

**Computersimulation
von
Positronium-Annihilation
in
Polymeren**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Heiko Schmitz
geboren in Krefeld

Mainz, 1999

Tag der mündlichen Prüfung:
22. Dezember 1999

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine neue Methode zur Berechnung der Lebensdauern von Ortho-Positronium in Polymeren beschrieben. Zur Auswertung von Positronium-Annihilations-Experimenten wurde bislang ein einfaches Modell verwendet, dessen Gültigkeit im Falle von Polymeren fragwürdig ist. Durch ein verbessertes Modell wird eine realistischere Beschreibung der Lebensdauern möglich. Mit verschiedenen quantenmechanischen Methoden wird eine Näherung für das Wechselwirkungspotential des Positroniums mit der Polymermatrix bestimmt. Die Elektronendichte im Polymer wird mit quantenchemischen Rechnungen ermittelt, während die Polymerstruktur selbst mit Molekulardynamik-Simulationen auf atomistischer Ebene berechnet wird. Die Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode gestattet es dann, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit und daraus die Lebensdauer von Ortho-Positronium in den zum freien Volumen gehörenden Löchern im Polymer zu berechnen. Diese werden mit Ergebnissen aus Positronium-Annihilations-Experimenten verglichen. Wenn sie übereinstimmen, läßt sich schließen, daß die zugrundeliegenden simulierten Polymerkonfigurationen in Bezug auf das freie Volumen ein realistisches Abbild des realen Polymers sind. Da die Positionen der Atome in der Simulation bekannt sind, wird das freie Volumen mit der Gittermethode bestimmt und mit einem Clusteralgorithmus zu Löchern zusammengefaßt, die dann geometrisch analysiert werden. So können Informationen über Gestalt, Größe und Verteilung der Löcher gewonnen werden, die weit über das bislang verwendete Standardmodell hinausgehen. Es zeigt sich, daß einige der Annahmen des Standardmodells nicht erfüllt sind.

Die Möglichkeiten des neuen Verfahrens werden an Polystyrol und Bisphenol-A-Polycarbonat demonstriert. Experimentelle Lebensdauerspektren können gut reproduziert werden. Es wurden umfangreiche Analysen des freien Volumens durchgeführt. Im Falle des Polystyrols wurde auch seine Temperaturabhängigkeit untersucht.

Des weiteren werden Simulationen zur Diffusion von Kohlendioxid in Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen und Drücken präsentiert. Die Berechnung von Diffusionskoeffizienten in NpT -Simulationen wird diskutiert; es wird eine Methode dargestellt, die die Berechnung der Verschiebung der Teilchen in ungefalteten Koordinaten erlaubt, auch wenn die Größe der Simulationszelle fluktuiert, weil eine automatische Druckkontrolle verwendet wird. Damit werden Diffusionskoeffizienten ermittelt. Außerdem wird der Frage nachgegangen, welche Löcher die Kohlendioxidmoleküle besetzen. Dies ist von der experimentellen Seite interessant, weil häufig gasbeladene Polymere durch Positronium untersucht werden, um die Anzahldichte der Löcher zu bestimmen; diese wird wiederum benötigt, um aus dem mittleren Volumen eines Loches das gesamte freie Volumen zu berechnen.

Summary

In this work, a new method for the calculation of the lifetime of ortho-positronium in polymers is presented. Until now, a simple model has been used to analyze positronium annihilation experiments. Its applicability to polymers is questionable. The improved model of this work leads to a more realistic description of the lifetimes. An approximation of the interaction potential between positronium and the polymer is obtained by several quantum-mechanical methods. The electron density in the polymer is calculated by quantum-chemical techniques. The structure of the polymer itself is obtained from atomistic molecular dynamics simulations. The density and from it the lifetimes of positronium in the free volume holes is calculated with the path-integral Monte Carlo method. The lifetime spectrum is compared with experimental results. The good agreement found leads to the conclusion that the underlying polymer configurations are a realistic representation of the bulk polymer.

Since the positions of the atoms are known in a simulation, the free volume can be obtained using a grid method. The grid points belonging to a hole are collected with a cluster algorithm. The holes are analyzed geometrically yielding information about their shape, their size, and their distribution, which goes far beyond the analysis possible with the standard model. The results clearly show that some of its assumptions are not fulfilled.

The power of the new method is demonstrated with two examples: polystyrene and bisphenol-A-polycarbonate. Experimental lifetime spectra are well reproduced. An extensive analysis of the free volume is given, which includes, in the case of polystyrene, the temperature dependence as well.

Some simulations of the diffusion of carbon dioxide in polystyrene at several temperatures and pressures are presented. The problem of calculating diffusion coefficients in NpT ensembles is addressed. A method is described, which allows the evaluation of the displacement of the diffusing particles in unfolded coordinates, even if a manostat that rescales the simulation box is used. It is applied to calculate the diffusion coefficients. The pattern of hole occupation by carbon dioxide is also investigated, because of its importance for positronium annihilation experiments, which estimate the hole number density by measuring polymers loaded with gas.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
1.1	Motivation	9
1.2	Die Positronium-Annihilations-Spektroskopie	10
1.2.1	Aufbau und Auswertung des Experiments	10
1.2.2	Das Standardmodell der PAS	12
1.2.3	Kritik am Standardmodell	17
1.3	Übersicht	17
2	Berechnung von Positronium-Lebensdauern	19
2.1	Die Erzeugung der Polymerkonfigurationen	22
2.2	Das Wechselwirkungspotential von Positronium und Polymer	22
2.2.1	Die VAN-DER-WAALS-Anziehung	24
2.2.2	PAULI-Abstoßung	25
2.2.3	Der Positronium-Atom-Streuquerschnitt	26
2.3	Die Elektronendichte in der Polymermatrix	27
2.4	Die Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode	29
2.4.1	Beschreibung	29
2.4.2	Implementierung	31
2.4.3	Validierung	32
3	Lochanalyse von Polymeren	35
3.1	Das freie Volumen	35
3.2	Überblick über Methoden zur Lochanalyse	36
3.2.1	Tesselation	36
3.2.2	Die Gittermethode mit Clusteralgorithmus	37

3.3	Validierung des Analyseprogramms	37
3.3.1	Einfluß der Gitterkonstanten	38
3.3.2	Einfluß der Sondengröße	39
3.3.3	Korrelation der Polymer-Konfigurationen	40
3.4	Geometrische Eigenschaften des freien Volumens	42
4	Diffusion von CO₂ in Polystyrol	45
4.1	Simulationsmethode	45
4.2	Diffusion	46
4.2.1	Diffusionskoeffizienten in NpT -Simulationen	46
4.2.2	Ergebnisse der Simulationen	49
4.3	Aufenthaltsorte des Kohlendioxids	50
5	Anwendung der Methode	57
5.1	Beispiel 1: Polystyrol	57
5.1.1	Erzeugung der Konfigurationen	57
5.1.2	Positronium-Lebensdauern	60
5.1.3	Freies Volumen	63
5.2	Beispiel 2: Polycarbonat	72
5.2.1	Positronium-Lebensdauern	72
5.2.2	Freies Volumen	73
6	Zusammenfassung und Ausblick	77
A	Das YASP-Kraftfeld	79
B	Quantenchemische Methoden	81
C	Diffusion im NpT-Ensemble	83
D	Verzeichnis der Symbole	85
	Literaturverzeichnis	89
	Abbildungsverzeichnis	97
	Tabellenverzeichnis	99

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Die Erforschung und Weiterentwicklung von Polymeren ist ein aktueller Forschungsgegenstand von Chemie und Physik. Eine wichtige Rolle spielt das Verständnis ihrer Materialeigenschaften, die oft sehr subtil von der mikrochemischen Struktur des Polymers abhängen. In der Theorie wird häufig das Konzept des *freien Volumens* verwendet, um das Verhalten mechanischer und thermodynamischer Größen zu erklären. Unter dem freien Volumen versteht man den zwischen den Polymeratomen liegenden Raum, der idealisiert als leer betrachtet werden kann.¹ Anders als in kristallinen Festkörpern mit ihrer geordneten atomaren Struktur ist das freie Volumen in amorphen Polymeren normalerweise sehr unregelmäßig geformt. Die Konnektivität der Kette und die Wechselwirkung der Atome untereinander verhindern, daß der Raum vollständig ausgefüllt wird. Es verbleibt ein freies Volumen zwischen den Atomen, das bei normalen Dichten, bei denen in der Regel keine Perkolations auftritt, in voneinander getrennte abgeschlossene Bereiche zerfällt, die als *Löcher* bezeichnet werden. Es ist das Ziel zahlreicher Experimente und Theorien, für verschiedene Materialien Informationen über Form, Größe, Verteilung und Gesamtvolumen der Löcher zu erhalten. Traditionelle experimentelle Methoden zur Untersuchung des freien Volumens sind Photochrom- und Fluoreszenz-Spektroskopie [1, 2] und Kleinwinkelbeugung [3], die jedoch Nachteile haben. Während Kleinwinkelbeugung bei Löchern, die kleiner als 1 nm sind, problematisch wird, stört die Fluoreszenzspektroskopie das System durch das Einfügen einer relativ großen Sonde [4]. Daher wird heutzutage zur Messung von Polymeren am häufigsten die Positronium-Annihilations-Spektroskopie verwendet. Als Sonde wird dabei Positronium verwendet, das mit seinem geringen Durchmesser von etwa 0,1 nm sehr kleine Löcher vermessen kann und wegen seiner geringen Masse von

¹In Abschnitt 3.1 werden exakte Definitionen diskutiert.

zwei Elektronenmassen die Umgebung wenig beeinflusst.

Eine Schwierigkeit der Methode ist die Interpretation der Meßergebnisse. Aus den gemessenen Positronium-Lebensdauern soll auf Eigenschaften der Löcher geschlossen werden. Dazu wird bislang ein Modell verwendet, das viele zum Teil extrem vereinfachende Annahmen enthält. Dadurch läßt sich zwar ein einfacher analytischer Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Lochgröße herstellen, aber die Qualität der abgeleiteten Ergebnisse ist fragwürdig. Außerdem gibt das Modell auf gewisse Fragestellungen, z. B. nach der Form der Löcher, keine Antwort. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein verbessertes Modell entwickelt werden, das es erlaubt, für Polymere, die atomistisch im Computer simuliert werden, die zu erwartenden Lebensdauer-Spektren zu berechnen, so daß unmittelbar Zugriff auf die atomare Struktur des freien Volumens besteht.

1.2 Die Positronium-Annihilations-Spektroskopie

Bei der Positronium-Annihilations-Spektroskopie (PAS) wird zur Messung des freien Volumens der Zusammenhang zwischen der Lebensdauer von Positronium und der Größe des Loches, in dem es sich befindet, ausgenutzt. Die Methode wurde ursprünglich für kristalline Festkörper und Flüssigkeiten entwickelt [5], wird heutzutage aber auch auf Polymere angewandt.

Grundlage ist die *Pick-Off*-Annihilation von Positronium (Ps). Es wird in ein Loch im Polymer gebracht und annihiliert durch Kollision mit einem Elektron aus der „Wand“ des Loches. Anschaulich ist unmittelbar klar, daß die Wahrscheinlichkeit für eine solche Kollision um so größer ist, je kleiner das Loch ist. Daher ergeben größere Löcher längere Lebensdauern.

1.2.1 Aufbau und Auswertung des Experiments

In der Praxis wird ein β^+ -Strahler mit der zu messenden Substanz in Kontakt gebracht. Meist verwendet man Na^{22} , das unter Emission eines Positrons in den kurzlebigen angeregten Zustand Ne^{22*} übergeht. Dieser zerfällt innerhalb von 3 ps und sendet dabei ein Gammaquant mit einer Energie von 1,28 MeV aus. Wird dieses detektiert, beginnt die Messung der Lebensdauer. Wenn das Positron zu einem späteren Zeitpunkt mit einem Elektron annihiliert, werden zwei Photonen mit einer Energie von je 511 keV frei. Trifft eines davon auf das Zählrohr, wird die Zeitmessung angehalten und die Lebensdauer registriert.

Das Positron aus dem β^+ -Zerfall dringt in das Präparat ein und wird schnell thermalisiert. Ein großer Teil der Positronen zerstrahlt zu diesem Zeitpunkt mit Elektronen aus der Umgebung, was eine kurzlebige Komponente im Lebensdauerspek-

trum erzeugt. Einige Positronen jedoch verbinden sich mit einem Elektron zu Positronium, einem dem Wasserstoff analogen Pseudoatom (Bild 1.1(a)). Dies ist nur in einem schmalen Bereich von Positron-Energien (Positronium-Bildungslücke) möglich [5]. Das Positronium wird während seiner Diffusion durch das Material in Bereichen niedriger Elektronendichte eingefangen; diese werden als Löcher interpretiert. Es existiert in zwei Spinzuständen: Para-Positronium (p-Ps) mit Spin 0 und Ortho-Positronium (o-Ps) mit Spin 1. Die Para-Variante zerfällt über einen Zwei-Photonen-Prozeß, dessen Zeitkonstante im Vakuum bei 0,125 ns liegt. Beim o-Ps ist dieser Kanal aus Drehimpulserhaltungsgründen verboten. Es kann nur in eine ungerade Zahl von Photonen zerfallen. Da ein Ein-Photonen-Zerfall aus Impulserhaltungsgründen nicht möglich ist, kommt als wahrscheinlichster Zerfallskanal ein Drei-Photonen-Prozeß in Betracht. Dieser ist jedoch um einen Faktor von der Größenordnung der Feinstrukturkonstante unwahrscheinlicher, als der Zwei-Photonen-Prozeß.² Die Lebensdauer von o-Ps im Vakuum ist 140 ns.

In Materie gibt es jedoch die Möglichkeit der *Pick-Off*-Annihilation, bei der das Positron mit einem Elektron aus der umgebenden Matrix annihiliert, was die Lebensdauer drastisch auf typischerweise einige Nanosekunden verringert (Bild 1.1(b)). Im Spektrum erwartet man also drei getrennte Komponenten: Den Zerfall der Positronen, den Zerfall von p-Ps und die *Pick-Off*-Annihilation des o-Ps. Dessen Zerfallszeit wird als τ_3 bezeichnet und ist für die PAS entscheidend. Sie hängt von Form und Größe des Loches ab, in dem das Ps vernichtet wurde.

Die Auswertelektronik liefert als Ergebnis ein Histogramm der beobachteten Lebensdauern $N(t)$ (Bild 1.2). Es entsteht durch die Überlagerung der von den verschiedenen Zerfallsprozessen herrührenden Exponentialterme. Im Falle dreier Komponenten gilt

$$N(t) = \sum_{i=1}^3 I_i \exp(-t/\tau_i). \quad (1.1)$$

Wenn die Zerfallszeiten τ_i genügend weit auseinander liegen, können sie mitsamt den zugehörigen Intensitäten I_i gut aus $N(t)$ berechnet werden. Für diese Aufgabe gibt es erprobte Software, z.B. PATFIT88 [7]. Das auf diese Art berechnete τ_3 wird dann mittels des unten beschriebenen Standardmodells in ein mittleres Lochvolumen umgerechnet, während aus I_3 die Anzahldichte der Löcher bestimmt wird. Das Produkt ergibt das mittlere freie Volumen.

In Wirklichkeit ist τ_3 aber keine fest definierte Zeit, da die Annihilation in vielen verschiedenen Löchern stattfindet, die entsprechend verschiedene Zerfallszei-

²Das genaue Verhältnis der Lebensdauern ist [6]

$$\frac{\tau_p}{\tau_o} = \frac{4}{9\pi}(\pi^2 - 9)\alpha \approx \frac{1}{8}\alpha.$$

ten hervorbringen. Für die Komponente τ_3 gibt es dann eine Verteilung $I_3(\tau_3)$,³ so daß $N(t)$ als quasi-kontinuierliche Überlagerung von Exponentialfunktionen geschrieben werden muß

$$N(t) = \int d\tau \frac{I(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau}, \quad \text{mit } I(\tau) = \sum_{i=1}^3 I_i(\tau). \quad (1.2)$$

Nur wenn die Verteilungen I_i scharfe Maxima haben, so daß sie näherungsweise als δ -Funktionen angesehen werden können, kann die diskrete Zerlegung angewendet werden. Ist die Verteilung breiter oder ist man an der Verteilung der Lochgrößen interessiert, muß $N(t)$ mit Hilfe einer numerischen inversen LAPLACE-Transformation in $I(\tau)$ umgerechnet werden. Diese Transformation ist nicht immer stabil, und die Genauigkeit der dazu verwendeten Programme CONTIN [8, 9] und MELT [10] ist in der Literatur umstritten [11–13]. Es wurde zum Beispiel gezeigt, daß die Analyse eines Spektrum aus normalverteilten Zerfallszeiten keine Normalverteilung ergibt. Abgesehen davon gibt es auch Probleme mit der Auflösung der Detektoren, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

1.2.2 Das Standardmodell der PAS

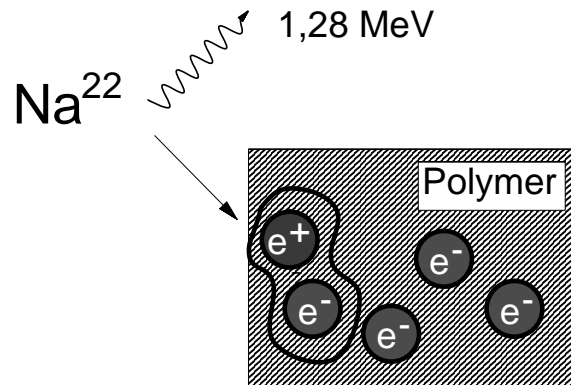
Bei praktisch allen PAS-Experimenten wird zur Auswertung ein einfaches Modell verwendet, das von TAO [5] für Flüssigkeiten entwickelt und von JEAN auf Polymere übertragen wurde [4]. Es soll im folgenden das *Standardmodell* der PAS genannt werden.

Aus der Quantenelektrodynamik ist bekannt, daß die Zerfallsrate $1/\tau_3$ von Ps proportional zum Überlapp der Elektronendichte ρ_{el} mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi_{e^+}|^2$ des Positrons ist. Es gilt

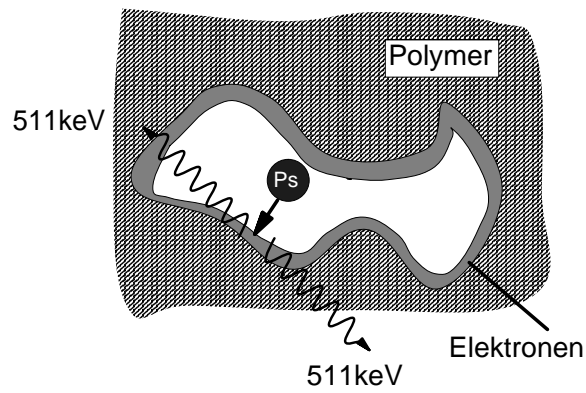
$$1/\tau_3 = \pi r_e^2 c \int d^3 r |\Psi_{e^+}|^2 \rho_{\text{el}}. \quad (1.3)$$

Hierbei ist $r_e = 2,82 \cdot 10^{-15}$ m der klassische Elektronenradius und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Um das Integral auszurechnen macht das Standardmodell folgende Annahmen:

³Entsprechendes gilt auch für die beiden anderen Komponenten τ_1 und τ_2 .



(a) Entstehung des Positroniums durch Einfang eines Elektrons.



(b) Vernichtung des Positroniums durch Zusammentreffen mit einem Elektron aus der Polymermatrix.

Bild 1.1: Schematische Darstellung der Positronium-Annihilations-Spektroskopie.

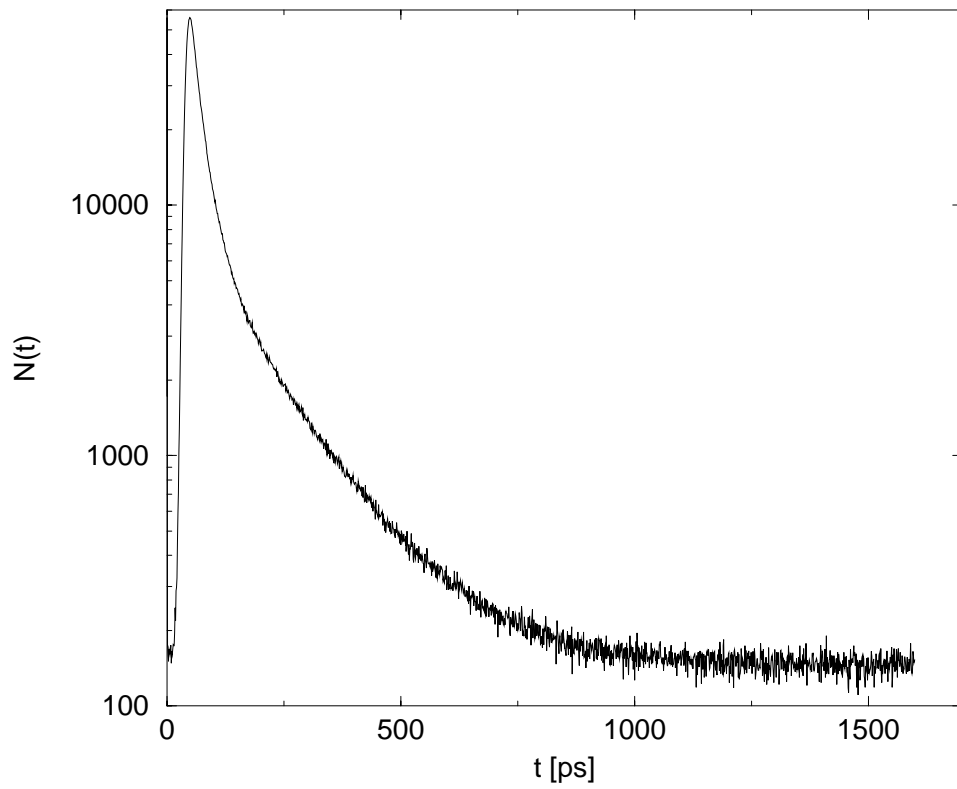


Bild 1.2: Typisches Histogramm der Lebensdauern, das in einem PAS-Experiment gemessen wurde [14].

1. Positronium ist ein punktförmiges Teilchen ohne innere Struktur.
2. Die Löcher sind kugelförmig und werden von einer harten Wand begrenzt.
3. Die Elektronen der Matrix erzeugen eine homogene Elektronendichte ρ_0 in einer Schicht der Dicke ΔR auf der Wand.
4. Die Temperatur ist so gering, daß sich das Ps hinsichtlich der Translation im Grundzustand befindet.⁴

Aus Annahme 1 folgt, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Positrons gleich der des punktförmigen Positroniums gesetzt werden kann, das heißt $\Psi_{\text{Ps}} = \Psi_{e^+}$. Mit den Annahmen 2 und 4 läßt sich die Wellenfunktion im Grundzustand leicht berechnen, da es sich um ein Teilchen im sphärischen Potentialkasten handelt. Das Ergebnis ist

$$\Psi_{\text{Ps}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi R_0}} \frac{1}{r} \sin \frac{\pi r}{R_0}, & r \leq R_0 \\ 0, & r > R_0 \end{cases}. \quad (1.4)$$

Die Elektronendichte ergibt sich aus Annahme 3 (siehe Bild 1.3) als

$$\rho_{\text{el}} = \begin{cases} \rho_0, & R < r < R_0 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}. \quad (1.5)$$

Damit kann das Integral in Gl. (1.3) ausgerechnet werden:

$$1/\tau_3 = \frac{1}{2} r_e^2 c \rho_0 \left(\frac{2\pi\Delta R}{R + \Delta R} - \sin \frac{2\pi\Delta R}{R + \Delta R} \right). \quad (1.6)$$

Das Standardmodell besitzt zwei freie Parameter, nämlich ρ_0 und ΔR . Der Vorfaktor in Gl. (1.6) ist die Zerfallsrate von Ps in der Elektronenschicht. Hierfür wird 2 ns^{-1} eingesetzt, der spingemittelte Wert der Vakuumzerfallsraten [4].⁵ Daraus ergibt sich $\rho_0 = 2,67 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$. Der verbleibende Parameter ΔR wird dadurch bestimmt, daß für Materialien, deren Lochgrößen anderen Meßmethoden zugänglich sind, die Ergebnisse mit PAS-Daten verglichen werden. Der durchweg verwendete Wert ist $\Delta R = 0,1656 \text{ nm}$ [4]. Gleichung (1.6) ist die gesuchte Beziehung zwischen der Lebensdauer und dem Lochradius. Mit ihrer Hilfe können auch Lebensdauererteilungen in Lochgrößenverteilungen umgerechnet werden.

⁴Innere angeregte Zustände werden auf Grund von Annahme 1 nicht berücksichtigt.

⁵Die Raten sind 8 ns^{-1} im Singulett und $0,007 \text{ ns}^{-1}$ im Triplett. Der Mittelwert ist also etwa ein Viertel des Singulettwerts.

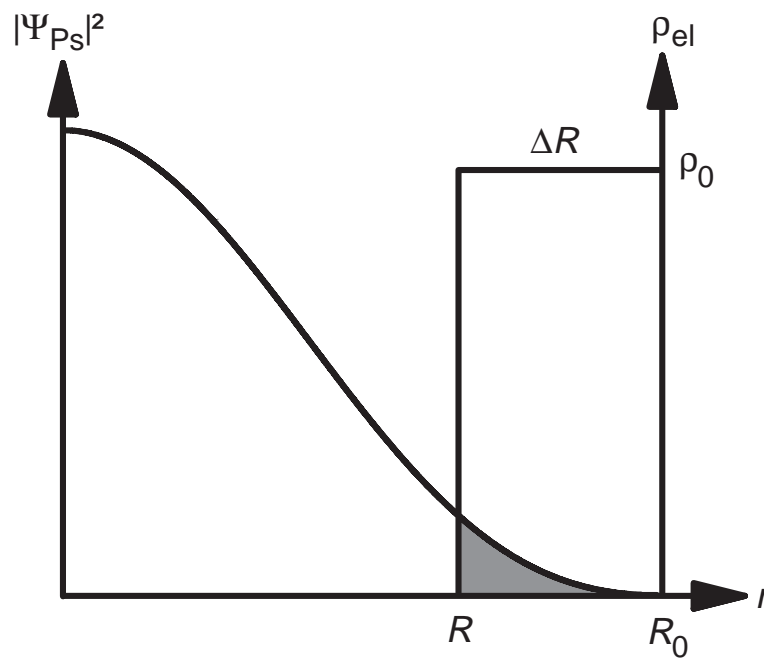


Bild 1.3: Skizze des Standardmodells der PAS. Die Elektronendichte ρ_{el} ist in einer Schicht der Dicke ΔR konstant. $|\Psi_{Ps}|^2$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ps im Grundzustand.

1.2.3 Kritik am Standardmodell

Wenn es auf Polymere angewandt wird, hat das Standardmodell gravierende Mängel, die eine Verbesserung dringend erforderlich machen. Die Annahme sphärischer Löcher ist zwar bei vielen Festkörpern und niedermolekularen Flüssigkeiten recht gut erfüllt, nicht aber in Polymeren. Eine Untersuchung von Polymeren durch Computersimulationen, die in Kap. 3 detaillierter beschrieben wird, zeigt, daß die Löcher extrem unregelmäßig geformt sind [15]. Dies wird auch bei Betrachtung der Asphärizität deutlich, die ein Maß für die Abweichung von der Kugelform ist. Sie liegt in Polystyrol bei etwa 0,5, während man für perfekte Kugeln einen Wert von 0 erwartet. Es gibt eine Erweiterung des Modells auf Ellipsoide [16], die jedoch trotz des erheblichen mathematischen Aufwandes den realen geometrischen Formen nicht gerecht wird. Da bei gegebenem Volumen die Oberfläche ihr Minimum bei der Kugelform annimmt, ist davon auszugehen, daß das Standardmodell zu große Lebensdauern liefert beziehungsweise die Lochvolumina unterschätzt.

Ein weiteres Problem ist das Wechselwirkungspotential zwischen Ps und der Polymermatrix. Es wird durch eine harte Wand modelliert, um eine einfache analytische Lösung der Schrödingergleichung zu ermöglichen, repräsentiert aber nur unzureichend das tatsächliche Potential, bei dem die Kräfte von einer Vielzahl von Einzelatomen ausgehen. Auch eine bereits durchgeführte Erweiterung auf Potentialtöpfe endlicher Tiefe liefert keine deutliche Verbesserung [17, 18].

Schließlich ist noch zu beanstanden, daß bei Raumtemperatur angeregte Zustände mit signifikanter Wahrscheinlichkeit besetzt sein können. Die Energiedifferenz zwischen dem translatorischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand im Standardmodell ist gleich $k_B T$ bei einem Lochradius von etwa 2,8 nm.⁶

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein erweitertes Modell der Positronium-Vernichtung entwickelt.

1.3 Übersicht

Nachdem die Notwendigkeit eines verbesserten Modells der Positronium-Annihilation dargelegt wurde, beschäftigt sich Kapitel 2 mit der Entwicklung der einzelnen Komponenten eines neuen Modells, das das Wechselwirkungspotential von Ps und Polymer, die Elektronendichte im Polymer und die Berechnung der Zerfallsrate des Positroniums umfaßt. In Kapitel 3 werden Methoden zur Bestimmung und Charakterisierung des freien Volumens in simulierten Polymeren dar-

⁶Die Energieniveaus im sphärischen Potentialtopf sind $E = (k^2 \hbar^2)/(2m)$, wobei k dadurch bestimmt ist, daß $z = kR_0$ eine Nullstelle der BESSEL-Funktion ist [19]. Die beiden niedrigsten Nullstellen sind $z_0 = \pi$ und $z_1 = 4,49$. Damit ist die Anregungsenergie $\Delta E = \frac{\hbar^2}{2mR_0^2}(z_1^2 - z_0^2)$.

gestellt. Kapitel 4 behandelt die Diffusion von Kohlendioxid in Polystyrol, die in Simulationen untersucht wurde. Diese ist für PAS-Experimente relevant, die häufig mit kohlendioxidbeladenen Polymeren durchgeführt werden. Im letzten Kapitel wird die Leistungsfähigkeit der entwickelten Methode an zwei experimentell gut untersuchten Polymeren, nämlich Polystyrol und Bisphenol-A-Polycarbonat, demonstriert.

Kapitel 2

Berechnung von Positronium-Lebensdauern

Aufgrund der beschriebenen Mängel des Standardmodells ist die Entwicklung eines weniger vereinfachenden Modells der Positroniumvernichtung unumgänglich, wenn man Lebensdauern in realen Löchern in amorphen Polymeren berechnen will. Ein Nachteil der im folgenden beschriebenen Methode ist allerdings, daß sie keine einfache analytische oder gar umkehrbare Beziehung zwischen Lochgröße und beobachteter Lebensdauer liefert. Dies ist bei der Komplexität des Problems aber auch nicht zu erwarten.

Die wesentlichen Vereinfachungen des Standardmodells sind die Kugelform der Löcher, das unendlich hohe Wandpotential, die homogene Elektronenschicht und eine Temperatur von 0 K. Im Rahmen des neuen Modells werden realistischere Beschreibungen für das Potential und die Elektronendichte entwickelt, die die atomare Struktur des Polymers berücksichtigen. Mit Hilfe eines numerischen Verfahrens wird dann die Lebensdauer in beliebig geformten Löchern bei endlicher Temperatur berechnet. Es werden folgende Annahmen gemacht:

1. *Das Positronium wird als Punktteilchen ohne innere Struktur beschrieben.*
Der Durchmesser von Ps ist etwa 0,1 nm, sein Volumen also ungefähr $5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^3$. Dies ist klein im Vergleich zu den betrachteten Löchern, deren Volumen in der Größenordnung von $0,1 \text{ nm}^3$ liegt.
2. *Die Polymermatrix wird durch die Anwesenheit des Positroniums nicht beeinflusst.*
Ps ist elektrisch neutral und wechselwirkt mit dem Polymer nur über Dispersionskräfte und die PAULI-Abstoßung. Wegen seiner geringen Masse wird dabei aber praktisch kein Impuls auf die Polymeratome übertragen.
3. *Die Polymermatrix ist statisch.*
Obwohl sich die Löcher während der tatsächlichen Lebensdauer von Ps, die

in der Größenordnung von Nanosekunden liegt, verändern können, ist es möglich, einem statischen Loch eine mittlere Lebensdauer zuzuordnen. Insgesamt wird dann über viele Löcher und viele Zeiten gemittelt.

4. *Der Prozeß der Positroniumbildung läuft instantan ab.*

Die Thermalisierung des Positrons, der Einfang eines Elektrons und die Lokalisierung in einem Loch sind im Vergleich zur Lebensdauer sehr schnell abgeschlossen und werden nicht näher betrachtet. Untersuchungen zu diesen Prozessen finden sich z. B. in [20, 21].

5. *Alle Löcher werden mit der gleichen Wahrscheinlichkeit besetzt.*

Der Prozeß der Diffusion des Positroniums durch das Polymer und sein Einfang in Löcher ist im Detail wenig verstanden; aus experimentellen Ergebnissen kann jedoch geschlossen werden, daß das Ps alle freien Löcher im Polymer mit der gleichen Wahrscheinlichkeit aufsucht und nicht die großen Hohlräume bevorzugt, wie es etwa bei Kohlendioxid der Fall ist [22].

Die Annahmen zwei und drei haben zur Folge, daß die Berechnung einer Polymerkonfiguration durch Simulation unabhängig von der eigentlichen Lebensdauerberechnung durchgeführt werden kann, was von großem praktischen Vorteil ist, da bereits berechnete Polymerkonfigurationen nachträglich analysiert werden können. Im Prinzip könnten diese Annahmen aber fallengelassen werden, wenn die Berechnung der Lebensdauer mit der Pfadintegral-Methode in das Molekulardynamik-Programm zur Berechnung der Konfigurationen integriert würde.

Das Vorgehen ist in Bild 2.1 skizziert. Ausgehend von einem Modell des Matrixmaterials, dessen wesentlicher Teil ein atomistisches Kraftfeld ist, wird ein Ensemble von Konfigurationen erzeugt. Dieses Ensemble enthält Information über die mikroskopische Struktur der Matrix. Durch eine Lochanalyse (siehe Abschnitt 3.2) können die Löcher bestimmt werden. Mit Hilfe eines erweiterten Modells der PAS, das in den folgenden Abschnitten beschrieben wird, kann dann die Lebensdauer von Positronium in den Löchern berechnet werden. Daraus erhält man ein Lebensdauerspektrum, das mit Spektren aus dem Experiment verglichen werden kann. Eine gute Übereinstimmung läßt den Schluß zu, daß auch die zugrundeliegenden Konfigurationen die Struktur der Matrix gut wiedergeben. Daher kann nun im letzten Schritt das freie Volumen, das heißt die Löcher, analysiert werden, wobei Information in atomarer Auflösung zur Verfügung steht.

2.1 Die Erzeugung der Polymerkonfigurationen

Um statistische Aussagen über die Positroniumlebensdauer zu bekommen, wird ein ausreichend großes Ensemble mikroskopischer Konfigurationen des Polymers benötigt. Aufgrund der beteiligten kleinen Längenskalen kommt nur eine atomistische Beschreibung der Moleküle in Frage. Das Molekulardynamik(MD)-Programm YASP [23] ermöglicht atomistische Simulationen unter Berücksichtigung molekulinterner und interatomarer Potentiale. Einzelheiten sind in Anhang A zusammengestellt. Die Kraftfeld-Parameter müssen für jede simulierte Substanz speziell entwickelt und angepaßt werden. Da es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Matrixmaterialien um gut untersuchte Polymere handelt (Polystyrol und Polycarbonat), standen die atomistischen Kraftfelder aus anderen Simulationen zur Verfügung. Annahme zwei erlaubt es außerdem auch, bereits berechnete Trajektorien nachzuanalysieren. Dies geschah im Falle des Polycarbonats.

Besonderes Augenmerk ist auf die Systemgröße zu richten. Einerseits wird die Konfiguration um so realistischer, je größer das System ist, andererseits werden lange Simulationszeiten benötigt, damit die Konfigurationen statistisch unabhängig sind. Damit ist gemeint, daß der zeitliche Abstand zweier Konfigurationen größer ist als die Zerfallsdauer der Autokorrelationsfunktion der beteiligten Größen. Die Löcher werden weitestgehend von der lokalen Struktur der Atome bestimmt, deren Korrelation relativ schnell zerfällt. Vollständige statistische Unabhängigkeit, z. B. eine Reorientierung des End-zu-End-Vektors der Ketten, ist bei Polymeren dieser Größe in einer atomistischen Simulation nicht zu erreichen. Für Polystyrol wurden die Korrelationen untersucht, sowie der Einfluß einer Vervierfachung der Systemgröße. Siehe dazu Abschnitt 3.3.3.

2.2 Das Wechselwirkungspotential von Positronium und Polymer

Die Wechselwirkung zwischen Positronium und dem umgebenden Polymer ist ein komplizierter quantenmechanischer Effekt. Sie soll durch ein möglichst einfaches effektives Potential beschrieben werden. Die wichtigsten Beiträge sind die VAN-DER-WAALS-Anziehung, die zwischen zwei beliebigen neutralen Atomen herrscht und mit der inversen sechsten Potenz des Abstands abfällt, und die PAULI-Abstoßung zwischen dem Elektron des Ps und den Hüllenelektronen des Polymers. Diese wird vom Überlapp der Wellenfunktionen bestimmt und fällt daher bei großen Abständen exponentiell ab. Nimmt man vereinfachend an, daß das Potential $V(\mathbf{r})$, dem das Positronium am Ort \mathbf{r} ausgesetzt ist, sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Polymeratome zusammensetzt, kann folgender Ansatz gemacht wer-

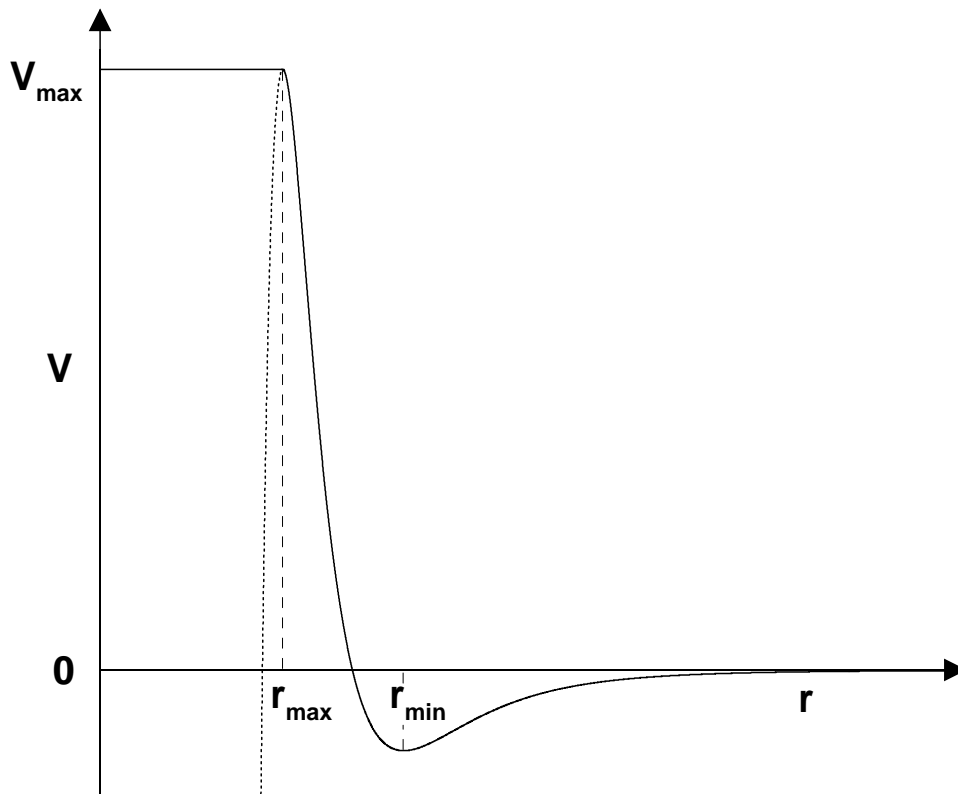


Bild 2.2: Verlauf des modifizierten BUCKINGHAM-Potentials mit Plateau unterhalb von r_{\max} und Minimum bei r_{\min} .

den:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\text{Atome}} V_i(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|), \quad (2.1a)$$

$$V_i(r) = A_i \exp(-r/b_i) - C_i/r^6. \quad (2.1b)$$

Hier sind \mathbf{R}_i die Positionen der Polymeratome und $\{A_i, b_i, C_i\}$ atomspezifische Konstanten. V_i ist das BUCKINGHAM-Potential, dessen Verlauf für den interessanten Parameterbereich ($C/(Ab^6) < 7^7 e^{-7}/6 \approx 125$) in Bild 2.2 skizziert ist. Im Bereich $r < r_{\max}$ ist das Potential stark anziehend. Dieses Verhalten ist unphysikalisch, aber es zeigt sich, daß bei realistischen Parametern die Energiebarriere V_{\max} erheblich höher als $k_B T$ ist, so daß dieser Bereich des Potentials vom Positronium nicht erreicht wird. Die Berechnung des Streuquerschnittes (Abschnitt 2.2.3) ist jedoch problematisch, da die entsprechenden Integrale divergieren. Daher wurde das Potential für Abstände kleiner als r_{\max} auf den konstanten Wert V_{\max} gesetzt. Der Streuquerschnitt ist berechenbar und das Potential hat einen abstoßenden Kern. Die Konstanten $\{A_i, b_i, C_i\}$ sollen nur von der Atomsorte, nicht aber von der chemischen Umgebung des Atoms abhängen. Sie werden mit Hilfe verschiedener theo-

retischer Methoden und experimenteller Ergebnisse bestimmt, die im folgenden beschrieben werden.

2.2.1 Die VAN-DER-WAALS-Anziehung

Der zu r^{-6} proportionale Teil des Potentials gibt die VAN-DER-WAALS-Anziehung zwischen Positronium und Atom wieder. Diese Anziehung ist theoretisch gut untersucht und mit Hilfe der quantenmechanischen Störungstheorie berechenbar [24]. Der Koeffizient C hängt von der Polarisierbarkeit der Atome ab, da es sich um Dispersionswechselwirkungen handelt. Eine oft verwendete Näherung für C zweier Atomsorten X und Y ist [25]

$$C(X,Y) \approx \frac{3}{2} \alpha_X \alpha_Y \frac{E_X E_Y}{E_X + E_Y}; \quad (2.2)$$

hierbei sind α_i die Polarisierbarkeiten und E_i die mittleren Dipolanregungsenergien. Für die Wechselwirkung einer Atomsorte mit sich selbst (X=Y) ergibt sich

$$C(X) = \frac{3}{4} \alpha^2 E. \quad (2.3)$$

Die Polarisierbarkeiten und die Anregungsenergien müssen im allgemeinen dem Experiment entnommen werden. Im Falle des Wasserstoffs (und damit auch des Positroniums) können α und C jedoch analytisch berechnet werden. Es gilt $\alpha_H = \frac{9}{2} a_0^3$, wobei $a_0 = 0,0529 \text{ nm}$ der BOHRsche Radius ist. Aus Skalenargumenten folgt unmittelbar $\alpha_{Ps} = 2^3 \alpha_H = 36 a_0^3$. Aus der Anwendung der Störungstheorie zweiter Ordnung ergibt sich $C(H) = z a_0^6 E_0$, wobei $E_0 = 27,2 \text{ eV}$ die atomare Energieeinheit („Hartree“) ist und $z \approx 6,47$ ein numerischer Faktor. Auch diese Größe läßt sich für Positronium reskalieren: $C(Ps) = 2^5 \cdot C(H)$. Durch Einsetzen in Gl. (2.3) ergibt sich $E_H = \frac{16}{243} z E_0$ und $E_{Ps} = E_H/2$. Benutzt man nun Gl. (2.2), so folgt

$$C_H = C(H,Ps) = \frac{16}{3} C(H) = 1,987 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^6 \text{ kJ/mol}. \quad (2.4)$$

Während C_H praktisch exakt bekannt ist, muß für Kohlenstoff und Sauerstoff auf experimentelle Daten und Ergebnisse von Näherungsrechnungen zurückgegriffen werden. Man benötigt die Polarisierbarkeiten, die für viele Elemente berechnet wurden [26], und die mittlere Dipolanregungsenergie. Diese wird aus Spektraltabellen [27] berechnet, indem die zu den Wellenlängen λ der Dipolübergänge gehörenden Energien $E = hc/\lambda$ mit den Intensitäten der Linien gewichtet werden. Die Werte, die sich ergeben, sind in Tab. 2.1 zusammengefaßt.

Eine alternative Formel zu Gl. (2.2) wird in [28] genannt:

$$C(X,Y) = \frac{3}{2} \frac{\alpha_X \alpha_Y}{\sqrt{\alpha_X/n_X + \alpha_Y/n_Y}}. \quad (2.5)$$

Hierbei ist n_i die effektive Zahl der Valenzelektronen. Es stellt sich heraus, daß die so berechneten Koeffizienten um weniger als 10% von den Werten in Tab. 2.1 abweichen.

Element	$\alpha_X [a_0^3]$	$E_X [E_0]$	$C_X [E_0 a_0^6]$	$C_X [10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{nm}^6]$
H	4,5	0,426	34,5	1,99
C	11,889	0,440	92,14	5,31
O	5,418	0,506	43,86	2,53

Tabelle 2.1: Parameter Ps-Atom-Wechselwirkung für einige Elemente. α_X ist die Polarisierbarkeit, E_X die mittlere Dipolenergie und C_X der Koeffizient des r^{-6} -Potentials zwischen dem Atom und Positronium. E_0 und a_0 bezeichnen die atomaren Einheiten von Energie und Länge (Hartree bzw. Bohr).

2.2.2 PAULI-ABSTOßUNG

Der exponentielle Term stellt die PAULI-Abstoßung dar, die aus dem Überlapp der Positronium- und der Atom-Elektronenwellenfunktion resultiert. Nimmt man von beiden an, daß sie im wesentlichen exponentiell mit einer Abklinglänge l abfallen, das heißt $\psi \propto \exp(-r/l)$, und daß die Abstoßungsenergie proportional zum Überlapp ist, so gilt für das Atom i

$$\frac{1}{b_i} = \frac{1}{l_{\text{Ps}}} + \frac{1}{l_i}. \quad (2.6)$$

Für das Positronium ist $l_{\text{Ps}} = 2a_0$, während bei gewöhnlichen Atomen l_i im wesentlichen von der äußeren Elektronenschale bestimmt wird. Ein empirischer Ansatz für die Einelektronenwellenfunktionen geht auf SLATER zurück [29]:

$$\phi = N \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n'-1} \exp \left(-\frac{Z - \xi}{n'} \frac{r}{a_0} \right) \Rightarrow l = \frac{n'}{Z - \xi} a_0. \quad (2.7)$$

Hierin ist N ein Normierungsfaktor und n' die modifizierte Hauptquantenzahl, die der wirklichen Hauptquantenzahl n zugeordnet ist. Für $n = 1, 2, 3$ stimmen beide überein ($n' = n$). Z ist die Kernladungszahl und ξ eine Abschirmungskonstante, die von den übrigen Elektronen abhängt. Zur Bestimmung von ξ dienen die SLATER-Regeln [30]. Die Werte für Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff befinden sich in Tab. 2.2.

Damit sind zwei der drei Potentialparameter bekannt. Über A_i , also den Vorfaktor des PAULI-Abstoßungsterms, lassen sich ohne weiteres keine Aussagen machen. Daher wird hier auf Experimente zurückgegriffen, in denen der Streuquerschnitt gemessen wurde.

Element	e^- -Konf.	Z	ξ	n'	l_i/a_0	b_i [nm]
H	1s	1	0	1	1,000	0,0353
C	$1s^2 2s^2 p^2$	6	2,75	2	0,615	0,0249
O	$1s^2 2s^2 p^4$	8	3,45	2	0,440	0,0190

Tabelle 2.2: Abklinglängen l der Wellenfunktionen der äußeren Elektronen bei verschiedenen Elementen nach den SLATER-Regeln. ξ und n' beziehen sich auf die äußeren Elektronen, also auf 1s bei H und auf 2p bei C und O.

2.2.3 Der Positronium-Atom-Streuquerschnitt

Die experimentelle Herstellung von Positroniumstrahlen ist heutzutage Routine [31]. Der elastische Streuquerschnitt von Positronium mit Atomen wurde für zahlreiche Atomsorten gemessen. Insbesondere im Grenzfall niedriger Energien liefert er Informationen über das Wechselwirkungspotential der beiden Teilchen.

Im allgemeinen ist der elastische Streuquerschnitt eines Teilchens mit Wellenzahl k am sphärisch symmetrischen Potential $V(r)$ durch

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta |f(\theta, k)|^2 \quad (2.8)$$

gegeben. Dabei ist θ der Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Teilchen und $f(\theta, k)$ die vom Potential abhängende Streuamplitude. Im Rahmen der BORNschen Näherung, die für „schwache“ Potentiale gilt, ergibt sich ein einfacher Ausdruck für die Streuamplituden:

$$f(\theta, k) = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{K} \int_0^\infty dr r V(r) \sin Kr, \quad K := 2k \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.9)$$

Daraus folgt der Streuquerschnitt

$$\sigma = \frac{4\pi m^2}{k^2 \hbar^4} \int_0^\pi d\theta \cot \theta/2 \left| \int_0^\infty dr r V(r) \sin Kr \right|^2. \quad (2.10)$$

Hier zeigt sich ein Vorteil des modifizierten BUCKINGHAM-Potentials: Es tritt keine Divergenz im Integral für $r \rightarrow 0$ auf. Der Rechenaufwand verringert sich noch ein wenig, wenn man skalierte Größen verwendet:

$$V = V_0 \cdot \tilde{V}(\tilde{r}); \quad \tilde{r} := r/r_0; \quad \tilde{k} = r_0 \cdot k. \quad (2.11)$$

Damit wird Gl. (2.10) zu

$$\sigma = V_0^2 r_0^6 \frac{4\pi m^2}{\tilde{k}^2 \hbar^4} \int_0^\pi d\theta \cot \theta/2 \left| \int_0^\infty d\tilde{r} \tilde{r} \tilde{V}(\tilde{r}) \sin \tilde{K} \tilde{r} \right|^2. \quad (2.12)$$

Im Falle des BUCKINGHAM-Potentials (Gl. (2.1)) ist $\tilde{V}(\tilde{r}) = e^{-\tilde{r}} - \tilde{c}/\tilde{r}^6$ mit $V_0 = A_i$, $r_0 = b_i$, $\tilde{c} = C_i/(A_i b_i^6)$. Für gegebene Energie $E = (\hbar k)^2/(2m)$ und

Potentialparameter A_i, b_i, C_i kann somit leicht der Streuquerschnitt σ berechnet werden. Da die Werte von b_i und C_i bekannt sind, muß nur noch A_i so variiert werden, daß sich der experimentell gemessene Streuquerschnitt ergibt. Experimentelle Daten sind für eine Reihe atomarer Ziele verfügbar. Für elementaren Wasserstoff gibt es umfangreiche Messungen und auch theoretische Untersuchungen [32, 33]; Garner *et. al.* haben Messungen für zahlreiche andere Atome und Moleküle durchgeführt [34]. Mit den in Tab. 2.3 gegebenen Werten wurden die fehlenden Potentialparameter berechnet. Für die bei Polystyrol und Polycarbonat benötigten Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff sind sie in Tab. 2.4 zusammengefaßt.

Element	$\sigma [10^{-20} \text{ m}^2]$	$E_\sigma [\text{eV}]$	$A [10^3 \text{ kJ/mol}]$
H	5	10	15,5
C	8	10	190,8
O	9	20	473,6

Tabelle 2.3: Experimentelle Wirkungsquerschnitte [34]. σ ist der totale elastische Wirkungsquerschnitt bei der Energie E_σ . Daraus wurde mit den Parametern aus Tab. 2.1 und Tab. 2.2 der Vorfaktor A des Abstoßungsterms im BUCKINGHAM-Potential berechnet.

Element	$A_i [10^3 \text{ kJ/mol}]$	$b_i [\text{nm}]$	$C_i [10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{nm}^6]$
H	15,5	0,035	1,99
C	190,9	0,025	5,31
O	473,6	0,019	2,53

Tabelle 2.4: Parameter des BUCKINGHAM-Potentials für Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff.

2.3 Die Elektronendichte in der Polymermatrix

Die Elektronendichte ρ_{el} ist eine komplizierte Funktion des Ortes. Sie in großen Molekülen zu berechnen ist die Hauptaufgabe der Quantenchemie. Jedoch sind die Methoden noch nicht so weit entwickelt, daß die Elektronen eines vollständigen Polymers berechnet werden könnten. Um zu einem einfachen Ausdruck für ρ_{el} zu kommen, der schnell auszuwerten ist, wurde die Elektronendichte in einem Dimer der zu untersuchenden Polymersubstanz mit quantenchemischen Methoden berechnet.¹ Danach wurde an diese numerische Dichte, die als Funktion $\rho_{\text{GAUSS}}(\mathbf{x}_i)$ auf einem kubischen Gitter gegeben ist, eine einfache analytische Funktion angepaßt, die analog zur Funktion für das Potential Gl. (2.1) aus Beiträgen der einzelnen

¹Details zu den verwendeten Methoden befinden sich in Anhang B.

Atome aufgebaut ist:

$$\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) = \sum_{\text{Atome}} N_i \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|/a_i). \quad (2.13)$$

Der Ansatz ist damit zu begründen, daß der Radialteil atomarer Elektronenwellenfunktionen als Produkt aus einem Polynom und einem Exponentialterm aufgebaut ist und daß der exponentiell abfallende Anteil bei großen Entfernungen vom Kern dominiert. Die additive Zusammensetzung aus atomaren Termen vereinfacht die Berechnung und erleichtert die Übertragbarkeit auf beliebig lange Polymere. Die Parameter $\{N_i, a_i\}$ sind demnach so anzupassen, daß ρ_{el} auf den Gitterpunkten $\{x_i\}$ möglichst gut die berechnete Elektronendichte wiedergibt. Dazu wird die Zielfunktion

$$f_{\text{Ziel}}(\{N_i, r_i\}) = \sum_{\{x_i\}} (\rho_{\text{GAUSS}}(\mathbf{x}_n) - \rho_{\text{el}}(\mathbf{x}_n))^2 \quad (2.14)$$

mit Hilfe des Simplexalgorithmus [35, 36] minimiert. Zuvor wird das Problem durch folgende Punkte vereinfacht:

1. Für jedes Atom existieren zunächst zwei Parameter N_i und a_i . Es kann aber angenommen werden, daß Atome in gleichen funktionellen Gruppen auch durch die gleichen Parameter beschrieben werden. Dadurch verringert sich die Zahl der freien Parameter auf die doppelte Anzahl der funktional verschiedenen Atomsorten.
2. Aufgrund des Wechselwirkungspotentials kommt das Positronium nicht sehr nahe an den Kern heran. Die Dichte wird also nur in großer Entfernung vom Kern benötigt. Daher können alle Gitterpunkte, deren Abstand zu einem Kern kleiner als ein vorgegebener „Kernradius“ r_c ist², von der Fitprozedur ausgeschlossen werden. Dadurch wird auch dem Umstand Rechnung getragen, daß der Ansatz Gl. (2.13) nur in großen Abständen gilt, während die Dichte in Kernnähe erheblich komplizierter ist.
3. Bei sehr großen Abständen wird ρ_{GAUSS} sehr klein. Hier treten starke Fluktuationen auf, und die Unzulänglichkeit des Basissatzes macht sich bemerkbar. Da solche kleinen Beiträge zur Dichte zu vernachlässigen sind, wurden auch Gitterpunkte, deren berechnete Dichte unterhalb einer Schwelle ρ_{min} lag³, ausgeschlossen.

Auf dem so definierten Teilbereich des Gitters wurden die Zielfunktion minimiert. Die errechneten Parameter sind bei den Anwendungsbeispielen in Kap. 5 aufgeführt.

² r_c hängt im allgemeinen natürlich vom Atom ab und sollte etwa so groß wie der Atomradius zur Bestimmung des freien Volumens (Abschnitt 3.2.2) sein.

³Ein typischer Wert für ρ_{min} ist 10^{-3} nm^{-3} .

2.4 Die Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode

Im Rahmen des neuen Modells ist nun die Lebensdauer von Orthopositronium zu berechnen, das sich im Potential $V(\mathbf{r})$ und in der Elektronendichte ρ_{el} bewegt. Es gilt wie im Standardmodell Gl. (1.3). Benötigt wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Positroniums ρ_{Ps} , die jetzt aber nicht mehr durch eine analytische Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung beschafft werden kann. Stattdessen wird die *Pfadintegral-Monte-Carlo*(PIMC)-Methode verwendet [37], die schon bei der Simulation von Positronium in Flüssigkeiten benutzt wurde [39,40]. Sie ermöglicht eine numerische Bestimmung von ρ_{Ps} . Das quantenstatistische Problem wird auf ein Problem der klassischen statistischen Mechanik abgebildet. Einem quantenmechanischen Teilchen wird dabei ein Ring aus klassischen Teilchen zugeordnet, die mit Federn verbunden sind.

2.4.1 Beschreibung der PIMC-Methode

Mathematisch stellt sich das quantenstatistische Problem wie folgt dar: Gegeben ist der HAMILTON-Operator eines Teilchens

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.15)$$

der die Summe aus den Operatoren der kinetischen und der potentiellen Energie \hat{T} und \hat{V} ist.⁴ Ein kanonisches Ensemble wird durch den kanonischen statistischen Operator

$$\hat{P} = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{Z} \quad \text{mit } Z = \text{Sp} e^{-\beta\hat{H}}, \quad \beta = 1/k_B T \quad (2.16)$$

beschrieben. Gesucht ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens am Ort \mathbf{r} . Sie ist gleich dem Diagonalelement von \hat{P} in der Ortsbasis

$$\rho_{\text{Ps}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \hat{P} | \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{Z} \langle \mathbf{r} | e^{-\beta\hat{H}} | \mathbf{r} \rangle. \quad (2.17)$$

Da \hat{H} die Summe zweier Operatoren ist, kann auf die Exponentialfunktion die TROTTER-Zerlegung [41] angewendet werden:

$$e^{-\beta\hat{H}} = e^{-\beta(\hat{T}+\hat{V})} \approx \left(e^{-\frac{\beta}{n}\hat{T}} \cdot e^{-\frac{\beta}{n}\hat{V}} \right)^n \quad (2.18)$$

Gleichung (2.18) gilt exakt, wenn \hat{T} und \hat{V} kommutieren, was in der Regel nicht der Fall ist, oder im Limes $n \rightarrow \infty$. Eine rigorose Abschätzung [42] liefert für den Fehler

$$\left\| e^{-\beta\hat{H}} - \left(e^{-\frac{\beta}{n}\hat{T}} \cdot e^{-\frac{\beta}{n}\hat{V}} \right)^n \right\| \leq \frac{\beta^2}{2n} \left\| [\hat{T}, \hat{V}] \right\| e^{\|\beta\hat{H}\|}, \quad (2.19)$$

⁴Hier wird nur ein einziges Teilchen betrachtet, eine Verallgemeinerung auf N Teilchen ist jedoch leicht möglich.

wobei $\|\cdot\|$ die Operatornorm ist. Wenn die Zerlegung in Gl. (2.17) eingesetzt wird, ergibt sich nach $(n-1)$ -maligem Einfügen des Einheitsoperators $\mathbf{1} = \int d\mathbf{r}_i |\mathbf{r}_i\rangle\langle\mathbf{r}_i|$ ein Integral über das Produkt von Matrixelementen.

$$\langle\mathbf{r}|e^{-\beta H}|\mathbf{r}\rangle \approx \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{n-1} \langle\mathbf{r}|e^{-\beta\hat{T}/n}e^{-\beta\hat{V}/n}|\mathbf{r}_1\rangle \dots \langle\mathbf{r}_{n-1}|e^{-\beta\hat{T}/n}e^{-\beta\hat{V}/n}|\mathbf{r}\rangle \quad (2.20)$$

Da das Potential nur vom Ort abhängt, wird der Operator \hat{V} direkt angewendet, so daß im Produkt nur Matrixelemente der Exponentialfunktion der kinetischen Energie verbleiben. Diese können analytisch ausgewertet werden:

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{r}|e^{-\beta\hat{T}/n}|\mathbf{r}'\rangle &= \langle\mathbf{r}|\exp\left(-\frac{\beta}{n}\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}\right)|\mathbf{r}'\rangle \\ &= \int d\mathbf{p} \langle\mathbf{r}|\exp\left(-\frac{\beta}{n}\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}\right)|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\mathbf{r}'\rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \exp\left(-\frac{\beta}{n}\frac{p^2}{2m} + \frac{i}{\hbar}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathbf{p}\right) \\ &= \left(\frac{mn}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mn}{2\beta\hbar^2}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2\right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Werden diese Matrixelemente in Gl. (2.20) eingesetzt, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{r}|e^{-\beta\hat{H}}|\mathbf{r}\rangle &= \left(\frac{mn}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3n/2} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{n-1} \\ &\times \exp\left(-\frac{\beta}{n}\sum_{j=1}^n V(\mathbf{r}_j)\right) \exp\left(-\frac{mn}{2\beta\hbar^2}\sum_{j=1}^n (\mathbf{r}_{j-1}-\mathbf{r}_j)^2\right) \\ &= \left(\frac{mn}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3n/2} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{n-1} \\ &\times \exp\left[-\beta\left(\sum_{j=1}^n \frac{V(\mathbf{r}_j)}{n} + \frac{1}{2}m\omega^2\sum_{j=1}^n (\mathbf{r}_{j-1}-\mathbf{r}_j)^2\right)\right], \end{aligned} \quad (2.22)$$

wobei $\omega := \sqrt{n}/\beta\hbar$ ist und $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_n = \mathbf{r}$ gesetzt wurde. Die Zustandssumme Z ist die Spur des kanonischen statistischen Operators, also das Integral über die Diagonalelemente in Gl. (2.22). Sie entspricht formal exakt der *klassischen* Zustandssumme eines Systems von n gleichen Teilchen der Masse m , die sich im Potential $V'(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})/n$ bewegen und ringförmig durch harmonische Federn der Kreisfrequenz ω verbunden sind. Ein quantenmechanisches Teilchen wird also durch eine Art *Perlenkette* klassischer Teilchen dargestellt. Damit ist das Problem auf die Untersuchung eines klassischen kanonischen Ensembles abgebildet, wofür eine Vielzahl von Methoden und Algorithmen zur Verfügung steht. Typischerweise wählt man das Monte-Carlo-Verfahren, weswegen die Methode *Pfadintegral-Monte-Carlo* (PIMC) heißt.

2.4.2 Implementierung der Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode

Die PIMC-Methode wurde mit Hilfe des klassischen METROPOLIS-Verfahrens [43] implementiert. Es basiert darauf, daß wiederholt versucht wird, die Teilchenpositionen zufällig zu verändern. Wenn eine Änderung (ein *Monte-Carlo-Schritt*) die Energie absenkt, wird sie auf jeden Fall akzeptiert, wenn sie zu einer Energieerhöhung um ΔE führt, nur mit der Wahrscheinlichkeit $\exp(-\beta\Delta E)$. Der Zustand danach wird auf jeden Fall als neue Konfiguration gezählt. Es kann gezeigt werden, daß auf diese Weise ein kanonisches Ensemble erzeugt wird [43]. Die MC-Schritte sind hier Verschiebungen der Perlen um einen Vektor, dessen Komponenten zufällig zwischen $-\Delta s$ und $+\Delta s$ gewählt werden, wobei Δs eine vorgegebene Konstante ist. Es werden der Reihe nach alle Perlen bewegt. Jeder Durchgang erzeugt eine neue Konfiguration. Jede ΔN -te Konfiguration wird abgespeichert. Wie im letzten Abschnitt erläutert, sind die Perlen dann gemäß der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des quantenmechanischen Teilchens, des Positroniums, verteilt. Um das Überlappintegral zu berechnen muß der Mittelwert über die Elektronendichte an allen Orten, an denen sich die Perlen aufhalten, gebildet werden. Dies geschieht in der Regel während des PIMC-Programms, jedoch können die gespeicherten PIMC-Trajektorien bei einer Veränderung der Dichteparameter auch leicht nachanalysiert werden.

Der Teil des Programms, der die meiste Rechenzeit beansprucht, ist die Berechnung der Energie einer Konfiguration. Daher wurden hier zwei Verbesserungen implementiert. Da nur die Energiedifferenz zum vorherigen Zustand benötigt wird, kann man sich beim Federanteil darauf beschränken, nur die Energieänderung der beiden Federn zu betrachten, mit denen das bewegte Teilchen verbunden ist. Wenn die n -te Perle um $\Delta \mathbf{r}$ bewegt wird, ändert sich die Federenergie um

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Fed}} &= \frac{1}{2}m\omega^2 \left[(\mathbf{r}_{n-1} - (\mathbf{r}_n + \Delta \mathbf{r}))^2 + (\mathbf{r}_n + \Delta \mathbf{r} - \mathbf{r}_{n+1})^2 \right. \\ &\quad \left. - (\mathbf{r}_{n-1} - \mathbf{r}_n)^2 - (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n+1})^2 \right] \\ &= m\omega^2 \Delta \mathbf{r} \cdot (\Delta \mathbf{r} - \mathbf{r}_{n-1} - \mathbf{r}_{n+1} + 2\mathbf{r}_n) \end{aligned} \quad (2.23)$$

Die zweite Verbesserung ist die Einführung einer Nachbarliste [44,45] zur Berechnung der potentiellen Energie. Diese enthält für jedes Teilchen diejenigen Atome, deren Abstand unterhalb eines *Cutoffs* liegt. Nur für diese werden die Beiträge zum Potential berechnet.

Zur Erzeugung einer Anfangskonfiguration wurden die Teilchen der Perlenkette zufällig innerhalb des zu untersuchenden Loches positioniert, welches mit dem in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Algorithmus gefunden wurde. Es folgt eine Äquilibrierungsphase, während der die Struktur relaxiert. In dieser Phase wird auch die maximale Schrittweite Δs automatisch angepaßt, so daß eine vorgewählte Akzeptanzrate erreicht wird. In der Literatur wird als ideale Akzeptanz 40% genannt [46],

um den Konfigurationsraum optimal zu erfassen. Die Äquilibrationsphase wird in mehrere (typischerweise 10) Blöcke aufgeteilt. Nach jedem Block ermittelt das Programm die Differenz zwischen der aktuellen und der gewünschten Akzeptanz und verändert Δs entsprechend. Dies funktioniert so gut, daß in den eigentlichen Simulationsläufen die Akzeptanz immer zwischen 35% und 45% lag.

Die Ausgabe des Programms umfaßt die Trajektorien der Perlen, das zu den Konfigurationen gehörende Überlappintegral von Positronium und Elektronen $S = \langle \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}_i) \rangle$, sowie einige zusätzliche Informationen, wie die Akzeptanzrate a .

2.4.3 Validierung des PIMC-Programms

In die PIMC-Methode gehen folgende technische Parameter ein:

1. Zahl n der Perlen,
2. Maximale Schrittweite Δs bzw. mittlere Akzeptanz a der Monte-Carlo-Simulation,
3. Abstand zwischen zwei statistisch unabhängigen Konfigurationen ΔN und Länge der Trajektorie.

Um zu sinnvollen Parametern für die Simulationen zu kommen und die Genauigkeit der Methode zu testen, wurde das PIMC-Programm mit einem Teilchen im kugelförmigen Potentialkasten mit einem Radius von $R_0 = 1$ nm und einer homogenen Elektronenschicht der Dicke $\Delta R = 0,165$ nm getestet, was genau den Verhältnissen beim Standardmodell entspricht.

Korrelation der Konfigurationen

In der Auswertung sollte der Abstand ΔN zwischen zwei Konfigurationen so groß sein, daß sie in Bezug auf das gemessene Überlappintegral S als statistisch unabhängig gelten können, das heißt, ΔN soll größer als die Korrelationszeit sein. Um diese zu bestimmen, wurde eine dichte Trajektorie ($\Delta N = 1$) erzeugt und die Autokorrelationsfunktion(ACF) von S berechnet. Als Korrelationszeit τ wird das Integral über die ACF von Null bis zum ersten Nulldurchgang definiert. Die Parameter waren $T = 298$ K, $a = 40\%$. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.5 zusammengetragen. Man erkennt, wie τ mit zunehmender Teilchenzahl n zunimmt. Dies war auch zu erwarten, weil die Federkonstante ω proportional zu n ist, das heißt, je größer n ist, desto schwieriger ist es, die Teilchen zu bewegen, bzw. desto kleiner müssen die Schritte gewählt werden, um eine gegebene Akzeptanz zu erreichen.

n	τ	τ_0	Δs
10	7,46	42	0,452
20	18,48	146	0,368
50	79,02	342	0,221
100	407,17	1758	0,180

Tabelle 2.5: Korrelationszeiten τ des Überlappintegrals bei verschiedener Teilchenzahl n . τ ist das Integral über die Autokorrelationsfunktion von Null bis zum ersten Nulldurchgang bei τ_0 . Δs ist die maximale Schrittweite, die für eine Akzeptanz von 40% eingestellt wurde.

Die TROTTER-Zahl

Als nächstes wird geprüft, wie die Zahl der Perlen n das Ergebnis beeinflusst. Im Grenzfall $T = 0$ K ist die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens analytisch bekannt (Gl. (1.4)). Sie wird in Bild 2.3 mit der durch PIMC berechneten Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $T = 300$ K für mehrere Werte von n verglichen. Es zeigt sich, daß die Verteilung für wachsendes n gegen die theoretische Kurve konvergiert, wie dies auch zu erwarten ist. Bei kleinem n wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der Wand ($r = R_0$) überschätzt. Auch dies ist nicht überraschend: Die PIMC-Methode ist eine Entwicklung nach dem Kommutator von potentieller und kinetischer Energie, dessen Norm hier nicht klein ist, da das Potential einen unendlich hohen Sprung an der Stelle $r = R_0$ besitzt. Dafür müßte der Algorithmus eigentlich modifiziert werden [47]. Es ist ein Zeichen für die Robustheit des Verfahrens, daß es hier mit $n = 500$ dennoch brauchbare Ergebnisse liefert. Das in den eigentlichen Simulationen verwendete Potential (Gl. (2.1)) hat eine sehr viel geringere Steigung, so daß weit weniger Perlen erforderlich sind. Untersuchungen des berechneten Überlappintegrals zeigen, daß $n = 10$ ausreichend ist (siehe hierzu auch Abschnitt 5.1.2).

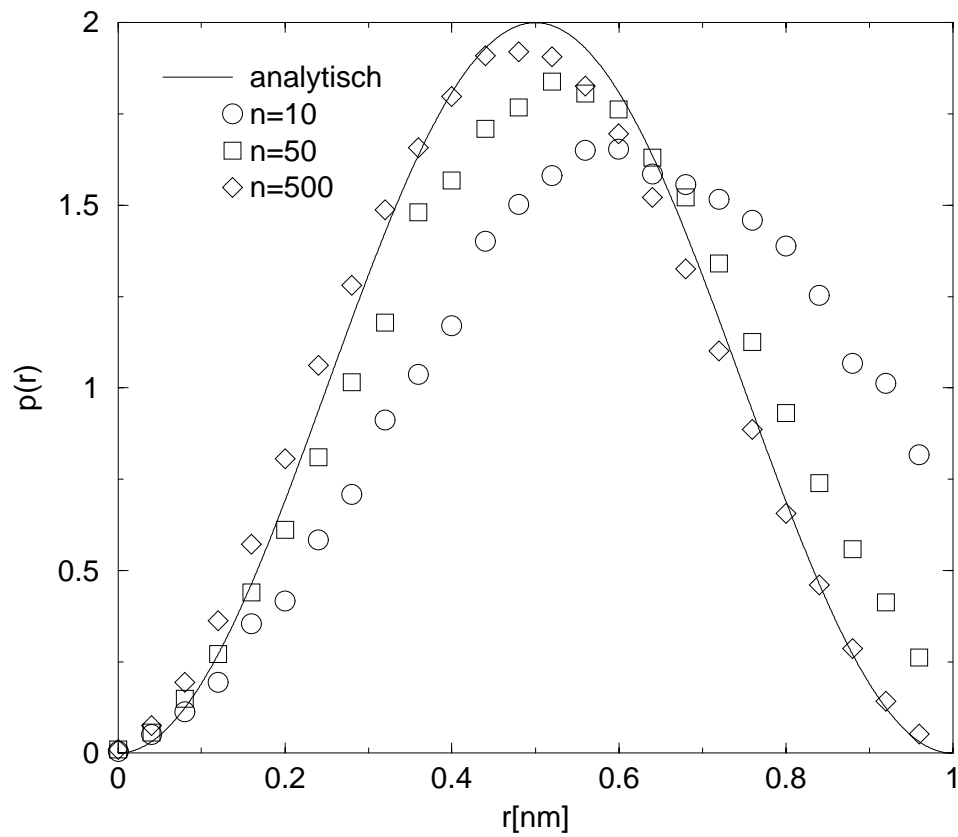


Bild 2.3: Einfluß der Zahl der Perlen n auf die berechnete radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit. PIMC-Simulation bei $T = 300$ K, 40% Akzeptanz; analytische Verteilung im Grundzustand ($T = 0$ K).

Kapitel 3

Lochanalyse von Polymeren

Der große Vorteil der Computersimulation gegenüber dem Experiment besteht darin, daß die mikroskopische Struktur des Materials unmittelbar zugänglich ist. Die Simulation liefert die Trajektorien aller Atome und erlaubt daher eine Analyse des freien Volumens. Dieses muß allerdings zunächst definiert werden. Außerdem gibt es verschiedene Algorithmen zur seiner Ermittlung.

3.1 Das freie Volumen

Das freie Volumen in Polymeren ist ein häufig benutztes Konzept zur Erklärung von Materialeigenschaften wie z. B. der Viskosität [48] oder der Viskoelastizität [49]; gleichwohl gibt es eine Reihe verschiedener Definitionen. Das *freie Volumen* V_{frei} wird formal als die Differenz zwischen dem Gesamtvolumen V der Probe und dem besetzten Volumen V_{bes} definiert, wobei meist der Bruchteil des freien Volumens $v_{\text{frei}} = V_{\text{frei}}/V$ als intensive Größe angegeben wird. Die Frage ist nun, was man als besetztes Volumen ansieht. Es werden drei Hauptdefinitionen verwendet [48, 50–52]:

1. Das Kristallvolumen bei 0 K; diese Definition beruht darauf, daß das freie Volumen als Voraussetzung für jegliche atomare Bewegung angesehen wird. Die Atome bewegen sich am absoluten Nullpunkt nicht, weil kein freies Volumen vorhanden ist. Eine Variante dieser Definition ist die Extrapolation des Volumens der Flüssigkeit ohne Phasenübergang auf den Nullpunkt [48].
2. Das Gesamtvolumen abzüglich eines „Fluktuationsvolumens“, das dadurch entsteht, daß die Atome sich thermisch bewegen.
3. Das VAN-DER-WAALS-Volumen der Atome. Diese Definition betrachtet die Atome als Kugeln, deren Radius gleich dem VAN-DER-WAALS-Radius ist [52].

Im Rahmen einer atomistischen MD-Simulation ist es sinnvoll, das VAN-DER-WAALS-Volumen zu benutzen, weil die Positionen der Atome unmittelbar zugänglich sind. Als Parameter treten die Atomradien r_l auf, die aus den in der Simulation verwendeten LENNARD-JONES-Radien bestimmt werden können. Wenn das freie Volumen so definiert ist, verbleibt das geometrische Problem, die Orte zu finden, die außerhalb der Atomkugeln liegen.

Ein verwandtes Konzept ist das *zugängliche Volumen*, dessen Anteil mit v_{zug} bezeichnet wird. Dabei handelt es sich um das Volumen, das groß genug ist, ein Teilchen (eine *Sonde*) von einer bestimmten Größe aufzunehmen. Die Sonde ist in der Regel kugelförmig mit dem Radius s .

3.2 Überblick über Methoden zur Lochanalyse

Zur numerischen Bestimmung der Löcher, das heißt, des nicht von Atomen belegten Volumens, gibt es verschiedene Methoden. Die beiden wichtigsten sind die Tessellation und die Gittermethode.

3.2.1 Tessellation

Bei der Tessellation wird das gesamte Volumen in Polyeder zerlegt. In der Regel wird die DELAUNAY-Tessellation verwendet, die von VORONOI-Polyedern ausgeht [53]. Ein VORONOI-Polyeder um ein bestimmtes Atom ist die Menge aller Raumpunkte, die näher an diesem Atom als an allen anderen Atomen liegt. Atome, deren Polyeder mit einer Fläche aneinander grenzen, heißen *benachbart*. Verbindet man alle benachbarten Atome, so entsteht ein raumfüllender Satz von Tetraedern. Das freie Volumen läßt sich berechnen, indem man vom Volumen jedes dieser DELAUNAY-Tetraeder das von den Atomkugeln belegte Teilvolumen subtrahiert. Schließlich lassen sich benachbarte Tetraeder zu *Clustern* zusammenfassen, die als die gesuchten Löcher interpretiert werden können. Die Einzelheiten des Algorithmus sind in [54] beschrieben. Der Vorteil der Methode liegt darin, daß wenige Daten gespeichert werden müssen, weil die Anzahl der Tetraeder relativ gering ist.¹ Andererseits erfordert das Verfahren aber umfangreiche und potentiell fehlerträchtige geometrische Rechnungen [55]. Es ist insbesondere kompliziert, zufällig einen Punkt innerhalb eines Loches zu erzeugen, wie dies bei der Einfügung eines Positroniums notwendig ist. Aus diesen Gründen wurde der Gittermethode, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird, der Vorzug gegeben.

¹In [54] wird eine Zahl von etwa 3500 bei einem Polymer aus 485 Atomen genannt.

3.2.2 Die Gittermethode mit Clusteralgorithmus

Bei der Gittermethode wird der Raum ebenfalls in Polyeder zerlegt. Es handelt sich jedoch um gleiche und regelmäßige Polyeder. Bei einer orthorhombischen Simulationszelle bieten sich Quader oder auch Würfel an. Die Mittelpunkte der Würfel bilden ein einfaches kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten d . Wenn ein Mittelpunkt innerhalb irgendeiner Atomkugel liegt, wird der Würfel als Teil des besetzten Volumens betrachtet, sonst gehört er zum freien Volumen. Zur Bestimmung des zugänglichen Volumens für Sonden mit Radius s werden die Radien der Atome einfach um s erhöht. Das bedeutet, daß das freie Volumen der Spezialfall $s = 0$ des zugänglichen Volumens ist. Nach der Bestimmung der Gesamtheit der zum freien Volumen gehörigen Würfel müssen diejenigen, die mit einer Fläche aneinander angrenzen, noch zu *Clustern* zusammengefaßt werden. Dies wurde wie folgt realisiert: Jedem Würfel wird ein Status zugeordnet, der die Werte *frei*, *besetzt* oder eine Clusternummer annehmen kann. Zu Beginn haben alle Würfel den Status *frei* oder *besetzt*, je nachdem zu welchem Teil des Volumens sie gehören. Danach wird der folgende Algorithmus durchlaufen.

1. Gehe alle Würfel i durch.
2. Wenn der Status S_i *besetzt* oder eine Clusternummer ist, weiter bei 1.
3. Setze S_i auf die Nummer n eines neuen Clusters und stelle den Würfel an den Anfang der Liste L_n der Mitglieder des Clusters. Der Listenzeiger von L_n wird vor das erste Element gestellt.
4. Wenn der Zeiger von L_n hinter das letzte Element zeigt, das heißt, wenn keine Listenelemente mehr abzuarbeiten sind, weiter bei 1.
5. Erhöhe den Listenzeiger und untersuche alle sechs Nachbarn $\{N_j(i)\}$ (unter periodischen Randbedingungen) des aktuellen Listenelements:
 - (a) Falls der Status S_j von N_j *besetzt* oder n ist, tue nichts.
 - (b) Falls S_j *frei* ist, setze es auf n und hänge N_j an das Ende der Liste an.
 - (c) Falls $S_j \neq n$ ist, der Würfel also schon zu einem anderen Cluster gehört, liegt ein Fehler vor, da dieser Fall nicht eintreten darf.
6. Weiter bei 4.

Schließlich erhält man Listen, die die zum jeweiligen Cluster gehörenden Gitterpunkte beschreiben.

3.3 Validierung des Analyseprogramms

Der Gitteralgorithmus enthält als wesentlichen Parameter die Gitterkonstante d . Außerdem wurde geprüft, welchen Einfluß die Größe s der Sonde hat und wie die

$d[\text{nm}]$	v_{frei}	Δv_{frei}
0,500	0,0000	+1,0000
0,400	0,0000	+1,0000
0,300	0,0000	+1,0000
0,200	0,5000	+0,3169
0,100	0,7360	-0,0056
0,090	0,7360	-0,0056
0,080	0,6250	+0,1461
0,070	0,7289	+0,0042
0,060	0,6660	+0,0900
0,050	0,7430	-0,0151
0,040	0,7020	+0,0409
0,030	0,6980	+0,0463
0,020	0,7332	-0,0017
0,010	0,7328	-0,0012
0,009	0,7238	+0,0112
0,008	0,7261	+0,0079
0,007	0,7274	+0,0062
0,006	0,7283	+0,0049
0,005	0,7322	-0,0004
exakt	0,7319	0

Tabelle 3.1: Mit der Gittermethode berechneter Anteil freien Volumens v_{frei} in einem Kasten der Kantenlänge $L = 0,5$ nm, der mit einem Atom des Radius $r_0 = 0,2$ nm belegt ist, in Abhängigkeit von der gewählten Gitterkonstanten d . Δv_{frei} ist der relative Fehler.

statistische Korrelation zwischen den Löchern der verschiedenen Konfigurationen einer Trajektorie ist.

3.3.1 Einfluß der Gitterkonstanten

In einem ersten Test wurde ein einziges Atom mit Radius $r_0 = 0,2$ nm in einem kubischen Kasten der Kantenlänge $L = 0,5$ nm betrachtet. Der erwartete Anteil freien Volumens ist $v_{\text{frei}} = 1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{r}{L}\right)^3 = 0,7319$. In Tab. 3.1 sieht man, daß erwartungsgemäß für Gitterkonstanten, die mit dem Kugelradius vergleichbar sind, erratische Werte erzeugt werden, während die Ergebnisse ab $d \approx r_0/10$ recht genau werden. Aus Effizienzgründen ist eine möglichst große Gitterkonstante wünschenswert, da die Anzahl der Gitterzellen, und damit auch die Rechenzeit mit der inversen dritten Potenz von d ansteigt. Im nächsten Schritt wurde dann das freie Volumen einer realen Polystyrolkonfiguration bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck bestimmt. In der logarithmischen Auftragung in Bild 3.1 zeigen sich drei Bereiche. Bei großen Gitterkonstanten treten extreme Schwankungen auf,

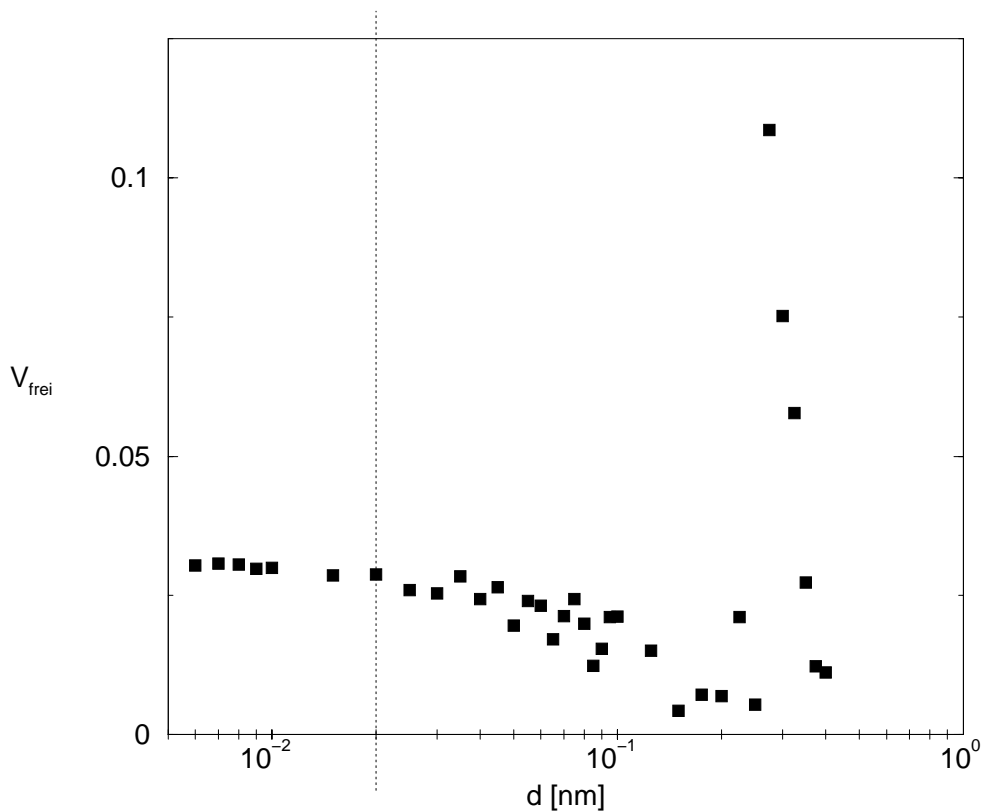


Bild 3.1: Abhängigkeit des gemessenen freien Volumens v_{frei} in einer Polymerkonfiguration ($T = 300 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$) von der Auflösung d des benutzten Gitters. Als Atomradien wurden $0,22 \text{ nm}$ für H und $0,27 \text{ nm}$ für C verwendet.

weil einzelne Gitterpunkte für große Volumina stehen, und es „Zufall“ ist, ob der jeweilige Punkt im freien oder besetzten Volumen liegt. Im mittleren Bereich wird das Volumen unterschätzt, weil viele kleine Löcher nicht erfaßt werden. Für Gitterkonstanten unterhalb $0,02 \text{ nm}$, was etwa $1/10$ des Atomradius entspricht, ändert sich das freie Volumen kaum noch, es konvergiert gegen einen festen Wert. Daher wurde im weiteren $d = 0,02 \text{ nm}$ für die Lochanalyse verwendet.

3.3.2 Einfluß der Sondengröße

Eine von Null verschiedene Wahl der Sondengröße kommt dann in Betracht, wenn man nicht am freien Volumen insgesamt, sondern nur am einer bestimmten Teilchensorte zugänglichen Volumen interessiert ist, wie dies beispielsweise bei den Untersuchungen zur CO_2 -Sorption der Fall ist. Das so berechnete Volumen ist die Gesamtheit aller Gitterpunkte, an denen eine Kugel vom Radius s ohne Überlapp mit den Atomkugeln in die Konfiguration eingefügt werden könnte. Die Verwendung negativer Sondenradien ist so zu interpretieren, daß die Atomradien verklei-

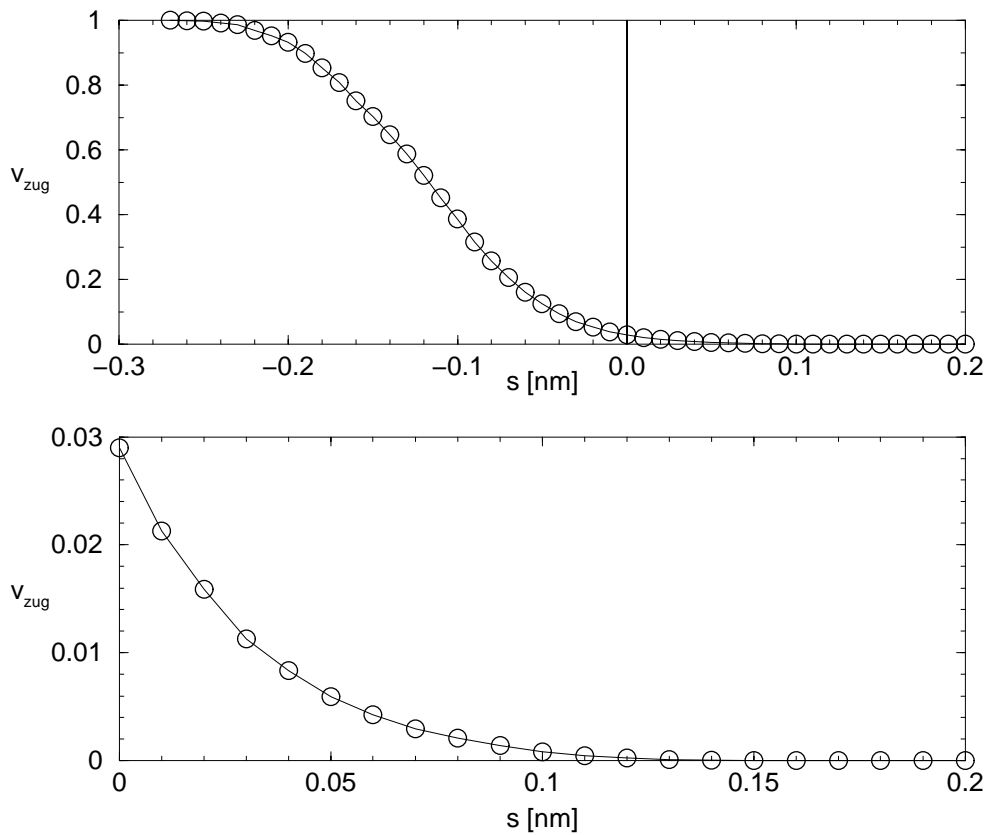


Bild 3.2: Bruchteil des zugänglichen Volumens v_{zug} für eine Sonde vom Radius s in einer Polystyrolkonfiguration. Das untere Bild zeigt den Bereich $s > 0$ vergrößert.

nert werden. Bild 3.2 zeigt die Abhängigkeit des Anteils des zugänglichen Volumens vom Sondenradius s für die in Abschnitt 3.3.1 beschriebene Polystyrolkonfiguration. Wenn s gleich dem negativen größten Atomradius ist, gibt es kein besetztes Volumen ($v_{\text{zug}} = 1$); ab $s \geq 0,17$ nm gibt es keine ausreichend großen Lücken mehr.

3.3.3 Korrelation der Polymer-Konfigurationen

Da die simulierten Systeme notwendigerweise sehr klein gegenüber realen makroskopischen Systemen sind, liefert die Analyse einer einzelnen Konfiguration noch keine vollständige Information. Vielmehr muß über viele Konfigurationen gemittelt werden. Dazu müssen sie aber, wie schon in Abschnitt 2.1 erwähnt, in Bezug auf die untersuchten Eigenschaften statistisch unabhängig sein. Bei einer MD-Simulation kann man dies dadurch gewährleisten, daß man Konfigurationen auswählt, deren zeitlicher Abstand groß gegen die entsprechenden Korrelationszei-

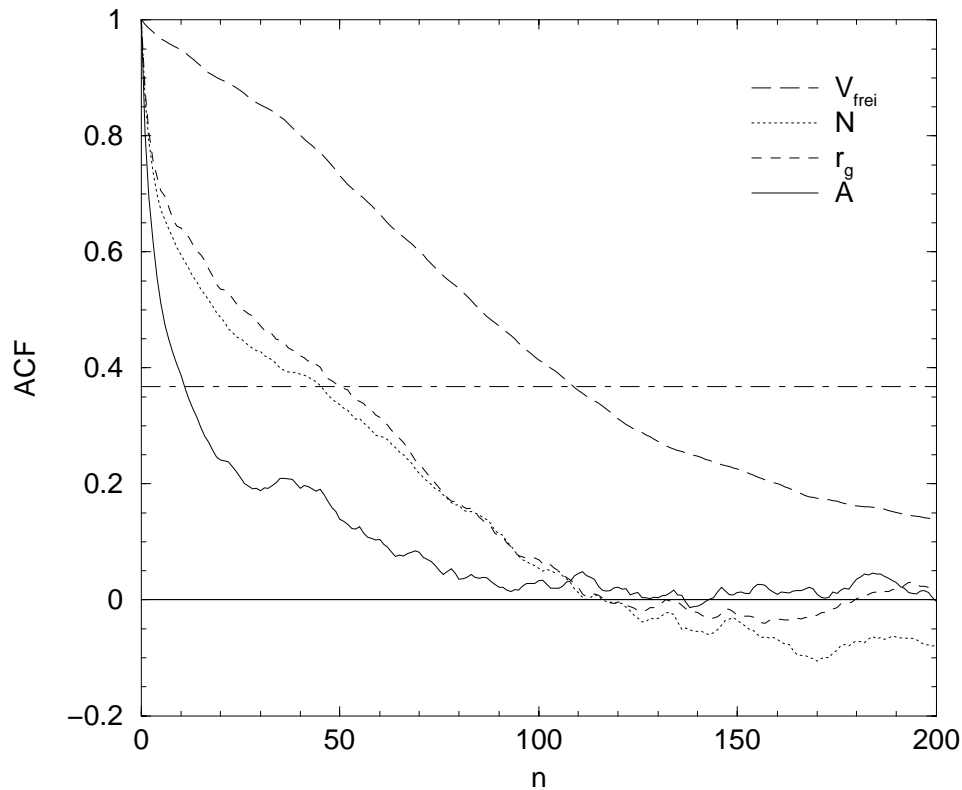


Bild 3.3: Autokorrelationsfunktionen (ACF) der Anzahl der Löcher N , des freien Volumens V_{frei} , des Gyrationradius r_g und der Asphärizität A der Löcher mit einem Volumen über 10^{-4} nm^3 in Polystyrol unter Umweltbedingungen. Auf der x -Achse ist die Anzahl der Zeitschritte (zu 2 fs) aufgetragen.

ten ist. Um dies zu überprüfen, wurde ein MD-Lauf von 500 Zeitschritten durchgeführt, bei dem nach jedem Zeitschritt (2 fs) die Konfiguration gespeichert wurde. Bei der anschließenden Lochanalyse wurden nur Löcher mit einem Volumen größer als 10^{-4} nm^3 berücksichtigt. Für diese Konfigurationen wurden dann die Autokorrelationsfunktionen des freien Volumens V_{frei} , der Anzahl der Löcher N , des Gyrationradius der Löcher r_g und der Asphärizität A berechnet. Diese sind in Bild 3.3 aufgetragen. Es ist zu sehen, daß die Korrelation von A , r_g und N in etwa 120 Schritten auf Null abfallen, während sie bei V_{frei} etwas langsamer sinkt. Der in den Auswertungssimulationen benutzte Abstand von 1000 Schritten (2 ps ist aber auf jeden Fall erheblich größer als die Korrelationszeiten.

3.4 Geometrische Eigenschaften des freien Volumens

Als Ergebnis einer Lochanalyse erhält man eine numerische Beschreibung des freien Volumens in Form der einzelnen Löcher. Diese können zum einen mit geeigneten Programmen direkt visualisiert werden (siehe z. B. Bild 3.4), zum anderen kann man sie durch geometrische Größen charakterisieren. Die wichtigsten Größen sind das Volumen V und die zentrierten Momente n -ter Ordnung:

$$M_{i_1 \dots i_n}^{(n)} = \frac{1}{V} \int_V d^3r \left(r_{i_1} - r_{i_1}^{(\text{cm})} \right) \dots \left(r_{i_n} - r_{i_n}^{(\text{cm})} \right) \quad (3.1)$$

Hier ist $\mathbf{r}^{(\text{cm})}$ der Schwerpunkt des Loches, was dem (nicht-zentrierten) Moment erster Ordnung entspricht. Im Falle einer diskretisierten Darstellung geht das Integral in eine Summe über. Das nullte Moment ist gleich 1, das erste Moment verschwindet, und das zweite macht Aussagen über die Abweichung von der Kugelform. $M^{(2)}$ ist ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe mit den reellen Eigenwerten $m_1 \geq m_2 \geq m_3$. Seine Spur ist der quadrierte Gyrationradius $r_g^2 = m_1 + m_2 + m_3$. Die *Asphärizität* ist

$$A := \frac{2m_1 - m_2 - m_3}{2(m_1 + m_2 + m_3)} = \frac{1}{2} \left(\frac{3m_1}{r_g^2} - 1 \right). \quad (3.2)$$

Bei einer Kugel, für die $m_1 = m_2 = m_3$ gilt, verschwindet sie, bei einem unendlich dünnen Zylinder nimmt sie den Maximalwert 1 an. Verwandt mit der Asphärizität ist die *Azylindrizität* $A_Z = (m_2 - m_3)/(m_2 + m_3)$, die ebenfalls zwischen 0 und 1 liegt, wobei für zylindersymmetrische Objekte $A_Z = 0$ gilt. Da bei der Analyse viele Löcher untersucht werden, sind auch die Verteilungen der genannten Größen interessant.

Weitere Einsicht in die Struktur der Löcher erhält man aus dem Verhältnis von Volumen und Oberfläche. In der diskreten Darstellung entspricht dies dem Quotienten aus der Zahl der Gitterwürfel an der Oberfläche und der Gesamtzahl. Bei gewöhnlichen Körpern skaliert die Oberfläche S mit der zweiten Potenz und das Volumen V mit der dritten Potenz des Radius². Demnach ist das Verhältnis

$$\lambda := V/S^{3/2} \quad (3.3)$$

eine Konstante, die bei einer Kugel den maximalen Wert $1/6\sqrt{\pi} \approx 0,09$ annimmt. Für einen Würfel ergibt sich 0,068, für einen regelmäßigen Tetraeder 0,036. Je unregelmäßiger der Körper geformt ist, desto kleiner wird λ .

²Der Begriff *Radius* wird hier im verallgemeinerten Sinne einer linearen Ausdehnung gebraucht.



Bild 3.4: Darstellung der Löcher in einer Polystyrolkonfiguration bei $T = 298$ K.

Kapitel 4

Diffusion von CO₂ in Polystyrol

In den PAS-Experimenten wird häufig der Einfluß einer CO₂-Beladung auf das freie Volumen untersucht [56–58]. Dabei ist auch von Interesse, in welche Hohlräume die CO₂-Moleküle diffundieren [59, 60]. Die Simulation erlaubt die Beobachtung der Trajektorien der einzelnen sorbierten Moleküle, so daß Aussagen über den Diffusionskoeffizienten, den Diffusionsmechanismus und die Aufenthaltsorte gemacht werden können.

4.1 Simulationsmethode

Das System Polystyrol/CO₂ wurde schon mit Hilfe von Computersimulationen untersucht. Diese waren jedoch nicht vollständig atomistisch, sondern faßten die Kohlenstoffatome mit den gebundenen Wasserstoffen zu einem Teilchen zusammen (*united atom*-Modell) [61]. Bei den vorliegenden Rechnungen wurde für Polystyrol das in Abschnitt 5.1.1 beschriebene Modell verwendet. Kohlendioxid wird durch ein Drei-Teilchen-Modell beschrieben [62]. Die Kraftfeld-Parameter finden sich in Tab. 4.1. Eine Anzahl N von CO₂-Molekülen wird so in eine Polystyrolkonfiguration eingebracht, daß die potentielle Energie nicht zu hoch ist. Dazu werden für jedes Molekül solange zufällig Orte ausgewählt, bis die Energie unterhalb einer vorgegebenen Schwelle liegt. Beim Einfügen an völlig zufällig gewählten Orten gäbe es mit hoher Wahrscheinlichkeit einen Überlapp mit den Polymeratomen, der durch langwierige Simulationen abgebaut werden müßte. In anschließenden Äquilibrierungsphase wird das System mehrfach mit sehr kurzem Zeitschritt simuliert. Dabei wird potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt. Diese wird aus dem System entfernt, indem die Geschwindigkeiten auf Null zurückgesetzt werden [63].

Die Zahl N der einzufügenden Moleküle richtet sich nach der Temperatur T und dem Gasdruck p . Aus Sorptionsmessungen ist bekannt, wieviel Gas je Volumen Polymer sorbiert wird. Die Löslichkeit C ergibt sich als Produkt aus dem

	Symbol	Masse [<i>u</i>]	ϵ [kJ/mol]	σ [nm]	q [<i>e</i>]
Atome	C	12,01	0,2178	0,2824	0,664
	O	15,9949	0,6219	0,3027	-0,332
Bindungslänge	0,1162 nm(fest)				
Linearer Winkel	$k_\phi = 458,75$ kJ/mol				

Tabelle 4.1: Kraftfeld-Parameter des CO₂-Moleküls. Der Bindungswinkel ist 180°, intramolekulare Wechselwirkungen zwischen C und O sind ausgeschlossen. [62]

Löslichkeits- oder Sorptionskoeffizienten S und dem Gasdruck p .¹ Durch Umrechnung ergibt sich N für die verwendete Simulationsbox. Es stellt sich jedoch heraus, daß diese Zahl beim betrachteten Polystyrol-System (100 Monomere) sehr klein ist (Tab. 4.2). In der Simulation bedeutet eine solch geringe Zahl diffundierender Teilchen, daß sehr große Fluktuationen auftreten, falls nicht über extrem lange Zeiten simuliert wird. Ein Ausweg ist die willkürliche Erhöhung der Zahl N . Dies ist so weit möglich wie sich die Kohlenmonoxidmoleküle untereinander praktisch nicht beeinflussen. Die untersuchten Systeme sind in Tab. 4.2 zusammengefaßt.

#	T [K]	p [bar]	C [cm ³ /cm ³]	\bar{V} [nm ³]	N_{theo}	N_{real}
1	300	1	2,6	16,8	1.2	10
2	300	10	12,5	17,6	5.9	10
3	353	100	40	17,7	19.0	10
4	400	10	–	18,5	–	10

Tabelle 4.2: Untersuchte Parameter bei der Diffusion von CO₂ in Polystyrol: Temperatur T , Druck p , experimentelle Löslichkeit C nach [64], Boxvolumen \bar{V} , theoretische Zahl sorbierter Moleküle N_{theo} , Zahl tatsächlich eingebrachter Moleküle N_{real} . Für das System 4 liegen keine experimentellen Werte für C vor.

4.2 Diffusion

4.2.1 Diffusionskoeffizienten in NpT -Simulationen

Der Diffusionskoeffizient D hängt über eine EINSTEIN-Relation mit der mittleren quadratischen Verschiebung $\Delta r^2(t) = \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle$ (*mean squared displacement*, MSD) der diffundierenden Moleküle zusammen

$$D \approx \langle \Delta r^2 \rangle / 6t. \quad (4.1)$$

¹Die übliche Einheit der Löslichkeit ist (cm³ Gas unter Standardbedingungen)/(cm³ Polymer)

Gleichung (4.1) gilt theoretisch im Grenzfall $t \rightarrow \infty$, während für kleine Zeiten eine andere Abhängigkeit von Δr^2 und t zu erwarten ist. Um den statistischen Fehler zu vermindern, ist es üblich, den Zeitpunkt $t = 0$ über die ganze Trajektorie laufen zu lassen, das heißt, jede Konfiguration wird als Ausgangspunkt einer neuen Trajektorie betrachtet. Daraus folgt aber, daß die Zahl der in die Berechnung des Mittelwertes eingehenden Werte linear mit t abnimmt, so daß der Fehler für große Zeiten größer wird und irgendwann keine lineare Beziehung zwischen der Zeit und dem MSD mehr zu erkennen ist. Zur Berechnung von D wird nur das Zeitintervall $[t_u; t_o]$ herangezogen, in dem die Linearität gegeben ist. Die Verschiebung $\Delta r^2(t)$ wird aus den Atomkoordinaten berechnet. Im Falle einer Simulation unter konstantem Druck, bei der das Volumen der Simulationszelle fluktuiert, treten jedoch einige subtile Schwierigkeiten auf. Der Manostat reskaliert in jedem Schritt den Ortsraum, das heißt die Box und die Koordinaten aller Atome, mit einem Faktor λ , der von der Differenz zwischen dem aktuellen Druck und dem Zieldruck abhängt. Für den eindimensionalen Fall ist dies in Bild 4.1 illustriert. Ein Atom am Ort \mathbf{r}_1 bewegt sich zunächst aufgrund der physikalischen Kräfte nach \mathbf{r}' . Nach der Skalierung befindet es sich bei $\mathbf{r}_2 = \lambda \mathbf{r}'$, es wird also zusätzlich um $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}' = (\lambda - 1) \mathbf{r}'$ verschoben. Diese *ortsabhängige* Verschiebung kann beliebig groß werden, denn bei Diffusionsrechnungen wird in ungefalteten Koordinaten gerechnet², so daß \mathbf{r} auch große Werte annehmen kann (siehe das Teilchen bei \mathbf{R} in Bild 4.1). Eine naive Berechnung der Verschiebung aus der Differenz der Koordinaten

$$\Delta \mathbf{r}_{12}^{\text{naiv}} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \quad (4.2)$$

erzeugt also unphysikalische Ergebnisse.

An eine Formel zur Berechnung von Δr_{12} aus zwei Koordinaten r_1 und r_2 einer MD-Trajektorie sind folgende plausible Forderungen zu stellen:

F1: Exaktes Ergebnis im Falle konstanter Boxgrößen:

$$\Delta r_{12} = r_2 - r_1 \text{ für } L_1 = L_2,$$

F2: Lokalität:

$$\Delta r_{12} = \Delta r_{12}(r_1, r_2; L_1, L_2),$$

F3: Zeitumkehrinvarianz:

$$\Delta r_{12} = \Delta r_{21},$$

F4: Translationsinvarianz in Bezug auf die Wahl der periodischen Box:

$$\Delta r(r_1 + nL_1, r_2 + nL_2) = \Delta r(r_1, r_2),$$

F5: Transitivität:

$$\Delta r_{13} = \Delta r_{12} + \Delta r_{23}.$$

²Bei bei der Kraftberechnung werden die Koordinaten bzw. die Abstände natürlich den periodischen Randbedingungen unterworfen.

Die physikalische Verschiebung ist

$$\Delta r_{12} = v_1 \cdot \Delta t = \frac{r_2}{\lambda} - r_1 = L_1 \left(\frac{r_2}{L_2} - \frac{r_1}{L_1} \right). \quad (4.3)$$

Dieser Ausdruck ist noch nicht zeitumkehrinvariant, weil explizit angenommen wurde, daß zuerst die Kräfte wirken und dann skaliert wird. Dies muß nicht so sein. In der Regel haben zwischen zwei Konfigurationen zahlreiche Schritte stattgefunden oder es wurde ein komplizierterer Integrator verwendet. Daher ist es naheliegend, den Vorfaktor L_1 durch den Mittelwert \bar{L} zu ersetzen, womit sich der endgültige Ausdruck ergibt:

$$\Delta r_{12} = \bar{L} \left(\frac{r_2}{L_2} - \frac{r_1}{L_1} \right) \quad (4.4)$$

Die Verschiebung ist also die mit der mittleren Boxlänge skalierte Differenz der *normierten* Koordinaten. Es sind alle Forderungen bis auf die Transitivität erfüllt. Diese könnte man retten, indem mit dem globalen Mittelwert von L skaliert wird, was aber die Lokalität zerstören würde. Ein Vergleich der zweiten Methode mit der gerade entwickelten zeigt, daß die Unterschiede klein sind. Eine exakte Rechnung (Anhang C) ergibt, daß sich die Werte für Δr_{12} unter der Bedingung

$$\left| \frac{r_2}{L_2} - \frac{r_1}{L_1} \right| < \frac{1}{2} - \frac{\Delta L}{2\bar{L}} \quad (4.5)$$

um weniger als $\Delta L/2$ unterscheiden. Die gegebene Bedingung ist nur leicht stärker als die für die Gültigkeit der zweiten Methode vorausgesetzte. Ein weiterer Vorteil der neuen Methode ist die leichtere Implementierung und die größere Effizienz.

4.2.2 Ergebnisse der Simulationen

Die Diffusion kleiner Moleküle in Polymeren wird im allgemeinen als Sprungdiffusion beschrieben, bei der die diffundierenden Teilchen für längere Zeit innerhalb eines Loches bleiben, um dann, wenn sich ein Kanal öffnet, sehr schnell in ein anderes Loch zu springen. Dieser Mechanismus wurde schon häufig beobachtet [65–69] und tritt auch bei CO_2 in Polystyrol auf. Bild 4.2 zeigt die Trajektorie eines einzelnen Kohlendioxidmoleküls, dessen Sprünge sich gut verfolgen lassen.

Für die untersuchten Parameter aus Tab. 4.2 wurden die Diffusionskoeffizienten aus den simulierten Trajektorien bestimmt. Es zeigt sich, daß die Diffusion stark anisotrop ist (siehe Bild 4.3). Der Grund dafür ist in der geringen Größe des Systems zu suchen. Das Polymer besteht nur aus einer einzigen Kette, die trotz der relativ langen Simulationszeit bei weitem nicht vollständig reorientiert. So ist bei der Trajektorie für $T = 353 \text{ K}$ und $p = 100 \text{ bar}$ die Autokorrelationsfunktion des Vektors vom ersten bis zum letzten Kohlenstoffatom der Hauptkette nach 10 ns nur

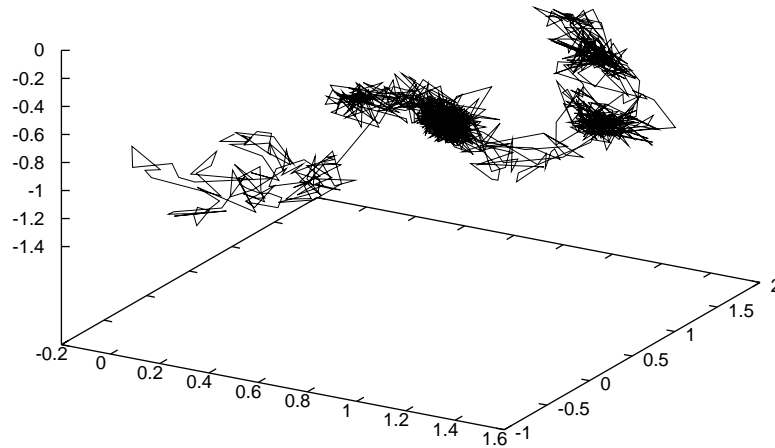


Bild 4.2: Trajektorie eines CO₂-Moleküles. Die Achsen sind in Nanometer skaliert.

auf etwa 0,9997 abgefallen, so daß sich die Anisotropie nicht zeitlich herausmittelt.

Aus dem MSD (Bild 4.4) wurde mit der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Methode der Diffusionskoeffizient von CO₂ in Polystyrol bestimmt. Die Zahlen sind in Tab. 4.3 zusammengestellt. Trotz der großen Fehler kann das erwartete qualitative Verhalten beobachtet werden: D wächst mit steigendem Gasdruck und wächst stark mit der Temperatur. Qualitativ muß gesagt werden, daß der Diffusionskoeffizient erheblich größer ist als im Experiment. In [64] wird $D = 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ genannt, in einer anderen Messung wurde bei $T = 303 \text{ K}$ der Wert $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ermittelt [70]. Eine mögliche Erklärung ist eine zu geringe Größe des simulierten Systems, wo sich die Kohlendioxidmoleküle überwiegend in den großen Löchern bewegen, so daß Sprünge in andere Löcher sehr selten sind. Eine genauere Untersuchung sowie die Abdeckung eines größeren Bereichs der Umgebungsparameter wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

4.3 Aufenthaltsorte des Kohlendioxids

Eine wichtige Frage bei der Sorption und Diffusion kleiner Moleküle in Polymeren ist, welche Löcher sie besetzen. Die Theorie erwartet, daß die Größen der Löcher

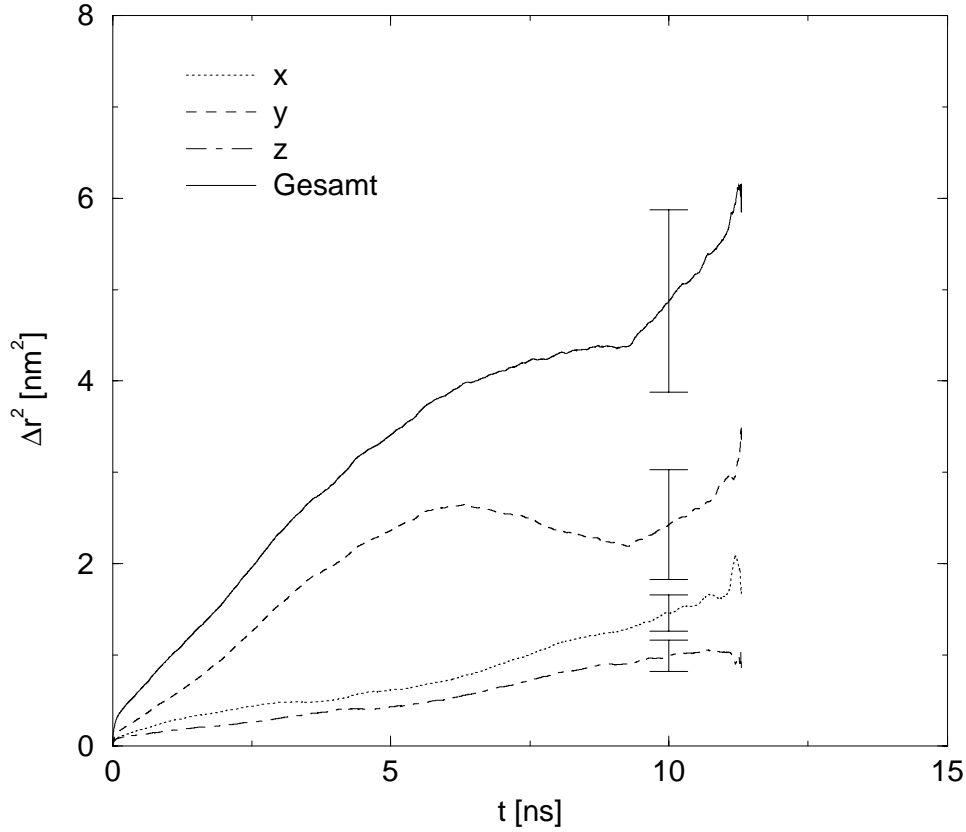


Bild 4.3: Mittlere quadratische Verschiebung (MSD) der CO_2 -Moleküle in Polystyrol, aufgelöst nach Raumrichtungen. Die Parameter sind $T = 353 \text{ K}$, $p = 100 \text{ bar}$. Die durchgezogene Linie ist das gesamte MSD, das sich als Summe der drei Beiträge ergibt. Der Diffusionskoeffizient ist $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, siehe Tab. 4.3.

$T[\text{K}]$	$p[\text{bar}]$	$t[\text{ns}]$	$t_u[\text{ns}]$	$t_o[\text{ns}]$	$D[10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}]$	$\Delta D[10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}]$
300	1	4,0	0,2	2,2	0,6	0,4
300	10	6,2	0,2	5,0	1,5	1,7
353	100	11,3	0,4	8,0	1,1	1,2
400	10	8,7	0,2	2,0	5,5	1,0

Tabelle 4.3: Diffusionskoeffizienten D von CO_2 in Polystyrol bei Temperatur T und Druck p . Die Simulationsdauer ist t , t_u und t_o sind die untere und obere Grenze des Bereichs, in dem die Regressionsgerade angepaßt wurde. Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung der Diffusionskoeffizienten in den drei Raumrichtungen.

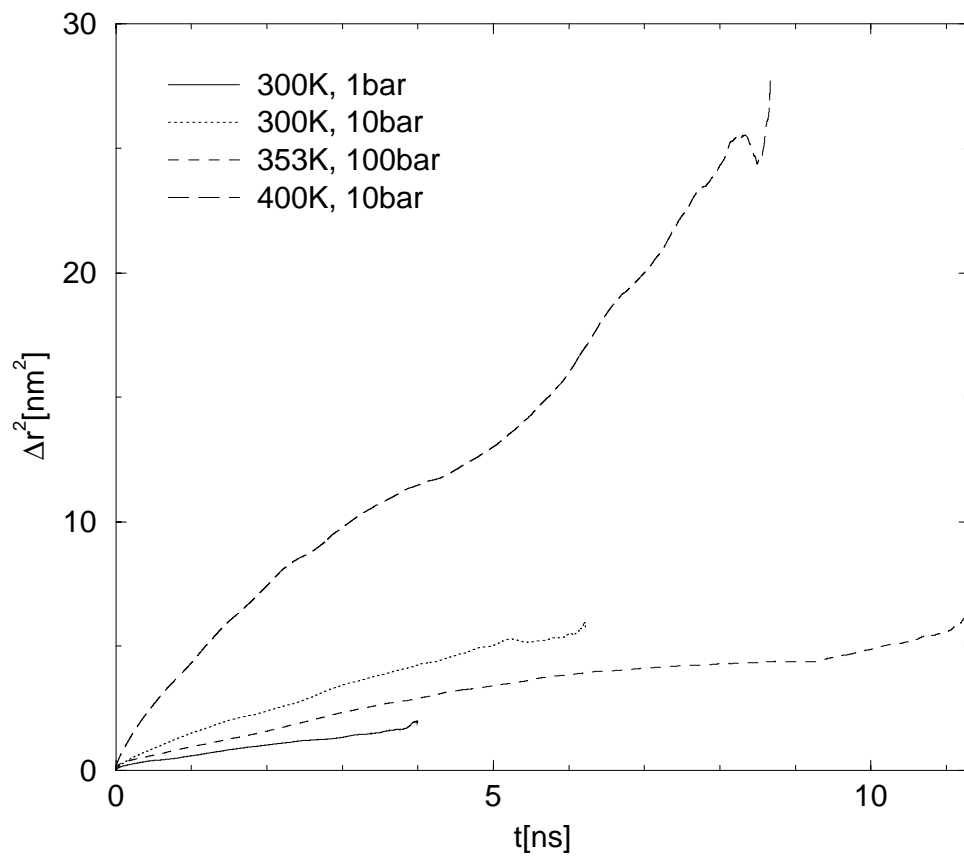


Bild 4.4: Mittlere quadratische Verschiebung der CO₂-Moleküle in Polystyrol bei verschiedenen äußeren Bedingungen.

gaußförmig verteilt sind [71, 72] und daß die größten Löcher zuerst besetzt werden. In der Simulation sind Löcher und Aufenthaltsorte des Kohlendioxidmoleküls unmittelbar zugänglich, so daß dieser Frage nachgegangen werden kann.

Bei der Analyse der Lochgrößen mit der Methode aus Kap. 3 wurde als Atomradius das arithmetische Mittel aus dem σ des LENNARD-JONES-Potentials der Polymeratome und des Sauerstoffs gewählt. Das heißt, es werden die Gebiete als Löcher erfaßt, in denen die potentielle Energie eines eingefügten Sauerstoffatoms negativ ist.

Bild 4.5 zeigt die Lochgrößenverteilung für $T = 300$ K und $p = 10$ bar. Sie besteht aus zwei klar getrennten Teilen. Bei sehr kleinen Volumina gibt es ein starkes Maximum. Dabei handelt es sich um winzige Zwischenräume zwischen den Atomen, die zumeist aus einer oder einigen wenigen Gitterzellen bestehen. Diese Löcher liegen an der Auflösungsgrenze des Gitteralgorithmus und weit unter dem Durchmesser von CO_2 . Die Verteilung hat ein Minimum bei etwa $0,07 \text{ nm}^3$. Jenseits dieses Minimums ist die Verteilung in guter Näherung gaußförmig. Die gezeigte Gaußkurve ist an die Momente im Bereich $V > 0,06 \text{ nm}^3$ angepaßt (Mittelwert $\bar{V} = 0,15 \text{ nm}^3$, Standardabweichung $0,03 \text{ nm}^3$).

Die zweite interessante Frage ist, in welchen Löchern sich die Kohlendioxidmoleküle bevorzugt aufhalten. Wenn man den Atomen ihre LENNARD-JONES-Radien zuordnet, ergibt sich ein Molekülvolumen $V_{\text{mol}} \approx 0,18 \text{ nm}^3$. Es zeigt sich, daß sich in den großen Löchern immer mindestens ein CO_2 aufhält. Bei den kleinen Löchern, deren Volumen geringer als V_{mol} ist, wo das Polymer also durch das CO_2 verformt wird, nimmt die Besetzungswahrscheinlichkeit mit sinkendem Lochvolumen ab (Bild 4.6). Dies ist zu erwarten, weil die aufzubringende elastische Verformungsenergie bei kleinen Löchern größer ist [73]. Durch PAS-Untersuchungen kohlendioxidbeladener Polymere wurde in [22] gezeigt, daß das Kohlendioxid die größten verfügbaren Löcher besetzt, während Positronium die übrigen Löcher mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt.

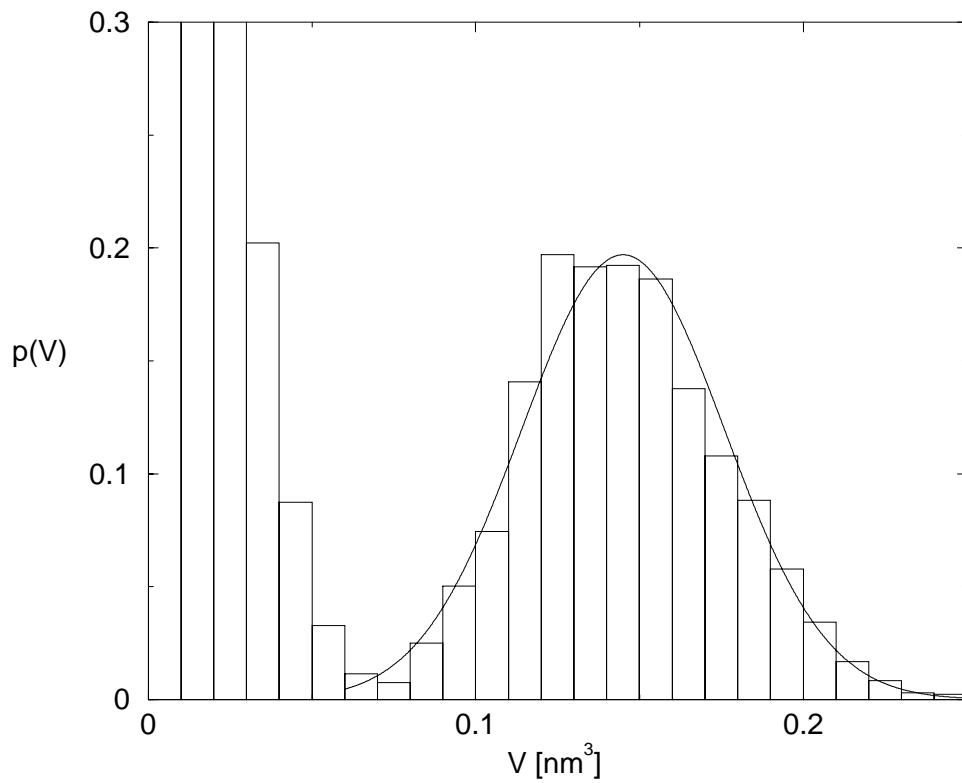


Bild 4.5: Verteilung der Lochgrößen in Polystyrol bei 300 K und 10 bar. Im Bereich $V > 0,06 \text{ nm}^3$ wurde eine Gaußkurve angepaßt. Das Maximum bei $V = 0$ ist abgeschnitten. Sein Wert liegt bei 96,5.

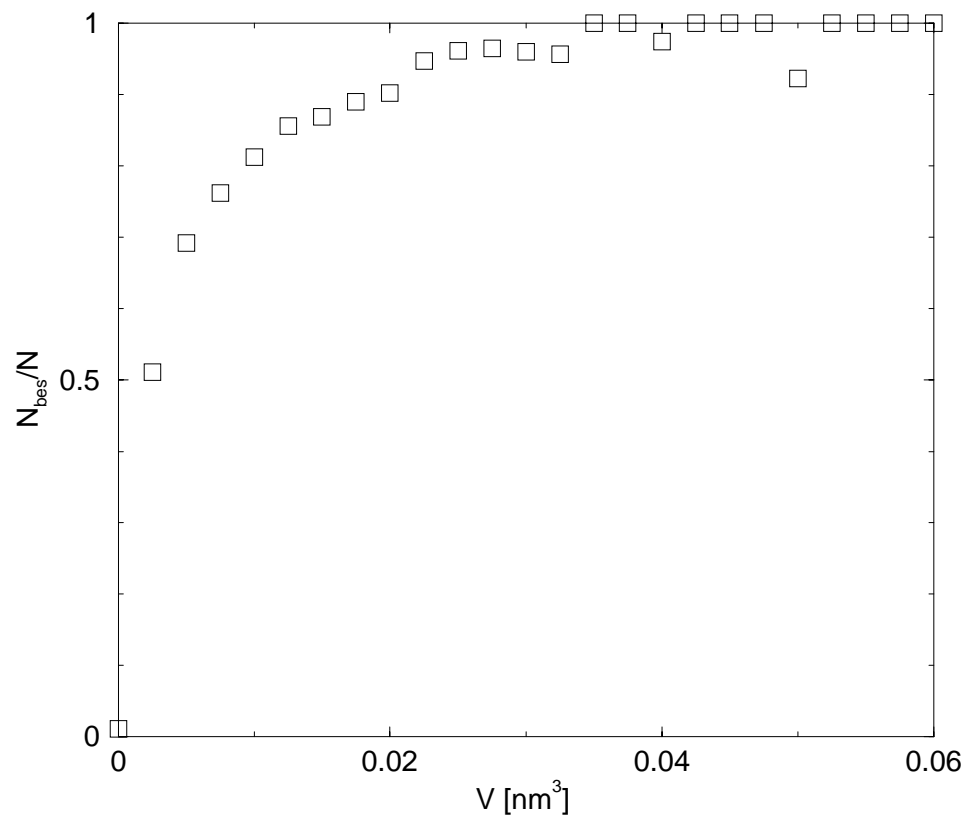


Bild 4.6: In Abhängigkeit vom Lochvolumen ist aufgetragen, welcher Anteil der Löcher mit mindestens einem CO_2 -Molekül besetzt ist.

Kapitel 5

Anwendung der Methode

Die Leistungsfähigkeit der neuen Methode wird an den Polymeren Polystyrol und Bisphenol-A-Polycarbonat demonstriert. Es werden Positronium-Lebensdauerspektren berechnet und Analysen des freien Volumens präsentiert.

5.1 Beispiel 1: Polystyrol

Polystyrol ist eines der wichtigsten Polymere und als solches von großem wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Interesse. Es gibt zahlreiche experimentelle Untersuchungen dieses Stoffes, darunter auch viele, die die Positronium-Annihilations-Spektroskopie verwenden [74–79]. Außerdem wurden auch schon Molekulardynamik-Simulationen durchgeführt [80, 81]. Da das Molekül zudem nur die beiden Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff enthält, wurde es als erstes Anwendungsbeispiel der neuen Methode gewählt.

5.1.1 Erzeugung der Konfigurationen

Das verwendete Polystyrolmodell und -kraftfeld stammt aus früheren Simulationen von MÜLLER-PLATHE [81]. Es besteht aus vier Teilchensorten (jeweils aliphatischer und aromatischer Wasserstoff und Kohlenstoff). Die Struktur ist in Bild 5.1 wiedergegeben, die Kraftfeldparameter in Tab. 5.1. Das simulierte System besteht aus einer Kette mit 100 Monomeren, was zusammen mit zwei Abschlußwasserstoffen 1602 Atome ergibt. Es wurden Trajektorien im Temperaturbereich zwischen 298 und 500 K unter Atmosphärendruck erzeugt und analysiert. Die Simulationsparameter, die bei allen Temperaturen gleich waren, sind in Tab. 5.2 aufgelistet.

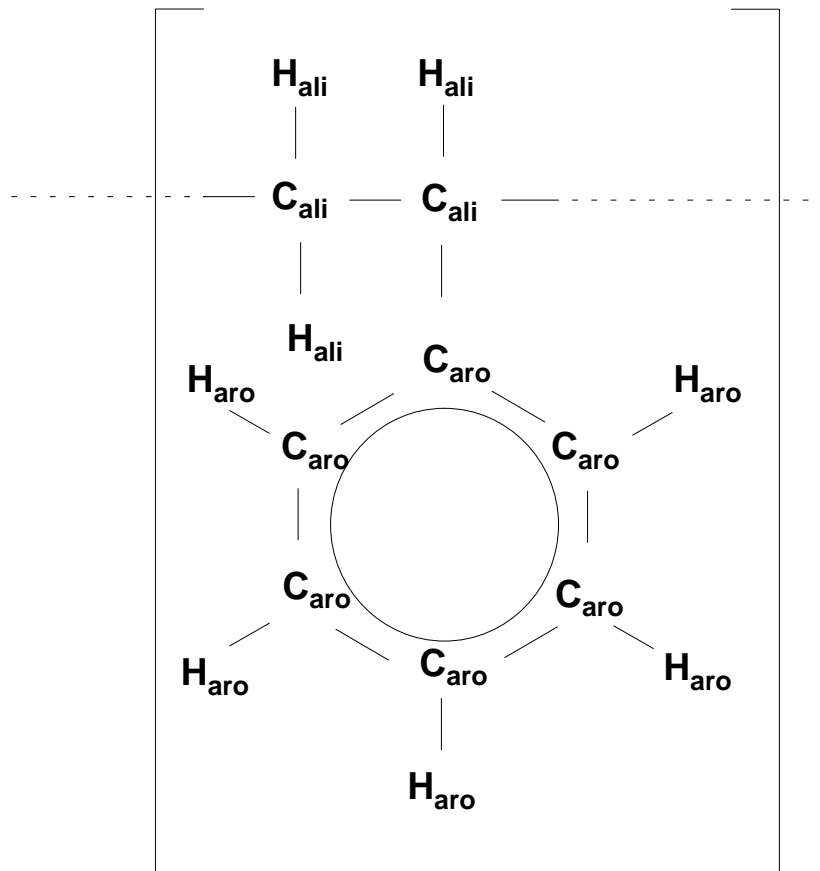


Bild 5.1: Struktur von Polystyrol. Die Kette wird durch einzelne Wasserstoffatome abgeschlossen.

Atom	$m[u]$	$\epsilon[\text{kJ/mol}]$	$\sigma[\text{nm}]$	$q[e]$
H _{ali}	1,00782	0,318	0,2318	0
H _{aro}	1,00782	0,126	0,2420	0,115
C _{ali}	12	0,352	0,3207	0
C _{aro}	12	0,294	0,3550	-0,115*
Bindung (fest)		$d[\text{nm}]$		
C _{ali} -C _{ali}	0,153			
C _{ali} -H _{ali}	0,110			
C _{aro} -C _{aro}	0,139			
C _{aro} -H _{aro}	0,108			
C _{ali} -C _{aro}	0,151			
Winkel		$\phi_0[^\circ]$	$k[\text{kJ}/(\text{mol rad}^2)]$	
H-C _{ali} -H	109,45	306,4		
C _{ali} -C _{ali} -H	109,45	366,9		
C _{aro} -C _{ali} -H	109,45	366,9		
C _{ali} -C _{ali} -C _{ali}	109,45	482,3		
C _{ali} -C _{ali} -C _{aro}	109,45	482,3		
C _{ali} -C _{aro} -C _{aro}	120,00	376,6		
C _{aro} -C _{aro} -C _{aro}	120,00	376,6		
C _{aro} -C _{aro} -H	120,00	418,8		
Torsion		$\tau_0[^\circ]$	$k_\tau[\text{kJ/mol}]$	p
C _{ali} -C _{ali} -C _{ali} -C _{ali}	180	12	3	
C _{ali} -C _{ali} -C _{ali} -H	180	12	3	
Harm. Torsion		$\delta_0[^\circ]$	$k_\delta[\text{kJ}/(\text{mol rad}^2)]$	
C _{aro} -C _{aro} -C _{aro} -C _{aro}	0	167,4		
C _{aro} -C _{aro} -C _{aro} -H	0	167,4		
C _{aro} -C _{aro} -C _{aro} -C _{ali}	0	167,4		

Tabelle 5.1: Kraftfeldparameter für Polystyrol [81]. Die Symbole sind in Anhang A definiert. Die LENNARD-JONES- und elektrostatische Wechselwirkung wird für die Atome in der Phenylgruppe untereinander sowie für benachbarte Kohlenstoffe der Hauptkette mit samt den zugehörigen Wasserstoffen auf Null gesetzt.

* Die Ladung des Kohlenstoffatoms, das die Verbindung zur Hauptkette herstellt, war Null.

Abschneideabstand des Potentials	$r_{\text{cut}}=0,9 \text{ nm}$
Abstand für die VERLET-Liste	$r_{\text{nl}}=1,0 \text{ nm}$
Auffrischung der VERLET-Liste	$N_{\text{nl}}=10$
Zeitschritt	$\Delta t =2 \text{ fs}$
Zeitkonstante des Thermostaten	$\tau_T =0,2 \text{ ps}$
Zeitkonstante des Manostaten	$\tau_p =1,0 \text{ ps}$

Tabelle 5.2: Parameter der Polystyrol-Simulationen

Atom	r_l [nm]	a_i [nm]	N_i [10^3 nm^{-3}]
H _{ali}	0,227	0,024	2,04
H _{aro}	0,225	0,025	1,67
C _{ali}	0,267	0,030	5,12
C _{aro}	0,281	0,032	6,40

Tabelle 5.3: Atomradien für die Lochberechnung und Elektronendichteparameter für Polystyrol

5.1.2 Positronium-Lebensdauern

Berechnung der Lebensdauern

In Kapitel 2 wurden ausführlich die Methoden zur Berechnung der Potential- und Dichteparameter erläutert. Ein Molekül aus zwei Monomeren wurde mit GAUSSIAN simuliert. Das kubische Gitter hatte 100^3 Punkte, der Schwellenwert der Elektronendichte für die zu berücksichtigenden Punkte wurde auf $\rho_{\min} = 10^{-3} \text{ nm}^{-3}$ gesetzt, für den Ausschlußradius um die Atome wurden die gleichen Werte wie für die Lochanalyse verwendet. Bei der Simplexoptimierung zeigte sich, daß die Prozedur nicht immer stabil ist. Je nach den Ausgangswerten kann der Algorithmus bei unrealistischen Werten enden. Als Vergleich diente atomarer Wasserstoff, dessen Elektronendichte exakt von der Form $N \exp(-r/a)$ mit $N = 4300 \text{ nm}^{-3}$ und $a = 0,026 \text{ nm}$ ist. Parametersätze, bei denen ein a_i unter $0,001 \text{ nm}$ oder ein N_i unter 100 nm^{-3} lag, wurden verworfen. Für die Temperatur $T = 298 \text{ K}$ gibt es experimentelle Ergebnisse, bei denen die Verteilung der τ_3 -Lebensdauern durch eine inverse LAPLACE-Transformation errechnet wurde [74,77]. Sie wurden mit den berechneten Verteilungen mit verschiedenen Parametersätzen verglichen (Bild 5.2). Die Lebensdauern lagen in der richtigen Größenordnung, allerdings änderten sich die Lage des Maximums und die Breite der Verteilung bei Variation der Elektronendichteparameter. Der Parametersatz, der die durch Rauten dargestellte Kurve erzeugt, entstand durch eine willkürliche Erhöhung der a_i . Die Dreiecke hingegen wurden mit den Parametern in Tab. 5.3 berechnet, die das Ergebnis einer Simplex-Optimierung sind. Die Verteilung ist schmaler als die im Experiment beobachtete.

Systematische Variationen der Parameter ergaben, daß die berechneten Spektren äußerst sensibel auf Änderungen der Elektronendichteparameter sind, während das Potential offenbar keinen allzu großen Einfluß ausübt. Die Zahl der Perlen n in der Pfadintegral-Monte-Carlo-Rechnung ist mit 10 ausreichend hoch; Rechnungen mit $n = 50$ und $n = 500$ ergaben keine signifikanten Änderungen des Spektrums.

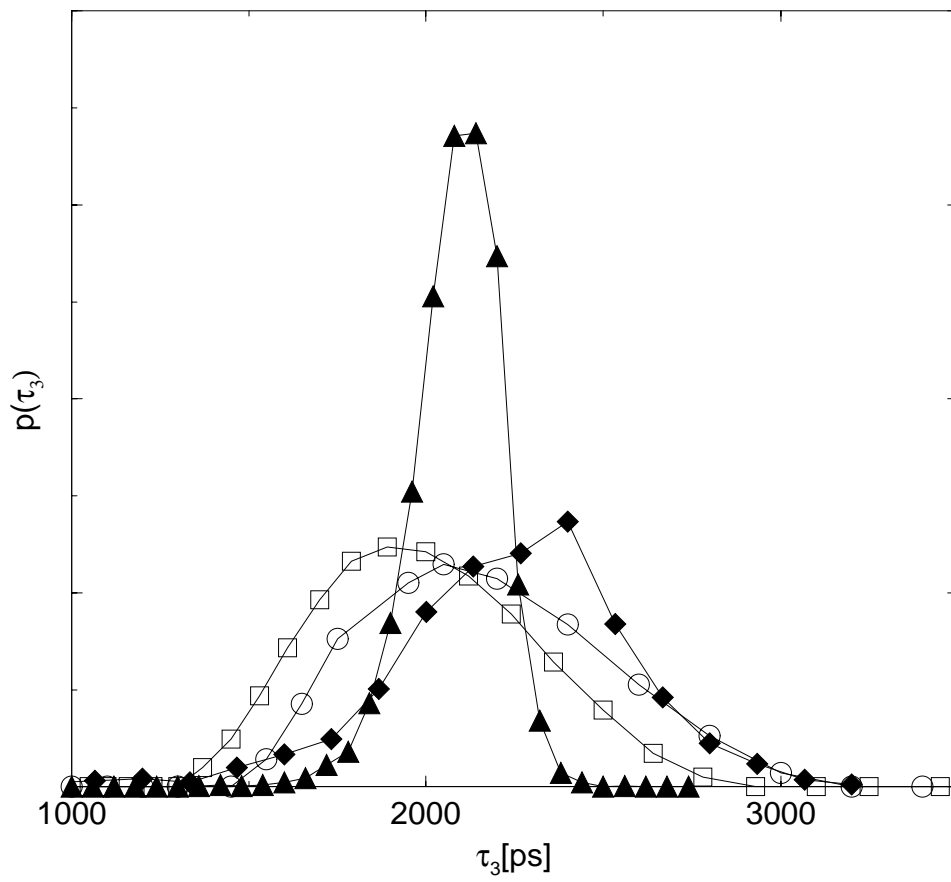


Bild 5.2: Simulierte Spektren von Polystyrol ($\blacktriangle, \blacklozenge$) im Vergleich zum Experiment (\circ [74], \square [77]).

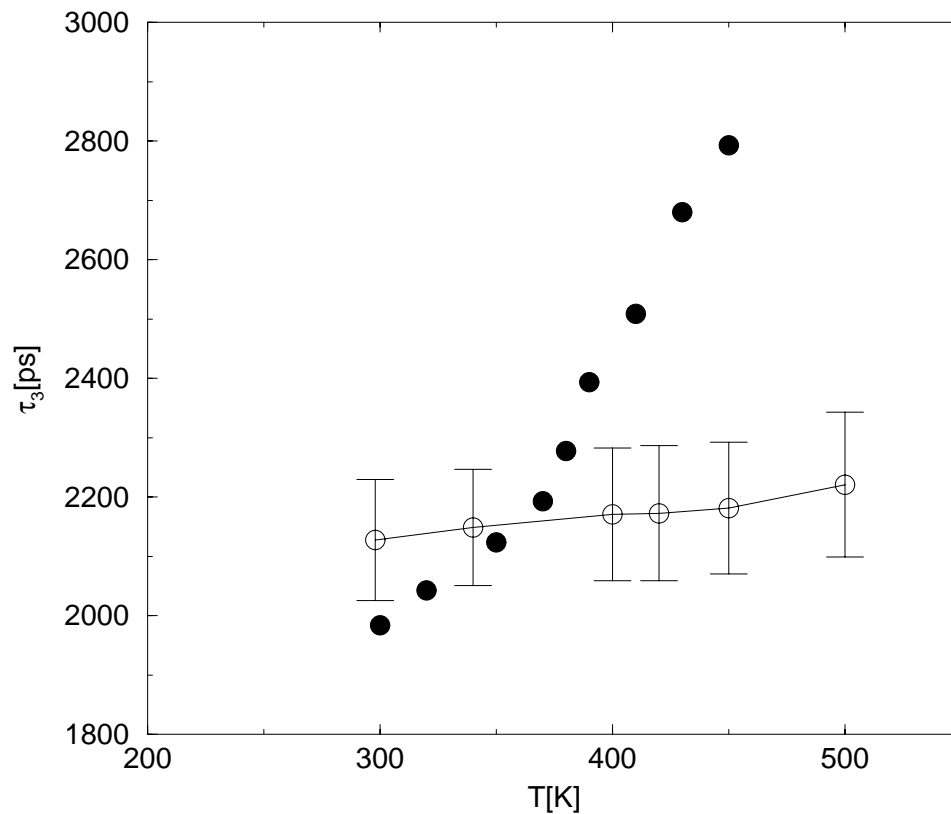


Bild 5.3: Mittlere Ortho-Positronium-Lebensdauern mit Standardabweichung in Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen aus dem Experiment (●) [14] und aus der Simulation (○).

Temperaturabhängigkeit der Lebensdauern

Die mittlere Lebensdauer $\bar{\tau}_3$ steigt erwartungsgemäß mit der Temperatur (Bild 5.3). Der Vergleich mit dem Experiment zeigt jedoch einen erheblich kleineren Gradienten. Beim Glasübergang, dessen Temperatur T_g zwischen 350 und 370 K liegt, nimmt die Steigung der experimentellen Kurve noch einmal zu. Während die Lochvolumina eine sehr deutliche Temperaturabhängigkeit aufweisen, ist dies bei den mittleren Lebensdauern nicht der Fall. Dies liegt vermutlich an den Parametern der Elektronendichte. Bild 5.2 zeigt, daß die Verteilung der Lebensdauern weniger breit verteilt ist als im Experiment. Das bedeutet, daß die simulierte Lebensdauer weniger empfindlich auf Änderungen der Lochgröße reagiert.

Vergleich mit dem Standardmodell

Das Standardmodell der Positronium-Vernichtung liefert mit Gl. (1.6) einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Lebensdauer τ_3 und dem Lochradius bzw. -volumen V . Es stellt sich die Frage, ob dies beim neuen Modell auch der Fall ist und wie gut die Ergebnisse übereinstimmen. Bild 5.4 zeigt, daß keine offensichtliche Korrelation zwischen τ_3 und V besteht. Der Korrelationskoeffizient ist nur 0,12. Die Punkte liegen zwar grob in der Nähe der Kurve des Standardmodells, befinden sich jedoch keineswegs auf einer Linie. Im Mittel ist das Volumen, das zu einer gegebenen Lebensdauer gehört, größer als es Gl. (1.6) ergibt. Dies bestätigt die These aus Abschnitt 1.2.3, daß das Standardmodell die Lochvolumina unterschätzt.¹ In Wirklichkeit hängt τ_3 nicht nur vom Lochvolumen ab, sondern von zahlreichen weiteren Faktoren, z. B. von der Form der Löcher oder von ihrer chemischen Umgebung.

5.1.3 Freies Volumen

Die Konfigurationen wurden mit der in Kap. 3 erläuterten Methode analysiert. Die Verteilung der Lochgrößen zeigt bei allen Temperaturen das gleiche charakteristische Verhalten, das auch im kohlendioxidbeladenen Polymer beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 4.3). Nach einem starken Maximum bei Lochgröße Null (d. h. in der Größenordnung der Gitterzellen) fällt die Verteilungsfunktion fast bis auf Null ab, um anschließend in einen annähernd normalverteilten Teil überzugehen. Im weiteren wird nur dieser zweite Teil betrachtet, da nur er der PAS zugänglich ist. Außerdem hängt das Volumen der sehr kleinen Löcher von der exakten Form der Atome ab, die durch Kugeln nur grob angenähert wird. Ein erster Vergleich der Lochgrößenverteilung aus der Simulation mit einer solchen, die mit Hilfe des Standardmodells aus experimentellen Daten gewonnen wurde, zeigt, daß die Größenordnungen übereinstimmen (Bild 5.5), die Lochvolumina aus der Simulation aber etwa 50% größer sind. In Abschnitt 1.2.3 wurde dargelegt, daß das Standardmodell zu kleine Lochvolumina liefert. Außerdem wurde bei der Auswertung des Experiments die inverse LAPLACE-Transformation mit ihren in Abschnitt 1.2.2 beschriebenen Schwierigkeiten benutzt. Natürlich sind auch die hier zur Lochanalyse verwendeten Atomradien innerhalb gewisser Grenzen willkürlich. Auch in der Form der Verteilungen gibt es einen Unterschied. Die simulierte Verteilung kann gut durch eine Gaußkurve approximiert werden kann, wie es theoretisch vorhergesagt wird [71, 73]. Die experimentelle Verteilung weist eine deutliche Asymmetrie auf. In [11] wird darauf hingewiesen, daß diese eventuell ein Artefakt der Auswertungssoftware sein kann.

¹Siehe auch Bild 5.5.

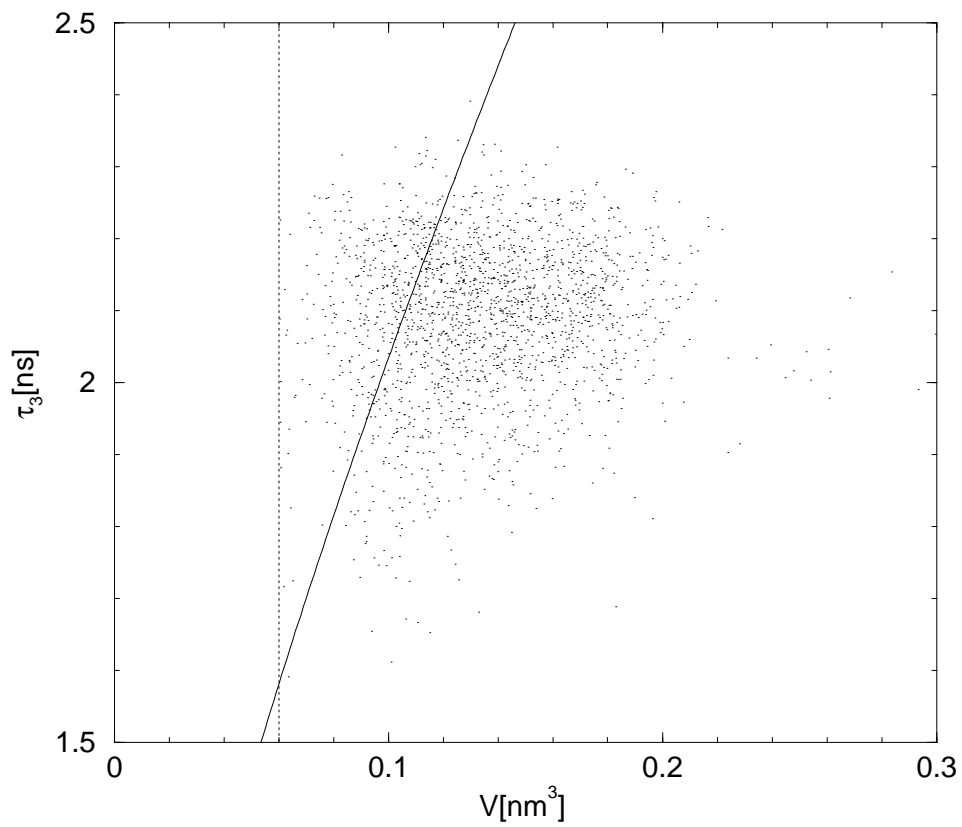


Bild 5.4: Lochvolumen und Positronium-Lebensdauer. Die durchgezogene Linie ist die Beziehung, die das Standardmodell liefert.

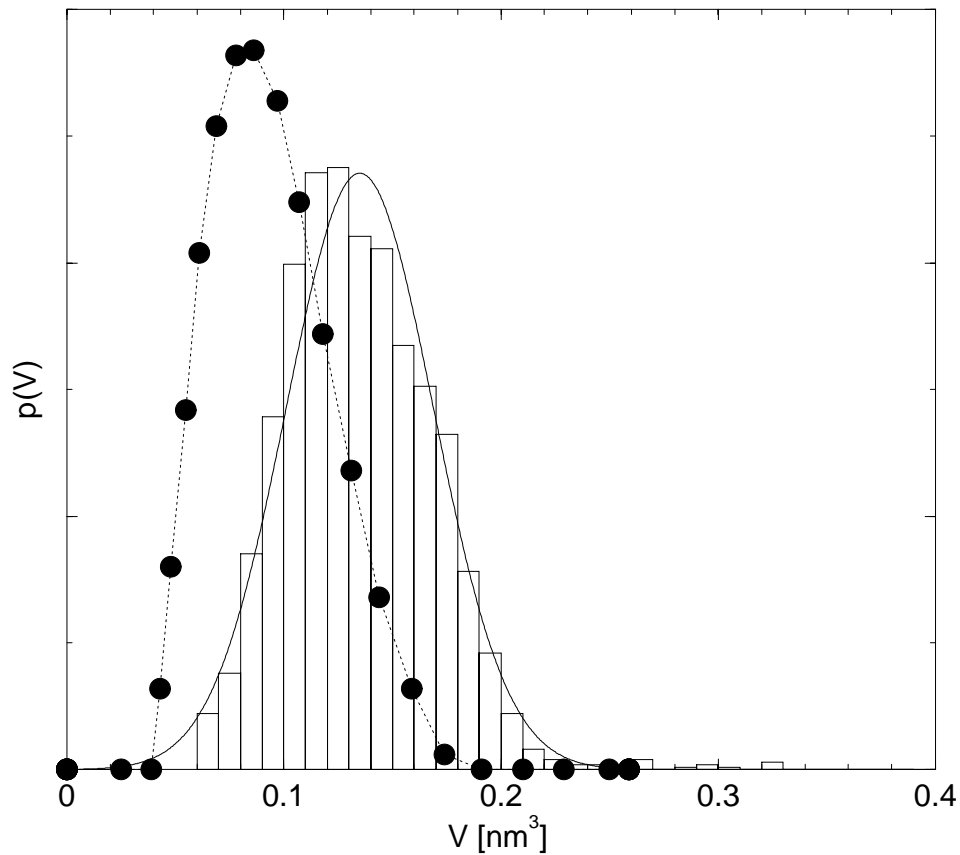


Bild 5.5: Vergleich der Lochgrößenverteilungen in Polystyrol bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. Die Kreise sind die Werte von LIU [77], die Balken das Ergebnis der Lochanalyse einer simulierten Trajektorie (es sind nur Löcher mit einem Volumen über $0,06 \text{ nm}^3$ berücksichtigt). Die durchgezogene Kurve ist eine Gaußkurve mit $\bar{V} = 0,135 \text{ nm}^3$ und $\Delta V = 0,034 \text{ nm}^3$. Alle Verteilungen sind so normiert, daß das Integral den Wert Eins hat.

Freies Volumen bei $T = 298$ K

Es wurden 2500 Konfigurationen aus einer Trajektorie von 5 ns untersucht. Die Verteilung der Lochgrößen ist in Bild 5.5 dargestellt, in dem nur Löcher mit einem Volumen $> 0,06 \text{ nm}^3$ berücksichtigt wurden. Bei dieser Grenze lag das Minimum der Verteilung. Die statistische Analyse dieser Löcher ergibt einen Mittelwert von $0,135 \text{ nm}^3$ bei einer Standardabweichung von $0,034 \text{ nm}^3$. Mit diesen Werten läßt sich recht gut eine Gaußkurve durch die Meßpunkte legen. Die Asphärizität der Löcher zeigt eine relativ breite Verteilung mit einem Mittelwert von 0,43 (Bild 5.6), jedoch sind langgezogene Zylinder ($A \approx 1$) ebenso selten wie annähernd perfekte Kugeln ($A = 0$).² Es stellt sich die Frage, ob es einen Zusammenhang zwischen der Asphärizität und dem Lochvolumen gibt. Bild 5.7 zeigt jedoch, daß praktisch keine Korrelation besteht. Es fällt nur auf, daß die sehr kleinen Löcher in den Bereich größerer Asphärizität vordringen, während die Asphärizität der großen Löcher zwischen 0,1 und 0,8 liegt. Bei großem Volumen (ab etwa $0,23 \text{ nm}^3$) gibt es nur noch Löcher mit $A \approx 0,8$. Die direkte Visualisierung eines dieser Löcher in Bild 5.8 gibt hierfür eine Erklärung. Das große Loch kommt dadurch zustande, daß zwei Löcher durch einen langen, dünnen Kanal verbunden sind. Der große Abstand der beiden Hauptbeiträge zum Volumen erhöht natürlich die Asphärizität beträchtlich.

Einen weiteren Beleg für die unregelmäßige Form der Löcher liefert die Berechnung des Volumen-Oberflächen-Verhältnisses λ , das in Abschnitt 3.4 definiert wurde. Als Durchschnittswert ergibt sich für die Löcher mit $V > 0,001 \text{ nm}^3$ ein λ von 0,00054 mit einer Standardabweichung von 0,00027 im Vergleich zu 0,09 für eine perfekte Kugel.

²Ein Rotationsellipsoid mit dem Achsenverhältnis x hat die Asphärizität $A = (x^2 - 1)/(x^2 + 2)$. Damit sie den Wert 0,43 erreicht, muß $x \approx 1,8$ sein.

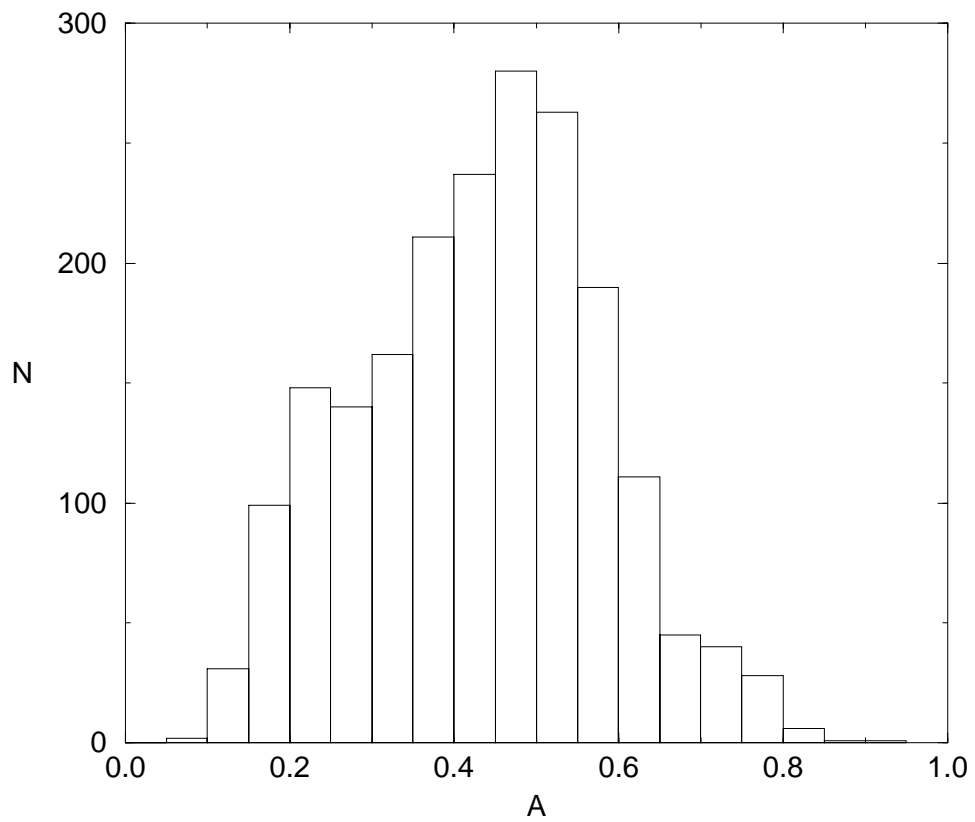


Bild 5.6: Verteilung der Asphäritäten der Löcher in Polystyrol bei 298 K, die ein Volumen über $0,06 \text{ nm}^3$ haben.

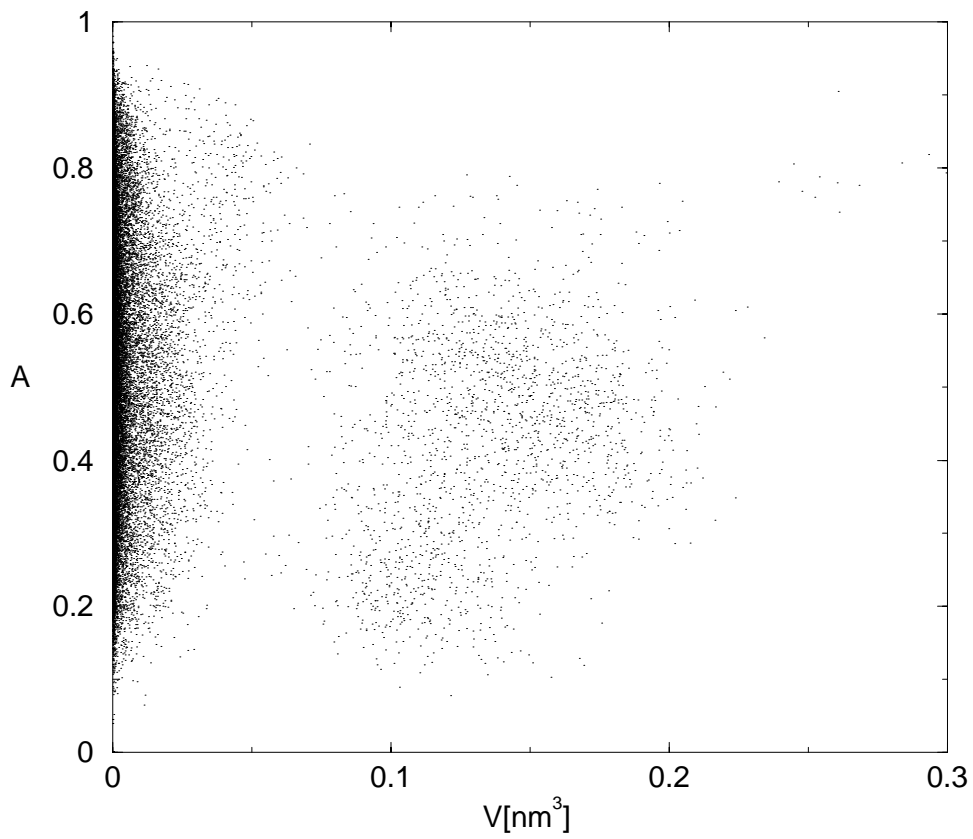


Bild 5.7: Auftragung des Lochvolumens V gegen die Asphärizität A in Polystyrol (298 K). Es gibt keine Korrelation.

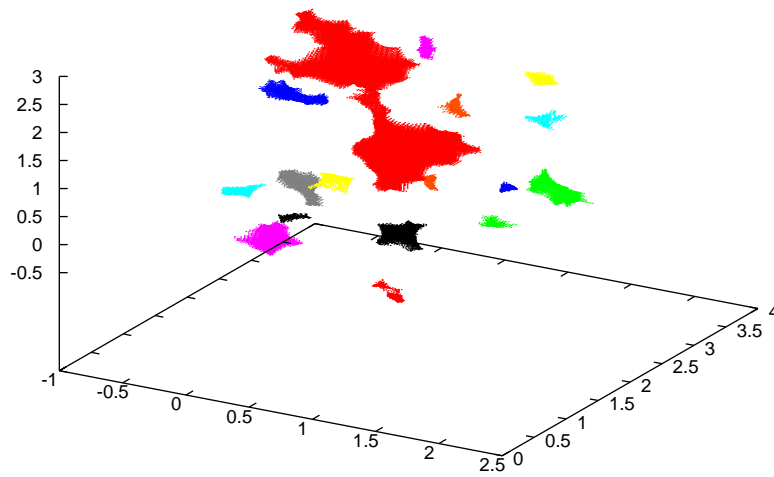


Bild 5.8: Visualisierung der größeren Löcher in einer ausgesuchten Polystyrolkonfiguration ($T = 298\text{ K}$). Die Einheit der Achsen ist Nanometer. Das größte Loch ist aus zwei Teilvolumina zusammengesetzt, die durch einen Kanal verbunden sind. Sein Gesamtvolumen beträgt $0,3\text{ nm}^3$, seine Asphärizität ist $0,8$.

Temperaturabhängigkeit des freien Volumens

Theoretisch erwartet man eine starke Abhängigkeit des freien Volumens von der Temperatur [71, 72]. Für Temperaturen zwischen 298 und 500 K wurde das freie Volumen untersucht und die Verteilung der Lochgrößen aufgenommen (Bild 5.9). Während die im letzten Abschnitt beschriebene Grundform bei allen betrachteten Temperaturen die gleiche ist, verschieben sich die Verteilungen mit zunehmender Temperatur zu größeren Lochvolumina und werden insgesamt breiter. Dies wurde von CHOW auch theoretisch an einem einfachen Gittermodell durch Betrachtung der freien Energie beim Einfügen von Löchern hergeleitet [82]. Die Form der Löcher hängt nicht von der Temperatur ab, aber der Anteil des freien Volumens v_{frei} steigt bei höheren Temperaturen an (Tab. 5.4). Die Anzahldichte der Löcher n liegt in der richtigen Größenordnung. Mit theoretischen Modellen wurde sie zu 1 nm^{-3} abgeschätzt [73]. Sowohl n als auch v_{frei} zeigen einen deutlichen Sprung zwischen 380 und 400 K. In diesem Bereich liegt auch die Temperatur des Glasübergangs T_g . Obwohl der Glasübergang als solcher mit den verwendeten Methoden nicht simuliert werden kann, deuten die Ergebnisse doch darauf hin, daß oberhalb von T_g das freie Volumen aus weniger, dafür aber größeren Löchern besteht als unterhalb. Dies wird auch in der Lochgrößenverteilung in Bild 5.9 deutlich. Die Diskrepanz zur schwachen Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer von der Temperatur ist in weitergehenden Untersuchungen zu klären.

$T[\text{K}]$	A	ΔA	$v_{\text{frei}}[\%]$	$\Delta v_{\text{frei}}[\%]$	$n[\text{nm}^{-3}]$	$\Delta n[\text{nm}^{-3}]$
298	0,53	0,18	2,1	0,2	0,89	0,13
340	0,54	0,18	2,0	0,2	0,77	0,14
380	0,55	0,18	2,0	0,2	0,91	0,15
400	0,57	0,18	3,7	0,3	0,58	0,13
450	0,56	0,18	3,4	0,4	0,56	0,11
500	0,56	0,18	4,7	0,4	0,58	0,12

Tabelle 5.4: Mittelwerte einiger Lochdaten für Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen T : Asphärizität A , Anteil des freien Volumens v_{frei} und Anzahldichte der Löcher n . Durch „ Δ “ wird jeweils die Standardabweichung bezeichnet.

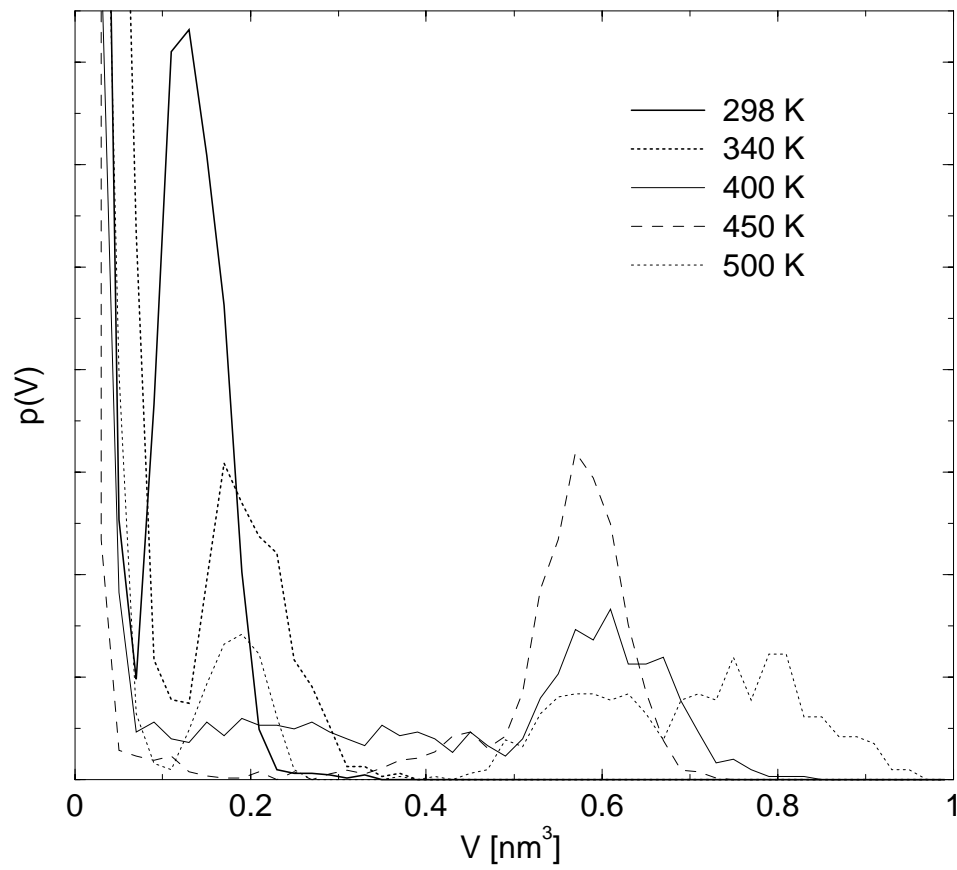


Bild 5.9: Normierte Verteilung der Lochgrößen in Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen. Die starken Maxima bei kleinem V sind abgeschnitten.

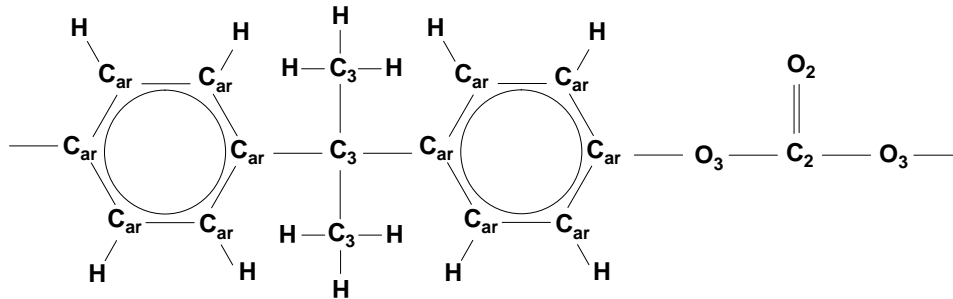


Bild 5.10: Struktur von BPA-PC

5.2 Beispiel 2: Polycarbonat

Als zweites Beispiel wurden Schmelzen von Bisphenol-A-Polycarbonat (BPA-PC) betrachtet (Bild 5.10). Hiervon existierten aus den Arbeiten von HAHN und TSCHÖP bereits ein Kraftfeld und Trajektorien [83–87], die bei konstantem Volumen und hoher Temperatur ($T = 570$ K) errechnet wurden. Das System besteht aus zehn Ketten mit je zehn bzw. achtzig Monomeren. Die Berechnung der Dichteparameter erfolgt auf eine ähnliche Weise wie beim Polystyrol (Tab. 5.5). Es wurde wiederum ein durch Wasserstoff abgeschlossenes Dimer simuliert. Die Unterschiede zu den Parametern des Polystyrols lassen sich mit den bereits erwähnten Problemen der Simplex-Optimierung erklären. Es ist wünschenswert, durch weitere Rechnungen mit vielen verschiedenen Molekülen feste Parameter für die Atome in bestimmten Konstellationen zu erhalten.

Atom	r_l [nm]	a_i [nm]	N_i [10^3 nm^{-3}]
H	0,230	0,0223	3,0
C ₂	0,275	0,0282	3,8
C ₃	0,266	0,0282	3,8
C _{ar}	0,283	0,0282	3,8
O ₂	0,255	0,0106	16,5
O ₃	0,275	0,0106	16,5

Tabelle 5.5: Atomradien für die Lochberechnung und Elektronendichteparameter für Bisphenol-A-Polycarbonat. Die Atomsorten sind in Bild 5.10 definiert.

5.2.1 Positronium-Lebensdauern

Der Mittelwert der Lebensdauern, die mit den Parametern aus Tab. 5.5 berechnet wurden, ist 2,4 ns, ihre Standardabweichung 1,8 ns. Im Experiment wurde bei Raumtemperatur 2,1 ns [22] bzw. 2,0 ns [88] gemessen. Die untersuchte Trajekto-

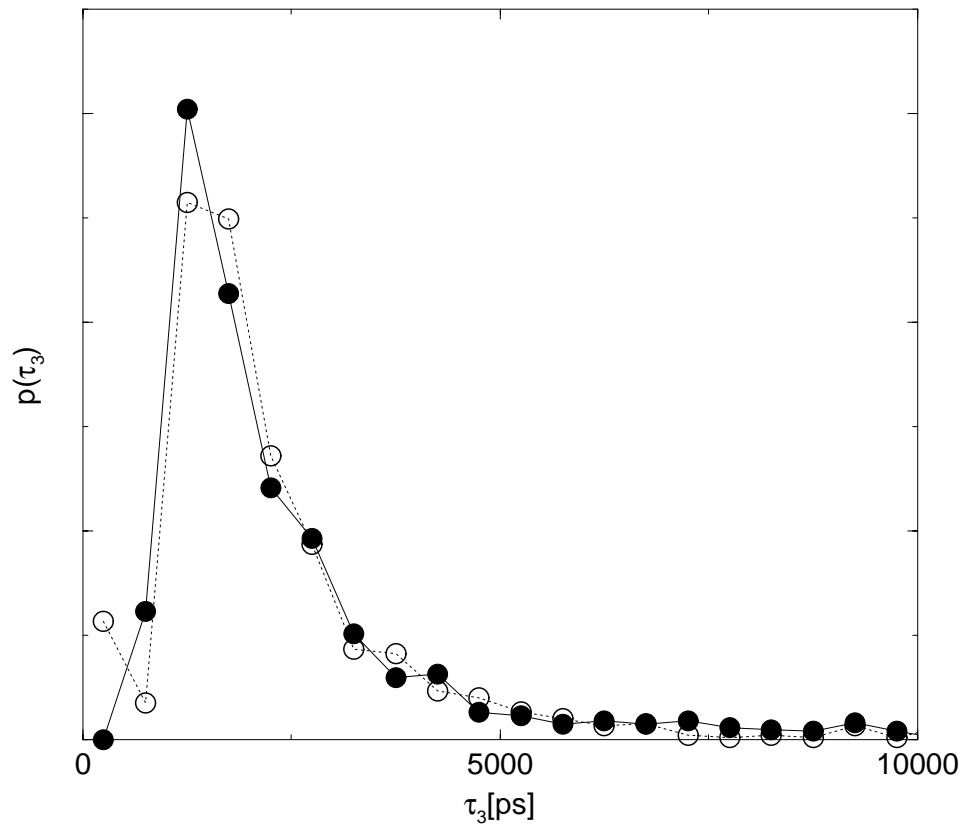


Bild 5.11: Berechnetes Positronium-Lebensdauerspektrum in BPA-PC für Kettenlänge 10 (●) bzw. 80 (○).

rie wurde bei 570 K simuliert, so daß das beobachtete τ_3 im richtigen Größenbereich liegt, wenn man davon ausgeht, daß die Temperaturabhängigkeit vergleichbar mit der beim Polystyrol ist. Zudem handelt es sich bei der gemessenen Probe um ein Glas, während hier eine Schmelze simuliert wurde. Eine experimentelle Verteilungsfunktion der Lebensdauern liegt leider nicht vor, so daß hier nicht verglichen werden kann, allerdings ist die Form des Spektrums in Bild 5.11 plausibel. Es hängt nicht von der Länge der Ketten ab.

5.2.2 Freies Volumen

Die Analyse der Lochgrößen (Bild 5.12) zeigt, daß eine vollkommen andere Verteilung als beim Polystyrol auftritt. Es gibt kein Zwischenminimum, stattdessen fällt die Funktion etwa mit der inversen zweiten Potenz des Volumens ab. Eingezeichnet ist die Regressionskurve $3 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^3 \cdot V^{-2}$. Die Kettenlänge hat keinen Einfluß auf die Lochgrößenverteilung; die Verteilung der Lochgrößen in der Schmelze mit

Kettenlänge 80 stimmt gut mit der bei Kettenlänge 10 überein. Die Form der Verteilung steht im Widerspruch zu den bereits zitierten theoretischen Ergebnissen, die eine Normalverteilung voraussagen, sowie anderen Modellrechnungen, die eine exponentielle Verteilung ergeben [89]. Möglicherweise ist das betrachtete Ensemble von Konfigurationen zu klein³, so daß ein zweites Maximum bei größerem Lochvolumen in starken Fluktuationen der Verteilung untergeht. Durch die Untersuchung weiterer Polymere müßte geklärt werden, welche Verteilungsfunktionen vorkommen und wie sie von der Struktur des Polymers abhängen. Die Lochvolumina selbst sind realistisch; aus Experimenten wurde mit Hilfe des Standardmodells als Mittelwert $0,1 \text{ nm}^3$ [56] bzw. $0,092 \text{ nm}^3$ [90] berechnet. Der Anteil des freien Volumens ist $2,2 \pm 0,3\%$, was ein plausibler Wert ist. In [56] wird zwar $6,6\%$ angegeben, jedoch hängt dieser Zahlenwert vom verwendeten Modell und insbesondere von der Anzahldichte der Löcher ab, die schwer zu bestimmen ist [22]. Im übrigen gilt auch hier, daß die Absolutwerte der Lochgrößen empfindlich von den Atomradien abhängen.

³Es standen nur 79 bzw. 61 Konfigurationen zur Verfügung.

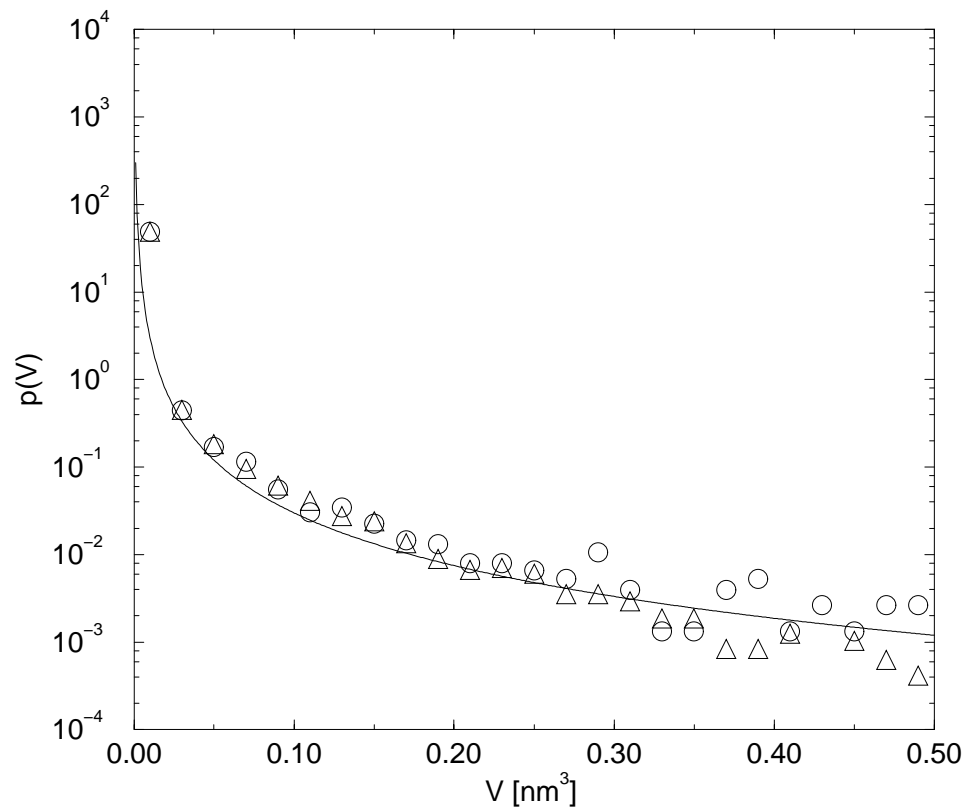


Bild 5.12: Lochgrößenverteilung in Bisphenol-A-Polycarbonat für Ketten aus zehn (\circ) und achtzig (\triangle) Monomeren. Die durchgezogene Kurve ist eine angepaßte Funktion vom Typ $p(V) = a \cdot V^b$.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde eine völlig neue Methode zur Berechnung der Lebensdauer von Ortho-Positronium in Polymeren entwickelt. Das zugrundeliegende Modell beruht auf dem Wechselwirkungspotential zwischen Positronium und Polymer und der Elektronendichte im Polymer. Es gestattet eine Berechnung von Lebensdauern mit Hilfe der Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode, wenn die Polymerkonfigurationen vorliegen.

Das Potential ist aus Termen für die einzelnen Atome zusammengesetzt, deren Parameter von der Atomsorte abhängen. Mit quantenmechanischen Rechnungen und unter Einbeziehung experimenteller Streudaten können diese Parameter berechnet werden. Dies wurde für Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff durchgeführt. Die Elektronendichte wird in einer quantenchemischen Rechnung bestimmt, die für jedes zu untersuchende Polymer gemacht werden muß. Dies geschah für die beiden Polymere Polystyrol und Bisphenol-A-Polycarbonat, die als Beispiele betrachtet wurden.

Die Polymerkonfigurationen, die in einer atomistischen Molekulardynamik-Simulation errechnet werden, können in Bezug auf ihr freies Volumen analysiert werden. Mit einem Clusteralgorithmus werden die Löcher gefunden, deren geometrische Eigenschaften dann untersucht werden können. Insbesondere wurden die Verteilung der Lochgrößen, die Asphärizität der Löcher und der Anteil des freien Volumens betrachtet.

Wegen ihrer besonderen Bedeutung für das Experiment wurde in einem speziellen Teil die Diffusion von Kohlendioxid in Polystyrol simuliert. Mit einer neuen Methode, die eine einfache und genaue Berechnung der Verschiebung der Teilchen in Simulationen mit fluktuierendem Boxvolumen ermöglicht, wurden Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen und Drücken bestimmt. Anhand einer Visualisierung der Trajektorien der Kohlendioxidmoleküle konnte die Sprungdiffusion nachgewiesen werden. Eine Lochanalyse ergab, daß sie bevorzugt die großen Löcher besetzen, wie dies in der Theorie angenommen wird.

Die Anwendung der Methode zur Lebensdauerberechnung auf die oben genannten Polymere ergab, daß die experimentell beobachteten Spektren gut reproduziert werden können. Allerdings wird die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauern noch nicht optimal wiedergegeben. Während das Standardmodell einen exakten Zusammenhang zwischen Lochvolumen und Lebensdauer vortäuscht, sind diese beiden Größen in Wahrheit nicht stark korreliert. Andere Eigenschaften der Löcher wie Form und chemische Umgebung haben neben dem Volumen ebenfalls großen Einfluß.

Die Analyse des freien Volumens ergibt je nach Temperatur einen Anteil zwischen zwei und fünf Prozent, was im Einklang mit Literaturwerten steht. Die Form der Löcher weicht sehr stark von der Kugelform ab, die mittlere Asphärizität liegt in allen Fällen bei etwa 0,5. Die Verteilung der Lochgrößen ist bei Polystyrol und bei Polycarbonat qualitativ verschieden. Im Polystyrol folgt auf ein starkes Maximum bei sehr kleinen Löchern ein ausgeprägtes Minimum. Der anschließende Teil kann in guter Näherung durch eine Normalverteilung beschrieben werden. Im Polycarbonat hingegen fällt die Verteilung stark mit der zweiten inversen Potenz des Volumens ab. Inwieweit die Form der Verteilung polymerspezifisch oder generisch ist, muß durch Untersuchung weiterer Polymere festgestellt werden.

Im Polystyrol wurde auch die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens zwischen 300 und 500 K betrachtet. Während die Asphärizität der Löcher praktisch konstant ist, ändern sich in der Nähe der Glasübergangstemperatur T_g sowohl die ihre Anzahldichte als auch ihr mittleres Volumen. Oberhalb von T_g gibt es weniger Löcher, die dafür aber größer sind, und zwar derart, daß das freie Volumen etwa um einen Faktor zwei zunimmt.

In weiteren Untersuchungen sollte die Berechnung der Elektronendichte verbessert werden, da sich gezeigt hat, daß die Lebensdauern sehr empfindlich von den entsprechenden Parametern abhängen. Zum einen hat die Verwendung eines Gaußschen Basissatzes gewisse Defizite, wenn man größere Entfernungen zum Kern betrachtet, zum anderen wird bislang die Temperatur nicht berücksichtigt, da in den verwendeten Methoden ein Energieminimierung stattfindet.

Wünschenswert wären auch Rechnungen in einem größerem Temperatur- und Druckbereich, was weitere Vergleiche zum Experiment erlaubt. Das dargestellte Verfahren kann im Prinzip auf beliebige Polymere übertragen werden und damit Hilfen bei der Interpretation von experimentellen Ergebnissen geben.

Anhang A

Das YASP-Kraftfeld

Das in YASP verwendete Kraftfeld umfaßt die folgenden Potentialterme:

$$V_{\text{Winkel}} = \sum \frac{k_\phi}{2} (\phi - \phi_0)^2 \quad (\text{A.1a})$$

$$V_{\text{HD}} = \sum \frac{k_\delta}{2} (\delta - \delta_0)^2 \quad (\text{A.1b})$$

$$V_{\text{Tors}} = \sum \frac{k_\tau}{2} (1 - \cos[p(\tau - \tau_0)]) \quad (\text{A.1c})$$

$$V_{\text{LJ}} = \sum 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{A.1d})$$

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

Der Anteil V_{Winkel} ist das Winkelpotential zwischen drei verbundenen Atomen, V_{HD} ist ein harmonisches Torsionspotential zwischen vier Atomen, während V_{Tors} das gewöhnliche Torsionspotential mit der Periode p ist. Außerdem werden die Bindungslängen werden mit dem SHAKE-Algorithmus [91, 92] konstant gehalten. Dieser basiert darauf, daß die Atome sich zunächst ohne Berücksichtigung der Bindungen im Potential bewegen und dann unter bestimmten Regeln ein wenig verschoben verschoben („geschüttelt“) werden, um die Bindungslängen wieder auf die vorgegebenen Werte zu setzen.

Zwischen zwei beliebigen Atomen i und j wirken, sofern dies nicht explizit ausgeschlossen ist, das LENNARD-JONES-Potential, dessen Koeffizienten mit Hilfe der LORENTZ-BERTHELOT-Mischungsregeln aus den Koeffizienten der beteiligten Atome gewonnen werden. Die Parameter σ_{ij} und ϵ_{ij} sind das arithmetische bzw. das geometrische Mittel der σ - und ϵ -Parameter der beteiligten Atome i und j . Elektrostatische Wechselwirkungen werden durch den Term (A.1e) berücksichtigt. Unterhalb des Abstandes r_c wirkt die COULOMB-Kraft, während die Ladungen außerhalb dieses Abstandes durch ein Reaktionsfeld mit Dielektrizitätskonstante ϵ_{RF}

modelliert werden.

Um Temperatur und Druck im Mittel konstant zu halten, werden ein Thermostat und ein Manostat vom BERENDSEN-Typ verwendet [93]. Dabei werden T und p mit einem externen Bad gekoppelt. Es gilt

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_T} (T_{\text{Bad}} - T), \quad \frac{dp}{dt} = \frac{1}{\tau_p} (p_{\text{Bad}} - p). \quad (\text{A.2})$$

Die Temperatur wird durch Skalierung der Atomgeschwindigkeiten verändert, der Druck durch Reskalierung der Simulationsbox und der Atompositionen. Die Kopplungskonstanten τ_T und τ_p sind Simulationsparameter, die so gewählt werden müssen, daß die Dynamik nicht zu stark beeinflusst wird, aber die thermodynamischen Größen trotzdem konstant gehalten werden.

Anhang B

Quantenchemische Methoden

Zur Berechnung der Elektronendichte in einem aus zwei Monomeren bestehenden Molekül des Polymers (Polystyrol bzw. BPA-PC) wurde das Programmpaket GAUSSIAN [94] verwendet. Ausgangspunkt war eine Konfiguration, die als Ergebnis einer Molekulardynamik-Rechnung vorlag. An dieser wurde zunächst eine Geometrieoptimierung mit der Methode MNDO (*modified neglect of diatomic overlap*) [95] durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein semiempirisches Verfahren, welches auf der Orbitalnäherung (HARTREE-FOCK-Verfahren) beruht. Korrelationseffekte werden durch empirische Parameter partiell berücksichtigt. Für Moleküle aus Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff hat das MNDO-Verfahren sehr gute Resultate erzielt. Durch Variation der Orte der Atome wurde die Gesamtenergie minimiert.

In einem zweiten Schritt wurde die Elektronendichte mit der Dichtefunktionalhybridmethode B3LYP [96] genauer berechnet. Dabei wird die Gesamtenergie des Systems als Summe aus den Kern- und Einelektronenenergien, sowie dem *Austausch*- und dem *Korrelations*funktional der Dichtematrix der Elektronen geschrieben und durch Variation der Dichtematrix minimiert. Die genaue Form der Funktionale hängt von der verwendeten Näherung ab. Die B3LYP-Methode verwendet das Korrelationsfunktional LYP [97], das sowohl lokale als auch nicht-lokale Terme enthält. Das Austauschfunktional ist eine Mischung aus dem HARTREE-FOCK-Funktional und einem Austausch-Korrelationsfunktional.

Im Programm GAUSSIAN werden die Wellenfunktionen durch Linearkombinationen von Basisfunktionen dargestellt, die die Form von überlagerten GAUSS-Funktionen haben

$$\phi_n(r) = \sum_{i=1}^N d_{ni} e^{-\alpha_{ni} r^2}. \quad (\text{B.1})$$

Die Anzahl der überlagerten Terme N ist der *Kontraktionsgrad*. In den Rechnungen wurde der Basissatz 6-311G** verwendet, das heißt, das s -Orbital ist sechsfach kontrahiert, die drei sp -Orbitale sind drei- bzw. einfach kontrahiert. Zusätzlich

werden noch Polarisationsfunktionen benutzt.

Die Rechnung liefert als wesentliches Ergebnis die optimierten Koeffizienten der Basisfunktionen. Diese können unmittelbar in die Elektronendichte umgerechnet werden, die dann vom Programm auf einem kubischen Gitter mit den Gitterpunkten \mathbf{x}_i ausgegeben wird.

Anhang C

Diffusion im NpT -Ensemble

Es soll eine Abschätzung für den maximalen Unterschied zwischen den beiden in Abschnitt 4.2.1 diskutierten Methoden zur Berechnung der Verschiebung eines Teilchens aus der Trajektorie einer MD-Simulation unter konstantem Druck berechnet werden. Dabei werden die Funktionen `anint` und `pbc` verwendet, die wie folgt definiert sind:

$$\text{anint}(x) = n \stackrel{\text{Def}}{\Leftrightarrow} n \in \mathbb{Z} \wedge n - \frac{1}{2} \leq x < n + \frac{1}{2} \quad (\text{C.1})$$

$$\text{pbc}(x, L) := x - L \cdot \text{anint}(x/L) \quad (\text{C.2})$$

`anint`(x) ist also die am nächsten an x gelegene ganze Zahl, `pbc`(x, L) faltet x in die zentrale Box der Länge L zurück. Es gelten folgende Beziehungen:

$$\text{pbc}(x, \lambda L) = \lambda \cdot \text{pbc}\left(\frac{x}{\lambda}, L\right) \quad (\text{C.3a})$$

$$\text{pbc}(x + \text{pbc}(y, L), L) = \text{pbc}(x + y, L) \quad (\text{C.3b})$$

$$-L/2 \leq \text{pbc}(x, L) \leq L/2 \quad (\text{C.3c})$$

Gegeben seien nun die beiden Teilchenkoordinaten x_1 und x_2 , sowie die beiden Boxlängen L_1 und L_2 . Dazu werden die Abkürzungen $\Delta L := L_2 - L_1$ und $\bar{L} := (L_1 + L_2)/2$ eingeführt, sowie $\hat{x}_i := x_i/L_i$ als normierte Koordinaten. Die verwendete Formel für die gesuchte Größe Δx lautet (Gl. (4.4))

$$\Delta x_A = \bar{L} (\hat{x}_2 - \hat{x}_1), \quad (\text{C.4})$$

während die diskutierte Alternative die symmetrisierte Form

$$\Delta x_B = \text{pbc} \left[\text{pbc}(x_2, L_2) - \text{pbc}(x_1, L_1), \bar{L} \right] \quad (\text{C.5})$$

hat. Es gilt:

$$\Delta x_B = \bar{L} \cdot \text{pbc} \left[\frac{L_2}{\bar{L}} \text{pbc}(\hat{x}_2, 1) - \frac{L_1}{\bar{L}} \text{pbc}(\hat{x}_1, 1), 1 \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \bar{L} \cdot \text{pbc} \left[\text{pbc}(\hat{x}_2, 1) - \text{pbc}(\hat{x}_1, 1) + z \frac{\Delta L}{2\bar{L}}, 1 \right] \\
&\quad \text{mit } z := \text{pbc}(\hat{x}_2, 1) + \text{pbc}(\hat{x}_1, 1) \\
&= \bar{L} \cdot \text{pbc} \left[\hat{x}_2 - \hat{x}_1 + z \frac{\Delta L}{2\bar{L}}, 1 \right] \\
&= \bar{L} \left[\hat{x}_2 - \hat{x}_1 + z \frac{\Delta L}{2\bar{L}} - N \right] \\
&\quad \text{mit } N := \text{anint} \left(\hat{x}_2 - \hat{x}_1 + z \frac{\Delta L}{2\bar{L}} \right) \\
&= \Delta x_A + z \frac{\Delta L}{2} - N\bar{L}
\end{aligned}$$

Da z die Summe zweier pbc-Funktionen ist, gilt wegen Gl. (C.3c) $|z| \leq 1$. Wenn $N = 0$ wäre, dann folgte die Beziehung

$$\boxed{|\Delta x_B - \Delta x_A| \leq \frac{\Delta L}{2\bar{L}}} \quad (\text{C.6})$$

Damit N verschwindet, muß das Argument der anint-Funktion betragslich kleiner als $1/2$ sein.

$$|N| = \left| \hat{x}_2 - \hat{x}_1 + z \frac{\Delta L}{2\bar{L}} \right| \leq \left| \hat{x}_2 - \hat{x}_1 + \frac{\Delta L}{2\bar{L}} \right| \leq |\hat{x}_2 - \hat{x}_1| + \left| \frac{\Delta L}{2\bar{L}} \right| \quad (\text{C.7})$$

N verschwindet also sicher, wenn die Bedingung

$$\boxed{|\hat{x}_2 - \hat{x}_1| < \frac{1}{2} - \left| \frac{\Delta L}{2\bar{L}} \right|} \quad (\text{C.8})$$

erfüllt ist. Dies stellt aber unter der Annahme kleiner relativer Boxänderungen nur eine leichte Verschärfung der Voraussetzung dar, das sich das Teilchen nicht weiter als eine halbe Boxlänge bewegt ($|\hat{x}_2 - \hat{x}_1| < 1/2$).

Anhang D

Verzeichnis der Symbole

Es folgt ein Verzeichnis der verwendeten Symbole geordnet nach dem Kapitel, in dem sie eingeführt werden. Weggelassen wurden Variablen, die nur kurzzeitig als Abkürzungen benutzt werden, sowie die Bezeichnungen der Kraftfeldparameter, die durch die Ausdrücken in Gl. (A.1) bzw. [23] definiert sind.

Akronyme und Abkürzungen	
ACF	Autokorrelationsfunktion
e^- , e^+	Elektron, Positron
MSD	Mittlere quadratische Verschiebung (<i>mean squared displacement</i>)
o-Ps	Ortho-Positronium
p-Ps	Para-Positronium
PAS	Positronium-Annihilations-Spektroskopie
PIMC	Pfadintegral-Monte-Carlo
Ps	Positronium

Allgemeine Symbole und Konstanten	
a_0	BOHRscher Radius
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
\hbar	PLANCKsches Wirkungsquantum
m_e	Elektronenmasse
p	Druck
\mathbf{r}	Ort
r_e	klassischer Elektronenradius
Sp	Spur
T	Temperatur

τ_3 Lebensdauer von o-Ps in Materie

Standardmodell

ΔR	Dicke der Elektronenschicht
R, R_0	Lochradius
ρ_0	Homogene Elektronendichte
ρ_{el}	Elektronendichte
Ψ_{e^+}	Positron-Wellenfunktion
Ψ_{Ps}	Ps-Wellenfunktion

Lebensdauerberechnung: Potential

α_X, α	Polarisierbarkeit
A_i, b_i, C_i	Parameter des BUCKINGHAM-Potentials
$C(X, Y)$	VAN-DER-WAALS-Koeffizient zwischen zwei Atomsorten
$C(X)$	VAN-DER-WAALS-Koeffizient zwischen gleichen Atomen
E_X, E	Dipolanregungsenergie
E_0	Atomare Energieeinheit (Hartree)
f	Streuamplitude
k	Wellenzahl des Teilchens
λ	Spektralwellenlänge
l_i	Abklinglänge der Atomorbitale
$n(n')$	(Modifizierte) Hauptquantenzahl
r_{\min}, r_{\max}	Maximum und Minimum des BUCKINGHAM-Potentials
\mathbf{R}_i	Orte der Atomkerne
ξ	Abschirmungskonstante
σ	Streuquerschnitt
$V(\mathbf{r})$	Potential
V_i	Ein-Atompotential
V_{\max}	Plateauwert des Potentials
z	Numerischer Vorfaktor
Z	Ordnungszahl

Lebensdauerberechnung: Elektronendichte

a_i	Abklinglänge der Elektronendichte-Funktion
f_{Ziel}	Zielfunktion für die Fitprozedur
N_i	Vorfaktor bei der Elektronendichte
r_c	Ausschlußradius um Atome
ρ_{GAUSS}	Elektronendichte aus GAUSSIAN
ρ_{\min}	Mindestdichte

\mathbf{x}_i Gitterpunkte

Lebensdauerberechnung: PIMC

a	Akzeptanzrate
β	$1/k_B T$
ΔN	Zahl der Schritte zwischen zwei Konfigurationen
Δs	Maximale Schrittweite
\hat{H}	Hamilton-Operator
m, m_i	Teilchenmassen
n	Zahl der Perlen
N	Teilchenzahl
ω	Pseudo-Feder-Winkelgeschwindigkeit
\hat{p}, \hat{p}_i	Impulsoperator
\hat{P}	Statistischer Operator
\hat{T}	Operator der Kinetischen Energie
V	Potential
\hat{V}	Operator der potentiellen Energie
Z	Zustandssumme

Lochanalyse

A	Asphärizität
A_Z	Azylindrizität
d	Gitterkonstante
λ	Volumen-Oberflächen-Verhältnis
n	Anzahldichte der Löcher
N	Zahl der Löcher
r_g	Gyrationsradius
r_l	Atomradius für die Lochberechnung
s	Sondenradius
S	Lochoberfläche
v_{frei}	Anteil des freien Volumens
v_{zug}	Anteil des zugänglichen Volumens
V	Lochvolumen

Diffusion

C	Löslichkeit
D	Diffusionskoeffizient
L, L_i	Boxlänge
λ	Skalierungsfaktor

N	Zahl der Teilchen
S	Sorptionskoeffizient
N	Zahl der Teilchen
Δr	Verschiebung
Δr^2	Mittleres quadratische Verschiebung

Anwendungsbeispiele

n	Anzahldichte der Löcher
T_g	Temperatur des Glasübergangs

Literatur

- [1] J. G. VICTOR und J. M. TORKELOSON, Photochromic and fluorescent probe studies in glassy polymer matrices. 3. Effects of physical aging and molar weight on the size distribution of local free volume in polystyrene. *Macromol.* **21** (1988), 3490–3497.
- [2] W. C. YU und C. S. P. SUNG, Mobility and the distribution of free-volume in epoxy network by photochromic labeling and probe studies. *Macromol.* **21** (1988), 365–371.
- [3] Y. TANABE, N. MÜLLER und E. W. FISCHER, Density fluctuation in amorphous polymers by small-angle X-ray-scattering. *Polymer J.* **16** (1984), 445–452.
- [4] Y. C. JEAN, Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: A novel probe for microstructural analysis of polymers. *Microchemical Journal* **42** (1990), 72–102.
- [5] S. J. TAO, Positronium annihilation in molecular substances. *J. Chem. Phys.* **56** (1972), 5499–5510.
- [6] A. ORE und J. L. POWELL, Three-photon annihilation of an electron-positron pair. *Phys. Rev.* **75** (1949), 1696–1699.
- [7] P. KIRKEGAARD, N. J. PEDERSEN und M. ELDRUP, *PATFIT88: A Data-Processing System for Positron Annihilation Spectra on Mainframe and Personal Computers*. Risø National Laboratory, Roskilde, Dänemark, 1989.
- [8] S. W. PROVENCHER, CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Comp. Phys. Comm.* **27** (1982), 229–242.
- [9] S. W. PROVENCHER, *CONTIN (Version 2) Users Manual*. MPI für biophysikalische Chemie, Göttingen, 1984.
- [10] A. SHUKLA, M. PETER und L. HOFFMANN, Analysis of positron lifetime spectra using quantified maximum-entropy and a general linear filter. *Nucl. Inst. & Meth.* **A335** (1993), 310–317.

- [11] G. DLUBEK, C. HÜBNER und S. EICHLER, Do MELT or CONTIN programs accurately reveal the o-Ps lifetime distributions in polymers? II. Semicrystalline polymers. *Phys. Stat. Sol. A* **172** (1999), 303–315.
- [12] G. DLUBEK und S. EICHLER, Do MELT or CONTIN programs accurately reveal the o-Ps lifetime distributions in polymers? Analysis of simulated lifetime spectra. *Phys. Stat. Sol. A* **168** (1998), 333–350.
- [13] H. CAO, G. H. DAI, J.-P. YUAN und Y. C. JEAN, Reliability of ortho-positronium lifetime distribution analysis in polymers by using CONTIN program. *Mat. Sci. Forum* **255-257** (1997), 238–242.
- [14] J. BOHLEN, PAS-Spektren von Polystyrol, 1999, unveröffentlicht.
- [15] F. MÜLLER-PLATHE, L. LAAKSONEN und W. F. VAN GUNSTEREN, Cooperative effects in the transport of small molecules through an amorphous polymer matrix. *J. Molec. Graphics* **11** (1993), 118–120.
- [16] Y. C. JEAN und H. SHI, Positronium lifetime in an ellipsoidal free-volume hole of polymers. *J. Non-Chrystalline Solids* **172-174** (1994), 806–814.
- [17] L. O. ROELLIG. In: *Positron annihilation*, A. T. STEWART und L. O. ROELLIG, Hg., S. 127, Wayne State University, Academic Press, New York, 1967.
- [18] D. M. SCHRADER und Y. C. JEAN, Hg., *Positron and Positronium Chemistry*. Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [19] F. SCHWABL, *Quantenmechanik*. 2. Aufl., Springer, Berlin, 1990.
- [20] K. ITO und U. UJIHIRA, Positronium diffusion in polystyrene at low temperatures. *Polymer Journal* **30** (1998), 566–570.
- [21] J. CHEN und B. N. MILLER, Polaron theory of positronium localization and annihilation in xenon. *Phys. Rev. B* **49** (1994), 15 615–15 625.
- [22] J. BOHLEN, J. WOLFF und R. KIRCHHEIM, Determination of free-volume and hole number density in polycarbonates by positron lifetime spectroscopy. *Macromol.* **32** (1999), 3766–3773.
- [23] F. MÜLLER-PLATHE, YASP: A molecular simulation package. *Comp. Phys. Comm.* **78** (1993), 77–94.
- [24] L. D. LANDAU und E. M. LIFSHITZ, *Lehrbuch der Theoretischen Physik III - Quantenmechanik*. Akademie-Verlag, Berlin, 1979.
- [25] D. R. LIDE, Hg., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 76. Aufl., CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [26] H. J. WERNER und W. MEYER, Finite perturbation calculations for static dipole polarizabilities of 1st-row atoms. *Phys. Rev. A* **13** (1976), 13–16.

- [27] J. READER und C. H. CORLISS, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Kap. 10-1 Line spectra of the elements. In: LIDE [25], 1995.
- [28] T. M. MILLER und B. BEDERSON, Atomic and molecular polarizabilities - a review of recent advances. *Adv. At. Mol. Phys.* **13** (1977), 1–55.
- [29] J. C. SLATER, Atomic shielding constants. *Phys. Rev.* **36** (1930), 57–64.
- [30] H. HELLMANN, *Einführung in die Quantenchemie*, Kap. III. §17, S. 89–90. Franz Deuticke, Leipzig, Wien, 1937.
- [31] M. CHARLTON und G. LARICCHIA, Collision phenomena involving positronium. *Comments At. Mol. Phys.* **26** (1991), 253–267.
- [32] H. RAY und A. S. GHOSH, Positronium-hydrogen atom scattering using the static exchange model. *J. Phys. B* **29** (1996), 5505–5511.
- [33] A. S. GHOSH und P. K. SINHA, Theory of positronium-atom scattering. *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res.* **143** (1998), 162–169.
- [34] A. J. GARNER, A. ÖZEN und G. LARICCHIA, Positronium beam scattering from atoms and molecules. *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res.* **143** (1998), 155–161.
- [35] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING und B. P. FLANNERY, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*. 2. Aufl., Cambridge University Press, New York, 1992.
- [36] R. FALLER, H. SCHMITZ, O. BIERMANN und F. MÜLLER-PLATHE, Automatic parameterization of force fields for liquids by simplex optimization. *J. Comput. Chem.* **20** (1999), 1009–1017.
- [37] H. DE RAEDT, Quantum theory. In: BINDER und CICCOTTI [38].
- [38] K. BINDER und G. CICCOTTI, Hg., *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems*, Bd. 49 von *Euroconference on Computer Simulation in Condensed Matter Physics and Chemistry*, Società Italiana di Fisica, Bologna, 1996.
- [39] B. N. MILLER, J. CHEN, T. L. REESE und G. WORRELL, Path integral studies of positrons and positronium in fluids. *J. de Physique IV* **3** (1993), 31–39.
- [40] T. REESE und B. N. MILLER, Positronium in xenon: The path-integral approach. *Phys. Rev. E* **47** (1993), 2581–2592.
- [41] S. LIE und F. ENGEL, *Theorie der Transformationsgruppen*. Teubner, Leipzig, 1888.

- [42] M. SUZUKI, Decomposition formulas of exponential operators and Lie exponentials with some applications to quantum-mechanics and statistical physics. *J. Math. Phys.* **26** (1985), 601–612.
- [43] N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH und A. H. TELLER, Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 1087–1092.
- [44] L. VERLET, Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.* **159** (1967), 98–103.
- [45] M. P. ALLEN und D. J. TILDESLEY, *Computer Simulation of Liquids*, Kap. 5, S. 147. In: [46], 1987.
- [46] M. P. ALLEN und D. J. TILDESLEY, *Computer Simulation of Liquids*. 1. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [47] Z.-H. LIU und J. BROUGHTON, Path-integral simulation of positronium in a hard sphere. *Phys. Rev. B* **40** (1989), 571–577.
- [48] A. K. DOOLITTLE, Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space. *J. Appl. Phys.* **22** (1951), 1471–1475.
- [49] J. D. FERRY, *Viscoelastic properties of polymers*. 3. Aufl., Wiley, New York, 1980.
- [50] A. K. DOOLITTLE und D. B. DOOLITTLE, Studies in Newtonian flow. V. Further verification of the free-space viscosity equation. *J. Appl. Phys.* **28** (1957), 901–905.
- [51] R. E. ROBERTSON, Free volume in polymers. In: *Computational Modeling of Polymers*, J. BICERANO, Hg., Nr. 25 in *Plastics engineering*, 1. Aufl., S. 297, Marcel Dekker, Inc, New York, 1992.
- [52] BONDI. *J. Phys. Chem.* **58** (1954), 929.
- [53] M. L. GREENFIELD und D. N. THEODOROU, Geometric analysis of diffusion pathways in glassy and melt atactic polypropylene. *Macromol.* **26** (1993), 5461–5472.
- [54] S. ARIZZI, P. H. MOTT und U. W. SUTER, Space available to small diffusers in polymeric glasses: Analysis of unoccupied space and its connectivity. *J. Polym. Sci. B* **30** (1992), 415–426.
- [55] L. R. DODD und D. N. THEODORU, Analytical treatment of the volume and surface area of molecules formed by an arbitrary collection of unequal spheres intersected by planes. *Mol. Phys.* **72** (1991), 1313–1345.

- [56] J. BOHLEN, J. WOLFF und R. KIRCHHEIM, Free-volume of polycarbonates at different gas pressure studied by positron annihilation. *Mat. Sci. Forum* **255-257** (1997), 393–395.
- [57] P. GOTTHARDT, A. GRÜGER, H. G. BRION, R. PLAETSCHKE und R. KIRCHHEIM, Volume change of glassy polymers by sorption of small molecules and its relation to the intermolecular space. *Macromol.* **30** (1997), 8058–8065.
- [58] Y. KOBAYASHI, K. HARAYA, S. HATTORI und T. SASUGA, Evaluation of polymer free volume by positron annihilation and gas diffusivity measurements. *Polymer* **35** (1994), 925–928.
- [59] P. PEKARSKI und R. KIRCHHEIM, On the sorption of gas mixtures by polymer glasses. *Polymer* **152** (1999), 251–262.
- [60] A. GRÜGER, P. GOTTHARDT, M. PÖNITSCH, H. G. BRION und R. KIRCHHEIM, Sorption of small molecules in various polycarbonates and Kapton-H. *J. Polym. Sci. B* **36** (1998), 483–494.
- [61] J. HAN und R. H. BOYD, Molecular packing and small-penetrant diffusion in polystyrene: A molecular dynamics simulation study. *Polymer* **37** (1996), 1797–1804.
- [62] F. MÜLLER-PLATHE, Unexpected diffusion behaviour of gases in crystalline poly(4-methyl-1-pentene). *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 4346–4351.
- [63] K. KREMER und G. GREY, Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* **92** (1990), 5057–5086.
- [64] A. MOKDAD, A. DUBAULT und L. MONNERIE, Sorption and diffusion of carbon dioxide in single-phase polystyrene/poly(vinylmethylether) blends. *J. Polym. Sci. B* **34** (1996), 2723–2730.
- [65] F. MÜLLER-PLATHE, Permeation of polymers - A computational approach. *Acta Polymer.* **45** (1994), 259–293.
- [66] F. MÜLLER-PLATHE, S. C. ROGERS und W. F. VAN GUNSTEREN, Computational evidence for anomalous diffusion of small molecules in amorphous polymers. *Chem. Phys. Lett.* **199** (1992), 237–243.
- [67] A. A. GUSEV, F. MÜLLER-PLATHE, W. F. VAN GUNSTEREN und U. W. SUTER, Dynamics of small molecules in bulk polymers. *Adv. Polym. Sci.* **116** (1994), 207–247.
- [68] H. TAKEUCHI, A jump motion of small molecules in glassy polymers: A molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 2062–2067.

- [69] R. M. SOK, H. J. C. BERENDSEN und W. F. VAN GUNSTEREN, Molecular dynamics simulation of the transport of small molecules across a polymer membrane. *J. Chem. Phys.* **96** (1992), 4699–4707.
- [70] P. PEKARSKI, Diffusionskoeffizienten in Polystyrol, 1999, unveröffentlicht.
- [71] F. BUECHE, Segmental mobility of polymers near their glass temperature. *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 1850–1855.
- [72] R. KIRCHHEIM, Partial molar volume of small molecules in glassy polymers. *J. Polym. Sci. B* **31** (1993), 1373–1382.
- [73] R. KIRCHHEIM, Sorption and partial molar volume of small molecules in glassy polymers. *Macromol.* **25** (1992), 6952–6960.
- [74] M. BAN, M. KYOTO, A. UEDONO, T. KAWANO und S. TANIGAWA, Free volumes in polystyrene probed by positron annihilation. *J. Polym. Sci. B* **34** (1996), 1189–1195.
- [75] A. UEDONO, T. KAWANO, L. WEI, S. TANIGAWA, M. BAN und M. KYOTO, Free volumes in polystyrene probed by positron annihilation. *J. de Physique IV* **5** (1995), C1 199–203.
- [76] A. BARANOWSKI, M. DEBOWSKA, K. JERIE, G. MIRKIEWICZ, J. RUDZINSKA-GIRULSKA und R. T. SIKORSKI, Positronium inhibition and free volume in chloropolystyrene studied by positron annihilation. *J. de Physique IV* **3** (1993), 225–231.
- [77] J. LIU, Q. DENG und Y. C. JEAN, Free-volume distribution of polystyrene probed by positron annihilation: Comparison with free-volume theories. *Macromol.* **26** (1993), 7149–7155.
- [78] W. J. DAVIS und R. A. PETHRICK, Positron annihilation studies of ageing in polystyrene. *Polymer International* **45** (1998), 395–402.
- [79] C. L. WANG und S. J. WANG, The evolution of microstructure of polystyrene following pressure relaxation: A positron study. *Polymer* **38** (1997), 173–176.
- [80] F. MÜLLER-PLATHE, Solvent dynamics in swollen polymers. *Chem. Phys. Lett.* **29** (1996), 4782–4791.
- [81] F. MÜLLER-PLATHE, Local structure and dynamics in solvent-swollen polymers. *Macromol.* **29** (1996), 4782–479.
- [82] T. S. CHOW, Free volume distributions in amorphous polymers. *Macromol. Theory Simul.* **4** (1995), 397–404.

- [83] O. HAHN, D. A. MOONEY, F. MÜLLER-PLATHE und K. KREMER, A new mechanism for penetrant diffusion in amorphous polymers: Molecular dynamics simulations of phenol diffusion in bisphenol-a-polycarbonate. *J. Chem. Phys.* (1999), im Druck.
- [84] H. MEYER, O. HAHN und F. MÜLLER-PLATHE, Structure and dynamics of liquid diphenyl carbonate investigated by molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B* (1999), zur Veröffentlichung eingereicht.
- [85] W. TSCHÖP, K. KREMER, J. BATOULIS, T. BÜRGER und O. HAHN, Simulation of polymer melts. I. Coarse-graining procedure for polycarbonates. *Acta Polym.* **29** (1998), 61–74.
- [86] W. TSCHÖP, K. KREMER, O. HAHN, J. BATOULIS und T. BÜRGER, Simulation of polymer melts. II. From coarse-grained models back to atomistic description. *Acta Polymer.* **49** (1998), 75–79.
- [87] J. EILHARD, A. ZIRKEL, W. TSCHÖP, O. HAHN, K. KREMER, O. SCHARPF, D. RICHTER und U. BUCHENAU, Spatial correlations in polycarbonates: Neutron scattering and simulation. *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 1819–1830.
- [88] J.-E. KLUIN, Z. YU, S. VLEESHOUWERS, J. D. MCGERVEY, A. M. JAMIESON, R. SIMHA und K. SOMMER, Ortho-positronium lifetime studies of free volume in polycarbonates of different structures: Influence of hole size distributions. *Macromol.* **26** (1993), 1853–1861.
- [89] G. S. GREEST und M. H. COHEN. *Adv. Chem. Phys.* **48** (1981), 455.
- [90] J. KRIŠTIÁK, K. KRIŠTIÁKOVÁ, O. ŠAUŠA, P. BANDŽUCH und J. BARTOŠ, Temperature dependence of free volume distributions in polymers studied by positron lifetime spectroscopy. *J. de Physique IV* **3** (1993), 265–270.
- [91] J.-P. RYCKAERT, G. CICOTTI und H. J. C. BERENDSEN, Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *J. Comput. Phys.* **23** (1977), 327–341.
- [92] F. MÜLLER-PLATHE und D. BROWN, Multi-colour algorithms in molecular simulation: Vectorisation and parallelisation of internal forces and constraints. *Comput. Phys. Commun.* **64** (1991), 7–14.
- [93] H. J. C. BERENDSEN, J. POSTMA, W. VAN GUNSTEREN, A. DiNOLA und J. HAAK, Molecular dynamics with coupling to an external heat bath. *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 3684–3690.
- [94] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, V. G. ZAKRZEWSKI, J. A. MONTGOMERY, R. E. STRATMANN, J. C. BURANT, S. DAPPRICH, J. M. MILLAM, A. D.

- DANIELS, K. N. NUDIN, M. C. STRAIN, O. FARKAS, J. TOMASI, V. BARONE, M. COSSI, R. CAMMI, B. MENUCCI, C. POMELLI, C. ADAMO, S. CLIFFORD, J. OCHTERSKI, G. A. PETERSSON, P. Y. AYALA, Q. CUI, K. MOROKUMA, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, J. V. ORTIZ, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. GOMPERS, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, C. GONZALEZ, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. G. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, J. L. ANDRES, M. HEAD-GORDON, E. S. REPLOGLE und J. A. POPLE, *Gaussian 98 Revision A.5*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [95] M. J. S. DEWAR und W. THIEL, Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977), 4899–4907.
- [96] A. D. BECKE, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 5648–5652.
- [97] C. LEE, W. YANG und R. G. PARR, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37** (1988), 785.

Abbildungen

1.1	Schema der PAS	13
1.2	Gemessenes Lebensdauer-Histogram	14
1.3	Skizze des Standardmodells	16
2.1	Schema zur Untersuchung des freien Volumens.	21
2.2	Verlauf des BUCKINGHAM-Potentials	23
2.3	Einfluß der Perlenzahl bei PIMC	34
3.1	Freies Volumen in einer realen Polymerkonfiguration	39
3.2	Zugängliches Volumen als Funktion des Sondenradius	40
3.3	ACF geometrischer Größen in Polystyrol	41
3.4	Löcher in einer Polystyrolkonfiguration	43
4.1	Berechnung der Verschiebung bei fluktuierender Box	48
4.2	Trajektorie eines CO ₂ -Moleküls	50
4.3	Anisotropie der Diffusion von CO ₂ in Polystyrol	51
4.4	MSD der CO ₂ -Moleküle in Polystyrol	52
4.5	Lochgrößenverteilung in CO ₂ -beladenem Polystyrol	54
4.6	Relative Besetzung der Löcher mit CO ₂	55
5.1	Struktur von Polystyrol	58
5.2	Simulierte und experimentelle Spektren in Polystyrol	61
5.3	Lebensdauern in Abhängigkeit von T	62
5.4	Korrelation zwischen Lochvolumen und τ_3	64
5.5	Lochgrößenverteilung in PS in Experiment und Simulation	65

5.6	Verteilung der Asphärizität in Polystyrol	67
5.7	Asphärizität und Lochvolumen in Polystyrol	68
5.8	Löcher in einer Polystyrolkonfiguration	69
5.9	Lochgrößen in Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen	71
5.10	Struktur von BPA-PC	72
5.11	Lebensdauerspektrum in BPA-PC	73
5.12	Lochgrößenverteilung in BPA-PC	75

Tabellen

2.1	Parameter der Ps-Atom-Wechselwirkung	25
2.2	Abklinglängen der Wellenfunktion	26
2.3	Wirkungsquerschnitte und Potentialparameter	27
2.4	Potentialparameter	27
2.5	Korrelationszeiten des Überlappintegrals	33
3.1	Freies Volumen in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten	38
4.1	Das Kraftfeld für CO ₂	46
4.2	Diffusion von CO ₂ in Polystyrol	46
4.3	Diffusionskoeffizienten von CO ₂ in Polystyrol	51
5.1	Das Polystyrol-Kraftfeld	59
5.2	Simulationsparameter für Polystyrol	59
5.3	Dichte- und Lochparameter für Polystyrol	60
5.4	Lochdaten für Polystyrol	70
5.5	Dichte- und Lochparameter für BPA-PC	72

