

Computersimulationen zum Einfluss topologischer Beschränkungen auf Polymere

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
DANIEL REITH
geboren in Gießen

Mainz, im Dezember 2011

1. Berichtersteller:
2. Berichtersteller:

Datum der mündlichen Prüfung: 30.03.2012

Computersimulationen zum Einfluss topologischer Beschränkungen auf Polymere

Topologische Beschränkungen beeinflussen die Eigenschaften von Polymeren. Im Rahmen dieser Arbeit wird mit Hilfe von Computersimulationen im Detail untersucht, inwieweit sich die statischen Eigenschaften von kollabierten Polymerringen, Polymerringen in konzentrierten Lösungen und aus Polymerringen aufgebauten Bürsten mit topologischen Beschränkungen von solchen ohne topologische Beschränkungen unterscheiden. Des Weiteren wird analysiert, welchen Einfluss geometrische Beschränkungen auf die topologischen Eigenschaften von einzelnen Polymerketten besitzen.

Im ersten Teil der Arbeit geht es um den Einfluss der Topologie auf die Eigenschaften einzelner Polymerketten in verschiedenen Situationen. Da allerdings gerade die effiziente Durchführung von Monte-Carlo-Simulationen von kollabierten Polymerketten eine große Herausforderung darstellt, werden zunächst drei Bridging-Monte-Carlo-Schritte für Gitter- auf Kontinuumsmodelle übertragen. Eine Messung der Effizienz dieser Schritte ergibt einen Beschleunigungsfaktor von bis zu 100 im Vergleich zum herkömmlichen Slithering-Snake-Algorithmus. Darauf folgt die Analyse einer einzelnen, vergrößerten Polystyrolkette in sphärischer Geometrie hinsichtlich Verschlaufungen und Knoten. Es wird gezeigt, dass eine signifikante Verknötung der Polystyrolkette erst eintritt, wenn der Radius des umgebenden Kapsids kleiner als der Gyrationradius der Kette ist. Des Weiteren werden sowohl Monte-Carlo- als auch Molekulardynamiksimulationen sehr großer Ringe mit bis zu einer Million Monomeren im kollabierten Zustand durchgeführt. Während die Konfigurationen aus den Monte-Carlo-Simulationen aufgrund der Verwendung der Bridging-Schritte sehr stark verknötet sind, bleiben die Konfigurationen aus den Molekulardynamiksimulationen unverknötet. Hierbei zeigen sich signifikante Unterschiede sowohl in der lokalen als auch in der globalen Struktur der Ringpolymere.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das Skalierungsverhalten des Gyrationradius R_G der einzelnen Polymerringe in einer konzentrierten Lösung aus völlig flexiblen Polymerringen im Kontinuum untersucht. Dabei wird der Anfang des asymptotischen Skalierungsverhaltens, welches mit dem Modell des "fractal globules" konsistent ist, erreicht.

Im abschließenden, dritten Teil dieser Arbeit wird das Verhalten von Bürsten aus linearen Polymeren mit dem von Ringpolymerbürsten verglichen. Dabei zeigt sich, dass die Struktur und das Skalierungsverhalten beider Systeme mit identischem Dichteprofil parallel zum Substrat deutlich voneinander abweichen, obwohl die Eigenschaften beider Systeme in Richtung senkrecht zum Substrat übereinstimmen. Der Vergleich des Relaxationsverhaltens einzelner Ketten in herkömmlichen Polymerbürsten und Ringbürsten liefert keine gravierenden Unterschiede. Es stellt sich aber auch heraus, dass die bisher verwendeten Erklärungen zur Relaxationsverhalten von herkömmlichen Bürsten nicht ausreichen, da diese lediglich den anfänglichen Zerfall der Korrelationsfunktion berücksichtigen. Bei der Untersuchung der Dynamik einzelner Monomere in einer herkömmlichen Bürste aus offenen Ketten vom Substrat hin zum offenen Ende zeigt sich, dass die Monomere in der Mitte der Kette die langsamste Relaxation besitzen, obwohl ihre mittlere Verrückung deutlich kleiner als die der freien Endmonomere ist.

Computer simulation studies on the influence of topological constraints on polymers

Topological constraints affect several properties of polymeric systems. In this thesis computer simulation studies shed light on differences between polymers with and without topological constraints. To this end single collapsed polymer rings, concentrated solutions of non-concatenated rings and polymer brushes made up of rings are studied extensively. Furthermore, it is investigated how geometric constraints affect the knotting of a single polymer chain.

In the first part of this thesis we investigate the influence of topology on properties of a single chain in different situations. An accurate sampling of the whole phase space of a collapsed single chain is a great challenge. Therefore three different effective bridging Monte Carlo moves are ported from lattice to continuum models. Gauging the efficiency of these three moves, a speedup in topological relaxation up to a factor of 100 compared to the slithering-snake algorithm can be reached. Afterwards, the knotting of a coarse-grained polystyrene chain in spherical confinement is analyzed. Significant knotting occurs as soon as the radius of the confining sphere falls below the chain's radius of gyration and becomes more pronounced with decreasing sphere radii. Furthermore we performed Monte Carlo and molecular dynamics simulations of collapsed polymer rings with a size of up to one million monomers. While the configurations created by Monte Carlo simulations are heavily knotted due to the use of chain bridging, the configurations created by molecular dynamics simulations remain unknotted. Significant differences in the local as well as the global structure of ring polymers are observed.

In the second part the scaling of the radius of gyration of rings in a concentrated solution of non-concatenated fully-flexible ring polymers is studied. We identify the onset of the asymptotic scaling behavior, where the rings start to scale like crumpled globules.

In the third part we compare the static and dynamic properties of ring polymer brushes, that are made up of non-concatenated ring polymers, with the static and dynamic properties of usual polymer brushes formed of linear chains. While density profile and scaling behavior coincide in the direction perpendicular to the grafting surface, the scaling of the radius of gyration for ring brushes and ordinary brushes parallel to the grafting surface differs. The relaxation behavior of ring brushes and regular brushes is similar again. However, the commonly used explanation of relaxation behavior of chains in brushes turns out to be only valid for initial and not for asymptotic relaxation. The slowest relaxation can be assigned to the monomers in the middle of the chains, although there the mean square displacement is significantly smaller than the mean square displacement of the monomers near the free end of chains.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Theoretische Grundlagen	5
1.1 Theoretische Polymerphysik	5
1.2 Numerische Simulationsmethoden	10
1.2.1 Monte-Carlo-Integration	11
1.2.2 Molekulardynamik	13
I Zum Einfluss der Topologie auf die Eigenschaften einzelner Polymerketten	17
2 Bridging Monte-Carlo-Schritte	19
2.1 Motivation	19
2.2 Beschreibung der Bridging-Schritte und der Erfüllung des detaillierten Gleichgewichts	20
2.2.1 Backbite-Schritt	20
2.2.2 Internal-Bridging-Schritt Typ II	22
2.2.3 Internal-Bridging-Schritt Typ I	24
2.2.4 Implementierung	25
2.3 Modell und Geschwindigkeitsanalyse	25
2.4 Zusammenfassung	28
3 Polystyrol in Miniemulsionstropfen	31
3.1 Motivation	31
3.2 Modell und verwendete Methoden	31
3.3 Knoten in kugelförmiger Geometrie	34
3.4 Zusammenfassung	37
4 Die innere Struktur kollabierter Polymerringe	39
4.1 Motivation	39
4.2 Modell und verwendete Methoden	41
4.3 Ergebnisse und Diskussion	44
4.4 Zusammenfassung und Ausblick	57

II	Zum Einfluss der Topologie auf die Eigenschaften von Polymerketten in Schmelzen	59
5	Zur Topologie von Polymerringschmelzen	61
5.1	Motivation	61
5.2	Modell und Simulationmethode	62
5.3	Ergebnisse und Diskussion	64
5.4	Performanz	68
5.5	Zusammenfassung	70
III	Zum Einfluss der Topologie auf die Eigenschaften von Polymerbürsten	73
6	Einfluss der Topologie auf die statischen Eigenschaften von Polymerbürsten	75
6.1	Einführung und Motivation	75
6.2	Modell und Simulationstechnik	77
6.3	Ergebnisse und Diskussion	78
6.4	Zusammenfassung	81
7	Einfluss der Topologie auf die dynamischen Eigenschaften von Polymerbürsten	85
7.1	Einführung und Motivation	85
7.2	Modell und Simulationmethode	87
7.3	Simulationsergebnisse für statische Eigenschaften von Polymerbürsten . .	88
7.4	Relaxationszeiten	92
7.5	Zusammenfassung	99
	Zusammenfassung und Ausblick	103
	Publikationsverzeichnis	107
	Abbildungsverzeichnis	109
	Tabellenverzeichnis	113
	Literaturverzeichnis	115

Einleitung

Das Verhalten von Polymeren steht im Zentrum zahlreicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen in der Physik, der Chemie und der Biologie. Polymere sind lange, aus identischen Einheiten, den sogenannten Monomeren, aufgebaute Makromoleküle. Materialien des täglichen Lebens wie Kunststoff bestehen ebenso aus Polymeren wie viele Grundbausteine für biologische Prozesse. Beispiele für solche Biopolymere bilden die Träger der Erbinformation (DNA) oder auch Proteine, die von lebenden Organismen erzeugt werden. Die Erforschung von Polymersystemen kann demnach dazu beitragen, die Materialeigenschaften von Kunststoffen zu verbessern oder das Verständnis bestimmter komplexer biologischer Prozesse innerhalb der Zelle voranzutreiben. Dies sind nur ein paar Beispiele, die die Wichtigkeit der wissenschaftlichen Beschäftigung mit Polymersystemen belegen. Polymerketten unterliegen zahlreichen topologischen Beschränkungen, insofern ihre Bewegungsfreiheit durch Verschlaufungen von Teilketten eingeschränkt wird. Der Einfluss dieser topologischen Beschränkungen auf die Eigenschaften von Polymerketten in verschiedenen Situationen ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Dabei wird im Detail untersucht, inwieweit sich die Eigenschaften von kollabierten Polymerringen, Polymerringen in konzentrierten Lösungen und aus Polymerringen aufgebauten Bürsten mit topologischen Beschränkungen von solchen ohne topologische Beschränkungen unterscheiden. Des Weiteren wird analysiert, welchen Einfluss geometrische Beschränkungen auf die topologischen Eigenschaften von einzelnen Polymerketten besitzen.

Da einzelne Monomere oft bereits eine sehr komplexe Struktur besitzen können, ist eine exakte Beschreibung kompletter Polymerketten häufig nicht mehr möglich. Aus diesem Grund versucht die Polymerphysik mit statistischen Methoden und sinnvollen Approximationen, eine Beschreibung von einzelnen Polymeren und aus Polymeren bestehenden Systemen zu erreichen [1]. Dabei wird die genaue chemische Struktur der Monomere unter Beibehaltung der wesentlichen Eigenschaften je nach Abstraktionsgrad unterschiedlich stark vernachlässigt. Damit rücken die die gesamte Polymerkette betreffenden Parameter wie die Kettenlänge und -steifheit ins Zentrum der Untersuchung. Von herausragendem Interesse ist das Skalierungsverhalten solcher Ketten, das über die Änderung bestimmter thermodynamischer Eigenschaften (zum Beispiel die Ausdehnung der Kette) bei wachsender Kettenlänge Aufschluss gibt [2]. Während sich durch diese Approximation bei bestimmten Polymeren die thermodynamischen Eigenschaften quantitativ reproduzieren lassen, führt eine zu starke Näherung bei Biopolymeren aufgrund ihrer komplexen Struktur jedoch lediglich zu einer Gewinnung qualitativer Informationen.

Das einfachste Modell der theoretischen Polymerphysik zur Beschreibung einer einzelnen Polymerkette ist das der idealen Kette. Bei diesem Modell werden jegliche Korrelationen zwischen einzelnen Monomeren der Kette vernachlässigt. Dies führt dazu, dass sich eine ideale Kette wie eine Zufallsbewegung ("Random-Walk") verhält. Allerdings verändern sich diese Eigenschaften, sobald man von idealen zu realen Polymerketten

übergeht. Reale Ketten unter guten Lösungsmittelbedingungen nehmen aufgrund der Abstoßung der einzelnen Monomere deutlich ausgedehntere Konfigurationen als ideale Ketten ein. Auch ihre Eigenschaften lassen sich wieder durch eine Zufallsbewegung beschreiben, bei der jedoch die Monomere der Kette nicht überlappen dürfen (“Self-Avoiding-Walk“).

Allerdings sind in der theoretischen Polymerphysik nicht nur das Verhalten und die Eigenschaften einzelner Ketten von Interesse, sondern auch komplexere Systeme, die aus solchen Modellketten aufgebaut sind. Neben Polymerlösungen oder -schmelzen zählen dazu auch in bestimmte Geometrien eingeschlossene Ketten oder aber sogenannte Polymerbürsten, bei denen die Ketten mit einem Ende auf ein Substrat aufgepfropft sind. Theoretisch werden diese Systeme oftmals mit Hilfe von sogenannten Skalierungsansätzen beschrieben. Dabei wird untersucht, wie sich die Eigenschaften des Systems bei einer Änderung der Längen der einzelnen Ketten oder aber auch bei variierender Dichte verhalten. Grundlage all solcher Skalierungsansätze bildet die Separation der Längenskalen. Diese Separation besagt, dass einzelne Effekte bzw. Wechselwirkungen auf bestimmten Längenskalen dominieren und auf anderen nicht relevant sind.

Längen, auf denen bestimmte Effekte noch keine Rolle spielen, lassen sich in sogenannte Blobs zusammenfassen. Die Entwicklung der Blob-Modelle geht dabei vor allem auf de Gennes zurück, der unter anderem dafür 1991 den Nobelpreis für Physik erhielt. Auch das Verhalten von halbverdünnten Polymerlösungen und Polymerbürsten lässt sich durch die Einführung von Blobs beschreiben. Allerdings funktionieren diese Beschreibungen nur, solange sich Polymerketten bzw. Teilstücke der Ketten beliebig durcheinander hindurchbewegen können. In der Realität und auch in chemisch realistischeren Modellen ist aber genau dies nicht möglich, was unter den Begriff der oben erwähnten topologischen Beschränkungen (“Entanglements“) fällt. Befinden sich nun viele Polymerketten in einem System, ist es jeder einzelnen Kette nur möglich, sich in einer schlangenartigen Bewegung entlang ihrer Kettenkontur zu bewegen. Dies wird als Reptation bezeichnet. Mit Hilfe dieser Bewegung ist es frei beweglichen Polymeren mit zwei Enden nach wie vor möglich, jede beliebige Konfiguration zu erreichen [3]. Lediglich die Art, wie solche Ketten von einem in einen anderen Zustand gelangen, hängt davon ab, ob topologische Beschränkungen beachtet werden oder nicht. Aus diesem Grund spielen topologische Beschränkungen nur bezogen auf die dynamischen nicht aber bei den statischen Eigenschaften solcher Systeme eine Rolle.

Ringpolymere können aufgrund der fehlenden Kettenenden keine Reptationsbewegung ausführen. Die Auswirkungen, die dies auf die Eigenschaften und die Struktur von Ringpolymeren hat, ist aktueller Forschungsgegenstand in der Polymerphysik. Bereits Ende der 1980er Jahre postulierten Grosberg et al., dass ein kollabiertes Ringpolymer bei Berücksichtigung von topologischen Beschränkungen einen Gleichgewichtszustand besitzt, der sich von dem einer kollabierten Kette mit offenen Enden unterscheidet [4]. Dieser als “crumpled globule“ bezeichnete Zustand konnte für einzelne Ringpolymere bisher weder im Experiment noch in Computersimulationen beobachtet werden. Allerdings deuten experimentelle Ergebnisse darauf hin, dass die Chromosomen im menschlichen Zellkern während der Interphase solch eine “crumpled globule“-artige Struktur besitzen [5]. Daher wird momentan diskutiert, ob diese Anordnung während der Interphase mit Hilfe einer Schmelze aus nicht-verketteten Ringpolymeren modelliert werden

kann. Kürzlich konnte für eine konzentrierte Lösung von nicht-verketteten Ringschmelzen mit Hilfe von Computersimulationen gezeigt werden, dass das Skalierungsverhalten der einzelnen Ringe mit dem des “crumpled globules“ konsistent ist [6]. Die vorliegende Doktorarbeit möchte mehrere Aspekte dieser aktuellen Diskussion beleuchten. Zunächst wurden dafür Computersimulationen eines kollabierten Polymerrings mit und ohne topologische Beschränkungen durchgeführt. Zwar können die hier diskutierten Ergebnisse die Frage nach dem Grundzustand eines kollabierten Polymerrings nicht abschließend klären, allerdings ergeben sich aus den durchgeführten Simulationen erste Indizien dafür, dass sich die “crumpled globule“-artige Struktur ab einer Ringgröße von mehr als 262208 Monomeren herauszubilden beginnt. Des Weiteren wird gezeigt, dass die Abschirmung der abstoßenden Wechselwirkung durch benachbarte Ketten oder Segmente im Fall von Ringpolymeren mit topologischen Beschränkungen nicht funktioniert. Damit ist dann auch eine Beschreibung durch Blobs nicht mehr möglich. Als zweiter Aspekt wird das Skalierungsverhalten des Gyrationradius R_G der einzelnen Polymerringe in einer konzentrierten Lösung aus völlig flexiblen Polymerringen im Kontinuum untersucht. Für den Beginn des asymptotischen Skalierungsverhaltens existiert eine theoretische Abschätzung von Vettorel et al. [7], die später von Halverson et al. [6] weiterentwickelt wurde. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen bestätigen diese Abschätzung für ein in der Literatur bisher noch nicht betrachtetes Modell.

Des Weiteren werden die strukturellen Unterschiede zwischen herkömmlichen Polymerlösungen und Lösungen aus Polymerringen zum Anlass genommen, das Verhalten von Bürsten aus linearen Polymeren mit dem Verhalten von Ringpolymerbürsten zu vergleichen. Dabei zeigt sich, dass die Struktur und das Skalierungsverhalten beider Systeme bei identischem Dichteprofil parallel zum Substrat deutlich voneinander abweichen, obwohl die Eigenschaften beider Systeme in Richtung senkrecht zum Substrat übereinstimmen. Für die Komponente des Gyrationradius der einzelnen Ringe in einer Ringpolymerbürste wird parallel zum Substrat ein Skalierungsverhalten wie $R_{g,xy} \propto N^{0.4}$ identifiziert. Der Exponent entspricht dabei dem Exponenten von Ringpolymeren im mittleren Skalierungsbereich für Schmelzen aus Polymerringen. Für diese Übereinstimmung existiert bisher keine theoretische Erklärung. Eine Untersuchung der dynamischen Eigenschaften wie der Korrelationszeit beider Systeme kann keine signifikanten Unterschiede feststellen. Allerdings wird dies sicherlich auch durch das bisher fehlende Verständnis der dynamischen Eigenschaften von Polymerbürsten im Gleichgewicht erschwert. Es kann gezeigt werden, dass das für herkömmliche Polymerbürsten bisher akzeptierte theoretische Modell [8] lediglich für eine Erklärung der Beginn der Relaxation herangezogen werden kann. Für eine Erklärung der realen Relaxationszeit selbst für moderate Kettenlängen unterhalb der Verschlaufungslänge reicht dieses Modell jedoch nicht aus.

Topologische Beschränkungen induzieren Änderungen in der inneren Struktur von Polymeren. Dies kann nicht nur beobachtet, sondern auch quantifiziert werden. Als Maß für die Selbstverschlaufung (“Self-Entanglements“) einer einzelnen Polymerkette kann dabei ihre Verknotung dienen. Exemplarisch wird im Rahmen dieser Arbeit die Verknotung einer Polystyrolkette unter guten Lösungsmittelbedingungen diskutiert, die in einer sphärischen Geometrie eingeschlossen ist. Am Max-Planck-Institut für Polymerforschung werden aktuell solche Experimente durchgeführt. In diesen befindet sich eine Polystyrolkette in einem Miniemulsionstropfen aus Toluol, der wiederum von Wasser umgeben ist.

Da Toluol ein gutes Lösungsmittel für Polystyrol darstellt, Wasser dagegen nicht, wird die Kette auf diese Weise in einer sphärischen Geometrie eingeschlossen. Die in dieser Arbeit dazu durchgeführten Simulationen sollen einen groben Schätzer für die Verknötung solcher Ketten in diesen Experimenten liefern.

Die Simulation aktueller Fragestellungen der theoretischen Polymerphysik benötigt neben spezialisierten Algorithmen auch viel Rechenzeit. Vor allem die Simulation von kollabierten Polymeren ist mit herkömmlichem lokalen Metropolis-Monte-Carlo nur bedingt möglich. Zu diesem Zweck diskutiert die Arbeit verschiedene Möglichkeiten zur effizienten Berechnung solcher Situationen. Hierbei kommt dem Einsatz von sogenannten Rebridging-Schritten, die die Polymerkette lokal zerschneiden und in einer anderen Form wieder zusammensetzen, eine besondere Bedeutung zu. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Adaption und Diskussion dreier solcher bisher nur für Gittermodelle verfügbaren Rebridging-Schritte für Polymere im Kontinuum. Neben der methodischen Weiterentwicklung bestehender Algorithmen wurden die in dieser Arbeit benötigten Molekulardynamiksimulationen ausschließlich mit Hilfe von GPU-Computing und dem HooMD-blue Code[9] durchgeführt. GPU-Computing ist dabei ein relativ neuer Trend, der sich die Rechenleistung aktueller Grafikkarten zur Lösung wissenschaftlicher Probleme zunutze macht. Ist der entsprechende Algorithmus massiv parallelisierbar, lässt sich eine zu etwa 70 CPU-Kernen vergleichbare Leistung aus einer aktuellen Consumer-Grafikkarte vom Typ GTX580 herausholen. Nur so war es möglich, die für diese Arbeit benötigten Simulationen überhaupt durchführen zu können. Allerdings zeigt diese Arbeit auch erneut, dass bei der Verwendung von cleveren Monte-Carlo-Algorithmen selbst für Ringe von einer Länge von bis zu einer Millionen Monomeren auf einem einzelnen CPU-Kern aussagekräftige Ergebnisse zur topologischen Relaxation erzeugt werden können.

Die vorliegende Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Nach einer knappen Rekapitulation der theoretischen Grundlagen in Kapitel 1 beschäftigt sich Teil I dieser Arbeit mit dem Einfluss von topologischen Beschränkungen und Knoten auf die Eigenschaften von einzelnen Polymerketten. Zunächst werden in Kapitel 2 topologieverletzende Monte-Carlo-Schritte für eine einzelne Polymerkette im Kontinuum diskutiert und ihre Effizienz gemessen. Im Zentrum von Kapitel 3 stehen die theoretische Beschreibung einer in einem Miniemulsionstropfen eingeschlossenen, einzelnen Polystyrolkette, sowie die Frage, ab wann eine signifikante Verknötung dieser Polystyrolkette zu erwarten ist. Untersucht wird dabei vor allem, ab welchem Tropfenradius bei gegebenem Molekulargewicht diese signifikante Verknötung eintritt. Kapitel 4 beschäftigt sich anschließend mit den Unterschieden zwischen der inneren Struktur von kollabierten Ringpolymeren mit topologischen Beschränkungen und der inneren Struktur von solchen ohne topologische Beschränkungen. In diesem Kapitel wird auch die volle Stärke der in Kapitel 2 diskutierten topologieverletzenden Monte-Carlo-Schritte deutlich. Der zweite Teil dieser Arbeit, Kapitel 5, hat dann die innere Struktur von nicht-verschlaufte Polymerringen in konzentrierten Lösungen zum Thema. Dort wird untersucht, inwieweit sich diese innere Struktur von der offener Polymerketten im selben Kontext unterscheidet. Im abschließenden Teil dieser Arbeit (Teil III) werden dann die Struktur und die Eigenschaften von aus nicht-verschlaufte Polymerringen aufgebauten Bürsten untersucht und mit der Struktur und den Eigenschaften von gewöhnlichen Polymerbürsten mit identischem Dichteprofil verglichen. Dabei widmet sich Kapitel 6 den statischen und Kapitel 7 den dynamischen Eigenschaften dieser Systeme.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Theoretische Polymerphysik

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, bildet das Modell der idealen Kette das einfachste Modell der theoretischen Polymerphysik. In diesem Modell werden jegliche Korrelationen zwischen einzelnen Monomeren der Kette vernachlässigt. Dies führt dazu, dass sich die ideale Kette wie eine Zufallsbewegung (“Random-Walk“) verhält. Nach Referenz [2] zeichnet sich eine ideale Kette insbesondere durch gaußverteilte Komponenten des End-zu-End-Vektors R_E , einen Gyrationradius $R_G \propto N^{1/2}$ und Streuverhalten $\propto q^{-2}$ aus. Allerdings verändern sich diese Eigenschaften, sobald man von idealen zu realen Polymerketten übergeht. Reale Ketten unter guten Lösungsmittelbedingungen nehmen aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Monomeren deutlich ausgedehntere Konfigurationen als ideale Ketten ein. Sie besitzen die gleichen universellen Eigenschaften wie eine sich selbst vermeidende Zufallsbewegung (“Self-Avoiding-Walk“). Ihr Gyrationradius skaliert wie $R_G \propto N^\nu$ und ihr Streuverhalten wie mit $\propto q^{-1/\nu}$. Bereits der Exponent ν lässt sich an dieser Stelle nicht mehr analytisch berechnen. Flory approximierte den Exponenten ν der realen Kette mit physikalischen Argumenten zu $\nu \approx 3/5$ [10]. Numerische Rechnungen lieferten allerdings einen Wert $\nu \approx 0.588$ [11].

Neben dem Verhalten und den Eigenschaften von derartigen einzelnen Ketten beschäftigt sich die theoretische Polymerphysik hauptsächlich mit komplexeren Systemen, die aus solchen Modellketten aufgebaut sind. Dazu gehören Polymerlösungen oder -schmelzen, aber auch in bestimmten Geometrien eingeschlossene Ketten und Polymerbürsten, die aus auf ein Substrat aufgepfropften Ketten aufgebaut sind. Theoretisch werden solche Systeme dann oftmals mit Hilfe von Skalierungsansätzen beschrieben. Grundlage all solcher Skalierungsansätze ist dabei die Separation der Längenskalen. Diese Separation tritt zum Beispiel bei einer Polymerkette auf, die an beiden Enden gezogen wird. Dadurch wird die Polymerkette gestreckt und ihre globale Struktur ändert sich. Solange sie allerdings nicht zu stark gestreckt wird, bleibt ihre lokale Struktur erhalten. Der Abstand auf dem die Polymerkette ihre Konfiguration verändert, kann man durch die Einführung von Blobs visualisieren. Innerhalb dieser Blobs verhält sich die Kette ungestört. Die Konstruktion solcher Blobs ist allerdings nicht auf eine einzelne Kette unter Streckung limitiert, sondern kann für eine Vielzahl von aus Polymerketten bestehenden Systemen durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden kollabierte Polymerringe, Polymerlösungen und Polymerbürsten betrachtet. Auch für diese Kontexte ist die Konstruktion einer Blob-Beschreibung möglich und soll daher an dieser Stelle skizziert werden. In Abbildung 1.1 sind diese drei Kontexte dargestellt.

Den ersten Kontext bildet die Beschreibung des Verhaltens einer einzelnen Polymerkette in Abhängigkeit der Lösungsmittelqualität bzw. der Temperatur. Während die

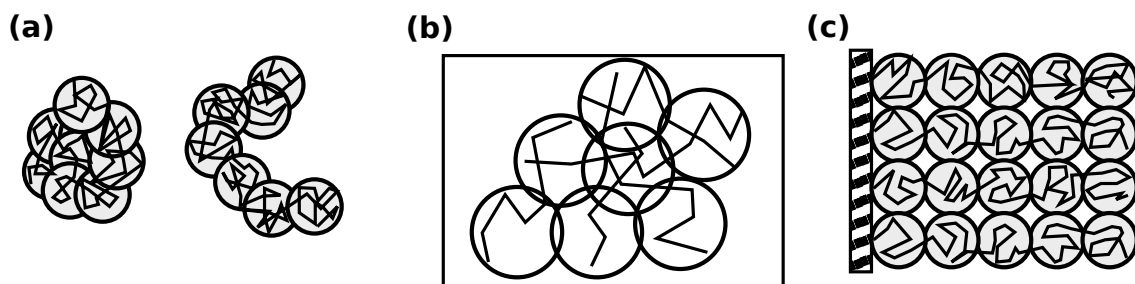


Abbildung 1.1: Blob-Konstruktion in drei verschiedenen Kontexten: Thermische Blobs für eine einzelne Kette unter schlechten und guten Lösungsmittelbedingungen (a), für Ketten in einer halbverdünnten Lösung (b) und einer Polymerbürste (c).

Polymerkette unter guten Lösungsmittelbedingungen eine ausgestreckte Konfiguration einnimmt, wie sie vom Modell der realen Kette beschrieben wird, kollabiert die Polymerkette unter schlechten Lösungsmittelbedingungen in einen kompakten Zustand (vergleiche Abbildung 1.1a). Der darüber hinausgehende Einfluss der Lösungsmittelqualität auf eine ausgestreckte oder eine kollabierte Kette kann mit der Einführung einer thermalen Längenskala (“Thermal Blob“) beschrieben werden, was im Folgenden näher beleuchtet werden soll. Die folgende Darstellung orientiert sich von ihrem Aufbau her an Referenz [1]. Dabei bezeichnet die thermale Blobgröße ξ_T die Längenskala, auf der die Wechselwirkung zwischen den Monomeren eine Rolle zu spielen beginnt. Innerhalb der thermalen Blobs ist die Wechselwirkung zwischen den Monomeren nicht entscheidend und die Ketten verhalten sich dort ideal. Die Blobgröße entspricht dabei genau der Längenskala bei der die Wechselwirkungsenergie der Monomere von der gleichen Größenordnung wie die thermische Energie $k_B T$ ist. Daher befinden sich innerhalb eines thermalen Blobs g_T -Monomere, die eine Random-Walk-artige Konfiguration einnehmen. Es gilt dann [1, 2]

$$\xi_T \approx b g_T^{1/2}, \quad (1.1)$$

wobei b die Bindungslänge, also den Abstand zweier Monomere entlang der Kette, und g_T die Anzahl der Monomere pro thermischem Blob bezeichnet. Die beiden Parameter ξ_T und g_T können nun mit Hilfe des Flory-Ansatzes für die Energie der Wechselwirkung zwischen den Monomeren bestimmt werden. Dieser Ansatz besagt, dass die Monomere innerhalb eines Polymers mit N -Monomeren der Größe R ohne jegliche Korrelationen gleichverteilt sind. Die Dichte $\frac{N}{R^3}$ ist also konstant und die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein zweites Monomer im Excluded-Volume v eines Monomers befindet, lässt sich daher mit $v \frac{N}{R^3}$ angeben. Dabei ist das Excluded-Volume v eines Monomers als

$$v = \int (1 - \exp[-U(r)/(k_B T)]) d^3 r \quad (1.2)$$

definiert, wobei $U(r)$ dem Wechselwirkungspotential zwischen zwei Monomeren entspricht. Das Excluded-Volume v kann auch als Nettobetrag der Zweiteilchenwechselwirkung aufgefasst werden, da v je nach konkreter Form der Wechselwirkung $U(r)$ auch negative Werte annehmen kann. Belegt man jeden dieser Kontakte mit einer Energie-

strafe von $k_B T$, erhält man für eine Kette aus N -Monomeren eine Gesamtenergie

$$F_{int} = k_B T v \frac{N^2}{R^3}, \quad (1.3)$$

die je nach Vorzeichen von v positive oder negative Werte annehmen kann. Für die weiteren Betrachtungen ist allerdings nur noch die absolute Zweiteilchenwechselwirkung $|v|$ von Bedeutung, da die folgenden Überlegungen dann sowohl für gute als auch für schlechte Lösungsmittelbedingungen gültig sind. Da die thermische Blobgröße ξ_T die Längenskala bezeichnet, auf der die Flory-Energie in etwa der thermalen Energie entspricht, lässt sich die Energie eines Blobs mit der thermalen Energie $k_B T$ gleichsetzen und es ergibt sich

$$k_B T |v| \frac{g_T^2}{\xi_T^3} \approx k_B T. \quad (1.4)$$

Die Kombination der beiden Gleichungen 1.1 und 1.4 liefert dann für die Anzahl der Monomere in einem thermischen Blob

$$g_T \approx \frac{b^6}{v^2} \quad (1.5)$$

und für die Größe des thermischen Blobs

$$\xi_T \approx \frac{b^4}{|v|}. \quad (1.6)$$

Mit Hilfe der Gleichungen 1.5 und 1.6 lassen sich nun verschiedene Fälle bzw. Grenzfälle unterscheiden. Für $|v| < b^3 N^{-1/2}$ ergibt sich eine thermische Blobgröße, die größer als die eigentliche Ausdehnung der Kette ist ($\xi_T > R_0$). In solch einem Fall verhält sich die Kette nahezu ideal. Für $|v| \approx b^3$ entspricht die Größe des thermischen Blobs in etwa der eines Monomers ($\xi_T \approx b$). Dies führt im Fall $v \approx b^3$ zu einer komplett geschwollenen Kette unter athermalen Lösungsmittelbedingungen und im Fall $v \approx -b^3$ zu einer völlig kollabierten Kette unter Nichtlösungsmittelbedingungen. Im Bereich $b^3 N^{-1/2} < |v| < b^3$ ist ein thermisches Blob größer als ein Monomer aber kleiner als die ganze Kette. Die Kette ist dann teilweise geschwollen unter guten Lösungsmittelbedingungen oder teilweise kollabiert unter schlechten Lösungsmittelbedingungen. Im ersten Fall lässt sich der End-zu-End-Abstand der Kette als Self-Avoiding-Walk der einzelnen thermischen Blobs ausdrücken. Es ergibt sich dann

$$R \approx \xi_T \left(\frac{N}{g_T} \right)^\nu \approx b \left(\frac{v}{b^3} \right)^{2\nu-1} N^\nu \quad (1.7)$$

mit $\nu \approx 0.588$. Der Fall einer geschwollene Kette unter schlechten Lösungsmittelbedingungen lässt sich durch einen Random-Walk der thermischen Blobs in beschränkter Geometrie modellieren [1].

Den zweite Kontext in dem eine Blob-Konstruktion durchgeführt werden kann bilden Polymerlösungen unter guten Lösungsmittelbedingungen. Das Verhalten der Ketten lässt sich dort durch die Berücksichtigung einer weiteren Längenskala, also der Einführung eines weiteren Blobs, beschreiben. Im Fall von geringer Konzentration sind die einzelnen

Polymerketten so weit voneinander entfernt, dass sich jede Kette wie die im vorherigen Abschnitt beschriebenen realen Ketten unter guten Lösungsmittelbedingungen verhält. Eine Änderung dieses Verhaltens tritt erst ein, wenn die Ketten beginnen, sich gegenseitig zu überlappen. Dies geschieht bei der sogenannten Überlappungskonzentration ϕ^* , wenn der Volumenanteil des Gesamtsystems den Volumenanteil jeder einzelnen Kette überschreitet. Diese Überlappungskonzentration kann unter Verwendung von Gleichung 1.7 mit

$$\phi^* \approx \frac{Nb^3}{R^3} \approx \left(\frac{b^3}{v}\right)^{6\nu-3} N^{1-3\nu} \quad (1.8)$$

und $\nu \approx 0.588$ angegeben werden. Ist die Konzentration höher als die Überlappungskonzentration, beginnen die Ketten zu überlappen und die Lösung wird dann als halbverdünnt bezeichnet. Allerdings gilt $\phi^* < \phi \ll 1$ und der Volumenanteil in halbverdünnten Lösungen ist immer noch sehr klein. Auch in diesem Fall lässt sich nun wieder eine entscheidende Längenskala, die Korrelationslänge ξ , identifizieren. Betrachtet man Bereiche kleiner als die Korrelationslänge ξ , ist jedes Monomer von Monomeren der gleichen Ketten bzw. hauptsächlich von Lösungsmittelpartikeln umgeben. Aus diesem Grund verhalten sich Segmente einer Kette der Größe ξ wie Ketten in einer verdünnten Lösung und ihre Größe kann mit Hilfe von Gleichung 1.7 als

$$\xi \approx b \left(\frac{v}{b^3}\right)^{2\nu-1} g^\nu, \quad (1.9)$$

wobei wiederum $\nu = 0.588$ ist, ausgedrückt werden. g bezeichnet dabei die Anzahl der Monomere in einem Volumen mit dem Durchmesser der Korrelationslänge. Zusätzlich gilt allerdings auch noch die Nebenbedingung

$$\phi \approx \frac{gb^3}{\xi^3}, \quad (1.10)$$

d.h. die Konzentration im Inneren eines solchen Korrelationsblobs muss der der gesamten Lösung entsprechen. Kombiniert man diese beiden Gleichungen 1.9 und 1.10, erhält man nach einiger Algebra für die Korrelationslänge

$$\xi \approx b \left(\frac{b^3}{v}\right)^{(2\nu-1)/(3\nu-1)} \phi^{-\nu/(3\nu-1)} \quad (1.11)$$

und für die Anzahl der Monomere in solch einem Korrelationsblob

$$g \approx \left(\frac{b^3}{v}\right)^{3(2\nu-1)/(3\nu-1)} \phi^{-1/(3\nu-1)} \quad (1.12)$$

in Abhängigkeit von der Konzentration ϕ . Mit $\nu \approx 0.588$ ergibt sich dann für die Korrelationslänge $\xi \propto \phi^{-0.76}$ bzw. für die Anzahl an Monomeren pro Korrelationsblob $g \propto \phi^{-1.3}$. Die überlappenden Ketten schirmen die Excluded-Volume-Wechselwirkung auf Längenskalen größer als der Korrelationslänge ξ ab. Dies führt dazu, dass die Polymere als Random-Walks der Korrelationsblobs

$$R \approx \xi \left(\frac{N}{g}\right)^{1/2} \quad (1.13)$$

dargestellt werden können. Halbverdünnte Lösungen verhalten sich also auf dieser Skala wie eine Polymerschmelze, wobei die einzelnen Polymere allerdings aus den Korrelationsblobs und nicht aus den ursprünglichen Monomeren aufgebaut sind. Damit ergeben sich für eine Polymerkette in einer halbverdünnten Lösung insgesamt drei verschiedene Skalierungsbereiche [1]:

- (i) Auf Längenskalen kleiner als die thermale Blobgröße ξ_T verhalten sich die Ketten ideal, da die Excluded-Volume-Wechselwirkungen schwächer als die thermische Energie sind. Die Untersegmente der Kette wachsen dort proportional zu $1/2$, d.h. $R \propto N^{1/2}$.
- (ii) Im Bereich größer als die thermale Blobgröße aber kleiner als die Größe der Korrelationsblobs lässt die abstoßende Wechselwirkung die Kette anschwellen. Eine Abschirmung durch die umgebenden Ketten findet in diesem Bereich noch nicht statt.
- (iii) Auf Längenskalen größer als die Korrelationslänge ξ werden die abstoßenden Wechselwirkungen vollständig durch die umgebenden Ketten abgeschirmt und die Kette kann als Zufallsbewegung (“Random-Walk“) der Korrelationsblobs dargestellt werden.

Vergleicht man die Abhängigkeiten der thermalen Blobgröße (Gl. 1.6) mit denen der Korrelationsblobgröße (Gl. 1.11), fällt auf, dass nur die Korrelationsblobgröße ξ und nicht die thermale Blobgröße ξ_T von der Konzentration ϕ der Polymerlösung abhängig ist. Falls $\xi \approx \xi_T$ gilt, die Korrelationsblobgröße also der Größe der thermalen Blobs entspricht, verschwindet der Skalierungsbereich (ii). Durch Gleichsetzen der Gleichungen 1.6 und 1.11 kann die entsprechende Konzentration

$$\phi^{**} \approx \frac{v}{b^3} \quad (1.14)$$

ermittelt werden. Falls für die Konzentration einer Polymerlösung $\phi > \phi^{**}$ gilt, verhalten sich die Ketten auf allen Längenskalen ideal. In athermalen Lösung, wo die thermalen Blobs einen Durchmesser in der Größenordnung eines Monomers haben ($\xi_T \approx b$), verschwindet hingegen Regime (iii), da für die Übergangskonzentration $\phi^{**} \approx 1$ gilt. Die Ketten sind also bei allen Konzentrationen teilweise geschwollen. Nur für Schmelzen ist für solch einen Fall das Excluded-Volume komplett abgeschirmt ($\xi \approx b \approx \xi_T$ falls $\phi = 1$).

Den dritte Kontext, in dem eine Beschreibung mit Blobs möglich ist, bilden Polymerbürsten, welche aus auf einem Substrat aufgepropften Polymerketten aufgebaut sind. Ist ihre Propfungsdichte σ_g ausreichend hoch gewählt, bildet die gepropften Ketten eine sich überlappende Schicht aus vertikal zum Substrat ausgerichteten Einzelketten. Diese sich überlappende Schicht verhält sich dann wie eine halbverdünnte Lösung. Dabei wird die Korrelationslänge in der Schicht durch

$$\xi \approx \frac{1}{\sqrt{\sigma}}, \quad (1.15)$$

also den Abstand zwischen den einzelnen Propfungspunkten, bestimmt. Diese Korrelationslänge der Schicht bildet zugleich den Durchmesser der Blobs. Überlappende Blobs

benachbarter Ketten stoßen sich dabei mit einer Energie der Größenordnung $k_B T$ ab, so dass sich die Blobs einer Kette senkrecht zum Substrat aufreihen (siehe Fig. 1.1c). Innerhalb eines solchen Korrelationsblobs spüren die einzelnen Monomere wiederum nur die Monomere der eigenen Kette und das Lösungsmittel. Für den Fall der athermalen Lösung verhalten sich die Monomere innerhalb eines Korrelationsblobs also wie ein Self-Avoiding-Walk. Ihre Anzahl pro Korrelationsblob bestimmt sich zu

$$g \approx \left(\frac{\xi}{b}\right)^{1/\nu} \approx \sigma^{-1/(2\nu)} b^{-1/\nu}. \quad (1.16)$$

Damit erhält man also

$$\frac{N}{g} \approx N \sigma^{1/(2\nu)} b^{1/\nu} \quad (1.17)$$

Korrelationsblobs pro Kette. Die Alexander-de-Gennes-Näherung sieht eine Bürste als gestreckte Anordnung von Korrelationsblobs [12, 13]. Daher lässt sich dann die Höhe des Brushes mit

$$H \approx \xi \frac{N}{g} \approx N \sigma^{(1-\nu)/(2\nu)} b^{1/\nu} \quad (1.18)$$

angeben und auf ein Dichteprofil der Form

$$\phi \approx \begin{cases} b^3 g / \xi^3 \approx (\sigma b^2)^{(3\nu-1)/(2\nu)}, & \text{für } z < H \\ 0, & \text{für } z > H. \end{cases} \quad (1.19)$$

schließen. Dabei wird allerdings vorausgesetzt, dass die Ketten innerhalb der Bürste gleichförmig gestreckt sind und sich das freie Ende jeder Kette auf Bürstenhöhe H oberhalb des Substrats befindet. Die Dichte der Bürste ϕ als Stufen zu approximieren, ist allerdings nur eine grobe Näherung an das wirkliche Dichteprofil. In Referenz [14] ergibt sich mit Hilfe des Strong-Stretching-Limits der Self-Consistent-Field-Theory ein parabolisches Dichteprofil.

1.2 Numerische Simulationsmethoden

In diesem Kapitel sollen zwei der grundlegenden numerischen Simulationsmethoden der statistischen Physik, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, vorgestellt und diskutiert werden. Dabei geht es keineswegs um eine ausführliche und vollständige Diskussion dieser beiden Verfahren, sondern vielmehr sollen die wesentlichen und wichtigen Aspekte kurz angerissen und mit den benötigten Referenzen unterfüttert werden. Die Methoden, um die es in den beiden folgenden Abschnitten geht, sind zum einen die Monte-Carlo- und zum anderen die Molekulardynamik-Integration. Beide Verfahren sind in der Lage, Aussagen zum statistischen Verhalten eines Vielteilchensystems zu machen, also vorherzusagen, wie sich dieses System wahrscheinlich bzw. im Mittel verhalten wird. Sie basieren allerdings auf unterschiedlichen Annahmen. Während es sich bei Monte-Carlo um eine allgemeine stochastische Methode zur numerischen Lösung von mehrdimensionalen Integralen handelt, die im Rahmen der statistischen Physik zur Berechnung der dort

benötigten Ensemblemittelwerte der betrachteten Observablen zum Einsatz kommt, werden im Rahmen der Molekulardynamik die Bewegungsgleichungen eines Vielteilchensystems auf Grundlage der zwischen den Teilchen wechselwirkenden Kräfte für einen kurzen Zeitraum numerisch integriert. Beide Verfahren können Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht zu beschreiben. Ist Monte-Carlo bei der Beschreibung der Dynamik nur in bestimmten Kontexten in der Lage, eine Brownsche also stochastische Dynamik abzubilden, kann mit Molekulardynamik die echte Dynamik eines Systems unter bestimmten Bedingungen untersucht werden.

Die Stärke von Monte-Carlo liegt hingegen in der Tatsache, dass die Trajektorie der Simulation nicht der physikalischen Trajektorie des Systems entsprechen muss. Daher sind auch sogenannte nicht-physikalische Monte-Carlo-Schritte möglich, die die statistischen Eigenschaften der Trajektorie nicht zerstören und so das gewünschte Ensemble weiterhin reproduzieren. Dadurch wird das erhaltene Ergebnis durch die Vermeidung von Korrelationen deutlich robuster. Monte-Carlo-Simulationen lassen sich in der Regel aufgrund der dort durchgeführten globalen Konfigurationsänderungen schlecht zur Ausführung auf Mehrkernprozessoren oder ganzen Computerclustern parallelisieren. Meist ist dies lediglich für darauf aufbauende Verfahren wie Wang-Landau-Sampling oder Replica-Exchange-Methoden möglich. Molekulardynamiksimulationen bieten sich hingegen wegen der lediglich lokal beschränkten Änderungen in den Konfigurationen für eine solch parallele Ausführung an. Dabei gewinnen Graphics-Processing-Units (GPUs) als Plattform für die Durchführung von Molekulardynamiksimulationen zunehmend an Bedeutung.

1.2.1 Monte-Carlo-Integration

In diesem Abschnitt wird nun die Grundidee der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Monte-Carlo-Integration skizziert. Für einen tiefergehenden Einblick wird auf Referenz [15] verwiesen, an deren Darstellung sich die folgende Abhandlung auch orientiert. Die Grundidee der Markov-Ketten-Monte-Carlo-Methode besteht darin, eine Kette von Zuständen $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \dots$ in solch einer Art und Weise zu erzeugen, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(\vec{r}_n)$ asymptotisch gegen eine gewünschte Verteilung $p(\vec{r})$ konvergiert. Eine Markov-Kette ist dabei ein besonderer Stochastischer Prozess. Als solchen bezeichnet man generell die mathematische Beschreibung eines zeitlich geordneten, zufälligen Vorgangs. Man betrachtet nun ein System mit einer endlichen Anzahl von Zuständen S_1, S_2, \dots und diskreten Zeitschritten t_1, t_2, \dots . Dabei sei X_t der Zustand des Systems zum Zeitpunkt t . Es lässt sich nun mit

$$P(X_{t_n} = S_{i_n} | X_{t_{n-1}} = S_{i_{n-1}}, X_{t_{n-2}} = S_{i_{n-2}}, \dots, X_{t_1} = S_{i_1}) \quad (1.20)$$

die bedingte Wahrscheinlichkeit dafür angeben, dass sich das System zum Zeitpunkt t_n im Zustand S_{i_n} befindet und diesen über die genaue Abfolge der Zustände $S_{i_1}, S_{i_2}, \dots, S_{i_{n-1}}$ erreicht hat. Diese genaue Abfolge an Zuständen bildet dabei das Gedächtnis des stochastischen Prozesses. Prozesse, in denen die Wahrscheinlichkeit $X_{t_n} = S_{i_n}$ nicht von denen in vorherigen Zeitschritten besuchten Zuständen abhängt, nennt man Prozesse ohne Gedächtnis bzw. unkorreliert. Markov-Prozesse sind nun Prozesse mit einem minimalen

Gedächtnis. Dabei hängt die Wahrscheinlichkeit für X_{t_n} nur von dem im Zeitschritt t_{n-1} besuchten Zustand $X_{t_{n-1}} = S_{i_{n-1}}$ ab. Ihre bedingte Wahrscheinlichkeit vereinfacht sich daher zu

$$P = P(X_{t_n} | X_{t_{n-1}} = S_{i_{n-1}}) =: W_{i_{n-1}i_n} = W(S_{i_{n-1}} \rightarrow S_{i_n}). \quad (1.21)$$

Übergangswahrscheinlichkeiten von Zustand i nach j W_{ij} lassen sich auch als Wahrscheinlichkeitsströme interpretieren und es ist möglich, eine Kontinuitätsgleichung in der Form

$$\frac{dP_j(t)}{dt} = \sum_k W_{kj} P_k(t) - \sum_k W_{jk} P_j(t) \quad (1.22)$$

aufzustellen. Diese Kontinuitätsgleichung wird auch als Master-Gleichung bezeichnet. Die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes j , $\frac{dP_j(t)}{dt}$, ergibt sich also aus den zu- und abfließenden Wahrscheinlichkeitsströmen. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_j(t)$ ist stationär, falls $\frac{dP_j(t)}{dt} \stackrel{!}{=} 0$ gilt. Falls sich die Zu- und Abflüsse in bzw. aus dem Zustand j heraus gerade aufheben, ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung stationär. Detailliertes Gleichgewicht (engl. detailed balance)

$$W_{kj} P_k(t) = W_{jk} P_j(t) \quad (1.23)$$

ist eine weitergehende Forderung, deren Realisierung in Simulationen aber deutlich einfacher zu erreichen ist. Gilt das detaillierte Gleichgewicht (Gl. 1.23), dann ist auf jeden Fall auch die Master-Gleichung (Gl. 1.21) erfüllt. Metropolis et al. [16] formulierten als erste einen Algorithmus für das kanonische Ensemble im Rahmen der statistischen Physik, der das detaillierte Gleichgewicht erfüllt:

Metropolis-Algorithmus

1. Erzeuge eine neue Konfiguration j ausgehend von der aktuellen Konfiguration i .
2. Berechne die Energiedifferenz $\Delta U = U_j - U_i$.
3. Ziehe eine Zufallszahl z aus dem Intervall $[0, 1]$.
4. Akzeptiere den Schritt und führe das System in die Konfiguration j über, falls

$$z < e^{-\beta \Delta U}.$$

Ansonsten lehne die Änderung ab und belasse das System in Konfiguration i .

Eine entscheidende Bedeutung für eine gelingende Integration mit Hilfe des Metropolis-Algorithmus kommt dabei der Art und Weise zu, wie die Konfiguration j ausgehend von Konfiguration i erzeugt wird. Gerade für Polymersysteme existieren eine Vielzahl verschiedener lokaler und globaler Vorschlagsschritte. Für eine Übersicht sei an dieser Stelle auf die Referenzen [17, 18] verwiesen. In Kapitel 2 dieser Arbeit werden dann die Übertragung eines solchen globalen Vorschlagschritts von Gitter- auf Kontinuumsmodelle und die notwendigen Anpassungen der Akzeptanzbedingungen diskutiert.

1.2.2 Molekulardynamik

Im Gegensatz zu der im vorherigen Abschnitt diskutierten Monte-Carlo-Integration, die einen stochastischen Ansatz darstellt, bildet die Molekulardynamik ein deterministisches Verfahren, welches die Newtonschen Bewegungsgleichungen für jedes Teilchen eines Vielteilchensystems löst. Betrachtet man ein System bestehend aus N Teilchen im Volumen L^3 , die über ein Paarpotential der Form $V(r)$ miteinander wechselwirken, erhält man ein System aus $3N$ gekoppelten Differentialgleichungen der Form

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = - \sum_{j \neq i} \nabla_i V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \equiv \sum_{j(j \neq i)} \vec{F}_{ij}, \quad (1.24)$$

wobei m_i die Masse des Teilchens i , \vec{r}_i seine Position und \vec{F}_{ij} die Kraft zwischen den Teilchen i und j ist. Die numerische Integration dieser $3N$ Differentialgleichungen bezeichnet man als Molekulardynamik. Prinzipiell kann für diese numerische Integration ein Verfahren beliebiger Ordnung eingesetzt werden. Da die Lyapunov-Instabilität besagt, dass zwei Trajektorien, die lediglich infinitesimal im Phasenraum voneinander getrennt liegen, sich exponentiell mit der Zeit voneinander entfernen, ist es nicht nötig, die konkret in der Simulation verfolgte Trajektorie mit hoher Genauigkeit zu kennen. Vielmehr ist hier wieder der entsprechende Ensemblemittelwert von Bedeutung [19]. Viel wichtiger ist an dieser Stelle, dass der Integrator die gleichen Eigenschaften wie die zu integrierenden Bewegungsgleichungen besitzt. Diese sind zum Beispiel invariant unter Zeitumkehr und dies sollte dann auch der Integrator sein [19]. Eine weitere wichtige Eigenschaft für den verwendeten Integrator ist seine Symplektizität. Dadurch wird die Erhaltung des Phasenraumvolumens sichergestellt. Auch zeitreversible und phasenraumerhaltende Integratoren können keinen Langzeitenergiedrift garantieren, jedenfalls sind sie aber damit kompatibel [19]. Das Velocity-Verlet-Verfahren besitzt diese Eigenschaft und integriert die Bewegungsgleichungen mit einer Genauigkeit $O(\Delta t^2)$ und ist als Standardverfahren in vielen Molekulardynamikpaketen wie auch in HooMD-blue enthalten [9]. Daher wird es auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Für weitere Details und alternative Integratoren mit höherer Genauigkeit sei wiederum auf Referenz [19] verwiesen.

Wird die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen wie im letzten Abschnitt beschrieben durchgeführt, bleibt die Energie des Gesamtsystems erhalten und man befindet sich im mikrokanonischen NVE -Ensemble. Experimente im Labor werden allerdings nicht bei konstanter Energie, sondern vielmehr bei konstanter Temperatur, also im kanonischen NVT -Ensemble, durchgeführt. Dies kann in Molekulardynamiksimulationen durch die Ankopplung eines sogenannten Thermostaten erreicht werden, der dafür sorgt, dass die Integration bei im Mittel konstanter Temperatur T anstelle von konstanter Energie E durchgeführt wird. Realisiert wird dies durch eine Änderung der zu integrierenden Bewegungsgleichungen, durch die die Geschwindigkeit der einzelnen Teilchen verändert wird. Es gibt eine Vielzahl verschiedener Thermostate, die jeweils verschiedene Größen global, lokal oder überhaupt nicht erhalten und dadurch für die verschiedensten Anwendungen geeignet sind [19, 20]. Zudem wird zwischen deterministischen und stochastischen Thermostaten unterschieden. Für einen Überblick über die verfügbaren Thermostate samt einer Diskussion ihrer Stärken und Schwächen sei auf die Referenzen [19–21] verwiesen. An dieser Stelle sollen allerdings lediglich die grundlegenden Eigenschaften der

im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Thermostate diskutiert werden. Hierbei handelt es sich um das Langevin-, das DPD- und das Noseé-Hoover-Thermostat. Während letzteres ein deterministisches Thermostat darstellt, sind die beiden erstgenannten stochastisch. Die Darstellung folgt dabei von der verwendeten Notation Referenz [20] und orientiert sich auch an der dort durchgeführten Diskussion.

Die grundlegende Idee des Langevin-Thermostats ist die Imitation einer Hintergrundflüssigkeit, ohne sie explizit zu simulieren. Die simulierten Teilchen kollidieren mit den Teilchen der Hintergrundflüssigkeit. Dadurch verlieren sie einerseits einen Teil ihrer kinetischen Energie durch Reibung, andererseits gewinnen sie aber auch kinetische Energie durch Stöße mit den Teilchen der Hintergrundflüssigkeit. Das Langevin-Thermostat realisiert genau dies durch die Einführung einer Reibungskraft \vec{F}^D und einer stochastischen Kraft \vec{F}^R in den Bewegungsgleichungen. Damit werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen in Gleichung 1.24 zu Langevin-Gleichungen

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i}, \quad (1.25)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i^C + \vec{F}_i^D + \vec{F}_i^R \quad (1.26)$$

$$\equiv \sum_{j(j \neq i)} \vec{F}_{ij} - \xi \frac{\vec{p}_i}{m_i} + \vec{f}_i. \quad (1.27)$$

Dabei steht ξ_i für einen konstanten Parameter, der die Stärke der Reibung angibt, und \vec{f}_i für eine stochastische Kraft, die sich wie weißes Gaußsches Rauschen verhält, d.h. gaußverteilt und unkorreliert in Raum und Zeit ist, und einen Mittelwert $\langle \vec{f}_i \rangle = 0$ besitzt. Das Langevin-Thermostat erzeugt ein kanonisches Ensemble, falls das Dissipations-Fluktuations-Theorem

$$\langle f_i^\alpha(t) f_j^\beta(t') \rangle = 2\xi k_B T \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') \quad (1.28)$$

erfüllt ist [20]. Hierbei bezeichnen die lateinischen Indizes i, j die entsprechenden Teilchen und die griechischen Indizes α, β die kartesischen Koordinaten. Für $\xi_i \rightarrow \infty$ geht die Dynamik der Teilchen in Brownsche Dynamik über. Verwendet man den Verlocity-Verlet-Alogrithmus zur Integration der Langevin-Gleichungen, so ist zu beachten, dass sich die Genauigkeit von $O(\Delta t^2)$ auf $O(\Delta t)$ reduziert [22].

In der Langevin-Dynamik ist der Impuls des Gesamtsystems durch die auf die einzelnen Teilchen wirkende Reibung und die zufällige Störung nicht erhalten, so dass der Schwerpunkt des Gesamtsystems diffundiert. Da aber die Erhaltung des Gesamtimpulses für eine korrekte Hydrodynamik notwendig ist, werden hydrodynamische Effekte in der Langevin-Dynamik nicht korrekt abgebildet. Abhilfe schafft hier die Verwendung des sogenannten DPD-Thermostats [20, 23], was eine Weiterentwicklung des Langevin-Thermostats mit Impulserhaltung darstellt. Die Bewegungsgleichungen mit DPD-Thermostat besitzen die Form [20]

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i}, \quad (1.29)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i + \vec{F}_i^D + \vec{F}_i^R. \quad (1.30)$$

Wie im Falle des Langevin-Thermostats bezeichnet \vec{F}_i^D die dissipative und \vec{F}_i^R die dazugehörige zufällige Kraft auf das Teilchen i . Allerdings berücksichtigen beide jetzt nicht nur das Teilchen i sondern Teilchenpaare. Es ergibt sich dann

$$\vec{F}_{ij}^D = -\zeta w^D(r_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})\hat{r}_{ij} \quad (1.31)$$

für die dissipative und

$$\vec{F}_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij})\theta_{ij}\hat{r}_{ij} \quad (1.32)$$

für die zufällige Kraft. Dabei bezeichnet \hat{r}_{ij} den Einheitsvektor der Achse zwischen den Teilchen i und j sowie $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$ die Relativgeschwindigkeit zwischen den Teilchen i und j . ζ steht für die Reibungskonstante und σ für die Stärke des Rauschens bzw. der zufälligen Kraft. Die r -abhängigen Gewichtsfunktionen verschwinden für $r \geq r_C$. θ_{ij} bezeichnet das weiße Gaußsche Rauschen, für das $\theta_{ij} = \theta_{ji}$ gelten muss. Für die ersten beiden Momente gilt wiederum

$$\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0, \quad (1.33)$$

$$\langle \theta_{ij}(t)\theta_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})\delta(t - t'), \quad (1.34)$$

analog zur Langevin-Dynamik allerdings mit den nötigen Anpassung für Teilchenpaare anstelle von Teilchen. Damit das Fluktuations-Dissipations-Theorem erfüllt ist, muss erneut

$$\sigma^2 = 2k_B T \zeta \quad (1.35)$$

und

$$[w^R(r)]^2 = w^D(r) \quad (1.36)$$

gelten. In der DPD-Implementierung von HooMD-blue [24] wird dies durch die Wahl von

$$w^D(r) = [w^R(r)]^2 = \begin{cases} (1 - r/r_C)^2, & r < r_C \\ 0, & r \geq r_C \end{cases} \quad (1.37)$$

realisiert. Da die dissipative und stochastische Kraft im DPD-Thermostat nur entlang der Achse zwischen zwei Teilchen wirken, ist der Impuls des Gesamtsystems bei der Verwendung eines DPD-Thermostats erhalten. Daher bleiben hydrodynamische Effekte bei der Verwendung des DPD-Thermostats bestehen.

Schließlich wurde in dieser Arbeit auch noch das Nosé-Hoover-Thermostat [25, 26] eingesetzt, welches zeitreversibel und deterministisch ist. Die Konstanthaltung der Temperatur wird dabei durch die Ankopplung eines zusätzlichen Freiheitsgrades ζ erreicht. Es ergeben sich dann die Bewegungsgleichungen

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i}, \quad (1.38)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - \zeta \vec{p}_i, \quad (1.39)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{M} \left[\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - dNk_B T \right] \quad (1.40)$$

für ein N -Teilchensystem im d -dimensionalen Raum. Dabei sind \vec{F}_i die konservativen Kräfte, die durch die Potentiale der Teilchen entstehen, k_B die Boltzmann-Konstante, sowie \vec{r}_i die Positionen, \vec{p}_i die Momente und m_i die Massen der Teilchen. M ist ein masseartiger Parameter, der die Stärke der Thermostats angibt und damit bestimmt, wie schnell das System ins Gleichgewicht gedrückt wird. Im Gleichgewicht ist ζ gaußartig und es gilt $\langle \zeta \rangle = 0$ und $\langle \zeta^2 \rangle = k_B T / M$. Die Momente für $\dot{\zeta}$ folgen aus der kinetischen Energie und es gilt $\langle \dot{\zeta} \rangle = 0$ und $\langle \dot{\zeta}^2 \rangle = 2dN(k_B T)^2 / M^2$. Über die Variation der Zeitskalen lässt sich zeigen, dass ζ wie $\zeta \propto N^{-1/2}$ skaliert [20], d.h. im Limes $N \rightarrow \infty$ geht die durch das Thermostat modifizierte Dynamik in die Newtonsche Dynamik über. Dies wiederum bedeutet, dass bei der Verwendung des Nosé-Hoover-Thermostats die Hydrodynamik nicht zerstört wird, falls das betrachtete System groß genug ist, sich also ausreichend Teilchen im System befinden.

In dieser Arbeit stehen hauptsächlich die statischen Eigenschaften von Polymersystemen im Vordergrund. Da alle drei verwendeten Thermostate das kanonische Ensemble erzeugen, sind die statischen Ergebnisse von der Wahl des konkreten Thermostats unabhängig. Bei den dynamischen Ergebnissen trifft dies allerdings nicht zu. Während in der Dynamik von mit dem Langevin-Thermostat simulierten Systemen keine hydrodynamischen Effekte auftreten, wird die Hydrodynamik im Nosé-Hoover-Thermostat nur im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ und im DPD-Thermostat korrekt abgebildet[20]. Da aber in den hier durchgeführten Simulationen zum Einen sowieso ausschließlich mit implizitem Lösungsmittel gearbeitet wird, und zum Anderen in Kapitel 7 die durch die Polymerkette selbst und nicht durch das Lösungsmittel verursachten Relaxationszeiten von Interesse sind, wird in diesem Kapitel ausschließlich das Langevin-Thermostat eingesetzt. Die Zerstörung der Gesamtimpulserhaltung hat dabei zugleich den Vorteil, dass jegliche kollektiven Moden in der Polymerbürste unterdrückt werden.

Teil I

Zum Einfluss der Topologie auf die Eigenschaften einzelner Polymerketten

2 Bridging Monte-Carlo-Schritte

2.1 Motivation

Durch Anpassung ihrer Konformation reagieren einzelne Polymerketten sehr sensibel auf Änderung der Lösungsmittelqualität [10, 27]. Während unter guten Lösungsmittelbedingungen die Kette eine geschwollene Konfiguration (swollen coil) annimmt, kollabiert sie unter schlechten Lösungsmittelbedingungen. Dann nimmt sie die Struktur eines flüssigen Klumpens bzw. Knäuels (molten globule) oder sogar eines Kristalls an. Dieser Übergang ist nicht nur aus der Sicht der statistischen Mechanik von Interesse [28, 29], sondern kann vielmehr auch zum Verständnis von biologischen Makromolekülen beitragen [30–33]. Unter topologischen Gesichtspunkten sind im Rahmen dieses Übergangs drastische Änderungen hinsichtlich der Selbstverschlaufungen (Self-Entanglements) der Kette [4, 31] zu beobachten. Während die Ketten unter guten Lösungsmittelbedingungen typischerweise nicht verschlauft sind, findet man eine hohe Anzahl an Knoten in der globularen Phase oder für eingeschlossene Ketten [34, 35]. Die Studie von solch dichten Systemen kann zudem als Ausgangspunkt für die Studie von DNA in viralen Kapsiden [36] oder der Struktur von Proteinkristallen [31] dienen.

Unglücklicherweise ist allerdings die Bestimmung von thermodynamischen Eigenschaften für die globulare Phase von Einzelkettenpolymeren eine sehr anspruchsvolle Aufgabe [17, 18, 28], da Simulationen durch Selbstverschlaufungen, Knoten [34, 35, 37–39] und die hohe Dichte behindert werden. Daher ist es sehr schwierig, alle relevanten Bereiche des Phasenraums zu erreichen. Zudem können dort Ansätze wie der Pivot-Algorithmus [40], die extrem gut für verdünnte Systeme funktionieren, nicht verwendet werden. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass Rotationen von ganzen Kettenteilen mit hoher Wahrscheinlichkeit zu Überlappungen von Monomeren führen und damit fast immer abgelehnt werden. Zur Erzeugung solcher Konfigurationen werden typischerweise weniger effiziente Verfahren wie der Slithering-Snake-Algorithmus [41–43] oder verschiedene Arten von Kettenwachstumsalgorithmen [44–46] verwendet. Bessere Effizienz kann allerdings mit der zusätzlichen Verwendung von Parallel-Tempering- [18] oder Replica-Exchange-Methoden [47] erreicht werden. In dem in Referenz [47] vorgeschlagenen Verfahren werden dabei Replica mit verschieden starker repulsiver Wechselwirkung simuliert und so eine topologische Relaxation der Kette erreicht, ohne dass ein Übergang in die geschwollene Phase und wieder zurück in die kollabierte Phase erfolgen muss. Dies wäre der Fall bei der Verwendung herkömmlicher Replica mit verschiedenen Temperaturen bzw. verschieden starkem attraktiven Potential.

Eine neue Klasse von Monte-Carlo-Updates, die versucht die Effizienz zu steigern, wurde unabhängig von Mansfield [48], sowie von Olaj und Lantschbauer [49] bereits 1982 vorgeschlagen. Dabei werden während des Updates Bindungen von Ketten zerstört und

wieder neu gesetzt. Auch wenn beide Veröffentlichungen auf die Simulation bzw. das Sampling von (polydispersen) Gitterschmelzen abzielen, schlägt Referenz [48] bereits den Backbite-Schritt vor, welcher die Monodispersität erhält und auch für einzelne Polymerketten verwendet werden kann. Zwei weitere Bridging-Updates für einzelne Polymerketten auf dem Gitter wurden später von Deutsch [50] eingeführt und seitdem erfolgreich mit Schemen zur Vermessung von freien Energielandschaften [28, 30] wie zum Beispiel Wang-Landau-Sampling [51] kombiniert. Heute existieren hochentwickelte Bridging-Updates für atomistische Polymerschmelzen im Kontinuum [52–57] und ein bestimmtes Update wurde auch bereits auf Einzelkettensimulationen übertragen [58]. Neben der offensichtlichen Anwendung zum Sampling von statischen Eigenschaften von Polymerschmelzen werden diese Updates vor allem auch zur Erzeugung von gut equilibrierten Startkonfigurationen für Molekulardynamiksimulationen verwendet [59, 60].

Das vorliegende Kapitel der Doktorarbeit beschäftigt sich mit der effizienten Erzeugung von einzelnen Polymerketten in globularen Phasen. Anknüpfend an die drei Einzelketten-Bridging-Updates von Mansfield [48] und Deutsch [50] wird ihre Übertragung vom Gitter auf kontinuierliche Modelle diskutiert. Neben einer geeigneten Definition für benachbarte Monomere im Kontinuum steht insbesondere die Anpassung der Akzeptanzraten im Fokus des ersten Teils dieses Kapitels. Diese Anpassung ist notwendig, um auch im Kontinuum die Gültigkeit des detaillierten Gleichgewichts sicherstellen zu können. Des Weiteren sollen technische Aspekte der Implementierung diskutiert werden, um eine weitere Effizienzsteigerung zu erzielen. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Effizienz dieser Updates gemessen und mit einer Standardimplementierung des Slithering-Snake-Updates verglichen. Dabei geht es zunächst erst einmal um die Unterscheidbarkeit zwischen unabhängigen Konfigurationen in globularen Phasen. Zu unterscheiden, wann zwei globulare Konfigurationen unabhängig sind, ist eine spannende Frage für sich, da die weit verbreiteten Messgrößen wie zum Beispiel die innere Energie oder der Gyrationradius keine oder nur begrenzte Informationen über die Topologie der Kette enthalten. Zu diesem Zweck wird die Verknotung der globularen Konfiguration bestimmt und die Zeit gemessen, die benötigt wird, um “topologisch unabhängige” Konfigurationen zu erzeugen.

2.2 Beschreibung der Bridging-Schritte und der Erfüllung des detaillierten Gleichgewichts

2.2.1 Backbite-Schritt

Abbildung 2.1 gibt einen kurzen Überblick über die drei verschiedenen Bridging-Schritte auf dem Gitter. In den Abbildungen 2.2–2.4 ist dann die Übertragung für Kontinuumsmodelle dargestellt. Während auf dem Gitter die Koordinationszahl, also die Anzahl der Nachbarn eines bestimmten Monomers, immer wohldefiniert und nach oben beschränkt ist, gilt dies nicht für Kontinuumsmodelle. Im Folgenden werden zwei Monomere als Nachbarn bezeichnet, wenn ihr Abstand d größer als d_{min} und kleiner als d_{max} ist, und somit also $d_{min} < d < d_{max}$ gilt (vergleiche Abb. 2.2).

Der Backbite-Schritt ist in Abbildung 2.1a auf dem Gitter und in Abbildung 2.2 im

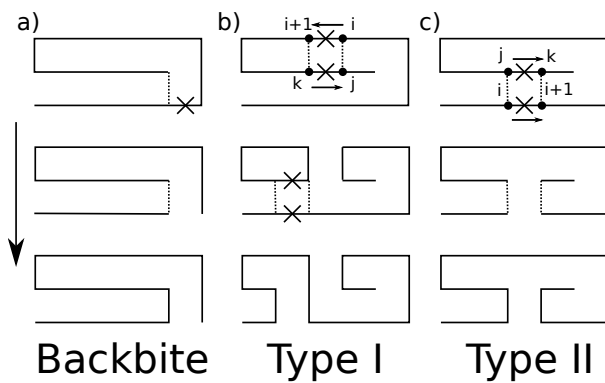


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Bridging-Schritte auf dem Gitter [50]. Zwei gegenüberliegende Bindungen sind aus den Monomeren $i, i + 1$ und j, k aufgebaut. Dabei sind sich jeweils die Monomere i und j , sowie $i + 1$ und k zugewandt. Die beiden Bindungen werden als parallel bezeichnet, falls $k - j = +1$ gilt. Ist hingegen $k - j = -1$, spricht man von antiparallelen Bindungen. Im antiparallelen Fall ist ein Bridging-Update vom Typ I möglich, im parallelen Fall eines vom Typ II.

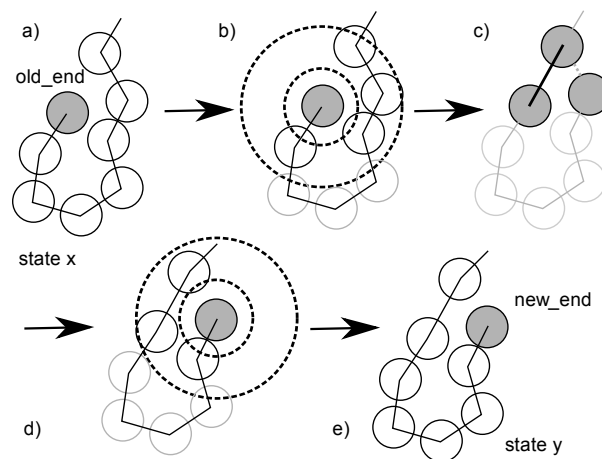


Abbildung 2.2: Kontinuumversion des Backbite-Schritts [48]

- a) Jedes der beiden Endmonomere wird mit gleicher Wahrscheinlichkeit ausgewählt.
- b) Nachbarn (im Abstand $d_{min} < d < d_{max}$) von diesem Monomer werden identifiziert und gezählt. Einer dieser Nachbarn wird zufällig ausgewählt.
- c) Zwischen dem ausgewählten Nachbarn und dem alten Endmonomer wird eine neue Bindung erzeugt. Die Bindung zwischen dem ausgewählten Nachbarn und seinem Nachfolger (in der Richtung vom alten Ende zum Nachbarn) wird zerstört.
- d) Zur Erfüllung des detaillierten Gleichgewichts müssen die Nachbarn des neuen Endes gezählt werden.
- e) Der ausgewählte Nachbar wird zum neuen Ende und die so erzeugte neue Konfiguration wird mit dem modifizierten Metropolis-Kriterium akzeptiert.

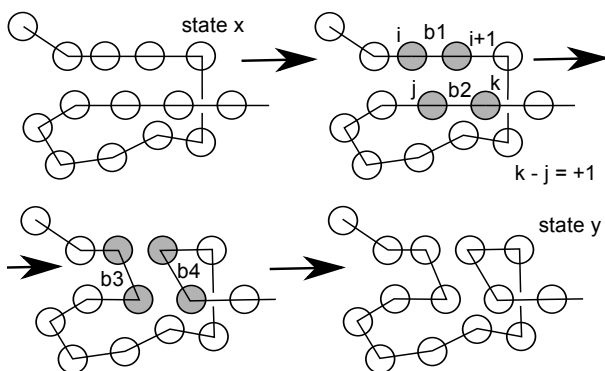


Abbildung 2.3: Interner Bridging-Schritt vom Typ II (parallele Bindungen: $k - j = +1$). Eine detaillierte Beschreibung findet sich im Haupttext.

Kontinuum dargestellt. Bei diesem Schritt wird zunächst eines der beiden Endmonomere mit gleich hoher Wahrscheinlichkeit zufällig ausgewählt. Die Nachbarn dieses Monomers werden identifiziert und gezählt (n_{old_end}) und einer dieser Nachbarn wird zufällig ausgewählt (Abb. 2.2b). Eine neue Bindung wird zwischen diesem Nachbarn und dem alten Endmonomer erzeugt. Zur gleichen Zeit wird die Bindung zwischen dem gewählten Nachbarn und seinem Nachfolger (in Richtung altes Ende \rightarrow gewählter Nachbar) zerstört, womit der Nachbar zum neuen Ende der Polymerkette wird (Abb. 2.2c). Dabei ist zu beachten, dass die Auswahlwahrscheinlichkeit für den inversen Monte-Carlo-Schritt a_{yx} (von y zu x) nicht identisch zu a_{xy} ist. Daher ist es nun notwendig, auch die Anzahl der Nachbarn des neuen Endes n_{new_end} zu zählen (Abb. 2.2d):

$$a_{xy} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{n_{old_end}} \quad \text{und} \quad a_{yx} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{n_{new_end}}. \quad (2.1)$$

Die vorgeschlagene Konfiguration wird dann mit einem modifizierten Metropolis-Kriterium

$$r < \min \left[1, \frac{n_{old_end}}{n_{new_end}} \exp(-\beta \Delta V) \right] \quad (2.2)$$

akzeptiert, wobei $r \in (0, 1)$ eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 ist. Der Vorfaktor $\frac{n_{old_end}}{n_{new_end}}$ korrigiert die asymmetrische Vorschlagswahrscheinlichkeit. ΔV bezeichnet die Energiedifferenz zwischen dem neuen Zustand y und dem vorherigen x .

Der Backbite-Schritt wurde zuerst von Mansfield für Gittermodelle vorgeschlagen [48]. Für Gittermodelle muss die Anzahl der Nachbarn allerdings nicht unbedingt gezählt werden. Es ist auch möglich, einfach einen Gitterplatz auszuwählen, auf dem ein potentieller Nachbar sitzen könnte, und den Schritt zu verwerfen, falls dort kein Monomer sitzt. Dies ist im Kontinuum nicht möglich. In den Referenzen [29, 61–63] wurde kürzlich auch von einer erfolgreichen Implementierung des Backbite-Schritts im Kontinuum berichtet.

2.2.2 Internal-Bridging-Schritt Typ II

Neben dem im letzten Abschnitt vorgestellten Backbite-Schritt entwickelt Deutsch in Referenz [50] zwei weitere Schritte für einzelne Polymerketten in globularer Phase (vgl. Abb. 2.1b,c). Diese wurden ursprünglich zur Grundzustandssuche im HP-Modell [64] verwendet. Beide Monte-Carlo-Schritte zerschneiden und “verbinden” die Polymerkette im Inneren und wurden meines Wissens bisher nicht auf Kontinuummodelle portiert. An

dieser Stelle soll zunächst noch einmal Deutschs Definition von parallelen und antiparallelen Bindungen wiedergeben werden: Zwei sich gegenüberliegende Stränge entlang der Kette, welche aus den Monomeren $i, i + 1$ and j, k aufgebaut sind, heißen parallel, falls $k - j = +1$, und antiparallel, falls $k - j = -1$ gilt (vgl. Abb. 2.1). Dabei ist zu beachten, dass i und $i + 1$ entlang der Kette aufeinanderfolgende Monomere sind und Monomer j immer gegenüber von i und Monomer k immer gegenüber von $i + 1$ zu finden ist. In dieser Notation werden neue Bindungen immer zwischen i und j , sowie $i + 1$ und k erzeugt, welche benachbart sein müssen. Im Kontinuum müssen sich Monomere, die durch eine neue Bindung verbunden werden sollen, in einem Abstand von $d_{min} < d < d_{max}$ befinden. Da davon zwar auf dem Gitter, nicht aber im Kontinuum ausgegangen werden kann, ergeben sich für die Bridging-Schritte im Kontinuum weitreichende Änderungen. Des Weiteren hat dies zur Folge, dass die hier diskutierten Bridging-Schritte nicht in jedem Kontinuumsmodell verwendet werden können. Voraussetzung dafür ist, dass sich die Längenskalen der Bindungen und die der nicht-gebundenen Wechselwirkungen teilweise überlappen. Ist diese Überlappung nicht vorhanden, was z.B. in Verfahren wie Iterativer Boltzmann Inversion [65] bewusst zur Vermeidung von Korrelationen eingesetzt wird, kann die hier diskutierte Kontinuumsadaption der Bridging-Schritte nicht verwendet werden. Wenn zwei benachbarte Bindungen antiparallel (und nicht parallel, wie in der Originalpublikation vorgeschlagen) sind, ist ein interner Bridging-Schritt vom Typ I (Abb. 2.1b, 2.4) möglich. Sind die benachbarten Bindungen im Gegensatz dazu parallel, dann kann ein Schritt vom Typ II (Abb. 2.1c, 2.3) versucht werden. Da Typ II einfacher zu implementieren ist und auch die Betrachtung des detaillierten Gleichgewichts eine geringere Komplexität als Typ I besitzt, soll Typ II zuerst diskutiert werden.

Zu Beginn wird eine Bindung b_1 , die aus den Monomeren $(i, i + 1)$ aufgebaut ist, zufällig ausgewählt (mit einer Wahrscheinlichkeit $1/(N - 1)$) und auch zufällig eine der n_{b_1} benachbarten parallelen Bindungen b_2 selektiert. Für den Fall, dass keine solche benachbarte parallele Bindung existiert, wird der entsprechende Schritt direkt verworfen. Falls die benachbarte parallele Bindung b_2 erfolgreich ausgewählt wurde, werden nun die Bindungen b_1 zwischen i und $i + 1$, sowie b_2 zwischen j und k zerstört. Danach werden i und j mit Bindung b_3 und $i + 1$ und k mit Bindung b_4 neu verbunden. Dies führt dann zu folgender Auswahlwahrscheinlichkeit für Zustand y ausgehend von Zustand x :

$$a_{xy} = \frac{1}{N - 1} \left(\frac{1}{n_{b_1}} + \frac{1}{n_{b_2}} \right). \quad (2.3)$$

Dabei ist allerdings zu beachten, dass eine Auswahl der gleichen Konfiguration auch möglich ist, indem zuerst b_2 anstelle von b_1 und dann b_1 anstelle von b_2 ausgewählt wird. Dies erklärt den zusätzlichen Summand in der Auswahlwahrscheinlichkeit. Für den umgekehrten Schritt von Zustand y nach Zustand x erhält man analog

$$a_{yx} = \frac{1}{N - 1} \left(\frac{1}{n_{b_3}} + \frac{1}{n_{b_4}} \right). \quad (2.4)$$

Die vorgeschlagene Konfiguration y wird akzeptiert, falls

$$r < \min \left[1, \frac{n_{b_1} n_{b_2} (n_{b_3} + n_{b_4})}{n_{b_3} n_{b_4} (n_{b_1} + n_{b_2})} \exp(-\beta \Delta V) \right] \quad (2.5)$$

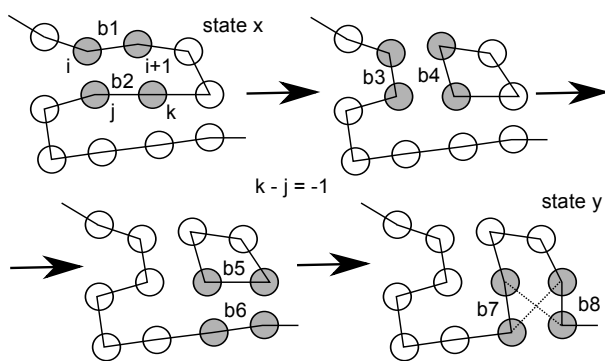


Abbildung 2.4: Interner langreichweitiger Monte-Carlo-Schritt vom Typ I (für antiparallele Bindungen: $k - j = -1$): Die Kette wird in einen linearen und einen zirkulären Teil geteilt und muß wieder verbunden werden. Eine detaillierte Beschreibung findet sich im Haupttext.

gilt. Wie bereits im vorherigen Abschnitt bezeichnet ΔV die Energiedifferenz zwischen dem neuen Zustand y und dem alten Zustand x . Wie auch beim Backbite-Schritt sind die Vorschlagswahrscheinlichkeiten in der Originalpublikation von Deutsch [50] symmetrisch, da man auf dem Gitter einfach prüft, ob eine mögliche benachbarte Bindung vorhanden ist. Besetzt keine benachbarte Bindung die entsprechenden Gitterplätze, wird der Schritt verworfen. So ist keine Korrektur der Akzeptanzwahrscheinlichkeit notwendig.

2.2.3 Internal-Bridging-Schritt Typ I

Abbildung 2.4 skizziert das Vorgehen bei einem Bridging-Schritt vom Typ I. Zu Beginn wird wieder eine Bindung $(i, i + 1)$ zufällig mit der Wahrscheinlichkeit $1/(N - 1)$ ausgewählt und eine der benachbarten antiparallelen Bindungen zufällig mit der Wahrscheinlichkeit $1/n_{b_1}$ selektiert. Anschließend werden die Bindungen b_1 zwischen i und $i + 1$ und b_2 zwischen k und j zerschnitten und zu b_3 zwischen i und j , sowie b_4 zwischen $i + 1$ und k wieder verbunden. Dadurch wird die Kette in einen linearen und einen zirkulären Teil aufgespalten. Um den zirkulären wieder mit dem linearen Teil der Kette zu verbinden, wird aus dem zirkulären Teil, welcher aus n_z Bindungen besteht, nun eine zufällige Bindung (b_5 in Abb. 2.4) mit Wahrscheinlichkeit $1/n_z$ ausgewählt und überprüft, ob eine der benachbarten Bindungen zum linearen Teil gehört. Eine dieser n'_z Bindungen wird dann zufällig selektiert (b_6). Anschließend werden der zirkuläre und der lineare Teil der Kette unter Zuhilfenahme der antiparallelen Bindungen b_7 und b_8 wieder untereinander verbunden. Manchmal ist es möglich, die Bindungen b_5 und b_6 auf verschiedene Arten, wie in Abbildung 2.3 durch die gestrichelten Linien angedeutet, neu zu setzen. In diesem Fall muss jede Möglichkeit separat in n'_z berücksichtigt werden. Falls die Bindung b_6 nicht existiert, wird der Schritt verworfen. Erneut ist zu beachten, dass in allen Zwischenschritten die Anzahl der benachbarten Bindungen bestimmt werden muss. Dies führt dann zu einer Vorschlagswahrscheinlichkeit

$$a_{xy} = \frac{1}{N - 1} \cdot \frac{1}{n_z} \cdot \frac{1}{n'_{b_5}} \left(\frac{1}{n_{b_2}} + \frac{1}{n_{b_1}} \right) \quad (2.6)$$

von Zustand x nach y . Die gleiche Konfiguration y hätte aber auch durch Erstwahl von b_2 anstelle von b_1 erzeugt werden können. Dies erklärt wiederum den zusätzlichen Summanden. Für den inversen Schritt von Konfiguration y nach Konfiguration x erhält

man die Vorschlagswahrscheinlichkeit

$$a_{xy} = \frac{1}{N-1} \cdot \frac{1}{n_z} \cdot \frac{1}{n'_{b_4}} \left(\frac{1}{n_{b_8}} + \frac{1}{n_{b_7}} \right). \quad (2.7)$$

Bringt man alles zusammen, führt dies dann zu folgendem abgewandelten Metropolis-Kriterium:

$$r < \min \left[1, \frac{n_{b_1} n_{b_2} n'_{b_5} (n_{b_7} + n_{b_8})}{n_{b_7} n_{b_8} n'_{b_4} (n_{b_1} + n_{b_2})} \exp(-\beta \Delta V) \right]. \quad (2.8)$$

Wie bereits zuvor bezeichnet ΔV die Energiedifferenz zwischen altem (x) und neuem (y) Zustand.

2.2.4 Implementierung

In meinem Programm sind die Monomere der Polymerkette in ihrer Reihenfolge in einer doppelt-verketteten Liste abgelegt. Dies ermöglicht eine effiziente Bestimmung von parallelen und antiparallelen Bindungen für die internen Bridging-Schritte vom Typ II und I.

Viel wichtiger im Bezug auf die Ausführungsgeschwindigkeit ist allerdings die Verwendung von Nachbarschaftstabellen, in denen die Nachbarn eines jeden Monomers gespeichert sind. Unglücklicherweise müssen diese Tabellen aktualisiert werden, sobald andere Monte-Carlo-Schritte, die die Monomerpositionen verändern, wie zum Beispiel lokale Verrückungen, erfolgreich ausgeführt wurden. Allerdings sind gerade diese lokalen Verrückungen essentiell für die Ergodizität des Algorithmus. Um den Aufwand zu minimieren, werden daher immer mehrere lokale Verrückungen für alle Teilchen ausgeführt, bevor eine neue Serie von Bridging-Schritten versucht wird. Die Tabellen müssen dann lediglich nach Beendigung der lokalen Schritte aktualisiert werden.

Wie allerdings bereits im vorherigen Abschnitt angedeutet, ist der Internal-Bridging-Schritt vom Typ I bei weitem am kompliziertesten zu implementieren. Dies ist vor allem auf die Behandlung der Aufspaltung der Kette in einen zirkularen und einen linearen Teil zurückzuführen. Der am einfachsten zu implementierende Schritt ist der Backbite-Schritt gefolgt vom Internal-Bridging-Schritt vom Typ II.

2.3 Modell und Geschwindigkeitsanalyse

In diesem Abschnitt soll nun die Performanz der Bridging-Schritte mit einer Implementierung des Slithering-Snake-Algorithmus [42] verglichen werden: Ein Ende der Kette wird mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.5 ausgewählt und es wird versucht, dieses Ende am anderen Ende der Kette an einer zufälligen Position wieder anzufügen, ohne die Bondlänge zu verändern. Unser Modellsystem besteht aus einem einfachen, vollflexiblen Kugel-Feder-Homopolymer mit Lennard-Jones + FENE Wechselwirkungen [35, 66, 67]. Ein abgeschnittenes und nach oben verschobenes Lennard-Jones-Potential

$$V_{LJ} = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{127}{16384} \right] & , \text{ falls } r < 2\sqrt[6]{2} \\ 0 & , \text{ sonst} \end{cases} \quad (2.9)$$

wirkt zwischen allen Monomeren. Benachbarte Monomere entlang der Kette besitzen ein zusätzliches FENE-Potential der Form

$$V_{FENE} = -33.75\epsilon \ln \left[1 - \left(\frac{r}{1.5\sigma} \right)^2 \right]. \quad (2.10)$$

Ein wichtiger Aspekt des in den Gleichungen 4.1 und 4.2 beschriebenen Homopolymers besteht darin, dass die Energiedifferenz im Metropolis-kriterium der Bridging-Schritte nur aus den Änderungen der Bindungsenergie besteht, da die Position der Teilchen nur durch lokale Schritte geändert wird. Alle Simulationen wurden bei einer Temperatur von $T = 1.66 \epsilon/k_B$ durchgeführt, was einer Temperatur von etwa $0.5T_\Theta$ für eine Kette von unendlicher Länge [68] entspricht. Daher befinden sich alle Simulationen für die Kettenlängen $N = 200$ bis $N = 1000$ ausschließlich in der globularen Phase.

Durch die Bestimmung, ob eine Konfiguration verknotet ist oder nicht, und die Beobachtung, wie sich diese Verknotung im Zeitverlauf während der Simulation verhält, soll die Effizienz der drei Bridging-Schritte gemessen werden. Die Entscheidung, ob eine Konfiguration verknotet ist, erfolgt dabei durch die Berechnung des Alexander-Polynoms [69]. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass Knoten mathematisch nur für geschlossene Kurven wohldefiniert sind. Möchte man eine Aussage über die Verknotung von offenen Polymerketten treffen, ist es erforderlich, die Enden in einer wohldefinierten Art zu verbinden, also einen Ringschluss durchzuführen. Auf diese Art und Weise lässt sich dann auch die Verknotung einer kollabierten offenen Kette bestimmen. Referenz [69] enthält Details über die Art und Weise des Ringschlusses und die Implementierung des Alexanderpolynoms. Der hier konkret verwendete Ringschluss ist in Referenz [32] beschrieben und ausführlich diskutiert. Um die Anzahl der von den Bridging-Algorithmen erzeugten unabhängigen Konfigurationen zu bestimmen, wird die Korrelationszeit zwischen unverknoteten Konfigurationen [15] gemessen:

$$A(k) = \frac{\langle U_i U_{i+k} \rangle - \langle U_i \rangle^2}{\langle U_i^2 \rangle - \langle U_i \rangle^2}, \quad (2.11)$$

wobei

$$U_i = \begin{cases} 0, & \text{falls die } i. \text{ Konfiguration einen Knoten enthält} \\ 1, & \text{falls die } i. \text{ Konfiguration unverknotet ist.} \end{cases} \quad (2.12)$$

Eine ‘‘unabhängige Konfiguration’’ wird dann durch einen Abfall der Autokorrelationsfunktion auf e^{-1} definiert. Dabei ist zu beachten, dass dieser Ansatz besonders gut für den Vergleich der Bridging-Schritte geeignet ist, da er auf die Änderungen in der Topologie und den Selbstverschlaufungen abzielt. Allerdings sind in der verwendeten Implementierung weder die Bridging-Schritte, noch der Slithering-Snake-Algorithmus ergodisch. Die Bridging-Algorithmen sind nicht ergodisch, da sie die Positionen der Monomere nicht verändern. Der Slithering-Snake-Algorithmus ist es nicht, da er die Bindungslängen nicht variiert. Daher ist es notwendig, beide Algorithmen mit lokalen Verrückungen zu kombinieren: In dem hier betrachteten Fall sind alle Läufe so eingestellt, dass sie 26% der Zeit für lokale Verrückungen verwenden.

Abbildung 2.5 zeigt die Häufigkeit von unverknoteten Konfigurationen für Kettenlängen von $N = 200$ bis $N = 1000$: Für $N = 200$ sind noch etwa 90 % aller Konfigurationen unverknotet, für $N = 1000$ nur noch 20% [35]. Im Inset ist der Schätzer für

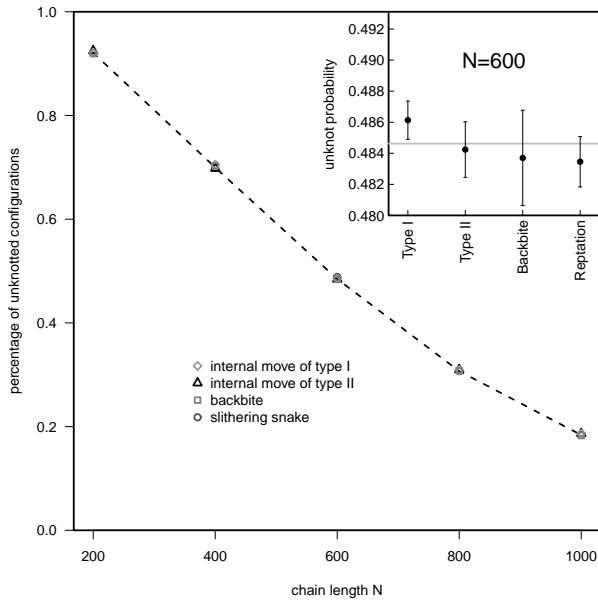


Abbildung 2.5: Häufigkeit von unverknotteten Konfigurationen für eine einzelne Kugel-Feder-Polymerkette der Länge $N=200$ bis $N=1000$ in der globularen Phase ($T = 1.66 \epsilon/k_B$). Die mit verschiedenen Kombinationen von Monte-Carlo-Schritten erzeugten Ergebnisse stimmen überein.

Inset: Wahrscheinlichkeit für die Abwesenheit von Knoten für $N=600$ für verschiedene Movesets und 1σ -Fehlerbalken. Die horizontale Linie bezeichnet den gewichteten Mittelwert der vier Schätzer.

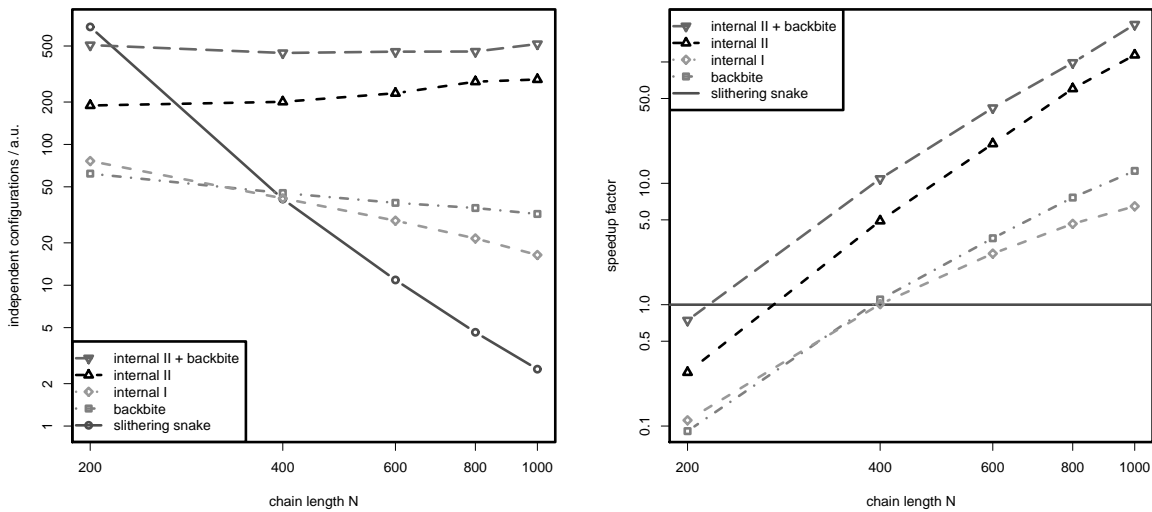


Abbildung 2.6: Performanzanalyse für eine einzelne Kugel-Feder-Polymerkette der Länge $N=200$ bis $N=1000$ in der globularen Phase ($T = 1.66 \epsilon/k_B$).

(links): Anzahl der “unabhängigen Konfigurationen” pro Minute als Funktion der Kettenlänge. Die genaue Definition einer “unabhängigen Konfigurationen” findet sich im Haupttext.

(rechts): Beschleunigungsfaktoren der Bridging-Schritte im Vergleich zum herkömmlichen Slithering-Snake-Algorithmus. Bridging-Schritte sind bei der Verwendung mit diesem speziellen Modell ab einer Kettenlänge von mehr als 400 Monomeren effizienter als herkömmliche Slithering-Snake-Schritte. Zur besseren Lesbarkeit besitzen beide Achsen eine logarithmische Skala.

die Wahrscheinlichkeit der Abwesenheit von Knoten mit 1σ -Fehlerbalken für $N = 600$ über den betrachteten Kombinationen von verschiedenen Monte-Carlo-Schritten dargestellt. Alle Schätzer stimmen im Rahmen ihrer Fehler überein. Dies kann als empirischer Nachweis der Korrektheit der im vorherigen Abschnitt angegebenen Akzeptanzraten interpretiert werden. In Abbildung 2.6a ist die Anzahl der erzeugten Konfigurationen pro Minute geteilt durch den Schätzer für die geometrische Korrelationszeit als eine Funktion der Kettenlänge zu sehen. Alle Konfigurationen wurden auf einem einzelnen CPU-Kern eines Core2Quad Q6700 Prozessors mit einer Taktgeschwindigkeit von 3,3 Ghz erzeugt. Abbildung 2.6b zeigt die gleichen Daten, allerdings normiert auf die Ergebnisse des Slithering-Snake-Algorithmus. Den limitierenden Faktor dieser Untersuchung bildet nicht etwa die Erzeugung der globularen Konfigurationen, sondern vielmehr die folgende Knotenanalyse, die auf einem Supercomputer ausgeführt wurde. Für Ketten länger als $N = 400$ sind alle Bridging-Schritte effizienter als der Slithering-Snake-Algorithmus, allerdings unterscheiden sich die Bridging-Schritte in ihrer Performanz untereinander noch einmal deutlich. Der Internal-Bridging-Schritt vom Typ II ist bei weitem der effizienteste der drei Bridging-Schritte, gefolgt vom Backbite-Schritt und schließlich dem Internal-Bridging-Schritt vom Typ I. Berücksichtigt man dann, dass letzterer bei weitem am kompliziertesten zu implementieren ist, kann von der Implementierung von Typ I eigentlich nur abgeraten werden. Interessanterweise scheint die Zeit, die für die Erzeugung einer unabhängigen Konfiguration benötigt wird, für Typ II und Backbite-Schritte nahezu unabhängig von der Kettenlänge zu sein, während sie für den Slithering-Snake-Algorithmus wie erwartet rapide ansteigt. Abschließend sollte auch noch erwähnt werden, dass Kombinationen der Bridging-Schritte noch bessere Resultate liefern können. Für $N = 1000$ ist die Kombination von Typ II und Backbite-Schritten ungefähr zwei Größenordnungen schneller als der Slithering-Snake-Algorithmus.

2.4 Zusammenfassung

Dieses Kapitel verfolgte drei Ziele. Erstens wurden drei effiziente Bridging-Schritte von Gittermodellen auf ein Kontinuumsmodell für eine globulare Homopolymerkette übertragen und die aus der Portierung resultierenden Schwierigkeiten, insbesondere die notwendigen Anpassungen in den Akzeptanzwahrscheinlichkeiten, diskutiert. In einem Versuch, die Effizienz dieser Bridging-Schritte zu messen, wurde die Korrelationszeit zwischen unverknoteten, globularen Zuständen bestimmt. Nach meinem Wissen ist dies das erste Mal, dass topologische Informationen dazu herangezogen werden, die Effizienz von globalen Monte-Carlo-Schritten zu beurteilen. Diese Analysen lassen den Schluss zu, dass alle Bridging-Schritte in dem von uns betrachteten Modell bei den gewählten Parametern ab einer Kettenlänge von mehr als $N = 400$ Monomeren performanter als der Slithering-Snake-Algorithmus sind. Betrachtet man die drei verschiedenen Bridging-Schritte, stellt man fest, dass der Bridging-Schritt vom Typ II der erfolgreichste ist. Der komplizierteste Bridging-Schritt (Typ I) ist am langsamsten und ich rate daher von einer Implementierung ab. Für eine Kettenlänge von $N = 1000$ ist eine Kombination aus Backbite und Bridging-Schritten vom Typ II zwei Größenordnungen schneller als unsere Implementierung des Slithering-Snake-Algorithmus.

Die exakten Speed-up-Faktoren sind allerdings mit Vorsicht zu genießen und sollten eher als grobe Richtwerte aufgefasst werden. Langreichweitige Korrelationen, die nur mit lokalen Schritten relaxiert werden können, wurden in dieser Untersuchung nicht betrachtet und die Ergebnisse hängen selbstverständlich stark vom verwendeten Modell und den exakten Parametern ab. Wird eine semiflexible statt einer völlig flexiblen Kette verwendet [70], bricht die Effizienz der Bridging-Schritte zunächst ein. Wird die Kettensteifheit dann noch weiter erhöht, ist ab einem bestimmten Punkt mit Bridging-Schritten kein Sampling mehr möglich. Dies ist nur ein Beispiel dafür, in welchen Fällen Bridging-Schritte nicht verwendet werden können. Ein weiteres Beispiel liefert das im nächsten Kapitel verwendete Modell, in dem die Längenskala der Bindungswechselwirkung so stark von der Wechselwirkung zwischen den nicht-gebundenen Monomeren abweicht, dass auch in diesem Fall kein einfaches Bridging verwendet werden kann. Nichtsdestotrotz hat dieses Kapitel gezeigt, dass Bridging-Algorithmen die beste Methode für die Simulation von langkettigen, globularen Polymeren sind. Ihre volle Stärke werden sie im dritten Kapitel dieser Arbeit bei der Simulation von kollabierten Polymerketten bis zu einer Länge von einer Millionen Monomeren entfalten können.

3 Polystyrol in Miniemulsionstropfen

3.1 Motivation

Aufbauend auf dem methodischen Schwerpunkt im vorhergehenden Kapitel soll in diesem Kapitel nun die Verknotungswahrscheinlichkeit einer Polystyrolkette untersucht werden, die in einem Miniemulsionstropfen eingeschlossen ist. Knoten können analog zur Primitive-Path-Analyse in Schmelzen [71] als direktes Maß für das Entanglement von einzelnen Polymerketten dienen [72]. Durch diese Anwendung ist die Knotentheorie oder besser gesagt das Thema Knoten wieder aus den Tiefen der mathematischen Knotentheorie in das Interesse der Naturwissenschaften gerückt. Dies gilt insbesondere im Kontext von Biopolymeren [73]. Interessanterweise scheint die Natur Knoten in vivo zu vermeiden: Nur wenige Proteine besitzen Knoten in ihrem Hauptstrang [31, 32, 74–79], obwohl auch komplexe Gegenbeispiele wie zum Beispiel der Stevedore-Knoten (6_1) in α -haloacid dehalogenase [77] existieren.

Gewöhnliche Polymere unter guten Lösungsmittelbedingungen sind typischerweise nicht verknotet [35, 80–82], während geometrische Beschränkungen (Confinement) die Entanglements und Verknotung deutlich erhöhen [83–88]. Konsequenterweise wurde daher vorgeschlagen, verknotete Nanopartikel genau auf diesem Weg zu erzeugen [33]: Eine einzelne Polymerkette ist in einem sphärischen Käfig unter guten Lösungsmittelbedingungen eingesperrt [89–92]. Dann wird der Käfig bzw. das darin enthaltene Lösungsmittel langsam verdampft. An einem bestimmten Punkt während dieses Verdampfungsprozesses werden die Enden der Polymerkette durch eine chemische Reaktion verbunden. Dies könnte dann zu einem verknoteten Polymerring führen. Vor kurzem wurde von der erfolgreichen Herstellung von verknoteten Polystyrolringen unter schlechten Lösungsmittelbedingungen berichtet [93]. Derartige Verfahren ergänzen bereits bekannte und funktionierende Verfahren, in denen verknotete Polymere durch chemische Synthese direkt erzeugt werden [94].

In diesem Kapitel sollen Simulationen mit Hilfe eines vergrößerten Modells für Polystyrol vorgestellt werden, die eine erste fundierte Vermutung über das Molekulargewicht und den Radius des umgebenden sphärischen Käfigs (Confinements) liefern können und Aufschluss darüber geben, ab wann Verknotung zu erwarten ist.

3.2 Modell und verwendete Methoden

Nahezu alle atomistischen und vergrößerten Modelle für Polystyrol [96–104] sind für die Simulation von Schmelzen entwickelt worden und eignen sich nur begrenzt für die Simulation von Einzelketten unter guten Lösungsmittelbedingungen. Obwohl diese für

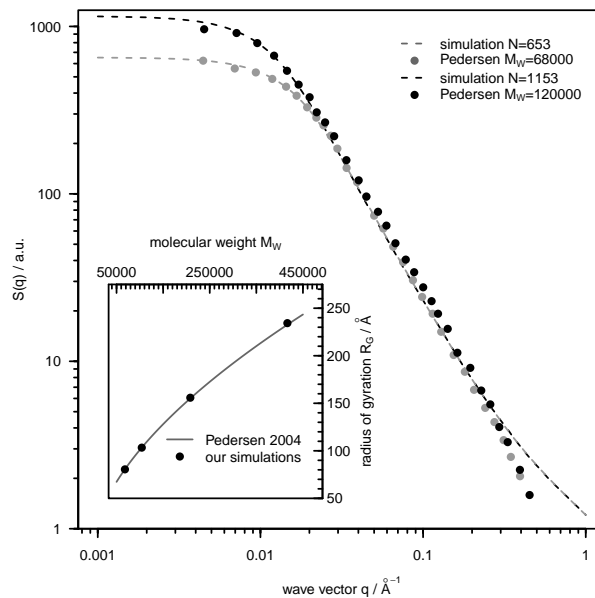


Abbildung 3.1: Einzelkettenstrukturfaktor für Polystyrol unter guten Lösungsmittelbedingungen. Experimentelle Werte für in Toluol gelöste Polystyrolketten für zwei verschiedene Molekulargewichte [95]: $M_W = 68000$ (c -Wert 1.19 mg/ml, graue Kreise) und $M_W = 120000$ (c -Wert 0.9 mg/ml, schwarze Kreise). Die Simulationen für $N = 653$ und $N = 1153$ reproduzieren die experimentellen Daten.

Inset: Gyrationradius R_g als Funktion des Molekulargewichts M_W für Polystyrol unter guten Lösungsmittelbedingungen. Die graue Linie entspricht dem experimentell bestimmten Skalierungsverhalten $R_g = 0.12 M^{0.585}$ [95], die schwarzen Kreise geben die in Simulationen bestimmten Gyrationradien für die Kettenlängen $N=653$ ($\approx 68000 M_W$), 1000 ($\approx 104000 M_W$), 2000 ($\approx 208000 M_W$) und 4000 ($\approx 417000 M_W$) an. Der statistische Fehler der Simulationen ist kleiner als die Symbolgröße.

Schmelzen geeigneten Modelle reparametrisiert werden können (z.B. indem die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Monomeren vernachlässigt werden), ist es schwierig Übereinstimmung mit den Strukturdaten von Einzelketten zu erhalten. Daher wird in diesem Kapitel ein sehr einfache vergrößerte Variante des Freely-Rotating-Chain-Modells verwendet, welches durch ein Polystyrolmodell von Pedersen et al. [95, 105, 106] inspiriert wurde. Im Rahmen des hier verwendeten Modells wird ein Styrol-Monomer durch eine harte Kugel mit Radius $R_{\text{HS}} = 2 \text{ \AA}$ (d.h. 1 Monomer $\hat{=} 104.15 \text{ g/mol}$) abgebildet. Bindungen mit einer festen Länge $l_B = 2.5 \text{ \AA}$ verbinden benachbarte Monomere. Ein zusätzliches Potential der Form

$$U_{\text{bending}}(\theta) = (\theta - 132.8^\circ)^2 \quad (3.1)$$

erzeugt eine Bindungssteifheit. Dabei ist zu beachten, dass der Gleichgewichtswinkel so gewählt wurde, dass eine optimale Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht werden kann (Details weiter unten), er gleichzeitig aber auch den Gleichgewichtswinkeln ähnelt, die in detaillierteren Modellen (für Schmelzen) verwendet werden. Die Wechselwirkung zwischen Kapsid und Monomeren wird modelliert durch

$$U_{\text{capsid}}(r) = \begin{cases} 0, & r < R_{\text{capsid}} - 2 \\ \left(\frac{2}{R_{\text{capsid}} - r}\right)^{10} - 1, & R_{\text{capsid}} - 2 \leq r < R_{\text{capsid}} \\ \infty, & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.2)$$

wobei r der Abstand des Monomers vom Mittelpunkt des Kapsids ist und R_{capsid} dem Radius des Kapsids entspricht. Falls sich also ein Monomer mehr als 2 \AA von der Kapsidhülle entfernt befindet, verschwindet die Wechselwirkung zwischen Monomer und Kapsid. Des Weiteren ist zu beachten, dass das repulsive Potential für $r = R_{\text{capsid}}$ divergiert und für Werte $r \geq R_{\text{capsid}}$ daher auf unendlich gesetzt wird, so dass die Monomere das Kapsid während der Simulation nicht verlassen können. Diese Potentiale induzieren drei verschiedene Längenskalen im System: die Reichweite der nicht-gebundenen Wechselwirkungen $2 \cdot R_{\text{HS}} = 4 \text{ \AA}$, die Bindungslänge $l_B = 2.5 \text{ \AA}$ und die Reichweite der Wechselwirkung mit dem Kapsid (2 \AA).

Ein effizientes Sampling des Phasenraums, insbesondere der topologischen Freiheitsgrade, muss sichergestellt sein, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten. Wie in Kapitel 2 dieser Arbeit und in Ref. [107] ausgeführt, kann dies bei Polymeren in globularer Phase durch die Anwendung von Rebridgingtechniken erreicht werden, die im Rahmen eines Monte-Carlo-Schritts die Polymerkette zerschneiden und dann wieder zusammenfügen. Allerdings funktionieren diese einfachen Bridgingsschritte für Einzelketten nicht im Freely-Rotating-Chain-Modell, da die Bindungslänge dort nicht variiert werden kann. Auch ein Aufheben der Bedingung der fixen Bindungslänge hin zu einem harmonischen Bindungspotential kann dieses Problem nicht lösen, da die typische Bindungslänge deutlich kürzer als die typische Entfernung zwischen zwei nicht gebundenen Monomeren ist. In diesem Fall findet der Bridging-Schritt dann überhaupt keine benachbarten Bindungspaare. Stattdessen wird die Replica-Exchange-Methode [18, 47] mit bis zu 128 Replica verschiedener Kapsidgrößen in Verbindung mit Pivot-, Double-Pivot- und Reptations- Monte-Carlo-Schritten [108] eingesetzt, um ein effizientes Sampling des Phasenraums zu gewährleisten.

Insgesamt wurde eine Gesamtzahl von 1,1 Millionen Konfigurationen für Kettenlänge $N=1000$, 0,5 Millionen für $N=2000$ und 1,6 Millionen für $N=4000$ analysiert. Zwischen den analysierten Konfigurationen lagen jeweils 25 (50 für $N=4000$) Monte-Carlo-Sweeps. Ein Monte-Carlo-Sweep bestand dabei aus 10^5 Reptationen, 100 Pivots und 300 Double-Pivots und einem Tauschversuch zwischen Nachbarn in der Kapsidgröße.

Der Inset von Abbildung 3.1 zeigt das Skalierungsverhalten des Gyrationradius R_g von einzelnen Polystyrolketten unter guten Lösungsmittelbedingungen. Die aus den Simulationen erhaltenen Gyrationradien passen gut auf die in Ref. [95] experimentell bestimmte Skalierungsrelation

$$R_g = (0.120 \pm 0.021)M^{0.585 \pm 0.016}. \quad (3.3)$$

Die statistischen Fehler der Simulationen sind kleiner als die Größe der Symbole, allerdings ist der Fehler der experimentellen Bestimmung keinesfalls vernachlässigbar. Zusätzlich wurde der Einzelkettenstrukturfaktor [1, 27]

$$S(q) = \frac{1}{(N_b + 1)^2} \left\langle \sum_{j=0}^{N_b} \sum_{k=0}^{N_b} \exp [i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)] \right\rangle \quad (3.4)$$

bestimmt. Abbildung 3.1 vergleicht den experimentell bestimmten Einzelkettenstrukturfaktor einer Polystyrolkette unter guten Lösungsmittelbedingungen für zwei verschiedene Molekulargewichte mit den Ergebnissen der Simulation. Wie in der Abbildung zu sehen ist, stimmen beide auf allen Längenskalen überein. Lediglich die letzten experimentell verfügbaren Werte für große Beträge der Streuvektoren q weichen etwas von den Simulationswerten ab.

3.3 Knoten in kugelförmiger Geometrie

Wie bereits im vorherigen Kapitel angesprochen, sind Knoten mathematisch als topologische Eigenschaft nur für geschlossene Kurven wohldefiniert. Um eine Aussage über die Verknötung von offenen Polymerketten machen zu können, ist es daher notwendig, beide Enden des Polymers einem definierten Protokoll folgend zu verbinden [32]. Danach erst kann das Alexander-Polynom [69] bestimmt und damit eine Aussage über die Verknötung gemacht werden. An dieser Stelle sollte auch noch angemerkt werden, dass alle Ringschlüsse bei der ausschließlichen Betrachtung von statistischen Ensemblemittelwerten vergleichbare Resultate liefern.

Im Folgenden soll nun die Wahrscheinlichkeit, keine Knoten zu finden, für die Kettenlängen $N = 1000, 2000$ und 4000 in sphärischer Geometrie ($50 \text{ \AA} \leq R_{\text{capsid}} \leq 81.5 \text{ \AA}$, $80 \text{ \AA} \leq R_{\text{capsid}} \leq 95.75 \text{ \AA}$, $110 \text{ \AA} \leq R_{\text{capsid}} \leq 157.50 \text{ \AA}$, - siehe Abbildung. 3.2) untersucht werden. Abbildung 3.3 (links) zeigt die Wahrscheinlichkeit für die Abwesenheit von Knoten als eine Funktion des Kapsidradius R_{capsid} . In Abbildung 3.3 (rechts) erfolgt dann die Darstellung derselben Daten als eine Funktion der Dichte $\frac{N}{R_{\text{capsid}}^3}$, um den Einfluss der sphärischen Geometrie besser herauszuarbeiten. Wie bereits in der Literatur für geschlossene Random-Walks [83] und für geschlossene Self-Avoiding-Walks [85] gezeigt,

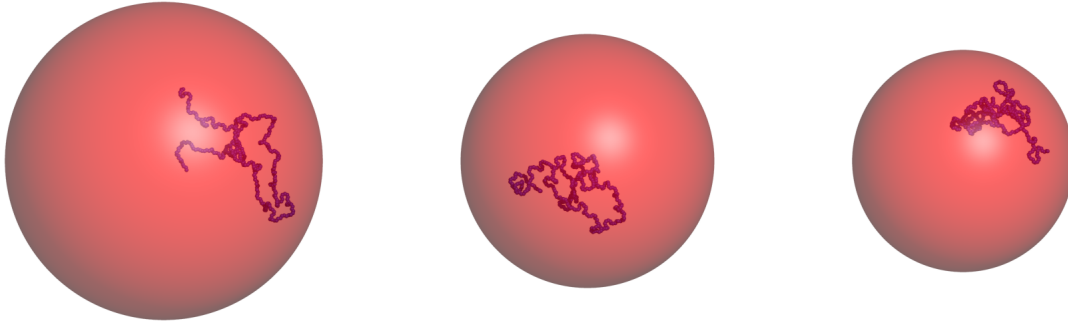


Abbildung 3.2: Konfigurationen der Kettenlänge $N = 4000$ in kugelförmiger Geometrie mit Radien $R_{\text{capsid}} = 157.5 \text{ \AA}$, 125.75 \AA und 110 \AA . Der Erwartungswert des Gyrationradius für eine nicht-ingeschlossene Kette unter guten Lösungsmittelbedingungen ist $\langle R_g \rangle = 229.4 \pm 0.5 \text{ \AA}$. Die Wahrscheinlichkeit für die Abwesenheit von Knoten in einer Kette liegt bei $> 98 \%$ und beginnt $\propto R_{\text{capsid}}^{-3}$ [83] abzufallen, sobald die Kette die kugelförmige Geometrie spürt ($\langle R_g \rangle \approx R_{\text{capsid}}$). Abbildung 3.3 erläutert dieses Verhalten quantitativ.

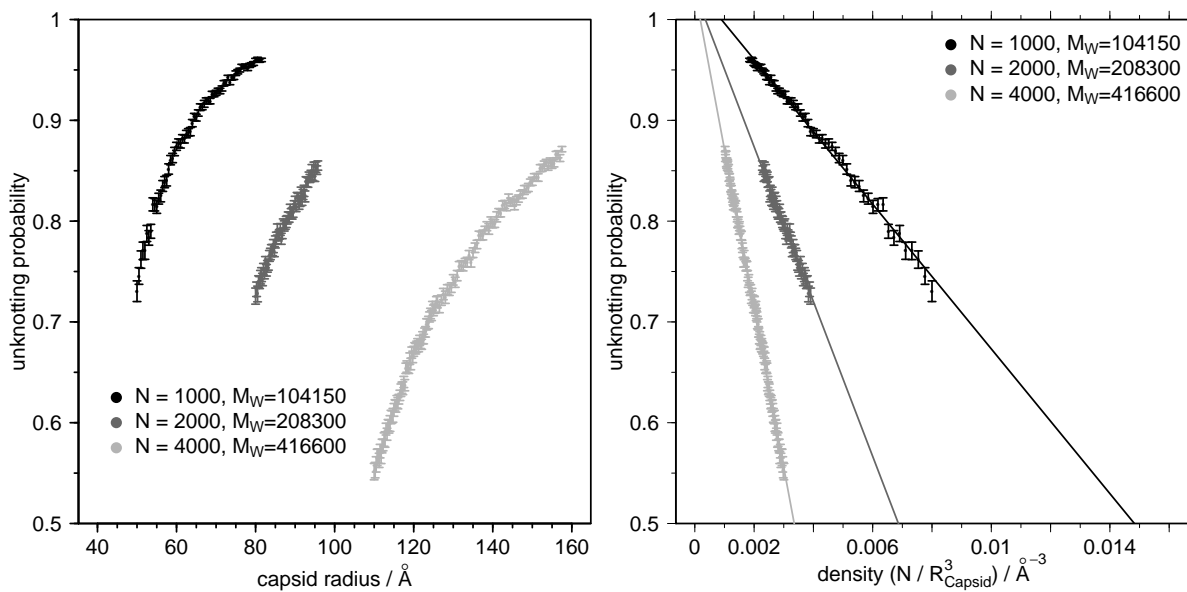


Abbildung 3.3: (*links*) Wahrscheinlichkeit für die Abwesenheit von Knoten als Funktion des Kapsidradius R_{capsid} für Ketten der Länge $N = 1000, 2000, 4000$. Diese sinkt mit sinkendem Kapsidradius R_{capsid} . Sie sinkt auch mit steigender Kettenlänge N .

(*rechts*) Wahrscheinlichkeit für die Abwesenheit von Knoten als eine Funktion der Dichte N/R_{capsid}^3 für Kettenlängen $N = 1000, 2000$ und 4000 . Diese skaliert dabei linear mit der Dichte N/R_{capsid} , wie für geschlossene Polymerringe mit und ohne Excluded-Volume in sphärischer Geometrie bereits vorher berichtet wurde [83, 85]. Die gefitteten Steigungen sind zu geringeren Dichten extrapoliert. Dadurch wird die Bestimmung des Kapsidradius, für den die Wahrscheinlichkeit, keine Knoten zu finden, den Wert einer nicht-ingesperrten Kette erreicht, möglich. Dies geschieht ungefähr bei $R_{\text{capsid}} \approx R_g$.

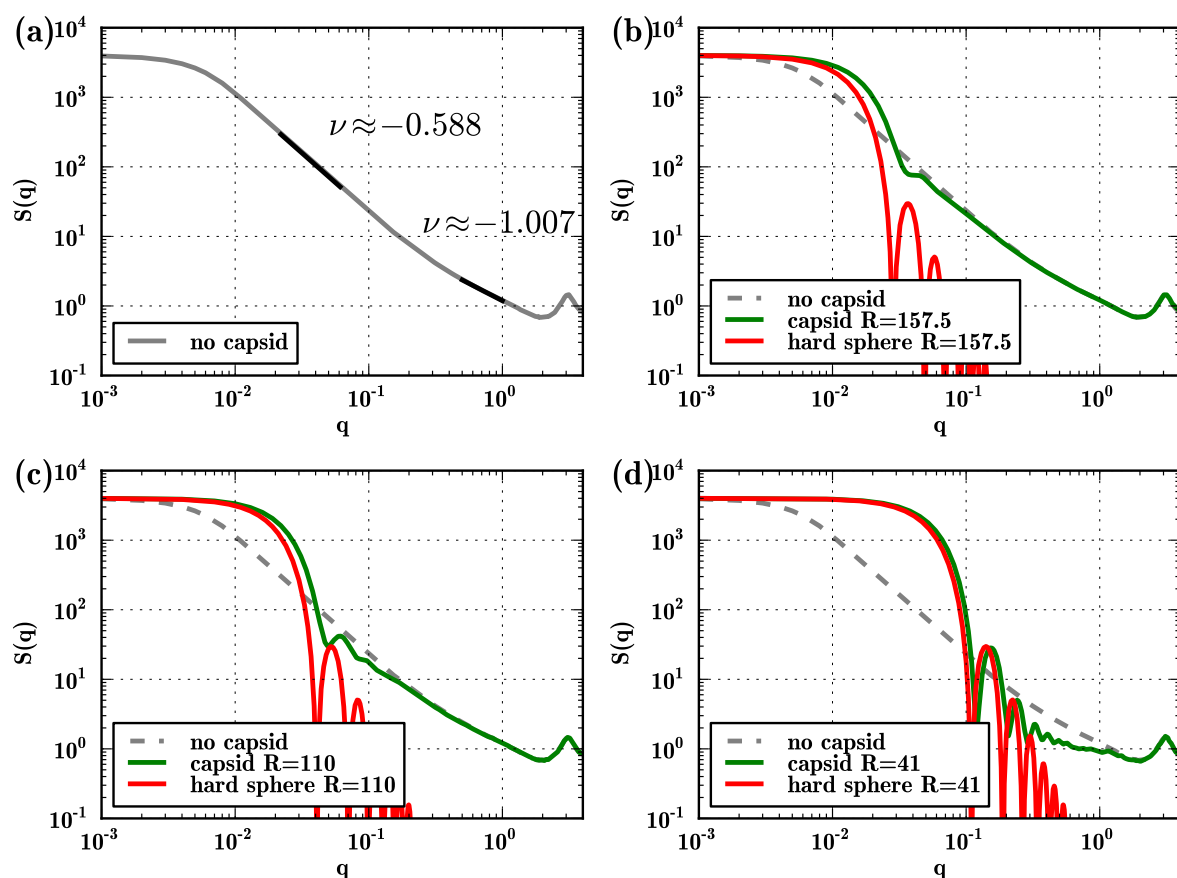


Abbildung 3.4: Einzelkettenstrukturfaktoren $S(q)$ für Ketten der Länge $N=4000$ in sphärischen Kapsiden verschiedener Größe und im unbeschränkten Fall. Während es sich bei dem in (a) abgebildeten Strukturfaktor um den Einzelkettenstrukturfaktor einer freien Kette handelt, entsprechen die anderen Abbildungen dem Einzelkettenstrukturfaktor $S(q)$ für eine Kette in einem Kapsid mit Radius $R_C = 157.5\text{\AA}$ (b), $R_C = 110\text{\AA}$ (c) und $R_C = 41\text{\AA}$ (d). Die in Abbildung (a) schwarz eingezeichneten Kurvenabschnitte sind Potenzgesetzfits an die entsprechenden unterliegenden Daten. Die Exponenten ν der Fits sind in der Grafik angegeben.

skaliert auch in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit, keine Knoten zu finden, linear mit der Monomerdichte bis zu moderatem Radius des umgebenden Kapsids. Des Weiteren wurde der Kapsid-Radius $R_{c, \text{intersec}}$ bestimmt, bei dem die gefitteten Skalierungsrelationen den Wert der Unverknottungswahrscheinlichkeit im nicht-ingeschränkten Fall annehmen. Die bestimmten Werte sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Kettenlänge N	Gyrationsradius R_g	$R_{C, \text{Intersec}}$
1000	103 Å	100 Å
2000	156 Å	164 Å
4000	234 Å	243 Å

Signifikante Verknottung tritt also erst ab dem Zeitpunkt ein, ab dem der Radius des sphärischen Kapsids kleiner als der Gyrationsradius der Kette ist.

Abbildung 3.4 beschäftigt sich mit der Änderung der inneren Struktur der Polysty-

rolkette am Beispiel des berechneten Einzelkettenstrukturfaktors $S(q)$, die mit der Verknotung einhergeht. Zur besseren Vergleichbarkeit stellt Teil (a) noch einmal analog zu Abb. 3.1 den Einzelkettenstrukturfaktor $S(q)$ einer freien, nicht in beschränkter Geometrie eingesperrten Polystyrolkette dar. Dieser besitzt die für eine semiflexible Polymerkette mit Excluded-Volume-Wechselwirkung unter guten Lösungsmittelbedingungen erwartete Form. Gut zu erkennen sind dabei die beiden Bereiche, in denen $S(q) \propto q^{-1/\nu}$ gilt. $\nu \approx 0.588$ ist dabei auf die Excluded-Volume-Wechselwirkung der Polymerkette zurückzuführen, während $\nu \approx 1.007$ durch die lokale Steifheit der Kette, also das Bindungswinkelpotential, verursacht wird und dazu führt, dass sich die Kette auf kurzen Längenskalen (also großen q -Werten) wie ein unflexibler Stab verhält. Die durch die Fits in dem schwarz eingezeichneten Bereich ermittelten Potenzgesetze $\nu \approx 0.588$ und $\nu \approx 1.007$ stimmen nahezu exakt mit dem Literaturwert $\nu \approx 0.588$ und $\nu = 1$ überein. Die Abbildungen 3.4 (b)-(d) beschreiben nun die Änderungen in diesem Einzelkettenstrukturfaktor beim Einsperren der Kette in verschiedene Kapside mit Radius R_C ($R_C = 157.5 \text{ \AA}$ (b), $R_C = 110 \text{ \AA}$ (c) und $R_C = 41 \text{ \AA}$ (a)). Zur besseren Vergleichbarkeit sind immer auch noch der Einzelkettenstrukturfaktor der ungestörten Kette (grau gestrichelt) und der Strukturfaktor einer homogen mit Streuzentren gefüllten Kugel vom Radius des Kapsids eingezeichnet (rot durchgezogen). Dabei ist zu beobachten, dass mit kleiner werdendem Kapsid und damit einhergehender stärkerer Kompression der Einzelkettenstrukturfaktor immer mehr in den Strukturfaktor einer mit homogen verteilten Streuzentren gefüllten Kugel übergeht. Ist ein Effekt zunächst nur für kleine q -Werte und damit große Längenskalen zu erkennen, führt dies für $R_C = 41$ auch für große q -Werte, also kleine Längenskalen, zu einer erheblichen Änderung im Vergleich zur lokalen Struktur einer freien Kette. Betrachtet man insbesondere den in Abb. 3.4b) abgebildeten Strukturfaktor, lässt sich darauf schließen, dass eine Beeinflussung der Kette auf einer Längenskala $q < 0.05$ also $l > 130$ durch ein Kapsid mit Radius $R_C = 157.5 \text{ \AA}$ bereits zu einer Verringerung der Wahrscheinlichkeit, einen Knoten zu finden, von 98% auf etwa 87% für die Kettenlänge $N = 4000$ führt.

In Ref. [93] wird von unter schlechten Lösungsmittelbedingungen zyklisierten Polystyrolringen berichtet. Diese seien bei einem Molekulargewicht von $MW=380 \text{ k}$ verknotet, bei $MW=47 \text{ k}$ hingegen hauptsächlich unverknotet. Obwohl die Simulationen in diesem Kapitel bei geringeren Dichten durchgeführt wurden und somit bessere Lösungsmittelbedingungen als in dem Experiment darstellen, stimmen die in diesem Kapitel erzielten Ergebnisse jedoch qualitativ mit den experimentellen Beobachtungen überein.

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Verschlaufungen und Knoten einer einzelnen, vergrößerten Polystyrolkette in sphärischer Geometrie analysiert. Signifikante Verknotung tritt auf, sobald der Radius des umgebenden Kapsids den Gyrationradius der Kette unterschreitet. Je kleiner dann der Kapsidradius wird, desto stärker steigt die Verknotung. Qualitativ würde man solch ein Verhalten auch für andere völlig flexible und semiflexible Polymerketten wie DNA erwarten. In diesem Kapitel wurde allerdings versucht, Polystyrolketten in Miniemulsionstropfen mit Toluol als gutem Lösungsmittel zu modellieren. Obwohl das

verwendete Modell sehr grob ist und atomistische Details vermissen lässt, bietet es doch einen ersten Schätzer für die Verknotung von Polystyrolketten in solchen Situationen, auf den zukünftige Experimente aufgebaut werden können.

4 Die innere Struktur kollabierter Polymerringe

4.1 Motivation

Im Rahmen des vorherigen Kapitels wurde die Verknotung einer einzelnen Polystyrolkette in einem Miniemulsionstropfen untersucht. Auch in diesem Kapitel soll das Verhalten einer einzelnen Polymerkette untersucht werden. Im Mittelpunkt steht dabei die Frage, welchen Einfluss topologische Beschränkungen auf die innere Struktur kollabierter Ringpolymere besitzen.

Eine Polymerkette an ihrem Thetapunkt verhält sich ideal und nimmt Random-Walk-artige Konfigurationen an [1, 2]. Wird nun die Temperatur plötzlich gesenkt oder aber die Lösungsmittelqualität abrupt verringert, kollabiert die Polymerkette in eine kompakte Konfiguration [109]. Dieses Verhalten wurde in den letzten Jahrzehnten in einer Vielzahl von Publikationen sowohl experimentell [110–113], als auch mit Computersimulationen [114–116] und theoretisch [4, 109, 117–119] untersucht. Eine Beschreibung der Kinetik dieses Prozesses erfolgte 1985 theoretisch von de Gennes [117]. Demnach führt der Kollaps der Kette zu der Bildung von Knäueln (“crumples“) auf sukzessiv wachsenden Längenskalen entlang der Kette. Dabei wird die Kette mit jedem Mal dicker und kürzer, solange bis ein sphärischer Knäuel entstanden ist. De Gennes ging in seiner ursprünglichen Arbeit allerdings davon aus, dass sich verschiedene Segmente der Kette während des Kollapses beliebig durchkreuzen können, und verzichtete somit auf eine Berücksichtigung von Entanglements und topologischen Beschränkungen. Dies nahmen Grosberg et al. Ende der 80er Jahre zum Anlass, eine auf der von de Gennes entwickelten Theorie aufbauende Theorie zu entwickeln, die die Topologie der Polymerkette, bzw. Beschränkungen die durch die Topologie entstehen, berücksichtigt. Solch eine Berücksichtigung der Topologie ist allerdings nur notwendig, falls die Gesamtlänge des Polymers N seine Entanglementlänge N_e deutlich übersteigt, also $N \gg N_e$ gilt [4]. Der Kollaps verläuft dabei zunächst so, wie bereits von de Gennes beschrieben, führt dann allerdings dazu, dass sich Knäuel, die auf einer Längenskala größer als N_e entlang der Kettenkontur voneinander entfernt sind, nicht durchkreuzen können. Durch diesen selbstähnlichen Prozess, der in einer charakteristischen Zeit $\tau \propto N^2$ abläuft, entsteht dann ein langlebiger Zwischenzustand den Grosberg et al. “crumpled globule“ nennen [4]. Dieser Zwischenzustand ist auf einer Skala $N > N_e$ fraktal und besitzt die fraktale Dimension $d_f = 3$, welche der Raumdimension entspricht. Die folgende Relaxation vom “crumpled globule“ hin zum Gleichgewicht kann als topologische Relaxation aufgefasst werden [4] und erfolgt durch die Reptation der Kettenenden. Da es sich um eine Reptation der Kettenenden handelt, bedingt dies dann eine Relaxationszeit von $\tau \propto N^3$

[1].

Überraschenderweise findet dieses für idealisierte Modelle von Homopolymeren entwickelte Konzept des “crumpled globules“ eine Anwendungsmöglichkeit in der molekularen Biologie von Zellkernen: Die Erstellung von räumlichen Nachbarschaftskarten der Genome auf den einzelnen Chromosomen kann Informationen über die innere Anordnung der Chromosome im eukariotischen Zellkern während der Interphase liefern. Neuartige experimentelle Techniken wie Hi-C, eine Weiterentwicklung des “chromosome conformation capture“-Verfahrens (Chromosomenkonformationserfassung), ermöglichen dies mit einer Auflösung von bis zu einem Megabasenpaar [5]. Mit Hilfe dieser neuen Technik konnte gezeigt werden, dass die Anordnung der Chromosomen konsistent mit dem Modell des “crumpled“ oder “fractal globules“ ist [5, 120]. Bereits in der ursprünglichen Publikation von Grosberg et al. [4] wurde darauf hingewiesen, dass das Modell des “crumpled globule“ für die Erklärung der Struktur von Biopolymeren wie Proteinen oder DNA von besonderem Interesse sein könnte. Fünf Jahre später folgte dann die weitergehende These, dass DNA innerhalb des Zellkerns wie ein “crumpled globule“ aufgebaut sein muss, damit sie ihre biologische Funktion erfüllen kann [121]. Zwar werden aus Sicht der Polymerphysik die Anordnung der Chromosomen während der Interphase und die Herausbildung der sogenannten Chromosomterritorien hauptsächlich im Kontext von Polymerschmelzen [122–124] bzw. Schmelzen von Polymerringen [6, 7, 125] diskutiert, allerdings sollen die neuen experimentellen Erkenntnisse in diesem Kapitel zum Anlass genommen werden, sich mit dem Konzept des “crumpled globule“ erneut zu beschäftigen. Dazu werden Computersimulationen eines kollabierten Ringpolymers als Modellsystem mit und ohne topologische Beschränkungen miteinander verglichen und auf strukturelle Unterschiede hin untersucht. Die Betrachtung einer konzentrierten Lösung von Polymerringen als mögliches Modellsystem für die Anordnung von Chromosomen im Zellkern von eukariotischen Zellen wird zusätzlich in Kapitel 5 diskutiert.

Das zweistufige Modell des Polymerkollaps von Grosberg et al. [4] konnte bereits in Computersimulationen [126, 127] und im Experiment verifiziert werden [110, 112, 113]. Am Ende von Referenz [4] folgern Grosberg et al. außerdem, dass es sich bei dem Kollaps eines unverknoteten Ringpolymers im Fall $N \gg N_e$ aufgrund des Fehlens von Kettenenden und der Möglichkeit der Relaxation über den Reptationsmechanismus um einen einstufigen Prozess handelt. Daher ist die finale Struktur eines unverknoteten, kollabierten Ringpolymers ein “crumpled globule“. Allerdings konnte dies bisher im Experiment noch nicht beobachtet werden. Auch mit Hilfe von numerischen Methoden bzw. Simulationen ist bis heute noch keine vollständige Verifikation gelungen. Zwar gibt es etliche Veröffentlichungen, die den Kollaps von Polymerringen mit dem von linearen Ketten vergleichen [126, 128–130], sie konzentrieren sich jedoch auf die Dynamik des Kollapses [128, 129] oder vernachlässigen topologische Beschränkungen [130]. Lediglich Ref. [126] versucht die topologischen Beschränkungen zu berücksichtigen und berichtet von gefundenen Unterschieden in der finalen Struktur von linearen Ketten und Ringen. Sicherlich sind diese Resultate allerdings mit Vorsicht zu genießen, da völlig flexible Lennard-Jones-Homopolymere mit lediglich 60 Monomeren verwendet wurden. Ein Erreichen der Bedingung $N \gg N_e$, die für die Beobachtung eines “crumpled globules“ notwendig ist, erscheint zweifelhaft.

In diesem Kapitel soll nun über die Simulation von kollabierten Ringpolymeren der

Kettenlängen $N = 32000$, $N = 262208$ und $N = 1000000$ berichtet werden. Für jede Ringlänge wurden dabei immer zwei verschiedene Simulationen durchgeführt, welche im Rahmen dieses Kapitels miteinander verglichen werden. Dabei handelt es sich zum einen um Monte-Carlo-Simulationen mit topologieverletzenden Bridging-Schritten, wie sie im Kapitel 2 beschrieben werden. Diese entsprechen Simulationen ohne topologische Beschränkungen. Zum anderen werden Molekulardynamiksimulationen durchgeführt, die die topologischen Beschränkungen der Polymerringe berücksichtigen. Anschließend erfolgt die Analyse der aus den Simulationsläufen mit und ohne topologische Beschränkungen resultierenden Strukturen und die Herausarbeitung ihrer strukturellen Unterschiede. Auch wenn das für das Modell des “crumpled globule“ erwartete Skalierungsverhalten aufgrund von immer noch zu kleiner Ringlängen nicht zweifelsfrei beobachtet werden kann, lassen sich doch signifikante systematische Unterschiede zwischen einem kollabierten Ringpolymer mit und einem ohne topologische Beschränkungen identifizieren, die den Schluss nahelegen, dass topologische Beschränkungen die finale Struktur eines kollabierten Ringpolymers signifikant beeinflussen bzw. verändern.

4.2 Modell und verwendete Methoden

Das in diesem Kapitel betrachtete Modellsystem besteht aus einem einfachen, völlig flexiblen Lennard-Jones + FENE Homopolymer [35, 66, 131]. Zwischen allen Monomeren wirkt eine abgeschnittene und nach oben verschobene Lennard-Jones-Wechselwirkung mit dem Potential

$$V_{LJ} = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \frac{127}{16384} \right] & , \text{ falls } r < r_{cut}, \\ 0 & , \text{ sonst.} \end{cases} \quad (4.1)$$

Aufeinanderfolgende, gebundene Kugeln bzw. Monomere besitzen ein zusätzliches FENE-Potential der Form

$$V_{FENE} = -33.75\epsilon \ln \left[1 - \left(\frac{r}{1.5\sigma} \right)^2 \right]. \quad (4.2)$$

Dabei wurde ein Cutoff von $r_{cut} = 2 \cdot \sqrt[6]{2}\sigma$ gewählt. In allen Simulationen in diesem Kapitel betrug die Temperatur $T = 2.25\epsilon/k_B$, was einer Temperatur von etwa $\sim 0.7T_\Theta$ (für eine offene Kette von unendlicher Länge [68]) entspricht. Im folgenden gilt $k_B = \epsilon = \sigma = 1$. Damit werden Temperatur und Energie zu dimensionslosen Größen.

Ziel dieses Kapitels ist die Untersuchung der Frage, inwieweit topologische Beschränkungen die interne Struktur eines kollabierten Ringpolymers verändern. Zu diesem Zweck erfolgt die Simulation des oben beschriebenen Modellsystems mit zwei verschiedenen Simulationsverfahren. Der Fall eines kollabierten Ringpolymers ohne topologische Beschränkungen wird dabei mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen betrachtet, die unter anderem die in Kapitel 2 bzw. Referenz [107] entwickelten topologieverletzenden Updates enthalten. Dabei werden im Laufe der Simulation wiederholt Bindungen zwischen benachbarten Monomeren zerstört und auf eine andere Art und Weise wieder verbunden. Aus Geschwindigkeitsgründen wurde dabei allerdings lediglich auf den internen Bridging-Schritt vom Typ II zurückgegriffen. Die Simulation kollabierter Ringpolymere

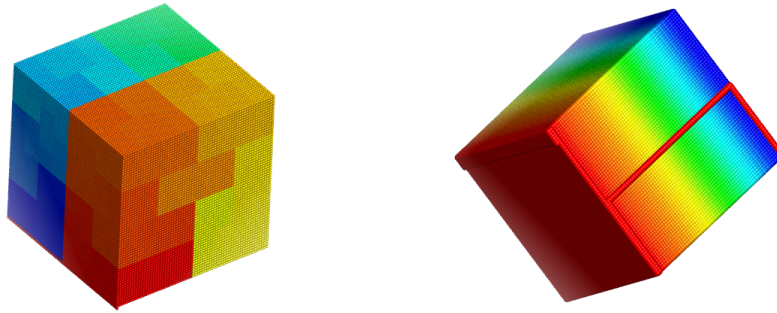


Abbildung 4.1: Startkonfigurationen der Molekulardynamiksimulationen für $N = 262208$. Während eine Konfiguration mit Hilfe der Hilbert-Kurve erzeugt wurde (links), entstand die andere durch Aufeinanderstapelung von Monomerebenen.

mit topologischer Beschränkung erfolgte hingegen mit Hilfe von Molekulardynamiksimulationen. Hier kam der grafikartenbeschleunigte Code HooMD blue in der Version 0.9.2.4011[9] im NVT-Ensemble zum Einsatz. Für kürzere Testläufe wurde das enthaltene DPD-Thermostat [20, 24] mit den Parametern $r_{cut,DPD} = 2 \cdot \sqrt[6]{2}$ und $\gamma = 0.5$ verwendet. Da in dieser Untersuchung lediglich statische Eigenschaften untersucht werden sollen, wurden die folgenden Simulationen aus Gründen der Rechenzeiteffizienz mit dem Nosé-Hoover-Thermostat mit $\tau = 1$ anstelle des langsameren DPD-Thermostats durchgeführt. In allen Fällen wurde ein Zeitschritt von $dt = 0.007$ genutzt und sowohl die Schwerpunkts- geschwindigkeit, als auch die Rotation um die Drehimpulsachse alle 200000 Zeitschritte entfernt. Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft die beiden Startkonfigurationen für Molekulardynamiksimulationen der Ringlänge $N = 262208$. Die Konfiguration in Abbildung 4.1 (links) wurde mit Hilfe der Hilbert-Kurve erzeugt, Abbildung 4.1 (rechts) entstand hingegen durch Aufeinanderstapelung von in eine Ebene gefalteten Monomeren. Ein Start der Molekulardynamiksimulationen von einem solch kompakten und definierten Zustand ist notwendig, da nur auf diese Weise eine Nichtverknötung des Polymerrings garantiert werden kann. Der Kollaps eines beispielsweise quadratisch aufgesetzten Ringes von solchen Längen ist praktisch nicht möglich: Zum einen werden dafür sehr große Boxen benötigt, was sehr hohe Anforderungen an den vorhandenen Arbeitsspeicher stellt, zum anderen ist aufgrund der geringen Gesamtdichte des Systems, in einigen Teilen der Box finden sich dann überhaupt keine Monomere, kein effizienter Einsatz von parallelem Code möglich. Damit sind die benötigten Zeitskalen nicht erreichbar. Um eine Hysterese der Startkonfigurationen in den Simulationsläufen zu verhindern, wurden die Startkonfigurationen zunächst kurz equilibriert und dann über den Thetapunkt T_θ erhitzt. Nachdem die geschwollenen Polymerringe einige Zeit oberhalb von T_θ simuliert wurden, erfolgte dann anschließend ein Temperaturquench zu $T = 2.25$. Die für die Monte-Carlo-Simulationen verwendeten Startkonfigurationen wurden dann nach dem auf den Temperaturquench folgenden vollständigen Kollaps aus den Molekulardynamiksimulationen übernommen.

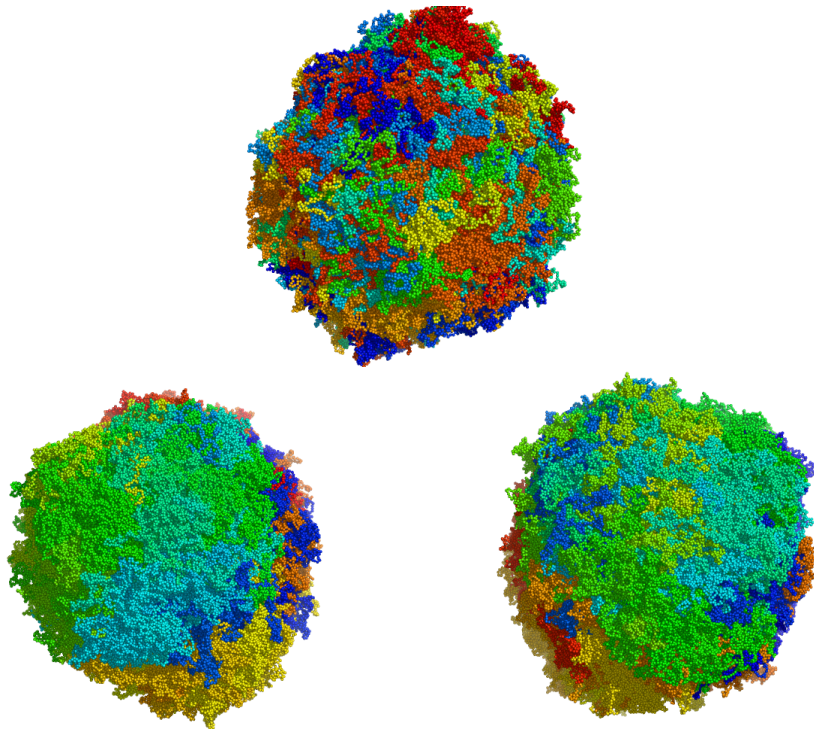


Abbildung 4.2: Verschiedene Schnappschüsse von kollabierten Ringen der Länge $N = 26228$ Monomeren. Vergleich einer Konfiguration aus der Monte-Carlo-Simulation (a) mit Molekulardynamikschnappschüssen zu verschiedenen Zeiten ((b) und (c)). Während der Schnappschuss in (b) kurz nach dem Kollaps aufgenommen wurde, erfolgte der in (c) abgebildete Schnappschuss $2 \cdot 10^9$ Integrationsschritte später. Die Monomere sind jeweils anhand ihrer Position entlang der Kette eingefärbt. Im Gegensatz zu den Konfigurationen aus den Molekulardynamiksimulationen, welche unverknotet sind, weisen die Konfigurationen aus den Monte-Carlo-Simulationen eine starke Verknötung auf.

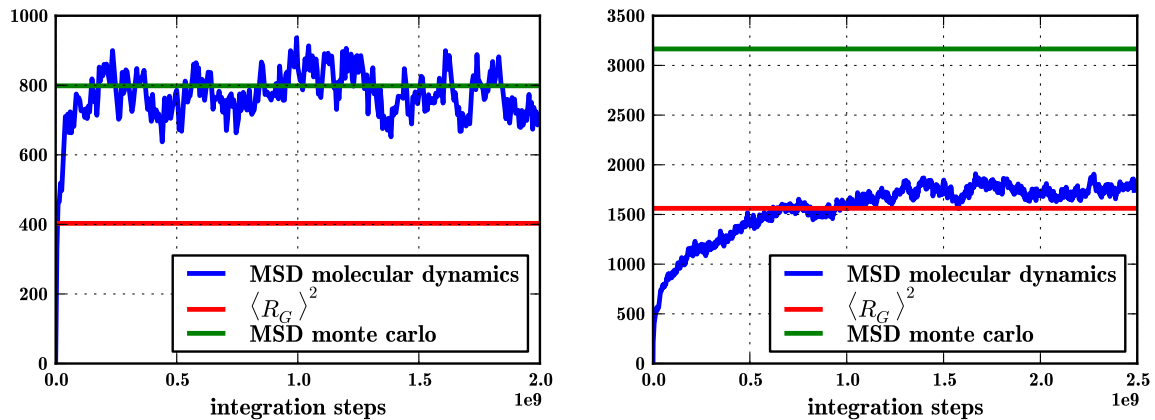


Abbildung 4.3: Mittlere quadratische Verrückung der Monomere als Funktion der Anzahl der Integrationschritte für die Kettenlängen $N = 32000$ (links) und $N = 262208$ (rechts). Beide Simulationsläufe wurden mit Nose-Hoover-Thermostat und den im Text beschriebenen Parametern durchgeführt. Als Orientierungshilfen sind noch die quadrierten Gyrationradien und die MSD-Plateaus aus den zugehörigen Monte-Carlo-Simulationen eingezeichnet.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.2 sind verschiedene Schnappschüsse von kollabierten Ringen der Länge $N = 262208$ dargestellt. Dabei wurden die Monomere der Ringe in den Farben des Regenbogens eingefärbt, je nachdem an welcher Position entlang der Kettenkontur sie sich befinden. Monomere gleicher bzw. ähnlicher Farbe sind daher entlang der Kettenkontur benachbart. Der obere mit (a) bezeichnete Schnappschuss resultiert dabei aus einer Monte-Carlo-Simulation. Durch die Verwendung der topologieverletzenden Bridging-Schritte vom Typ II ist die dargestellte Konfiguration stark verknotet. Unverknotet sind dagegen die mit Hilfe einer Molekulardynamiksimulation erzeugten Konfigurationen in Abb. 4.2 (b) und (c). Beide Konfigurationen stammen aus demselben Lauf, allerdings ist die in (b) abgebildete Konfiguration kurz nach dem Kollaps aufgenommen, während die in (c) gezeigte Konfiguration die Zeitentwicklung von (b) nach $2 \cdot 10^9$ -Integrationschritten darstellt. Vergleicht man die Resultate der Monte-Carlo- und der Molekulardynamiksimulation miteinander, also die Simulationen ohne und die mit topologischen Beschränkungen, so scheint es, als ob die Bereiche gleicher Farbe in den Abbildungen (b) und (c) deutlich stärker ausgeprägt sind, als in Abbildung (a). Dies würde bedeuten, dass die Unterketten in den Simulationen mit topologischen Beschränkungen kompakter gepackt sind, als dies im Fall der Simulationen ohne topologische Beschränkungen der Fall ist. Dies wurde in der Literatur bisher als erstes Indiz für das Auftreten des “fractal globules“ im Kontext von Simulationen mit topologischen Beschränkungen gedeutet [5, 120]. Allerdings ist bereits an dieser Stelle einschränkend anzumerken, dass die Größe der Bereiche mit gleicher Farbe in den Abbildungen 4.2 (b) und (c) noch variiert. Im Folgenden soll daher nun eine quantitative Analyse dieser bisher rein qualitativ vermuteten strukturellen Unterschiede zwischen den Konfigurationen aus MD- und MC-Simulationen erfolgen.

Bevor allerdings eine Untersuchung der durch topologische Beschränkungen bedingten

strukturellen Unterschiede erfolgen kann, soll zunächst die Equilibrierung der betrachteten Konfigurationen überprüft werden. In Abbildung 4.3 sind für die Kettenlängen $N = 32000$ (links) und $N = 262208$ (rechts) die mittlere quadratische Verrückung der Monomere über der Anzahl der durchgeführten Integrationsschritte dargestellt. Zur Orientierung sind zusätzlich die Erwartungswerte der quadrierten Gyrationradien $\langle R_G \rangle^2$ und die MSD-Plateaus aus den zugehörigen Monte-Carlo-Simulationen eingezeichnet. Die Verwendung von Bridging-Schritten und die damit einhergehende Verletzung der Topologie in der Monte-Carlo-Simulation führt zu einer Änderung der Dynamik und verhindert so eine Abbildung der Zeitskalen von Monte-Carlo- und Molekulardynamiksimulationen. Generell besitzt eine Monte-Carlo-Simulation bei der ausschließlichen Verwendung von lokalen Verrückungen eine diffusive Dynamik [132]. Eine solche Dynamik kann in Molekulardynamiksimulationen durch die Verwendung eines stochastischen Thermostats erreicht werden. Nur in diesem Fall ist die Abbildung der Zeitskalen von Monte-Carlo- und Molekulardynamiksimulationen aufeinander möglich. Daher erfolgt im Rahmen dieser Untersuchung lediglich die Angabe der aus den Monte-Carlo-Simulationen resultierenden MSD-Plateaus. Zudem erreichen die Monomere das MSD-Plateau in den Monte-Carlo-Simulationen mit Hilfe der Bridging-Schritten nahezu instantan, so dass auf eine Wiedergabe der entsprechenden Grafik an dieser Stelle verzichtet werden soll. Nichtsdestotrotz liefert das MSD-Plateau aus den MC-Simulationen eine wichtige Information, da der dort gemessene Wert in etwa dem auch in der MD-Simulation erreichbaren Wert für das MSD-Plateau entsprechen sollte, da die globale Struktur beider Knäuel identisch ist (wie das Dichteprofil in Abb. 4.4 zeigt). Allerdings ist hierbei zu beachten, dass der in den MD-Simulationen erreichbare Phasenraum nur einen Unterraum des in den MC-Simulationen erreichbaren Phasenraums darstellt, da die MD-Simulationen auf unverknotete Konfigurationen beschränkt sind. Während für $N = 32000$ die mittlere quadratische Verrückung pro Monomer der Molekulardynamiksimulation bereits saturiert ist und den Wert der entsprechenden Monte-Carlo-Simulation erreicht hat (Abbildung 4.3 (links)), ist dies für die Kettenlänge $N = 262208$ noch nicht der Fall (Abbildung 4.3 (rechts)). Diese hat für $N = 262208$ erst einen Wert etwas größer als der mittlere quadrierte Gyrationradius $\langle R_G^2 \rangle$ der Kette eingenommen und befindet sich in etwa bei 50 % des in den Monte-Carlo-Simulationen ermittelten Plateauwerts. Der Schnittpunkt der mittleren quadratischen Verrückung per Monomer mit dem mittleren quadrierten Gyrationradius kann zur Definition einer Korrelationszeit τ herangezogen werden. Aus den Daten von Abbildung 4.3 ergibt sich dann ein $\tau \propto N^\alpha$ mit effektivem Exponenten $\alpha \approx 2$. Verwendet man diesen Exponenten als untere Schranke für den Exponenten mit dem das MSD-Plateau in der Molekulardynamiksimulation erreicht wird, lässt sich nun von den Werten für $N = 32000$ auf die Werte von $N = 262208$ extrapolieren. Das Plateau in Abbildung 4.3 wird bei $2 \cdot 10^8$ erreicht. Daraus ergeben sich für $N = 262208$ mindestens $13 \cdot 10^9$ Integrationsschritte bis zum Erreichen des MSD-Plateaus, falls man den vorher bestimmten effektiven Exponenten zugrunde legt. Die bisher investierte Rechenleistung ist also mindestens in etwa zu verzehnfachen, um eine Äquilibrierung des Rings mit $N = 262208$ auf allen Längenskalen entlang der Kette zu erreichen. Die Rechenzeit zu verzehnfachen ist allerdings in Anbetracht der Tatsache, dass die Simulation zur Erzeugung der in Abbildung 4.3 (rechts) dargestellten Daten bereits etwa 5 Monate Laufzeit auf einer GTX480 Grafikkarte benötigte, illusorisch. Allerdings zeigt 4.3 (rechts) sicher-

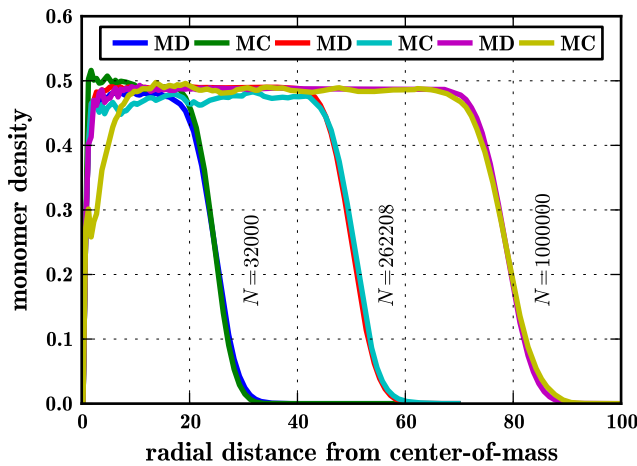


Abbildung 4.4: Dichteprofil innerhalb der kollabierten Polymerringe. Die Ergebnisse aus den Monte-Carlo- und den Molekulardynamiksimulationen sind vergleichend für die Ringlängen $N = 32000$, $N = 262208$ und $N = 1000000$ dargestellt. Zwischen den Dichteprofilen einer Länge sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen.

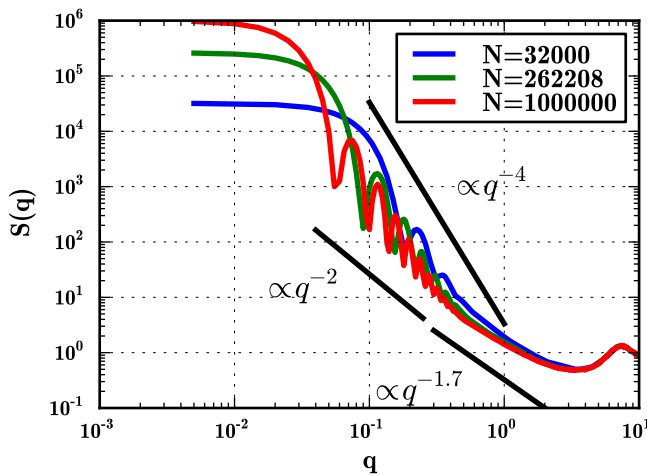


Abbildung 4.5: Einzelkettenstrukturfaktor $S(q)$ für die Kettenlängen $N=32000$, $N = 262208$ und $N = 1000000$ aus Molekulardynamiksimulationen in doppelt logarithmischer Darstellung. Zur besseren Orientierung sind 3 verschiedene Skalierungsverhalten angedeutet. q^{-4} resultiert dabei aus Porod-artiger Streuung des kompakten Globules [133], q^{-2} ergibt sich aus dem Modell der idealen Kette und $q^{-1.7}$ folgt für den Self-Avoiding-Walk [133]. Genauere Erläuterungen finden sich im Haupttext.

lich auch, dass selbst bei der Ringlänge $N = 262208$ von einer Äquilibration der kurzen und mittleren Längenskalen ausgegangen werden kann. Lediglich die nahezu die gesamte Kette einnehmenden Untersegmente scheinen noch nicht vollständig equilibriert zu sein. Aufgrund der dort vorhandenen sehr starken Finite-Size-Effekte spielen sie allerdings für die folgenden Betrachtungen sicherlich keine entscheidende Rolle.

Abbildung 4.4 zeigt die Dichteprofile innerhalb der kollabierten Ringe sowohl aus den Molekulardynamik- als auch aus den Monte-Carlo-Simulationen für die Kettenlängen $N = 32000$, $N = 262208$ und $N = 1000000$. Während die Dichte an den Rändern der kollabierten Ringe steil abfällt, was auf die stark kollabierten Konfigurationen zurückzuführen ist (vgl. auch die Schnappschüsse in Abb. 4.2), ist die Dichte im Inneren der kollabierten Ringe konstant mit etwa $\rho_M \approx 0.5$. Bezogen auf die Monomerdichte entspricht das Innere der kollabierten Ringe also dem Fall der halbverdünnten (oder konzentrierten) Lösung. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird auch noch eine Bestimmung der Blobgrößen für die hier betrachteten Fälle stattfinden.

Die beiden Abbildungen 4.5 und 4.6 dokumentieren den Einzelkettenstrukturfaktor

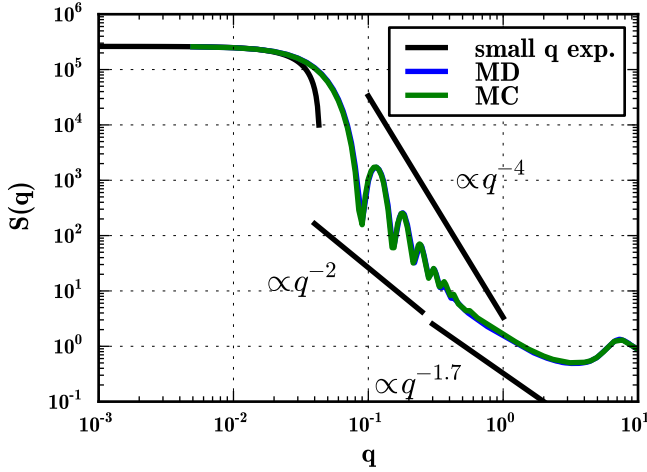


Abbildung 4.6: Vergleich der Einzelkettenstrukturfaktoren $S(q)$ aus MD- und MC-Simulationen für eine Ringlänge von $N = 262208$ in doppelt logarithmischer Darstellung. Wie in Abb. 4.5 sind drei verschiedene Skalierungsverhalten angedeutet. Zusätzlich ist auch noch die Entwicklung von $S(q) \approx 262208 \cdot (1 - \frac{\langle R_G^2 \rangle}{3} q^2)$ für kleine q [133] eingezeichnet.

[1, 27]

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j^N \sum_k^N \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)] \right\rangle \quad (4.3)$$

der kollabierten Ringe. Während sich Abb. 4.5 mit der Kettenlängenabhängigkeit des Einzelkettenstrukturfaktors beschäftigt, vergleicht Abb. 4.6 die Einzelkettenstrukturfaktoren aus Monte-Carlo- und Molekulardynamiksimulationen miteinander. Wie in Abbildung 4.5 zu sehen, liegen lediglich für $q > 2$ die für $N = 32000$, 262208 und 1000000 berechneten Einzelkettenstrukturfaktoren aufeinander und sind in diesem Bereich ringlängenunabhängig. Für $q < 2$ ist hingegen ein starker Einfluss der Größe des kollabierten Polymerrings zu beobachten. Neben den Strukturfaktoren sind dort zur Orientierung auch noch die 3 Potenzgesetze mit den Steigungen -1.7 , -2 und -4 eingezeichnet. Polymere unter guten Lösungsmittelbedingungen bzw. in θ -Lösungsmittel besitzen eine fraktale Struktur und es ist möglich, ihre fraktale Dimension aus dem Verhalten des Einzelkettenstrukturfaktors im mittleren Wellenvektorbereich $\frac{2\pi}{R_G} \ll q \ll \frac{2\pi}{l}$ zu bestimmen [133]. Dabei bezeichnet R_G den Gyrationradius der Einzelkette und l die typische Bindungslänge des Polymers. Für das in diesem Kapitel verwendete Modell gilt $l \approx 0.97$. In diesem mittleren Bereich verhält sich der Einzelkettenstrukturfaktor $S(q)$ einer idealen Kette (θ -Lösungsmittel) wie $S(q) \propto q^{-2}$, da die ideale Kette eine fraktale Dimension von 2 besitzt [133]. Ein Self-Avoiding-Walk (Polymerkette unter guten Lösungsmittelbedingungen) verhält sich hingegen wie $S(q) \propto q^{-1.7}$ [133]. Allerdings ist dieses Verhalten hier nicht beobachtbar, da der Strukturfaktor von der Porodstreuung $S(q) \propto q^{-4}$ dominiert wird. Diese tritt bei Objekten mit scharf definierter Grenzfläche auf bzw. wird von der scharf definierten Grenzfläche des Objekts verursacht [133]. Dadurch verhindert bzw. erschwert sie eine Bestimmung der fraktalen Dimension von kompakten Objekten [134]. Abbildung 4.7 vergleicht den in den MD-Simulationen für eine Ringlänge gemessenen Einzelkettenstrukturfaktor $S(q)$ mit dem analytisch berechenbaren Strukturfaktor $S_{HS}(q)$ einer harten Kugel mit homogener Dichte und Radius $R = \sqrt{5/3}R_G$. Nach

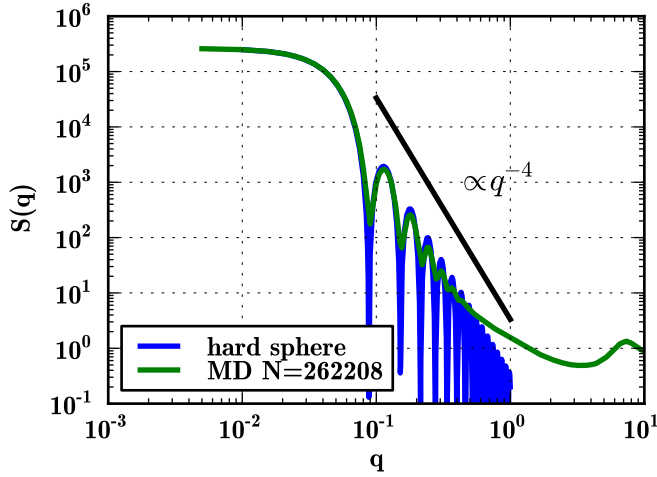


Abbildung 4.7: Vergleich des Einzelkettenstrukturfaktors $S(q)$ für eine Ringlänge von $N = 262208$ aus MD mit dem Strukturfaktor einer harten Kugel.

[1] gilt für diesen

$$S_{HS}(q) = \left(\frac{3 \left[\sin(\sqrt{5/3} R_G q) - (\sqrt{5/3} R_G q) \cos(\sqrt{5/3} R_G q) \right]}{(\sqrt{5/3} R_G q)^3} \right)^2. \quad (4.4)$$

Diese Auftragung verdeutlicht, dass der gemessene Einzelkettenstrukturfaktor $S(q)$ erst ab etwa $q \approx 0.5$ signifikant von dem Strukturfaktor einer mit homogenen Streuzentren ausgefüllten Kugel abweicht. $q \approx 0.5$ entspricht einer Länge von etwa $l = 13$ im Realraum. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird sich herausstellen, dass diese Länge etwa dem Gyrationradius eines Untersegments mit etwa 1000 Monomeren entspricht. Abbildung 4.6 zeigt dann einen Vergleich der Strukturfaktoren aus den Simulationen mit (MD) und ohne (MC) topologische Beschränkungen. Neben den 3 Potenzgesetzen zu Orientierung ist zusätzlich noch die Entwicklung des Einzelkettenstrukturfaktors für kleine q -Werte bis zur zweiten Ordnung [1, 27]

$$S(q) \approx 262208 \cdot \left(1 - \frac{\langle R_G^2 \rangle}{3} q^2 \right) \quad (4.5)$$

eingezeichnet. Im Rahmen der in diesem Kapitel verwendeten Genauigkeit unterscheiden sich die beiden Strukturfaktoren aus Monte-Carlo- und Molekulardynamiksimulationen nicht. Aufgrund der stark kollabierten Struktur und der zum Vakuum hin scharf definierten Grenzfläche, welche Porod-Streuung auslöst, können sie daher keine Anhaltspunkte hin zum genaueren Verständnis des Einflusses der Topologie auf die innere Struktur der kollabierten Polymerringe geben.

Mehr Einblick in die innere Struktur der kollabierten Polymerringe liefern hingegen die Abbildungen 4.8 und 4.10. Diese beschäftigen sich mit dem Gyrationradius [1]

$$\langle R_G(s)^2 \rangle = \frac{1}{s} \sum_i^s \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_{CM,s})^2 \rangle \quad (4.6)$$

von Untersegmenten der Ringe in Abhängigkeit ihrer Länge. Dabei bezeichnet s die Segmentlänge und $\vec{R}_{CM,s}$ den Schwerpunkt des gerade betrachteten Untersegments. Eine analoge Betrachtung für Hamilton-Walks auf dem Gitter befindet sich bereits in

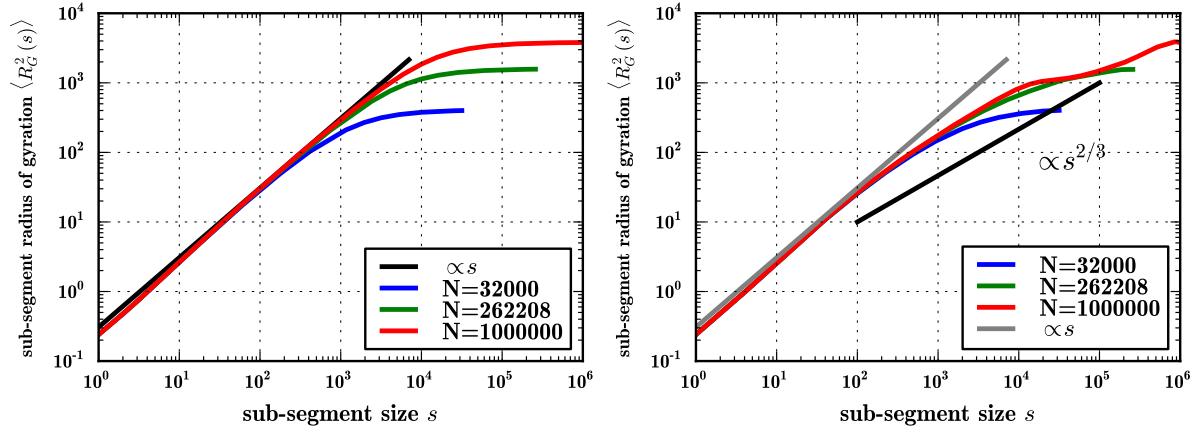


Abbildung 4.8: Erwartungswert des Gyrationradius $\langle R_G(s)^2 \rangle$ eines Segments der Länge s für die Ringgrößen $N = 32000, 262208$ und 1000000 aus Monte-Carlo (links) und Molekulardynamiksimulationen (rechts).

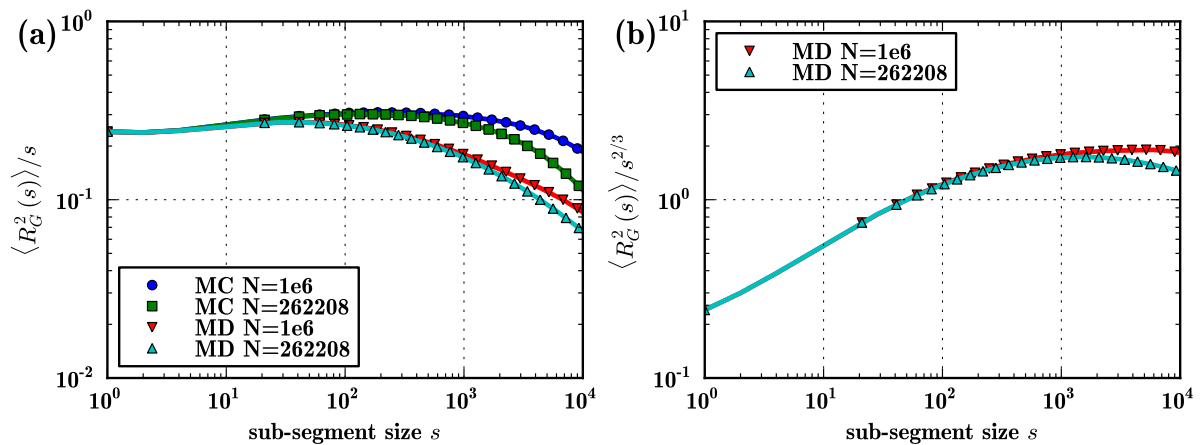


Abbildung 4.9: (a) Erwartungswert des auf die Segmentgröße s normierten Gyrationradius $\langle R_G(s)^2 \rangle / s$ eines Segments der Länge s für die Ringgrößen $N = 32000, 262208$ und 1000000 aus Monte-Carlo und Molekulardynamiksimulationen.

(b) analog zu (a), allerdings erfolgt die Normierung hier auf $s^{2/3}$, es ist also $\langle R_G(s)^2 \rangle / s^{2/3}$ über s aufgetragen. Des Weiteren sind lediglich die MD-Resultate dargestellt.

Ref. [135]. Der Gyrationradius des gesamten kollabierten Polymerrings verhält sich wie $R_G \propto N^{1/3}$, wächst also proportional zur dritten Wurzel der Gesamtlänge. Natürlich beschränkt dieser Radius R_G der Gesamtkette auch den Gyrationradius der Unterketten $R_G(s)$ nach oben hin. Daher gilt für $s \rightarrow N$ also $R_G(s \rightarrow N) \rightarrow R_G$. Für kleine Segmente erwartet man hingegen aufgrund des repulsiven Anteils im Lennard-Jones-Potential (Gleichung 4.1) ein Verhalten wie $R_G(s) \propto N^\nu$ mit $\nu \approx 3/5$. Betrachtet man nun das Dichteprofil im Inneren der kollabierten Ringe (Abb. 4.4) kann angenommen werden, dass sich auf einem Mean-Field-Level Untersegmente analog zu markierten Ketten in einer Schmelze oder einer konzentrierten Lösung von anderen Polymerketten verhalten [135], da topologische Beschränkungen bzw. Entanglements auf Mean-Field-Level nicht berücksichtigt werden. Aufgrund des Flory-Theorems [117], welches besagt, dass die umgebenden Monomere der anderen Polymer(unter)ketten die Excluded-Volume-Wechselwirkung auf Längen größer als der Blobgröße abschirmen, geht das Skalierungsverhalten dann auf dieser Längenskala zu $R_G(s) \propto N^{1/2}$ über. In Abbildung 4.8 (links) ist nun der Erwartungswert des quadrierten Untersegmentgyrationradius als Funktion der Größe des Untersegments für verschiedene Ringlängen aus den Monte-Carlo-Simulationen dargestellt. Da in den MC-Simulationsläufen die topologischen Beschränkungen durch die Benutzung der Bridging-Schritte nicht beachtet werden, zeigen die Kurven das auf Mean-Field-Level hergeleitete Verhalten. Die schwarze Linie ist in doppelt logarithmischer Darstellung eine Gerade mit Steigung 1, gefittet an die Kurve für $N = 1000000$ zwischen den Untersegmentlängen 100 und 431. Da der quadrierte Untersegmentradius aufgetragen ist, entspricht in doppelt logarithmischer Darstellung eine Gerade mit Steigung 1 einem Potenzgesetz mit Exponent 1, also einem Skalierungsverhalten von $R_G(s) \propto N^{1/2}$. Mit Hilfe des Fits lässt sich erkennen, dass der quadrierte Gyrationradius für Untersegmente bis $s \approx 30$ mit einer Steigung > 1 ansteigt. Für etwa $s > 30$ beträgt die Steigung dann ungefähr 1. Deutlich wird dies auch in Abbildung 4.9a). Dort ist bis zu einer Segmentgröße von $s = 10000$ der auf die Segmentgröße s normierte Erwartungswert des quadrierten Untersegmentgyrationradius über der Segmentgröße s dargestellt. Für ein Skalierungsverhalten $\propto s^1$ ergibt sich in dieser Darstellung ein horizontales Plateau, wie dies auch für die Monte-Carlo-Daten zwischen etwa $30 < s < 600$ der Fall zu sein scheint. Die Blob-Theorie für konzentrierte Lösungen von Polymeren [117] besagt, dass die Monomere einer Kette innerhalb eines Blobs wie $R_G \propto N^\nu$ mit $\nu = 3/5$ skalieren, da die Excluded-Volume-Wechselwirkung noch nicht durch andere Ketten abgeschirmt wird. Eine Kette von Blobs verhält sich dagegen ideal. Daraus folgt, dass sich in diesem betrachteten System etwa 30 Monomere in einer Blob befinden und die Blob einen Radius $R_{blob} \approx 4$ besitzt. Wie in Referenz [135] bereits diskutiert, bricht das $\nu = 1/2$ -Skalierungsverhalten zusammen, sobald die Untersegmente den Rand des kollabierten Polymerrings spüren. Für den gesamten kollabierten Polymerring $R_G \propto N^{1/3}$ gilt, was in Relation zum einzelnen Untersegment $R_G(s) \propto N^{1/2}$ gesetzt werden kann. Bei Vernachlässigung aller Vorfaktoren erhält man dann $s_{sat} \propto N^{2/3}$, ab wo der Untersegmentgyrationradius saturieren sollte [135]. Für die betrachteten Kettenlängen ergeben sich $s_{sat} \approx 1000$ ($N=32000$), $s_{sat} \approx 4100$ ($N=262208$) und $s_{sat} \approx 10000$ ($N=1000000$) in Übereinstimmung mit dem in Abb. 4.8 gezeigten Verhalten.

Berücksichtigt man nun allerdings topologische Beschränkungen bzw. Entanglements, wie dies in den Molekulardynamiksimulationen der Fall ist, ergibt sich ein anderes Ska-

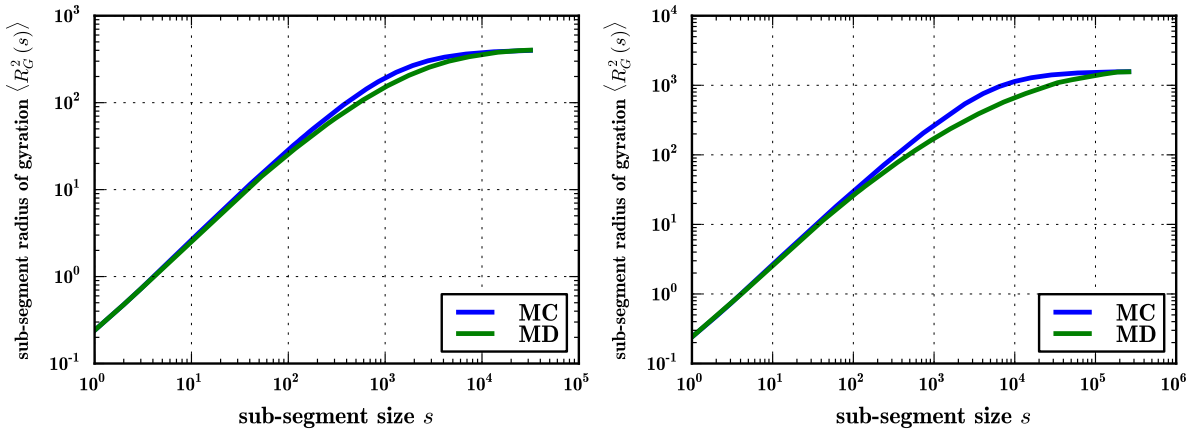


Abbildung 4.10: Erwartungswert des Gyrationradius $\langle R_G(s)^2 \rangle$ eines Segments der Länge s für die Ringgrößen $N = 32000$ (links) und 262208 (rechts) aus Monte-Carlo- und Molekulardynamiksimulationen.

lierungsverhalten des Gyrationradius der Untersegmente. Dieses ist in Abbildung 4.8 (rechts) dargestellt. Für kleine Untersegmentlängen ergibt sich ein Verhalten analog zum Fall ohne topologische Beschränkungen (Abb. 4.8 (links)). Die grau eingezeichnete Gerade in Abb. 4.8 (rechts) ist dabei der Fit aus dem Fall ohne topologische Beschränkungen. Allerdings lässt sich mit Hilfe dieser Gerade auch erkennen, dass mit topologischen Beschränkungen das Skalierungsverhalten der Untersegmente viel schneller von $\nu = 1/2$ abweicht, als dies ohne topologische Beschränkungen (Abb. 4.8 (links)) der Fall ist, bzw. dieses Skalierungsverhalten überhaupt nicht erst erreicht. Besonders deutlich wird dies in Abb. 4.9a). Das für ein Skalierungsverhalten von $\nu = 1/2$ erforderliche horizontale Plateau bildet sich zu keinem Zeitintervall heraus. Dies ist sicherlich auf die topologischen Beschränkungen bzw. die Entanglements zurückzuführen, da diese ein Vermischen der einzelnen Kettenuntersegmente verhindern, und so eine Mean-Field-artige Betrachtung scheitert. Da der “fractal“ oder “crumpled globule“ eine fraktale Struktur mit fraktaler Dimension $d_f = 3$ ist, müssen auch die einzelnen Untersegmente mit $R_G(s) \propto N^{1/3}$ skalieren. Bei den Kettenlängen $N = 32000$ und $N = 262208$ ist die Herausbildung eines Skalierungsregimes mit dem Exponenten $\nu = 2/3$ noch nicht wirklich zu beobachten. Bei $N = 1000000$ ist eine Aussage darüber schwierig, da dies Bereiche betrifft, die noch nicht als vollständig equilibriert angesehen werden können. Betrachtet man allerdings die Tendenz in der Auftragung der drei Ringlängen, erscheint ein Exponent $\nu = 2/3$ im quadrierten Gyrationradius durchaus plausibel. Damit ist das Skalierungsverhalten mit dem Modell eines “crumpled globule“ konsistent. Dies verdeutlicht erneut auch Abb. 4.9b), in der der Untersegmentgyrationradius über der Segmentgröße s normiert auf $s^{2/3}$ aufgetragen ist. Dort könnte man für $N = 1000000$ das für das $2/3$ -Skalierungsverhalten erforderliche Plateau als herausgebildet ansehen.

Einen genaueren Vergleich zwischen dem Skalierungsverhalten des Gyrationradius der Untersegmente ohne und dem mit topologischen Beschränkungen findet sich in Abbildung 4.10. Links sind die Resultate für eine Ringlänge von $N = 32000$ abgebildet, rechts die für $N = 262208$. Dabei ist zunächst zu erkennen, dass das Verhalten für kleine Un-

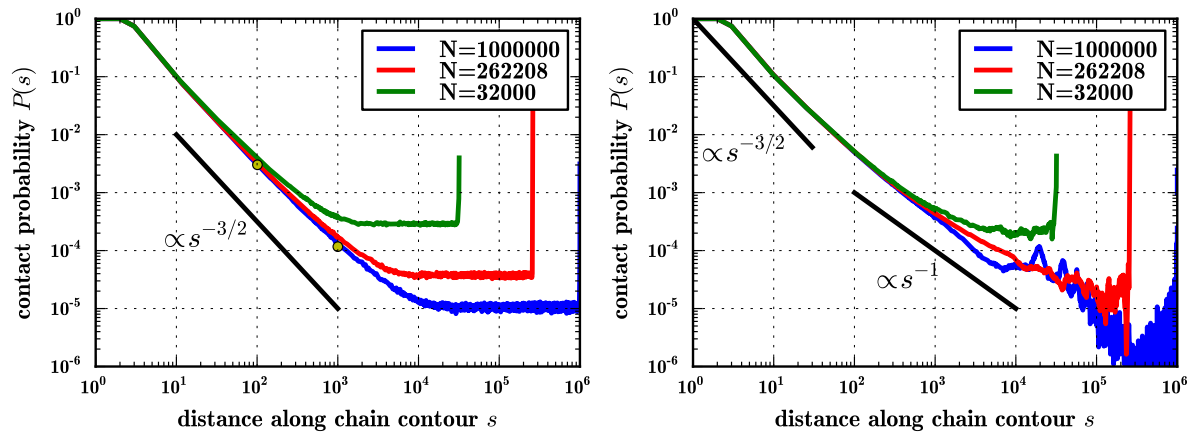


Abbildung 4.11: Kontaktwahrscheinlichkeit $P(s)$ als Funktion der Distanz entlang der Kettenkontour s für die Ringgrößen $N = 32000$, 262208 und 1000000 aus Monte-Carlo- (links) und Molekulardynamiksimulationen (rechts). Die schwarze Linie besitzt links eine Steigung von $-3/2$ und rechts von -1 . Die in der linken Grafik eingezeichneten gelben Punkte sind das Ergebnis einer $1/N \rightarrow 0$ -Extrapolation. Beide Punkte liegen auf einer Gerade mit Steigung -1.38 .

tersegmentlängen unabhängig davon ist, ob topologische Beschränkungen vorliegen oder nicht. Allerdings weicht das Skalierungsverhalten ab etwa einer Untersegmentlänge von 300 deutlich voneinander ab. Liegen topologische Beschränkungen vor, sind die Untersegmente deutlich kompakter als im Fall ohne topologische Beschränkungen. Da der Gyrationradius der kompletten Ringe am Ende identisch sein muss, führt dies zu einem deutlich späteren Saturieren des Gyrationradius im Fall von topologischen Beschränkungen. Ab einer Segmentlänge von 300 Monomeren beginnen also die topologischen Beschränkungen eine große Rolle zu spielen, man könnte hier also von einer Entanglementlänge von mehr als 300 Monomeren sprechen. Im späteren Verlauf dieser Arbeit wird in Abschnitt 5.2 die Entanglementlänge für eine konzentrierte Lösung von Polymeren bestimmt. Dort liegt das gleiche Modell zugrunde, wie es auch in diesem Kapitel verwendet wurde. Nach den Berechnungen dort beträgt die Entanglementlänge etwa $N_e \approx 400$. Ein Skalierungsverhalten des “fractal globules“ zu beobachten, ist also erst auf einer Längenskala möglich, die deutlich mehr als 300–400 Monomeren entspricht.

Eine weitere Größe, die über die innere Struktur der kollabierten Ringe Aufschluss geben kann, ist die Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen zwei Monomeren. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass zwei Monomere, die entlang der Kette s -Segmente auseinanderliegen, miteinander im Kontakt sind, d.h. ihr räumlicher Abstand kleiner als $d_{min} = 2 \cdot \sqrt[6]{2}$ ist [120, 135]. Kontaktexponenten für Monomere auf einer Kette in gutem Lösungsmittel wurden bereits von des Cloizeaux [136] mit Hilfe der Renomierungsgruppentheorie Anfang der 80 Jahre berechnet. Später folgten Rechnungen von Duplantier für Sternpolymere [137]. Auch im Rahmen von Mean-Field-Betrachtungen lässt sich ein Skalierungsverhalten der Kontaktwahrscheinlichkeit herleiten [6, 120, 135]. Dabei wird sich die Tatsache zunutzen gemacht, dass bei einem selbstähnlichen Objekt die Größe der Untersegmente $R \propto s^\nu$ analog zur Größe der gesamten Kette $R \propto N^\nu$ skaliert. Damit

gilt für das von einem Untersegment eingenommene Volumen $V \propto R^3 \propto N^{3\nu}$. Nimmt man nun an, dass die Monomere des Untersegments im eingenommenen Volumen gleichverteilt sind, erhält man die Wahrscheinlichkeit $P_{\Delta V} \propto \frac{\Delta V}{N^{3\nu}} \propto N^{-3\nu}$ dafür, dass sich zwei Monomere dieses Untersegments im gleichen kleinen Volumen $\Delta V = d_{min}^3$ befinden [6]. Unter diesen Annahmen ergibt sich dann für das Modell der kollabierten Kette ohne topologische Beschränkungen, wie es in [135] betrachtet wurde oder in den Referenzen [5, 120] als “equilibrium globule“ bezeichnet wird, ein Skalierungsverhalten der Kontaktwahrscheinlichkeit wie $P \propto N^{-3/2}$. Für das Modell des “fractal globules“ würde sich damit ein Skalierungsverhalten wie $P \propto N^{-1}$ ergeben. Allerdings wird in Ref. [6] bereits darauf hingewiesen, dass bei einem auf allen Skalen fraktalen Objekt die totale Anzahl der Kontakte per Monomer mit $\sum_1^N s^{-\gamma}$ gegeben ist und damit beim Übergang $N \rightarrow \infty$ für $\gamma \leq 1$ divergiert. Dies zeigt die Problematik des Mean-Field-Arguments, da Korrelationen entlang der Kette vernachlässigt werden. Nichtsdestotrotz wurden im Experiment [5] Werte von $\gamma = 1$ oder nur knapp größer auf menschlichen Chromosomen bestimmt, was das widersprüchliche Argument unterstützt. Abbildung 4.11 zeigt die im Rahmen dieses Kapitels ermittelten Kontaktwahrscheinlichkeiten. Auf der linken Seite der Abbildung 4.11 befindet sich die ermittelte Kontaktwahrscheinlichkeit aus den Monte-Carlo-Simulationen für ein System ohne topologische Beschränkungen. Die drei Kurven für die verschiedenen Ringlängen zeigen das bereits in Ref. [135] vorhergesagte Plateau bzw. das Saturieren der Kontaktwahrscheinlichkeit, was aus dem bereits weiter oben diskutierten Saturieren der Untersegmentgröße folgt. Die neben den Kurven abgebildete Gerade mit Steigung $-3/2$ verdeutlicht das qualitativ für diesen Fall ohne topologische Beschränkungen erwartete Skalierungsverhalten von $\gamma = -3/2$. Allerdings ist der quantitative Nachweis, dass sich die Untersegmente im mittleren Größenbereich wie ideale Ketten verhalten, etwas schwieriger. Die zwei gelben Punkte im Plot markieren die Untersegmentgrößen $s = 300$ und $s = 1000$. An diesen Stellen wurde die gemessene Kontaktwahrscheinlichkeit über $1/N$, also der reziproken Kettenlänge, aufgetragen und eine Extrapolation $1/N \rightarrow 0$ durchgeführt. Die Werte dieser Finite-Size-Extrapolation sind dann als die entsprechenden gelben Punkte eingetragen. Bestimmt man nun die Steigung zwischen diesen beiden Punkten, erhält man als Wert -1.38 was in etwa 10 Prozent vom erwarteten Wert abweicht. Allerdings ist natürlich bei $s = 1000$ nicht auszuschließen, dass an dieser Stelle der Übergang hin zum Plateau bereits langsam eingesetzt hat.

Abbildung 4.11 (rechts) zeigt das Skalierungsverhalten der Kontaktwahrscheinlichkeit aus den Molekulardynamiksimulationen mit topologischen Beschränkungen. Während diese zunächst mit einer Steigung ähnlich $-3/2$ abzufallen scheint, ist ab einer Entfernung von 100 Segmenten entlang der Kettenkontur ein Übergang hin zu einem anderen Skalierungsverhalten zu beobachten. Für einen “crumpled globule“ würde man wie weiter oben ausführlich diskutiert, eine Steigung von -1 bzw. etwas kleiner erwarten. Allerdings scheint sich dieses Skalierungsverhalten noch nicht richtig herausgebildet zu haben, bevor der langsame Übergang hin zu einem Plateau einsetzt. Zudem ist dieses Plateau bzw. der Übergang zu diesem Plateau deutlich weicher als im Fall ohne topologische Beschränkungen (Abbildung 4.11 (links)).

Abbildung 4.12 beschäftigt sich mit einem genauen Vergleich der Kontaktwahrscheinlichkeiten mit und ohne topologische Beschränkungen. Auf der linken Seite sind dort die Kontaktwahrscheinlichkeiten mit und ohne topologische Beschränkungen für eine

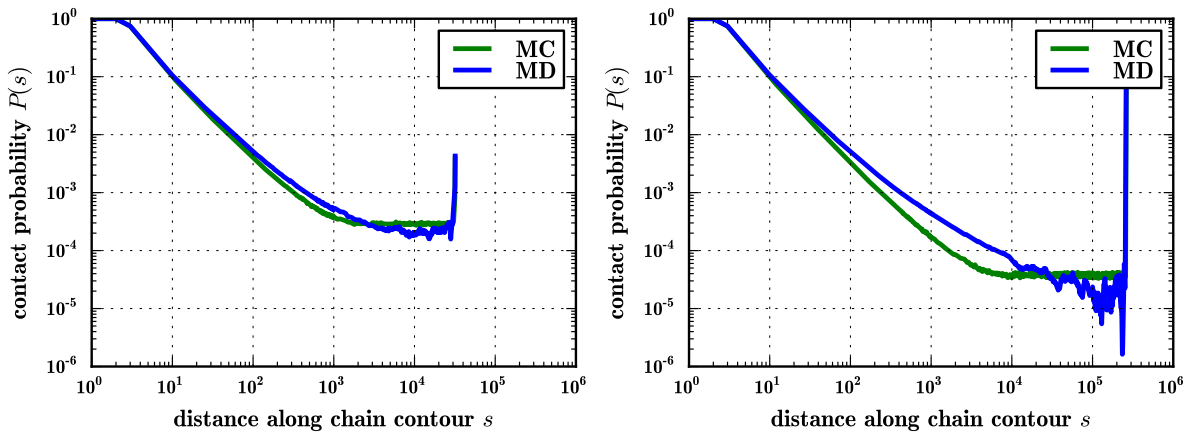


Abbildung 4.12: Kontaktwahrscheinlichkeit $P(s)$ über der Kettenkontour s für eine Ringlänge von $N = 32000$ (links) und $N = 262208$ Monomeren (rechts). Es sind jeweils die aus den Monte-Carlo- und aus den Molekulardynamiksimulationen extrahierten Kontaktwahrscheinlichkeiten $P(s)$ über der Untersegmentlänge s dargestellt.

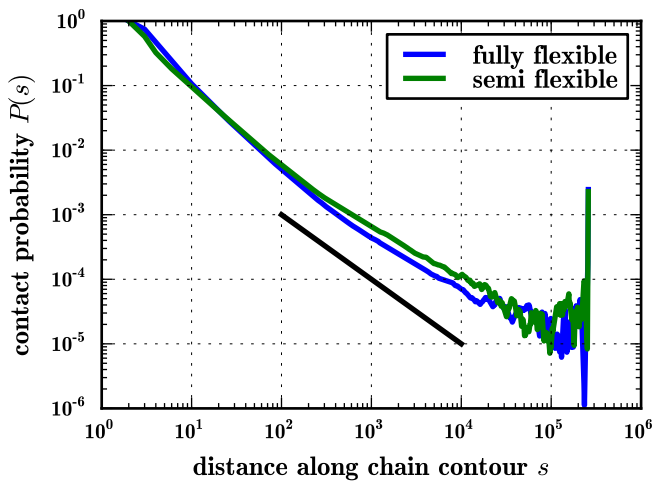


Abbildung 4.13: Vergleich der Kontaktwahrscheinlichkeiten mit topologischen Beschränkungen bei unterschiedlicher Steifigkeit der betrachteten kollabierten Polymerringe für $N = 262208$.

Ringlänge von $N = 32000$ miteinander verglichen. Auf der rechten Seite findet sich ein Vergleich für eine Ringlänge von $N = 262208$. Generell lässt sich für beide Ringlängen aufgrund der größeren Kontaktwahrscheinlichkeiten bis zu einer Segmentlänge von etwa 1000 bzw. 10000 (für die Ringlängen $N = 32000$ bzw. $N = 262208$ Monomere) feststellen, dass die Untersegmente von Konfigurationen mit topologischen Beschränkungen deutlich kompakter sind als im Fall ohne topologische Beschränkungen. Dies impliziert dann natürlich auch aufgrund des gleichen Volumens beider Fälle, dass Untersegmente, die in etwa der halben Ringlänge entsprechen, im Fall von topologischen Beschränkungen deutlich größer sind als solche ohne topologische Beschränkungen. Des Weiteren ist im Fall ohne topologische Beschränkungen der Übergang zum Plateau deutlich schärfer definiert als im Fall mit topologischen Beschränkungen. Zudem ist das Plateau im Fall ohne topologische Beschränkungen deutlich breiter.

Nach [71] gilt für die Entanglementlänge

$$N_e \propto \left(\frac{N}{R_e^2 \rho} \right)^3 \quad (4.7)$$

in einer Schmelze von offenen Polymerketten. Dabei ist N die Anzahl der Monomere der Kette, R_e^2 der quadrierte End-zu-End-Abstand und ρ die Monomerdichte des betrachteten Systems. Legt man diese Relation als grobe Abschätzung auch in dem hier betrachteten Fall zu Grunde, bedeutet dies, dass durch eine Vergrößerung des End-zu-End-Vektors bzw. der Dichte eine Verringerung der Entanglementlänge erreicht werden kann. Daher soll abschließend untersucht werden, inwieweit die Absenkung der Entanglementlänge N_e zur Beobachtung eines besseren Skalierungsverhaltens führen könnte. Dies geschieht durch den Vergleich zwischen dem Verhalten eines völlig flexiblen und dem eines semiflexiblen Polymerrings und der Analyse, ob sich das Verhalten der Kontaktwahrscheinlichkeiten mit topologischen Beschränkungen verändert. Die Semiflexibilität der Kette wird durch ein zusätzliches Winkelpotential der Form

$$V_{angular} = \frac{1}{2}k(\theta - \theta_0)^2 \quad (4.8)$$

mit $k = 1.5$ und $\theta_0 = \pi$ erreicht. Um ein mit der vollständig flexiblen Kette vergleichbares Dichteprofil zu erzeugen, wurde die semiflexible Kette bei einer Temperatur von $T = 2$ simuliert. Damit ist der Erwartungswert des Gyrationradius des semiflexiblen Rings $\langle R_G \rangle \approx 37$ im Vergleich zu $\langle R_G \rangle \approx 40$ bei der völlig flexiblen Kette und $T = 2.25$. Abbildung 4.13 dokumentiert den Unterschied in den Kontaktwahrscheinlichkeiten eines vollständig flexiblen und denen eines semiflexiblen kollabierten Polymerrings mit topologischen Beschränkungen. Zwar unterscheiden sich die Kontaktwahrscheinlichkeiten der flexiblen und der semiflexiblen Kette vor allem im Bereich kleiner Entfernungen entlang der Kettenkontur, allerdings ist bei einer Entfernung von $s \approx 1000$ kein signifikant unterschiedliches Skalierungsverhalten zu beobachten. Gerade dort sollte dies dann aber einen Unterschied machen.

Die bisher im Rahmen dieses Kapitels diskutierten Kontaktwahrscheinlichkeiten werden in den Experimenten zur Auflösung der inneren Chromosomstruktur nur indirekt bestimmt [5]. Vielmehr entstehen diese Kontaktwahrscheinlichkeiten erst durch Integration der sogenannten Kontaktmatrizen, die im Experiment ermittelt werden. Daher sollen an dieser Stelle abschließend noch die Kontaktmatrizen der kollabierten Ringpolymere dokumentiert werden. In Abbildung 4.14 sind diese Kontaktmatrizen mit und ohne topologische Beschränkungen miteinander verglichen. An jeder Stelle an der mindestens ein Monomer i mit Monomer j im Kontakt ist, ist in den Matrizen ein blauer Punkt eingezeichnet. Dabei wurde allerdings für jede Kette ein 1000×1000 Raster verwendet, so dass die Anzahl der Monomere pro Rasterpunkt abhängig von der betrachteten Ringlänge ist. Vergleicht man nun die dargestellten Kontaktmatrizen ohne topologische Beschränkungen (linke Spalte) mit denen mit topologischen Beschränkungen (rechte Spalte), erkennt man auch hier, dass der Unterschied mit wachsender Kettenlänge immer deutlicher wird. Für die Ringlängen $N = 262208$ und $N = 1$ Millionen scheinen sich mit topologischen Beschränkungen bereits größere Strukturen herauszubilden. Dies

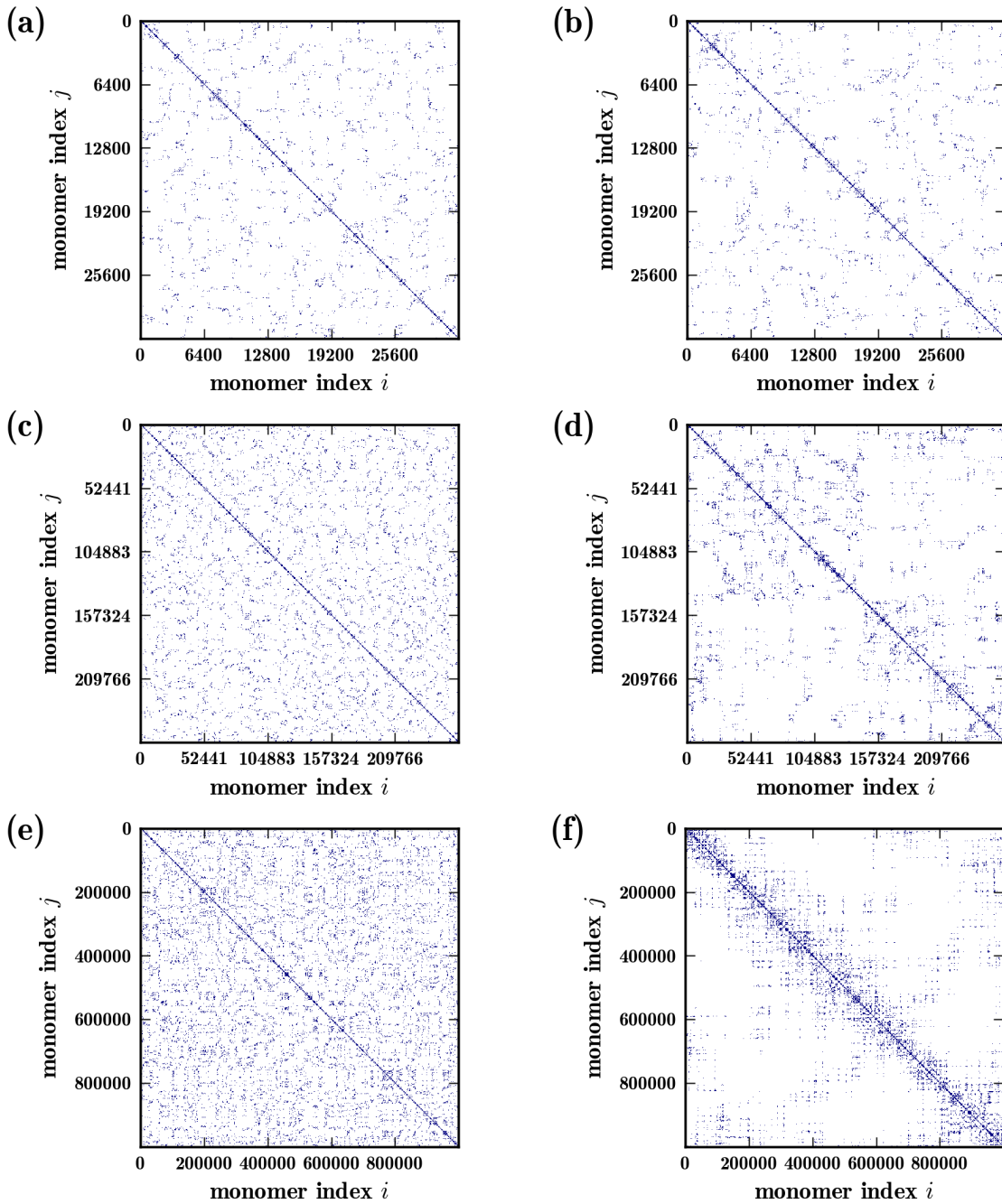


Abbildung 4.14: Kontaktmatrix der kollabierten Ringe mit und ohne topologischen Beschränkungen für die Ringlängen $N = 32000$, 262208 und 1 Millionen: In der linken Spalte ((a), (c), (e)) sind die Ergebnisse ohne topologische Beschränkungen aus den Monte-Carlo-Simulationen dargestellt. Auf der rechten Seite ((b), (d), (f)) finden sich die Ergebnisse mit topologischen Beschränkungen aus Molekulardynamik. Die dargestellten Ringlängen sind $N = 32000$ ((a) und (b)), $N = 262208$ ((c) und (d)) und $N = 1000000$ ((e) und (f)). Alle 6 Kontaktmatrizen sind in einer Auflösung von 1000×1000 dargestellt.

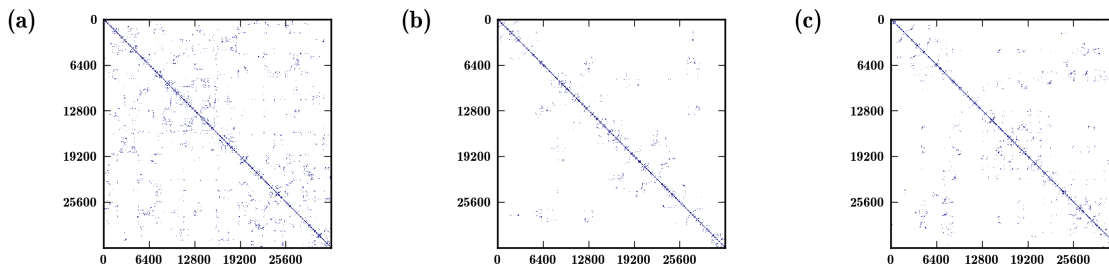


Abbildung 4.15: Ausschnitte aus den Kontaktmatrizen kollabierter Ringe mit topologischen Beschränkungen für die Ringlängen $N = 32000$, 262208 und 1 Millionen. Dargestellt ist jeweils nur ein Bereich von 32000×32000 Monomeren in einer Auflösung von 1000×1000 .

ist im Fall ohne topologische Beschränkungen nicht zu beobachten, hier ist die Verteilung der Kontakte homogen. Abbildung 4.15 geht schließlich der Frage nach, inwieweit sich die Darstellung der Kontaktmatrizen für Ringe mit topologischen Beschränkungen verändert, wenn für verschiedene Ringlängen das gleiche Raster gewählt wurde. Während zwischen der Matrix für $N = 32000$ und dem Ausschnitt der Matrix für $N = 262208$ noch ein deutlicher Unterschied besteht, ist dieser zwischen den Ausschnitten für die Ringlängen $N = 32000$ und $N = 262208$ nicht mehr signifikant.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Dieses Kapitel beschäftigte sich mit dem Einfluss von topologischen Beschränkungen auf die innere Struktur von kollabierten Ringpolymeren. Dazu wurden die Ergebnisse aus Simulationen mit und ohne topologische Beschränkungen des gleichen Kugel-Feder-Modells verglichen. Während es sich bei den Simulationen ohne topologische Beschränkungen um Monte-Carlo-Simulationen mit topologieverletzenden Bridging-Schritten, wie sie in Kapitel 2 entwickelt und diskutiert wurden, handelte, wurde Molekulardynamik als Simulationemethode mit topologischen Beschränkungen verwendet. Zunächst erfolgte ein Vergleich der Dichteprofile beider Simulationemethoden (Abb. 4.4), um die Übereinstimmung der globalen Strukturen zu bestätigen. Eine darauf folgende Analyse der Einzelkettenstrukturfaktoren (Abb. 4.5 und 4.6) konnte jedoch zunächst keine Informationen über die innere Struktur der kollabierten Polymerringe liefern, da die Strukturfaktoren durch die von der scharf definierten Grenzfläche zwischen dem kollabierten Polymerring und dem Vakuum erzeugten Porodstreuung dominiert werden. Erste Hinweise auf die unterschiedliche innere Struktur in den beiden Fällen lieferte eine Analyse des Gyrationradius der Untersegmente in Abhängigkeit der Länge (Abb. 4.8 und 4.10). Dabei konnten zunächst die für Hamiltonian Walks auf dem Gitter bekannten Ergebnisse [135] für den Fall eines flexiblen Kontinuummodells eines kollabierten Polymerrings ohne topologische Beschränkungen bestätigt werden. Für diesen Fall ohne topologische Beschränkungen skaliert die Größe der betrachteten Untersegmente für kleine Segmentgrößen zunächst wie $R_G \propto s^\nu$ mit $\nu \approx 3/5$. Für mittlere Segmentgrößen gilt dann $\nu = 1/2$, bevor die Untersegmente schließlich den Rand des kollabierten Ringes spüren und die Untersegmentgröße für etwa $s > N^{2/3}$ saturiert. Für den bisher noch nicht untersuchten Fall mit

topologischen Beschränkungen weicht das Skalierungsverhalten der Untersegmentgröße ab etwa $N_e \approx 300$ von dem Verhalten im Fall ohne topologische Beschränkungen ab und die Untersegmente nehmen kompaktere Konfigurationen an. Die Untersegmentlänge, ab der das Skalierungsverhalten beider Fälle abweicht, könnte analog einer Entanglement- oder Verschlaufungslänge interpretiert werden, da dies die Längenskala angibt, auf der topologische Beschränkungen eine Auswirkung auf die gemessenen Größen haben. Aufgrund des langsamen Übergangs im Fall mit topologischen Beschränkungen bildet sich für mittlere Untersegmentgrößen kein neuer Skalierungsbereich vollständig heraus, bevor auch hier die Untersegmente den Rand des kollabierten Ringes spüren. Allerdings scheint ein Skalierungsverhalten mit $\nu = 1/3$, wie für das Modell des “collapsed globules“ vorhergesagt, für mittlere Segmentgrößen bei sehr großen Ringlängen aufgrund der hier gezeigten Resultate plausibel. Dies suggeriert zumindest der Trend in den 3 simulierten Ringlängen. Ein dazu konsistentes Bild lieferte auch eine Analyse der Kontaktwahrscheinlichkeit, der aufgrund der experimentellen Verifizierbarkeit im biophysikalischen Kontext [5] eine besondere Bedeutung zukommt. Für den Fall ohne topologische Beschränkungen konnte zunächst das mit Hilfe von Mean-Field-Argumenten erwartete Skalierungsverhalten der Kontaktwahrscheinlichkeit von $P \propto s^{-3/2}$ bestätigt und gezeigt werden, dass das Skalierungsverhalten der Kontaktwahrscheinlichkeit für den Fall mit topologischen Beschränkungen deutlich davon abweicht. Wie auch schon beim Gyrationradius der Untersegmente konnte allerdings auch hier die vollständige Herausbildung eines neuen Skalierungsgesetzes nicht beobachtet werden. Allerdings scheint auch hier nach Analyse der Daten die Herausbildung eines Skalierungsverhaltens $P \propto s^{-\gamma}$ mit $\gamma = 1$ oder etwas größer durchaus plausibel.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass sich die innere Struktur von kollabierten Polymerringen mit und von solchen ohne topologische Beschränkungen signifikant unterscheidet. Während Mean-Field-artige Argumente den Fall ohne topologische Beschränkungen gut erklären können, scheitert dies bei der Existenz von topologischen Beschränkungen. Leider konnte das für den Fall des “fractal“ oder “collapsed-globule“ vorhergesagte Skalierungsverhalten nicht eindeutig identifiziert werden, da die Segmentlänge deutlich größer als die Verschlaufungslänge $s \gg N_e$ sein muss, bevor das Untersegment die Grenzen des kollabierten Polymerrings spürt. Diese beiden Längenskalen scheinen selbst bei einer Ringlänge von $N = 262208$ noch nicht ausreichend separiert. Für die abschließende Klärung, ob ein kollabiertes Ringpolymer eine “collapsed globule“-artige Struktur einnimmt, ist sicherlich eine um den Faktor 100 erhöhte Rechenzeit zur ausreichenden Equilibrierung der benötigten Längenskalen erforderlich.

Teil II

Zum Einfluss der Topologie auf die Eigenschaften von Polymerketten in Schmelzen

5 Zur Topologie von Polymerringschmelzen

5.1 Motivation

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der Einfluss von topologischen und geometrischen Beschränkungen auf einzelne Polymerketten untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die innere Struktur von kollabierten Ringpolymeren mit topologischen Beschränkungen von der ohne topologischen Beschränkungen signifikant unterscheidet. Eine spannende Frage ist nun, wie sich topologische Beschränkungen auf komplexere Systeme, die aus Ringpolymeren aufgebaut sind, auswirken. Als erstes System soll daher in diesem Kapitel eine konzentrierte Lösung von Ringpolymeren auf ihre innere Struktur hin untersucht werden.

Die Dynamik in Polymerschmelzen wird durch den Reptations-Mechanismus [3] erklärt. Dabei bewegt sich eine Polymerkette entlang ihrer Kontur in einer schlangenartigen Bewegung, da jede andere Bewegung durch Verschlaufungen der benachbarten Ketten verhindert wird. Das Fehlen dieses Mechanismus in Schmelzen aus Ringpolymeren verändert sowohl das statische als auch das dynamische Verhalten solcher Schmelzen dramatisch [6, 7, 125, 138–155]. Des Weiteren ist es nicht möglich, einen Knoten bzw. eine Selbstverschlaufung aus einem Ringpolymer zu entfernen, ohne Bindungen der Kette zu zerstören. Die Beschränkung auf unverknotete Ringe bedeutet hier eine Einschränkung des Phasenraums auf eine topologische Untergruppe. Knoten können auch als direktes Maß für Verschlaufungen in einer einzelnen Polymerkette [35, 72, 107], analog zu Konzepten wie dem des primitiven Pfades in Schmelzen [71] verstanden werden und so als Ausgangspunkt für das Verständnis von DNA in Virenkapsiden [36, 85], Proteinen [31, 32, 75–77, 79] und synthetischen Polymeren [35, 156] dienen. Auch hier führt die An- oder Abwesenheit solcher Verschlaufungen zu einer Änderung der statischen und dynamischen Eigenschaften der einzelnen Kette.

Während in einer Schmelze von offenen Ketten der Gyrationradius im asymptotischen Grenzfall $N \rightarrow \infty$ im Prinzip wie ein Random-Walk ($R_g \propto N^{1/2}$) skaliert, müssen drei verschiedene Skalierungsregime in einer Schmelze oder konzentrierten Lösung aus nicht-verketteten und unverknoteten Ringen voneinander unterschieden werden [6, 7, 144, 145, 149, 153, 157]. Für sehr kleine Polymerringe gilt $R_g \propto N^{1/2}$, was von einem Zwischenregime mit $R_g \propto N^{2/5}$ abgelöst wird. Im asymptotischen Regime skalieren die Ringe dann mit $R_g \propto N^{1/3}$. Vor 10 Jahren zeigten Computersimulationen von Gittermodellen [149] zum ersten Mal Hinweise auf den Übergang zu diesem asymptotischen Regime. Kürzlich wurde dann von ersten Simulationen im Kontinuum berichtet, die diese drei Skalierungsregime bestätigen [6, 155]. In diesem Kapitel soll nun ergänzend zu den bis-

herigen Simulationen ein völlig flexibles Kontinuumsmodell untersucht werden. Während das 2/5-Übergangsregime konsistent mit einer Flory-artigen Energieminimierung ist, welche topologische Einschränkungen mit einem Energiebeitrag von $k_B T$ bestraft, ist das asymptotische 1/3-Skalierungsverhalten konsistent mit dem Konzept des "crumpled globule", welches von Grosberg et al. in den späten 1980ern [4] eingeführt wurde. Später schlussfolgerte Grosberg außerdem, dass DNA genau in dieser "crumpled globule" Struktur angeordnet sein muss um ihre funktionale Form zu behalten [121].

Während der Interphase, d.h. der Zeit zwischen zwei Zellteilungen, sind die Chromosomen von eukariotischen Zellen in sogenannten Chromosomterritorien lokalisiert [158–160]. Diese Territorien können mit experimentellen Techniken wie Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierung (FISH) sichtbar gemacht werden. Neuartige Verfahren wie HiC [5] ermöglichen die Erstellung von räumlichen Nachbarschaftskarten mit einer Auflösung von bis zu einem Megabasenpaar und sind damit in der Lage, die drei-dimensionale Struktur des Genoms selbst aufzulösen. Kontaktwahrscheinlichkeiten, die aus räumlichen Nachbarschaftskarten berechnet werden können, geben die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass sich zwei Loci in Kontakt befinden, die einen Abstand von s -Basenpaaren entlang des Genoms haben. Mehrere Studien zielen auf eine Erklärung dieser Chromosomterritorien im Kontext der Polymerphysik [123, 124, 161–164]. Da lineare Chromosome eventuell einfach nicht die Zeit haben, während der Interphase komplett zu equilibrieren, wie in Ref. [123] vorgeschlagen, kann eine Analogie zu Schmelzen aus Polymerringen gezogen werden, die aufgrund von topologischen Einschränkungen segregieren.

In diesem Kapitel soll über Simulationen von voll-flexiblen, vergrößerten Ringpolymeren in halbverdünnter Lösung berichtet werden. Der Crossover von $\nu = 2/5$ zu $\nu = 1/3$, also vom mittleren hin zum asymptotischen Regime im Flory-Exponenten, wird identifiziert und Strukturen aus beiden Bereichen werden analysiert. Alle Berechnungen im Rahmen dieser Studie wurden dabei auf preisgünstigen Grafikkarten (GPUs) durchgeführt, deren Geschwindigkeit im zweiten Teil des Kapitels mit der von State-of-the-Art-Supercomputern verglichen wird.

5.2 Modell und Simulationsmethode

Auch in diesem Kapitel werden die Polymerketten als einfache und völlig flexible Lennard-Jones + FENE Homopolymere [35, 66, 131] modelliert. Die Monomere wechselwirken durch ein abgeschnittenes und nach oben verschobenes Lennard-Jones Potential

$$V_{LJ} = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \frac{127}{16384} \right] & , \text{ if } r < r_{cut} \\ 0 & , \text{ sonst.} \end{cases} \quad (5.1)$$

Benachbarte Beads besitzen zusätzlich eine FENE-Wechselwirkung der Form

$$V_{FENE} = -33.75\epsilon \ln \left[1 - \left(\frac{r}{1.5\sigma} \right)^2 \right]. \quad (5.2)$$

Falls nicht anders angegeben, gilt $r_{cut} = 2\sqrt[6]{2}$. Alle Simulationen wurden bei einer Temperatur von $T = 4 \epsilon/k_B$ durchgeführt, was einer Temperatur deutlich oberhalb der

Tabelle 5.1: Parameter der simulierten Systeme. Alle Boxen haben eine kubische Form $L \times L \times L$ und besitzen periodische Randbedingungen in alle drei Raumrichtungen.

Typ	Kettenlänge N	Ketten N_c	Monomere N_{total}	Kantenlänge L
Ringe	250	4000	100000	58.48
	500	2000	100000	58.48
	1000	108	108000	60.
	2500	100	250000	79.37
	5000	100	500000	100.
	7500	100	750000	114.472
	10000	100	1000000	125.992
offene Ketten	1000	1000	1000000	125.992

Θ -Temperatur $T_\Theta = 3.2 \epsilon/k_B$ [68] entspricht und somit eine ausreichende Interpenetration der einzelnen Ketten gewährleistet. Bei diesen hohen Temperaturen ist es im Prinzip auch möglich, den attraktiven Teil des Lennard-Jones-Potentials zu vernachlässigen und so die Geschwindigkeit der Berechnungen weiter zu erhöhen. Die Molekulardynamiksimulationen wurden mit dem GPU-beschleunigten Code HooMD-Blue Revision 3574[9] im NVT-Ensemble mit einem Zeitschritt von $dt = 0.002$ für die Produktions- und $dt = 0.004$ für die Equilibrierungsläufe durchgeführt. Es wurde das im Code enthaltene DPD-Thermostat [20, 24] mit einem Cutoff $r_{cut,DPD} = 2\sqrt[6]{2}$ und $\gamma = 0.5$ verwendet. Es ist außerdem zu beachten, dass alle Berechnungen unter Zuhilfenahme der Single-Precision-Arithmetik auf der GPU erfolgten. Alle Simulationen wurden ausgehend von einzelnen, globularen Ringen gestartet, die hierfür nebeneinander in die Simulationsbox platziert wurden. Die finalen Konfigurationen für $N = 2500$ und 5000 dienten zusätzlich als alternative Startkonfigurationen für $N = 5000, 7500$ und 10000 , um die korrekte Äquilibration zu überprüfen. Dabei wurden das Volumen und die Ringe von $N = 2500$ und $N = 5000$ hochskaliert und zusätzliche Monomere zwischen benachbarten Teilchen eingefügt. Ein ursprüngliches Entwicklungsziel der verwendeten und in den Gleichungen 5.1 und 5.2 beschriebenen Potentiale war die Verhinderung von Bindungsüberkreuzungen während der Simulationsläufe. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für solche Bindungsüberkreuzungen zwar klein, allerdings nicht exakt 0. Zusätzlich hängt sie vom verwendeten Zeitschritt und dem Thermostat ab. Daher wurde eine zusätzliche Primitive-Path-Analyse [71] der finalen Konfiguration für $N = 5000$ durchgeführt, die zu diesem Zeitpunkt bereits mehr als 3 Monate gelaufen war. Unglücklicherweise entdeckten wir dabei eine einzelne Verkettung zwischen zwei Ringen. Eine Knotenanalyse [69] allerdings konnte keine Knoten nachweisen. Daher gehen wir davon aus, dass diese einzelne Verschlaufung, die wahrscheinlich in der initialen Relaxation erzeugt wurde, keinen Einfluss auf die Ergebnisse dieses Kapitels hat. Weitere Details der verwendeten Systeme finden sich in Tabelle 5.1.

Ein entscheidender Parameter dieses Modells ist seine Verschlaufungslänge. Diese Verschlaufungslänge lässt sich zumindest für offene Ketten mit Hilfe einer empirischen Relation zwischen Pack- und Verschlaufungslänge [71]

$$N_e = p^3 \frac{4}{5 \times 0.00226} \quad (5.3)$$

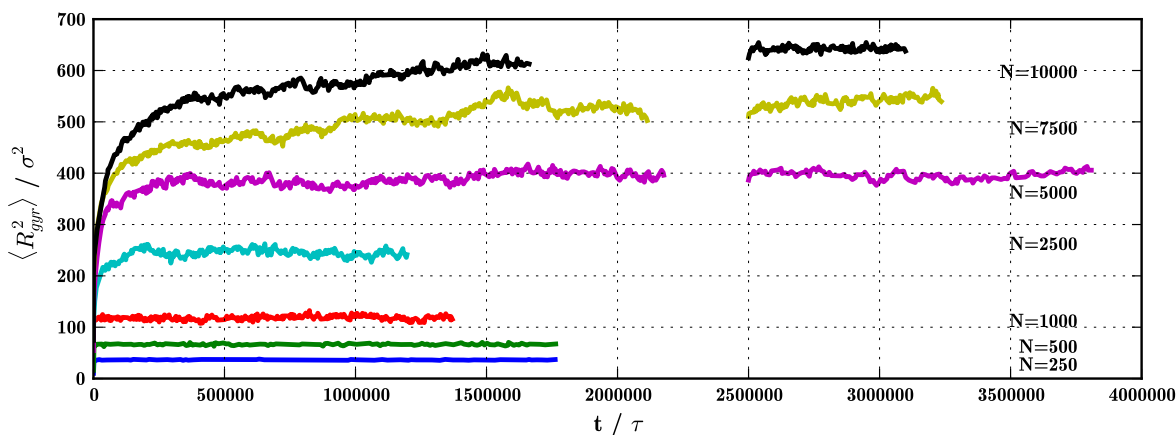


Abbildung 5.1: Quadrierter Gyrationradius $\langle R_g^2 \rangle$ als Funktion der Zeit t für verschiedene Ringgrößen. $N = 7500$ und $N = 10000$ sind noch nicht vollständig equilibriert und nur die letzten Konfigurationen wurden für die Analyse herangezogen. Die drei Zeitreihen auf der rechten Seite der Grafik starteten von alternativen Startkonfigurationen, wie im Haupttext beschrieben.

bestimmen. Dabei ist die Packlänge definiert als $p = NR_e^{-2}/\rho$, wobei R_e^2 für den quadrierten End-to-End-Vektor, N für die Anzahl der Monomere per Kette und ρ für die Gesamtmonomerdichte stehen. Setzt man dafür die Ergebnisse der Einzelkettensimulation (Parameter in Tabelle 5.1) ein, ergibt dies eine Verschlaufungslänge von etwa $N_e \approx 400$. Damit entspricht die größte Ringlänge $N = 10000$ ungefähr 25 Verschlaufungslängen eines offenen linearen Polymers bei gleicher Monomerdichte.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Eine der zentralen statischen Eigenschaften einer konzentrierten Lösung oder einer Schmelze von Polymeren ist ihr Gyrationradius, welcher die Größe einer einzelnen Kette misst. Abbildung 5.1 zeigt den quadrierten Gyrationradius $\langle R_g^2 \rangle$ als eine Funktion der Zeit und soll bei der Einschätzung helfen, ob die Simulationsläufe hinsichtlich des Gyrationradius bereits equilibriert sind. In der Grafik dargestellt ist zu jedem Zeitpunkt t der durchschnittliche Gyrationradius aller sich in der Box befindlichen Polymerringe. Während die Systeme bis zu einer Größe einschließlich $N = 5000$ Monomere equilibriert zu sein scheinen, ist das Plateau für die Ringgrößen 7500 und 10000 noch nicht erreicht. Die Läufe von alternativen Startkonfigurationen, die durch das ‐Aufblasen‐ kleinerer Systeme initialisiert wurden (auf der rechten Seite von Abbildung 5.1) liefern das gleiche Ergebnis für $N = 5000$ und ähnliche Ergebnisse wie die noch nicht vollständig equilibrierten Größen 7500 und 10000 Monomere. Der Gyrationradius $\langle R_g \rangle$ skaliert wie $\langle R_g \rangle \propto N^{0.4}$ im mittleren und wie $\langle R_g \rangle \propto N^{1/3}$ im asymptotischen Bereich. Dabei erstreckt sich der mittlere Bereich für das hier verwendete Modell von $N = 500$ und $N = 2500$ Monomeren in der Ringgröße (Abbildung 5.2). Ein Fit, der die Ringgrößen $N = 500, 1000, 2500$ miteinbezieht, liefert einen Exponenten von $\nu = 0.403$. Ab einer Ringgröße von $N = 5000$ Monomeren beginnt das Skalierungsverhalten vom bisherigen $\nu = 0.4$ abzuweichen. Die Ringgrößen $N = 7500$ und $N = 10000$ sind zwar noch nicht

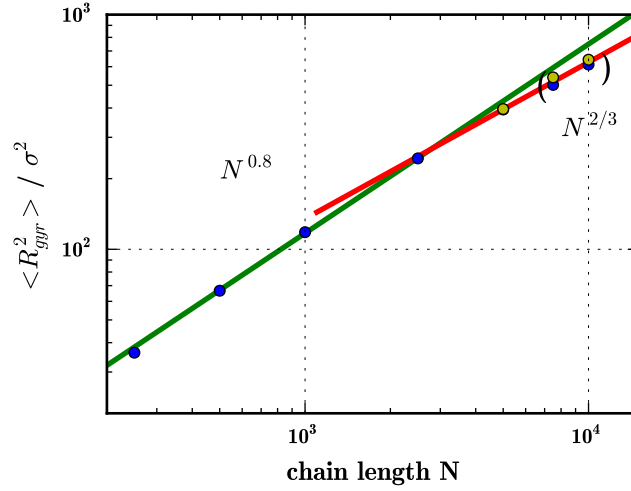


Abbildung 5.2: Erwartungswerte des quadrierten Gyrationradius $\langle R_g^2 \rangle$ als Funktion der Kettenlänge N in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die zwei geraden Linien $\propto N^{0.8}$ und $\propto N^{2/3}$ sind als Guide-to-the-Eye zu verstehen, um das mittlere und das asymptotische Skalierungsverhalten anzudeuten. Die zusätzlichen gelben Datenpunkte für $N = 5000, 7500$ and 10000 markieren die Erwartungswerte aus den Läufen mit alternativen Startkonfigurationen. Es ist zu beachten, dass $N = 7500$ und $N = 10000$ noch nicht vollständig equilibriert sind.

vollständig equilibriert, aber deuten einen Übergang hin zu $\nu = 1/3$ an. Folgt man Vettorel et al. [7], ist es möglich, diesen Übergang mit Hilfe eines Arguments vorherzusagen, welchem die Verschlaufungslänge N_e einer linearen Kette bei gleicher Dichte zugrunde liegt: Topologische Beschränkungen spielen in Schmelzen oder konzentrierten Lösungen von offenen Ketten erst auf einer Längenskala größer als die Verschlaufungslänge N_e eine Rolle. Auf solchen Längenskalen werden Tube-Defekte dann energetisch ungünstig, falls der Teil der Kette, der aus der Röhre herausragt, größer als die Verschlaufungslänge $L_e = b\sqrt{N_e}$ ist, wobei b hier die Bindungslänge bezeichnet. Vettorel et al. schließen daraus dann, dass große Ringe kollabierte Zustände bevorzugen müssen, da Ringe nicht aus dieser Situation herausreptieren können. Indem sie die Kerngröße r_c von solch einem kollabierten Zustand mit der Verschlaufungslänge L_e in Verbindung setzen und annehmen, dass $r_c > L_e$ ist, erwarten sie die Beobachtung von kollabierten Zuständen für Ringgrößen

$$N > N_c = \frac{4\pi}{3} \rho L_e^3 = \frac{4\pi}{3} \rho b^3 (N_e)^{3/2}. \quad (5.4)$$

Für das in diesem Kapitel verwendete Modell ergibt dies allerdings $N_c \approx 15000$ unter der Annahme, dass sich die Ringe gegenseitig komplett herausdrücken und das am Schwerpunkt von jedem Ring keine Überlappungen mit anderen Ringen existieren. Halverson et al. [6] konnten dieses komplette Herausdrücken allerdings nicht beobachten und die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen für das völlig flexible Modell bei geringerer Dichte ein zu Halverson et al. analoges Verhalten. Außerdem bestimmten Halverson et al. die Selbstdichte $\rho_S \approx 0.23$ (für ihr größtes System) bei einer Monomerdichte von $\rho = 0.85$ aus ihren Daten. In anderen Worten bedeutet dies, dass in ihrem semiflexiblen Modell bei Schmelzdichte ungefähr etwas weniger als 75 Prozent der Monomere in unmittelbarer

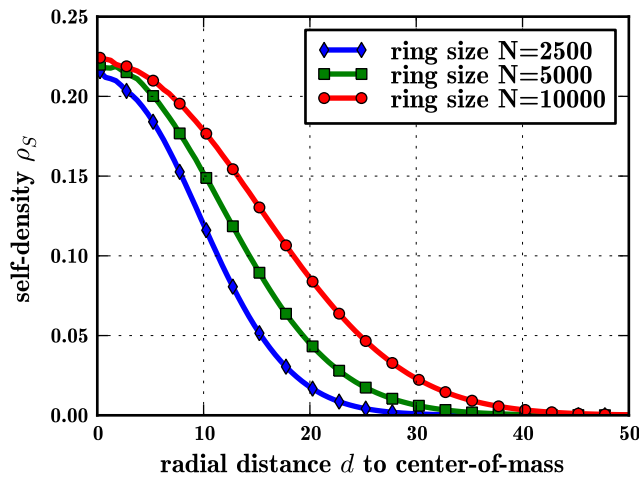


Abbildung 5.3: Selbstdichte ρ_S eines Rings als Funktion des radialen Abstands zu seinem Schwerpunkt.

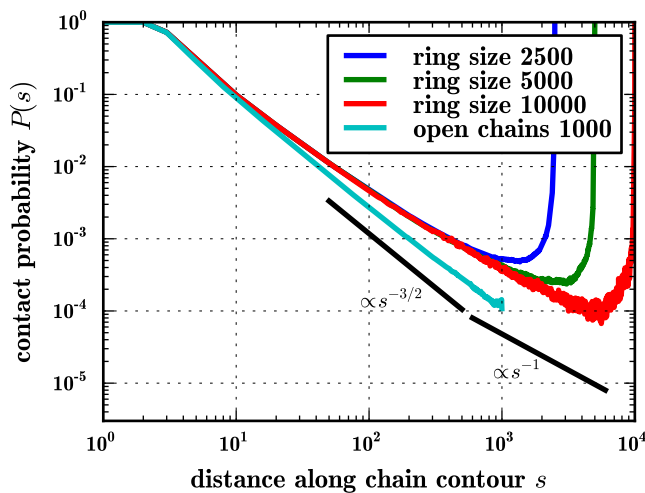


Abbildung 5.4: Kontaktwahrscheinlichkeit $P(s)$ als Funktion der Distanz entlang der Kettenkontur s für verschiedene Ringgrößen und eine konzentrierte Lösung von offenen Ketten der Länge $N = 1000$.

Nähe des Schwerpunkts eines Ring zu anderen Ringen gehören. Abbildung 5.3 zeigt das analoge Verhalten für unser völlig flexibles Modell. In dem hier betrachteten Fall konvergiert die Selbstdichte bei ungefähr $\rho = 0.22$ am Schwerpunkt, was einem Anteil von 55 Prozent fremder Monomere am Schwerpunkt eines Rings entspricht. Halverson et al. [6] schlagen vor, ihre Beobachtung in das Argument von Vettorel et al. einzuarbeiten, indem die totale Monomerdichte ρ in Gleichung 5.4 durch die Selbstdichte ρ_S ersetzt wird. Wenn man dies auf die in diesem Kapitel präsentierten Daten anwendet, erhält man einen neuen Schätzer für die kritische Ringgröße von $\tilde{N}_c \approx 6700$.

Die Abbildungen 5.4 und 5.5 thematisieren die inneren Eigenschaften der Ringe. Die in Abbildung 5.4 in doppelt-logarithmischer Darstellung gezeigte Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen zwei Monomeren als Funktion des Abstands der beiden Monomere entlang der Kette ist wie folgt definiert: Zwei Monomere sind im Kontakt, falls ihr Abstand kleiner als $d_{min} = 2 \cdot \sqrt[6]{2}$ ist. Die Daten für offene Ketten der Länge $N = 1000$ sind ebenfalls als Vergleichsmöglichkeit in der Grafik enthalten. Wie mit Hilfe von Theorie und Simulationen vorhergesagt [120, 135], skaliert die Kontaktwahrscheinlichkeit einer offenen Kette wie $P(s) \propto s^{-3/2}$, also mit Exponent $-3/2$, über zwei Größenordnungen

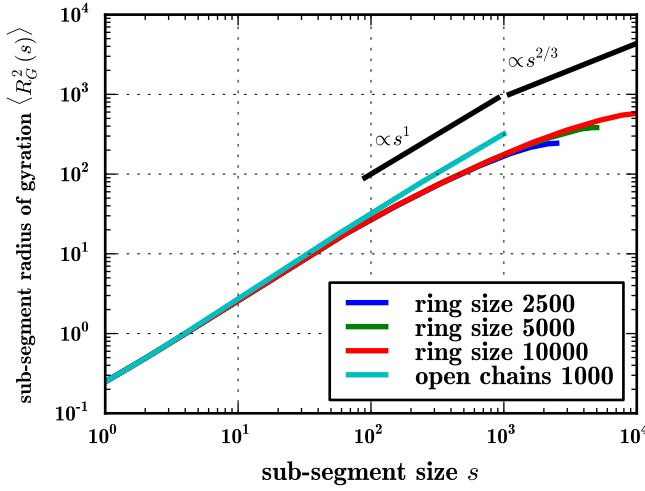


Abbildung 5.5: Gyrationradius $\langle R_g(s)^2 \rangle$ eines Segments der Länge s für verschiedene Ringgrößen und eine konzentrierte Lösung von offenen Ketten der Länge $N = 1000$.

von 10 bis fast hin zu 1000. Die Kontaktwahrscheinlichkeit für zwei Monomere auf einem Ring allerdings weicht bereits auf Längenskalen größer als 10 Monomere von diesem Ergebnis für offene Ketten ab. Halverson et al. [6] konnten zeigen, dass die Struktur von solchen nicht-verschlaufenen Ringen in der Schmelze konsistent mit dem Modell des Fractal-Globules [4] mit der fraktalen Dimension $d_f = 3$ ist. In Referenz [5, 120] konnte Mirny theoretisch zeigen, dass solche Objekte mit $d_f = 3$ ein Skalierungsverhalten mit Exponent $\gamma = -1$ in der Kontaktwahrscheinlichkeit besitzen. Theoretisch ist der Fractal-Globule-Zustand allerdings erst für Ringgrößen $N \gg N_e$ zu erwarten [4]. Leider kann in unserem Modell noch kein klares Skalierungsverhalten in der Kontaktwahrscheinlichkeit mit $\gamma = -1$ beobachtet werden, da die Ringe immer noch zu klein im Vergleich zur linearen Verschlaufungslänge $N_e \approx 400$ sind. Lediglich für das größte System, welches immer noch nicht völlig equilibriert ist, deutet sich ein Skalierungsverhalten mit $\gamma = -1$ für $N > 1000$ an.

In Abbildung 5.5 ist der Gyrationradius eines Untersegments in Abhängigkeit der Untersegmentlänge s als zusätzliche Information über die interne Struktur der Ringe dargestellt. Wiederum sind die Daten für offene Ketten der Länge $N = 1000$ zum Vergleich in der Grafik enthalten. Wie erwartet zeigt der Gyrationradius einer offenen Kette in konzentrierter Lösung in Abhängigkeit von der Untersegmentlänge s zwei unterschiedliche Skalierungsregime: $\langle R_g^2(s) \rangle \propto s^{2\nu}$ mit $\nu \approx 3/5$, falls s kleiner als die Monomerzahl in einem Blob ist, und $\nu = 0.5$, falls s größer ist. Für die hier betrachteten Daten findet der Übergang zwischen diesen beiden Skalierungsregimen bei ungefähr $s \approx 30$ statt. Der Gyrationradius für Untersegmente eines Rings zeigt jedoch ein anderes Skalierungsverhalten. Während der Gyrationradius für Untersegmente zunächst auch mit $\nu \approx 3/5$ skaliert, scheint er dann langsamer anzuwachsen als für die offene Kette. Für große Untersegmente kann in dieser Untersuchung kein klares Skalierungsverhalten identifiziert werden. Wenn die Ringe eine Fractal-Globule-artige Struktur annehmen, ist ein Skalierungsverhalten des Untersegmentgyrationradius mit $\nu = 1/3$ zu erwarten, da ein Fractal-Globule eine selbstähnliche Struktur ist. Aber wie bereits bei der Kontaktwahrscheinlichkeit reicht auch hier eine Ringgröße von etwa $25N_e$ nicht aus, um das $N \gg N_e$ -Limit und damit das asymptotische Skalierungsverhalten vollständig zu erreichen. Nichtsdestotrotz legen die

Ergebnisse dieses Kapitels allerdings den Schluss nahe, dass der langsame Übergang hin zu $\nu = 1/3$ am oberen Ende des untersuchten Ringlängenbereichs nahezu abgeschlossen ist.

5.4 Performanz

Moderne Grafikkarten (Graphics Processing Units (GPUs)) sind heutzutage in der Lage, massiv parallele, wissenschaftliche Berechnungen mit geringen Kosten durchzuführen. Bisher konnten allerdings nur wenige Algorithmen aus dem Gebiet der statistischen Physik ihre Tauglichkeit für eine effiziente Ausführung auf diesen Architekturen zeigen. Neben Berechnungen im Ising-Modell [165, 166] und Zeitreihenanalysen [167] wurde bisher großer Aufwand in die Portierung von Molekulardynamik-Simulationen auf GPUs [9, 168, 169] gesteckt. Mittlerweile sind auch für traditionelle parallele Molekulardynamikprogramme wie Gromacs [170], Lammmps [171], Espresso [172] und NAMD [173, 174] GPU-Implementierungen verfügbar bzw. sind Portierungen angekündigt. In diesem Unterkapitel soll nun gezeigt werden, dass GPUs dazu verwendet werden können, solche Systeme zu simulieren, für die bisher ein Supercomputer notwendig war. Als ein Testfall soll daher eine konzentrierte Lösung von nicht-verschlaufenen Polymerringen und insbesondere ihr Skalierungsverhalten auf traditionellen Supercomputern untersucht und mit der Untersuchung auf einer einzelnen GPU verglichen werden.

Das System, welches für diesen Benchmark verwendet werden soll, ist nahezu identisch zu dem in Referenz [6] betrachteten System. Es handelt sich dabei um ein Kremer-Grest (KG) basiertes Kontinuumsmodell für Polymerschmelzen [66]. Mit diesem Modell konnten Halverson et al. [6] die in diesem Kapitel diskutierten Skalierungsrelationen das erste Mal für ein Kontinuumsmodell nachweisen. Da es eine Kettensteifigkeit enthält und auch eine höhere Dichte ($\rho = 0.85$) als bisher in diesem Kapitel untersucht wurde, entspricht das größte System ($N=1600$) 57 Verschlaufungslängen nach Gleichung 5.3. Daher ist es effektiv größer als das in diesem Kapitel bisher betrachtete größte System, und besser zur Untersuchung des asymptotischen Skalierungsverhaltens geeignet als das bisher in diesem Kapitel betrachtete Modell. Im System von Halverson et al. ist die nicht gebundene Wechselwirkung mit Hilfe des Weeks-Chandler-Andersen (WCA) Potentials modelliert, welches dem in Gleichung 5.1 beschriebenen Potential sehr ähnlich ist, aber einen kleineren Cutoff $r_{cut} = \sqrt[6]{2}$ besitzt und so verschoben ist, dass auch in diesem Fall $V_{WCA}(r_{cut}) = 0$ gilt. Die Wechselwirkung, die die Bindung von Monomeren entlang der Kette bewirkt, wird durch ein FENE Potential analog zu Gleichung 5.2 beschrieben. Allerdings ist das in Referenz [6] beschriebene Modell semiflexibel und nicht völlig flexibel wie im vorherigen Unterkapitel betrachtet. Daher muss noch eine Kettensteifigkeit durch ein zusätzliches Winkelpotential der Form

$$V_{angular} = \frac{1}{2}k(\theta - \theta_0)^2 \quad (5.5)$$

mit $k = 1.5$ und $\theta_0 = \pi$ eingeführt werden. Hierbei ist zu beachten, dass dieses Potential nicht exakt identisch zu dem Winkelpotential in Referenz [6] ist. Vielmehr handelt es sich bei dem hier beschriebenen Potential um seine Taylorentwicklung bis zur zweiten Ordnung. Das für den Benchmark verwendete System besteht aus 200 Ringen der

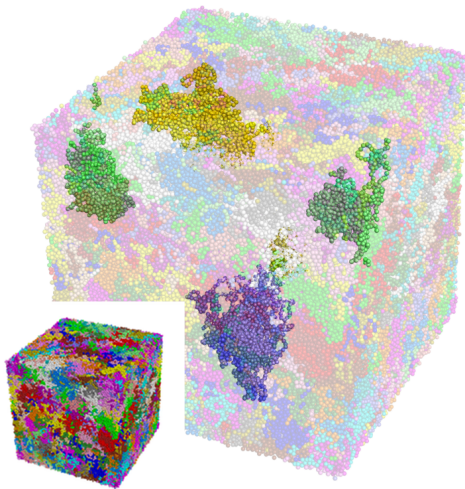


Abbildung 5.6: Für den Benchmark benutztes System: 200 semiflexible Ringe der Länge $N=1600$ in einer Box mit Monomerdichte $\rho = 0.85$. Jeder der einzelnen Ringe ist mit einer anderen Farbe eingefärbt.

Tabelle 5.2: Details der für den Benchmark verwendeten Plattformen

name	GPU	CPU	MD code	Version
Juropa	-	Intel X5570@2.93GHz	Gromacs	4.5.3
JUGENE	-	PowerPC 450@850Mhz	Gromacs	4.0.7
	GTX580		HooMD-blue	r3547
	Tesla M2070		HooMD-blue	r3547

Länge $N = 1600$ Monomeren mit einer Gesamtzahl von 320000 Monomeren im System. Diese Monomere befinden sich in einer kubischen Simulationsbox mit Kantenlänge $L = 72.207\sigma$ und mit periodischen Randbedingungen in allen drei Richtungen. Diese Packung entspricht einer Monomerdichte von $\rho = 0.85$. Abbildung 5.6 zeigt eine equilibrierte Konfiguration dieses Systems.

In diesem Unterkapitel soll nun HooMD-blue Revision 3574 [9] auf verschiedenen Typen von GPUs mit Gromacs 4.x [170] auf zwei verschiedenen State-of-the-Art Supercomputern im JSC Jülich verglichen werden: Dem Intel Xeon Cluster JUROPA und der Blue-Gene-P-JUGENE. Dazu wurden auf jeder Plattform 100000 NVE Integrationschritte mit Zeitschritt $dt = 0.01$ des eben beschriebenen Systems ausgeführt, um die Geschwindigkeit der Integration zu ermitteln. Sowohl HooMD als auch Gromacs verwendeten bei der Integration Single-Precision-Arithmetik. Natürlich ist Single-Precision für NVE-Simulationen nicht wirklich geeignet und die Läufe sollen daher nur als Benchmark dienen. Tabelle 5.2 liefert die noch fehlenden Details über die verwendeten Plattformen.

Abbildung 5.7 zeigt die Geschwindigkeit der NVE-Integration als Funktion der Anzahl der verwendeten CPU Kerne. Kein Geschwindigkeitsverlust durch Kommunikation zwischen verschiedenen CPU Kernen impliziert eine perfekte Skalierung und entspricht in der Grafik einer geraden Linie mit Steigung 1 in der doppelt-logarithmischen Darstellung. Gromacs misst die Dauer der Integration in Stunden pro Nanosekunde (ns). In diesen Einheiten ist $dt = 0.1 ps$. HooMD-blue verwendet hingegen eine leicht andere Notation und gibt die Geschwindigkeit in Zeitschritten pro Sekunde an. Die Umrechnung von HooMD-Einheiten in Gromacs-Einheiten erfolgt dann durch Multiplikation mit $1000/(dt \times 60 \times 60)$. Damit ist die Einheit in Abbildung 5.7 ns pro Stunde, die über

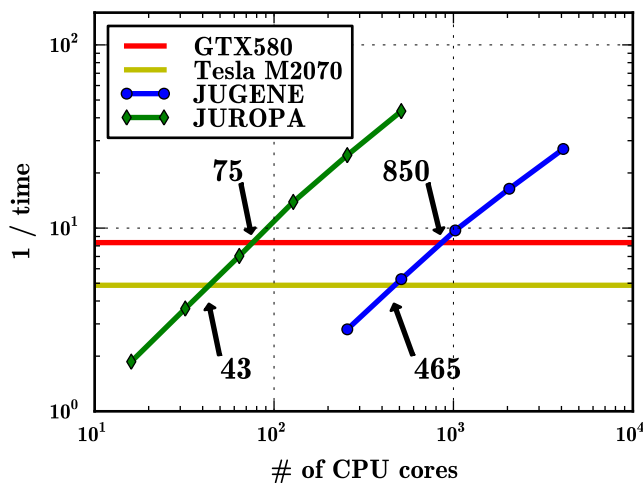


Abbildung 5.7: Reziproke Zeit (Geschwindigkeit) als Funktion der verwendeten CPU-Kerne auf JUROPA und JUGENE, die, wie im Haupttext beschrieben, für die Integration des Benchmark-Systems mit Gromacs verwendet wurden. Die horizontalen Linien geben die Integrationsgeschwindigkeit von HooMD-blue auf verschiedenen GPUs an. Eine GTX580 entspricht damit ungefähr 75 2.93 Ghz JUROPA Kernen und 850 BlueGene P Kernen auf JUGENE.

der Anzahl der verwendeten CPU Kerne dargestellt ist. Diese Abbildung zeigt auch, dass das System sowohl auf JUROPA als auch auf JUGENE mit Ausnahme der größten Anzahl an verwendeten CPU-Kernen sehr schön skaliert. GPUs sind für massiv parallele Berechnungen konzipiert, allerdings ist es im Moment noch nicht möglich mit HOOMD-blue r3574 eine Integration auf mehrere GPUs gleichzeitig zu verteilen. Daher ist die Geschwindigkeit von HOOMD-blue r3574 auf verschiedenen Arten von GPUs im Plot mit horizontalen Linien dargestellt. Die Schnittpunkte dieser horizontalen Linien mit den Skalierungslinien von JUROPA und JUGENE gibt die Anzahl der CPU-Kerne an, die benötigt werden, um die mit der Grafikkarte vergleichbare Rechenleistung von dem entsprechenden Cluster zu erhalten. In den hier durchgeführten Testläufen entspricht eine GTX-580 Consumer-Grafikkarte in etwa 75 2.93 GhZ JUROPA und 850 Blue Gene P JUGENE Kernen. Die entsprechenden Werte für die professionelle Tesla Karte sind etwas niedriger, was durch die geringere Taktfrequenz und die geringere Anzahl an Berechnungskernen bedingt ist. Die hier präsentierten Werte sollten allerdings lediglich als Anhaltspunkt und keinesfalls als absolute Referenzwerte betrachtet werden.

5.5 Zusammenfassung

Dieses Kapitel verfolgte zwei Ziele. Zum einen sollte demonstriert werden, dass GPUs mittlerweile dazu verwendet werden können, State-of-the-Art-Probleme der statistischen Physik anzugehen. Zu diesem Zweck wurden die Struktur und das Skalierungsverhalten von nicht-verketteten Ringpolymeren in konzentrierter Lösung mit einem völlig flexiblen Kontinuumsmodell durch Molekulardynamiksimulationen untersucht. Obwohl das verwendete Modell und die Parameter von den bisher in der Literatur betrachteten Modellen abweichen, zeigen unsere Ergebnisse erneut, dass die strukturellen Eigenschaften und das Skalierungsverhalten nicht vom spezifisch gewählten Modell abhängen. Mit Hilfe der hier durchgeführten Simulationen konnten Hinweise auf den Übergang hin zum $\nu = 1/3$ -Skalierungsverhalten im Gyrationradius für ein völlig flexibles Kontinuumsmodell gefunden werden. Zusätzlich konnte auch in diesem Kontext gezeigt werden, dass die Selbstdichte eines Rings an seinem Schwerpunkt nicht in Richtung der Gesamtdichte

des Systems konvergiert. Die Analyse der Kontaktwahrscheinlichkeit und des Untersegmentgyrationsradius zeigt, dass selbst die längsten in diesem Kapitel betrachteten Ringe immer noch etwas zu kurz sind, um das für Fractal-Globules vorhergesagte Verhalten zu beobachten.

Der zweite Teil dieses Kapitels vergleicht die Geschwindigkeit von Molekulardynamiksimulationen auf einer Grafikkarte mit HooMD-Blue mit der Geschwindigkeit auf massivparallelen Computerclustern mit Gromacs. Damit konnte gezeigt werden, dass GPUs zumindest für Molekulardynamik von vergrößerten Modellen von 100000 bis 1 Millionen Teilchen eine effiziente und ökonomische Alternative zu herkömmlichen Computerclustern darstellen. Systeme mit mehr als 1 Millionen Teilchen können allerdings bisher aufgrund von Speicheranforderungen und dem Fehlen eines effizienten für die gleichzeitige Verwendung von mehreren Grafikkarten parallelisierten Molekulardynamikprogramms noch nicht simuliert werden. Im Rahmen der hier durchgeführten Tests konnten auf einer High-End-Consumer-Grafikkarte (die zum jetzigen Zeitpunkt weniger als 400 Euro kostet) die gleiche Anzahl an Molekulardynamikintegrationsschritten pro Zeiteinheit durchgeführt werden wie auf 75 Xeon Prozessorkernen bzw. 850 Blue Gene P Prozessorkernen. Allerdings sollte man diese Zahlen lediglich als Anhaltspunkt bzw. Richtlinie betrachten.

Teil III

Zum Einfluss der Topologie auf die Eigenschaften von Polymerbürsten

6 Einfluss der Topologie auf die statischen Eigenschaften von Polymerbürsten

6.1 Einführung und Motivation

In den vorherigen Kapiteln wurde die innere Struktur sowohl von einzelnen, kollabierten Ringpolymeren als auch von konzentrierten Lösungen aus Polymerringen untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass diese innere Struktur signifikant von topologischen Beschränkungen beeinflusst wird. Im abschließenden Teil dieser Arbeit soll nun ein weiteres aus Polymerringen aufgebautes System betrachtet werden. Es handelt sich dabei um eine aus Polymerringen aufgebaute Polymerbürste. Herkömmliche Polymerbürsten bestehen aus offenen Polymerketten, die auf einem Substrat befestigt werden. Diese Bürsten stoßen aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten auf ein enormes Interesse, wovon die Übersichtsartikel [175–180] zeugen. Ihre vielen Anwendungsmöglichkeiten reichen dabei von der kolloidalen Stabilisierung [181], der Verbesserung von Schmiereigenschaften [176] bis zum Bau von funktionellen Oberflächen mit ein- und ausschaltbaren Eigenschaften [182]. Viele dieser Anwendungsmöglichkeiten sind auch im biologischen Kontext von Interesse und reichen über die Verbesserung der Biokompatibilität von Medikamenten bis hin zum Bau mikrofluider Geräte zur Separation von Biomolekülen [183]. Auch das theoretische Verständnis der Eigenschaften von Polymerbürsten stellt ebenfalls große Herausforderung dar [12–14, 175, 178, 180, 184–187]. Oftmals besitzen sie unerwartete Eigenschaften, die vor allem aus dem interessanten Wechselspiel zwischen Monomer-Monomer- und Monomer-Lösungsmittel-Wechselwirkung, aber auch durch die entropischen Kräfte, die durch die Beschränkung der makromolekularen Konformationen entstehen, resultieren.

Alle bisherigen Untersuchungen beschäftigten sich mit der Aufpfropfung von linearen Polymerketten durch spezielle Endgruppen. Lediglich die in Referenz [188] vorgestellte Untersuchung bildet dabei eine Ausnahme. Dort wurde die Bildung von “Schleifenbürsten” studiert, wobei beide Kettenenden auf das Substrat aufgepropft werden. Allerdings erfolgte dort die Betrachtung permanent verschlaufter Ketten, die eine verschlaufte netzwerkartige Struktur bilden und außerhalb von Bürsten auch als olypmisches Gel bezeichnet werden. Im Rahmen dieser Untersuchung stellte sich allerdings heraus, dass sich die Eigenschaften dieser Schleifenbürsten lediglich gering von denen einer herkömmlichen Bürste, die aus nur an einem Ende aufgepropften Polymerketten besteht, unterscheiden [188].

Neben Teil II dieser Arbeit, der sich mit den Eigenschaften von Polymerlösungen und

-schmelzen beschäftigt, die aus nicht verschlauften Ringen aufgebaut sind, bestand in den letzten Jahren auch in der Literatur ein großes Interesse an dieser Art von Polymer-schmelzen [6, 7, 125, 138–155, 189]. Sowohl synthetische Polymere wie Polyethylen oder Polystyrol [140] als auch Biopolymere wie DNA können als geschlossene Ringe präpariert werden. Daher sind sie als Modellsysteme von großem Interesse. Dort steht die Untersuchung von etlichen Fragestellungen wie der Dynamik im Vordergrund, da in solchen Schmelzen bedingt durch die fehlenden offenen Enden der Reptationsmechanismus [3] nicht funktioniert. Ein weiteres Problem von großer Relevanz ist die Organisation von DNA im Zellkern [5, 7, 122, 160, 190]. Die meisten der kurzen Genome wie auch die Plasmide sind zirkulär [191, 192] und auch Aktin kann sich zu Ringen zusammensetzen [4]. Aber auch Ringpolymere unter verschiedenen Arten von Beschränkungen werden im biologischen Kontext diskutiert (z.B. [193, 194]).

Das Verständnis der Konformationen von Ringpolymeren bildet ein schwieriges Problem. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Kapitel 4 bereits einzelne kollabierte Ringe und in Kapitel 5 konzentrierte Lösungen aus nicht-verschlauften Ringpolymeren untersucht. Gerade das Skalierungsverhalten von solchen Lösungen aus nicht-verschlauften Ringpolymeren motiviert die Untersuchung von aus Ringpolymeren aufgebauten Bürsten. Diese soll nun im Rahmen dieses und des folgenden Kapitels stattfinden. Daher wird hier das Verhalten von Polymerringen, die an einem Monomer an ein planares Substrat gepfropft sind, untersucht. Für Polymerbürsten aus linearen Ketten ist das Verhalten bekannt: Wird die Propfdichte σ_g hoch genug gewählt, entstehen stark gestreckte Polymerkonfigurationen, während in der Richtung lateral zum Substrat ein ideales Verhalten der Ketten zu beobachten ist [175, 180] und zwar

$$R_{gz}^{(L)} \propto \sigma_g^{1/3} N_L, R_{gxy}^{(L)} \propto \sigma_g^{-1/12} N_L^{1/2} \quad , \quad (6.1)$$

wobei N_L die Anzahl an (effektiven) Monomeren des linearen Polymers bezeichnet. Der Vorfaktor, welcher die σ_g -Abhängigkeit beschreibt, kann im Rahmen des einfachen Alexander-de-Gennes [12, 13] Blob-Bildes verstanden werden. Dieses Bild beschreibt eine Kette durch eine Aufreihung von Blobs mit Durchmesser $d \propto \sigma_g^{-1/2}$. Dabei beinhaltet jedes Blob $g = d^{5/3}$ -Monomere unter der Annahme von $n = N_L/g$ Schritten in senkrechter Richtung zum Substrat, während die Auslenkung parallel dazu proportional zu \sqrt{nd} ist. Die Self-Avoiding-Walk Statistik innerhalb eines Blobs, $d \propto g^\nu$, mit $\nu = 3/5$ geht natürlich bereits implizit in dieses Argument ein. Im Folgenden sollen nun Bürsten aus Ringpolymeren mit Ringlängen $N_R = 2 N_L$ mit linearen Polymerketten der Länge N_L verglichen werden. Die Propfungsdichte $\sigma_{g,R} = \sigma_{g,L}/2$ wird dabei so gewählt, dass die Nummer der effektiven Monomere in beiden Systemen gleich ist. Beide Systeme besitzen somit ein nahezu identisches Dichteprofil und in dieser Situation ist es dann möglich, den Effekt der topologischen Wechselwirkung zwischen den Ringen zuzuordnen bzw. zu bestimmen. In der Tat wird in diesem Kapitel gezeigt, dass zwischen Ringbürsten und linearen Bürsten charakteristische Unterschiede existieren, die auf topologische Effekte zurückzuführen sind.

6.2 Modell und Simulationstechnik

Ein Stück der xy -Ebene mit den Lineardimensionen $L \times L$ und periodischen Randbedingungen wird als Substrat für die Polymerbürsten verwendet. Dabei besteht das Substrat aus Monomeren, die auf ihren Positionen fixiert sind und nicht integriert werden. Die Substratmonomere bilden dabei ein Quadratgitter mit Gitterkonstanten a_0 und wechselwirken mit den Monomeren der Bürste durch ein repulsives Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [195]-Potential der Form

$$V_{WCA}(r) = \begin{cases} 4\epsilon_w[(\sigma_w/r)^{12} - (\sigma_w/r)^6 + 1/4], & r \leq 2^{1/6}\sigma_w, \\ 0 & r > 2^{1/6}\sigma_w. \end{cases} \quad (6.2)$$

Dabei bestimmen ϵ_w und σ_w die Stärke und die Reichweite der Repulsion. Das Potential verschwindet außerhalb der oben angegebenen Reichweite und die Gitterkonstante a_0 wurde in solch einer Form gewählt, dass das von den Wandmonomeren aufgespannte Quadratgitter von den Monomeren der Bürste nicht durchquert werden kann. Der Großteil der hier präsentierten Simulationen wurde bei einer Propfungsdichte von $\sigma_{g,L} = 0.125\sigma^{-2}$ für lineare Ketten durchgeführt. σ ist dabei der die Reichweite bestimmende Parameter des WCA-Potentials, welches zwischen effektiven Monomeren der Bürste

$$U_{WCA}(r) = 4\epsilon \left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 + \frac{1}{4} \right], \quad r \leq r_C = 2^{1/6}\sigma \quad (6.3)$$

wirkt, allerdings nur, falls $r \leq r_C = 2^{1/6}\sigma$ ist, ansonsten gilt $U_{WCA}(r \geq r_C) = 0$. Im Folgenden wird $\epsilon_w = \epsilon = 1$ als Einheit der Energie und $\sigma_w = \sigma = 1$ als Längeneinheit gewählt. Für die Temperatur T gilt in diesem Kapitel $T = 1.0\epsilon/k_B = 1$ mit der Boltzmannkonstante $k_B = 1$. Die Gitterkonstante und damit der Abstand zweier Monomere innerhalb des Substrats wird auf $a_0 = 1/2$ festgesetzt. Gebundene Monomere wechselwirken zusätzlich über anharmonische ‘‘Federn‘‘, welche durch ein ‘‘finitely extensible non-linear elastic‘‘ (FENE)-Potential der Form

$$U_{FENE}(r) = -0.5kR_0^2 \ln [1 - (r/R_0)^2], \quad r < R_0 \quad (6.4)$$

beschrieben werden [66, 178, 196]. Dabei werden die Konstanten k , R_0 mit $k = 30$ und $R_0 = 1.5$ gewählt. Durch die gleiche Art von Potential erfolgt auch das Aufpfropfen der Polymere auf das Substrat. Das erste Monomer der Kette besitzt eine zusätzliche Bindung dieser Form mit dem Substrat. Es ist zu beachten, dass das in Gleichung 6.3 beschriebene Potential sowohl zwischen gebundenen und nicht-gebundenen Monomeren wirkt. Das Minimum der potentiellen Energie eines Paares von gebundenen Monomeren befindet sich daher dann in etwa bei $r \approx 0.96$ [66]. Alle Details zu den betrachteten Systemen finden sich auch noch einmal in Tabelle 6.1.

Die Molekulardynamiksimulationen erfolgten mit Hilfe des Velocity-Verlet-Algorithmus zur Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen für die einzelnen Teilchen [66, 178, 196]. Dabei wurde eine Masse m der Monomere von $m = 1$ gewählt, so dass auch für die Zeiteinheit der MD-Simulationen $\tau = \sigma\sqrt{\epsilon/m} = 1$ gilt. Die Molekulardynamikintegration wurde dabei auf GPUs unter Verwendung des HooMD-Blue-Codes mit der

Substrat / σ^2	Typ	Pfropfungsdichte	Kettenlänge	Ketten	Monomere
160×160	open chains	0.125	16	3200	51200
	loops	0.0625	32	1600	
	open chains	0.125	32	3200	102400
	loops	0.0625	64	1600	
80×80	open chains	0.125	64	800	51200
	loops	0.0625	128	400	
	open chains	0.125	128	800	102400
	loops	0.0625	256	400	
40×40	open chains	0.125	256	200	51200
	loops	0.0625	512	100	
	open chains	0.125	512	200	102400
	loops	0.0625	1024	100	

Tabelle 6.1: Überblick über die verschiedenen, untersuchten Systeme. Die Molekulardynamikintegration erfolgte mit HooMD Blue r3574 [9], DPD Thermostat $\gamma=0.5$, $r_{cut} = 1.25 \cdot 2^{1/6}$ und Zeitschritt $dt = 0.005$.

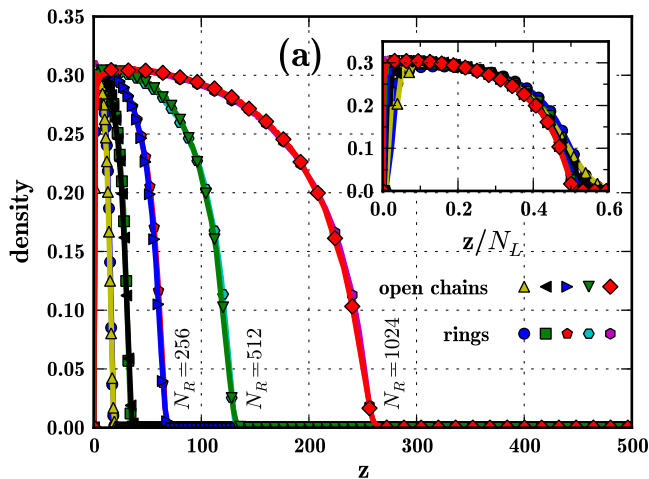


Abbildung 6.1: Dichteprofil entlang der z-Richtung senkrecht zum Substrat für Bürsten aus Ringen und offene Ketten in Abhängigkeit der Kettenlänge. Die Dichteprofile skalieren linear mit der Kettenlänge für offene Kette bzw. der halben Länge für Ringe. Im Inset ist der Datenkollaps dargestellt, der aus dieser Skalierungsrelation folgt.

Version r3574 in einfacher Genauigkeit durchgeführt [9]. Durch den Einsatz von GTX480 GPUs konnte eine Beschleunigung der Integration um etwa den Faktor 70 im Vergleich zu einem einzelnen i7 CPU-Kern erreicht werden.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Eine der zentralen Eigenschaften von Polymerbürsten bildet das Dichteprofil $\rho(z)$ der Monomere in z-Richtung senkrecht zum Substrat (Abbildung 6.1). Auffällig ist, dass die Dichteprofile für offene Ketten und Ringe innerhalb des statistischen Fehlers übereinstimmen. Das Inset in Abbildung 6.1 zeigt die in z-Richtung mit N_L reskalierten Profile, um die Konvergenz hin zum Strong-Stretching-Limit zu verdeutlichen. Für kleine N_L existieren Oszillationen für kleine z und ein "Finite-Size-Tail" für große z. Diese Korrekturen zum Skalierungsverhalten können jedoch im Grenzfall sehr langer Ket-

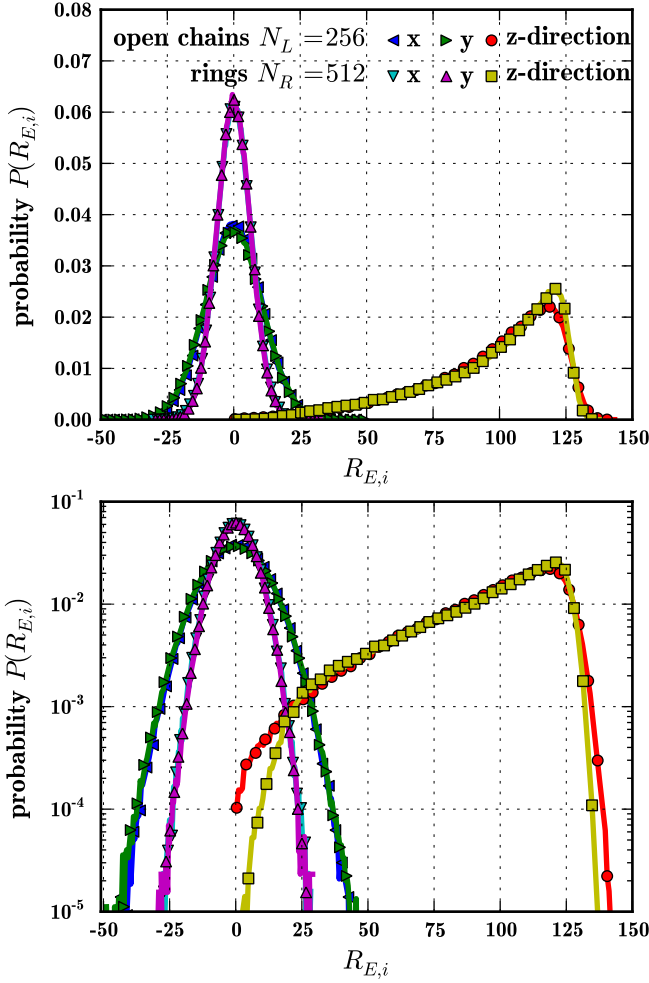


Abbildung 6.2: Wahrscheinlichkeitsverteilungen des End-to-End- (offene Ketten) bzw. Mid-to-Mid-Vektors (Ringe), sowohl parallel als auch senkrecht zum Substrat. Die Verteilung der Vektoren parallel zum Substrat ist für die offenen Ketten deutlich breiter. Senkrecht zum Substrat ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die mittleren Monomere an der Bürstenhöhe größer als für die freien Endmonomere der vergleichbaren offenen Ketten. Die halb-logarithmische Darstellung verdeutlicht eine gaußartige Verteilung parallel zum Substrat und einen exponentiellen Abfall in Richtung senkrecht zum Substrat (unten).

ten vernachlässigt werden. In der Nähe der Bürstenhöhe h , wo $\rho(z)$ für große N_L verschwindet, ist die Änderung $\rho(z)$ etwas steiler, als man vom Strong-Stretching-Limit der selbstkonsistenten Feldtheorie her erwarten würde [14, 184]. Dieser Grenzfall impliziert $\rho(z)/\rho(0) = 1 - (z/h)^2$ und setzt voraus, dass innerhalb der Blobs die Dichte des halbverdünnten Regimes [2] nicht überschritten wird. In dem hier verwendeten Modell bewegt sich die Schmelzdichte in der Größenordnung $\rho \approx 1$ [66]. Damit entspricht $\rho(0) \approx 0.3$ (siehe Abbildung 6.1) eher dem Fall einer konzentrierten als einer halbverdünnten Lösung. Natürlich ist dabei aber zu bedenken, dass Gleichung 6.2 die durch gutes Lösungsmittel bedingten Effekte nur implizit und nicht explizit berücksichtigt.

Abbildung 6.2 zeigt die Verteilungen sowohl parallel als auch senkrecht zum Substrat der End-to-End-Vektoren für die offenen Ketten mit $N_L = 256$ und die Mid-to-Mid-Vektoren für Ringe der Ringgröße $N_R = 2N_L = 512$. Der Mid-to-Mid-Vektor ist dabei als der Vektor zwischen dem gepfropften Monomer (Index $i = 0$) und dem Monomer mit Index $i = N_R/2$ definiert. Die Verteilung der Vektoren parallel zum Substrat ist für die offenen Ketten deutlich breiter (Abbildung 6.2 (oben)), was erste Anhaltspunkte für eine deutlich stärkere Ausdehnung der offenen Ketten in x - und y -Richtung im Vergleich zu den Ringen liefert. Während sich im Grenzfall der Alexander-Bürste [12] alle Endmono-

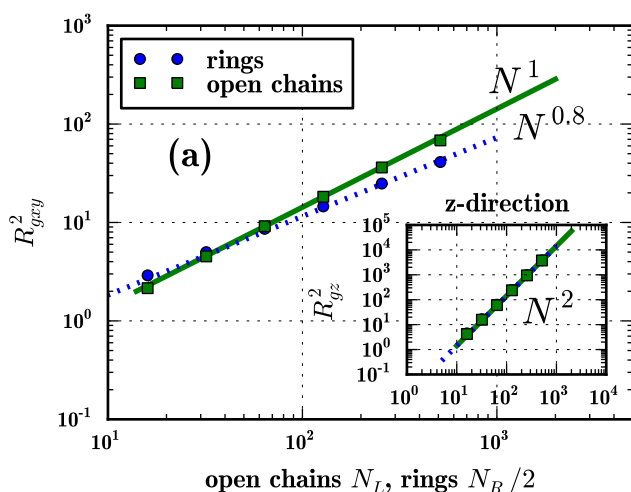


Abbildung 6.3: Quadrierter Gyrationradius parallel zum Substrat $R_{gxy}^2 = R_{gx}^2 + R_{gy}^2$ in doppelt logarithmischer Darstellung als Funktion der Kettenlänge N_L für offene Ketten bzw. als Funktion der halben Länge $N_R/2$ für Ringe. Das Inset beschreibt den quadrierten Gyrationradius senkrecht zum Substrat R_{gz}^2 . Die Vorfaktoren in der Skalierungsrelation unterscheiden sich nur um einen Faktor 4 zwischen linearen Ketten und Ringen.

mere am Ende der Bürste aufhalten und $P(R_E z) \propto \delta(z - h)$ gilt, zeigt Abbildung 6.2 (oben), dass sich die Endmonomere bzw. die mittleren Monomere für die Ringe überall in der Bürste aufhalten können. Natürlich gilt diese Aussage nicht in der Nähe des Substrats. Vergleicht man nun die Verteilungsfunktion in z -Richtung senkrecht zum Substrat genauer (Abbildung 6.2 (oben)), erkennt man auch hier einen systematischen Unterschied zwischen offenen Ketten und Ringen analog zu den parallelen Komponenten: Für Ringe ist das Maximum höher und die Flanke hin zu kleineren Werten etwas schwächer ausgeprägt. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied ist die Tatsache, dass das mittlere Monomer im Ring zwei Bindungen besitzt, im Gegensatz zum Endmonomer der offenen Kette, welches nur über eine Bindung verfügt. Dies könnte die Ursache für die geringere Mobilität des mittleren Monomers in der Kette sein. In Abbildung 6.2 (unten) sind noch einmal die gleichen Daten, allerdings in semilogarithmischer Auftragung, dargestellt. Die Verteilungen in x - und y -Richtung besitzen dort die Form einer Parabel, was auf eine gaußartige Wahrscheinlichkeitsverteilung schließen lässt. Für die z -Komponente erkennt man hingegen durch die Gerade in der semilogarithmischen Darstellung einen exponentiellen Abfall in der Wahrscheinlichkeitsverteilung vom Bürstenende zum Substrat hin.

Ein wirklich interessantes Ergebnis liefert die Untersuchung der linearen Dimensionen der einzelnen Ketten (Abbildung 6.3). Während die z -Komponente vom mittleren Gyrationradius $\langle R_{gz}^2 \rangle$ für offene Ketten und Ringe präzise übereinstimmt, liefern die transversalen Komponenten ein unterschiedliches Ergebnis, was auf unterschiedliche Potenzgesetze

$$\langle R_{gxy}^2 \rangle \propto N \quad (\text{offene Ketten}), \quad \langle R_{gxy}^2 \rangle \propto N^{0.8} \quad (\text{Ringe}) \quad (6.5)$$

zurückgeführt werden kann. Während die erste Gleichung zu erwarten war (vgl. Gleichung 6.1), war dies für die zweite nicht der Fall. Überraschenderweise stimmen die hier gezeigten Daten mit den theoretischen Vorhersagen von Cates und Deutsch ($\nu = 2/5$) [144] über eine volle Dekade in N überein. Für sehr kleine N werden wie erwartet Abweichungen von diesem Verhalten deutlich. Allerdings sind keine Anzeichen für einen Übergang hin zum “Crumpled-Globule”-Exponent [4] ($\nu = 1/3$), wie im Fall von Ringpolymerschmelzen [6, 7, 125, 148–155], zu erkennen. Natürlich könnte es sein, dass ein weiterer Übergang bei viel größeren Ringlängen auftritt, jedoch ist nicht klar, ob man

diesen hier überhaupt erwarten sollte: Schließlich ist die z -Komponente einer gepropften Kette in einer Bürste stark gestreckt, $\langle R_{gz}^2 \rangle \propto N^2$, während in einer Schmelze aus Polymeren alle Komponenten R_{gx}^2 , R_{gy}^2 und R_{gz}^2 in der gleichen Art und Weise skalieren. Aufgrund dieser starken Anisotropie bleibt unklar, ob die transversalen Komponenten R_{gxy}^2 von Ketten in einer Bürste aus Ringpolymeren überhaupt das gleiche Skalierungsverhalten wie Ketten in einer Ringpolymerschmelze zeigen sollten. Die Tatsache, dass der mittlere Gyrationradius in z -Richtung $\langle R_{gz}^2 \rangle$ für offene Ketten und Ringe (unter gleichen Bedingungen $N_R = 2N_L$, $\sigma_g^R = \sigma_g^L/2$) übereinstimmt, während sich die transversalen Komponenten des mittleren Gyrationradius deutlich unterscheiden, beweist allerdings nicht, dass z -Richtung und transverse Komponenten von einander entkoppelt sind. Die vollen Wahrscheinlichkeitsverteilungen sind in den Abbildungen 6.4 bzw. 6.5 dargestellt. Abbildung 6.4 zeigt dabei zunächst die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Gyrationradius R_{gz} . Wie schon in Abbildung 6.2 für die x -Komponente des End-to-End-Vektors ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Gyrationradius parallel zum Substrat für Ringe der Länge N_R deutlich breiter als die für offene Ketten vergleichbarer Länge $N_L = N_R/2$. Auch in der z -Komponente des Gyrationradius weichen die Ergebnisse für Ringe und offene Ketten voneinander ab. Die Ringe besitzen ein ausgeprägteres Maximum analog zu den Ergebnissen für die z -Komponente des End-to-End Vektors (Abbildung 6.2). Während die Verteilungen für den Gyrationradius in x -Richtung zu einer Masterkurve kollabieren (Abbildung 6.4 kleine Bilder oben), sind in der z -Komponente noch stärkere Finite-Size-Effekte zu erkennen (Abbildung 6.4 kleine Bilder unten). Eine alternative Darstellung der Wahrscheinlichkeitsverteilung des quadratischen Gyrationradius gibt Abbildung 6.5. Dort ist diese Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(R_{gz}^2)$ semilogarithmisch aufgetragen, was die charakteristischen Unterschiede zwischen Ringen und offenen Ketten hervorhebt: Für sehr kleine R_{gz}^2 hat die Verteilung für die Ringe deutlich mehr Gewicht als für die offenen Ketten. Dieser Unterschied steht allerdings nicht im Widerspruch zu Abbildung 6.3, da der Bereich von sehr kleinen R_{gz}^2 auch nur einen sehr kleinen und vernachlässigbaren Beitrag zu $\langle R_{gz}^2 \rangle$ liefert.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel stand eine neue Klasse von Polymerbürsten im Mittelpunkt, und zwar solche, die dicht auf ein flaches Substrat aufgepropfte Ringpolymere aufgebaut sind. Es wurde gezeigt, dass sich die transversalen Konfigurationen von solch aufgepropften Ringen substantiell von denen entsprechender offener Ketten unterscheiden (Abb. 6.3), obwohl kollektive Eigenschaften wie die mittleren Dichteprofile der Monomere (Abb. 6.1) in beiden Fällen identisch sind. Die Interpretation der Ergebnisse dieses Kapitels hinsichtlich der geometrischen Eigenschaften von Ringkonfigurationen im Vergleich zu denen von offenen Ketten ist eine sicherlich faszinierende Frage. Dazu liefert Abbildung 6.6 einige beispielhafte Konfigurationen. Im analogen Problem für nicht-verschlaufte Ringpolymere in dichten Schmelzen identifiziert man das $R_g \sim N_R^{2/5}$ -Verhalten mit einem langsamen Übergang, während man für sehr lange Ringe N_R "Crumpled-Globule"-artige Konfigurationen mit $R_g \sim N_R^{1/3}$ findet [6]. Offensichtlich sind die Projektionen der Monomerpositionen für Ringe in die xy -Ebene kompakt (Abb. 6.6), während die entsprechenden

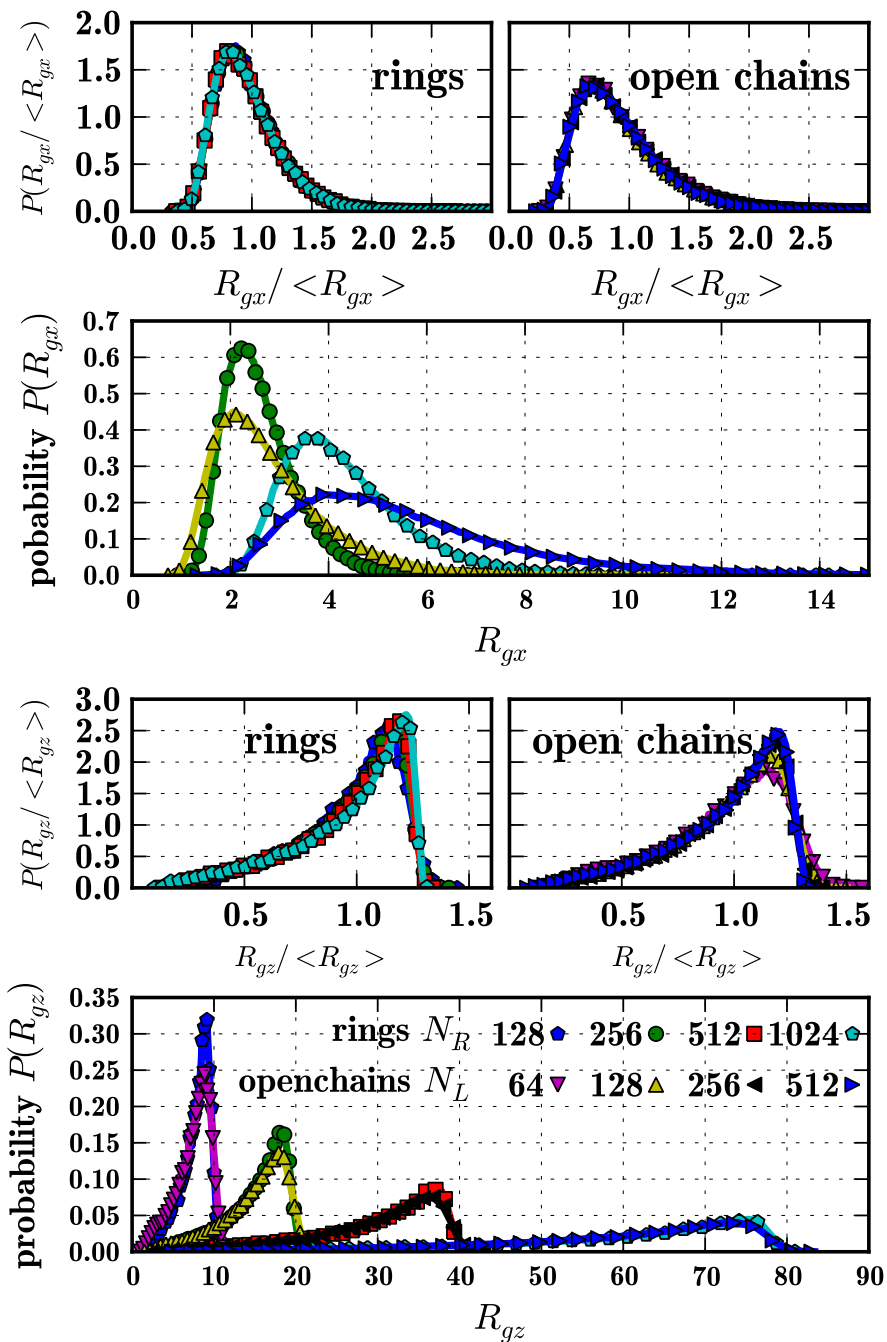


Abbildung 6.4: Normierte Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Gyrationradius R_{gz} in x - (parallel) und z -Richtung (senkrecht zum Substrat). Gerade in der x -Richtung parallel zum Substrat (obere drei Abbildungen) unterscheiden sich die Verteilungen von offenen Ketten der Länge N_L und Ringen der Länge $N_R = 2 N_L$ signifikant. Die Verteilung von offenen Ketten ist deutlich breiter. Auch in der z -Komponente besitzen die Verteilungen der Ringe ein höheres Maximum. Die vier kleinen Abbildungen zeigen den Datenkollaps der Verteilungen. Während die Verteilungen in x -Richtung zu einer Masterkurve kollabieren, sind in der z -Komponente noch Finite-Size-Effekte zu erkennen.

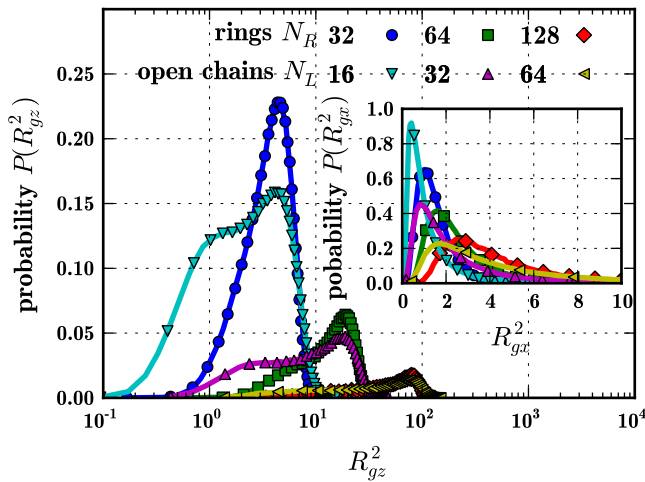


Abbildung 6.5: Normierte Wahrscheinlichkeitsverteilung des quadrierten Gyrationradius R_{gz}^2 für Ringe und offene Ketten verschiedener Länge N . Dabei ist die x -Achse logarithmisch dargestellt. Die Schulter in der Wahrscheinlichkeitsverteilung der offenen Ketten hin zu kleineren Werten von R_{gz}^2 impliziert eine nicht-gaußartige Verteilung. Es ist wahrscheinlicher, kompakte Konfigurationen von linearen Ketten als von Ringen doppelter Länge zu finden. Im Inset ist die normierte Wahrscheinlichkeitsverteilung des quadrierten Gyrationradius in x -Richtung parallel zum Substrat R_{gx}^2 dargestellt.

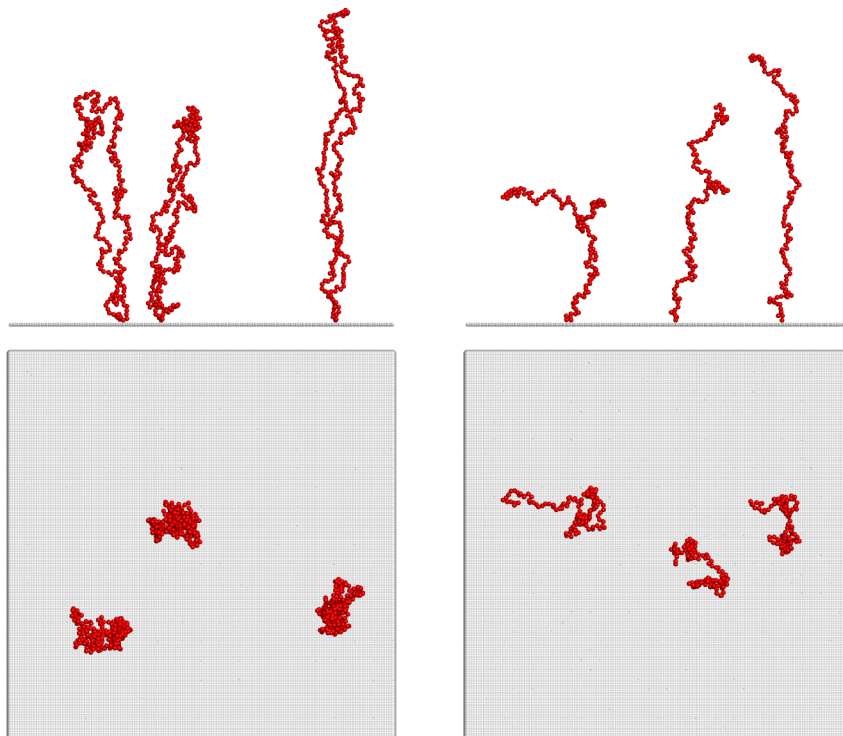


Abbildung 6.6: Schnappschüsse zur Illustration der konformativen Unterschiede zwischen Ringen und offenen Ketten: Dargestellt sind 3 aus 400 Ringen der Länge $N_R = 256$ (*links*) und 3 aus 800 offenen Ketten der Länge $N_L = 128$ (*rechts*). Sowohl die Ringe als auch die offenen Ketten sind dabei auf ein 80×80 -Substrat aufgepropft. Die Gesamtzahl der Monomere im System beträgt jeweils 102400.

Projektionen für offene Ketten eine Random-Walk-artige Struktur aufweisen.

Welche Effekte von diesen verschiedenen Konformationen von Ringen, die eine Polymerbürste bilden, beeinflusst werden, ist eine faszinierende Frage. Vermutlich ist zum Beispiel die Dynamik einer freien linearen Ketten, die sich in einer Lösung oder einer Schmelze befindet, und an einer herkömmlichen Bürste oder Ringpolymerbürste vorbeifließt, sehr unterschiedlich. Auch in der Wechselwirkung mit Nanopartikeln und deren Einschluss, was die Deformation der Ketten oder Ringe, die das Nanoteilchen umgeben, zur Folge hat, ist ein Unterschied zwischen herkömmlichen Bürsten und Ringpolymerbürsten zu erwarten. Diese Fragestellungen könnten in zukünftigen Projekten bearbeitet werden.

Natürlich wäre es sehr gut, wenn Ergebnisse aus analytischen Betrachtungen dabei helfen könnten, die Unterschiede zwischen Ringpolymerbürsten und herkömmlichen Bürsten aus offenen Ketten, wie sie in diesem Kapitel gefunden wurden, zu verstehen. Allerdings ist keiner der bisherigen gut etablierten Ansätze, die auf selbstkonsistente Feldtheorien [14, 184, 185] oder dichtefunktionaltheoretischen Ansätzen [177, 197] basieren, in der Lage, die topologischen Unterschiede zwischen verschlauften und nicht-verschlauften Ringen zu berücksichtigen. Daher kann keine dieser Theorien bislang, einen der hier gefundenen Unterschiede vorhersagen. Auch experimentelle Studien stellen eine große Herausforderung dar. Idealerweise würde man sich hier Neutronenstreuungsexperimente mit deuterierten Ringen in einer protonierten Ringpolymerbürste vorstellen.

7 Einfluss der Topologie auf die dynamischen Eigenschaften von Polymerbürsten

7.1 Einführung und Motivation

Während in Kapitel 6 die statischen Eigenschaften von Polymerbürsten im Vordergrund standen, beschäftigen wir uns im Folgenden mit der Dynamik dieser Systeme. In der Literatur existieren bereits eine Vielzahl von Untersuchungen zur Dynamik von Polymerbürsten generell, besonders aber auch in Nichtgleichgewichtssituationen. Für aktuelle Beispiele wie etwa die Antwort von Polymerbürsten auf Scherung und weitergehende Ausführungen sei an dieser Stelle auf die Referenzen [180, 187, 198–200] verwiesen. Interessanterweise gibt es bisher nur wenige Untersuchungen zur Bewegung von einzelner Monomere und Ketten in einer Polymerbürste im Gleichgewicht [8, 201, 202]. Dies soll nun im Rahmen des aktuellen Kapitels nachgeholt werden.

Das Verständnis der Dynamik der Fluktuationen eines Systems im Gleichgewicht ist allerdings normalerweise eine notwendige Voraussetzung für das vollständige Verständnis des Verhaltens eines Systems weit entfernt von seinem Gleichgewicht [178, 180, 187, 199, 200]. Aus diesem Grund versucht das aktuelle Kapitel diese Verständnislücke zu schließen. Im Folgenden wird daher die Dynamik der Fluktuationen der einzelnen Ketten innerhalb einer Bürste betrachtet. Die Moleküle des Lösungsmittels werden in der folgenden Studie nicht berücksichtigt, so dass die Dynamik von vergleichbaren kurzen Ketten in Lösung dem Rouse- und nicht dem Zimm-Modell folgen. Dies bedingt das Fehlen einer sauberen Beschreibung von hydrodynamischen Wechselwirkungen im Grenzfall kleiner Konzentrationen [3]. Die hier betrachteten Polymerbürsten besitzen vergleichbar hohe Propfungsdichten, so dass die Bedingungen innerhalb der Bürste mindestens einer halbverdünnten, wenn nicht sogar einer konzentrierten Lösung entsprechen. In diesem Fall werden hydrodynamische Wechselwirkungen zu einem großen Teil abgeschirmt [3]. Aus diesem Grund sollte das hier verwendete Modell in der Lage sein, das Verhalten von Polymerbürsten auf qualitativem Niveau korrekt zu beschreiben.

Die existierende Theorie [8] zum Relaxationsverhalten von einzelnen Ketten in Polymerbürsten fußt dabei allerdings auf einem noch einfacheren Modell. Im Rahmen dieses Modells wird die Relaxation des End-zu-End-Vektors durch ein einfaches Hantel-Modell [203, 204] beschrieben. Dabei befindet sich die gesamte Masse der Polymerkette in ihrem Schwerpunkt, welcher durch eine elastische Feder in seiner Gleichgewichtsposition gehalten wird. Die Federkonstante wird dabei so gewählt, dass die Fluktuationen des End-zu-End-Vektors der Hantel korrekt reproduziert werden. Für frei durchlässige Ketten

mit N Monomeren ergibt sich damit ein Reibungskoeffizient von $\zeta = \zeta_0 N$, wobei ζ_0 der Reibungskoeffizient eines Segments ist. Der Diffusionskoeffizient kann im Folgenden durch den Reibungskoeffizient ausgedrückt werden und man erhält $D_{dumb} = 1/\zeta = \zeta_0^{-1} N^{-1}$. Damit lässt sich dann die Relaxationszeit der z -Komponente mit

$$\tau_z \propto \langle \delta z^2 \rangle / D_{dumb} \propto a^2 (\sigma_g a^2)^{2/3} N^3 \zeta_0 \quad (7.1)$$

angeben [8]. a steht dabei für die Größe eines Monomers und σ_g für die Propfdichte. Im Umformungsschritt wurde dabei die Tatsache verwendet, dass die mittleren Fluktuationen des End-zu-End-Abstandes $\langle \delta z^2 \rangle$ mit der Kettenlänge N und der Propfdichte σ_g auf die gleiche Art und Weise skalieren, wie die quadratische Bürstenhöhe h^2 , also $\langle \delta z^2 \rangle \propto h^2$ mit

$$h \propto a (\sigma_g a^2)^{1/3} N. \quad (7.2)$$

Das Skalierungsverhalten der Höhe einer Polymerbürste wurde zuerst mit Hilfe von selbstkonsistenter Feldtheorie (SCFT) gezeigt [14, 205, 206] und dann auch durch Simulationen bestätigt [186, 207–211]. In den Gleichungen 7.1 und 7.2 steht a wiederum für die lineare Dimension einer Monomereinheit. Am Theta-Punkt gilt damit für den End-zu-End-Vektor $R_E \propto a \sqrt{N}$ [2].

Bedingt durch die anormal großen Fluktuationen $\langle \delta z^2 \rangle \propto N^2$ [8] weicht Gleichung 7.1 von dem aus dem Rouse-Modell resultierenden Skalierungsverhalten [3]

$$\tau_{Rouse} \propto R_E^2 / D_{dumb} \propto a^2 N^2 \zeta_0 \quad (7.3)$$

ab. Ein Skalierungsverhalten der Relaxationszeit mit N^2 wie in Gleichung 7.3 ergibt sich allerdings für den Fall von Fluktuationen des End-zu-End-Vektors R_{Exy} in x - bzw. y -Richtung parallel zum Substrat, für das

$$\langle \delta x^2 \rangle = \langle \delta x^2 \rangle \propto a^2 (\sigma_g a^2)^{-1/12} N \quad (7.4)$$

vorhergesagt ist [201, 209]. Mit der gleichen Art von Skalierungsargumenten wie für die z -Richtung in Gleichung 7.1 ergibt sich dann [201]

$$\tau_{x,y} \propto \langle \delta x^2 \rangle / D_{Dumb} \propto a^2 (\sigma_g a^2)^{-1/12} N^2 \zeta_0. \quad (7.5)$$

Frühere auf Monte-Carlo-Simulationen basierende Studien ermittelten ein zu den Gleichungen 7.1 und 7.5 kompatibles Relaxationsverhalten in Polymerbürsten [201]. In diesem Kapitel wird allerdings gezeigt, dass das konkrete Relaxationsverhalten von einzelnen Ketten in Polymerbürsten deutlich komplexer ist. Die Relaxationszeiten τ_x und τ_z besitzen nicht nur die gleiche N -Abhängigkeit, ihr effektiver Exponent Δ in $\tau_x \propto \tau_z \propto N^\Delta$ weicht zudem auch noch deutlich nach oben vom vorhergesagten Wert $\Delta = 3$ (Gl. 7.1) ab.

Das aktuelle Kapitel besitzt folgenden Aufbau. In Abschnitt 7.2 erfolgt eine kurze Beschreibung des verwendeten Modells und der verwendeten Simulationsmethoden mit allen notwendigen Parametern. Abschnitt 7.3 ergänzt und erweitert die Beschreibung der statischen Eigenschaften von Ringpolymerbürsten, die bereits in Kapitel 6 begonnen wurde. Ziel ist dabei vor allem der Nachweis, dass die hier verwendeten Kettenlängen groß

genug sind, um das Skalierungsverhalten der statischen linearen Dimensionen (Gl. 7.2, 7.4) zu bestätigen. Zum Vergleich wird außerdem noch der Fall von Bürsten aus Ringpolymeren [212] herangezogen. Für diese gilt anstelle von Gleichung 7.4 die Relation $\langle \delta x^2 \rangle = \langle \delta y^2 \rangle \propto N^{0.8}$ [212]. Die gemessenen Relaxationszeiten werden dann in Abschnitt 7.4 beschrieben, während schließlich in Abschnitt 7.5 die gefundenen Resultate zusammengefasst und einige Schlussfolgerungen daraus gezogen werden.

7.2 Modell und Simulationemethode

Auch in diesem Kapitel wird das bereits in Kapitel 6 verwendete Modell eingesetzt. Für die genaue Modellbeschreibung sei an dieser Stelle daher auf Abschnitt 6.2 verwiesen. Abweichend von der dortigen Beschreibung wurden die hier diskutierten Ergebnisse zur Dynamik allerdings mit Version r4011 des Hoomd-Blue-Codes erzeugt. Zudem wurde teilweise ein Langevin-Thermostat anstelle des DPD-Thermostats eingesetzt: Eine ordentliche Thermalisierung ist in jeder Molekulardynamiksimulation erforderlich, um eine schnelle Annäherung an das Gleichgewicht zu erreichen. In diesem Kapitel wurde ein Dissipative-Particle-Dynamics (DPD)-Thermostat [20, 24] mit einem Reibungskoeffizienten $\gamma = 0.5$ und einem Cutoff der DPD-Wechselwirkung $r_{Cut} = 1.25 \cdot 2^{1/6}$ in Verbindung mit einem Zeitschritt $\delta t = 0.005$ verwendet, um die statischen Gleichgewichtseigenschaften zu messen. Allerdings eignet sich dieses Thermostat weniger für die Messung der Autokorrelationsfunktionen der Polymerketten, da kollektive Anregungen des Systems wie Dichtefluktuationen der Bürste oder auch Eigenschwingungen der einzelnen Polymerketten von diesem Thermostat nur schwach gedämpft werden. In einem realen System sollten diese kollektiven Fluktuationen bzw. Oszillationen nicht auftreten, da diese zum Großteil durch die Wechselwirkung der effektiven Monomere mit dem Lösungsmittel bzw. durch die Unterdrückung der hydrodynamischen Wechselwirkungen in der Nähe des Substrats entfernt werden. Aus diesem Grund wurde für die Messung der Autokorrelationsfunktionen und der mittleren quadratischen Verrückungen ein Standard-Langevin-Thermostat [66, 178, 196] verwendet, welches jegliche oszillierenden Bewegungen der Polymere stark dämpft. Dadurch nimmt man allerdings auch in Kauf, dass in solchen MD-Simulationen von Polymerlösungen alle hydrodynamischen Wechselwirkungen durch das Thermostat entfernt werden [213]. In allen Simulationsläufen in diesem Kapitel befinden sich entweder $\mathcal{N} = 51200$ oder $\mathcal{N} = 102400$ effektive Monomere im System. Dies wird jeweils durch die Anpassung der beiden Lineardimensionen L erreicht. In der folgenden Untersuchung werden Simulationsläufe mit Bürsten der Kettenlängen $N = 16, 32, 64, 128, 256$ und 512 verwendet. Für die Bürsten mit den längsten Ketten wurde dabei eine Equilibrierungszeit $\tau_{Eq} \approx 2.1 \cdot 10^8 \delta t$ benötigt.

Zusätzlich zu den linearen Ketten der Länge N erfolgte auch eine Untersuchung von Ringpolymeren der Länge $N_R = 2N$, welche bei einer Propfungsdichte von $\sigma_g/2$ durchgeführt wurden. Durch die Wahl dieser Propfungsdichte konnte erreicht werden, dass die Anzahl der effektiven Monomere in beiden Systemen identisch ist. Die Startkonfigurationen der Ringbürsten wurden dabei so präpariert, dass keine permanenten Verschlaufungen zwischen einzelnen Ringen vorhanden und die Ringe als solche auch nicht verknotet waren. Da die Potentiale in Gl. 6.3 und 6.4 so konstruiert wurden, dass im Fall von

zufälligen Bewegungen der Monomere praktisch keine Kettenüberkreuzungen stattfinden können, ist der topologische Ausgangszustand im Verlauf der Simulationsläufe erhalten und die Ringe bleiben untereinander unverschlaucht bzw. unverknotet. Damit unterscheidet sich das hier betrachtete System fundamental von den sogenannten Schleifenbürsten [188], bei denen lineare Ketten mit beiden Enden an zufälligen Stellen an das Substrat angeheftet werden und dadurch eine Bürste aus Ringen mit einer großen Anzahl an permanenten Verschlaufungen entsteht. Dies führt dann dazu, dass das Substrat von einer Art weichem Polymernetzwerk bedeckt ist. Der Grund, weshalb in diesem Kapitel allerdings Bürsten aus strikt nicht-verschlaufenden Ringen betrachtet werden, liegt in der Tatsache, dass die Lineardimensionen von diesen nicht-verschlaufenden Ringen anormale Eigenschaften besitzen, was bereits in Kapitel 6 bzw. in Referenz [212] diskutiert wurde. Im Fall von Schmelzen aus nicht-verschlaufenden Ringen skaliert der Gyrationradius R_G wie $R_G \propto N^{\nu_{eff}}$ mit einem (effektiven) Exponenten $1/3 \leq \nu_{eff} \leq 0.4$ [6, 7, 144–146, 148, 149, 151, 154]. Darauf aufbauend konnte im vorherigen Kapitel gezeigt werden, dass die parallele Komponente des Gyrationradius $\sqrt{R_{Gxy}^2}$ in Ringpolymerbürsten mit

$$\langle R_{Gxy}^2 \rangle^{1/2} \propto N_R^{\nu_{eff}}, \quad \nu_{eff} \approx 0.40, \quad 32 \leq N_R \leq 512 \quad (7.6)$$

skaliert. Im Sinne von Gleichung 7.5 würde man daher nun eine Relaxationszeit der parallelen Komponenten $\tau_{x,y} \propto \langle R_{Gxy}^2 \rangle / D_{dumb} \propto N^{1+2\nu_{eff}} \approx N^{1.8}$ erwarten. Diese Vorhersage zu überprüfen, stellt einen weiteren Test für die in der Einführung skizzierten theoretischen Konzepte dar.

7.3 Simulationsergebnisse für statische Eigenschaften von Polymerbürsten

Wie bereits in der Einführung dieses Kapitels dargelegt, fußt das bisherige Verständnis der Kettendynamik in Polymerbürsten auf einer eher qualitativen Erweiterung des Rouse-Modells für den Fall von gestreckten Ketten. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Ketten lang genug sind, so dass die einfachen Potenzgesetze

$$\langle R_{Ez} \rangle \propto N, \quad \langle R_{Ez}^2 \rangle - \langle R_{Ez} \rangle^2 \propto N^2, \quad (7.7)$$

$$\langle R_{Gz}^2 \rangle \propto N^2 \quad (7.8)$$

$$\text{und } \langle R_{Exy}^2 \rangle \propto \langle R_{Gxy}^2 \rangle \propto N \quad (7.9)$$

gültig sind [14, 205, 206]. Es ist zu beachten, dass in diesem Kapitel keine systematische Diskussion der Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der Propfungsdichte σ_g erfolgt. Lediglich am Ende dieses Kapitels soll für $N = 64$ eine exemplarische Untersuchung bei verschiedenen Propfungsdichten erfolgen. Auch die Gleichungen 7.1 und 7.5 berücksichtigen lediglich die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der Propfungsdichte aufgrund der linearen Dimensionen und nicht die direkte Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Propfungsdichte. Eine mögliche Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten ζ_0 von der Propfungsdichte bleibt ebenso unberücksichtigt. Betrachtet man allerdings das

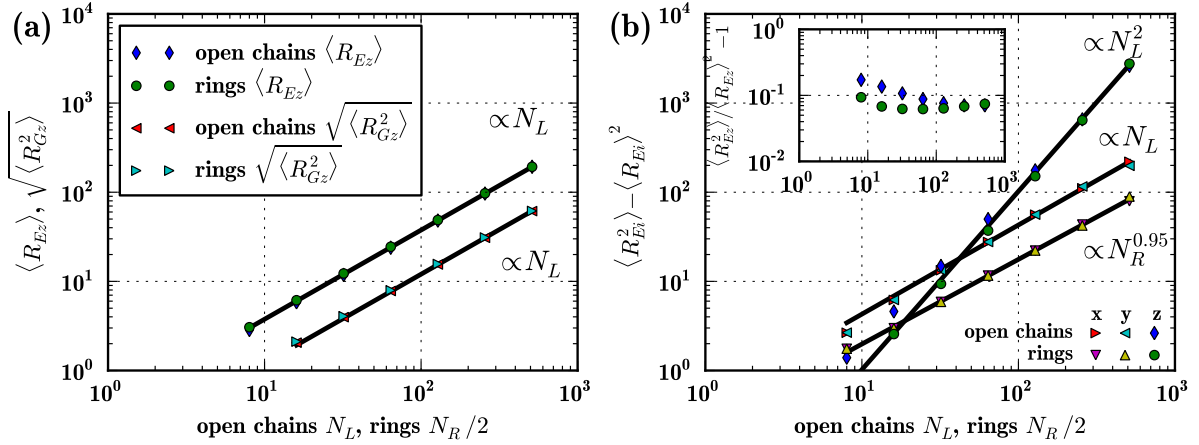


Abbildung 7.1: Doppelt-logarithmische Darstellung von (a) $\langle R_{Ez} \rangle$, $\langle R_{Gz}^2 \rangle^{1/2}$ und (b) $\langle R_{Ez}^2 \rangle - \langle R_{Ez} \rangle^2$ als Funktion der Kettenlänge N_L für offene Ketten und der halben Kettenlänge $N_R/2$ für Ringe. Der Inset in (b) illustriert zusätzlich die langsame Annäherung hin zum thermodynamischen Limes durch Auftragung des reduzierten Verhältnisses $\langle R_{Ez}^2 \rangle / \langle R_{Ez} \rangle^2 - 1$. Die mit den entsprechenden Potenzen bezeichneten Geraden dienen lediglich der Orientierung. Dabei wurde die Potenz festgelegt und nicht durch einen Fit bestimmt.

analoge Problem der Rouse-Dynamik und ihre Abhängigkeit von der Dichte in konzentrierten Lösungen [214, 215], erscheint eine Nichtberücksichtigung der Abhängigkeit von σ_g für ζ_0 zweifelhaft. Daher erfolgt an dieser Stelle auch keine systematische Studie der Abhängigkeit der linearen Dimensionen der Ketten von der Propfungsdichte σ_g in den Gleichungen 7.7 – 7.9, da es solch eine Untersuchung nicht ermöglicht, auf die konkrete σ_g -Abhängigkeit der Relaxationszeiten zu schließen. Abbildung 7.1 zeigt die Simulationsergebnisse bzgl. der Kettendimensionen in doppelt-logarithmischer Darstellung. In dieser und in einigen folgenden Abbildungen werden Schätzer sowohl für Bürsten aus linearen Ketten als auch für Ringbürsten dargestellt. Um jegliche Konfusion zu vermeiden, wird in diesen Fällen die Kettenlänge N mit $N = N_L$ im Fall von offenen Ketten und mit $N = N_R/2$ im Fall von Ringen bezeichnet. Während diese Simulationen sowohl die erste Beziehung in Gleichung 7.7 als auch die Gleichungen 7.8 und 7.9 gut bestätigen, gilt die zweite Relation in Gleichung 7.7 nicht für den gesamten Bereich der in diesem Kapitel untersuchten Kettenlängen. Diese Tatsache kann allerdings auch als eine langsame Annäherung an das Skalierungslimit aufgefasst werden, wie der Inset von Abbildung 7.1 (b) nahelegt. Zudem liefert die klare Krümmung in der doppelt-logarithmischen Darstellung von Abb. 7.1 (b), in der auch kleinere Kettenlängen eingezeichnet sind, weitere klare Indizien für diese These. Für Ringe ergibt sich allerdings

$$\langle R_{ex}^2 \rangle = \langle R_{ey}^2 \rangle \propto N_R^{0.95}, \quad 32 \leq N_R/2 \leq 512 \quad (7.10)$$

für die transversalen Komponenten des End-zu-End-Abstandes. Weitere klare Anhaltspunkte für eine langsame Annäherung an das Skalierungslimit liefern auch die Verteilungsfunktionen der Monomerpositionen in Abhängigkeit von der Position innerhalb der Kette (Abbildung 7.2). Die Verteilung für die x - bzw. y -Koordinaten der Monomere ist gaußartig um den Mittelwert $\langle x \rangle = \langle y \rangle = 0$. Betrachtet man nun allerdings die Breite

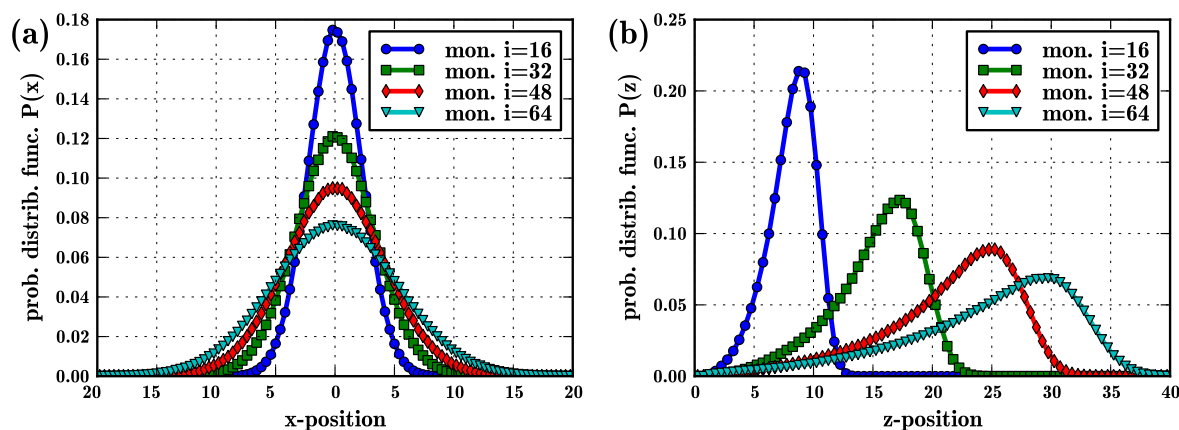


Abbildung 7.2: (a) Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_i(x)$ des Monomers i für eine Kette der Länge $N = 64$ für verschiedene Werte von i ($i = 16, 32, 48$ und des Kettenendes $i = N$). Die Nummerierung erfolgt dabei entlang der Kettenkontour von $i = 1 \dots N$. (b) Analog zu (a) allerdings für die z -Komponente der Monomere: $P_i(z)$ ist über z dargestellt.

der Verteilungen ausgehend von den Monomeren in der Nähe des Substrats hin zu den Monomeren am freien Ende, erkennt man ein monotonen Wachsen der Breite dieser Verteilungen (Abbildung 7.2(a)). Die Verteilungen der z -Komponenten besitzen allerdings eine komplizierte asymmetrische Form (Abbildung 7.2(b)) und weichen immer noch signifikant von den Vorhersagen der selbstkonsistenten Feldtheorie [14, 205, 206] ab. Diese sagen eine Singularität der Form $P(z) \propto \sqrt{h - z}$ an der Höhe der Polymerbürste voraus. Nichtsdestotrotz bestätigt Abb. 7.2(b) zumindest qualitativ die Vorhersage [14, 205, 206], demzufolge sich das freie Ende der Kette nicht notwendigerweise im letzten Blob der Kette befinden muss, wovon im Alexander-de-Gennes-Modell [12, 13] für Polymerbürsten ausgegangen wird. Vielmehr kann sich das freie Ende der Kette überall innerhalb der Bürste befinden.

Um später die Relaxationszeit von Ringpolymerbürsten mit der von herkömmlichen Bürsten vergleichen zu können, sollen an dieser Stelle zunächst noch einmal die statischen Eigenschaften dieser Systeme, wie dies bereits schon in Kapitel 6 geschehen ist, kurz wiederholt und unter einem leicht anderen Schwerpunkt miteinander verglichen werden. Dabei werden immer Ringbürsten der Länge $N_R = 2N_L$ und mit Propfungsdichte $\sigma_{g,r} = \sigma_g/2$ verglichen, so dass jeder gepfropfte Ring zwei gepfropften offenen Ketten entspricht. Damit ist die totale Monomerdichteverteilung $\rho(z)$ der beiden Systeme nahezu identisch (vgl. dazu Abbildung 6.1). Im Rahmen von Kapitel 6 wurde bereits auch in Abbildung 6.4 (unten) die Wahrscheinlichkeitsverteilung der z -Komponente des Gyrationradius R_{gz} gezeigt und diskutiert. Man erkennt dort, dass sich Ringpolymerbürsten und die Bürsten aus linearen Ketten in Bezug auf die z -Komponente des Gyrationradius nicht unterscheiden. Lediglich die leicht verschiedenen Höhen der Maxima der Verteilungen fallen ins Auge. Betrachtet man allerdings die zugehörigen Skalierungsplots im oberen Teil von Abb. 6.4 (unten), zeigt sich auch hier eine langsame Annäherung an das asymptotische Skalierungsverhalten, wie dies auch bereits beim End-zu-End-Vektor beobachtet werden konnte.

Für die xy -Komponente des Gyrationradius (Abb. 6.4 (oben)) ergibt sich allerdings ein anderer Eindruck. Im Gegensatz zur z -Komponente gelingt der Kollaps der skalierten Verteilungsfunktionen $P(R_{Gx})$ versus $R_{Gx}/\langle R_{Gx} \rangle$ bereits für die betrachteten Kettenlängen N_R bzw. N_L sehr gut. Dies gilt sowohl für Ringe (linke Abbildung des oberen Teils) als auch für die offenen Ketten (rechte Abbildung des oberen Teils). Vergleicht man allerdings die Form der beiden Verteilungen, wie im unteren Teil der Abb. 6.4 (oben) geschehen, lassen sich deutliche Unterschiede in den beiden Verteilungen für Ringe und offene Ketten erkennen. An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass die beiden Verteilungsfunktionen natürlich für die x - und die y -Komponente im Rahmen der statistischen Fehler übereinstimmen. Aufgrund der Äquivalenz zwischen der x - und der y -Komponente ist dies auch erforderlich. Die statistischen Fehler sind in Abbildung 6.4 kleiner als die Größe der Symbole. Daher wird auf die Abbildung der y -Komponente in dieser Grafik verzichtet.

An dieser Stelle sei nun auch noch einmal auf Abbildung 6.3 im vorherigen Kapitel verwiesen. Diese zeigt das Skalierungsverhalten des mittleren quadratischen Gyrationradius sowohl in z - als auch in xy -Richtung und vergleicht dabei lineare Ketten mit Ringen. Wie bereits dort diskutiert, erfüllen die Komponenten von Ringbürsten parallel zum Substrat Gleichung 7.6, während die $\langle R_{Gz}^2 \rangle$ für Ringe und offene Ketten präzise übereinstimmt.

Ein End-zu-End-Vektor kann für Ringpolymere nicht definiert werden, da Ringe keine herkömmlichen Enden besitzen. Möchte man Ringpolymerbürsten mit herkömmlichen Polymerbürsten vergleichen, ist allerdings eine zum End-zu-End-Radius R_{Ek} ($k = x, y, z$) der offenen Ketten vergleichbare Größe erforderlich. Eine solche Observable bildet zum Beispiel der Vektor zwischen dem $i = 1$ -Monomer und dem $i = N_R/2 + 1$ -Monomer. Dabei entspricht $i = 1$ dem gepfropften Monomer des Rings und die Monomere sind entlang der Kettenkontour $i = 1, \dots, N_R$ durchnummeriert. $i = N_R$ ist erneut ein Nachbar des gepfropften Monomers, welches damit insgesamt drei Bindungen besitzt. In Abb. 7.1a) ist das Skalierungsverhalten von dem so für Ringe definierten $\langle R_{Ez} \rangle$ über der halben Ringlänge $N_R/2$ dargestellt. Diese Abbildung bestätigt nicht nur das vorhergesagte lineare Skalierungsverhalten (Gl.7.7 erste Relation) für $\langle R_{Ez} \rangle$, sondern zeigt auch, dass die Daten für Ringe und offene Ketten in der z -Komponente übereinander liegen. Überraschenderweise stimmen für $\langle R_{Ez}^2 \rangle - \langle R_{Ez} \rangle^2$ nur die Daten für Ringe und offene Ketten für $N_L = 256$ und $N_L = 512$ überein. Allerdings scheint im Fall der Ringe die zweite Relation in 7.7 zu funktionieren, $\langle R_{Ez}^2 \rangle - \langle R_{Ez} \rangle^2 \propto N^2$ beschreibt die Daten für $N_R/2 \geq 32$ also $N_R \geq 64$ korrekt, während dies für die entsprechenden Daten für lineare Ketten in dieser Region noch nicht zu funktionieren scheint (Abb. 7.1b)). Die zum Substrat parallelen Komponenten $\langle R_{Ex}^2 \rangle, \langle R_{Ey}^2 \rangle$ unterscheiden sich für Ringe und offene Ketten hingegen signifikant. Dies war allerdings auch schon aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der Gyrationradien (vgl. Abb 6.3) zu erwarten. Während für den Gyrationradius der Ringe $\langle R_{Gxy}^2 \rangle \propto N^{0.8}$ gilt, findet man allerdings

$$\langle R_{Ex}^2 \rangle = \langle R_{Ey}^2 \rangle \propto N^{0.95} \text{ für Ringe.} \quad (7.11)$$

Dieser Unterschied in den (effektiven) Exponenten von R_{Exy}^2 und R_{Gxy}^2 für Ringe ist klar unerwartet und es bleibt fraglich, ob das asymptotische Regime bereits wirklich erreicht wurde. Die Verrückungen der Monomere in der Nähe des Bürstenendes können

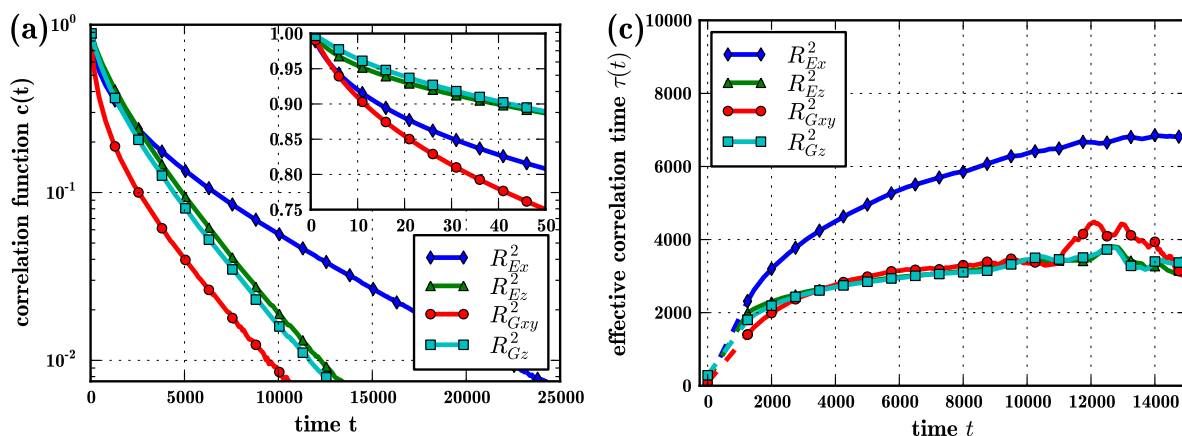


Abbildung 7.3: (a) Autokorrelationsfunktion $\Phi_{AA}(t)$ in semilogarithmischer Darstellung über der Zeit für $A = R_{Ez}^2, R_{Ex}^2, R_{Gz}^2$ und R_{Gxy}^2 für eine Kette in einer Bürste aus offenen Ketten der Länge $N = 64$. Der Inset zeigt das Verhalten von $\Phi_{AA}(t)$ für kleine Zeiten ($t < 50$).

(c) Darstellung einer effektiven zeitabhängigen Korrelationszeit $\tau_{AA}^{eff}(t)$ über der Zeit t . Dabei wurde der exponentielle Abfall nach Gleichung 7.14 von 50 benachbarten Datenpunkten von $t - 25$ bis $t + 25$ gefittet.

die Verrückungen der Monomere im Inneren der Bürste übertreffen. Dies verdeutlicht, dass die Struktur der Polymere in der Bürste sehr heterogen ist, was dazu führt, dass sich die Gleichungen 7.6 und 7.11 nicht zwangsläufig widersprechen müssen. Für Bürsten aus offenen Ketten existiert solch ein Verhalten nicht, sowohl $\langle R_{Exy}^2 \rangle \propto N$ als auch $\langle R_{Gxy}^2 \rangle \propto N$ skalieren wie erwartet.

7.4 Relaxationszeiten

Die normalisierte Autokorrelationsfunktion

$$\phi_{AA}(t) = [\langle A(0)A(t) \rangle - \langle A \rangle^2] / [\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2] \quad (7.12)$$

bildet das Mittel der Wahl zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens einer dynamischen Variable $A(t)$. Besondere Bedingungen werden an jede Autokorrelationsfunktion im thermischen Gleichgewicht gestellt. Zum Einen ist Zeittranslationsinvarianz erforderlich, d.h. für $\langle A(t_1)A(t_2) \rangle$ (mit $t_2 > t_1$) muss $\langle A(t_1)A(t_2) \rangle = \langle A(0)A(t_2 - t_1) \rangle$ gelten. Zum Anderen müssen die Korrelationen für $t_2 - t_1 \rightarrow \infty$ abfallen und es gilt dann $\langle A(0)A(t) \rangle \rightarrow \langle A(0) \rangle \langle A(t) \rangle = \langle A \rangle^2$, da im Gleichgewicht kein Zeitpunkt ausgezeichnet und daher dann $\langle A(t) \rangle$ unabhängig von der Zeit ist. In vielen Fällen ist außerdem der asymptotische Abfall von $\phi_{AA}(t)$ gegen null exponentiell, d.h.

$$\phi_{AA}(t) \propto \exp[-t/\tau_{AA}], \quad t \rightarrow \infty. \quad (7.13)$$

Solch eine Annahme ist auch zutreffend für verschiedene Autokorrelationszeiten einer Polymerbürste (Abbildung 7.3). Da für $\phi_{AA}(t)$, wie in Gleichung 7.12 definiert, $\phi_{AA}(t = 0) = 1$ gilt, wird oftmals angenommen, dass Gleichung 7.13 für alle Zeiten

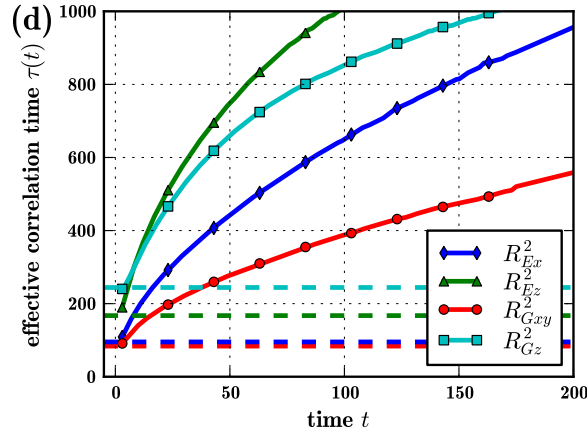


Abbildung 7.4: Effektive zeitabhängige Korrelationszeit für eine offene Kette der Länge $N = 64$ für $t < 200$. Dabei wurde die effektive Korrelationszeit nach Gleichung 7.14 für zwei benachbarte Datenpunkte (t und $t + 1$) gefittet. Die gestrichelten horizontalen Linien geben die Werte der anfänglichen Relaxationszeit an.

gilt. Unter dieser Annahme erfolgt dann die Definition einer Zeit τ_{AA}^e über die Bedingung, dass zu dieser Zeit die Autokorrelationsfunktion $\phi_{AA}(t = \tau_{AA}^e)$ auf $1/e$ abgefallen ist. Obwohl diese Annahme in der Vergangenheit verwendet wurde [201], ist eine solche Definition der Korrelationszeit für den Fall von Polymerbürsten nicht geeignet. In Abbildung 7.3a) erkennt man deutlich eine starke Krümmung. Dies bedeutet, dass Gleichung 7.13 im konkreten Fall erst gilt, nachdem $\phi_{AA}(t)$ auf Werte kleiner 10^{-1} abgefallen ist. In früheren Arbeiten zum Relaxationsverhalten von Polymerbürsten [201] waren lediglich eingeschränkte Monte-Carlo-Daten im Regime $\phi_{AA}(t) \geq 0.2$ verfügbar und dieses Problem war nicht erkennbar. $\phi_{AA}(t)$ beschreibt nicht nur einen Zerfall mit einer einzigen Relaxationszeit τ_{AA} , welche den asymptotischen Zerfall widerspiegelt, sondern vielmehr mit einem ganzen Spektrum an verschiedenen Relaxationszeiten. Diese Tatsache wird deutlich, falls man eine effektive zeitabhängige Relaxationszeit $\tau_{AA}^{eff}(t)$ wie

$$\tau_{AA}^{eff}(t) = -1 / [d \ln \phi_{AA}(t) / dt] \quad (7.14)$$

definiert. Dabei interpoliert Gleichung 7.14 sanft zwischen dem anfänglichen Abfall der Korrelationsfunktion $\phi_{AA}(t) \approx 1 - t/\tau_{AA}^i$ für kleine t und dem asymptotischen Verhalten. Abbildung 7.3c) zeigt, dass τ_{AA}^i um mehrere Größenordnungen übersteigen kann. Nur wenn die Kurven in Abbildung 7.3c) entlang einer Horizontalen saturiert sind, kann man sicher sein, das asymptotische Regime erreicht zu haben. Dies ist allerdings in der Praxis schwierig zu entscheiden, da statistische Fluktuationen zu späten Zeiten (Abb. 7.3a)) eine klare Bestimmung erschweren. Die Schnittpunkte der Kurven in Abb. 7.3c) zeigen, dass eine Größe A mit einer kleinen Anfangsrelaxationszeit τ_{AA}^i zu späteren Zeiten immer noch eine deutlich größere asymptotische Korrelation besitzen kann. Abbildung 7.3 zeigt lediglich exemplarisch das Verhalten für relativ kurze Ketten der Länge $N = 64$. Da für diese Daten bereits eine Rechenzeit von einem Monat auf einer GTX580-Grafikkarte benötigt wurde, ist die Untersuchung größerer Kettenlängen mit ähnlicher Präzision nur schwer realisierbar. Insbesondere wenn man bedenkt, dass die Relaxationszeit mindestens

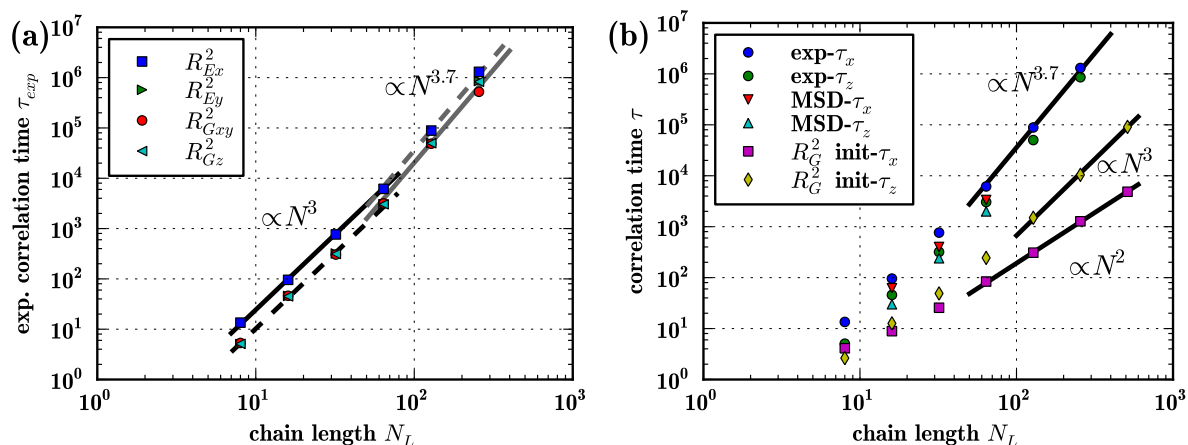


Abbildung 7.5: (a) Relaxationszeiten τ_{AA}^{exp} der Einzelketten in herkömmlichen Polymerbürsten über der Kettenlänge N_L für $A = R_{Ez}^2, R_{Ex}^2, R_{Gz}^2$ und R_{Gxy}^2 in doppelt-logarithmischer Darstellung. τ_{AA}^{exp} ist dabei ein Schätzer für den asymptotischen exponentiellen Abfall. Es ist zu beachten, dass R_{Ex}^2 die langsamste Relaxation besitzt und alle anderen Relaxationszeiten im Rahmen ihrer statistischen Fehler übereinstimmen. Die geraden Linien deuten ein Power-Law $\tau_{AA} \propto N^\Delta$ mit effektiven Exponenten $\Delta = 3$ bzw. $\Delta = 3.7$ an.

(b) Analog zu (a), allerdings sind zusätzlich noch die anfänglichen Relaxationszeiten für die xy - und die z -Komponente des Gyrationradius und die Relaxationszeit, welche aus der mittleren quadratischen Verrückung der Monomere extrahiert wurde, eingezeichnet. Wiederum sind gerade Linien und ihre Steigungen ergänzt.

proportional zu $N^{3.7}$ skaliert, wie weiter unten gezeigt werden wird. Im Folgenden soll daher auch eine detaillierte Analyse der initialen Relaxationszeiten τ_{AA}^i erfolgen, da die Simulationsdaten für diese Größe am verlässlichsten sind.

Die Abbildung 7.5 zeigt auf verschiedene Weisen bestimmte Relaxationszeiten aus den durchgeführten Simulationen. Dabei liefert Abbildung 7.5 einen vorläufigen Schätzer für die asymptotische Relaxationszeit, wie sie für $N = 64$ in Abb. 7.3 dargestellt ist. Abbildung 7.5a verdeutlicht, dass die Simulationsdaten zumindest für die drei größten simulierten Kettenlängen kompatibel zu einem Potenzgesetz mit empirischen Exponenten Δ ,

$$\tau_{AA} \propto N^\Delta, \quad \Delta \approx 3.7, \quad (7.15)$$

ist. Dabei ist zu beachten, dass sowohl für die z - also auch die xy -Komponente der Radien der gleiche empirische Exponent mit den Simulationsdaten in etwa übereinstimmt. Dies steht im Widerspruch zu den in den Gleichungen 7.1 und 7.5 angegebenen theoretischen Rechnungen, die für die Komponenten parallel und senkrecht zum Substrat unterschiedliche Exponenten vorhersagen. Konsistenterweise besitzt die der xy -Komponente des End-zu-End-Vektors zugeordnete Relaxationszeit immer den größten Wert.

Die Tatsache, dass der Exponent Δ den theoretischen Wert in Gleichung 7.1, also $\Delta = 3$, deutlich überschreitet, kann auf ein mögliches Einsetzen von Verschlaufungseffekten zurückzuführen sein. Allerdings würde man in diesem Fall eine Krümmung in der doppelt-logarithmischen Darstellung erwarten, was hier noch nicht wirklich zu erkennen ist. Dabei sollte aber bedacht werden, dass eine zuverlässige Messung von Relaxations-

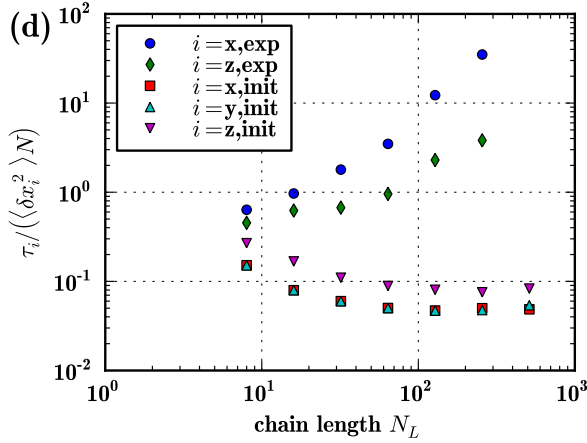


Abbildung 7.6: Relaxationszeiten geteilt durch die Kettenlänge N_L und die assoziierten statischen Fluktuationen über der Kettenlänge N in doppelt-logarithmischer Darstellung.

zeiten größer als 10^6 MD-Zeiteinheiten nur schwer in den Simulationen durchgeführt werden kann. Es ist also durchaus möglich, dass der Übergang und die Krümmung nicht zu sehen sind, da die Ergebnisse für große N immer noch systematisch unterschätzt werden. Nichtsdestotrotz ist der Unterschied zwischen den hier gemessenen τ_{AA} und der bisherigen Theorie [8] nicht von der Hand zu weisen.

Abbildung 7.5b) könnte allerdings die Diskrepanz zwischen den beiden Relaxationszeiten erklären und den möglichen Widerspruch auflösen. Dort sind neben der asymptotischen τ_{AA} und der anfänglichen $\tau_{AA}^{(i)}$ Relaxationszeit auch die aus der mittleren quadratischen Verrückung der einzelnen Monomere extrahierten Korrelationszeiten $\tau_{AA}^{(MSD)}$ (siehe weiter unten) dargestellt. Diese aus der mittleren quadratischen Verrückung der Monomere extrahierten Korrelationszeiten bestätigen das Skalierungsverhalten der gemessenen asymptotischen Relaxationszeit, im Gegensatz zu den bestimmten initialen Relaxationszeiten. Das für die xy -Komponente des quadratischen Gyrationradius, also $A = R_{Gxy}^2$, bestimmte Skalierungsverhalten der anfänglichen Relaxationszeit τ_{AA}^i beträgt $\tau_{AA}^i \propto N^2$, was perfekt mit dem in Gleichung 7.5 vorhergesagten theoretischen Verhalten übereinstimmt. Auch das für die z -Komponente des quadratischen Gyrationradius, $A = R_{Gz}^2$, bestimmten Skalierungsverhaltens der initialen Relaxationszeit gibt Gleichung 7.1 optimal wieder. Wenn man die Relaxationszeiten τ_{AA} mit dem Produkt aus Kettenlänge und den assoziierten statischen Fluktuationen normalisiert (Abbildung 7.6), sollte man einen effektiven Monomerreibungskoeffizient ζ_0 erhalten, falls die Gleichungen 7.1, 7.5 gelten:

$$\zeta^{eff} \equiv \tau_{AA}^i / [N (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)]. \quad (7.16)$$

In der Tat ist in Abbildung 7.6 zu erkennen, dass sich für die anfängliche Relaxationszeit $\tau_{AA}^{(i)}$ mit wachsender Kettenlänge N ein Plateau herausbildet. Während Gleichung 7.16 für die initialen Relaxationszeiten erfüllt scheint, trifft dies für die asymptotischen Relaxationszeiten nicht zu. Das mit der Kettenlänge N stark wachsende ζ_{eff} zeigt die Ungültigkeit dieser Annahme im asymptotischen Fall. Bemerkenswert ist des Weiteren, dass für große Kettenlängen N die z -Komponenten und die x,y -Komponenten in Abbildung 7.6 vermutlich gegen den nahezu gleichen Plateauwert konvergieren: In der Tat erwartet man für den Fall nicht zu starker Streckung eine nicht zu starke Anisotropie in der thermodynamischen Reibung.

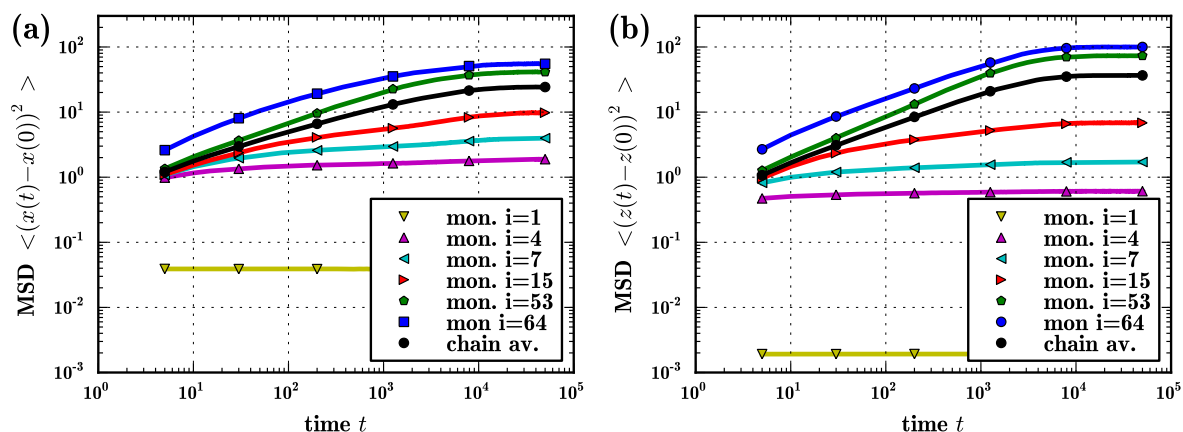


Abbildung 7.7: (a) Mittlere quadratische Verrückung (MSD) $\langle (x_i(t) - x_i(0))^2 \rangle$ für die einzelnen Monomere einer Kette der Länge $N = 64$ von $i = 1$ (mit dem Substrat verbundener Kettenanfang) bis $i = 64$ (Kettenende) als eine Funktion der Zeit. (b) analog zu (a), aber für $\langle (z_i(t) - z_i(0))^2 \rangle$ über der Zeit.

Es lässt sich also feststellen, dass die in der Einführung dieses Kapitels skizzierten theoretischen Konzepte von Klushin und Skvortsov [8] für die anfängliche Relaxation gültig sind, für die asymptotische Relaxation von $\phi_{AA}(t)$ allerdings nicht funktionieren. Dies ist insofern plausibel, als dass die zufälligen Brownschen Bewegungen der Ketten in den fluktuierenden Potentialen, welche von benachbarten Ketten erzeugt werden, zu einer Kopplung der langsamen Freiheitsgrade führen. Dadurch ist der asymptotische Zerfall von $\phi_{AA}(t)$ immer von der am langsamsten zerfallenden Variablen bestimmt, egal welche Eigenschaft A konkret betrachtet wird. Des Weiteren ist es auch nicht möglich, die Fluktuationen der z -Komponente von denen der x - und y -Komponenten streng zu entkoppeln, wovon in den Gleichungen 7.1 und 7.5 implizit ausgegangen wird.

Die Tatsache, dass die in der Einleitung beschriebenen theoretischen Konzepte stark vereinfacht sind, wird auch deutlich, wenn man die lokale Dynamik der Bewegungen der einzelnen Monomere innerhalb der Polymerbürste betrachtet. Durch die Untersuchung der mittleren quadratischen Verrückungen der einzelnen Monomere als Funktion der Zeit (Abbildungen 7.7a,b)) ist genau dies möglich. Der besseren Darstellbarkeit halber ist in Abbildung 7.7 auf die Wiedergabe der mittleren quadratischen Verrückungen für sehr kleine Zeiten verzichtet und das ballistische Regime ist nicht zu erkennen. Für die kompletten MSDs sei auf Abbildung 7.8 verwiesen. Dort ist auch das ballistische Regime deutlich zu erkennen. Die mittlere quadratische Verrückung der Monomere steigt mit der Zeit an und saturiert dann auf einem Plateauwert. Jener Plateauwert ist umso größer, je näher sich das Monomer (und damit sein Index i) am Ende der freien Kette befindet. Dies ist natürlich auf die Aufpfropfung der Ketten auf dem Substrat zurückzuführen, ein Übergang zum diffusiven Regime wie in Schmelzen kann daher niemals stattfinden. Das Verhalten ähnelt qualitativ dem der mittleren quadratischen Verrückung gemessen im Schwerpunktsystem einer frei diffundierenden Kette in Lösung oder einer Schmelze [215]. Im zuletzt genannten Fall hat es sich als geeignet erwiesen, eine darauf aufbauende Relaxationszeit zu definieren. Die Relaxationszeit ist in diesem Fall die Zeit ,zu der die

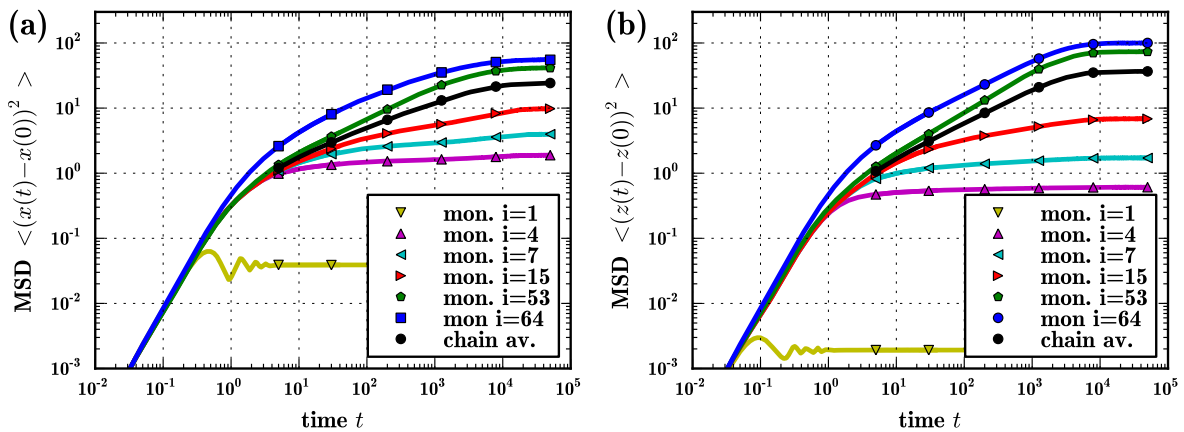


Abbildung 7.8: (a) mittlere quadratische Verrückung (MSD) $\langle (x_i(t) - x_i(0))^2 \rangle$ für die einzelnen Monomere einer Kette der Länge $N = 64$ von $i = 1$ (mit dem Substrat verbundener Kettenanfang) bis $i = 64$ (Kettenende) als eine Funktion der Zeit.

(b) analog zu (a), aber für $\langle (z_i(t) - z_i(0))^2 \rangle$ über der Zeit.

Im Gegensatz zu Abb. 7.7 ist auch die mittlere quadratische Verrückung für kleine Zeiten eingezeichnet und das ballistische Regime ist deutlich erkennbar.

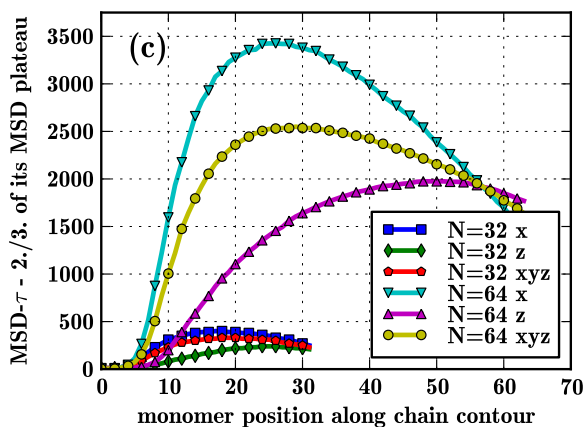


Abbildung 7.9: Relaxationszeiten τ_i dargestellt über dem Monomerindex i . τ_i ist dabei definiert als die Zeit, in der die mittlere quadratische Verrückung des Monomers $2/3$ ihres Sättigungswerts erreicht.

mittlere quadratische Verrückung der Monomere $2/3$ des finalen Plateaus erreicht hat. Natürlich ist die Wahl des Werts $2/3$ beliebig. Allerdings würde die Verwendung von zum Beispiel $3/4$ oder $5/6$ lediglich die Skala der Relaxationszeit verschieben. Generelle Eigenschaften wie zum Beispiel das Skalierungsverhalten bleiben davon unberührt [215]. Während der Plateauwert monoton mit dem Monomerindex i ansteigt, ist dies für die gerade definierte Relaxationszeit nicht der Fall. Dies verdeutlicht Abbildung 7.9: Die längsten Relaxationszeiten findet man für die Monomere etwa in der Mitte der Kette und nicht etwa am freien Ende. Dort besitzen die Monomere die größten Fluktuationen in ihren Positionsverteilungen. Diese Beobachtung zeigt erneut, dass keine einfache Relation zwischen der Relaxationszeit und den statischen Fluktuationen existiert. Dies wurde allerdings in den Gleichungen 7.1 und 7.5 vorausgesetzt. Natürlich sind die Monomere in der Mitte der Kette mobil im Vergleich zu den Monomeren an Kettenpositionen in der Nähe des Substrats, aber sie sind auch sehr stark an das Verhalten ihres direkten Umfelds

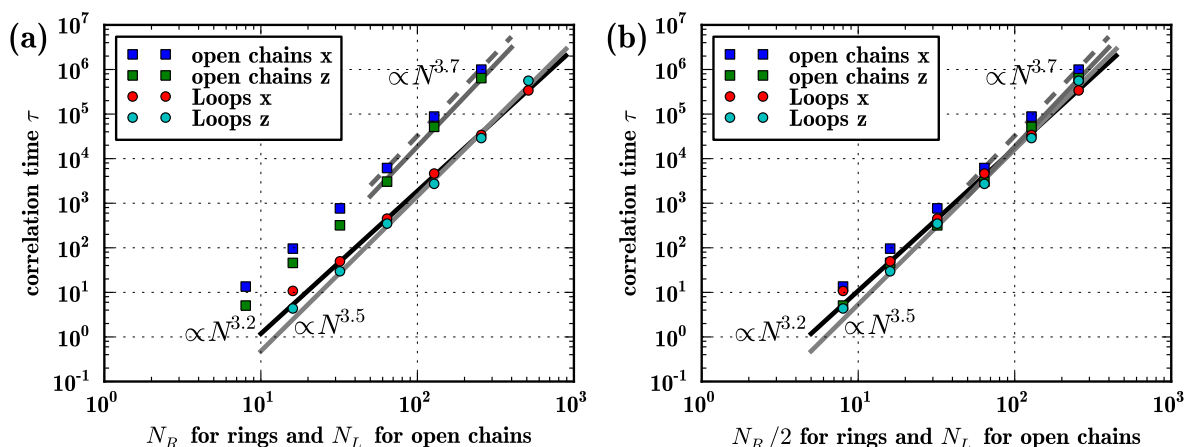


Abbildung 7.10: (a) Vergleich der Relaxationszeiten τ_{AA} in Abhängigkeit von der Kettenlänge N_L bzw. N_R für Ringpolymere und offene Ketten. In dieser Grafik wurden die x und z -Komponenten des End-zu-End-Vektors R_E^2 verwendet. Dabei ist zu beachten, dass im Fall der Ringpolymere die Verrückung des Monomeres in der Mitte des Rings $i = N_R/2$ verwendet wird.

(b) analog zu (a), lediglich die Auftragung für den Fall der Ringe erfolgt über $N_R/2$ und nicht wie in (a) über N_R .

gekoppelt. Solch starke Kopplung besitzen die Monomere am oberen Kettenende nicht, da sie sich hauptsächlich in Bereichen mit geringen Dichten aufhalten. Aus diesem Grund können sie sich auch deutlich einfacher bewegen. Diese in Abbildung 7.9 dargestellte neue Erkenntnis demonstriert die Notwendigkeit einer neuen, detaillierten Theorie zum Verständnis der Kettendynamik in Polymerbürsten.

Abbildung 7.10 vergleicht nun die asymptotischen Relaxationszeiten von linearen Ketten mit denen von Polymerringen. Hier ist die gemessene asymptotische Relaxationszeit über N_L für offene Ketten dargestellt und über N_R (a) bzw. über $N_R/2$ (b) für Ringe zu sehen. Während für offene Ketten zwei verschiedene effektive Exponenten Δ in Abhängigkeit der Kettenlänge bestimmt wurden ($\Delta \approx 3$, $N \leq 64$ und $\Delta \approx 3.7$, $N \geq 64$ vgl. Abb. 7.5), scheint das Skalierungsverhalten der Relaxationszeit der Ringe einen davon verschiedenen effektiven Exponenten zu besitzen. Während der x -Komponente im Fall der Ringe eher ein effektiver Exponent von $\Delta \approx 3.2$ zuzuordnen ist, scheint die Relaxationszeit der z -Komponente mit einem größeren effektiven Exponenten von etwa $\tau \approx 3.5$ zu wachsen. Dies führt dazu, dass die zunächst langsamer relaxierende x -Komponente schließlich für die Ringlänge $N_R = 512$ schneller relaxiert als die z -Komponente. Solch ein Verhalten lässt sich bei den untersuchten Kettenlängen für offene Ketten bisher nicht beobachten. Abbildung 7.5b) ist analog zu Teil a), allerdings ist hier die Relaxationszeit der Ringe über $N_R/2$ anstelle von N_R wie in Teil a) aufgetragen. Diese Auftragung wurde erneut gewählt, um die Bürsten mit gleichem Dichteprofil miteinander zu vergleichen. Hierbei stellt sich heraus, dass die Komponenten der Ringbürsten etwas schneller zu relaxieren scheinen, als dies für die Bürsten aus offenen Ketten der Fall ist.

Abschließend soll nun noch kurz auf die Abhängigkeit der Korrelationszeit von der Propfungsichte eingegangen werden. Für eine Kettenlänge von $N = 64$ ist diese Abhän-

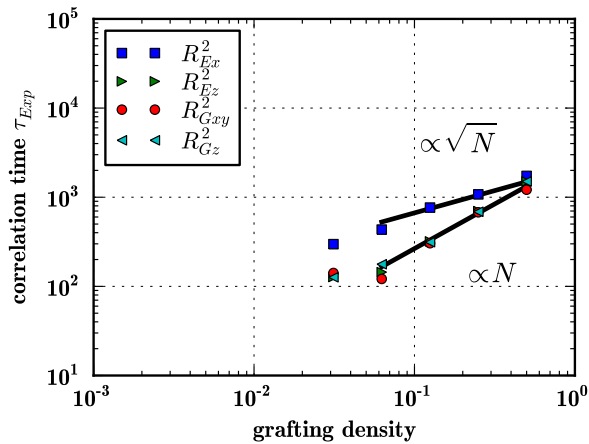


Abbildung 7.11: Asymptotische Korrelationszeit τ_{AA} über der Propfungsichte σ_g für eine Polymerbürste aus offenen Ketten der Länge $N = 64$ in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die beiden eingezeichneten Potenzgesetze $\sigma_g \propto \sqrt{N}$, $\sigma_N \propto N$ sollen lediglich der Orientierung dienen.

gigkeit der asymptotischen Korrelationszeit τ_{AA} in Abbildung 7.11 dargestellt. Die theoretische Vorhersage lautet $\tau_z \propto \sigma_g^{2/3}$ (Gleichung 7.1) für die z -Komponente und $\tau_x \propto \sigma_g^{-1/12}$ (Gleichung 7.5) für die x -Komponente. Dieses Verhalten kann für die Kettenlänge von $N = 64$ für den Fall der asymptotischen Relaxationszeit nicht beobachtet werden. Die Fragen, inwieweit dieser Sachverhalt generell nicht zutrifft und ob das Skalierungsverhalten mit wachsender Kettenlänge nur für die anfänglichen Relaxationszeiten gültig ist, können an dieser Stelle nicht beantwortet werden, sondern bleiben zur Klärung durch spätere Untersuchungen offen.

7.5 Zusammenfassung

Die Dynamik einzelner Polymerketten in einer Bürste stand im Mittelpunkt dieses Kapitels. Dabei wurden lineare Ketten und Polymerringe betrachtet, die dicht auf ein flaches Substrat unter guten Lösungsmittelbedingungen aufgepfropft sind. Neben dem Relaxationsverhalten von einzelnen Polymeren erfolgte auch eine Untersuchung des Relaxationsverhaltens der einzelnen Monomere. Alle in diesem Kapitel durchgeführten Simulationen beschäftigten sich mit Systemen im thermischen Gleichgewicht. Die Antwort auf Störungen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, wie dies bei der Scherung von Polymerbürsten oder auch dem Ausstoß einer vorher noch in der Bürste gebundenen Kette der Fall ist, sind in der Literatur bereits ausführlich diskutiert und daher nicht Gegenstand dieses Kapitels.

Die theoretische Argumentation von Klushin und Skvortsov [8], wonach die Relaxationszeiten der Bewegung der Polymere in einer Bürste mit einem einfachen Hantelmodell beschrieben werden können, bildete die Motivation für die hier durchgeführten Untersuchungen. In diesem Hantelmodell befindet sich die gesamte Masse des Polymers an seinem Schwerpunkt, welcher durch eine elastische Feder an seine Gleichgewichtsposition gebunden ist. Dabei wird die Stärke der Feder so eingestellt, dass die Komponenten des Gyrationradius senkrecht $\langle R_{gz}^2 \rangle$ und parallel $\langle R_{gxy}^2 \rangle$, also die mittlere quadratische Verrückung der Monomere, zum Substrat entsprechend reproduziert werden. Der Reibungskoeffizient der Bewegung dieses Massenschwerpunktes lässt sich nun im gemäß des Rouse-Modells mit $\zeta \propto N$ angeben. Damit ergeben sich dann Relaxationszeiten, die, je

nachdem ob Bewegungen parallel ($\tau_{xy} \propto N^2$, Gl. 7.5) oder senkrecht ($\tau_z \propto N^3$, Gl. 7.1) betrachtet werden, ein unterschiedliches Skalierungsverhalten in N zeigen. Hier ist jedoch zu beachten, dass der anormal große Exponent für τ_z in den kritischen und anormal großen Fluktuationen [8] begründet ist und nicht mit dem Reptationsgesetz $\tau \propto N^3$ für lange, verschlaufte Ketten verwechselt werden sollte. Die anormal großen Fluktuationen wiederum haben ihre Ursache in der starken Streckung der Polymerketten und der Tatsache, dass die Wurzel der mittleren quadratischen Verrückung der Monomere wie ihre Distanz vom Substrat skaliert.

Obwohl diese Vorhersage zum Relaxationsverhalten von Klushin und Skvortsov bereits vor mehr als zwanzig Jahren gemacht wurde, ist sie unseres Wissens nach bisher noch nicht systematisch untersucht worden. Zu diesem Zweck erfolgten im Rahmen dieser Arbeit Molekulardynamiksimulationen großer Polymerbürsten. Mit den Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass lediglich die initiale Relaxation der Autokorrelationsfunktion des quadrierten Gyrationradius mit Hilfe der theoretischen Argumentation von Klushin und Skvortsov verstanden werden kann. Alles in allem ist es nicht möglich, den Zerfall der Autokorrelationsfunktion des quadrierten Gyrationradius mit nur einem exponentiellen Abfall zu beschreiben. Daher schlägt in diesem Kontext die Bestimmung der Korrelationszeit durch die Betrachtung des Abfalls von 1 auf $1/e$ fehl (vgl. Abb. 7.3). Je nachdem, welches Zeitintervall betrachtet wird, findet man eine deutlich größere Relaxationszeit als die anfängliche Relaxationszeit (Abb. 7.3a,c). Die Bestimmung des asymptotischen Verhaltens für $t \rightarrow \infty$ erfordert daher einen immensen Rechenaufwand. Im Rahmen der hier durchgeführten Simulationen sind die finalen Relaxationszeiten kompatibel mit $\tau^f \propto N^\Delta$ und einem effektiven Exponenten von $\Delta = 3.7$. Dies gilt unabhängig davon, ob die z -Richtung senkrecht oder die xy -Richtung parallel zum Substrat betrachtet wird. Das Verhalten ist plausibel, da die unterschiedlichen Richtungen nicht als beliebig entkoppelt betrachtet werden können und im asymptotischen Verhalten die langsamste Mode dominiert. Allerdings ist der effektive Exponent Δ immer auch abhängig von dem Bereich, in dem er bestimmt wird. Zudem ist eine leichte Krümmung der Datenpunkte in den doppelt-logarithmischen Auftragungen nicht ganz von der Hand zu weisen und daher ist nicht klar, ob das asymptotische Regime bereits überhaupt erreicht wurde. Sternpolymere, die lang genug sind, damit Verschlaufungseffekte bereits zum Tragen kommen, relaxieren mit Hilfe des Arm-Retraktion-Mechanismus, was zu einer mit der Kettenlänge exponentiell ansteigenden Relaxationszeit führt. Diesen Mechanismus würde man auch für Polymerbürsten erwarten, allerdings konnte dieser Mechanismus bisher in Simulationen noch nicht beobachtet werden und es ist auch nicht klar, ab welcher Kettenlänge N er im Fall von Polymerbürsten zu erwarten ist.

Die Daten, welche durch den Vergleich von herkömmlichen Polymerbürsten mit Polymerbürsten aus nicht-verketteten Ringen gewonnen wurden (Abb. 7.10) geben erste Hinweise darauf, dass Ringpolymerbürsten etwas schneller relaxieren, als dies für herkömmliche Bürsten aus offenen Ketten der Fall ist. Allerdings existieren noch überhaupt keine theoretischen Überlegungen zum Relaxationsverhalten von Ringpolymeren. Dies ist in Anbetracht der Tatsache, dass ihre statischen Eigenschaften noch nicht vollständig verstanden sind, kaum verwunderlich.

Weitere Indizien dafür, dass die Relaxationszeiten nicht einfach mit statischen Eigenschaften der Polymerbürsten in Verbindung gesetzt werden können, liefert die Be-

trachtung der Dynamik der einzelnen Monomere. Während die statischen Fluktuationen monoton ansteigen (Abb. 7.2), je weiter das entsprechende Monomer entlang der Kette vom am Substrat verankerten Monomer entfernt ist, ist dies für Relaxationszeiten der einzelnen Monomere nicht der Fall. Hier beobachtet man ein nicht-monotones Verhalten (Abb. 7.9).

Sicherlich ist in Zukunft auch eine Untersuchung der Einzelkettendynamik in Bürsten in Abhängigkeit von Parametern wie der Propfungsichte, der Lösungsmittelqualität oder der Wechselwirkung zwischen Bürstenmonomeren und dem Substrat interessant. Eine weitere interessante, noch offene Fragen betrifft die Änderung der Dynamik in Anwesenheit eines expliziten Lösungsmittels. Wie auch in den anderen Kapiteln dieser Arbeit wären experimentelle Resultate zu den hier durchgeführten theoretischen Überlegungen von großem Interesse. Prinzipiell könnten solche Experimente mit der Hilfe von Kernspinresonanz durchgeführt werden, wenn in bestimmten Ketten die C^{12} durch C^{13} Atome ersetzt oder aber auch fluoreszierende Moleküle an die Ketten angeheftet werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Der Einfluss topologischer Beschränkungen auf die Eigenschaften von Polymerketten in verschiedenen Situationen war Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Dabei wurde im Detail untersucht, inwieweit sich die Eigenschaften von kollabierten Polymerringen, Polymerringen in konzentrierten Lösungen und aus Polymerringen aufgebauten Bürsten mit topologischen Beschränkungen von solchen ohne topologische Beschränkungen unterscheiden. Des Weiteren wurde analysiert, welchen Einfluss geometrische Beschränkungen auf die topologischen Eigenschaften von einzelnen Polymerketten besitzen.

Im ersten Teil dieser Arbeit ging es um den Einfluss der Topologie auf die Eigenschaften einzelner Polymerketten in verschiedenen Situationen. Allerdings stellt gerade die effiziente Durchführung von Monte-Carlo-Simulationen von kollabierten Polymerketten aufgrund von Selbstverschlaufungen und Knoten eine große Herausforderung dar. Die meisten etablierten Algorithmen scheitern in diesen globularen Phasen an der hohen Dichte wie der Pivot-Algorithmus oder werden mit größerer Kettenlänge immer uneffizienter wie die Slithering-Snake-Schritte. Daher hatte Kapitel 2 zunächst einen methodischen Schwerpunkt. Im Rahmen dieses Kapitels wurden drei Bridging-Schritte für Gittermodelle, die Bindungen zwischen benachbarten Monomeren zerstören und diese Monomere wieder mit alternativen Bindungen verbinden, auf Kontinuumsmodelle übertragen. Zunächst wurden dabei die notwendigen Korrekturen der Akzeptanzwahrscheinlichkeiten der entsprechenden Schritte diskutiert, die die asymmetrischen Vorschlagswahrscheinlichkeiten im Kontinuum korrigieren und die Gültigkeit des detaillierten Gleichgewichts gewährleisten. Da die Implementierung der drei verschiedenen Bridging-Schritte einen nicht unerheblichen Aufwand bedeutet und der Schritt vom Typ I bei weitem am kompliziertesten zu implementieren ist, wurde im zweiten Teil des Kapitels die Effizienz der Bridging-Schritte sowohl untereinander als auch mit einer Implementierung des Slithering-Snake-Algorithmus verglichen. Dabei wurde meines Wissens nach zum ersten Mal die Korrelationszeit zwischen aufeinanderfolgenden unverknoteten Konfigurationen zur Messung der topologischen Relaxation und zur Beurteilung der Effizienz von Monte-Carlo-Schritten eingesetzt. Damit konnte gezeigt werden, dass Bridging-Monte-Carlo-Schritte eine Beschleunigung um den Faktor 100 oder mehr im Vergleich zum Slithering-Snake-Algorithmus ermöglichen, falls das Modell dazu geeignet ist. Des Weiteren stellte sich heraus, dass der Bridging-Schritt vom Typ I deutlich ineffizienter als die beiden anderen Bridging-Schritte ist. Da für Typ I allerdings der größte Implementationsaufwand erforderlich ist, kann von einer Implementierung dieses konkreten Typs eigentlich nur abgeraten werden.

Im Kapitel 3 wurden Verschlaufungen und Knoten einer einzelnen, vergrößerten Polystyrolkette in sphärischer Geometrie analysiert. Leider konnten zu dieser Untersuchung die in Kapitel 2 diskutierten Monte-Carlo-Schritte nicht verwendet werden, da die Polystyrolkette durch eine Art Freely-Rotating-Chain-Polymer mit festen Bindungslängen

und zusätzlicher Excluded-Volume-Wechselwirkung modelliert wurde. Zwar existieren auch spezielle Bridging-Schritte für Modelle mit festen Bindungen [61], allerdings wurde im Rahmen dieser Studie auf das Replica-Exchange-Verfahren mit dem Radius der umgebenden Sphäre als Parameter zurückgegriffen. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnte gezeigt werden, dass eine signifikante Verknotung der Polystyrolkette erst auftritt, wenn der Radius des umgebenden Kapsids kleiner als der Gyrationradius der Kette ist. Diese Verknotung nimmt dann zu, je kleiner der Kapsidradius wird. Qualitativ würde man solch ein Verhalten auch für andere völlig flexible und semiflexible Polymerketten wie DNA erwarten. Allerdings stand die Modellierung einer einzelnen Polystyrolkette in einem mit Toluol gefüllten Miniemulsionstropfen im Mittelpunkt dieses Kapitels. Das Toluol innerhalb des Tropfens sorgt dabei für gute Lösungsmittelbedingungen für die Polystyrolkette innerhalb des Tropfens, während das Wasser außerhalb des Tropfens schlechte Lösungsmittelbedingungen darstellt. Obwohl das hier verwendete Modell sehr grob ist und atomistische Details vermissen lässt, bietet es doch einen ersten Schätzer für die Verknotung von Polystyrolketten in solchen Situationen, auf den zukünftige Experimente aufgebaut werden können.

Nach der Analyse von globalen topologischen Beschränkungen wie dem sphärischen Kapsid in Kapitel 3 widmete sich Kapitel 4 internen topologischen Beschränkungen, die in Simulationen dadurch entstehen, dass sich verschiedene Polymerketten oder einzelne Untersegmente einer einzigen Polymerkette nicht durchdringen können. Diese internen topologischen Beschränkungen spielen besonders bei Ringpolymeren eine entscheidende Rolle, da im Fall von Ringpolymeren eine topologische Relaxation durch Reptation der Kettenenden nicht stattfinden kann. Da bei der Berücksichtigung von topologischen Beschränkungen kein weiterer topologischer Relaxationsmechanismus zur Verfügung steht, sind in diesem Fall die Topologie und damit auch die Verknotung eines Ringpolymers fixiert. Zudem steht damit einem Ringpolymer unter Berücksichtigung von topologischen Beschränkungen nur Stufe eins des zweistufigen Modells des Polymerkollaps nach Grosberg [4] zur Verfügung. Dies führt dazu, dass sich in diesem Fall der Gleichgewichtszustand von dem einer kollabierten linearen Kette unterscheidet. Dieser von Grosberg vorhergesagte und als "crumpled globule" bezeichnete Zustand konnte für den Fall von kollabierten Ringpolymeren bisher weder experimentell noch in Simulationen beobachtet werden. Im Rahmen von Kapitel 4 wurden Simulationen von kollabierten Ringpolymeren mit und ohne topologische Beschränkungen durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Bei der Simulation ohne topologische Beschränkungen handelt es sich um Monte-Carlo mit den im Kapitel 2 besprochenen, topologieverletzenden Bridging-Schritten. Im Fall von topologischen Beschränkungen wurde das gleiche Modell mit Hilfe von Molekulardynamik simuliert. Dadurch konnte gezeigt werden, dass sich die innere Struktur von kollabierten Polymerringen in beiden Fällen signifikant unterscheidet. Während der Fall ohne topologische Beschränkungen gut durch Mean-Field-artige Argumente beschrieben werden kann, scheitern diese, wenn topologische Beschränkungen vorliegen. Auch wenn im Fall mit topologischen Beschränkungen erste Anhaltspunkte für ein mit dem Modell des "fractal globules" konsistentes Skalierungsverhalten sprechen, scheitert eine endgültige Beurteilung selbst im Fall $N = 262208$ an der immer noch zu kleinen Kettenlänge. Auch dort ist die Untersegmentlänge s noch immer nicht groß genug im Vergleich zur Entanglementlänge N_e ($s \gg N_e$), bevor das Untersegment beginnt,

die Oberfläche des kollabierten Polymerrings zu spüren. Allerdings ist lediglich in diesem Fall eine “crumpled globule“-artige Struktur zu erwarten.

Eine “crumpled globule“-artige Struktur ist auch für Ringpolymere in einer Schmelze aus nichtverketteten Ringpolymeren anzunehmen. Ein dazu kompatibles Skalierungsverhalten im Gyrationradius der einzelnen Polymerringe konnte bereits sowohl auf dem Gitter als auch für semiflexible Modelle im Kontinuum beobachtet werden. In Teil II bzw. Kapitel 5 dieser Arbeit wurde ein in Hinsicht auf diesen Aspekt bislang noch nicht untersuchtes völlig flexibles Kontinuumsmodell betrachtet. Auch hier konnten Hinweise auf das $\nu = 1/3$ -Skalierungsverhalten im Gyrationradius gefunden und erneut gezeigt werden, dass die strukturellen Eigenschaften und das Skalierungsverhalten nicht vom spezifisch gewählten Modell abhängen. Auch das Skalierungsverhalten der Kontaktwahrscheinlichkeit und des Untersegmentgyrationradius liefern weitere Hinweise bzw. Indikationen für eine “crumpled globule“-artige Struktur der Ringpolymere. Interessanterweise sind die Finite-Size-Effekte in der konzentrierten Lösung deutlich schwächer ausgeprägt, als bei einzelnen kollabierten Ringpolymeren (vgl. Kapitel 4), obwohl die Entanglementlänge und auch die Monomerdichte (jedenfalls im Inneren der einzelnen kollabierten Kette) in beiden Fällen vergleichbar sind. Dies legt nahe, dass die Oberfläche der separierten Ringpolymere in der konzentrierten Lösung deutlich weniger lokalisiert ist als die eines kollabierten Einzelrings. Diese Beobachtung deckt sich mit der bekannten Beobachtung, derzufolge selbst im Schwerpunkt eines Polymerrings in der Schmelze die Selbstdichte nicht der Monomerdichte entspricht, sondern sich dort auch Monomere anderer Ringe befinden. Neben den wissenschaftlichen Resultaten soll diese Arbeit auch zeigen, dass GPUs (Graphics Processing Units) mittlerweile dazu verwendet werden können, aktuelle Fragestellung der Polymerphysik kosten- und ressourceneffizient zu bearbeiten: Alle Molekulardynamiksimulationen in dieser Arbeit wurden auf GPUs anstelle von herkömmlichen PC-Clustern gerechnet. Im zweiten Teil von Kapitel 5 wurde zudem die Leistungsfähigkeit von aktuellen GPUs demonstriert. Dazu wurde die Geschwindigkeit von Molekulardynamiksimulationen auf Grafikkarten mit HooMD-blue mit der Geschwindigkeit der Integration auf massiv parallelen Computerclustern mit Gromacs verglichen. Dies demonstriert, dass GPUs eine effiziente und ökonomische Alternative zu herkömmlichen Computerclustern zumindest für Molekulardynamik von vergrößerten Modellen von 100000 bis einer Millionen Teilchen darstellen. Leider können bisher Systeme mit mehr als einer Millionen Teilchen aufgrund von Speicheranforderungen und dem Fehlen von effizienten für die gleichzeitige Verwendung von mehreren Grafikkarten parallelisierten Molekulardynamikprogrammen noch nicht simuliert werden. Im Rahmen der hier durchgeführten Tests konnten auf einer High-End-Consumer-Grafikkarte (die zum jetzigen Zeitpunkt weniger als 400 Euro kostet) die gleiche Anzahl an Molekulardynamikintegrationsschritten pro Zeiteinheit wie auf 75 Xeon-Prozessorkernen bzw. 850 Blue-Gene-P-Prozessorkernen durchgeführt werden. Allerdings sollte man diese Zahlen lediglich als Anhaltspunkt bzw. Richtlinie betrachten.

Im Mittelpunkt des dritten und letzten Teils dieser Arbeit stand eine neue Klasse von Polymerbürsten, die durch dicht auf ein flaches Substrat aufgepropfte Ringpolymere aufgebaut sind. Wie auch bereits im ersten Teil für einzelne Polymerringe bzw. im zweiten Teil für konzentrierte Lösungen von Polymerringen gezeigt, besitzen auch diese Ringpolymerbürsten faszinierende Eigenschaften, die sich substantiell von den Eigenschaften

von aus offenen Polymerketten aufgebauten Polymerbürsten mit identischem Dichteprofil unterscheiden. Obwohl die Skalierungseigenschaften des Gyrationradius in z -Richtung senkrecht zum Substrat übereinstimmen, zeigen die Ringe einer Ringpolymerbürste ein Skalierungsverhalten im Gyrationradius parallel zum Substrat wie $R_G \propto N^{0.4}$ im Gegensatz zu herkömmlichen Ketten, die sich dort wie $R_G \propto N^{0.5}$ also ideal verhalten. Dieser Unterschied, für den noch keine theoretisch abgeschlossene Erklärung existiert, wurde bisher weder in Theorie noch Experiment beobachtet. Nachdem in Kapitel 6 eine ausführliche Betrachtung dieser statischen Unterschiede erfolgte, widmete sich das abschließende Kapitel dann den dynamischen Eigenschaften einzelner Ringe in Ringpolymerbürsten. Zunächst wurde allerdings eine erneute Studie der Dynamik von einzelnen Ketten in herkömmlichen Bürsten durchgeführt. Neben dem Relaxationsverhalten der gesamten Kette wurde auch das Verhalten einzelner Monomere untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass das von Klushin und Skvortsov [8] vorgeschlagene Modell zum Relaxationsverhalten in solchen Situationen lediglich zur Erklärung der anfänglichen Relaxation verwendet werden kann und die asymptotische Relaxation deutlich langsamer als die anfängliche Relaxation stattfindet. Beim Vergleich des Relaxationsverhaltens von Ringen in Ringpolymerbürsten zeigte sich schließlich, dass diese asymptotisch etwas schneller als Ketten in herkömmlichen Bürsten zu relaxieren scheinen. Auch für diese Beobachtung existiert bisnag noch keine theoretische Erklärung.

Zusammenfassend konnte an verschiedenen Systemen gezeigt werden, dass topologische Beschränkungen einen großen Einfluss sowohl auf die statischen als auch auf die dynamischen Eigenschaften von Polymersystemen besitzen. Diese Berücksichtigung von topologischen Beschränkungen gewinnt aufgrund neuer Resultate auf dem Gebiet der Biophysik z.B. für die Anordnung der Chromosomen im menschlichen Zellkern eine immer größere Relevanz. Bisher ist noch keine der etablierten analytischen Theorien in der Lage, topologische Beschränkungen zu berücksichtigen. Daher kommt der Behandlung von topologischen Beschränkungen in numerischen Rechnungen eine große Bedeutung zu und die Notwendigkeit für die Behandlung topologischer Beschränkungen zeigt erneut die Wichtigkeit von numerischen Rechnungen als Ergänzung zu analytischen Theorien.

Publikationsverzeichnis

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit

REITH, Daniel; VIRNAU, Peter: Implementation and performance analysis of bridging Monte Carlo moves for off-lattice single chain polymers in globular states. In *Comput. Phys. Commun.* 181 (2010), April, Nr. 4, S. 800-805

REITH, Daniel; VIRNAU, Peter: Monte Carlo Simulations of a single polystyrene chain in spherical confinement. In *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011), S. 1945–1948

REITH, Daniel; MIRNY, Leonid; VIRNAU, Peter: GPU Based Molecular Dynamics Simulations of Polymer Rings in Concentrated Solution: Structure and Scaling. In *Prog. Theor. Phys. Supplement* 191 (2011), S. 135-145

REITH, Daniel; MILCHEV, Andrey; VIRNAU, Peter; BINDER, Kurt: Anomalous structure and scaling of ring polymer brushes. In: *Europhys. Lett.* 95 (2011), S. 28003

REITH, Daniel; MILCHEV, Andrey; VIRNAU, Peter; BINDER, Kurt: Computer Simulation Studies of Chain Dynamics in Polymer Brushes. *submitted* (2011),

Ohne Zusammenhang mit dieser Arbeit

PREIS, Tobias; REITH, Daniel; STANLEY, H. Eugene: Complex dynamics of our economic life on different scales: insights from search engine query data. *Phil. Trans. R. Soc. A* 368 (2010), S.5707-5719

REITH, Daniel; CIFRA, Peter; STASIAK, Andrzej; VIRNAU, Peter: Effective stiffening of DNA due to nematic ordering causes DNA molecules packed in phage capsids to preferentially form torus knots. *submitted* (2011)

REITH, Daniel; BUCIOR, Katarzyna; YELASH, Leonid; VIRNAU, Peter, BINDER, Kurt: Spinodal decomposition of polymer solutions: Molecular Dynamics Simulations of the Two-Dimensional Case. *submitted* (2011)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Verschiede Anwendungen der Blob-Formulierung	6
2.1	Schematische Darstellung der Bridging-Schritte auf dem Gitter [50]	21
2.2	Kontinuumversion des Backbite-Schritts [48]	21
2.3	Interner Bridging-Schritt vom Typ II	22
2.4	Interner Bridging-Schritt vom Typ I	24
2.5	Wahrscheinlichkeit für die Abwesenheit von Knoten über der Kettenlänge für einzelne Kugel-Feder-Polymerketten	27
2.6	Performanz der Bridging-Schritte im Vergleich zu Slithering-Snake	27
3.1	Einzelkettenstrukturfaktor für Polystyrol unter guten Lösungsmittelbedingungen	32
3.2	Konfigurationen der Kettenlänge $N = 4000$ in kugelförmiger Geometrie mit verschiedenem Durchmesser	35
3.3	Wahrscheinlichkeit für die Abwesenheit von Knoten als Funktion des Kapsidradius und der Dichte	35
3.4	Einzelkettenstrukturfaktoren $S(q)$ für Ketten der Länge $N=4000$ in sphärischen Kapsiden verschiedener Größe und im unbeschränkten Fall. . . .	36
4.1	Einzelkettensimulationen: Startkonfigurationen der Molekulardynamiksimulationen für $N = 262208$	42
4.3	Vergleich der mittleren quadratischen Verrückungen der Monomere in einem Polymerring	44
4.4	Dichteprofil innerhalb der kollabierten Polymerringe	46
4.5	Kettenlängenabhängigkeit des Einzelkettenstrukturfaktors $S(q)$	46
4.6	Vergleich der Einzelkettenstrukturfaktoren $S(q)$ aus MD- und MC-Simulationen für eine Ringlänge von $N = 262208$	47
4.8	Vergleich der Erwartungswerte der Untersegmentgyrationsradien für $N = 32000, 262208$ und 1000000 aus MC- und MD-Simulationen.	49
4.9	Unterschiedlich normierte Erwartungswerte der Gyrationsradien der Untersegmente	49
4.10	Erwartungswert des Gyrationsradius $\langle R_G(s)^2 \rangle$ eines Segments der Länge s für die Ringgrößen $N = 32000$ (links) und 262208 (rechts) aus Monte-Carlo- und Molekulardynamiksimulationen.	51
4.11	Vergleich der Kontaktwahrscheinlichkeiten für die Ringgrößen $N = 32000, 262208$ und 1000000	52
4.12	Kontaktwahrscheinlichkeit $P(s)$ über der Kettenkontour s für eine Ringlänge von $N = 32000$ (links) und $N = 262208$ Monomeren (rechts). . . .	54

4.13	Vergleich der Kontaktwahrscheinlichkeiten mit topologischen Beschränkungen bei unterschiedlicher Steifigkeit der betrachteten kollabierten Polymerringe	54
4.14	Kontaktmatrix der kollabierten Ringe mit und ohne topologische Beschränkungen für die Ringlängen $N = 32000$, 262208 und 1 Millionen.	56
4.15	Ausschnitte aus den Kontaktmatrizen kollabierter Ringe mit topologischen Beschränkungen für Ringlängen $N = 32000$, 262208 und 1 Millionen	57
5.1	Ringschmelze: Quadrierter Gyrationradius $\langle R_g^2 \rangle$ als Funktion der Zeit t für verschiedene Ringgrößen.	64
5.2	Ringschmelze: Quadrierter Gyrationradius $\langle R_g^2 \rangle$ als Funktion der Kettenlänge N	65
5.3	Selbstdichte ρ_S eines Rings als Funktion des radialen Abstands zu seinem Schwerpunkt.	66
5.4	Ringschmelze: Kontaktwahrscheinlichkeit	66
5.5	Ringschmelze: Gyrationradius der Untersegmente	67
5.6	Im GPU-Benchmark benutztes System	69
5.7	Integrationsgeschwindigkeit über der verwendeten Anzahl an CPU-Kernen	70
6.1	Dichteprofil entlang der z -Richtung für Bürsten aus Ringen und offene Ketten in Abhängigkeit der Kettenlänge.	78
6.2	Wahrscheinlichkeitsverteilungen des End-to-End- (offene Ketten) bzw. Mid-to-Mid-Vektors (Ringe) sowohl parallel als auch senkrecht zum Substrat.	79
6.3	Quadrierter Gyrationradius als Funktion der Kettenlänge	80
6.4	Normierte Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Gyrationradius R_{gz} senkrecht und parallel zum Substrat	82
6.5	Normierte Wahrscheinlichkeitsverteilungen des quadrierten Gyrationradius senkrecht und parallel zum Substrat.	83
6.6	Schnappschüsse zur Illustration der Unterschiede zwischen Ringen und offenen Ketten	83
7.1	(a) $\langle R_{Ez} \rangle$, $\langle R_{Gz}^2 \rangle^{1/2}$ und (b) $\langle R_{Ez}^2 \rangle - \langle R_{Ez} \rangle^2$ als Funktion der Kettenlänge N_L für offene Ketten und der halben Kettenlänge $N_R/2$ für Ringe.	89
7.2	Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P_i(x_j)$ des Monomers i für eine Kette der Länge $N = 64$ in $x_j = x$ - (a) und $x_j = z$ -Richtung (b).	90
7.3	Autokorrelationsfunktion $\Phi_{AA}(t)$ in semilogarithmischer Darstellung über der Zeit für verschiedene Observablen A (a) sowie effektive zeitabhängige Korrelationszeit $\tau_{AA}^{eff}(t)$ über der Zeit t (b).	92
7.4	Effektive zeitabhängige Korrelationszeit für eine offene Kette der Länge $N = 64$ für $t < 200$	93
7.5	Relaxationszeiten τ_{AA}^{exp} der Einzelketten in herkömmlichen Polymerbürsten für verschiedene Observablen A über der Kettenlänge N_L (a) und Vergleich der asymptotischen Relaxationszeiten mit alternativen Relaxationszeiten über der Kettenlänge N_L (b).	94

7.6	Relaxationszeiten geteilt durch die Kettenlänge N_L und die assoziierten statischen Fluktuationen über der Kettenlänge N in doppelt-logarithmischer Darstellung.	95
7.7	Mittlere quadratische Verrückungen (MSD) der einzelnen Monomere entlang der Kette als Funktion der Zeit in x - (a) und z -Richtung (b).	96
7.8	Mittlere quadratische Verrückungen (MSD) der einzelnen Monomere entlang der Kette als Funktion der Zeit in x - (a) und z -Richtung (b) inklusive sehr kurzer Zeiten.	97
7.9	Relaxationszeiten τ_i dargestellt über dem Monomerindex i	97
7.10	Vergleich der Relaxationszeiten τ_{AA} in Abhängigkeit von der Kettenlänge.	98
7.11	Asymptotische Korrelationszeit τ_{AA} über der Pfropfungsdichte σ_g für eine Polymerbürste aus offenen Ketten der Länge $N = 64$	99

Tabellenverzeichnis

5.1	Halbverdünnte Polymerringe: Parameter der simulierten Systeme	63
5.2	Details der für den Benchmark verwendeten Plattformen	69
6.1	Übersicht über die in Kapitel 6 studierten Bürstensysteme	78

Literaturverzeichnis

- [1] RUBINSTEIN, Michael ; COLBY, Ralph H.: *Polymer Physics*. Oxford : Oxford University Press, 2003
- [2] GENNES, P. G.: *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca : Cornell University Press, 1979
- [3] DOI, M ; EDWARDS, S.F.: *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford : Oxford University Press, 1986
- [4] GROSBERG, Alexander Y. ; NECHAEV, Sergei K. ; SHAKHNOVICH, Eugene I.: The role of topological constraints in the kinetics of collapse of macromolecules. In: *J. Phys. (France)* 49 (1988), Nr. 12, S. 2095–2100
- [5] LIEBERMAN-AIDEN, Erez ; BERKUM, Nynke L. ; WILLIAMS, Louise ; IMAKAEV, Maxim ; RAGOCZY, Tobias ; TELLING, Agnes ; AMIT, Ido ; LAJOIE, Bryan R. ; SABO, Peter J. ; DORSCHNER, Michael O. ; SANDSTROM, Richard ; BERNSTEIN, Bradley ; BENDER, M A. ; GROUDINE, Mark ; GNIRKE, Andreas ; STAMATOYANNOPOULOS, John ; MIRNY, Leonid A. ; LANDER, Eric S. ; DEKKER, Job: Comprehensive mapping of long-range interactions reveals folding principles of the human genome. In: *Science* 326 (2009), Oktober, Nr. 5950, S. 289–93
- [6] HALVERSON, Jonathan D. ; LEE, Won B. ; GREY, Gary S. ; GROSBERG, Alexander Y. ; KREMER, Kurt: Molecular dynamics simulation study of nonconcatenated ring polymers in a melt. I. Statics. In: *J. Chem. Phys.* 134 (2011), Nr. 20, S. 204904
- [7] VETTOREL, Thomas ; GROSBERG, Alexander Y. ; KREMER, Kurt: Statistics of polymer rings in the melt: a numerical simulation study. In: *Phys. Biol.* 6 (2009), Januar, Nr. 2, S. 025013
- [8] KLUSHIN, L. I. ; SKVORTSOV, A. M.: Critical dynamics of a polymer chain in a grafted monolayer. In: *Macromolecules* 24 (1991), April, Nr. 7, S. 1549–1553
- [9] ANDERSON, Joshua A. ; LORENZ, C ; TRAVESSET, A: General purpose molecular dynamics simulations fully implemented on graphics processing units. In: *J. Comput. Phys.* 227 (2008), Mai, Nr. 10, S. 5342–5359
- [10] FLORY, Paul: *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca : Cornell University Press, 1953
- [11] DAYANTIS, Jean ; PALIERNE, Jean-Francois: Monte Carlo precise determination of the end-to-end distribution function of self-avoiding walks on the simple-cubic lattice. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), Nr. 8, S. 6088

- [12] ALEXANDER, S: Polymer adsorption on small spheres. A scaling approach. In: *J. Phys. (France)* 38 (1977), Nr. 8, S. 977–981
- [13] GENNES, P. G.: Conformations of Polymers Attached to an Interface. In: *Macromolecules* 13 (1980), September, Nr. 5, S. 1069–1075
- [14] MILNER, S. T. ; WITTEN, T. A. ; CATES, M. E.: Theory of the grafted polymer brush. In: *Macromolecules* 21 (1988), August, Nr. 8, S. 2610–2619
- [15] LANDAU, D.P. ; BINDER, K.: *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. 3. ed. Cambridge : Cambridge University Press,, 2009
- [16] METROPOLIS, N. ; ROSENBLUTH, A.W. ; ROSENBLUTH, M.N. ; TELLER, A.H. ; TELLER, E.: Equation of state calculations by fast computing machines. In: *Journal of Chemical Physics* 21 (1953), Nr. 6, S. 1087–1092
- [17] BINDER, K. ; PAUL, W.: Recent Developments in Monte Carlo Simulations of Lattice Models for Polymer Systems. In: *Macromolecules* 41 (2008), Juli, Nr. 13, S. 4537–4550
- [18] JANSE VAN RENSBURG, E J.: Monte Carlo methods for the self-avoiding walk. In: *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* 42 (2009), August, Nr. 32, S. 323001
- [19] FRENKEL, Daan ; SMIT, Berend: *Understanding Mol. Simul.: From Algorithms to Applications*. 2nd revise. Academic Press, 2001
- [20] SODDEMANN, Thomas ; DÜNWEG, Burkhard ; KREMER, Kurt: Dissipative particle dynamics: A useful thermostat for equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations. In: *Phys. Rev. E*. 68 (2003), Oktober, Nr. 4, S. 046702
- [21] BUSSI, Giovanni ; DONADIO, Davide ; PARRINELLO, Michele: Canonical sampling through velocity rescaling. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), Januar, Nr. 1, S. 014101
- [22] DÜNWEG, Burkhard: Towards better Langevin integrators. 2007. – Forschungsbericht. – 11 S.
- [23] GROOT, Robert D. ; WARREN, Patrick B.: Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), Nr. 11, S. 4423
- [24] PHILLIPS, Carolyn L. ; ANDERSON, Joshua A. ; GLOTZER, Sharon C.: Pseudo-random number generation for Brownian Dynamics and Dissipative Particle Dynamics simulations on GPU devices. In: *J. Comput. Phys.* 230 (2011), August, Nr. 19, S. 7191–7201
- [25] NOSÉ, Shuichi: A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. In: *J. Chem. Phys.* 81 (1984), Nr. 1, S. 511

- [26] HOOVER, William: Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. In: *Physical Review A* 31 (1985), März, Nr. 3, S. 1695–1697
- [27] GROSBERG, Alexander Y. ; KHOKHLOV, Alexei R.: *Statistical Physics of Macromolecules*. New York : AIP, 1994
- [28] RAMPF, F ; PAUL, W ; BINDER, K: On the first-order collapse transition of a three-dimensional, flexible homopolymer chain model. In: *Europhys. Lett.* 70 (2005), Juni, Nr. 5, S. 628–634
- [29] TAYLOR, Mark P. ; PAUL, Wolfgang ; BINDER, Kurt: Phase transitions of a single polymer chain: A Wang-Landau simulation study. In: *J. Chem. Phys.* 131 (2009), September, Nr. 11, S. 114907
- [30] WÜST, Thomas ; LANDAU, David: Versatile Approach to Access the Low Temperature Thermodynamics of Lattice Polymers and Proteins. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), April, Nr. 17, S. 1–4
- [31] LUA, Rhonald C. ; GROSBERG, Alexander Y.: Statistics of knots, geometry of conformations, and evolution of proteins. In: *PLoS Comput. Biol.* 2 (2006), Mai, Nr. 5, S. e45
- [32] VIRNAU, Peter ; MIRNY, Leonid A. ; KARDAR, Mehran: Intricate knots in proteins: Function and evolution. In: *PLoS Comput. Biol.* 2 (2006), September, Nr. 9, S. e122
- [33] VIRNAU, Peter: Knots in Macromolecular Systems : Concepts and Challenges. In: HANSMANN, Ulrich H. E. (Hrsg.) ; MEINKE, Jan (Hrsg.) ; MOHANTY, Sandipan (Hrsg.) ; ZIMMERMANN, Olaf (Hrsg.): *From Computational Biophysics to Systems Biology (CBSB07)* Bd. 36. Jülich : John von Neumann Institute for Computing, 2007, S. 287–289
- [34] GROSBERG, Alexander Y.: A few notes about polymer knots. In: *Polymer Science Series A* 51 (2009), Februar, Nr. 1, S. 70–79
- [35] VIRNAU, Peter ; KANTOR, Yacov ; KARDAR, Mehran: Knots in globule and coil phases of a model polyethylene. In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), November, Nr. 43, S. 15102–6
- [36] MICHELETTI, C ; MARENDUZZO, D ; ORLANDINI, E ; SUMNERS, D W.: Simulations of knotting in confined circular DNA. In: *Biophys. J.* 95 (2008), Oktober, Nr. 8, S. 3591–9
- [37] GROSBERG, Alexander Y. ; NECHAEV, Sergei K.: Polymer topology. In: *Adv. Polym. Sci.* 106 (1993), S. 1
- [38] MANSFIELD, Marc L.: Knots in Hamilton Cycles. In: *Macromolecules* 27 (1994), September, Nr. 20, S. 5924–5926

- [39] ORLANDINI, Enzo ; STELLA, Attilio L. ; VANDERZANDE, Carlo: The size of knots in polymers. In: *Phys. Biol.* 6 (2009), Januar, Nr. 2, S. 025012
- [40] MADRAS, Neal ; SOKAL, Alan D.: The pivot algorithm: A highly efficient Monte Carlo method for the self-avoiding walk. In: *Journal of Statistical Physics* 50 (1988), Januar, Nr. 1-2, S. 109–186
- [41] KRON, A K. ; PTITSYN, O B. ; SKVORTSOV, A M. ; FEDEROV, A K.: A study of statistical globula-coil transition in macromolecules using the Monte-Carlo technique. In: *Molek. Biol.* 1 (1967), S. 576–582
- [42] WALL, F T. ; MANDEL, F: Macromolecular dimensions obtained by an efficient Monte Carlo method without sample attrition. In: *J. Chem. Phys.* 63 (1975), Nr. 11, S. 4592–4595
- [43] MANDEL, Frederic: Macromolecular dimensions obtained by an efficient Monte Carlo method: The mean square end-to-end separation. In: *J. Chem. Phys.* 70 (1979), Nr. 8, S. 3984
- [44] GRASSBERGER, Peter: Pruned-enriched Rosenbluth method: Simulations of θ polymers of chain length up to 1 000 000. In: *Phys. Rev. E.* 56 (1997), September, Nr. 3, S. 3682–3693
- [45] HSU, Hsiao-Ping ; MEHRA, Vishal ; NADLER, Walter ; GRASSBERGER, Peter: Growth algorithms for lattice heteropolymers at low temperatures. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), Nr. 1, S. 444
- [46] HSU, Hsiao-Ping ; MEHRA, Vishal ; NADLER, Walter ; GRASSBERGER, Peter: Growth-based optimization algorithm for lattice heteropolymers. In: *Phys. Rev. E.* 68 (2003), August, Nr. 2, S. 1–4
- [47] BUNKER, Alex ; DÜNWEIG, Burkhard: Parallel excluded volume tempering for polymer melts. In: *Phys. Rev. E.* 63 (2000), Dezember, Nr. 1, S. 1–10
- [48] MANSFIELD, Marc L.: Monte Carlo studies of polymer chain dimensions in the melt. In: *J. Chem. Phys.* 77 (1982), Nr. 3, S. 1554
- [49] OLAJ, O.F. ; LANTSCHBAUER, Wolfgang: Simulation of chain arrangement in bulk polymer, 1. Chain dimensions and distribution of the end-to-end distance. In: *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* 3 (1982), Nr. 12, S. 847–858
- [50] DEUTSCH, J M.: Long range moves for high density polymer simulations. In: *J. Chem. Phys.* 106 (1997), Juni, Nr. 21, S. 8849
- [51] WANG, Fugao ; LANDAU, D.: Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), März, Nr. 10, S. 2050–2053

- [52] PANT, P. V. K. ; THEODOROU, Doros N.: Variable Connectivity Method for the Atomistic Monte Carlo Simulation of Polydisperse Polymer Melts. In: *Macromolecules* 28 (1995), Oktober, Nr. 21, S. 7224–7234
- [53] UHLHERR, Alfred: Monte Carlo Conformational Sampling of the Internal Degrees of Freedom of Chain Molecules. In: *Macromolecules* 33 (2000), Februar, Nr. 4, S. 1351–1360
- [54] WICK, Collin D. ; SIEPMANN, J. I.: Self-Adapting Fixed-End-Point Configurational-Bias Monte Carlo Method for the Regrowth of Interior Segments of Chain Molecules with Strong Intramolecular Interactions. In: *Macromolecules* 33 (2000), September, Nr. 19, S. 7207–7218
- [55] UHLHERR, Alfred ; MAVRANTZAS, Vlasias G. ; DOXASTAKIS, Manolis ; THEODOROU, Doros N.: Directed Bridging Methods for Fast Atomistic Monte Carlo Simulations of Bulk Polymers. In: *Macromolecules* 34 (2001), November, Nr. 24, S. 8554–8568
- [56] THEODOROU, D N.: Variable-Connectivity Monte Carlo Algorithms for the Atomistic Simulation of Long-Chain Polymer Systems. In: NIELABA, P (Hrsg.) ; MARESCHAL, M (Hrsg.) ; CICCOTTI, G (Hrsg.): *Bridging Time Scales: Mol. Simul.s for the Next Decade*, Springer, 2002, S. 67–127
- [57] MAVRANTZAS, V G.: Monte Carlo simulation of chain molecules. In: YIP, Sidney (Hrsg.): *Handbook of Materials Modeling*, Springer, 2005, S. 2583–2597
- [58] KARAYIANNIS, Nikos C. ; GIANNOUSAKI, Ageliki E. ; MAVRANTZAS, Vlasias G. ; THEODOROU, Doros N.: Atomistic Monte Carlo simulation of strictly monodisperse long polyethylene melts through a generalized chain bridging algorithm. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), Nr. 11, S. 5465
- [59] AUHL, Rolf ; EVERAERS, Ralf ; GRETT, Gary S. ; KREMER, Kurt ; PLIMPTON, Steven J.: Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), Nr. 24, S. 12718–12728
- [60] MEYER, H ; WITTMER, J P. ; KREER, T ; BECKRICH, P ; JOHNER, a ; FARAGO, J ; BASCHNAGEL, J: Static Rouse modes and related quantities: corrections to chain ideality in polymer melts. In: *The European physical journal. E, Soft matter* 26 (2008), Nr. 1-2, S. 25–33
- [61] TAYLOR, Mark ; PAUL, Wolfgang ; BINDER, Kurt: All-or-none proteinlike folding transition of a flexible homopolymer chain. In: *Phys. Rev. E.* 79 (2009), Mai, Nr. 5, S. 1–4
- [62] SCHNABEL, Stefan ; VOGEL, Thomas ; BACHMANN, Michael ; JANKE, Wolfhard: Surface effects in the crystallization process of elastic flexible polymers. In: *Chemical Physics Letters* 476 (2009), Juli, Nr. 4-6, S. 201–204

- [63] SCHNABEL, Stefan ; JANKE, Wolfhard ; BACHMANN, Michael: Advanced multi-canonical Monte Carlo methods for efficient simulations of nucleation processes of polymers. In: *J. Comput. Phys.* (2011), Februar
- [64] LAU, K.F. ; DILL, K.A.: A lattice statistical mechanics model of the conformational and sequence spaces of proteins. In: *Macromolecules* 22 (1989), Nr. 10, S. 3986–3997
- [65] REITH, Dirk ; PÜTZ, Mathias ; MÜLLER-PLATHE, Florian: Deriving effective mesoscale potentials from atomistic simulations. In: *J. Comput. Chem.* 24 (2003), Oktober, Nr. 13, S. 1624–36
- [66] KREMER, Kurt ; GREY, Gary S.: Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. In: *J. Chem. Phys.* 92 (1990), Nr. 8, S. 5057
- [67] VIRNAU, Peter ; MÜLLER, Marcus ; MACDOWELL, L G. ; BINDER, K: Phase behavior of n-alkanes in supercritical solution: a Monte Carlo study. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), August, Nr. 5, S. 2169–79
- [68] BINDER, Kurt ; MÜLLER, Marcus ; VIRNAU, Peter ; MACDOWELL, Luis G.: Polymer + Solvent Systems : Phase Diagrams , Interface Free Energies , and Nucleation. In: *Adv. Polym. Sci.* 173 (2005), S. 130
- [69] VIRNAU, Peter: Detection and visualization of physical knots in macromolecules. In: *Physics Procedia* 6 (2010), S. 117–125
- [70] CIFRA, Peter ; BENKOVÁ, Zuzana ; BLEHA, Tomáš: Persistence lengths and structure factors of wormlike polymers under confinement. In: *J. Phys. Chem. B* 112 (2008), Februar, Nr. 5, S. 1367–75
- [71] EVERAERS, Ralf ; SUKUMARAN, Sathish K. ; GREY, Gary S. ; SVANEBOG, Carsten ; SIVASUBRAMANIAN, Arvind ; KREMER, Kurt: Rheology and microscopic topology of entangled polymeric liquids. In: *Science* 303 (2004), Februar, Nr. 5659, S. 823–6
- [72] MANSFIELD, Marc L.: Efficient knot group identification as a tool for studying entanglements of polymers. In: *J. Chem. Phys.* 127 (2007), Dezember, Nr. 24, S. 244901
- [73] MARENDUZZO, Davide ; MICHELETTI, Cristian ; ORLANDINI, Enzo: Biopolymer organization upon confinement. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010), Juli, Nr. 28, S. 283102
- [74] MANSFIELD, Marc L.: Are there knots in proteins? In: *Nature Structural Biology* 1 (1994), April, Nr. 4, S. 213–214
- [75] TAYLOR, William R.: A deeply knotted protein structure and how it might fold. In: *Nature* 406 (2000), August, Nr. 6798, S. 916–9

- [76] KOLESOV, Grigory ; VIRNAU, Peter ; KARDAR, Mehran ; MIRNY, Leonid A.: Protein knot server: detection of knots in protein structures. In: *Nucleic Acids Res.* 35 (2007), Juli, Nr. Web Server issue, S. W425–8
- [77] BÖLINGER, Daniel ; SUŁKOWSKA, Joanna I. ; HSU, Hsiao-Ping ; MIRNY, Leonid A. ; KARDAR, Mehran ; ONUCHIC, José N ; VIRNAU, Peter: A Stevedore's protein knot. In: *PLoS Comput. Biol.* 6 (2010), Januar, Nr. 4, S. e1000731
- [78] POTESIO, Raffaello ; MICHELETTI, Cristian ; ORLAND, Henri: Knotted vs. unknotted proteins: evidence of knot-promoting loops. In: *PLoS Comput. Biol.* 6 (2010), Januar, Nr. 7, S. e1000864
- [79] VIRNAU, Peter ; MALLAM, Anna ; JACKSON, Sophie: Structures and folding pathways of topologically knotted proteins. In: *Journal of physics. Condensed matter* 23 (2011), Januar, Nr. 3, S. 033101
- [80] KONIARIS, Kleanthes ; MUTHUKUMAR, M.: Knottedness in ring polymers. In: *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), April, Nr. 17, S. 2211–2214
- [81] JANSE VAN RENSBURG, E J. ; SUMNERS, DAW ; WASSERMAN, E. ; WHITTINGTON, SG: Entanglement complexity of self-avoiding walks. In: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 25 (1992), S. 6557
- [82] DEGUCHI, Tetsuo ; TSURUSAKI, Kyoichi: Universality of random knotting. In: *Phys. Rev. E.* 55 (1997), Mai, Nr. 5, S. 6245–6248
- [83] MICHELS, J. P. J. ; WIEGEL, F. W.: On the Topology of a Polymer Ring. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 403 (1986), Februar, Nr. 1825, S. 269–284
- [84] ORLANDINI, E. ; WHITTINGTON, S.: Statistical topology of closed curves: Some applications in polymer physics. In: *Reviews of Modern Physics* 79 (2007), April, Nr. 2, S. 611–642
- [85] MICHELETTI, C ; MARENDUZZO, D ; ORLANDINI, E ; SUMNERS, D W. ; SUMMERS, D W.: Knotting of random ring polymers in confined spaces. In: *J. Chem. Phys.* 124 (2006), Februar, Nr. 6, S. 64903
- [86] ALI, I. ; MARENDUZZO, D. ; YEOMANS, J.: Polymer Packaging and Ejection in Viral Capsids: Shape Matters. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), Mai, Nr. 20, S. 1–4
- [87] MATTHEWS, Richard ; LOUIS, A. ; YEOMANS, J.: Knot-Controlled Ejection of a Polymer from a Virus Capsid. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), Februar, Nr. 8, S. 1–4
- [88] ORLANDINI, Enzo ; STELLA, Attilio ; VANDERZANDE, Carlo: Geometry and topology of knotted ring polymers in an array of obstacles. In: *Phys. Rev. E.* 82 (2010), November, Nr. 5

- [89] ANTONIETTI, Markus ; HENTZE, Hans-Peter: Microemulsion polymerization: New surfactant systems by counterion variation. In: *Advanced Materials* 8 (1996), Nr. 10, S. 840–844
- [90] GUYOT, A. ; LANDFESTER, K. ; JOSEPHSCHORK, F. ; WANG, C.: Hybrid polymer latexes. In: *Progress in Polymer Science* 32 (2007), Dezember, Nr. 12, S. 1439–1461
- [91] LANDFESTER, K.: Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. In: *Annual Review of Materials Research* 36 (2006), August, Nr. 1, S. 231–279
- [92] THEISINGER, Sonja ; SCHOELLER, Katrin ; OSBORN, Barry ; SARKAR, Manish ; LANDFESTER, Katharina: Encapsulation of a Fragrance via Miniemulsion Polymerization for Temperature-Controlled Release. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 210 (2009), März, Nr. 6, S. 411–420
- [93] OHTA, Yutaka ; KUSHIDA, Yuuki ; MATSUSHITA, Yushu ; TAKANO, Atsushi: SEC–MALS characterization of cyclization reaction products: Formation of knotted ring polymer. In: *Polymer* 50 (2009), Februar, Nr. 5, S. 1297–1299
- [94] LUKIN, Oleg ; VÖGTLE, Fritz: Knotting and threading of molecules: chemistry and chirality of molecular knots and their assemblies. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 44 (2005), Februar, Nr. 10, S. 1456–77
- [95] PEDERSEN, Jan S. ; SCHURTENBERGER, Peter: Scattering functions of semidilute solutions of polymers in a good solvent. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 42 (2004), September, Nr. 17, S. 3081–3094
- [96] HARMANDARIS, Vagelis a. ; REITH, Dirk ; VAN DER VEGT, Nico F. A. ; KREMER, Kurt: Comparison Between Coarse-Graining Models for Polymer Systems: Two Mapping Schemes for Polystyrene. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 208 (2007), Oktober, Nr. 19–20, S. 2109–2120
- [97] SUN, Qi ; FALLER, Roland: Systematic Coarse-Graining of a Polymer Blend: Polyisoprene and Polystyrene. In: *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006), Mai, Nr. 3, S. 607–615
- [98] SPYRIOUNI, Theodora ; TZOUMANEKAS, Christos ; THEODOROU, Doros ; MÜLLER-PLATHE, Florian ; MILANO, Giuseppe: Coarse-Grained and Reverse-Mapped United-Atom Simulations of Long-Chain Atactic Polystyrene Melts: Structure, Thermodynamic Properties, Chain Conformation, and Entanglements. In: *Macromolecules* 40 (2007), Mai, Nr. 10, S. 3876–3885
- [99] CHEN, Xiaoyu ; CARBONE, Paola ; CAVALCANTI, Welch L. ; MILANO, Giuseppe ; MÜLLER-PLATHE, Florian: Viscosity and Structural Alteration of a Coarse-Grained Model of Polystyrene under Steady Shear Flow Studied by Reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics. In: *Macromolecules* 40 (2007), Oktober, Nr. 22, S. 8087–8095

- [100] QIAN, Hu-Jun ; CARBONE, Paola ; CHEN, Xiaoyu ; KARIMI-VARZANEH, Hossein A. ; LIEW, Chee C. ; MÜLLER-PLATHE, Florian: Temperature-Transferable Coarse-Grained Potentials for Ethylbenzene, Polystyrene, and Their Mixtures. In: *Macromolecules* 41 (2008), Dezember, Nr. 24, S. 9919–9929
- [101] CARBONE, Paola ; VARZANEH, Hossein Ali K. ; CHEN, Xiaoyu ; MÜLLER-PLATHE, Florian: Transferability of coarse-grained force fields: the polymer case. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), Februar, Nr. 6, S. 064904
- [102] CARBONE, Paola ; ALI KARIMI-VARZANEH, Hossein ; MÜLLER-PLATHE, Florian: Fine-graining without coarse-graining: an easy and fast way to equilibrate dense polymer melts. In: *Faraday Discussions* 144 (2010), S. 25
- [103] FRITZ, Dominik ; HARMANDARIS, Vagelis A. ; KREMER, Kurt ; VAN DER VEGT, Nico F. A.: Coarse-Grained Polymer Melts Based on Isolated Atomistic Chains: Simulation of Polystyrene of Different Tacticities. In: *Macromolecules* 42 (2009), Oktober, Nr. 19, S. 7579–7588
- [104] MÜLLER-PLATHE, Florian: Local Structure and Dynamics in Solvent-Swollen Polymers. In: *Macromolecules* 29 (1996), Januar, Nr. 13, S. 4782–4791
- [105] PEDERSEN, Jan S. ; SCHURTENBERGER, Peter: Static properties of polystyrene in semidilute solutions: A comparison of Monte Carlo simulation and small-angle neutron scattering results. In: *Europhys. Lett.* 45 (1999), März, Nr. 6, S. 666–672
- [106] PEDERSEN, Jan S. ; SCHURTENBERGER, Peter: Scattering Functions of Semiflexible Polymers with and without Excluded Volume Effects. In: *Macromolecules* 29 (1996), Januar, Nr. 23, S. 7602–7612
- [107] REITH, Daniel ; VIRNAU, Peter: Implementation and performance analysis of bridging Monte Carlo moves for off-lattice single chain polymers in globular states. In: *Comput. Phys. Commun.* 181 (2010), April, Nr. 4, S. 800–805
- [108] SOKAL, Alan D.: No Title. In: BINDER, K. (Hrsg.): *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*. Oxford : Oxford University Press, 1995, S. 47–124
- [109] STOCKMAYER, WH: Problems of statistical thermodynamics of dilute polymer solutions. In: *Makromolekulare Chemie* 35 (1960), Oktober, S. 54–74
- [110] YU, Jiqun ; WANG, Zhulun ; CHU, Benjamin: Kinetic study of coil-to-globule transition. In: *Macromolecules* 25 (1992), September, Nr. 5, S. 1618–1620
- [111] WU, Chi ; ZHOU, Shuiqin: Laser Light Scattering Study of the Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) in Water. 1. Single Chain. In: *Macromolecules* 28 (1995), November, Nr. 24, S. 8381–8387

- [112] CHU, Benjamin ; YING, Qicong ; GROSBERG, Alexander Y.: Two-Stage Kinetics of Single-Chain Collapse. Polystyrene in Cyclohexane. In: *Macromolecules* 28 (1995), Januar, Nr. 1, S. 180–189
- [113] YE, Xiaodong ; LU, Yijie ; SHEN, Lei ; DING, Yanwei ; LIU, Shilin ; ZHANG, Guangzhao ; WU, Chi: How Many Stages in the Coil-to-Globule Transition of Linear Homopolymer Chains in a Dilute Solution? In: *Macromolecules* 40 (2007), Juli, Nr. 14, S. 4750–4752
- [114] BYRNE, Alan ; KIERNAN, Paul ; GREEN, Daron ; DAWSON, Kenneth a.: Kinetics of homopolymer collapse. In: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), Nr. 1, S. 573
- [115] KUZNETSOV, Yu. a. ; TIMOSHENKO, E. G. ; DAWSON, K. a.: Kinetics at the collapse transition of homopolymers and random copolymers. In: *J. Chem. Phys.* 103 (1995), Nr. 11, S. 4807
- [116] GUO, Jiayi ; LIANG, Haojun ; WANG, Zhen-Gang: Coil-to-globule transition by dissipative particle dynamics simulation. In: *J. Chem. Phys.* 134 (2011), Juni, Nr. 24, S. 244904
- [117] GENNES, P. G.: Kinetics of collapse for a flexible coil. In: *J. Phys. (France) Lettres* 46 (1985), Nr. 14, S. 639–642
- [118] KLUSHIN, L. I.: Kinetics of a homopolymer collapse: Beyond the Rouse–Zimm scaling. In: *J. Chem. Phys.* 108 (1998), Nr. 18, S. 7917
- [119] HALPERIN, A ; GOLDBART, Pm: Early stages of homopolymer collapse. In: *Phys. Rev. E.* 61 (2000), Januar, Nr. 1, S. 565–73
- [120] MIRNY, Leonid A.: The fractal globule as a model of chromatin architecture in the cell. In: *Chromosome Res.* 19 (2011), Januar, Nr. 1, S. 37–51
- [121] GROSBERG, AY ; RABIN, Y ; HAVLIN, S ; NEER, A: Crumpled Globule Model of the Three-Dimensional Structure of DNA. In: *Europhys. Lett.* 23 (1993), August, Nr. 5, S. 373–378
- [122] DORIER, Julien ; STASIAK, Andrzej: Topological origins of chromosomal territories. In: *Nucleic Acids Res.* 37 (2009), Oktober, Nr. 19, S. 6316–22
- [123] ROSA, Angelo ; EVERAERS, Ralf: Structure and dynamics of interphase chromosomes. In: *PLoS Comput. Biol.* 4 (2008), Januar, Nr. 8, S. e1000153
- [124] ROSA, Angelo ; BECKER, Nils B. ; EVERAERS, Ralf: Looping Probabilities in Model Interphase Chromosomes. In: *Biophys. J.* 98 (2010), Juni, Nr. 11, S. 2410–2419
- [125] SUZUKI, Jiro ; TAKANO, Atsushi ; DEGUCHI, Tetsuo ; MATSUSHITA, Yushu: Dimension of ring polymers in bulk studied by Monte-Carlo simulation and self-consistent theory. In: *J. Chem. Phys.* 131 (2009), Oktober, Nr. 14, S. 144902

- [126] MA, Jianpeng ; STRAUB, John E. ; SHAKHNOVICH, Eugene I.: Simulation study of the collapse of linear and ring homopolymers. In: *J. Chem. Phys.* 103 (1995), Nr. 7, S. 2615
- [127] VASILYEV, O.A. ; NECHAEV, S.K.: Topological Correlations in trivial Knots: New arguments in Favor of the Representation of a crumpled polymer globule. In: *Theoretical and Mathematical Physics* 134 (2003), Juni, Nr. 2, S. 142–159
- [128] BISHOP, Marvin ; MICHELS, J. P. J.: The shape of ring polymers. In: *J. Chem. Phys.* 82 (1985), Nr. 2, S. 1059
- [129] BISHOP, Marvin ; MICHELS, J. P. J.: The collapse transition in three-dimensional linear and ring polymers. In: *J. Chem. Phys.* 84 (1986), Nr. 1, S. 447
- [130] TAYLOR, Mark P. ; MAR, James L. ; LIPSON, J. E. G.: Collapse of a ring polymer: Comparison of Monte Carlo and Born–Green–Yvon integral equation results. In: *J. Chem. Phys.* 106 (1997), Nr. 12, S. 5181
- [131] MACDOWELL, L. G. ; VIRNAU, P. ; MÜLLER, M. ; BINDER, K.: Critical lines and phase coexistence of polymer solutions: A quantitative comparison between Wertheim’s thermodynamic perturbation theory and computer simulations. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), Nr. 13, S. 6360
- [132] BINDER, Kurt: Applications of Monte Carlo methods to statistical physics. In: *Reports on Progress in Physics* 60 (1997), S. 487
- [133] HIGGINS, J S. ; BENOÎT, H: *Polymers and neutron scattering*. Clarendon Press Oxford, 1994
- [134] MEYER, H. ; SCHULMANN, N. ; ZABEL, J.E. ; WITTMER, J.P.: The structure factor of dense two-dimensional polymer solutions. In: *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011), September, Nr. 9, S. 1949–1953
- [135] LUA, R ; BOROVINSKIY, A L. ; GROSBERG, A Y.: Fractal and statistical properties of large compact polymers: a computational study. In: *Polymer* 45 (2004), Januar, Nr. 2, S. 717–731
- [136] CLOIZEAUX, J. des: Short range correlation between elements of a long polymer in a good solvent. In: *J. Phys. (France)* 41 (1980), Nr. 3, S. 223–238
- [137] DUPLANTIER, Bertrand: Statistical mechanics of polymer networks of any topology. In: *Journal of Statistical Physics* 54 (1989), Februar, Nr. 3-4, S. 581–680
- [138] ROOVERS, Jacques: Viscoelastic properties of polybutadiene rings. In: *Macromolecules* 21 (1988), September, Nr. 5, S. 1517–1521
- [139] MCKENNA, G. B. ; HOSTETTER, B. J. ; HADJICHRISTIDIS, N. ; FETTERS, L. J. ; PLAZEK, D. J.: A study of the linear viscoelastic properties of cyclic polystyrenes using creep and recovery measurements. In: *Macromolecules* 22 (1989), Juli, Nr. 4, S. 1834–1852

- [140] GAGLIARDI, S ; ARRIGHI, V ; FERGUSON, R ; DAGGER, A C. ; SEMLYEN, J A. ; HIGGINS, J S.: On the difference in scattering behavior of cyclic and linear polymers in bulk. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), Februar, Nr. 6, S. 064904
- [141] KAWAGUCHI, Daisuke ; MASUOKA, Keisuke ; TAKANO, Atsushi ; TANAKA, Keiji ; NAGAMURA, Toshihiko ; TORIKAI, Naoya ; DALGLIESH, Robert M. ; LANGRIDGE, Sean ; MATSUSHITA, Yushu: Comparison of Interdiffusion Behavior between Cyclic and Linear Polystyrenes with High Molecular Weights. In: *Macromolecules* 39 (2006), August, Nr. 16, S. 5180–5182
- [142] KAPNISTOS, M ; LANG, M ; VLASSOPOULOS, D ; PYCKHOUT-HINTZEN, W ; RICHTER, D ; CHO, D ; CHANG, T ; RUBINSTEIN, M: Unexpected power-law stress relaxation of entangled ring polymers. In: *Nature Mater.* 7 (2008), Dezember, Nr. 12, S. 997–1002
- [143] NAM, Sunghyun ; LEISEN, Johannes ; BREEDVELD, Victor ; BECKHAM, Haskell W.: Melt Dynamics of Blended Poly(oxyethylene) Chains and Rings. In: *Macromolecules* 42 (2009), April, Nr. 8, S. 3121–3128
- [144] CATES, M.E. ; DEUTSCH, J.M.: Conjectures on the statistics of ring polymers. In: *J. Phys. (France)* 47 (1986), Nr. 12, S. 2121–2128
- [145] MÜLLER, M ; WITTMER, J P. ; CATES, M E.: Topological effects in ring polymers: A computer simulation study. In: *Phys. Rev. E.* 53 (1996), Mai, Nr. 5, S. 5063–5074
- [146] BROWN, Scott ; SZAMEL, Grzegorz: Structure and dynamics of ring polymers. In: *J. Chem. Phys.* 108 (1998), Nr. 12, S. 4705
- [147] BROWN, Scott ; SZAMEL, Grzegorz: Computer simulation study of the structure and dynamics of ring polymers. In: *J. Chem. Phys.* 109 (1998), Nr. 14, S. 6184
- [148] MÜLLER, M ; WITTMER, J P. ; BARRAT, J-L: On two intrinsic length scales in polymer physics: Topological constraints vs. entanglement length. In: *Europhys. Lett.* 52 (2000), November, Nr. 4, S. 406–412
- [149] MÜLLER, Marcus ; WITTMER, Joachim ; CATES, M: Topological effects in ring polymers. II. Influence Of persistence length. In: *Phys. Rev. E.* 61 (2000), April, Nr. 4 Pt B, S. 4078–89
- [150] BROWN, Scott ; LENCZYCKI, Tim ; SZAMEL, Grzegorz: Influence of topological constraints on the statics and dynamics of ring polymers. In: *Phys. Rev. E.* 63 (2001), April, Nr. 5, S. 3–6
- [151] HUR, Kahyun ; WINKLER, Roland G. ; YOON, Do Y.: Comparison of Ring and Linear Polyethylene from Molecular Dynamics Simulations. In: *Macromolecules* 39 (2006), Juni, Nr. 12, S. 3975–3977

- [152] SUZUKI, Jiro ; TAKANO, Atsushi ; MATSUSHITA, Yushu: Topological effect in ring polymers investigated with Monte Carlo simulation. In: *J. Chem. Phys.* 129 (2008), Juli, Nr. 3, S. 034903
- [153] VETTOREL, Thomas ; REIGH, Shang Y. ; YOON, Do Y. ; KREMER, Kurt: Monte-Carlo Method for Simulations of Ring Polymers in the Melt. In: *Macromol. Rapid Commun.* 30 (2009), Februar, Nr. 4-5, S. 345–351
- [154] HUR, Kahyun ; JEONG, Cheol ; WINKLER, Roland G. ; LACEVIC, Naida ; GEE, Richard H. ; YOON, Do Y.: Chain Dynamics of Ring and Linear Polyethylene Melts from Molecular Dynamics Simulations. In: *Macromolecules* 44 (2011), April, Nr. 7, S. 2311–2315
- [155] HALVERSON, Jonathan D. ; LEE, Won B. ; GREY, Gary S. ; GROSBERG, Alexander Y. ; KREMER, Kurt: Molecular dynamics simulation study of nonconcatenated ring polymers in a melt. II. Dynamics. In: *J. Chem. Phys.* 134 (2011), Nr. 20, S. 204905
- [156] REITH, Daniel ; VIRNAU, Peter: Monte Carlo simulations of a single polystyrene chain in spherical confinement. In: *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011), Dezember, S. 1945–1948
- [157] SAKAUE, Takahiro: Ring Polymers in Melts and Solutions: Scaling and Crossover. In: *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011), April, Nr. 16, S. 1–4
- [158] CREMER, T ; CREMER, C: Chromosome territories, nuclear architecture and gene regulation in mammalian cells. In: *Nat Rev Genet* 2 (2001), April, Nr. 4, S. 292–301
- [159] CREMER, Thomas ; CREMER, Marion: Chromosome territories. In: *Cold Spring Harbor perspectives in biology* 2 (2010), März, Nr. 3, S. a003889
- [160] MEABURN, Karen J. ; MISTELI, Tom: Cell biology: chromosome territories. In: *Nature* 445 (2007), Januar, Nr. 7126, S. 379–781
- [161] SIKORAV, J ; JANNINK, G: Kinetics of chromosome condensation in the presence of topoisomerases: a phantom chain model. In: *Biophys. J.* 66 (1994), März, Nr. 3, S. 827–837
- [162] DORIER, Julien ; STASIAK, Andrzej: Topological origins of chromosomal territories. In: *Nucleic Acids Res.* 37 (2009), Oktober, Nr. 19, S. 6316–22
- [163] TARK-DAME, M. ; DRIEL, R. van ; HEERMANN, D. W.: Chromatin folding - from biology to polymer models and back. In: *J. Cell Sci.* 124 (2011), März, Nr. 6, S. 839–845
- [164] BOHN, Manfred ; HEERMANN, Dieter W.: Diffusion-driven looping provides a consistent framework for chromatin organization. In: *PloS one* 5 (2010), Januar, Nr. 8

- [165] PREIS, Tobias ; VIRNAU, Peter ; PAUL, Wolfgang ; SCHNEIDER, Johannes J.: GPU accelerated Monte Carlo simulation of the 2D and 3D Ising model. In: *J. Comput. Phys.* 228 (2009), Juli, Nr. 12, S. 4468–4477
- [166] BLOCK, Benjamin ; VIRNAU, Peter ; PREIS, Tobias: Multi-GPU accelerated multi-spin Monte Carlo simulations of the 2D Ising model. In: *Comput. Phys. Commun.* 181 (2010), September, Nr. 9, S. 1549–1556
- [167] PREIS, Tobias ; VIRNAU, Peter ; PAUL, Wolfgang ; SCHNEIDER, Johannes J.: Accelerated fluctuation analysis by graphic cards and complex pattern formation in financial markets. In: *New Journal of Physics* 11 (2009), September, Nr. 9, S. 093024
- [168] MEEL, J. A. ; ARNOLD, A. ; FRENKEL, D. ; PORTEGIES ZWART, S.F. ; BELLEMAN, R. G.: Harvesting graphics power for MD simulations. In: *Mol. Simul.* 34 (2008), März, Nr. 3, S. 259–266
- [169] COLBERG, Peter H. ; HÖFLING, Felix: Highly accelerated simulations of glassy dynamics using GPUs: Caveats on limited floating-point precision. In: *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011), Januar, Nr. 5, S. 1120–1129
- [170] HESS, Berk ; KUTZNER, Carsten ; SPOEL, David van d. ; LINDAHL, Erik: GRO-MACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Mol. Simul. In: *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008), März, Nr. 3, S. 435–447
- [171] PLIMPTON, Steve: Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. In: *J. Comput. Phys.* 117 (1995), März, Nr. 1, S. 1–19
- [172] LIMBACH, Hans-Jörg ; ARNOLD, Axel ; MANN, Bernward A. ; HOLM, Christian: ESPResSo – An Extensible Simulation Package for Research on Soft Matter Systems. In: *Comput. Phys. Commun.* 174 (2006), Nr. 9, S. 704–727
- [173] PHILLIPS, James C. ; BRAUN, Rosemary ; WANG, Wei ; GUMBART, James ; TAJKHORSHID, Emad ; VILLA, Elizabeth ; CHIPOT, Christophe ; SKEEL, Robert D. ; KALÉ, Laxmikant ; SCHULTEN, Klaus: Scalable molecular dynamics with NAMD. In: *J. Comput. Chem.* 26 (2005), Dezember, Nr. 16, S. 1781–802
- [174] STONE, John E. ; PHILLIPS, James C. ; FREDDOLINO, Peter L. ; HARDY, David J. ; TRABUCO, Leonardo G. ; SCHULTEN, Klaus: Accelerating molecular modeling applications with graphics processors. In: *J. Comput. Chem.* 28 (2007), Dezember, Nr. 16, S. 2618–40
- [175] HALPERIN, A. ; TIRRELL, M. ; LODGE, T.: Macromolecules: Synthesis, Order and Advanced Properties. In: *Adv. Polym. Sci.* 100 (1992), S. 31–71
- [176] KLEIN, Jacob: Shear, Friction, and Lubrication Forces Between Polymer-Bearing Surfaces. In: *Annu. Rev. Mater. Sci.* 26 (1996), August, Nr. 1, S. 581–612

- [177] SZLEIFER, I. ; CARIGNANO, M. A.: Tethered Polymer Layers. In: *Adv. Chem. Phys.* 94 (1996), Januar, S. 165–260
- [178] GREST, Gary S.: Normal and Shear Forces Between Polymer Brushes. In: *Adv. Polym. Sci.* 138 (1999), Mai, S. 149–183
- [179] ADVINCULA, Rigoberto C. (Hrsg.) ; BRITTAIN, William J. (Hrsg.) ; CASTER, Kenneth C. (Hrsg.) ; RÜHE, J. (Hrsg.): *Polymer brushes*. Weinheim : Wiley-VCH, 2004
- [180] BINDER, Kurt ; KREER, Torsten ; MILCHEV, Andrey: Polymer brushes under flow and in other out-of-equilibrium conditions. In: *Soft Matter* 7 (2011), Nr. 16, S. 7159–7172
- [181] NAPPER, D.H.: *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. London : Academic, 1983
- [182] MERLITZ, Holger ; HE, Gui-Li ; WU, Chen-Xu ; SOMMER, Jens-Uwe: Nanoscale Brushes: How to Build a Smart Surface Coating. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), März, Nr. 11, S. 115702
- [183] WANG, Ai-Jun ; XU, Jing-Juan ; CHEN, Hong-Yuan: In-situ grafting hydrophilic polymer on chitosan modified poly(dimethylsiloxane) microchip for separation of biomolecules. In: *J. Chromatogr. A* 1147 (2007), April, Nr. 1, S. 120–6
- [184] ZHULINA, E. B. ; BORISOV, O. V. ; PRYAMITSYN, V. a. ; BIRSHTEIN, T. M.: Coil-globule type transitions in polymers. 1. Collapse of layers of grafted polymer chains. In: *Macromolecules* 24 (1991), Januar, Nr. 1, S. 140–149
- [185] NETZ, Roland R. ; SCHICK, M: Polymer Brushes: From Self-Consistent Field Theory to Classical Theory. In: *Macromolecules* 31 (1998), Juli, Nr. 15, S. 5105–22
- [186] KREER, T ; METZGER, S ; MÜLLER, M ; BINDER, K ; BASCHNAGEL, J: Static properties of end-tethered polymers in good solution: a comparison between different models. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), Februar, Nr. 8, S. 4012–23
- [187] GALUSCHKO, A ; SPIRIN, L ; KREER, T ; JOHNER, A ; PASTORINO, C ; WITTMER, J ; BASCHNAGEL, J: Frictional forces between strongly compressed, nonentangled polymer brushes: molecular dynamics simulations and scaling theory. In: *Langmuir* 26 (2010), Mai, Nr. 9, S. 6418–29
- [188] YIN, Fang ; BEDROV, Dmitry ; SMITH, Grant D. ; KILBEY, S M.: A Langevin dynamics simulation study of the tribology of polymer loop brushes. In: *J. Chem. Phys.* 127 (2007), August, Nr. 8, S. 084910
- [189] REITH, Daniel ; MIRNY, Leonid ; VIRNAU, Peter: GPU Based Molecular Dynamics Simulations of Polymer Rings in Concentrated Solution : Structure and Scaling. In: *Prog. Theor. Phys. Supplement* 191 (2011), S. 135–145

- [190] KIMURA, H ; COOK, PR: Dynamic chromatin loops and the regulation of gene expression. In: *Nuclear dynamics: molecular biology and visualization of the nucleus*. Springer Japan, 2007
- [191] ALBERTS, Bruce ; JOHNSON, Alexander ; WALTER, Peter ; LEWIS, Julian ; RAFF, Martin ; ROBERTS, Keith: *Molecular Biology of the Cell*. 5th. London : Taylor & Francis, 2008
- [192] WITZ, Guillaume ; RECHENDORFF, Kristian ; ADAMCIK, Jozef ; DIETLER, Giovanni: Conformation of Circular DNA in Two Dimensions. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), Oktober, Nr. 14, S. 3–6
- [193] LIU, Ya ; CHAKRABORTY, Bulbul: Shapes of semiflexible polymers in confined spaces. In: *Phys. Biol.* 5 (2008), Januar, Nr. 2, S. 026004
- [194] FRITSCH, Miriam ; HEERMANN, Dieter W.: Confinement driven spatial organization of semiflexible ring polymers: Implications for biopolymer packaging. In: *Soft Matter* 7 (2011), Nr. 15, S. 6906
- [195] WEEKS, John D. ; CHANDLER, David ; ANDERSEN, Hans C.: Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids. In: *J. Chem. Phys.* 54 (1971), Nr. 12, S. 5237
- [196] GRETT, Gary S. ; MURAT, M.: Computer Simulations of Tethered Chains. In: BINDER, Kurt (Hrsg.): *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*. New York : Oxford University Press, 1995, S. 476
- [197] EGOROV, S. A.: Interactions between polymer brushes in solvents of variable quality: a density functional theory study. In: *J. Chem. Phys.* 129 (2008), August, Nr. 6, S. 064901
- [198] EGOROV, S. A. ; MILCHEV, A. ; KLUSHIN, L. ; BINDER, K.: Structural properties of concave cylindrical brushes interacting with free chains. In: *Soft Matter* 7 (2011), Nr. 12, S. 5669
- [199] SPIRIN, L ; GALUSCHKO, A ; KREER, T ; JOHNER, A ; BASCHNAGEL, J ; BINDER, K: Polymer-brush lubrication in the limit of strong compression. In: *The European physical journal. E, Soft matter* 33 (2010), Dezember, Nr. 4, S. 307–311
- [200] SPIRIN, L. ; GALUSCHKO, A ; KREER, T. ; BINDER, K. ; BASCHNAGEL, J.: Polymer-Brush Lubricated Surfaces with Colloidal Inclusions under Shear Inversion. In: *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011), April, Nr. 16, S. 1–4
- [201] BINDER, Kurt ; LAI, Pik-Yin ; WITTMER, Joachim: Monte Carlo simulations of chain dynamics in polymer brushes. In: *Faraday Discuss.* 98 (1994), S. 97–109
- [202] NEELOV, Igor M. ; BINDER, Kurt: Brownian dynamics simulation of grafted polymer brushes. In: *Macromolecular Theory and Simulations* 4 (1995), Nr. 1, S. 119–136

- [203] KUHN, Werner ; KUHN, Hans: Bedeutung beschränkt freier Drehbarkeit für die Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von Fadenmolekellösungen I. In: *Helvetica Chimica Acta* 28 (1945), Nr. 1, S. 1533
- [204] KUHN, Werner ; KUHN, Hans: Bedeutung beschränkt freier Drehbarkeit für die Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von Fadenmolekellösungen II. In: *Helvetica Chimica Acta* 29 (1946), Nr. 1, S. 71
- [205] COSGROVE, Terence ; HEATH, Timothy ; VAN LENT, Boudewijin ; LEERMAKERS, Frans ; SCHEUTJENS, Jan: Configuration of terminally attached chains at the solid/solvent interface: self-consistent field theory and a Monte Carlo model. In: *Macromolecules* 20 (1987), Juli, Nr. 7, S. 1692–1696
- [206] SKVORTSOV, A. M. ; PAVLUSHKOV, I. V. ; GORBUNOV, A. A. ; ZHULINA, Y. B. ; BORISOV, O. V. ; PRYAMITSYN, V. A.: Structure of densely grafted polymeric monolayers. In: *Polymer Science U.S.S.R.* 30 (1988), Nr. 8, S. 1706–1715
- [207] MURAT, Michael ; GREY, Gary: Interaction between grafted polymeric brushes: A molecular-dynamics study. In: *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), September, Nr. 10, S. 1074–1077
- [208] MURAT, Michael ; GREY, Gary S.: Structure of a grafted polymer brush: a molecular dynamics simulation. In: *Macromolecules* 22 (1989), Oktober, Nr. 10, S. 4054–4059
- [209] LAI, Pik-Yin ; BINDER, Kurt: Structure and dynamics of grafted polymer layers: A Monte Carlo simulation. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), Nr. 12, S. 9288
- [210] WITTMER, J. ; JOHNER, A. ; JOANNY, J. F. ; BINDER, K.: Chain desorption from a semidilute polymer brush: A Monte Carlo simulation. In: *J. Chem. Phys.* 101 (1994), Nr. 5, S. 4379
- [211] DIMITROV, D I. ; MILCHEV, A ; BINDER, K: Polymer brushes in solvents of variable quality: molecular dynamics simulations using explicit solvent. In: *J. Chem. Phys.* 127 (2007), August, Nr. 8, S. 084905
- [212] REITH, D ; MILCHEV, A ; VIRNAU, P ; BINDER, K: Anomalous structure and scaling of ring polymer brushes. In: *Europhysics Letters* 95 (2011), Juli, Nr. 2, S. 28003
- [213] DÜNWEIG, Burkhard ; STEVENS, M. ; KREMER, K.: Structure and Dynamics of Neutral and Charged Polymer Solutions: Effects of Long-Range Interactions. In: BINDER, Kurt (Hrsg.): *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*. New York : Oxford University Press, 1995, S. 125
- [214] PAUL, Wolfgang ; BINDER, Kurt ; HEERMANN, Dieter W. ; KREMER, Kurt: Crossover scaling in semidilute polymer solutions: a Monte Carlo test. In: *J. Phys. (France) II* 1 (1991), Januar, Nr. 1, S. 37–60

-
- [215] PAUL, Wolfgang ; BINDER, Kurt ; HEERMANN, Dieter W. ; KREMER, Kurt: Dynamics of polymer solutions and melts. Reptation predictions and scaling of relaxation times. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), Nr. 10, S. 7726

Danksagung

Lebenslauf