

# Dynamik von Polymerschmelzen und Quellverhalten ungeordneter Netzwerke

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

**Mathias Pütz**  
geboren in Kaiserslautern



Datum der mündlichen Doktorprüfung: 17. Mai 1999



# Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Molekulardynamik-Simulationen von vereinfachten Modellen zur Untersuchung der Dynamik von Polymerschmelzen und den elastischen Eigenschaften von Polymernetzwerken vorgestellt.

Nach einer Einführung in die theoretischen Konzepte und Modelle zur Beschreibung von Polymeren auf mesoskopischer Skala werden zunächst die Simulationemethode dokumentiert und die wichtigsten Methoden zur Implementierung eines parallelen MD-Programmes vorgestellt. Dabei wird intensiv auf die verwendeten und zum Teil innerhalb der Arbeit weiterentwickelten Optimierungstechniken eingegangen.

Mit Hilfe des entwickelten Programms wurden Homopolymerschmelzen über einen breiten Kettenlängenbereich bis in das verhakte Regime hinein simuliert. Langkettige Schmelzen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen des Reptationsmodells. Die intermediären Reptationsbereiche mit den vorhergesagten dynamischen Exponenten für die Monomerbewegungen konnten wesentlich klarer als in bisher publizierten Arbeiten verifiziert werden. Es stellte sich allerdings heraus, daß verschiedene, gebräuchliche Analyse-Methoden (Monomerbewegungen, Plateaumodul, dynamische Strukturfunktion), zu unterschiedlichen Aussagen für die Verhakungslänge führten. Als verlässlichste wird jedoch die direkte Analyse der Monomerbewegungen angesehen, da die anderen Methoden entweder nur im Limes extrem langer Ketten (dyn. Strukturfunktion) gültig sind oder auf weitergehenden Annahmen beruhen (Plateaumodul), deren Richtigkeit nicht gesichert ist. Im Hinblick auf diese Diskrepanzen sollten experimentelle Messungen kritisch überprüft werden.

Die Dynamik kurzer Ketten bzw. kurzer Unterketten wird in dichten Schmelzen typischerweise mit dem Rouse-Modell beschrieben. Es stellte sich heraus, daß dieses Bild korrekturbedürftig ist. Die Schwerpunktdynamik ist anfänglich subdiffusiv und die interne Relaxation der Ketten verlangsamt sich. Dieser Effekt kann als Korrelationslocheffekt interpretiert werden und steht in teilweiser Übereinstimmung zu den Vorhersagen renormierter Rouse-Modelle.

Aus den Schmelzen wurden Netzwerke in einem speziellen Zufallsvernetzungsprozeß hergestellt, der die Bildung von Defektstrukturen unterbindet. Die so erhaltenen Netzwerke wurden bzgl. ihres Quell- und Deformationsverhalten untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß der maximale Quellgrad eines Netzwerkes bereits bei verhältnismäßig kurzen Kettenlängen verhakungslimitiert ist und im Limes langer Ketten ein Plateau erreicht. Die Struktur der Ketten in einem bis zum osmotischen Gleichgewicht gequollenen Netzwerk unterhalb der Maschengröße ist stark überstreckt gegenüber einer typischen Konformation gequollener Einzelketten, und zeigen über etwa eine Längendekade hinweg eine Fraktaldimension von  $D_F = 1/\nu = 1/0.72$ . Oberhalb der Maschengröße (bzw. Verhakungslänge) nehmen sie die Struktur eines Irrfluges an ( $D_F = 2$ ).

Ferner wurde die Elastizität der Modellnetzwerke unter Verstreckung- und Kompression untersucht. Keine der bislang bekannten Theorien zur Gummielastizität kann das Verhalten der stark verhakten Systeme zufriedenstellend beschreiben. Gequollene Netzwerke zeigten, wie auch in experimentellen Systemen, eine starke Zunahme von Dichtefluktuationen, welche unter Verstreckung anisotrop wurden und in der Streufunktion zu sogenannten „Butterfly“-Mustern führt. Es stellte sich heraus, daß die Fluktuationen statischer Natur sind als Folge des Einfrierens eines ungeordneten Zustandes während der Vernetzung. Die unter Verstreckung auftretende Verstärkung der Fluktuationen parallel zur Verstreckungsrichtung ist in erster Linie als affine Deformation dieser statischen Fluktuationen zu verstehen, welche durch die Volumenausschlußwechselwirkung verzerrt ist. Verhakungen von Maschen führen zu einer deutlichen Verstärkung dieses Effektes, wahrscheinlich infolge von Knotenbildungen.

# Summary

This work presents molecular dynamics simulations of simplified models for linear polymer melts and investigations about the elasticity of randomly crosslinked model polymer networks.

After an introduction of the basic concepts and models to describe polymers on a mesoscopic length scale, the method of simulation is presented. The algorithms used in the implementation of the parallel MD-code are described in considerable detail, especially the optimization techniques for pair force calculations, which present some refinement over existing methods, and the communication scheme, which keeps inter-processor communication at a minimum.

With the aid of this program dense, linear polymer melts of different chain lengths, ranging from the unentangled to the deeply entangled regime, were simulated. It has been found, that the highly entangled (long) chains behave in agreement to the reptation model. The various dynamical exponents for monomer motions within the reptation model have been seen to hold exactly for the longest chains simulated. The results are clearer than any simulation results before this work. However, several standard methods (mean square displacements of monomers, dynamic structure function & plateau modulus) for determining the entanglement length give inconsistent results. It has been argued, that the most reliable result is the one from the mean square displacement, because it is the most direct approach. Other methods give valid results only in the very long chain limit (dynamic structure function) or rely on additional assumptions (plateau modulus), which might not be valid. This may have a serious impact on the interpretation of experiments.

For the description of the dynamics of short chains or the short time dynamics in melts usually the Rouse model is employed. It has been shown that the Rouse model is not strictly valid and some corrections have to be applied. The short time motion of the center of mass of the chains is sub-diffusive and the effective friction coefficient for the relaxation of the internal modes increases after a short, lengthscale-dependent time. These findings can be understood as a weak correlation hole effect in partial agreement to renormalized Rouse models.

Randomly crosslinked model networks were generated from the melt systems using a special process, which denied the forming of defect structures. These networks were investigated with respect to their swelling and deformation behavior.

The equilibrium swelling degree of the networks within a good solvent was limited by entanglement effects already for rather short chains between junction points. In the limit of very long chains the swelling degree reaches a plateau value. The structure of the network chains in a system swollen to equilibrium is that of stretched self-avoiding walks with a fractal dimension of  $D_F = 1/\nu = 1/0.72$  on lengthscales smaller than the mesh size (entanglement length) and that of random walks above this scale.

The elasticity was tested in a series of stretching (and compression) experiments und various swelling degrees. None of the currently available models for entangled networks provides an adequate description for the stress-strain-curves in long chain networks.

The swollen systems showed an increase of density fluctuations with swelling which became anisotropic under uniaxial streching (butterfly-patterns in the structure function). It has been found that these fluctuations are static in nature and are due to the frozen disorder in the network structure. The anisotropy is mainly the consequence of an affine deformation of these static fluctuations smeared out by the excluded volume. Entanglements lead to an amplification of the effect, possibly due to knot-formation when entangled meshes are pulled against each other.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>13</b>
1.1	Polymere - Eine kurze Einführung . . . . .	13
1.1.1	Physikalische Eigenschaften . . . . .	15
1.1.2	Wissenschaftliche Untersuchungsmethoden . . . . .	17
1.2	Themenstellung dieser Arbeit . . . . .	18
1.2.1	Entwicklung eines parallelen Simulationsprogramms . . . . .	19
1.2.2	Simulation von Polymerschmelzen . . . . .	19
1.2.3	Simulation von Polymernetzwerken . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Theoretische Konzepte und Modelle</b>	<b>23</b>
2.1	Die statistische Beschreibung einer idealen Kette . . . . .	23
2.2	Abweichungen von der idealen Kette . . . . .	26
2.2.1	SAW Statistik . . . . .	27
2.2.1.1	Lösungsmittelabhängigkeit . . . . .	27
2.2.1.2	Konzentrationsabhängigkeit . . . . .	28
2.2.2	Korrekturen für große Ausdehnungen . . . . .	30
2.3	Kettendynamik . . . . .	30
2.3.1	Das Rouse-Modell . . . . .	32
2.3.1.1	Segmentdynamik . . . . .	34
2.3.1.2	Die dynamische Strukturfunktion . . . . .	36
2.3.2	Das Reptationsmodell . . . . .	36
2.3.2.1	Wodurch kommt die Röhre zustande ? . . . . .	40
2.3.2.2	Erfolge und Mißerfolge der Theorie . . . . .	42
2.3.3	Alternative Ansätze - Generalisierte Langevin-Gleichungen . . . . .	42
2.3.3.1	Das Modell von Ronca . . . . .	44

2.3.3.2	Das Modell von Hess . . . . .	45
2.3.3.3	Renormiertes Rouse-Modell nach Schweizer et al. . . . .	45
2.3.3.4	Polymer-Moden-Kopplungs-Theorie . . . . .	46
2.4	Ideale Netzwerkmodelle . . . . .	47
2.5	Modelle für reale Netzwerke . . . . .	50
2.5.1	Das Röhrenmodell . . . . .	52
2.5.2	Volumenausschlußwechselwirkung und Quellung . . . . .	53
2.5.3	Phantom-Modelle mit harmonischen Zwangsbedingungen . . . . .	54
2.5.3.1	Verhakungen als virtuelle Ketten im Ortsraum . . . . .	54
2.5.3.2	Verhakungen als harmonische Zwangskräfte für Eigenmoden	55
<b>3</b>	<b>Simulationmodell und -Methode</b>	<b>59</b>
3.1	Das Feder-Ketten-Modell . . . . .	59
3.1.1	Einheiten und Eigenschaften . . . . .	61
3.2	Simulationsverfahren . . . . .	62
3.3	Praktische Implementierung und Parallelisierung . . . . .	64
3.3.1	Optimale Suchstrategien für benachbarte Teilchen . . . . .	66
3.3.1.1	Der Standard link-cell-Algorithmus . . . . .	66
3.3.1.2	Kritik und Verbesserung des einfachen link-cell-Algorithmus	66
3.3.1.3	Unterkellen-Strategie . . . . .	68
3.3.2	Periodische Randbedingungen . . . . .	70
3.3.3	Gebietszerlegung . . . . .	71
3.3.3.1	Skalenverhalten des Kommunikationsaufwandes . . . . .	71
3.3.3.2	Implementierung der Kommunikation . . . . .	73
3.3.3.3	Datenorganisation . . . . .	75
3.3.4	Erzielte Rechenleistung . . . . .	76
3.3.4.1	Algorithmische Varianten . . . . .	77
3.3.4.2	Skalierbarkeit . . . . .	77
3.3.4.3	Vergleich mit anderen Implementierungen . . . . .	79
3.3.5	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	81

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	11
<b>4 Statik und Dynamik von Schmelzen</b>	<b>83</b>
4.1 Methodik . . . . .	83
4.1.1 Erzeugung der Schmelzen . . . . .	84
4.2 Statik einzelner Ketten . . . . .	85
4.2.1 Einzelketten-Struktur und statische Rouse-Modenanalyse . . . . .	87
4.2.2 Dichteverteilungsfunktion . . . . .	88
4.3 Dynamik dichter Schmelzen . . . . .	90
4.3.1 Schwerpunktbewegung . . . . .	90
4.3.1.1 Bestimmung der Verhakungslänge aus $g_3(t)$ . . . . .	94
4.3.2 Bewegung einzelner Monomere . . . . .	94
4.3.2.1 Verhakungslänge aus $g_1$ . . . . .	99
4.3.3 Zeitabhängige Rouse-Moden-Analyse . . . . .	100
4.3.4 Der zeitabhängige Einzelkettenstrukturfaktor . . . . .	103
4.3.4.1 Kritik an experimentellen NSE-Analysen . . . . .	107
4.3.5 Direkte Visualisierung der Bewegung . . . . .	109
4.4 Plateaumodul stark verhakter Schmelzen . . . . .	110
4.5 Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	114
<b>5 Gequollene Polymernetzwerke</b>	<b>117</b>
5.1 Modellnetzwerke . . . . .	117
5.1.1 Modelle mit regelmäßiger Vernetzungsstruktur . . . . .	118
5.1.2 Realistische Konnektivitäten . . . . .	118
5.1.3 Ein Hybrid-Ansatz . . . . .	119
5.2 Quellung der Modellnetzwerke . . . . .	122
5.2.1 Einfache Überlegungen zur Quellung . . . . .	122
5.2.2 Osmotischer Druck bei Quellung . . . . .	123
5.2.3 Quellgleichgewicht . . . . .	125
5.2.4 Die Struktur der Einzelketten . . . . .	126
5.2.4.1 Skalentheorie . . . . .	128
5.3 Elastizität gequollener Netzwerke . . . . .	131
5.3.1 Spannungs-Dehnungs-Relationen . . . . .	131
5.3.2 Der elastische Modul im ungequollenen System . . . . .	132
5.3.3 Der elastische Modul unter Quellung . . . . .	136

5.4	Ensemble-Mittelung im Constraint-Mode-Modell . . . . .	138
5.5	Kollektive Dichtefluktuationen - „Butterflies“ . . . . .	141
5.5.1	Isotrope Quellung . . . . .	141
5.5.2	Butterfly-Effekt . . . . .	143
5.6	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	146
<b>A</b>	<b>Diskrete Rouse-Moden</b>	<b>147</b>
<b>B</b>	<b>Diskrete Green-Kubo-Relation</b>	<b>150</b>
<b>C</b>	<b>Farbabbildungen</b>	<b>152</b>

# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Zu Anfang soll eine knappe Einführung in die Chemie und Physik der Polymere gegeben werden, jedenfalls insoweit sie notwendig ist, die Arbeit in ihren wissenschaftlichen Gesamtkontext einzuordnen und die Themenstellung zu motivieren.

### 1.1 Polymere - Eine kurze Einführung

Polymere sind große Moleküle, die sich aus ständig wiederholenden (oft mehrere 100 oder 1000) chemischen Grundbausteinen zusammensetzen. Im einfachsten Fall gibt es nur ein einziges Grundmolekül (Monomer), welches in linearer Weise eine Kettenbindung eingeht, man spricht in diesem Fall auch von *linearen* Polymeren. Sowohl natürliche wie synthetisierte Moleküle dieser Art sind beispielhaft in der Abbildung 1.1 aufgeführt. Prominente synthetische Beispiele sind etwa Polyethylen, welches das Polymer mit dem einfachsten bekannten Monomer ist, oder das für unsere moderne Verpackungsindustrie so wichtige Polystyrol. Aus der Natur sind insbesondere das Polyisopren (Naturkautschuk) oder auch Polysaccharide, Aktin sowie tausende verschiedener Proteine und DNA<sup>1</sup> bekannt.

Neben den linearen Kettenbildnern gibt es auch solche Monomere, welche verzweigte und/oder auch höherdimensionale Strukturen wie Netzwerke bilden können. Synthetisch wird dies oft erreicht, indem zu einem linearen Monomertyp noch weitere sogenannte Vernetzungsbildner (mehrfunktionale Monomere) hinzugegeben werden, welche dann bereits während des Polymerisationsprozesses in die Polymere eingebaut werden. Eine andere gebräuchliche Methode ist die Nachvernetzung linearer Polymere durch Zugabe von vernetzenden Molekülen, die sich zwischen zwei Kettenmolekülen anlagern und diese chemisch (durch kovalente Bindung) oder evtl. auch nur durch schwächere physikalische Sorption (Wasserstoff-Brücken, Ionenbindungen) aneinanderknüpfen. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist das von Goodyear entwickelte Vulkanisierungsverfahren mit natürlichem Kautschuk und Schwefel als Vernetzungsbildner. Ein drittes wichtiges Verfahren ist die Nachvernetzung durch elektromagnetische Bestrahlung: durch photonische Anregung von Monomeren werden elektronische Zwischenzustände

---

<sup>1</sup>Letztere sind im eigentlichen Sinne keine Polymere, da sie aus verschiedenen linear verketteten Monomeren aufgebaut sind. Aber einige Eigenschaften sind denen gewöhnlicher Polymere sehr ähnlich und moderne Co-Polymere sind ebenfalls aus mehreren Grundbausteinen zusammengesetzt, so daß sich beide Bereiche zunehmend annähern.

Polymeres	chemische Struktur	Anwendung
Naturkautschuk <i>cis</i> -	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	allgemeine Zwecke
Polyisopren	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	Reifenlaufflächen
Polybutadien	$\left( \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	Schläuche, Kabelummantelungen, Dachbeschichtungen, Tankauskleidungen
Butylkautschuk	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \right)_n$	Reifen, allgemeine Zwecke
SBR	$\left( \left( \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_x \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_y \right)_n$	Ölschläuche, Dichtungen, flexible Treibstofftanks
ABS	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right)_n$	öl- und wetterbeständige sowie schwer entflammable Gegen- stände
Polychloropren	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	Tür- und andere Dichtungen, medizinische Anwendungen, biegsame Preßformen
Silikone	$\left( \text{O} - \underset{\text{R}}{\text{Si}} \right)_n$	Druckrollen, Dichtungen, Scharniere
Polyurethane	$\left( \text{R}_1 - \text{NHCOOR}_2\text{OOCHN} \right)_n$	Fensterabdichtungen
EPR	$\left( \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_m \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_p$	

Abbildung 1.1: Verschiedene Monomertypen, synthetische wie auch natürliche, welche in die Kategorie der Elastomere eingeordnet werden, mit ihren klassischen Anwendungsgebieten (entnommen aus [1]). Moderne Elastomere bestehen zunehmend aus Polymer-Legierungen und Co-Polymeren und können mit stark verbesserten und diversifizierten Eigenschaften ein sehr viel breiteres Anwendungsspektrum abdecken. Die Produktionsmenge von Elastomeren lag im Jahr 1990 weltweit bei über 30 Mio. Tonnen (inklusive Additiven) davon wurden mehr als zwei Drittel in der Automobilindustrie verbraucht (insbesondere in der Reifenherstellung) [2].

aktiviert, so daß diese angeregten Monomere weitere kovalente Bindungen mit ihren umgebenden Monomeren eingehen können.

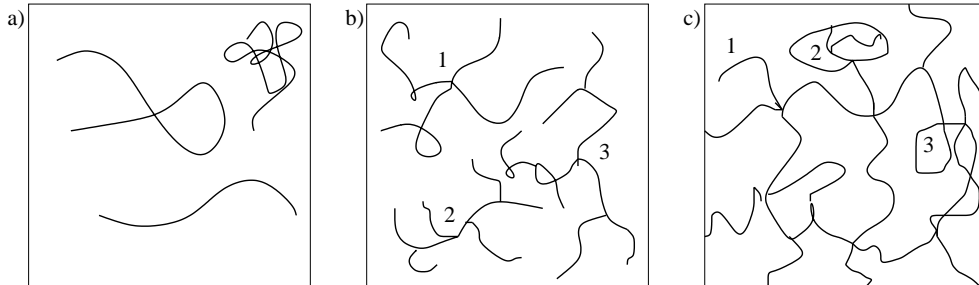


Abbildung 1.2: Verschiedene Konnektivitäten von Polymeren von linearen (a) über verzweigte (b) Strukturen (Sterne (1), Seitenketten (2) oder Baumstrukturen (3)) hin zu perkolierenden Netzwerken (c) mit verschiedenartigen Defekten: lose Enden (1), lose angebundene Cluster (2) und Schlaufenbildungen (3).

### 1.1.1 Physikalische Eigenschaften

Je nach ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Konfigurationsstruktur, ihres Molekulargewichts und der Temperatur treten Polymere in Reinform, d.h. ohne Lösungsmittel oder andere Zusatzstoffe, in vielen unterschiedlichen Phasen auf:

- *Feste Phase:* Unterhalb einer bestimmten Temperatur  $T_G$  liegen Polymere zumeist in einer amorphen, eingefrorenen Phase vor, die man als *glasartig* bezeichnet. Eine kristalline (oder teilkristalline) Form ist aufgrund der Größe und Flexibilität der meisten Polymere oft nur schwierig und/oder teilweise zu erreichen. Nur unter sehr langsamer Abkühlung, wenn man den Polymeren hinreichend Zeit läßt, sich zu orientieren, kann sich ein (teil)kristalliner Zustand ausbilden (meist auch nur bei relativen kurzen Polymeren). Bei zu rascher Abkühlung frieren die Bewegungsfreiheitsgrade der Ketten sehr schnell ein und die ungeordnete Struktur einer Schmelze (oberhalb  $T_G$ ) bleibt erhalten. Man spricht daher auch von einer erstarrten Flüssigkeit.
- *Visko-elastische Phase:* Oberhalb von  $T_G$  weisen Polymerschmelzen sowohl elastische, wie auch normale Flüssigkeitseigenschaften auf. Die elastischen Eigenschaften rühren daher, daß die Polymere im Ruhezustand eine im statistischen Mittel zufällige Konformation haben. Diese wird durch eine äußere Deformation gestört und daher die momentane Entropie der Polymere gesenkt. Durch thermische Diffusion streben sie danach, den Zustand maximaler Entropie wieder zu erreichen. Die Zeit für diese Reorientierung (Relaxationszeit) ist stark von der Kettenlänge, der inneren Reibung der Moleküle untereinander und natürlich von der thermischen Energie abhängig. Sie kann daher mitunter sehr viel länger sein als die Deformationszeit. Ist dies der Fall, führt die Unfähigkeit des Systems, der Deformation im thermischen Gleichgewicht zu folgen, zu einer retardierten elastischen Antwort, welche jedoch nach hinreichend langer Wartezeit wieder verschwindet (dissipiert).

- *Viskose Phase:* Ist die thermische Energie hoch genug, respektive die internen Relaxationszeiten kurz oder die Deformationszeit lange genug, so bleibt das System bei einer Deformation im thermischen Gleichgewicht und zeigt die Reaktion einer gewöhnlichen viskosen Newtonschen Flüssigkeit.

Die Grenzen zwischen den Regimes sind zum Teil recht diffus (insbesondere zwischen der visko-elastischen und rein viskosen Phase) und sind oft durch breite Übergangsbereiche in den verschiedenen Parametern getrennt.

Die Glastemperatur  $T_G$  wird in erster Linie durch die chemische Struktur, sowie das Vorhandensein von Seitenketten (welche die innere Reibung stark erhöhen) und dem zur Verfügung stehenden freien Volumen der Monomere bestimmt, während die Kettenlänge (außer bei sehr kurzen Polymeren) eher zweitrangig ist. Der Übergang vom visko-elastischen zum viskosen Regime wird jedoch hauptsächlich von der Länge der Polymere bestimmt: die internen Relaxationszeiten der Ketten nehmen für lange Ketten etwa mit der dritten Potenz der Kettenlänge zu, d.h. für sehr lange Ketten wird der viskose Bereich selbst bei hoher Temperatur erst nach Minuten oder auch Stunden erreicht.

Durch eine zusätzliche Vernetzung der Polymere untereinander verschwindet oberhalb einer gewissen Anzahl von Vernetzungspunkten pro Kette  $n_c$ , der sogenannten Perkolationschwelle, der viskose Bereich ebenfalls und das System zeigt eine permanente elastische Antwort auf externe Deformation, es besitzt also einen endlichen Schermodul. Die Polymerketten sind dann zum Großteil in ein einziges systemumspannendes Makromolekül eingebunden, welches eine dauerhafte Spannung tragen kann. Nur auf mikroskopischer Längenskala (unterhalb etwa des mittleren Abstands der Vernetzungspunkte) können sich die Ketten noch frei, wie in einer Flüssigkeit bewegen, durch die Vernetzung untereinander sind sie jedoch räumlich lokalisiert. Man spricht dann auch von einem Netzwerk, Gummi oder in Lösungsmittel verdünnt auch von einem Gel.

Viele experimentell beobachtete Phänomene in den verschiedenen Phasen sind auf der Basis einfacher Modelle, wie bereits angedeutet, qualitativ zu verstehen. Echte quantitative Theorien, welche entweder von der chemischen Struktur ausgehen oder mit wenigen physikalischen Parametern auskommen und für alle experimentellen Befunde in einem Phasenbereich konsistente Aussagen machen, gibt es jedoch bisher nur ansatzweise bzw. beschreiben experimentelle Resultate nur in Teilbereichen. Die Entwicklung solcher Modelle ist daher Gegenstand aktueller Forschung.

Weitere Eigenschaften, die von den chemischen Details der Polymere, sowie von der Umgebung, mit der sie interagieren, abhängen, komplizieren das Verhalten von Polymersystemen zusätzlich und verlangen nach gesonderter Betrachtung. Etwa das Verhalten von Polymergemischen mit Polymeren anderer chemischer Zusammensetzung oder auch mit kleinemolekularen Lösungsmitteln. Polymere mit Mischzusammensetzungen (Copolymere, Block-Copolymere) und den damit verbundenen Fragen der Mischbarkeit und Strukturbildung, sind sowohl von praktischer wie auch wissenschaftlicher Bedeutung. Geladene Polymere zeigen durch die Langreichweitigkeit der Coulombwechselwirkung und das komplexe Verhalten von freien Gegenionen zum Teil völlig andere physikalische Eigenschaften als neutrale Polymere. Gerade geladene Polymere sind heute von zunehmender industrieller und bio-wissenschaftlicher Relevanz (Proteine, DNA, biologische Membranen). Durch die heutzutage



sehr großen Synthesemöglichkeiten der Chemie können verschiedene Eigenschaften maßgeschneidert kombiniert werden. Weitere Details dieser reichhaltigen Polymerwelt führen jedoch weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, da sie sich in erster Linie mit neutralen, linearen und vernetzten Homopolymeren im viskoelastischen Bereich befaßt.

### 1.1.2 Wissenschaftliche Untersuchungsmethoden

Die experimentelle Polymeranalytik hat in den letzten Jahrzehnten vielfältige Methoden entwickelt, um die Statik und Dynamik von Flüssigkeiten und Gläsern auf mesoskopischer und z.T. mikroskopischer Skala zu untersuchen:

- *Kleinwinkel-Neutronen-Streuung (SANS)*: Durch die Streuung thermischer Neutronen, wie sie etwa bei bestimmten nuklearen Reaktionen entstehen, an Atomkernen lassen sich die Fourier-transformierten Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen (Dichtefluktuationen) messen. Daraus lassen sich Konformationseigenschaften von Polymeren auf mesoskopischer Skala gut bestimmen. Dabei wird ausgenutzt, daß die Atomkerne von Lösungsmitteln und Polymeren unterschiedliche Streuquerschnitte für Neutronen haben und daher einen entsprechenden Kontrast bieten. Bei reinen Systemen oder Systemen mit unzureichendem Kontrast, können den Polymeren teilweise durch Deuterierung der Wasserstoffatome gezielt andere Wirkungsquerschnitte gegeben werden, ohne die chemischen und dynamischen Eigenschaften maßgeblich zu ändern. Dadurch ist es wahlweise möglich, zwischenmolekulare und intramolekulare Korrelationen getrennt zu bestimmen. Die Methode erlaubt Messungen bis in einen Bereich von etwa  $10^{-9} - 10^{-6}$  m [3].
- *Kleinwinkel-Röntgen-Streuung (SAXS)*: Im Prinzip ähnlich wie die SANS, aber statt Neutronen verwendet man möglichst kohärentes Röntgenlicht (häufig Synchrotronstrahlung). Die Streuung erfolgt hier an den Elektronen der Atome, allerdings ist keine Kontrastverstärkung wie bei SANS möglich und man ist auf den natürlichen Kontrast angewiesen (Auflösung :  $10^{-9} - 10^{-7}$  m) [4].
- *Licht-Streuung*: Kohärentes Licht im normalen sichtbaren Bereich kann ebenfalls zur Messung von Konzentrations- und Dichteschwankungen benutzt werden. Der notwendige Kontrast entsteht durch die Unterschiedliche Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen einzelner Molekülgruppen und dem daraus resultierenden Brechungsindex. Die Methode erlaubt Messungen auf Längenskalen bis zu etwa  $10^{-6}$  m [5].

Die zuvor genannten Methoden können nur die Amplituden von Dichteschwankungen bestimmen, und eignen sich daher nur zur Bestimmung statischer Größen. Die folgenden Verfahren gestatten es, Dichtekorrelationen zeitaufgelöst zu betrachten, und ermöglichen so einen wichtigen Einblick in die Dynamik von Polymeren.

- *Neutronenspin-Echo-Messung (NSE)*: Neutronenstreuung, wobei die Spins der Neutronen in einem starken homogenen Magnetfeld präzedieren. Die feste Präzessionsbewegung der Spins gestattet es, die gestreuten Neutronen durch Polarisatoren zeitaufgelöst zu betrachten. Die Neutronenspin-Echo-Methode erlaubt Messungen mit ähnlicher räumlicher Auflösung wie die statische Neutronenstreuung. Das beobachtbare Zeitfenster liegt derzeit zwischen  $10^{-12}$  und  $10^{-7}$  s [6].

- *Gepulste magnetische Kernresonanz (pulsed NMR)*: Zeitlich gepulste Kernresonanzanregung einzelner Atomkerne gestattet die Messung der Diffusion einzelner Kettensegmente. Die zeitliche Auflösung liegt zwischen  $10^{-10}$  und  $10^{-6}$  s [7].
- *Dynamische Lichtstreuung*: Durch Interferenz zweier zu unterschiedlichen Zeiten gestreuten Lichtstrahlen kann auch hier der zeitliche Zerfall der dynamischen Strukturfunktion beobachtet werden. Die zeitliche Auflösung überstreicht durch die hohe Kohärenzlänge von Lasern und verschiedenen Interferenztechniken das größte Zeitfenster von etwa  $10^{-13}$  bis  $10^{-3}$  s. Durch die begrenzte Ortsauflösung ist diese Methode jedoch nicht für Messungen unterhalb  $10^{-6}$  m einsetzbar [5].

Neben den mesoskopischen Methoden, welche insbesondere für die mikroskopische Modellbildung wichtige Aufschlüsse liefern, gibt es noch die makroskopischen, im wesentlichen rheologischen Methoden, welche visko-elastische Antwortfunktionen auf verschiedene äußere, mechanische Anregungen messen [8, 9]. Beispiele hierfür sind die Messungen statischer Spannungs-Dehnungs-Relationen oder die Bestimmung frequenzabhängiger Größen, wie Speicher- und Verlustmodul, in periodischen Scherexperimenten. Solche Ergebnisse dienen einerseits zur Eichung phänomenologischer, makroskopischer Modelle, aber auch zur Kontrolle der Vorhersagen mikroskopischer Modelle, die auf den Erkenntnissen der meso- und mikroskopischen Messungen beruhen.

Zu den *traditionellen* experimentellen und theoretischen Methoden, hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten die Computersimulation als weiteres Standbein der Analyse und Modellentwicklung hinzugesellt. Die Simulation erlaubt die exakte Berechnung eines wohldefinierten mikroskopischen Modells und die Vorhersage der daraus resultierenden makroskopischen Phänomene. Dabei können, je nach Detailtreue des betrachteten Modells, sowohl mikroskopische wie makroskopische Fragen geklärt werden. Sie gestattet daher einerseits die „Lösung“ von speziellen Modellen, die mit analytischen Methoden nicht handhabbar sind, andererseits aber auch direkte Tests von Theorien sowie der mathematischen und physikalischen Approximationen, welche darin involviert sind. Ferner kann man in der Simulation „Experimente“ durchführen, welche im Labor aufgrund natürlicher Gegebenheiten schlicht nicht möglich sind, und gestattet somit auch die Überprüfung von Ideen und Konzepten in experimentell nicht zugänglichen oder auch unphysikalischen Parameterbereichen. Letzteres kann sinnvoll sein, um die Relevanz eines bestimmten physikalischen Sachverhaltes innerhalb eines Modells zu testen und so die Realitätsnähe verschiedener Approximationen überprüfen. Ein prominentes Beispiel dafür im Zusammenhang mit Polymeren ist die Tatsache, daß sich die Polymerketten physikalisch nicht durchdringen können ohne vorher zu dissoziieren. Die Relevanz dieser geometrisch, topologischen Bedingung für die Dynamik der Polymere kann auf dem Computer durch Abschalten dieser Bedingung auf einfache Art getestet werden.

## 1.2 Themenstellung dieser Arbeit

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von Polymermodellen im visko-elastischen Bereich mit linearen Ketten sowie mit zufallsvernetzten, aus der polymeren Schmelze hergestellten Polymernetzwerken durch Computersimulationen. Als Polymermodell wird ein einfaches, flexibles Feder-Ketten-Modell verwendet, welches mittels Molekulardynamik (MD) simuliert wird.

### 1.2.1 Entwicklung eines parallelen Simulationsprogramms

Zunächst sollte ein Simulationsprogramm entwickelt werden, welches die zur Zeit der Anfertigung der Arbeit zur Verfügung stehenden Parallel-Rechner optimal zu nutzen vermochte. Die Verwendung von Parallelrechnern ist aufgrund der weiteren Zielsetzungen (s.u.) der Arbeit notwendig, da die erforderliche Rechenleistung auf keiner anderen Hardwareplattform hätte erzielt werden können. Vorarbeiten mit ähnlichen Simulationsmodellen wurden fast ausschließlich auf Vektorrechnern durchgeführt und die Optimierung entsprechender Programme ist auf diesen Rechnern daher weit fortgeschritten. Jedoch sind etliche dieser Techniken nicht auf massiv parallele Architekturen übertragbar und man muß deshalb auf andere Methoden zur Beschleunigung der Algorithmen ausweichen. Oft erscheint es daher sinnvoll, solche Programme unter expliziter Berücksichtigung der Hardwareeigenarten vollständig neu zu entwickeln.

Wesentliche Punkte sind dabei einerseits die skalare Optimierung<sup>2</sup> der Algorithmen, welche sich von der typischen Vektoroptimierung zum Teil erheblich unterscheidet, und die Verfeinerung bestehender Algorithmen. Unabhängig davon besteht auf der anderen Seite die Notwendigkeit, eine effiziente Lastverteilung zwischen den zur Verfügung stehenden Prozessoren zu finden und diese mit möglichst geringem Kommunikationsaufwand zwischen den Prozessoren zu realisieren. Letzteres ist wichtig, um eine gute Skalierbarkeit des Programms zu erreichen, denn nur dann kann der nominelle Rechenleistungszuwachs durch die Erhöhung der Prozessoranzahl auch in eine entsprechende Reduktion der realen Simulationszeit umgewandelt werden.

Bei reinem Vergleich der nominellen Leistungsdaten versprechen massiv parallele, skalare Rechnersysteme mit mehreren hundert bis einigen tausend Prozessoren gegenüber den gering parallelen Vektorsystemen mit einigen Dutzend Prozessoren einen absoluten Leistungszuwachs, je nach Art der Anwendung, von 5 bis 100. Im Falle von Molekulardynamik-Simulationen mit kurzreichweitigen Paarkräften, wie sie in dieser Arbeit benutzt werden, ist etwa ein Faktor 20 bis 50 zu erwarten.

### 1.2.2 Simulation von Polymerschmelzen

Nach der Schaffung dieser Grundvoraussetzung sollten grundlegende Fragen zur Dynamik von Polymeren in Schmelzen auf mesoskopischer Skala untersucht werden. Experimente [6, 9] und vorherige Simulationen [10–12] zeigten eine deutliche Verlangsamung der Dynamik von Polymeren oberhalb einer kritischen ANzahl von Monomereinheiten pro Kette,  $N_e$ , welche explizit von chemischen Details abhängt. Unterhalb dieser Kettenlänge liefert das Modell von Rouse [13] bzw. sogenannte renormierte Rouse-Modelle (die Monomerreibungskonstante ist abhängig von der Kettenlänge), welche eine isotrope Reibung der Monomere beinhalten, eine brauchbare Beschreibung der Dynamik. Jenseits von  $N_e$  existieren verschiedene Modelle, welche die Verlangsamung der Bewegung entweder auf eine durch die Zwangsbedingungen der anderen Ketten hervorgerufene anisotrope Reibung [14–16], oder durch eine zwar hochkorrelierte, aber dennoch isotrope Erhöhung der Monomerreibung beschreiben [17–19]. Der

---

<sup>2</sup>Skalare Prozessoren, wie sie auf massiv parallelen Rechnern heutzutage eingesetzt werden, sind im Gegensatz zu Vektorprozessoren nur beschränkt in der Lage gleiche Rechenoperationen mit einer großen Menge (Vektor) von Daten sehr schnell durchzuführen, verfügen jedoch in anderen Aufgabenbereichen (Vergleiche, Sprungvorhersage) über bessere Hardwarevoraussetzungen.

direkte experimentelle Nachweis einer solchen Anisotropie ist in 3-dimensionalen Schmelzen nicht möglich, und man ist auf den Vergleich der sich meist nur in Details unterscheidenden Merkmale der Dichtekorrelatoren, welche von den Theorien vorhergesagt werden, angewiesen. Diese Einschränkung stellt sehr hohe Anforderungen an die Definiertheit der synthetisierten Proben (einheitliche Kettenlänge, Verunreinigungen) wie auch an die experimentell erreichbare Genauigkeit der Messungen. Die im letzten Abschnitt aufgezeigten Methoden zur Aufklärung der Kettendynamik haben zudem meist den Nachteil, daß sie nur einen kleinen Ausschnitt aus dem Längen- und Zeitbereich betrachten und daher nur Teilaspekte einzelner Theorien testen können. Eine Kombination aller Techniken kann zwar einen recht breiten Gesamtbereich abdecken, allerdings ist die Erstellung eines Gesamtbildes nicht einfach. Hinzu kommt, daß die theoretischen Vorhersagen für den experimentell überprüfbaren Strukturfaktor mathematische recht komplex und zudem meist nur näherungsweise berechnet sind. Dies erschwert die Interpretation der Daten zusätzlich.

Simulationen von langkettigen Polymerschmelzen sind aufgrund der hohen Anforderungen an die Rechenzeit zumeist darauf angewiesen, stark vereinfachte Modelle (Feder-Ketten-Modelle, Gittermodelle) zugrunde zu legen. Auf mesoskopischen Längen- und Zeitskalen erwartet man jedoch, daß solche Modelle die relevante Physik beinhalten [20]. Aber selbst mit solch einfachen Modellen konnten aufgrund der starken Verlangsamung der Dynamik mit zunehmender Kettenlänge nur schwach bis mittelmäßig verhakte Systeme ( $N \leq 10N_e$ ) bis zur maximalen Kettenrelaxationszeit simuliert werden. Das Reptationsmodell [14, 15] geht in seiner Betrachtung von sehr langen  $N \gg N_e$  Ketten aus und vernachlässigt Relaxationseffekte der umgebenden Matrix aus Nachbarketten, die bei kurzen Ketten eine zunehmende Rolle spielen, so daß es schwierig ist, quantitative Vorhersagen dieses Modells in der Simulation zu überprüfen. Andererseits kann man die Bewegung der Ketten sehr viel sorgfältiger analysieren als im Experiment, da man die Trajektorien der Polymere im Ortsraum explizit zur Verfügung hat. Durch direkte Visualisierung der Ketten kann man so z.B. die Existenz einer intermediären Röhre, die dem Reptationsmodell zugrunde liegt, für das bloße Auge sichtbar machen (siehe z.B. [11] oder auch Kap. 4 dieser Arbeit).

Durch die massiv angestiegene Rechenleistung verfügbarer Computer in den letzten Jahren ist es heute möglich, Polymere mit der 2- bis 5-fachen Länge zu simulieren (was etwa einem 10 bis 100fachen höheren Rechenaufwand aufgrund der langen Relaxationszeit  $\propto N^3$  entspricht) als noch bis vor 5 Jahren. Dadurch gelangt man nun in einen Parameterbereich, der eine Verifizierung bzw. Falsifizierung verfügbarer Theorien ermöglichen sollte. Dabei ist in erster Linie eine Klärung der verschiedenen Ansatzpunkte der Theorien, also Anisotropie/Isotropie der Segmentbewegung wünschenswert, wodurch qualitativ zwischen den einzelnen Modellen (nennenswert sind hier insbesondere das Reptationsmodell von de Gennes und Edwards sowie verschiedene generalisierte Rouse-Modelle von Ronca, Hess und Schweizer) diskriminiert werden könnte. In zweiter Hinsicht sollten die Modelle auf quantitative Konsistenz anhand der Simulationsdaten überprüft werden, um Schwachpunkte aufzuzeigen, die schließlich zu einer Verbesserung der Modelle führen können. Dazu sollen die mikroskopischen Parameter der Modelle mit möglichst verschiedenen Methoden und unter unterschiedlichen Aspekten bestimmt werden. Im Rahmen einer verbesserten Statistik durch größere Simulationssysteme sollen dabei bisher gewonnene Ergebnisse aus Experimenten und Simulationen kritisch überprüft und bewertet werden.

### 1.2.3 Simulation von Polymernetzwerken

Ein wesentliches Ziel von theoretischen Netzwerkmodellen ist die korrekte Vorhersage des visko-elastischen Verhaltens, insbesondere die experimentell leicht zugänglichen Spannungs-Dehnungs-Relationen von realen Polymernetzwerken. Bereits 1943 konnten James und Guth [21, 22] mit ihrer Theorie der reinen Entropieelastizität von endenfixierten Ketten qualitativ das Verhalten von Gummi beschreiben. Seitdem wurden viele konzeptionelle Verbesserungen ihrer Modelle vorgeschlagen und unter vielen Gesichtspunkten quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Daten aufgezeigt (siehe z.B. [23]). Die wichtigsten Modifikationen sind zum einen die Erkenntnis, daß auch die Kettenenden fluktuieren können und somit den elastischen Modul reduzieren [24], aber andererseits die Gesamtfuktuation der Netzwerkketten durch die umgebenden Ketten in einem dichten Gummi behindert sind, wodurch der Modul wiederum erhöht wird [25, 26]. Es gibt viele verschiedene Ansätze beide Aspekte zu vereinen [25, 27–33] [29] und die meisten können die Form der Spannungs-Dehnungs-Relationen von Netzwerken recht gut zu beschreiben. Erst wenn man versucht, einige theoretische Ansatzpunkte mit mikro- oder mesoskopischen Methoden bzw. auch in Quellexperimenten zu überprüfen, schneiden insbesondere Modelle, die nur die Fluktuationen der Vernetzungspunkte berücksichtigen, die Gesamtkette aber frei fluktuieren lassen, schlechter ab. Dennoch gibt es noch eine Menge von Unzulänglichkeiten der erfolgreicherer Modelle. Die wichtigste davon ist, daß die entscheidende Größe, der Lokalisierungsradius (Röhrendurchmesser), für die Fluktuationen der Segmente (oder auch nur der Vernetzungspunkte) postuliert werden muß und bisher nicht zwingend aus mikroskopischen Argumenten abgeleitet werden kann. Ebensovichtig und ungeklärt ist das Problem, wie sich diese Größe unter externer Deformation ändert.

Auf experimenteller Seite wird die systematische Untersuchung von Netzwerken insbesondere durch Synthetisierungsprobleme erschwert: Ein kontrollierter Einbau von Vernetzungspunkten ist sehr schwierig, da bei allen bekannten Methoden Defektstrukturen entstehen, die in den oben genannten Theorien nicht, oder nur sehr pauschal berücksichtigt werden können [34, 35]. Die Methode der Endenvernetzung z.B. bietet auf der einen Seite zwar eine große Kontrolle über die Länge der Netzwerkbögen, leidet aber gerade bei langen Ketten unter dem Problem unzureichender Vernetzung, so daß unvernetzte Enden oder lose Cluster von Ketten, die keine Spannung tragen können, vermehrt auftreten. Dies liegt an der extrem großen Relaxationszeit langer Ketten. Bei kurzen Ketten treten starke Heterogenitäten bedingt durch dynamische Fluktuationen bei der Vernetzung auf [36]. Bei zufälliger Nachvernetzung andererseits erhält man äußerst breite, Poisson-verteilte Kettenlängen zwischen den Vernetzern. Der überaus größte Teil der Defekte besteht aus losen Enden und Schlaufen, während die restlichen Netzwerkketten fast vollständig elastisch aktiv sind [37] (jedenfalls nach klassischen Gesichtspunkten [24]). Bei großer Ausgangskettenlänge und einer großen mittleren Anzahl von Vernetzungspunkten pro Kette lassen sich aber Defektstrukturen weitestgehend vermeiden [38]. Gerade bei der Aufklärung solcher Defektbildungen waren Computersimulationen äußerst hilfreich [37, 39–42].

Neben der Betrachtung von Polymernetzwerken in Reinform kommt insbesondere der Untersuchung von in einem niedrigmolekularen Lösungsmittel gequollenen Netzwerken (oft auch als Gele bezeichnet) große Bedeutung zu. Einerseits aufgrund ihrer Bedeutung in der praktischen Anwendung in Dichtungs- oder Absorbermaterialien oder auch in der Nahrungsmittelindustrie, andererseits, weil Quellexperimente neue Einblicke in die Struktur von Netzwer-

ken (Entfaltungsprozesse, Konnektivität, Verschlaufung, Heterogenität) erlauben und Konsistenzchecks für die bisherigen Theorien in einem breiteren Parameterraum ermöglichen [29, 30, 43–45]. Dem Zugewinn an Information steht auf der anderen Seite natürlich eine kompliziertere Physik gegenüber, da eine zweite Materialkomponente, das Lösungsmittel, mitberücksichtigt werden muß.

Der elastische Modul eines Netzwerks sinkt unter Quellung oft signifikant ab, was, abgesehen von der einhergehenden Volumenvergrößerung, auf das Aufweichen von Zwangsbedingungen [27], welche die Ketten untereinander ausüben, zurückgeführt wird. Der mikroskopische Mechanismus hierfür ist bislang unbekannt und wird daher in den meisten Theorien phänomenologisch eingeführt. Eine mögliche mikroskopische Erklärung dafür sind Auffaltungsprozesse [46], welche Ergebnisse aus der Neutronenstreuung an Einzelketten, die sich beim Quellen anscheinend kaum deformieren [47], sowie Simulationsergebnisse im Bond-Fluktuations-Modell [48] erklären könnten.

Gequollene Netzwerke weisen eine deutlich intensivere Streuung von Neutronen im Kleinwinkelbereich auf, genauer: Auf Längenskalen oberhalb der natürlichen Maschengröße [43, 49, 50]. Diese Streuung wird stark anisotrop, wenn die Probe zudem deformiert wird: Bei uniaxialer Elongation nimmt die Streuamplitude in Verstreckungsrichtung zu und senkrecht dazu ab [51, 52]. Dies ist exakt das umgekehrte Verhalten, welches man aus dem Bild einer verstreckten Einzelkette erwarten würde. Das Verhalten wurde auf verschiedene Arten zu erklären versucht, wobei man im wesentlichen zwei Klassen von Modellen unterscheiden kann: Große dynamische Fluktuationen [53], die z.B. durch Auf- und Entfaltungsprozesse zustande kommen [54], oder aber durch statische Fluktuationen, welche der Netzwerkstruktur inhärent sind, aber erst durch eine hinreichende Reduktion der Polymerdichte (z.B. durch Quellung) sichtbar werden [44, 45, 55, 56]. Neuere Messungen an Gelen im Vergleich mit Lösungen linearer Polymere mit dem Speckle-Interferometer [57] sowie Neutronenstreuexperimente [58] sprechen eher für letzteres.

Ziel der Arbeit ist es, das Quellverhalten von Modellnetzwerken, welche aus linearen Schmelzen hergestellt werden, systematisch sowohl auf makroskopischer, wie auch auf mikroskopischer Skala zu untersuchen. Zur makroskopischen Untersuchung zählt die Messung von Spannungs-Dehnungs-Kurven und die Bestimmung des osmotischen Drucks. Bei Quellung im Vakuum im athermalen Limes (rein repulsive Wechselwirkung  $\rightarrow$  ideales Lösungsmittel) entfällt der in Experimenten nicht unerhebliche enthalpische Anteil der Änderung der freien Energie im Lösungsmittel und es verbleibt lediglich die Reduktion des Volumenausschlusses als einziger enthalpischer Beitrag. Daher bieten sich solche Simulationen an, um Mischeffekte, die zu einer Nicht-Additivität von Mischungsenergie und elastischer Energie im Netzwerk führen, auszuschalten. Der elastische Beitrag des Netzwerkes kann direkt mit verschiedenen theoretischen Vorhersagen verglichen werden. Strukturelle Informationen auf mikroskopischer Skala können anschließend herangezogen werden, um die Basisannahmen dieser Theorien zu überprüfen und evtl. Schwachstellen aufzuzeigen.

## Kapitel 2

# Theoretische Konzepte und Modelle

Dieses Kapitel dient zur Einführung der für den späteren Teil der Arbeit wichtigen theoretischen Konzepte und Modelle, sowie der Deklaration der verwendeten Bezeichnungen und Begriffe. Dabei wird zunächst auf die statistische Mechanik einer Einzelkette eingegangen und anschließend das Verhalten separater Ketten in Lösung bzw. in der Schmelze durch aktuelle Modelle beschrieben. Im zweiten Teil werden etwas ausführlicher gebräuchliche Modelle für Polymernetzwerke dargestellt. Der Bezug zu relevanten experimentellen Befunden wird dabei stets im Zusammenhang ausgeführt. Die Darstellung beschränkt sich dabei auf die für das Verständnis der eigentlichen Arbeit notwendigen Details.

### 2.1 Die statistische Beschreibung einer idealen Kette

Wie bereits im einführenden Kapitel bemerkt, bestehen Polymere im einfachsten Fall aus in linearer Reihenfolge, kovalent gebundenen, identischen Molekülen, den Monomeren. Je nach Art der Bindung weist die Kopplung der Monomere<sup>1</sup> eine unterschiedliche Rotations- und Biegesteifigkeit auf. Typischerweise ist die Biegesteifigkeit der Bindungen jedoch so hoch, daß sie in erster Näherung als unendlich angenommen werden kann und die einzige Ursache für unterschiedliche Konformationen (räumliche Anordnungen) der Kette in der Rotationsfreiheit der Monomere um bestimmte Achsen zu finden ist (siehe Abb. 2.1). Die Rotation um diese Achsen ist in der Regel nicht frei, sondern es gibt gewisse, stabile Ruhelagen, oft mit unterschiedlicher Energie, die durch Potentialberge voneinander getrennt sind. Die Variation der potentiellen Energie mit dem Torsionswinkel, wird in erster Linie von der sterischen Wechselwirkung der Nachbaratome der beiden bindenden Atome verursacht. In der Praxis wird das Winkelpotential oft in einer Polynomfunktion in  $\cos \Phi$  entwickelt, wobei  $\Phi$  gerade den Torsionswinkel zwischen übernächsten Kettensegmenten darstellt (siehe Abb. 2.1) :

$$V_{torsion}(\Phi) = \sum_{i=1}^n a_i \cos^i(\Phi)$$

---

<sup>1</sup>Der Begriff Monomer wird in dieser Arbeit synonym zu chemischer Wiederholungseinheit verwendet.

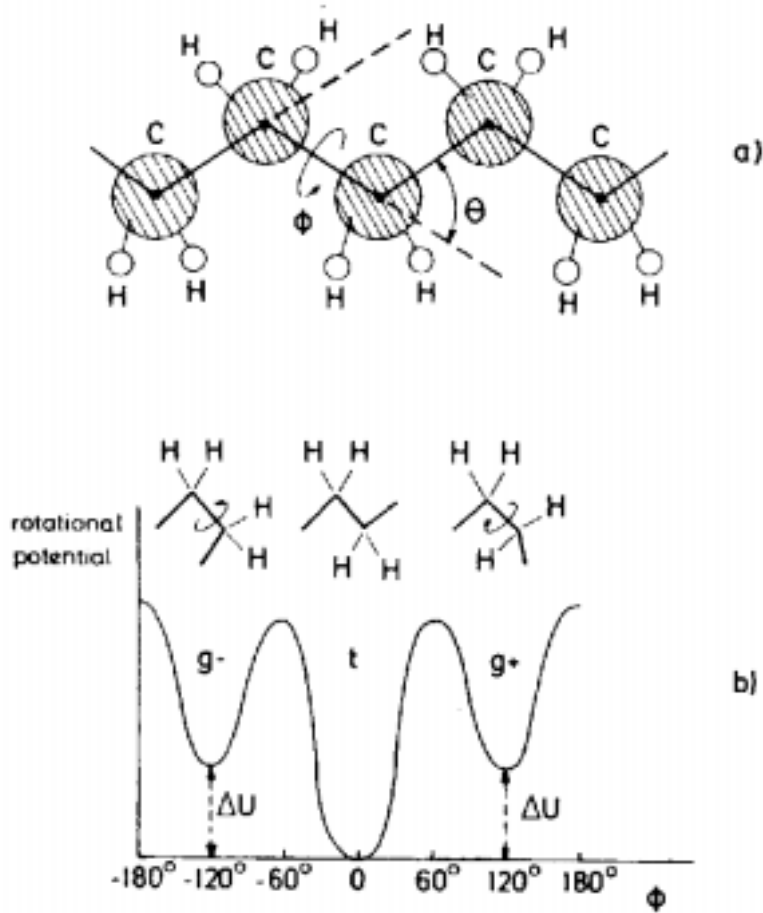


Abbildung 2.1: a) Atomistisches Bild einer Polyethylen-Kette. Der Bindungswinkel  $\Theta$  zwischen benachbarten Bindungen schwankt nur sehr gering und wird daher oft als konstant angenommen. Der Torsionswinkel  $\Phi$  zwischen übernächsten Bindungen unterliegt jedoch relativ starken thermischen Schwankungen, welche durch ein effektives Potential (b) beschrieben werden können. In Ruhelage (trans) liegen alle C-C-Bindungen innerhalb einer Ebene, daneben gibt es metastabile Lagen (gauge +/-), in denen eine Bindung um etwa  $120^\circ$  gegenüber der normalen Ebene verkippt ist. In stark vereinfachten, diskreten Modellen beschränkt man sich in der Betrachtung ausschließlich auf die Ruhelagen. Entnommen aus [20].



Eine statistisch mechanische Beschreibung einer Kette mit Hilfe solcher Potentiale ist zwar möglich und wird in atomistisch, detaillierten Computersimulationen auch verwendet, ist jedoch für eine analytische Behandlung in den meisten Fällen nur schwer zugänglich<sup>2</sup>. Statt dessen beschränkt man sich meist darauf, die Kette auf vergrößerter Skala zu beschreiben. Im einfachsten Fall faßt man so viele Monomere zu einer statistischen Einheit zusammen, wie nötig sind, damit der Winkel zwischen zwei solchen renormierten Kettensegmenten statistisch zufällig ist. Eine solche Prozedur ist möglich, wenn die Wechselwirkung zwischen benachbarten Monomeren kurzreichweitig ist [15], da sich dann zeigen läßt, daß die Winkelkorrelation zwischen der  $i$ -ten und dem  $j$ -ten Bindung asymptotisch exponentiell mit  $|i - j|$  abnimmt. Die Statistik einer Kette mit zufällig, gleichverteilten Bindungswinkeln ist identisch mit der eines Irrfluges (RW aus dem Engl. *Random Walk*). Der mittlere quadratische Endenabstand  $\langle R_e^2 \rangle$  einer Kette aus  $N$  unabhängigen Kettensegmenten (bzw.  $N + 1$  Monomereinheiten) der Länge  $b$  ist demnach:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}_e^2 \rangle &:= \langle (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0)^2 \rangle \\ &= \sum_{i=0}^{N-1} \langle (\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i)^2 \rangle \\ &= b^2 N + 2 \underbrace{\sum_{i=0}^{N-1} \langle \mathbf{R}_{i+1} \cdot \mathbf{R}_i \rangle}_0. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung von Polymerkonformationen ist der sogenannte Gyrationradius  $R_g$ , welcher wie folgt definiert wird:

$$\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle := \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i,j=0}^N \langle (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 \rangle = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \langle (\mathbf{R}_M - \mathbf{R}_i)^2 \rangle, \quad (2.2)$$

wobei

$$\mathbf{R}_M := \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \mathbf{R}_i$$

gerade der Schwerpunkt der Kette ist.

Diese Größe ist ein ungefähres Maß für die Volumenausdehnung einer Kette, welche in statischen Streuexperimenten (SANS oder SAXS) zugänglich ist. Für eine Gaußsche Kette besteht zwischen dem mittleren Endenabstand und dem Gyrationradius der einfache Zusammenhang:

$$\mathbf{R}_g^2 = \frac{1}{6} \mathbf{R}_e^2 \quad (2.3)$$

Die Wahl der renormierten Segmentlänge  $b$  ist dabei relativ willkürlich, wenn man mit  $b \rightarrow b'$  auch gleichzeitig die Anzahl der Kettenglieder  $N \rightarrow (\frac{b'}{b})^2 N$  entsprechend anpaßt. Experimentell bestimmt man oft die Kuhnsche Segmentlänge,

$$b_K = \frac{\langle \mathbf{R}_e^2 \rangle}{R_{max}}, \quad (2.4)$$

---

<sup>2</sup>Meist nur in vereinfachter Form, durch sogenannte frei rotierbare Kettenmodelle mit starren Bindungswinkeln und festen Bindungsabständen.

welche in guter Näherung die kleinste Längenskala wiedergibt, oberhalb derer ein Polymer als RW angenommen werden kann, bzw. man gibt die Steifigkeit

$$c_\infty = \frac{b_K^2}{b_0^2} \quad (2.5)$$

im Limes unendlich langer Ketten  $N \rightarrow \infty$  an<sup>3</sup>.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Endenabstandsvektors  $\mathbf{R}_e$  eines endlichen RW genügt in sehr guter Näherung einer Gaußverteilung

$$\Psi(\mathbf{R}_e) = \left( \frac{d}{2\pi b^2 N} \right)^{\frac{d}{2}} e^{-\frac{d\mathbf{R}_e^2}{2b^2 N}}, \quad (2.6)$$

wobei  $d$  die Raumdimension ist. Die Konstante vor der Exponentialfunktion ist gerade durch die Bedingung  $\int d\mathbf{R}_e \Psi(\mathbf{R}_e) = 1$  bestimmt. Dadurch läßt sich einer Kette mit einem Endenabstandsvektor  $\mathbf{R}_e$  eine Entropie

$$S(\mathbf{R}_e) = k_B (\ln \Psi(0) - \ln \Psi(\mathbf{R}_e)) = k_B \frac{d}{2b^2 N} \mathbf{R}_e^2 + C$$

und damit eine freie Energie

$$F = k_B T \frac{d}{2b^2 N} \mathbf{R}_e^2 + F_0$$

zuordnen. D.h. eine freie Gaußsche Kette ist äquivalent zu einer Hookschen Feder mit der Federkonstanten  $k = k_B T \frac{d}{b^2 N}$ .

Zusammenfassend können wir also eine Polymerkette oberhalb ihrer Kuhnschen Länge  $b_K = \sqrt{c_\infty} b_0$  als Irrflug auffassen, welche auf Deformation ihres Endenabstands ( $\langle \mathbf{R}_e \rangle = 0$ ) mit einer entropischen Rückstellkraft äquivalent zu einer harmonischen Feder reagiert.

## 2.2 Abweichungen von der idealen Kette

Im vorangegangenen Abschnitt wurde vernachlässigt, daß die Kettensegmente ein Eigenvolumen haben und sich daher die Kette in ihrer Konformation nicht überlappen darf. Berücksichtigt man diese Volumenausschlußwechselwirkung (VAW), so verändert dies die Konformationsstatistik nachhaltig und ist äquivalent zur Statistik selbstvermeidender Irrflüge (SAW nach dem Engl. *self-avoiding walk*). Ferner besitzen reale Ketten eine maximale Ausdehnung  $R_{max}$ , die Gaußsche Verteilung (2.6) trägt diesem Sachverhalt jedoch keine Rechnung, da prinzipiell jede beliebige Länge mit endlicher Wahrscheinlichkeit vorkommen kann. Man kann diese Korrektur der Flanken der Verteilung theoretisch auch exakter berechnen, was auf die sogenannten Langevin-Funktionen führt.

<sup>3</sup>Für den realen Fall endlich langer Ketten ist Glg. (2.1) bzw. (2.5) geringfügig korrekturbedürftig da die Winkelkorrelation zwar exponentiell, aber dennoch nicht scharf abfällt. Diese Korrektur wird mit zunehmender Kettenlänge geringer.

### 2.2.1 SAW Statistik

Die Skalenbeziehung (2.1) wird aufgrund des Volumenausschlusses zu:

$$\langle R_e^2 \rangle = b^2 N^{2\nu}, \quad (2.7)$$

wobei  $\nu$  ein dimensionsabhängiger universeller<sup>4</sup> Exponent ist. Zur Charakterisierung der Verteilung ist ein zweiter Exponent  $\gamma$  notwendig, welcher das Anwachsen der Zahl der Konformationen  $Z_N$  mit der Segmentanzahl  $N$  beschreibt:

$$Z_N = C\mu^N N^{-\gamma-1}.$$

Die Zahl  $\mu$  ist dabei eine vom Modell abhängige Konstante, welche die Anzahl der erreichbaren Plätze für das  $N + 1$ -te Segment darstellt. In Gittermodellen entspricht diese einer effektiven Koordinationszahl und bestimmt in erster Linie die Steifigkeit  $b^2$  der Kette. Im dreidimensionalen Fall lassen sich  $\nu$  und  $\gamma$  nur näherungsweise durch störungstheoretische Berechnung oder durch Simulationen gewinnen. In guter Näherung gilt für  $\nu$  die Flory-Abschätzung

$$\nu = \frac{3}{d+2},$$

welche für  $d = 2$  und  $d = 4$  exakt ist und für  $d = 3$  nur geringfügig von dem exakten Wert  $\nu = 0.588(1)$  abweicht [15]. In theoretischen Modellen wird daher oft explizit mit  $\nu = \frac{3}{5}$  gerechnet.

Die Verteilungsfunktion des Endenabstandes ist in guter Näherung durch den Ansatz von Redner und des Cloizeaux

$$\Psi(\mathbf{R}_e) = CR_e^\theta e^{-(KR_e)^t}$$

beschrieben, wobei  $\theta = \frac{\gamma-1}{\nu}$  und  $t = \frac{1}{1-\nu}$ . Die Konstanten  $C$  und  $K$  sind zum einen aus der Normierungsbedingung für  $\Psi(\mathbf{R}_e)$  und zum anderen aus dem Erwartungswert des zweiten Moments (Endenabstand) im Vergleich mit Glg. (2.7) eindeutig bestimmt als Funktionen von  $\nu$ ,  $\gamma$  und  $d$ .

#### 2.2.1.1 Lösungsmittelabhängigkeit

Polymere in einer verdünnten Lösung mit gutem Lösungsmittel verhalten sich wie SAWs. Ein Lösungsmittel heißt gut, wenn die effektive Wechselwirkung (WW) zwischen den Kettensegmenten repulsiv ist. Die effektive WW selbst ist eine relativ komplexe Größe und hängt sowohl von enthalpischen Faktoren, also der potentiellen Energie der Polymer- und Lösungsmittelmoleküle ab (Van-der-Waals-WW und Dipol-WW), aber auch von räumlich geometrischen, wie Packungsdichte und Konformation. Die effektive WW wird meist in einem einzigen, dimensionslosen Parameter  $\chi$ , dem Mischungsparameter in der Flory-Huggins-Theorie (siehe z.B. [1, 59]) zusammengefaßt. Ist  $\chi < \frac{1}{2}$  so ist die effektive WW zwischen den Kettensegmenten repulsiv, und die Ketten liegen in ausgedehnter Form als Gaußsche Ketten (bei hoher Polymer-Konzentration) oder als SAWs (bei sehr niedriger Konzentration) vor. Bei

<sup>4</sup>Der Exponent hängt nicht von der expliziten Art der Volumenausschlußwechselwirkung oder der lokalen Flexibilität der Ketten ab.

$\chi = \frac{1}{2}$  ist die effektive WW gerade gleich Null und die Ketten liegen bei jeder Konzentration als Gaußsche Ketten vor. Ist  $\chi > \frac{1}{2}$  so sind Polymer und Lösungsmittel nicht mischbar und die Ketten kollabieren zu kompakten Knäueln (bei Lösungsmittelüberschuß) und separieren sich ab. Der Mischungsparameter selbst ist von der Temperatur abhängig und kann so auch gezielt eingestellt werden. Die Temperatur  $T$ , bei der der Mischungsparameter gerade gleich  $1/2$  wird, bezeichnet man als  $\Theta$ -Punkt.

Die verschiedenen Polymerkonformationen unter Variation der Lösungsmittelqualität (Temperatur) und der Polymerkonzentration in Lösung lassen sich in dem in Abb. 2.2 aufgetragenen Phasendiagramm zusammenfassen.

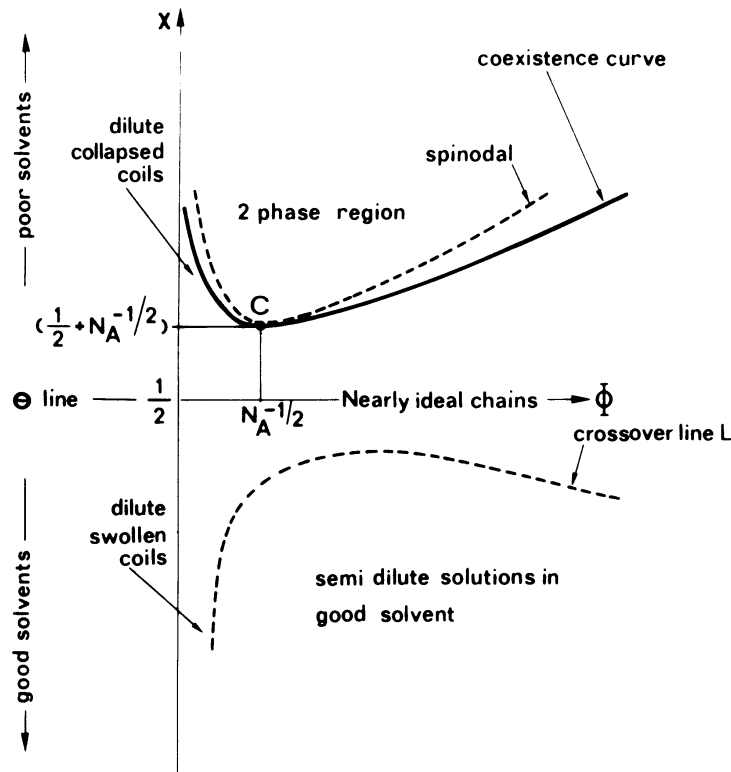


Abbildung 2.2: Phasendiagramm zur Polymer-Konformationsstatistik in Abhängigkeit von Lösungsmittelqualität (Temperatur) und Polymerkonzentration. Entnommen aus [60].

### 2.2.1.2 Konzentrationsabhängigkeit

Oft liegen Polymere in konzentrierter Lösung oder auch in der Schmelze (ohne Fremdstoffe) vor. In diesem Fall führt die Matrix der umgebenden Polymerketten bei einer einzelnen Kette zu einer Kompensation der VAW der Segmente entlang der Kette [15]. Lediglich die Persistenzlänge der freien Kette wird durch den Schmelzenzustand renormiert:

$$b_{screened}^2 = b^2(1 + k\xi),$$

wobei  $\xi$  gerade die konzentrationsabhängige Reichweite der durch die umgebenden Kettensegmente induzierten Anziehungskraft ist, welche oft als Abschirmlänge bezeichnet wird.  $k$  ist eine Konstante, die von der Form der Kettensegmente abhängt und von der Größenordnung  $1/b$  ist.

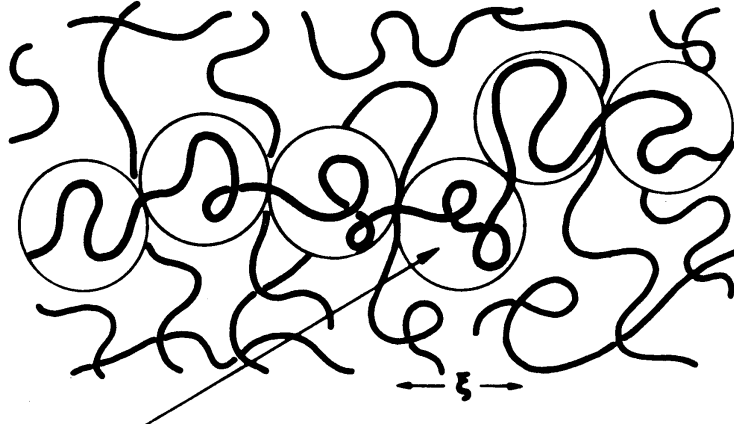


Abbildung 2.3: Polymere in halbverdünnter Konzentration. Die Ketten lassen sich als Ketten von vergrößerten „Blobs“ mit Radius  $\xi_B$  modellieren. Diese Blobs verhalten sich im Mittel wie athermische harte Kugeln und man erhält eine Schmelze von renormierten Blob-Ketten. Die Konformation der Unterketten innerhalb der Blobs ist SAW-artig, während die Konformation jenseits dieser Skala dem RW-Verhalten in einer konzentrierten Lösung oder Schmelze entspricht. Entnommen aus [60].

Im Spektrum von verdünnter Lösung (räumlich wohlseparierte SAW-Ketten) zu konzentrierter Lösung (stark überlappende Ketten) existiert ein breiter Übergangsbereich, in welchem die Statistik der Ketten auf einer Skala unterhalb der charakteristischen Korrelationslänge für Dichteschwankungen  $\xi_B$  der SAW-Statistik genügt, aber oberhalb in ein Gaußsches Verhalten übergeht. Anschaulich beschrieben wird dieser Sachverhalt im sogenannten Blob-Bild von de Gennes [60]: Die einzelnen Ketten kann man sich vorstellen, als wären sie aus Teilstücken zusammengesetzt, welche der SAW-Statistik genügen. Diese Teilstücke verhalten sich im Mittel wie „harte Kugeln“ (Blobs) mit einem Radius von  $R \approx \xi_B \approx bN_B^\nu$ , da sich die Ketten bei Annäherung aufgrund ihrer hohen Fraktaldimension von  $D_F = 1/\nu \approx 1.7$  in 3 Dimensionen nur schwer durchdringen ( $2D_F > 3$ ). Der Radius der Kugeln und damit die Länge der SAW-Teilstücke kann dann näherungsweise durch Annahme einer dichten, raumfüllenden Packung von Blobs bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \frac{N_B}{\xi_B^3} &\approx \rho \\ N_B &\approx (b^3 \rho)^{\frac{1}{1-3\nu}}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

bzw. wenn man näherungsweise  $\nu = \frac{3}{5}$  setzt:

$$N_B \approx (b^3 \rho)^{-\frac{5}{4}}$$

Jenseits des Blob-Durchmessers  $\xi_B$  kann das System dann als dichte Schmelze von Blob-Ketten betrachtet werden und die Ketten genügen aufgrund der Abschirmung der VAW der Blobs wieder der RW-Statistik. Die beiden Skalenregimes sind durch Neutronenstreuung an teilweise deuterierten (markierten) Ketten in halbverdünnten Lösungen [60] und auch in Simulationen (etwa [12]) gut bestätigt.

### 2.2.2 Korrekturen für große Ausdehnungen

Für sehr gestreckte Konformationen ist die Gaußverteilung für die Enden-Abstände nicht mehr gültig, da reale Ketten (bzw. endliche RW) eine maximale Kettenausdehnung  $R_{max} = Nb$  besitzen. Prinzipiell ist es möglich die exakte Verteilungsfunktion numerisch explizit zu berechnen [23], meist begnügt man sich jedoch mit einer für frei verbundene Ketten mit  $N \geq 25$  Segmenten hervorragenden Näherung (in 3 Dimensionen) [61]:

$$\ln \Psi(\mathbf{R}_e) = C - N \left\{ \frac{3}{2} \left( \frac{R_e}{Nb} \right)^2 + \frac{9}{20} \left( \frac{R_e}{Nb} \right)^4 + \frac{99}{350} \left( \frac{R_e}{Nb} \right)^6 + \dots \right\} \quad (2.9)$$

Die Reihe stellt gerade die ersten drei Terme in der Reihenentwicklung der inversen Langevin-Funktion  $L^{-1} \left( \frac{R_e}{Nb} \right)$  dar, welche wie folgt definiert ist:

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

Nachzuweisen sind diese Effekte z.B. in der Spannungs-Dehnung-Relation von stark vernetzten Polymernetzwerken bei sehr hohen Deformationsgraden.

## 2.3 Kettendynamik

Die vorangegangenen Abschnitte beschäftigten sich in erster Linie mit den statischen Eigenschaften von Polymeren, die durch einige universelle Skalengesetze (Kettenlängenabhängigkeit, Konzentrationsabhängigkeit) beschrieben werden können, deren Vorfaktoren durch mikroskopische Größen (Wechselwirkungspotentiale, Bindungslängen, Molekülradien) bestimmt sind. Für die Dynamik von Polymeren sind weitere Größen maßgeblich, insbesondere die Anknüpfung an das umgebende Milieu, speziell dessen Viskosität, die Polymerkonzentration und bei tiefen Temperaturen auch umso mehr chemische Details.

Ein theoretisches Modell muß dabei den vielfältigen makroskopischen, dynamischen Effekten Rechnung tragen, welche sich in vielen, insbesondere rheologischen Experimenten finden [8, 9]. Besonders charakteristisch sind hier etwa der Anstieg der Viskosität einer Lösung bei zunehmender Polymerkonzentration und das komplexe visko-elastische Verhalten von konzentrierten Lösungen und Schmelzen.

In Lösung läßt sich die Bewegung der Polymere oberhalb ihrer Eigenrelaxationszeit, welche die lokale Monomerdynamik im Schwerpunkt der Ketten charakterisiert, als Diffusion kolloidaler Teilchen mit einem bestimmten hydrodynamischen Radius  $R_H \propto N^{2\nu}$  beschreiben. Zur Berechnung der Kettenrelaxationszeit und von  $R_H$  ist es ausreichend ein Ein-Ketten-Modell in Anbindung an ein umgebendes Medium zu betrachten.

In dichten Systemen ist die Dynamik der einzelnen Polymere nicht mehr entkoppelt und man findet, daß sich oberhalb einer gewissen Konturlänge der Polymerketten das Verhalten signifikant von dem kompakter kolloidaler Teilchen unterscheidet. In systematischen Experimenten zeigt sich ein deutlicher Bruch im Anstieg der Viskosität mit der Polymermasse bei einer, vom jeweiligen Monomer abhängigen, Polymermasse,  $M_c$ , und steigt danach mit einem Potenzgesetz von etwa  $M^{3.4}$  an [9]. Innerhalb eines u.U. mehrere Dekaden umfassenden Zeitintervalls zeigen Polymerschmelzen typische Festkörpercharakteristika, wie einen nicht-verschwindenden elastischen Schermodul. Erst im Langzeitlimit verhält sich eine Polymerschmelze wie eine gewöhnliche, zähe Flüssigkeit. Ferner sind Polymere sehr gute Glasbildner mit (kettenlängenabhängigen) sehr hohen Glas Temperaturen und sind daher sehr beliebt bei Studien zu Relaxationsprozessen in der Umgebung der Glas Temperatur.

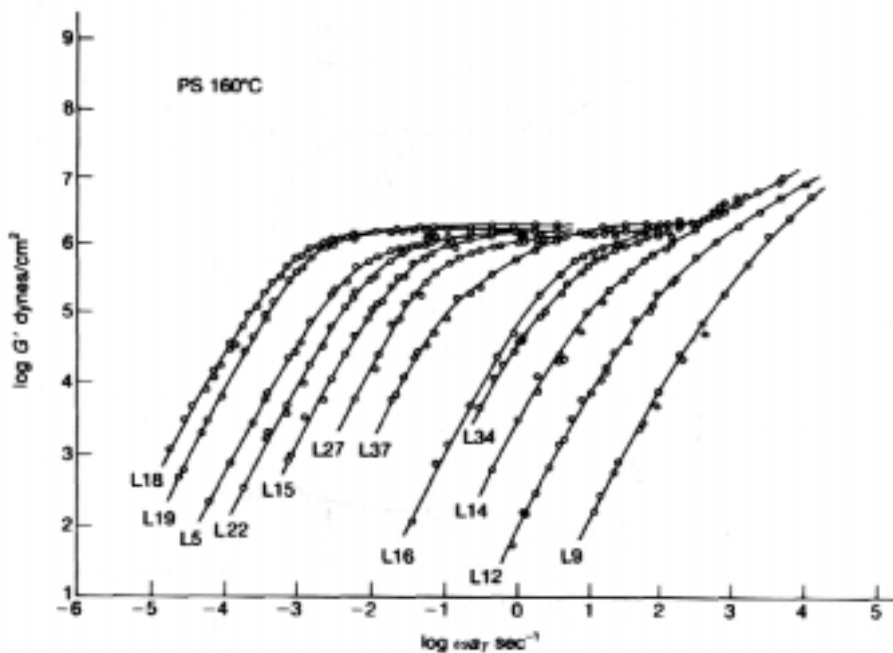


Abbildung 2.4: Speichermodul als Funktion der Scherfrequenz für monodisperse Polystyrol-Schmelzen. Das Molekulargewicht wurde von  $M_w = 9 \cdot 10^3$  (L9) bis  $M_w = 6 \cdot 10^5$  (L18) variiert. Originalbild aus [62], entnommen aus [15].

Das erste mikroskopische Modell, das zur Erklärung der beschriebenen Phänomene herangezogen wurde, war das Modell von Rouse [13], welches gleichzeitig auch von Bueche [63] entwickelt wurde. Rouse nahm ideale, Gaußsche Ketten als Grundlage und subsummierte jegliche Wechselwirkung der Polymere untereinander und der Polymere mit dem Lösungsmittel in einem einzigen, effektiven Reibungskoeffizienten. Für verdünnte Lösungen ist dieses Modell nicht korrekt, da durch hydrodynamische Wechselwirkungen über das Lösungsmittel, welche aus dessen, i.a. voraussetzbarer, Inkompressibilität folgen, eine langreichweitige Korrelation der einzelnen Polymersegmente induziert wird. Eine Erweiterung des Rouse-Modells erfolgte durch Zimm [64], welcher diese hydrodynamischen Effekte in der Wechselwirkung mitberücksichtigte. Der tensorielle Charakter dieser Wechselwirkung, welche in erster Näherung dem Oseen-Tensor entspricht, macht jedoch eine exakte analytische Behandlung des Modells

unmöglich, weshalb Zimm zur Vereinfachung einen vorgemittelten Oseen-Tensor in seiner Rechnung ansetzte. Seine Resultate sind sowohl in Experimenten zu verdünnten Lösungen (siehe etwa [6]), wie auch in Computersimulationen von Einzelketten mit expliziter Simulation des Lösungsmittels [65] verträglich.

Im Falle höherer Polymerkonzentration und kurzer Ketten (innerhalb des linearen Viskositätsanstiegs  $M < M_c$ ) jedoch lassen sich experimentelle wie numerische Daten recht gut im Rahmen des Rouse-Modells beschreiben [11, 66–69]. Die Interpretation dieses Sachverhalts ist jedoch nicht einfach, und es gibt theoretische Modelle, die in einigen Punkten von den Aussagen des Rouse-Modells auch für kurze Ketten abweichen (siehe Abschnitt 2.3.3.3).

Oberhalb der kritischen Polymermasse,  $M_c$ , gibt es bisher keine vollständige Theorie, die alle experimentellen Befunde wiedergibt. Am erfolgreichsten erscheint bisher das Röhrenmodell oder auch Reptationsmodell von de Gennes und Edwards [14, 70–72]. Die transienten Festkörpereigenschaften werden dadurch anschaulich erklärt, ebenso wie der starke Anstieg der längsten Relaxationszeit mit der Kettenlänge. Auch mikroskopische Tests der Bewegung einzelner Polymere durch NSE-Experimente [6, 73], gepulste NMR-Messungen [74] oder verschiedene Simulationen [11, 12] stehen in gutem Einklang mit diesem Modell.

Eine weitere Klasse theoretischer Modelle basieren auf generalisierten Langevin-Gleichungen (GLE), welche sich durch Projektion der Gesamtdynamik eines Ensembles von wechselwirkenden Ketten auf die Dynamik einer einzelnen Testkette ergeben. Die Kopplung der einzelnen Kette an den Hintergrund der anderen Ketten steht dann in einem zeit- und ensembleabhängigen Integral, dessen Integralkern eine Kraftautokorrelationsfunktion der Segmente aller Ketten ist; sie wird auch als sogenannte Gedächtnis-Funktion (Engl. *memory functional*) bezeichnet. Einige ausgewählte Vertreter dieser Theorien und ihre wichtigsten Vorhersagen sollen ebenfalls, zumindest in ihrem Ansatz, im folgenden betrachtet werden.

### 2.3.1 Das Rouse-Modell

Aufgrund seiner konzeptionellen Bedeutung für weiterführende Theorien sollen hier das Rouse-Modell und seine wichtigsten Vorhersagen dargestellt werden. Das Rouse-Modell stützt sich auf das Resultat, das Polymere in der Schmelze oder im  $\Theta$ -Lösungsmittel als ideale, Gaußsche Ketten vorliegen, so daß die Kopplung der statistischen Segmente jenseits der Kuhn-Länge  $b_K$  als harmonisch angenommen werden kann. Die Dynamik der einzelnen Segmente der Kette wird mit Hilfe einer Langevin-Gleichung beschrieben, welche die Kopplung mit dem als isotrop angenommenen Hintergrund in einer Reibungskonstanten  $\zeta$  und einem stochastisch antreibenden Term, welcher die schnell veränderlichen lokalen Variablen als ungerichtete Brownsche Bewegung berücksichtigt, subsummiert:

$$\zeta \dot{\mathbf{X}}_i(t) = -k(\mathbf{X}_i(t) - \mathbf{X}_{i+1}(t)) - k(\mathbf{X}_i(t) - \mathbf{X}_{i-1}(t)) + \mathbf{W}_i(t) \quad (2.10)$$

für alle inneren Segmente  $1 < i < N - 1$  und

$$\begin{aligned} \zeta \dot{\mathbf{X}}_1(t) &= -k(\mathbf{X}_1(t) - \mathbf{X}_2(t)) + \mathbf{W}_1(t) \\ \zeta \dot{\mathbf{X}}_N(t) &= -k(\mathbf{X}_N(t) - \mathbf{X}_{N-1}(t)) + \mathbf{W}_N(t) \end{aligned} \quad (2.11)$$

für lose Kettenenden oder

$$\dot{\mathbf{X}}_1 = \dot{\mathbf{X}}_N = 0 \quad (2.12)$$



im Falle fest verankerter Kettenenden.

Die Federkonstante  $k$  ist wiederum aus der Gausschen Statistik der Segmente zu  $k = \frac{3k_B T}{b^2}$  bestimmt, die Reibungskonstante  $\zeta$  und die stochastische Kraft  $\mathbf{W}$  sind über das Fluktuations-Dissipations-Theorem (siehe z.B. [15]) gekoppelt:

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{W}_i \rangle &= 0 \\ \langle \mathbf{W}_i(t) \cdot \mathbf{W}_j(t') \rangle &= 6\zeta k_B T \delta(t - t') \delta_{i,j}.\end{aligned}\quad (2.13)$$

Diese stochastischen Differentialgleichungen lassen sich durch diskrete, Fourier-artige Transformationen entkoppeln (in Anhang A ist ein heuristischer Zugang dazu dargestellt) und je nach Randbedingungen führen die Transformationen

$$\mathbf{Y}_p = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{\pi p(i - \frac{1}{2})}{N}\right) \mathbf{X}_i$$

mit  $p \in N_0$  für freie Enden (2.11) bzw.

$$\mathbf{Y}_p = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sin\left(\frac{\pi p i}{N}\right) \mathbf{X}_i + \frac{2}{N \tan\left(\frac{\pi p}{2N}\right)} (\mathbf{X}_1 + (-1)^{p+1} \mathbf{X}_N)$$

mit  $p \in N$  für feste Enden (2.12) zu einer Entkopplung der Bewegungsgleichungen

$$\zeta_p \dot{\mathbf{Y}}_p(t) = -k_p \mathbf{Y}_p(t) + \widetilde{\mathbf{W}}_p(t),$$

mit neuen, aber weiterhin unabhängigen stochastischen Kräften  $\widetilde{\mathbf{W}}_p$ . Die  $k_p$  sind gerade die Eigenwerte der Kopplungsmatrix der Gleichungen (2.10)

$$k_p = 4k \sin^2\left(\frac{\pi p}{2N}\right), \quad (2.14)$$

und  $\zeta_p = 2N\zeta$ , aber  $\zeta_o = N\zeta$ . In der Literatur (etwa [15]) wird meist der einfacher zu lösende Kontinuumsfall  $N \rightarrow \infty$  bei fester Konturlänge betrachtet ( $bN = \text{const}$ ), dann gehen die Summen der Transformationen in Integrale über und die Dispersionrelation (2.14) ist dann einfach durch den 1. Term der Sinus-Reihe gegeben:

$$k_p = \pi^2 p^2 \frac{k}{N} = \frac{3\pi^2 k_B T}{b^2 N^2}. \quad (2.15)$$

Im Fall freier Enden entspricht  $p = 0$  gerade einer Goldstone-Mode mit  $k_0 = 0$  und die zugehörige Bewegungsgleichung ist die Schwerpunktbewegung, welche der Diffusionsgleichung

$$N\zeta \dot{\mathbf{Y}}_o(t) = \widetilde{\mathbf{W}}_0(t)$$

mit der Diffusionskonstanten

$$D_S = \frac{k_B T}{N\zeta}$$

genügt. Die Schwerpunktbewegung folgt daher dem einfachen Gesetz:

$$g_3(t) := \left\langle (\mathbf{Y}_0(t) - \mathbf{Y}_0(0))^2 \right\rangle = 6D_S t. \quad (2.16)$$

Die umkehrte Proportionalität der Diffusionskonstanten zur Kettenlänge ist in der Schmelze für kurze Ketten einigermaßen gut bestätigt, aber inkorrekt für einzelne Ketten in einem  $\Theta$ -Lösungsmittel, wo ein Verhalten  $D_S \propto N^{-1/2}$  beobachtet wird. Dies läßt sich erst unter Berücksichtigung hydrodynamischer Wechselwirkungen mittels des Zimm-Modells erklären. In einem guten Lösungsmittel muß ferner die Abstoßung der Kettensegmente mitberücksichtigt werden, und dann ändert sich das Verhalten zu  $D_S \propto N^{-\nu}$  (für große  $N$ ).

Die interne Dynamik der Kette ist durch die zeitlichen Korrelationen der Moden

$$\langle Y_{p\alpha}(t) Y_{q\beta}(0) \rangle = \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{k_p} \exp\left(-t \frac{k_p}{\zeta}\right) \quad (2.17)$$

mit

$$\tau_R := \tau_1 = \frac{\zeta}{k_1} = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T}, \quad (2.18)$$

der größten Relaxationszeit der Kette, bestimmt.

Bemerkenswert ist noch, daß sich jeder beliebige Abstandvektor  $\mathbf{R}_n = \mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_n$  aus den Rouse-Moden natürlich wieder linear kombinieren läßt:

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{Y}_0 + 2 \sum_{p=1}^{N-1} \cos\left(\frac{\pi p (n - \frac{1}{2})}{N}\right) \mathbf{Y}_p.$$

Speziell der Endenabstandsvektor ( $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_1$ ) ergibt sich gerade zu:

$$\mathbf{R}_e = 4 \sum_{p=0}^{N/2} (-1)^{2p+1} \cos\left(\frac{\pi(2p+1)}{2N}\right) \mathbf{Y}_{2p+1}.$$

### 2.3.1.1 Segmentdynamik

Durch Rücktransformation läßt sich dann auch die relative Bewegung der Monomere zueinander gewinnen:

$$\begin{aligned} \left\langle (\mathbf{R}_m(t) - \mathbf{R}_n(0))^2 \right\rangle &= 6D_S t + |m - n| b^2 \\ &+ \frac{4N b^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{N-1} \left\{ \frac{1}{p^2} \cos\left(\frac{\pi p}{N} \left(m - \frac{1}{2}\right)\right) \cos\left(\frac{\pi p}{N} \left(n - \frac{1}{2}\right)\right) \right. \\ &\times \left. \left(1 - \exp\left(-t \frac{k_p}{\zeta}\right)\right) \right\}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

Für die Bewegung einzelner Segmente ( $m = n$ ) im Scherpunktssystem (erster Term fällt heraus) erhält man:

$$g_{2,n}(t) := \left\langle (\mathbf{R}_n(t) - \mathbf{Y}_0(t) - \mathbf{R}_n(0) + \mathbf{Y}_0(0))^2 \right\rangle \quad (2.20)$$

$$= \frac{4Nb^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{N-1} \frac{1}{p^2} \cos^2 \left( \frac{\pi p}{N} \left( n - \frac{1}{2} \right) \right) \left( 1 - \exp\left(-t \frac{k_p}{\zeta}\right) \right). \quad (2.21)$$

In der Asymptotik  $t \rightarrow \infty$  wird der hintere Faktor zu 1 und die Summe läßt sich für die Randmonomere ( $n = 0, n = N$ ) und die mittleren Monomere ( $n = N/2$ ) und für große  $N$  (Kontinuumsliches) explizit berechnen:

$$\begin{aligned} g_{2,1}(\infty) &= \frac{4}{6} b^2 N = 4R_G^2, \\ g_{2, \frac{N}{2}}(\infty) &= \frac{1}{6} b^2 N = R_G^2. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Der Faktor 4 ergibt sich rechnerisch einfach daraus, daß für  $n = N/2$  nur jeder 2. Term zur Summe beiträgt. Der physikalische Grund für den Faktor 4 ist der, daß die Randmonomere nur einfach angebunden und daher doppelt so beweglich sind, wie die inneren.

Für den Zeitbereich  $t \ll \tau_R$ , wird die Singularität bei  $p = 0$  des Summenterms in (2.21) durch den zeitabhängigen Faktor hinreichend stark gedämpft (der Hauptbeitrag zur Bewegung kommt aus den kleinen Moden), so daß man keinen großen Fehler macht, wenn man die Summe näherungsweise durch das entsprechende Integral

$$\begin{aligned} g_{2,n}(t) &\cong \frac{4Nb^2}{\pi^2} \int_0^\infty dp \frac{\cos^2\left(\frac{\pi p}{2\alpha}\right)}{p^2} \left( 1 - \exp\left(-p^2 \frac{t}{\tau_R}\right) \right) \\ &= \frac{4Nb^2}{\pi^2} \sqrt{\frac{t}{\tau_R}} \int_0^\infty dx \frac{\cos^2\left(x \frac{\pi}{2\alpha} \sqrt{\frac{\tau_R}{t}}\right)}{x^2} (1 - \exp(-x^2)) \end{aligned}$$

ersetzt, wobei  $\alpha = 1$  für die inneren Monomere und  $\alpha = N$  für die äußeren ist. Der Wert des Integrals ist nur schwach  $t$ -abhängig, wenn  $\frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\tau_R}{t}} \ll 1$  ist, denn dann kann der  $\cos^2$ -Term gleich 1 gesetzt werden und der Wert des verbleibenden Integrals ist  $\sqrt{\pi}$ :

$$g_{2,1}(t) := \left\langle (\mathbf{R}_n(t) - \mathbf{R}_n(0))^2 \right\rangle \cong \frac{4Nb^2}{\pi^{3/2}} \left( \frac{t}{\tau_R} \right)^{\frac{1}{2}} = 4b^2 \left( \frac{3k_B T}{\pi \zeta b^2 t} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.23)$$

Man sieht, daß das Zeitfenster  $\tau_0 := \tau_R/N^2 \ll t \ll \tau_R$  mit einem klaren  $t^{1/2}$ -Gesetz für die äußersten Monomere proportional zu  $N^2$  größer wird. Für die inneren Monomere gilt eine andere Argumentation: Das Argument des Cosinus oszilliert für sehr kurze Zeiten rapide, so daß im Mittel nur die Hälfte der Fläche unter dem Integral beiträgt, d.h. der Vorfaktor in (2.23) ist etwa um einen Faktor 2 kleiner. Für die restlichen Monomere muß aber im Prinzip die volle Funktion betrachtet werden, da dann das Argument des Cosinus etwa genauso schnell variiert wie die anderen Faktoren unter dem Integral.

In Experimenten und Simulationen wird meist die absolute Bewegung der Monomere

$$g_{1,n}(t) := g_{2,n}(t) + g_{3,n}(t)$$

betrachtet. Bei der Interpretation muß jedoch stets bedacht werden, daß man im Bereich  $g_2 \sim g_3$  eine Überlagerung der (in der Regel) unterschiedlichen Skalengesetze von  $g_2$  und  $g_3$  sieht.

### 2.3.1.2 Die dynamische Strukturfunktion

Mit Hilfe der Rücktransformation (2.19) läßt sich auch die dynamische Einzelkettenstrukturfunktion (oft auch inkohärente Strukturfunktion genannt)

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \langle \exp(i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m(t) - \mathbf{R}_n(0))) \rangle$$

einfach ableiten. Theoretisch läßt sich diese Formel für  $S(\mathbf{Q}, t)$  aufgrund der Gaußschen Statistik der Rouse-Ketten durch eine Kumulantenentwicklung bis zum ersten Glied weiter vereinfachen:

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp\left(-\frac{1}{6}Q^2 \langle (\mathbf{R}_m(t) - \mathbf{R}_n(0))^2 \rangle\right). \quad (2.24)$$

Experimentell kann die zeitabhängige Strukturfunktion über Neutronen-Spin-Echo-Messungen (auf größeren Längenskalen auch über dynamische Lichtstreuung) gemessen werden. Die effektive Reibungskonstante  $\zeta$  läßt sich dann durch einen Fit der Meßdaten an Formel (2.24) kombiniert mit einer approximativen Form von (2.23) bestimmen [75].

## 2.3.2 Das Reptationsmodell

In Experimenten wird beobachtet, daß oberhalb einer kritischen Kettenlänge,  $N_e$ , die Schwerpunktdiffusion nach einer Referenzzeit,  $\tau_e$ , in einer konzentrierten Lösung oder Schmelze erheblich verlangsamt wird, was u.a. zu einem starken Anstieg der Viskosität führt (siehe Abb. 2.8). Das Molekulargewicht  $M_e \propto N_e^5$  und die Zeit  $\tau_e$  hängen dabei von den chemischen Details der Polymere ab. Die finale Diffusionskonstante ist ungefähr proportional zu  $M_e^{-2}$  und die Viskosität  $\eta \propto N^{3,4}$ , was in deutlichem Widerspruch zum Rouse- respektive Zimm-Modell steht. Auch die elastische Antwort gegenüber oszillatorischer Scherung zeigt ein Plateau in der Rückstellkraft im niederfrequenten Anregungsbereich. Dieses Plateau erstreckt sich, in Abhängigkeit der Kettenlänge, über einen Bereich  $C_1 N^{-3,4} > \omega > C_2 N_e^{-2}$  und fällt erst bei noch niedrigeren Frequenzen wieder ab (siehe Abb. 2.4).

Dazu ist zu bemerken, daß aufgrund der Gaußschen Statistik der Ketten in der Schmelze im Gyrationsvolumen  $V \approx R_G^3 = b^3 N^{3/2}$  einer einzelnen Kette  $\frac{\rho V}{N} \propto N^{1/2}$  andere Ketten liegen. Die Ketten überlappen also umso stärker, je länger sie werden. Die Undurchdringbarkeit der überlappenden Ketten führt zu starken (zeitlich veränderlichen) Zwangsbedingungen für die Bewegung der einzelnen Ketten. Die genannten Phänomene werden auf diese verhakte Struktur der Ketten untereinander zurückgeführt, d.h. eine einzelne Kette wird durch die umgebenden Ketten entlang ihrer Kontur effektiv eingesperrt (siehe Abb. 2.5). Die einzelnen Segmente können sich in diesem Käfig nur innerhalb seines effektiven Durchmessers  $d_{tube}$  bewegen, lediglich die Enden sind frei, sich in andere Lücken zwischen den umgebenden Ketten zu zwängen. Im wesentlichen bleibt einer einzelnen Kette nichts weiter übrig, als

---

<sup>5</sup>Streng genommen muß zwischen der Übergangslänge  $M_c$  aus Viskositätsmessungen und der Verhakungslänge  $M_e$ , die zumeist aus dem Plateaumodul bestimmt wird, unterschieden werden. Die Meßwerte stimmen jedoch meist recht gut überein.

entlang ihrer eigenen Kontur in neue Röhren zu diffundieren, die von den Enden durch ihre stochastische Bewegung gefunden werden. Das Modell einer umgebenden Röhre wurde von Edwards [25] entworfen, um die Entropie von Ketten zu berechnen, die in einem Netzwerk eingebunden sind. Dort haben die Ketten natürlich keine Chance ihrer Röhre zu entkommen, da die Kettenenden mehr oder weniger fest angekoppelt sind. De Gennes aber hat das Modell dann auf langkettige Schmelzen übertragen [14]. Sein Hauptargument hierfür war, daß die Segmente in der Mitte einer Röhre zunächst einmal nichts davon spüren, daß die Enden fest verankert sind, so daß, zumindest auf intermediären Zeitskalen, die Situation für die inneren Kettensegmente dieselbe ist. Nur durch Bewegung der Kette entlang ihrer eigenen Kontur kann sie dieser Röhre entkommen, und sich einen neuen Käfig suchen. Um die dynamischen Effekte der umgebenden Röhre zu beschreiben, wurde die Kette gedanklich in zwei Teile zerlegt: Einen sogenannten primitiven Pfad (siehe Abb. 2.6), welcher die Kontur der Röhre wiedergibt und in die Fluktuation der realen Kette um diesen Pfad. Die Bewegung der Segmente der primitiven Ketten konnten de Gennes und Edwards mit stochastischen Differentialgleichungen [14, 15] beschreiben und nach deren Lösung die Fluktuationen der Segmente um die Bewegung der primitiven Kette wiedereinführen. Für die Dynamik der Segmente ergeben sich in verschiedenen Zeitfenstern unterschiedliche Potenzgesetze:

- Für  $t < \tau_e$  :

$$\tau_e = \frac{\pi}{3} \frac{\zeta}{k_B T b^2} \left( \frac{d_{tube}}{2} \right)^4 \quad (2.25)$$

$$g_{1,n}(t) \simeq 2b^2 \left( \frac{3k_B T}{\pi \zeta b^2} t \right)^{\frac{1}{2}}$$

Für kurze Zeiten zeigen die Segmente Rouse-Verhalten bis  $g_{1,n}(t)$  zu einer Zeit  $\tau_e$  in etwa den halben Durchmesser  $d_{tube}^2/2$  der einhüllenden Röhre erreicht. Alternativ kann man auch  $\tau_e$  als die Relaxationszeit  $\tau_R(N_e)$  einer Rouse-Kette von  $N_e$  Monomeren mit dem Gyrationradius  $R_G^2(N_e) = \frac{1}{2} d_{tube}^2$  ansetzen, was in (2.25) zu einem leicht veränderten Vorfaktor von  $\frac{\pi}{3} \approx \frac{\pi^2}{9}$  führt. Prinzipiell ist die Zuordnung einer Konturlänge,  $N_e$ , zur Übergangszeit,  $\tau_e$ , vom expliziten Modell der Röhre abhängig. Die obige Zuordnung entspricht einer Gaußschen Dichteverteilung der Segmente um den primitiven Pfad. Ein anderes Modell, etwa eine Röhre mit harten Wänden, würde den Vorfaktor in (2.25) leicht verändern.

- Für  $\tau_e < t < \tau_R$ :

$$g_{1,n}(t) = d_{tube} \left( \frac{k_B T b^2}{\zeta} t \right)^{\frac{1}{4}}$$

Die Monomere bewegen sich Rouse-artig, eingezwängt in die Kontur der eigenen Kette bis zu Rouse-Relaxationszeit  $\tau_R$ . Erst danach bemerken die mittleren Monomere, daß die Kette an den Enden frei ist. Die Rouse-Bewegung selbst ist proportional  $t^{\frac{1}{2}}$ , aber die Kontur der primitiven Kette vollführt oberhalb der Länge  $d_{tube}$  einen Irrflug, weshalb ein sich entlang der Kontur mit konstanter Absolutgeschwindigkeit bewegendes Teilchen nur mit  $t^{\frac{1}{2}}$  im Raum voranschreitet. Für die Dynamik der Kettensegmente ergibt sich daher ein Exponent von  $\frac{1}{4}$ .

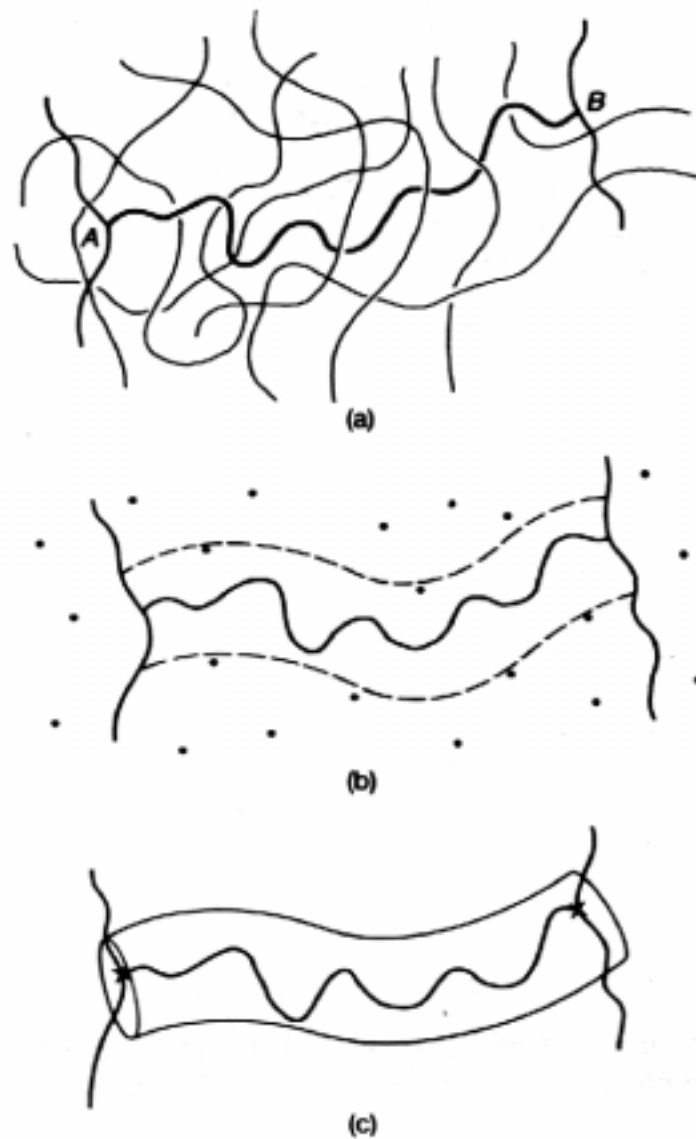


Abbildung 2.5: Anschauliche Darstellung der einschließenden Röhre nach dem Reptationsmodell von de Gennes und Edwards: a) Eine Testkette eines Polymernetzwerkes und seine lokale Umgebung mit anderen Netzketten. b+c) Vereinfachte Darstellung der Umgebung: Die anderen Ketten bilden aufgrund ihrer Dichte und Undurchdringbarkeit einen röhrenförmigen Käfig um die Testkette. Im Netzwerk kann die Kette durch die Anbindung an den Enden die Röhre nicht verlassen. In der Schmelze sind die Ketten ungebunden und können die effektive Röhre durch Diffusionsbewegung verlassen, aber die inneren Segmente der Kette bemerken bei hinreichender Länge der Ketten nichts von den Enden der Kette. Für eine gewisse Zeit also sollten sich Ketten in einem Netzwerk und in einer Schmelze daher ähnlich verhalten. Bild entnommen aus [15].

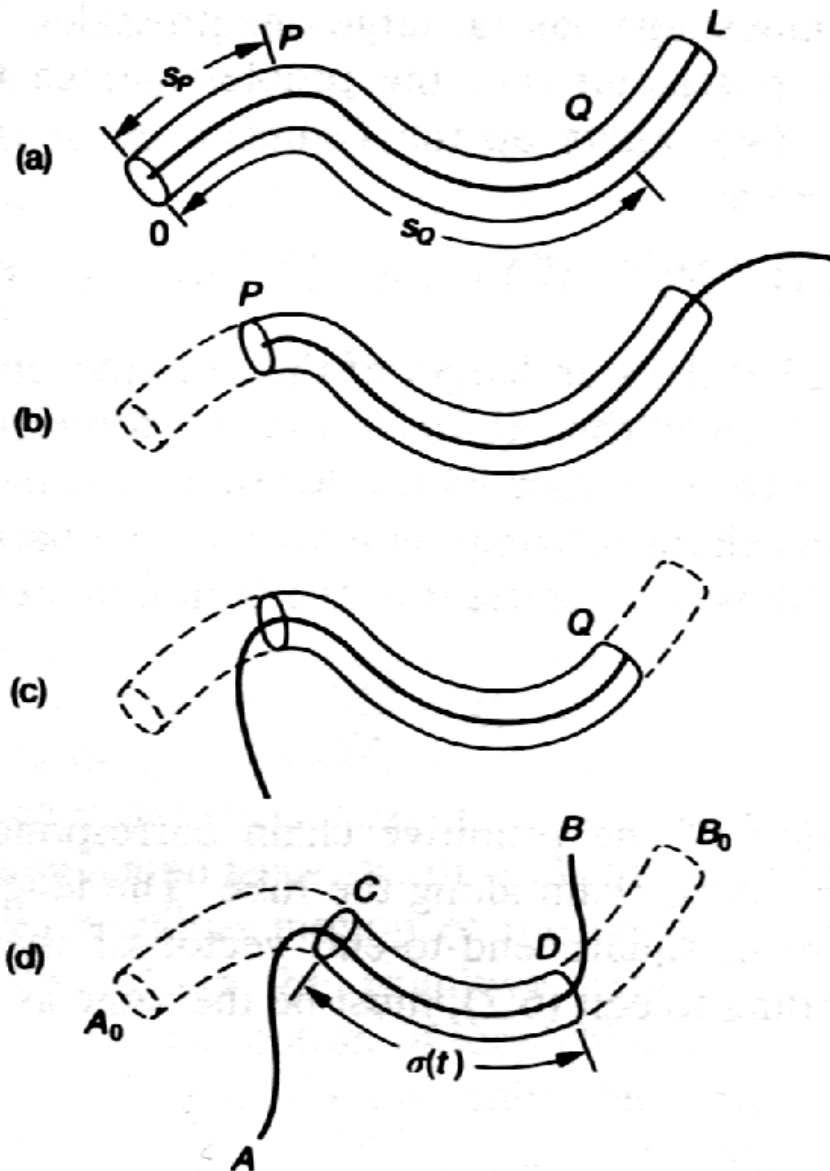


Abbildung 2.6: Veranschaulichung der Diffusionsbewegung der primitiven Kette innerhalb der effektiven Röhre. Die mittleren Kettensegmente verbleiben im zeitlichen Mittel am längsten in der ursprünglichen Röhre. Entnommen aus [15].

- Für  $\tau_R < t < \tau_d$ :

$$\tau_d = \tau_e \left( \frac{N}{N_e} \right)^3$$

$$g_{1,n}(t) = d_{tube} \left( \frac{k_B T}{N \zeta} t \right)^{\frac{1}{2}}$$

Innerhalb dieses Zeitfensters diffundiert die gesamte Kette entlang der Kontur des primitiven Pfades mit der Rouse-Diffusionskonstanten  $D_S = \frac{k_B T}{N \zeta}$ . Auch hier führt die Gaußsche Kontur des primitiven Pfades zu einem  $t^{\frac{1}{2}}$ -Verhalten im Raum anstelle von  $t^1$  für gewöhnliche Diffusion.

- Für  $\tau_d < t$ :

$$g_{1,n}(t) = \frac{k_B T d_{tube}^2}{N^2 b^2 \zeta} t$$

Die Kette hat sich durch die Reptationsbewegung nach einer Zeit  $t_d$  eine vollständig neue Röhre geschaffen. Jenseits dieser Zeitskala wird die Bewegung gewöhnlich diffusiv allerdings mit einer Diffusionskonstanten, die mit  $N^{-2}$  abnimmt. Für  $g_{2,n}(t)$  gelten in diesem Bereich die gleichen Beziehungen (2.22) wie im Rouse-Modell, da diese allein durch die Gaußsche Statistik bestimmt werden.

In Abbildung 2.7 ist die zeitliche Abfolge der verschiedenen dynamischen Regimes mit den Amplituden der Skalengesetze noch einmal zusammengefaßt.

### 2.3.2.1 Wodurch kommt die Röhre zustande ?

Generell ist noch unklar, wodurch die zunächst konzeptionelle Größe  $d_{tube}$ , letztlich mikroskopisch bestimmt ist, bzw., ob es eine solche Größe tatsächlich gibt. Letzteres wird inzwischen durch NSE-Experimente [6] ebenso wie durch Simulationen von Kremer et. al. [11, 12] entschieden bejaht.

In der Literatur existieren mehrere, zum Teil semi-empirische Skalenargumente, die versuchen, den Röhrendurchmesser aus den mikroskopischen Größen  $b_0$ ,  $b_K$  (bzw.  $c_\infty$ ) und der Monomerdichte  $\rho$  vorauszusagen. Graessley und Edwards [76] gehen dabei von einem funktionalen Zusammenhang der Konturlängendichte,  $\frac{L}{V} = \frac{\rho}{N} b_0 N = \rho b_0$ , und dem Plateau-Modul,  $G_N^0$ , der Form

$$G_N^0 = \frac{k_B T}{b_K^3} f(\rho c_\infty b_0^3)$$

aus. Das Argument von  $f$  selbst ist proportional zur Polymervolumenkonzentration und in konzentrierten Lösungen wird in Experimenten der Zusammenhang  $G_N^0 \propto \Phi^a = (\rho b_0^3)^a$  mit  $a \cong 2$  beobachtet [77]. Mit dem von Doi und Edwards vorhergesagten Plateau-Modul,

$$G_N^0 = \frac{4}{5} \frac{\rho k_B T}{N_e}, \quad (2.26)$$



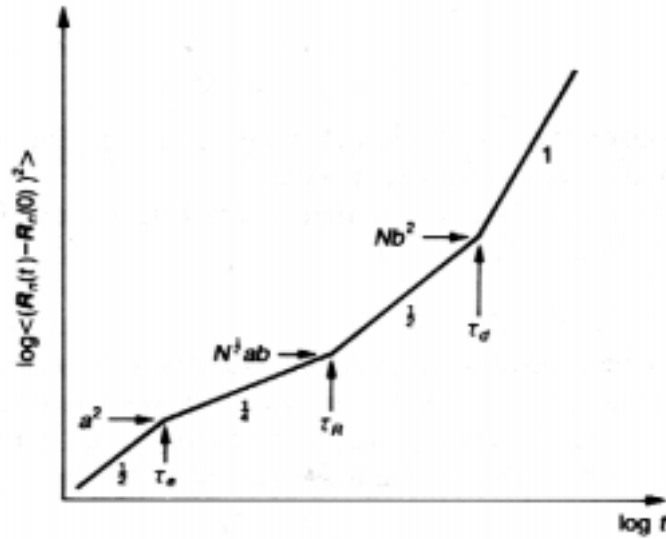


Abbildung 2.7: Mittlere quadratische Verschiebungen der inneren Segmente im Reptationsmodell für die verschiedenen Zeitskalen: Für Zeiten kleiner als die Verhakungszeit  $t < \tau_e$  uneingeschränkte Rouserelaxation, für  $\tau_e < t < \tau_R$  Rouserelaxation eingeschränkt durch die Röhrengometrie, für  $\tau_R < t < \tau_d$  Diffusion der Gesamtkette entlang der Röhrenkontour und schließlich normal diffusives Verhalten für  $t > \tau_d$ . (Anmerkung: Die Größe  $a$  entspricht im Text dem Röhrendurchmesser  $d$ ). Bild entnommen aus [15].

aus dem Reptationsmodell [15], erhält man daraus nach Einsetzen von  $d^2 = b_K^2 N_e$  und Auflösen nach  $d$ :

$$d^2 \approx c_\infty^{2-a} (\rho b_0^3)^{1-a} b_0^2. \quad (2.27)$$

Abschätzungen für die Häufigkeit binärer Kettenkontakte, zusammen mit der Forderung, daß eine bestimmte Mindestmenge solcher Kontakte in einem Volumen  $d^3$  bestehen müssen, kommen zum gleichen Ergebnis [25, 78], jedoch mit einem festen, *nicht* empirisch bestimmten Exponenten  $a = 2$ .

Daneben gibt es noch andere Abschätzungen, basierend auf Packungsargumenten [19], die im wesentlichen auf dem experimentellen Befund aufbauen, daß das Produkt aus der Anzahl der Kettenstücke der Länge  $N_e$  pro Volumen  $\rho/N_e$  und dem Volumen  $d^3$  oft eine Konstante ist. D.h. es wird angenommen, daß eine bestimmte Anzahl anderer Ketten sich in einem entsprechenden Volumen  $d^3$  befinden müssen, um einen effektiven Käfig zu schaffen, woraus sich

$$d^2 \approx const \cdot c_\infty^{-1} (\rho b_0^3)^{-2} b_0^2 \quad (2.28)$$

ergibt. Dies ist gerade ein Spezialfall von (2.27) für  $a = 3$ .

Wiederum andere Überlegungen von Doi und Edwards beruhen auf der Annahme, daß rein topologische Ursachen (Verschlaufung und Verdrillung der Ketten) den Röhrendurchmesser bestimmen. Dies führt sie zu dem Resultat:

$$d^2 = (\rho b_0)^{2x} b_K^{4x+2},$$

wobei der Exponent zwischen  $x = -1$  für flexible Gaußsche Ketten und  $x = -\frac{1}{2}$  für flexible Ketten in einer Matrix von Stäben je nach Kettenflexibilität variiert. Für  $x = -1$  ist dieses Ergebnis äquivalent zu (2.28) bzw. (2.27) mit  $a = 3$ .

Experimentelle Daten [79] zeigen einen gut bestätigten Zusammenhang der Art

$$d \propto \frac{1}{\rho b_K^2}$$

und stehen damit näherungsweise in Einklang mit den Packungsargumenten (2.28).

### 2.3.2.2 Erfolge und Mißerfolge der Theorie

Das Reptationsmodell ist in der Lage sehr viele Phänomene in der Dynamik langkettiger Schmelzen qualitativ und einige sogar semi-quantitativ wiederzugeben. Die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten vom Molekulargewicht wird qualitativ korrekt wiedergegeben ( $D_{S,exp} \propto N^{-2}$ ), ebenso werden die verschiedenen Zeitfenster der Segmentdynamik experimentell [6, 9] und teilweise auch durch Simulationen [11, 12] bestätigt. In einer auf dem Reptationsmodell basierenden, weiterführenden Theorie hat Edwards [15] weitere Vorhersagen des Modells bezüglich der Viskosität und temporären Elastizität hergeleitet. Die daraus hervorgehenden Aussagen über die visko-elastischen Antwortfunktionen von Schmelzen unter bestimmten externen Deformationen stehen teilweise in guter Übereinstimmung mit Experimenten, wie etwa die Vorhersage des Plateau-Moduls, teilweise sind sie jedoch nur qualitativ richtig, etwa bei der Beschreibung der Frequenzabhängigkeit von Verlust- und Speichermodul bei oszillatorischer Scherung. Letzteres wird durch des Cloizeauxs doppeltes Reptationskonzept [80, 81], welches auf der Annahme beruht, daß der Zerfall der Röhre sowohl durch Reptation der Testkette wie auch durch Reptation der umgebenden Ketten gleichermaßen verursacht wird, fast quantitativ richtig korrigiert. Auch der Anstieg der Viskosität  $\eta \propto N^3$  gegenüber dem real gemessenen  $N^{3.4}$ , wird häufig durch zusätzlich stattfindende Relaxationsprozesse erklärt [82, 83], denn der Absolutwert der Diffusionskonstanten des Reptationsmodells ist deutlich niedriger als der experimentell gemessene. Weitere Relaxationsmechanismen, wie lokale Röhrenverschiebungen oder Konturlängenfluktuationen [15] würden eine Annäherung an die experimentellen Werte ergeben. Ungeklärt ist auch die Frage, ob solche Mechanismen auch im Limes  $N \rightarrow \infty$  noch relevant sind [84]. Die experimentelle Beantwortung dieser Frage ist jedoch sehr schwierig, da die Synthetisierung von Polymeren mit entsprechend hohem Molekulargewicht bei hinreichend monodisperser Kettenlängenverteilung bisher nur unzureichend gelingt und die Messung sehr langer Relaxationszeiten auf mesoskopischer Skala ebenfalls problematisch ist.

### 2.3.3 Alternative Ansätze - Generalisierte Langevin-Gleichungen

Neben dem Rouse- und dem Reptationsmodell gibt es es noch weitere wichtige Ansätze zur Beschreibung von Polymerdynamik in Schmelzen. Die meisten basieren auf sogenannten verallgemeinerten Rouse-Ansätzen, in denen die Ankopplung an das umgebende Medium

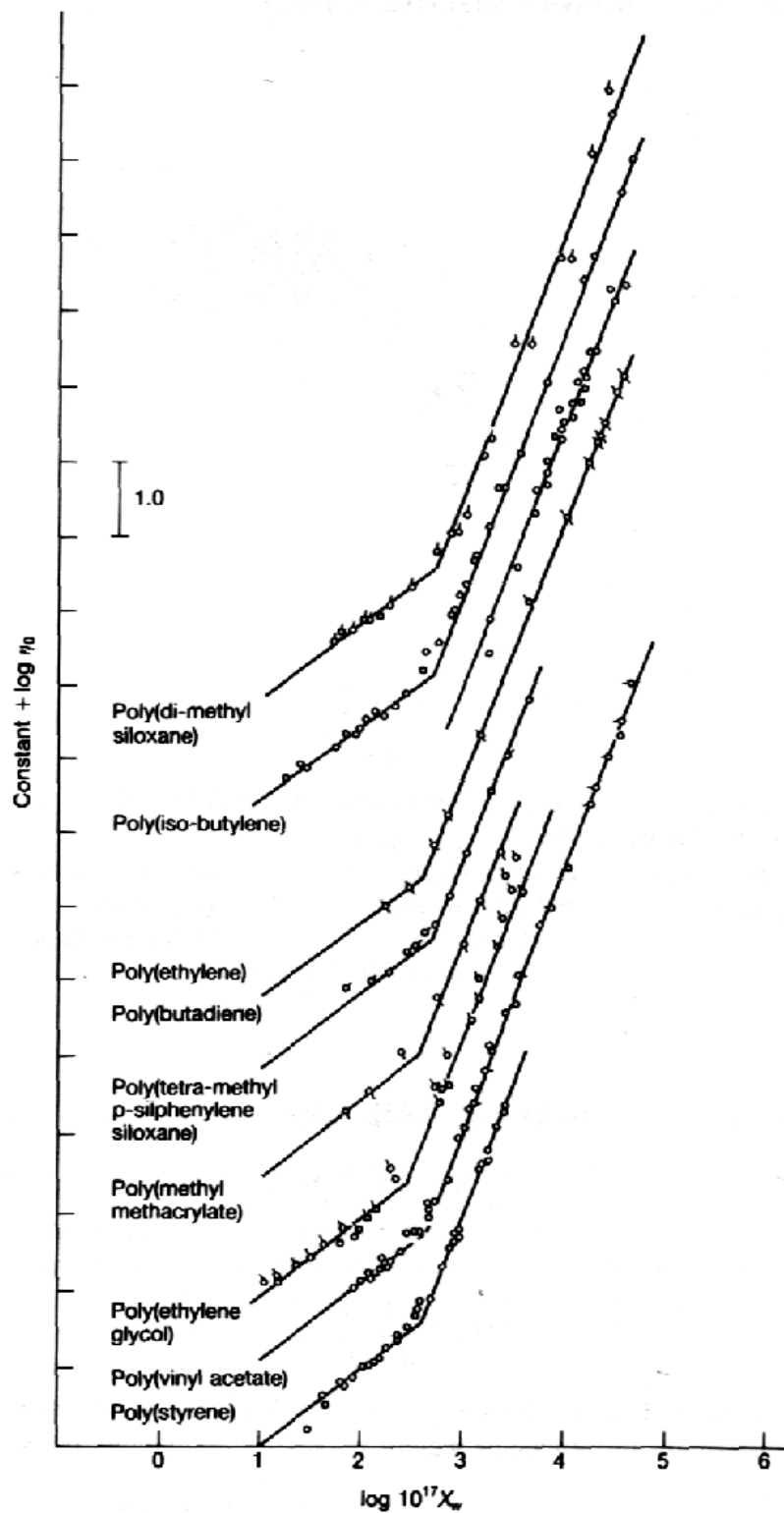


Abbildung 2.8: Anstieg der Viskosität mit dem Polymerisationsgrad für verschiedene Polymersorten. Zunächst skaliert die Viskosität proportional zum Molekulargewicht  $M_w \propto N$  und jenseits eines (speziesabhängigen) Polymergewichts von  $M_c$  proportional zu  $M_w^{3.4}$ . Originalref. [85], entnommen aus [15].

nicht mehr nur mit einer einfachen Reibungskonstanten beschrieben wird, sondern durch zeitabhängige Kopplungen, sogenannten Gedächtnisfunktionen. Die wesentliche Idee dahinter ist, daß zwischen den Monomeren einer Kette außer einer direkten Kopplung entlang der Kette, welche durch direkte Korrelationsfunktionen beschrieben wird, auch indirekte Wechselwirkungen (WW) bestehen, die durch die Monomere der Ketten in der Umgebung vermittelt werden. Diese werden meist in Produktansätzen von inter- und intramolekularen Korrelationsfunktionen entwickelt.

Die Dynamik des Gesamtsystems wird dazu formal über den Projektionsoperator  $\mathbf{P} = 1 - \mathbf{Q}$  im Mori-Zwanzig-Formalismus [86, 87] (die explizite Form von  $\mathbf{P}$  kann nur in trivialen Beispielen angegeben werden) auf die Dynamik einer einzelnen Testkette [18, 88] projiziert:

$$\zeta \dot{\mathbf{x}}_i(t) + \sum_{j=1}^N \int_0^t dt' \, \gamma_{i,j}(t-t'; \{\mathbf{x}_n(t-t')\}) \cdot \dot{\mathbf{x}}_j(t) = -\nabla_i V(\{\mathbf{x}_n(t)\}) + \mathbf{W}_i(t) + \mathbf{F}_i^Q(t) \quad (2.29)$$

und

$$\gamma_{i,j}(t; \{\mathbf{x}(t)\}) = k_B T \left\langle \mathbf{F}_i^Q \otimes \mathbf{F}_j^Q \right\rangle.$$

$\zeta$  ist der nackte Reibungskoeffizient mit der zugehörigen stochastischen Kraft  $\mathbf{W}_i(t)$ , welche die WW der Kettensegmente der Testkette  $\{\mathbf{x}_n(t)\}$  mit dem Medium, analog zum Rouse-Modell, auf der *mikroskopischen* Skala beschreiben sollen.  $V(\{\mathbf{x}_n(t)\})$  beschreibt die WW der Monomere der Testkette untereinander, sowohl als Folge der direkten Volumenausschluß- und Bindungs-WW als auch der indirekten über die Umgebung vermittelten WW. Der wesentliche Unterschied gegenüber dem einfachen Rousemodell ist der Integral-Term, welcher eine generalisierte Reibungskraft darstellt, und die zugehörige antreibende Kraft  $\mathbf{F}_i^Q(t)$ . Diese beschreiben die Kopplung an die umgebenden Ketten auf der Skala der Segmente. In dieser Allgemeinheit kann die obige Gleichung im Prinzip als exakt angesehen werden, allerdings ist die projizierte Dynamik  $\mathbf{x}_n^Q(t)$  bzgl. der die Kräfte  $\mathbf{F}_i^Q$  berechnet werden müssen, nicht bekannt. Der Tensorcharakter von  $\gamma_{i,j}$  wird eigentlich stets vernachlässigt, da das Problem mit bekannten Methoden sonst nicht behandelbar ist. Abgesehen davon ist die Gleichung hochgradig nicht-linear (durch die Rückkopplung von  $\{\mathbf{x}_n(t)\}$  über  $\gamma_{i,j}$ ) und nicht-Markovsch (der Zustand  $\{\mathbf{x}_n(t)\}$  hängt von allen vorherigen Zuständen ab), weshalb sie in dieser Allgemeinheit nicht analytisch handhabbar ist.

Ausgehend von verschiedenen zum Teil physikalisch, zum Teil durch die Forderung mathematisch analytischer Handhabbarkeit motivierten Näherungen für den Integralkern  $\gamma_{i,j}$ , werden obige Gleichungen meist stark vereinfacht und anschließend störungstheoretisch oder auch selbst-konsistent gelöst.

### 2.3.3.1 Das Modell von Ronca

Ronca [17] behält aus Gleichung (2.29) lediglich den zeitabhängigen Reibungsterm in einer einfachen isotropen Form bei

$$\zeta \dot{\mathbf{x}}_i(t) = -\frac{k}{2}(\mathbf{x}_i(t) - \mathbf{x}_{i+1}(t))^2 - \frac{k}{2}(\mathbf{x}_i(t) - \mathbf{x}_{i-1}(t))^2 + \int_{-\infty}^t K(t-t') \dot{\mathbf{x}}_i(t) dt' + \mathbf{W}_i(t),$$

und setzt für  $V$  ein harmonisches Potential für nächste Nachbarn entlang der Kette an, was der Annahme entspricht, daß die VAW auf der Skala der Segmente abgeschirmt ist (Gaußsche Kette). Für den Integralkern  $K(t - t')$  wählt Ronca einen einfachen heuristischen Ansatz, indem er  $K(t) = G(t)$  gleich der elastischen Antwortfunktion des Gesamtmediums setzte, was einer mittleren Feldnäherung gleichkommt. Für die lokale Dynamik ist dies eine eher schlechte Approximation, aber für die langsamen, langwelligen Moden erscheint der Ansatz in erster Näherung plausibel. Er kann allerdings auf mikroskopischer Basis nicht näher begründet werden.

Diese Theorie kann in weiten Teilen analytisch gelöst werden und liefert qualitativ ähnliche Ergebnisse für den Übergangsbereich um  $\tau_e$  und bis auf einen Faktor 2 ebenfalls die gleiche Formel für  $\tau_e$  wie das Reptationsmodell. Die Vorhersage für die dynamische Einzelkettenstrukturfunktion unterscheidet sich erst für Zeiten  $t \gg \tau_e$  von der durch de Gennes berechneten Strukturfunktion des Reptationsmodells [89]. Neuere NSE-Experimente stehen jedoch in besserem Einklang mit den Resultaten der Theorie von de Gennes [73].

### 2.3.3.2 Das Modell von Hess

Hess [16, 90] macht bei der Ableitung der Memory-Funktion keinen Mittleren-Feld-Ansatz wie Ronca, sondern wählt einen genäherten selbst-konsistenten Ansatz. Ausgehend von der Edwardschen Formulierung [91] für Gaußsche Ketten mit Volumenausschluß leitet er eine entsprechende Relation für  $\langle Q_{i,j} \rangle$  unter der projizierten Dynamik ab, wobei er sich von der Erkenntnis leiten läßt, daß die VAW in diesem Modell invariant ist unter infinitesimalen Translationen entlang der Kontur der Testkette selbst (unter Vernachlässigung von Konturdichtefluktuationen und Endeneffekten). Diese Eigenschaft behält er in jeder seiner weiteren Näherungen für die projizierte Dynamik bei. Anschaulich bedeutet dies, daß durch den Reibungsbeitrag aus  $\langle Q_{i,j}(t) \rangle$  für eine reine Reptationsbewegung keine Reibungskraft entsteht sondern nur aus dem nackten, isotropen Reibungskoeffizienten  $\zeta$ . Durch diese Forderung entsteht eine Anisotropie in der Reibung für die Testkette, wobei die Bewegung der Monomere senkrecht zur Kontur der Kette durch  $\langle Q_{i,j}(t) \rangle$  nach einer Zeit  $\tau_e$  stark gebremst wird, aber nicht vollständig eingefroren, wie im reinen Reptationsmodell nach de Gennes und Edwards.

Die weiteren Vorhersagen dieses Modells sind denen des Reptationsmodell sehr ähnlich: Die längste Relaxationszeit  $\tau_d = \frac{2}{3}\tau_{d,tube}$  der Ketten ist bis auf einen Vorfaktor identisch mit dem Reptationsmodell und die finale Diffusionskonstante fällt ebenfalls proportional zu  $N^{-2}$  ab.

Der Ansatz von Hess, insbesondere die Anwendung der Edwardschen Formulierung auf dichte Systeme sowie einige Inkonsistenzen in verschiedenen Näherungen, welche streng nur für (halb)verdünnte Systeme gelten, wurde von Schweizer [92] heftig kritisiert. Dennoch lassen sich viele experimentelle Daten, nicht zuletzt aufgrund der Ähnlichkeit der Aussagen mit dem Reptationsmodell, erfolgreich durch dieses Modell beschreiben [6].

### 2.3.3.3 Renormiertes Rouse-Modell nach Schweizer et al.

Auch diese Theorie [18] ist im Ansatz identisch mit denen von Ronca und Hess und unterscheidet sich lediglich in einem mikroskopischeren Ansatz der Kraftkorrelationsfunktion. Schweizer führt diesen unter Vernachlässigung von Kettenendeneffekten (welche auch Hess

ignoriert) und der Annahme, daß die Kettensegmente sich zur Bestimmung von Packungseigenschaften in guter Näherung durch harte Kugeln mit Radius  $d$  beschreiben lassen, auf ein Produkt von inkohärenter und kohärenter Strukturfunktion zurück:

$$,_{ij}(t) = \frac{8}{9} \frac{\rho}{kT} d^4 g^2(d) \int_0^{b_K^{-1}} dk k^4 S_{inc,ij}^Q(k, t) \cdot S_{coh}^Q(k, t).$$

$g(r)$  ist hier die radiale Zwei-Teilchen-Verteilungsfunktion. In einer ersten Betrachtung setzt Schweizer die projizierte Dynamik gleich dem des Rouse-Modells, dessen kohärenter Strukturfaktor explizit bekannt ist. Für kurze Zeiten  $t \ll \tau_R$  wählt er näherungsweise  $S_{coh} \simeq S_{inc}$  und erhält aus der Lösung der Gleichungen:

$$\begin{aligned} g_2(t) &\propto t^{\frac{3}{8}} \\ g_3(t) &\propto t^{\frac{3}{4}} \end{aligned}$$

Für  $t \gg \tau_R$  setzt er  $S_{coh}^Q$  als konstant an und erhält so wiederum normales Rouseverhalten im Zeitintervall  $\tau_R \ll t \ll \tau_{RR}$ , jedoch mit einer modifizierten effektiven Monomerreibung von  $\zeta \psi N^{1/2}$ . Jenseits von  $\tau_{RR}$  geht die Bewegung in eine normale Diffusion mit einer um den Faktor  $(1 + a\psi N^{1/2})^{-1}$  verminderten Diffusionskonstanten über ( $a \sim 1$ ). Die Zeiten  $\tau_{RR}$  und der Faktor  $\psi$  sind dabei wie folgt bestimmt:

$$\begin{aligned} \psi &= \rho b_K^3 g^2(d) S_{coh}(k=0) \\ \tau_{RR} &= \tau_R \left( 1 + a\psi N^{1/2} \right) \end{aligned}$$

Die subdiffusive Schwerpunktbewegung  $g_3(t) \propto t^{3/4}$  wurde auch kürzlich mittels einer anderen Methode, im Formalismus von Martin, Siggia und Rose [93], für denselben Zeitbereich in der RPA-Näherung (Gaußsche Näherung aller WW-Terme) abgeleitet [94].

Dieses Modell zeigt qualitativ die Verlangsamung der Bewegung, ist jedoch quantitativ nicht geeignet, die Verhakungsdynamik langkettiger Schmelzen zu beschreiben. Dafür müssen die Einsperrereffekte der umgebenden Ketten in der Approximation im Ansatz von  $,_{i,j}$  besser berücksichtigt werden.

### 2.3.3.4 Polymer-Moden-Kopplungs-Theorie

Um zu einer verbesserten Beschreibung von  $,_{i,j}$  für verhakte Schmelzen zu gelangen, benutzt Schweizer in leicht modifizierter Form die Methoden der Moden-Kopplungs-Theorie [95], welche zunächst für einfache Fluide entwickelt wurde. Dies und die Annahme, daß die projizierte Dynamik in erster Näherung durch die renormierte Rouse-Dynamik approximiert werden kann, führt Schweizer schließlich zu folgendem Ansatz für die Memory-Funktion:

$$,_{ij}(t) = \frac{\rho}{2\pi^2} \int_0^{b_K^{-1}} dk k^4 \hat{C}^2(k) S_{inc}(k) S_{i,j}^{-1}(k) \cdot S_{inc}^Q(k, t) \cdot S_{coh}^Q(k, t) \quad (2.30)$$

mit

$$\hat{C}(k) = \frac{\hat{h}(k)}{S_{coh}(k) S_{inc}(k)} \quad (2.31)$$

und

$$h(r) = g(r) - 1.$$

$S_{i,j}(k)$  entspricht der Matrix der nicht gemittelten Monomer-Monomer-Strukturfunktion (Glg. (2.24) für  $t = 0$  ohne Summation). Gleichung (2.31) ist ein für Polymere verallgemeinerter Ornstein-Zernicke-Ansatz [88] für die direkte Korrelationsfunktion  $\widehat{C}(k)$  und ist Grundlage der Polymer RISM Theorie [96, 97].

Für den inkohärenten Strukturfaktor  $S_{inc}^Q$  wählt Schweizer nun zur Approximation der projizierten Dynamik den des renormierten Rouse-Modells und für den kohärenten  $S_{coh}^Q$  verschiedene einfache Approximationen für unterschiedliche Zeitregimes. Eine a priori Begründung für die Wahl des renormierten Rouse-Modells gegenüber dem Rouse-Modell für die projizierte Dynamik von  $S_{inc}^Q$  gibt es zwar nicht, aber die dadurch abgeleiteten zeitlichen Skalengesetze sind experimentell und auch in Simulationen kaum unterscheidbar von denen des Reptationsmodells. Einige Vorhersagen, wie z.B. ist die Viskosität proportional zu  $N^{3.5}$ , beschreiben die experimentellen Resultate sogar besser. Die lokale Segmentdynamik ist allerdings nicht anisotrop, wie im Reptationsbild, sondern isotrop, aber dennoch stark korreliert. Die Kettenenden spielen keine gesonderte Rolle bei der Relaxation wie im Reptationsmodell, wo deren Bewegung der einzige Zerfallskanal für die Kettenkonformation ist.

Die störungstheoretische Art, die GLE zu lösen, wurde kürzlich stark kritisiert [94], da die Gleichungen eine implizite, starke Nicht-Linearität aufweisen und daher selbstkonsistent gelöst werden sollten. Nach der Darstellung in [94] konvergiert die störungstheoretische Iteration der Schweizerischen Gleichungen nicht, denn wenn man das Ergebnis der Theorie nun wiederum benutzt, um die projizierte Dynamik besser zu approximieren, erhält man neue Ergebnisse für die längste Relaxationszeit, deren  $N$ -Abhängigkeit wieder eine Potenz höher ist.

## 2.4 Ideale Netzwerkmodelle

Polymernetzwerke und Gele unterscheiden sich von linearen Polymerlösungen- und schmelzen dadurch, daß ein Großteil der Polymere durch chemische Bindungen und/oder durch physikalische, reversible Bindungen (z.B. Brückenbindungen, Kleinstkristallite) zu einem Raumspannenden Makromolekül verbunden sind und daher dauerhaft Spannungen tragen können. Aufgrund der weichen Kopplung über die (Gaußschen) Polymerketten zwischen den Vernetzungspunkten bilden solche Netzwerke Festkörper von besonderer Natur: Sie haben nur einen geringen elastischen Modul und sind bei typischen chemischen Vernetzungsgraden sehr weit reversibel deformierbar. Auf mikroskopischer Skala behalten sie die Natur einer typischen Flüssigkeit dadurch, daß die Kettensegmente weitgehend delokalisiert sind und in amorpher Struktur vorliegen.

Typische Festkörper haben bedingt durch die Asymmetrie der zwischenmolekularen Anziehungskräfte im Potentialminimum einen positiven Temperatúrausdehnungskoeffizienten. Aber bereits im letzten Jahrhundert wurde bei Naturkautschuken von Gough [98] und Joule [99] festgestellt, daß die Rückstellkraft eines gedehnten Gummis bei Erwärmung zunimmt. Damit Verhalten sich solche Polymernetzwerke genau umgekehrt wie normale, harte Festkörper. Erst mit der Erkenntnis, daß typischer Naturgummi aus langen fadenförmigen Molekülen besteht, wurde der Weg zur Lösung dieses Rätsels geebnet.

In den klassischen Netzwerktheorien von James und Guth [21, 22], werden die Ketten in einem Netzwerk als ideal, Gaußsch angenommen, wie es der Erkenntnis aus Polymerschmelzen entspricht. Die Ketten werden außerdem als unabhängig voneinander betrachtet und bei der Verzerrung (durch den Deformationstensor  $\Lambda$  beschrieben) einer makroskopischen Probe wird angenommen, daß sich die Enden der Ketten über ihre chemische Anbindung zum Rest des Netzwerkes mit dem makroskopischen Volumen affin deformieren. (Man nennt dieses Modell daher auch oft das *affine Netzwerkmodell*.) D.h. der Endenabstand  $\mathbf{R}$  deformiert sich wie  $\Lambda\mathbf{R}$ . Bei einer Gaußschen Ausgangsverteilung  $\Psi(\mathbf{R})$  mit einer Breite  $R_e$  ergibt sich daraus eine mittlere Entropieänderung einer einzelnen Kette von:

$$\Delta S = \int \Psi(\Lambda\mathbf{R}) - \int \Psi(\mathbf{R}).$$

Einsetzen von Verteilung (2.6) und Ausintegrieren liefert dann:

$$\Delta S = \frac{k_B T}{2} \frac{\langle R^2 \rangle}{R_e^2} \left( 3 - \sum_{i=1}^3 \Lambda_{ii}^2 \right),$$

wobei i.a. angenommen wird, daß im Ensemblemittel der Netzwerkketten  $\langle R^2 \rangle = R_e^2$  ist.

Zusätzlich kann für typische Polymerschmelzen und -netzwerke angenommen werden, daß das Material in sehr guter Näherung aufgrund der hohen Packungsdichte inkompressibel ist. Eine einfache Elongation um den Streckungsfaktor  $\lambda$  wird dann durch den volumenerhaltenden Deformationstensor

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$

beschrieben. Die gesamte freie Energiedichte für eine solche Deformation nimmt dann die Form

$$A(\lambda) = \rho_{chain} \frac{k_B T}{2} (3 - \lambda^2 - 2\lambda^{-1})$$

an, wobei  $\rho_{chain} = \frac{\rho}{N}$  (Anzahl der Ketten pro Volumen). Die Rückstellkraft  $\mathbf{f}(\lambda)$  der Probe berechnet man durch Ableiten von der freien Energie  $F = AL^3$  nach der Kantenlänge  $L_x$  der Probe in Elongationsrichtung

$$\mathbf{f}(\lambda) = -L^3 \frac{d}{dL_x} A(\lambda) = -L^2 \frac{d}{d\lambda} A(\lambda) = \rho_{chain} k_B T L^2 (\lambda - \lambda^{-2}), \quad (2.32)$$

und der elastische Modul  $G = \frac{1}{3} \frac{d}{d\lambda^2} F(\lambda)$  demnach zu:

$$G_{aff} = \rho_{chain} k_B T.$$

Das resultierende Kraft-Dehnungs-Gesetz (2.32) ist stark nicht-linear, beschreibt aber qualitativ das tatsächliche Kraftdehnungsgesetz von synthetisierten Polymernetzwerken und vulkanisierten Gummis. Quantitative Unterschiede sind jedoch sichtbar, wenn man das obige



Kraftgesetz an experimentelle Daten anfitet: Die Relation überschätzt die Rückstellkraft für mittlere Deformationen und unterschätzt sie für sehr große Deformationen. Letzteres läßt sich beheben, indem anstelle der Gaußschen Endenabstandsverteilung die Langevin-Verteilung (2.9) eingesetzt wird. Demnach ist der starke Anstieg für große Deformationen bei experimentellen Daten auf die endliche Länge der Ketten zurückzuführen.

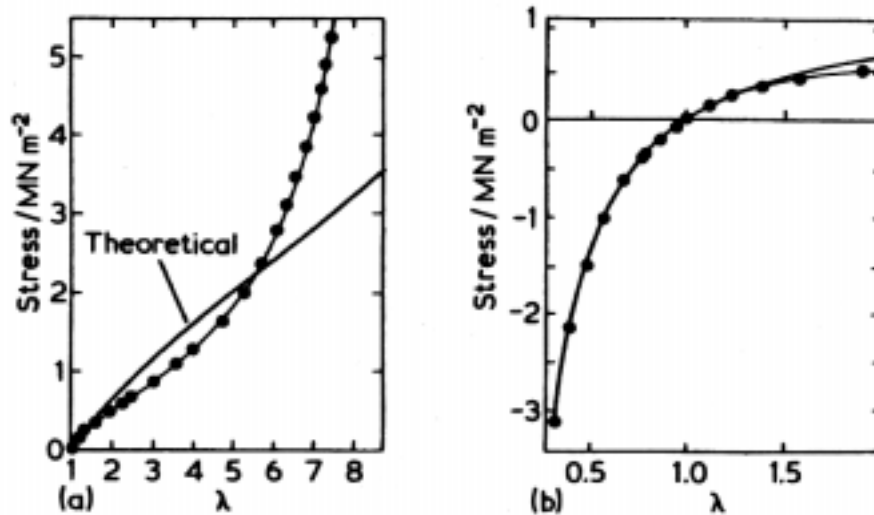


Abbildung 2.9: a) Experimentelle Spannungs-Dehnungs-Kurve für Naturkautschuk im Vgl. mit der klassischen Theorie für uniaxiale Elongation. b) Spannungs-Dehnungs-Kurve für uniaxiale Kompression ( $\lambda < 1$ ). Entnommen aus [59].

Bei näherer Betrachtung ist die Annahme des affinen Modells, daß die Kettenenden quasi fest in der umgebenden, sich affin deformierenden Matrix angebunden sind, nicht haltbar. Denn die umgebende Matrix selbst besitzt nur einen verhältnismäßig kleinen Modul, weshalb auch die Kettenenden fluktuieren können. Realistischer ist es, die Kettenenden entsprechend weich an die Matrix anzukoppeln. Flory [24] realisierte dies zuerst im sogenannten Phantom-Modell, welches mehr oder weniger eine Verallgemeinerung der linearen Gaußschen Kette auf ein Gebilde mit höherer Konnektivität ist. Die einzelnen Ketten hängen an ihren Enden über Vernetzungspunkte miteinander zusammen. Da die Ketten weiterhin als Gaußsch angenommen werden, ist eine solche Struktur äquivalent zu einem - nicht notwendigerweise geordneten - Gitter mit harmonischen Federn als Kopplungen (siehe Abbildung 2.10). Die Hamiltonfunktion eines solchen Netzwerks läßt sich wie folgt beschreiben:

$$H_{ph} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} K_{ij} (\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_j)^2$$

wobei  $K_{ij} = \frac{3k_B T}{b^2 N_{ij}}$ , wenn zwei Vernetzungspunkte  $\mathbf{X}_i$  und  $\mathbf{X}_j$  durch eine Kette der Länge  $N_{ij}$  verbunden sind und  $K_{ij} = 0$ , falls keine direkte Verbindung zwischen den Punkten besteht. Zunächst fällt auf, daß, wenn keine weiteren Kräfte wirken, das ganze Phantomnetzwerk auf die Größe einer Kette kollabieren würde, da die Vernetzungspunkte nicht lokalisiert sind (im Gegensatz zum affinen Modell). In realen Netzwerken sorgt der hier nicht berücksichtigte Volumenausschluß bzw. der osmotische Druck eines Lösungsmittels für die notwendige Stabilität,

daher muß eine Lokalisierung der Vernetzungspunkte im Zeitmittel als zusätzliche Bedingung in das Modell mitaufgenommen werden<sup>6</sup>. Damit läßt sich die Bewegung der Vernetzungspunkte auch im Schwerpunkt ihre Ruhelagen beschreiben:

$$\mathbf{X}(t) = \langle \mathbf{X}(t) \rangle + \mathbf{U}(t).$$

Die Fluktuationen  $\mathbf{U}(t)$  sind Gaußverteilt mit der Breite  $\langle \mathbf{U}^2 \rangle = \frac{1}{f} \langle \mathbf{R}^2 \rangle$ , da bei Annahme einer festen Konnektivität  $f$  und einheitlicher Kettenlänge jeder Vernetzungspunkt an  $f$  Federn der Stärke  $\frac{3k_B T}{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}$  gekoppelt ist, deren Federstärken sich einfach aufaddieren. Demnach gilt für den Endenabstand eines beliebigen Netzwerkbogens

$$\langle (\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_j)^2 \rangle = \langle (\langle \mathbf{X}_i \rangle - \langle \mathbf{X}_j \rangle)^2 \rangle + \frac{2}{f} \langle (\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_j)^2 \rangle,$$

bzw. aufgelöst nach der mittleren Ausdehnung

$$\langle (\langle \mathbf{X}_i \rangle - \langle \mathbf{X}_j \rangle)^2 \rangle = \left(1 - \frac{2}{f}\right) \langle (\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_j)^2 \rangle.$$

Mit diesem Ergebnis für den mittleren Abstand der Vernetzungspunkte läßt sich dann die freie Energiedichte in Abhängigkeit von der Deformation problemlos berechnen, wenn man berücksichtigt, daß sich lediglich die Ruhelagen affin deformieren und die Fluktuationen um die Ruhelagen durch die Deformation nicht beeinflußt werden:

$$A_{ph} = \rho_{chain} \frac{k_B T}{2} \left(1 - \frac{2}{f}\right) \sum_{i=1}^3 \Lambda_{ii}^2$$

$$G_{ph} = \rho_{chain} \left(1 - \frac{2}{f}\right) k_B T. \quad (2.33)$$

Der elastische Modul wird demnach gegenüber dem affinen Modell gerade um den Faktor  $1 - \frac{2}{f}$  reduziert.

Das Ergebnis läßt sich auch auf den Fall unterschiedlicher Kettenlängen und variabler Konnektivität verallgemeinern, indem man  $\rho_{chain} \left(1 - \frac{2}{f}\right)$  durch die Zyklendichte  $\xi V^{-3}$  ersetzt. Der Zyklenrang  $\xi$  ist dabei gerade die Anzahl aller geschlossener, unabhängiger Maschen im Netzwerk [100].

## 2.5 Modelle für reale Netzwerke

Aufgrund der Tatsache, daß das Phantom-Modell den elastischen Modul zwar kleiner vorher sagt, aber die generelle Form der freien Energie in Abhängigkeit von  $\lambda$  invariant läßt, bedarf auch dieses Modell der Verbesserung. Konzeptionell ist zu kritisieren, daß das Phantom-Modell den Volumenausschluß der Ketten und, was wahrscheinlich noch gravierender ist, die

<sup>6</sup>In Simulationen dieses Modells führt auch die durch periodische Randbedingungen eingeführte äußere Kraft zu einer Aufspannung des Netzwerks.

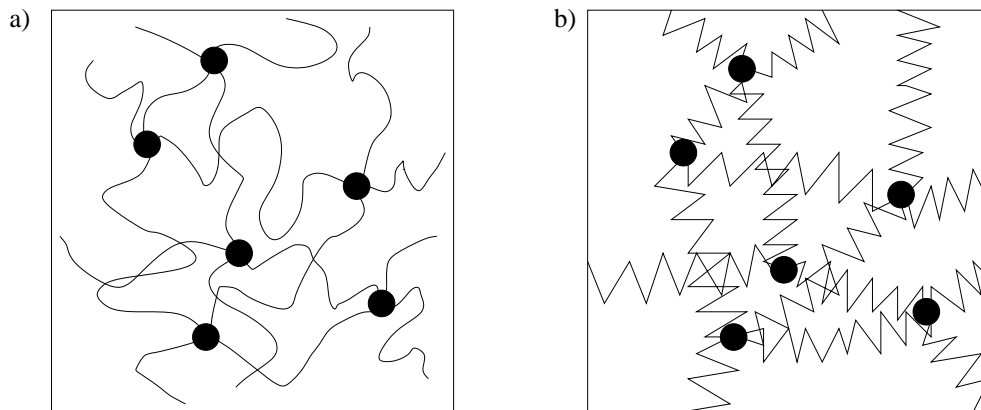


Abbildung 2.10: a) Skizze eines vierfunktionalen unregelmäßigen Phantomnetzwerks. Die Vernetzungspunkte der Ketten sind durch ausgefüllte Kreise hervorgehoben. Zwischen den Ketten besteht kein Volumenausschluß. b) Äquivalentes harmonisches Federmodell. Im Gegensatz zu kristallinen Festkörpern sind topologisch nächste Nachbarn (Vernetzungspunkte, die durch eine Kette/Feder verbunden sind) nicht notwendig räumlich nächste Nachbarn.

Undurchdringbarkeit der Ketten außer Acht läßt. Zur effektiven Verbesserung dieser Theorie wurden viele verschiedene Ansätze versucht, etwa der Einbau zusätzlicher Zwangskräfte, welche die - im Phantommodell recht starken - Fluktuationen der Vernetzungspunkte unterdrücken [27, 28], oder die Einführung von Röhren, welche die Fluktuationen der Ketten zwischen den Vernetzungspunkten reduzieren [25, 26, 31], oder rein topologische Zwangsbedingungen zwischen Maschen, welche deren Verwindungsgrad klassifizieren. Letzteres ist wohl der physikalisch korrekteste Versuch, der allerdings letztlich an der mathematischen Komplexität dieser Aufgabe scheitert, denn erstens sind verlässliche topologische Klassifizierungen von Maschenverhakungen nicht bekannt und man muß bereits im Ansatz zu Näherungen (z.B. Gaußintegral) greifen, und zweitens ist die resultierende Theorie aufgrund der komplexen Form der Zwangsbedingungen nicht ohne gravierende Approximationen lösbar. Ein anderes, generelles Problem ist, daß Ensemble- und Zeitmittel in Netzwerken nicht vertauschen und die in der Konnektivitätsmatrix, sowie in den topologischen Invarianten eingefrorene Unordnung bereiten Schwierigkeiten beim Berechnen der freien Energie. Diese werden mathematisch meist mit Hilfe des Replika-Tricks [101] umgangen.

Neben den rein theoretischen Formulierungsschwierigkeiten sind aber auch die experimentellen Probleme nicht zu vernachlässigen. Reale Netzwerke enthalten eine Reihe von Defekten, die von nicht eingebundenen Ketten, über teilweise gebundene zu ganzen Teilclustern von Ketten führen, die unzureichend und daher nicht elastisch wirksam in das aufspannende elastische Netzwerk eingebunden sind. Ursachen hierfür sind ungenügende Vernetzung und lokale Dichteschwankungen der Vernetzer, je nach Methode der Vernetzung. Experimentelle Analyseverfahren arbeiten nur indirekt auf Basis der Vorhersagen klassischer Theorien, die, wie bereits angesprochen, nicht unbedingt verlässlich sind. Aus diesem Grund ist die Interpretation von makroskopischen Meßgrößen, aber auch mikroskopischen Daten aus SANS, schwierig, da man auch bei letzteren auf ein Minimum theoretischen Eingaben nicht verzichten kann.

### 2.5.1 Das Röhrenmodell

Edwards [25] hat zur Beschreibung realer Netzwerke mit langen Ketten jenseits der Schmelzen-Verhakungslänge  $N_e$  das bereits vorgestellte Röhrenmodell vorgeschlagen. Dieses baut auf der Vorstellung auf, daß die Präsenz der umgebenden Ketten eine einzelne Kette innerhalb eines röhrenförmigen Volumens entlang der eigenen Kontur einsperrt und ihr so ein Großteil des Volumens versperrt ist (siehe auch Abb. 2.5). Dieser effektive Käfig modifiziert die Entropie einer einzelnen Kette ganz erheblich. Ich will an dieser Stelle die Formulierung dieses Modells in der Form von Heinrich et al. [31] wiedergeben.

Zur theoretischen Behandlung werden die Polymere als fadenförmige Objekte ohne laterale Ausdehnung beschrieben  $\mathbf{R}(s)$ ,  $s \in [0, L]$ , wobei  $L$  die Konturlänge der Fäden ist. Als Hamiltonfunktion für einen Faden wird nun

$$H = \frac{3}{2b_K} \int_0^L \dot{\mathbf{R}}^2(s) ds + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{d_i^4} \int_0^L (R_i(s) - \lambda_i \tilde{R}_i(s))^2 ds \quad (2.34)$$

angesetzt. Der erste Term stellt dabei ein gewöhnliches Wiener-Maß dar, welches analog zum Rouse-Modell die Konnektivität der Kette beschreibt, und der zweite führt für Fluktuationen der Kettenpunkte  $\mathbf{R}(s)$  um ihre Ruhelage  $\tilde{\mathbf{R}}(s)$  ein harmonisches Potential mit einer Breite von  $d$  ein.  $\tilde{\mathbf{R}}(s)$  ist gleichzusetzen mit dem primitiven Pfad im Reptationsmodell und  $d$  mit dem Röhrendurchmesser. Anstatt nun mehrere Ketten  $M$  der Länge  $L$  einzuführen und Vernetzungspunkte als Zwangsbedingungen zwischen diesen Ketten einzubauen, wählt man meist die einfachere Notation einer einzigen langen Kette der Konturlänge  $M \cdot L$ , die mit sich selbst vernetzt ist an den Stellen  $\{(s_m, s_n)\}$ . Dadurch erspart man sich die eher lästige Unterscheidung der Einzelkettenvariablen. Man beschränkt sich dabei allerdings auf eine gerade Funktionalität der Vernetzungspunkte (tatsächlich beschränkt man sich immer auf  $f = 4$ ). Die Zustandssumme  $Z$  eines solchen Netzwerks bei vorgegebenem  $\tilde{\mathbf{R}}(s)$  und Vernetzungspaaren  $\{(s_m, s_n)\}$  läßt sich dann als

$$Z(\tilde{\mathbf{R}}(s), \{(s_m, s_n)\}) = \int D\mathbf{R}(s) \prod_{(m,n)} \delta(\mathbf{R}(s_m) - \mathbf{R}(s_n)) \exp\left(-\frac{H}{kT}\right)$$

berechnen. Um letztlich die freie Energie  $\tilde{z}$  berechnen, ist über den Logarithmus der Zustandssumme mit entsprechenden Vorgaben für die Verteilung von  $\tilde{\mathbf{R}}(s)$  und  $\{(s_m, s_n)\}$  zu mitteln. Dabei wird angenommen, daß auch  $\tilde{\mathbf{R}}(s)$  ein Random-Walk-Verhalten zeigt und natürlich auch dieselbe Konnektivität hat wie  $\mathbf{R}(s)$ . Um das statistische Gewicht einer Vernetzung  $\{(s_m, s_n)\}$  zu berechnen, wird meist von der Wahrscheinlichkeitsverteilung binärer Kontakte in einer Schmelze<sup>7</sup> ausgegangen, um die Statistik eines zufällig vernetzten Netzwerkes zu erhalten. Letzteres hat vor allem den Grund, daß die Integrale einfacher werden.

<sup>7</sup>Es sei darauf hingewiesen, daß an dieser Stelle die explizite Mehrkettenformulierung nicht mehr äquivalent ist zur Einkettennotation. Für kurze Ausgangsketten sieht die Netzwerkstruktur, insbesondere die Defektstruktur, anders aus, wenn man von der Vernetzung vieler Einzelketten ausgeht, als wenn man eine einzelne lange Kette betrachtet. Lediglich im Limes sehr langer Ausgangsketten und hoher Vernetzungsdichte sollten die Unterschiede in der Statistik verschwinden. Dieser Punkt bleibt meines Erachtens nach in der Literatur vielfach undiskutiert.

In obiger Hamiltonfunktion steckt implizit die Annahme daß sich der primitive Pfad affin mit der makroskopischen Deformation  $\Lambda$  deformiert. Über die Breite der Fluktuationen  $d$  wird allerdings zunächst keine Annahme gemacht. Heinrich et. al. führen dazu im weiteren den phänomenologischen Deformationsparameter  $\beta$  ein, wonach sich  $d$  richtungsabhängig wie

$$d_i = d_o \lambda_i^\beta$$

transformiert. Eine mikroskopische Ableitung eines solchen Zusammenhangs wird jedoch nicht gegeben. Für positives  $\beta$  bedeutet dies ein Aufweichen der Zwangsbedingungen bei Ausdehnung. Die Änderung der freien Energiedichte im Röhrenmodell für eine (scherungsfreie) Deformation  $\Lambda$  ergibt sich zu:

$$\Delta F(\Lambda) = \rho_{chain} k_b T \left(1 - \frac{2}{f}\right) \sum_i \lambda_i^2 + \frac{G_e}{2} \sum \left(\frac{d_o}{d_i(\lambda)}\right)^2 \quad (2.35)$$

Man erkennt im ersten Term wieder den klassischen Anteil in der freien Energie, der weitere Beitrag wird den Verhakungseffekten zugeschrieben. Setzt man den Deformationsparameter  $\beta = 1$  (affine Deformation der Röhre), so entspricht das Ergebnis gerade der von Rivlin [102] unter allgemeinen Symmetriebetrachtungen aufgestellten Form der freien Deformationsenergie.

### 2.5.2 Volumenausschlußwechselwirkung und Quellung

Neben den topologischen Effekten vernachlässigen die klassischen Modelle auch den Volumenausschluß zwischen den Monomeren der Netzwerkketten. Dieser wird häufig in Modellen ähnlich wie im Röhrenmodell in der Edwardschen Formulierung [15] über ein Delta-Potential zwischen den Segmenten eingeführt:

$$H = \frac{3}{2b} \int_0^L \dot{\mathbf{R}}^2(s) ds + \frac{1}{2} v^2 \int ds \int ds' \delta(\mathbf{R}(s) - \mathbf{R}(s')).$$

Die Theorie wird dadurch aber stark verkompliziert und die Lösung ist nur mit Variationsmethoden [91] oder in Mittlerer-Feld-Näherung und anschließender Störungstheorie möglich [45]. Im Prinzip ist die Edwardsche Formulierung nur für halb-verdünnte und verdünnte Systeme geeignet, da lokale Packungseffekte nicht berücksichtigt werden. Panyukov und Rabin [45] haben diese Netzwerktheorie unter Berücksichtigung von verschiedenen Lösungsmittelleffekten für zufallsvernetzte Systeme ausgiebig untersucht. Insbesondere die starke Streuung von gequollenen Netzwerken auf intermediären Längenskalen wurde durch die Dominanz statischer, eingefrorener Unordnung in den Dichtefluktuationen erklärt. Die Anwendbarkeit der Theorie auf stark vernetzte bzw. auf trocken vernetzte Systeme ist aufgrund der Verwendung des Edwards-Hamiltonians und der Nichtberücksichtigung von Verhakungseffekten jedoch limitiert.

Bei der Quellung von Netzwerken in einem guten Lösungsmittel sorgt der osmotische Druck des Lösungsmittels für eine starke Volumenausdehnung des Netzwerks. Die Ketten werden dabei in erster Annahme gestreckt, was schließlich zu einem elastischen Gegendruck führt. Das Quellgleichgewicht ist erreicht, wenn der elastische Druck der Netzwerkketten und der

osmotische Druck des Lösungsmittels gleich sind. Der osmotische Druck kann sowohl entropische (Mischungsentropie, bei neutralen Netzwerken in apolaren Lösungsmitteln) als auch enthalpische Gründe haben. Letztere überwiegen etwa bei Polymeren, die in Wasser löslich sind (Hydrogele), bzw. generell in polaren Lösungsmitteln. Die Mischungswärme wird durch die Bildung von Hydratationsschalen verursacht. In geladenen Gelen (Polyelektrolyt-Gelen) ist der osmotische Druck der in der Lösung schwimmenden Gegenionen der Hauptverursacher für die Quellung. Dieser kann sogar so groß werden, daß die Ketten bis zu ihrer maximalen Ausdehnung gestreckt werden können. Diese Expansion geschieht schlagartig bei nur geringer Änderung der Ionenkonzentration und entspricht einem Phasenübergang erster Ordnung [44].

Quellexperimente werden auch gerne zur Charakterisierung von experimentell hergestellten Netzwerken benutzt, da Verhakungseffekte im gequollenen Zustand stark reduziert sind, und man annimmt, daß klassische Modelle zur Beschreibung benutzt werden können. Theoretisch wird meist die Theorie von Flory und Huggins benutzt, um die freie Mischungsenthalpie für das System Netzwerk-Lösungsmittel zu beschreiben. Die gesamte freie Energie wird als einfache Summe aus dieser Mischungsenthalpie sowie der entropischen Netzwerkenergie angesetzt:

$$F_{gel} = k_B T [(1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \chi \Phi(1 - \Phi)] + F_{el}(\Phi).$$

Sowohl die Anwendbarkeit der Flory-Huggins-Theorie selbst als auch die Annahme der reinen Additivität der Beiträge kann in Frage gestellt werden [91, 103]. Packungs- und Einsperreffekte des Lösungsmittels in der Netzwerkmatrix bleiben unberücksichtigt und die Struktur der Netzwerkketten wird meist weiterhin als Gaußsch angenommen. Bei starker Quellung spüren die Ketten jedoch wieder ihre VAW, welche nicht mehr ausreichend abgeschirmt wird durch die umgebenden Ketten, und, je nach Qualität des Lösungsmittels, verändert sich die Statistik der Ketten. Meist werden Skalenargumente im Stile de Gennes [60], wie etwa das Blob-Bild, benutzt, um mikroskopische Größen zu reskalieren, aber die Form der freien Netzwerkenergie wird beibehalten (siehe auch [45]).

### 2.5.3 Phantom-Modelle mit harmonischen Zwangsbedingungen

Neben den mathematisch sehr evolvierten Röhren/Replika-Modellen gibt es jedoch auch einige neuere, vielversprechende Modelle die aufbauend auf den Modellen von Flory und Erman [27–29] versuchen, die Zwangsbedingungen entlang der Kettenkontur, in selbst-konsistenter Weise zu berücksichtigen. Zwei dieser Theorien möchte ich an dieser Stelle gesondert herausgreifen, da viele ihrer Vorhersagen explizit durch Simulation überprüft werden können.

#### 2.5.3.1 Verhakungen als virtuelle Ketten im Ortsraum

Rubinstein und Panyukov [32] modellieren die Zwangsbedingungen durch virtuelle harmonische Federn, welche im Abstand einer Verhakungslänge  $N_e$ , deren genaue Definition sie jedoch offen lassen, an einer Testkette im Netzwerk angreifen und an ihrem anderen Ende fest im Medium verankert sind. Die virtuellen Federn selbst haben eine Stärke, die der einer Gaußschen Kette der Länge  $N_e$  im Netzwerk entspricht. Im Prinzip entspricht dies einer diskreten Notation des Röhrenmodells.

In ihrer weiteren Behandlung des Modells betrachten sie die virtuellen Ketten, deren Aufhängepunkte sich affin mit dem Netzwerk transformieren, in ihrer Stärke als deformationsabhängig.

Die Idee dahinter ist im wesentlichen, daß sich das zur Verfügung stehende Volumen für Fluktuationen der Netzwerkketten (die Kavitäten) ebenfalls affin deformiert. Dies bedeutet, daß sich die virtuellen Federn in ihrer Stärke um einen Faktor  $\lambda^{-2}$  ändern müssen, um eine solche Deformation zu gewährleisten. Es wird darauf hingewiesen, daß dies *nicht* bedeutet, daß sich die effektive Röhre, also das durch die Fluktuationen der Netzwerkketten ausgefüllte Volumen, affin deformieren muß. Denn die Ruhelage der Ketten und die Größe ihrer thermischen Fluktuationen, werden sowohl von den (deformierten) virtuellen Ketten als auch von der Elastizitätskonstante der Ketten selbst bestimmt. Im Ergebnis deformiert sich der Röhrendurchmesser dadurch unteraffin wie  $d(\lambda) = d_0 \lambda^{\frac{1}{2}}$ , was im Sinne des von Heinrich et al. eingeführten Deformationsparameters  $\beta = \frac{1}{2}$  entspricht.

In Abhängigkeit von der Netzbogenlänge  $N$  betrachtet, sagt das Modell ferner voraus, daß sich die Endenabstandsvektoren kurzer Ketten mit  $N < N_e$  fast garnicht deformieren, denn die elastische Energie wird vornehmlich in den längeren virtuellen Ketten gespeichert, lediglich sehr lange Ketten deformieren sich affin und tragen dadurch direkt zum Elastizitätsmodul bei. Dennoch wird im Limes sehr langer Ketten die meiste Energie in den virtuellen Ketten gespeichert. Für den Erwartungswert der Komponenten der Endenabstandsvektoren geben Rubinstein und Panyukov die folgende Interpolationsformel an:

$$\langle R_{i,e}^2(N) \rangle \approx \frac{1}{3} b^2 N \frac{N_e \lambda_i + \lambda_i^2 N}{N_e \lambda_i}.$$

Für die Änderung der freien Energiedichte unter einer Deformation  $\Lambda$  geben sie die zwischen Kompression und Quellung interpolierende Formel

$$\Delta F(\Lambda) = \frac{k_B T}{2} \rho \left\{ \frac{1}{\bar{N}} \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 + \frac{2}{N_e} \sum_{i=1}^3 \left( \lambda_i + \frac{1}{\lambda_i} \right) \right\} \quad (2.36)$$

an. Der erste Teil gibt den klassischen Beitrag für ein Phantomnetzwerk der Funktionalität  $f = 4$  wieder ( $\bar{N}$  ist die mittlere Netzbogenlänge), während der zweite Teil den Beitrag der Verhakungen wiedergibt. Der Verhakungsbeitrag zum Modul ist, abgesehen von dem Vorfaktor  $4/5$  für Konturlängefluktuationen, identisch mit dem von Edwards abgeleiteten Plateaumodul für Schmelzen:

$$G_e = \frac{5}{4} G_N^0 = \frac{\rho k T}{N_e}.$$

### 2.5.3.2 Verhakungen als harmonische Zwangskräfte für Eigenmoden

Everaers [33] geht in seiner Betrachtung von den expliziten Eigenmoden  $\mathbf{u}_p$  eines Phantom-Netzwerkes aus und schreibt den Hamiltonian des Phantomnetzwerkes in der Form

$$H_{ph} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} K_{ij} R_{ij}^2 + \frac{1}{2} \sum_p k_p \mathbf{u}_p^2,$$

wobei  $R_{ij}$  der mittlere Abstand zweier Knotenpunkte ist. Die Fluktuationen um die Ruhelagen  $\mathbf{u}_p$  der einzelnen Kettensegmente werden durch die Eigenmoden des Netzwerkes mit

zugehörigen Federstärken  $k_p$  beschrieben. Im Prinzip sind die Eigenmoden für das Phantommodell (zumindest numerisch) berechenbar, aber für die folgenden Modifikationen des Modells ist es im Grunde unerheblich, ob die exakten Moden verwendet werden oder eine gute Approximation, da die exakten Eigenmoden eines Phantommodells niemals die exakten Eigenmoden eines realen Netzwerkes sind.

Die grundlegende Idee, die Zwangsbedingungen der Ketten untereinander in das Phantommodell einzubauen, ist bei Everaers identisch mit Florys Modell der limitierten Knotenpunktsfluktuationen [27, 28], allerdings werden virtuelle Federn nicht nur zur Reduktion des Bewegungsraums der Knotenpunkte eingebaut, sondern für alle Moden (alle Monomere). Analoges geschieht auch in Rubinstein und Panyukovs Modell, aber dort werden sofort Annahmen über die Stärke der Federn für bestimmte Moden gemacht, was Everaers zunächst völlig offen läßt.

Zur Modellierung der Zwangskräfte, die die Netzwerkketten untereinander aufgrund von Volumenausschluß und topologischen Verhakungen aufeinander ausüben, wird angenommen, daß eine Mode  $\mathbf{u}_p$  der Wirkung einer weiteren harmonischen Feder der Stärke<sup>8</sup>  $l_p$  mit festem Aufhängepunkt  $\mathbf{v}_p$  ausgesetzt ist. Die Wahl harmonischer Zwangskräfte ist sicherlich nicht zwingend, aber in der Regel am einfachsten zu handhaben. Die mittlere Auslenkung einer Mode  $\mathbf{U}_p$  und ihre Fluktuationen  $\delta\mathbf{u}_p$  um diese Ruhelage unter der Wirkung der zusätzlichen harmonischen Kraft  $l_p(\mathbf{v}_p - \mathbf{u}_p)$  lassen sich dann für jede Komponente leicht berechnen:

$$\begin{aligned} U_{p\alpha} &= \gamma_{p\alpha\alpha} v_{p\alpha} \\ \overline{\delta u_{p\alpha}^2} &= \frac{k_B T}{k_p + l_{p\alpha\alpha}} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Der Überstrich soll hier und im folgenden ein Zeitmittel bedeuten, während eckige, spitze Klammern ein Ensemblemittel repräsentieren.

Der Hamiltonian wird durch diese zusätzlichen Federn wie folgt abgeändert:

$$H_{CMM} = H_{ph} + \sum_p (\mathbf{u}_p - \mathbf{v}_p)^T l_p (\mathbf{u}_p - \mathbf{v}_p)$$

Da die Hamiltonfunktion weiterhin Gaußsch, ist läßt sich die Zustandssumme sofort berechnen, und man erhält für die freie Energiedichte pro Modenkomponente:

$$F_{pa} = \frac{k_p}{2} U_{p\alpha}^2 + \frac{l_{p\alpha\alpha}}{2} (U_{p\alpha} - v_{p\alpha})^2 + \frac{k_B T}{2} \log \left( \frac{k_p + l_{p\alpha\alpha}}{k_B T} \right). \quad (2.38)$$

Für das weitere Vorgehen wird die Tatsache ausgenutzt, daß die Netzwerkketten im undeformierten Zustand weiterhin Gaußsch sind, was durch Experimente und Simulationen von dichten Enden- und zufallsvernetzten Systemen gut belegt ist, d.h. die Statik der Ketten muß im *Ensemblemittel* gleich der des Phantommodells sein. Notwendige Bedingung hierfür ist, daß die Ensemble-Fluktuationen der Moden gleich der Summe der Schwankung der Auslenkung einer Mode (Ruhelage) und der thermischen Fluktuation um die Ruhelage ist

$$\left\langle \overline{u_{p\alpha}^2} \right\rangle_{ph} = \frac{k_B T}{k_p} = \left\langle \overline{U_{p\alpha}^2} \right\rangle_{cm} + \left\langle \overline{\delta u_{p\alpha}^2} \right\rangle_{cm},$$

<sup>8</sup>Die Kopplung hat tensoriellen Charakter, da bei Deformation einer Probe davon ausgegangen wird, daß die Zwangskräfte sich anisotrop ändern.



weshalb sich für die Verteilung der Aufhängepunkte der Ketten durch Einsetzen der Beziehung (2.37) die Bedingung

$$\langle v_{p\alpha}^2 \rangle = \frac{k_B T}{k_p} \frac{\langle \gamma_{p\alpha\alpha} \rangle}{\langle \gamma_{p\alpha\alpha}^2 \rangle} \quad (2.39)$$

mit

$$\gamma_{p\alpha\alpha} = \frac{l_{p\alpha\alpha}}{k_p + l_{p\alpha\alpha}}$$

ergibt. D.h. die Verteilungen von  $\underline{l}_p$  und  $\mathbf{v}_p$  sind nicht vollständig willkürlich. Everaers macht in seiner Formulierung des Modells implizit die Annahme, daß  $\langle \gamma_p \rangle = \gamma_p = \text{const.}$  ist, wodurch sich (2.39) entschieden vereinfacht. Anschaulich bedeutet dies, daß alle Ketten im System Zwangskräften von gleicher Stärke ausgesetzt sind, was sicher nur im Ensemblemittel der Fall ist. Daher enthält Everaers Ansatz eine Vorabmittelung über die eingefrorene Unordnung im System. Diese Annahme, welche in schwach vernetzten, nicht sehr dichten Systemen aufgrund starker Heterogenitäten sicher unkorrekt ist [104, 105], bedarf daher der Überprüfung. Letzteres gilt im Prinzip auch für vorangegangene Modelle, wo stets nur ein einziger Parameter im Stile einer Mittleren-Feld-Näherung zur Einschränkung der Kettenfluktuationen eingeführt wird.

Unter externer Deformation des Netzwerks wird angenommen, daß sich die Aufhängepunkte der virtuellen Ketten mit der äußeren Probenverzerrung  $\Lambda$  affin deformieren, ebenso wie die Abmessungen der Freiräume für Fluktuationen:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_p(\Lambda) &= \Lambda \mathbf{v}_p \\ \underline{l}_p(\Lambda) &= \Lambda^{-2} \underline{l}_p \end{aligned} \quad (2.40)$$

Diese Wahl ist vollständig analog zum Modell von Flory oder auch Rubinstein und Panyukov. Andere Annahmen sind möglich, aber einige in der Literatur [29] vorgeschlagene führen zu Inkonsistenzen, wie Everaers bemerkt, und obige Wahl ist die einfachste, welche im Limes sehr schwacher Zwangskräfte den richtigen Modul des Phantommodells reproduziert. Der Modul kann durch zweifaches Ableiten der freien Energie nach dem Verzerrungsparameter  $\lambda$  ( $\Lambda_{11} = \lambda$ ,  $\Lambda_{22} = \Lambda_{33} = \lambda^{-1/2}$  für isochore, uniaxiale Elongation) gewonnen werden:

$$G_{cmm} = G_{ph} + \frac{k_B T}{V} \sum \gamma_p^2. \quad (2.41)$$

Die Aussage des obigen Ergebnisses ist, daß jede eingefrorene Mode ( $\gamma_p = 1$ ) einen Beitrag von  $\frac{k_B T}{V}$  zum elastischen Modul liefert. Bemerkenswert ist, daß partiell eingefrorene Moden automatisch zu nicht-affinen Deformationen in diesen Moden führen, diese müssen daher nicht ad hoc wie im Röhrenmodell postuliert werden.

Für eine Überprüfung der Aussagen des Modells schlägt Everaers die Verwendung der Knotenpunktfuktuationen sowie die Fluktuationen der Sinus-Rouse-Moden der Netzwerketten als approximative Eigenmoden des Netzwerks vor. Erste Untersuchungen an vierfunktionalen, interpenetrierenden Netzwerken mit regelmäßiger Diamant-Struktur stehen in guter Übereinstimmung mit dem Modell [106]. Der aus den Modenanalysen bestimmte elastische Modul stimmt mit dem aus Dehnungs-Simulationen erhaltenen in etwa überein, insgesamt

ist jedoch eine leichte, konsistente Unterschätzung des Moduls festzustellen. Das Deformationsverhalten der virtuellen Federn mit dem in (2.40) angenommenen Verhalten war ebenfalls befriedigend. Die leichte Unterschätzung des Moduls und der Normalspannung aus den Modenanalysen deutet jedoch möglicherweise darauf hin, daß z.B. die Annahme einer konstanten Lokalisierungslänge zu stark ist. Eine Untersuchung unregelmäßig vernetzter Systeme, wo solche Effekte stärker zutage treten sollten, erscheint daher wünschenswert.

## Kapitel 3

# Simulationmodell und -Methode

In diesem Kapitel werden zu Beginn die Potentiale für die verwendeten Polymermodelle, der Simulationsalgorithmus sowie bekannte Eigenschaften und Grenzen der Modelle dargestellt. Im zweiten, eher technischen, Teil werden die Verfahren und Methoden vorgestellt, um die Modelle auf Parallelrechnern effizient zu simulieren. Die Entwicklung und Implementierung des zugehörigen Programmcodes nahm einen großen Teil der Arbeit für sich ein. Einige der Optimierungen stellen eigenständige Verbesserungen bisher bekannter Methoden dar, und sind daher auch von praktischem Interesse für andere Molekulardynamik-Simulationen.

### 3.1 Das Feder-Ketten-Modell

In dieser Arbeit sollen Fragestellungen zur Statik und Dynamik von Polymeren und Polymernetzwerken auf der mesoskopischen Längen- und Zeitskala mittels Computersimulationen untersucht werden. Dies spiegelt sich natürlich dann auch in der Auswahl der Simulationsmodelle wieder. Eine wichtige Zielsetzung der Modellierung ist es, alle wichtigen physikalischen Eigenschaften im Modell beizubehalten, bei gleichzeitig weitestgehender Vereinfachung, um eine möglichst effiziente Simulation für größtmögliche statistische Genauigkeit zu erlauben. Man muß also stets einen optimalen Kompromiß zwischen Detailtreue des Modells auf der einen und verfügbarer Rechenleistung auf der anderen Seite finden.

Auf der mesoskopischen Skala (oberhalb der Glas temperatur) sind insbesondere grundlegende Eigenschaften wie Konnektivität, Kettenlänge, Topologieerhaltung und Funktionalität von Vernetzungspunkten bei Netzwerken die entscheidenden Parameter, welche sich in experimentell gefundenen Skalengesetzen wiederfinden. Mikroskopische Details atomarer Wechselwirkungen treten subsummiert in effektiven Steifigkeits- oder Reibungskonstanten in diesen Gesetzmäßigkeiten auf. Daher kann man von vergrößerten Modellen in erster Linie erwarten, daß sie die experimentell bestimmten Skalengesetze richtig wiedergeben. Ist dies der Fall, so kann man durch entsprechende Anpassung der Modellparameter an experimentelle Daten versuchen, Vorhersagen für experimentell bisher nicht erfaßte Bereiche zu machen. Idealerweise ist es erstrebenswert, auch die Vorfaktoren eines mesoskopischen Modells aus einem verfeinerten theoretischen Modell ableiten zu können. Unterhalb der mesoskopischen Skala, ist man hier jedoch zumeist auf Simulationen und andere numerische Verfahren angewiesen,

und die Modellierung auf dieser Skala ist, auch wenn man nicht mit reinen *ab initio* Methoden der Quantenmechanik vorgeht, sehr viel komplexer und schwieriger.

Das in dieser Arbeit verwendete Polymermodell leitet sich vor allem aus den folgenden Forderungen ab:

- Lineare Konnektivität bei hoher Segmentflexibilität (möglichst ideale Ketten)
- Expliziter Volumenausschluß der Ketten
- Undurchdringbarkeit der Ketten (Topologieerhaltung)
- Effiziente Simulation soll auch bei hohen Dichten möglich sein

Diese Forderungen lassen sich durch sogenannte Kugel-Feder-Modelle erfüllen. Einzelne Monomere werden dabei als mehr oder weniger harte Kugeln mit endlichem Volumen simuliert, deren Zentren mit einem Federpotential mit jeweils zwei anderen Monomeren gekoppelt sind.

Für ein Kontinuumsmodell (im Gegensatz zu Gittermodellen wie dem Bond-Fluktuationsmodell [107]) wurden in der Literatur zur Implementierung verschiedene Potentiale vorgeschlagen. Für den Volumenausschluß ist es gebräuchlich ein Lennard-Jones-Potential zu wählen:

$$V_{excl}(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

In den Problemstellungen dieser Arbeit interessieren wir uns lediglich für den *athermalen* Fall (Hochtemperaturbereich), in welchem die schwache attraktive Wechselwirkung vernachlässigbar ist, so daß wir den attraktiven Teil des Potentials in seinem Minimum  $r_c = 2^{1/6}\sigma$  abschneiden und um den Wert  $V_{excl}(r_c) = \epsilon$  nach oben verschieben.

Für das Bindungspotential bietet sich aufgrund seiner Einfachheit ein harmonisches Potential an, welches auch im Rouse-Modell verwendet wird und daher die Modellketten bereits nach wenigen Monomereinheiten als Gaußsch betrachtet werden können (jedenfalls in der Schmelze). In der Literatur hat sich aber ein anderes nicht-harmonisches Potential eingebürgert, das sogenannte Finite Extendable Non-linear Elastic (FENE) Potential [108]:

$$V_{FENE}(r) = -\frac{a}{2} \left( \frac{R}{\sigma} \right)^2 \ln \left( 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right)$$

Für kleine Radien  $r \ll R$  ist das Potential harmonisch mit der Entwicklung  $V = \frac{a}{2} \left( \frac{r}{\sigma} \right)^2 + O(r^3)$ , besitzt aber bei  $r = R$  eine logarithmische Singularität. Durch die Wahl der Parameter  $\epsilon, \sigma, a$  und  $R$  kann nun erreicht werden, daß einerseits die Energiebarriere für das Durchdringen zweier Kettensegmente ausreichend hoch wird, so daß Durchdringung während einer Simulation praktisch nicht stattfindet, und andererseits das effektive Potential  $V_{bond} = V_{excl} + V_{FENE}$  zweier benachbarter Monomer hinreichend weich ist, damit die Schwingungsfrequenz möglichst groß ist. Letztere bestimmt den zu wählenden Zeitschritt für eine stabile numerische Integration. In der Praxis haben sich die Parameter  $a = 30.0\epsilon$  und  $R = 1.5\sigma$  bei einer Monomerdichte von  $\rho = 0.85\sigma^{-3}$  bewährt. Die Schwingungsfrequenz der einzelnen

Monomere im Einstein-Käfig der umgebenden Monomere ist dann auch in etwa gleich der Eigenfrequenz des effektiven Bindungspotentials, so daß der maximal wählbare Zeitschritt für die Integration sowohl für intra- als auch für intermolekulare Wechselwirkungen gleichzeitig optimiert werden kann. In Abb. 3.1 sind alle Potentialverläufe mit den genannten Parametern eingezeichnet. Die Energiebarriere für Kettendurchdringung beträgt ca.  $70\epsilon$ .

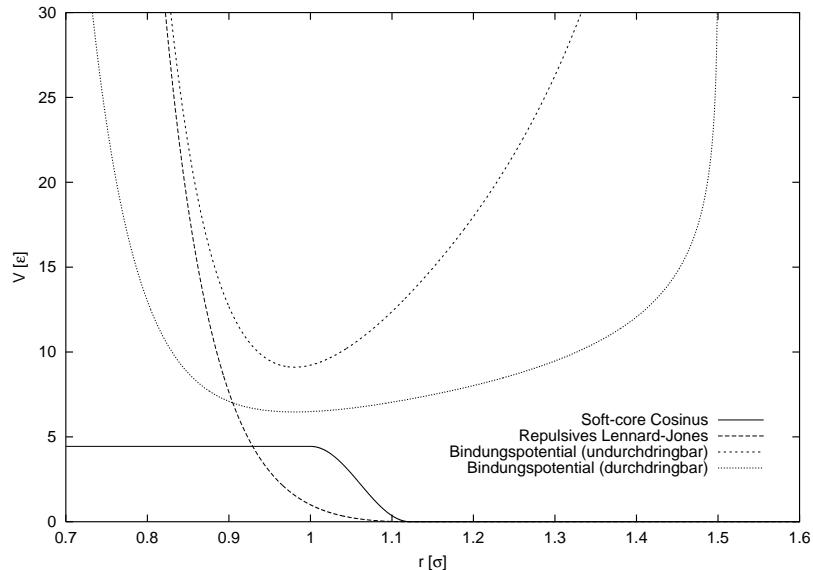


Abbildung 3.1: Verläufe der verschiedenen verwendeten Potentiale.

Um den Einfluß der Kettendurchdringbarkeit auf die Dynamik und bei Netzwerken auch auf die statischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde für den repulsiven Teil des Potentials noch ein Soft-Core-Potential entwickelt [109]:

$$V_{soft} = \begin{cases} \delta & r < \sigma \\ \delta(1 + \cos(\frac{r-\sigma}{r_c-\sigma})) & \sigma < r < r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

Wählt man  $V_{soft}$  mit  $\delta = 4.44\epsilon$  für den Volumenausschluß zwischen nicht-benachbarten Monomerpaaren, vergrößert gleichzeitig den FENE-Radius auf  $R = 1.75$  und multipliziert die gesamte Bindungswchselwirkung  $V_{bond} = V_{excl} + V_{FENE}$  mit einem Faktor von 0.175, so stimmen Kettensteifigkeit, Monomerreibung und hydrostatischer Druck in beiden Modellen überein, aber die Energiebarriere für das Durchdringen von Kettensegmenten liegt nur noch bei etwa  $4\epsilon$ .

### 3.1.1 Einheiten und Eigenschaften

Sofern es in folgenden Teilen dieser Arbeit nicht explizit angegeben wird, werden alle Energien in  $\epsilon$ , alle Längen in  $\sigma$  und alle Zeiten in Einheiten der Lennard-Jones-Zeit  $\tau = \sigma\sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$  und alle Massen als vielfache einer Monomermasse  $m := 1$  angegeben.

Bei den angegebenen Parametern weist das Modell eine Grundsteifigkeit von  $c_\infty = 1.74$  und einen mittlere Bindungslänge von  $b_0 = 0.97\sigma$  auf [11]. Die charakteristische Rouse-Zeit beträgt  $\tau_R = 1.7N^2\tau$  (für lange Ketten  $N > 70$ ) bzw.  $\tau_R = 1.05N^2\tau$  für kurze ( $N < 35$ ), woraus

sich nach Glg. (2.18) eine Monomer-Monomer Reibung von  $\zeta \cong 26\tau^{-1}$  respektive  $\zeta \cong 16\tau^{-1}$  ergibt<sup>1</sup>. Im mittleren Kettenlängenbereich  $35 < N < 70$  wächst die effektive Monomerreibungskonstante kontinuierlich von  $16\tau^{-1}$  auf  $26\tau^{-1}$  an [11]. Die kleinste Schwingungsfrequenz des Systems beträgt ca.  $0.25\tau$ , wie man etwa aus Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen der einzelnen Monomere bestimmen kann (siehe z.B. [110]). Dieser stimmt gut mit dem aus quadratischer Näherung des Bindungspotentials berechneten Wert von  $0.22\tau$  überein. (Der gemessene Wert ist etwas größer, da der Potentialtopf bei höheren Energien anharmonisch breiter wird.)

### 3.2 Simulationsverfahren

Zur Simulation des dargestellten Kugel-Feder-Modells werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$m_{i,j} \frac{d^2 \mathbf{x}_{i,j}}{dt^2} = F_{i,j} \quad (3.1)$$

mit

$$\mathbf{F}_{i,j} = -\nabla V_{bond}(\mathbf{x}_{i,j} - \mathbf{x}_{i+1,j}) - \nabla V_{bond}(\mathbf{x}_{i,j} - \mathbf{x}_{i-1,j}) \quad (3.2)$$

$$- \sum_{n \neq i \wedge k \neq j} \nabla V_{excl}(\mathbf{x}_{i,j} - \mathbf{x}_{n,k}) \quad (3.3)$$

gelöst, wobei  $j, k$  die einzelnen Ketten abzählen und  $i, n$  einzelne Monomere entlang einer Kette. Die Masse  $m_{i,j}$  eines einzelnen Monomers ist in dieser Arbeit konstant  $\underline{m_{i,j}} = m$ . Zur Integration wird das einfachste, symplektische Prädiktor-Korrektor-Verfahren 2. Ordnung benutzt, welches in einer speziellen Realisierung als Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus bekannt ist:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{x}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{F}_i(t) \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2m} (\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)), \end{aligned} \quad (3.4)$$

wobei der Doppelindex  $i, n$  hier zu einem einfachen, linearen Index  $i$  reduziert wurde. Das Verfahren ist äquivalent zu weiteren in der Literatur bekannten Schemata, wie etwa dem Leap-Frog-Algorithmus, dessen Darstellung die symplektische Struktur und die Zeitumkehrbarkeit besonders explizit macht. Die Geschwindigkeits-Verlet-Formulierung hat den Vorteil, daß Koordinaten und Geschwindigkeiten stets zum gleichen Zeitpunkt vorliegen, während sie in der Leap-Frog-Darstellung jeweils um  $\Delta t/2$  versetzt vorliegen.

Der obige Algorithmus ist sehr gut geeignet, um Simulationen im *mikrokanonischen Ensemble* durchzuführen, da durch die Zeitumkehrinvarianz die Zeit-konjugierte Erhaltungsgröße Gesamtenergie sehr gut konstant gehalten wird<sup>2</sup>. Simulationen des oben präsentierten Kugel-Feder-Modells sind bei einer mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{kin} \rangle = 3/2N\epsilon$  und einem Zeitschritt von  $0.0035\tau$  sehr stabil.

<sup>1</sup>Die Reibungskonstante  $\zeta$  weist im Zusammenhang mit Verhakungseffekten eine gewisse Kettenlängenabhängigkeit auf. Genaueres ist in Kap. 4 zu finden.

<sup>2</sup>Die Gesamtenergie ist nur im Grenzfall  $\Delta t \rightarrow 0$  exakt erhalten. Die zur diskreten Zeitinvarianz gehörende Erhaltungsgröße ist nur näherungsweise gleich der Gesamtenergie.

Um ein *kanonisches Ensemble* (konstante Temperatur) zu simulieren, muß ein Thermostat in das System eingeführt werden. Auch hierfür sind in der Literatur mehrere Methoden bekannt, etwa das Nose-Hoover-Verfahren [111], welches einen Gaußschen Fluktuations- und einen Reibungsterm an die kinetische Gesamtenergie koppelt. In einem anderen Verfahren wird die kinetische Energie durch Geschwindigkeitsreskalierung konstant gehalten [112] [113], welches streng genommen ein anderes statistisches Ensemble ergibt, aber im thermodynamischen Limes in ein kanonisches Ensemble übergeht. Effizienter ist es jedoch, die Fluktuationen der kinetischen Energie *lokal* zu kontrollieren, indem man nicht die Newtonschen Bewegungsgleichungen simuliert, sondern statt dessen eine Langevin-Dynamik

$$m_{i,j} \frac{d^2 \mathbf{x}_{i,j}}{dt^2} = \mathbf{F}_{i,j} - \gamma \mathbf{v}_{i,j} + \mathbf{W}_{i,j} \quad (3.5)$$

simuliert, wobei  $\gamma$  ein Reibungskoeffizient und  $\mathbf{W}_{i,j}$  eine stochastische Kraft auf jedes Teilchen ist. Diese müssen dem Fluktuations-Dissipations-Theorem gemäß ein verschwindendes erstes Moment, ein temperatur- und reibungsabhängiges zweites Moment besitzen und lokal unabhängig sein:

$$\langle \mathbf{W}_i \rangle = 0 \quad (3.6)$$

$$\langle \mathbf{W}_i(t) \cdot \mathbf{W}_j(t') \rangle = \delta_{i,j} k_B T \delta(t - t') \quad (3.7)$$

In der Literatur werden gerne Gaußverteilte Zufallskräfte verwendet, wie jedoch an anderer Stelle bereits festgestellt wurde [108], können die obigen Bedingungen auch durch gleichverteilte Kräfte erfüllt werden können. Dies ist für die praktische Berechnung einfacher und daher zweckmäßiger. Die Einführung eines lokalen, stochastischen Rauschens ist nicht immer unproblematisch und kann für bestimmte Fragestellungen auch zu völlig falschen Resultaten führen. Denn kollektive, langreichweitige Fluktuationen die durch kurzreichweitige Kräfte vermittelt werden, wie etwa die hydrodynamische Wechselwirkung, werden durch die lokale Anbindung an ein Wärmebad aufgrund der gestörten Impulserhaltung zerstört. In solchen Fällen muß man auf das mikrokanonische Ensemble oder zu anderen, globalen Thermostaten ausweichen. Auch wenn keine langreichweitigen dynamischen Korrelationen vorliegen, wie etwa bei Polymerschmelzen, muß man darauf achten, daß die natürliche dynamische Korrelationslänge, welche durch die intrinsische Reibung bestimmt ist, nicht maßgeblich durch die künstlich eingeführte stochastische gestört wird. Kontrollieren kann man dies etwa durch vergleichende Simulationen im mikrokanonischen Ensemble [11].

Der Integrationsalgorithmus muß nach Einführung der stochastischen Kräfte wie folgt

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{x}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) \left(1 - \Delta t \frac{\gamma}{2m}\right) + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{G}_i(t) \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \frac{\mathbf{v}_i(t) \left(1 - \Delta t \frac{\gamma}{2m}\right) + \frac{(\Delta t)^2}{2m} (\mathbf{G}_i(t) + \mathbf{G}_i(t + \Delta t))}{1 + \Delta t \frac{\gamma}{2m}} \\ \mathbf{G}_i &= \mathbf{F}_i + \mathbf{W}_i \end{aligned} \quad (3.8)$$

ergänzt werden. Die Komponenten der Zufallskräfte  $W_{i,\alpha}(t)$  werden gleichverteilt

$$\begin{aligned} \Psi(W_\alpha) dW_\alpha &= \frac{1}{2a} dW_\alpha & \text{für } W_\alpha \in [-a, a] \\ \Psi(W_\alpha) dW_\alpha &= 0 & \text{sonst} \end{aligned}$$

mit der zunächst unbekanntem Größe  $a$  gezogen. Die Konstante  $a$  ist aber bei Vorgabe der Reibung  $\zeta$ , Temperatur  $T$  und Integrationszeitschritt  $\Delta t$  aus der diskreten Formulierung von (2.13),

$$\langle W_{i,\alpha}(t)W_{j,\beta}(t') \rangle = 2, k_B T \frac{2\delta_{t,t'}}{\Delta t} \delta_{i,j} \delta_{\alpha\beta}, \quad (3.9)$$

welche sich aus der speziellen Darstellung von  $\int \delta(t)f(t)dt = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \frac{1}{2\epsilon} f(t)dt$  gewinnen läßt, durch Einsetzen von (3.2) in (3.9),

$$a = \sqrt{\frac{24, k_B T}{\Delta t}},$$

eindeutig bestimmt.

An dieser Stelle sei noch bemerkt, daß die Modifikation des symplektischen Integrationschemas durch die Einführung des dissipativen Terms keineswegs mehr kanonisch ist, da die Zeitinvarianz in den Bewegungsgleichungen nun explizit gebrochen ist. Die verschiedenen Realisierungsformen (Leap-Frog, Geschwindigkeits-Verlet) sind dann auch nicht mehr äquivalent, sondern unterscheiden sich durch einen Diskretisierungsfehler der Ordnung  $O((\zeta, \Delta t)^2)$ , so daß der Diskretisierungsfehler nun nicht mehr wie im zeitumkehrbaren Fall  $O(\Delta t^3)$ , sondern eine Potenz schlechter ist. Aufgrund der bereits aufgezeigten praktischen Einschränkung in der Wahl von  $\zeta$ , ( $\zeta \ll \zeta$ ) erscheint dies jedoch unerheblich, so daß die Wahl des Integrationschemas letztlich freibleibt und in dieser Arbeit die Geschwindigkeits-Verlet-Realisierung gewählt wurde. Dennoch wird die Integration durch die Langevin-Terme grundsätzlich stabiler, so daß ein wesentlich größerer Integrationschritt gewählt werden kann. In der Praxis haben sich die Parameter  $\zeta = 0.5\tau^{-1}$  (bzw. auch  $\zeta = 1.0\tau^{-1}$  zur Kontrolle) mit  $\Delta t \leq 0.013\tau$  bewährt. Dies ist ein nicht zu vernachlässigender Geschwindigkeitsvorteil ( $\Delta t_{langevin} \approx 4\Delta t_{mikrokan}$ ) dieser Methode gegenüber der mikrokanonischen Simulation von (3.1). In der Gesamtrechnenzeit verbleibt von dem Faktor 4 im Integrationschritt praktisch etwa ein Faktor 3, wie im nächsten Abschnitt aufgezeigt wird. Die Größe von  $\zeta = 0.5\tau^{-1}$  erscheint unbedenklich, da die tatsächliche Monomer-Monomer-Reibung aufgrund der Auslußwechselwirkung der Monomere  $\zeta \approx 20\tau^{-1}$  ist.

### 3.3 Praktische Implementierung und Parallelisierung

Bei der Implementierung des Integrationsalgorithmus muß für jeden Zeitschritt einmal eine Neuberechnung aller Kräfte aufgrund der Koordinatenverschiebung stattfinden. Hierbei ist die Doppelsumme in (3.3) der eindeutig dominante Teil der Berechnung, weshalb sich nahezu jeder Optimierungsaufwand in der praktischen Berechnung auf diesen Teil beschränken kann. Für kurzreichweitige Potentiale, wie es in unserem Kugel-Feder-Modell der Fall ist, ist die Doppelsumme nur rein formal betrachtet vom Aufwand  $O(N^2)$ , da jedes Teilchen nur mit einer begrenzten Anzahl  $\langle N_{WW} \rangle \approx \frac{4\pi}{3} r_c^3 \rho$  räumlich benachbarter Teilchen wechselwirkt, und ist daher tatsächlich nur proportional zu  $N_{WW} \cdot N$ . Durch die Bewegung der Teilchen relativ zueinander ändert sich jedoch die lokale Koordination der Teilchen ständig, so daß der ideale Aufwand  $N_{WW} \cdot N$  niemals erreicht werden kann, da die Nachbarschaftsverhältnisse stets aufs Neue bestimmt werden müssen.



Die lokale Koordination der Teilchen ändert sich jedoch erst auf einer Zeitskala von etwa  $1\tau$ , also in etwa dem hundertfachen eines Integrationszeitschrittes, wesentlich. Diese Nachbarschaftsverhältnisse können tabellarisch in Form einer sogenannten *Verlet-Tabelle*, welche nur etwa jeden zehnten Zeitschritt aktualisiert werden muß, festgehalten werden [114]. Die genaue Aktualisierungsfrequenz hängt von vielen verschiedenen Parametern ab, wie noch gezeigt wird, aber zumindest die Größenordnung der Angabe stimmt. Die Abarbeitung dieser Nachbarschaftstabelle erreicht dann fast den Idealaufwand  $N_{WW} \cdot N$ . Es bleibt zu bemerken, daß solche Nachbarschaftstabellen nicht in allen Fällen hilfreich sind, etwa bei Nichtgleichgewichtssimulationen mit Scherungsfluß bzw. in Simulationen von Systemen mit geringer Dichte, wo sich die Koordinationsverhältnisse zu schnell ändern, oder wenn der nicht unerhebliche Speicheraufwand für die Tabelle zu groß für die gewählte Rechnerplattform wird.

Es verbleibt das Problem, die Nachbarschaftsverhältnisse mit möglichst geringem Aufwand festzustellen. Nahezu alle einschlägigen Verfahren [115] [116] [114] nehmen dazu zunächst eine Grobeinteilung der Teilchen in ein kubisches Gitter der Gitterkonstanten  $g \simeq r_c$  vor, so daß sich der Suchalgorithmus für Teilchen im Wechselwirkungsradius auf nächste und übernächste Nachbarn innerhalb des Gitters beschränken kann. Auf diese Weise wird erreicht, daß auch der Aufwand für das Erstellen der Nachbarschaftstabelle von der Ordnung  $O(N)$  bleibt. Die optimale Implementierung dieses Suchalgorithmus ist zu einem Großteil von der verwendeten Rechnerplattform abhängig, und insbesondere im Hinblick auf Vektorarchitekturen sind besondere Kunstkniffe notwendig, um den durch deren spezielle Architektur erreichbaren Geschwindigkeitsgewinn auch zu realisieren [117] [118] [119]. Aber auch auf Rechnern mit skalaren Prozessoren läßt sich gegenüber der Standard-Implementierung noch ein merklicher Leistungsgewinn erreichen, wie im folgenden noch dargestellt wird.

Die Programm-Optimierung auf eine bestimmte Rechnerplattform gewann mit der zunehmenden Verfügbarkeit von parallelen Rechnerarchitekturen in den letzten 10 Jahren eine zusätzliche Dimension: Die Realisierung einer skalierbaren und effizienten Verteilung der Rechenarbeit auf die Anzahl der nutzbaren Prozessoren. Durch die Parallelisierung von Algorithmen gewann der Rechenleistungszuwachs von etwa einem Faktor 10 pro 5 Jahre in der reinen Prozessorleistung etwa einen weiteren Faktor 10 durch die Anzahl der vernetzten Prozessoren, wodurch viele wissenschaftliche Projekte überhaupt erst möglich wurden. Das Verteilungsproblem effizient zu lösen ist nicht trivial, wurde jedoch für die Molekulardynamik-Simulation von Systemen mit reinen Paar-Wechselwirkungen innerhalb der letzten Dekade inzwischen für die meisten heutigen Parallelrechner zufriedenstellend gelöst. Dennoch sind die Leistungsmerkmale der unterschiedlichen Plattformen, insbesondere in der Inter-Prozessor-Kommunikation, immer wieder ein Grund, die gängigen Implementierungsstrategien zu überdenken und Hardwarevorteile im speziellen gezielt auszunutzen. Dabei erweist es sich als äußerst fruchtbar, Parallelität von Grund auf in die Konzeptionierung einzuplanen, weshalb eine grundlegende Neuimplementierung des Algorithmus gegenüber der Modifikation bereits vorhandener, nicht-paralleler Varianten sinnvoll erschien und im Rückblick durch die letztendlich erzielte Rechenleistung auch gerechtfertigt.

### 3.3.1 Optimale Suchstrategien für benachbarte Teilchen

#### 3.3.1.1 Der Standard link-cell-Algorithmus

Für Systeme mit mehr als nur einigen hundert Teilchen ist das Standardverfahren zur Suche wechselwirkender Teilchen die sogenannte *link-cell*-Methode [115], bei der das Systemvolumen in kleine kubische Zellen mit einer Kantenlänge,  $d_{cell}$ , größer-gleich dem Wechselwirkungsradius,  $r_{ia}$ , eingeteilt wird. Typischerweise wird  $d_{cell}$  als kleinste Zahl größer  $r_{ia}$  gewählt, welche mit der Boxgröße  $L$  kommensurabel ist:  $n_{cell} \cdot d_{cell} = L$ . Alle Teilchen werden gemäß ihrer Koordinaten einer dieser Zellen zugeordnet und in einer verketteten Liste gespeichert (daher der Name des Algorithmus). Eine ausführliche Darstellung, wie man die verkettete Liste sehr effizient implementieren kann, findet sich in den Referenzen [114] und [116]. Anschließend wird der genaue Abstand der Teilchen innerhalb benachbarter Zellen untersucht, und gegebenenfalls die Wechselwirkung berechnet. Die Suche kann sich hierbei bei obiger Wahl von  $d_{cell}$  auf unmittelbar benachbarte Zellen beschränken, welche mindestens einen Eckpunkt gemeinsam haben. Der folgende Pseudo-Code verdeutlicht den Kern des Algorithmus noch einmal, und ist in dieser Form leicht in einer beliebigen prozeduralen Sprache zu implementieren:

```

01 PROC Sortiere alle Teilchen in Zellen
02
03 LOOP über alle Zellen (a)
04     LOOP über alle Teilchen (i) in der Zelle a
05         LOOP über alle weiteren Teilchen (j) der Zelle a
06             IF Abstand(i,j) < Wechselwirkungsradius
07                 BerechneKraft(i,j)
08
09         LOOP über alle Nachbarzellen (b) von a
10             LOOP über alle Teilchen (j) von Zelle b
11                 IF Abstand(i,j) < Wechselwirkungsradius
12                     BerechneKraft(i,j)

```

#### 3.3.1.2 Kritik und Verbesserung des einfachen link-cell-Algorithmus

Der link-cell-Algorithmus kann recht einfach um eine Verlet-Tabelle ergänzt werden, indem zusätzlich zur Kraftberechnung das Teilchenpaar  $(i, j)$  in eine Paarliste abgelegt wird und der Wechselwirkungsradius durch  $r_{ia} + s$  ersetzt wird, d.h. auch die Zellgröße  $d_{cell}$  muß um mindestens  $s$  vergrößert werden. Der Parameter  $s$  ist ein Sicherheitsabstand (in der Fachliteratur oft als *skin*-Parameter bezeichnet), der eingeführt wird, um dieser Tabelle eine höhere Lebensdauer als einen Zeitschritt zu geben. Denn die Tabelle muß erst dann wieder neu berechnet werden, wenn mindestens zwei Teilchen sich um eine Distanz von  $s/2$  bewegt haben, was gerade dem Szenario entspricht, daß sich zwei benachbarte Teilchen geradenwegs, mit gleicher Geschwindigkeit aufeinander zubewegt haben. Benutzt man also die Paarliste mit diesem erweiterten Abstandskriterium, so kann man sicher sein, keine Wechselwirkung auszulassen, solange obiges Kriterium erfüllt ist. Das Erneuerungskriterium ist einfach zu berechnen und kann ohne großen Zeitaufwand während der Koordinatenpropagation geschehen.

Der Parameter  $s$  ist eine frei wählbare Größe deren Wert optimiert werden kann. Ein größeres  $s$  führt zu höherem Aufwand während des link-cell-Algorithmus, da der Suchaufwand proportional zu  $d_{cell}^3 \approx (r_{ia} + s)^3$  ansteigt, erhöht jedoch die Wiederverwendungswahrscheinlichkeit der Paarliste. Bei zu klein gewähltem  $s$  muß die Liste mit hoher Wahrscheinlichkeit bereits im nächsten Schritt verworfen werden, so daß kein echter Vorteil gegenüber dem reinen link-cell-Algorithmus besteht, sondern im schlimmsten Fall eine geringe Verlangsamung eintritt, da die Implementierung der Liste ebenfalls etwas Zeit in Anspruch nimmt. Glücklicherweise ist das Minimum in der Berechnungszeit in Abhängigkeit von  $s$  sehr breit [118], so daß eine Optimierung lediglich einmal für ein gegebene Dichte  $\rho$  für ein gegebenes Modell und die jeweilige Rechnerarchitektur vorgenommen werden muß.

Auf Vektorrechnern führen die geringen Längen der inneren Schleifen über die Anzahl der Teilchen einer Zelle bzw. die Nachbarzellen zu hoher Ineffizienz, weshalb der Algorithmus modifiziert muß werden. In der Literatur ist hierfür das *layered-link-cell*-Verfahren [117] bekannt, wobei im wesentlichen die Schleifen über die Zellen mit den Schleifen über die Teilchen in den Zellen vertauscht werden. Eine andere Strategie besteht darin, die Zellen so klein zu machen, daß maximal ein Teilchen pro Zelle vorhanden ist und die Schleife über die Nachbarzellen entsprechend auf nächste, respektive übernächste Nachbarn auszudehnen. Dadurch werden die inneren Schleifen über die Teilchen einer Zelle vollständig eliminiert. Der Nachteil dieser Methode ist, daß die Zellen dabei so zahlreich werden, daß über 80% der Zellen leer sind und die sehr groß gewordene Schleife über die Nachbarzellen verhältnismäßig wenig Arbeit verrichtet. Erst durch Kombination mit einem Verfahren, welches die Teilchen in den Zellen bei gleichzeitig recht großer Zellgröße umverteilt, konnte diese Methode erfolgreicher implementiert werden als *layered-link-cell* [119].

Ein drittes, recht elegantes Verfahren, welches ohne die Zelleinteilung auskommt, wurde von Boris [120] vorgeschlagen. Er sortiert zunächst alle Teilchen in ein Gitter mit kubischer Koordinationszahl, aber mit lokal verschiedenen Kantenlängen (Teilchenabständen). Zur ersten Sortierung kann z.B. ein einfacher link-cell-Algorithmus dienen. Auf diesem sortierten Teilchengitter können dann sehr effizient Wechselwirkungen berechnet werden, auch ohne die Erstellung einer Paarliste. Die erstmalige Erstellung des sortierten Teilchengitters ist verhältnismäßig aufwendig, aber dadurch daß Änderungen der lokalen Koordination klein sind, kann das Gitter in den meisten Fällen durch lokales Vertauschen von Gitterplätzen leicht und schnell in sortierter Form gehalten werden. Allerdings ist mir bislang keine erfolgreiche Implementierung dieses Algorithmus innerhalb eines Molekulardynamikprogramms bekannt.

Die soeben genannten Erweiterungen des link-cell-Algorithmus versprechen insbesondere eine Verbesserung auf Vektor-Architekturen. Die meisten massiv parallelen Rechner und Workstations besitzen heutzutage jedoch skalare Prozessoren, so daß diese Methoden hier nicht greifen und oft sogar eine Verschlechterung der Leistung mit sich bringen. Theoretisch ist der link-cell-Algorithmus noch nicht optimal, denn durch die Grobeinteilung in Zellen der Kantenlänge  $r_{ia}$  (bzw.  $r_{ia} + s$ ) führen tatsächlich nur ca. 50%<sup>3</sup> der Abstandberechnungen zu einem Ergebnis kleiner als  $r_{ia}$ . Dies entspricht in etwa dem Raumanteil einer Kugel mit Radius  $r_{ia}$ , welches das optimale Suchvolumen darstellt, innerhalb eines Kubus der Kantenlänge

<sup>3</sup>Zu diesem Ergebnis gelangt man unter Annahme einer konstanten Teilchendichte. Tatsächlich müßte man den Volumenausschluß und die Nahordnung bei dieser Abschätzung berücksichtigen. Dies führt jedoch bei typischen Wechselwirkungsradien und SkinßParametern zu keiner maßgeblichen Korrektur.

$3r_{ia}$ , dem vom link-cell-Algorithmus abgesuchten Volumen. Im Prinzip ist eine Verringerung dieses Ausschlußvolumens möglich durch eine Verkleinerung der Zellen zusammen mit einer Erhöhung der Nachbarzellenmenge. Eine naive Implementierung dieses Algorithmus führt jedoch nach eigener Erfahrung zu keiner Verbesserung. Im Gegenteil: Während bei einer Halbierung der Kantenlänge der Zeitaufwand gegenüber dem einfachen link-cell-Algorithmus nahezu konstant bleibt, tritt bereits bei einer Drittelung ein signifikante Verschlechterung um ca. 80% ein.

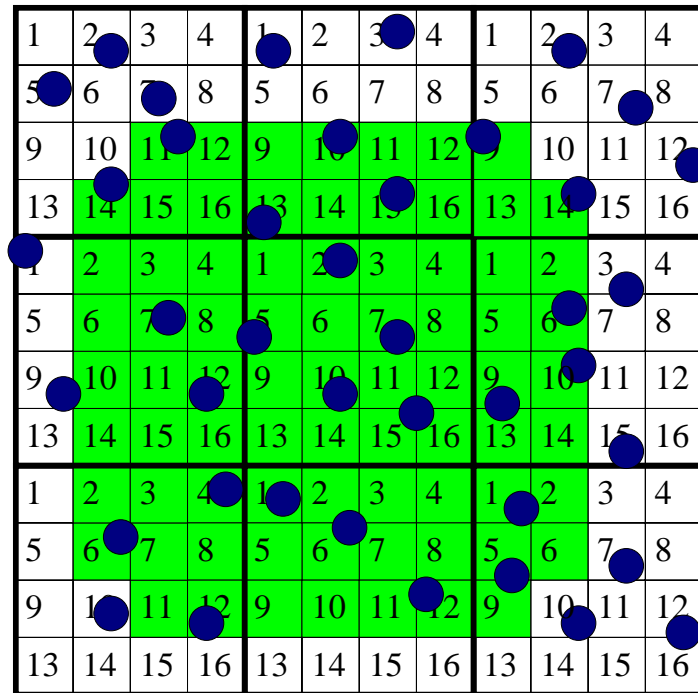


Abbildung 3.2: Die fett umrandeten Quadrate entsprechen der Zelleinteilung mit Kantenlänge gleich dem Wechselwirkungsradius. Das feine Gitter stellt eine weitere Unterteilung dar, wodurch das abzusuchende Volumen (schattiert) für das Teilchen in Unterzelle 10 der mittleren Zelle deutlich reduziert wird.

### 3.3.1.3 Unterzellen-Strategie

Die von mir entwickelte Variante des link-cell-Algorithmus mit feinerer Zelleinteilung unterscheidet sich von der naiven Zellverkleinerung dadurch, daß die ursprüngliche Zelleinteilung beibehalten wird, aber gleichzeitig ein weiteres Untergitter mit einer Kantenlänge von einem  $n$ -tel (meist  $n = 4$ ) der ursprünglichen eingeführt wird. Die Teilchen werden also nachwievor in die Zellen einsortiert, gleichzeitig aber wird für jedes Teilchen noch berechnet, in welcher Unterzelle es sich befindet. Die Grundidee ist nun, die minimalen Abstände aller Unterzellen zweier Nachbarzellen vorab zu tabellieren und dann vor der exakten Abstandsberechnung zweier Teilchen eine Klassifizierung anhand der Unterzellenindizes der Teilchen vorzunehmen, wodurch in etwa 50% der Fälle die relativ kostenintensive Abstandsberechnung eingespart wird (siehe Abb. 3.2).

Folgende Prozedur faßt den Algorithmus noch einmal in Syntax einer prozeduralen Programmiersprache zusammen:

```

01 PROC Sortiere Teilchen in Zellen und berechne Unterzellenindizes
02
03 LOOP über alle Zellen (a)
04     LOOP über alle Teilchen (i) in der Zelle a
05         LOOP über alle weiteren Teilchen (j) der Zelle a
06             IF Abstand(i,j) < Wechselwirkungsradius
07                 BerechneKraft(i,j)
08
09     LOOP über alle Nachbarzellen (b) von a
10         IF Unterzelle(a,i) wechselwirkt mit Zelle a
11             LOOP über alle Teilchen (j) von Zelle b
12                 IF Unterzelle(a,i) wechselwirkt mit Unterzelle(b,j)
13                     IF Abstand(i,j) < Wechselwirkungsradius
14                         BerechneKraft(i,j)

```

Bei der von mir getesteten Unterzelleneinteilung bis  $n = 4$  ist es nicht sinnvoll die Unterzellenabfrage auch auf die Intra-Zellen-Schleife (Zeile 05) auszudehnen, da sich dann noch alle Unterzellen innerhalb des Wechselwirkungsradius befinden. Die Abfrage in Zeile 10 trägt der Tatsache Rechnung, daß einige Unterzellen möglicherweise garnicht innerhalb des Wechselwirkungsradius einer Nachbarzelle sind. (Zelle 13 mitte in Abb. 3.2 kann z.B. nicht mit der rechten oberen Zelle wechselwirken.)

Der Geschwindigkeitsgewinn  $G$  dieses Algorithmus hängt wesentlich von dem Kostenverhältnis,  $K$ , der Abfragen in den Zeilen 10 und 12 gegenüber der dem Abstandsvergleich in Zeile 13, sowie dem Anteil  $1 - w$  der eingesparten Abstandsberechnungen in Zeile 13 ab:

$$G = \frac{1}{w + K} \leq \frac{100}{50}.$$

Bei einer Unterzelleneinteilung mit  $n = 4$  beträgt  $w$  etwa 0.5, während  $K$  stark implementierungsabhängig und rechnerabhängig ist. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Tabelle der Unterzellenwechselwirkungen bitweise kodiert wurde. Dazu wurde eine zwei dimensionales Bit-Feld angelegt mit der Dimension der Anzahl der Nachbarzellen  $(3^3 - 1)/2 = 26$  und  $n^3$  Unterzellen. Das  $k$ -te Bit eines einzelnen Feldes  $(a, m)$  wurden jeweils auf den Wert 1 gesetzt, wenn die Unterzellen  $m$  der mittleren Referenzzelle mit der Unterzelle  $k$  der Nachbarzelle  $a$  innerhalb von  $r_{ia} + s$  lagen und sonst auf 0. Der Subzellenindex  $si$  eines Teilchens wurde dann mit seinem Index in der verketteten Zellenliste mitabgespeichert. Auf diese Weise konnten die Abfragen in Zeile 10 und 12 sehr effizient in C implementiert werden:

```

10  if (subCellWWMask[a][si] != 0) {
12  if (subCellWWMask[a][si] && (1 << sj)) {

```

Die Abschätzung für  $K$  ist schwierig, da bestimmte Größen unbekannt sind. Vergleicht man die reine Anzahl der Rechenoperationen so gelangt man zu  $K_{op} = 3/6$ , 3 Integer Operationen

(1 SHIFT, 1 AND und 1 COMPARE) gegenüber 6 FLOPS (3 MULT, 2 ADD und 1 COMPARE) für die Berechnung und den Vergleich der Abstandskvadrat. Vergleicht man die Anzahl der Speicher-Operationen, so gelang man zu  $K_{mem} = 1/6$ : Ein Integer LOAD für das Laden eines Eintrags der Abstandstabelle gegenüber den 6 Float LOADS für des Laden der 2 mal 3 Ortsvektorkomponenten. Je nach CPU und Speicherzugriffsgeschwindigkeit müssen  $K_{op}$  und  $K_{mem}$  mit entsprechenden Gewichtungsfaktoren linear kombiniert werden. In der Praxis (siehe Abschnitt 3.3.4) liegt der Gesamtgewinn  $G$  zwischen 1.45 und 1.15 je nach Rechnerarchitektur und Wechselwirkungsradius  $r_{ia}$ .

Bei dieser Implementierung bleibt die Anzahl der Unterzellen  $n$  durch die Bit-Anzahl einer Integer-Variable der jeweiligen Hardware beschränkt. Auf 64-Bit-Rechnern läßt sich damit problemlos  $n = 4^4 = 64$  erreichen, auf den immer noch weit verbreiteten 32-Bit-Architekturen war es zweckmäßig die Unterzelleneinteilung asymmetrisch in den drei Raumrichtungen zu gestalten:  $n = 2 \cdot 4^2 = 32$ . Im Prinzip wäre auch  $n = 3^3 = 27$  denkbar, allerdings handelt man sich damit bei der Zelleinteilung Divisionen durch 3 ein, was in der Adressierung der Einträge ungünstiger ist als Potenzen von 2, und der Faktor  $1 - w$  der eingesparten Abstandberechnungen ist ebenfalls geringfügig schlechter als im asymmetrischen Fall.

### 3.3.2 Periodische Randbedingungen

Zur Realisierung von periodischen Randbedingungen ist es notwendig, Abstandsberechnungen nach der *minimum image* Konvention durchzuführen, d.h. der reale physikalische Abstand zweier Teilchen ist das Minimum der Abstände all ihrer periodischen Bildteilchen. Dies funktioniert natürlich nur, solange alle Wechselwirkungen eine kürzere Reichweite haben als der halbe Box-Durchmesser  $L/2$ . Dies kann etwa durch einen Konstrukt der Art

$$\begin{aligned} dx &= Lx * \text{anint} ( (x1 - x2)/Lx ) \\ dy &= Ly * \text{anint} ( (y1 - y2)/Ly ) \\ dz &= Lz * \text{anint} ( (z1 - z2)/Lz ) \end{aligned}$$

erreicht werden, wobei *anint()* die nächstliegende ganze Zahl zurückliefert. Leider sind solche Ganzzahl-Konvertierungen recht kostspielig, weshalb sich in der Praxis ein anderes Vorgehen bewährt hat [118]: Die Einführung sogenannter *Geister* -Teilchen.

Bei diesem Verfahren werden die Koordinaten bei Austritt aus der Simulationsbox (welcher periodische Repräsentant dabei gewählt wird ist beliebig) sofort per minimum-image-Konvention zurückgefaltet. Für spätere Observablenberechnungen, z.B. Verschiebungskvadrat, wird ein zweiter Satz Koordinaten mitberechnet, welcher nicht rückgefaltet wird. Um den gewählten Boxrepräsentanten herum werden nun in einer Randschicht der Dicke  $r_{ia} + s$  Kopien der Teilchen eingefügt, deren periodisches Bild innerhalb der Randschicht liegt. Diese Rand- bzw. Geisterteilchen werden nun an Stelle der originalen Koordinaten benutzt, um Abstands- und Kraftberechnungen durchzuführen. Der Vorteil dieser Methode ist, daß die periodische Faltung nur für eine geringe Anzahl von Randteilchen durchgeführt werden muß, aber in der teuren Kraftberechnung mit ihren vielen Abstandsberechnungen nicht mehr auftaucht. Der zweite Vorteil liegt in der einfachen Parallelisierbarkeit dieser Variante, wie im nächsten Abschnitt ersichtlich wird.

### 3.3.3 Gebietszerlegung

Zur Rechenlastverteilung bei Molekulardynamik-Simulationen mit kurzreichweitigen Kräften hat sich, nicht zuletzt aufgrund der höheren Vernetzungstopologie bei heutigen Parallelrechnern, die Methode der geometrischen Gebietsaufteilung durchgesetzt. D.h. man zerlegt das Simulationsvolumen in mehrere Untervolumina, die dann einzelnen Prozessoren zur Berechnung zugewiesen werden. Jeder Prozessor muß dazu lediglich die Koordinaten, Geschwindigkeiten und Kräfte jener Teilchen kennen und berechnen, die sich in dem ihm zugewiesenen Volumen befinden. Zwischen den Prozessoren sorgt ein dynamischer Datenaustausch einerseits für die Umverteilung jener Teilchen, die aufgrund ihrer Bewegung ihr altes Gebiet verlassen, und andererseits für eine Aktualisierung von Koordinaten in Überlappbereichen, wo Teilchen an einer Grenze eines Teilgebietes mit denen eines anderen in Wechselwirkung stehen. Der Informationsaustausch muß nach jeder Änderung der Koordinaten, also in jedem Zeitschritt der Kommunikation stattfinden.

Wenn die Dichte innerhalb des Gesamtvolumens nahezu konstant ist, kann man das Volumen einfach äquipartitionieren und erreicht dadurch bereits eine gerechte Lastverteilung. Bei großen Inhomogenitäten, wie sie etwa bei geringeren Dichten und bei Vorhandensein von attraktiven Wechselwirkungen zustandekommen, versagt die einfache Äquipartitionierung, und man muß die Bereiche nach anderen Kriterien aufteilen [121] [122] [123]. Für viele Problemstellungen, wie auch in dieser Arbeit, sind solche Dichteschwankungen jedoch nicht relevant, und man kann zur einfachsten Lösung greifen.

#### 3.3.3.1 Skalverhalten des Kommunikationsaufwandes

Das Problem eine symmetrische Aufteilung eines Volumens in  $P$  gleichgroße Gebiete zu finden, hat keine eindeutige Lösung. Die gebräuchlichste Form des Simulationsvolumens ist ein Kubus der Kantenlänge  $L$  (verschiedene Kantenlängen  $L_i$  oder allgemein Parallelepipede werden auch häufig verwendet, modifizieren aber die folgende Diskussion im Kern nur unerheblich). Bei der implementationsbedingt sinnvollen Einschränkung, daß die Untervolumina quaderförmig sein sollen, kann man die Lösungen des Aufteilungsproblems im wesentlichen durch die Dimensionalität der Aufteilung klassifizieren: eine  $n$ -dimensionale Aufteilung zerlegt den  $d$ -dimensionalen Kubus  $L^d$  in quaderförmige Gebiete  $\frac{L}{f_1} \cdots \frac{L}{f_n} L^{d-n}$ , wobei  $f_1 \cdots f_n = P$  eine Faktorzerlegung ( $f \neq 1$ ) von  $P$  ist. Eine eindimensionale Aufteilung läßt sich also immer finden, eine  $n$ -dimensionale nur wenn  $P$  in  $n$  Faktoren ungleich eins zerfällt. In Abbildung 3.3 ist eine solche ein- und eine zweidimensionale Aufteilung für ein Quadrat gezeigt.

Zur Vereinfachung der weiteren Argumentation, wollen wir annehmen, daß  $P$  momentan nur Werte annimmt, für die  $P^{\frac{1}{2}}, \dots, P^{\frac{1}{n}}$  ganzzahlig sind, also  $P = z^{n!}$ ,  $z \in N$ . Die Einschränkung wird hier gemacht, da in erster Linie das Skalverhalten des Kommunikationsaufwandes für großes  $P$  untersucht werden soll.

Die gewählte Einschränkung für  $P$  gestattet es nun, eine Zerlegung von  $L^d$  symmetrisch in allen Unterteilungsrichtungen vorzunehmen

$$V_{sub} = \frac{L^n}{P^{\frac{1}{n}}} L^{d-n},$$

und die Oberfläche von  $V_{sub}$  läßt sich leicht berechnen:

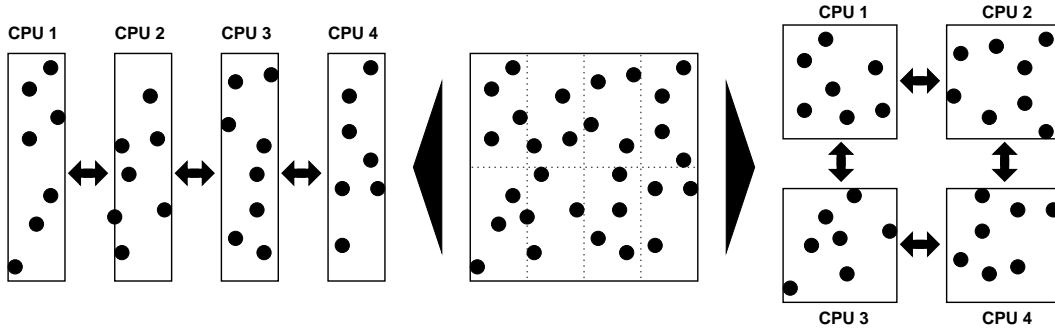


Abbildung 3.3: Beispiel einer ein- und zweidimensionalen Gebietszerlegung. In diesem Falle ist die eindimensionale Zerlegung noch günstiger, da die Interprozessor-Oberflächen gerade gleich groß sind, aber die Anzahl der Kommunikationsschritte geringer (1 statt 2) und daher die anfallenden Latenzzeiten geringer sind.

$$O_{sub} = \underbrace{2n \left( \frac{L}{P^{\frac{1}{n}}} \right)^{n-1} L^{d-n}}_{O_{inter}} + \underbrace{2(d-n) \left( \frac{L}{P^{\frac{1}{n}}} \right)^n L^{d-n-1}}_{O_{intra}}.$$

Der zweite Teil der Summe  $O_{intra}$  ist der Anteil der Oberfläche, welche ein Gebiet nicht mit anderen Gebieten teilt, während der erste Teil  $O_{inter}$  gerade die Grenzflächen zwischen den Gebieten beinhaltet. Also müssen bei einer geometrischen, regulären Aufteilung alle Koordinaten von Teilchen innerhalb eines Volumens  $r_{ia} \cdot O_{inter}$  zwischen den Prozessoren benachbarter Gebiete ausgetauscht werden. Für die lokalen Grenzflächen ist ebenfalls ein *lokales* Kopieren der Randteilchen in einem Volumen  $r_{ia} \cdot O_{intra}$  notwendig, um die Geisterteilchen für periodische Randbedingungen zu implementieren. Für die Kommunikation sind mindestens  $2n$  einseitige Datenaustauschprozesse jedes Prozessors mit anderen notwendig (siehe nächster Abschnitt), so daß zur Berechnung des gesamten Zeitüberhangs  $T_{komm}$  der geometrischen Aufteilung auch noch die Latenzzeit  $T_{lat}$  jedes Kommunikationsvorgangs berücksichtigt werden muß:

$$T_{komm} = 2nT_{lat} + \rho r_{ia} (O_{intra}T_{intra} + O_{inter}T_{inter}), \quad (3.10)$$

wobei  $T_{intra}$  die Zeit ist, um die notwendigen Daten eines Teilchens lokal zu kopieren, und  $T_{inter}$  die Zeit für eine Interprozessorkommunikation der Teilchendaten<sup>4</sup>. Die Gleichung (3.10) enthält nur eine Variable:  $n$ . Alle anderen sind system- bzw. rechner-spezifische Konstanten, die bestimmt werden müssen. In Abhängigkeit dieser Größen kann  $T_{komm}$  bezüglich  $n$  optimiert werden. Tatsächlich ist die Optimierungsfunktion komplizierter, da in der Praxis  $P$  nicht den gewählten Einschränkungen genügt. Daher werden zwar meist äquipartitionierte, aber in den Raumrichtungen asymmetrische Aufteilungen gewählt. Dadurch behält Gleichung

<sup>4</sup>In der Gleichung wurde angenommen, das die notwendigen einseitigen Kommunikationsschritte der Prozessoren gleichzeitig ablaufen können und sich gegenseitig zeitlich nicht behindern. Dies setzt voraus, daß die Vernetzungstopologie der Prozessoren untereinander mindestens die Dimensionalität  $n$  hat, sonst stehen (bei hohen Prozessorzahlen) nicht ausreichend viele Datenpfade zur Verfügung um alle Kommunikationen parallel auszuführen. Neuere Parallelrechner verfügen meist über eine 3D-Torus-Vernetzung und sind daher für Simulationen in drei Dimensionen gut gerüstet.



(3.10) zwar ihre Form, aber die Berechnung von  $O_{intra}$  und  $O_{inter}$  wird etwas komplizierter, und durch die größere Wahlfreiheit der Aufteilung hat man mehr Optimierungsparameter, je nachdem, wieviele Faktorzerlegungen von  $P$  es gibt. Das reine Skalenverhalten von  $T_{komm}$  mit der Anzahl der Prozessoren  $P$  wird aber nicht beeinflusst. Der einzige  $P$ -abhängige Teil in  $T_{komm}$  ist  $O_{inter} \propto P^{-\frac{n}{n-1}}$ , und dieser fällt umso schneller ab, je größer die Dimensionalität der Aufteilung. D.h. mit der Erhöhung der Prozessorzahl nimmt der relative Anteil der Latenzzeit bzw. der lokalen Kopiervorgänge zu, und diese werden schließlich zur dominanten Größe.

Die Gesamteffizienz,  $E$ , welche als Quotient der tatsächlichen Arbeitszeit  $T_{work} \propto P^{-1}$  gegenüber der Gesamtrechenzeit  $T_{work} + T_{komm}$  definiert ist, skaliert dann mit:

$$E = \frac{T_{work}}{T_{work} + T_{komm}} = \frac{T_1 P^{-1}}{T_1 P^{-1} + T_{komm}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{T_1}(T_{lat}P + T_{exc}P^{1/n})}, \quad (3.11)$$

mit problem- und hardware-spezifischen Konstanten  $T_{lat}$  und  $T_{exc}$ , wobei  $T_{lat}$  Latenzzeit und lokale Kopiervorgänge beinhaltet und  $T_{exc}$  die reine Übertragungszeit für Daten.  $T_1$  ist die Zeit, die ein einzelner Prozessor benötigt, um die notwendige Rechenarbeit zu verrichten. Asymptotisch nimmt die Effizienz also proportional zu  $P^{-1}$  ab, d.h. durch Erhöhung der Prozessorzahl läßt sich irgendwann keine Zeit mehr gewinnen (Amdahlsches Gesetz). In der Realität beobachtet man in aller Regel sogar, daß durch Erhöhung der Prozessoranzahl die Gesamtrechenzeit wieder zunimmt. Die obige Formel für die Effizienz kann ein solches Verhalten jedoch nicht wiedergeben, denn dazu müßte  $E$  asymptotisch schneller als  $P^{-1}$  abfallen. Daß dies in realen Parallelrechnern auch der Fall ist, liegt an der Beschränkung der Kommunikationsbandbreite der Hardware (obige Formel geht stillschweigend von unbegrenzter Bandbreite aus).

Auf der T3E war es jenseits von 16 Prozessoren stets günstiger eine dreidimensionale Aufteilung zu wählen, so daß die Gesamtoberfläche eines Untergebiets minimal war bei gegebener Prozessoranzahl  $P$ . Unterhalb von 16 Prozessoren lagen die Effizienzdifferenzen unterschiedlicher Aufteilungen unterhalb von 5%, was für die sehr geringen Latenz- und Kommunikationszeiten der T3E spricht. Diese Erfahrungen sind nicht auf andere Rechnerarchitekturen übertragbar. Bei Rechnertypen mit relativ hohen Latenzzeiten, wie etwa der IBM SP2, wird erwartet, daß niedrig-dimensionale Aufteilungen aufgrund des niedrigeren Vorfaktors der Kommunikationszeit zu deutlich besseren Ergebnissen führen.

### 3.3.3.2 Implementierung der Kommunikation

Der wesentliche Teil der Interprozessorkommunikation, der Austausch der Geisterkoordinaten, kann in  $2d$  Schritten realisiert werden. Dazu wird das Versenden der Koordinaten in den  $d$  Raumrichtungen serialisiert, d.h. zunächst werden, für  $d = 3$ , die Randteilchen in X-Richtung, dann in Y-Richtung und anschließend in Z-Richtung versendet. Dabei werden stets die im vorherigen Schritt empfangenen Geisterteilchen beim Versenden in die nächste Raumrichtung mitberücksichtigt. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß auch übernächste und dritt-nächste Nachbarn im kubischen Prozessorgitter die richtigen Teilchenkoordinaten für die Kanten und Ecken der Geisterzonen nach dem zweiten respektive dritten Schritt erhalten. Die Breite der Geisterzone ist dabei gerade durch den maximalen Wechselwirkungsradius  $r_{ia} + s$  gegeben, d.h. sie bilden im link-cell-Algorithmus gerade eine zusätzliche Schale von

Zellen um die inneren, lokalen Gebietszellen herum. Jeder Prozessor hat nun die vollständige Information, um alle Kräfte für seine lokalen Teilchen zu berechnen. Der Hauptnachteil dieses Kommunikationsschemas ist, daß alle Kräfte von Teilchenpaaren zwischen benachbarten Zonen doppelt ausgeführt werden, es sei denn man berechnet sie nur auf einem Prozessor und schickt die berechneten Kräfte zurück an die Nachbarprozessoren. Insbesondere bei großem Oberflächen-Volumen-Verhältnis der lokalen Domänen nimmt die doppelte Kraftberechnung einen nicht unerheblichen Teil der Rechenzeit ein und limitiert somit auch die Skalierbarkeit.

Es wurde gezeigt [124] [125], daß Koordinaten- und Kräftekommunikation bei Vermeidung von Doppelberechnungen sogar so kombiniert werden können, daß der effektive Kommunikationsbedarf insgesamt sinkt. Dieses Verfahren, welches auch innerhalb des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Simulationsprogramms in leichter Variation implementiert wurde, soll hier anhand von Abbildung 3.4 veranschaulicht werden. Die Darstellung bleibt auf 2 Dimensionen beschränkt, da die Übertragung auf 3 Dimensionen daraus ersichtlich sein sollte. In Schritt 1 der Kommunikation werden die Koordinaten der Teilchen im rechten Randgebiet in die linken Geisterzellen der rechten Nachbarn übertragen. Im zweiten Schritt, werden die Teilchen in den unteren Randzellen zu den unteren Nachbarprozessoren versendet, wobei auch die in Schritt 1 erhaltenen Geisterkoordinaten berücksichtigt werden. D.h. nach Schritt 2 hat jeder Prozessor eine halbe Schale aus Geisterzellen um sein lokales Gebiet versammelt. Nun werden die Kräfte zwischen allen durch Linien verbundenen Zellen berechnet. (Die lokalen Wechselwirkungslinien zwischen inneren Zellen eines Gebiets wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen und nur solche zwischen Rand- und inneren Zellen in Abb. 3.4 eingezeichnet.) Im Gegensatz zum rein Koordinaten-basierten Kommunikationsschema, wo nur Kräfte zwischen inneren und Geisterteilchen berechnet werden müssen, sind nun aber auch Kräfte zwischen Teilchen in bestimmten Geisterzellen, welche nun nur noch auf einem Prozessor gemeinsam vorliegen, zu berechnen. In zwei Dimensionen ist dies gerade die fett eingezeichnete Diagonale, welche die Wechselwirkungen zwischen der oberen und linken Nachbardomäne repräsentiert. Aufgrund des reduzierten, einseitigen Kommunikationsschemas, verfügen aber weder der obere noch der linke Nachbarprozessor über die notwendigen Informationen zur Berechnung dieser Wechselwirkungen. Nach vollendeter Kraftberechnung müssen die Kräfte in umgekehrter Reihenfolge wieder zurückgesendet werden (Schritte 3 und 4), wobei nach jedem Schritt die erhaltenen Kräfte zu den lokalen *und* Geisterkräften hinzuaddiert werden müssen. Am Ende hat jeder Prozessor die vollständigen Kräfte für seine lokalen Teilchen und kann die Koordinatenpropagation durchführen.

Der gesamte Kommunikationsaufwand wird durch dieses Verfahren sogar reduziert, denn

- es werden weniger Kanten und Ecken ausgetauscht. In 3 Dimensionen beträgt die Gesamtzahl der Randzellen bei  $n^3$  lokalen Wechselwirkungszellen gerade  $(n+2)^3 - n^3$ . Bei einfachem Koordinatenaustausch müssen alle Teilchen in diesen Zellen versendet werden, bei dem beschriebenen kombinierten Austausch werden jedoch  $(12n+8) - (3n+1)$  Zellen ausgespart. Bei einer für die Simulationen dieser Arbeit typischen Zellanzahl von  $3^3$  bis  $8^3$  pro Prozessordomäne sind dies immerhin  $\frac{34}{98} \approx 35\%$  bis  $\frac{79}{488} \approx 16\%$  Einsparung.
- die zusätzlichen Informationen zur Teilchenidentifizierung, in welcher Polymerkette und an welcher Stelle der Kette es sich befindet, die zur reinen Koordinateninformation hinzukommen (siehe nächste Untersektion), fallen in der Rückwärtsrichtung für die

Kräfte nicht mehr an, wodurch in der Praxis die kommunizierte Datenmenge um weitere 25% reduziert wird.

Auf der Gegenseite verbleibt lediglich die zusätzliche Addition der Kräfte die nach jeder Kraftkommunikation ausgeführt werden muß. Da diese Addition aber eine Prozessor-lokale Operation ist, die zudem relativ wenig Rechenzeit beansprucht (verglichen mit der expliziten Kraftberechnung), fällt dies kaum ins Gewicht.

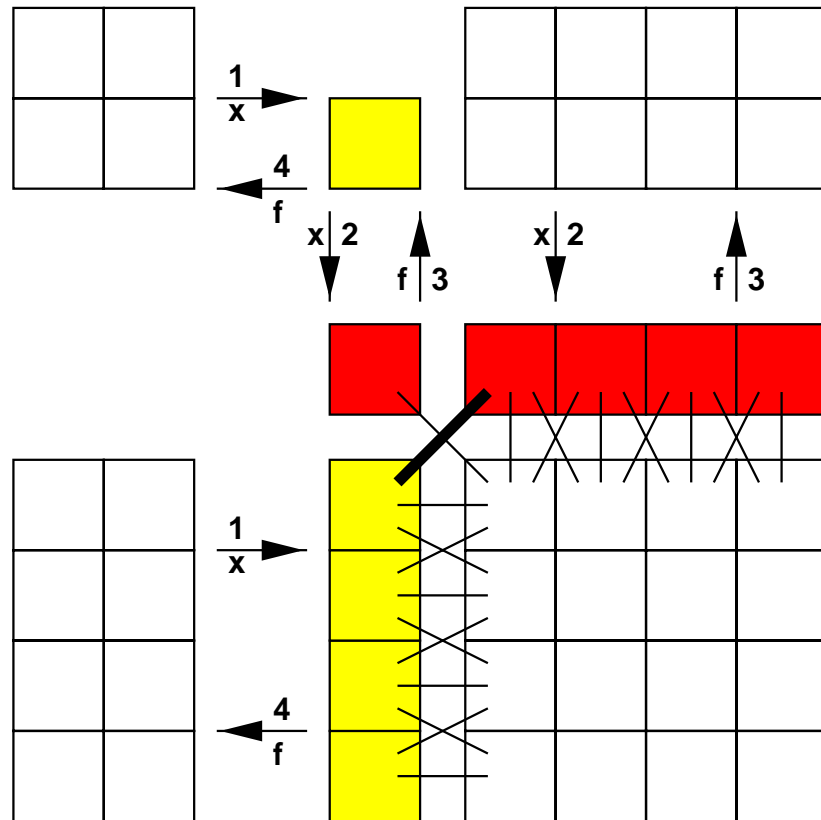


Abbildung 3.4: Kommunikationsschema zwischen benachbarten Prozessoren. Die Zahlen zeigen die Reihenfolge der Kommunikationsschritte an und die Buchstaben indizieren, welche Daten kommuniziert werden: x steht für Koordinaten und f für Kräfte.

### 3.3.3.3 Datenorganisation

Das oben beschriebene Kommunikationsverfahren läßt sich recht einfach realisieren, indem man für die periodisch gefalteten Koordinaten und Kräfte ein jeweils gemeinsames Feld für lokale und Geisterteilchen verwendet. Die Indexgrenzen sind dann dynamische Größen, die nach jeder Umverteilung der Teilchen zwischen den Prozessoren neu bestimmt werden. In Abbildung 3.5 ist die Anordnung der Koordinaten (Kräfte) innerhalb dieser Felder aufgezeigt, wie sie sich aus logischer Konsequenz des Kommunikationsschemas ergibt. Im vorderen Bereich von  $[1...nLocal]$  befinden sich die Koordinaten der  $nLocal$  lokalen Teilchen, im Anschluß von  $[nLocal + 1 ... nLocal + nGhostX]$  die Koordinaten der  $nGhostX$  vom Nachbarprozessor in

X-Richtung zugesandten Geisterteilchen, und dann folgen die Geisterteilchen aus den anderen Richtungen. Dadurch müssen lokale und Geisterteilchen in der restlichen Programmimplementierung keine weitere Sonderbehandlung erfahren und das Kopieren von Daten von einem Prozessor zum anderen kann ohne Zwischenpufferung der Daten vonstatten gehen. Letzteres ist jedoch nur möglich wenn die Nachbarprozessoren über die jeweiligen Füllstände der Felder auf den Nachbarprozessoren unterrichtet werden, damit sie wissen an welche Stelle sie ihre Geisterkoordinaten schreiben müssen. Wenn getrennte Felder für lokale und Geisterteilchen eingeführt würden, könnte dieser zusätzliche Informationsaustausch entfallen, dadurch verschiebt sich jedoch lediglich der Aufwand an andere Stelle. Auf Parallelrechnern mit hohen Latenzzeiten kann letzteres aber eventuell günstiger sein. Zusätzlich zu den Koordinatenfel-

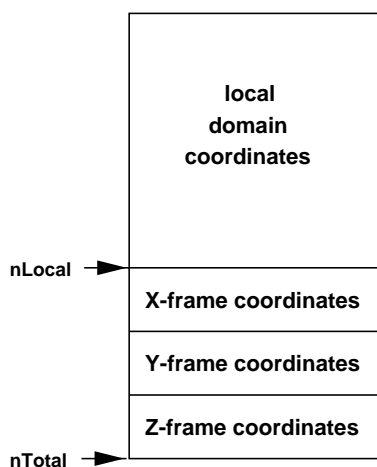


Abbildung 3.5: Arrangement der lokalen Teilchen und der Geisterteilchen im Speicher.

dern wird auch stets ein Feld mit Identifizierungsinformationen mitgeführt, welches, wie oben erwähnt, stets mitausgetauscht werden muß, damit der Nachbarprozessor weiß, um welches Teilchen es sich handelt. In diesem Feld werden Informationen zu Teilchensorte und Molekülzugehörigkeit, sowie Molekülanordnung gespeichert. Die gebundenen Wechselwirkungen werden schlicht wie ungebundene behandelt und während der Paarsuche anhand dieser Informationen mitberechnet.

Nachteilig an dieser Organisation ist die verhältnismäßige Schwierigkeit, intra-molekulare Mehrkörper-Wechselwirkungen zu simulieren, da die beteiligten Monomere nicht in einer festen Reihenfolge im Speicher vorliegen und explizit gesucht werden müssen (nicht-bindende Mehrkörper-Wechselwirkungen sind auch in seriellen Programmen schwierig zu erfassen). Letzteres läßt sich durch partielle Datenreplikation [126], welche allerdings sehr kommunikationsintensiv ist, vereinfachen. Ein Teil der Skalierbarkeit und Gesamtrechenleistung geht auf Kosten der verbesserten Modellierungsmöglichkeiten verloren.

### 3.3.4 Erzielte Rechenleistung

Um die Leistungsfähigkeit des Simulationsprogramms sowohl in Bezug auf die algorithmischen Verbesserungen, als auch auf die Skalierbarkeit der Parallelimplementierung hin zu untersuchen, wurden im wesentlichen zwei Benchmarks durchgeführt. Für die Leistungsfähigkeit des Algorithmus wurde als Standardbenchmark eine einfache Lennard-Jones Flüssigkeit an

ihrem Tripelpunkt ( $\epsilon = 1$ ,  $\sigma = 1$ ,  $m = 1$ ,  $\rho = 0.84$ ,  $T = 0.76$ ) sowohl bei einem Potential-Abschneideradius von  $r_{cut} = 2.5\sigma$  wie auch bei  $r_{cut} = 2^{\frac{1}{8}}\sigma$  (rein repulsiv) im mikrokanonischen Ensemble mit einem Zeitschritt von  $\delta t = 0.004662$  auf verschiedenen Rechnertypen simuliert. Außerdem wurde dieser Benchmark benutzt, um die Skalierbarkeit der Parallelversion auf einer CRAY-T3E zu testen.

In einem zweiten Benchmark wurde ein für diese Arbeit typisches System einer Polymer-schmelze von 1000 Ketten der Länge 100 mit den in 3.1 angegebenen Parametern bei  $T = 1.0$  und  $\delta t = 0.01$  simuliert. Wesentliche Untersuchungskriterien waren hierbei die Leistungseinbuße durch die Konnektivität der Ketten und ebenfalls wieder die Skalierbarkeit mit der Anzahl der Prozessoren.

Alle Skalierungsbenchmarks wurden dabei mit dem beschriebenen modifizierten link-cell-Algorithmus kombiniert mit in einer Verlet-Tabelle durchgeführt. Der Skin-Parameter wurde dabei stets optimal gewählt und die Verlet-Liste wurde neu aufgesetzt, wenn das Kriterium

$$\max_{i=1}^N \left\{ (X_i(t_0) - X_i(t))^2 \right\} > \left( \frac{s}{f} \right)^2$$

erfüllt war, wobei  $f = \frac{0.6n}{n+1}$ ,  $n$  die Anzahl der Wiederverwendungen der letzten Tabelle und  $s$  der optimierte Skin-Parameter ( $0.3 < s < 0.4$ ) ist. Dieses Verfahren ergibt etwa 30% geringere Verwerfungsraten, ohne die physikalischen Resultate zu beeinflussen [127], und wurde auch in anderen Benchmarks bereits verwendet [119]. Der Geschwindigkeitsvorteil gegenüber dem „harten“ Kriterium

$$\max_{i=1}^N \left| (X_i(t_0) - X_i(t))^2 \right| > \left( \frac{s}{2} \right)^2$$

liegt je nach Algorithmus zwischen 5% und 10%. Die Wiederverwendungshäufigkeit der Verlet-Tabelle lag zwischen 12 und 13 bei den Benchmarks ohne Thermostat. Mit Langevin-Thermostat (Ketten-Benchmark) sank die Anzahl der Wiederverwendungen durch den höheren Zeitschritt drastisch auf etwa den Wert 5 ab.

### 3.3.4.1 Algorithmische Varianten

In Tabelle 3.1 sind die Rechenzeiten für einen Zeitschritt, welche jeweils auf einem Prozessor auf verschiedenen Rechnertypen gemessen wurden, für verschiedene Algorithmen eingetragen. Ohne Implementierung einer Verlet-Liste erzielt der modifizierte link-cell-Algorithmus mit Unterelementeinteilung um ca. 25% bis 43% bessere Resultate gegenüber dem standard link-cell-Algorithmus. In Kombination mit einer Verlet-Liste verbleiben davon noch 5% bis 10%. Für den kleineren Abschneideradius ist der Gewinn der Unterelementeinteilung geringer, da in der Suchschleife nur wenige Abstandsberechnungen vorzunehmen sind, und daher die Paarsuche im Verhältnis zur Abarbeitung der Verlet-Tabelle noch weniger ins Gewicht fällt.

### 3.3.4.2 Skalierbarkeit

Um die Skalierbarkeit zu testen, wurde ein größeres System mit  $N = 250000$  Lennard-Jones-Teilchen und ein sehr kleines mit nur  $N = 1000$  Teilchen simuliert, das größere mit

Tabelle 3.1: Die Tabelle zeigt die Berechnungszeiten für eine Paarwechselwirkung  $t_{1, pair}$  [ $\mu s$ ] sowie den Geschwindigkeitszuwachs  $G$  (in Klammern) gegenüber dem standard link-cell-Algorithmus für den Lennard-Jones Benchmark mit Teilchenzahl  $N = 10000$  und  $r_{cut} = 2.5$  mit unterschiedlichen Paar-Suchalgorithmen auf verschiedenen Hardware-Plattformen. Legende: LC = standard link-cell, UZ = Unterelementeinteilung, Verlet = Verlet-Liste.

Algorithmus	Intel Pentium MMX/166MHz	SGI Indy MIPS R5000/150MHz	CRAY T3E DEC Alpha 21164/300MHz
LC	1.78 (1)	1.95 (1)	0.757 (1)
LC + UZ	1.24 (1.44)	1.54 (1.27)	0.547 (1.38)
LC + Verlet	0.863 (2.06)	0.995 (1.96)	0.433 (1.75)
LC + UZ + Verlet	0.785 (2.27)	0.948 (2.06)	0.405 (1.87)

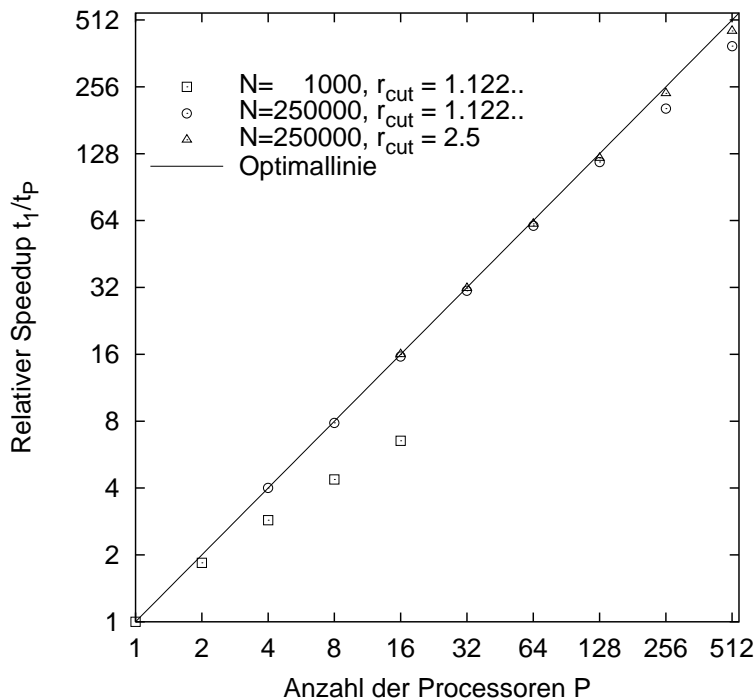


Abbildung 3.6: Steigerung der Rechengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Prozessoranzahl  $P$ .  $t_p$  ist die die Gesamtzeit pro Zeitschritt auf  $P$  Prozessoren. Das Skalierungsverhalten ist nahezu perfekt für einen Potential-Abschneideradius von  $r_{cut} = 2.5\sigma$  und ebenfalls fast linear für den kleineren Abschneideparameter  $r_{cut} = 2^{\frac{1}{8}}\sigma$  bis zu 128 Prozessoren. Das Programm skaliert auch noch für Teilchenzahlen von nur 63 pro Prozessor, wie man an dem Graph für das kleine  $N = 1000$  System erkennen kann.

beiden Potential-Abschneideradien und das kleinere nur bei dem kurzen Abschneideradius  $r_{cut} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ . In Abbildung 3.6 ist der relative Geschwindigkeitszuwachs in Abhängigkeit von der Prozessoranzahl gegenüber einem einzelnen Prozessor auf der T3E aufgetragen. Für das System mit „Produktionsgröße“  $N = 250000$  ist die Skalierung sehr gut, wobei bei kleinem Abschneideparameter die Verluste etwas schneller anwachsen. Dies ist bedingt durch den absolut gesehen kleineren Rechenzeitanteil, so daß sich die Latenzzeitverluste im Verhältnis schneller auswirken. Das kleinere System wurde simuliert, um die Latenzzeitverluste deutlich sichtbar zu machen. Doch auch hier ist zu beobachten, daß ein Umkehrpunkt, wo die Gesamtrechenzeit wieder zunimmt, bei einer Prozessorlast von nur  $N/P = 63$  Teilchen noch nicht erreicht ist. Die gute Skalierbarkeit gestattet es daher, Langzeitsimulationen für kleine und mittelgroße Systeme sehr effizient und schnell durch Erhöhung der Prozessoranzahl zu verkürzen. Skalierbarkeit für große Systeme stellt für den Gebietszerlegungsansatz überhaupt kein Problem dar.

Das Skalenverhalten, welches in Gleichung (3.11) abgegeben ist, wird durch die in Abb. 3.7 aufgetragene Prozessoreffizienz  $E = Pt_P/t_1$  gut wiedergegeben. Die Daten wurden mit dem Gesetz (3.11) gefittet, wobei zu beachten ist, daß dies eigentlich nur für große  $P$  gültig ist. Gerade für das kleine System  $N = 1000$  ist das Gesetz wohl nicht mehr erfüllt, weil für 1 bis 4 Prozessoren keine dreidimensionale Partitionierung des Simulationsvolumens möglich ist. Daher wurden hier lediglich Punkte mit  $P > 4$  gefittet. Bei den großen Benchmarksystemen mit  $N = 250000$  ist für  $P > 128$  also  $N/P < 2000$  ebenfalls mit Korrekturen aufgrund des nicht mehr perfekt skalierenden Kommunikationsnetzwerkes der T3E zu rechnen (siehe auch Abb. 3.8).

Um die zusätzlichen Verluste, bedingt durch die limitierte Skalierbarkeit des Kommunikationsnetzwerkes der T3E, sichtbar zu machen, wurde eine weitere Benchmarkserie gefahren, bei welcher die Rechenlast pro Prozessor  $N/P$  konstant gehalten wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.8 zusammengefaßt. Dort ist die für einen Zeitschritt benötigte Realzeit als Funktion der Prozessoranzahl aufgetragen und man findet lediglich ein logarithmisches Anwachsen. Dieses ist wohl auf „Kollisionen“ von Kommunikationspaketen zurückzuführen, welche dieselben physikalischen Datenpfade im Rechner nutzen, und daher seriell ausgeführt werden müssen. Im Prinzip könnte bei einer dreidimensionalen Gebietsaufteilung und der 3D-Torus-Topologie der T3E die Kommunikation vollständig parallel laufen, aber die Einbettung des Aufteilungsgitters in das Prozessornetz ist nicht immer optimal, d.h. die Prozessoren, welche räumlich benachbarte Gebiete des Simulationsvolumens berechnen, sind nicht immer nächste Nachbarn im Kommunikationsnetzwerk.

Der Benchmark der linearen Ketten (siehe Tabelle 3.2) skaliert genau wie der LJ-Benchmark mit kurzem Abschneideradius. Dies ist im Grunde auch nicht anders zu erwarten, da die Anzahl der Wechselwirkungen nahezu gleich sind. Der zusätzliche Kommunikationsaufwand durch die Konnektivitätsstruktur ist verglichen mit den Koordinaten und Kräften recht gering.

### 3.3.4.3 Vergleich mit anderen Implementierungen

In Tabelle 3.3 sind noch einmal einige Referenzzeiten  $t_{step}$  für die Berechnung eines Zeitschritts für die Lennard-Jones Benchmarks zusammengetragen, zusammen mit Angaben weiterer Autoren über andere Implementierungen desselben Benchmarks. Um die Leistungsfähigkeit der

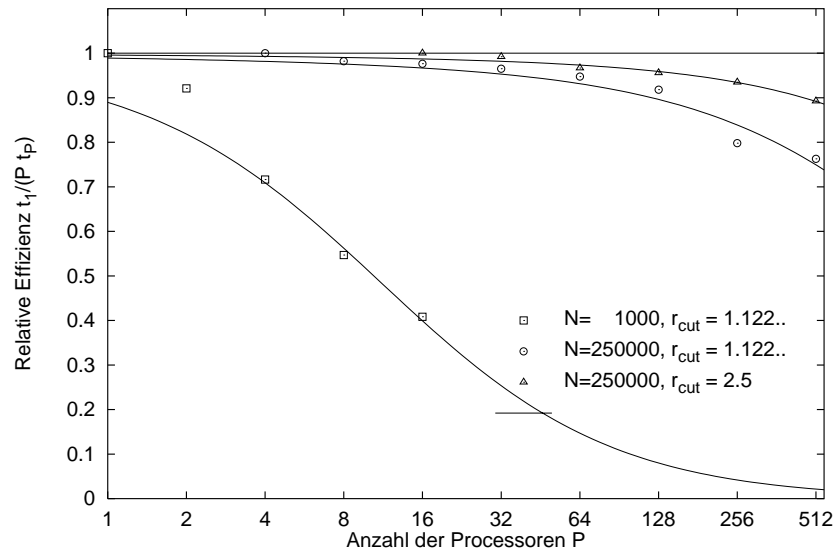


Abbildung 3.7: Benchmark LJ-Flüssigkeit auf T3E. Dargestellt ist die Effizienz  $E$  eines einzelnen Prozessors bezogen auf einen Einprozessorlauf in Abhängigkeit der Prozessoranzahl  $P$ . Die durchgezogenen Kurven genügen dem Gesetz (3.11) mit entsprechend gefitteten Parametern  $T_{lat}$  und  $T_{exc}$ . Oberhalb von  $N/P = 500$  sind die Verluste durch die Datenübertragungsrate beschränkt, während unterhalb von  $N/P = 200$  in erster Linie die Latenzzeitverluste dominieren.

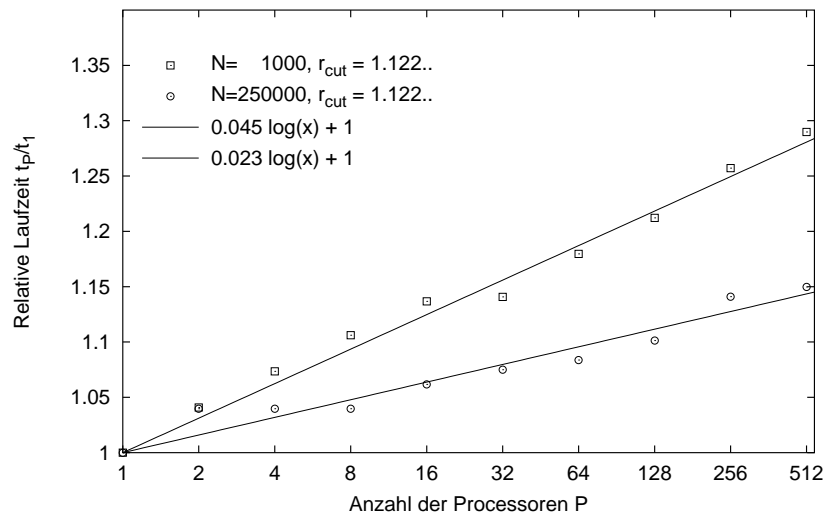


Abbildung 3.8: Benchmark LJ-Flüssigkeit auf der T3E. Dargestellt ist die Abhängigkeit der Rechenzeit für einen Zeitschritt als Funktion der Prozessorenanzahl  $P$  bei konstanter Arbeitslast  $N/P$  pro Prozessor. Die Ausführungszeit zeigt einen logarithmischen Anstieg in  $P$ , was auf die limitierte Kommunikationsbandbreite der T3E zurückzuführen ist. Die Verluste auf der T3E können durchweg als gering eingeschätzt werden.



Tabelle 3.2: Die Tabelle stellt die Berechnungszeiten für einen Zeitschritt  $t_{step}$  [ms] einer Polymerschmelze mit 1000 flexiblen Ketten mit jeweils 100 Monomeren in Abhängigkeit der Prozessoranzahl  $P$  dar.

$P$	$N/P$	$t_{step}$
8	12500	118
16	6250	60
32	3125	30
64	1562	16
128	781	10

Programme bzw. Rechnerarchitekturen beurteilen zu können, wurde wie in [128] vorgeschlagen die Zeit  $t_{1,pair}$  ausgerechnet, um eine Paarwechselwirkung zu berechnen:

$$t_{1,pair} = \frac{t_{step} \cdot P}{\frac{4}{3}\pi r_{cut}^3 \rho N}$$

Diese Zeit sollte idealerweise unabhängig von  $P$ ,  $\rho$ ,  $r_{ia}$  und  $N$  sein und daher vergleichbar für die unterschiedlichen Benchmarks und Prozessorzahlen. Die Zahlenwerte der Arbeiten von [129] [119] sind nicht unmittelbar vergleichbar, da sie auf völlig anderen Hardwareplattformen gemessen wurden. Bemerkenswert ist allerdings die Tatsache, daß die T3E mit 200 Prozessoren (was in etwa eine typische Prozessoranzahl für einen Produktionslauf ist) etwa um einen Faktor 100 schneller ist als eine Y/MP. Die Zeitdifferenz zwischen den Premieren der beiden Architekturen beträgt ziemlich genau 5 Jahre. Die Vektorprozessoren selbst haben in der gleichen Zeit ihre Leistung nur um den üblichen (nominalen) Faktor 10 gesteigert.

Direkt vergleichbar sind die Benchmarkresultate von [130], da sie ebenfalls auf der T3E für das gleiche Problem gemessen wurden, allerdings bei einem etwas größeren Abschneideradius von  $r_{cut} = 2.8$ . Es zeigt sich, daß deren Implementierung, welche zwar doppelte Kraft-Berechnung ebenfalls vermeidet, aber mit einem wesentlich ineffizienteren Kommunikationsschema arbeitet, deutlich schlechter skaliert, als die dieser Arbeit. Auch die absolute Rechengeschwindigkeit, liegt etwa 30% hinter meiner Implementierung zurück, was zum einen auf die Verwendung der Unterelementeinteilung und zum anderen auf eine bessere skalare Optimierung zurückzuführen ist. Berücksichtigt man außerdem, daß  $t_{1,pair}$  nicht wirklich unabhängig ist von  $r_{cut}$  sondern signifikant ansteigt, so beträgt der Geschwindigkeitsvorsprung sogar 50%, wie eine Vergleichsmessung bei  $r_{cut} = 2.8$  ( $t_{1,pair} = 0.373\mu s$ ) ergab !

### 3.3.5 Zusammenfassung und Ausblick

Für das Simulationsmodell dieser Arbeit wurde ein neues paralleles Molekulardynamikprogramm entwickelt, welches sowohl auf das Modell wie auch auf die hauptsächlich verwendete Rechnerarchitektur, die CRAY-T3E, optimiert wurde. Für die Berechnung kurzreichweitiger inter-molekularer Kräfte wurde mit der Unterelementeinteilung eine Erweiterung des standard link-cell-Algorithmus vorgeschlagen und erfolgreich implementiert. Gegenüber dem link-cell-Algorithmus wurde ein Geschwindigkeitsgewinn von bis zu 43% gemessen, welcher jedoch sowohl von der Reichweite der Wechselwirkung wie auch von der Rechnerarchitektur abhängt.

Tabelle 3.3: Die Tabelle gibt die Benchmarkergebnisse für eine Lennard-Jones Flüssigkeit (A:  $r_{cut} = 2.5\sigma$ , B:  $r_{cut} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ ) im Vergleich mit anderen Benchmarkwerten aus der Literatur wieder.  $N$  ist die Anzahl der Teilchen,  $P$  die Anzahl der Prozessoren,  $t_{step}$  [ms] die Gesamt-Rechenzeit für einen Zeitschritt und  $t_{1,pair}$  [ $\mu$ s] die Rechenzeit für eine Paarwechselwirkung.

Referenz	$N$	Rechnertyp	$P$	$N/P$	A		B	
					$t_{step}$	$t_{1,pair}$	$t_{step}$	$t_{1,pair}$
Diese Arbeit	1000	T3E	1	1000	-	-	4900	0.98
Diese Arbeit	1000	T3E	16	63	-	-	750	2.40
Diese Arbeit	250000	T3E	16	15625	377	0.437	85	1.09
Diese Arbeit	250000	T3E	128	1953	49.3	0.457	11.3	1.12
Diese Arbeit	250000	T3E	512	488	13.2	0.489	3.4	1.39
Diese Arbeit	250000	T3E-900	256	1953	36.2	0.335	8.7	0.90
[119]	16384	Y/MP	1	16384	227	0.251	35	0.42
[129]	$10^8$	PARAGON	3960	25253	3500	2.34	-	-
[130]	296352	T3E	8	37044	1956	0.588	-	-
[130]	296352	T3E	512	579	63	1.20	-	-
[130]	$1.2 \cdot 10^9$	T3E	512	$2.4 \cdot 10^6$	180000	1.61	-	-

Der Vorteil ist umso größer, je größer der Wechselwirkungsradius ist. Dies macht den Algorithmus insbesondere auch für andere Simulationsmodelle interessant, wo auch der attraktive Anteil der Lennard-Jones-Wechselwirkung beibehalten wird. Auch zur Behandlung des Ortsraumanteils bei der Berechnung von Coulombkräften mit PME-Methoden [131] [132] [133] dürfte der Algorithmus interessant sein, da dort die Reichweite der Ortsraumberechnungen sehr groß ist im Vergleich zu den typischen Lennard-Jones-Radien.

Die Parallelisierung wurde nach der Methode der Gebietszerlegung durchgeführt, wobei durch spezielle Kommunikationsschemata eine Doppelberechnung von Kräften vollständig vermieden und die zu kommunizierende Datenmenge gleichzeitig minimiert werden konnte. Die Konnektivitätsinformation für bindende Wechselwirkungen wurde dabei ebenfalls dynamisch verteilt, so daß auch die Speichernutzung möglichst gering blieb. Das Programm skaliert sehr gut mit der Anzahl der verwendeten Prozessoren bis zu einer lokalen Systemgröße von weniger als 500 Teilchen pro Prozessor. Letztere Eigenschaft ist von besonderer Bedeutung für Simulationen, die nicht durch die Systemgröße limitiert sind, sondern durch die physikalischen Relaxationszeiten der simulierten Prozesse. Dadurch ist es möglich, die Simulationszeit mittelgroßer (einige  $10^4$  Teilchen) Systeme effizient durch Erhöhung der Prozessoranzahl um bis zu einem Faktor 100 gegenüber einer normalen Workstation zu reduzieren. Die gewonnene Rechenzeit kann dann genutzt werden, die statistischen Fehler um einen Faktor 10 zu verbessern, Langzeiteffekte zu studieren oder gegebenenfalls, wie in dieser Arbeit, einen größeren Ausschnitt aus dem physikalischen Zustandsraum systematisch zu studieren.

# Kapitel 4

## Statik und Dynamik von Schmelzen

### 4.1 Methodik

Um Polymerschmelzen in dem Parameterbereich, in dem Verhakungen eine Rolle spielen, effizient auf dem Computer zu simulieren, bedarf es einer ausgewogenen Abstimmung des Simulationsmodells und dessen Parametern, der Auswahl des Simulationsalgorithmus und nicht zuletzt eines Abgleiches mit den leistungsspezifischen Merkmalen der Computerhardware. Damit der kettenlängenabhängige Übergangsbereich von Rouse- zu verhakter Dynamik in Computersimulationen überstrichen werden kann, muß zunächst die Packungsdichte der Monomere hinreichend hoch sein, damit die Ketten sich stark überlappen und es zur Ausbildung von Verhakungseffekten überhaupt kommen kann. Ferner soll die Simulation möglichst effizient ablaufen, um zum einen in endlicher Simulationszeit die relevante Zeitskala für Verhakungsdynamik überbrücken zu können und zum anderen natürlich eine Auswertung der Daten mit überzeugender statistischer Qualität sicherzustellen.

Gittersimulationen wie etwa mit dem Bond-Fluktuations-Modell [12, 107] erlauben eine sehr effiziente Simulation auf moderner Computerhardware aufgrund der geringen Rechenzeitanforderungen für Abstandsberechnungen und sehr einfachen Modellierung der Wechselwirkungen, verlangen aber eine Implementierung mittels Monte-Carlo (MC) Algorithmen. Die Effizienz der Monte-Carlo-Methoden hängt stark von der Akzeptanzrate für zufällig ausgewählte Bewegungen ab und diese nimmt mit zunehmender Packungsdichte rasch ab. Auf den typischerweise gewählten Simulationsgittern mit einfach kubischer Struktur ist die Akzeptanzrate bis zu einer Belegungsdichte von 0.5 noch akzeptabel. Die Packungsdichte entspricht dann in etwa dem in Kapitel 3 vorgestellten Kontinuumsmodell bei Monomerzahldichte  $\rho = 0.85\sigma^{-3}$  und auch die Verhakungslänge von ca. 30 Monomeren entspricht nahezu der des Feder-Ketten-Modells (nach [11] ist  $N_e \approx 35$ ). Durch die fluktuierende Bindungslänge zwischen benachbarten Monomeren der Ketten wird auch die zugrundeliegende Gitterstruktur hinreichend stark unterdrückt, so daß nur auf der Skala unterhalb von 2-3 Bindungsabständen die Gitterstruktur zutage tritt. Ferner lassen sich die Monte-Carlo-Algorithmen zur Simulation des Bond-Fluktuations-Modells nahezu perfekt für Vektorrechner optimieren (gegebenenfalls auch sehr gut mittels Gebietszerlegung parallelisieren), und erlauben somit auf solchen Rechnerarchitekturen eine besonders schnelle Simulation. MD-Algorithmen für Kontinuumsmodelle vektorisieren ebenfalls recht gut [118, 119], können aber spezielle schnelle Integeroperationen

auf Vektorrechnern nicht ausnutzen, so daß diese bei vergleichbaren physikalischen Parametern um fast eine Größenordnung in der Simulationsgeschwindigkeit schlechter abschneiden als das Bond-Fluktuations-Modell.

Dennoch sind bestimmte Arten der Simulation mit einem Gittermodell nur sehr schwierig bzw. garnicht durchzuführen. Etwa bei Simulationen mit variablem Simulationsvolumen, wie sie für Simulationen bei konstantem Druck oder zur Messung von elastischen Antwortfunktionen benötigt werden, wirkt sich die Gitterstruktur als extrem störend aus, da nur diskrete Volumenänderungen vorgenommen werden können. Generell sind Gittermodelle mit nicht-kontinuierlichen Potentialen ungeeignet, wenn Observablen, die explizit von den intermolekularen Kräften abhängen, wie etwa der Spannungstensor, berechnet werden sollen. Daher bleibt das Bond-Fluktuations-Modell eine gute und schnelle Methode zur Klärung spezifischer Fragestellungen, jedoch ist es kein genereller Ersatz für die wesentlich vielseitigeren Kontinuumsmodelle. Ferner bleibt der Geschwindigkeitsvorteil des Bond-Fluktuations-Modells im wesentlichen auf Vektorarchitekturen beschränkt. Auf heutigen und zukünftigen Workstationprozessoren, welche nur beschränkte Vektorlängen besitzen und in Integer- und Fließkommarechnungen nahezu gleichwertig sind, bleibt nur ein geringerer Geschwindigkeitsvorteil (ca. Faktor 2) erhalten. Dies überträgt sich auch auf die heutige Generation von Höchstleistungsrechnern, welche fast ausschließlich aus einer Vielzahl von ebensolchen Workstationprozessoren aufgebaut werden.

Aufgrund der wesentlich größeren Flexibilität des Kontinuumsmodells, insbesondere mit Hinblick auf die Messung von elastischen Antwortfunktionen in Kapitel 5, wurde dieses für alle Problemstellungen dieser Arbeit herangezogen. Zu dem vorgestellten Kugel-Feder-Modell existieren bereits zahlreiche Vorarbeiten [11, 39, 40, 108] aus denen sich die folgenden Simulationsparameter als ziemlich optimal herausgestellt haben, um Simulationen im Bereich der verhakten Dynamik durchzuführen:

Bei einer Monomerdichte von  $\rho = 0.85\sigma^{-3}$  ist die Dichte ausreichend hoch, um mit moderaten Kettenlängen ( $N > 100$ ) in den Bereich der Verhakungsdynamik vorzudringen. Außerdem ist die Dynamik noch schnell genug, um sie mit  $10^6$ - $10^8$  MD-Schritten von  $0.012\tau$  bei Kettenlängen bis zu  $N = 350$  mit heutiger Rechnerleistung in den diffusiven Bereich zu verfolgen. Die Ketten haben aufgrund der Abschirmung der Volumenausschlußwechselwirkung der Ketten mit sich selbst und untereinander in der Schmelze eine Gaußsche Statistik mit effektiver Steifigkeit  $c_\infty = 1.74$ .

Diese Erkenntnisse aus den Vorarbeiten gestatten es nun, durch den im folgenden beschriebenen Prozeß, Schmelzen nahe dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu erzeugen, ohne längere Äquilibrierungssimulationen vornehmen zu müssen.

#### 4.1.1 Erzeugung der Schmelzen

Die Ketten werden zunächst einzeln durch einen Monte-Carlo-Prozeß erzeugt. Dazu werden die Koordinaten eines Startmonomers innerhalb des Simulationsvolumens zufällig erzeugt, und die weiteren Monomere im Anschluß in einem Irrflug-Prozeß mit einer Schrittlänge von  $b = 0.97\sigma$  und einem ausgeschlossenen Rückkehrvolumen von  $\langle \mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_{i-1} \rangle^2 > 1.02\sigma^2$  für jeden weiteren Schritt erzeugt. Oberhalb der Skala von zwei Bindungslängen wird dadurch ein RW erzeugt, welcher exakt den statistischen Eigenschaften der Polymere in der dichten Schmelze entspricht. Aufgrund von zufälligen Überschneidungen der einzelnen Ketten ist das

System so noch nicht für eine MD-Simulation mit der vollen Volumenausschlußwechselwirkung (VAW) geeignet und es muß auf lokaler Skala zunächst äquilibriert werden, und zwar ohne die Gaußsche Statistik der Ketten wieder zu zerstören. Dazu wird ein weiteres Potential für den anfänglichen Volumenausschluß eingeführt:

$$V_{init}(r) = A \left( 1 + \cos \left( \frac{\pi r}{r_c} \right) \right)$$

für  $r < r_c$ , wobei  $r_c = 2^{1/6}\sigma$  gerade der Abschneidelänge des repulsiven Lennard-Jones-Potentials entspricht. Der Vorfaktor  $A$  wird nun innerhalb weniger tausend Zeitschritte von einem anfänglichen Wert von  $A = 4$  bis auf etwa  $A = 50$  hochskaliert und die Teilchen dadurch lokal auseinandergedrückt. Für nächste Nachbarn wurde sogleich das LJ-Potential verwendet, da hier der Abstand per Konstruktion bereits hinreichend groß ist. Die Reibungskonstante wurde dabei recht hoch ( $\zeta = 5.0$ ) gewählt, um die Simulation stabil zu halten. Diese Methode ist in etwa äquivalent zu der ursprünglich benutzten Methode [11], die Geschwindigkeiten in der Anfangsphase in regelmäßigen Abständen auf Null zu setzen. Für kürzere Ketten ( $N < 30$ ) ist in der Anfangsphase eine leichte Ausdehnung um etwa 5% zu verzeichnen, was jedoch nicht weiter von Bedeutung ist, da nur ein System mit Ketten dieser Länge simuliert wurde, und die Relaxationszeiten ins Gleichgewicht bei diesen Kettenlängen ohnehin relativ kurz sind. Diese systematische Drift wurde im Anschluß durch eine weitere Äquilibrierungsphase bei voller LJ-Wechselwirkung von typischerweise einigen Millionen MD-Schritten wieder korrigiert.

## 4.2 Statik einzelner Ketten

Im Verlauf der weiteren Simulationen wurden verschiedene statische Größen und deren statistische Momente gemessen, welche im wesentlichen in Tabelle 4.1 wiedergegeben sind. Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, daß es hier nicht darum geht, die statischen Eigenschaften der Ketten in der Schmelze systematisch aus den Daten zu bestimmen. Dies ist in Vorarbeiten geschehen [11] und daher als bekannt vorauszusetzen. Es geht also in erster Linie darum, die korrekte Äquilibrierung der Schmelzen herauszustellen, als Grundlage für alle weiterführenden Simulationen und Betrachtungen.

$M/N$	$t_{avg}/t_{relax}$	$\langle R_G^2 \rangle$	$\langle R_e^2 \rangle$	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_G^2 \rangle}$	$\frac{\langle R_e^4 \rangle}{\langle R_e^2 \rangle^2}$	$\langle \lambda_{G,1} : \lambda_{G,2} : \lambda_{G,3} \rangle$	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{(N-1)\langle b_0^2 \rangle^{1/2}}$
3200/25	30000/20000	6.28	37.9	6.04	1.51	1 : 2.8 : 12.9	1.64
1600/50	40000/20000	13.3	80.2	6.03	1.56	1 : 2.5 : 12.5	1.70
5000/100	50000/20000	27.8	167	6.01	1.60	1 : 2.8 : 12.3	1.75
2500/200	70000/30000	57.3	340	5.93	1.61	1 : 2.7 : 11.9	1.77
120/350	$1.5 \cdot 10^6$	98.5	590	5.99	1.65	1 : 2.7 : 11.9	1.75
300/400*	200000/20000	115	705	6.13	1.63	1 : 2.7 : 12.5	1.75
500/700	200000/30000	199	1205	6.05	1.64	1 : 2.7 : 12.2	1.77

Tabelle 4.1: Statische Observablen zu Form und Ausdehnung der Ketten für alle simulierten Systemgrößen. Das mit \* gekennzeichnete System wurde mit dem Cosinus-Potential für den Volumenausschluß simuliert. Alle Angaben in LJ-Einheiten.

Wie zu erwarten, ist zwischen dem Quadrat des mittleren Endenabstandes  $\langle R_e^2 \rangle$  sowie dem Quadrat des Gyrationradius  $\langle R_G^2 \rangle$  und der Kettenlänge  $N - 1$  ein nahezu linearer Zusammenhang festzustellen. Tendenziell ist zu beobachten, daß das Quadrat der Kuhnschen Segmentlänge  $\langle b_K^2 \rangle$  mit der Kettenlänge etwas zunimmt, jedoch ab etwa  $N = 100$  konstant bleibt. Oberhalb nimmt sie einen Wert von  $\langle b_K^2 \rangle = 1.75(2)\sigma^2$  an und steht innerhalb der Fehler im Einklang mit dem bisher bekannten Wert von  $1.74(2)\sigma^2$ .

Ein genauerer Nachweis des Gaußschen Charakters der Ketten ist durch die Bestimmung höherer Momente der Endenabstandsverteilungen und des Gyrationstensors

$$\underline{\mathbf{G}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_{cm}) \otimes (\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_{cm})$$

möglich, sowie aus den einzelnen Eigenwerten  $\lambda_{G,i}$  des Gyrationstensors. Für Gaußsche Ketten erwartet man ein Kumulantenverhältnis  $\langle R_e^4 \rangle / \langle R_e^2 \rangle^2 = 5/3$ , ein Verhältnis von  $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle = 6$  und für die Erwartungswerte der Eigenwerte von  $\underline{\mathbf{G}}$  ein Verhältnis von  $1 : 2.5 : 11.8$  [134]. Die Spur von  $\underline{\mathbf{G}}$  ist gerade gleich  $\langle R_G^2 \rangle$ . Für unsere Systeme sieht man für das Kumulantenverhältnis eine leicht fallende Tendenz, was wieder auf die im Verhältnis zur Persistenzlänge zu kleine Kettenlänge zurückzuführen ist. Analog erkennt man aus Eigenwerten von  $\underline{\mathbf{G}}$ , daß die kurzen Ketten leicht überstreckt sind im Vergleich zu einem idealen Irrflug. Zwei kleine Ausreißer liegen im System  $N = 200$  und  $N = 400$  (Cosinus-Potential) vor. Alle anderen gemessenen Werte sind im Rahmen statistischer Fluktuationen mit den theoretischen Erwartungswerten kompatibel, lediglich das Kumulantenverhältnis ist im Durchschnitt ein wenig geringer als 1.67 und die Asphärizität der Ketten ist im Durchschnitt etwas größer ( $1 : 2.7 : 12.5$ ). Insgesamt können die Abweichungen von der idealen Gaußschen Statik als gering erachtet werden und sollten die Dynamik der Ketten nicht meßbar stören.

Die Abmessungen der Simulationsbox sind für alle Systeme größer als der dreifache Gyrationradius der Ketten und daher groß genug, damit die Ketten nicht über die periodischen Ränder der Simulationszelle hinaus miteinander wechselwirken. Um das Gewicht auf längere Simulationszeiten zu legen, hätte man einige der Systeme durchaus kleiner wählen können. Da die Systeme aber als Grundlage für spätere Netzbildung benutzt werden sollten, erschien es günstiger das Gewicht auf die Größe statt auf die Gesamtsimulationszeit zu legen. Das System  $N = 350$  jedoch war auf Optimierung der Gesamtlaufzeit ausgelegt und wurde von G. Grest (Fa. Exxon, USA) simuliert, der mir in freundlicher Zusammenarbeit seine Trajektorien- und enddaten zur Auswertung zur Verfügung stellte. Die Simulationszeiten waren ausreichend, um bei den kurzen Kettenlängen ( $N = 25, 50, 100$  und  $N = 350$ !) bis in die Diffusionsbewegung der Ketten zu gelangen und bei allen anderen bis weit in das Verhakungsregime hinein.

Zwei Schmelzen mit  $N = 100$  und  $N = 400$  wurden nicht mit dem Lennard-Jones-Potential simuliert, sondern mit dem in Kap. 3 beschriebenen speziellen Soft-Core-Potential, so daß sich hier die Ketten durchdringen konnten. Diese Systeme dienten in erster Linie dazu, Vorhersagen des renormierten Rouse-Modells [94] [18] für  $t \ll \tau_R$  zu testen und sie im direkten Vergleich zu undurchdringbaren Ketten auf anisotrope Monomerbewegung zu untersuchen.

### 4.2.1 Einzelketten-Struktur und statische Rouse-Modenanalyse

Die gemessenen Formvariablen lassen den Schluß auf eine Gaußsche Statistik der Einzelketten zu, jedoch kann durch die Messung der Strukturfunktion der einzelnen Kette,

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{X}_j) \right\rangle, \quad (4.1)$$

die Gaußsche Struktur der Ketten auf jeder Längenskala untersucht und verifiziert werden.

Für die sphärisch gemittelte Größe  $S(|\mathbf{Q}|) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega S(|\mathbf{Q}|, \Omega)$  kann die Funktion für eine Gaußsche Kette explizit berechnet werden und man erhält den Verlauf (Debye-Funktion)

$$S(|\mathbf{Q}|) = N \frac{2}{x^2} (e^{-x} - 1 + x) \quad (4.2)$$

mit der Skalenvariablen  $x = \mathbf{Q}^2 \langle R_G^2 \rangle$ . Interessant ist die Asymptotik von  $S(|\mathbf{Q}|)$  für kleine und große Streuvektoren: Für  $Q \rightarrow 0$  verhält sich  $S(|\mathbf{Q}|)$  wie  $N (1 - \mathbf{Q}^2 R_G^2/3)$ , was in Streuexperimenten gerne ausgenutzt wird, um Gyrationradien zu berechnen. Für große  $Q$  nimmt  $S(\mathbf{Q})$  die Form eines einfachen Potenzgesetzes  $S \propto Q^{-2}$  an, was einer fraktalen Struktur mit Fraktaldimension  $D_F = 2$  entspricht. Für Ketten aus endlich großen und endlich vielen Streuzentren gibt es natürlich ein maximales  $Q_{max} \approx 2\pi/b_K$  für das die Gaußsche Statistik nur gelten kann.

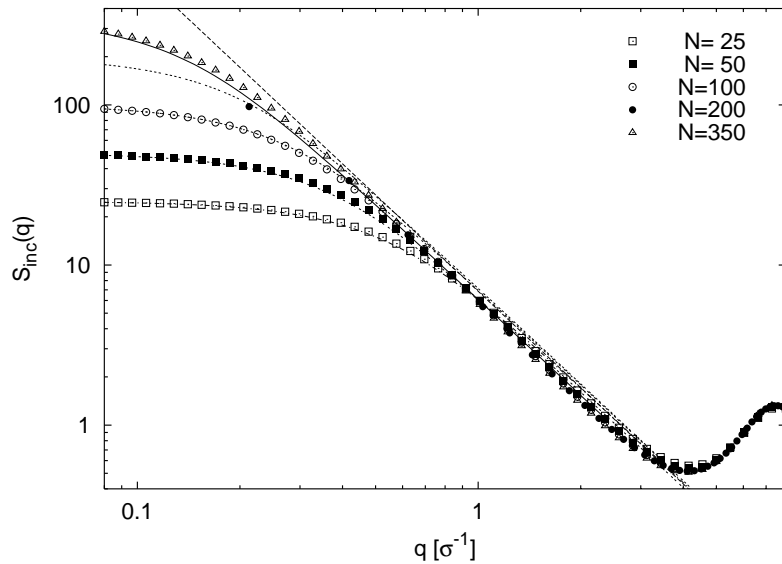


Abbildung 4.1: Inkohärente statische Strukturfunktion der Einzelketten in der Schmelze. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der Debye-Funktion (4.2) mit dem direkt gemessenen  $\langle R_G^2 \rangle$  als Eingabeparameter.

In der Abbildung 4.1 sind die Strukturfunktionen für alle simulierten Kettenlängen aufgetragen, die Form der Kurven ist in allen Fällen mit der theoretisch erwarteten in Einklang (für  $R_G^2$  wurden die direkt gemessenen Werte eingesetzt). Eine noch bessere Übereinstimmung

kann erzielt werden, indem man  $R_G^2$  aus einem Marquard-Levenberg-Fit bestimmt, wie es im Prinzip bei Experimenten üblich ist. Die daraus erhaltenen Schätzwerte für  $R_G^2$  liegen alle etwa um ca. 10% höher als die direkt gemessenen. Dieser systematische Fehler bei der Verwendung von (4.2) sollte bei der Interpretation experimenteller Daten berücksichtigt werden.

Die Strukturfunktionen fallen kettenlängenunabhängig im mittleren  $Q$ -Bereich ( $4\pi^2/R_G^2 < Q^2 < 4\pi^2/1.75\sigma^2$ ) wie erwartet aufeinander mit einem algebraischen Abfall  $\propto Q^{-2}$ , und bei etwa  $Q \approx 2\pi/b = 7\sigma^{-1}$  sieht man den mittleren Abstand benachbarter Monomere in der Strukturfunktion.

Eine alternative Art, die innere Struktur der Ketten zu testen, ist die Transformation auf Rouse-Koordinaten  $\mathbf{Y}_p$  aus Kapitel 2, denn die Statik des Rouse-Modells ist ja gerade gleich die einer Gaußschen Kette. Die Erwartungswerte der Quadrate der Rouse-Moden sollten sich für kleines  $p$  (bei endlichen Ketten) gerade wie

$$\langle \mathbf{Y}_p^2 \rangle = \frac{1}{2\pi} R_e^2(N)/p^2 \quad (4.3)$$

verhalten. Die Erwartungswerte  $\langle \mathbf{Y}_p^2 \rangle$  der Rouse-Moden für den Fall freier Kettenenden (Cosinus-Transformation) sind in Abbildung 4.2 aufgetragen und man erkennt deutlich die gute Übereinstimmung mit der Dispersionsrelation (4.3). Für höhere Moden sieht man eine leichte Abweichung der Moden zu kleineren Werten hin. Diese ist bereits in anderen Simulationen [11] festzustellen, und liegt nicht an dem für diskrete Ketten beschränkten Gültigkeitsbereich von Formel (4.3), denn eine explizite Verwendung von Gleichung (2.14) führt auf eine Korrektur in die entgegengesetzte Richtung (vgl. Verlauf der diskreten Dispersionsrelation in Abb. 4.2). Die Abweichung ist daher auf die nicht perfekte Gaußsche Struktur der Ketten auf kurzen Längenskalen zurückzuführen, die sich bereits in den zu kleinen Werten für die Steifigkeit  $c_\infty$  oder des Kumulantenverhältnisses  $\langle R_e^4 \rangle / \langle R_e^2 \rangle^2$  bei kurzen Ketten äußerte.

Das zu dem  $Q^{-2}$  analoge Skalenverhalten  $p^{-2}$  ist nicht weiter verwunderlich, da  $p$  im Grunde mit  $Q$  in der Strukturfunktion gleichgesetzt werden kann. Schließlich ist die Rouse-Transformation nichts anderes als eine diskrete, endliche Fouriertransformation mit Endenkorrekturen, welche aber nur für kleine  $p$  (große Wellenlängen) ins Gewicht fallen.

#### 4.2.2 Dichteverteilungsfunktion

Neben den statischen Einzelketteneigenschaften wird die Struktur der Schmelze noch maßgeblich durch den Volumenausschluß der Ketten untereinander bestimmt. Dieser sorgt bei einer entsprechend hohen Dichte für eine Nahordnung der Monomere wie in einer dichten Flüssigkeit. Diese kann über die kohärente statische Strukturfunktion  $S_{coh}(k)$  (analog zu (4.1), aber die Summation läuft über alle Monomere im System) gemessen werden.  $S_{coh}(k)$  ist gerade gleich der fouriertransformierten Radialverteilungsfunktion der Monomere,  $g(r) - 1$ . Sie ist nahezu unabhängig von der Kettenlänge und in Abb. 4.3 sowohl für die Ketten mit Lennard-Jones-Volumenausschluß und Soft-Core-Potential vergleichend dargestellt. Man sieht, daß auch hier, abgesehen von einer um den Faktor 2.5 höheren Kompressibilität der Soft-Core-Ketten, kein qualitativer Unterschied besteht.

Aufgrund der nahezu äquivalenten Statik der Soft-Core- und LJ-Ketten sollten sich die Ketten gemäß dem Schweizerschen Ansatz für die Memory-Funktion in der verallgemeinerten



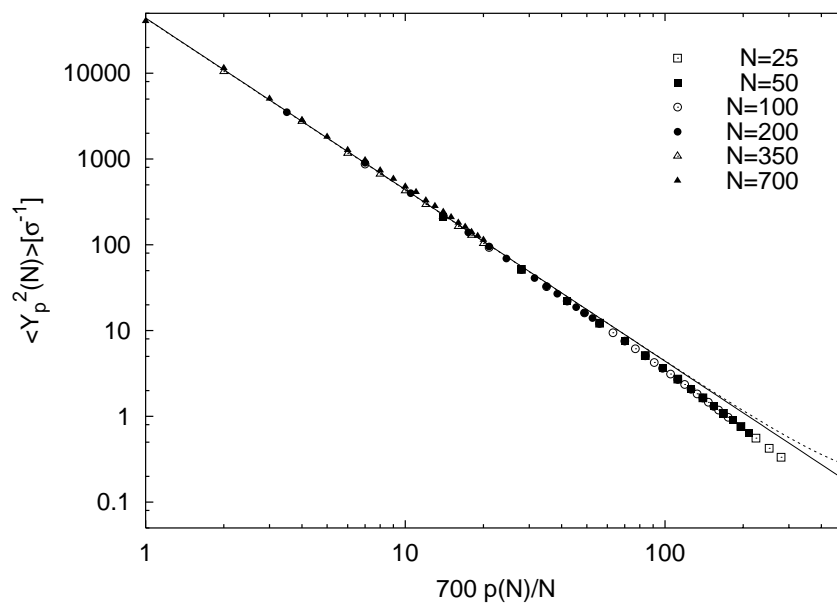


Abbildung 4.2: Log-log-Darstellung der Erwartungswerte der Quadrate der Rouse-Moden  $\langle Y_p^2 \rangle$  in Abhängigkeit von  $p$ . Die Modenzahl  $p(N)$  wurden mit  $700/N$  skaliert, da  $N = 700$  die größte simulierte Kettenlänge war, so daß alle Erwartungswerte auf der Dispersionskurve für  $N = 700$  zu liegen kommen. Die durchgezogene Gerade entspricht der Rouse-Dispersions-Relation im Kontinuumslimes ( $\propto p^{-2}$ ) und die gestrichelte Linie stellt die Abweichung davon im diskreten Rouse-Modell dar.

Langevin-Gleichung qualitativ ähnlich verhalten. Ist dies nicht der Fall, so erscheint bereits der mikroskopische Ansatz für die Memory-Funktion in dieser Theorie unvollständig.

Nach der Verifikation der statischen, Gaußschen Struktur der Ketten in den Simulationsschmelzen kann nun eine Interpretation der Dynamik der Schmelzen unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen erfolgen.

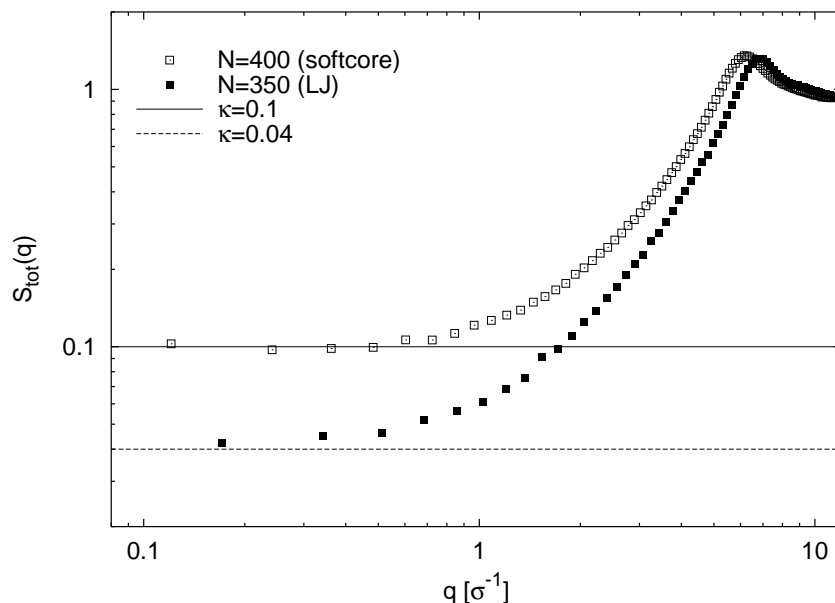


Abbildung 4.3: Kohärente statische Strukturfunktion des Gesamtsystems.  $S_{tot}(0)$  ist proportional zur Kompressibilität des Systems. Außer in der Kompressibilität,  $\kappa$ , unterscheiden sich Lennard-Jones und Soft-Core-Ketten nur geringfügig.

## 4.3 Dynamik dichter Schmelzen

### 4.3.1 Schwerpunktbewegung

Zunächst soll die Schwerpunktbewegung

$$g_3 = \left\langle (X_{cm}(t) - X_{cm}(0))^2 \right\rangle = \left\langle \left( \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N X_m(t) - \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N X_m(0) \right)^2 \right\rangle$$

der Ketten betrachtet werden, welche in Abbildung 4.4 für alle Systeme aufgetragen ist. Im Limes  $t \rightarrow \infty$  ist die Bewegung der Ketten diffusiv, d.h. man erwartet generell den Zusammenhang  $g_3(t \rightarrow \infty) = 6Dt$ . Die Diffusionskonstante kann aus der Abbildung aus dem Verhalten für große Zeiten extrapoliert werden (siehe Tab. 4.2). Für kurze Zeiten ist die Schwerpunktbewegung absolut betrachtet schneller, zeigt aber ein subdiffusives Zeitverhalten mit einem kontinuierlich anwachsenden Exponenten kleiner als 1. Dies widerspricht dem reinen Rouse-Modell, da nach diesem Modell die Schwerpunktbewegung für alle Zeiten rein

diffusiv sein sollte, nicht nur im Limes langer Zeiten. Ein solches subdiffusives Verhalten wird vom renormierten Rouse-Modell [18] [94] theoretisch vorhergesagt und kann in erster Linie als dynamischer Korrelationslocheffekt interpretiert werden. Nach dem renormierten Rouse-Modell sollten sich die Schwerpunkte der Ketten nur proportional zu  $t^{3/4}$  für kurze Zeiten bewegen. Das Zeitfenster, in welchem dieser dynamische Exponent beobachtet werden soll, ist nach dieser Theorie sowohl von der Kettenlänge, wie auch von Dichte  $\rho$  und Temperatur  $T$  abhängig. Die Simulationsdaten, insbesondere für die größeren Kettenlängen, sind mit einem anfänglichen Exponenten von  $3/4$  vereinbar (gesehen wird eher  $t^{0.8}$ ). Allerdings ist das Zeitfenster, in dem er beobachtet werden kann, bei den längeren Ketten recht klein, da dort Verhakungseffekte die Dynamik sehr schnell dominieren. Bei den kürzeren Ketten ( $N = 25$  und  $N = 50$ ) sowie den Ketten mit Cosinus-Potential ( $N = 400^*$ ) ist die Zeitskala auf der der Übergang zum diffusiven Verhalten stattfindet in etwa proportional zur Rouse-Zeit, was im Einklang mit dem renormierten Rouse-Modell steht.

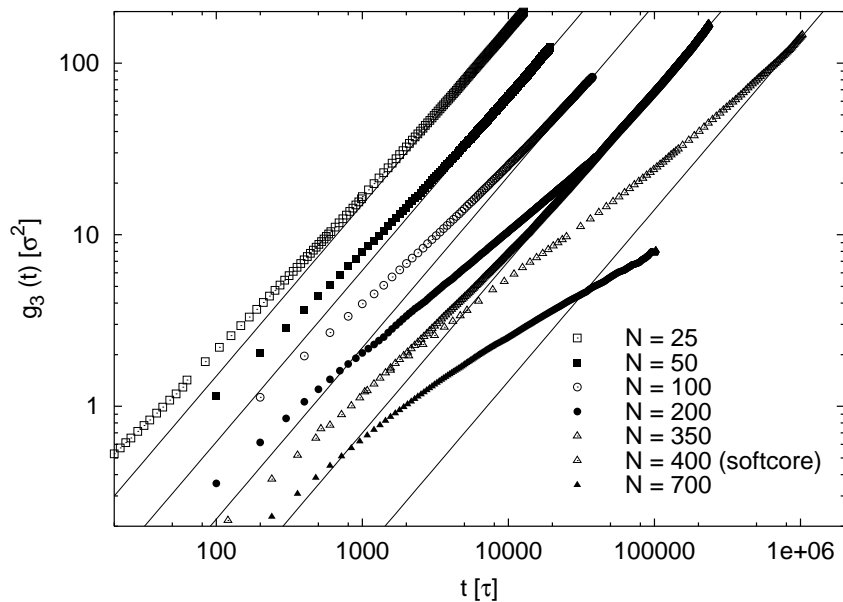


Abbildung 4.4: Verschiebungsquadrate der Kettenschwerpunkte. Das System der Kettenlänge  $N = 400$  wurde ohne Topologieerhaltung (siehe Text) simuliert.

Eine anschauliche Erklärung dieses subdiffusiven Verhaltens ist etwa folgende: Auf einer extrem kurzen Zeitskala ( $t < 1\tau$ ) bewegen sich die Monomere nahezu ungestört in ihrem (sehr kleinen) freien Volumen. Daher bewegt sich der Schwerpunkt zunächst sehr rasch (fast ballistisch). Damit der Schwerpunkt sich dann weiterbewegen kann, muß die Kette sich kooperativ mit den umgebenden Ketten bewegen, d.h. sie muß andere Ketten verdrängen, die dann ihren alten Platz einnehmen müssen. Dieser Sachverhalt ist auch bei einfachen Flüssigkeiten als Korrelationslocheffekt bekannt, nur ist er dort viel ausgeprägter, da das Korrelationsloch, die Gesamtdichte abzüglich der Dichte des Testteilchens, sehr viel tiefer ist. Auf einer Skala der Größenordnung des Gyrationradius der Ketten betrachtet ist dieses Dichteloch bei langen Ketten zwar recht breit, aber dafür nicht sehr tief (es befinden sich  $\propto N^{1/2}$  andere Ketten innerhalb des Gyrationradius einer Kette). Die Kette muß also gegen diesen verhältnismäßig flachen Dichtegradienten ihrer selbst ankämpfen, wodurch die Bewegung subdiffusiv wird.

$N$	$D$	$D$ (Ref. [11])	$D_R(\zeta = 17.5\tau^{-1})$	$D_R(\zeta_1(N))$
10	-	6.3	5.7	?
20	-	3.1(2)	2.85	?
25	2.4(3)	2.2(2)	2.28	2.28
50	1.0(1)	0.8(1)	1.12	1.05
100	0.37(4)	0.28(5)	0.59	?
200	-	0.06	0.29	?
350	0.023(3)	-	0.16	?
400*	0.12(2)	-	0.14	0.125

Tabelle 4.2: Extrapolierte Diffusionskonstanten für verschiedene Kettenlängen. Einheiten in  $10^{-3}\sigma^2/\tau$ .  $D_R$  ist die entsprechende Rouse-Diffusionskonstante für die Kettenlänge. Sie wurde einmal für festes  $\zeta = \zeta(N = 25)$  und variables  $\zeta(N)$  berechnet.  $\zeta(N)$  wurde aus dem anfänglichen Zerfall der Rouse-Moden-Autokorrelationsfunktionen bestimmt (siehe Abschnitt 4.3.3). Das mit \* gekennzeichnete System wurde mit Kettendurchdringung simuliert.

Dies macht sich zum Beispiel in der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion der Ketten (GAKF) durch ein negatives Vorzeichen unmittelbar nach dem raschen anfänglichen Abfall der Funktion bemerkbar, da die effektive Rückstellkraft, welche in erster Näherung proportional ist zum Dichtegradienten, versucht, das Teilchen in seine alte Position zurückzubewegen. Um dies zu veranschaulichen, wurden für zwei Kettenlängen ( $N = 25$  mit und  $N = 100^*$  ohne Topologieerhaltung) die Instantangeschwindigkeiten ( $N = 25$ ) der Kettenschwerpunkte im Abstand von  $0.06\tau$  über eine Zeitspanne von  $5000\tau$  gespeichert bzw. die mittleren Geschwindigkeiten aus der Differenz der Schwerpunktkoordinaten bei größeren Zeitabständen ( $\Delta t = 100\tau$  bei insgesamt  $30000\tau$ ) aus den gespeicherten Trajektorien berechnet ( $N = 100$ ) und daraus die GAKF berechnet. In den Abb. 4.5 und 4.6 sind sowohl die (unnormierte) GAKF wie auch das Integral (Summe bei den mittleren Geschwindigkeiten aus  $N = 100$ ) über die GAKF dargestellt. Man sieht bei  $N = 25$  deutlich den sehr raschen Abfall für Zeiten  $t < 1\tau$  und danach ein sehr breites flaches Minimum bei leicht negativer, nur sehr langsam verschwindender Korrelation. Bei  $N = 100$  ist der Kurzzeitbereich ausgemittelt und daher nicht mehr erkennbar. Das Integral über die GAKF zeigt einen ausgeprägtes Maximum beim Nulldurchgang der GAKF und einen langsamen Abfall auf einen Plateauwert. Im Limes  $t \rightarrow \infty$  sollte das Integral (Summe) der GAKF gerade gegen den Diffusionskoeffizienten konvergieren. Bei der aus den mittleren Geschwindigkeiten berechneten GAKF läßt sich die *Summe* über die GAKF ebenfalls als effektive Diffusionskonstante, zumindest für große Zeiten, deuten (siehe Anhang B). Der sich abzeichnende Plateauwert in den Abbildungen hat jedoch nichts mit dem wahren Wert der Diffusionskonstante zu tun, sondern ist als Folge der zunehmend verrauschten Statistik der GAKF bei größeren Zeiten anzusehen. Die tatsächliche Diffusionskonstante liegt noch um etwa einen Faktor 6 (für  $N = 25$ ) bzw. 8 (für  $N=100$ ) unter dem scheinbaren Plateau. Die Ergebnisse sind daher nur für kürzere Zeiten quantitativ richtig, eignen sich also nicht für eine akkurate Bestimmung  $D_{eff}(t)$  für alle Zeiten.

Die verlangsamte Schwerpunktbewegung steht in Einklang mit den Vorhersagen des renormierten Rouse-Modells [18] [94], welches die Verlangsamung der Rouse-Bewegung durch die Bewegung der umgebenden Ketten in erster Näherung (das Relaxationsverhalten der Matrix-Ketten wird als Rouse-artig angenommen) berücksichtigen. Die von Schweizer [18] gemachte Aussage, daß die Bewegung der einzelnen Monomere dabei ebenfalls verlangsamt wird, wird

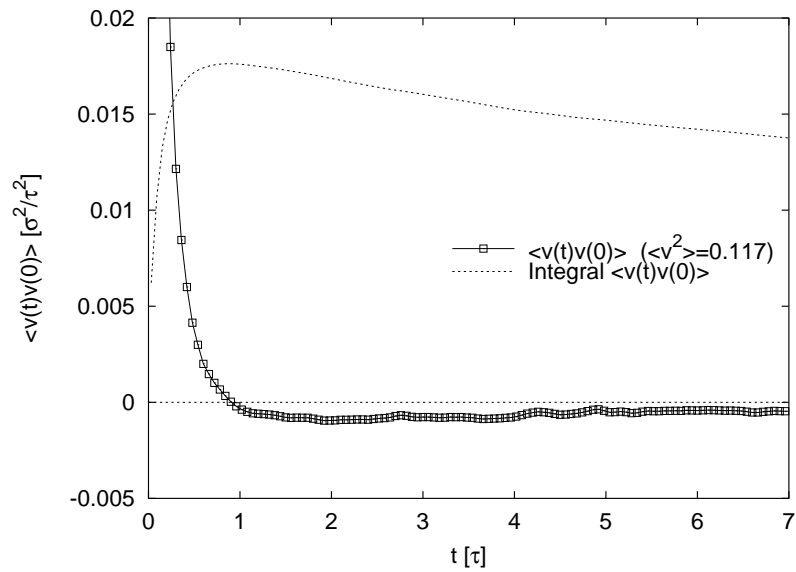


Abbildung 4.5: Unnormierte GAKF der *instantanen* Schwerpunktgeschwindigkeiten von Ketten der Länge  $N = 25$ . Oberhalb von  $t > 1\tau$  sieht man den Effekt eines sehr breiten und weichen Korrelationsloches. Das Integral über die GAKF ergibt gerade die effektive Diffusionskonstante.

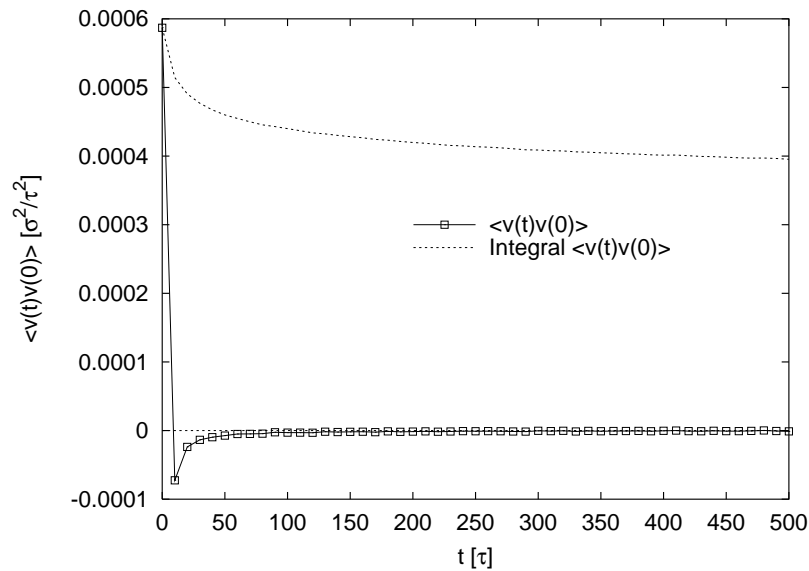


Abbildung 4.6: Unnormierte GAKF der *mittleren* Schwerpunktgeschwindigkeit nach Zeiten von  $10\tau$  für Ketten der Länge  $N = 100$  (ohne Topologieerhaltung). Die Summe über die Zeiten 0 bis  $t$  multipliziert mit  $\Delta t = 10\tau$  ergibt dann gerade wieder die effektive Diffusionskonstante (zumindest für große Zeiten). Die Y-Achse muß daher für die summierte GAKF um einen Faktor 10 skaliert werden. (Siehe Anhang B.)

dagegen nicht beobachtet (siehe nächster Abschnitt).

Bei den undurchdringbaren Ketten führen die Verhakungen jedoch zum Einsetzen einer signifikanten Verlangsamung bei  $\tau_{e,g_3} \approx 1500 \pm 100\tau$  (bestimmt aus der Übergangszeit von  $t^{0.8}$  zu  $t^{0.5}$  für  $N = 700$ ), weshalb die Betrachtung längerer (undurchdringbarer) Ketten zur weiteren Überprüfung des renormierten Rouse-Modells nicht weiterhilft. Es ist aber festzustellen, daß auch die Ketten mit Soft-Core-Potential die Schwerpunktverlangsamung aufweisen, jedoch keinerlei Verhakungseffkten unterliegen und daher ideal geeignet sein müßten, die Vorhersagen des renormierten Rouse-Modells zu überprüfen. Aus diesem Grunde wurden die zwei Systeme ( $N = 100, 400$ ) ohne Topologieerhaltung simuliert und von diesen das System mit  $N = 100$  außerdem noch bei einer deutlich geringeren Temperatur von  $T = 0.75$ . (Zum Vergleich: Der Glasübergangspunkt liegt etwa bei  $T_G \approx 0.5$ .)

Die Abbildungen 4.4 und 4.9 zeigen  $g_3$  in diesen Systemen, und man erkennt deutlich den subdiffusiven Bereich für  $N = 400$ , welcher aufgrund der reduzierten Temperatur bei  $N = 100$  und  $T = 0.75$ , wie zu erwarten, zeitlich weiter ausgedehnt ist. Die effektiven Exponenten liegen jedoch etwas über dem Wert von  $3/4$  bei etwa  $0.80(2)$ .

#### 4.3.1.1 Bestimmung der Verhakungslänge aus $g_3(t)$

Das Reptationsmodell sagt für die Zeitskala zwischen  $\tau_e \propto N_e^2$  und  $\tau_R \propto N^2$  einen dynamischen Exponenten von  $1/2$  voraus. Für das System mit  $N = 350$  ist hier eine deutliche Verlangsamung der Schwerpunktbewegung festzustellen und sie erreicht bei  $N = 700$  mit einem effektiven Exponenten von  $t^{1/2}$  den vom Reptationsbild bzw. den auch aus der Schweizerischen Modenkopplungstheorie vorhergesagten Wert. Die Systeme mit  $N = 100$  und  $N = 200$  zeigen ebenfalls eine spürbare Verlangsamung, nicht aber das System  $N = 400$  ohne Topologieerhaltung. Kremer und Grest [11] haben abgeschätzt, daß man Ketten von mindestens 10 Verhakungslängen  $N_e$  benötigt, um dieses Regime deutlich sehen zu können, sonst diffundieren die innersten Segmente der Ketten zu schnell aus der effektiven Röhre der umgebenden Ketten hinaus. Mit dem in [11] bestimmten Wert für  $N_e = 35$  liegt das System mit  $N = 350$  gerade an dieser Schwelle. Bei  $N = 700$  hat man ca.  $20 N_e$ , so daß man deutlich über diesem Schwellwert liegt und Relaxationsprozesse, wie z.B. Konturlängenfluktuationen des primitiven Pfades, scheinen eine geringere Rolle zu spielen.

Bestimmt man die Übergangszeit  $\tau_e$  aus  $g_3$  kürzerer Ketten ( $N = 200$  und  $N = 350$ ), so liegen diese geringfügig (ca.  $100 - 200\tau$ ) über dem aus  $N = 700$  ermittelten Wert. Dies ist verständlich, da zusätzliche Relaxationsprozesse die Monomerbewegung beschleunigen, was im Reptationsbild durch eine etwas verbreiterte Röhre interpretiert werden kann. In diesem Sinne ist der Wert von  $\tau_e(g_3) = 1500 \pm 100\tau$  (aus  $N = 700$ ) durchaus mit dem in Vorarbeiten (mit kürzeren Ketten  $N \leq 200$ ) bestimmten Wert von  $\tau_{e,old} \cong 1800\tau$  verträglich.

#### 4.3.2 Bewegung einzelner Monomere

Neben der reinen Schwerpunktbewegung ist gerade die Bewegung einzelner Monomere der Ketten von besonderem Interesse, insbesondere der Befund einer eventuell anisotropen Bewegung, wie sie im Reptationsbild angenommen wird. Daher wurden die Verschiebungsquadrate der innersten und äußersten Monomere sowohl im Schwerpunktsystem des ganzen Ensembles,

wie auch im Schwerpunktsystem der einzelnen Ketten untersucht:

$$g_{1,n}(t) = \langle (\mathbf{X}_n(t) - \mathbf{X}_n(0))^2 \rangle$$

$$g_{2,n}(t) = \langle (\mathbf{X}_n(t) - \mathbf{X}_{n,cm}(t) - \mathbf{X}_n(0) + \mathbf{X}_{n,cm}(0))^2 \rangle$$

Diese sind für die verschiedenen Systeme in den Abbildungen 4.7 und 4.8 aufgetragen. Nach dem Rouse-Modell erwartet man für beide Größen einen Anstieg  $\propto t^{1/2}$ , welcher auch für alle Systeme bei kurzen Zeiten deutlich sichtbar ist. Eine nach dem renormierten Rouse-Modell vorhergesagte Verlangsamung der Bewegung bei kurzen und mittleren Ketten  $N = 25$  und  $N = 50$  sowie der durchdringbaren Ketten mit  $N = 400$  wird nicht beobachtet! Die Verlangsamung in  $g_2$  unterhalb von  $\tau_R$  entspricht dem normalen Übergangsbereich im Rouse-Modell zum Plateauwert von  $R_G^2$  für innere, respektive  $4R_G^2$  für äußere Monomere. Auch in dem System  $N = 100$  ohne Topologieerhaltung mit  $T = 0.75$  (Abb. 4.9), wo der subdiffusive Bereich am ausgeprägtesten ist, kann keinerlei Abweichung vom Rouseverhalten in der Monomerbewegung festgestellt werden.

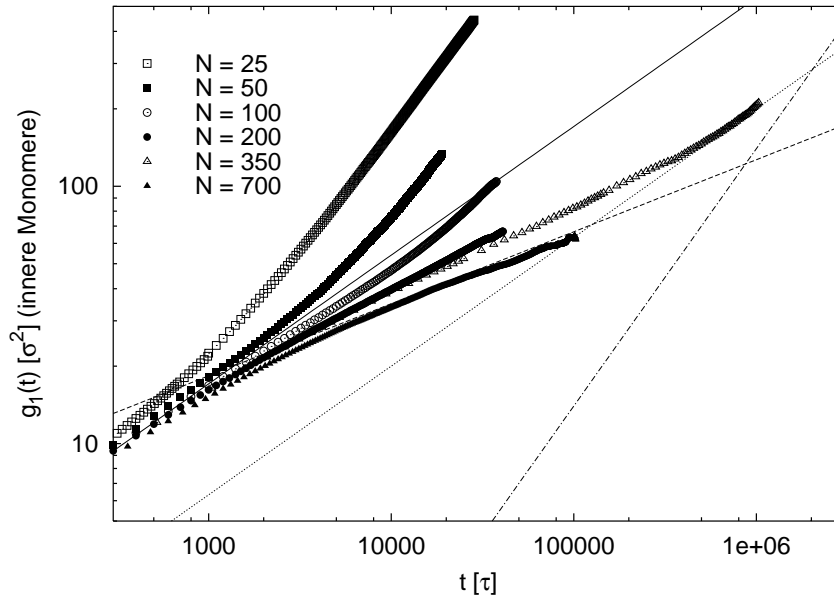


Abbildung 4.7: Absolute Verschiebungsquadrate der innersten Monomere der Ketten. Die durchgezogene Linie entspricht einer Steigung von 5 für den anfänglichen Rouse-Bereich, die gestrichelte Gerade entspricht einer Steigung von 0.26 für den lokalen Reptationsbereich, die gepunktete Gerade wiederum entspricht Steigung 0.5 für die Reptation der Gesamtkette und die gepunktet-gestrichelte Gerade deutet den finalen Diffusionsbereich der 350er Kette mit einer Steigung von 1 an.

Bei den längeren Ketten mit Topologieerhaltung, insbesondere bei  $N = 350$  und  $N = 700$  ist ab  $\tau_e(g_{12}) = 1400 \pm 100\tau$  in  $g_1$  und  $g_2$  der inneren Monomere eine deutliche Verlangsamung zu beobachten. Nach dem Reptationsmodell ist dies der Zeitpunkt, ab dem die einzelnen Monomere die einsperrende Röhre wahrnehmen und sich nur noch entlang der primitiven Kontur der Kette weiter fortbewegen können. In diesem Zeitbereich sollte die Monomerbewegung einem  $t^{1/4}$ -Gesetz genügen. De facto bleibt der effektive Exponent bei  $g_1$  etwas über

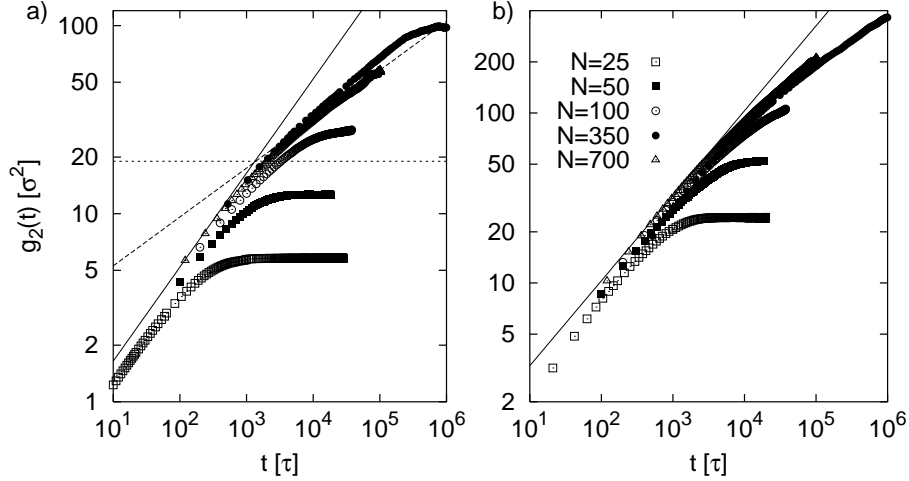


Abbildung 4.8: Relative Verschiebungsquadrate der (a) innersten und (b) äußersten Monomere der Ketten im Schwerpunktsystem der Ketten. Die durchgezogenen Linien entsprechen jeweils einem Skalengesetz  $\propto t^{1/2}$  mit unterschiedlichen Vorfaktoren von  $0.52\sigma^2/\sqrt{\tau}$  (a) bzw.  $1.03\sigma^2/\sqrt{\tau}$  (b). In Bild (a) sind zusätzlich noch ein  $t^{0.26}$ -Skalengesetz (gestrichelt) und die waagrechte Schnittlinie der  $t^{1/2}$  und  $t^{0.26}$  Gesetze bei  $19\sigma^2$  (gepunktet) eingezeichnet.

ein  $1/4$  bei etwa  $0.28(2)$ , was auf die Überlagerung mit der Schwerpunktbewegung in  $g_1$  zurückzuführen ist.  $g_2$  jedoch zeigt einen Exponenten von  $0.26(1)$  und stimmt mit der Reptationstheorie oder der Schweizerschen Modenkopplungstheorie [92] mit  $t^{9/32}$  gut überein. Die Frage, ob Reptation im Limes  $N \rightarrow \infty$  der einzig relevante Relaxationsprozeß ist oder nach Schweizers Theorie andere kooperative Prozesse die Hauptrolle spielen, kann aufgrund der nahezu identischen Vorhersagen aus den Monomerbewegungen nicht unmittelbar entschieden werden.

Allerdings führt die Tatsache, daß die Ketten mit Kettendurchdringung mit nahezu identischer Statik und Kurzzeitdynamik keinerlei Verlangsamung in der Dynamik zeigen, aus meiner Sicht zu einem Widerspruch in der Schweizerschen Theorie, denn die statischen Korrelationen und die Kurzzeitdynamik sind die einzigen Eingaben in Schweizers Theorie (Kettendurchdringung wird nicht gesondert berücksichtigt). Wenn seine Theorie richtig wäre, sollten auch die Ketten mit  $N = 400$  ohne Topologieerhaltung eine signifikante Verlangsamung zeigen (vgl. Abb. 4.10). Der einzige signifikante Unterschied zu den anderen Ketten liegt in der etwas höheren Kompressibilität dieser Systeme. Dies würde bei den Systemen mit Topologieerhaltung einer etwas niedrigeren Dichte entsprechen, so daß Verhakungseffekte erst etwas später einsetzen, aber dennoch sichtbar sein sollten. Der nach dem Reptationsmodell vorhergesagte Zeitbereich zwischen  $\tau_R$  und  $\tau_d$ , in dem die Monomerbewegung  $\propto t^{1/2}$  verlaufen soll, wird nicht ausgeprägt beobachtet, was zum einen auf die begrenzte Simulationszeit zurückzuführen ist und zum anderen daran liegt, daß für alle Kettenlängen  $N \leq 350$  der Simulation  $\tau_d \propto N^3/N_e$  maximal eine halbe Dekade größer ist als die Rouse-Relaxationszeit  $\tau_R \propto N^2$ . Die Simulationszeiten für  $N = 700$  waren zu kurz, um in dieses Regime vorzustößen, aber für  $N = 700$  sollte aus



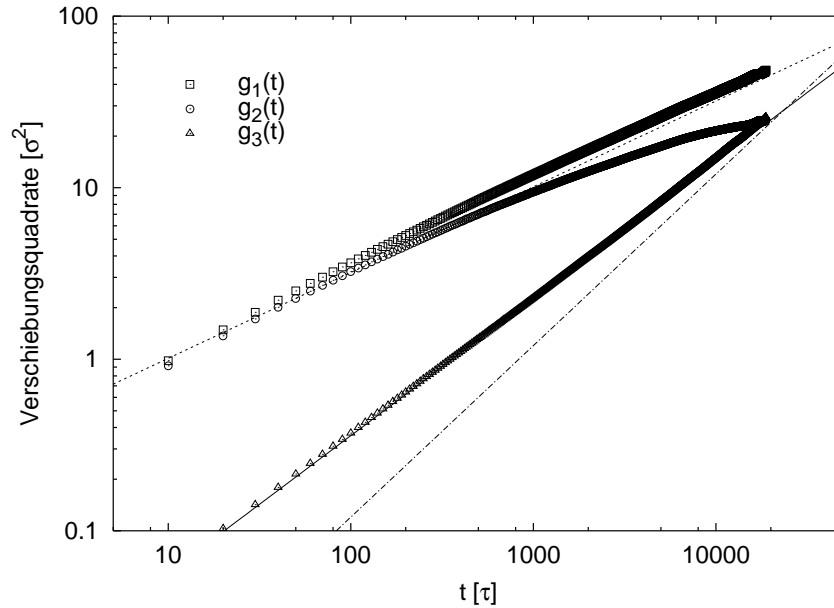


Abbildung 4.9: Verschiebungsquadrate  $g_1$ ,  $g_2$  und  $g_3$  für das System  $N = 100$ ,  $T = 0.75$  ohne Topologieerhaltung (Cosinus-Potential). Der subdiffusive anfängliche Zeitbereich ist hier besonders ausgeprägt. Die durchgezogene Gerade entspricht einem Skalengesetz  $\propto t^{0.8}$ , die gepunktete  $t^{0.5}$  und die gepunktet-gestrichelte  $t^1$ .

den bisherigen Ergebnissen heraus betrachtet, das  $t^{1/2}$ -Regime besser entwickelt sein (ca. 1.5 Zeitdekaden). Nach der Zeit  $\tau_D$  fällt  $g_1$  mit  $g_3$  (bis auf einen konstanten Offset) zusammen und die Bewegung geht in den diffusiven Bereich über.

Die Relativbewegung  $g_2(t)$  der Monomere zum Schwerpunkt ihrer Ketten zeigt im wesentlichen denselben Verlauf wie die Absolutbewegung  $g_1(t)$ , aber die inneren Monomere können sich im Mittel nicht weiter als den Gyrationradius der Ketten vom Schwerpunkt entfernen, so daß  $g_2$  für lange Zeiten letztlich in ein Plateau übergeht. Betrachtet man  $g_2(t)$  der äußeren Monomere, so stellt man fest, daß sie sich etwa um einen Faktor zwei schneller als die ketteninneren bewegen. Kremer und Grest [11] interpretieren diesen Mobilitätsunterschied als den Grund dafür, daß die effektive Monomerreibung  $\zeta$  mit der Kettenlänge  $N \leq N_e$  leicht zunimmt, denn die längeren Ketten enthalten schlicht mehr *innere* Monomere. Wenn aber die Annahme des Reptationsmodells korrekt ist, daß die Relaxation der Ketten im Inneren der Röhre dem Rouse-Modell genügt, kann dies so nicht richtig sein. Danach ergibt sich der Mobilitätsunterschied der äußeren und inneren Monomere ganz natürlich. Man müßte präziser prüfen, ob die dazwischen liegenden Monomere sich tatsächlich wie die innersten verhalten, also gegenüber der Rouse-Theorie verlangsamt sind. Dies ist jedoch schwierig, da dazu die ungenäherte Funktion (2.21) betrachtet werden muß.

Betrachtet man  $g_2(t)$  und  $g_1(t)$  für verschiedene Kettenlängen im Vergleich, so fällt ferner auf, daß die Monomere der längeren Ketten im Schwerpunkt betrachtet sogar schneller sind, als die der kürzeren Ketten. In  $g_1(t)$  findet man das umgekehrte Verhalten, da die Schwerpunktbewegung hier überlagert ist und diese ist für die kurzen Ketten deutlich schneller. Die gemessene Zunahme von einem Faktor zwei in der effektiven Reibungskonstante, welche

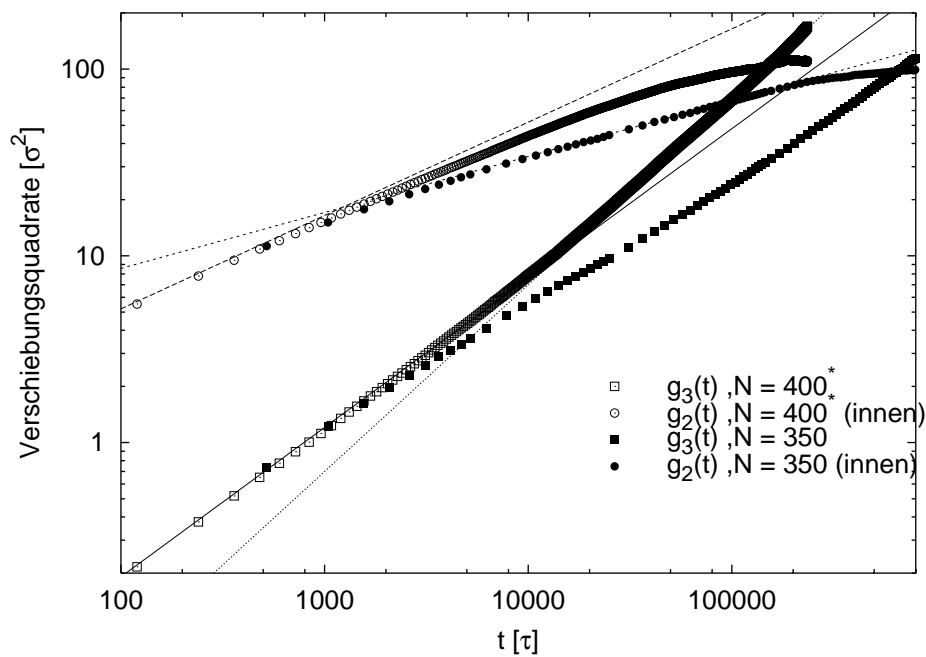


Abbildung 4.10: Direkter Vergleich der Monomer- und Schwerpunktbewegungen einer Kette mit und ohne Topologieerhaltung. Bei gleicher Statik und Monomerreibung zeigen nur undurchdringbaren Ketten Anzeichen von Verlangsamung durch Verhakungen. Die Ketten, die sich durchdringen können, zeigen ausschließlich Rouse- bzw. in der Schwerpunktbewegung re-normiertes Rouse-Verhalten. Die durchgezogene Gerade entspricht einem Skalengesetz  $\propto t^{0.8}$ , die gepunktete  $t^1$ , die gestrichelte  $t^{0.5}$  und die kurz gestrichelte  $t^{0.26}$ .

aus den Zerfallszeiten der Rouse-Moden bestimmt wurden [11] (siehe auch Abschnitt 4.3.3), bei Erhöhung der Kettenlänge von  $N = 10$  auf etwa  $N = 100$ , steht also in scheinbarem Widerspruch zu dieser Feststellung. Ein Teil dieses Effektes ist dabei sicherlich auf Effekte der endlichen Kettenlänge zurückzuführen, da bei  $N = 25$  noch keine gute Gaußsche Statistik vorhanden ist (siehe auch Schwankungsquadrate der Moden) und somit die Dynamik auf Längenskalen unterhalb von  $N = 25$  auch nicht voll dem Rouse-Modell entspricht. Ein effektiv geringeres  $c_N$  kann in der Dynamik auch als effektiv geringere Reibung interpretiert werden, da  $\tau_R \propto c_N \cdot \zeta$  und damit die interne Kettendynamik ebenfalls beschleunigt wird. (Die Daten in [11] wurden immer mit dem extrapolierten Wert für  $c_\infty$  interpretiert, wodurch die effektive Reibung geringer wird.) Der größere Teil der überproportionalen Zunahme der effektiven Reibung ist jedoch auf den Korrelationslocheffekt zurückzuführen, der für die längeren Ketten ausgeprägter ist. Eine genauere Diskussion dieses Sachverhaltes wird in Abschnitt 4.3.3 geführt.

#### 4.3.2.1 Verhakungslänge aus $g_1$

Auch aus dem Verlauf von  $g_1$  bzw.  $g_2$  läßt sich  $N_e$  bei den langen Ketten unter Annahme der Gültigkeit des Reptationsmodells bestimmen. Die Übergangszeit vom Kurzzeit-Rouse-Bereich zum Bereich lokaler Reptation von  $\tau_e(g_{12}) = 1400 \pm 100\tau$  steht in guter Übereinstimmung mit der aus der Schwerpunktbewegung bestimmten Zeit  $\tau_e(g_3) = 1500 \pm 100\tau$ . Im weiteren Verlauf der Diskussion werden wir daher den gemittelten Wert  $\bar{\tau}_e = 1450 \pm 100\tau$  und die daraus errechnete Verhakungslänge  $N_e = 31 \pm 2$  annehmen.

Nach dem lokalen Reptationsbereich schließt sich im Reptationsmodell die Gesamtdiffusion der Kette entlang ihrer eigenen Kontur an, was zu einem  $t^{1/2}$ -Gesetz führen sollte. Dieses Regime ist jedoch für  $N = 350$  nur als etwa eine halbe Zeitdekade umfassender Übergangsbereich zum terminalen Diffusionsregime zu beobachten. Damit die Verhakungsdauer aber korrekt abgeschätzt wird, habe ich dennoch ein solches  $t^{1/2}$ -Gesetz angelegt. Im Langzeitlimit geht  $g_1$  in die Schwerpunktbewegung  $g_3$  über, so daß die aus Abbildung 4.4 bestimmte Diffusionskonstante<sup>1</sup> zur Bestimmung der Verhakungszeit herangezogen werden kann und aus dem Schnittpunkt der  $t^{1/2}$ -Geraden mit der  $t^{1/4}$ -Geraden (genauer:  $t^{0.3}$ ) die Rouse-Zeit bestimmt werden kann:

$$\begin{aligned}\tau_R &= 350000\tau \pm 50000\tau \\ \tau_d &= 2000000\tau \pm 300000\tau.\end{aligned}$$

Der Schätzwert für  $\tau_R$  liegt um ca. einen Faktor 2 zu hoch gegenüber dem theoretisch berechneten bei einer angenommenen Monomerreibung von  $\zeta = 20\tau^{-1}$  (siehe nächster Abschnitt), aber durch die schlechte Ausprägung des zweiten  $t^{1/2}$ -Bereichs und den etwas zu hohen Exponenten von  $t^{0.3}$  in  $g_1(N = 350)$  (gegenüber  $t^{0.25}$ ) ist eine leichte Verschiebung dieses Wertes nach oben durchaus erklärbar. Aus der Übergangszeit vom Reptationsbereich in den diffusiven Bereich  $\tau_d$  läßt sich ein Schätzwert für  $N = 350$  die Verhakungslänge bestimmen:

$$\frac{\tau_e}{\tau_d} \simeq \frac{N_e^2}{N^3/N_e} = \frac{N_e^3}{N^3}. \quad (4.4)$$

<sup>1</sup> $g_3(t)$  geht nach dem Reptationsbild bereits nach etwa der Zeit  $\tau_R$  in die Diffusion über, so daß die Diffusionskonstante aus  $g_3$  bereits relativ gut ermittelt werden kann.

Auflösen nach  $N_e$  ergibt für  $N = 350$  etwa  $N_e \approx 31.5 \pm 1.5$ , was sehr gut mit dem zuvor bestimmten Wert übereinstimmt, welcher nur aus  $\tau_e$  und der Annahme, daß  $\tau_e$  gerade der Rouse-Relaxationszeit einer Kette der Länge  $N_e$  entspricht, ermittelt wurde. An dieser Stelle ist jedoch zu bemerken, daß der Ansatz  $\tau_d = \tau_0 N^3 / N_e$  für die simulierten endlichen Ketten so nicht korrekt ist, da Konturlängenfluktuationen  $\tau_d$  deutlich verringern sollten. Doi und Edwards [15] berechneten die Korrektur für  $\tau_d$  durch solche Fluktuationen zu:

$$\tau_d = \tau_{d,ideal} \left( 1 - \frac{\Delta L}{L} \right)^2.$$

Hierbei ist  $L$  die mittlere Konturlänge des primitiven Pfades (Konturlänge der Röhre) und  $\Delta L$  ihre Schwankungsbreite. Eine Abschätzung [135] der Konturlängenfluktuationen mittels des Rouse-Modells führt auf die vereinfachte Formel  $\tau_d = \tau_{d,ideal} \left( 1 - 1.47 \frac{N_e}{N} \right)^2$ , wobei der numerische Faktor 1.47 ein untere Schranke ist. Bei  $N/N_e = 10$  beträgt diese Korrektur immerhin noch etwa 30%. Andere Modelle [136] [137] schätzen den Einfluß dieser Fluktuationen kleiner ein, da die Dynamik der Ketten wesentlich langsamer ist als im Rouse-Modell. Aus einer Analyse der primitiven Ketten im Abschnitt 4.3.5 kann jedoch der Korrekturfaktor  $X = \left( 1 - \frac{\Delta L}{L} \right)^2$  auch direkt zu  $X = 0.81$  bestimmt werden, was in der Tat etwas kleiner ist als der im Rouse-Modell bestimmte Schätzwert von 0.72 (bei  $N_e/N = 10$ ). Korrigiert man den gemessenen Schätzwert von  $\tau_d$  um diesen Faktor so erhält man:

$$\tau_d' = 2470000 \pm 400000\tau.$$

Daraus bestimmt man wiederum  $N_e = 29.3 \pm 1.6$ , was ebenfalls noch mit den anderen Abschätzungen übereinstimmt.

### 4.3.3 Zeitabhängige Rouse-Moden-Analyse

Eine alternative Betrachtung der Dynamik ist, den Zerfall der Korrelation in den natürlichen Moden des Rouse-Modells zu messen. Für reines, ideales Rouseverhalten erwartet man, für jede Mode  $\mathbf{Y}_p$  einen einfach exponentiellen Zerfall der Modenautokorrelationsfunktion  $\langle \mathbf{Y}_p(0) \cdot \mathbf{Y}_p(t) \rangle$  mit der Zerfallskonstanten  $p^2 / \tau_R$ . Das Reptationsmodell geht davon aus, daß die Rouse-Moden für große Zeiten Eigenmoden des Systems bleiben, jedoch mit einer um den Faktor  $\frac{N_e}{N}$  verringerten Zerfallskonstanten. Abgesehen von einem Vorfaktor von  $\frac{2}{3}$  kommt Hess in seiner reptationsartigen verallgemeinerten Langevin-Theorie zum selben Resultat. Kavassalis und Noolandi [19] dagegen sagen eine stärkere Abhängigkeit der Zerfallskonstanten proportional zu  $\frac{p^4}{N^3}$  voraus. In Vorarbeiten wurde festgestellt, daß kurze Ketten ( $N < 75$ ) Rouse-Zerfall zeigen, allerdings mit einer stärkeren Längenabhängigkeit der Zerfallszeit als  $N^2$ . Längere Ketten (75 – 200) zeigen erstens eine Verlangsamung des Zerfalls, also langsamer als exponentiell, und eine Skalierung der Zerfallszeit mit  $p^{-2}$  ist ebenfalls unbefriedigend ( $p^{-4}$  wie von Kavassalis und Noolandi bestimmt, kann jedoch ausgeschlossen werden).

In den Abbildungen 4.11 bis 4.13 sind die skalierten Modenautokorrelationsfunktionen mit Rouse-Skalierung der Zeitachse für die kurzen Ketten  $N = 25$  und  $N = 50$  sowie für die  $N = 400$  langen Ketten mit dem Soft-Core-Potential aufgetragen. Die Zerfallsfunktionen der einzelnen Moden skalieren sehr gut innerhalb des Rouse-Regimes  $t < \tau_R$ . Allerdings sieht

man für Zeiten unterhalb  $\tau_R/p^2$  in allen  $p$ -Moden einen signifikant schnelleren exponentiellen Abfall als für längere Zeiten. Aus den exponentiellen Zerfallszeiten bestimmt man über (2.17) und (2.15) die effektiven Monomerreibungskonstanten  $\zeta$  zu:

$\zeta(N)[\tau^{-1}]$	$t < \frac{\tau_R}{p^2}$	$t > \frac{\tau_R}{p^2}$
25	17.5(1.0)	24(1)
50	19(1)	27(1)
400*	20(1)	28(1)

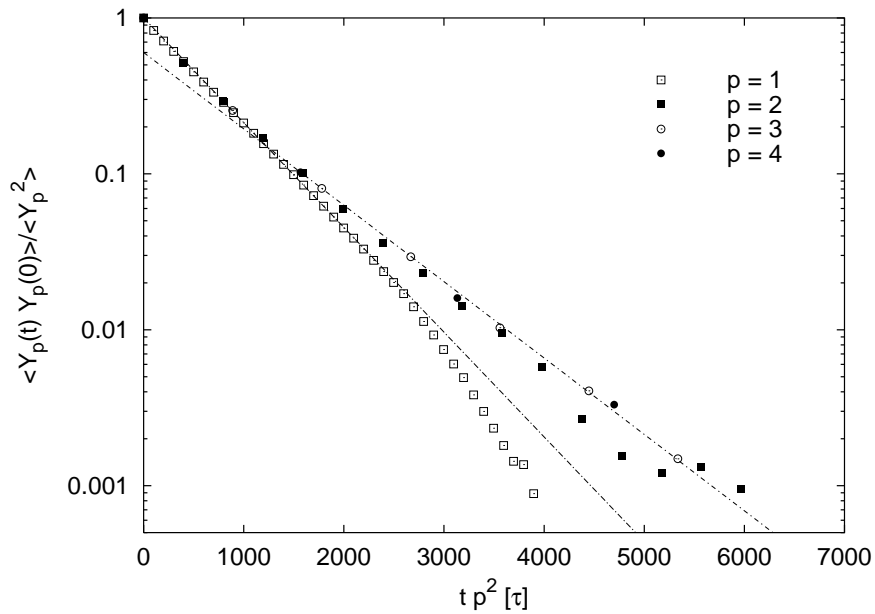


Abbildung 4.11: Zerfall der Rouse-Moden für  $N = 25$  in Rouse-Skalierung. Die durchgezogene Gerade entspricht einem exponentiellen Abfall mit einer Reibung von  $\zeta = 17.5\tau^{-1}$  und die gepunktete einer Reibung von  $\zeta = 24\tau^{-1}$ .

Dieser doppelt-exponentielle Abfall mit einer modenabhängigen Übergangszeit von  $\tau_R/p^2$  kann durch den Korrelationslocheffekt anschaulich erklärt werden. Die größte Mode  $p = 1$  zerfällt in der Zeit  $\tau_R$ , also in derselben Zeit, die die ganze Kette braucht, um ihr eigenes Korrelationsloch zu verlassen. Nach der Zeit  $\tau_R$  dominiert die Schwerpunktbewegung die Relaxation und der Zerfall der Moden beschleunigt sich nach dieser Zeit. D.h. in der ersten Mode wird die durch den Korrelationslocheffekt erhöhte effektive Reibung nicht sichtbar. Eine Unterkette der Länge  $N/p$  besitzt ein tieferes, aber weniger breites Korrelationsloch und verläßt dieses in erster Näherung nach einer Zeit  $\tau_R/p^2$ . Oberhalb dieser Zeitskala ist die Bewegung der Unterkette diffusiv, aber mit einem effektiv höheren Reibungskoeffizienten, daher die zweite Zerfallskonstante im Zerfall der Modenkorrelationsfunktion. Streng betrachtet ist der erste, schnelle Zerfall nicht exponentiell, da sich die effektive Reibung kontinuierlich erhöht. Dennoch kann man versuchen durch exponentielle Approximation der unteren Einhüllenden die nackte Reibung für  $t \rightarrow 0$  zu ermitteln. Die ermittelten Reibungskoeffizienten sind noch schwach  $N$ -abhängig, was jedoch auf die unterschiedliche effektive Steifigkeit  $c_N$  zurückgeführt werden kann. Durch direkten Vergleich der aus  $g_3$  ermittelten Diffusi-

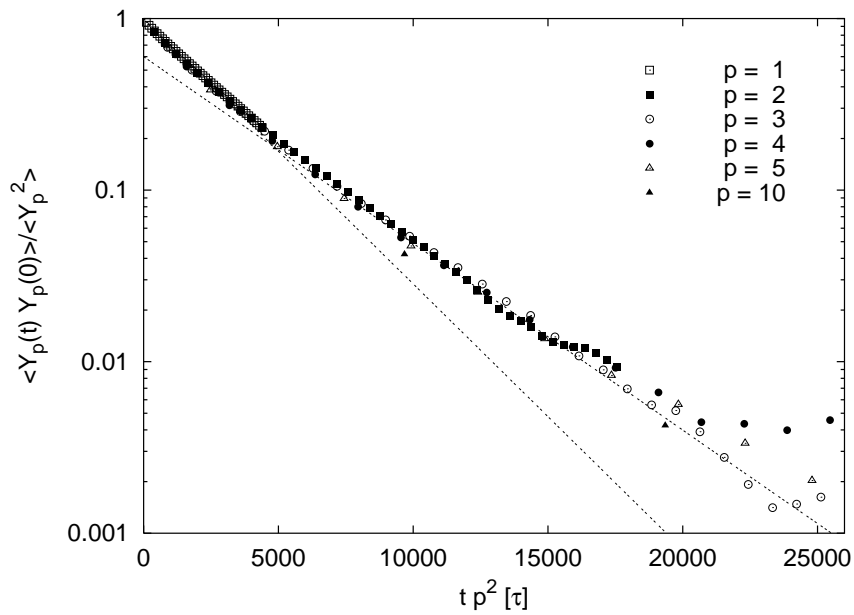


Abbildung 4.12: Zerfall der Rouse-Moden für  $N = 50$  in Rouse-Skalierung. Die durchgezogene Gerade entspricht einem exponentiellen Abfall mit einer Reibung von  $\zeta = 19\tau^{-1}$  und die gepunktete einer Reibung von  $\zeta = 27\tau^{-1}$ .

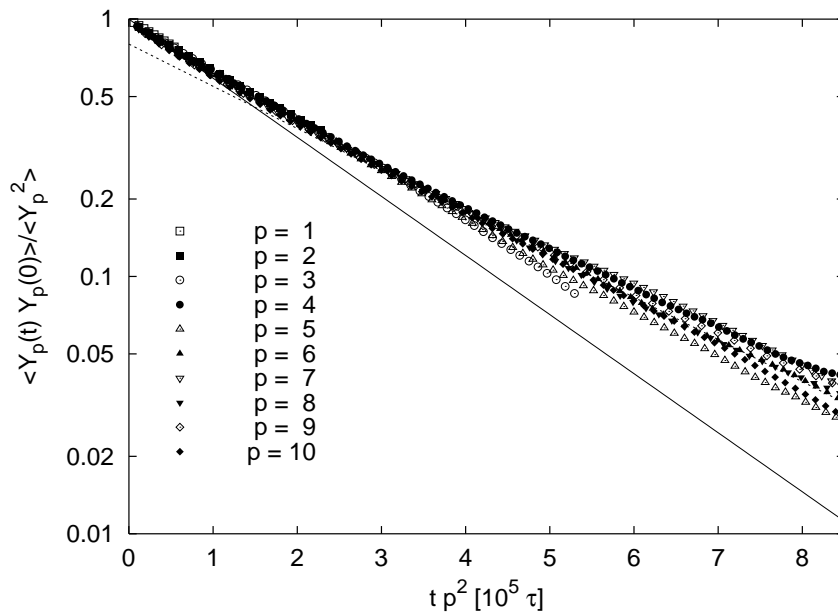


Abbildung 4.13: Zerfall der Rouse-Moden für  $N = 400$  mit Kettendurchdringung in Rouse-Skalierung. Die durchgezogene Gerade entspricht einem exponentiellen Abfall mit einer Reibung von  $\zeta = 20\tau^{-1}$  und die gepunktete einer Reibung von  $\zeta = 28\tau^{-1}$ .

onskonstanten mit der Rouse-Reibungskonstanten zeigt sich, daß die Schwerpunktbewegung nicht verlangsamt wird, d.h. zur Berechnung der realen Diffusionskonstanten muß die nackte Reibung verwendet werden.

Für die langkettigen Systeme  $N = 200, 350$  und  $700$  zeigt sich ein signifikant anderes Verhalten. Die Moden zerfallen nicht mehr einfach bzw. doppelt-exponentiell sondern deutlich langsamer. Allerdings läßt sich auch für diese Systeme eine Skalierung finden, so daß alle Zerfallsfunktionen auf einer Zeitskala  $t < \tau_R$  auf einer einzigen Kurve zusammenfallen. Es zeigt sich, daß alle Moden recht gut skalieren, wenn man sie gegenüber  $tp^\gamma$  aufträgt, wobei  $\gamma$  eine von  $N$  abhängige Potenz ist. Die so erhaltene Kurve selbst läßt sich gut mit einer gestreckt exponentiellen Funktion beschreiben. Zusammenfassend lassen sich alle Modenautokorrelationsfunktionen durch den Ansatz

$$\exp\left(-a(tp^\gamma)^\beta\right)$$

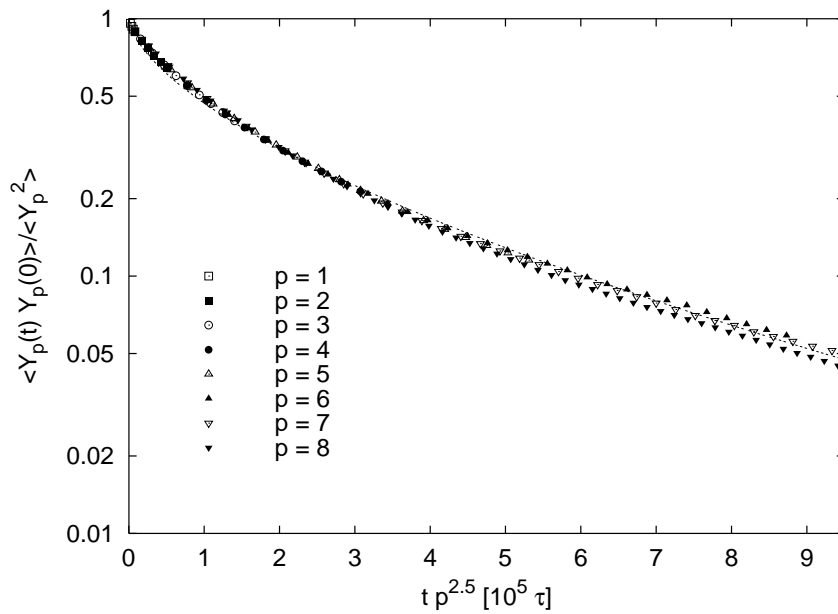
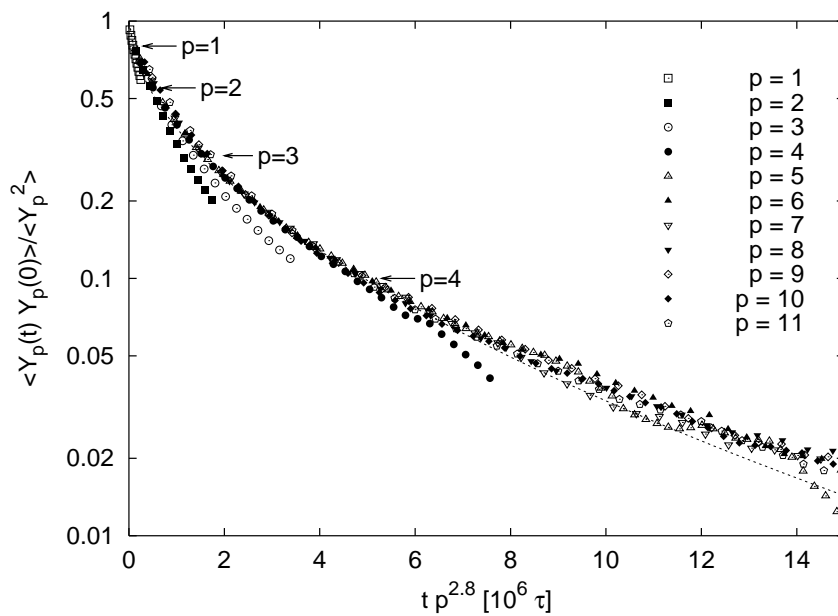
mit

$N$	$a(\times 10^{-3})$	$\gamma$	$\beta$
200	6.0	2.5(1)	0.62(2)
350	3.0	2.8(1)	0.58(3)
700	0.8	3.0(1)	0.55(3)

recht gut beschreiben. Für  $N = 350$  sind die Beobachtungszeiten gerade lang genug, um Abweichungen der Zerfallsfunktionen jenseits von  $\tau_R(350) = 200000\tau$  zu beobachten, denn die Moden zerfallen nach dieser Zeit etwas schneller. Dies ist innerhalb der statistischen Fehler gerade noch für die ersten 4 Moden erkennbar (siehe Pfeile in Abb. 4.15) bevor die Kurven mangels Statistik verrauschen. Für  $N = 700$  deutet sich an, daß die kurzwelligen Moden nicht mehr so gut skalieren und immer langsamer zerfallen. Ein einfach-exponentieller, entkoppelter Zerfall der Rouse-Moden ist bei einer Kette innerhalb einer Röhre mit Gaußscher Kontur allerdings auch nicht zu erwarten, da der Zerfall im Raum anisotrop ist. Als Indiz für einen solchen anisotropen Zerfall sollten die räumlichen Komponenten der Moden nicht mehr entkoppeln, d.h.  $\langle Y_{p\alpha} Y_{p\beta} \rangle \neq 0$ . Eine exaktere Analyse des Zerfalls und der Kopplung der Moden ist daher für den Übergang Rouse-Reptation sicher wünschenswert. Ein direkter Zugang zu den Rouse-Moden ist bislang auch nur über Simulationen möglich, experimentell sind sie nur indirekt über den Zerfall der dynamischen Strukturfunktion der Einzelketten meßbar, deren Interpretation jedoch i.a. schwierig ist. Die bisherigen Theorien geben lediglich eine einfach-exponentielle Zerfallszeiten der Rouse-Moden für den wieder isotropen Bereich jenseits von  $\tau_D$  an und sind daher auf den Bereich verhakter Dynamik nicht anwendbar. Aus diesem Grunde wäre es auch wünschenswert die Korrelationsfunktionen der Moden bis weit in den Zeitbereich zu messen, was bisher lediglich für relativ kurzketten Systeme möglich ist, da dort die Moden nach diesen Theorien wieder entkoppeln sollten.

#### 4.3.4 Der zeitabhängige Einzelkettenstrukturfaktor

Zum besseren Vergleich mit experimentellen NSE-Resultaten wurde auch der dynamische Strukturfaktor der Einzelketten für die Kettenlängen  $N = 350, 700$  gemessen. Dabei ist zu beachten, daß die Vorhersagen der Theorien oft relativ komplexe mathematische Ausdrücke

Abbildung 4.14: Zerfall der Rouse-Moden für  $N = 200$  in empirisch ermittelter Skalierung.Abbildung 4.15: Zerfall der Rouse-Moden für  $N = 350$  in empirisch ermittelter Skalierung. Für  $t > \tau_R$  sieht man, daß die Moden wieder schneller zerfallen.



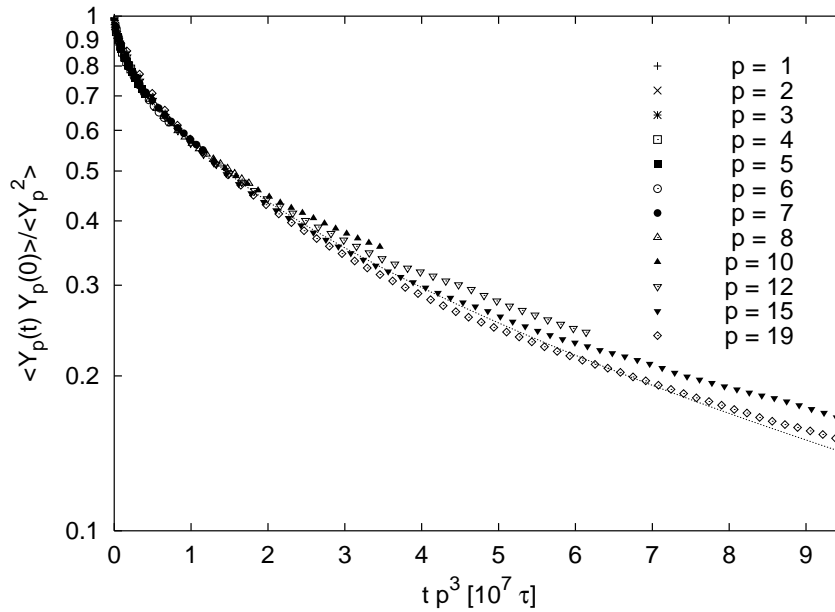


Abbildung 4.16: Zerfall der Rouse-Moden für  $N = 700$  in empirisch ermittelter Skalierung. Die Qualität der Skalierung der Zerfallszeit mit  $p^3$  ist signifikant schlechter als für die kürzeren Ketten.

sind, die meist nur in Teilabschnitten des Wellenvektor- und Zeitbereichs gültig sind. Wie genau man dabei auf den Gültigkeitsbereich dieser Aussagen achten muß, haben Kremer und Binder [138] im Rahmen des Reptationsmodells von de Gennes hingewiesen. Aber selbst die Strukturfunktion des einfachen Rouse-Modells (Glg. (2.19) zusammen mit (2.24)), welche als einzige in voller analytischer, aber für numerische Fits in schlecht handhabbarer Form für den gesamten Parameterbereich bekannt ist, ist bereits äußerst komplex.

Will man versuchen die Richtigkeit des Reptationsmodells zu beweisen, so muß man zunächst den Wellenzahlbereich für die Betrachtung entsprechend wählen. Geht man von  $N_e = 30$  als mittlerem Wert aus den vorhergehenden Abschnitten aus, so kann man daraus einen Röhrendurchmesser von  $d = b(N)(N - 1)^{1/2} = 7.2\sigma$  berechnen. Betrachtet man die Strukturfunktion aus dem Reptationsmodell [89] (mit Korrektur aus [138])

$$\begin{aligned} \frac{S(k, t)}{S(k, 0)} &= \left\{ 1 - \left( \frac{kd}{6} \right)^2 f \left( k^2 b^2 (Wt)^{1/2} \right) \right\} \\ &\times \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{(2p-1)^2} \exp \left( -\frac{t(2p-1)^2}{\tau_d} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

mit

$$f(u) = \exp(u^2/36) \operatorname{erfc}(u/6)$$

genauer, so fällt auf, daß die relevante Größe für den Verlauf der Funktion das Verhältnis  $\left(\frac{kd}{6}\right)^2$  ist. Zunächst muß gesagt werden, daß obige Funktion als Näherung berechnet wurde,

wenn dieser Parameter klein gegen 1 ist, d.h.  $k$  deutlich kleiner als  $\frac{2\pi}{d}$  ist. Für unsere Systeme erwarten wir also die Gültigkeit von (4.5) nur für  $k < 0.8\sigma^{-1}$ . Ferner vernachlässigt (4.5) das anfängliche Rouse-Regime und ist daher nur für  $t > \tau_e$  brauchbar. Der Parameter  $W$  ist umgekehrt proportional zur Monomerreibung  $\zeta$  :

$$W = \frac{3k_B T}{b^2 \zeta}. \quad (4.6)$$

Experimentell wird dieser Parameter üblicherweise (z.B. [73, 139]) durch einen Fit der vollen Strukturfunktion des Rouse-Modells (in einer von de Gennes berechneten Näherung [15, 75] für kleine Zeiten) ermittelt. Dabei wurde teilweise festgestellt [11, 139], daß die daraus ermittelte Reibungskonstante um bis zu einen Faktor 2 höher war als die aus der Diffusionskonstante für kurze Ketten ermittelte Reibungskonstante. Für die experimentellen Daten [139] läßt sich dies durch den beschriebenen Korrelationslocheffekt deuten, da in die (per NMR gemessene) Diffusionskonstante offenbar nur die nackte Reibung eingeht, während die internen Relaxationen, die über die Strukturfunktion gemessen werden, überwiegend von der renormierten Reibung dominiert werden. Kremer und Grest verwendeten zur Analyse ihrer Simulationsdaten den einfacheren Zusammenhang

$$S(k, t) \propto \exp\left(-\frac{2}{\sqrt{\pi}}(\, , k t)^{\frac{1}{2}}\right)$$

$$\, , k = \frac{k_B T b^2}{12\zeta} k^4$$

für das Kurzzeitregime. Dieser Zusammenhang ist jedoch nur für

$$(\, , k t)^{\frac{1}{2}} \gg 1 \quad (4.7)$$

gültig [15]. Im Prinzip kann man diese einfachere Form benutzen, um  $\zeta$  abzulesen, wenn man das Rouse-Zeitfenster bei hinreichend großen  $k$ -Werten betrachtet. Dies muß sorgfältig beachtet werden, sonst liest man für  $\zeta$  aus dem anfänglichen Zerfall der Strukturfunktion einen zu hohen Wert ab. Der gewählte  $k$ -Bereich von  $0.4 < k < 1.2$  (derselbe wie in [11]) erfüllt im Zeitfenster  $t < \tau_e$  die Bedingung (4.7) noch nicht gut, so daß  $\zeta$  nicht zuverlässig bestimmt werden kann und der Schätzwert für  $\zeta$  aus der steilsten Anfangskurve von  $\zeta = \tau^{-1}$  deutlich zu hoch ausfällt. Dies erklärt die Diskrepanz der in [11] ermittelten unterschiedlichen Werte von  $\zeta$  aus der Strukturfunktion und aus dem Rouse-Moden-Zerfall. Um dennoch  $\zeta$  aus dynamischen Strukturfunktionsdaten bestimmen zu können, wurde für die gleichen  $k$ -Vektoren wie oben ebenfalls  $S(k, t)$  für die Ketten der Länge  $N = 50$  berechnet. Hier ist das Zeitfenster für die Rousedynamik erheblich größer, da die Strukturfunktion oberhalb von  $\tau_e$  nicht langsamer abfällt. Für dieses System bestimmt man aus dem Skalenbereich für  $t < \tau_R$  einen Wert von  $\zeta = 26\tau^{-1}$ , was mit dem aus den Rouse-Moden bestimmten Wert von  $\zeta = 27\tau^{-1}$  für die kurzwelligen Moden übereinstimmt.

Insgesamt betrachtet erscheint das Fenster im  $k$ -Bereich, um die durch die Röhre verursachten Plateaus klar zu sehen, selbst für die Ketten der Länge  $N = 700$  extrem klein. Denn der sinnvolle  $k$ -Bereich ist nicht nur nach oben durch den Röhrendurchmesser beschränkt, sondern auch nach unten durch den Gyrationradius der Ketten ( $k > \frac{2\pi}{R_g} \approx 0.3\sigma^{-1}$ ). Ich beschränke mich daher zunächst auf einen qualitativen Vergleich der theoretischen Kurve (4.5) bei  $k = 0.4, 0.6, 0.8\sigma^{-1}$ ,  $\zeta = 27\tau^{-1}$ ,  $\tau_d = 2000000\tau$ ,  $N = 350$  und  $d = 7.2\sigma$ . Der Verlauf von (4.5)

ist für diese Parameter-Werte in der Abbildung (4.17) eingetragen. Man sieht deutlich, daß die Simulationsdaten einen stärkeren Abfall zeigen. Ein Fit an die Daten ist nur mit einem deutlich zu hoch erscheinenden Röhrendurchmesser  $d > 12\sigma$  möglich, und dies nur für  $k = 0.4\sigma^{-1}$ . Fits bei größeren  $k$ -Werten sind nicht stabil.

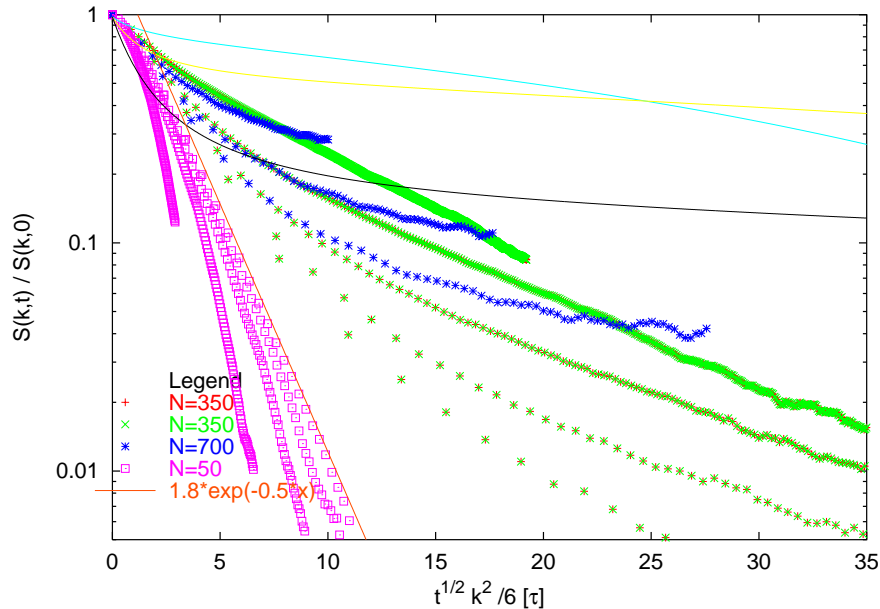


Abbildung 4.17: Dynamische Strukturfunktion verhakter langer und nicht-verhakter kurzer Ketten. Für  $N = 350$  und  $N = 50$  bei den Wellenzahlen  $0.4, 0.6, 0.8, 1.0$  und  $1.2\sigma^{-1}$  und für  $N = 700$  für  $0.6, 0.8$  und  $1.0\sigma^{-1}$ . Darüber der für das Reptationsmodell erwartete Verlauf der Strukturfunktion bei entsprechenden mikroskopischen Parametern (siehe Text).

Des Cloizeaux [80,81] hat zur Überwindung von Schwierigkeiten des Reptationsmodells bei der Beschreibung visko-elastischer experimenteller Daten das Konzept doppelter Reptation vorgeschlagen. Die Idee dahinter ist recht einfach: Der Zerfall der elastischer Antwort bzw. der Strukturfunktion der Matrix wird sowohl durch die Reptation der Testkette, wie auch der Bewegung der anderen Ketten gleichermaßen verursacht. In erster Näherung kann man daher den zeitabhängigen Teil, welcher den Zerfall der Moden beschreibt einfach quadrieren. Diese simple Annahme führt zu einer deutlich besseren Beschreibung der Frequenzabhängigkeit von Verlust- und Speichermodul einer dichten Schmelze. Des Cloizeaux baute diese Idee zu einem Modell der Dynamik binärer Spannungsknoten mit sowohl isotroper Diffusion als auch gerichteter Gleitbewegung dieser Knotenpunkte aus. Wendet man nun die ursprüngliche Idee der doppelten Reptation auf die Strukturfunktion an und quadriert den Summenterm in (4.5), so erhält man zwar einen stärkeren Abfall der theoretischen Kurven, aber keine qualitativ bessere Übereinstimmung mit den Simulationsdaten.

#### 4.3.4.1 Kritik an experimentellen NSE-Analysen

Betrachtet man die neuesten NSE-Experimente [73] an Polyethylen, so stellt man fest, daß unsere längsten Ketten  $N = 700$  mit  $N/N_e \approx 23$  und die dort verwendeten Längen von  $N/N_e \approx 18$  durchaus vergleichbar sind. An dieser Stelle ist allerdings zu bemerken, daß

der experimentelle Schätzwert für die Verhakungslänge aus der Messung des Plateaumoduls gewonnen wurde, weshalb die Angaben möglicherweise nicht direkt vergleichbar sind (siehe dazu Abschnitt 4.4). Der experimentelle Streuvektorbereich  $k = 0.05 - 0.145 \cdot 10^{-10} m$  ist ebenfalls dem  $k$ -Bereich vergleichbar, in dem die Simulationsdaten analysiert wurden. Das Quadrat des Gyrationradius für Polyethylen ist  $R_{g,exp}^2 = \frac{1}{6} 13.05 \cdot 10^{-100} m^2 \cdot (N = 2570) \approx 5600 \cdot 10^{-100} m^2$ , woraus sich eine untere Schranke von  $k_{min} = \frac{2\pi}{R_{g,exp}} \approx 0.08 \cdot 10^{-10} m$  für den  $k^{-2}$ -Skalenbereich der statischen Strukturfunktion der einzelnen Kette ergibt. Die größten verwendeten Streulängen von  $k = 0.05 \cdot 10^{-10} m$  und  $k = 0.077 \cdot 10^{-10} m$  liegen bereits etwas außerhalb dieses Skalenbereichs. Ferner wurden die NSE-Meßergebnisse nicht an die originale von de Gennes abgeleitete Funktion (4.5) angefitet, sondern an die modifizierte Formel

$$\begin{aligned} \frac{S(k, t)}{S(k, 0)} &= \left\{ \left[ 1 - \exp \left( - \left( \frac{kd}{6} \right)^2 \right) \right] \cdot f \left( k^2 b^2 (Wt)^{\frac{1}{2}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \exp \left( - \left( \frac{kd}{6} \right)^2 \right) \right\} \\ &\quad \times \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{(2p-1)^2} \exp \left( - \frac{t(2p-1)^2}{\tau_d} \right) \end{aligned} \quad (4.8)$$

welche im Limes  $kd \rightarrow 0$  mit der ursprünglichen übereinstimmt<sup>2</sup>. Diese Funktion hat den vermeintlichen Vorteil stets größer zu sein als Null und zeigt daher auch bei unrealistisch hohen Werten von  $k > \frac{2\pi}{d}$  noch immer dichter liegende Plateaus. Formel (4.5) dagegen wird für  $kd > 6$  absolut unbrauchbar, da ihr Wert negativ wird. Außer der Tatsache, daß die obige Formel die experimentellen Daten besser fitet, wird dadurch nichts bewiesen, da das von de Gennes abgeleitete Resultat für die Strukturfunktion in diesem Kettenlängenbereich von  $N/N_e \approx 20$  noch nicht gültig ist. Dennoch habe ich obige Formel benutzt, um sie an die Strukturfunktion der längsten Ketten  $N = 700$  für den Zeitbereich  $t > 2\tau_e$  anzufitten. Dies ist, wie man in Abb. 4.18 erkennen kann, für  $k = 0.4 - 0.8\sigma^{-1}$  möglich, und der daraus resultierende Röhrendurchmesser beträgt  $d = 11.7\sigma$ , was einer Verhakungslänge von  $N_e = 78$  entspricht. Der Röhrendurchmesser wurde nur an den kleinsten  $k$ -Wert von  $0.4\sigma^{-1}$  angepaßt und für die übrigen  $k$ -Vektoren beibehalten. Das Ergebnis erscheint deutlich um einen Faktor 2.5 zu hoch gegenüber dem aus den Verschiebungsquadraten ermittelten Wert. Im Prinzip sollten aber beide Schätzwerte konsistent sein, da de Gennes für die Ableitung von (4.5) dasselbe mikroskopische Bild der Röhre zugrunde gelegt hat wie das, was zur Analyse der Verschiebungsquadrate benutzt wurde. Ich halte daher die Methode, nach der in [73] die NSE-Daten interpretiert werden, für wenig verläßlich. Erst bei Kettenlängen  $N/N_e > 100$  kann erwartet werden, daß die dynamische Strukturfunktion der Formel (4.17) genügt. Die Feststellung, daß die Schätzwerte für  $d_{tube}$  aus den NSE-Experimenten mit den aus dem Plateau-Modul bestimmten in etwa übereinstimmen, halte ich Rahmen der obigen Argumentation eher für eine unglückliche Koinzidenz (siehe Abschnitt 4.4).

<sup>2</sup>Die Formel in [73] enthält denselben Fehler wie die originale von de Gennes, denn die gesamte Strukturfunktion muß letztlich mit der  $\exp(-t/\tau_D)$  zerfallen. Ich habe die Formel daher leicht modifiziert, um das Verhalten für  $t \rightarrow \infty$  wie in (4.17) zu korrigieren. Für kurze Zeiten ist diese Änderung jedoch kaum zu bemerken.

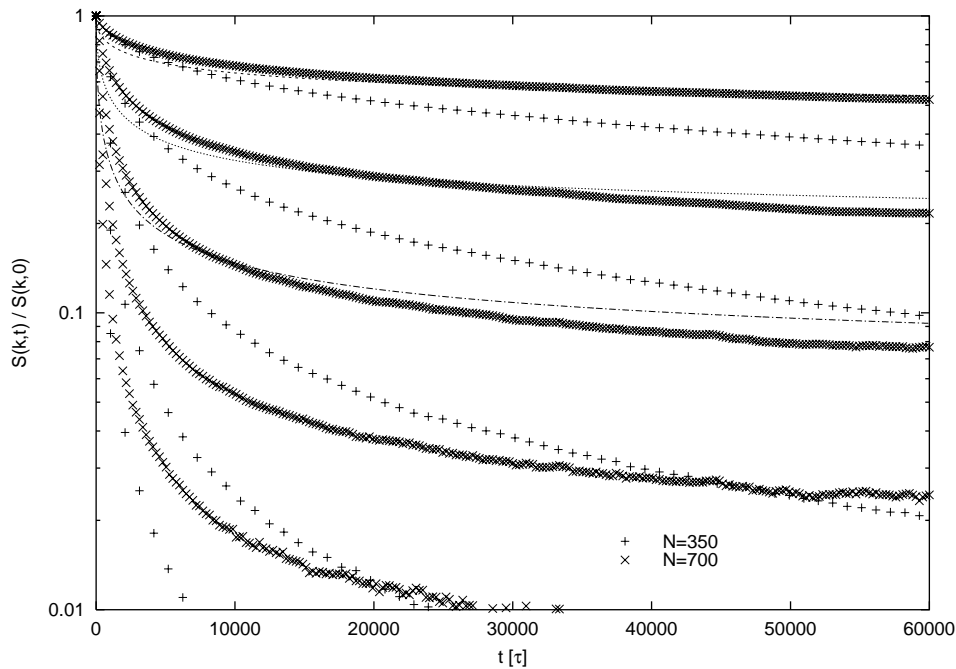


Abbildung 4.18: Dynamische Strukturfunktion gefittet mit Formel (4.8) aus [73].

#### 4.3.5 Direkte Visualisierung der Bewegung

Um sich ein Bild von der Bewegung der Ketten machen zu können ist es immer wieder erhellend, sich die Bewegung direkt vor Augen zu führen. Leider sind die Möglichkeiten bedruckten Papiers, Bewegungen in drei Dimensionen darzustellen, relativ beschränkt. Kremer und Grest [11] sowie Skolnick et al. [10, 140] haben versucht die Dynamik der primitiven Ketten, also jener vergrößerten Kette, die dem einfachsten Reptationsmodell zugrunde liegt, zu untersuchen. Um die Validität der anisotropen Reptationsbewegung zu testen sind die Fluktuationen der einzelnen Monomere um diese primitive Kette eher hinderlich und stören das Bild für den menschlichen Betrachter. Daher erscheint es sinnvoll diese auszuintegrieren

$$\mathbf{x}_m(t) := \frac{1}{N_e} \frac{\tau_0}{\tau_e} \sum_{\tau=-\tau_e/2}^{\tau_e/2} \sum_{i=-N_e/2}^{N_e/2} \mathbf{r}_{m+i}(t + \tau),$$

wodurch man eine vergrößerte Kette  $\mathbf{x}_m(t)$  mit  $N - N_e + 1$  Monomeren erhält, die aufgrund der Raummittlung über  $N_e$  Monomere und Zeitmittlung über  $\tau_e$  recht gut dem Bild der de Genneschen primitiven Kette entsprechen sollte.

Diese Prozedur wurde für die Ketten der Länge  $N = 350$  und  $N = 400$  mit  $N_e = 35$  (dem alten Schätzwert) und  $\tau_e = 1800\tau$  durchgeführt. Für die renormierte Kette ergibt sich so im Ensemble- und Zeitmittel eine Konturlänge von  $L = 57.3$  mit einer Standardabweichung von  $\Delta L = 6.1$ . Diese Werte wurden in Abschnitt 4.3.2.1 benutzt, um die Verhakungszeit bzgl. der Konturlängenfluktuationen zu korrigieren.

Für die beiden oben genannten Kettenlängen wurden einige Konformationen *zufällig*, also nicht mit dem Auge vorselektiert, ausgewählt und in Stroboskop-Plots dargestellt. Die

zufällige Auswahl sollte vermeiden, genau solche Konformation auszuwählen, die etwa ein Reptationskonzept gesondert unterstreichen.

Man kann anhand der zwei relativ gestreckten Konformationen in Abb. C.5 deutlich erkennen, daß die Ketten lediglich an den Enden relaxieren, während der mittlere Teil der Ketten sich in einem röhrenförmigen Bereich bewegt, dessen Durchmesser recht gut mit  $d_{tube} = 7.2\sigma$  übereinstimmt (vgl. eingezeichnete Skala). Eine der Konformationen ist jedoch stark geknäuelte und läßt eine Reptationsbewegung mit bloßem Auge nicht erkennen. Dieses Bild verdeutlicht aber auch die Grenzen der einfachen Reptationstheorie, welche stets nach der Art einer Mittleren-Feld-Theorie mit einem konstanten Röhrendurchmesser rechnet. Dies ist aber wahrscheinlich nicht der Fall. Es ist durchaus denkbar, daß stark geknäuelte Bereiche einer Kette einen größeren Röhrendurchmesser haben, da sich weniger andere Ketten in einem solchen Bereich befinden. Fluktuationen des Röhrendurchmessers von dieser Art könnten daher durchaus eine Ursache dafür sein, daß die Dynamik der Ketten etwas schneller ist, als nach dem einfachen Reptationsbild erwartet wird.

Die primitiven Ketten, die ohne Topologieerhaltung simuliert wurden, zeigen jedoch eine grundlegend andere Dynamik (siehe Abb. C.6). Ein Äquivalent zu einer Röhre ist nicht zu erkennen, sondern die Ketten relaxieren ihre Struktur überall entlang der Kontur. D.h. der Zerfall von Korrelationen ist hier isotrop, wie bereits aus der Modenanalyse zu erkennen war.

#### 4.4 Plateaumodul stark verhakter Schmelzen

Ein experimentell etabliertes Verfahren ist es, die Verhakungslänge über den Plateaumodul

$$G_N = \frac{4}{5} \frac{\rho k T}{N_{e,p}}$$

aus rheologischen Messungen zu bestimmen. Dazu wird in der Regel eine oszillatorische Scherspannung an eine Probe angelegt und die elastische Antwortfunktion gemessen. Der Speichermodul  $G'$  und der Verlustmodul  $G''$  lassen sich dann anhand der Phasenverschiebung und Amplitude der Antwortfunktion berechnen [9].

In einer Simulation ist es einfacher, ein analoges Experiment im Zeitraum durchzuführen, d.h. die zeitliche Relaxation der Spannung nach einer einmaligen, raschen Deformation aufzuzeichnen. Dazu wurde das System mit Ketten der Länge  $N = 700$  abrupt für verschiedene Dehnungsamplituden  $\lambda = 1.25, 1.5, 1.75$  und  $2.00$  isochor und uniaxial gedehnt. Die Dehnung erfolgte durch schrittweises, lineares reskalieren der Teilchenkoordinaten innerhalb eines Zeitintervalls von  $100\tau$ , bis die Kanten der Simulationszelle die gewünschten Ausdehnungen  $L_x = L_0\lambda$ ,  $L_y = L_z = L_0/\lambda^{1/2}$  erreicht hatten. Danach wurde das System sich selbst überlassen und relaxiert, wobei in regelmäßigen Abständen der Virialtensor

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left\{ m \sum_i v_{i,\alpha} \cdot v_{i,\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} r_{ij,\alpha} \cdot F_{ij,\beta} \right\}$$

gemessen wurde. Dabei wurden dessen kinetischer Anteil, der Beitrag aus den Volumenaus-schlußkräften sowie der intra-molekulare Anteil jeweils separat bestimmt.

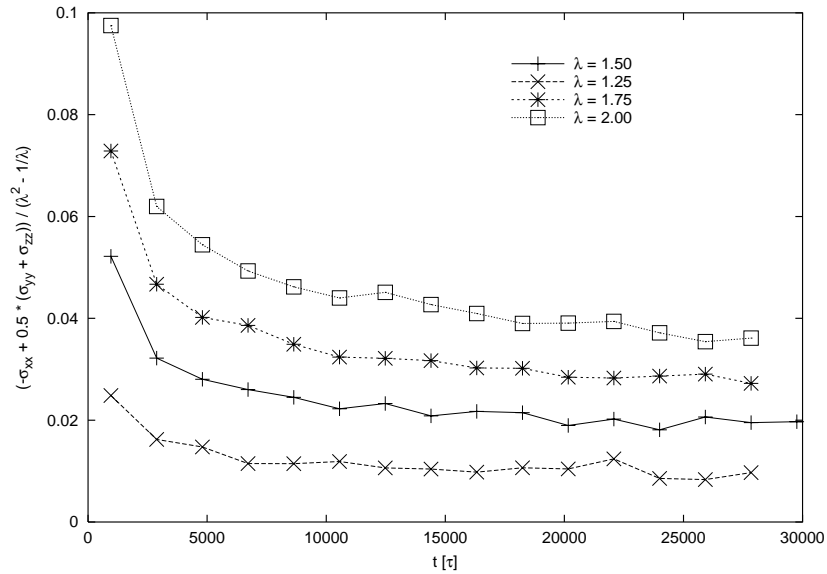


Abbildung 4.19: Normalstressen in einer Schmelze mit Ketten der Länge  $N = 700$  nach abrupter uniaxialer, isochorer Dehnung für 4 verschiedene Verstreckungsfaktoren  $\lambda = 1.25, 1.5, 1.75$  und  $2.0$ . Die Meßpunkte wurden zur Glättung bereits über ein Zeitintervall von  $\Delta T = 1930\tau$  vorgemittelt.

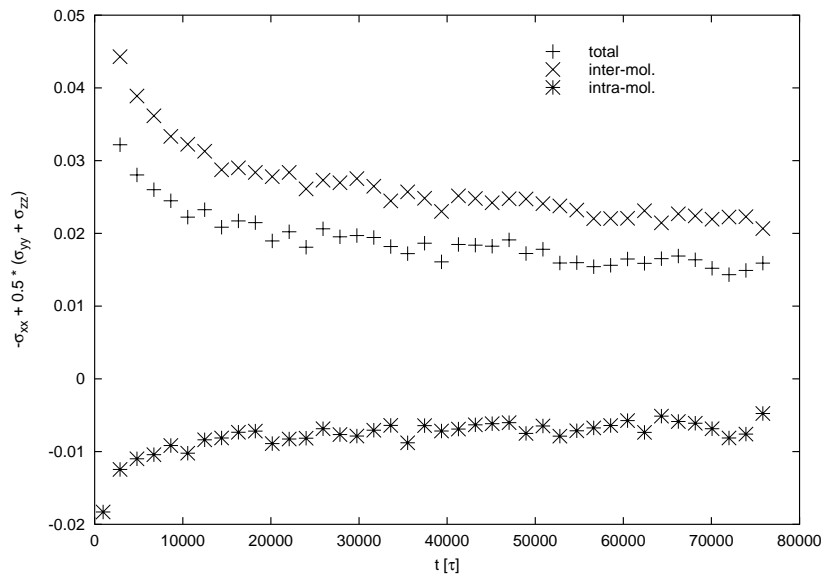


Abbildung 4.20: Normalstressen nach abrupter uniaxialer, isochorer Dehnung mit einem Verstreckungsfaktor von  $\lambda = 1.5$ , aufgesplittet nach den verschiedenen Beiträgen zum Spannungstensor: Normalspannung der gebundenen Paare (\*), der nichtgebundenen Paare (x), sowie die Gesamtspannung (+). Die Meßpunkte wurden zur Glättung bereits über ein Zeitintervall von  $\Delta T = 1930\tau$  vorgemittelt.

Die Normalspannung  $\sigma_{\perp}$  berechnet sich dann zu:

$$\sigma_{\perp} = \sigma_{xx} - \frac{1}{2}(\sigma_{yy} + \sigma_{zz}),$$

wenn  $x$  gerade die Elongationsrichtung bezeichnet.

Betrachtet man die Beiträge der Kettenbindungen und des Volumenausschlusses in Abb. 4.20 separat, so findet man einen zunächst kontra-intuitiven Sachverhalt: Die Normalspannung aus den Kettenbindungen ist negativ und wirkt somit der Ursache nicht entgegen, sondern strebt danach die Probe weiter auszudehnen. Der Beitrag der Volumenausschlußwechselwirkung ist jedoch positiv und ist, absolut betrachtet, größer als der negative Beitrag der Kettenbindungen. Dieses Phänomen wurde bereits von Gao und Weiner [141], welche Schmelzen mäßig verhakter Ketten (vergleichbar mit  $N \leq 200$  des in dieser Arbeit benutzten Modells) unterschiedlicher Dichten verstreckt haben, gefunden. Dabei bemerkten sie, daß die Gesamtnormalspannung nahezu unabhängig von der Dichte ist. Aber der Beitrag der Bindungen ist bei niedrigen Dichten zunächst positiv, nimmt dann aber kontinuierlich mit der Dichte im selben Maße zu, wie der Beitrag der Ausschlußwechselwirkung zunimmt, und wird schließlich negativ. Die Konstanz der Gesamtspannung ist eine notwendige Konsequenz für die Annahme, daß sämtliche Rückstellkräfte rein entropischen Ursprungs sind und nur auf der Deformation der Einzelketten aus ihrer Gaußverteilten Gleichgewichtskonformation beruhen [15].

Der negative Spannungsbeitrag der Bindungen bei hohen Dichten ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß im Mittel ein Drittel der Bindungen innerhalb der Matrix der anderen Ketten in jeder der drei Raumrichtungen liegen. Geht man von einer zunächst lokal affinen Deformation der Ketten aus, so befinden sich etwa ein Drittel der Bindungen in einer parallel zu Verstreckungsrichtung gestreckten Röhre und zwei Drittel der Bindungen in einer senkrecht zur Verstreckungsrichtung gestauchten. Die für extrem kurze Zeiten auftretende direkte Stauchung der senkrecht zur Verstreckung ausgerichteten Bindungen, welche der Deformation entgegenwirkt, wird sehr rasch abgebaut (siehe Gao und Weiner [141]). In den gestauchten Teilen befinden sich nun mehr Kettensegmente der eigenen Kette, und umgekehrt haben die Segmente in den gestreckten Teilen mehr Kontakte zu anderen Ketten. Dadurch werden in den gestauchten Kettenstücken durch Wechselwirkung mit anderen Ketten entstehende Spannungsknoten abgebaut und in den verstreckten entsprechend zusätzliche geschaffen. Solche Spannungsknoten führen dazu, daß die Bindungen im Mittel gestreckter sind. Durch das 2:1 Gewicht der gestauchten zu den verstreckten Teilstücken führt dies scheinbar netto zu einer Entspannung der Kette. Bei niedrigeren Dichten, wie sie von Gao und Weiner simuliert wurden, sind jedoch kaum Spannungsknoten vorhanden und die netto Elongation der Ketten verteilt die Linienspannung eher gleichmäßig auf alle Bindungen, so daß dies zu einem positiven Beitrag führt.

Die Normalspannungen sind in Abb. 4.19 für alle Verstreckungsgrade in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Die aufgetragenen Werte der Normalspannungen sind jedoch über ein Zeitintervall von  $\Delta t = 1930\tau$  vorgemittelt, da die Normalspannung starken zeitlichen Fluktuationen unterliegt. Nach dem Reptationsbild wird erwartet, daß die Normalspannung zunächst mit  $t^{1/2}$  abfällt und nach ca.  $\tau_e$  in einen Plateaubereich übergeht. Dieses Plateau sollte erst nach der Zeit  $\tau_d$  weiter auf Null abfallen. Die Simulationszeiten waren gerade lang genug, um weit in das Plateau vorzustößen,  $\tau_d$  liegt mit über einer Dekade zeitlichem Abstand noch weit entfernt. Dies war jedoch ausreichend, um aus den Daten eine erste Abschätzung für den Plateaumodul zu gewinnen. Dazu wurde die Normalspannung in Abb. 4.21 über  $1/t$  aufgetragen



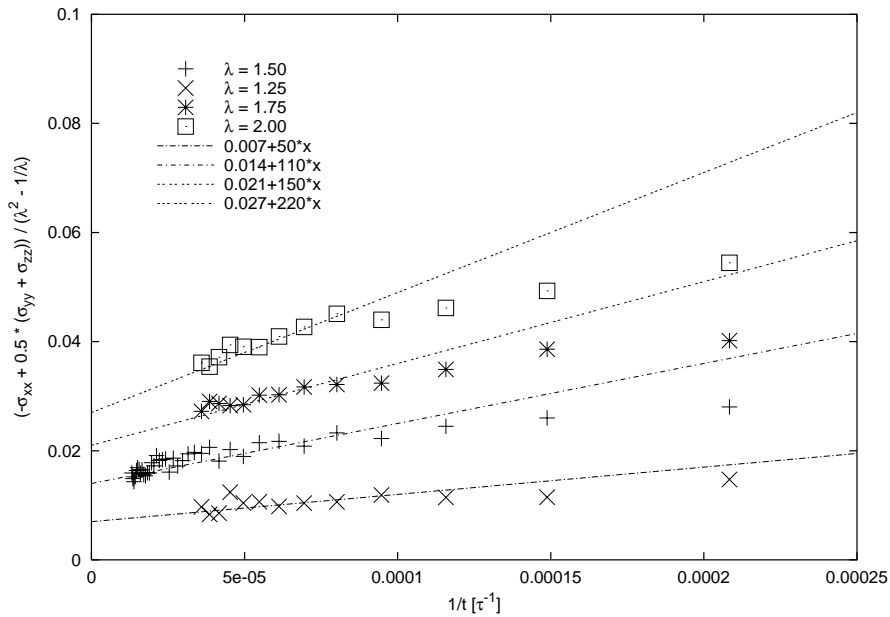


Abbildung 4.21: Extrapolation der Normalspannungen für  $t \rightarrow \infty$  (Bezeichnungen und Meßwerte wie in Abb. 4.19)

und für  $t \rightarrow \infty$  extrapoliert. Die extrapolierten Werte wurden anschließend in Abhängigkeit von dem Verstreckungsfaktor  $\lambda$  in Abb. 4.22 eingetragen. Schließlich wurden zwei Fits zum einen an die klassische Form der Spannungs-Dehnungsrelation für Gummielastizität

$$\sigma_{\perp} = -G (\lambda^2 - 1/\lambda)$$

und zum anderen an die empirische Mooney-Rivlin-Formel

$$\sigma_{\perp} = -(C_1 + C_2/\lambda) (\lambda^2 - 1/\lambda)$$

gemacht. Letztere gibt den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve von stark verhakten Netzwerken experimentell besser wieder als die klassische Formel. Der elastische Modul berechnet sich dann aus der Summe von  $C_1$  und  $C_2$ . Der Fit der Mooney-Rivlin-Formel ist klarerweise besser und liefert einen Modul  $G_{MR} = 0.0105(5)$  und die klassische Formel ergibt  $G_{kl} = 0.0082(3)$ . Generell liefert die Mooney-Rivlin-Formel in der Regel höhere Module als die klassische, wobei der wahre Modul im allgemeinen etwas überschätzt wird. Die klassisch bestimmten Werte liegen jedoch meistens zu tief (siehe auch Kap. 5). Setzt man den so erhaltenen Wert in die Formel (2.26) für  $G_N^0$  ein und löst nach  $N_e$  auf, so erhält man

$$N_{e,p,MR} = 65 \pm 4$$

und

$$N_{e,p,kl} = 80 \pm 4.$$

Außerdem ist zu beachten, daß das Plateau der Spannung weiterhin leicht abfällt, so daß Wert für den Modul u.U. noch mit einem weiteren großen systematischen Fehler behaftet ist.

Die Werte erscheinen gegenüber den aus den Verschiebungsquadraten ermittelten um einen Faktor 2-3 zu hoch. Dies ist ein mögliches Indiz dafür, daß die Vorhersage der Plateaumodul aus der einfachen Theorie von Doi und Edwards korrekturbedürftig ist. Man interpretiert Ergebnisse der Neutronenstreuung an vernetzten und unvernnetzter Schmelzen [142] dahingehend, daß sich die effektive Röhre nicht affin ( $d_\lambda = d_0 \lambda$ ) deformiert, wie es in der einfachen Ableitung von Doi und Edwards [15] angenommen wird, sondern schwächer ( $d_\lambda = d_0 \lambda^{1/2}$ ) deformiert [38]. Auch stimmt die Vorhersage der Frequenzabhängigkeit von Speicher- und Verlustmodul experimentell quantitativ nicht mit den Vorhersagen der Theorie von Doi und Edwards überein [80]. Der Zusammenhang (2.26) kann daher durchaus mit einem Fehler der Größenordnung 2 behaftet sein.

Die Bestimmung der Verhakungslänge  $N_{e,p}$  über den Plateau-Modul und Formel (2.26) ist ein gebräuchliche technische Definition dieser Größe. Trägt man etwa die Diffusionskonstante normiert durch die theoretische Rouse-Diffusionskonstante über der Kettenlänge in Einheiten der Länge  $N_{e,p}$  auf, so fallen viele experimentelle Messungen an unterschiedlichen Polymeren auf eine Kurve. Auch unsere Simulationsdaten skalieren gut mit den experimentellen Werten zusammen, wenn die gleiche Definition der Verhakungslänge benutzt wird (siehe Abb. 4.23) und auch andere Simulationen [12, 143], wenn man deren Wert für  $N_e$  entsprechend mit einem Faktor von etwa 2.25 skaliert. Andererseits wurde bei allen vorherigen Simulationen stets die mikroskopischere Definition aus  $g_1$  benutzt, um  $N_e$  zu bestimmen. Auch wenn man diese Definition verwendet, skalieren verschiedene Simulationsdaten recht gut (siehe z.B. [20]). Natürlich ist diese Situation recht unbefriedigend, da man keine eindeutige Definition der Verhakungslänge hat. Die mikroskopische Definition aus  $g_1$  ist sicher fundamentaler und hat eine anschauliche Bedeutung, allerdings ist sie experimentell schwerer zugänglich. Das Problem läßt sich wohl erst dann lösen, wenn der Vorfaktor in (2.26) theoretisch besser bestimmt werden kann.

## 4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten Schmelzensimulationen stellen sowohl in ihrer statistischen Qualität, wie auch in der Breite des Parameter- und Zeitfensters eine signifikante Verbesserung der bisher in Simulationen erreichten Ergebnisse dar:

- *Kurzzeitdynamik:* Es wurde gezeigt, daß die sichtlich subdiffuse Bewegung im Kurzzeit-Rouse-Bereich auf einen Korrelationslocheffekt zurückzuführen ist. Die Zeit, die eine kurze Kette (bzw. eine Kette ohne Topologieerhaltung) braucht, um ihrem eigenen Korrelationsloch zu entkommen, ist von der Größenordnung der Rouse-Zeit. Dieser Effekt beeinflußt auch die interne Dynamik der Ketten, denn Subketten der Länge  $N/p$  selbst verlassen ihr eigenes Korrelationsloch bereits nach der Zeit  $\tau_R/p^2$  und relaxieren danach mit einem effektiv höheren Reibungskoeffizienten. Das Bild der Rouse-Dynamik wird dadurch geringfügig modifiziert. Dramatischere Effekte, etwa eine Reduktion des dynamischen Exponenten der Monomerbewegungen, wie sie in renormierten Rouse-Modellen vorhergesagt werden, werden nicht beobachtet. Diese Korrelationslocheffekte treten unabhängig davon auf, ob die Ketten sich durchdringen können oder nicht.
- *Langzeitdynamik langer Ketten:* Für sehr lange Ketten  $N \geq 10N_e$ , wie sie in dieser Arbeit simuliert wurden, stehen die Verschiebungsquadrate der Monomere in sehr guter

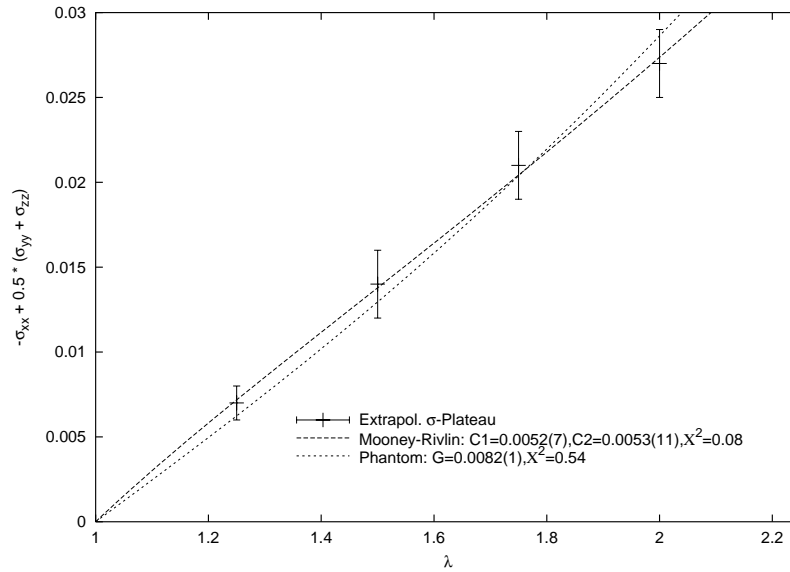


Abbildung 4.22: Extrapolierte Plateau-Spannung als Funktion des Verstreckungsfaktors. Die durchgezogene Linie entspricht einem Least-Mean-Squares-Fit der Mooney-Rivlin-Formel und die gestrichelte einem Fit der klassischen idealen Netzwerkspannung. Der Spannungs-Dehnungs-Verlauf entspricht besser der Mooney-Rivlin-Theorie und führt auf einen mit den dynamischen Langzeitresultaten verträglichen Plateaumodul.

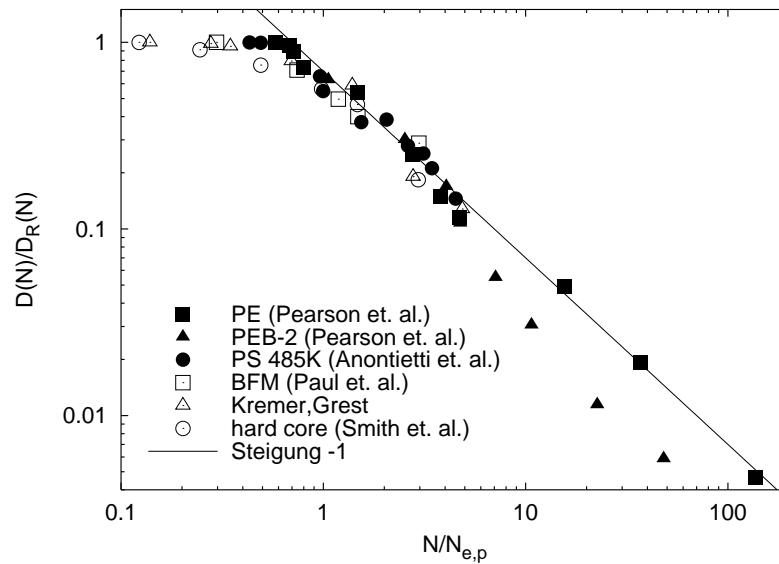


Abbildung 4.23: Skalierung der Diffusionskonstanten mit der Kettenlänge. Die Daten für das Kugel-Feder-Modell stammen z.T. aus dieser Arbeit und z.T. aus [11], die Bond-Fluktuations-Daten sind aus [12], die Hard-Core-Daten aus [143] Polystyrol-Daten aus [144, 145], Polyethylen aus [146] und PEB-2 aus [147]. Anmerkung: In einer ähnlichen Darstellung in [11] [20] wurden Rohdaten für PE benutzt, die noch nicht aufgrund der Nähe des Glasübergangs korrigiert waren.

Übereinstimmung mit dem Reptationsmodell. Sowohl aus der anfänglichen Verlangsamung bei einer Zeit  $\tau_e = 1450 \pm 100\tau$  (in unserem Modell) als auch aus der Reptationszeit  $\tau_d$  läßt sich die Verhakungslänge konsistent zu  $N_e = 30 \pm 2$  bestimmen. Die Übereinstimmung der dynamischen Exponenten  $1/4$  für die Bewegung der inneren Monomere der Kette und  $1/2$  für die Schwerpunktbewegung im intermediären Zeitbereich von  $\tau_e < t < \tau_R$  mit dem Reptationsmodell ist klarer als in allen Vorarbeiten, in denen bisher die Exponenten  $0.30(2)$  für die Monomere und  $0.65(3)$  für die Schwerpunkte gesehen wurden [11, 12].

- *Plateaumodul langkettiger Schmelzen:* Der Plateaumodul einer Schmelze mit einer Kettenlänge von ca.  $20N_e$  wurde durch direkte Verstreckung gemessen. Aus der Standardformel des Reptationsmodells ergibt sich daraus eine Verhakungslänge  $N_e \simeq 65 \pm 4$ , was um etwa einen Faktor 2 über dem aus den mikroskopischen Daten bestimmten Wert liegt. Eine Erklärung im Rahmen des Reptationsmodells wurde nicht gefunden, wenn auch die Diskrepanz im Rahmen vieler Abschätzungen, die in das Modell eingehen, sicher nicht dramatisch ist. Interessant ist allerdings, daß die Diffusionskonstante  $D(N)$  über  $N/65$  skaliert, sehr gut zu experimentellen Ergebnissen paßt. Dies deutet auf ein Vorfaktor-Problem der jeweiligen Definitionen von  $N_e$  hin.
- *Dynamische Strukturfunktion:* Es wurde gezeigt, daß die Formel von de Gennes, selbst bei Ketten der Länge  $23N_e$  noch keinen konsistenten Wert für den Röhrendurchmesser liefert. Denn ein Fit dieser Funktion an die Simulationsdaten liefert einen Röhrendurchmesser von ca.  $11.7\sigma$ , was einer Verhakungslänge von  $N_e \approx 78$  entspricht. Dies ist insbesondere bemerkenswert, weil das von de Gennes benutzte mikroskopische Bild der Röhre dasselbe ist, wie das in der Analyse der Monomerbewegungen benutzte. De Gennes Formel ist erst oberhalb von  $100N_e$  und dann auch nur in einem sehr begrenzten Streulängenbereich gültig. Dies ist insbesondere bei der Interpretation von NSE-Daten an Polymeren mit etwa vergleichbaren Kettenlängen, wie die in dieser Arbeit simulierten, zu beachten.
- *Verhakungseffekte:* Es wurde durch den Vergleich der Kettendynamik von langen Ketten mit und ohne Kettendurchdringung und nahezu identischen statischen Eigenschaften aufgezeigt, daß die Topologieerhaltung kein perturbativer Effekt ist, der durch Memory-Funktionen mit isotroper Reibung erfaßt werden kann.

## Kapitel 5

# Gequollene Polymernetzwerke

In diesem Kapitel werden Computersimulationen von Modellnetzwerken vorgestellt, die in erster Linie Fragen zum Quellverhalten von dichten, aus der Schmelze oder konzentrierten Lösung hergestellten Polymernetzwerken klären sollten. Dabei wurde zunächst überprüft, wie verlässlich bekannte Theorien für die Elastizität und Quellung von realen Netzwerken sind und inwiefern sich aus experimentellen Daten Rückschlüsse auf die mikroskopische Struktur von Netzwerken ziehen lassen können. Ferner sollten Fragen, die im Zusammenhang mit den großen Dichtefluktuationen gequollener Netzwerke stehen, aufgeklärt werden. Im Vordergrund stand dabei die Untersuchung der Ursache der ungewöhnlichen Anisotropie der kohärenten Strukturfunktionen (Butterfly-Effekt), die bei der Verstreckung von gequollenen Netzwerken beobachtet werden.

### 5.1 Modellnetzwerke

Für die Computersimulation von Polymernetzwerken auf mesoskopischer Skala ist es unerlässlich neben der Verwendung einfachster Kugel-Feder-Modelle weitere verschiedene Modellvereinfachungen vorzunehmen. Dabei sollten jedoch die relevanten physikalischen Eigenschaften wie

- flexible, undurchdringbare Netzwerketten
- möglichst realistische Kettenlängen (Längenverteilung)
- realistische Konnektivität

erhalten bleiben. Andere Eigenschaften, wie die in experimentell hergestellten Systemen vorhandenen Defektstrukturen von losen Enden, schwach oder ungebundenen Teilclustern oder Selbstschlaufen von Ketten, werden als irrelevant für die statischen, elastischen Eigenschaften von Polymernetzwerken erachtet. Sie beeinflussen in erster Linie die Dynamik und erhöhen die internen Relaxationszeiten solcher Systeme beträchtlich. Da sich die hier durchgeführten Studien ausschließlich mit der stationären Physik solcher Systeme befassen, sollten solche Strukturen möglichst vermieden werden, da sie in erster Linie nur die Anforderungen an die

Rechenzeit erhöhen, aber kein maßgeblicher Einfluß auf die statischen Eigenschaften erwartet wird.

Bisherige Simulationsstudien umgehen solche Defektstrukturen bisher bewußt, etwa durch die Verwendung idealisierter gitterartiger, aber unrealistischer Netzwerkstrukturen, oder aber erzeugen möglichst realistische Strukturen durch Nachbildung experimenteller Vernetzungsprozesse wie Endenvernetzung oder Zufallsvernetzung (z.B. Strahlungsvernetzung) und enthalten damit natürlich auch die einhergehenden Defekte. Beide Vorgehensweisen haben ihre Vorteile und Anwendungsgebiete.

### 5.1.1 Modelle mit regelmäßiger Vernetzungsstruktur

Regelmäßige Strukturen erlauben, bei zusätzlichem Abschalten der Kettendurchdringbarkeit, den direkten Vergleich mit klassischen Modelltheorien [148], oder aber die Untersuchung des Zusammenhangs von Verhakungsbeiträgen zum elastischen Modul mit topologischen Invarianten zwischen Netzwerkmaschen. So wurde in [149] das Gaußsche 2-Schleifen-Integral zur Quantifizierung von Verhakungen verwendet und gezeigt, daß der Verhakungsanteil des Moduls proportional ist zur mittleren Gaußschen Verschlaufungszahl pro Volumen, jedenfalls für relativ kurzkettinge Netzwerke. Für langkettige Netzwerke erwartet man jedoch, daß die Beiträge von Verschlaufungen mehrerer Ketten, welche durch die einfache Gaußinvariante nicht erfaßt werden, den Hauptbeitrag liefern [26], denn die einfache Paarverschlaufungszahl ist proportional zur Anzahl der Ketten im Volumen einer einzelnen Kette. Bei Gaußscher Statistik der Ketten bedeutet dies, daß die Anzahl der Paarverschlaufungen maximal mit  $N^{1/2}$  anwächst. Im Limes  $N \rightarrow \infty$  würde der elastische Modul  $G \propto \frac{\rho}{N} N^{1/2} \propto N^{-1/2}$  ( $\frac{\rho}{N}$  ist gerade die Anzahl der Ketten pro Volumen) verschwinden, was im Widerspruch steht zur Existenz eines Plateaumoduls in langkettigen Schmelzen. Die Untersuchung solcher Mehrketteneffekte durch Berechnung von Schleifeninvarianten ist jedoch mit derzeitigen Methoden nicht möglich, da erstens noch die notwendigen mathematischen Invarianten fehlen bzw. nur lückenhaft zur Verfügung stehen und zweitens ihre Berechnung prohibitiv aufwendig ist.

Weiterhin läßt sich durch solche regelmäßigen Vernetzungstopologien auch das  $c^*$ -Theorem von de Gennes [60] überprüfen [48]. Dabei wurde nur ein Netzwerk mit Diamant-Konnektivität untersucht, während in den oben genannten Arbeiten von Everaers mehrere interpenetrierende Netzwerke simuliert wurden, um Verhakungseffekte zu untersuchen. Die Bedeutung und Richtigkeit des  $c^*$ -Theorems bei realistischeren Netzwerken wird an späterer Stelle noch detaillierter erörtert.

Aus dem Modellbild von regelmäßig vernetzten Netzwerken lassen sich auch Vorhersagen für thermische Fluktuationen gewinnen, die durch kooperative Auf- und Entfaltungsprozesse zu gigantischen Dichteschwankungen in verdünnten Systemen führen können [54]. Inwiefern solche Effekte in realen Systemen mit stark ungeordneten Strukturen überleben, ist jedoch fraglich, da die thermischen Abstandsfluktuationen zwischen zwei Punkten stets durch den kürzesten chemischen oder topologischen Pfad begrenzt sind.

### 5.1.2 Realistische Konnektivitäten

Die Verwendung realistischer Verfahren zur Herstellung von Modellnetzwerken hat im wesentlichen zwei Aspekte. Zum einen kann so der experimentelle Prozeß und die daraus resultieren-

den Strukturen besser verstanden werden, und zum anderen sind die so erhaltenen Netzwerke für Untersuchungen der Eigenschaften wesentlich besser zum Vergleich mit Experimenten geeignet.

Durch die Simulation der Kinetik von einfachen Endenvernetzungsprozessen in Schmelzen konnten theoretische Modelle hierfür verifiziert werden [39, 40, 48, 150] und wichtige Erkenntnisse zur Struktur der so erhaltenen Netzwerke gewonnen werden. So erhält man zum Beispiel das Ergebnis, daß ein stöchiometrisches Verhältnis von Endenvernetzer und Kettenanzahl die perfektsten Strukturen ergibt, aber erst nach einer mit der Ausgangskettenlänge exponentiell ansteigenden Reaktionszeit. Viele der Eigenarten experimentell erzeugter Netzwerke mit langen Ausgangsketten konnten so auf die unvollständige Vernetzung zurückgeführt werden. Bei unstöchiometrischem Verhältnis (mehr Vernetzer als Ketten) steigt die Reaktionszeit lediglich mit einem algebraischen Gesetz mit der Kettenlänge an, aber man erhält andersartige Defekte wie etwa einen hohen Anteil ungesättigter Vernetzungsmoleküle.

Der Prozeß der Zufallsvernetzung [37, 41] räumlich benachbarter Monomere ist wesentlich einfacher, da der Prozeß selbst (bei Strahlungsvernetzung) als instantan angesehen werden kann. Dabei entstehen fast ausschließlich 4-funktionale Vernetzungspunkte und die Kettenlängen zwischen den Vernetzungspunkten sind, bei hinreichend starker Vernetzung, Poisson-verteilt. Die Hauptdefekte bei dieser Art der Vernetzung sind die unvernetzten losen Enden der Ketten, deren statistisches Gewicht jedoch durch die Wahl sehr langer Ausgangsketten bei relativ hoher Vernetzungspunktdichte pro Kette klein gehalten werden kann. In Simulationen können solche Enden nachträglich entfernt werden (wird jedoch meist nicht gemacht), um die Relaxationszeiten des Netzwerks zu reduzieren, aber auch experimentell gibt es für bestimmte Systeme Möglichkeiten solche losen Enden abzureagieren. Hauptnachteil solcher zufallsvernetzter Systeme sind die stärkeren Heterogenitäten in der Vernetzungspunktdichte, d.h. es wird angenommen, daß die Effekte dieser eingefrorenen Unordnung auf die Eigenschaften des Systems größer sind als bei der Endenvernetzung [45].

### 5.1.3 Ein Hybrid-Ansatz

Da ein wesentlicher Punkt der Untersuchungen dieser Arbeit Effekte sind, die der eingefrorenen Unordnung in Netzwerken zugerechnet werden, wurden in erster Linie zufallsvernetzte Modellsysteme aus Schmelzen hergestellt. Neben diesen wurde mir von G. S. Grest ein langkettiges endenvernetztes System zur weiteren Simulation und Untersuchung zur Verfügung gestellt, das durch explizite Simulation der Reaktionskinetik hergestellt wurde.

Um möglichst perfekte Systeme, ohne lose Enden, freie Cluster und Selbstschlaufen zu erhalten, wurden jedoch im Gegensatz zur üblichen Methode nicht beliebige benachbarte Monomere miteinander vernetzt, sondern lediglich alle Kettenenden zufällig an eines der Monomere ihrer räumlichen Nachbarschaft angebunden. Dadurch erhält man (unter Ausschluß bestimmter zusätzlicher Bedingungen, s.u.) ein ungeordnetes tri-funktionales Netzwerk ohne lose Enden und weitgehend Poisson-verteilter Netzbogenlängen.

Im Detail wurde dabei wie folgt vorgegangen:

1. Erzeugung einer äquilibrierten Schmelze nach der im letzten Kapitel beschriebenen Methode. (Meist wurde eine Endkonfiguration der simulierten Schmelzen verwendet.)

2. Zu einem festen Simulationszeitpunkt wurden alle benachbarten Monomere der Endmonomere einer Kette mit einem kleineren Abstand als  $r_{catch} = 2.0\sigma$  tabelliert. Monomere derselben Kette und andere Kettenenden wurden dabei ausgeschlossen.
3. Alle nicht verbundenen Kettenenden wurden mit einem zufällig ausgewählten Nachbarmonomer der jeweiligen Liste verbunden.
4. Bindungen wurden wieder getrennt, wenn der Abstand zum nächsten angebotenen Endmonomer an einer Kette weniger als 2 Monomereinheiten betrug.
5. Die Schritte 3. und 4. wurden solange wiederholt ausgeführt, bis alle Enden erfolgreich (im Sinne von 4.) vernetzt waren.

Der Ausschluß der Anbindung von Kettenenden an die eigene Kette verhinderte das Auftreten von Selbstschleifen. Bei ersten Vorabversuchen wurde festgestellt, daß diese Selbstschleifen die Hauptdefekte waren, wenn man ihre Bildung nicht explizit wie oben ausschloß. Bei einigen (weniger als 1%) der Ketten wurden sogar beide Kettenenden an ihre eigene Kette und außerdem an kein weiteres Kettenende angebunden. Sie bildeten also vom Hauptnetzwerk losgelöste Strukturen, welche zum Teil topologisch mit dem Hauptnetzwerk verhakt waren und zum Teil aber auch nicht. Zur Vermeidung dieser Effekte wurde obiges Ausschlußkriterium eingeführt.

Der Mindestabstand zwischen Vernetzungspunkten von 2 Monomeren diente lediglich dazu, die Anbindung einzelner Monomere an das Netzwerk nicht zu hart werden zu lassen, so daß der Integrationszeitschritt von  $\Delta t = 0.012\tau$  weiterhin beibehalten werden konnte.

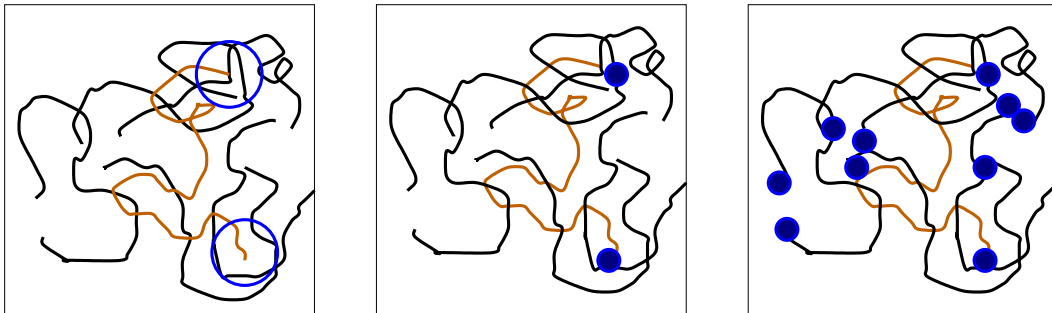


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Modell-Vernetzungsprozesses aus einer Schmelze (links). Innerhalb eines vorgegebenen Radius wird zufällig ein Monomer aus einer anderen Kette ausgesucht und eine Bindung zwischen beiden erzeugt (Mitte). Dies führt zu einem trifunktionalen Netzwerk ohne lose Enden, Schleifen und sonstige Defekte (rechts).

Durch die eingeführten Randbedingungen für die Vernetzung wird die Statistik des Vernetzungsprozesses leicht, aber nicht maßgeblich verändert. Außer bei Systemen mit sehr kurzer Ausgangskettenlänge  $N < 30$  konnten alle Schmelzen auf obige Weise mit einigen wenigen (5-15) Iterationsschritten vernetzt werden. Die kurzkettingen Systeme waren der Anlaß dafür, den Einfangradius  $r_{catch}$  so groß zu wählen, da sonst der Iterationsprozeß aufgrund großer Frustrationseffekte nicht rasch genug bzw. garnicht konvergierte. Aufgrund des großen Einfangradius betrug der Abstand zwischen Vernetzungsmomeren auf der Kette und dem zugeordneten



Kettenende anfänglich oft mehr als der erwünschte maximale Bindungsabstand von ca.  $1.5\sigma$ . Aus diesem Grund wurde der Radius des FENE-Potentials anfänglich auf  $2.25\sigma$  gesetzt und innerhalb einer etwa tausend Zeitschritte dauernden Simulation bei hohem Reibungskoeffizienten,  $\gamma = 5\tau^{-1}$  rasch auf den üblichen Wert von  $1.5\sigma$  und so der Abstand der Monomere entsprechend reduziert. Das so erhaltene System wurde dann in einer weiteren Relaxationsphase von  $5000\tau$  bei der sonst üblichen Reibung von  $\gamma = 0.5\tau^{-1}$  äquilibriert. Die Statik der

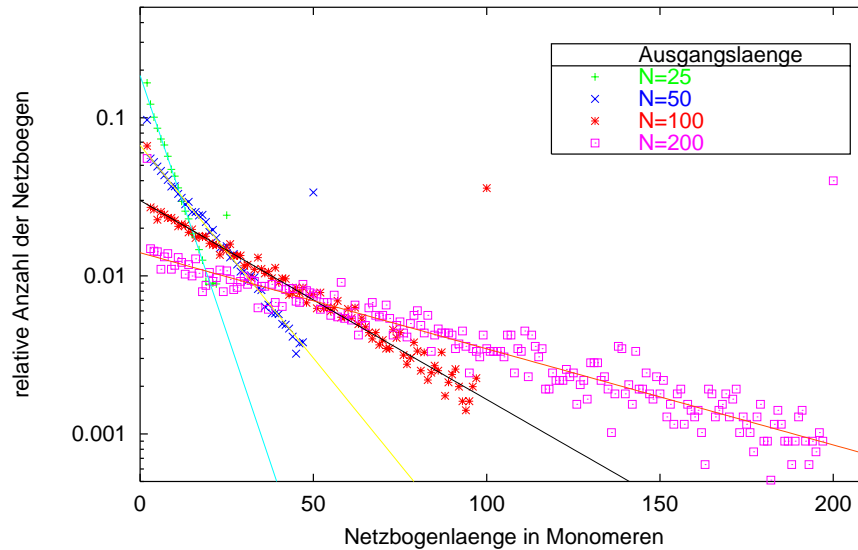


Abbildung 5.2: Kettenlängenverteilung der Netzbögen in den durch zufällige Vernetzung der Enden hergestellten tri-funktionalen Netzwerken.

Ausgangskettenlängen blieb durch die Vernetzungsprozedur weitgehend unbeeinflusst, d.h. die Ketten behalten weiterhin ihren Gaußschen Charakter. Die Netzbogenlänge genügt in guter Näherung einer Poisson-Verteilung, welche natürlich bei der Ausgangskettenlänge in einem Peak endet (siehe Abbildung 5.2). Nähert man die Poisson-Verteilung durch eine exponentielle Verteilung

$$p(S) = \alpha \exp(-\alpha S)$$

an, so kann man die Zerfallskonstante aus der mittleren Kettenlänge leicht bestimmen. Im Mittel wird jede Kette von 2 Kettenenden in drei Netzbögen aufgeteilt, so daß die mittlere Kettenlänge gerade  $N/3$  ist, d.h.  $\alpha = \frac{3}{N}$ . Die Wahrscheinlichkeit  $p(N)$  kann in etwa durch  $(1 - \frac{2}{N})^N$  abgeschätzt werden. Die in Abb. 5.2 eingetragenen Exponentialfunktionen enthalten also keinerlei Fit-Parameter und die gemessenen  $p(N)$  liegt stets ein wenig unter dem Schätzwert  $(1 - \frac{2}{N})^N$ . D.h. sie werden durch diesen Zusammenhang recht gut beschrieben und genügen somit auch der experimentell erwarteten Verteilung für tri-funktionale Netzwerke, die z.B. direkt durch Zugabe von 2- und 3-funktionalen Einheiten synthetisiert werden können.

Alle tri-funktionalen Netzwerke wurden einer Clusteranalyse unterzogen und jedes Netzwerk bestand aus einem einzigen perkolierenden Cluster. Durch die getroffenen Maßnahmen zum

Ausschluß von losen Enden und Selbstschlaufen sind Defekte praktisch ausgeschlossen [150]. Die endenvernetzten Systeme bestanden ebenfalls aus einem einzigen Cluster, jedoch gab es hier einige lose unvernetzte Enden bzw. Teilstücke, welche nach klassischen Gesichtspunkten unzureichend angebunden waren (bei  $N = 350$  etwa 10% der Ketten und bei  $N = 100$  etwa 6%) und daher keine Spannung tragen konnten. Für die meisten Analysen, wie etwa bei der Berechnung des Phantommoduls, wurden diese Ketten speziell ausgenommen.

## 5.2 Quellung der Modellnetzwerke

### 5.2.1 Einfache Überlegungen zur Quellung

Netzwerke sind in der Lage, eine beträchtliche Menge eines guten Lösungsmittels zu absorbieren und auf ein Vielfaches ihres Volumens aufzuquellen. Neutrale Netzwerke erreichen dabei in Experimenten, je nach Grad der Vernetzung, Quellgrade  $Q = \frac{V}{V_0}$  von etwa 2 bis 15, geladene können jedoch bis zum Erreichen der maximalen Kettenausdehnung je nach Netzbogenlänge auf das 100 bis 1000fache ihres Eigenvolumens gequollen werden [151]. Der maximale Quellgrad eines Netzwerks wird bestimmt durch das Gleichgewicht des osmotischen Drucks des Lösungsmittels und dem elastischen Gegendruck des expandierenden Netzwerks.

Der osmotische Gesamtdruck kann berechnet werden, indem man die freie Gesamtenergie des Systems, welche sich in erster Näherung aus der Summe der freien Mischungenergie und der elastischen freien Energie zusammensetzt, wie folgt ableitet (z.B. [44]):

$$\Pi = \left( \Phi \frac{\partial}{\partial \Phi} - 1 \right) \frac{1}{V} F_{total}(\Phi)$$

mit

$$F_{total}(\Phi) \approx F_{mix} + F_{el}.$$

$\Phi$  ist die übliche Bezeichnung für den Polymer-Volumenanteil.

Als freie Mischungenergie wird hierbei meist die Flory-Huggins-Formel verwendet, welche für halb-verdünnte Konzentrationen eine brauchbare Näherung darstellt:

$$F_{mix}(\Phi) = k_B T \frac{V}{a^3} \left[ (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \underbrace{\frac{\Phi}{M_{net}} \ln(\Phi)}_0 + \chi \Phi(1 - \Phi) \right]$$

Der zweite Term wird bei Netzwerken stets weggelassen, da  $M_{net}$ , der Polymerisationsgrad des Netzwerkes, als unendlich angesehen wird und die Konformationsentropie des Polymeranteils in der getrennt betrachteten elastischen freien Energie  $F_{el}$  berücksichtigt wird. Der Parameter  $a^3$  soll gerade dem Volumen eines Lösungsmittelteilchens entsprechen ( $V/a^3$  ist gerade die Anzahl der Gitterplätze in der diskreten Flory-Huggins-Theorie). In den klassischen Theorien hat  $F_{el}$  die Form

$$F_{el}(\lambda) = \frac{3}{2} V_0 G \lambda^2 = \frac{3}{2} V_0 G \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{3}{2} V_0 G \left( \frac{\Phi_0}{\Phi} \right)^{\frac{2}{3}},$$

so daß der osmotische Druck dem Gesetz

$$\Pi_{tot} = -\frac{k_B T}{a^3} [\ln(1 - \Phi) + \Phi + \chi\Phi^2] - G \left( \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.1)$$

genügt. Der maximale Quellgrad  $Q_{max}$  ergibt sich durch Nullsetzen des osmotischen Gesamtdrucks:

$$Q_{max} = \frac{\Phi_0}{\Phi_{max}} \approx \left[ \frac{k_B T}{a^3 G} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \right]^{\frac{3}{5}}, \quad (5.2)$$

wobei lediglich die für  $\Phi \rightarrow 0$  dominierenden Terme betrachtet werden.

Setzt man an dieser Stelle den klassischen Wert für den elastische Modul  $G \propto \frac{\rho}{N_S}$  ein, so sieht man, daß der maximale Quellgrad gerade proportional ist zu  $\overline{N_S}^{3/5}$ . Die Größe  $\overline{N_S}$  ist gerade die mittlere Netzbogenlänge im System. Dieser Zusammenhang wird durch viele Experimente mit schwach vernetzten Systemen relativ gut bestätigt [103, 152, 153].

Kritisch an dieser Theorie ist insbesondere die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösung durch einen einzigen Mischungsparameter  $\chi$ . Im Fall starker Quellung argumentiert de Gennes [60] (für gering vernetzte Systeme), daß die Polymerstränge der SAW-Statistik genügen sollten und nicht mehr der RW-Statistik, welche in den klassische Theorien zugrunde gelegt wird. D.h. bei maximaler Quellung sollten die Netzwerkbögen dann als dicht gepacktes Netzwerk von Blobs der Größe  $\xi_b \approx b\overline{N_S}^\nu$  vorliegen, dessen elastische Eigenschaften sich stark verändern, aufgrund der modifizierten Deformationseigenschaften von SAWs [60, 154]. Dies führt zu nicht-additiven Effekten in der freien Energie. Ball und Edwards [91] haben in ihrer Replika-Theorie mit Betrachtung des Volumenausschlusses abgeschätzt, daß nur bei relativ hohen Polymerdichten und Vernetzungsgraden die Abschirmenwechselwirkung, wie man sie aus der Schmelze kennt, erhalten bleibt und die Ketten weiterhin als Gaußsch behandelt werden können.

Benutzt man aber de Gennes Hypothese, daß die Netzbögen bei maximaler Quellung in Form einer dichten Packung von Blobs des Durchmessers  $\xi_b$  vorliegen, so erhält man aus dem Vergleich mit dem ungequollenen Volumen einer Kette den Quellgrad

$$Q_{max} = \frac{V}{V_0} = \frac{b^3 \overline{N_S}^{3\nu}}{a^3 \overline{N_S}} \propto \overline{N_S}^{3\nu-1} = \overline{N_S}^{0.764}$$

also eine etwas stärkere Quellung, als die durch Florys Theorie vorhergesagte. Letzteres Bild wurde vor kurzem durch die explizite Simulation eines regelmäßigen Netzwerkes mit Diamant-Topology nachgewiesen [48], auch Neutronenstreuexperimente an gequollenen schwach vernetzten Systemen zeigen auf der Skala unterhalb der Maschengröße den guten Lösungsmittel-Exponenten  $\nu$ .

### 5.2.2 Osmotischer Druck bei Quellung

Zur Untersuchung des Quellverhaltens der tri-funktionalen Zufallsnetzwerke wurden zunächst 10 verschiedene Systeme mit unterschiedlicher Ausgangskettenlänge zwischen  $N = 15$  und  $N = 100$  mit jeweils rund 500000 Monomeren insgesamt erzeugt. Jedes der Systeme wurde

durch räumlich isotropes Reskalieren der Teilchenkoordinaten über typischerweise 10 Stufen von  $\lambda = 1.0$  bis zu  $\lambda = 2.0$  ( $Q = \lambda^3 = 8.0$ ) deformiert. Die Skalierungsphase selbst von einer Stufe zur nächsten erfolgte in linear skalierten Mikroschritten innerhalb einer Simulationszeit von  $50\tau$ . Dabei wurde der statische Druck  $P$  des Systems über die Spur des Virialtensors  $P = \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha\alpha}$  berechnet. Bei jedem Quellgrad wurde ein System solange simuliert, bis der statische Druck im thermischen Gleichgewicht war, mindestens jedoch  $3000\tau$ . Danach wurde der Druck über eine Zeitspanne von mindestens weiteren  $5000\tau$  gemittelt. Die Quellung bis zum jeweils nächsthöheren Quellgrad erfolgte stets nach der Äquilibration des Drucks.

Die Quellung selbst fand ohne explizite Einführung eines Lösungsmittels im Vakuum statt, was bei unserer rein repulsiven Volumenausschlußwechselwirkung gerade einem ideal guten Lösungsmittel entspricht. Die im letzten Abschnitt gemachten Überlegungen sollten also ohne weiteres übertragbar sein. Der effektive Flory-Huggins-Parameter  $\frac{1}{2} - \chi$  hat in diesem Fall die einfache Interpretation eines 2. Virialkoeffizienten und der osmotische Gesamtdruck  $\Pi$  wird gerade gleich dem normalen statischen Druck  $P$ . In Abb. C.1 sind alle Druckkurven in Abhängigkeit des relativen Quellvolumens  $V/V_0 = \lambda^3$  aufgetragen. Man sieht für alle Kurven gemeinsam einen sehr raschen Abfall des Drucks, bedingt durch die kurze Reichweite des rein repulsiven Lennard-Jones-Potentials. In Abhängigkeit von der Ausgangskettenlänge erreichen die Kurven den Druck Null bei verschiedenen Quellgraden. Der *negative* Druck bei höheren Quellgraden wird durch die Simulationemethode bei konstantem Volumen und durch die periodischen Randbedingungen (PRB) hervorgerufen. Es bedeutet, daß das Netzwerk nun effektiv durch den „Druck“ der PRB aufgespannt wird und nicht mehr durch den inneren Druck der Volumenausschlußwechselwirkung. In realen experimentellen Systemen kann ein Netzwerk jedoch weiter zum Quellen gebracht werden, wenn die Polymere Ladungen tragen und ihre Gegenionen einen positiven Quelldruck  $\Pi_{ion} \propto 1/V$  erzeugen. Die pV-Kurven behalten dadurch qualitativ ihre Form bei, aber der Volumenausschluß wird zu einer irrelevanten Größe. Das Quellgleichgewicht wird (ausreichend hohe Ladungskonzentration vorausgesetzt) durch die Balance von Ionen- und elastischem Druck bestimmt, da im Limes  $\Phi \rightarrow 0$  der Osmotische Druck der Ionen wie  $Q^{-1}$  skaliert und der Druck des Lösungsmittels nur wie  $Q^{-2}$ .

Aus Gleichung (5.1) ist leicht abzuleiten, daß der Druck ein Minimum durchläuft in Abhängigkeit des Volumens. D.h. es gibt einen gewissen Druck  $\Pi_{ion}$ , oberhalb dessen das Systemvolumen (im Rahmen dieser Theorie) sehr weit anschwillt. Genauere Details zu diesem Superabsorbereffekt findet man in [44, 151]. Da wir in einem sehr dichten System starten, ist nicht zu erwarten, daß sich die Volumenabhängigkeit des Drucks bei geringen Quellgraden durch einen einzigen 2. Virialterm in (5.1) beschreiben lassen. Packungseffekte und Mehrkörperwechselwirkungen beeinflussen das Verhalten bei hohen Dichten maßgeblich, so daß höhere Virialterme benötigt werden, um den Verlauf der Kurven richtig zu beschreiben. Die Daten wurden oberhalb eines Quellfaktors von  $Q = 2$  an eine Funktion der Form

$$P(Q, N) = v_1 Q^{-2} + v_2 Q^{-3} + v_3 Q^{-4} - \frac{\nu_0}{N_S} Q^{-\frac{1}{3}} - G_e Q^{-\frac{2}{3}}$$

angefittet. Der letzte Term ergibt sich, wenn man die elastische freie Energie durch die Formel von Rubinstein und Panyukov (2.36) (RP) ansetzt und nur den Term  $\propto \lambda$  berücksichtigt. Der Term proportional zu  $\lambda^{-1}$  wurde weggelassen, denn für große Quellgrade (große  $\lambda$ ) ist dieser Term wahrscheinlich unphysikalisch, da er einen positiven Quelldruck  $\propto Q^{-4/3}$  liefert und damit stärker als der Volumenausschluß die Quellung antreibt. Ein gemeinsamer Fit aller Daten für alle  $N$  war nicht möglich, lediglich für  $N > 50$  war es möglich die Daten simultan für alle  $N > 50$  mit einem Parametersatz in befriedigender Weise anzufitten:

$N$	$v_1$	$v_2$	$v_3$	$\nu_0$	$G_e$	$\chi^2$
>50	0.46(15)	0.34(60)	3.2(7)	0.30(2)	0.045(6)	15

Der Fit blieb stabil (innerhalb 10% der obigen Werte), wenn die beiden nächsten Terme der Virial-Entwicklung berücksichtigt wurden und gleichzeitig der Fitbereich auf  $Q \geq 1$  ausgedehnt wurde. Er blieb ebenfalls stabil, wenn nur der quadratische Virialterm verwendet und der Fitbereich auf  $Q > 3.5$  eingeschränkt wurde.  $\chi^2$  ist recht hoch und zeigt, daß die Übereinstimmung der Daten mit der Theorie lediglich semi-quantitativ ist. Für kleine  $\lambda$  ergibt ein positiver Quelldruck aus der freien Energie des Netzwerks durchaus einen Sinn, denn in Experimenten [103, 152, 153] wird meist ein höherer osmotischer Druck des Lösungsmittels bei der Quellung von Netzwerken im Vergleich zur unvernetzten Lösung gemessen. Ein positiver Quelldruck des Netzwerks kann etwa dadurch zustande kommen, daß ein Aufweichen von Zwangsbedingungen unter Quellung den Netzwerkketten mehr Bewegungsraum verschafft und sie dadurch mehr an Entropie gewinnen, als sie durch die Streckung ihrer Konformation anfänglich verlieren. Dies wird etwa im Constraint-Mode-Modell (CMM) von Everaers offensichtlich, denn die Ableitung  $(\Phi \frac{\partial}{\partial \Phi} - 1) \frac{1}{V}$  des log-Terms in der freien Energie pro Mode (2.38), der die Fluktuationen der Moden beschreibt, ist positiv:

$$\left(\Phi \frac{\partial}{\partial \Phi} - 1\right) \frac{\Phi}{\Phi_0} \frac{3k_B T}{2} \log \left( \frac{k_p + l_p \left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right)^{\frac{2}{3}}}{k_B T} \right) = + \frac{l_p \left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right)^3}{k + l_p \left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right)^{\frac{2}{3}}}.$$

Dieser Beitrag ist umso größer, je stärker die Fluktuationen im System der Ausgangsdichte eingefroren sind. Bemerkenswert ist noch, daß dieser positive „Verhakungsdruck“ im CMM deutlich stärker mit  $Q^{-3}$  abfällt als im RP-Modell ( $Q^{-4/3}$ ). Für starke Quellung ist also Volumenausschlußterm wieder der dominante, die Quellung antreibende Term, was physikalisch wesentlich sinnvoller erscheint.

An dieser Stelle ist noch zu bemerken, daß in Florys Constraint-Junction-Modell (CJM) [27] die freie Energie dieselbe Form hat wie im CMM, allerdings werden lediglich die Fluktuationen der Vernetzungspunkte teilweise eingefroren. Dies führt zu einem verhältnismäßig kleinen „Verhakungsdruck“, der die experimentellen Daten nur schlecht beschreibt [31]. Dadurch, daß in einem stark verhakten Netzwerk mehr als nur die Vernetzungspunktfuktuationen eingefroren sind [106] (lange Ketten sind innerhalb effektiver Röhren eingeschränkt), summieren sich deren Beiträge zu einem Vielfachen des Wertes im CJM auf und bieten damit möglicherweise eine signifikant bessere Beschreibung experimenteller Daten. Eine Überprüfung des CMM anhand experimenteller Quell-Daten steht noch aus.

### 5.2.3 Quellgleichgewicht

Aus den pV-Kurven des vorhergehenden Abschnitts lassen sich die maximalen Quellgrade für die einzelnen Netzwerke aus dem Wert für  $P = 0$  durch Interpolation ablesen. Der maximale Quellgrad als Funktion der mittleren Netzbogenlänge ist in Abb. 5.3 aufgetragen. Nur für sehr kurze Netzwerkketten läßt sich der Verlauf einigermaßen durch ein Potenzgesetz der Form  $C \overline{N}_S^{3/5}$  beschreiben. Bereits ab  $\overline{N}_S \approx 15$  sieht man ein deutliches Abflachen der Kurve in ein Plateau. Der im Unterbild gegen  $1/\overline{N}_S$  extrapolierte Plateauwert liegt etwa bei

$Q_{max} = 6.8(3)$ . Ein Indiz für ein solches Plateau wurde bereits von Trautenberg [48] bei freier Quellung von endvernetzten Netzwerken mit Hilfe des Bond-Fluktuations-Modells gesehen, allerdings war ein Plateauwert aufgrund der begrenzten Zahl der untersuchten Kettenlängen nicht bestimmbar.

Dieses Plateau wird auf die bei längeren Ketten dominanten Verhakungseffekte zurückgeführt. Bei der Annahme, daß sich eine Verhakung zweier Ketten im Mittel wie ein chemischer Vernetzungspunkt verhält, kann man die effektiven Kettenlänge durch die Verhakungslänge  $N_e \approx 30$  (aus dem letzten Kapitel bestimmt) nach oben abschätzen. Bei einem Vorfaktor von ungefähr eins erhält man so einen Quellgrad von ungefähr  $Q_{max} \approx 1.1 \cdot N_e^{3/5} \approx 8.5(1.1)$  (Der Vorfaktor 1.1 ergibt sich aus einem Fit der klassischen Formel an die drei am stärksten vernetzten Systeme  $N = 15, 20, 25$ ), was nahezu quantitativ mit dem gemessenen Plateauwert von  $Q_{max} = 6.8(3)$  übereinstimmt. Das einfache  $c^*$ -Bild liefert jedoch mit  $Q_{c^*} \approx \frac{b^3}{a^3} N_e^{3\nu-1} \approx 2 \cdot N_e^{0.764} \approx 27$  eindeutig einen zu hohen Wert für die maximale Quellung ( $a \approx 1\sigma$  ist etwa gleich dem Durchmesser der Monomere).

Aus der Gruppe von M. Schmidt [155] wurden mir Quelldaten für tri-funktionale PDMS-Netzwerke übermittelt, die ebenfalls in Abb. 5.2 zum Vergleich eingetragen sind. Für kleine Quellgrade stimmen die Ergebnisse einigermaßen überein. Für größere Netzbogenlängen quellen die experimentellen Netzwerke deutlich weiter und scheinen fast der klassischen Netzwerktheorie zu folgen. Im Grunde sollten die realen Netzwerke jedoch ebenfalls ein Plateau in der Quellung zeigen, wenn nicht strukturelle Defekte den Modul der Systeme herabsetzen.

Um den Einfluß bestimmter Arten von Defekten abzuschätzen, wurden bei Netzwerken der Ausgangslängen  $N = 15$  und  $N = 50$  je zwei weitere Netzwerke erzeugt und gequollen, wobei einmal 10% und zum anderen 20% der Kettenenden explizit nicht vernetzt wurden. Die so erzeugten Netzwerke quollen deutlich weiter, als die vollständig vernetzten und das Quellverhalten PDMS-Netzwerke läßt sich möglicherweise auf ähnliche Defekte zurückführen. Die Tatsache, daß die PDMS-Netzwerke nahezu nach der klassischen Theorie quellen, ist wohl eher als zufällig anzusehen.

#### 5.2.4 Die Struktur der Einzelketten

Um einen Einblick in die mikroskopische Struktur der Netzwerkketten zu gewinnen, wurde der sphärisch gemittelte Einzelkettenstrukturfaktor aufgelöst nach der Netzbogenlänge  $N_s$  berechnet. Für diese Analyse wurden die Systeme mit Ausgangskettenlänge  $N = 50, 100$  und  $700$  ausgewählt. Dabei wurde zunächst der Strukturfaktor der Ausgangsketten im System  $N = 100$  für verschiedene Quellgrade berechnet und in Abb. 5.4 in Kratky-Darstellung abgebildet. Die Kratky-Darstellung wurde gewählt, um Abweichungen von der Gaußschen Struktur, welche in dieser Darstellung gerade einem Plateau entspricht, besser zu erkennen. Man erkennt deutlich einen kontinuierlichen Übergang von einer Gaußschen Struktur zu einer signifikant gestreckteren Struktur mit zunehmendem Quellgrad. Die Streckung der Ketten beginnt zunächst auf kurzen Längenskalen und setzt sich dann zu größeren Skalen fort. Bei Gleichgewichtsquellung sieht man jedoch einen klaren Exponenten von etwa  $\nu \approx 0.72$  oberhalb einer Längenskala von  $2\pi/0.5\sigma \approx 12.5\sigma$  über nahezu eine Längendekade hinweg.

Dieser Exponent ist unabhängig von der betrachteten Netzbogenlänge im selben System, wie man an Abb. 5.5 erkennen kann. Dort sind die Strukturfunktionen für Netzbögen derselben

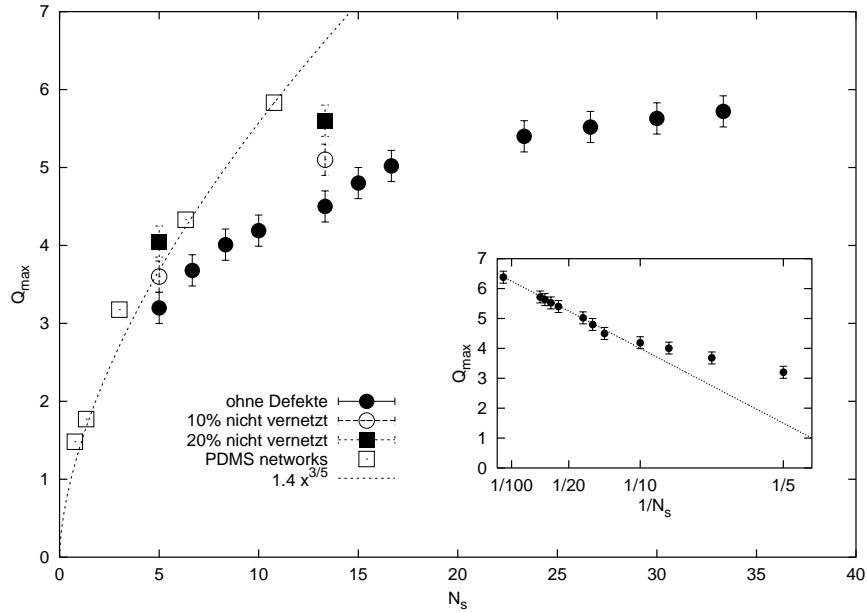


Abbildung 5.3: Maximaler Quellgrad  $Q_{max}$  in Abhängigkeit der mittleren Kettenlänge  $\overline{N}_S$  von tri-funktionalen Zufallsnetzwerken. Die Experimentellen Daten von gequollenen PDMS-Netzwerken stammen aus der Arbeitsgruppe um M. Schmidt [155]. Die durchgezogene Kurve zeigt qualitativ die Vorhersage der klassischen Netzwerktheorie.

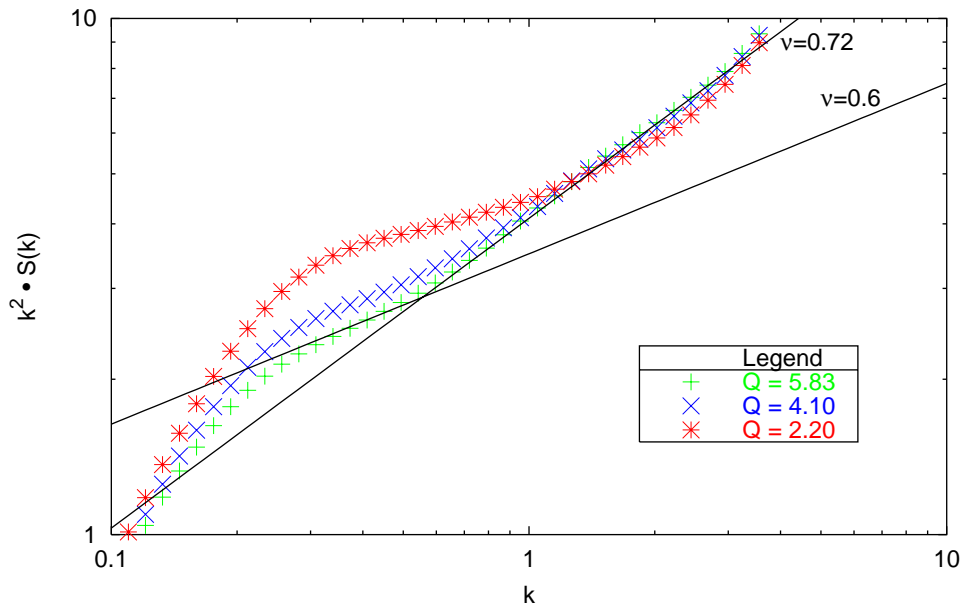


Abbildung 5.4: Strukturfunktion der Ausgangsketten der Länge  $N = 100$  (Vernetzungspunkte sind in der Berechnung enthalten) für verschiedene Quellgrade.

Länge für verschiedene Längen bei maximaler Quellung dargestellt. Auf kurzen Längenskalen sehen die Netzbögen gleich aus, lediglich der Übergang zum Guinier-Regime oberhalb des Gyrationradius der Netzbögen ist, wie zu erwarten, kettenlängenabhängig. Es zeigt sich, daß der Exponent sogar nahezu unabhängig von der Ausgangskettenlänge und von der Art der Vernetzung der Netzwerke ist. Denn sowohl die ebenfalls zufallsvernetzten Systeme mit Ausgangslänge  $N = 50$  und  $N = 700$ , als auch das endvernetzte System mit  $N = 350$  (nicht dargestellt) zeigen bei maximaler Quellung die gleicher Struktur der Ketten unterhalb einer Skala von etwa  $12.5\sigma$ , wie den Abbildungen 5.5, 5.6 und 5.7 zu entnehmen ist.

Die Streufunktion des Systems mit Ausgangslänge  $N = 50$  erreicht nicht ganz den Exponenten  $\nu = 0.72$ , die Kurve hängt ein wenig durch und die Übergangslänge ist etwas kleiner. Letzteres wird erwartet, da  $\overline{N}_S = 17$  in diesem System kleiner ist als die Verhakungslänge  $N_e \approx 30$ . Die Abweichung des Exponenten kommt wahrscheinlich daher, daß das System etwas unterhalb der maximalen Quellung simuliert und ausgewertet wurde ( $Q = 4.9$ , aber  $Q_{max} = 5.1$ ).

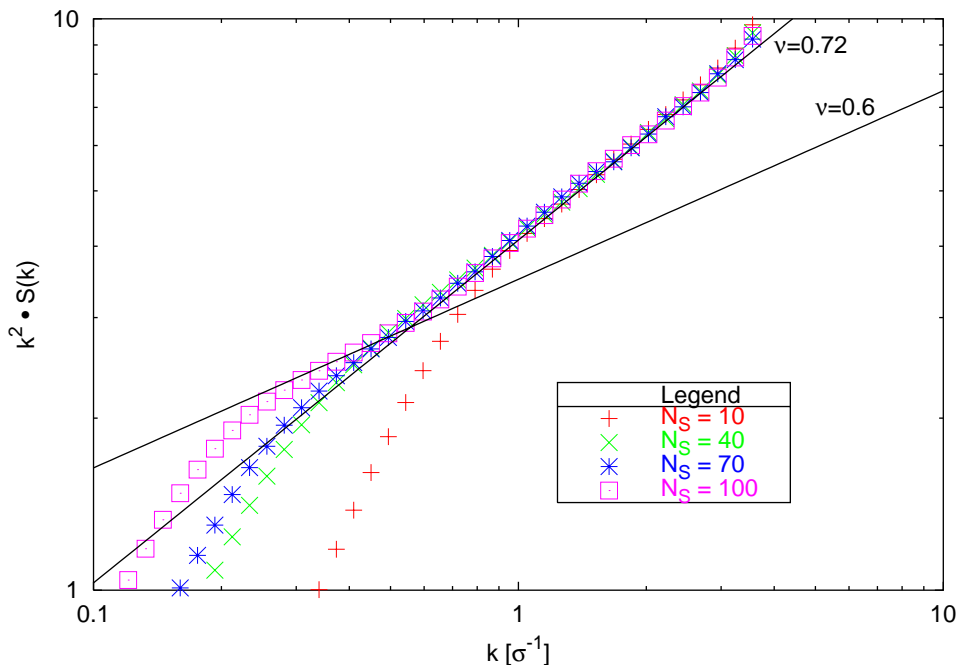


Abbildung 5.5: Einzelkettenstrukturfunktion bei maximalem Quellgrad  $Q_{max} = 5.8$  jeweils für eine Klasse (nach der Länge sortiert) von Netzbögen aus einem einzigen Netzwerk bei  $N = 100$  getrennt berechnet.

#### 5.2.4.1 Skalentheorie

Es stellt sich die Frage, wieso die Netzwerkketten unterhalb einer festen, kettenlängenunabhängigen Skala offenbar eine überstreckte Konformation aufweisen, obwohl das gesamte Netzwerk weit weniger quillt als bis  $c^*$ . Nach dem einfachsten Bild würde man erwarten, daß die Ketten unterhalb einer gewissen Skala  $\xi_b$ , der Blob-Größe, als gequollene Ketten analog einer halbverdünnten, unvernetzten Lösung vorliegen und darüber als Gaußsche Blob-Ketten. Im Idealfall kann das System soweit aufquellen, daß die Blob-Kettenlänge  $N_B$  gerade gleich der



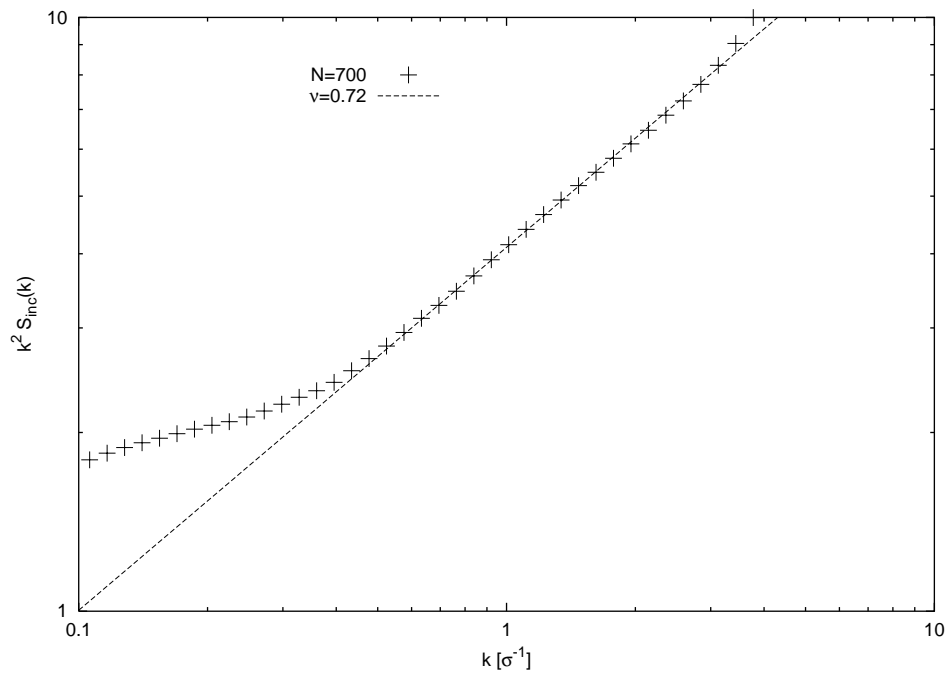


Abbildung 5.6: Strukturfunktion der Ausgangsketten der Länge  $N = 700$  (Vernetzungspunkte sind in der Berechnung enthalten) für maximalen Quellgrad ( $Q_{max} = 6.5$ ).

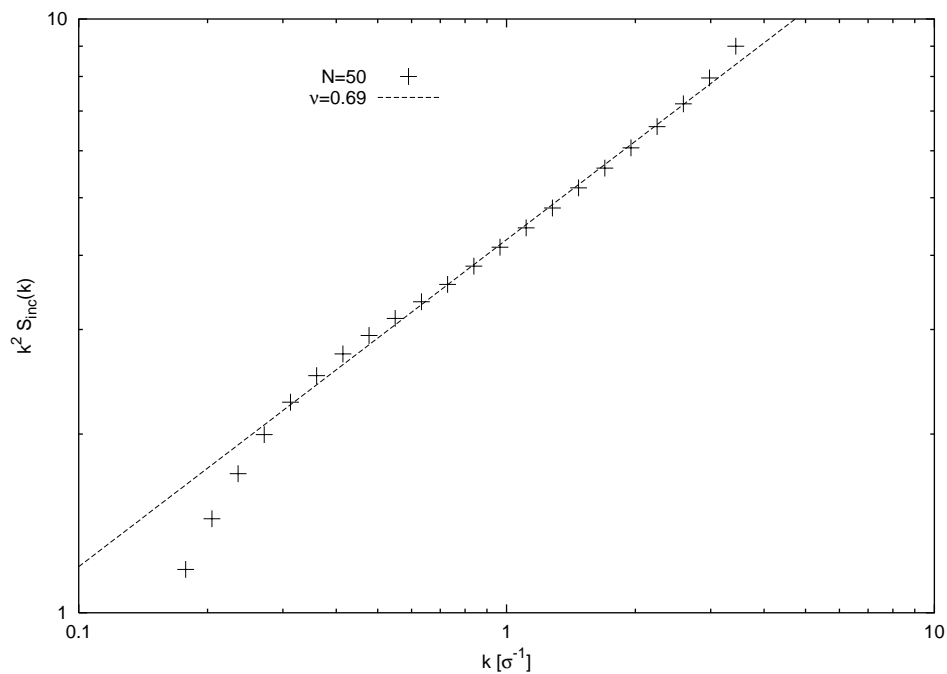


Abbildung 5.7: Strukturfunktion der Ausgangsketten der Länge  $N = 50$  (Vernetzungspunkte sind in der Berechnung enthalten) für fast maximalen Quellgrad ( $Q = 4.9$ , aber  $Q_{max} = 5.1$ ).

Netzbogenlänge  $\overline{N}_S$  entspricht, und man spricht von einem  $c^*$ -Gel. Die Polymerkonzentration würde dann gerade der Überlappkonzentration  $c^*(\overline{N}_S)$  entsprechen. Dies führte gerade zu dem bereits diskutierten Quellgrad von  $Q \propto N_S^{3\nu-1}$ . Allerdings ist diese Vorstellung etwas irreführend, denn in einem dichten System mit interpenetrierenden und verknüpften Subnetzen, wie es auch bei unseren Modellnetzwerken der Fall ist, können sich die Ketten nicht voneinander separieren, ohne sich zusätzlich auszudehnen. In der Schmelze können die Ketten sich frei gegeneinander bewegen, im Netzwerk jedoch bleiben die Nachbarschaftsverhältnisse im Mittel gewahrt. Diesen zusätzlichen entropischen Beitrag gilt es bei der Bestimmung der Kettenkonformation zu beachten, denn er macht es für die Ketten günstiger, sich weiter zu strecken, um mehr freies Volumen zu erhalten.

Für eine qualitative Abschätzung dieses Effektes soll an dieser Stelle ein einfaches Flory-Argument gegeben werden. Die freie Energie einer einzelnen Kette der Länge  $N$  in einem Medium anderer Ketten der Monomerdichte  $\rho$  ist in etwa:

$$F(R_e) \cong k_B T \left\{ \frac{3}{2b^2 N} R_e^2 + v N \rho \right\}.$$

Der erste Term beschreibt die Rückstellkraft einer Gaußschen Feder mit einer Ausdehnung  $R_e$  und der zweite Term ist gerade die mittlere Anzahl der binären Kontakte mit dem Medium, multipliziert mit einem effektiven 2. Virialkoeffizienten  $v$ . Im Standardargument von Flory zur Abschätzung der Ausdehnung einer einzelnen Kette aufgrund der Volumenausschlußwechselwirkung der Kette mit sich selbst wird  $\rho$  einfach gleich  $N/R_e^3$  gesetzt. Minimierung der freien Energie führt schließlich auf den bekannten SAW-Exponenten von  $\nu = \frac{3}{5}$ , was in erstaunlich guter Übereinstimmung zum tatsächlichen Wert von etwa  $\nu = 0.588$  steht. Allerdings ist diese Übereinstimmung der teilweisen Kompensation von verschiedenen Fluktuationseffekten zu verdanken (siehe z.B. [15]).

Nimmt man nun an, daß die Anzahl der Monomere im Volumen einer Netzwerkkette im Mittel erhalten bleibt, was plausibel ist, da sich die Ketten aufgrund ihrer Konnektivität und Verhakungen nicht entfernen können, so muß man für die Monomerdichte  $N \cdot N^{1/2}/R_e^3$  ansetzen, da sich im Mittel  $N^{1/2}$  Ketten im Volumen einer Gaußschen Kette befinden. Danach sieht die freie Energie wie folgt aus:

$$F(R_e) = k_B T \left\{ \frac{3}{2b^2 N} R_e^2 + v \frac{N^{5/2}}{R_e^3} \right\}.$$

Minimieren der freien Energie durch Nullsetzen der ersten Ableitung nach  $R_e$  ergibt:

$$0 = \frac{1}{b^2 N} R_e - v \frac{N^{5/2}}{R_e^4}.$$

Durch Auflösen nach  $R_e(N)$  erhält man:

$$R_e = \left( \frac{v}{b^2} N^{7/2} \right)^{\frac{1}{5}} \propto N^{7/10}.$$

Die gute Übereinstimmung dieses Exponenten mit dem gemessenen ist sicher einer ähnlich glücklichen Kompensation von Fluktuationseffekten zu verdanken, wie bei Florys ursprünglicher

Anwendung, aber sie zeigt zumindest qualitativ, woher die Überstreckung der Ketten bei maximaler Quellung stammt.

Es bleibt noch der Ursprung der universellen Länge von etwa  $12.5\sigma$ , unterhalb derer die Kettenquellung auftritt, zu klären. Im System der Ausgangslänge  $N = 700$  sieht man oberhalb dieser Skala gerade noch die Andeutung einer RW-Struktur mit  $\nu = \frac{1}{2}$ . Die einzige bisher bekannte universelle Länge in allen Systemen ist die Kettenlänge  $N_e \approx 30$  zwischen Verhakungen. Berechnet man den mittleren Endenabstand einer Kette der Länge  $N_e$  in „gestreckter“ Konformation ( $\nu = 0.72$ ), so erhält man  $bN_e^{0.72} = 1.32 \cdot 30^{0.72}\sigma = 15.3\sigma$ , was in recht guter Übereinstimmung mit der gemessenen Übergangslänge steht.

## 5.3 Elastizität gequollener Netzwerke

### 5.3.1 Spannungs-Dehnungs-Relationen

Verstreckt man eine elastische Probe, so führt die Änderung der freien Enrgie zum Auftreten einer Normalspannung:

$$\sigma_T = \sigma_{xx} - \frac{1}{2}(\sigma_{yy} - \sigma_{zz})$$

Der Zusammenhang mit der Änderung der freien Energie kann bei isochorer, uniaxialer Deformation hergestellt werden, indem man die Volumenarbeit für eine infinitesimale Deformation  $d\Lambda$  mit  $d\Lambda_{xx} = d\lambda, d\Lambda_{yy} = d\Lambda_{zz} = -\frac{1}{2}\lambda^{-\frac{3}{2}}d\lambda$  und  $d\Lambda_{xy} = d\Lambda_{yz} = d\Lambda_{xz} = 0$  berechnet:

$$\begin{aligned} dF_{el} &= f_{xx}dx + f_{yy}dy + f_{zz}dz \\ &= (\sigma_{xx} - P)L_yL_zdx + (\sigma_{yy} - P)L_xL_zdy + (\sigma_{zz} - P)L_xL_ydz \end{aligned}$$

wobei  $f_{ii}$  gerade die Kraft auf die Probefläche in  $i$ -Richtung und  $P = \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha\alpha}$  der isotrope hydrostatische Druck ist und  $L_i$  die Ausdehnung der Probe in  $i$ -Richtung nach der Deformation. Mit  $dx = d\lambda$  und  $dy = dz = -\frac{1}{2}\lambda^{-\frac{3}{2}}d\lambda$  sowie  $L_x = L\lambda$  und  $L_y = L_z = L\lambda^{-\frac{1}{2}}$  folgt:

$$dF_{el} = -L^2 \left( \sigma_{xx} - \frac{1}{2}(\sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \right) \frac{d\lambda}{\lambda} = -L^2 \sigma_T \frac{d\lambda}{\lambda}.$$

Dieser Ausdruck ist gleichzusetzen mit dem ersten Differential der elastischen freien Energie  $F_{el}(\lambda)$  nach  $\lambda$ , so daß gilt:

$$\sigma_T = -\frac{\lambda}{L^2} \frac{d}{d\lambda} F_{el}(\lambda) \quad (5.3)$$

In Experimenten wird meist die Spannung in Bezug auf den Querschnitt der unversteckten Probe berechnet, so daß dort der Faktor  $\lambda$  auf der rechten Seite verschwindet [23].

Die Spannungsdehnungsrelationen verschiedener Theorien aus Kap. 2 ergeben sich damit wie folgt:

Referenz	Normalspannung	Modul
AM/PM	$\sigma_T = G (\lambda^2 - \lambda^{-1})$	$G$
MP	$\sigma_T = (\lambda^2 - \lambda^{-1}) (C_1 + C_2 \lambda^{-1})$	$C_1 + C_2$
HSH	$\sigma_T = G_c (\lambda^2 - \lambda^{-1}) + G_e \beta (\lambda^\beta - \lambda^{-2\beta})$	$G_c + G_e$
RP	$\sigma_T = G_c (\lambda^2 - \lambda^{-1}) + G_e \left( \lambda - \frac{1}{\lambda} + \lambda^{-\frac{1}{2}} - \lambda^{\frac{1}{2}} \right)$	$G_c + G_e$

(AM/PM: Affines und Phantom-Modell, MR: semi-empirische Mooney-Rivlin-Formel, HSH: Röhrenmodell nach Heinrich-Straube-Helmis, RP: Virtuelles Kettenmodell nach Rubinstein-Panyukov). Um das Constraint-Mode-Modell (CMM) zur makroskopischen Analyse von Spannungs-Dehnungs-Relationen nutzen zu können, benötigt man einen expliziten Ansatz für die Größe und Verteilung der virtuellen Federn  $l_p$ . Everaers zeigt z.B. wie sich etwa das Röhrenmodell im Rahmen des CMM modellieren läßt. Bisher existiert jedoch noch kein fundierter Ansatz für die Wahl der  $l_p$ , weshalb das CMM hier nicht berücksichtigt wurde.

Die zufallsvernetzten Systeme mit  $N = 25, 50$  und  $700$  sowie das endenvernetzte System mit  $N = 350$  wurden alle im ungequollenen Zustand bis zu einem Faktor  $\lambda = 2.25$  ( $\lambda = 4$  bei  $N = 350$ ) uniaxial bei konstantem Volumen verstreckt und der Spannungstensor  $\sigma_{\alpha\beta}$  mittels Virialtheorem mikroskopisch gemessen. Einige Systeme ( $N = 50, 700$  und  $N = 350$ ) wurden zusätzlich bis zu einem Faktor  $\lambda = 0.6$  uniaxial komprimiert (äquivalent zu biaxialer Streckung). Ferner wurden für das schwach verhakte System mit Ausgangskettenlänge  $N = 50$  sowie für das stark verhakte mit  $N = 700$  bei verschiedenen isotropen Vorquellungen zusätzliche Spannungs-Dehnungs-Kurven aufgenommen.

Die Proben wurden, wie beim isotropen Quellen, schrittweise durch wiederholtes Reskalieren der Koordinaten verstreckt. Die Normalspannung wurde dabei stets überwacht und die Probe danach solange relaxiert, bis keine merkliche Abnahme der Normalspannung festzustellen war. Dies war bei den kurzkettingen Proben nach etwa  $5 \cdot 10^3 \tau$  der Fall, bei  $N = 700$  nach ca.  $10^4 \tau$  und bei dem endenvernetzten System ( $N = 350$ ) nach etwa  $2 \cdot 10^4 \tau$ . Die relativ kurzen Relaxationszeiten in der Spannung, auch bei den langkettigen Systemen, im Verhältnis zur Rouse-Zeit der Ketten von über  $2 \cdot 10^5 \tau$ , zeigt bereits die Dominanz von Verhakungseffekten. Lediglich Subketten von der Größe einer Verhakungslänge von etwa  $N_e = 30$  können relaxieren und die Zeit, die sie dafür benötigen beträgt gerade einige wenige  $\tau_e = 1450 \tau$ .

### 5.3.2 Der elastische Modul im ungequollenen System

In den Abbildungen 5.8 bis 5.10 sind die Spannungs-Dehnungs-Relationen aller verstreckten Systeme für den ungequollenen Fall aufgetragen. Die Daten wurden mit den im letzten Abschnitt aufgeführten Relationen gefittet und die Fitkurven sind in einem Mooney-Plot aufgetragen, um ihre Qualität zu verdeutlichen. Dabei wird die Spannung  $\sigma_T$  gerade durch die klassische Form  $\lambda$ -Abhängigkeit  $(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda})$  normiert und gegenüber der reziproken Deformation  $1/\lambda$  aufgetragen. Genügt das Netzwerk einer der klassischen Theorien, so ergibt sich gerade eine Konstante und ein Verhalten nach Mooney und Rivlin entspricht einem linearen Verlauf. Man sieht, daß die Kurven für reine Verstreckung recht gut der Mooney-Rivlin-Form folgen, aber für Kompression eher der klassischen. Dies entspricht auch dem in Experimenten gefundenen Verhalten [23]. Der Fit an die Mooney-Rivlin-Form wurde lediglich auf die Verstreckungsdaten eingeschränkt, da der Kompressionsast ganz offensichtlich stark von der

Mooney-Rivlin Form abweicht. Die beiden anderen Theorien nach Rubinstein und Panyukov [32] sowie nach Heinrich et. al. [31] wurden simultan auch an die Kompressionsdaten gefittet, da beide Theorien auch für diese Bereiche gelten sollen. Man sieht eine zumindest qualitativ gute Übereinstimmung beider Theorien innerhalb der Fehlerschranken für die langkettigen Systeme. Ferner zeigen beide ein deutliches Abknicken nach dem zunächst der Mooney-Rivlin-Form folgenden Anstieg und ergeben daher auch einen um etwa 5% geringeren elastischen Modul als die empirische Mooney-Rivlin-Formel. Um die Stabilität der Fits zu testen wurden beide Theorien ebenfalls nur an die Verstreckungsdaten gefittet, dabei zeigt sich Rubinsteins und Panyukovs Modell als erstaunlich stabil, da die Fitkurve praktisch unverändert blieb. Der Parameter  $\beta$  aber im Röhrenmodell von Heinrich et. al. veränderte sich stark ( $\beta = 1.7$ ) und damit auch der berechnete elastische Modul um 10% nach oben. Nun unterliegt  $\beta$  in deren Modell allerdings der Einschränkung  $-1 < \beta < 1$  und für den Maximalwert  $\beta = 1$  ist die Spannungs-Dehnungs-Relation identisch mit der von Rivlin aufgestellten Formel, während für  $\beta = 0.25$  ein Fit von der Formel des Rubinstein-Panyukov-Modells im Meßbereich praktisch nicht zu unterscheiden ist. Für reine Verstreckungsexperimente ist der Parameter  $\beta$  demnach nicht sehr aussagekräftig und die Theorie eignet sich daher nicht unbedingt besser zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls als die Mooney-Rivlin-Formel.

Vergleicht man Module der zufallsvernetzten Systeme mit  $N = 700$  und der endenvernetzten mit  $N = 350$ , so erkennt man, daß der Modul der zufallsvernetzten um ca. 25% höher ist, obwohl der klassische Phantom-Beitrag in beiden Fällen identisch ist. Dies deutet darauf hin, daß die Kettenlängenverteilung möglicherweise einen stärkeren Einfluß auf die Verhakungen hat, als bislang angenommen. Denkbar ist z.B., daß kleine Netzwerkmaschen, die in endenvernetzten Systemen nicht vorkommen können, da die Netzbogenlänge konstant ist, effektiver eingeschlossene Ketten in ihren Fluktuationen behindern. Solche Kopplungseffekte von Fluktuationen in der Vernetzung mit der Effektivität von Verhakungen werden bislang in keiner Theorie berücksichtigt und würden den Verhakungsbeitrag erhöhen. In interpenetrierenden Netzwerken mit Diamant-Konnektivität wurde festgestellt [154], daß der Verhakungsbeitrag in Systemen mit kleinerer Maschengröße absolut betrachtet stärker ist, was die obige Hypothese stützt.

Die beiden kurz-kettigen Systeme zeigen ebenfalls ein interessantes Verhalten, denn die klassisch normierte Spannung  $\sigma_T/(\lambda^2 - \lambda)$  nimmt mit der Verstreckung zu statt ab (vgl. Abb. 5.10,  $N = 25$  ist nicht dargestellt, sieht aber ähnlich aus). Da die mittlere Kettenlänge in den Systemen jedoch relativ kurz ist ( $\bar{N}_S = 8$  für  $N = 25$  und  $\bar{N}_S = 17$  für  $N = 50$ ), kann dies wohl auf kurze Pfade im System zurückgeführt werden. Die Netzwerke sind daher kaum für eine Interpretation im Rahmen der obigen Theorien geeignet. Die Form der Spannungsverläufe wird durch die theoretischen Kurven nur schlecht wiedergegeben, bzw. bei Beschränkung auf reine Verstreckung nur durch Verwendung unphysikalischer Parameter wie etwa  $G_e < 0$ .

Festzustellen bleibt, daß keine der Formeln den klassischen Anteil des Moduls für die langkettigen Systeme  $N = 700$  und  $N = 350$  auch nur annäherungsweise richtig bestimmt: Alle überschätzen den theoretisch erwarteten klassischen Beitrag signifikant um etwa einen Faktor 6 bis 10, d.h. der Beitrag der Verhakungen wird nicht nur unterschätzt, sondern auch die funktionale Form der freien Energie für die Verhakungen kann nicht richtig sein. Dies zeigt deutlich, daß aus den Fitparametern bislang bekannter Theorien für ungequollene Systeme wenig über die innere Struktur stark verhakter Netzwerke gelernt werden kann!

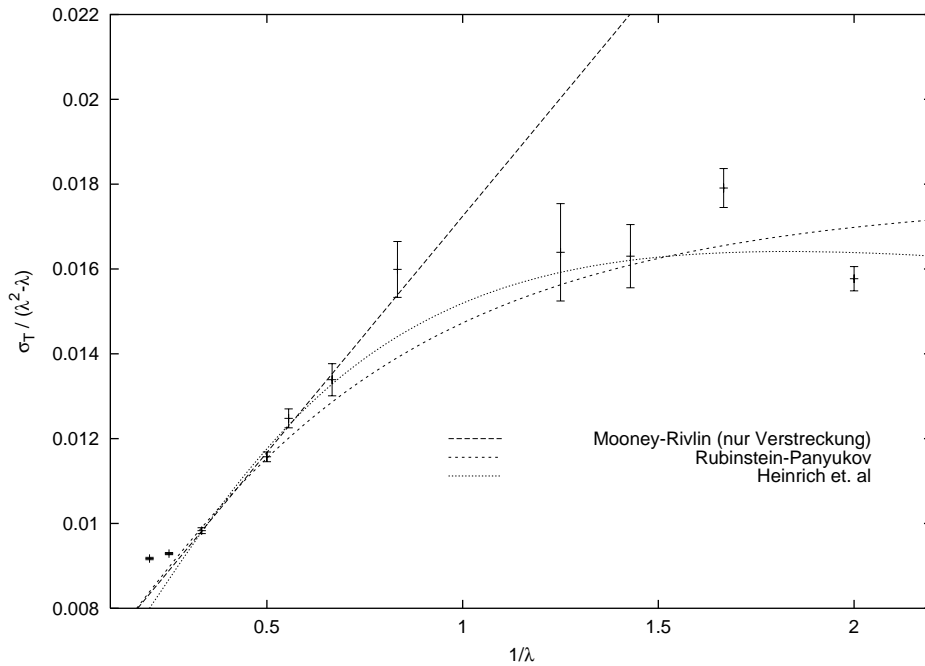


Abbildung 5.8: Spannungs-Dehnungs-Relation für ein ungequollenes endenvernetztes Netzwerk (120 Ausgangsetten der Länge  $N = 350$ ) in Mooney-Darstellung (klassischer Deformationsanteil ausdividiert) mit Fit-Kurven an verschiedene Modelle.

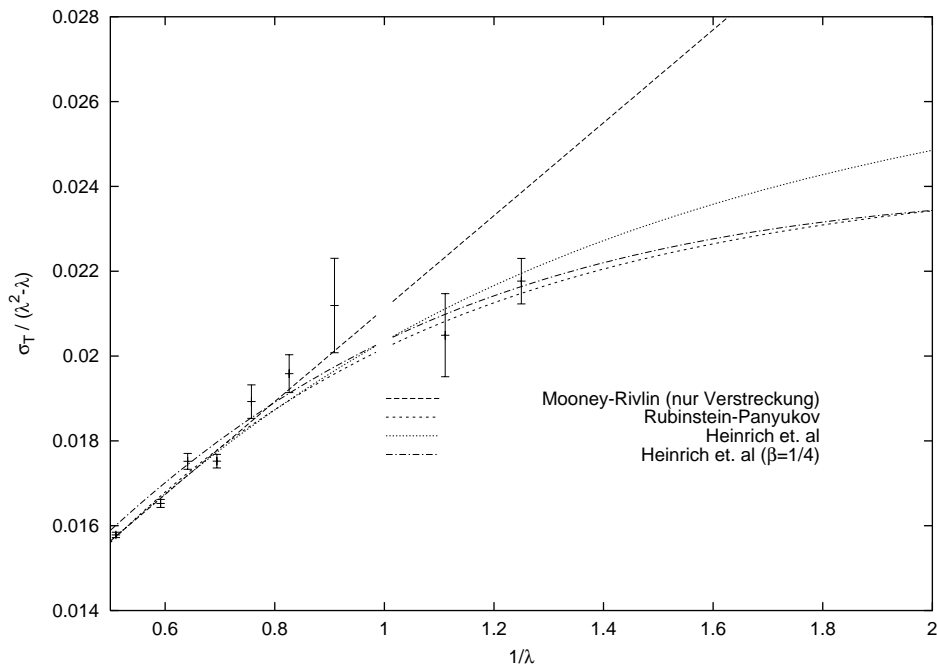


Abbildung 5.9: Spannungs-Dehnungs-Relation für ein ungequollenes zufallsvernetztes Netzwerk (500 Ausgangsetten der Länge  $N = 700$ ) in Mooney-Darstellung (klassischer Deformationsanteil ausdividiert) mit Fit-Kurven an verschiedene Modelle.

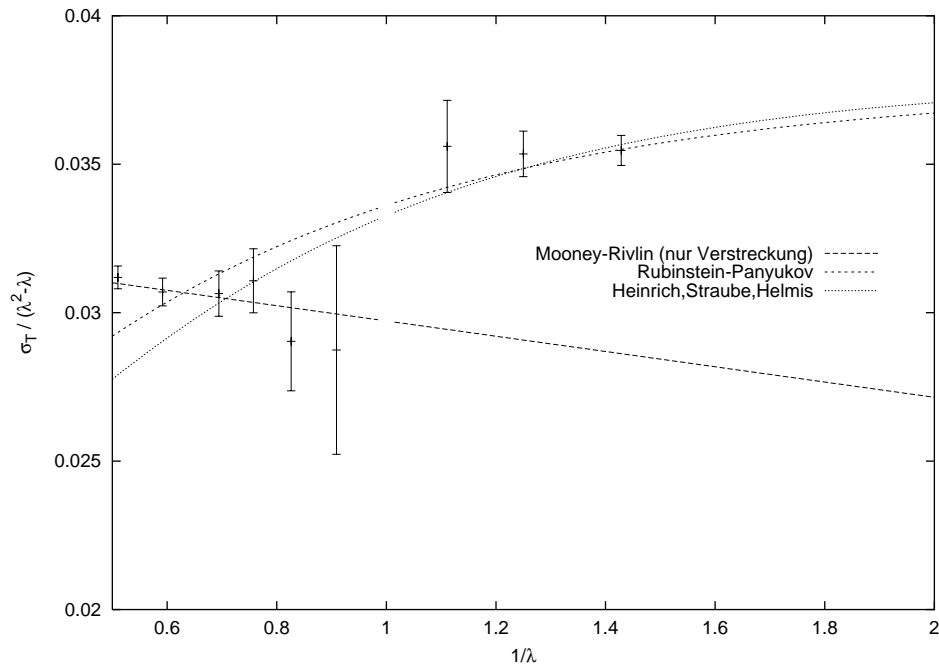


Abbildung 5.10: Spannungs-Dehnungs-Relation für ein ungequollenes zufallsvernetztes Netzwerk (1600 Ausgangsetten der Länge  $N = 50$ ) in Mooney-Darstellung (klassischer Deformationsanteil ausdividiert) mit Fit-Kurven an verschiedene Modelle.

$M/N$	PM $G_{ph}$	MR $G_{cl}$	MR $G_e$	RP $G_{cl}$	RP $G_e$	HSH $G_{cl}$	HSH $G_t$	HSH $\beta$
3200/25	3.40	na	na	na	na	na	na	na
1600/50	1.70	3.20(30)	-0.30(40)	1.90(20)	1.20(20)	na	na	na
120/350	0.11	0.61(02)	1.11(05)	0.61(02)	0.86(05)	0.6(1)	0.93(13)	-0.16(18)
500/700	0.12	1.02(05)	1.10(10)	0.78(07)	1.20(10)	1.0(1)	1.00(10)	0.47(36)

Tabelle 5.1: Elastischer Modul in ungequollenen Systemen aus verschiedenen Modell-Fits. (PM: Phantom-Modell-Vorhersage, MR: Mooney-Rivlin, RP:Rubinstein-Panyukov, HSH:Heinrich-Straube-Helmis, Einheiten: Modul in  $10^{-2} \cdot k_B T \sigma^{-3}$ )

### 5.3.3 Der elastische Modul unter Quellung

Die zufallsvernetzten Systeme mit Ausgangskettenlänge  $N = 700$  und  $N = 50$  wurden zusätzlich bei verschiedenen Quellgraden systematisch verstreckt. Der Modul wurde aus Fits an die Mooney-Rivlin-Formel und an die Formel von Rubinstein und Panyukov extrahiert, um einen oberen und unteren Schätzwert zu erhalten.

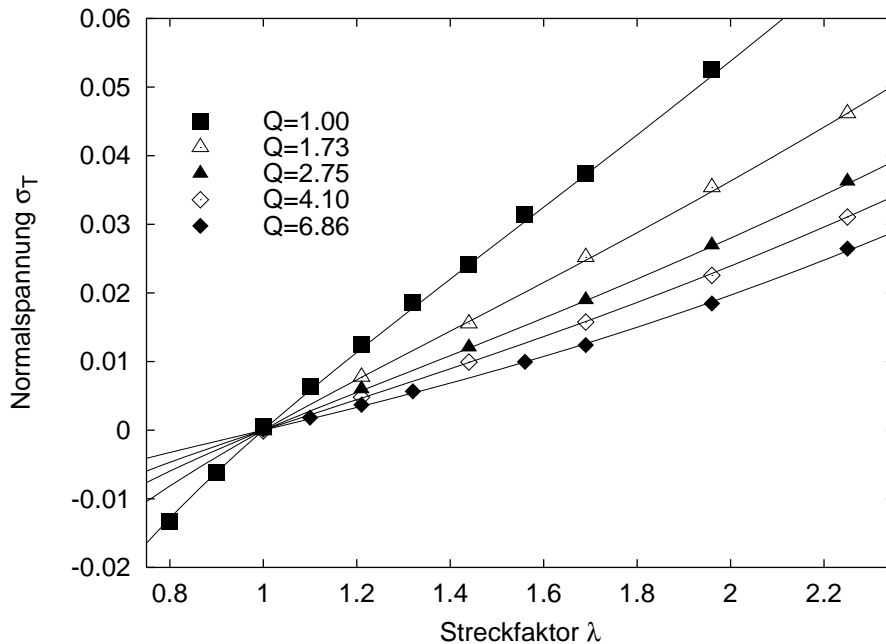


Abbildung 5.11: Spannungs-Dehnungs-Kurven für ein zufallsvernetztes System aus 500 Ketten der Länge  $N = 700$  ( $\overline{N_S} = 233$ ) bei verschiedenen Quellgraden. Die durchgezogenen Linien entsprechen Fits zu dem Model von Rubinstein und Panyukov.

In Tabelle 5.2 sind die Fit-Ergebnisse für beide Netzwerke zusammengefaßt und in den Abb. 5.12 und 5.11 sind die zugehörigen Spannungs-Dehnungs-Kurven aufgetragen. Wie auch in Experimenten zu beobachten ist [156], sinkt der Beitrag  $G_e$  für  $N = 700$  in beiden Fits mit wachsendem Quellgrad gegen Null. D.h. je höher der Quellgrad ist, desto *idealer* verhält sich das Netzwerk unter Deformation. Die Fits bei dem kurzkettingen Netzwerk sind recht schwierig, da nur eine kleine Umgebung von  $\lambda = 1$  gefittet werden darf: Bei großen Streckfaktoren und Quellgraden werden die Netzwerkbögen ebenfalls stark gestreckt, so daß die Annahme Gaußscher Ketten nicht mehr gegeben ist und dann alle Formeln unzureichend sind. Aufgrund dieses Problems sind auch die Fitparameter mit deutlich größerer Unsicherheit behaftet als bei dem langkettigen System, zeigen aber qualitativ sehr ähnliches Verhalten.

Der klassische Anteil  $G_{cl}$  in den RP Fits nimmt lediglich um ca. 20% ab, in den MR Fits nimmt er etwa um die Hälfte seines ursprünglichen Wertes ab. Der Gesamtmodul  $G$  nimmt insgesamt ab und zwar mit einer Rate die ungefähr auch dem in Experimenten gefunden Zusammenhang  $G \propto Q^{-2/3}$  entspricht [156]. Zumindest für das langkettige Netzwerk ( $N = 700$ ) ist die Übereinstimmung recht gut, für das kurzkettinge sind die Fehlerschranken zu groß, um eine quantitative Aussage zu machen. Man kann außerdem feststellen, daß der Modul für  $N = 50$  bei maximalen Quellgrad ziemlich genau dem zu erwartenden Phantommodul



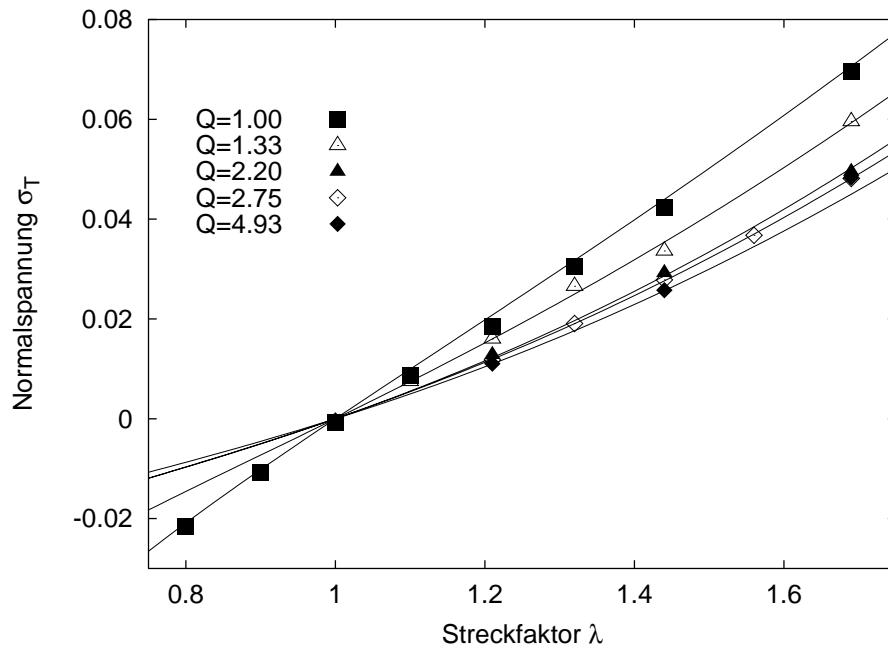


Abbildung 5.12: Spannungs-Dehnungs-Kurven für ein zufallsvernetztes System aus 1600 Ketten der Länge  $N = 50$  ( $\overline{N_S} = 17$ ) bei verschiedenen Quellgraden. Die durchgezogenen Linien entsprechen Fits zu dem Modell von Rubinstein und Panyukov.

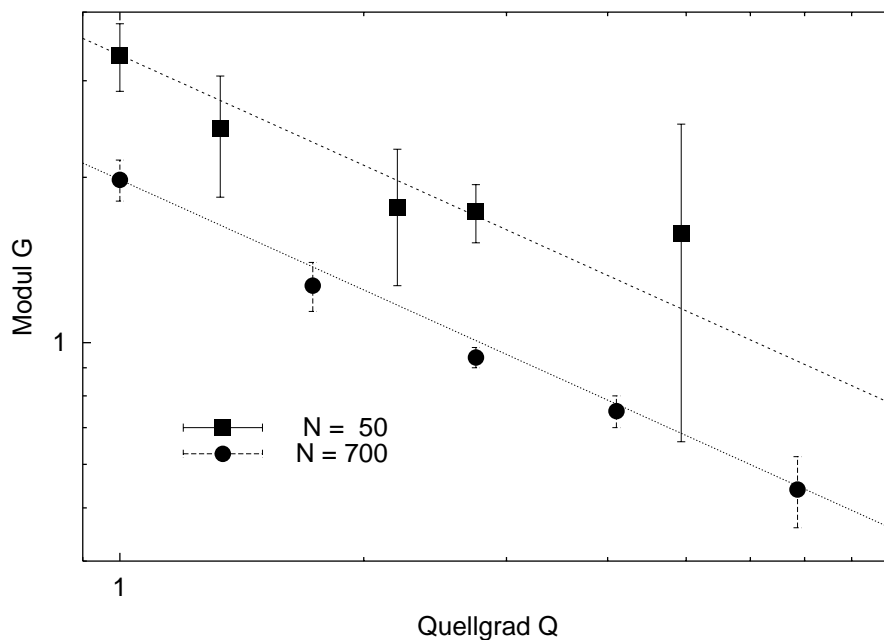


Abbildung 5.13: Abhängigkeit des elastischen Moduls  $G$  vom Quellgrad  $Q$  für Netzwerke mit Ausgangskettenlänge  $N = 700$  und  $N = 50$ . Die eingezeichneten Geraden entsprechen einem Zusammenhang  $G(Q) = G(1) \cdot Q^{-2/3}$ .

dieses Netzwerkes entspricht (vgl. Tab. 5.1), daß heißt der Beitrag der Verhakungen ist hier völlig verschwunden. Dies bestätigt die gängige experimentelle Praxis [156], aus dem Modul bei maximalem Quellgrad auf den elastisch aktiven Anteil der Netzwerkketten bzw. den Zyklenrang zu schließen. Für Netzbogenlängen jenseits der Verhakungslänge ist dies jedoch nicht richtig, wie im Falle  $N = 700$  deutlich zu sehen ist: Der Modul im maximal gequollenen System ist immer noch um einen Faktor 4.5 höher als der erwartete Phantommodul !

In einem einfachen topologischen Bild läßt sich möglicherweise verstehen, weshalb sich a) die Netzwerke zunehmend *idealer* und b) in langkettigen Systeme der Beitrag der Verhakungen nicht verschwinden kann. Wenn die Netzbögen im Mittel länger sind als die Verhakungslänge in der Schmelze dann bestimmt diese Länge die topologischen Zwangsbedingungen auf die Ketten (Röhre). Im gequollenen System verliert das Röhrenbild jedoch an Bedeutung und die Verhakungen treten mehr als binäre Kontakte zwischen gestreckten Kettenstücken, die in ihrer Wirkung ähnlich sind wie chemische Vernetzungspunkte (siehe Abb. 5.14), in Erscheinung. Dieses Bild ist auch mit dem aus der Statistik der Netzwerkketten in Kap. 5.2 gewonnenen gut verträglich. Unklar ist jedoch, weshalb der Verhakungsbeitrag dennoch abnimmt. Möglicherweise gibt es noch einen weiteren Beitrag, der nicht ausschließlich durch die Topologie bestimmt ist. Hierzu sei allerdings noch bemerkt, daß die Tatsache, daß der Modul im kurz-kettigen seinen Phantomwert annimmt, an sich noch recht unverständlich ist, da die Netzwerkketten alles andere als Gaußsch sind.

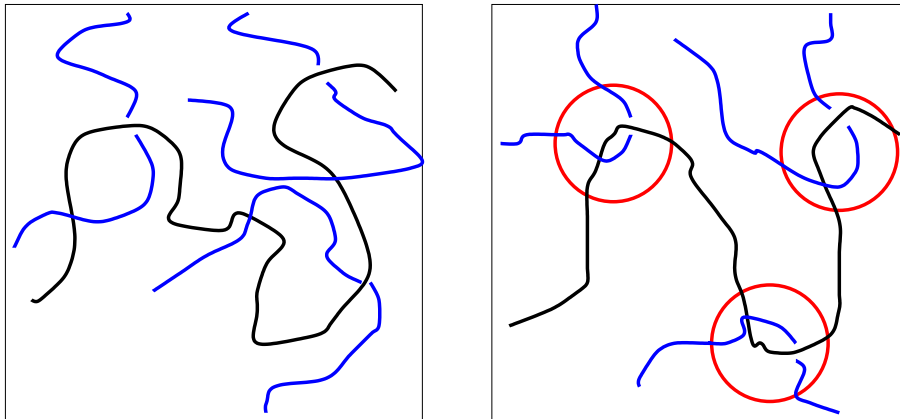


Abbildung 5.14: Viele diskrete Verschlaufungen (linkes Bild) führen unter Quellung zu Strukturen, die sich ähnlich wie feste Vernetzungspunkte verhalten (rechtes Bild), und erklären dadurch den gegenüber dem Phantommodell erhöhten klassischen Beitrag zum Modul.

## 5.4 Ensemble-Mittelung im Constraint-Mode-Modell

Im Constraint-Mode-Modell von Everaers [33] wird die Annahme gemacht, daß die Stärke der virtuellen Ketten  $l_{p\alpha\alpha}$  konstant ist, bzw. ihre Varianz im Ensemblemittel  $\langle l_p^2 \rangle - \langle l_p \rangle^2$  sehr klein ist. Diese Vereinfachung ist notwendig, um das Ensemblemittel über die freie Energie über die Verteilung der Aufhängepunkte der virtuellen Federn  $\mathbf{v}_p$  durchführen zu können und einen Ausdruck für die freie Energie zu erhalten, der keine explizite Abhängigkeit von den unbekanntenen  $\mathbf{v}_p$  mehr enthält. Aber im Prinzip steht einer exakten Behandlung der freien

$M/N$	$Q = V/V_0$	$G_{cl}$	MR $G_e$	$G$	$G_{cl}$	RP $G_e$	$G$
500/700	1.00	1.02(05)	+1.10(10)	2.12(15)	0.78(07)	+1.20(10)	1.98(17)
''	1.73	0.74(05)	+0.59(10)	1.32(16)	0.64(05)	+0.63(08)	1.27(13)
''	2.75	0.62(05)	+0.37(02)	0.99(07)	0.56(02)	+0.38(02)	0.94(04)
''	4.10	0.59(03)	+0.18(04)	0.77(07)	0.57(02)	+0.18(03)	0.75(05)
''	6.86	0.58(05)	-0.05(05)	0.53(10)	0.60(03)	-0.06(05)	0.54(08)
1600/50	1.00	3.29(14)	-0.34(23)	2.95(37)	2.55(21)	+0.79(27)	3.34(47)
''	1.33	2.92(18)	-0.51(31)	2.41(49)	3.05(25)	-0.60(36)	2.45(61)
''	2.20	2.61(17)	-0.72(28)	1.89(45)	3.39(20)	-1.63(29)	1.76(49)
''	2.75	2.79(06)	-1.13(09)	1.66(15)	3.14(09)	-1.41(12)	1.73(21)
''	4.93	2.59(26)	-1.03(36)	1.56(62)	3.03(42)	-1.45(50)	1.58(92)

Tabelle 5.2: Elastischer Modul aus gequollenen Systemen. (Bezeichnungen und Einheiten siehe Tab. 5.1)

Energie nichts im Wege und man kann auch im vollständigen Ensemblemittel bei Zulassung von Fluktuationen von  $l_p$  eine Formel für den Modul ableiten, welche durch direkte Messung in Computersimulationen zugänglich ist. Diese soll an dieser Stelle berechnet werden.

Ausgangspunkt ist die freie Energie pro Modenkomponekte (2.38) im CMM:

$$F_{pa}(\lambda) = \frac{k_p}{2} U_{p\alpha}^2(\lambda) + \frac{l_{p\alpha\alpha}(\lambda)}{2} (U_{p\alpha}(\lambda) - v_{p\alpha}(\lambda))^2 + \frac{k_B T}{2} \log \left( \frac{k_p + l_{p\alpha\alpha}(\lambda)}{k_B T} \right).$$

Unter Ausnutzung der Beziehung (2.37) und der Annahme der Gültigkeit von (2.40) läßt die über das Ensemble gemittelte freie Energie umschreiben als Funktion von  $\gamma$ ,  $v$  und  $k$  (der Modenindex  $p$  und der Komponentenindex  $\alpha$  werden im folgenden meist unterdrückt):

$$F(\lambda) = \frac{k}{2} \langle \lambda^2 \gamma^2(\lambda) v^2 \rangle + \frac{k}{2} \left\langle \frac{\gamma}{1-\gamma} (1-\gamma(\lambda))^2 v^2 \right\rangle + \frac{k_B T}{2} \left\langle \log \left( \frac{k}{k_B T} (1-\gamma(\lambda))^{-1} \right) \right\rangle.$$

Explizite  $\lambda$ -Abhängigkeit ist als solche gekennzeichnet, die Abhängigkeit von  $v$  wurde explizit eingesetzt, ebenso die von  $l$  im zweiten Term. Da nun zugelassen wird, daß  $\gamma$  eine im Ensemble fluktuierende Größe ist, kann dieser Ausdruck ohne weitere Approximationen nicht weiter vereinfacht werden.

Zur Berechnung des Beitrags einer Mode zum elastischen Modul unter einer uniaxialen, isochoren Verstreckung

$$G_p = \frac{1}{3V} \sum_{\alpha} \frac{d^2}{d\lambda_{\alpha}^2} \langle F_{p\alpha}(\lambda_{\alpha}) \rangle \Big|_{\lambda_{\alpha}=1}$$

mit  $\lambda_1 = \lambda$  und  $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$  muß die freie Energie lediglich entsprechend abgeleitet werden. Verwendet man die leicht zu berechnenden Relationen

$$\begin{aligned} \gamma'(\lambda=1) &= -2\gamma(1-\gamma) \\ \gamma''(\lambda=1) &= 2\gamma(1-\gamma)(3-4\gamma), \end{aligned}$$

so erhält man nach etwas länglicher, aber geradliniger Rechnung die folgenden Ausdrücke für die 1. und 2. Ableitung von  $F(\lambda)$ :

$$\begin{aligned} F'(\lambda = 1) &= k \langle \gamma^2 v^2 \rangle - k_B T \langle \gamma \rangle \\ F''(\lambda = 1) &= 4k \langle \gamma^3 v^2 \rangle - 3k \langle \gamma^2 v^2 \rangle - 2k_B T \langle \gamma^2 \rangle + 3k_B T \langle \gamma \rangle. \end{aligned}$$

Geht man davon aus, daß  $\gamma$  und  $v$  im undeformierten Zustand räumlich isotrop verteilt sind, so gilt für den Modul bei uniaxialer Verstreckung:

$$\begin{aligned} G_p &= \frac{1}{3V} \left( F''(\lambda = 1) + 2 \left( F'(\lambda = 1) \frac{d^2}{d\lambda^2} \lambda^{\frac{1}{2}} \Big|_{\lambda=1} + F''(\lambda) \left( \frac{d}{d\lambda} \lambda^{\frac{1}{2}} \right) \Big|_{\lambda=1} \right) \right) \\ &= \frac{1}{2V} (F''(\lambda = 1) + F'(\lambda = 1)) \\ &= 2k \langle \gamma^3 v^2 \rangle - k \langle \gamma^2 v^2 \rangle - k_B T \langle \gamma^2 \rangle + k_B T \langle \gamma \rangle. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Diese Formel für den Modul ist nicht weiter analytisch zu vereinfachen, da über die ersten beiden Mischmomente der Verteilungen von  $\gamma$  und  $v$  nichts bekannt ist. Es ist jedoch durchaus plausibel, die mittlere Auslenkung einer Mode (Ruhelage) und die thermischen Fluktuationen um die Ruhelage als unabhängig anzusehen, denn ersteres wird vorrangig durch die momentane Konformation einer Kette zum Zeitpunkt der Vernetzung und die Fluktuationen durch den Käfig der umgebenden Ketten bestimmt, d.h. sie werden durch unterschiedliche Ursachen hervorgerufen. Starke Kopplungseffekte würden dazu führen, daß die Statik der Ketten maßgeblich beeinflusst wird, was jedoch in Simulationen [106] nicht beobachtet wird. In diesem Sinne kann man die Mischkorrelationen in (5.2) einfach separieren:

$$\begin{aligned} G_p &= 2k \langle \gamma^3 \rangle \langle v^2 \rangle - k \langle \gamma^2 \rangle \langle v^2 \rangle - k_B T \langle \gamma^2 \rangle + k_B T \langle \gamma \rangle \\ &= 2k_B T \frac{\langle \gamma^3 \rangle \langle \gamma \rangle}{\langle \gamma^2 \rangle} - k_B T \langle \gamma^2 \rangle. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Die letzte Identität ergibt sich, wenn man die Bedingung (2.39) für die Fluktuation der  $v_p$  benutzt. Geht man noch einen Schritt weiter und nimmt an, daß  $\gamma$  sehr eng verteilt ist, so daß man effektiv  $\gamma$  als konstant ansetzen kann, so reduziert sich obiges Ergebnis auf die Formel von Everaers Formulierung [33]:

$$G_p = k_B T \gamma^2.$$

Die drei ersten Momente der Verteilung  $\gamma_p$  können aus einer Simulation direkt gemessen werden. In [106] wurde lediglich das erste Moment an interpenetrierenden regelmäßigen Netzwerken mit Diamant-Struktur gemessen und eine gute Übereinstimmung zu der ursprünglichen Formulierung des CMM festgestellt. Allerdings ist zu bemerken, daß die regelmäßige Struktur der Netzwerke Fluktuationen in  $\gamma$  sicher unterdrückt. Es bleibt zu testen, ob dies auch in realistischeren Systemen mit Zufalls- oder Endenvernetzung, wie sie in dieser Arbeit betrachtet wurden, noch eine brauchbare Beschreibung liefert.

## 5.5 Kollektive Dichtefluktuationen - „Butterflies“

### 5.5.1 Isotrope Quellung

In vielen Experimenten stellt man fest, daß die Streuamplitude,  $S(k)$ , von Gelen nach der Vernetzung für  $k \rightarrow 0$  im Vergleich zur unvernetzten Lösung zunimmt [43, 58]. Insbesondere unter Quellung wird die starke Zunahme besonders deutlich. Betrachtet man lediglich die dynamischen Fluktuationen des Gels, so würde man aufgrund seines endlichen Schermoduls erwarten, daß die Strukturfunktion für  $k \rightarrow 0$  abnimmt, da der elastische Modul langwellige Fluktuationen oberhalb der Maschengröße unterdrückt [44]. Rubinstein et al. [54] haben gezeigt, daß kooperative Auf- und Entfaltungsprozesse, welche die einzelnen Ketten kaum deformieren, in einem regelmäßigen Netzwerk dennoch zu langwelligen thermischen Fluktuationen führen können. Allerdings werden solche Prozesse durch die eingefrorene Unordnung in der Netzwerkstruktur sehr stark behindert und können daher wohl eher vernachlässigt werden. Ein anderer Zugang macht eben diese statische Unordnung in der Vernetzungsstruktur für die starken Dichtefluktuationen verantwortlich [55]. Aufgrund lokal fluktuierender Vernetzungs- und Verhakungsdichten quillt ein Netzwerk inhomogen auf. Diesen Inhomogenitäten, die unter Quellung weniger stark durch den Volumenausschluß unterdrückt werden, wird meist die starke Streuung zugeschrieben [45]. Experimentelle Methoden, den Strukturfaktor zu messen, gestatten keine separate Bestimmung der statischen und dynamischen Anteile der Streufunktion und sind daher auf den Vergleich der Daten mit theoretischen Modellen angewiesen. Theoretisch ist es denkbar, eine solche Auftrennung mittels NSE-Messungen zu erreichen, praktisch sind solche Messungen über einen breiten  $k$ -Bereich sehr aufwendig. Der statische Anteil der Streufunktion zerfällt nicht mit der Zeit, so daß aus einer Extrapolation von  $S(k, t)$  für  $t \rightarrow \infty$  der statische Anteil bestimmt werden kann. Diese Prozedur wurde benutzt, um die statischen Anteile der Streufunktion aus den Simulationsergebnissen zu bestimmen.

In Abbildung 5.15 ist die sphärisch gemittelte kohärente Strukturfunktion eines Netzwerks der Ausgangskettenlänge  $N = 50$  für verschiedene Quellgrade dargestellt. In der Abbildung 5.16 ist Strukturfunktion für einige Quellgrade zusammen mit ihrem rein statischen Anteil dargestellt. Man sieht, daß erst nahe bei Gleichgewichtsquellung der statische Korrelator signifikant zur Gesamtstreuung beiträgt. Der statische Korrelator fällt unterhalb der Maschengröße  $bN^{0.7} \approx 12.5\sigma$  rapide ab, da die Monomere der Netzketten auf dieser Skala stark thermisch fluktuieren. Zum direkten Vergleich wurde eine Schmelze von Ketten der Länge  $N = 50$  ebenfalls bis zu  $Q = 3.375$  gequollen und die Strukturfunktion in Abb. 5.16 ebenfalls aufgetragen. Man erkennt, daß das Netzwerk für  $k \rightarrow 0$  etwa um einen Faktor 2 stärker streut. Der statische Korrelator jedoch beträgt maximal 1/5 des Gesamtstrukturfaktors der halbverdünnten Lösung. D.h. bei unvollständiger Quellung muß es noch einen verhältnismäßig starken Beitrag thermischer Fluktuationen, die die Streuung vergrößern, geben.

Um einen besseren Einblick in die räumliche Verteilung der statischen Fluktuationen zu gewinnen, wurde die Monomerdichte eines großen Netzwerksystems aus 5000 Ausgangsketten der Länge  $N = 100$  bei maximalem Quellgrad  $Q_{max} = 5.8$  auf ein Gitter mit Kantenlänge  $5\sigma$  vergrößert. Dabei wurden die thermischen Fluktuationen ausintegriert, so daß lediglich die statischen übrigblieben. Nur solche Gitterplätze mit einer Dichte, die größer als die mittlere war, wurden in Abbildung C.3 eingezeichnet. Die Größe der Abweichung vom mittleren Wert wurde durch den Radius der Kugeln dargestellt: je größer der Radius der Kugeln, desto dichter ist dort das Netzwerk.

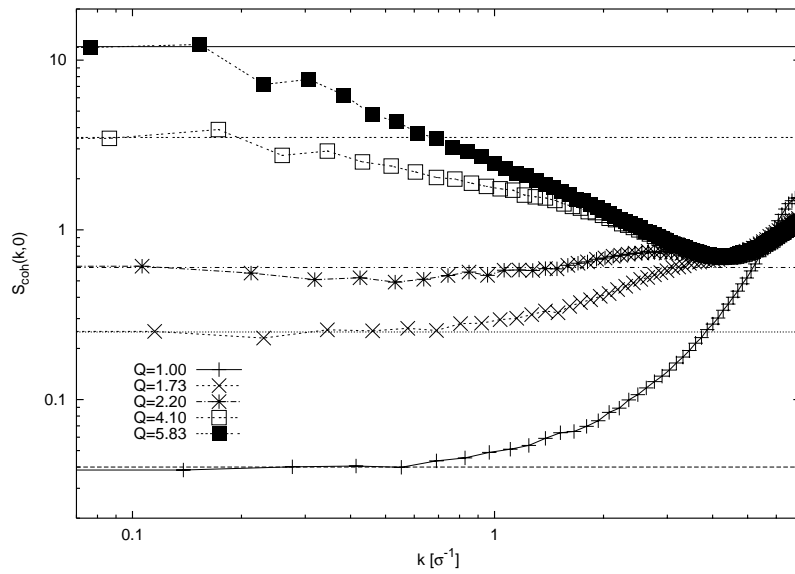


Abbildung 5.15: Kohärente Strukturfunktion eines gequollenen Netzwerkes der Ausgangslänge  $N = 50$  bei verschiedenen Quellgraden.

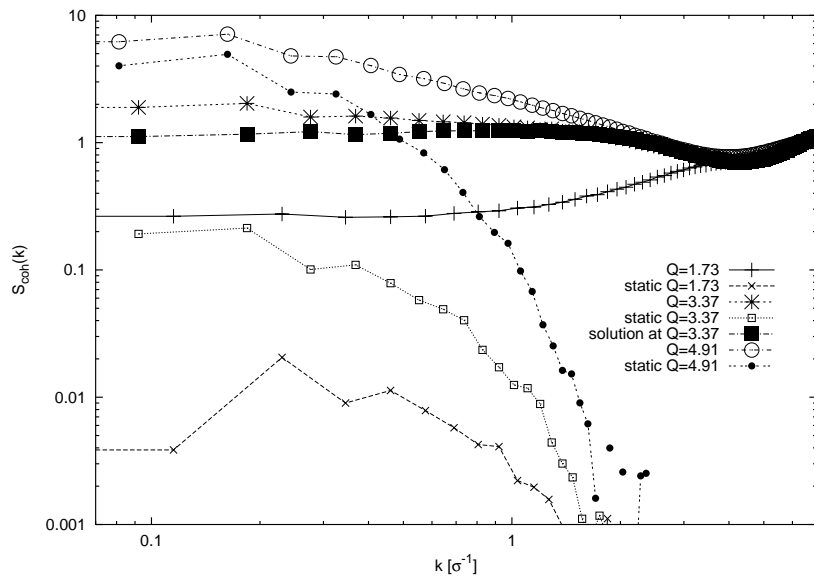


Abbildung 5.16: Statische Anteile der kohärenten Strukturfunktion für verschiedene Quellgrade. Für  $Q = 3,37$  ist die Streufunktion einer halbverdünnten Lösung mit  $N = 50$  bei gleicher Dichte dargestellt.

### 5.5.2 Butterfly-Effekt

In gequollenen Netzwerken bzw. unter bestimmten Bedingungen auch in Gelen, die bereits in halb-verdünnter Lösung hergestellt wurden, wird die Streufunktion unter Verstreckung anisotrop. Eine deformationsinduzierte Anisotropie der Streufunktion wird im Prinzip auch erwartet. Betrachtet man rein die thermischen Fluktuationen der Ketten, so werden diese in Verstreckungsrichtung reduziert und umgekehrt in Kompressionsrichtung verstärkt, als Folge der affinen Transformation in der Gaußschen Statistik der Ketten

$$\Psi(R, \lambda) \propto \exp\left(-\frac{3}{2b^2N} \left(\lambda^2 R_{\parallel}^2 - R_{\perp}^2/\lambda\right)\right).$$

Eine Fluktuation  $\Delta R_{\parallel}$  des Endenabstands in Richtung der Verstreckung wird also um einen Faktor  $\exp(-\lambda^2 \Delta R_{\parallel})$  unterdrückt, während eine Fluktuation in senkrechter Richtung nur um den Faktor  $\exp(-\Delta R_{\perp}/\lambda)$  unterdrückt wird. Dies führt zu ellipsoiden Äquipotentialflächen in der Strukturfunktion, mit kleinster Halbachse in Verstreckungsrichtung. In Experimenten beobachtet man diese Ellipsoide auch, allerdings nur auf kleinen Längenskalen. Auf großen Längenskalen (kleine Streuvektoren) wird eine starke Erhöhung der Streuung in Verstreckungsrichtung und eine leichte Verminderung (gegenüber dem isotropen System) in senkrechter Richtung beobachtet. Die Äquipotentiallinien einer 2d-Projektion auf eine zur Verstreckungsrichtung kolineare Ebene der Strukturfunktion zeigt ein Schmetterlingsmuster, welches diesem Effekt seinen Namen gab. Solche Schmetterlingsmuster werden in vielen verschiedenen Systemen gefunden: In gequollenen Netzwerken, in Netzwerken mit kurzen, freien Polymerketten innerhalb der Netzwerk-Matrix und auch als transiente Effekte in stark bimodalen Polymerschmelzen mit extrem langen und kurzen Ketten. Es gibt mehrere theoretische Ansätze dieses Phänomen zu beschreiben. Die meisten basieren auf einer anisotropen Deformation der statischen Fluktuationen des Netzwerks [44, 45, 56], aber es gibt auch Ideen, die auf dynamischen Fluktuationen beruhen [53].

Aus dem letzten Abschnitt wurde jedenfalls klar, daß die statischen Fluktuationen bei Gleichgewichtsquellung das Aussehen der Netzwerke (Gele) auf großen Skalen dominieren. Die Frage, die sich stellt, ist, wie deformieren sich diese statischen Fluktuationen unter dem Anlegen einer äußeren Spannung. Zunächst soll hier ein Ortsraumbild der Fluktuationen (C.4) betrachtet werden. Im wesentlichen fallen drei Sachverhalte auf: Die Fluktuationen folgen der Deformation im Mittel affin, die Dichtefluktuationen werden leicht stärker unter Streckung, und die verschiedenen Teile zeigen eine Tendenz sich zu Clustern zu formieren. Die lokal auftretenden Nicht-Affinitäten sind wohl in erster Linie eine Folge der Volumenausschlußwechselwirkung, welche generell alle Arten von Fluktuationen unterdrückt. Nach dem Modell von Panyukov und Rabin [157] werden die statischen Fluktuationen wesentlich stärker von der VAW unterdrückt als die thermischen Heterogenitäten (gewöhnliche Abschirmung). Bei einer Verminderung der VAW durch Quellung, werden dadurch umgekehrt die statischen Inhomogenitäten schneller freigesetzt und dominieren schließlich die Gesamtfluktuation. Im Fourier-Raum zeigt die projizierte Strukturfunktion das erwartete Schmetterlingsmuster (Abb. C.2). Das Bild wurde durch entsprechende Spiegelung des ersten Quadranten erzeugt, da die anderen Quadranten exakt dasselbe Resultat liefern würden. Der Schmetterling ist umrandet von ellipsoiden Äquipotentialflächen, wie sie sich aus der Analyse einzelner Ketten ergibt.

Beschränkt man sich nur auf die Verstreckungsrichtung und eine senkrechte dazu, so findet man, daß die Strukturfunktion in Verstreckungsrichtung aufgrund mangelnder Statistik sehr

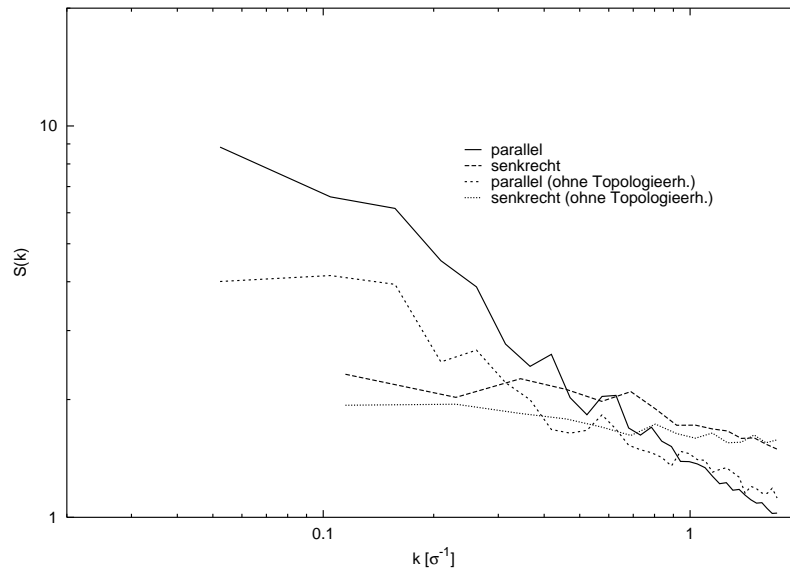


Abbildung 5.17: Kohärente Strukturfunktion parallel und senkrecht zur Verstreckungsrichtung eines um den Volumenfaktor  $Q = 3.8$  gequollenen und um den Faktor  $\lambda = 1.69$  verstreckten Netzwerkes von 1600 Ketten der Ausgangskettenlänge  $N = 50$ . Dargestellt sind die  $S_{coh}(k)$  sowohl mit und ohne Topologieerhaltung.

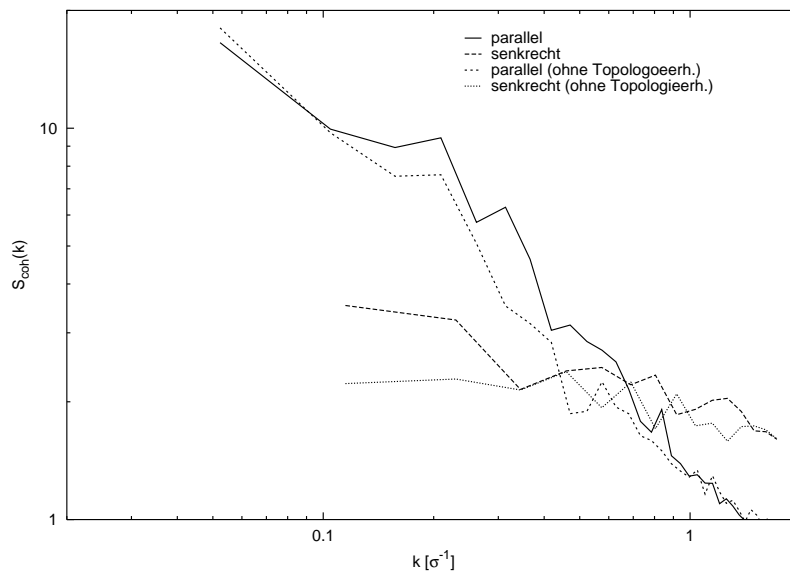


Abbildung 5.18: Kohärente Strukturfunktion parallel und senkrecht zur Verstreckungsrichtung eines um den Volumenfaktor  $Q = 3.8$  gequollenen und um den Faktor  $\lambda = 1.69$  verstreckten Netzwerkes von 3200 Ketten der Ausgangskettenlänge  $N = 25$ . Dargestellt sind die  $S_{coh}(k)$  sowohl mit und ohne Topologieerhaltung.



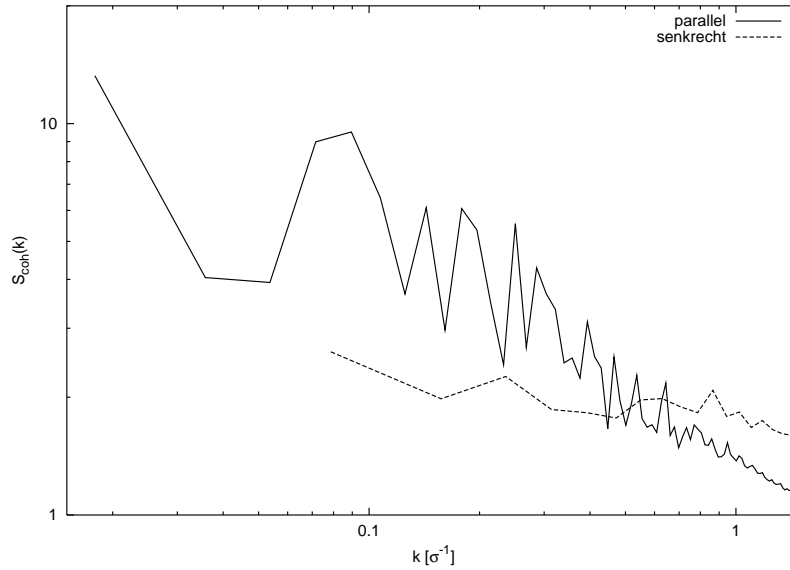


Abbildung 5.19: Kohärente Strukturfunktion parallel und senkrecht zur Verstreckungsrichtung eines um den Volumenfaktor  $Q = 3.8$  gequollenen und um den Faktor  $\lambda = 1.69$  verstreckten Netzwerkes von 40000 Ketten der Ausgangskettenlänge  $N = 50$ . Hier ist lediglich  $S_{coh}(k)$  für die Ketten mit Topologieerhaltung dargestellt.

stark fluktuiert (Vgl. etwa 5.19). Trotz der großen Systemausdehnung ( $2 \cdot 10^6$  Monomere) und asymmetrischer Auslegung der Box (4:1:1) vor der Deformation in Richtung der Deformation gelingt es nicht, die statistische Qualität der Strukturfunktion wesentlich zu verbessern. Eine bessere Glättung wurde erreicht, indem 20 kleinere Systeme von jeweils 80000 Monomeren und unterschiedlicher Vernetzungstopologie simuliert wurden. Anschließend wurde die Strukturfunktion über alle Systeme gemittelt. Das Resultat ist in den Abbildungen 5.17 und 5.18 für Ausgangslänge  $N = 50$  und  $N = 25$  zu sehen. Die Kurven sind sichtlich geglättet, aber immer noch recht stark verrauscht. Oft erwartet man bei solchen Größen mit schlechter Selbstmittelung starke endliche Volumen-Effekte. Vergleicht man aber Abb. 5.19 mit 5.17, so stellt man fest, daß keine systematische Abweichung erkennbar ist und endliche Volumeneffekte momentan noch kleiner sind, als der statistische Fehler.

Um den Einfluß von Verhakungen für die Ausprägung des Schmetterlingseffektes zu testen, wurden weitere Systeme mit Kettendurchdringung simuliert. Dafür wurde jedoch nicht das vorgestellte Cos-Potential verwendet, sondern die Gesamtwechselwirkung bis auf nächste und übernächste Kettennachbarn um einen Faktor 100 für einige 100 MD Schritte in regelmäßigen Abständen reduziert, so daß die Netzbögen sich rasch durchdringen konnten. Das Cos-Potential war ungeeignet, da die Relaxationszeiten sehr lang waren. Bei Ausgangsketten der Länge  $N = 50$  ist noch ein klarer Unterschied von etwa einem Faktor zwei in der Streuamplitude zwischen verhakten und nicht-verhakten Ketten zu erkennen. Bei  $N = 25$  ist fast kein Unterschied mehr zu erkennen. Die deutlich stärkere Streuung langkettiger Systeme mit Topologieerhaltung könnte durch Knotenbildungen in der Nähe von stark vernetzten Gebieten erklärt werden, die ein solches Gebiet lokal verdichten würden. In den Systemen, in denen sich die Ketten durchdringen können, ist eine solche Knotenbildung nicht möglich, weshalb die Gesamtstreuung niedriger ist.

Das  $N = 25$  System mit Topologieerhaltung streut insgesamt stärker als das Vergleichssystem mit Ausgangslänge  $N = 50$ . Dies wird darauf zurückgeführt, daß das kurzkettigere System fast bei seinem maximalen Quellgrad simuliert wurde ( $Q_{max}(25) = 3.9$  und  $Q_{max}(50) = 4.9$ ), während das langkettigere noch relativ weit davon entfernt war. Die Ketten stehen daher noch weniger unter Spannung und können stärker thermisch fluktuieren, was zu einer teilweisen Kompensation des Butterfly-Effektes führt.

## 5.6 Zusammenfassung und Ausblick

Modell-Netzwerke wurden durch Zufallsvernetzung von Ketten aus einer Schmelze hergestellt und bzgl. ihres Quell- und Deformationsverhaltens untersucht:

- *Gleichgewichtsquellung*: Verhakete, defektfreie Netzwerke quellen, bis Unterketten der Länge  $N_e$  (bzw.  $N_s$ , falls  $N_s < N_e$ ) eine gestreckte SAW-Statistik mit einer Fraktal-dimension von etwa  $D_F = 1/\nu = 1/0.72$  erreichen. Dies ist eine Konsequenz der Vernetzung und starken Interpenetration von Subnetzen, die es den Ketten nicht gestattet, sich weit voneinander zu entfernen ohne sich zu strecken. Der Verlauf des osmotischen Drucks unter Quellung wird von bekannten Theorien (klassisch und Röhren-ähnlich) nicht bzw. nur semi-quantitativ richtig beschrieben.
- *Spannungs-Dehnungs-Messungen*: Die funktionale Form der Spannungs-Dehnungs-Kurven von verhakten Netzwerken wird durch das Röhrenmodell mit nicht-affin deformierender Röhre und das virtuelle Ketten Modell von Rubinstein und Panyukov in zufriedenstellender Weise wiedergegeben. Die dabei ermittelten Modellparameter erscheinen jedoch unrealistisch. Gequollene Netzwerke verhalten sich bei maximaler Quellung fast wie klassische Modellnetzwerke. Dies wird auf eine zunehmende Lokalisierung von Verhakungen zurückgeführt, welche sich danach ähnlich wie Vernetzungspunkte verhalten.
- *CMM-Modell*: Es wurde eine Erweiterung des Constraint-Mode-Modells, welche lokale Fluktuationen des Einfrierparameters  $\gamma$  in diesem Modell berücksichtigt, vorgeschlagen. Es wird erwartet, daß diese Korrektur für zufallsvernetzte notwendig ist für eine quantitative Beschreibung. Eine Überprüfung anhand von Simulationsdaten steht noch aus.
- *Butterfly-Effekt*: Unter Quellung wird die eingefrorene Unordnung in der Vernetzung und in den Verhakungen sichtbar und ist am stärksten bei maximaler Quellung zu sehen. Bei maximaler Quellung überwiegt der Anteil der statischen Fluktuationen gegenüber den thermischen. Die Butterfly-Muster in der Strukturfunktion, die bei zusätzlicher Verstreckung auftreten, lassen sich durch eine weitgehend affine Deformation der statischen Heterogenitäten interpretieren, welche durch Verhakungseffekte verstärkt werden können.

# Anhang A

## Diskrete Rouse-Moden

An dieser Stelle soll eine heuristische Ableitung der diskreten Rouse-Moden dargestellt werden, da in der Literatur über die Transformationsmatrix häufig widersprüchliche Angaben [39] gemacht wurden. Im Prinzip kann die Transformation analog zur Kontinuumsformulierung [15] formal hergeleitet werden [65], die Darstellung ist jedoch etwas länglich. Darum will ich hier eine kürzere, heuristische Ableitung geben.

Da die Rechnung etwas leichter wird, wenn wir eine Kette mit  $N + 2$  Gliedern betrachten, durchnummeriert von 0 bis  $N + 1$ , wird hier diese Notation im Gegensatz zum Rest der Arbeit verwendet. Das Umschreiben der Resultate am Ende ist nicht weiter schwierig.

Das Problem ist, die  $N$  Rouse-Gleichungen

$$\frac{\zeta}{k} \dot{\mathbf{X}}_i = 2\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_{i-1} - \mathbf{X}_{i+1} \quad (\text{A.1})$$

mit  $i = 1..N$  und den speziellen Randbedingungen

1.  $\frac{\zeta}{k} \dot{\mathbf{X}}_0 = \mathbf{X}_0 - \mathbf{X}_1$  und  $\frac{\zeta}{k} \dot{\mathbf{X}}_{N+1} = \mathbf{X}_{N+1} - \mathbf{X}_N$  (frei bewegliche Kettenenden)
2.  $\mathbf{X}_1 = \mathbf{A}$  und  $\mathbf{X}_{N+1} = \mathbf{B}$ , also  $\dot{\mathbf{X}}_0 = \dot{\mathbf{X}}_{N+1} = 0$  (feste Kettenenden)

durch eine geeignete lineare Transformation zu entkoppeln.

### Fall 1.) Freie Enden

Wir wählen den Ansatz

$$\mathbf{Y} = \sum_{i=0}^{N+1} \cos(\alpha(i + \phi)) \mathbf{X}_i \quad (\text{A.2})$$

Einmaliges Ableiten von Glg. (A.2) nach der Zeit und Einsetzen der Rouse-Glgen. (A.1) liefert

$$\begin{aligned} \frac{\zeta}{k} \dot{\mathbf{Y}} &= \sum_{i=1}^N \cos(\alpha(i + \phi)) (2\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_{i-1} - \mathbf{X}_{i+1}) \\ &+ \cos(\alpha\phi) (\mathbf{X}_0 - \mathbf{X}_1) + \cos(\alpha(N + 1 + \phi)) (\mathbf{X}_{N+1} - \mathbf{X}_N) \end{aligned}$$

wobei die freien Randbedingungen berücksichtigt wurden. Betrachten wir nun nur den Anteil der Summe:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^N \cos(\alpha(i+\phi)) (2\dot{\mathbf{X}}_i - \dot{\mathbf{X}}_{i-1} - \dot{\mathbf{X}}_{i+1}) &= 2 \sum_{i=0}^{N+1} \cos(\alpha(i+\phi)) \mathbf{X}_i \\
&- \sum_{i=0}^{N+1} \cos(\alpha(i+\phi+1)) \mathbf{X}_i \\
&- \sum_{i=0}^{N+1} \cos(\alpha(i+\phi-1)) \mathbf{X}_i \\
&- 2\mathbf{X}_0 - 2\cos(\alpha(N+1+\phi)) \mathbf{X}_{N+1} \\
&+ \cos(\alpha(N+1+\phi)) \mathbf{X}_N + \cos(\alpha(N+2)) \mathbf{X}_{N+1} \\
&- \cos(\alpha\phi) \mathbf{X}_1 + \cos(\alpha(\phi-1)) \mathbf{X}_0
\end{aligned}$$

Es wurden lediglich die Teilsummen auseinandergezogen und die Numerierung der Summen abgeändert, die zusätzlichen Glieder der Summen wurden anschließend wieder subtrahiert. Wenden wir nun in den beiden unteren Summen das Cosinus-Additionstheorem in der Form  $\cos(\alpha(i+\phi \pm 1)) = \cos(\alpha(i+\phi)) \cos(\alpha) \pm \sin(\alpha(i+\phi)) \sin(\alpha)$  an, so heben sich die entstehenden Sinus-Terme aus Symmetriegründen heraus und es verbleibt:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^N \cos(\alpha(i+\phi)) (2\dot{\mathbf{X}}_i - \dot{\mathbf{X}}_{i-1} - \dot{\mathbf{X}}_{i+1}) &= 2 \sum_{i=0}^{N+1} \cos(\alpha(i+\phi)) \mathbf{X}_i \\
&- \cos(\alpha) \sum_{i=0}^{N+1} \cos(\alpha(i+\phi)) \mathbf{X}_i \\
&- \cos(\alpha) \sum_{i=0}^{N+1} \cos(\alpha(i+\phi)) \mathbf{X}_i \\
&- 2\cos(\alpha\phi) \mathbf{X}_0 - 2\cos(\alpha(N+1+\phi)) \mathbf{X}_{N+1} \\
&+ \cos(\alpha(N+1+\phi)) \mathbf{X}_N + \cos(\alpha(N+2+\phi)) \mathbf{X}_{N+1} \\
&+ \cos(\alpha\phi) \mathbf{X}_1 + \cos(\alpha(\phi-1)) \mathbf{X}_0
\end{aligned}$$

Die Summenterme ergeben gerade  $2(1 - \cos(\alpha))\mathbf{Y}$ , d.h. unser Ansatz entkoppelt die Gleichungen, falls die restlichen Terme gerade 0 ergeben.

$$\frac{\zeta}{k} \dot{\mathbf{Y}} = 2(1 - \cos(\alpha))\mathbf{Y} + \mathbf{R}$$

mit

$$\begin{aligned}
\mathbf{R} &= \cos(\alpha\phi) (\mathbf{X}_0 - \mathbf{X}_1) + \cos(\alpha(N+1+\phi)) (\mathbf{X}_{N+1} - \mathbf{X}_N) \\
&- 2\cos(\alpha\phi) \mathbf{X}_0 - 2\cos(\alpha(N+1+\phi)) \mathbf{X}_{N+1} \\
&+ \cos(\alpha(N+1+\phi)) \mathbf{X}_N + \cos(\alpha(N+2+\phi)) \mathbf{X}_{N+1} \\
&+ \cos(\alpha\phi) \mathbf{X}_1 + \cos(\alpha(\phi-1)) \mathbf{X}_0
\end{aligned}$$

Man sieht, daß sich die Terme proportional zu  $\mathbf{X}_1$  und  $\mathbf{X}_N$  gerade aufheben und die Koeffizienten von  $\mathbf{X}_0$  und  $\mathbf{X}_{N+1}$  müssen jeder für sich 0 ergeben:

$$\begin{aligned}\cos(\alpha(\phi - 1)) &= \cos(\alpha\phi) \\ \cos(\alpha(N + 2 + \phi)) &= \cos(\alpha(N + 1 + \phi))\end{aligned}$$

Dies sind die Bestimmungsgleichungen für die Konstanten  $\alpha$  und  $\phi$ . Eine triviale Lösung dieser Gleichungen lautet  $\alpha = 2\pi n$  mit  $n \in Z$ , was bedeutet, daß alle Koeffizienten gleich sind, und  $Y$  wäre gerade proportional zum Kettenschwerpunkt. Diese Mode war zu erwarten, da in den Rouse-Gleichungen nur Koordinatendifferenzen vorkommen und die Schwerpunktbewegung daher entkoppelt. Alle nicht-trivialen Lösungen ergeben sich durch die einzige verbleibende Wahl

$$\alpha(\phi - 1) = -\alpha\phi + 2\pi n \quad (\text{A.3})$$

$$\alpha(N + 2 + \phi) = -\alpha(N + 1 + \phi) + 2\pi n' \quad (\text{A.4})$$

mit  $n, n' \in Z$ . Nach Subtraktion der beiden Gleichungen (A.3) und (A.4) folgt  $\alpha = \frac{\pi p}{N+2}$  mit  $p = n' - n$ . Einsetzen dieses Resultats in die Summe von (A.3) und (A.4) erzwingt  $n = 0$  und damit  $\phi = \frac{1}{2}$  als einzige Lösungsmöglichkeit. Die verschiedenen Lösungsmoden lassen sich damit wie folgt darstellen:

$$\mathbf{Y}_p = \frac{1}{N+2} \sum_{i=0}^{N+1} \cos\left(\frac{\pi p (i + \frac{1}{2})}{N+2}\right) \mathbf{X}_i$$

mit  $p \in N_0$ . Der Normierungsfaktor wurde dabei gerade so gewählt, daß die nullte Mode gerade der gewöhnlichen Definition des Schwerpunktes entspricht.

## Fall 2.) Feste Enden

Die Rechnung für fest verankerte Kettenenden ist der vorangegangenen sehr ähnlich. Als Ansatz für die Eigenmoden wählt man jedoch:

$$\mathbf{Y} = \sum_{i=0}^{N+1} \sin(\alpha(i + \phi)) \mathbf{X}_i + \gamma \mathbf{X}_0 + \delta \mathbf{X}_{N+1}$$

Die folgenden Rechenschritte sind völlig analog zum ersten Fall, so daß man letztlich ähnliche Bestimmungsgleichungen für die Konstanten  $\alpha, \phi$  und  $\gamma$  und  $\delta$  erhält, die, entsprechend aufgelöst, wie folgt lauten:

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\pi p}{N+1} \\ \phi &= 0 \\ \gamma &= \frac{1}{2} \sec\left(\frac{\pi p}{2(N+1)}\right) \\ \delta &= (-1)^{p+1} \gamma\end{aligned}$$

mit  $p \in N$ .

## Anhang B

# Diskrete Green-Kubo-Relation

Für die Diffusionskonstante eines Teilchens und die Autokorrelationsfunktion seiner Geschwindigkeit gilt die Green-Kubo-Formel:

$$D = \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt.$$

Eine anschauliche Ableitung dieses Zusammenhangs findet sich zum Beispiel in [88]. Wir wollen nun jedoch nicht die instantanen Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}(t)$  eines Teilchens betrachten, sondern mittlere Geschwindigkeiten

$$\mathbf{u}(T) := \frac{\mathbf{X}(T + \Delta T) - \mathbf{X}(T)}{\Delta T} = \frac{1}{\Delta T} \int_T^{T+\Delta T} \mathbf{v}(t) dt$$

wie sie etwa in Kapitel 3 nachträglich aus den gespeicherten Koordinateninformationen einer Simulation berechnet wurden.

Für die Autokorrelationsfunktion der mittleren Geschwindigkeiten gilt dann:

$$\langle \mathbf{u}(T) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle = \frac{1}{\Delta T^2} \int_0^{\Delta T} \int_0^{\Delta T} \langle \mathbf{v}(T+t) \cdot \mathbf{v}(s) \rangle dt ds,$$

d.h. man erhält eine über das Zeitintervall  $\Delta T$  geglättete Geschwindigkeitskorrelation. Summiert man  $\langle \mathbf{u}(T) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle$  nun über alle Zeiten  $T = n\Delta T$ ,  $n \in N_0$

$$\begin{aligned} \Delta T \sum_{n=0}^{\infty} \langle \mathbf{u}(n\Delta T) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle &= \frac{1}{\Delta T} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\Delta T} \int_0^{\Delta T} \langle \mathbf{v}(n\Delta T + t) \cdot \mathbf{v}(s) \rangle dt ds \\ &= \frac{1}{\Delta T} \int_0^{\Delta T} ds \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\Delta T} \langle \mathbf{v}(n\Delta T + t) \cdot \mathbf{v}(s) \rangle dt \\ &= \frac{1}{\Delta T} \int_0^{\Delta T} ds \int_0^{\infty} dt \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(s) \rangle \\ &= D, \end{aligned}$$

so erhält man unter Benutzung der Translationsinvarianz der Autokorrelationsfunktion ebenfalls die (diskretisierte Version der) Green-Kubo-Formel.

# Anhang C

## Farbabbildungen

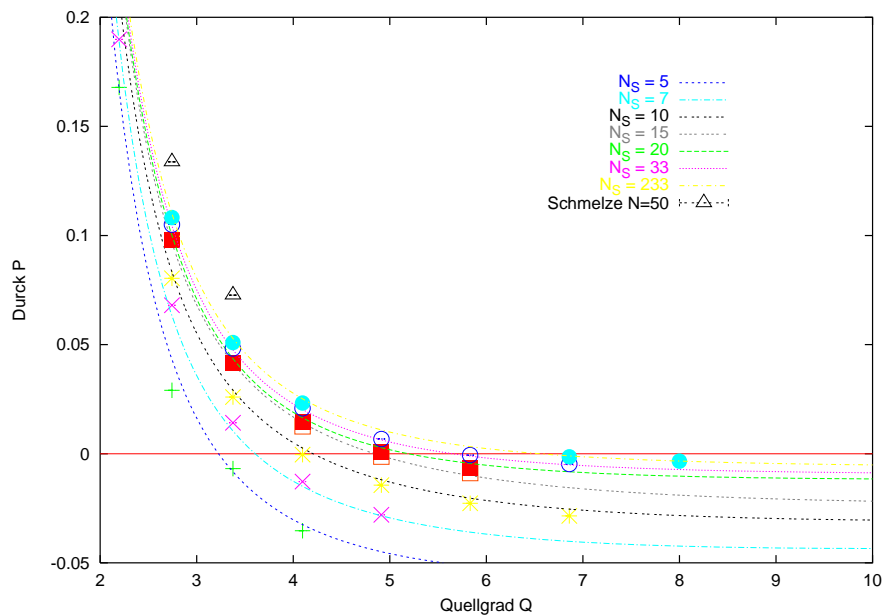


Abbildung C.1: Quelldruck in Abhängigkeit des relativen Quellvolumens für verschiedene tri-funktionale Zufallsnetzwerke mit unterschiedlicher Ausgangskettenlänge. Die dreieckigen Symbole entsprechen einer verdünnten Schmelze der Kettenlänge  $N = 50$  mit gleicher Polymerkonzentration.





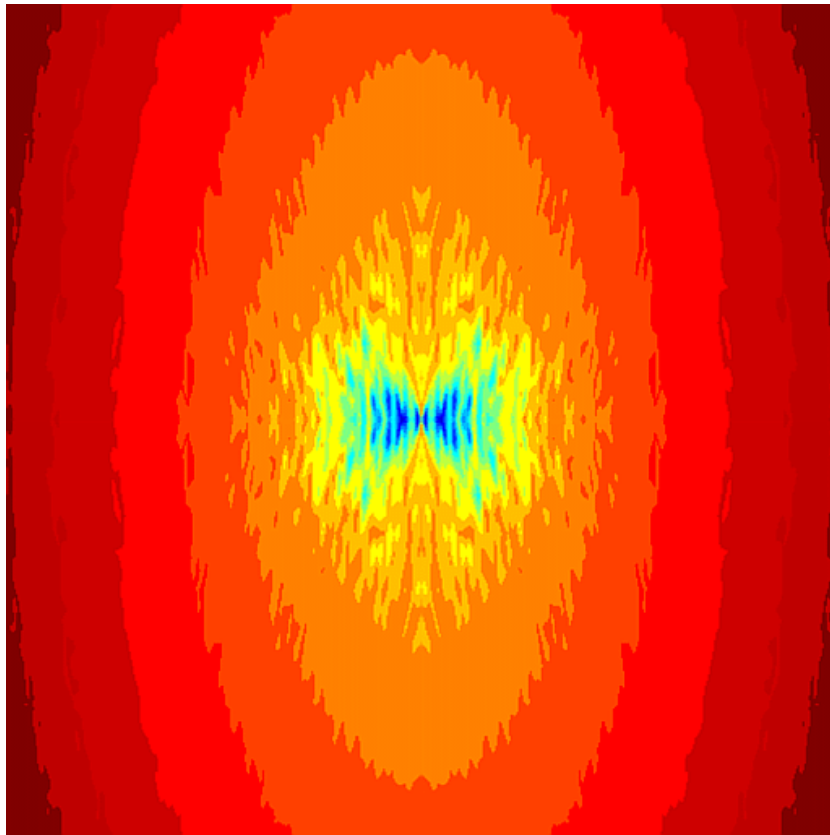


Abbildung C.2: 2-dimensionale Auftragung der kohärenten Strukturfunktion eines Netzwerkes aus 40000 Ausgangsketten der Länge  $N = 50$  ( $Q = 3.8$ ,  $\lambda = 1.69$ ) mit Verstreckungsrichtung in  $x$ -Richtung. Die ovale Form der Iso-Intensitätslinien für große  $k$ -Vektoren entspricht der Ausrichtung einzelner gestreckter Ketten (nematische Ordnung). Für kleine  $k$ -Vektoren sieht man einen „Butterfly“ in Verstreckungsrichtung der auf die Deformation statischer Heterogenitäten zurückzuführen ist.



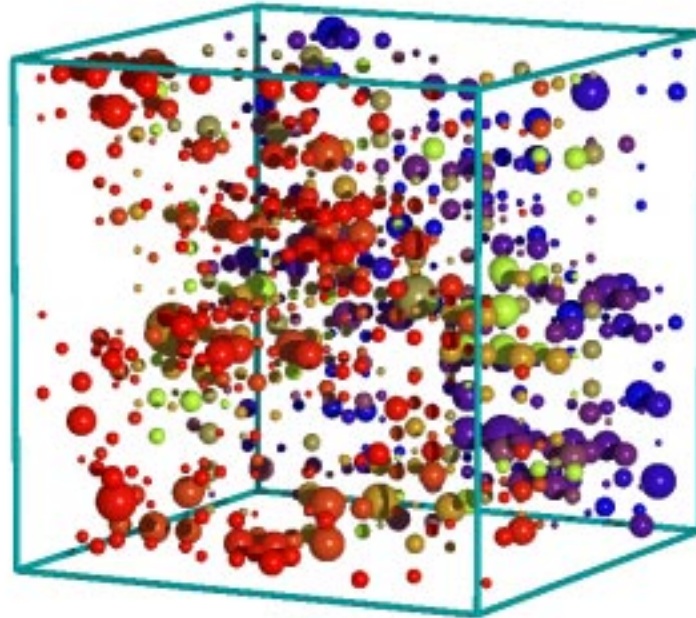


Abbildung C.3: Statische Fluktuationen der Monomerdichte in einem maximal gequollenen Netzwerk der Ausgangslänge  $N = 100$ . Der Radius der Kugeln ist proportional zu  $\Delta\rho(x) = \rho(x) - \bar{\rho}$ . Bereiche mit geringerer Dichte als die mittlere bleiben weiß. Die Tiefenposition ist farbkodiert von rot (vorne) über grün zu blau (hinten).



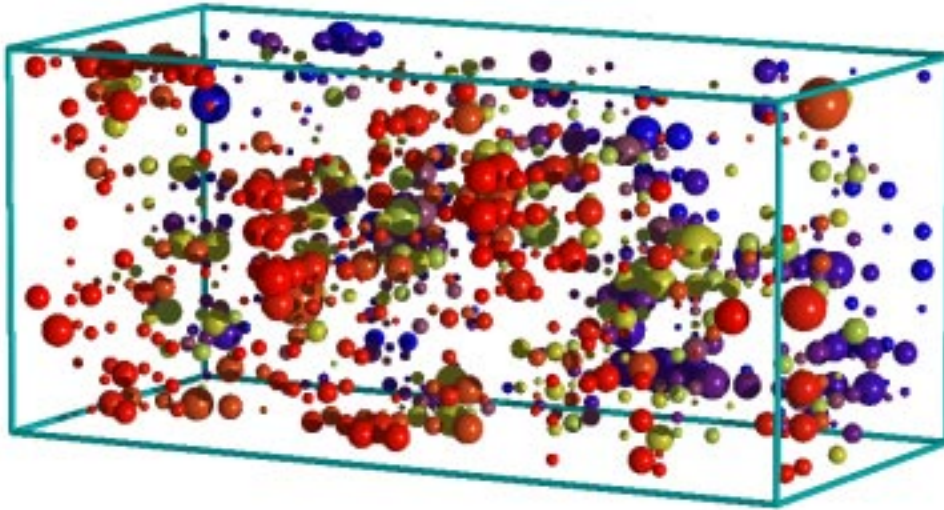


Abbildung C.4: Statische Fluktuationen der Monomerdichte in einem maximal gequollenen und um  $\lambda = 1.69$  verstreckten Netzwerk der Ausgangslänge  $N = 100$ . Der Radius der Kugeln ist proportional zu  $\Delta\rho(x) = \rho(x) - \bar{\rho}$ . Bereiche mit geringerer Dichte als die mittlere bleiben weiß. Die Tiefenposition ist farbkodiert von rot (vorne) über grün zu blau (hinten).



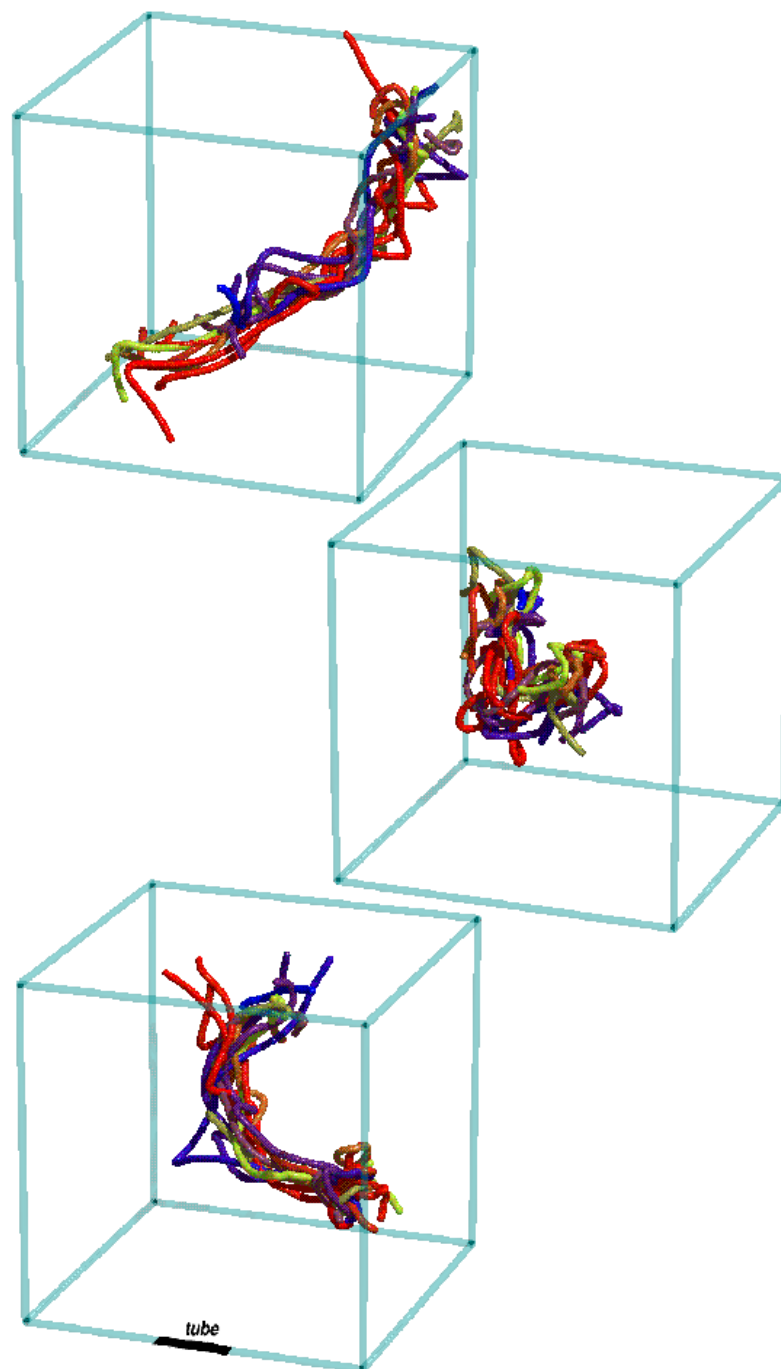


Abbildung C.5: Verschiedene zufällig ausgewählte primitive Ketten der Ausgangslänge  $N = 350$  mit Topologieerhaltung. Die Zeitliche Entwicklung ist in der Farbskala kodiert, von rot über grün zu blau nimmt die Zeit bis etwa zur halben Rouse-Zeit der Kette zu. Zum Vergleich wurde im unteren Bild der gemessene Röhrendurchmesser  $d = 7.2\sigma$  eingezeichnet.





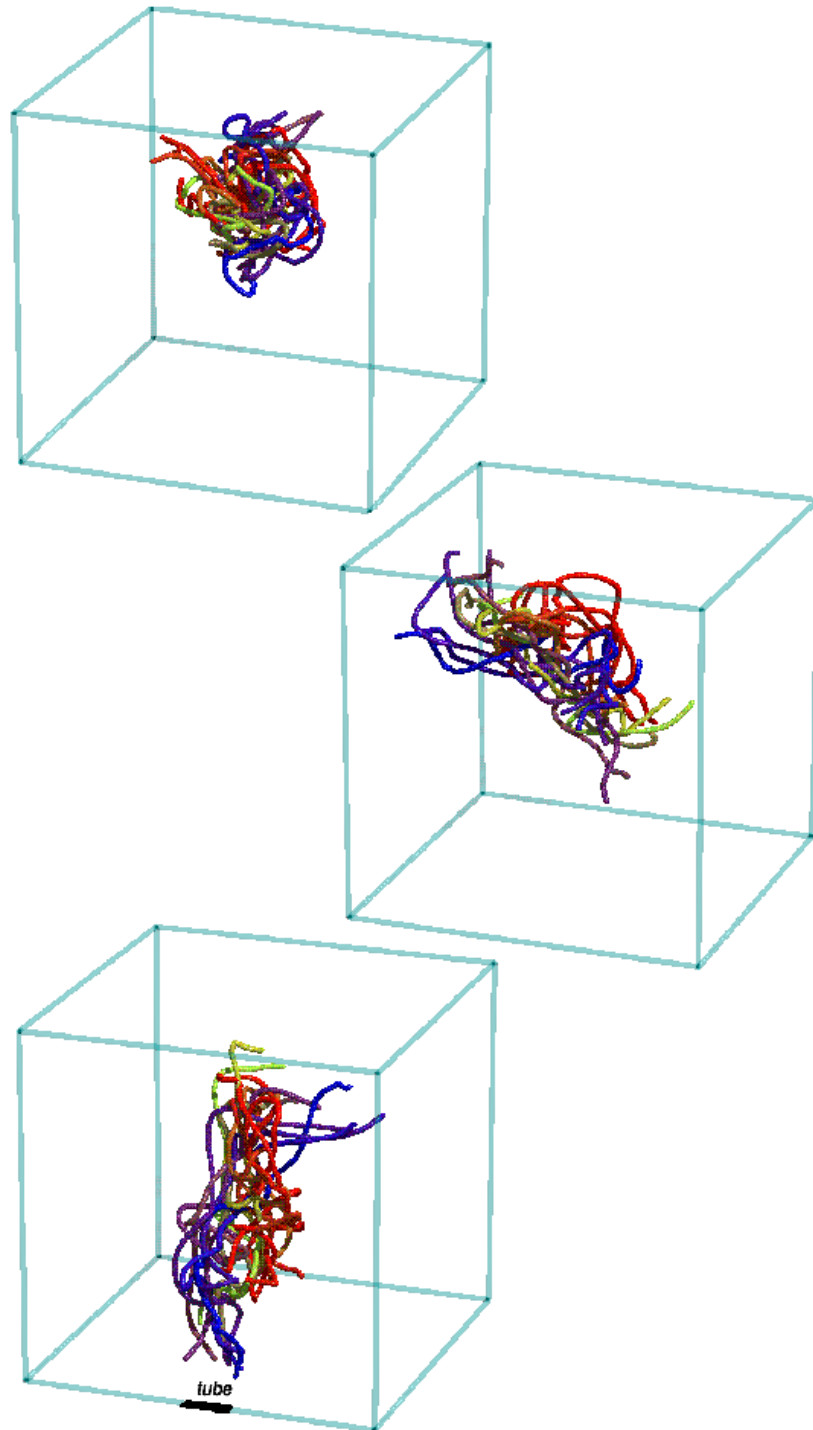


Abbildung C.6: Verschiedene zufällig ausgewählte primitive Ketten der Ausgangslänge  $N = 400$  ohne Topologieerhaltung. Die Zeitliche Entwicklung ist in der Farbskala kodiert, von rot über grün zu blau nimmt die Zeit bis etwa zur halben Rouse-Zeit der Kette zu.



# Literaturverzeichnis

- [1] J. M. G. Cowie. *Chemie und Physik der Synthetischen Polymere*. (Vieweg, Braunschweig, 1997).
- [2] W. Hofmann. *Kautschuk-Technologie*. (Gentner Verlag, Stuttgart, 1990).
- [3] S. W. Lovesey. *Theory of Thermal Neutron Scattering of Condensed Matter*. (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- [4] O. Glatter and O. Kratky. *Small Angle X-Ray Scattering*. (Academic Press, London, 1982).
- [5] W. Brown (Ed.). *Dynamic Light Scattering*. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [6] B. Ewen and D. Richter. *Adv. Polym. Sci.* **134**, 3 (1997).
- [7] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. (Springer, Berlin, 1990).
- [8] R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager. *Dynamics of Polymeric Liquids Vol. 1 & 2*. (John Wiley & Sons, New York, 1977).
- [9] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. (John Wiley & Sons, New York, 1977).
- [10] J. Skolnick, Y. Jaris and Kolinski. *J. Chem. Phys.* **88**, 1407 (1988).
- [11] K. Kremer and G. S. Grest. *J. Chem. Phys.* **92**, 5057 (1990).
- [12] W. Paul, K. Binder, D. W. Heermann and K. Kremer. *J. Chem. Phys.* **95**, 7726 (1991).
- [13] P. R. Rouse. *J. Chem. Phys.* **21**, 1272 (1953).
- [14] P. G. de Gennes. *J. Chem. Phys.* **55**, 572 (1971).
- [15] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. (Clarendon Press, Oxford, 1986).
- [16] W. Hess. *Macromolecules* **21**, 2620 (1988).
- [17] G. J. Ronca. *J. Chem. Phys.* **79**, 79 (1983).
- [18] K. S. Schweizer. *J. Chem. Phys.* **91**, 5803 (1989).
- [19] T. A. Kavassalis and J. Noolandi. *Macromolecules* **21**, 2869 (1988).

- [20] K. Binder (Ed.). *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*. (Oxford University Press, Oxford, 1995).
- [21] H. J. James and E. Guth. *J. Chem. Phys.* **11**, 455 (1943).
- [22] H. J. James. *J. Chem. Phys.* **15**, 651 (1947).
- [23] L. R. G. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*. (Clarendon Press, Oxford, 1986).
- [24] P. J. Flory. *Proc. R. Soc. London A* **351**, 351 (1976).
- [25] S. F. Edwards. *Proc. Phys. Soc.* **92**, 9 (1967).
- [26] W. W. Graessley. *Adv. Polym. Sci.* **47**, 67 (1982).
- [27] P. J. Flory. *J. Chem. Phys.* **66**, 3363 (1977).
- [28] B. Erman and P. J. Flory. *J. Chem. Phys.* **68**, 5363 (1978).
- [29] S. Kästner. *Colloid Polymer. Sci.* **259**, 499 (1981).
- [30] P. J. Flory and B. Erman. *Macromolecules* **15**, 800 (1982).
- [31] G. Heinrich, E. Straube and G. Helmis. *Adv. Polym. Sci.* **85**, 34 (1988).
- [32] M. Rubinstein and S. Panyukov. *Macromolecules* **30**, 8036 (1997).
- [33] R. Everaers. *Eur. Phys. J. B* **4**, 341 (1998).
- [34] P. J. Flory. *Macromolecules* **7**, 832 (1974).
- [35] E. Helfand and A. E. Tonelli. *Macromolecules* **7**, 832 (1974).
- [36] K. Kang and S. Redner. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 955 (1985).
- [37] E. R. Duering, K. Kremer and G. S. Grest. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3531 (1991).
- [38] E. Straube, V. Urban, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter and C. L. Glinka. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4464 (1995).
- [39] G. S. Grest, K. Kremer and E. R. Duering. *Euro-Phys. Lett.* **19**, 195 (1992).
- [40] E. R. Duering, K. Kremer and G. S. Grest. *Macromolecules* **26**, 3241 (1993).
- [41] E. R. Duering, K. Kremer and G. S. Grest. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **13**, 1992 (1992).
- [42] J. U. Sommer, M. Schulz, and H. L. Trautenberg. *J. Chem. Phys.* **98**, 7515 (1993).
- [43] J. Bastide and S. J. Candau. *In: Physical Properties of Gels, A. Cohen-Addad (Ed.)*. (, 1995).
- [44] A. Onuki. *Adv. Polym. Sci.* **91**, 1 (1992).
- [45] S. Panyukov and Y. Rabin. *Physics Rep.* **261**, 1 (1996).
- [46] J. Bastide, C. Picot and S. J. Candau. *J. Macromol. Sci. Phys.* **B19**, 13 (1981).

- [47] J. Bastide, R. Duplessix, C. Picot and S. J. Candau. *Macromolecules* **17**, 83 (1984).
- [48] H. L. Trautenberg. Dissertation (Uni. Regensburg/1996).
- [49] E. Mendes, P. Lindner, M. Buzier, F. Boue and J. Bastide. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1595 (1991).
- [50] S. Mallam, F. Horkay and A. M. Geissler. *Macromolecules* **22**, 3356 (1989).
- [51] R. Oeser, C. Picot and J. Herz. *In: Polymer Motions in Dense Systems.* (Springer, Berlin, 1988).
- [52] F. Boue, J. Bastide and M. Buzier. *In: Molecular Basis of Polymer Networks.* (Springer, Berlin, 1988).
- [53] Y. Rabin and R. Bruinsma. *Euro-Phys. Lett.* **20**, 79 (1992).
- [54] M. Rubinstein, L. Leibler and J. Bastide. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 405 (1992).
- [55] J. Bastide and L. Leibler. *Macromolecules* **21**, 2647 (1988).
- [56] J. Bastide, L. Leibler and J. Prost. *Macromolecules* **23**, 1821 (1990).
- [57] C. Rouf, J. Bastide, J. M. Pujol, F. Schoessler and J. P. Munch. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 830 (1994).
- [58] J. Lal, J. Bastide, R. Bansil and F. Boue. *Macromolecules* **26**, 6092 (1993).
- [59] R. J. Young and P. A. Lovell. *Introduction to Polymers.* (Chapman Hall, London, 1991).
- [60] P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics.* (Cornell University Press, Ithaca, 1979).
- [61] W. Kuhn und F. Grün. *Kolloidzeitschrift* **101**, 248 (1942).
- [62] S. Onogi and T. Masuda. *Macromolecules* **3**, 109 (1970).
- [63] F. Bueche. *J. Chem. Phys.* **22**, 603 (1954).
- [64] B. H. Zimm. *J. Chem. Phys.* **24**, 269 (1956).
- [65] B. Dünweg, G. S. Grest and K. Kremer. *In Numerical Methods for Polymeric Systems*, Editiert von S. G. Whittington, Vol. IMA Vol. 102, S. 159. Springer, Berlin, 1998.
- [66] D. Richter, A. Baumgärtner, K. Binder, B. Ewen and J. B. Hayter. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 109 (1981).
- [67] D. Richter, K. Binder, B. Ewen and B. Stühn. *J. Chem. Phys.* **88**, 6618 (1984).
- [68] D. Richter, B. Ewen, B. Farago and T. Wagner. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2140 (1989).
- [69] B. Ewen, D. Richter, B. Farago and U. Maschke. *Prog. Colloid. Polym. Sci.* **91**, 121 (1993).

- [70] S. F. Edwards and J. M. V. Grant. *J. Phys. A* **6**, 1169 (1973).
- [71] M. Doi and S. F. Edwards. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **274**, 1789 (1978).
- [72] M. Doi and S. F. Edwards. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **275**, 38 (1978).
- [73] P. Schleger, B. Farago, C. Lartigue, A. Kollmar and D. Richter. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 124 (1998).
- [74] R. Kimmich and H. W. Weber. *J. Chem. Phys.* **98**, 5847 (1993).
- [75] P. G. de Gennes. *Physics (USA)* **3**, 37 (1967).
- [76] W. W. Graessley and S. F. Edwards. *Polymer* **22**, 1329 (1981).
- [77] D. Richter, B. Farago, R. Butera, L. J. Fetters, J. S. Huang and B. Ewen. *Macromolecules* **26**, 795 (1993).
- [78] P. G. de Gennes. *J. Phys. Lett.* **35**, L133 (1974).
- [79] L. J. Fetters, D. J. Lohn, D. Richter, T. A. Witten and A. Zirkel. *Macromolecules* **17**, 4639 (1994).
- [80] J. des Cloizeaux. *Euro-Phys. Lett.* **5**, 437 (1988).
- [81] J. des Cloizeaux. *Macromolecules* **23**, 3992 (1990).
- [82] J. M. Deutsch. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 57 (1985).
- [83] M. Rubinstein. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1946 (1987).
- [84] R. Colby, L. J. Fetters and W. W. Graessley. *Macromolecules* **20**, 2226 (1987).
- [85] G. C. Berry and T. G. Fox. *Adv. Polym. Sci.* **5**, 261 (1968).
- [86] H. Mori. *Prog. Theo. Phys.* **33**, 423 (1965).
- [87] R. Zwanzig. *J. Chem. Phys.* **33**, 1338 (1960).
- [88] J.-P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. (Academic Press, London, 1986).
- [89] P. G. de Gennes. *J. de Phys.* **42**, 735 (1981).
- [90] W. Hess. *Macromolecules* **20**, 1724 (1988).
- [91] R. C. Ball and S. F. Edwards. *Macromolecules* **13**, 749 (1980).
- [92] K. S. Schweizer. *J. Chem. Phys.* **91**, 5822 (1989).
- [93] C. de Dominicis and L. Peliti. *Phys. Rev. B* **18**, 353 (1978).
- [94] M. Rehkopf. Dissertation (Uni. Mainz/1999).
- [95] K. Kawasaki. *Ann. Phys.* **61**, 1 (1970).

- [96] K. S. Schweizer and J. G. Curro. Phys. Rev. Lett. **58**, 246 (1987).
- [97] J. G. Curro and K. S. Schweizer. Macromolecules **20**, 1928 (1987).
- [98] J. Gough. Mem. lit. phil. Soc. Manchester **1**, 288 (1805).
- [99] J. P. Joule. Phil. Trans. R. Soc. **149**, 51 (1859).
- [100] D. S. Pearson and W. W. Graessley. Macromolecules **13**, 1001 (1980).
- [101] S. F. Edwards. Proc. R. Soc. London **A 351**, 397 (1976).
- [102] R. S. Rivlin. J. Appl. Phys. **18**, 444 (1947).
- [103] R. W. Brotzman and B. E. Eichinger. Macromolecules **15**, 531 (1982).
- [104] A. Zippelius, P. Goldbart and N. Goldenfeld. Euro-Phys. Lett. **23**, 451 (1993).
- [105] S. Panyukov, Y. Rabin and A. Feigel. Euro-Phys. Lett. **28**, 149 (1994).
- [106] R. Everaers and K. Kremer. to appear in New J. Phys. (1999).
- [107] I. Carmesin and K. Kremer. Macromolecules **21**, 2819 (1988).
- [108] G. S. Grest and K. Kremer. Phys. Rev. A **33**, 3628 (1986).
- [109] E. R. Duering, K. Kremer and G. S. Grest. Phys. Rev. Lett. **67**, 3531 (1991).
- [110] A. Kopf, B. Dünweg and W. Paul. J. Chem. Phys. **107**, 6945 (1997).
- [111] S. Nose. Mol. Phys. **52**, 255 (1984).
- [112] L. Woodcock. Chem. Phys. Lett. **10**, 257 (1971).
- [113] F. F. Abraham, S. W. Koch and R. C. Desay. Phys. Rev. Lett. **49**, 923 (1982).
- [114] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [115] R. W. Hockney and J. W. Eastwood. *Computer simulation using particles*. (McGraw-Hill, New York, 1981).
- [116] M. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. (Cambridge University Press, New York, 1995).
- [117] M. C. Rapaport. Comp. Phys. Rep. **9**, 1 (1988).
- [118] G. S. Grest, B. Dünweg and K. Kremer. Comp. Phys. Comm. **55**, 269 (1989).
- [119] R. Everaers and K. Kremer. Comp. Phys. Comm. **81**, 19 (1994).
- [120] J. Boris. J. Comp. Phys. **66**, 1 (1986).
- [121] F. Bruge and S. L. Fornili. Comp. Phys. Comm. **60**, 39 (1990).

- [122] U. Becciani, R. Ansaloni, V. Antonuccio-Delogu, G. Erbacci, M. Gambera and A. Pagliaro. *Comp. Phys. Comm.* **106**, 105 (1997).
- [123] W. S. Young and C. L. Brooks III. *J. Comp. Chem.* **16**, 715 (1995).
- [124] D. Brown, J. H. R. Clarke, M. Okuda and T. Yamazaki. *Comp. Phys. Comm.* **47**, 67 (1993).
- [125] D. Brown, J. H. R. Clarke, M. Okuda and T. Yamazaki. *Comp. Phys. Comm.* **83**, 1 (1994).
- [126] M. Pütz and A. Kolb. *Comp. Phys. Comm.* **113**, 145 (1998).
- [127] J. A. Blink and W. G. Hoover. *Phys. Rev. A* **32**, 1027 (1985).
- [128] D. M. Beazley, P. S. Lomdahl, N. Gronbech-Jensen, R. Giles and P. Tamayo. *Annual Reviews in Computational Physics*, Vol. 3. (World Scientific, 1995).
- [129] S. Plimpton. *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [130] J. Stadler, R. Mikulla and H.-R. Trebin. *Int. J. Mod. Phys. C* **8**, 1131 (1997).
- [131] R. K. Kalia, S. de Leeuw, A. Nakano and P. Vashishta. *Comp. Phys. Comm.* **74**, 316 (1993).
- [132] J. A. Board Jr., J. W. Causey, J. F. Leathrum Jr., A. Windemuth and K. Schulten. *Chem. Phys. Lett.* **198**, 89 (1992).
- [133] W. Smith. *Comp. Phys. Comm.* **67**, 392 (1992).
- [134] J. Rudnick and G. Gaspari. *J. Phys. A* **19**, L191 (1986).
- [135] M. Doi. *J. Polym. Sci.* **21**, 667 (1983).
- [136] J. des Cloizeaux. *J. Physique Lett.* **45**, 17 (1984).
- [137] R. J. Needs. *Macromolecules* **17**, 437 (1984).
- [138] K. Kremer and K. Binder. *J. Chem. Phys.* **81**, 6381 (1984).
- [139] D. Richter, B. Ewen, B. Farago and T. Wagner. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2140 (1989).
- [140] J. Skolnick, Y. Jaris and Kolinski. *J. Chem. Phys.* **88**, 1418 (1988).
- [141] J. Gao and J. H. Weiner. *J. Chem. Phys.* **103**, 1614 (1995).
- [142] F. Boue, J. Bastide, M. Buzier, A. Lapp, J. Herz and T. A. Vilgis. *Colloid Polym. Sci.* **269**, 195 (1991).
- [143] S. W. Smith, C. K. Hall and B. D. Freeman. *J. Chem. Phys.* **104**, 5616 (1996).
- [144] M. Antonietti, H. K. Foelsch and H. Sillescu. *Macromolekulare Chemie* **19**, 1754 (1987).
- [145] M. Antonietti, J. Contadin and H. Sillescu. *Macromolecules* **19**, 793 (1986).



- [146] D. S. Pearson, G. Ver Strate, E. von Merwall and F. C. Schilling. *Macromolecules* **20**, 1133 (1987).
- [147] D. S. Pearson, L. J. Fetters, W. W. Graessley, G. Ver Strate and E. von Merwall. *Macromolecules* **27**, 711 (1994).
- [148] R. Everaers and K. Kremer. *Macromolecules* **28**, 7291 (1995).
- [149] R. Everaers and K. Kremer. *Phys. Rev. E* **53**, R53 (1996).
- [150] E. R. Duering, K. Kremer and G. S. Grest. *J. Chem. Phys.* **101**, 8169 (1994).
- [151] Tanaka. *J. Chem. Phys.* **59**, 5151 (1973).
- [152] P. J. Flory and B. Erman. *Macromolecules* **15**, 806 (1982).
- [153] R. W. Brotzman and B. E. Eichinger. *Macromolecules* **14**, 1445 (1981).
- [154] R. Everaers. Dissertation, Uni. Bonn (1995).
- [155] M. Schmidt. persönliche Mitteilung.
- [156] J. E. Mark. *Rubber Chem. Tech.* **48**, 495 (1975).
- [157] S. Panyukov and Y. Rabin. *Macromolecules* **29**, 7960 (1996).