethylcellulose (CMC). . . . .	7
1.1	Illustration einer Molekulardynamik Simulation. . . . .	11
1.2	Illustration des Monte-Carlo Pivot Algorithmus. . . . .	17
1.3	Illustration verschiedener Terme eines Polymerkraftfelds. . . . .	23
1.4	Beispiele von 6-8-10-12-Potentialen als Spezialfälle von $U_{\text{vdw}}^1(r)$ . . . . .	24
1.5	Darstellung eines stückweise zusammengesetzten, analytischen Potentials. . . . .	25
1.6	Computersimulationen im Prozeß der Modellbildung. . . . .	26
2.1	Verschiedene Längenskalen bei Polymersimulationen. . . . .	28
2.2	Idee eines nützlichen Vergrößerungsmechanismus. . . . .	31
2.3	Abbildung des atomistischen Systems auf ein mesoskopisches System im Falle der Polyacrylsäure (PAS). . . . .	33
2.4	Illustration zur Definition der partiellen intramolekularen Paarverteilungsfunktionen (RDFs). . . . .	34
2.5	Schematische Darstellung einer Kraftfeldoptimierung mit Hilfe eines Iterationsverfahrens. . . . .	36
2.6	Verschiedene Simplex-Iterationsschritte. . . . .	38
2.7	Illustration der Struktur-Differenzen-Methode am Beispiel einer Schmelze von Polyvinylalkohol. . . . .	40
2.8	Test der Stabilität von bereits optimalen Potentialen. . . . .	42
2.9	Verbesserter Test der Stabilität von bereits optimalen Potentialen. . . . .	45
2.10	Test der Struktur-Differenzen-Methode mit Hilfe von drei rein repulsiven WCA-Hartkern-Flüssigkeitssimulationen. . . . .	46
2.11	Test der Struktur-Differenzen-Methode mit Hilfe zweier einer LENNARD-JONES(6-12)-Flüssigkeitssimulationen. . . . .	48
3.1	Verschiedene Möglichkeiten um das Zentrum des mesoskopischen Superatoms bei der Polyacrylsäure zu definieren. . . . .	52
3.2	Intraketten-Abstandsverteilung (a) und Winkelverteilung (b) für drei verschiedene Optionen zur Wahl eines Superatomzentrums. . . . .	53
3.3	Bindungswinkelparametrisierung im Falle des mesoskopischen Modells der Polyacrylsäure. . . . .	55
3.4	Intraketten-Paarverteilungsfunktionen des Monomer-Massenschwerpunkts von atomistisch simulierter Polyacrylsäure. . . . .	56

3.5	Optimierung des mesoskopischen Bindungswinkelpotentials von Polyacrylsäure gegen die RDF-a. . . . .	58
3.6	Optimierung des mesoskopischen nicht-bindenden Potentials von Polyacrylsäure gegen die RDF-b. . . . .	60
3.7	Endergebnis der Optimierung eines mesoskopischen Modells von Polyacrylsäure. . . . .	62
3.8	Torsionsverteilungen von Polyacrylsäure-Monomeren. . . . .	63
3.9	Wechselspiel von Torsions- und nicht-bindendem Potential am Beispiel der RDF-b von Polyacrylsäure. . . . .	64
3.10	Temperaturabhängigkeit der Monomer-Winkelverteilung von Polyacrylsäure. . . . .	66
3.11	Temperaturabhängigkeit von Torsionsverteilung und Richtungskorrelation bei mesoskopischen PAS Simulationen. . . . .	67
3.12	Optimierte Paarverteilungsfunktionen von vergrößerten Polyacrylsäure-Modellen. . . . .	69
3.13	Potentialverläufe der nicht-bindenden Wechselwirkungen für das mesoskopische Polyacrylsäure-Modell. . . . .	70
3.14	(a) Skalenverhalten von Polyacrylsäure anhand von experimentellen, als auch von simulierten Daten. (b) Statischer Strukturfaktor eines mit Kraftfeld $I$ simulierten 460-mers. . . . .	75
3.15	Extrapolation des Gyrationradius $R_G$ und hydrodynamischen Radius $R_H$ für Kettenlänge $N \rightarrow \infty$ . . . . .	76
4.1	Monomerdichte pro Kubiknanometer der atomistischen Polyvinylalkohol-Systeme, im Verhältnis zum Polymergehalt in Massenprozent. . . . .	80
4.2	Diffusionsverhalten verschiedener atomistisch simulierter PVA-Systeme. . . . .	81
4.3	Evolution des End-zu-End Vektors $R_e$ und des Gyrationradius $R_G$ mit der Zeit. . . . .	83
4.4	Verteilungen je 24 zufällig herausgegriffener Torsionen für atomistische Simulationen von PVA. . . . .	84
4.5	Richtungskorrelation von Verbindungsvektoren benachbarter Superatome. . . . .	84
4.6	Analyse der atomistischen Trajektorien: Konzentrationsabhängigkeit der Superatom-Winkelverteilungen verschiedener Systeme von Polyvinylalkohol. . . . .	86
4.7	Weitere Analyse der Superatom-Winkelverteilungen atomistischer Trajektorien für verschiedene Systeme von Polyvinylalkohol. . . . .	87
4.8	Intraketten-Paarverteilungsfunktionen für Superatome verschiedener atomistisch simulierter Polyvinylalkohol-Systeme. . . . .	89
4.9	Teil-RDFs für ausgewählte PVA-Systeme, um den Beginn des Einflußbereichs der nicht-bindenden Wechselwirkungen zu veranschaulichen. . . . .	90
4.10	Interketten-Paarverteilungsfunktionen für Superatome verschiedener atomistisch simulierter 50-mere PVA. . . . .	91
4.11	Abbildung des atomistischen Systems auf ein mesoskopisches System im Falle von Polyvinylalkohol (PVA). . . . .	92
4.12	Winkelverteilungen und Potentiale für vergrößerte Simulationen von PVA. . . . .	93
4.13	Optimierung der nicht-bindenden Wechselwirkung für PVA-System Nr. 8. . . . .	94
4.14	Vergleich der Funktionsverläufe für nicht-bindende Potentiale verschiedener Systeme von Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure. . . . .	96
4.15	Vergleich der Funktionsverläufe für die Winkelpotentiale verschiedener PVA-Systeme. . . . .	97
4.16	Intermolekulare Paarverteilungsfunktionen von System Nr. 13. . . . .	99

---

5.1	Abbildung des atomistischen Systems auf ein mesoskopisches System im Falle von <i>trans</i> -1,4-Polyisopren. . . . .	102
5.2	Histogramm (a) des Winkels zwischen drei aufeinanderfolgenden Superatomzentren und (b) des Torsionswinkels von vier solchen Superatomen. . .	103
5.3	Paarverteilungsfunktionen der Superatome für eine atomistisch simulierte Schmelze von <i>trans</i> -1,4-Polyisopren. . . . .	104
5.4	Testergebnisse mesoskopischer Simulationen einer PI-Schmelze. . . . .	105
5.5	Simplex-Optimierung zur Modellvergrößerung der Polyisopren-Schmelze. . .	107
5.6	Auskonvergierte Optimierungsergebnisse mesoskopischer Simulationen einer PI-Schmelze. . . . .	108
5.7	Optimierung der intermolekularen RDF einer PI-Schmelze mit Hilfe des Struktur-Differenzen-Verfahrens. . . . .	111
5.8	Abstandsverteilung der Massenschwerpunkte ganzer Ketten. . . . .	113
5.9	Skalenverhalten von mesoskopischen PI-Schmelzen. . . . .	115
5.10	Diffusion in mesoskopischen PI-Schmelzen. . . . .	116
5.11	Abschätzung der Persistenzlänge von Polyisopren-Schmelzen. . . . .	117
5.12	Diffusionskoeffizienten des Massenschwerpunkts von PI-Ketten. . . . .	118
6.1	Beispiel eines Proteins oder Heteropolymers auf einem 2D-Gitter. . . . .	122
6.2	Verschiedene Szenarien zur Qualität der freien Energie-Näherung. . . . .	126
6.3	Vergleich von freier Energie $F$ und potentieller Energie $U$ des Grundzustands im Falle des HP-Modells. . . . .	127
6.4	Einfache Näherung der freien Energie im HP-Modell für $N = 16$ . . . . .	128
6.5	Näherung der freien Energie im HP-Modell für $N = 16$ , mit Einschluß der Wechselwirkungen von zweitnächsten Nachbarn. . . . .	130
6.6	Näherung der freien Energie im HP-Modell für $N = 16$ , mit Einschluß expliziter Solvatationswechselwirkungen. . . . .	131
6.7	Einfache Näherung der freien Energie für diverse Gittermodelle. . . . .	132
R.1	Illustration diverser Monomertypen, welche als Bausteine zur Herstellung von Vinylpolymeren verwendet werden. . . . .	140
R.2	Idee eines neuen Vergrößerungsmechanismus. . . . .	143



# Index

- A**  
Abbildungsaufpunkt.....52, 67, 91, 102  
Adsorption.....5  
Algorithmus  
  Leap-frog.....13  
  Monte-Carlo.....16  
  Pivot.....17  
  Reverse MC.....29  
  Shake.....151  
  Simplex.....37  
  Struktur-Differenzen-Methode...39  
  Velocity-Verlet.....13  
athermaler Limes.....105
- B**  
Berendsen-Thermostat.....152  
Bewegungsgleichung  
  Hamilton'sche.....11, 18  
  Heisenberg'sche.....13  
  Langevin'sche.....14  
  Newton'sche.....15  
Bindungslänge.....22, 35  
Bindungswinkel.....22, 35  
Bjerrum-Länge.....54  
Boltzmann-Invertierung.....20  
Brown'sche Dynamik.....15
- C**  
Carboxymethylcellulose.....142  
Coarse-Graining.....*siehe*  
  Modellvergrößerung  
Computersimulation.....5  
  atomistische.....5, 22  
  mesoskopische.....6, 22  
  Molekulardynamik.....5  
  Monte Carlo.....5  
Computersimulationen.....9
- D**  
Debye'sche Abschirmlänge.....54  
Definition  
  Boltzmann-Invertierung.....20  
  Druck.....147  
  Gyrationsradius.....149
- Hydrodynamischer Radius.....149  
Kraftfeld.....10  
Kuhn-Länge.....149  
Paarverteilungsfunktion.....148  
Persistenzlänge.....149  
Phasenraum.....10  
RDF-a,b.....33  
Reorientierungszeit.....150  
Simplex.....37  
Strukturfaktor.....148  
Temperatur.....147  
Zielfunktion.....37  
Zustandssumme.....148  
Diffusionsregime.....80
- E**  
Einstein-Relation.....12  
Energie  
  elektrostatische.....54  
  freie.....19, 105, 121  
  approximierte.....124  
  exakte.....123  
  Gesamt-.....19  
  Grundzustand.....124  
  kinetische.....10  
  potentielle.....10, 49, 123  
  thermische.....54  
Energieerhaltung.....12  
Ensemble  
  isotherm-isobares.....14  
  kanonisches.....14  
  mikrokanonisches.....11, 14  
Entartung.....127  
Entropie.....5, 127, 137  
Ergodizitätshypothese.....11
- F**  
Faltung.....130  
Fluktuations-Dissipations-Theorem...15
- G**  
Gewichtungsfunktion.....34  
Gittersystem.....122  
Glättung.....*siehe* Potentialglättung

- Größenskalen ..... 6, 137  
Green-Kubo-Integral ..... 12  
Grundzustand ..... 16  
Gummi ..... *siehe* Polyisopren  
Gyrationsradius ..... 149
- H**
- H1H2P-Modell ..... 133  
H1P1P2-Modell ..... 133  
HA-Modell ..... 123  
Hamilton-Funktion ..... 10, 18  
Henderson-Theorem ..... 20  
HP-Modell ..... 123  
Hydrodynamischer Radius ..... 149  
Hydrogel ..... *siehe* Polyvinylalkohol
- I**
- Impulserhaltung ..... 12  
Integrator ..... 11, 12  
Inverses Problem ..... 28  
Irrflug ..... *siehe* Random Walk
- K**
- Kautschuk ..... *siehe* Polyisopren  
Konfiguration ..... 122  
Konformation ..... 123  
Kraftfeld ..... 5, 10, 16, 22  
    Anwendbarkeit ..... 25  
    atomistisches ..... 22  
    Definition ..... 10  
    Dichteabhängigkeit ..... 19, 95  
    Kettenlängenabhängigkeit ... 63, 95  
    Komponenten ..... 22, 35  
    mesoskopisches ..... 22, 32  
    Optimierungsschema ..... 36  
    Temperaturabhängigkeit ..... 19, 65  
    Terme ..... 23  
    relative Stärke ..... 35, 92
- L**
- Längenskalen ..... 28, 137  
Lösungsmittelqualität ..... 66, 142  
     $\theta$ -Bedingungen ..... 71  
    gute ..... 71  
Langevin-Thermostat ..... 15  
Lichtstreuung ..... 74  
Liouville'scher Satz ..... 12  
Liouville-Operator ..... 13
- M**
- Makroion ..... 2
- Markov-Prozeß ..... 16  
Maxwell-Boltzmann-Verteilung ..... 20  
Mean squared displacement ..... 150  
Mesoskala ..... 51, 95, 102  
Metropolis-Kriterium ..... 16, 17  
Mikrozustand ..... 10, 12  
Mittelwert  
    dynamischer ..... 12  
    statischer ..... 11  
Modellbildung ..... 5, 9, 25  
Modellparameter ..... 27  
Modellvergrößerung ..... 29, 32, 137  
    Anwendbarkeit ..... 140  
    materialspezifische ..... 30  
    Realitätsgehalt ..... 139  
Molekulardynamik ..... 10  
Molekularfeldnäherung ..... 15, 18, 121  
Monomersequenz ..... 123  
    gefaltete ..... 124  
    ungefaltete ..... 125  
Monomertypen ..... 140  
Monte-Carlo ..... 16
- N**
- Noether-Theorem ..... 12
- O**
- Optimierungsverfahren ..... 35  
    automatische ..... 35  
    Implementierung ..... 153  
    Reverse MC ..... 29  
    Schema ..... 31, 143  
    Simplex-Methode ..... 29, 37  
    Struktur-Differenzen-Methode ... 39
- P**
- Paarverteilungsfunktion ..... 28, 32, 148  
    partielle ..... 56  
Parametrisierung ..... 5, 25, 27  
    atomatische ..... 29  
Persistenzlänge ..... 149  
    Polyisopren-Schmelze ..... 117  
    Polyvinylalkohol-Systeme ..... 85  
Phasenraum ..... 10  
Phasenraumvolumen ..... 12  
Pivot-Algorithmus ..... *siehe* Algorithmus  
Polyacrylsäure ..... 3, 51  
    chemische Struktur ..... 3  
Polyelektrolyteffekt ..... 4  
Polyisopren ..... 101  
Polymerklassen ..... 2

- Copolymere ..... 2  
 Homopolymere ..... 1  
 Polyelektrolyte ..... 2  
 Polystyrol ..... 140  
 Polyvinylacetat ..... 79  
 Polyvinylalkohol ..... 79  
 Potential  
   Bindungslänge ..... 54, 92  
   Bindungswinkel ..... 55, 92  
   Buckingham ..... 23  
   effektives ..... 19, 140  
   Flüssigkeitstheorien ..... 20  
   Glättung ..... 42  
   intermolekulares ..... 22, 29  
   intramolekulares ..... 22  
   Kugel-Feder-Versteifung ..... 117  
   Lennard-Jones ..... 23, 41  
   Mehrkörper- ..... 19  
   numerisches ..... 24  
   Paarpotential ..... 121  
   paarweises ..... 19  
   stückweise analytisches ..... 24  
   Terme ..... 22  
   Tragfähigkeit ..... 138  
   WCA-Hartkern ..... 41  
 potential of mean force ..... 20  
 Predictor-corrector method ..... 21  
 Protein ..... 2  
 Proteinmodell  
   datenbankbasiertes ..... 133  
   einfaches ..... *siehe* Gittersystem  
 Proteinmodellierung ..... 121
- R**
- Random Walk ..... 30, 71  
 Reaktionsfeldnäherung ..... 54  
 Regressionsparameter ..... 124  
 Renormierung ..... 19  
 Rouse-Modell ..... 80
- S**
- Schmelze ..... 79, 101  
   Äquilibration ..... 82  
 Self-Avoiding Walk ..... 71  
 Simulation ..... 10, 15  
   atomistische ..... 10, 15, 80  
   Äquilibration ..... 82  
   Einzelketten- ..... 17  
   vergrößerte ..... 14, 32, 57  
 Simulationsprogramme  
   GROMOS ..... 152
- MD-Spherical ..... 153  
 Prism ..... 153  
 YASP ..... 151  
 Skaleneichung ..... 114  
 Skalenregime ..... 77  
 Skalenverhalten ..... 4, 71  
   Korrekturen ..... 72  
   Polyacrylsäure ..... 76  
   Polyisopren-Schmelze ..... 114  
   universelles ..... 72  
 Soft fluid ..... 21  
 Stokes-Einstein-Relation ..... 74  
 Strukturfaktor ..... 148  
 Strukturfunktion ..... 29  
 Superatom ..... 18, 32, 51
- T**
- Thermoplaste ..... 4  
 Thermostat .. *siehe* Langevin-Thermostat  
 Torsion ..... 22, 53  
 Trajektorie ..... 32  
 Trotter-Identität ..... 13
- U**
- United atom model ..... 30  
 Universalitätsklassen ..... 72
- W**
- Wechselwirkung .... *siehe auch* Potential  
   bindende ..... 19, 22  
   Mehrkörper- ..... 21  
   nicht-bindende ..... 19, 22, 121  
   paarweise ..... 124
- Z**
- Zeitentwicklungsoperator ..... *siehe*  
   Zeitpropagator  
 Zeitpropagator ..... 13  
 Zeitskalen ..... 137  
   Eichung ..... 114  
 Zielfunktion ..... 37, 56  
 Zustandssumme ..... 19  
 Zustandsvektor ..... 13



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Dirk Reith  
Sömmeringplatz 1 B  
D-55118 Mainz  
E-mail: Dirk.Reith@gmx.de  
geboren am 24. September 1971 in Bendorf (Rhein).

## Ausbildung

- |                   |   |
|-------------------|---|
| 1978 – 1979       | Abtei-Grundschule Bendorf-Sayn (Rhein)  |
| 1979 – 1982       | Grundschule St.Georg Lehmen a. d. Mosel   |
| 1982 – 1991       | Bischöfliches Cusanus Gymnasium Koblenz,<br>Allgemeine Hochschulreife am 6. Juni 1991   |
| 8/1991 – 10/1992  | Zivildienst<br>(Rettungsdienst des DRK, Kreisverband Koblenz-Stadt)   |
| 10/1992 – 7/1995  | Studium der Physik (Vordiplom 9/94) und Mathematik (Vordiplom 3/95) an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz   |
| 8/1995 – 8/1996   | ERASMUS-Stipendium für das Fach Physik<br>Studium und Projektarbeit (Arbeitsgruppe Exp. Ionenphysik) an der Universität von Uppsala, Schweden   |
| 9/1996 – 9/1998   | Wissenschaftliche Hilfskraft am FB Mathematik,<br>Zweitstudium Höheres Lehramt Mathematik/Physik,<br>Diplomarbeit in theoretischer Physik<br>am Max-Planck-Institut für Polymerforschung<br>(Diplom am 22. September 1998)                        |
| 10/1998 – 12/1998 | Projektarbeit<br>Arbeitsgruppe Biomolekulare Simulationen, RSC, an der Australian National University in Canberra, Australien   |
| 1/1999 – 6/2001   | Promotion in physikalischer Chemie<br>am Max-Planck-Institut für Polymerforschung,<br>Arbeitsgruppe „Theorie der Polymere“<br>Graduierung durch den Fachbereich Chemie und Pharmazie<br>der Johannes Gutenberg-Universität Mainz am 27. Juni 2001 |

