

# **Computersimulationen zur Dynamik von verdünnten und halbverdünnten Polymerlösungen**

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

**Patrick Ahlrichs**  
geboren in Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung:  
20. Juni 2000





## Zusammenfassung

Diese Arbeit legt eine neue Methode zur Simulation der Dynamik von Polymeren in verdünnter und halbverdünnter Lösung vor. Die Effizienz der Methode und der Anstieg der Computerleistung in den letzten Jahren erlauben es, weitaus komplexere Systeme als bisher zu betrachten. Die neue Methode modelliert die Polymere als „Kugel-Feder“-Ketten, die mittels Molekulardynamik simuliert werden. Der wesentliche Einfluss des Lösungsmittels auf die Dynamik der Polymere besteht in der Vermittlung der hydrodynamischen Wechselwirkung. Sie wird in der Methode durch die numerische Lösung der Kontinuitätsgleichung und der Navier-Stokes-Gleichung auf einem Gitter simuliert. Zu diesem Zweck wird die Lattice-Boltzmann-Gleichung verwendet, die einen schnellen, einfach zu handhabenden und speziell für komplexe Flüssigkeiten und brownische Bewegung geeigneten Algorithmus darstellt. Die Lattice-Boltzmann-Gleichung wird über eine Reibungskraft an die Monomere des Kugel-Feder-Modells gekoppelt. Die entwickelte Methode hat die folgenden Vorteile: Die Monomere sind für die Flüssigkeit Punktteilchen; da die Oberfläche der Monomere daher nicht aufgelöst werden muss, kann eine recht große Gitterkonstante im Bereich der Bindungslänge gewählt werden. Die Kopplung ist rein lokal, d.h. der Algorithmus skaliert linear mit der Gesamtzahl der Monomere. Der Zeitschritt für die Lattice-Boltzmann-Gleichung kann in Grenzen unabhängig von dem der Molekulardynamik gewählt werden; weil die lokale Struktur der Flüssigkeit in der neuen Methode nicht mehr vorhanden ist, kann ersterer recht hoch sein (0.05 in Lennard-Jones-Einheiten). Die Statistik der Kettenkonformationen wird durch die Flüssigkeit nicht verändert, so dass voräquilibrierte Ketten außerhalb des Lösungsmittels bspw. durch Monte-Carlo-Verfahren erzeugt werden können. Alle physikalischen Eingabewerte der neuen Methode können aus den Ergebnissen von reinen Molekulardynamik-Simulationen bestimmt werden.

Die Anwendung der Methode auf das Problem einer flexiblen Einzelkette im Lösungsmittel zeigt, dass die analytische Kirkwood-Zimm-Theorie quantitativ mit den Simulationsdaten übereinstimmt, wenn „Finite-Size“-Korrekturen berücksichtigt werden. Der Vergleich der Ergebnisse mit einer existierenden reinen Molekulardynamik-Simulation ergibt Übereinstimmung innerhalb weniger Prozent, während die neue Methode um etwa einen Faktor 20 weniger CPU-Zeit benötigt. Eine semiflexible Kette zeigt gegenüber dem flexiblen Fall völlig anderes Verhalten, insbesondere ist die Dynamik anisotrop und durch zwei experimentell schwer zu trennende dynamische Längenskalen charakterisiert. Zum ersten Mal wird für dieses System der Einfluss der Hydrodynamik mittels Computersimulationen untersucht. Das wesentliche Ergebnis ist, dass die Hydrodynamik im Gegensatz zur flexiblen Kette eine untergeordnete Rolle spielt, da theoretische Vorhersagen unter Vernachlässigung der hydrodynamischen Wechselwirkung quantitativ bestätigt werden. Simulationen von halbverdünnten Lösungen flexibler Ketten bestehend aus insgesamt 50000 Monomeren zeigen zum ersten Mal direkt die Abschirmung sowohl der Volumenausschluss-Wechselwirkung als auch der Hydrodynamik. Das theoretisch erwartete asymptotische Verhalten für kleine und große Zeit- und Längenskalen wird analysiert. Darüber hinaus sind die Ergebnisse konsistent mit vorhergesagten Abhängigkeiten von der Konzentration im halbverdünnten Bereich, sowohl bezüglich statischer als auch dynamischer Größen.



## Abstract

This thesis presents a new method to simulate the dynamics of dilute and semi-dilute polymer solutions. The efficiency of the method and the increase of computer power during the past few years allow to look at far more complex systems than before. The new method models polymers as “bead spring” chains simulated by molecular dynamics. The main influence of the solvent on the dynamics of polymers is that it mediates hydrodynamic interaction. In the method, this is simulated by numerical solution of the continuity equation and the Navier-Stokes equation on a lattice. To this end, the lattice-Boltzmann method is used, which yields a fast, easy-to-handle algorithm especially suited for complex fluids and Brownian motion. The lattice-Boltzmann equation is coupled to the monomers of the bead spring model via a friction force. The developed method has the following advantages: For the fluid, the monomers are point particles; as the surface, hence, does not need to be resolved a rather large lattice constant of the order of the bond length can be chosen. The coupling is purely local, i.e. the algorithm scales linearly with the total number of monomers. Within limits, the time step for the lattice-Boltzmann equation can be chosen independently of the molecular dynamics time step; as the local structure of the fluid is not present in the new method, the former can be quite large (0.05 in Lennard-Jones units). The statistics of chain conformations is not altered by the presence of the fluid, such that pre-equilibrated chains can be generated outside of the solvent, e.g. by Monte Carlo methods. All physical input parameters of the new method can be determined by results of pure molecular dynamics simulations.

The method is applied to the problem of a single chain in solution, showing that the analytical Kirkwood-Zimm theory quantitatively agrees with simulation data if finite size effects are taken into account. The comparison of results with an existing pure molecular dynamics simulation yields agreement within a few per cent, while the new method is about a factor of 20 faster in terms of CPU time. A semi-flexible chain shows totally different behaviour compared to the flexible case. In particular, the dynamics is anisotropic and characterised by two dynamic length scales which are hardly separatable in experiments. For the first time, the influence of hydrodynamics on this system is studied by computer simulations. The main result is that, in contrast to the flexible chain, hydrodynamics plays a minor role as theoretical predictions neglecting hydrodynamic interaction are reproduced quantitatively. Simulations of semi-dilute solutions of flexible chains consisting of 50000 monomers in total directly show for the first time screening of both excluded volume interaction and hydrodynamics in such systems. The theoretically predicted asymptotic behaviour for small and large length and time scales is analysed. Moreover, the results are consistent with predicted dependencies on concentration in the semi-dilute regime, both for static and dynamic quantities.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Methodenentwicklung</b>	<b>5</b>
2.1	Motivierung . . . . .	5
2.2	Die Boltzmann-Gleichung mit maxwellschem Stoßterm . . . . .	7
2.2.1	Die Boltzmann-Gleichung . . . . .	8
2.2.2	Der maxwellsche Stoßterm . . . . .	8
2.2.3	Erhaltungsgrößen und die Boltzmann-Gleichung . . . . .	9
2.2.4	Die Näherungslösung (Chapman-Enskog-Entwicklung) . . . . .	10
2.3	Die Lattice-Boltzmann-Gleichung . . . . .	12
2.3.1	Definition der LBG . . . . .	12
2.3.2	Die Pseudo-Gleichgewichtsverteilung . . . . .	13
2.3.3	Symmetriebetrachtungen . . . . .	15
2.3.4	Konstruktion der Gleichgewichtsverteilung für das D3Q18-Modell	19
2.3.5	Das allgemeine Modell auf hyperkubischem Gitter mit Ruheteilchen	20
2.3.6	Der Stoßoperator . . . . .	23
2.3.7	Die Chapman-Enskog-Entwicklung für die Lattice-Boltzmann-Gleichung . . . . .	24
2.4	Lineare fluktuierende Hydrodynamik . . . . .	30
2.4.1	Green-Kubo-Formel und Fluktuations-Dissipations-Relation der fluktuierenden Hydrodynamik . . . . .	32
2.4.2	Übertragung auf die Lattice-Boltzmann-Gleichung . . . . .	34
2.4.3	Green-Kubo-Formel und Spannungs-Autokorrelationsfunktion in der LBG . . . . .	36
2.5	Gültigkeitsbereich der Lattice-Boltzmann-Gleichung . . . . .	40
2.6	Implementierung des D3Q18-Lattice-Boltzmann-Algorithmus . . . . .	43
2.6.1	Explizite Form der LBG . . . . .	43

2.6.2	Technische Details und Benchmarks . . . . .	45
2.6.3	Parallelisierung . . . . .	47
2.7	Kopplung von Flüssigkeit und Polymeren . . . . .	48
2.7.1	Kritische Analyse von Simulationsmethoden aus der Literatur . .	49
2.7.2	Beschreibung des neuen Modells . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Flexible Einzelkette</b>	<b>67</b>
3.1	Abriss der Theorie einer Einzelkette im Lösungsmittel . . . . .	67
3.1.1	Statische Größen . . . . .	68
3.1.2	Grundgleichungen zur Beschreibung der Dynamik . . . . .	68
3.1.3	Der Diffusionstensor . . . . .	69
3.1.4	Dynamisches Skalen im Zimm-Modell . . . . .	72
3.2	Die Einzelkettensimulation . . . . .	73
3.2.1	Eingabeparameter . . . . .	73
3.2.2	Statische Eigenschaften . . . . .	75
3.2.3	Dynamische Eigenschaften . . . . .	78
3.3	Vergleich mit reiner Molekulardynamik . . . . .	84
3.3.1	Effizienz . . . . .	84
3.3.2	Statische und dynamische Eigenschaften . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Semiflexible Einzelkette</b>	<b>91</b>
4.1	Einleitung am Beispiel von Aktin . . . . .	91
4.2	Theoretische Beschreibung einer semiflexible Einzelkette . . . . .	92
4.2.1	Das Modell der wurmartigen Kette . . . . .	92
4.2.2	Statische Größen . . . . .	94
4.2.3	Hydrodynamische Wechselwirkung . . . . .	96
4.2.4	Dynamische Größen . . . . .	97
4.2.5	Wie misst man die longitudinale Bewegung? . . . . .	100
4.3	Computersimulation einer semiflexiblen Einzelkette . . . . .	102
4.3.1	Simulationsmodell . . . . .	102
4.3.2	Wahl der Parameter . . . . .	102
4.3.3	Simulationen ohne hydrodynamische Wechselwirkung . . . . .	104
4.3.4	Simulationen mit hydrodynamischer Wechselwirkung . . . . .	107
<b>5</b>	<b>Halbverdünnte Lösungen flexibler Polymere</b>	<b>113</b>

---

5.1	Abriss der Theorie . . . . .	113
5.1.1	Statische Eigenschaften . . . . .	113
5.1.2	Dynamische Eigenschaften . . . . .	115
5.2	Diskussion der Simulationen . . . . .	116
5.2.1	Statische Eigenschaften . . . . .	116
5.2.2	Dynamische Eigenschaften . . . . .	120
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>131</b>
<b>A</b>	<b>Analytische Rechnungen</b>	<b>137</b>
A.1	Tensoren mit Invarianz bezüglich einer Untergruppe . . . . .	137
A.2	Fluktuations-Dissipations-Theorem für das Simulationsmodell . . . . .	138
A.3	Anfangszerfallsrate der Rouse-Moden . . . . .	141
A.4	Ensemble der semiflexiblen Kette . . . . .	145
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>147</b>



# 1 Einleitung

Polymere sind aufgebaut aus sich wiederholenden chemischen Einheiten, den Monomeren, die kovalent gebunden sind. Polymere enthalten typischerweise einige tausend Monomere, wesentlich mehr ist allerdings möglich. Gezielte Synthetisierung erlaubt es, sehr unterschiedliche Topologien herzustellen: Anfängen von linearen Ketten über Netzwerke bis zu Verbindungen von chemisch sehr unterschiedlichen Polymeren, um nur einige Beispiele zu nennen. Die Konzentration von Polymeren in einem System kann dabei von verdünnten Lösungen bis hin zu Schmelzen reichen. Die Komplexität und Vielfalt des inneren Aufbaus von Polymersystemen führt zu unterschiedlichsten makroskopischen Materialeigenschaften [1–5]. Als Beispiele seien hier die Viskoelastizität oder das Quellvermögen von Polymeren erwähnt. Die Eigenschaften und die prinzipielle Möglichkeit, durch gezielte Variation neue Materialien zu entwickeln, machen Polymere für Anwendungen interessant und haben zu einer weiten Verbreitung im Alltag geführt, beispielsweise im Gummi, Superabsorbent oder Plastik. Darüber hinaus treten Makromoleküle mit einer Länge bis zu mehreren  $\mu\text{m}$  häufig in biologischen Systemen auf, wengleich dort i.a. keine Wiederholungseinheit vorliegt; man denke etwa an DNA. Dennoch sind viele Eigenschaften ähnlich wie bei Polymeren.

Ein wichtiges Ziel der Polymerforschung ist die Untersuchung, wie Struktur-Eigenschaft-Beziehungen zustande kommen und beeinflusst werden können. Dabei ist zu beachten, dass ein Polymer alle Längen und Zeiten von der atomistischen bis zur makroskopischen Skala umfasst [6]. Die Modellierung von Polymeren ist dementsprechend kompliziert. Oft ist es notwendig, sich auf eine Skala zu beschränken: Je nach Fragestellung behält man im Prinzip die wichtigen Freiheitsgrade und versucht die unwichtigen Details zu vernachlässigen. In diesem Zusammenhang ist es zum Teil jedoch schwierig, die wichtigen Freiheitsgrade zu identifizieren. Des Weiteren müssen Modelle verzahnt werden, die auf verschiedenen Vergrößerungsskalen arbeiten [7]. Idealerweise werden alle Parameter eines bestimmten Modells aus unterliegenden feineren Modellen gewonnen (wenn man von experimentellen Werten nicht profitieren kann bzw. diese als Ergebnis und nicht als Eingabewert ansieht). Eine solche Vorgehensweise wird auch für das in dieser Arbeit verwendete Modell durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit werden mesoskopische Längen- und Zeitskalen betrachtet: Die Monomere werden nicht mehr bezüglich der zu Grunde liegenden Chemie aufgelöst, sondern als klassische Teilchen betrachtet, die über Potentiale wechselwirken. Hingegen wird die Konnektivität und Topologie der Polymere berücksichtigt [3, 4, 6]. Dies führt beispielsweise zu „Kugel-Feder“-Modellen für Polymere. Diese können Aussagen über Polymereigenschaften machen, die von universeller Natur sind und nur von wenigen Größen abhängen, z. B. der Kettenlänge, der Monomerkonzentration und einiger

Wechselwirkungsparameter. Die typische Zeitskala dieser Betrachtungsweise ist die der brownischen Bewegung (ab ca.  $10^{-9}$  s), typische Längen liegen im Bereich ab  $10^{-9}$  m. Diese Art der Modellierung ist mit großem Erfolg durchgeführt worden, allerdings sind viele Fragen noch ungeklärt [3, 4].

Neben experimentellen und theoretischen Methoden spielt die Computersimulation eine immer wichtigere Rolle in den Naturwissenschaften; dies gilt auch für die Polymerforschung. Das hat eine Reihe von Gründen: Simulationen erlauben prinzipiell die exakte numerische Berechnung von Observablen eines vorgegebenen Modells. Die Untersuchung idealisierter Modelle ermöglicht es, Phänomene genauer zu untersuchen als dies sonst geschehen kann. Zudem lassen sich oftmals Größen in Simulationen ermitteln, die in Experimenten nur schwer zugänglich sind. Im Zusammenspiel mit Theorie und Experiment lassen sich auf diese Weise wichtige Erkenntnisse gewinnen. Dies gilt insbesondere im Bereich der mesoskopischen Modellierung von Polymeren [6, 8–10], wo algorithmisch recht einfache Simulationsmethoden wie Molekulardynamik oder Monte-Carlo-Verfahren erfolgreich verwendet werden können [11, 12]. Beispielsweise ist die direkte Beobachtung der Reptationsdynamik in Polymerschmelzen damit möglich gewesen [8, 13].

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von Polymeren in verdünnter und halbverdünnter Lösung durch Computersimulationen. Insbesondere die Dynamik dieser Systeme soll dabei näher betrachtet werden – unter Berücksichtigung der hydrodynamischen Wechselwirkung im Lösungsmittel. In dem Buch von Bird et al. [14] finden sich Beispiele für Phänomene, die man in solchen Systemen beobachten kann. Bedeutung für die Praxis haben unter anderem die Scherverdünnung [15] oder die Reduzierung von Druckunterschieden in turbulenten Flüssigkeiten durch Zugabe von Polymer-Additiven („turbulent drag reduction“) [16]. Vom eher fundamentaleren, theoretischen Standpunkt aus gesehen ist z.B. die Abschirmung der hydrodynamischen Wechselwirkung bei zunehmender Polymerkonzentration noch nicht vollständig verstanden; eine Fragestellung, die unter anderem auch in der vorliegenden Arbeit behandelt wird.

Zuerst ist im Rahmen dieser Arbeit eine effektive Methode entwickelt worden, um solche Systeme zu simulieren. Die Schwierigkeit dabei ist die langreichweitige hydrodynamische Wechselwirkung, die durch den Impulstransport in der Flüssigkeit zustande kommt. Bei Simulationen [9, 17–22] ist dies der limitierende Faktor für die Längen- und Zeitskalen, die erreicht werden können. In dieser Arbeit wird die Lattice-Boltzmann-Methode [23–25], die im letzten Jahrzehnt zunehmend an Bedeutung bei der Simulation komplexer Flüssigkeiten gewonnen hat, zur numerischen Berechnung der hydrodynamischen Gleichungen auf einem Gitter verwendet. Zum ersten Mal wird diese Methode zur Untersuchung von Polymersystemen verwendet. Die Lattice-Boltzmann-Gleichung wird zu diesem Zweck über einen Reibungsansatz an die Monomere eines Kugel-Feder-Modells gekoppelt. Das entwickelte Modell ist vom Rechenaufwand her für verdünnte Lösungen um mehr als eine Größenordnung schneller als herkömmliche Molekulardynamik-Modelle. Die Parallelisierung des Programms ermöglicht darüber hinaus eine weitere Reduktion der realen Simulationszeit. Zudem ist eine Äquilibration der Polymerketten ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels möglich, so dass die Kurzzeitdynamik von komplizierten voräquilibrierten Systemen untersucht werden kann. Ein quantitativer Vergleich von Ergebnissen der neuen Methode mit denen reiner Molekulardynamik-Simulationen

---

ist möglich, weil alle physikalischen Eingabeparameter für die neue Methode aus der Molekulardynamik ohne größeren Aufwand bestimmt werden können. Der konkrete Vergleich mit der Simulation von Dünweg und Kremer [9] zeigt, dass die Abweichungen bei dem dort untersuchten System im Bereich weniger Prozent liegen.

Die neue Methode wird auf drei Klassen von Polymeren angewendet: Eine flexible Einzelkette, eine semiflexible Einzelkette und halbverdünnte Lösungen flexibler Ketten. Die Simulation der flexiblen Einzelkette zeigt, dass unter Berücksichtigung von „Finite-Size“-Effekten die Dynamik quantitativ durch das Zimm-Modell [26–28] beschrieben wird, und zwar bis zu Längen von wenigen Bindungsabständen der Monomere. Semiflexible Filamente weisen zwei unterschiedliche dynamische Längenskalen auf, die zu anisotropen Bewegungen in transversaler bzw. longitudinaler Richtung des Filaments führen [29]. Zum ersten Mal wird in dieser Arbeit die Dynamik eines semiflexiblen Polymers unter Berücksichtigung der Hydrodynamik im Lösungsmittel simuliert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Skalenvorhersagen der Theorie sehr gut erfüllt sind und der Einfluss der Hydrodynamik in diesem Fall vernachlässigbar ist. Die Simulation halbverdünnter Lösungen ermöglicht es zum ersten Mal, die Abschirmung sowohl der Volumenausschluss-Wechselwirkung als auch der Hydrodynamik direkt zu beobachten. Die Konzentrationsabhängigkeit verschiedener Größen in diesem Regime wird untersucht.

Diese Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: In Kapitel 2 wird zunächst die entwickelte Methode erläutert. Dies umfasst neben einer Diskussion der Lattice-Boltzmann-Methode insbesondere die Kopplung an die Monomere und numerische Tests des Algorithmus. In Kapitel 3 werden Ergebnisse der Simulation einer flexiblen Einzelkette präsentiert und mit einer reinen Molekulardynamik-Simulation verglichen. Danach folgt in Kapitel 4 die Diskussion der Theorie und Simulation der semiflexiblen Einzelkette. Schließlich werden in Kapitel 5 die Ergebnisse von Simulationen halbverdünnter Systeme dargestellt.





## 2 Methodenentwicklung

In diesem Kapitel wird der für die Simulation des Lösungsmittels verwendete „Lattice-Boltzmann“-Algorithmus beschrieben. Zunächst wird dazu der physikalische Hintergrund der (kontinuierlichen) Boltzmann-Gleichung und ihr Zusammenhang mit den hydrodynamischen Gleichungen beleuchtet. Danach erfolgt auf dieser Grundlage eine ausführliche Herleitung der Lattice-Boltzmann-Methode, die als diskretes Analogon zur Boltzmann-Gleichung angesehen werden kann. Um brownische Bewegung zu simulieren, ist es nötig Fluktuationen in das System einzubinden. Daher wird die Erweiterung der Lattice-Boltzmann-Methode auf fluktuierende Hydrodynamik in einem weiteren Abschnitt diskutiert. Die eben genannten Teile dieses Kapitels haben weitgehend reproduzierenden Charakter, allerdings werden hier einige neue Ergebnisse abgeleitet – insbesondere ein Ausdruck für die Volumenviskosität in der Lattice-Boltzmann-Gleichung und die Anwendung der Chapman-Enskog-Entwicklung auf die fluktuierende Lattice-Boltzmann-Gleichung. Zum Abschluss des Kapitels wird die hier zum ersten Mal verwendete Kopplung der Flüssigkeit mit einem Teilchen erläutert, ein zentraler Punkt für die Simulation von Polymeren in Lösung. Als erstes soll jedoch eine kurze Motivierung des Problems erfolgen.

### 2.1 Motivierung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Simulation verdünnter und halbverdünnter Polymerlösungen. Diese Systeme können in zwei Teile gegliedert werden, die Polymere und das Lösungsmittel. Die Polymere werden als Ketten angenommen, die aus Monomeren aufgebaut sind. Für letztere sollen die Newton'schen Bewegungsgleichungen gelten, d.h.

$$\frac{d\vec{P}_i}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial \vec{R}_i}, \quad \frac{d\vec{R}_i}{dt} = \frac{\vec{P}_i}{M}, \quad (2.1)$$

wobei der Index  $i$  die Monomere nummeriert und  $\vec{P}_i$  der Impuls,  $M$  die Masse und  $\vec{R}_i$  die Position des Monomers  $i$  seien.  $V$  ist das Wechselwirkungspotential zwischen den Monomeren, das an dieser Stelle noch nicht näher spezifiziert werden soll. Die Monomere werden also mit Molekulardynamik auf der Basis so genannter „Kugel-Feder“-Modelle simuliert, wobei die zu Grunde liegende chemische Natur der Polymere lediglich über die Wechselwirkungspotentiale eingeht. Diese Vorgehensweise ist für die Untersuchung von universellen Skalengesetzen sowohl in der analytischen Polymertheorie [3, 4] als auch in der Computersimulation [6, 10–12] üblich und mit großem Erfolg angewendet worden. Es stellt sich nun die Frage, auf welche Weise der Einfluss des Lösungsmittels modelliert

werden kann. Eine effektive Methode muss dabei einerseits bestimmte Eigenschaften erfüllen, andererseits auf unwichtige Details verzichten:

- Es ist zu erwarten, dass die Dynamik der Polymere im verdünnten Bereich durch die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Monomeren dominiert wird. Dies folgt auf Grund analytischer Rechnungen [3, 4, 26–28] und deren Übereinstimmung beispielsweise mit Neutronenstreuexperimenten- [3, 30] oder Viskositätsmessungen [14] sowie durch Computersimulationen [9, 17]. Daher muss man, um das korrekte dynamische Verhalten zu simulieren, die Impulserhaltung berücksichtigen, die der Hydrodynamik zu Grunde liegt. Zudem muss die Wechselwirkung zwischen Monomer und Flüssigkeit auf das korrekte hydrodynamische Verhalten führen, und zwar auf Längenskalen des durchschnittlichen Abstands zweier Monomere bzw. auf Zeitskalen der Diffusion der Monomere. Dass eine hydrodynamische Beschreibung einer Flüssigkeit auf solch (überraschend) kurzen Zeit- und Längenskalen wirklich gegeben ist, wurde mittels Molekulardynamik-Untersuchungen bestätigt [31], bei der Hydrodynamik schon ab wenigen Teilchendurchmessern gilt. Die mikroskopische Struktur der Flüssigkeit hingegen ist zur Untersuchung der universellen Polymereigenschaften nicht relevant.
- Die Skalierung der Methode ist von wesentlicher Bedeutung. Zum Einen muss zur Untersuchung des Skalenverhaltens der Dynamik die Bewegung der Ketten über mehrere Größenordnungen in der Zeit beobachtet werden. Zum Anderen muss eine Kette ein Skalenverhalten bezüglich ihrer Länge zeigen, d.h. eine Kette muss aus zumindest etwa 30 Monomeren bestehen. Daher ist eine möglichst gute Skalierung des Algorithmus mit der Zahl der Monomere  $N_{\text{tot}}$  zu fordern. Idealerweise steigt der Aufwand linear mit der Anzahl der Monomere, wenn die Monomere nur lokal mit ihrer Umgebung (Flüssigkeit und weitere Monomere) wechselwirken.
- Monomere müssen zur Modellierung des Volumenausschluss notwendig miteinander wechselwirken, auch wenn sie nicht chemisch gebunden sind. In verdünnten Lösungen ist der Massenbruch der Monomere allerdings sehr klein, so dass der Volumenausschluss *zwischen Flüssigkeit und Monomeren* keine Bedeutung haben sollte.
- Analytische Rechnungen gehen im Allgemeinen von einer stationären Navier-Stokes-Gleichung aus, d.h. von einer instantanen Ausbreitung der Hydrodynamik. Um Resultate der Simulation mit analytischen Theorien vergleichen zu können, muss das gleiche Regime vorliegen. Dies wird oftmals mit der Schmidt-Zahl  $Sc = \nu/D_0$  abgeschätzt, die das Verhältnis von hydrodynamischer Diffusion (gegeben durch die kinematische Viskosität  $\nu$ ) zu der eines Monomers  $D_0$  wiedergibt. Bei großer Schmidt-Zahl breitet sich der Impuls in der Flüssigkeit wesentlich schneller aus als ein Monomer diffundiert, so dass die hydrodynamische Wechselwirkung schneller ist als die Teilchenbewegung. Eine eingehendere Diskussion dieses Zusammenhangs findet sich in Abschnitt 3.1.3.

Diese Punkte legen es nahe, die folgende Strategie für die Simulation des Lösungsmittels zu verwenden: Die hydrodynamischen Gleichungen werden numerisch auf einem Gitter

gelöst und repräsentieren so den Einfluss des Lösungsmittels auf die Polymerdynamik. Dadurch wird die hier nicht interessierende Struktur der Flüssigkeit vernachlässigt, so dass ein recht hoher Zeitschritt für die Simulation des Lösungsmittels möglich wird. Die hydrodynamischen Felder – die Massendichte  $\rho$  und die Stromdichte  $\vec{j}$  – werden dann in geeigneter Weise lokal an die Bewegung der Monomere gekoppelt. Dabei ist zu gewährleisten, dass der Gesamtimpuls des Monomer-Flüssigkeit-Systems erhalten bleibt. Auf diese Weise erhält man einen Algorithmus, der linear mit  $N_{\text{tot}}$  skaliert. Die Schmidt-Zahl kann im Prinzip frei gewählt werden, so lange die numerische Stabilität gewährleistet ist. Zusätzlich wird das Monomer für die Flüssigkeit als ein Partikel angesehen, was zu weiterer Steigerung der Effizienz des Algorithmus führt. Alle diese Punkte werden im Rahmen dieses Kapitels ausführlich dargelegt.

Die hydrodynamischen Gleichungen werden in dieser Arbeit mit der Lattice-Boltzmann-Methode auf einem Gitter gelöst. Diese Methode bietet einige Eigenschaften, welche sie für die hier vorliegenden Strömungen besonders geeignet erscheinen lassen: Einfache Programmierung und Parallelisierung, insbesondere für kleine Reynoldszahlen; Einbau von Fluktuationen in der Flüssigkeit zur Simulation von brownischer Bewegung möglich; flexibel in Bezug auf die Implementierung komplexer, zeitabhängiger Randbedingungen und komplizierter thermodynamischer Potentiale. Diese Eigenschaften haben dazu geführt, dass die Lattice-Boltzmann-Methode im letzten Jahrzehnt eine große Bedeutung in der Simulation komplexer Flüssigkeiten erlangt hat [23–25, 32]. Hier wird sie zum ersten Mal zur Simulation von Polymerdynamik verwendet. Bevor ihre Eigenschaften abgeleitet werden, soll zunächst im folgenden Abschnitt der Zusammenhang zwischen der Boltzmann-Gleichung und den hydrodynamischen Gleichungen beleuchtet werden.

## 2.2 Die Boltzmann-Gleichung mit maxwellschem Stoßterm

Die Boltzmann-Gleichung ist die fundamentale Gleichung der kinetischen Gastheorie. Sie kann aus der Liouville-Gleichung abgeleitet werden [33]. Mit Hilfe der Chapman-Enskog-Entwicklung kann aus der Boltzmann-Gleichung die Navier-Stokes-Gleichung im Limes kleiner Knudsen-Zahlen hergeleitet werden [34, 35]. Dabei erhält man analytische Ausdrücke für die Transportkoeffizienten, die die praktische Bedeutung der kinetischen Theorie ausmachen. Die kinetische Theorie kann somit im Prinzip als Bindeglied zwischen der mikroskopischen und der makroskopischen Beschreibung eines Systems angesehen werden. Für eine Diskussion der Eigenschaften und Grenzen der kinetischen Theorie sei auf das Buch von Hirschfelder et al. [33] verwiesen.

In diesem Abschnitt wird die Navier-Stokes-Gleichung das Ergebnis einer Näherungslösung der Boltzmann-Gleichung sein. Für die vorliegende Arbeit ist der Umkehrschluss wichtig: *Wenn Flüssigkeiten auf der Grundlage der Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben werden sollen, kann die Boltzmann-Gleichung mit maxwellschem Stoßterm herangezogen und der Limes großer Längen- und Zeitskalen betrachtet werden.*

### 2.2.1 Die Boltzmann-Gleichung

Die zentrale physikalische Größe in der kinetischen Theorie ist die Verteilungsfunktion  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  von Molekülen/Teilchen. Anschaulich gibt sie die Zahl der Teilchen wieder, die sich im infinitesimalen Intervall  $[(\vec{r}, \vec{v}), (\vec{r} + d\vec{r}, \vec{v} + d\vec{v})]$  befinden. Dabei bezeichnet  $\vec{r}$  die Position der Moleküle und  $\vec{v}$  ihre Geschwindigkeit. Die Verteilungsfunktion ist auf  $N$ , die Gesamtzahl der Moleküle im System, normiert, d.h.

$$\int \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 r d^3 v = N. \quad (2.2)$$

Die Boltzmann-Gleichung ist eine Bewegungsgleichung für die Verteilungsfunktion  $f$ :

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \frac{1}{m} \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{v}} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}. \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet  $\vec{F}$  eine externe Kraft auf die Moleküle und  $m$  deren Masse. Der Stoßterm auf der rechten Seite enthält die Physik, d.h. er wird durch ein zu Grunde liegendes Modell spezifiziert.

### 2.2.2 Der maxwellsche Stoßterm

Für die nachfolgenden Betrachtungen ist es ausreichend, den einfachen maxwellschen Stoßoperator zu verwenden [35],

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = -\frac{1}{\tau} (f(\vec{r}, \vec{v}, t) - f^{\text{eq}}(\rho, \vec{u}, T)). \quad (2.4)$$

mit der orts- und zeitabhängigen Massendichte der Moleküle  $\rho$ , der Strömungsgeschwindigkeit  $\vec{u}$ , und der Temperatur  $T$ . Die Temperatur wird im Folgenden als ein äußerer Parameter betrachtet, da in der vorliegenden Arbeit nur isotherme Strömungen behandelt werden. Die hydrodynamischen Felder  $\rho$  und  $\vec{u}$  sind in der kinetischen Theorie *definiert* als das 0. und 1. Moment der Verteilungsfunktion

$$\rho(\vec{r}) = m \int f d^3 v, \quad \rho(\vec{r}) \vec{u}(\vec{r}) \equiv \vec{j}(\vec{r}) = m \int \vec{v} f d^3 v. \quad (2.5)$$

Die lokale Gleichgewichtsverteilung ist bei gegebenen hydrodynamischen Feldern bekannt, so dass sie nur indirekt von der jeweiligen tatsächlich realisierten Verteilungsfunktion  $f$  sowie Ort und Zeit abhängt. Dieser Ansatz entspricht der Relaxation in das lokale thermische Gleichgewicht.

Man kann die Verteilungsfunktion  $f^{\text{eq}}$  prinzipiell durch Maximierung der lokalen Entropie berechnen, das Ergebnis ist (für ein ideales, einatomiges Gas) die Maxwell-Boltzmann Verteilung [34, 36]

$$f^{\text{eq}}(\rho, \vec{u}, T) = \frac{\rho}{m} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m(\vec{v} - \vec{u})^2}{2k_B T} \right], \quad (2.6)$$

mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ .

### 2.2.3 Erhaltungsgrößen und die Boltzmann-Gleichung

Der Stoßoperator ist nur dann sinnvoll definiert, wenn die mikroskopischen Erhaltungsgrößen entsprechend berücksichtigt worden sind. Für eine Erhaltungsgröße  $\chi(\vec{r}, \vec{v})$  muss gelten, dass

$$\int d^3v \chi(\vec{r}, \vec{v}) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = 0. \quad (2.7)$$

Der Boltzmann-Gleichung zugeordnete Erhaltungssätze erhält man dann durch Bildung von Momenten. Es ergibt sich unter Verwendung von (2.7)

$$\int d^3v \chi(\vec{r}, \vec{v}) \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla + \frac{1}{m} \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{v}} \right) f(\vec{r}, \vec{v}, t) = 0. \quad (2.8)$$

Es lässt sich leicht verifizieren, dass für den hier gewählten maxwellschen Stoßoperator Masse und Impuls erhalten sind. Dadurch verändern sich diese Größen beim Übergang in das lokale thermische Gleichgewicht nicht, d.h.

$$\rho = m \int f^{\text{eq}} d^3v, \quad \vec{j} = m \int \vec{v} f^{\text{eq}} d^3v. \quad (2.9)$$

Im Folgenden soll von externen Kräften abgesehen werden. Die beiden Größen führen dann zu den Erhaltungsgleichungen

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad (\text{Massenerhaltung}), \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} + \nabla \cdot \overset{\leftrightarrow}{\Pi} = 0 \quad (\text{Impulserhaltung}), \quad (2.11)$$

wobei der Spannungstensor  $\overset{\leftrightarrow}{\Pi}$  definiert ist über

$$\overset{\leftrightarrow}{\Pi} = \int d^3v m \vec{v} \otimes \vec{v} f. \quad (2.12)$$

Die Größen  $\rho$ ,  $\vec{j}$  und  $\overset{\leftrightarrow}{\Pi}$  können in dieser Formulierung nur bestimmt werden, wenn die Verteilungsfunktion bekannt ist. Zur Herleitung der hydrodynamischen Gleichungen, die nur noch  $\rho$  und  $\vec{j}$  als Variablen kennen, ist es notwendig, die Erhaltungsgleichungen zu schließen, d.h. eine funktionale Form  $\overset{\leftrightarrow}{\Pi} = \overset{\leftrightarrow}{\Pi}(\rho, \vec{u})$  unter gewissen Näherungen abzuleiten. Die dazugehörige komplizierte systematische Entwicklung ist die Chapman-Enskog-Entwicklung, die neben der Ableitung der Navier-Stokes-Gleichung analytische Ausdrücke für die Transportkoeffizienten aus der Boltzmann-Gleichung liefert [33, 37]. Für den maxwellschen Stoßoperator lässt sich die Entwicklung recht einfach durchführen, so dass sich der konzeptionelle Hintergrund gut erläutern lässt. Dies ist das Ziel des nächsten Abschnitts. Für die Lattice-Boltzmann-Gleichung wird in Abschnitt 2.3.7 die Chapman-Enskog-Entwicklung bis zur zweiten Ordnung durchgeführt.

### 2.2.4 Die Näherungslösung (Chapman-Enskog-Entwicklung)

Die zentrale Annahme der Näherung ist, dass die lokale Dichte und Strömungsgeschwindigkeit des Systems auf einer Längenskala  $L$  bzw. Zeitskala  $T$  variieren (typischerweise gegeben durch eine makroskopische Länge bzw. Zeit des Systems), die viel größer sind als die mittlere freie Weglänge  $\lambda_l$  bzw. die mittlere Zeit zwischen Stößen  $\tau$ . Man spricht in diesem Zusammenhang auch vom Limes kleiner Knudsenzahl  $K = \lambda_l/L$ . Man spaltet nun  $f$  auf in

$$f = f^{\text{eq}} + g, \quad (2.13)$$

so dass die Boltzmann-Gleichung mit maxwellschem Stoßterm

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right) (f^{\text{eq}} + g) = -\frac{g}{\tau} \quad (2.14)$$

lautet. Die Gleichgewichtsverteilung  $f^{\text{eq}}$  hängt nur implizit über die hydrodynamischen Felder von der Zeit ab, so dass der Größenordnung nach gilt:

$$\frac{\partial f^{\text{eq}}}{\partial t} \sim \frac{f^{\text{eq}}}{T}, \quad \vec{v} \cdot \nabla f^{\text{eq}} \sim \frac{u f^{\text{eq}}}{L} = \frac{f^{\text{eq}}}{T}. \quad (2.15)$$

Vernachlässigt man nun  $g$  auf der linken Seite der Boltzmann-Gleichung (2.14) [35] (eine genaue Begründung ist nur im Rahmen der vollen Chapman-Enskog-Entwicklung möglich), erhält man die Abschätzung

$$\frac{f^{\text{eq}}}{T} \sim \frac{g}{\tau} \quad (2.16)$$

oder

$$\frac{g}{f^{\text{eq}}} \sim \frac{\tau}{T} = \frac{\lambda_l}{L}. \quad (2.17)$$

Die Einstellung des lokalen thermischen Gleichgewichtes geschieht auf der Zeitskala  $\tau$ , so dass auf Zeitskalen, die viel größer sind, der Nicht-Gleichgewichtsanteil an der Verteilungsfunktion nur eine Korrektur ausmacht. Die Chapman-Enskog-Entwicklung ist eine systematische Entwicklung nach Ordnungen von  $\lambda_l/L$  [35].

In nullter Näherung vernachlässigt man den Nicht-Gleichgewichtsanteil völlig. Für den Gleichgewichtsanteil von  $\overset{\leftrightarrow}{\Pi}$  erhält man dann durch Integration von (2.12)

$$\Pi_{\alpha\beta}^{\text{eq}} = p\delta_{\alpha\beta} + \rho u_\alpha u_\beta. \quad (2.18)$$

Die Massen- und Impulserhaltungsgleichungen (2.10) und (2.11) ergeben mit dieser Gleichung einen geschlossenen Satz von Differentialgleichungen, die Euler-Gleichungen [38]. Der Druck ist in dem hier betrachteten Fall des idealen, einatomigen Gases gegeben durch die Zustandsgleichung  $p = \rho k_B T/m$ . Andere Zustandsgleichungen können ohne Probleme in den Formalismus integriert werden, indem die Gleichgewichtsverteilung entsprechend modifiziert wird [33].

In nächster Näherung benutzt man die Abschätzung für  $f^{\text{eq}}$ , und schreibt die Boltzmann-Gleichung damit als

$$g = -\tau \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right) f^{\text{eq}}. \quad (2.19)$$

Da die Gleichgewichtsverteilung bekannt ist, kann die rechte Seite dieser Gleichung berechnet werden. Die Durchführung ist etwas mühselig und zudem in dem Buch von Huang [35] sehr ausführlich durchgeführt, so dass hier nur das Resultat für den Nicht-Gleichgewichtsanteil des Spannungstensors in dieser Näherung angegeben werden soll,

$$\tilde{\Pi}_{\alpha\beta}^{\text{neq}} = -\eta_M \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{u}) \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (2.20)$$

Für die Scherviskosität  $\eta_M$  im Modell mit maxwellschem Stoßterm ergibt sich

$$\eta_M = \tau \rho k_B T / m. \quad (2.21)$$

Man beachte, dass der viskose Spannungstensor in der Navier-Stokes-Gleichung gegeben ist durch [38]

$$\Pi_{\alpha\beta}^{\text{neq}} = -\eta \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right) - \left( \zeta - \frac{2}{3} \eta \right) (\nabla \cdot \vec{u}) \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.22)$$

$\eta$  ist dabei die Scherviskosität,  $\zeta$  die Volumenviskosität. Gleichung (2.20) ist daher gerade der viskose Spannungstensor der Navier-Stokes-Gleichung, wenn die Volumenviskosität vernachlässigt wird. Zudem ist ein Ausdruck für die Scherviskosität abgeleitet worden, der offensichtlich von dem verwendeten Stoßoperator abhängt. Hier ist die Viskosität proportional der Stoßzeit und der Dichte. Man beachte, dass zumindest im verdünnten Gas die Stoßzeit proportional  $1/\rho$  ist, so dass  $\eta$  als konstant angenommen werden kann. Natürlich lässt Gl. (2.21) keine Rückschlüsse auf die Viskosität realer Systeme zu, da  $\tau$  i.A. unbekannt ist. Mit Hilfe realistischerer Modelle lassen sich aber brauchbare Ausdrücke für die Transportkoeffizienten herleiten [33].

Zusammengefasst lautet die Impulsgleichung<sup>1</sup>

$$\frac{\partial \rho u_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_\alpha u_\beta)}{\partial x_\beta} = -\frac{\partial p}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\beta} \eta_M \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{u}) \delta_{\alpha\beta} \right). \quad (2.23)$$

Das entspricht, wie oben schon erwähnt, der Navier-Stokes-Gleichung für verschwindende Volumenviskosität. Die Kontinuitätsgleichung und die Navier-Stokes-Gleichung (sowie die Wärmeleitgleichung, falls Temperaturgradienten eine Rolle spielen) haben sich nicht nur als gutes Modell für Strömungsvorgänge in Gasen, sondern auch in Flüssigkeiten herausgestellt und bilden den Ausgangspunkt von hydrodynamischen Untersuchungen (z.B. [38–40]).

<sup>1</sup>Für kartesische Komponenten (kleine griechische Buchstaben) wird im Folgenden die Einstein'sche Summenkonvention verwendet.

## 2.3 Die Lattice-Boltzmann-Gleichung

Falls die Übertragung der Boltzmann-Gleichung auf ein diskretes Gitter möglich ist, bietet sich – dem vorigen Abschnitt folgend – die Möglichkeit, die Navier-Stokes-Gleichung und die Kontinuitätsgleichung auf diese Art auf dem Computer zu simulieren. Dies bewerkstelligt die Lattice-Boltzmann-Gleichung (LBG), die nun motiviert und deren Eigenschaften abgeleitet werden sollen. Insbesondere soll gezeigt werden, dass diese diskrete Form der Boltzmann-Gleichung in der Lage ist, bei einer Chapman-Enskog-Entwicklung zu hydrodynamischem Verhalten zu führen.

### 2.3.1 Definition der LBG

Für die Definition der diskreten Verteilungsfunktion werden Orte, Geschwindigkeiten und die Zeit als diskret angesehen. Man geht von einem endlichen,  $D$ -dimensionalen einfach-kubischen Gitter aus. In Abschnitt 2.3.3.1 wird klar, dass die Wahl des kubischen Gitters zumindest in drei Dimensionen keine Einschränkung darstellt. In Gittereinheiten seien die Gittervektoren bezeichnet mit  $\{\vec{c}_{qi}\}$ . Die Indizes  $qi$  spezifizieren die  $i = 1, \dots, b_q = 2^q \binom{D}{q}$  Vektoren des  $D$ -dimensionalen Subgitters  $q$ , das durch die Permutationen von  $(\pm 1, \dots, \pm 1, 0, \dots, 0)$  gegeben ist, wobei  $q$  die Anzahl der nicht-verschwindenden Komponenten des jeweiligen Subgitters ist. Es werden im Folgenden  $Q$  Subgitter betrachtet, d.h. Summen über  $q$  sind grundsätzlich von  $q = q_1, \dots, q_Q$  zu sehen. Zum Beispiel entspricht in drei Dimensionen das Subgitter mit  $q = 1$  den 6 nächsten Nachbarn des einfach-kubischen Gitters,  $q = 2$  den 12 übernächsten Nachbarn, usw.

Die diskrete Verteilungsfunktion sei  $n_{qi}(\vec{r}, t)$ . Sie kann interpretiert werden als die mittlere Zahl an Teilchen, die sich zum Zeitpunkt  $t$  am Gitterpunkt  $\vec{r}$  befinden und eine Geschwindigkeit  $\vec{c}_{qi} \frac{a}{h}$  besitzen. Hier bezeichnet  $a$  die Gitterlänge und  $h$  den Zeitschritt. In einem Zeitschritt gelangt somit ein „Teilchen“ – man beachte, dass  $n_{qi}(\vec{r}, t)$  nicht ganzzahlig ist – der Geschwindigkeit  $\vec{c}_{qi}$  vom Ort  $\vec{r}$  zum Ort  $\vec{r} + \vec{c}_{qi}a$ . Man erhält die Massendichte und die Stromdichte entsprechend zur kontinuierlichen Verteilungsfunktion durch Summation über die möglichen Geschwindigkeiten an einem Gitterpunkt

$$\rho = \frac{m}{a^D} \sum_{qi} n_{qi}, \quad \rho \vec{u} \equiv \vec{j} = \frac{m}{a^D} \sum_{qi} n_{qi} \vec{c}_{qi} \frac{a}{h}. \quad (2.24)$$

Die Lattice-Boltzmann-Gleichung lautet [23, 24, 41–43]

$$n_{qi}(\vec{r} + \vec{c}_{qi}a, t + h) = n_{qi}(\vec{r}, t) + \sum_{pj} L_{qipj} \left( n_{pj} - n_{pj}^{eq}(\rho, \vec{u}) \right). \quad (2.25)$$

Die Ähnlichkeit zu der Boltzmann-Gleichung mit maxwellschem Stoßterm ist offensichtlich. Allerdings sind folgende Punkte zu klären:

- Die linke Seite und den ersten Term der rechten Seite von (2.25) erhält man durch Diskretisierung der Boltzmann-Gleichung mit finiten Differenzen. Es werden zentrale Differenzen erster Ordnung für die Zeit und eine „upwind“-Diskretisierung



erster Ordnung für den Ort verwendet [44]. Es ist jedoch nicht trivial, von welcher Gestalt die diskrete Gleichgewichtsverteilung ist. Dieser Problemkreis wird in Abschnitt 2.3.2 behandelt.

- Anstatt einer Relaxationszeit  $\tau$  wird im Stoßoperator die  $(\sum_q b_q) \times (\sum_q b_q)$  Matrix  $L_{qipj}$  verwendet [24, 42]. Die dadurch vorhandene zusätzliche Freiheit wird später analysiert. Es sei angemerkt, dass durch die Diskretisierung die Matrix von der Größenordnung  $O(h/\tau)$  ist. Der Stoßoperator ist Gegenstand von Abschnitt 2.3.6.
- Es bleibt zu zeigen, dass es möglich ist, mit der Lattice-Boltzmann-Gleichung die hydrodynamischen Gleichungen zu erhalten, wenn die Chapman-Enskog-Entwicklung verwendet wird. Dies erfolgt in Abschnitt 2.3.7.

### 2.3.2 Die Pseudo-Gleichgewichtsverteilung

In der kontinuierlichen kinetischen Theorie wird die Gleichgewichtsverteilung entweder durch Maximierung der lokalen Entropie oder durch Betrachtung des Gleichgewichtszustandes für den boltzmannschen Stoßoperator bestimmt [34, 35]. Es stellt sich daher die Frage, inwieweit eine solche Vorgehensweise auf die diskretisierte und linearisierte Gleichung (2.25) übertragbar ist. Letztere Methode ist für den maxwellschen Ansatz nicht anwendbar, da die funktionale Form von  $f^{\text{eq}}(\rho, \vec{u})$  als bekannt vorausgesetzt wird. Erstere ist prinzipiell auf den diskreten Fall übertragbar. Dennoch gibt es technische Schwierigkeiten bei der Umsetzung des Verfahrens der Maximierung der Entropie [45–48]. Zum einen ist es nicht möglich, die Lagrange-Parameter zu eliminieren, die durch die Zwangsbedingungen der Massen- und Impulserhaltung auftreten. Der Grund ist einfach, dass die entsprechenden Gittersummen nicht analytisch ausgewertet werden können. Einen Ausweg bietet die Verwendung der Tsallis-Entropie [49, 50]. In dieser Theorie wird die Forderung nach einer extensiven Entropie aufgegeben, so dass prinzipiell alle konvexen Funktionen Kandidaten für das Entropie-Funktional sind. Allerdings zeigen die bisher in der Literatur auf diese Weise berechneten Gleichgewichtsverteilungen für die LBG, bei denen die Eliminierung der Lagrange-Parameter möglich ist, bei einer Chapman-Enskog-Entwicklung kein hydrodynamisches Verhalten oder sie sind nur auf einer Teilmenge des Raums der hydrodynamischen Felder  $\rho$  und  $\vec{j}$  definiert [45, 47]. Der m. E. interessanteste Ansatz dieser Art ist eine Näherungs-Lösung [48], die auf eine Gleichgewichtsverteilung führt, die einem Entropiefunktional genügt, allerdings den Gleichgewichtsanteil des Spannungstensors nur bis  $O(u^4)$  richtig wiedergibt.

In dieser Arbeit wird ein anderer Zugang gewählt, der in der Lattice-Boltzmann-Literatur standardmäßig genutzt wird [23–25, 43, 51]. Die Idee ist, einen polynomialen Ansatz für eine *Pseudo*-Gleichgewichtsverteilung zu machen,

$$\frac{m}{a^D} n_{qi}^{\text{eq}}(\vec{r}, t) = \rho \left( A_q + B_q \frac{h}{a} \vec{c}_{qi} \cdot \vec{u} + C_q \frac{h^2}{a^2} u^2 + D_q \frac{h^2}{a^2} (\vec{c}_{qi} \cdot \vec{u})^2 \right). \quad (2.26)$$

Die freien Parameter  $A_q$ ,  $B_q$ ,  $C_q$  und  $D_q$  ermittelt man dann über Forderungen, die sich aus dem Ziel ergeben, dass bei einer Chapman-Enskog-Entwicklung die Navier-Stokes-Gleichung erhalten werden soll. Diese Funktion erhält das Präfix “Pseudo”, da

sich zeigen lässt, dass sie i.A. kein  $H$ -Theorem erfüllt [52], so dass diese Funktion keine Gleichgewichtsverteilung im Sinne der kinetischen Theorie ist. Aus Bequemlichkeit wird im Folgenden dennoch eine solche Funktion zum Teil etwas salopp als Gleichgewichtsverteilung bezeichnet.

Im einzelnen werden folgende Forderungen an die Gleichgewichtsverteilung gestellt.

- Massen- und Impulserhaltung erfordern, dass die ersten beiden Momente gleich der vorgegebenen Massen- bzw. Stromdichte sind:

$$\frac{m}{a^D} \sum_{qi} n_{qi}^{\text{eq}}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) \quad (2.27)$$

$$\frac{m}{a^D} \sum_{qi} n_{qi}^{\text{eq}}(\vec{r}, t) \vec{c}_{qi} \frac{a}{h} = \vec{j}(\vec{r}, t). \quad (2.28)$$

Würde man diese Forderung fallen lassen, bedeutete der Übergang in das lokale thermische Gleichgewicht an einem Gitterpunkt eine Änderung der Masse bzw. des Impulses an diesem Ort.

- Zusätzlich muss das zweite Moment der Gleichgewichtsverteilung die Form (2.18) der Navier-Stokes-Gleichung besitzen, d.h.

$$\frac{m}{a^D} \sum_{qi} n_{qi}^{\text{eq}}(\vec{r}, t) \vec{c}_{qi} \frac{a}{h} \otimes \vec{c}_{qi} \frac{a}{h} = p \overset{\leftrightarrow}{1} + \rho \vec{u} \otimes \vec{u}. \quad (2.29)$$

Man beachte, dass für die kontinuierliche Gleichgewichtsverteilung diese Form des zweiten Moments immanent war (vgl. Abschnitt 2.2), dies gilt i.A. nicht auf einem Gitter. Der Grund ist das Fehlen der Galilei-Invarianz, welche den  $\rho \vec{u} \otimes \vec{u}$ -Term bedingt [34].

Als Form der Zustandgleichung fordert man

$$p = \rho c_s^2, \quad (2.30)$$

wobei  $c_s$  die Schallgeschwindigkeit ist. Sie wird hier als konstant angesehen (ideales Gas, isothermes System). Kompliziertere Zustandsgleichungen können in den Lattice-Boltzmann-Formalismus integriert werden [53]. Ein Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit wird später im Rahmen der Chapman-Enskog-Entwicklung bestimmt.

- Schließlich muss die Isotropie von bestimmten Tensoren 4. Stufe gefordert werden, d.h.

$$\sum_{qi} X_q c_{qi\alpha} c_{qi\beta} c_{qi\gamma} c_{qi\delta} \propto (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}). \quad (2.31)$$

Hierbei bezeichnet  $X_q$  einige der Faktoren  $A_q$ - $D_q$ . Es ist notwendig, dass Gl. (2.31) zumindest für  $X_q = B_q, D_q$  erfüllt wird, um bei der Chapman-Enskog-Entwicklung die Navier-Stokes-Gleichung zu erhalten. In dem in Abschnitt 2.3.4

zu besprechenden Modell wird nur für  $X_q = B_q, D_q$  die Bedingung (2.31) gefordert. In den in Abschnitt 2.3.5 vorgestellten Modellen gilt  $X_q = A_q, B_q, C_q, D_q$ . Die explizite Begründung der Forderung (2.31) ist a priori nicht möglich. Im Rahmen der Chapman-Enskog-Entwicklung wird jedoch klar werden, dass ohne sie kein hydrodynamisches Verhalten entsteht. Anschaulich kann man folgendermaßen argumentieren: Auf der rechten Seite von Gl. (2.31) steht ein isotroper Tensor, d.h. er ist invariant unter Transformationen der kontinuierlichen Drehgruppe  $\mathcal{O}(D)$ . Im Allgemeinen ist eine Gittersumme wie auf der linken Seite von Gl. (2.31) zwar invariant unter der Punktgruppe, die dem Gitter zu Grunde liegt, aber nicht isotrop. Isotropie ist jedoch eine wesentliche Eigenschaft einer einfachen Flüssigkeit (auf Längenskalen, bei denen die mikroskopische lokale Struktur irrelevant ist). Gl. (2.31) gewährleistet im Endeffekt, dass die makroskopischen Gleichungen, die man durch die Chapman-Enskog-Entwicklung aus der Lattice-Boltzmann-Gleichung erhält, isotrop sind, in diesem Sinne also keine Gitterartefakte mehr aufweisen.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass es auch möglich ist, die LBG inklusive der polynomialen Pseudo-Gleichgewichtsverteilung direkt aus der Boltzmann Gleichung mit maxwellischem Stoßterm abzuleiten [25, 54, 55]. Dazu führt man eine Entwicklung nach kleinen Mach-Zahlen  $M = u/c_s$  durch und verwendet eine spezielle diskrete Approximation der auftretenden Integrale mittels Gauß-Quadraturen [54, 56].

### 2.3.3 Symmetriebetrachtungen

In diesem Abschnitt werden zunächst einige Aussagen über die relevanten Symmetrieeigenschaften verschiedener Gittertypen zitiert. Danach sollen für die Lattice-Boltzmann-Gleichung wichtige Gittersummen im Spezialfall des kubischen Gitters berechnet werden. Insbesondere soll gezeigt werden, dass zwei Subgitter ausreichend sind, um genügende Isotropie zu gewährleisten, wenn eine Gewichtung der einzelnen Subgitter entsprechend (2.31) eingeführt wird.

#### 2.3.3.1 Allgemeine Aussagen

Zur Untersuchung, inwieweit ein Gitter die Forderung (2.31) erfüllt, betrachtet man die Tensoren  $r$ -ter Stufe ( $r \leq 4$ ), die sich – ausgehend von einem beliebigen Gitterpunkt – aus den nächsten Nachbarn  $\vec{e}_i$  eines  $D$ -dimensionalen Punktgitters bilden lassen,

$$C_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_r}^{(r)} = \sum_i e_{i\alpha_1} \dots e_{i\alpha_r}. \quad (2.32)$$

Alle Vektoren  $\vec{e}_i$  besitzen dieselbe Norm. Die Verallgemeinerung auf mehrere Subgitter (wie im letzten Abschnitt definiert) bereitet keine Schwierigkeiten. Zum Beispiel wäre für das einfach-kubische Gitter  $\vec{e}_i = \vec{c}_{1i}$  mit der Notation aus dem letzten Abschnitt. Offensichtlich haben diese Tensoren zumindest die gleiche Symmetriegruppe  $\mathcal{G}$  wie das zu Grunde liegende Gitter. Zudem liegt Invarianz bezüglich der Vertauschung von Indizes vor. Ein Tensor  $r$ -ter Stufe mit diesen beiden Symmetrieeigenschaften sei im Folgenden

mit  $S^{(r)}$  bezeichnet. Man interessiert sich nun dafür, wie viele Komponenten des Tensors  $S^{(r)}$  allein auf Grund der zu Grunde liegenden Symmetrie unabhängig voneinander gewählt werden können, und ob der Tensor  $S^{(r)}$  isotrop ist, d.h. invariant bezüglich der kontinuierlichen Drehgruppe  $\mathcal{O}(D)$ . Damit ist dann im wesentlichen geklärt, unter welchen Bedingungen (2.31) erfüllt werden kann.

Die relevanten Aussagen in dieser Hinsicht, die man über gruppentheoretische Methoden oder explizites Ausrechnen gewinnt, können wie folgt zusammengefasst werden. Für Details sei auf Ref. [32, 57] verwiesen.

- Isotrope Tensoren  $r$ -ter Stufe haben ganz allgemein die Gestalt

$$\begin{aligned} T_{\alpha_1 \dots \alpha_r}^{(r)} &= \lambda_1 \delta_{\alpha_1 \alpha_2} \delta_{\alpha_3 \alpha_4} \dots \delta_{\alpha_{r-1} \alpha_r} + \text{cyc.} \quad (r \text{ gerade}), \\ &= 0 \quad (r \text{ ungerade}), \end{aligned} \quad (2.33)$$

wobei cyc. für alle Terme steht, die durch zyklische Permutationen der Indizes aus dem ersten Summand hervorgehen. Jeder dieser so entstehenden Terme kann einen unabhängigen Vorfaktor  $\lambda_i$  besitzen.

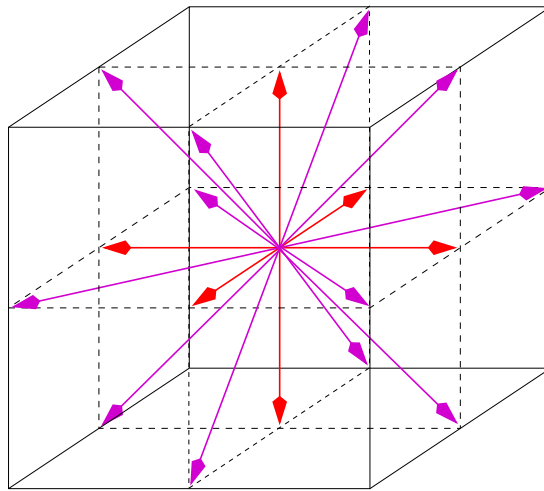
- Besitzt  $S^{(r)}$  nur eine unabhängige Komponente, so ist  $S^{(r)}$  isotrop. Bei mehr als einer unabhängigen Komponente kann Isotropie vorliegen, im Allgemeinen ist dies jedoch nicht der Fall.
- Die Zahl der unabhängigen Komponenten für verschiedene Gitter ist in Tabelle 2.1 aufgeführt. Man erkennt, dass das hexagonale Gitter in zwei Dimensionen die Eigenschaft besitzt, dass  $S^{(4)}$  nur aus einer unabhängigen Komponente besteht, d.h. isotrop ist. Somit sind diese sechs Vektoren ausreichend, um (2.31) zu erfüllen. In drei Dimensionen hingegen existiert kein Gitter mit solch hoher Symmetrie, die  $S^{(4)}$  bei kubischen Gittern besitzen zwei unabhängige Komponenten. In vier Dimensionen existiert hingegen wieder ein Gitter mit der gewünschten Eigenschaft, das hyperkubisch-flächenzentrierte.

Dim.	Gitter	Nachbarn	Komponenten		
			$S^{(2)}$	$S^{(4)}$	$S^{(4)}$ isotrop?
2	hexagonal	6	1	1	J
3	einfach-kubisch	6	1	2	N
3	kubisch-raumzentriert	8	1	2	N
3	kubisch-flächenzentriert	12	1	2	N
4	hyperkubisch-flächenzentriert	24	1	1	J

**Tabelle 2.1:** Anzahl der nächsten Nachbarn und unabhängigen Komponenten von  $S^{(2)}$  und  $S^{(4)}$  für die Punktgitter mit der höchsten Symmetrie in zwei, drei und vier Dimensionen.

Die Schlussfolgerung ist also, dass in drei Dimensionen eine Vektormenge  $\vec{e}_i$ , die nur aus den nächsten Nachbarn eines Punktgitters besteht, nicht in der Lage ist, die Eigenschaft der Isotropie von  $S^{(4)}$  zu gewährleisten. Eine solche Menge an Vektoren ist

nicht ausreichend, um in einer LBG zu hydrodynamischem Verhalten zu gelangen (s. Abschnitt 2.3.7). Daher erweitert man die Zahl der Geschwindigkeitsvektoren in der LBG auf zwei Subgitter des einfach-kubischen. Zwei Subgitter sind ausreichend, um bei geeigneter Wahl der Gleichgewichtsverteilung die Gl. (2.31) zu erfüllen, da  $S^{(4)}$  lediglich zwei unabhängige Komponenten besitzt. In drei Dimensionen führt dies zu Modellen mit 14 bzw. 18 Geschwindigkeiten (Notation [51]: D3Q14, D3Q18), die sich aus den Subgittern  $q = 1, 2$  bzw.  $q = 1, 3$  ergeben. Die Geschwindigkeitsvektoren des D3Q18-Modells sind in Abbildung 2.1 dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Geschwindigkeitsvektoren im D3Q18-Modell

### 2.3.3.2 Spezialfall des einfach-kubischen Gitters

Man benötigt für das Weitere die explizite Form der Tensoren

$$C_{q\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_r}^{(r)} = \sum_i c_{qi\alpha_1} \dots c_{qi\alpha_r} \quad (r \leq 4) \quad (2.34)$$

der einzelnen Subgitter  $q$  des einfach-kubischen Gitters. Aus Paritätsgründen verschwinden alle  $C_q^{(r)}$  für ungerades  $r$ , d.h.

$$\sum_i c_{qi\alpha_1} c_{qi\alpha_2} \dots c_{qi\alpha_n} = 0 \quad (n \text{ ungerade}). \quad (2.35)$$

Wie im letzten Abschnitt erläutert sind die Tensoren  $C^{(2)}$  im einfach-kubischen Gitter isotrop. Somit muss dieser Tensor ein Vielfaches von  $\delta_{\alpha\beta}$  sein. Den Proportionalitätsfaktor erhält man durch Summation

$$\sum_i c_{qi\alpha} c_{qi\alpha} = qb_q, \quad (2.36)$$

so dass

$$C_{q\alpha\beta}^{(2)} = \frac{qb_q}{D} \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.37)$$

Die  $C_q^{(4)}$  bestehen aus zwei Komponenten. Der allgemeinste isotrope Tensor 4. Stufe lautet nach (2.33)

$$\Lambda_{q\alpha\beta\gamma\delta} = \lambda_{q1} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \lambda_{q2} \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \lambda_{q3} \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}. \quad (2.38)$$

Aus der Definition ergibt sich, dass für  $C_q^{(4)}$  außerdem Symmetrie bzgl. der Permutation der Indizes vorliegt. Daraus folgt

$$\lambda_{q1} = \lambda_{q2} = \lambda_{q3} \equiv \lambda_q, \quad (2.39)$$

so dass

$$\Lambda_{q\alpha\beta\gamma\delta} = \lambda_q (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}). \quad (2.40)$$

Dies ist eine der zwei Komponenten von  $C_q^{(4)}$ . Die andere Komponente ist der Tensor [32]

$$\Xi_{q\alpha\beta\gamma\delta} = \xi_q \delta_{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad (2.41)$$

wobei  $\delta_{\alpha\beta\gamma\delta} = 1$  ist, wenn alle vier Indizes gleich sind, sonst gilt  $\delta_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0$ . Zusammenfassend lautet das Ergebnis

$$C_{q\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)} = \lambda_q (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) + \xi_q \delta_{\alpha\beta\gamma\delta}. \quad (2.42)$$

Es bleibt noch, die Vorfaktoren der beiden Anteile an  $C_q^{(4)}$  zu bestimmen. Dazu summiert man paarweise über diesen Tensor

$$C_{q\alpha\alpha\beta\beta}^{(4)} = \sum_i (c_{qia} c_{qia}) (c_{qib} c_{qib}) = b_q q^2. \quad (2.43)$$

Die gleiche Auswertung für (2.40) ergibt

$$\Lambda_{q\alpha\alpha\beta\beta} = \lambda_q (\delta_{\alpha\alpha} \delta_{\beta\beta} + 2\delta_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta}) = \lambda_q D(D+2). \quad (2.44)$$

Entsprechend erhält man für (2.41)

$$\Xi_{q\alpha\alpha\beta\beta} = \xi_q \delta_{\alpha\alpha\beta\beta} = \xi_q D. \quad (2.45)$$

Die Gleichungen (2.42–2.45) ergeben eine Bedingung für  $\lambda$ ,  $\xi$ . Eine weitere erhält man, wenn man alle vier Indizes von  $C^{(4)}$  gleichsetzt:

$$C_{q1111}^{(4)} = \frac{b_q q}{D}, \quad \Lambda_{q1111} = 3\lambda_q, \quad \Xi_{q1111} = \xi_q. \quad (2.46)$$

Aus den beiden Bedingungen folgt:

$$\lambda_q = \frac{(q-1)b_q q}{D(D-1)}, \quad \xi_q = \frac{(D+2-3q)b_q q}{D(D-1)}. \quad (2.47)$$

Explizit erhält man für das D3Q18-Modell

$$\lambda_1 = 0, \quad \lambda_2 = 4, \quad \xi_1 = 2, \quad \xi_2 = -4. \quad (2.48)$$

### 2.3.4 Konstruktion der Gleichgewichtsverteilung für das D3Q18-Modell

Es soll nun explizit die Pseudo-Gleichgewichtsverteilung für das Modell mit 18 Geschwindigkeiten in drei Dimensionen (D3Q18) berechnet werden, indem die Forderungen an die Gleichgewichtsverteilung aus Abschnitt 2.3.2 explizit in den Ansatz (2.26) eingesetzt werden [24].

Aus den Bedingungen (2.27), (2.28) folgt

$$1 = \sum_q \left[ A_q b_q + \left( C_q b_q + \frac{b_q q}{D} D_q \right) \frac{h^2}{a^2} u^2 \right] \quad (2.49)$$

$$1 = \sum_q B_q \frac{b_q q}{D}$$

Dabei wurde (2.35) und (2.37) verwendet. Explizit gilt für das D3Q18-Modell

$$1 = 6A_1 + 12A_2 \quad (2.50)$$

$$0 = 6C_1 + 12C_2 + 2D_1 + 8D_2 \quad (2.51)$$

$$1 = 2B_1 + 8B_2 \quad (2.52)$$

Die  $B_q$  sollen zudem die Isotropiebedingung (2.31) von mit ihnen gebildeten Tensoren vierter Stufe erfüllen, so dass unter Anwendung von (2.48)

$$0 = 2B_1 - 4B_2 \quad (2.53)$$

gilt.

Aus (2.29) wird

$$\delta_{\alpha\beta} c_s^2 + u_\alpha u_\beta = \sum_q \left[ \frac{a^2}{h^2} A_q \frac{b_q q}{D} \delta_{\alpha\beta} + C_q \frac{b_q q}{D} u^2 \delta_{\alpha\beta} + \right. \quad (2.54)$$

$$\left. + D_q (\xi_q \delta_{\alpha\beta\gamma\delta} u_\gamma u_\delta + \lambda_q (\delta_{\alpha\beta} u^2 + 2u_\alpha u_\beta)) \right],$$

unter Verwendung von (2.35), (2.37) und (2.42). Für das D3Q18-Modell ergibt sich daraus und aus der Forderung (2.31), dass die Lösung die Isotropie für Tensoren 4. Stufe mit  $D_q$  erfüllen soll ( $\sum_q D_q \xi_q = 0$ ),

$$\frac{h^2}{a^2} c_s^2 = 2A_1 + 8A_2 \quad (2.55)$$

$$1 = 0D_1 + 8D_2 \quad (2.56)$$

$$0 = 2D_1 - 4D_2 \quad (2.57)$$

$$1 = 6C_1 + 24C_2 + 4D_2 (3 + 2) \quad (2.58)$$

Für den Tensor  $u_\alpha u_\beta$  sind dabei zweckmäßigerweise der spurfreie Anteil (2.56) und die Spur (2.58) getrennt worden. Die hergeleiteten acht Bedingungen sind hinreichend, um

die Koeffizienten eindeutig zu bestimmen:

$$A_1 = \frac{1}{6} \left( 2 - 3c_s^2 \frac{h^2}{a^2} \right), \quad B_1 = \frac{1}{6}, \quad C_1 = -\frac{1}{4}, \quad D_1 = \frac{1}{4}, \quad (2.59)$$

$$A_2 = \frac{1}{12} \left( 3c_s^2 \frac{h^2}{a^2} - 1 \right), \quad B_2 = \frac{1}{12}, \quad C_2 = 0, \quad D_2 = \frac{1}{8}. \quad (2.60)$$

Dieses Modell ist identisch mit dem von Ladd angegebenen [24], wobei dort eine etwas andere funktionale Form als Ansatz für  $n_{qi}^{\text{eq}}(\vec{r}, t)$  angenommen worden ist, so dass sich der numerische Wert für die Koeffizienten  $C_q$  unterscheidet. Damit die Verteilungsfunktion positiv ist, muss

$$\frac{1}{3} \frac{a^2}{h^2} \leq c_s^2 \leq \frac{2}{3} \frac{a^2}{h^2} \quad (2.61)$$

gelten. Es ist vorteilhaft für die Stabilität, wenn für  $\vec{u} = 0$  auf jedem Subgitter der gleiche Anteil von Teilchen vorhanden ist [24]. Daher wählt man in diesem Modell  $c_s^2 = \frac{1}{2} \frac{a^2}{h^2}$ .

### 2.3.5 Das allgemeine Modell auf hyperkubischem Gitter mit Ruheteilchen

In der Literatur hat sich eine Klasse von Modellen etabliert [25, 43, 51, 58], die sich leicht von dem eben vorgestellten D3Q18-Modell unterscheidet. Der wesentliche Unterschied ist, dass Ruheteilchen eingeführt werden (Subgitter  $q = 0$ ), deren Pseudogleichgewichtsverteilung von der Form

$$n_0^{\text{eq}} = \rho \left( A_0 + C_0 \frac{h^2}{a^2} u^2 \right) \quad (2.62)$$

ist. Des Weiteren sei definiert:  $\xi_0 = 0$ ,  $\lambda_0 = 0$  und  $b_0 = 1$ . In der Literatur wird zumeist nicht die Stoßmatrix  $L_{qipj}$  verwendet, sondern wie im kontinuierlichen Fall eine gemeinsame Relaxationszeit  $\tau$ . Diese Modelle werden in der Literatur als „Lattice-BGK“-Modelle bezeichnet, weil die Analyse der entsprechenden kontinuierlichen Boltzmann-Gleichung mit maxwellschem Stoßterm von Bhatnagar, Gross und Krook [59] durchgeführt worden ist. Es soll hier die Gleichgewichtsverteilung für dieses Modell abgeleitet werden, die man in der Literatur oft ad-hoc hingeschrieben findet [43, 51], sowie die Unterschiede zum D3Q18-Modell herausgearbeitet werden.

Der Ansatz für die Gleichgewichtsverteilung ist gegenüber dem D3Q18-Modell leicht modifiziert. Man setzt a priori

$$\begin{aligned} A_q &= t_q \tilde{A}, & B_q &= t_q \tilde{B}, & C_q &= t_q \tilde{C}, & D_q &= t_q \tilde{D}, & (q > 0), & (2.63) \\ A_0 &= t_0 \tilde{A}, & C_0 &= t_0 \tilde{C}, & & & & & (q = 0). \end{aligned}$$

In diesem Fall bezeichnet  $t_q b_q$  den Anteil an „Teilchen“, der sich auf dem jeweiligen Subgitter  $q$  befindet, wenn keine Strömung vorliegt ( $\vec{u} = 0$ ). Es gilt daher für  $t_q$  die Bedingung

$$\sum_q t_q b_q = 1. \quad (2.64)$$



Es ist hier zweckmäßig, Summen danach zu unterscheiden, ob auch über  $q = 0$  summiert wird. Ist dies der Fall, wird im Folgenden das Symbol  $\sum$  benutzt, anderenfalls  $\sum'$ . Die Abhängigkeit der Gleichgewichtsverteilung von dem Subgitter  $q$  wird auf nur einen Vorfaktor  $t_q$  reduziert. Gemäß (2.31) fordert man jetzt an die Symmetrie

$$\sum_{qi}' t_q c_{qi\alpha} c_{qi\beta} c_{qi\gamma} c_{qi\delta} \propto (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \Leftrightarrow \sum_q' t_q \xi_q = 0. \quad (2.65)$$

Die zusätzliche Freiheit der Ruheteilchen und die Beschränkung auf einen einzigen subgitterabhängigen Parameter  $t_q$  hat zwei Vorteile: Zum Einen kann eine Lösung für die Gleichgewichtsverteilung angegeben werden, die nur noch von den  $t_q$  abhängt, ohne dabei die Subgitter explizit zu spezifizieren. Die  $t_q$  und die Schallgeschwindigkeit  $c_s$  sind durch die vier Bedingungen (2.69) festgelegt. Benutzt man zwei Subgitter sowie die Ruheteilchen (z.B. D3Q19), dann lassen sich die Bedingungen nach den  $t_q$  und der Schallgeschwindigkeit auflösen. Man erhält also ein allgemeines Resultat, bei dem nur noch die  $t_q$  von dem jeweiligen Gitter abhängen. Zum Anderen hat die so erhaltene Pseudo-Gleichgewichtsverteilung den Vorteil, dass die volle Navier-Stokes-Gleichung erhalten wird (mit Korrekturen  $O(u^3)$ ), nicht nur der inkompressible Limes wie im D3Q18-Modell (s. Abschnitt 2.3.7).

Unter Beachtung der Bedingung (2.64) für  $t_q$  kann man (2.49) umschreiben als

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_q \tilde{A} t_q b_q = \tilde{A}, \\ 0 &= \sum_q \tilde{C} b_q t_q + \sum_q' \tilde{D} \frac{b_{qq}}{D} t_q = \tilde{C} + \frac{\tilde{D}}{D} \sum_q' t_q b_{qq}, \\ 1 &= \frac{\tilde{B}}{D} \sum_q' t_q b_{qq}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Aus (2.54) wird

$$\begin{aligned} \frac{h^2}{a^2} c_s^2 &= \frac{1}{D} \sum_q t_q b_{qq}, \\ 1 &= \tilde{C} \sum_q t_q b_{qq} + \tilde{D} \sum_q' t_q \lambda_q (D + 2), \\ 1 &= 2\tilde{D} \sum_q' t_q \lambda_q. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Aus den Gl. (2.66) und (2.67) ergibt sich durch Einsetzen für die Koeffizienten der

Gleichgewichtsverteilung

$$\begin{aligned}
 \tilde{A} &= 1, \\
 \tilde{B} &= \frac{a^2}{h^2 c_s^2}, \\
 \tilde{C} &= -\frac{1}{2} \frac{a^2}{h^2 c_s^2}, \\
 \tilde{D} &= \frac{1}{2} \frac{a^4}{h^4 c_s^4},
 \end{aligned} \tag{2.68}$$

sowie für die Besetzungsanteile  $t_q$  der einzelnen Subgitter und  $c_s^2$  zusammen mit den Bedingungen (2.64) und (2.65)

$$\begin{aligned}
 \sum_q t_q b_q &= 1, \\
 \sum_q t_q \xi_q &= 0, \\
 \sum_q t_q \lambda_q &= \frac{h^4}{a^4} c_s^4, \\
 \sum_q t_q b_q q &= D \frac{h^2}{a^2} c_s^2.
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

Für mindestens zwei Subgitter und Ruheteilchen ist eine Lösung des letzten Gleichungssystems nach den vier Unbekannten  $t_0$ ,  $t_{q_1}$ ,  $t_{q_2}$  und  $c_s$  möglich. Es wird an dieser Stelle auch deutlich, dass diese spezielle Art des Auflöserns der Bedingungen *ohne Ruheteilchen* und nur zwei Subgittern (wie z.B. D3Q18) zu keinem Ergebnis führen würde. Die Gleichungen (2.69) können noch weiter vereinfacht werden, wenn man die expliziten Ausdrücke (2.47) für  $\lambda_q$  und  $\xi_q$  einsetzt. Man erhält dann nach einigen Umformungen

$$\begin{aligned}
 \sum_q t_q b_q &= 1, \\
 \sum_q t_q b_q q &= \frac{D}{3}, \\
 \sum_q t_q b_q q^2 &= \frac{D(D+2)}{9}, \\
 c_s^2 &= \frac{1}{3} \frac{a^2}{h^2}.
 \end{aligned} \tag{2.70}$$

Interessanterweise hat die Schallgeschwindigkeit  $c_s^2$  damit einen von den verwendeten Subgittern und der Dimension *unabhängigen* Wert, ein Ergebnis, das zum ersten Mal von Qian et al. [51] abgeleitet worden ist. Die drei weiteren Gleichungen können für zwei Subgitter benutzt werden, um die  $t_q$  zu bestimmen.

Die resultierende Pseudo-Gleichgewichtsverteilung hat dann folgende Form [25, 51]:

$$\frac{m}{a^D} n_{qi}^{\text{eq}}(\vec{r}, t) = t_q \rho \left( 1 + \frac{a}{\hbar} c_{qi\alpha} u_\alpha + \frac{u_\alpha u_\beta}{2c_s^2} \left( \frac{a^2}{\hbar^2} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} - \delta_{\alpha\beta} \right) \right). \quad (2.71)$$

### 2.3.6 Der Stoßoperator

Nachdem in den letzten beiden Abschnitten die Gleichgewichtsverteilung konstruiert worden ist, muss nun noch der Operator  $L_{qipj}$  in der LBG (2.25) spezifiziert werden. Zwei Anforderungen an die Matrix ergeben sich direkt aus lokaler Massen- und Impulserhaltung:

$$\sum_{qi} L_{qipj} = 0 \quad \sum_{qi} L_{qipj} \vec{c}_{qi} = 0. \quad (2.72)$$

Außerdem kann man folgenden Tensor betrachten

$$t_{pj\alpha\beta} = \sum_{qi} L_{qipj} c_{qi\alpha} c_{qi\beta}. \quad (2.73)$$

Er ist offensichtlich symmetrisch. Die physikalische Bedeutung dieses Tensors erkennt man durch Summation über  $pj$  unter Verwendung der Lattice-Boltzmann-Gleichung,

$$\sum_{pj} \frac{m}{a^D} \frac{a^2}{\hbar^2} t_{pj\alpha\beta} = \Delta \Pi_{\alpha\beta}^{\text{neq}}, \quad (2.74)$$

d.h. die lokale Änderung des Spannungstensors auf Grund der Relaxation.  $t_{pj\alpha\beta}$  gibt daher den Beitrag zur Relaxation an, der durch „Streuung“ in Richtung  $c_{pj}$  erfolgt. Auf Grund dieser physikalischen Interpretation darf sich  $t_{pj\alpha\beta}$  nicht ändern, wenn eine Transformation aus der Symmetriegruppe des Gitters ausgeführt wird, die  $\vec{c}_{pj}$  invariant lässt (z.B. eine Drehung um die  $\vec{c}_{pj}$ -Achse). Wäre dem nicht so, dann gäbe es eine ausgezeichnete Achse in der Ebene orthogonal zu  $\vec{c}_{pj}$ , und die Relaxation von Spannungen in der Flüssigkeit wäre anisotrop [24]. Im Anhang A.1 wird ein Theorem bewiesen, das Aussagen über die Form solcher Tensoren macht; das wesentliche Ergebnis ist Gl. (A.1). Auf den Stoßoperator übertragen bedeutet diese Gleichung

$$\sum_{qi} L_{qipj} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} = \lambda \overline{c_{pj\alpha} c_{pj\beta}} + \frac{\lambda_B c_{pj}^2}{D} \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.75)$$

Hierbei sollen überstrichene Größen den spurfreien Anteil eines Tensors bezeichnen.

Damit sind  $1 + D + D(D + 1)/2$  der  $\sum_q b_q$  Eigenvektoren des Stoßoperators festgelegt:  $(1, \dots, 1)$  mit dem Eigenwert 0,  $(c_{q_1 1\alpha}, \dots, c_{q_Q b_Q \alpha})$  mit dem Eigenwert 0,  $(\overline{c_{q_1 1\alpha} c_{q_1 1\beta}}, \dots, \overline{c_{q_Q b_Q \alpha} c_{q_Q b_Q \beta}})$  mit dem Eigenwert  $\lambda$ , und  $(c_{q_1 1}^2, \dots, c_{q_Q b_Q}^2)$  mit dem Eigenwert  $\lambda_B/D$ . Man kennt damit die Wirkung des Operators auf  $1 + D + D(D + 1)/2$  linear unabhängige Vektoren. Vollständig festgelegt ist der Operator jedoch erst, wenn

seine Wirkung auf  $\sum_q b_q$  linear unabhängige Vektoren bekannt ist. Zweckmäßigerweise [24] wählt man als weitere Vektoren  $\vec{k}_l$  solche aus dem Orthogonalraum zu  $n^{\text{eq}}$ , d.h.

$$\sum_{qi} n_{qi}^{\text{eq}} k_{lqi} = 0. \quad (2.76)$$

Man wählt genau so viele solcher Vektoren aus, dass sich zusammen mit den oben schon festgelegten eine Basis ergibt. Dann fordert man, dass die  $k_{lqi}$  Eigenvektoren zu  $L_{qipj}$  sind, mit dem Eigenwert  $\kappa_l$ . Daher ist die Wirkung des Operators auf alle Basisvektoren bekannt und  $L_{qipj}$  eindeutig festgelegt. Aus der Lattice-Boltzmann-Gleichung (2.25) folgt dann

$$\sum_{qi} n_{qi}(\vec{r} + \vec{c}_{qi}a, t + h) k_{lqi} = (1 + \kappa_l) \sum_{qi} n_{qi}^{\text{neq}} k_{lqi}. \quad (2.77)$$

Dies gibt somit den Anteil der nicht-hydrodynamischen Moden nach einem Zeitschritt an. Offensichtlich ist die Wahl  $\kappa_l = -1$  besonders sinnvoll, so lange man den  $\vec{k}_l$  und  $\kappa_l$  nicht irgendeine physikalische Bedeutung zuweisen will. Dies ist bei der Simulation hydrodynamischen Verhaltens nicht beabsichtigt. Man beachte, dass der Operator demnach nicht strikt zeitlich und räumlich konstant ist, sondern von der Lage des Orthogonalraums und somit von den hydrodynamischen Variablen abhängt. Die konkrete Implementierung auf dem Computer wird in Abschnitt 2.6 beschrieben.

### 2.3.7 Die Chapman-Enskog-Entwicklung für die Lattice-Boltzmann-Gleichung

#### 2.3.7.1 Multizeitskalen-Analyse

Die Chapman-Enskog-Entwicklung ist eine spezielle Form der Multizeitskalen-Analyse. Deren Anwendung ist dann sinnvoll, wenn ein System vorliegt, in dem mehrere Zeitskalen eine Rolle spielen [60]. Man erwartet bei der Untersuchung des makroskopischen Verhaltens der LBG, dass zwei relevante Zeitskalen existieren, eine (schnelle) Konvektionszeitskala und eine (langsame) Diffusionszeitskala. Die Anwendung der Multizeitskalen-Analyse für Gittergase ist erstmals von Frisch et al. [61] durchgeführt worden. Man definiert zu diesem Zweck drei Zeitvariablen:  $t_0 = t$ , die (diskrete) mikroskopische Zeitskala;  $t_1 = \epsilon t$ , die (kontinuierliche) Konvektionszeitskala;  $t_2 = \epsilon^2 t$ , die (kontinuierliche) Diffusionszeitskala. Zudem definiert man eine kontinuierliche Längenskala  $\vec{r}_1 = \epsilon \vec{r}$ . Der Parameter  $\epsilon$  ist der formale Entwicklungsparameter der Methode.

Man sucht nun nach einer Lösung der Form

$$n_{qi}(\vec{r}, t, \epsilon) = n_{qi}(\vec{r}_1, t_1, t_2, \epsilon) \quad (2.78)$$

d.h. die im Weiteren relevanten Skalen sind die kontinuierlichen, makroskopischen Zeiten  $t_1$  und  $t_2$ , sowie die Länge  $\vec{r}_1$ . Analog zur Abschätzung für die kontinuierliche Boltzmann-Gleichung in Abschnitt 2.2 gilt die Zeitskalentrennung von Gleichgewichts- und Nicht-Gleichgewichtsanteil der Verteilungsfunktion, d.h.

$$n_{qi}(\vec{r}, t, \epsilon) = n_{qi}^{\text{eq}} + \epsilon n_{qi}^{\text{neq}}. \quad (2.79)$$

Formal lautet die Entwicklung also in symbolischer Kurzschreibweise (man beachte, dass  $t$  eigentlich keine kontinuierliche Variable ist) [62]

$$\begin{aligned} n_{qi} &= n_{qi}^{\text{eq}} + \epsilon n_{qi}^{\text{neq}}, \\ \frac{\partial}{\partial t} &= \epsilon \frac{\partial}{\partial t_1} + \epsilon^2 \frac{\partial}{\partial t_2}, \\ \nabla &= \epsilon \nabla_1. \end{aligned} \quad (2.80)$$

### 2.3.7.2 Anwendung auf die LBG

Als erstes führt man eine Taylor-Entwicklung der LBG (2.25) bis zur zweiten Ordnung durch,

$$\begin{aligned} &\left( \frac{\partial n_{qi}}{\partial t} + \frac{a}{h} \vec{c}_{qi} \cdot \nabla n_{qi} \right) + h \left( \frac{1}{2} \frac{a^2}{h^2} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta n_{qi} \right. \\ &\left. + \frac{a}{h} \vec{c}_{qi} \cdot \nabla \frac{\partial n_{qi}}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 n_{qi}}{\partial t^2} \right) = \frac{1}{h} \sum_{pj} L_{qipj} (n_{pj} - n_{pj}^{\text{eq}}). \end{aligned} \quad (2.81)$$

Diese Gleichung dient als Ausgangspunkt für die Analyse des makroskopischen Verhaltens mittels der Chapman-Enskog-Methode. Man vergleiche dazu die Entwicklung für den kontinuierlichen Fall [33, 35].

Wenn man die Gl. (2.80) in Gl. (2.81) einsetzt, erhält man nach Ordnungen in  $\epsilon$  sortiert

$$O(\epsilon^1): \quad \frac{\partial n_{qi}^{\text{eq}}}{\partial t_1} + \frac{a}{h} \vec{c}_{qi} \cdot \nabla_1 n_{qi}^{\text{eq}} = \frac{1}{h} \sum_{pj} L_{qipj} n_{pj}^{\text{neq}}, \quad (2.82)$$

$$\begin{aligned} O(\epsilon^2): \quad &\frac{\partial n_{qi}^{\text{eq}}}{\partial t_2} + \left( \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{a}{h} \vec{c}_{qi} \cdot \nabla_1 \right) n_{qi}^{\text{neq}} \\ &+ h \left( \frac{1}{2} \frac{a^2}{h^2} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} \nabla_{1\alpha} \nabla_{1\beta} + \frac{a}{h} \vec{c}_{qi} \cdot \nabla_1 \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial t_1^2} \right) n_{qi}^{\text{eq}} = 0. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Im nächsten Schritt wertet man die Momente der Gleichungen beider Ordnung aus.

### 2.3.7.3 Die Momente auf $\epsilon^1$ -Skala

Das Ausintegrieren der Geschwindigkeitsfreiheitsgrade im kontinuierlichen Fall wird hier zu einer Summation über die möglichen Geschwindigkeitsvektoren. Durch die Bedingungen (2.27) und (2.29), die an die Gleichgewichtsverteilung gestellt worden sind, sowie (2.72) für den Stoßoperator, lassen sich die nullte und erste Momentengleichung

explizit angeben:

$$\frac{\partial}{\partial t_1} \underbrace{\sum_{qi} \frac{m}{a^D} n_{qi}^{\text{eq}}}_{\equiv \rho} + \nabla_1 \cdot \underbrace{\left( \sum_{qi} \frac{m}{a^D} \frac{a}{h} \vec{c}_{qi} n_{qi}^{\text{eq}} \right)}_{\equiv \rho \vec{u}} = 0, \quad (2.84)$$

$$\frac{\partial}{\partial t_1} \underbrace{\sum_{qi} \frac{m}{a^D} \frac{a}{h} \vec{c}_{qi} n_{qi}^{\text{eq}}}_{\equiv \rho \vec{u}} + \nabla_1 \cdot \underbrace{\left( \sum_{qi} \frac{m}{a^D} \frac{a^2}{h^2} \vec{c}_{qi} \otimes \vec{c}_{qi} n_{qi}^{\text{eq}} \right)}_{\equiv p + \rho \vec{u} \otimes \vec{u}} = 0. \quad (2.85)$$

In erster Ordnung von  $\epsilon$  erhält man also gerade die Euler-Gleichungen, entsprechend dem kontinuierlichen Fall aus Abschnitt 2.2.

Für das Weitere ist es wichtig, noch das zweite Moment in dieser Ordnung auszurechnen; es ergibt sich unter Ausnutzung von (2.75)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_1} \sum_{qi} \frac{m}{a^D} \frac{a^2}{h^2} n_{qi}^{\text{eq}} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} + \nabla_{1\gamma} \sum_{qi} \frac{m}{a^D} \frac{a^3}{h^3} n_{qi}^{\text{eq}} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} c_{qi\gamma} &= \\ &= \frac{m}{a^D} \frac{a^2}{h^3} \left( \lambda \sum_{qi} n_{qi}^{\text{neq}} \overline{c_{qi\alpha} c_{qi\beta}} + \lambda_B \sum_{qi} n_{qi}^{\text{neq}} \frac{q}{D} \delta_{\alpha\beta} \right). \end{aligned} \quad (2.86)$$

Die beiden Terme auf der linken Seite lassen sich unter Verwendung der Euler-Gleichungen noch weiter auswerten. Der erste Term lautet

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_1} \sum_{qi} \frac{m}{a^D} n_{qi}^{\text{eq}} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} \frac{a^2}{h^2} &= \frac{\partial}{\partial t_1} (\rho c_s^2 \delta_{\alpha\beta} + \rho u_\alpha u_\beta) = \\ &= -c_s^2 \delta_{\alpha\beta} \nabla_{1\gamma} (\rho u_\gamma) + u_\alpha \frac{\partial \rho u_\beta}{\partial t_1} + u_\beta \frac{\partial \rho u_\alpha}{\partial t_1} - u_\alpha u_\beta \frac{\partial \rho}{\partial t_1} \\ &= -c_s^2 \delta_{\alpha\beta} \nabla_{1\gamma} (\rho u_\gamma) - c_s^2 u_\alpha \nabla_{1\beta} \rho - u_\alpha \nabla_{1\gamma} (\rho u_\beta u_\gamma) - c_s^2 u_\beta \nabla_{1\alpha} \rho - u_\beta \nabla_{1\gamma} (\rho u_\alpha u_\gamma) \\ &\quad + u_\alpha u_\beta \nabla_{1\gamma} (\rho u_\gamma). \end{aligned} \quad (2.87)$$

Die Terme  $O(u^3)$  auf der rechten Seite in der letzten Gleichung werden im Folgenden vernachlässigt. Die im Weiteren auszurechnenden makroskopischen Gleichungen haben daher nur bei kleinen Mach-Zahlen  $M = u/c_s$  Gültigkeit. Der Term  $O(u^3)$  führt zu Abweichungen von den hydrodynamischen Gleichungen im makroskopischen Limes [23, 44]. Dies ist nach dem Ansatz für die Gleichgewichtsverteilung, der nur quadratisch in  $u$  gewesen ist (im Gegensatz zu einer exp-Funktion im Kontinuierlichen), allerdings nicht überraschend. Die Konsequenzen für die Anwendbarkeit der Methode werden in Abschnitt 2.5 untersucht.

Der zweite Term auf der linken Seite von (2.86) kann geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \nabla_{1\gamma} \sum_{qi} \frac{m}{a^D} \frac{a^3}{h^3} n_{qi}^{\text{eq}} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} c_{qi\gamma} &= \nabla_{1\gamma} \sum_{qi} B_q \rho u_\delta c_{qi\alpha} c_{qi\beta} c_{qi\gamma} c_{qi\delta} \frac{a^2}{h^2} = \\ &= \frac{1}{3} \frac{a^2}{h^2} (\nabla_{1\gamma} (\rho u_\gamma) \delta_{\alpha\beta} + \nabla_{1\alpha} (\rho u_\beta) + \nabla_{1\beta} (\rho u_\alpha)). \end{aligned} \quad (2.88)$$

Bei der letzten Umformung sind die Ergebnisse für  $B_q$  aus der Konstruktion der Gleichgewichtsverteilung verwendet worden. Genau bei dieser Rechnung geht die Isotropie von Tensoren vierter Stufe ein, die man explizit in die Gleichgewichtsverteilung gesteckt hat. Sowohl im Falle des D3Q18-Modells als auch des allgemeinen Modells mit Ruheteilchen erhält man den Vorfaktor  $1/3$ .

Zusammengefasst ergibt sich

$$\left. \begin{array}{l} \text{AMRT} \\ \text{D3Q18} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} c_s^2 \rho (\nabla_{1\alpha} u_\beta + \nabla_{1\beta} u_\alpha) \\ \frac{1}{3} \frac{a^2}{h^2} (\nabla_{1\gamma} (\rho u_\gamma) \delta_{\alpha\beta} + \nabla_{1\alpha} (\rho u_\beta) + \nabla_{1\beta} (\rho u_\alpha)) \\ -c_s^2 (\nabla_{1\gamma} (\rho u_\gamma) \delta_{\alpha\beta} + u_\alpha \nabla_{1\beta} \rho + u_\beta \nabla_{1\alpha} \rho) \end{array} \right\} = \quad (2.89)$$

$$= \frac{m}{a^D} \frac{a^2}{h^3} \left( \lambda \sum_{qi} n_{qi}^{\text{neq}} \overline{c_{qi\alpha} c_{qi\beta}} + \lambda_B \sum_{qi} n_{qi}^{\text{neq}} \frac{q}{D} \delta_{\alpha\beta} \right).$$

Dabei steht die Abkürzung AMRT für das allgemeine Modell mit Ruheteilchen. Es wird hier der Unterschied zwischen den beiden Modellen deutlich. Im allgemeinen Modell mit Ruheteilchen bewirkt der Wert  $c_s^2 = a^2/3h^2$  für die Schallgeschwindigkeit, dass das zweite Moment die funktionale Form (2.22) des ersten Anteils des viskosen Spannungstensors der Navier-Stokes-Gleichung besitzt. Im D3Q18-Modell hingegen ist dies nicht der Fall. Wird jedoch der inkompressible Limes betrachtet, spielen die zusätzlichen Terme im D3Q18-Modell keine Rolle, da dann  $\nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0$  und  $\nabla \rho = 0$  gilt.

#### 2.3.7.4 Die Momente auf $\epsilon^2$ -Skala

Die nullte Momentengleichung lautet auf der  $\epsilon^2$ -Skala nach (2.83)

$$\frac{1}{h} \frac{\partial \rho}{\partial t_2} + \frac{1}{2} \nabla_{1\alpha} \nabla_{1\beta} \Pi_{\alpha\beta}^{\text{eq}} + \frac{\partial}{\partial t_1} \nabla_{1\alpha} j_\alpha + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial t_1^2} = 0. \quad (2.90)$$

Mit Hilfe der Euler-Gleichungen (also der Lösung auf der schnellen  $t_1$ -Skala) kann man dies umformen,

$$\frac{1}{h} \frac{\partial \rho}{\partial t_2} + \frac{1}{2} \nabla_{1\alpha} \nabla_{1\beta} \Pi_{\alpha\beta}^{\text{eq}} - \frac{1}{2} \nabla_{1\alpha} \nabla_{1\beta} \Pi_{\alpha\beta}^{\text{eq}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial t_1^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial t_1^2} = 0. \quad (2.91)$$

Daher gilt auf der langsamen diffusiven Skala:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t_2} = 0, \quad (2.92)$$

d.h. die Flüssigkeit ist inkompressibel, alle Dichtefluktuationen haben sich auf der schnellen  $t_1$ -Zeitskala abgebaut.

Die Gleichung für das erste Moment lautet

$$\begin{aligned}
0 = & \frac{\partial j_\alpha}{\partial t_2} + \frac{m}{a^D} \frac{a^2}{h^2} \nabla_{1\beta} \sum_{qi} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} n_{qi}^{\text{neq}} \\
& + \frac{1}{2} \frac{m}{a^D} \frac{a^3}{h^2} \nabla_{1\beta} \nabla_{1\gamma} \sum_{qi} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} c_{qi\gamma} n_{qi}^{\text{eq}} \\
& + \frac{m}{a^D} \frac{a^2}{h} \frac{\partial}{\partial t_1} \nabla_{1\beta} \sum_{qi} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} n_{qi}^{\text{eq}} \\
& + \frac{1}{2} \frac{m}{a^D} a \frac{\partial^2}{\partial t_1^2} \sum_{qi} c_{qi\alpha} n_{qi}^{\text{eq}}.
\end{aligned} \tag{2.93}$$

Den letzten Term in Gl. (2.93) kann man wiederum mit den Euler-Gleichungen umformen, so dass

$$\begin{aligned}
0 = & \frac{\partial j_\alpha}{\partial t_2} + \frac{m}{a^D} \frac{a^2}{h^2} \nabla_{1\beta} \sum_{qi} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} n_{qi}^{\text{neq}} \\
& + \frac{1}{2} \frac{m}{a^D} \frac{a^3}{h^2} \nabla_{1\beta} \nabla_{1\gamma} \sum_{qi} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} c_{qi\gamma} n_{qi}^{\text{eq}} \\
& + \frac{1}{2} \frac{m}{a^D} \frac{a^2}{h} \frac{\partial}{\partial t_1} \nabla_{1\beta} \sum_{qi} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} n_{qi}^{\text{eq}}.
\end{aligned} \tag{2.94}$$

Die letzten beiden Terme lassen sich nach Gl. (2.86) umformen und zu dem zweiten Term addieren, zudem bietet es sich hier an, den spurfreien Anteil und die Spur zu trennen. Man erhält so

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial j_\alpha}{\partial t_2} + h \left( \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \nabla_{1\beta} \left( \frac{a^2}{h^3} \frac{m}{a^D} \sum_{qi} \lambda c_{qi\alpha} c_{qi\beta} n_{qi}^{\text{neq}} \right) \\
& + h \left( \frac{1}{\lambda_B} + \frac{1}{2} \right) \nabla_{1\beta} \left( \frac{a^2}{h^3} \frac{m}{a^D} \sum_{qi} \frac{\lambda_B q}{D} n_{qi}^{\text{neq}} \right) \delta_{\alpha\beta} = 0.
\end{aligned} \tag{2.95}$$

Die Auswertung der Spur in Gleichung (2.89) für das zweite Moment auf der  $\epsilon^1$ -Skala ergibt

$$\begin{aligned}
& \frac{m}{a^D} \frac{a^2}{h^3} \sum_{qi} \lambda_B q n_{qi}^{\text{neq}} = \\
& = \begin{cases} 2\rho c_s^2 \nabla_1 \cdot \vec{u} & \text{AMRT,} \\ \left[ \frac{1}{3} \frac{a^2}{h^2} (D+2) - D c_s^2 \right] \nabla_1 \cdot (\rho \vec{u}) - 2c_s^2 (\vec{u} \cdot \nabla_1) \rho & \text{D3Q18.} \end{cases}
\end{aligned} \tag{2.96}$$

Wenn man diese Identität und zudem noch Gl. (2.89) benutzt, um den spurfreien Anteil auszurechnen, wird aus (2.95)



- für das allgemeine Modell mit Ruheteilchen AMRT:

$$\begin{aligned} \frac{\partial j_\alpha}{\partial t_2} + hc_s^2 \left( \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \nabla_{1\beta} \left( \rho \nabla_{1\alpha} u_\beta + \rho \nabla_{1\beta} u_\alpha - \frac{2\rho}{D} \nabla_1 \cdot \vec{u} \delta_{\alpha\beta} \right) \\ + hc_s^2 \left( \frac{1}{\lambda_B} + \frac{1}{2} \right) \nabla_{1\alpha} \left( \frac{2\rho}{D} \nabla_1 \cdot \vec{u} \right) = 0. \end{aligned} \quad (2.97)$$

Man setzt nun wegen  $c_s^2 = a^2/3h^2$  im AMRT

$$\eta = -\frac{a^2}{h} \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \rho, \quad (2.98)$$

$$\zeta = -\frac{a^2}{h} \frac{2}{3D} \left( \frac{1}{\lambda_B} + \frac{1}{2} \right) \rho, \quad (2.99)$$

dann ergibt sich der *exakte* viskose Spannungstensor der Navier-Stokes-Gleichung, d.h. auf der  $\epsilon^2$ -Skala gilt

$$\frac{\partial j_\alpha}{\partial t_2} + \nabla \cdot \overset{\leftrightarrow}{\Pi}^{\text{neq}} = 0 \quad (2.100)$$

mit  $\overset{\leftrightarrow}{\Pi}^{\text{neq}}$  aus Gleichung (2.22). Man erhält also auf der Zeitskala  $t_2$  den diffusiven Zerfall von Spannungen in der Flüssigkeit.

- für das D3Q18-Modell:

$$\begin{aligned} \frac{\partial j_\alpha}{\partial t_2} + h \left( \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \nabla_{1\beta} \left( \frac{1}{3} \frac{a^2}{h^2} [\nabla_{1\alpha}(\rho u_\beta) + \nabla_{1\beta}(\rho u_\alpha) + \right. \\ \left. \nabla_1 \cdot (\rho \vec{u}) \delta_{\alpha\beta}] - c_s^2 [u_\alpha \nabla_{1\beta} \rho + u_\beta \nabla_{1\alpha} \rho + \nabla_1 \cdot (\rho \vec{u}) \delta_{\alpha\beta}] \right. \\ \left. - \left[ \frac{1}{3} \frac{a^2}{h^2} \left( 1 + \frac{2}{D} \right) - c_s^2 \right] \nabla_1 \cdot (\rho \vec{u}) \delta_{\alpha\beta} + \frac{2c_s^2}{D} (\vec{u} \cdot \nabla_1) \rho \right) \\ + h \left( \frac{1}{\lambda_B} + \frac{1}{2} \right) \nabla_{1\alpha} \left( \left[ \frac{1}{3} \frac{a^2}{h^2} \left( 1 + \frac{2}{D} \right) - c_s^2 \right] \nabla_1 \cdot (\rho \vec{u}) - \frac{2c_s^2}{D} (\vec{u} \cdot \nabla_1) \rho \right) \\ = 0. \end{aligned} \quad (2.101)$$

Daraus folgt, dass man in diesem Modell hydrodynamisches Verhalten nur dann erhält, wenn man den inkompressiblen Limes betrachtet. In diesem Fall reduziert sich die letzte Gleichung auf

$$\frac{\partial j_\alpha}{\partial t_2} - \nabla_{1\beta} \eta [\nabla_{1\beta} u_\alpha] = 0 \quad (2.102)$$

mit der gleichen Definition für  $\eta$  wie im allgemeinen Modell mit Ruheteilchen, Gleichung (2.98).

### 2.3.7.5 Zusammenfassung

Die Rücktransformation der Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  auf  $t$  sowie von  $\vec{r}_1$  auf  $\vec{r}$  kann durch die Wahl  $\epsilon = 1$  bewerkstelligt werden. Die Momentengleichungen auf den einzelnen  $\epsilon$ -Skalen können dann addiert werden. Für das nullte Geschwindigkeitsmoment erhält man so aus Gl. (2.84) und (2.92) unabhängig vom Modell die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0. \quad (2.103)$$

Für das erste Moment erhält man im AMRT aus Gl. (2.85) und (2.97) die volle Navier-Stokes-Gleichung

$$\frac{\partial j_\alpha}{\partial t} + \nabla_\beta (\rho c_s^2 \delta_{\alpha\beta} + \rho u_\alpha u_\beta) = \nabla_\beta \eta \left( \nabla_\beta u_\alpha + \nabla_\alpha u_\beta - \frac{2}{D} (\nabla \cdot \vec{u}) \delta_{\alpha\beta} \right) + \nabla_\alpha \zeta (\nabla \cdot \vec{u}). \quad (2.104)$$

Im D3Q18-Modell ergibt sich hydrodynamisches Verhalten nur im inkompressiblen Limes. Dann gilt nach Gl. (2.85) und (2.102)

$$\frac{\partial j_\alpha}{\partial t} + \nabla_\beta (\rho c_s^2 \delta_{\alpha\beta} + \rho u_\alpha u_\beta) = \eta \Delta u_\alpha, \quad (2.105)$$

wobei  $\Delta$  den Laplace-Operator bezeichnet. Hier wurde ausgenutzt, dass  $\eta$  im inkompressiblen Limes konstant ist und daher vor die Ableitung gezogen werden kann.

Es sei noch einmal betont, dass der Term  $O(u^3)$  in Gleichung (2.87) vernachlässigt worden ist, so dass nur dann, wenn kleine Strömungsgeschwindigkeiten im Vergleich zur Schallgeschwindigkeit in dem zu simulierenden System vorliegen (Limes kleiner Mach-Zahlen), die richtigen hydrodynamischen Gleichungen im Limes kleiner Knudsen-Zahlen erhalten werden. Hinzu kommt beim D3Q18-Modell die Vernachlässigung von Dichtegradienten in Gl. (2.101). Des Weiteren sind die Viskositäten hier proportional der Dichte. Daraus folgt, dass Dichtegradienten zu orts- und zeitabhängigen Viskositäten führen. Die Konsequenzen für die Anwendbarkeit der Methode werden in Abschnitt 2.5 untersucht.

Die Parameter  $\lambda$  und  $\lambda_B$  der LBG sind durch die Gleichungen (2.98) und (2.99) mit den Transportkoeffizienten Scher- und Volumenviskosität verknüpft. In der Literatur ist der Ausdruck für die Scherviskosität bekannt (z.B. [24, 25, 51]), die Volumenviskosität wurde allerdings meines Wissens nur für Lattice-BGK-Modelle (d.h. mit  $\tau^{-1}$  anstatt  $L_{qipj}$ ) bestimmt. In diesem Fall gilt  $\eta = (D/2)\zeta$ . Die hier abgeleitete Formel (2.99) für  $\zeta$  unter Verwendung der vollen Matrix  $L_{qipj}$  erlaubt es hingegen,  $\eta$  und  $\zeta$  unabhängig voneinander zu wählen. Mit der Methode kann daher ein System mit gegebenen Viskositäten simuliert werden. Man beachte, dass  $\lambda$  und  $\lambda_B$  in dem Intervall  $] -2, 0[$  liegen müssen, damit die Viskositäten positiv sind.

## 2.4 Lineare fluktuierende Hydrodynamik

Die gewöhnlichen hydrodynamischen Gleichungen für Massen-, Impuls- und Energiedichte beschreiben nur die Mittelwerte dieser Größen über ein mikroskopisch großes,

makroskopisch kleines Volumen. Will man Flüssigkeiten hin zu kleineren Längen- und Zeitskalen beschreiben, insbesondere die brownsche Bewegung in komplexen Flüssigkeiten, müssen Fluktuationen berücksichtigt werden, da diese das diffusive Verhalten von Objekten in einer Lösung hervorrufen [63]. Das Ziel ist hier, den Apparat der Hydrodynamik beizubehalten, sich gewissermaßen von großen Skalen kommend zu kleineren zu begeben. Die auf dieser Idee basierende Beschreibung einer Flüssigkeit wird in der Literatur als „fluktuierende Hydrodynamik“ bezeichnet [38]. Zudem soll hier lineare Hydrodynamik gültig sein und von einer im Mittel ruhenden Flüssigkeit ausgegangen werden. Zudem sollen inkompressible Strömungen vorliegen. Alle diese Annahmen sollten für die Untersuchung des diffusiven Verhaltens von Polymeren in Flüssigkeiten unproblematisch sein. Außerdem wird im Folgenden ein dreidimensionales System ( $D = 3$ ) betrachtet.

Um Schwankungen in den Formalismus der Hydrodynamik zu integrieren, kann man die Bewegungsgleichungen in einer strömenden Flüssigkeit (=Navier-Stokes-Gleichung und Kontinuitätsgleichung, evtl. Wärmeleitungsgleichung) benutzen und um Rausch-Zusatzterme erweitern, die die Fluktuationen beschreiben. Eine schöne Herleitung der Gleichungen der fluktuierenden Hydrodynamik auf der Basis des Langevin-Formalismus findet sich etwa in dem Artikel von Hinch [64]. Man muss berücksichtigen, dass die Energie-, Impuls- und Massenerhaltung auch bei Schwankungen gelten muss. Daher können nicht einfach Schwankungen zu den Erhaltungsgleichungen addiert werden. Vielmehr ist es sinnvoll, diese in die Flüsse der erhaltenen Größen aufzunehmen (d.h. in den Spannungstensor und den Wärmestrom), da diese nur als Divergenz in die hydrodynamischen Erhaltungsgleichungen eingehen, deren Beitrag bei Integration über den gesamten Raum verschwindet [65]. Hier sollen nur Schwankungen im Spannungstensor betrachtet werden (isotherme Probleme). Der stochastische Zusatzterm  $s_{\alpha\beta}(\vec{r}, t)$  im Spannungstensor verschwindet im Mittel. Das zweite Moment ist gegeben durch [38]

$$\langle s_{\alpha\beta}(\vec{r}_1, t_1) s_{\gamma\delta}(\vec{r}_2, t_2) \rangle = A \left( \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \right) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(t_1 - t_2). \quad (2.106)$$

Die Schwankungen an verschiedenen Orten und Zeiten sind also unkorreliert. Die Schwankungen im Spuranteil des Spannungstensors werden vernachlässigt, da von einer inkompressiblen Strömung ausgegangen wird, dies manifestiert sich in den in Klammern stehenden Kronecker-Delta. Die Stärke des Rauschens  $A$  wird über das Fluktuations-Dissipations-Theorem festgelegt, es gilt [38]

$$A = 2\eta k_B T. \quad (2.107)$$

Im nächsten Abschnitt wird diese Formel hergeleitet, sowie die Green-Kubo-Formel für die Scherviskosität. In den zwei darauf folgenden Abschnitten wird dann die Integration von Fluktuationen in den diskreten Formalismus der Lattice-Boltzmann-Gleichung diskutiert.

### 2.4.1 Green-Kubo-Formel und Fluktuations-Dissipations-Relation der fluktuierenden Hydrodynamik

Ausgangspunkt im kontinuierlichen Fall ist die Stokes-Gleichung mit Rauschen (lineare, fluktuierende Hydrodynamik):

$$\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = -\nabla p + \nu \Delta \vec{j} + \nabla \cdot \overset{\leftrightarrow}{s}. \quad (2.108)$$

Durch Fourier-Transformation erhält man

$$\frac{\partial \vec{j}(\vec{k})}{\partial t} = -i\vec{k}p - \nu k^2 \vec{j}(\vec{k}) + i\vec{k} \overset{\leftrightarrow}{s}(\vec{k}). \quad (2.109)$$

Dabei ist zu beachten, dass in der Hydrodynamik immer der langwellige (hydrodynamische) Limes  $k \rightarrow 0$  betrachtet wird. Man sollte jedoch berücksichtigen, dass für Erhaltungsgrößen wie Masse und Impuls eine Unstetigkeit bei  $k = 0$  vorliegt, also in diesen Fällen nicht explizit  $k = 0$  gesetzt werden darf.

Es bietet sich an, die  $k$ -Richtung als  $z$ -Achse zu wählen, so dass es wegen der Isotropie der Flüssigkeit ausreicht, die  $x$ -Komponente der Strömungsgeschwindigkeit zu betrachten. Longitudinale Schwankungen treten nicht auf, da die Strömung als inkompressibel angenommen wird. Dann gilt

$$\frac{\partial j_x(\vec{k})}{\partial t} = -\nu k^2 j_x(\vec{k}) + i k s_{xz}(\vec{k}). \quad (2.110)$$

Dies ist eine Langevin-Gleichung mit der stochastischen Kraft  $i k s_{xz}(\vec{k})$ , die auch im  $k$ -Raum  $\delta$ -korreliert ist auf Grund des parsevalschen Theorems. Zunächst soll nun diese Langevin-Gleichung gelöst werden. Bei der Berechnung von Korrelationen auf dieser Basis soll dann lediglich von einer kleinen Korrelationszeit  $\tau_R$  der Fluktuationen im Vergleich zur hydrodynamischen Zeitskala  $(\nu k^2)^{-1}$  ausgegangen werden, die explizite Form der Fluktuationen gemäß Gl. (2.106) wird erst ganz zum Schluss benutzt. Durch diese Vorgehensweise können später Analogien mit der diskretisierten Form in der LBG ausgenutzt werden.

Man löst die Differentialgleichung durch Variation der Konstanten:

$$j_x(\vec{k}, t) = e^{-\nu k^2 t} j_x(\vec{k}, 0) + e^{-\nu k^2 t} \int_0^t e^{\nu k^2 s} R(\vec{k}, s) ds. \quad (2.111)$$

wobei

$$R(\vec{k}, t) = i k s_{xz}(\vec{k}, t) \quad (2.112)$$

gesetzt wurde. Die mittleren Schwankungsquadrate, gemessen ab dem Zeitpunkt  $t = 0$ , ergeben sich dann zu (Argument  $\vec{k}$  wird ab jetzt weggelassen)

$$\begin{aligned} \langle j_x(t) j_x^*(t) \rangle &= \langle j_x(0) j_x^*(0) \rangle e^{-2\nu k^2 t} \\ &+ \int_0^t \int_0^t \exp(-\nu k^2 [(t-s) + (t-s')]) \langle R(s) R^*(s') \rangle ds ds'. \end{aligned} \quad (2.113)$$

Durch Variablensubstitution  $s_+ = t - (s + s')/2$  und  $s_- = s - s'$  und unter Beachtung von

$$\langle R(s)R(s') \rangle = \langle R(s_-)R^*(0) \rangle = \langle R(-s_-)R^*(0) \rangle \quad (2.114)$$

erhält man nach Auswertung des  $s_+$ -Integrals

$$\begin{aligned} \langle j_x(t)j_x^*(t) \rangle &= \langle j_x(0)j_x^*(0) \rangle e^{-2\nu k^2 t} \\ &+ \frac{2}{\nu k^2} e^{-\nu k^2 t} \int_0^t ds \langle R(s)R^*(0) \rangle \sinh[\nu k^2(t-s)]. \end{aligned} \quad (2.115)$$

Man betrachtet nun  $t \rightarrow \infty$ , damit die Anfangsbedingungen keine Rolle mehr spielen, d.h.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle j_x(t)j_x^*(t) \rangle = \frac{1}{\nu k^2} \int_0^\infty ds \langle R(s)R^*(0) \rangle e^{-\nu k^2 s}. \quad (2.116)$$

Zudem wird der hydrodynamische Grenzfall  $k \rightarrow 0$  betrachtet, so dass im Integranden

$$\langle R(s)R^*(0) \rangle e^{-\nu k^2 s} \approx \langle R(s)R^*(0) \rangle \quad (2.117)$$

gesetzt werden kann. Dabei wird angenommen, dass die Korrelationen in den Fluktuationen im Limes  $k \rightarrow 0$  schnell abfallen im Vergleich zu der hydrodynamischen Zeitskala  $(\nu k^2)^{-1}$ . Dann erhält man

$$\lim_{k \rightarrow 0, t \rightarrow \infty} \langle j_x(t)j_x^*(t) \rangle = \frac{1}{\nu k^2} \int_0^\infty ds \langle R(s)R^*(0) \rangle. \quad (2.118)$$

Für die linke Seite gilt im thermischen Gleichgewicht auf Grund des Gleichverteilungssatzes

$$\langle j_x j_x^* \rangle = \rho V k_B T, \quad (2.119)$$

wobei zu beachten ist, dass die Fourier-Transformation gemäß

$$\vec{j}(\vec{r}) = V^{-1} \sum_{\vec{k}} \vec{j}(\vec{k}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.120)$$

normiert ist. Damit folgt aus (2.118) mit (2.112) für die Scherviskosität:

$$\nu \rho V k_B T = \int_0^\infty \langle s_{xz}(k \rightarrow 0, t) s_{xz}^*(k \rightarrow 0, 0) \rangle dt. \quad (2.121)$$

Dies ist die Green-Kubo-Formel für die Scherviskosität in der fluktuierenden Hydrodynamik. Im Allgemeinen steht in der Green-Kubo-Formel für die Scherviskosität im Integranden ein mikroskopischer Ausdruck für den Spannungstensor [66]. Dies reduziert sich in dem hier vorliegenden Spezialfall auf die explizit in die hydrodynamischen Gleichungen hereingesteckten Fluktuationen, da diese die „schnellen“ Variablen im System sind; es existiert keine zu Grunde liegende mikroskopische Dynamik.

Für den  $\delta$ -korrelierten stochastischen Spannungstensor (2.106)) lässt sich in Gl. (2.121) das Integral trivial auswerten, so dass

$$\nu\rho V k_B T = \frac{1}{2} AV. \quad (2.122)$$

Man nutzt dabei aus, dass man für den Spannungstensor, der keine Erhaltungsgröße ist, den Limes  $k \rightarrow 0$  durch  $k = 0$  ersetzen kann. Aus Gl. (2.122) folgt das oben erwähnte Landau-Lifschitz-Resultat

$$A = 2\eta k_B T, \quad (2.123)$$

ein Spezialfall des Fluktuations-Dissipations-Theorems. Etwas anders ausgedrückt bedeutet dies: Man wählt  $A$  so, dass in der Green-Kubo-Relation die von außen vorgegebene Viskosität  $\eta$  steht.

## 2.4.2 Übertragung auf die Lattice-Boltzmann-Gleichung

Die Methode der fluktuierenden Hydrodynamik lässt sich auf die Lattice-Boltzmann-Simulation übertragen [24]. Die LBG erhält einen stochastischen Zusatzterm, der die thermischen Schwankungen repräsentiert:

$$n_{qi}(\vec{r} + \vec{c}_{qi}a, t + h) = n_{qi}(\vec{r}, t) + \Delta_{qi}(\vec{r}, t) + n'_{qi}(\vec{r}, t) \quad (2.124)$$

wobei  $\Delta_{qi}(\vec{r}, t)$  den Stoßoperator bezeichnen soll.  $n'$  wird folgendermaßen angesetzt:

$$n'_{qi} = -D_q \frac{a^3 h^2}{m a^2} \sigma'_{\alpha\beta} \overline{c_{qi\alpha} c_{qi\beta}}. \quad (2.125)$$

Es lässt sich mit Gl. (2.35) und (2.37) leicht verifizieren, dass dieser Ansatz Masse und Impuls an einem Gitterpunkt nicht verändert,

$$\sum_{qi} n'_{qi} = 0, \quad \sum_{qi} n'_{qi} \vec{c}_{qi} = 0. \quad (2.126)$$

Außerdem erhält man für das zweite Moment aus Gl. (2.26) und (2.29)

$$\frac{m}{a^3} \sum_{qi} n'_{qi} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} \frac{a^2}{h^2} = \overline{\sigma'}_{\alpha\beta}, \quad (2.127)$$

d.h. den spurfreien Anteil von  $\sigma'_{\alpha\beta}$ .  $\sigma'_{\alpha\beta}$  ist dabei das diskrete Analogon von  $s_{\alpha\beta}$  aus Gleichung (2.106),

$$\langle \sigma'_{\alpha\beta}(\vec{r}_1, t_1) \sigma'_{\gamma\delta}(\vec{r}_2, t_2) \rangle = A' \left( \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \right) \delta_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} \delta_{t_1, t_2}. \quad (2.128)$$

Die Spur von  $\sigma'_{\alpha\beta}$  trägt daher nicht zu den Korrelationen bei und wird im Folgenden auf Null gesetzt, so dass  $\overline{\sigma'}_{\alpha\beta} = \sigma'_{\alpha\beta}$ . Allerdings ist a priori nicht bekannt, wie im diskreten

Modell  $A'$  zu wählen ist und wie die aus diesem Ansatz resultierenden makroskopischen Gleichungen aussehen.

Zu diesem Zweck führt man die Chapman-Enskog-Entwicklung analog zu Abschnitt 2.3.7 für die erweiterte Lattice-Boltzmann-Gleichung durch. Hierbei wird  $n'_{qi}$  als Nicht-Gleichgewichtsbeitrag mit der Ordnung  $\epsilon$  versehen. Die Gleichung (2.82) für die  $\epsilon^1$ -Skala erhält dadurch den Zusatzterm  $n'_{qi}/h$  auf der rechten Seite, Gl. (2.83) bleibt unverändert. Das nullte und erste Moment auf  $\epsilon^1$ -Skala werden durch den Zusatzterm wegen Gl. (2.126) nicht beeinflusst. Das zweite Moment gemäß Gl. (2.86) hingegen lautet nun

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_1} \sum_{qi} \frac{m}{a^3} \frac{a^2}{h^2} n_{qi}^{\text{eq}} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} + \nabla_{1\gamma} \sum_{qi} \frac{m}{a^3} \frac{a^3}{h^3} n_{qi}^{\text{eq}} c_{qi\alpha} c_{qi\beta} c_{qi\gamma} &= \\ &= \frac{m}{a^3} \frac{a^2}{h^3} \left( \lambda \sum_{qi} n_{qi}^{\text{neq}} \overline{c_{qi\alpha} c_{qi\beta}} + \lambda_B \sum_{qi} n_{qi}^{\text{neq}} \frac{q}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) + \frac{1}{h} \sigma'_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (2.129)$$

Der Zusatzterm erscheint dann auch in der nach den Euler-Gleichungen umgeformten Gl. (2.89) für das zweite Moment, d.h.

$$\left. \begin{array}{l} \text{AMRT} \quad c_s^2 \rho (\nabla_{1\alpha} u_\beta + \nabla_{1\beta} u_\alpha) \\ \text{D3Q18} \quad \frac{1}{3} \frac{a^2}{h^2} (\nabla_{1\gamma} (\rho u_\gamma) \delta_{\alpha\beta} + \nabla_{1\alpha} (\rho u_\beta) + \nabla_{1\beta} (\rho u_\alpha)) \\ \quad - c_s^2 (\nabla_{1\gamma} (\rho u_\gamma) \delta_{\alpha\beta} + u_\alpha \nabla_{1\beta} \rho + u_\beta \nabla_{1\alpha} \rho) \end{array} \right\} = \quad (2.130)$$

$$= \frac{m}{a^3} \frac{a^2}{h^3} \left( \lambda \sum_{qi} n_{qi}^{\text{neq}} \overline{c_{qi\alpha} c_{qi\beta}} + \lambda_B \sum_{qi} n_{qi}^{\text{neq}} \frac{q}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) + \frac{1}{h} \sigma'_{\alpha\beta}.$$

Auf der  $\epsilon^2$ -Skala ändert sich das erste Moment, da für dessen Berechnung das zweite Moment auf  $\epsilon^1$ -Skala, d.h. jetzt die Gl. (2.129) und (2.130) verwendet werden. Konkret wird aus Gl. (2.95)

$$\begin{aligned} \frac{\partial j_\alpha}{\partial t_2} + h \left( \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \nabla_{1\beta} \left( \frac{a^2}{h^3} \frac{m}{a^D} \sum_{qi} \lambda \overline{c_{qi\alpha} c_{qi\beta}} n_{qi}^{\text{neq}} \right) &= \\ + h \left( \frac{1}{\lambda_B} + \frac{1}{2} \right) \nabla_{1\beta} \left( \frac{a^2}{h^3} \frac{m}{a^D} \sum_{qi} \frac{\lambda_B q}{D} n_{qi}^{\text{neq}} \right) \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \nabla_{1\beta} \sigma'_{\alpha\beta} &= 0 \end{aligned} \quad (2.131)$$

Dadurch wird aus dem ersten Moment auf  $\epsilon^2$ -Skala schließlich (an dieser Stelle wird lediglich der inkompressible Fall betrachtet, so dass die Unterscheidung von AMRT und D3Q18 hinfällig ist, die Spuranteile wegfallen und  $\eta$  konstant ist)

$$\frac{\partial j_\alpha}{\partial t_2} = \eta \Delta_1 u_\alpha + \nabla_{1\beta} \frac{1}{\lambda} \sigma'_{\alpha\beta}. \quad (2.132)$$

Dadurch wird sofort klar, dass man die Gleichungen der linearen fluktuierenden Hydrodynamik im makroskopischen Limes erhält, wenn man

$$A' = \frac{2\eta k_B T \lambda^2}{a^3 h} \quad (2.133)$$

wählt. Der Nenner folgt aus Dimensionsüberlegungen, da  $\sigma'$  die Dimension eines Spannungstensors besitzen muss. Die Gleichung (2.133) wurde zum ersten Mal von Ladd [24] abgeleitet, allerdings auf wesentlich kompliziertere Weise (die weiter unten noch diskutiert wird). Hier ist sie zum ersten Mal mittels einer nahe liegenden Erweiterung der Chapman-Enskog-Entwicklung auf die fluktuierende Lattice-Boltzmann-Gleichung bestimmt worden.

### 2.4.3 Green-Kubo-Formel und Spannungs-Autokorrelationsfunktion in der LBG

Durch Verwendung der Chapman-Enskog-Entwicklung ist zwar ersichtlich, dass die Gleichungen der fluktuierenden Hydrodynamik aus den Momenten folgen. Allerdings ist Folgendes zu beachten: Die unkorrelierten Fluktuationen stehen in der fluktuierenden Lattice-Boltzmann-Gleichung, welche eine mikroskopische Dynamik definiert. Erst bei größeren Zeit- und Längenskalen lässt sich diese auf die Hydrodynamik abbilden. Es ist daher nicht offensichtlich, inwieweit die Green-Kubo-Formel (2.121) gilt, bzw. welchen Einfluss die mikroskopische Dynamik auf die Korrelation von Fluktuationen besitzt. Ziel soll es daher im Folgenden sein, ein Analogon zu der Green-Kubo-Formel der fluktuierenden Hydrodynamik zu finden, insbesondere die mikroskopische dynamische Variable zu bestimmen, die den Integranden bildet. Darüber hinaus wird die mikroskopische Dynamik des Spannungstensors untersucht. Die Vorgehensweise ist dabei zunächst ähnlich wie bei der fluktuierenden Hydrodynamik im kontinuierlichen Fall, d.h. man versucht, eine Langevin-Gleichung für die transversale Stromdichte aufzustellen und zu lösen.

Man geht dazu von der fouriertransformierten Impulserhaltungsgleichung aus:

$$\frac{m}{a^3} \sum_{qi} \left( e^{i\vec{k}\vec{c}_{qi}a} n_{qi}(\vec{k}, t+h) - n_{qi}(\vec{k}, t) \right) \vec{c}_{qi} \frac{a}{h} = 0, \quad (2.134)$$

wobei die Fourier-Transformation über die diskreten Gitterpunkte der Simulationsbox mit Boxlänge  $L$  erfolgt:

$$n_{qi}(\vec{k}, t) = \sum_{\vec{r} \in L^3} e^{-i\vec{k}\vec{r}} n_{qi}(\vec{r}, t), \quad n_{qi}(\vec{r}, t) = \frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} n_{qi}(\vec{k}, t). \quad (2.135)$$

Dabei werden periodische Randbedingungen impliziert. Im Limes kleiner  $k$  kann die Exponentialfunktion entwickelt werden, so dass (in dem Koordinatensystem wie im kontinuierlichen Fall)

$$\begin{aligned} j_x(\vec{k}, t+h) - j_x(\vec{k}, t) + ikh\Pi_{xz}(\vec{k}, t+h) \\ - \frac{1}{2} \sum_{qi} k_\alpha k_\beta c_{qi\alpha} c_{qi\beta} \frac{m a^3}{a^3 h} n_{qi}(\vec{k}, t+h) = O(k^3). \end{aligned} \quad (2.136)$$

Aus der Chapman-Enskog-Entwicklung ist bekannt, dass diese Gleichung ohne den Fluktuationsanteil im hydrodynamischen Limes zu

$$j_x(\vec{k}, t+h) - j_x(\vec{k}, t) = -\nu k^2 h j_x(\vec{k}, t+h) \quad (2.137)$$



wird – dies ist anschaulich klar, da diese Gleichung gerade eine Diskretisierung der Stokes-Gleichung darstellt; eine strenge Begründung findet sich in Ref. [24]. Man definiert daher formal den fluktuierenden Spannungstensor  $\Sigma_{xz}$ , indem diese makroskopischen, deterministischen Anteile von der mikroskopischen, fluktuationsbehafteten Gl. (2.136) abgezogen werden. Dadurch erhält man

$$ikh\Sigma_{xz}(\vec{k}, t+h) := - \left[ ikh\Pi_{xz}(\vec{k}, t+h) - \nu k^2 j_x(\vec{k}, t+h) - \frac{1}{2} \sum_{qi} k_\alpha k_\beta c_{qi\alpha} c_{qi\beta} c_{qix} \frac{m a^3}{a^3} \frac{1}{h} n_{qi}(\vec{k}, t+h) \right], \quad (2.138)$$

so dass

$$j_x(\vec{k}, t+h) - j_x(\vec{k}, t) = -\nu k^2 h j_x(\vec{k}, t+h) + ikh\Sigma_{xz}(\vec{k}, t+h), \quad (2.139)$$

was als diskrete Form einer Langevin-Gleichung mit dem Zeitschritt  $h$  aufgefasst werden kann. Eine Interpretation des so definierten fluktuierenden Spannungstensors ist nicht ohne weiteres möglich. Jedenfalls kann nicht davon ausgegangen werden, dass  $\Sigma_{xz}(k, t)$  in der Zeit  $\delta$ -korreliert ist. Lediglich im Limes  $k \rightarrow 0$  kann davon ausgegangen werden, dass die hydrodynamischen Anteile klein sind im Vergleich zu den Fluktuationsanteilen auf der rechten Seite von Gl. (2.138), da erstere  $O(k^2)$  sind, letztere  $O(k)$ . Man kann sich das auch auf andere Weise klar machen: Die Nebendiagonalelemente des viskosen Spannungstensors sind Gradienten der Stromdichte, und damit auf großen Längenskalen klein gegenüber den Fluktuationen. Speziell für  $k = 0$  gilt in einer endlichen Simulationsbox des Volumens  $V = L^3 a^3$

$$\tilde{\Sigma}_{xz}(t) := \Sigma_{xz}(k=0, t) = - \sum_{\vec{r} \in V} \Pi_{xz}(\vec{r}, t). \quad (2.140)$$

Wie bereits im Rahmen des kontinuierlichen Falls diskutiert, bereitet der Grenzfall  $k = 0$  für den Spannungstensor keine Probleme. Aus der fluktuierenden Lattice-Boltzmann-Gleichung folgt dann durch Bildung des zweiten Moments und Summation über alle  $\vec{r}$  die Gleichung

$$\tilde{\Sigma}_{xz}(t+h) = (1 + \lambda)\tilde{\Sigma}_{xz}(t) - \sum_{\vec{r} \in V} \sigma'_{xz}(\vec{r}, t), \quad (2.141)$$

d.h. der fluktuierende Spannungstensor setzt sich für  $k = 0$  aus den noch nicht relaxierten Anteilen aus früheren Zeitschritten und den neu hinzukommenden Fluktuationen zusammen. Gleichung (2.141) ist eine diskrete Langevin-Gleichung mit  $\delta$ -korreliertem stochastischen Term gemäß Gl. (2.128) sowie Reibungsterm mit Reibungskonstante  $-\lambda$ .

Aus der Langevin-Gleichung (2.141) erhält man

$$\tilde{\Sigma}_{xz}(t) = (1 + \lambda)^{t/h} \tilde{\Sigma}_{xz}(0) - \sum_{s=1}^{t/h} (1 + \lambda)^{s-1} \sum_{\vec{r} \in V} \sigma'_{xz}(\vec{r}, t - hs), \quad (2.142)$$

so dass die Autokorrelationsfunktion einfach gegeben ist durch

$$\left\langle \tilde{\Sigma}_{xz}(t) \tilde{\Sigma}_{xz}^*(0) \right\rangle = (1 + \lambda)^{t/h} \left\langle \tilde{\Sigma}_{xz}(0) \tilde{\Sigma}_{xz}^*(0) \right\rangle. \quad (2.143)$$

Für das mittlere Schwankungsquadrat ergibt sich

$$\begin{aligned} \left\langle \tilde{\Sigma}_{xz}(t) \tilde{\Sigma}_{xz}^*(t) \right\rangle &= \left\langle \tilde{\Sigma}_{xz}(0) \tilde{\Sigma}_{xz}^*(0) \right\rangle (1 + \lambda)^{2t/h} \\ &+ \sum_{\vec{r} \in V} \sum_{\vec{r}' \in V} \sum_{s=1}^{t/h} \sum_{s'=1}^{t/h} (1 + \lambda)^{(s+s'-2)} \left\langle \sigma'_{xz}(\vec{r}, t - hs) \sigma'^*_{xz}(\vec{r}', t - hs') \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.144)$$

was für  $t \rightarrow \infty$  und unter Ausnutzung der  $\delta$ -Korreliertheit von  $\sigma'$  zu

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \tilde{\Sigma}_{xz}(t) \tilde{\Sigma}_{xz}^*(t) \right\rangle = A' L^3 \sum_{s=0}^{\infty} (1 + \lambda)^{2s} = \frac{A' L^3}{1 - (1 + \lambda)^2} = \frac{\rho V k_B T}{3a^4 h^2} \quad (2.145)$$

wird. Im letzten Schritt wurden Gl. (2.98) und (2.133) ausgenutzt. Damit ist die mikroskopische Dynamik des fluktuierenden Spannungstensors im Grenzfall  $k = 0$  vollständig charakterisiert.

Für die Lösung der diskreten Langevin-Gleichung (2.139) für die transversale Stromdichte löst man diese zunächst nach der Stromdichte zur Zeit  $t + h$  auf:

$$j_x(\vec{k}, t + h) = \frac{1}{1 + \nu k^2 h} \left( j_x(\vec{k}, t) + ikh \Sigma_{xz}(\vec{k}, t + h) \right). \quad (2.146)$$

Die Lösung ist dann analog zu Gl. (2.142) gegeben durch (Argument  $\vec{k}$  wird wieder weggelassen)

$$\begin{aligned} j_x(t) &= (1 + \nu k^2 h)^{-t/h} j_x(0) \\ &+ \sum_{s=1}^{t/h} (1 + \nu k^2 h)^{1-s} \frac{ikh}{1 + \nu k^2 h} \Sigma_{xz}(t + h - hs). \end{aligned} \quad (2.147)$$

Daraus folgt für das mittlere Schwankungsquadrat im Grenzfall  $t \rightarrow \infty$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle j_x(t) j_x^*(t) \rangle = \frac{k^2 h}{(1 + \nu k^2 h)^2} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{s'=0}^{\infty} (1 + \nu k^2 h)^{-s-s'} \langle \Sigma_{xz}(t - hs) \Sigma_{xz}^*(t - hs') \rangle. \quad (2.148)$$

Nutzt man die Translationsinvarianz in der Zeit aus, so wird daraus

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle j_x(t) j_x^*(t) \rangle &= \frac{k^2 h}{(1 + \nu k^2 h)^2} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{s'=0}^{\infty} (1 + \nu k^2 h)^{-s-s'} \\ &\langle \Sigma_{xz}(h|s - s'|) \Sigma_{xz}^*(0) \rangle. \end{aligned} \quad (2.149)$$

Die Summen können vereinfacht werden, wenn man sich vor Augen hält, dass  $\tau := |s-s'|$  die Werte  $\tau = 0, 1, 2, \dots, \infty$  annehmen kann, und dass in jedem dieser Fälle noch Summen  $\sum_{\mu=\tau}^{\infty} (1 + \nu k^2 h)^{-2\mu}$  auszuwerten bleiben, die geometrischen Reihen entsprechen. Nach einigen Umformungen erhält man

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle j_x(t) j_x^*(t) \rangle = \frac{k^2 h}{(1 + \nu k^2 h)^2} \frac{1}{1 - (1 + \nu k^2 h)^{-2}} \quad (2.150)$$

$$\left[ \left\langle \tilde{\Sigma}_{xz}(0) \tilde{\Sigma}_{xz}^*(0) \right\rangle + 2 \sum_{\tau=1}^{\infty} \left\langle \tilde{\Sigma}_{xz}(h\tau) \tilde{\Sigma}_{xz}^*(0) \right\rangle (1 + \nu k^2 h)^{-\tau} \right].$$

Im hydrodynamischen Limes  $k \rightarrow 0$  ergibt sich daraus

$$\lim_{k \rightarrow 0, t \rightarrow \infty} \langle j_x(t) j_x^*(t) \rangle = \frac{1}{2\nu} \left[ \langle \Sigma_{xz}(0) \Sigma_{xz}^*(0) \rangle + 2 \sum_{\tau=1}^{\infty} \langle \Sigma_{xz}(h\tau) \Sigma_{xz}^*(0) \rangle \right]. \quad (2.151)$$

Das mittlere Schwankungsquadrat der Stromdichte kann in seiner diskreten Form aus dem Gleichverteilungssatz abgeleitet werden. Für die Hamilton-Funktion der diskreten Flüssigkeit macht man in Analogie zum Kontinuum den Ansatz, dass sich die Gesamtenergie aus der kinetischen Energie der einzelnen Gitterpunkte zusammensetzt:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}} a^3 \rho \vec{u}(\vec{r})^2. \quad (2.152)$$

Durch Fourier-Transformation der Strömungsgeschwindigkeit gemäß Gl. (2.135) und Vernachlässigung von Dichteschwankungen im inkompressiblen Limes erhält man

$$H = \frac{1}{2} \frac{\rho a^3}{L^3} \sum_{\vec{k}} |\vec{u}(\vec{k})|^2. \quad (2.153)$$

Da keine longitudinalen Moden angeregt werden, hat jeder Summand zwei unabhängige Komponenten, so dass nach dem Gleichverteilungssatz

$$\frac{1}{2} \frac{\rho a^3}{L^3} \langle |\vec{u}(\vec{k})|^2 \rangle = k_B T \quad (2.154)$$

gilt. Daraus folgt für das mittlere Schwankungsquadrat der Strömung im thermischen Gleichgewicht

$$\langle |\vec{j}(\vec{k})|^2 \rangle = \frac{2k_B T \rho V}{a^6}, \quad (2.155)$$

wobei  $V = L^3 a^3$  verwendet worden ist. Die diskrete Version der Green-Kubo-Relation (2.121) lautet daher mit Gl. (2.151) und (2.155)

$$\nu \rho V k_B T / a^6 = \frac{1}{2} \left\langle \tilde{\Sigma}_{xz}(0) \tilde{\Sigma}_{xz}^*(0) \right\rangle + h \sum_{\tau=1}^{\infty} \left\langle \tilde{\Sigma}_{xz}(\tau h) \tilde{\Sigma}_{xz}(k \rightarrow 0, 0) \right\rangle. \quad (2.156)$$

Man sollte an dieser Stelle anmerken, dass Einsetzen der Ergebnisse für den fluktuierenden Spannungstensor im Fall  $k = 0$ , d.h. Gl. (2.143) und (2.145), auf der rechten Seite genau die linke Seite ergibt. Daher ist die diskrete Green-Kubo-Formel konsistent mit dem aus der Chapman-Enskog-Entwicklung gefundenen Wert für  $A'$ .

Die Rechnungen für die transversalen Stromdichten basieren auf der Arbeit von Ladd [24], darin finden sich auch numerische Tests der diskreten Green-Kubo-Relation und der vorhergesagten mikroskopischen Dynamik für den fluktuierenden Spannungstensor; die Ergebnisse sind m.E. sehr überzeugend. An dieser Stelle soll lediglich ein Beispiel genügen: Die Green-Kubo Relation (2.156) und die für den Rauschterm angenommene Langevin-Gleichung (2.141) können durch eine Testsimulation direkt überprüft werden. Dazu trägt man die  $xz$ -Komponente von  $\langle \tilde{\Sigma}_{xz}(t) \tilde{\Sigma}_{xz}(0) \rangle$  gegen die Zeit auf. Der Verlauf ist durch Gl. (2.143) gegeben, die Amplitude ist durch Gl. (2.145) gegeben. Das Ergebnis ist im unteren Teil von Abb. 2.2 für  $\lambda = -1.7$  und  $\lambda = -0.3$  dargestellt. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Diese Autokorrelationsfunktion kann nun über die Green-Kubo Relation (2.156) mit dem vorgegebenen Wert für die Viskosität verglichen werden.

## 2.5 Gültigkeitsbereich der Lattice-Boltzmann-Gleichung

Die LBG führt zu der Kontinuitäts- und der Navier-Stokes-Gleichung im Limes kleiner Knudsen- und Mach-Zahlen. Sieht man die Methode als ein numerisches Lösungsverfahren für die hydrodynamischen Gleichungen an, dann können somit nur Flüssigkeiten unter solchen Bedingungen simuliert werden. Darauf ist bei der Wahl der Anfangsbedingungen bzw. Stärke der Fluktuationen zu achten.

Nach Ordnungen abgeschätzt sind die folgenden Korrekturen gegeben:

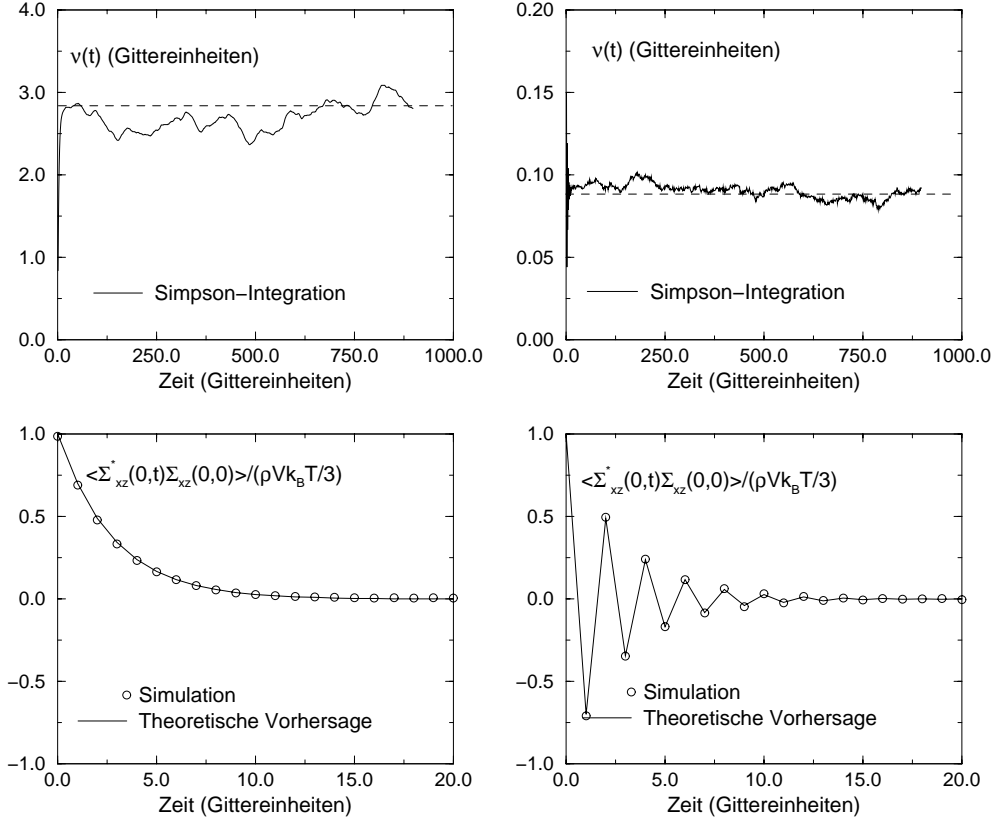
- Die Entwicklung der LBG bis zur zweiten Ordnung in  $\epsilon$  führt zu Korrekturen in den makroskopischen Gleichungen der Chapman-Enskog-Entwicklung. Da die niedrigste nicht-verschwindende Ordnung  $\epsilon^1$  ist ( $\epsilon^0$  verschwindet bei der Taylor-Entwicklung), sind die Korrekturen  $O(\epsilon^2)$  [44]. Die Reynolds-Zahl

$$Re = \frac{uL}{\nu} = M \frac{Lc_s}{\nu} \sim \frac{M}{\epsilon} \quad (2.157)$$

ist gleich dem Verhältnis von Mach-Zahl zu Knudsen-Zahl. Geht man daher von einer fest vorgegebenen Reynolds-Zahl aus, dann ist ein Fehler  $O(\epsilon^2)$  äquivalent zu einem Fehler  $O(M^2)$  [67].

- Die Vernachlässigung des  $\nabla u^3$ -Terms in der Chapman-Enskog-Entwicklung führt zu Korrekturen  $O(M^3)$ .
- Beim D3Q18-Modell werden Dichtegradienten vernachlässigt, d.h. es existieren dann Korrekturen der Größenordnung  $O(\frac{\Delta \rho}{\rho})$ . Diese Korrektur kann ganz allgemein mit der Mach-Zahl in Verbindung gebracht werden [38]: Es gilt

$$\Delta \rho = \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_s \Delta p \quad (2.158)$$



**Abbildung 2.2:** Autokorrelationsfunktion des  $xz$ -Anteils des fouriertransformierten fluktuierenden Spannungstensors (für  $k = 0$ ) als Funktion der Zeit (untere zwei Graphen) für  $\lambda = -0.3$  (links) und  $\lambda = -1.7$  (rechts). Die oberen zwei Graphen sind die Integrale über die Funktion, integriert nach der Simpson-Regel gemäß Gl. (2.156). Die gestrichelte Linie ist der Eingabewert für die Viskosität. Es wurden hier Gittereinheiten verwendet, d.h.  $a = 1.0$ ,  $h = 1.0$  und  $m = 1.0$ .

bei einer adiabatischen Druckänderung. Auf der rechten Seite steht gerade das Inverse der Schallgeschwindigkeit  $c_s^2 = (\partial p / \partial \rho)_S$ . Bei stationärer Strömung gilt außerdem  $\Delta p \sim \rho u^2$  (der Gleichgewichtsanteil des Spannungstensors muss verschwinden), so dass

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} \sim \frac{u^2}{c_s^2} = M^2. \quad (2.159)$$

Somit sind die Korrekturen von der Ordnung  $O(M^2)$ . Daher darf das zu simulierende Strömungsproblem nur zu kleinen Strömungsgeschwindigkeiten im Vergleich mit der Schallgeschwindigkeit  $c_s = \frac{a}{h} \frac{1}{\sqrt{3}}$  bzw.  $c_s = \frac{a}{h} \frac{1}{\sqrt{2}}$  (je nach Modell) führen. Eine andere Konsequenz ist, dass auch die Dichtegradienten bzw. -fluktuationen klein sein müssen. Die Simulationsparameter sowie Anfangs- und Randbedingungen müssen daher zu Strömungen führen, die im so genannten fast inkompressiblen Limes der Hydrodynamik liegen, um physikalische Resultate zu erhalten. Eine eingehendere Diskussion

dieses Limes und seines Zusammenhangs mit den inkompressiblen hydrodynamischen Gleichungen findet sich in Ref. [68, 69].

Im Fall der fluktuierenden Hydrodynamik lässt sich dies m.E. etwas aufweichen. Man kann lokal zwischen Gitterpunkten sehr starke Schwankungen zulassen. Die Relaxation in das Gleichgewicht sorgt dann für einen Abbau der so entstehenden hohen, aber sehr lokalen Spannungen, so dass auf großen Zeit- und Längenskalen hydrodynamisches Verhalten vorliegen sollte, solange die Stabilität gewährleistet ist. Da in dieser Arbeit nur die hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen Monomeren auf den Zeit- und Längenskalen der Polymerkette interessant ist, sollten eventuelle lokale Abweichungen von hydrodynamischem Verhalten durch Fluktuationen nicht entscheidend sein. Diese Philosophie wird auch für die Kopplung von Teilchen und Flüssigkeit verfolgt (s. Abschnitt 2.7). Letzten Endes bestätigt sich die Vorgehensweise durch die sehr gute Übereinstimmung von Ergebnissen mit denen einer reinen MD-Simulation (s. Kapitel 3).

Der zweite zu beachtende Limes – kleine Knudsen-Zahl – ist oben schon abgeschätzt worden. Dazu ist noch Folgendes hinzuzufügen: Es stellt sich die Frage, bis zu welcher Länge herunter hydrodynamisches Verhalten vorliegt. Die Analyse lässt sich am einfachsten für Modelle durchführen, die nur ein Subgitter benötigen, d.h. in zwei Dimensionen mit dem hexagonalen Gitter und in vier Dimensionen mit dem hyperkubisch-flächenzentrierten. Der Grund ist, dass bei nur einem Subgitter die Stoßmatrix konstant und zyklisch ist [23], so dass ihre explizite Form angegeben werden kann. Durch Spektralanalyse lässt sich dann feststellen, in welchem Wertebereich von  $\vec{k}$  das Regime der klassischen und verallgemeinerten Hydrodynamik vorliegt, und wann man nicht mehr von Hydrodynamik sprechen kann, d.h. wann die Knudsen-Zahl zu groß geworden ist.

Diese Analyse ist in Ref. [70] für Lattice-Boltzmann- und Lattice-BGK-Modelle in zwei und vier Dimensionen mit nur einem Subgitter durchgeführt worden. Das Ergebnis ist im Wesentlichen, dass der Gültigkeitsbereich der Hydrodynamik von dem Eigenwert  $\lambda$  (und  $\lambda_B$ , falls er unterschiedlich ist) abhängt. Man kann zwei Bereiche unterscheiden: Für  $|\lambda| < 1$  gilt klassische Hydrodynamik, wenn  $k \lesssim 1.0$  (verallgemeinerte Hydrodynamik wenn  $k \lesssim 2.0$ ), unabhängig von dem genauen Wert für  $\lambda$ . Für  $|\lambda| > 1$  nimmt der Gültigkeitsbereich stark mit zunehmendem  $|\lambda|$  ab. Beispielsweise ist klassische Hydrodynamik gültig bei  $\lambda = -1.3$ , wenn  $k \lesssim 0.3$  (verallgemeinerte Hydrodynamik, wenn  $k \lesssim 1.3$ ). Diese Aussagen sollten im Wesentlichen auch für das D3Q18-Modell gelten, weil es – zumindest im Prinzip – aus dem D4Q24-Modell durch Projektion auf drei Dimensionen hervorgeht.

Diese Bereiche sind praktisch unabhängig davon, ob das einfache BGK-Modell mit einer Relaxationszeit  $\tau$  verwendet wird, oder die kompliziertere Stoßmatrix  $L_{qipj}$ ; von diesem Gesichtspunkt aus bietet die volle Matrix keinen Vorteil [70]. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass in dem hier verwendeten Modell  $L_{qipj}$  im Gegensatz zu den Modellen mit nur einem Subgitter nicht konstant ist, sondern von  $\rho$  und  $\vec{j}$  abhängt, und in jedem Zeitschritt eine Projektion auf die hydrodynamische Hyperebene erfolgt (vgl. Abschnitt 2.3.6). Daher liefert dieses Modell vermutlich ein etwas besseres hydrodynamisches Verhalten. Zudem ist es denkbar, dass das Festlegen der Eigenwerte der kinetischen Moden auf  $-1$  bei Verwendung der vollen Matrix eine höhere Sta-

bilität liefert; allerdings ist eine systematische Untersuchung meines Wissens bisher nicht durchgeführt worden. Zudem ist im Rahmen der Chapman-Enskog-Entwicklung klar geworden, dass die Scher- und Volumenviskosität im Modell mit Ruheteilchen unabhängig voneinander über die Eigenwerte  $\lambda$  und  $\lambda_B$  festgelegt werden können, was bei einem BGK-Stoßoperator mit nur einer Relaxationszeit  $\tau$  nicht möglich ist. Daher ist es durchaus sinnvoll, die rechentechnisch etwas aufwändigere volle Matrix zu verwenden.

Darüber hinaus haben Vergleiche der LBG mit anderen numerischen Lösungsverfahren der hydrodynamischen Gleichungen wie finiten Differenzen oder Spektralmethode gezeigt, dass die Genauigkeit und Effizienz vergleichbar ist (z.B. Ref. [23, 24, 68, 71]).

## 2.6 Implementierung des D3Q18-Lattice-Boltzmann-Algorithmus

Für die Implementierung ist es zweckmäßig, das Einheitensystem zu verwenden, in dem  $a = 1$ ,  $h = 1$  und  $m = 1$  ist<sup>2</sup>. Die Lattice-Boltzmann-Gleichung lautet dann

$$n_i(\vec{r} + \vec{c}_i, t + 1) = n_i(\vec{r}, t) + \sum_j L_{ij} (n_j - n_j^{\text{eq}}) + n'_i, \quad (2.160)$$

wobei hier der Einfachheit halber nur ein Index  $i$  verwendet wird, da für die Implementierung die explizite Unterscheidung der Subgitter nicht nötig ist;  $i$  nummeriert somit sämtliche 18 Geschwindigkeitsvektoren.

### 2.6.1 Explizite Form der LBG

Für die Matrix  $L_{ij}$  werden – wie in Abschnitt 2.3.6 dargelegt – die Eigenwerte, die zu nicht-hydrodynamischen Moden gehören, auf  $-1$  gesetzt. Die rechte Seite der LBG (2.160) enthält dann nur noch Beiträge der hydrodynamischen Moden, d.h. kann als Linearkombination der 0. bis 2. Geschwindigkeitsmomente von  $\vec{c}_i$  geschrieben werden. Da zudem Masse und Impuls sowohl durch den Stoßterm erhalten bleiben müssen, Gl. (2.72), als auch durch den stochastischen Term, wird nur der Spannungstensor durch die rechte Seite verändert. Ist dessen Eingangswert durch  $\Pi_{\alpha\beta}$  gegeben, so hat er nach Anwendung der rechten Seite die Form

$$\Pi'_{\alpha\beta} = \Pi_{\alpha\beta}^{\text{eq}} + (1 + \lambda) (\overline{\Pi}_{\alpha\beta} - \overline{\Pi}_{\alpha\beta}^{\text{eq}}) + \frac{1}{3} (1 + \lambda_B) (\Pi_{\gamma\gamma} - \Pi_{\gamma\gamma}^{\text{eq}}) \delta_{\alpha\beta} + \sigma'_{\alpha\beta}. \quad (2.161)$$

Der Wert für  $\lambda_B$  sollte keine Rolle spielen, weil in dieser Arbeit nur Strömungen im inkompressiblen Limes simuliert werden sollen. Da das Modell wie gezeigt seine Gültigkeit bei stärkeren Dichtegradienten verliert, dürfen auch nur solche Strömungen simuliert

<sup>2</sup>In dem entwickelten Programm wird für die Eingabe-Parameter der Simulation durchgehend das Lennard-Jones-Einheitensystem verwendet, da dieses in Polymersimulationen mit Lennard-Jones-Potentialen üblich ist. Intern erfolgt dann eine Umrechnung auf das oben definierte Einheitensystem für die Simulationen des Lattice-Boltzmann-Teils. Im Programm muss dann nur in einer Routine – der Kopplung von Flüssigkeit und Polymer – eine ständige Einheitenumrechnung erfolgen.

werden. Um auf Grund von Fluktuationen dennoch auftretende Dichteschwankungen optimal zu dämpfen, wird  $\lambda_B = -1$  gesetzt, zudem verringert sich die Anzahl der Rechenoperationen bei dieser Wahl.

Zusammengefasst erfüllen die Besetzungszahlen  $n_i^f$  nach Anwendung des Stoßoperators und Addition der stochastischen Kraft folgende Bedingungen: Sie haben die Form eines Polynoms zweiten Grades in den Geschwindigkeiten (so wie die Gleichgewichtsverteilung); es müssen die Bedingungen  $\sum_i n_i^f = \rho$ ,  $\sum_i n_i^f \vec{c}_i = \vec{j}$  und  $\sum_i n_i^f \vec{c}_i \otimes \vec{c}_i = \overset{\leftrightarrow}{\Pi}'$  gelten;  $\overset{\leftrightarrow}{\Pi}'$  ist gegeben durch Gl. (2.161). Es gilt daher

$$n_i^f = A_i \rho + B_i \vec{j} \cdot \vec{c}_i + C_i \Pi'_{\gamma\gamma} + D_i \Pi'_{\alpha\beta} c_{i\alpha} c_{i\beta}. \quad (2.162)$$

Damit ist der Ablauf für das „Update“ eines Gitterpunktes bekannt: Zuerst berechnet man aus den vorhandenen  $n_i$  die Dichte  $\rho$ , den Strom  $\vec{j}$  sowie die Spannungstensoren  $\overset{\leftrightarrow}{\Pi}$  und  $\overset{\leftrightarrow}{\Pi}^{\text{eq}}$ . Danach berechnet man das Update des Spannungstensors gemäß Gl. (2.161) und verwendet dann Gl. (2.162) zur Berechnung der neuen  $n_i^f$ . Schließlich müssen die neuen Besetzungszahlen auf ihre neuen Gitterpunkte propagiert werden. Nur dieser letzte Schritt beeinflusst andere Gitterpunkte, d.h. sämtliche floating-point Operationen beziehen sich lokal auf einen Gitterpunkt. Diese Tatsache ist für die Parallelisierung nützlich.

Simuliert man bei kleinen Reynoldszahlen, ist der Trägheitsterm  $\rho \vec{u} \otimes \vec{u}$  vernachlässigbar klein. Der Algorithmus lässt sich dann weiter vereinfachen [24]: Der Gleichgewichtsspannungstensor besteht nur noch aus  $\rho c_s^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbb{1}}$ , der spurfreie Anteil ist Null. Dadurch gilt (unter Verwendung von  $\lambda_B = -1$ )

$$\Pi'_{\alpha\beta} = \rho c_s^2 \delta_{\alpha\beta} + (1 + \lambda) \overline{\Pi}_{\alpha\beta} + \sigma'_{\alpha\beta}. \quad (2.163)$$

Man erspart sich dadurch die Berechnung des  $\rho \vec{u} \otimes \vec{u}$ -Gleichgewichtsanteils des Spannungstensors in jedem Schritt. Die Simulationen in dieser Arbeit sind alle mit dieser Form der LBG durchgeführt worden.

Eine weitere Optimierung der Zahl der Rechenoperationen erhält man, wenn man bei  $\lambda = -1$  simuliert, weil dann der vorletzte Term in Gl. (2.163) herausfällt. Dies kann man prinzipiell auf drei Arten erreichen: Durch Anpassung der Parameter  $\nu$ ,  $a$  oder  $h$ , die nach Gl. (2.98) den Wert für  $\lambda$  festlegen. Die Viskosität  $\nu$  ist jedoch durch physikalische Aspekte festgelegt (z.B. Abbilden der Simulation auf vorhandene Ergebnisse), der Zeitschritt  $h$  der Flüssigkeit muss ein ganzzahliges Vielfaches des Zeitschrittes für die Simulation des Polymers sein, so dass dieser auch nicht frei gewählt werden kann. Es bleibt die Gitterlänge  $a$ , die jedoch ebenfalls bestimmten Beschränkungen unterliegt (s. Abschnitt 3.2.1), wobei sich herausstellt, dass  $a = 1.0$  (in LJ Einheiten) eine natürliche Wahl ist. Daher ist in dieser Arbeit von einer Optimierung dieser Art abgesehen worden.

Für die fluktuierende LBG muss die Matrix  $\sigma'_{\alpha\beta}$  erzeugt werden, die spurfrei und symmetrisch ist, und zudem im Mittel verschwindet. Die Korrelationen zwischen Matrixelementen sind durch Gl. (2.128) gegeben. Konkret liest man aus dieser Gleichung ab, dass alle unabhängigen Nebendiagonalelemente  $\sigma'_{xy}$ ,  $\sigma'_{xz}$  und  $\sigma'_{yz}$  keine Korrelationen



mit den anderen Elementen der Matrix aufweisen. Zudem gilt

$$\langle \sigma'_{xy} \sigma'_{xy} \rangle = \langle \sigma'_{xz} \sigma'_{xz} \rangle = \langle \sigma'_{yz} \sigma'_{yz} \rangle = A'. \quad (2.164)$$

Daher können einfach drei Zufallszahlen mit Varianz  $A'$  gezogen werden, um die Nebendiagonalelemente zu erzeugen. Für die Diagonalelemente gilt

$$\langle \sigma'_{xx} \sigma'_{xx} \rangle = \langle \sigma'_{yy} \sigma'_{yy} \rangle = \langle \sigma'_{zz} \sigma'_{zz} \rangle = \frac{4}{3}A', \quad (2.165)$$

und es bestehen Korrelationen gemäß

$$\langle \sigma'_{xx} \sigma'_{yy} \rangle = \langle \sigma'_{xx} \sigma'_{zz} \rangle = \langle \sigma'_{yy} \sigma'_{zz} \rangle = -\frac{2}{3}A'. \quad (2.166)$$

Diese Bedingungen und die Spurfreiheit können durch folgende Wahl erfüllt werden:

$$\sigma'_{xx} = \sqrt{2}r_1 - s, \quad \sigma'_{yy} = \sqrt{2}r_2 - s, \quad \sigma'_{zz} = \sqrt{2}r_3 - s, \quad (2.167)$$

wobei  $r_1$ ,  $r_2$  und  $r_3$  drei Zufallszahlen mit Varianz  $A'$  bezeichnen und  $s = \sqrt{2} \sum_{i=1}^3 r_i / 3$ .

Zur Generierung der Zufallszahlen wurden die Routinen `ran2` und `ran3` aus dem Buch von Press et al. [72] verwendet.

## 2.6.2 Technische Details und Benchmarks

Für den Kollisionsschritt geht man von einem Feld  $\mathbf{n}$  aus, das die Besetzungszahlen für einen bestimmten Gitterpunkt enthält. Folgende Optimierungen sind nun für den Kollisionsschritt sinnvoll:

- Es bietet sich an, die Geschwindigkeitsvektoren  $\vec{c}_i$  nicht in Form eines Arrays zu verwenden, sondern von ihrer Gestalt explizit Gebrauch zu machen. Dadurch kann man erreichen, dass z.B. bei der Berechnung der hydrodynamischen Felder  $\rho$ ,  $\vec{j}$  und  $\vec{\Pi}$  aus  $\mathbf{n}$  die Multiplikationen mit Null oder Eins nicht durchgeführt werden müssen.
- In gleicher Weise kann man mit Gl. (2.162) verfahren. Die Berechnung der Terme  $\vec{j} \cdot \vec{c}_i$  und  $\Pi'_{\alpha\beta} c_{i\alpha} c_{i\beta}$  wird so wesentlich beschleunigt.

Der Propagationsschritt erfordert das Kopieren von Besetzungszahlen auf benachbarte Gitterpunkte. Dabei sind die in dieser Arbeit verwendeten periodischen Randbedingungen zu berücksichtigen. Die besten Ergebnisse sind mit folgender Strategie erzielt worden: Man definiert ein Feld `next`, das für jede Geschwindigkeitsrichtung eines jeden Gitterpunktes den Index der Geschwindigkeitsrichtung des Gitterpunktes enthält, auf den die jeweilige Besetzungszahl propagiert wird. Dadurch schreibt sich die Propagation in C einfach als

```
for(i=0; i<gridpoints*gridpoints*gridpoints*n_veloc; i++){
    n_new[next[i]] = n[i];
}
```

Hierbei bezeichnet `n_veloc` die Anzahl der Geschwindigkeitsvektoren im realisierten Modell (hier: 18). Danach müssen nur noch die Zeiger auf `n_new` und `n` getauscht werden, damit beim nächsten Zeitschritt wieder mit `n` anstatt `n_new` gearbeitet werden kann. Es ist zu beachten, dass diese Strategie speicherintensiv ist, da zwei zusätzliche Felder (`n_new` und `next`) der Größe  $18L^3$  allokiert werden müssen. Für große Systeme (der trade-off ist von der Speicherkonfiguration des benutzten Rechners abhängig, s. Tabelle 2.2) ist daher eine andere Strategie von Vorteil: Man definiert ein so genanntes "Halo"-Gebiet, das in jeder Randfläche der Simulationsbox existiert und die Dicke von einem Gitterpunkt besitzt. Dadurch wird die Länge der Simulationsbox in jeder Raumrichtung um zwei erhöht. In das Halo-Gebiet kopiert man die periodischen Bilder der Besetzungszahlen, z.B. wird die Ebene  $x = 0$  auf die Halo-Ebene  $x = \text{gridpoints} + 1$  kopiert. Der Kollisionsschritt wird in der Halo-Region nicht durchgeführt, beim Propagationsschritt allerdings kann man die Halo-Region ausnutzen, um keine periodischen Randbedingungen mehr berücksichtigen zu müssen. Zugleich dient sie als ein Puffer, der es ermöglicht, dass Speicherplätze erst dann überschrieben werden, wenn die alten Werte nicht mehr benötigt werden. Zur Veranschaulichung der Implementierung geht man davon aus, dass im Speicher der Array `n` so angeordnet ist, dass beim Durchzählen des Indexes zuerst die Geschwindigkeitsvektoren, dann die x-Koordinaten, y-Koordinaten und schließlich die z-Koordinaten durchlaufen werden. Der Propagationsschritt wird nun in zwei Operationen unterteilt. Zuerst werden diejenigen Besetzungszahlen kopiert, die danach zu einem höheren Index führen, dann diejenigen, die zu einem niedrigeren führen.

```

tmpbegin = (xyzcube+gridsurface-gridbegin)*n_veloc;
for (l = tmpbegin;l>-1;l-=n_veloc){
/* top down for upgoing velocities */
  n[l+next_0] = n[l];      /* (1,0,0) */
  n[l+next_2] = n[l+2];   /* (0,1,0) */
  n[l+next_4] = n[l+4];   /* (0,0,1) */
  n[l+next_6] = n[l+6];   /* (1,1,0) */
  n[l+next_9] = n[l+9];   /* (-1,1,0) */
  n[l+next_10] = n[l+10]; /* (1,0,1) */
  n[l+next_13] = n[l+13]; /* (-1,0,1) */
  n[l+next_14] = n[l+14]; /* (0,1,1) */
  n[l+next_17] = n[l+17]; /* (0,-1,1) */
}

tmpbegin = gridbegin*n_veloc;
tmpend = (xyzcube+gridsurface)*n_veloc;
for (l=tmpbegin;l<tmpend;l+=n_veloc){
/* bottom up for downgoing velocities */
  n[l+next_1] = n[l+1];   /* (-1,0,0) */
  n[l+next_3] = n[l+3];   /* (0,-1,0) */
  n[l+next_5] = n[l+5];   /* (0,0,-1) */
  n[l+next_7] = n[l+7];   /* (-1,-1,0) */
}

```

```

n[l+next_8] = n[l+8]; /* (1,-1,0) */
n[l+next_11] = n[l+11]; /* (-1,0,-1) */
n[l+next_12] = n[l+12]; /* (1,0,-1) */
n[l+next_15] = n[l+15]; /* (0,-1,-1) */
n[l+next_16] = n[l+16]; /* (0,1,-1) */
}

```

Dabei bezeichnet  $xyzcube = xsize * ysize * zsize$  das Volumen der Simulationsbox ohne Halo-Gebiet,  $gridbegin = (xsize+2) * (ysize+2) + xsize + 2 + 1$  den Index, ab dem das wirkliche Rechengebiet beginnt und  $gridsurface$  die Zahl der Gitterpunkte des gesamten Halo-Gebietes. Vor dieser Prozedur müssen natürlich die Daten von den „realen“ Flächen auf das Halo-Gebiet kopiert werden.

Länge der Box $L$	Gitterpunkt-Updates (1/s)	
	Version 1	Version 2
8	$1.29 \times 10^6$	$7.70 \times 10^5$
16	$1.13 \times 10^6$	$7.49 \times 10^5$
32	$6.55 \times 10^5$	$6.79 \times 10^5$
64	$5.48 \times 10^5$	$5.71 \times 10^5$

**Tabelle 2.2:** Geschwindigkeit des LB-Algorithmus für zwei verschiedene Versionen in Abhängigkeit des Volumens der Simulationsbox  $L^3$ . Version 1 benutzt für den Propagationsschritt die im Text beschriebenen Felder `n_new` und `next`. Version 2 verwendet die Halo-Region. Die Geschwindigkeiten wurden auf einer COMPAQ Workstation erzielt, die einen ALPHA EV6 Prozessor, getaktet mit 667 MHz, sowie 512 MB Arbeitsspeicher besitzt.

Insgesamt werden so die beiden Felder `n_new` und `next` nicht benötigt, allerdings auf Kosten der zusätzlichen Halo-Regionen, die bei kubischer Simulationsbox das Volumen  $(gridpoints + 2)^3 - gridpoints^3$  besitzen. Diese Vorgehensweise hat noch einen weiteren Vorteil: Die Parallelisierung mittels Gebietsunterteilung lässt sich sehr einfach durchführen, da nur die Halo-Gebiete zwischen benachbarten Prozessoren ausgetauscht werden müssen (s. nächster Abschnitt). Die Geschwindigkeit des Algorithmus ist in Tabelle 2.2 für verschiedene Systemgrößen aufgelistet.

Man könnte prinzipiell auch daran denken, nicht die Werte der Besetzungszahlen zu kopieren, sondern nur Zeiger auf diese „umzubiegen“. Dadurch ergibt sich allerdings das Problem, dass eine Fragmentierung logisch zusammengehöriger Besetzungszahlen im Speicher vorliegt. Die Zahl der „Cache Misses“ steigt erheblich, was zu einem beträchtlichen Geschwindigkeitsverlust führen dürfte. Zudem ist es schwieriger, die Kommunikation bei der Parallelisierung durchzuführen.

### 2.6.3 Parallelisierung

Die Parallelisierung des Lattice-Boltzmann-Algorithmus ist unproblematisch. Auf jedem Gitterpunkt fällt die gleiche Zahl von Rechenoperationen an, so dass eine Gebietszer-

legung eine ideale Lastverteilung liefert. Zudem ist beim Propagationsschritt nur eine Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn des Gitterpunktes nötig, d.h. es müssen nur Kommunikationen mit diesen bei einer Gebietszerlegung berücksichtigt werden.

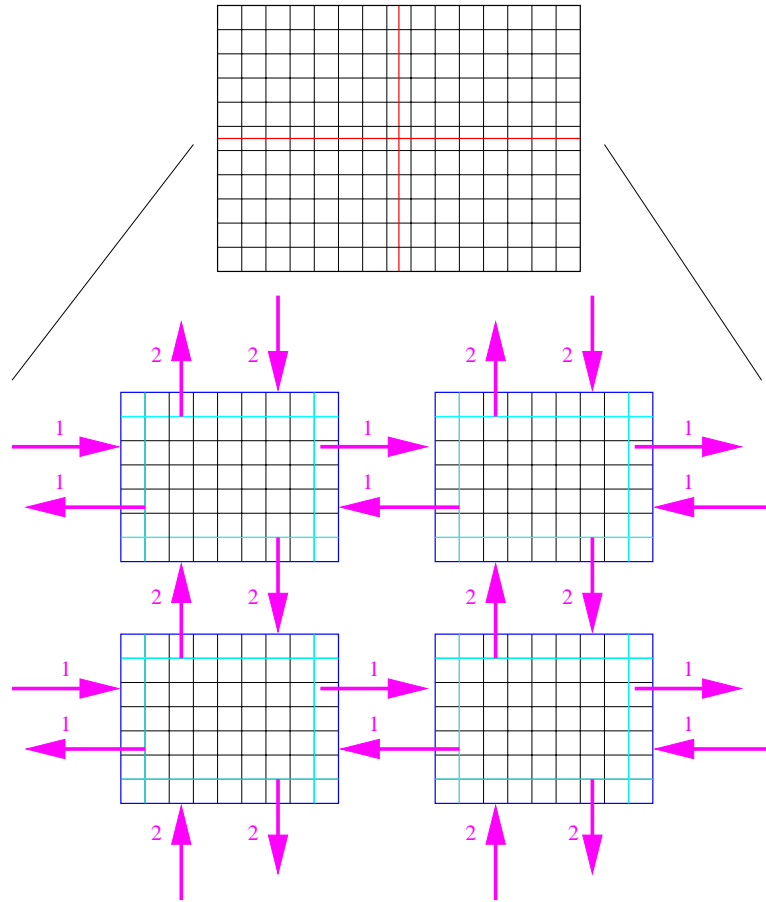
Konkret benutzt man die im vorigen Abschnitt erläuterte Halo-Region. Jedes Rechengebiet eines einzelnen Prozessors wird um diese Halo-Region erweitert. Nach jedem Kollisionsschritt werden die sechs Randebenen des Rechengebietes auf die Halo-Regionen der benachbarten Prozessoren kommuniziert. Dies ist schematisch in Abb. 2.3 für zwei Dimensionen dargestellt. Man beginnt etwa in  $z$ -Richtung, d.h. man kopiert die Ebene  $z = 1$  auf die Nachbarprozessoren in negativer  $z$ -Richtung, die dann auf diesen Prozessoren die Halo-Ebene  $z = \mathbf{zsize} + 2$  füllt. Danach wird die Ebene  $z = \mathbf{zsize}$  kopiert, sowie anschließend die beiden Randebenen in  $x$ - und  $y$ -Richtung nach dem selben Schema. Dabei ist wichtig, dass auch die Halo-Anteile der  $x$ - und  $y$ -Ebenen mitkopiert werden, d.h. dass z.B. eine  $x$ -Ebene die Fläche  $(\mathbf{ysize} + 2) \cdot (\mathbf{zsize} + 2)$  besitzt. Dadurch werden auch die Kanten und Ecken der Halo-Regionen mit den richtigen Werten besetzt, obwohl sie Informationen enthalten müssen, die von den über- und überübernächsten Nachbarn stammen.

Die Implementierung der Kommunikation ist unter Verwendung des „Message Passing Interface“-Standards [73, 74] durchgeführt worden, um eine Portabilität des Programms zu gewährleisten. Zunächst wird die Routine `MPI_Pack` verwendet, um eine Ebene lokal auf einen zusammenhängenden Speicherbereich zu kopieren. Dieser wird dann mittels der Routinen `MPI_Issend` bzw. `MPI_Irecv` auf den jeweiligen Prozessor gesendet bzw. vom jeweiligen Prozessor empfangen. Im Anschluss wird mit Hilfe von `MPI_Unpack` der empfangene zusammenhängende Speicherbereich so verteilt, dass die richtigen Besetzungszahlen in die gewünschten Stellen in der „Halo“-Region kopiert werden.

Die Skalierung des Lattice-Boltzmann-Algorithmus ist in Abb. 2.4 abzulesen. Wie erwartet ist die Skalierung über weite Strecken linear, für große Systeme erhält man auf Grund der verringerten Anzahl von Cache Misses sogar eine leicht superlineare Reduzierung der Rechenzeit bei wenigen Prozessoren. Das sehr kleine System mit  $10^3$  Gitterpunkten skaliert noch bis zu 4 Prozessoren sehr gut, erst ab 8 Prozessoren ist der Kommunikationsaufwand erheblich. Daraus lässt sich das Fazit ziehen, dass eine Skalierung ab etwa 250 Gitterpunkten pro Prozessor vorliegt.

## 2.7 Kopplung von Flüssigkeit und Polymeren

Das Ziel dieser Arbeit ist die Simulation von Polymeren in Lösung auf Basis eines Kugel-Feder-Modells unter Berücksichtigung der hydrodynamischen Wechselwirkung. Benutzt man die LBG für die numerische Lösung der hydrodynamischen Gleichungen, so ist ein zentraler Punkt die Kopplung dieser Methode an ein Kugel-Feder-Modell. Eine Möglichkeit wird im Folgenden vorgestellt; insbesondere die Effizienz eines solchen Kopplungsmechanismus ist dabei zu beachten. Zuerst soll aber kurz diskutiert werden, welche Methoden zur Simulation von Polymerdynamik bereits existieren und welche Vor- und Nachteile diese besitzen.



**Abbildung 2.3:** Veranschaulichung der Gebietszerlegung für die Parallelisierung. Die Kommunikation mit den Nachbarprozessoren wird nacheinander für jede Raumdimension (gekennzeichnet durch 1 bzw. 2) durchgeführt. Die dabei zu kopierenden Bereiche des Rechengebiets sind farblich gekennzeichnet.

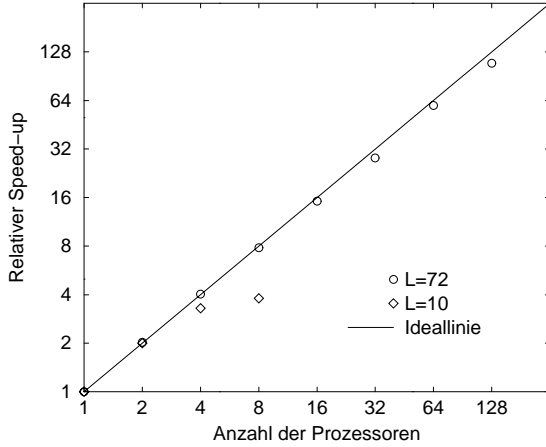
## 2.7.1 Kritische Analyse von Simulationen aus der Literatur

Im Prinzip sind drei Methoden verwendet worden, um Polymerketten in einer Flüssigkeit zu simulieren: Brownsche Dynamik, Molekulardynamik mit expliziten Lösungsmitteltelchen und „Dissipative Particle Dynamics“.

### 2.7.1.1 Brownsche Dynamik

Bei dieser Methode wird folgende Gleichung vom Langevin-Typ gelöst [19, 20, 75, 76], die sich aus der Smoluchowski-Gleichung für ein System wechselwirkender Teilchen ergibt:

$$\frac{d}{dt} \vec{R}_i = \sum_j \frac{\overleftrightarrow{D}_{ij} \cdot \vec{F}_j}{k_B T} + \nabla_j \cdot \overleftrightarrow{D}_{ij}(t) + \vec{f}_i(t) \quad (2.168)$$



**Abbildung 2.4:** Relativer Speed-up des Lattice-Boltzmann-Algorithmus für zwei verschiedene Systemgrößen auf einer CRAY T3E.

(Das exakte Aussehen dieser Gleichung ist von der Konvention für stochastische Differenziale abhängig, hier wurde die Ito-Formulierung gewählt [77].) Der Diffusionstensor  $\overleftrightarrow{D}_{ij}$  ist dabei die wesentliche Modellannahme der Simulation. Die stochastischen Verschiebungen  $\vec{f}_i(t)$  für verschiedene Teilchen sind im Allgemeinen nicht mehr statistisch unabhängig, vielmehr gilt

$$\langle \vec{f}_i(t) \otimes \vec{f}_j(t') \rangle = 2 \overleftrightarrow{D}_{ij} \delta(t - t'). \quad (2.169)$$

Der Diffusionstensor muss die hydrodynamische Wechselwirkung der Teilchen wiedergeben. Zumeist wird er über den Oseen-Tensor bestimmt, der sich aus der Lösung der stationären Stokes-Gleichung ergibt (s. Abschnitt 3.1.3), d.h.

$$\overleftrightarrow{D}_{ij} = \begin{cases} \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \overleftrightarrow{1} & (i = j) \\ \frac{k_B T}{8\pi\eta r_{ij}} \left( \overleftrightarrow{1} + \frac{\vec{r}_{ij} \otimes \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) & (i \neq j) \end{cases},$$

wobei  $\vec{r}_{ij}$  den Abstandsvektor zwischen Teilchen  $i$  und  $j$  bezeichnet. Die Hydrodynamik ist damit instantan voll ausgebreitet; das Lösungsmittel muss nicht mehr explizit simuliert werden.

Die Verwendung dieses Tensors hat jedoch einige Nachteile. Zu nennen sind: Das Auftreten von negativen Eigenwerten bei kleinen Teilchenabständen [78], die eine Regularisierung des Tensors erforderlich machen; die Beschränkung auf Zweiteilchen-Wechselwirkungen (eine Erweiterung ist rechenzeitaufwändig, aber möglich [79]); die Beschränkung auf die führende Ordnung einer Entwicklung des Zweiteilchen-Diffusionstensors nach Potenzen von  $r_{ij}^{-1}$ . Daher ist eine gewisse prinzipielle Skepsis gegenüber dieser Implementierung angebracht. Hinzu kommt, dass die Effizienz des Algorithmus bestimmt ist durch das für die numerische Integration erforderliche Wurzelziehen des Diffusionstensors, das wie  $O(N_{\text{tot}}^3)$  skaliert.<sup>3</sup> Daher ist dieser Algorithmus für große Teilchenzahlen unbrauchbar. Seine Bedeutung liegt vor allem darin, dass die

<sup>3</sup>Es existiert speziell für brownische Dynamik eine iterative Prozedur, die das explizite Wurzelziehen vermeidet. Diese skaliert wie  $O(N^2)$ ; jedoch ist die Genauigkeit von der Zahl  $z$  der Iterationsschritte abhängig, und der Rechenaufwand skaliert wie  $O(2^z)$  [80].

numerisch gelösten Langevin-Gleichungen exakt denjenigen entsprechen, die in analytischen Rechnungen verwendet werden. Daher können Annahmen gut überprüft werden, die bei der analytischen Lösung der Gleichungen gemacht werden müssen.

### 2.7.1.2 Molekulardynamik mit expliziten Lösungsmittelteilchen

Bei dieser Methode wird das Lösungsmittel über Teilchen modelliert, die wie die Monomere den Newton'schen Bewegungsgleichungen genügen. Dazu ist eine große Zahl solcher Teilchen erforderlich, um den Raum um die Ketten mit diesen zu füllen, da eine hohe Dichte der Flüssigkeit für die Simulation einer Flüssigkeit mit hoher Schmidt-Zahl erforderlich ist. Zudem ist ein sehr kleiner Zeitschritt für die Integration der Bewegungsgleichungen zu wählen, da ein mikrokanonisches Ensemble simuliert werden muss. Die Verwendung eines gewöhnlichen Langevin-Thermostaten ist nicht möglich, weil durch ihn die Impulserhaltung zerstört wird [81]. Dennoch sind solche Simulationen mit großem Erfolg für eine einzelne Kette im Lösungsmittel durchgeführt worden [9, 17, 78, 82]. Daher soll die in dieser Arbeit entwickelte Methode mit den Ergebnissen einer dieser Simulationen [9] verglichen werden.

### 2.7.1.3 Dissipative Particle Dynamics

Diese recht neue Methode [21, 22, 83–88] modelliert das Lösungsmittel auch über Teilchen. Allerdings sind zwei wesentliche Unterschiede zu einer herkömmlichen MD-Simulation vorhanden: Zum einen wirken stochastische und Reibungs-Kräfte zwischen Teilchenpaaren, und zwar in entgegengesetzter Richtung, so dass der Gesamtimpuls erhalten bleibt. Zum anderen werden sehr weiche Potentiale verwendet, i.A. wird in der Literatur eine linear vom Abstand eines Teilchenpaars abhängige Kraft benutzt. Für die stochastische und dissipative Kraft wird ebenfalls eine Abhängigkeit vom Teilchenabstand eingeführt. Die zu integrierenden Bewegungsgleichungen lauten dann (z.B. [84])

$$\frac{d\vec{P}_i}{dt} = \sum_j \vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^S \quad (2.170)$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{F}_{ij}^C &= a_{ij} (r_c - r_{ij}) \hat{r}_{ij} \\ \vec{F}_{ij}^D &= -\gamma (r_c - r_{ij})^2 (\vec{v}_{ij} \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij} \\ \langle \vec{F}_{ij}^S(t) \otimes \vec{F}_{kl}^S(t') \rangle &= 2\gamma k_B T (r_c - r_{ij})^2 \hat{r}_{ij} \otimes \hat{r}_{ij} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(t - t') \end{aligned} \quad (2.171)$$

für  $r_{ij} < r_c$ ; für größere Teilchenabstände sind alle Kräfte Null. Dabei bedeutet  $\hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$ . Die Konstanten  $a_{ij}, \gamma$  und  $r_c$  bestimmen die Stärke und Reichweite der Wechselwirkungen. Die Ito- und Stratonovich-Interpretationen sind in diesem Fall identisch, so dass keine Zweideutigkeiten in der letzten Gleichung auftreten können [85]. Eine Simulation einer Einzelkette im Lösungsmittel findet sich beispielsweise in Ref. [22, 89].

Die auf den ersten Blick unphysikalischen Kräfte werden damit begründet, dass ein weiches effektives Potential bei einer Mittelung über die Kurzzeitbewegung mehrerer mikroskopischer Flüssigkeitsteilchen und deren Zusammenfassung zu einem mesoskopischen

Teilchen (welches dann simuliert wird) entsteht [90]. Allerdings sind auf systematische Weise bisher keine expliziten Ausdrücke für das entstehende effektive Potential angegeben worden (vgl. etwa die Diskussion in Ref. [84] sowie den kürzlich veröffentlichten, vielversprechenden Ansatz von Flekkøy und Coveney [91]), daher müssen die oben angegebenen Potentiale als heuristisch angesehen werden. Vom praktischen Standpunkt aus betrachtet haben solche Potentiale den Vorteil, dass ein recht großer Zeitschritt verwendet werden kann, allerdings mit dem Nachteil, dass die Inkompressibilität nicht mehr gegeben ist und dadurch die Schmidt-Zahl von der Größenordnung Eins ist. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Kräfte geschwindigkeitsabhängig sind, so dass bei Verwendung des herkömmlichen Verlet-Integrators dessen Eigenschaften zum Teil zerstört werden [88]. Insbesondere die Zeitreversibilität und die Ordnung des Fehlers verändern sich gegenüber der Hamilton-Dynamik. Dadurch treten unerwünschte Phänomene wie beispielsweise eine vom Zeitschritt abhängige Temperatur und Viskosität auf [84]. Speziell für die Simulation von Polymeren ist zu beachten, dass eine Verwendung der weichen Potentiale auch für die Monomere eine Verschlaufung von Ketten verhindert, so dass etwa Polymerschmelzen nicht realistisch simuliert werden können [22]. Alle genannten Nachteile sind jedoch nicht von prinzipieller Natur, sondern technische Probleme.

### 2.7.2 Beschreibung des neuen Modells

Die beiden Bestandteile der in dieser Arbeit verwendeten Methode sind die Simulation der Flüssigkeit auf Ebene der Hydrodynamik über die Lattice-Boltzmann-Methode, sowie die Simulation des Polymers auf Ebene eines Kugel-Feder-Modells über Molekulardynamik. Der entscheidende Punkt ist dabei die Kopplung dieser beiden Verfahren. Ladd [24, 71] verwendet für die Simulation von kolloidalen Systemen eine Kopplung, die die Kolloide als harte Kugeln betrachtet. Die Kugeln werden dann über haftende Randbedingungen an der Oberfläche der Kugeln an die Flüssigkeit gekoppelt. Prinzipiell kann dieses Verfahren auch auf die Monomere der Polymerketten übertragen werden. In dieser Arbeit wird jedoch ein anderer Zugang verwendet, der sich folgendermaßen begründet: Die relevanten Zeit- und Längenskalen einer Polymerkette sind etwa die Rouse-Zeit und der Gyrationradius der Kette bzw. die analogen Skalen für nicht zu kurze Subketten. Daher genügt es, dass auf diesen Skalen eine hydrodynamische Beschreibung der Flüssigkeit möglich ist. Die mikroskopischen Details der Wechselwirkung sollten dann keine Rolle mehr spielen. Daraus zieht man zwei Konsequenzen:

- Zum einen ist die Ausdehnung der Monomere für die Wechselwirkung mit der Flüssigkeit unwichtig, d.h. ein Monomer kann für die Flüssigkeit als Punktteilchen betrachtet werden. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die "Oberfläche" eines Monomers durch das Gitter nicht aufgelöst werden muss.
- Zum anderen nutzt man aus, dass eine hydrodynamische Beschreibung einer Flüssigkeit auf (überraschend) kurzen Zeit- und Längenskalen gegeben ist [31], d.h. schon ab wenigen Teilchendurchmessern gilt. Daher sollte die Strömung um ein Monomer durch die Lösung der hydrodynamischen Gleichungen gegeben sein, sobald die Entfernung von diesem einige wenige Teilchendurchmesser beträgt. Somit kann das Lösungsmittel über die LBG simuliert werden, wenn sie auf dieser



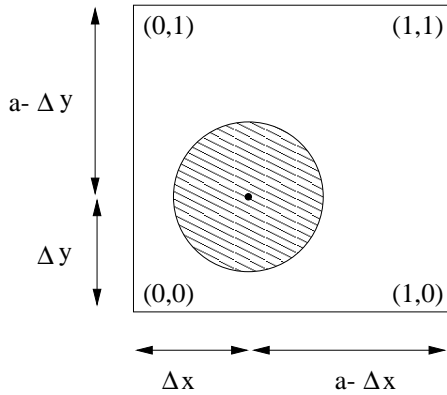
Längenskala ebenfalls hydrodynamisches Verhalten zeigt. Die in Abschnitt 2.5 beschriebene Evaluierung der Gültigkeit von Hydrodynamik ab etwa 3 – 5 Gitterabständen für die LBG erlaubt es daher, ein recht grobes Gitter mit einem Gitterabstand von der Ausdehnung eines Monomers zu verwenden. Ganz allgemein lässt sich sagen, dass zwei beliebige lokale Kopplungen äquivalent sind, wenn sie das gleiche Verhalten auf der Längenskala des mittleren Abstandes zweier Monomere zeigen, d.h. ein identisches hydrodynamisches Strömungsfeld verursachen.

### 2.7.2.1 Realisierung der Kopplung

Diese Überlegungen legen es nahe, folgenden Ansatz für die Kopplung eines Monomers mit seiner umgebenden Flüssigkeit zu machen [92]. In Analogie zum stokeschen Gesetz für eine Kugel in einer viskosen Flüssigkeit nimmt man an, dass die von der Flüssigkeit auf ein Monomer ausgeübte Kraft proportional zur Differenz von Monomergeschwindigkeit  $\vec{V}$  und Flüssigkeitgeschwindigkeit  $\vec{u}(\vec{R})$  am Ort des Monomers ist, d.h.

$$\vec{F}_{fl} = -\zeta_{\text{bare}} \left[ \vec{V} - \vec{u}(\vec{R}) \right]. \quad (2.172)$$

Dabei ist  $\zeta_{\text{bare}}$  die Proportionalitätskonstante, die im Weiteren als „nackter“ Reibungskoeffizient bezeichnet wird. Dieser Ansatz ist auch bei der Simulation von Teilchen-Sedimentation in einer Flüssigkeit verwendet worden [93].



**Abbildung 2.5:** Veranschaulichung der Größen, die für die Kopplung eines Monomers mit der LB-Flüssigkeit im Text definiert werden. Man beachte, dass die Ausdehnung des Monomers nur der Übersichtlichkeit halber eingezeichnet ist; für die Kopplung ist das Monomer ein Punktteilchen.

Da die Strömungsgeschwindigkeit nur auf den diskreten Gitterpunkten der Simulation berechnet wird, die Monomere sich jedoch im gesamten Raum befinden können, ist es nötig, mittels Interpolation die Geschwindigkeit  $\vec{u}(\vec{R})$  am Ort des Monomers zu berechnen. In dieser Arbeit wird eine einfache lineare Interpolation verwendet, die die Gitterpunkte auf der Elementarzelle berücksichtigt, die das jeweilige Monomer enthält. Bezeichnet man die relative Position des Monomers in dieser Zelle mit  $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ , mit dem Ursprung in der linken, unteren, vorderen Ecke (siehe Abb. 2.5 für eine Skizze in zwei Dimensionen), so definiert man

$$\begin{aligned} \delta_{(0,0,0)} &= (1 - \Delta x/a)(1 - \Delta y/a)(1 - \Delta z/a), \\ \delta_{(1,0,0)} &= \Delta x/a \cdot (1 - \Delta y/a)(1 - \Delta z/a), \end{aligned} \quad (2.173)$$

etc. Die Formel für die Interpolation lautet dann

$$\vec{u}(\vec{R}, t) = \sum_{\vec{r} \in \text{ng}} \delta_{\vec{r}} \vec{u}(\vec{r}, t), \quad (2.174)$$

wobei ng die Menge der Gitterpunkte auf der betrachteten Elementarzelle bezeichnen soll.

Um den Impuls von Flüssigkeit und Monomer zu erhalten, muss die entgegengesetzte Kraft  $-\vec{F}_{fl}$  auf die Flüssigkeit in dieser Zelle wirken. Man beachte, dass damit die Wechselwirkung rein lokal ist. Die Kraftdichte  $-\vec{F}_{fl}/a^3$ , die der Flüssigkeit übertragen wird, führt zu einem Transfer von Impulsdichte pro MD-Zeitschritt  $\Delta t$  in Höhe von

$$-\vec{F}_{fl}/a^3 = \frac{\Delta \vec{j}}{\Delta t} = \sum_{i, \vec{r} \in \text{ng}} \Delta n_i(\vec{r}, t) \vec{c}_i \frac{m}{a^2 h \Delta t}. \quad (2.175)$$

Die letzte Gleichung muss für die Änderung in der Besetzungszahl  $\Delta n_i$  der Gitterpunkte erfüllt sein, damit die Impulsdichte  $\Delta \vec{j}$  übertragen wird. Außerdem muss die Massenerhaltung in der Flüssigkeit während der Kopplung gewährleistet sein, d.h.

$$\sum_{i, \vec{r} \in \text{ng}} \Delta n_i(\vec{r}, t) = 0. \quad (2.176)$$

Die Art und Weise, wie die jeweiligen  $\Delta n_i$  berechnet werden können, ist nicht eindeutig. Zwei verschiedene Methoden wurden in dieser Arbeit verwendet:

- (a) Die erste Methode verändert nur genau ein  $n_i$  pro Raumdimension auf einem Gitterpunkt. Die konkrete Realisierung lässt sich am Besten an einem Beispiel erläutern. Dazu betrachtet man die  $x$ -Komponente  $\Delta j_x$  und die Besetzungszahlen der Gitterpunkte  $(0, 0, 0)$  und  $(1, 0, 0)$ . Diese verändert man gemäß

$$\Delta n_x^{(0,0,0)} = -\Delta n_{-x}^{(1,0,0)} = \frac{1}{2} \Delta j_x \frac{a^3 h}{m a} \left(1 - \frac{\Delta y}{a}\right) \left(1 - \frac{\Delta z}{a}\right), \quad (2.177)$$

wobei der Index  $x$  in  $\Delta n_x$  der Geschwindigkeit  $\vec{c}_i = (1, 0, 0)$  entspricht, analog  $-x$  für  $\vec{c}_i = (-1, 0, 0)$ . Die anderen Gitterpunkte werden in analoger Weise verändert, wobei nur die Terme  $\left(1 - \frac{\Delta y}{a}\right)$  und  $\left(1 - \frac{\Delta z}{a}\right)$  entsprechend angepasst werden. Ebenso verfährt man anschließend für die anderen Raumrichtungen.

- (b) Eine Prozedur, die etwas einsichtiger ist, ergibt sich aus folgender Argumentation: Für gegebene hydrodynamische Felder  $\rho(\vec{r}, t)$  und  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  auf einem Gitterpunkt kann die Gleichgewichtsverteilung gemäß Gl. (2.26) (konsistenterweise unter Vernachlässigung des nichtlinearen Terms für die hier vorliegenden kleinen Reynolds-Zahlen) bestimmt werden. Die Änderung der Gleichgewichtsverteilung in den Punkten  $\vec{r} \in \text{ng}$  auf Grund der Anwesenheit des Monomers kann daher berechnet werden:  $\rho$  bleibt erhalten, und  $\vec{j} \rightarrow \vec{j} + \delta_{\vec{r}} \Delta \vec{j}$ . Dabei ist  $\delta_{\vec{r}}$  der Anteil (2.173) der gesamten Impulsdichteänderung  $\Delta \vec{j}$ , der auf den betrachteten Gitterpunkt

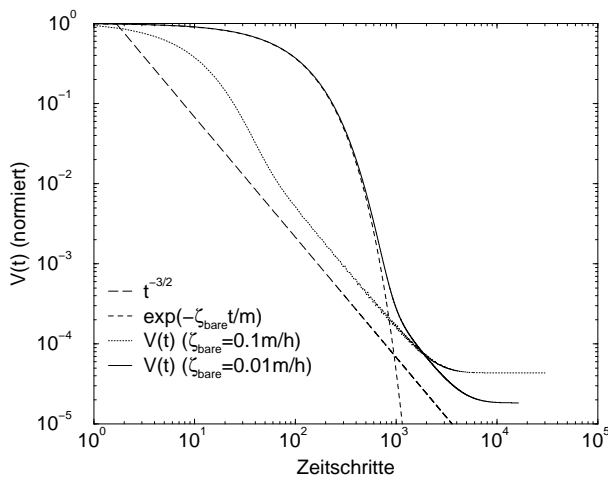
entfällt. Damit führt die Forderung, dass  $n_i - n_i^{\text{eq}}$  unverändert bleiben soll, auf die Gleichung

$$\Delta n_i(\vec{r}) = \frac{a^3 h}{m a} B_q \delta_{\vec{r}} \Delta \vec{j} \cdot \vec{c}_i, \quad (2.178)$$

Eine systematische Ableitung, wie man externe Kräfte in die LBG einbezieht, ausgehend von der kontinuierlichen Boltzmann-Gleichung, findet sich in Ref. [94]. In dieser Arbeit wird auch der Fehler, der sich bei einer Implementierung externer Kräfte in der LBG gemäß Gl. (2.178) ergibt, auf  $O(h)$  berechnet. Zudem wird ein nur mit einem  $O(h^2)$ -Fehler behafteter Algorithmus angegeben, der allerdings numerisch aufwändiger zu berechnen ist. Für die hier verfolgten Ziele ist diese Verbesserung des Algorithmus jedoch nicht relevant: Die eben beschriebene Kopplung ist lokal und erfüllt die Impulserhaltung, so dass die hydrodynamische Wechselwirkung auf korrekte Weise aufgebaut wird.

An dieser Stelle sind einige Bemerkungen zu machen:

- Es gibt a priori keinen Zusammenhang zwischen dem MD-Zeitschritt  $\Delta t$  und dem LB-Zeitschritt  $h$ . Da in verdünnten Polymerlösungen die Berechnung der Flüssigkeit viel aufwändiger ist als die der Monomere, muss das Ziel sein, den LB-Zeitschritt möglichst groß zu wählen. In den Simulationen in dieser Arbeit wird dieser Sachverhalt ausgenutzt, wodurch sich eine wesentliche Reduzierung der Rechenzeit ergibt.
- Die hier beschriebene Kopplung ist dissipativ. Daher bleibt die Energie bei der Kopplung nicht erhalten; eine Simulation des mikrokanonischen Ensembles ist nicht möglich. In dieser Arbeit werden daher Nichtgleichgewichts-Simulationen oder Simulationen im kanonischen Ensemble durchgeführt. Die für letzteres nötige Kopplung unter Einbeziehung von Fluktuationen wird in Abschnitt 2.7.2.3 beschrieben.

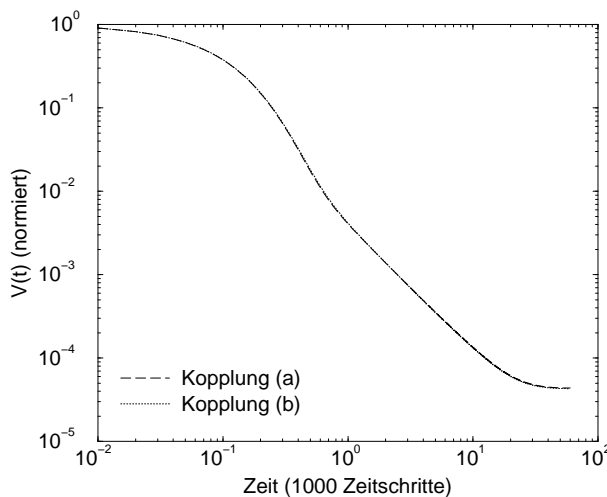


**Abbildung 2.6:** Relaxation eines bei  $t = 0$  angestoßenen Monomers unter Verwendung von Kopplung(a). Das erwartete asymptotische Verhalten ist in der Abbildung mit eingezeichnet. Die Länge der kubischen Simulationsbox beträgt  $L = 20$  für den größeren Reibungskoeffizienten,  $L = 40$  für den kleineren.

### 2.7.2.2 Technische Details und numerische Tests

Zur Integration des MD-Teils wird der „Velocity-Verlet“-Integrator verwendet [10–12]. Das Update der Flüssigkeit wurde folgendermaßen darin eingebaut: Die Berechnung der Kraft zwischen Flüssigkeit und Monomeren wird in jedem MD-Zeitschritt ein Mal durchgeführt, und zwar an der Stelle, an der auch die Kraftberechnung auf Grund der Polymerpotentiale erfolgt. Dabei werden auch die  $n_i$  verändert, und damit auch die  $\bar{u}$ -Werte, die in die Kopplung eingehen. Nach einer Zeit  $h$  werden der Kollisions- und Propagationsschritt der LBG durchgeführt. Dieses Verfahren hat einen (kleinen) Nachteil: Die Kraft auf ein Monomer, die bspw. zum Zeitpunkt  $t = 0.5\Delta t$  berechnet wird, wird beim Velocity-Verlet Integrator in zwei Halbschritten benutzt, um die Geschwindigkeit zu integrieren, und zwar bei  $t = 0.5\Delta t$  und bei  $t = \Delta t$ . Das bedeutet, dass der Impulsübertrag bei  $t = 0.5\Delta t$  zum Zeitpunkt  $t = \Delta t$  (bzw. immer bei ganzzahligen Vielfachen des Zeitschritts) noch nicht vollständig auf das Monomer übertragen worden ist. Dadurch ist der Gesamtimpuls des Systems bei ganzzahligen Vielfachen des Zeitschritts nicht zeitlich konstant, sondern nur bei Zeiten  $h + 0.5\Delta t, 2h + 0.5\Delta t, \dots$

Zur Beschleunigung der Kraftberechnung für den Polymerteil der Simulation wurden die Standardverfahren benutzt, die es erlauben, die Abstandsberechnung bei kurzreichweitigen Kräften nicht immer für alle Teilchenpaare durchführen zu müssen. Konkret wurde eine Kombination des Link Cell-Algorithmus und einer Verlet-Liste implementiert, wie sie etwa in den Standardwerken zur Molekulardynamik [11, 12] beschrieben ist. Dadurch ist die Kraftberechnung bei den in dieser Arbeit verwendeten Monomerdichten nicht der geschwindigkeitsbestimmende Teil der Simulation. Vielmehr dominiert bei den verwendeten Monomerkonzentrationen die Berechnung der Flüssigkeit den Rechenzeitbedarf. Bei sehr hohen Dichten überwiegt dann der Aufwand für die Berechnung der Kopplung von Teilchen und Flüssigkeit.



**Abbildung 2.7:** Relaxation eines bei  $t = 0$  angestoßenen Monomers. Vergleich von Kopplung(a) und (b).

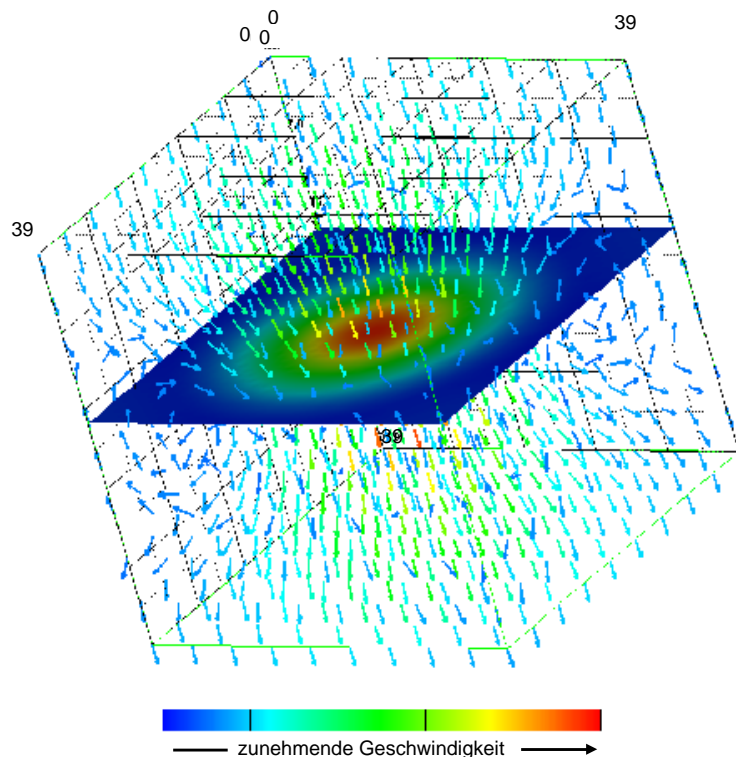
Die beiden im letzten Abschnitt beschriebenen Kopplungen sollen nun anhand des einfachsten denkbaren Experiments untersucht werden: Der Relaxation eines Monomers, das zur Zeit  $t = 0$  eine Anfangsgeschwindigkeit  $V_x$  in x-Richtung erhält und sich danach frei in der Flüssigkeit bewegt. Die Anfangsgeschwindigkeit der Flüssigkeit sei dabei

überall gleich Null. Das zu erwartende Verhalten für die Monomergeschwindigkeit ist Folgendes: Zu Beginn wird ein exponentieller Abfall  $V_x(t) \propto \exp(-\zeta_{\text{bare}}t/m)$  erwartet. Das asymptotische Verhalten für lange Zeiten ergibt sich aus der Hydrodynamik; man erwartet das so genannte „long-time-tail“ Regime, d.h.  $V_x(t) \propto t^{-3/2}$  [31, 64]. Diese Erwartungen werden in der Simulation bestätigt, wie sich anhand der Abbildung 2.6 (Kopplung a) für zwei unterschiedliche  $\zeta_{\text{bare}}$  ablesen lässt. Beide Rechnungen sind mit  $\Delta t = h$  durchgeführt worden, sowie gleicher Masse von Monomer und Flüssigkeitsteilchen  $m = M = 1.0$ ,  $\rho = 0.85m/a^3$ ,  $\lambda = -1.75$  und  $a = 1.0$ . Man erkennt, dass der Übergang um so früher erfolgt, je höher der Reibungskoeffizient ist. Ein Vergleich zwischen Kopplung (a) und (b) für  $\zeta_{\text{bare}} = 0.01m/h$ ,  $\lambda = -1.97$ ,  $2.0m = M = 1.0$  sowie obigen Werten für die anderen Parameter findet sich in Abb. 2.7. Es zeigt sich, dass beide Kopplungen nur vernachlässigbare Unterschiede aufweisen. Schließlich sollte man anmerken, dass die Funktion  $V_x(t)$  nicht auf Null abfällt, da die Simulation mit periodischen Randbedingungen in einer endlichen Box der Größe  $L$  durchgeführt worden ist. Dadurch ist wegen der Gesamtimpulserhaltung nach vollständiger Relaxation eine von Null verschiedene Geschwindigkeit gegeben, mit der sich Flüssigkeit und Monomer gemeinsam bewegen.

Zur Veranschaulichung des „long-time-tail“-Verhaltens ist für Kopplung (a) eine Visualisierung des Strömungsfeldes in Abbildung 2.8 zu sehen. Man erkennt deutlich die geschlossenen Stromlinien, die dazu führen, dass das Monomer durch das von ihm verursachte Strömungsfeld „angeschoben“ wird. Dies ist die anschauliche Erklärung des langsamen Abfalls der Geschwindigkeit in diesem Zeitbereich (für eine eingehendere Diskussion sei auf Ref. [11, 66] verwiesen.)

Die Ergebnisse zweier weiterer solcher Relaxationsexperimente sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Die Parameter der Simulationen sind dabei wie folgt gewählt: Da hier Ergebnisse unterschiedlicher  $h$  miteinander verglichen werden sollen, ist die Angabe der Zeit in Vielfachen eines Zeitschrittes keine sinnvolle Wahl mehr. Man führt daher ein absolute Zeiteinheit  $\tau_0$  ein (die an die in Kapitel 3 verwendete typische Zeit eines Lennard-Jones-Einheitensystems angelehnt ist), und messen Zeiten in Vielfachen von  $\tau_0$ . Es gilt  $\nu = 2.8a^2/\tau_0$ , die weiteren Parameter sind wie oben.

In der Abbildung 2.9 ist Folgendes am Algorithmus modifiziert: Zum Einen ist der Zeitschritt für die LBG  $h = 0.005\tau_0$  während  $\Delta t = 0.001\tau_0$ , ein Verhältnis das auch bei der Simulation von flexiblen Polymerketten in Kapitel 3 verwendet wird. Zum Anderen ergibt sich die zweite Kurve aus der zusätzlichen Vereinfachung der Kopplung, wenn die Strömungsgeschwindigkeit auf den Gitterpunkten nur einmal nach jedem LB-Zeitschritt aus den  $n_i$  berechnet wird, und dann unverändert bis zum nächsten LB-Zeitschritt für die Kopplung verwendet wird, obwohl sich die  $n_i$  auf den Gitterpunkten auf Grund der Kopplung während des MD-Teils verändern. Dies hat den Vorteil, dass man nicht bei jedem MD-Zeitschritt die aktuellen Strömungsgeschwindigkeiten berechnen muss, was insbesondere auf Grund der dazu erforderlichen Kommunikation zwischen Prozessoren bei der parallelen Version des Programms eine erhebliche Zeitersparnis bedeutet. Die Abbildung 2.9 zeigt, dass die Abweichungen in den Ergebnissen auf Grund dieser beiden Abänderungen des Algorithmus vernachlässigbar sind.

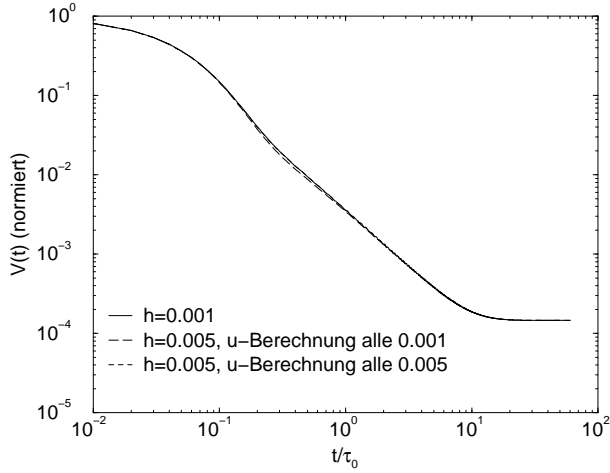


**Abbildung 2.8:** Visualisierung des Strömungsfeldes um ein Monomer im Bereich des „long time tail“. Das Monomer befindet sich etwa in der Mitte der eingezeichneten Konturfläche. Die Farbskala gibt den Betrag der Geschwindigkeit wieder, die Einheiten sind dabei willkürlich.

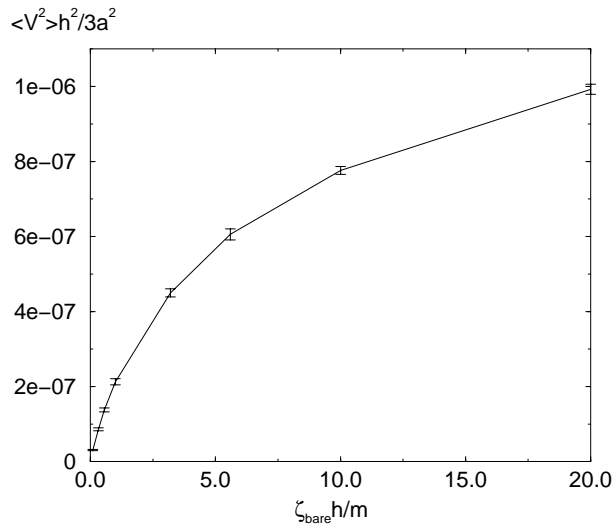
### 2.7.2.3 Kopplung mit Fluktuationen

In der Theorie der fluktuierenden Hydrodynamik werden Teilchen i.A. als harte Kugeln modelliert [24, 64], die über haftende Randbedingungen an die Flüssigkeit gekoppelt werden. In diesem Fall müssen die Fluktuationen lediglich in der Navier-Stokes-Gleichung berücksichtigt werden. Das Fluktuations-Dissipations-Theorem ist dann erfüllt [64] und wurde in Simulationen verifiziert [71]. In der in dieser Arbeit benutzten dissipativen Kopplung (2.172) über einen Reibungsterm verletzt man mit dieser Vorgehensweise jedoch das Fluktuations-Dissipations-Theorem. Dies lässt sich leicht durch eine entsprechende Simulation belegen: In Abb. 2.10 ist die gemessene Geschwindigkeit des Teilchens  $k_B T = M \langle V^2 \rangle / 3$  in Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten  $\zeta_{\text{bare}}$  aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Temperatur nicht wohldefiniert ist, sondern vom Reibungskoeffizienten abhängt. Daher ist der Ansatz (2.172) zu modifizieren, wenn Fluktuationen simuliert werden sollen.

Im Anhang A.2 wird gezeigt, dass folgende Gleichungen für ein Teilchen in einer Flüssig-



**Abbildung 2.9:** Relaxation eines bei  $t = 0$  angestoßenen Monomers unter Verwendung von Kopplung (b). Abhängigkeit der Ergebnisse vom Zeitschritt der LBG  $h$  sowie der Häufigkeit des Updates der Strömungsgeschwindigkeit  $\vec{u}$ .



**Abbildung 2.10:** Gemessene „Temperatur“ eines Teilchens in einer fluktuierenden Flüssigkeit, wenn keine Fluktuationen in den Bewegungsgleichungen des Teilchens hinzu addiert werden.

keit das Fluktuations-Dissipations-Theorem erfüllen:

$$\frac{d}{dt} \vec{R} = \frac{\vec{P}}{M} \quad (2.179)$$

$$\frac{d}{dt} \vec{P} = \vec{F} - \frac{\zeta}{M} (\vec{P} - M\vec{u}(\vec{R})) + \vec{f} \quad (2.180)$$

$$\begin{aligned} \partial_t \tilde{u}(\vec{k}, \lambda) &= -\nu k^2 \tilde{u}(\vec{k}, \lambda) + \gamma(\vec{k}, \lambda) \\ &+ \frac{1}{\rho V} \left[ \frac{\zeta}{M} (\vec{P} - M\vec{u}(\vec{R})) - \vec{f} \right] \cdot \vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \end{aligned} \quad (2.181)$$

Die ersten beiden Gleichungen sind gerade die Langevin-Gleichungen eines brownischen Teilchens, d.h. mit Reibung  $\zeta$  und stochastischer Kraft  $\vec{f}$ . Die letzte Gleichung ist die Fouriertransformation der inkompressiblen linearen fluktuierenden Navier-Stokes-Gleichung. Dabei erfüllen die stochastischen Terme  $\vec{f}$  und  $\gamma$  die Relationen für das

ungekoppelte System;

$$\langle f_\alpha(t)f_\beta(t') \rangle = 2k_B T \zeta \delta(t-t') \delta_{\alpha\beta} \quad (2.182)$$

$$\langle \gamma_\lambda^*(\vec{k}, t) \gamma_\mu(\vec{q}, t') \rangle = 2 \frac{k_B T}{\rho V} \nu k^2 \delta_{\vec{k}\vec{q}} \delta_{\lambda\mu} \delta(t-t'). \quad (2.183)$$

Die erlaubten Werte für  $\vec{k}$  sind  $\vec{k} = \vec{n}2\pi/L$ , wobei jede Komponente von  $\vec{n}$  alle ganzen Zahlen durchlaufen kann.  $\vec{e}_\lambda$  ( $\lambda = 1, 2$ ) bezeichnet die zwei zueinander senkrechten Einheitsvektoren senkrecht zu  $\vec{k}$ . Der fundamentale Unterschied zu der Ankopplung eines Teilchens über haftende Randbedingungen ist, dass Fluktuationen direkt auf das Teilchen gegeben werden, und dieser Beitrag auch in der Gleichung für die Flüssigkeit vorhanden ist. Reibungs- und stochastische Kraft auf das Teilchen werden also so behandelt wie der deterministische Anteil  $\vec{F}$ .

Die Übertragung auf die Simulationemethode ist nun analog, d.h. der stochastische Term  $\vec{f}$  wird zu der Kraft  $\vec{F}$  aus Gleichung (2.172) addiert und somit auch auf die Flüssigkeit übertragen. Man beachte, dass damit die Impulserhaltung des Systems Flüssigkeit-Monomer gewährleistet ist. Im Fall eines diskreten MD-Zeitschrittes gilt für das zweite Moment von  $\vec{f}$

$$\langle f_\alpha(t)f_\beta(t') \rangle = \frac{2k_B T}{\Delta t} \zeta \delta_{tt'} \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.184)$$

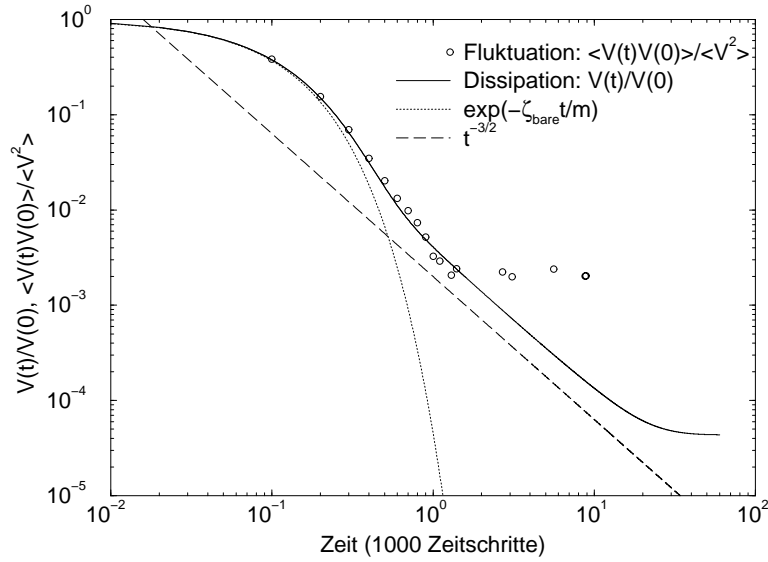
Die fluktuierende Hydrodynamik wird wie in Abschnitt 2.4 mit der LBG simuliert. Damit ist die Simulation eine diskrete Version der Gleichungen (2.179–2.183). Es sei angemerkt, dass der überdämpfte Limes von (2.179–2.183) in der analytischen Theorie von Polymerlösungen verwendet wird [95–97].

Die Gültigkeit des Fluktuations-Dissipations-Theorems kann mit einer Simulation überprüft werden. Dazu berechnet man die Autokorrelationsfunktion der Geschwindigkeit eines Monomers in einer Gleichgewichtssimulation mit Fluktuationen. Diese Funktion muss nach der linearen Antworttheorie mit der Geschwindigkeitrelaxation eines angestoßenen Teilchens (s. Abschnitt 2.7.2.1) übereinstimmen. Abbildung 2.11 zeigt diesen Sachverhalt für die Kopplung (b).

#### 2.7.2.4 Parallelisierung

Die parallele Version des entwickelten Programms arbeitet mit einer Datenreplikation für die Monomere. Darunter versteht man, dass alle Prozessoren alle Koordinaten der Monomere im Arbeitsspeicher halten. Unter dieser Voraussetzung kann man die Kopplung von Flüssigkeit und Monomer ohne Kommunikationsaufwand immer auf dem Prozessor berechnen, der die dafür benötigten Gitterpunkte der Flüssigkeitssimulation verwaltet. Zudem kann die Kraftberechnung für die Polymerpotentiale auf die einzelnen Prozessoren aufgeteilt werden. Der Nachteil der Datenreplikation ist, dass die so auf den einzelnen Prozessoren berechneten (Teil-)Kräfte aufsummiert werden müssen, um die gesamten Kräfte auf die Monomere auf allen Prozessoren zu erhalten, so dass der Integrationsschritt durchgeführt werden kann. Eine Gebietszerlegung auch für die Monomere würde dies vermeiden, da dann lediglich die Koordinaten von Monomeren

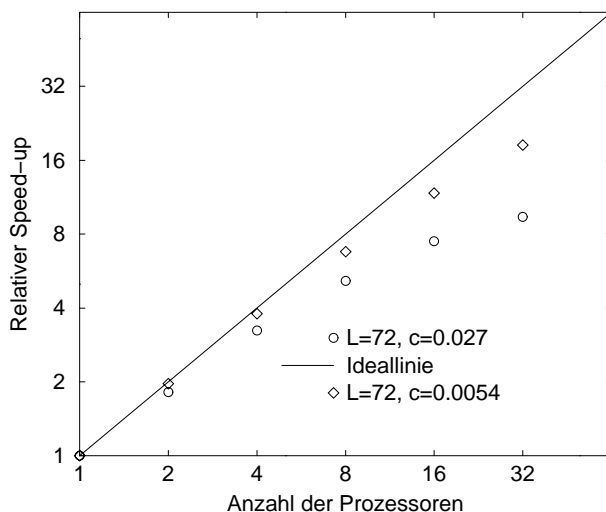




**Abbildung 2.11:** Relaxation eines bei  $t = 0$  angestoßenen Monomers unter Verwendung von Kopplung(b) für  $\zeta_{\text{bare}} = 0.01m/h$ ,  $\lambda = -1.96$ . Im Vergleich dazu die Autokorrelationsfunktion  $\langle V(t)V(0) \rangle / \langle V^2 \rangle$  bei einer Gleichgewichtssimulation mit Fluktuationen unter sonst gleichen Bedingungen. Das Zusammenfallen der beiden Kurven bestätigt das Fluktuations-Dissipations-Theorem.

zwischen benachbarten Prozessoren ausgetauscht werden müssen [13]. Allerdings ergibt sich sowohl bei der Datenreplikation, als auch bei der Gebietszerlegung ein weiteres Problem: Die Dichteschwankungen der Monomere sind in verdünnten Systemen sehr hoch, so dass, wenn die Berechnung der Kopplung zwischen Monomeren und Flüssigkeit auf dem Prozessor durchgeführt wird, der bei Gebietszerlegung das Monomer enthält, keine ideale Lastverteilung vorliegt – die Anzahl der auf jedem Prozessor zu berechnenden Kopplungen schwankt. Es zeigt sich, dass dies die Skalierbarkeit des Algorithmus (zumindest bei der hier implementierten Datenreplikation-Methode) begrenzt. Dazu ist in Abb. 2.12 der relative Speed-up für zwei repräsentative Systeme ( $L = 72a$ , 10000 Monomere und  $L = 72a$ , 2000 Monomere) aufgetragen. Man erkennt, dass ab etwa 32 Prozessoren bei der Konzentration  $c = 0.027$  (in LJ-Einheiten) die mangelnde Lastverteilung dominierend für die Geschwindigkeit ist, bei  $c = 0.0054$  ist die Skalierung schon um einiges besser. Für extrem kleine Dichten, für die der Aufwand für die Kopplung vernachlässigbar ist, wird die Skalierung dann durch die Kommunikation bei der Aufsummierung der Teilkräfte beschränkt.

Prinzipiell bieten sich zwei Auswege an, um die Skalierung zu verbessern: Zum Einen können die Besetzungszahlen der Gitterpunkte, die für die Kopplung benötigt werden, so auf andere Prozessoren verteilt werden, dass im Endeffekt jeder Prozessor die gleiche Anzahl von Kopplungen zwischen Monomer und Flüssigkeit berechnet (Beispiel: Prozessor 1 berechnet die Kopplung für die Monomere 1-10, Prozessor 2 für 11-20, etc). Der Kommunikationsaufwand ist dabei allerdings erheblich: Pro Kopplung werden die 18 Besetzungszahlen von den 8 Nachbar-Gitterpunkten des Monomers benötigt, d.h.



**Abbildung 2.12:** Relativer Speed-up des D3Q18 Lattice-Boltzmann-Algorithmus für zwei verschiedene Monomerkonzentrationen  $c$  bei  $L = 72$  auf einer CRAY T3E.

144 Fließkommazahlen. Diese müssen für jeden MD-Zeitschritt zumeist auf einen anderen Prozessor kommuniziert werden. Daher ist es fraglich, ob diese Strategie erfolgreich ist. Zum Anderen kann die Gebietszerlegung für die Flüssigkeit dynamisch angepasst werden, d.h. die Volumina, die auf jedem Prozessor berechnet werden, sind nicht alle gleich groß und nicht zeitlich konstant. Eine ideale Lastverteilung würde sich dann ergeben, wenn die Summe aus dem Aufwand für die Berechnung der Flüssigkeit und der Berechnung der Kopplung mit den Monomeren in den einzelnen Volumina für alle Prozessoren gleich ist. Die letzte Variante ist sicherlich die effektivste, allerdings auch die bei weitem aufwändigste, was den Programmieraufwand angeht.

### 2.7.2.5 Zusammenhang zwischen nacktem und effektivem Reibungskoeffizient

Der nackte Reibungskoeffizient  $\zeta_{\text{bare}}$  ist bisher ein freier Parameter der Simulation. Für einen Vergleich mit anderen Simulationen oder mit Experimenten ist es nötig,  $\zeta_{\text{bare}}$  auf Grund von deren Ergebnissen festzulegen.

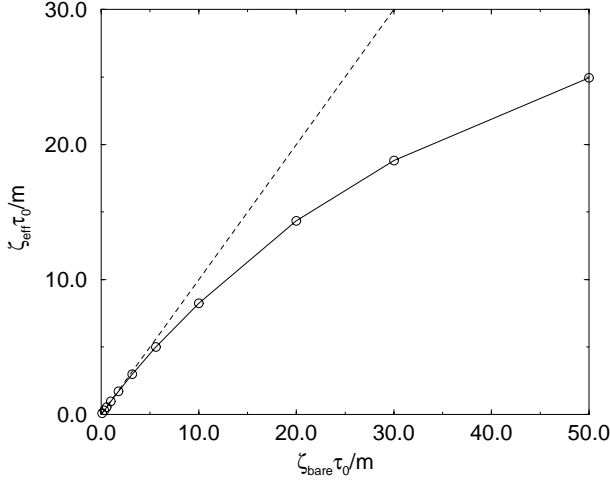
Die Einstein-Relation

$$D_0 = \frac{k_B T}{\zeta_{\text{eff}}} \quad (2.185)$$

stellt einen Zusammenhang zwischen der Diffusionskonstante  $D_0$  eines Teilchens und dessen Reibungskoeffizient  $\zeta_{\text{eff}}$  her, der im Folgenden effektiver Reibungskoeffizient genannt werden soll. Dieser ist von  $\zeta_{\text{bare}}$  zu unterscheiden, dem Parameter, der die Stärke der Kopplung zwischen Teilchen und Flüssigkeit nach Gl. (2.172) widerspiegelt. Auf Grund der hydrodynamischen Selbstwechselwirkung gilt  $\zeta_{\text{eff}} < \zeta_{\text{bare}}$ ; das Teilchen wird durch sein eigenes Strömungsfeld “angeschoben”, wie in Abb. 2.8 ersichtlich.

Dies lässt sich durch Simulationen an einem einzelnen Monomer quantifizieren: Man misst den Diffusionskoeffizienten  $D_0$  über die Green-Kubo-Relation [66]

$$D_0 = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{V}(t) \cdot \vec{V}(0) \rangle dt. \quad (2.186)$$



**Abbildung 2.13:** Zusammenhang zwischen effektivem und nacktem Reibungskoeffizienten eines Monomers. Simulation bei einer Dichte von  $\rho = 0.85m/a^3$ ,  $a = 1.0$  und  $\lambda = -1.75$  für Kopplung (b).  $\tau_0$  ist die „absolute“ Zeiteinheit, die im Zusammenhang mit Abb. 2.9 eingeführt wurde.

Am Effektivsten ist es, den Integranden über Relaxationssimulationen eines angestoßenen Teilchens zu gewinnen, da man dann mit nur einer Simulation den vollen Integranden bestimmen kann, ohne mitteln zu müssen. Führt man Simulationen für mehrere verschiedene nackte Reibungskoeffizienten durch, erhält man eine Kurve, die die Abhängigkeit des effektiven vom nackten Reibungskoeffizienten wiedergibt. Eine solcher Graph ist in Abb. 2.13 dargestellt. Da sich der effektive Reibungskoeffizient eines Teilchens bspw. in Molekulardynamik-Simulationen leicht messen lässt, kann somit eine Übereinstimmung der effektiven Reibungskoeffizienten in beiden Simulationen erreicht werden, indem der freie Parameter  $\zeta_{\text{bare}}$  entsprechend festgelegt wird. Stimmen auch die Viskosität und die Dichte der Flüssigkeit in beiden Simulationen überein, dann muss das Strömungsfeld auf großen Längenskalen (auf denen Hydrodynamik gilt, d.h. größer als einige Gitterabstände) das gleiche sein, so dass beide Simulationen dieselbe hydrodynamische Wechselwirkung aufweisen. Diese Tatsache wird in Kapitel 3 benutzt, um Simulationsergebnisse einer Einzelkette miteinander zu vergleichen.

Der Zusammenhang zwischen effektivem und nacktem Reibungskoeffizienten lässt sich auch anhand einer einfachen analytischen Betrachtung herstellen: Man betrachte dazu ein Teilchen, dass mit einer konstanten Geschwindigkeit  $\vec{V}$  durch eine Flüssigkeit gezogen wird. Die dazu benötigte externe Kraft  $\vec{F}$  erfüllt in der Simulation gemäß Gl. (2.172)

$$\vec{V} = \frac{1}{\zeta_{\text{bare}}} \vec{F} + \vec{u}_{\text{av}}, \quad (2.187)$$

wobei  $\vec{u}_{\text{av}}$  die über die nächsten Gitter-Nachbarn des Teilchens gemittelte Geschwindigkeit bezeichnen soll, wie sie in dem Interpolationsschritt bestimmt wird. In guter Näherung wird das Geschwindigkeitsfeld durch den Oseen-Tensor beschrieben, d.h.

$$\vec{u} = \frac{1}{8\pi\eta r} \left( \overset{\leftrightarrow}{1} + \hat{r} \otimes \hat{r} \right) \vec{F}, \quad (2.188)$$

wobei  $r$  der Abstand vom Teilchen ist. Daher sollte die gemittelte Geschwindigkeit  $\vec{u}_{\text{av}}$

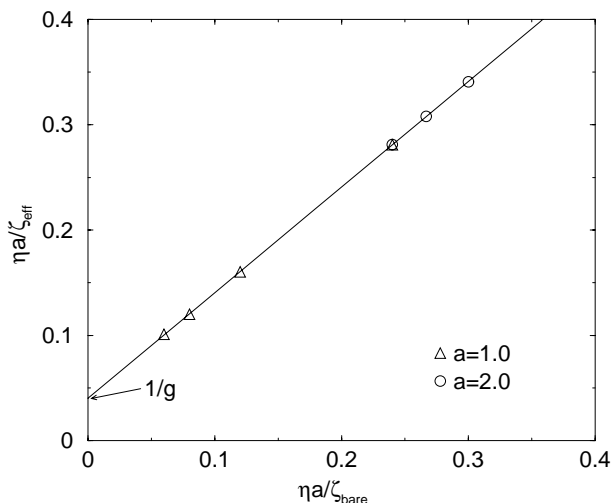
im Fall der hier vorliegenden Mittelung bei einem (ungefähren) Abstand  $a$  vom Teilchen

$$\vec{u}_{\text{av}} = \frac{1}{g\eta a} \vec{F} \quad (2.189)$$

erfüllen, mit der unbekannt numerischen Konstante  $g$ , die von den Details der Geometrie und der Interpolationsprozedur abhängt. Zum Beispiel gilt für eine sphärische Mittelung bei einem Abstand  $d$   $\vec{u}_{\text{av}} = \vec{F}/6\pi\eta d$ , woraus man direkt das stokesche Gesetz ablesen kann. Setzt man (2.189) in (2.187) ein und benutzt  $\zeta_{\text{eff}} \vec{V} = \vec{F}$ , so ergibt sich

$$\frac{1}{\zeta_{\text{eff}}} = \frac{1}{\zeta_{\text{bare}}} + \frac{1}{g\eta a}, \quad (2.190)$$

d.h. die Mobilität eines Teilchens ist schlicht die Summe aus der nackten Mobilität und eines hydrodynamischen, Stokes-artigen Beitrags, wobei die Gitterdiskretisierung dazu dient, den effektiven Stokes-Radius des Teilchens festzulegen. Dieser Zusammenhang lässt sich dadurch bestätigen, dass man mehrere Simulationen bei verschiedenen nackten Reibungskonstanten  $\zeta_{\text{bare}}$  und Gitterkonstanten  $a$  durchführt. Das Resultat ist in Abb. 2.14 wiedergegeben, in der  $\eta a/\zeta_{\text{eff}}$  als Funktion von  $\eta a/\zeta_{\text{bare}}$  aufgetragen ist. Die Übereinstimmung ist bemerkenswert gut. Der Parameter  $g$  wird damit zu  $g \approx 25$  bestimmt, ein Wert, der universell für die Methode bei gegebenem Gitter ist.



**Abbildung 2.14:** Zusammenhang zwischen effektivem und nacktem Reibungskoeffizienten eines Monomers bei verschiedenen nackten Reibungskoeffizienten  $\zeta_{\text{bare}}$  und Gitterkonstanten  $a$  in Datenkollapsdarstellung. Simulation mit Kopplung (b) bei einer Dichte von  $\rho = 0,85m/a^3$ ,  $m = 2M = 1,0$ ,  $\nu = 2,8a^2/h$ .

Die Gitterkonstante  $a$  tritt daher nicht nur als ein Parameter auf, der bestimmt, wie fein die Diskretisierung der hydrodynamischen Gleichungen ist, sondern hat die zusätzliche Bedeutung eines effektiven Stokes-Radius. Aus diesem Grund kann  $a$  nicht beliebig variiert werden: Eine zu kleine Gitterkonstante würde zu einer unphysikalisch hohen Teilchenmobilität führen, selbst wenn  $\zeta_{\text{bare}}$  sehr hoch ist. Dieser Sachverhalt unterscheidet die Methode von gewöhnlichen numerischen Verfahren zur Lösung der hydrodynamischen Gleichungen, bei denen die Lösung systematisch mit feinerer Diskretisierung genauer wird. Man kann dies als den Preis ansehen, den man dafür zahlt, dass das einfache und schnell zu berechnende Konzept eines Punktteilchens eingeführt worden ist, das strikt gesprochen unphysikalisch ist. Außerdem sollte angemerkt werden,

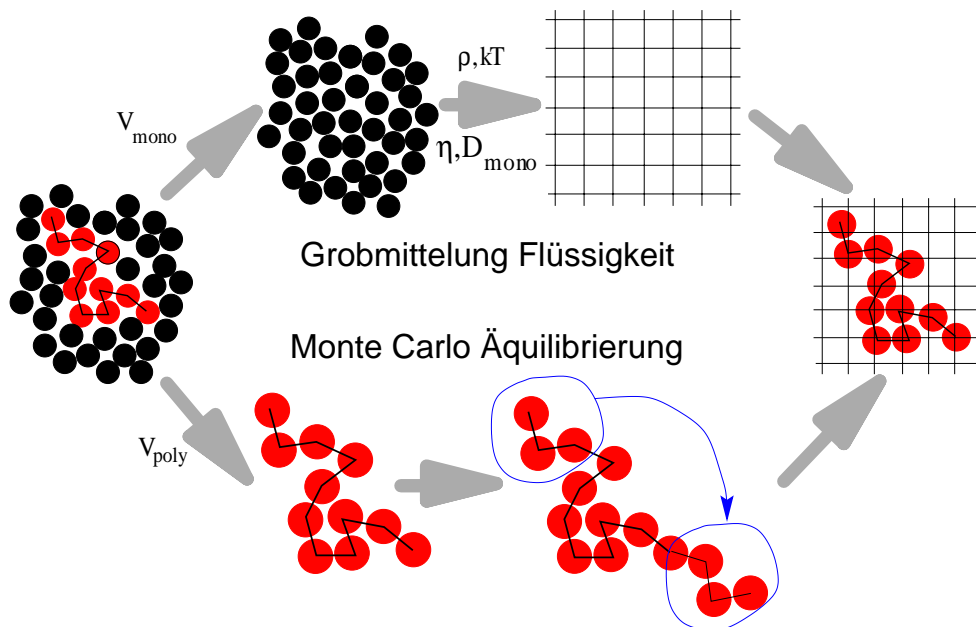
dass  $\zeta_{\text{bare}}$  den Grad der Kopplung an das Strömungsfeld wiedergibt. Für kleine  $\zeta_{\text{bare}}$  gilt  $\zeta_{\text{bare}} \approx \zeta_{\text{eff}}$ , während für große  $\zeta_{\text{bare}}$  der Stokes-Anteil dominiert, d.h.  $\zeta_{\text{eff}} \approx g\eta a$ . Es sollte klar geworden sein, dass  $\zeta_{\text{bare}}$  keine physikalische Bedeutung hat, die Physik steckt im effektiven Reibungskoeffizienten. Dieser muss auch bei einem Vergleich mit anderen Simulationen/Experimenten übereinstimmen, wobei man Gl. (2.190) benutzt.

### 2.7.2.6 Zusammenfassung der Methode

Die im letzten Abschnitt vorgestellte Methode hat folgende Vorteile:

- Die Kopplung der Flüssigkeit an ein Monomer geschieht rein lokal mit den nächsten Gitternachbarn. Werden zudem noch kurzreichweitige Wechselwirkungspotentiale zwischen den Monomeren verwendet, dann skaliert die Methode linear mit der Zahl der Monomere.
- Das Konzept, den Volumenausschluss zwischen Monomer und Flüssigkeit zu vernachlässigen, d.h. die Monomere für die Flüssigkeit als Punktteilchen zu betrachten, erlaubt es, ein relativ grobes Gitter für die LBG zu verwenden. Eine m.E. vernünftige Wahl ist, den Gitterabstand  $a$  so zu wählen, dass zwei Monomere gerade noch aufgelöst werden können, d.h.  $a \approx b \approx d$  wobei  $b$  die Bindungslänge und  $d$  den „Durchmesser“ eines Monomers bezeichnet.
- Alle physikalischen Parameter der Methode ( $\rho$ ,  $k_B T$ ,  $\eta$ ,  $\zeta_{\text{eff}}$  (bzw.  $\zeta_{\text{bare}}$ ), sowie die Potentiale  $V_{\text{poly}}$  der Monomer-Monomer-Wechselwirkung) können aus den Ergebnissen einer MD-Simulation mit expliziten Lösungsmittelteilchen bestimmt werden. Die Verwendung der Hydrodynamik anstatt expliziter Teilchen kann als eine Grobmittelung der Flüssigkeit angesehen werden, bei der die lokale Struktur derselben verloren geht. Es wird sich in Kapitel 3 zeigen, dass diese Tatsache einen Zeitschritt für die Simulation der Flüssigkeit erlaubt, der in CPU-Zeit-Einheiten um etwa einen Faktor 20 größer ist als bei MD, während der Gitterabstand in etwa dem Abstand zweier Flüssigkeitsteilchen bei MD entspricht. Die Grobmittelung erfolgt also in der Zeit, nicht im Raum.
- Die Verwendung einer rein dynamischen Kopplung von Flüssigkeit und Monomer führt dazu, dass die Kettenstatistik durch die Anwesenheit der Flüssigkeit nicht verändert wird. Bei der Modellierung der Flüssigkeit über Teilchen ist dies nicht der Fall; die Wechselwirkungspotentiale stehen in ihrer Gesamtheit in der Boltzmann-Verteilung des Gleichgewichtszustandes. Dies führt zu einem effektiven Potential für die Polymere, das sich von dem nackten Wechselwirkungspotential unterscheidet. Da man bei der Untersuchung des Skalenverhaltens der Polymere an diesen nicht-universellen Effekten i.A. nicht interessiert ist, bietet die neue Methode folgenden Vorteil: Da das Lösungsmittel die Kettenstatistik nicht beeinflusst, kann die Äquilibration der Polymere ohne Kopplung an die Flüssigkeit durchgeführt werden. Dazu können bspw. Monte-Carlo-Schritte sehr effektiv verwendet werden, so dass sich ein erheblicher Geschwindigkeitszuwachs für die Äquilibration ergibt. Dies wird in den weiteren Kapiteln ausgenutzt.

Die wesentlichen Vorteile sind noch einmal in dem Schaubild 2.15 aufgezeigt.



**Abbildung 2.15:** Schematische Darstellung der Vorteile der Methode.

Das Konzept, die Monomere in Bezug auf die Flüssigkeit als Punktteilchen anzusehen, hat allerdings auch einige Nachteile:

- Es ist fraglich, ob sich die Teilchendichte des Gesamtsystems additiv aus der Dichte der Monomere und der Flüssigkeit zusammensetzt. Solange erstere sehr klein im Vergleich zu letzterer ist (verdünnte Systeme), sollte dies jedoch kein Problem darstellen. Für dichtere Systeme ist die Dichte, die in der LBG steht, eher als die Gesamtdichte des Systems anzusehen. Die anschauliche Begründung dafür ist, dass in der Methode das Monomer für die LB-Flüssigkeit keine Ausdehnung besitzt, in der Realität die Hydrodynamik aber weiterhin in einem dichten System abläuft. Die Dichte der Polymeren wird gewissermaßen mit in diejenige Dichte aufgenommen, die für die Hydrodynamik von Bedeutung ist.
- Lokale Packungseffekte zwischen Flüssigkeit und Polymeren existieren in der vorliegenden Form der Methode nicht.
- Der hydrostatische Druck der Flüssigkeit ist für die Monomere nicht vorhanden. Eine Erweiterung des Modells um Wechselwirkungspotentiale zwischen Monomer und Flüssigkeit könnte dieses Manko beheben.

## 3 Flexible Einzelkette

In diesem Kapitel werden Ergebnisse von Computer-Simulationen einer einzelnen Polymerkette im Lösungsmittel präsentiert. Dabei werden vor allem die folgenden Aspekte näher diskutiert:

- Überprüfung analytischer Theorien dieses Systems: Es stellt sich dabei heraus, dass die Zimm-Theorie [4, 28] die Dynamik des Systems quantitativ richtig beschreibt, wenn „Finite-Size“-Effekte mit in Betracht gezogen werden. Dieses Erkenntnis ist bereits mit reiner Molekulardynamik, d.h. unter Verwendung expliziter Lösungsmittelpartikelchen, gewonnen worden [9, 17, 78]. Einige neue Aspekte – insbesondere die Durchführung der Rouse-Moden-Analyse – werden hier jedoch vorgestellt.
- Vergleich der im vorigen Kapitel beschriebenen Simulationsmethode mit einer Simulation des gleichen Systems mittels reiner Molekulardynamik (MD) [9]: Es zeigt sich, dass die neue Methode um mehr als eine Größenordnung weniger CPU-Zeit benötigt, ohne dass wesentliche Unterschiede in den Ergebnissen vorhanden sind.

Nach einer kurzen Einleitung wird in Abschnitt 3.1 die zum weiteren Verständnis notwendige Theorie dargelegt, in Abschnitt 3.2 folgt die Analyse der Simulationsdaten. In Abschnitt 3.3 werden die Resultate mit denen für die reine MD-Simulation verglichen. Die Ergebnisse dieses Kapitels sind zu einem großen Teil bereits vom Autor publiziert worden [98].

### 3.1 Abriss der Theorie einer Einzelkette im Lösungsmittel

Das Verhalten einer flexiblen Einzelkette von Monomeren ist von fundamentaler Bedeutung für die Polymerphysik, da ihr Verständnis die Basis für die Analyse praktisch aller komplizierterer Polymersysteme auf mesoskopischer Skala ist [3, 4]. Vernachlässigt man die hydrodynamische Wechselwirkung und die Volumenausschluss-Wechselwirkung, so ist das Problem analytisch exakt lösbar (Rouse-Modell). Die Berücksichtigung einer oder beider Wechselwirkungen macht es schon unmöglich, ohne Näherungen zu arbeiten. Daraus ergibt sich die wesentliche Motivation für Computer-Simulationen von Einzelketten: Analytische Theorien dieser Systeme beruhen auf zum Teil unkontrollierbaren Annahmen, die durch eine Simulation detailliert überprüft werden können.

### 3.1.1 Statische Größen

Die statischen Eigenschaften einer Kette aus  $N$  Monomeren sind durch den Exponenten  $\nu$  charakterisiert, der z.B. das Skalenverhalten für den End-zu-End-Abstand

$$\langle R_e^2 \rangle = \left\langle \left( \vec{R}_N - \vec{R}_1 \right)^2 \right\rangle \propto N^{2\nu} \quad (3.1)$$

einer Einzelkette in Abhängigkeit von  $N$  widerspiegelt.  $\nu$  ist von der Volumenausschluss-Wechselwirkung abhängig. Ohne sie erhält man exakt  $\nu = 0.5$  (Irrflug-Verhalten, im Folgenden mit RW (engl. „Random Walk“) abgekürzt), mit ihr erhält man  $\nu \approx 0.588$  für drei Dimensionen (selbstausschließender Irrflug, im Folgenden mit SAW (engl. „Self Avoiding Walk“) abgekürzt). Dieser Wert ergibt sich aus Renormierungsgruppen-Rechnungen und ist durch Monte-Carlo-Simulationen bestätigt worden [99]. Das gleiche Skalenverhalten gilt für den Gyrationradius

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \sum_{ij} \langle r_{ij}^2 \rangle, \quad (3.2)$$

mit  $\vec{r}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$ .

Eine weitere wichtige statische Größe ist der Strukturfaktor (auch Streufaktor genannt)

$$S(k) = N^{-1} \sum_{ij} \left\langle \exp \left( i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij} \right) \right\rangle = N^{-1} \sum_{ij} \left\langle \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \right\rangle, \quad (3.3)$$

der in Streuexperimenten gemessen wird (z.B. [5, 100]). Im Skalenbereich  $R_g^{-1} \ll k \ll a_0^{-1}$  ( $a_0$  bezeichne eine mikroskopische Länge von der Größenordnung einer Bindungslänge) gilt

$$S(k) \propto k^{-1/\nu}. \quad (3.4)$$

Man sollte allerdings beachten, dass alle diese Relationen exakt nur für asymptotisch große  $N$  und kleine Monomerausdehnungen gelten. Diese Tatsache wird in Abschnitt 3.3 eine wichtige Rolle spielen.

### 3.1.2 Grundgleichungen zur Beschreibung der Dynamik

Neben der Dynamik, die sich auf Grund der direkten Wechselwirkung der Monomere über die Potentiale ergibt, ist insbesondere bei verdünnten Polymerlösungen der Einfluss des Lösungsmittels zu beachten. Die Dynamik der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel wird i.a. unter der Annahme modelliert, dass die Relaxationsprozesse im Lösungsmittel viel schneller sind als die der schnellsten Freiheitsgrade der Polymerkonformationen auf der mesoskopischen Skala des Kugel-Feder-Modells. Es bleiben dann nur die Korrelationen in der Bewegung der Monomere auf Grund der hydrodynamischen Wechselwirkung, die über den Impulstransport durch das Lösungsmittel entsteht. Im



einfachsten Fall wird diese vernachlässigt, ebenso wie die Impulsrelaxation der Monomere, so dass sich Gleichungen vom Langevin-Typ ergeben,

$$\frac{d\vec{R}_i(t)}{dt} = \zeta^{-1} \left( -\frac{\partial V}{\partial \vec{R}_i} + \vec{f} \right), \quad (3.5)$$

wobei die stochastische Kraft  $\vec{f}$  die Fluktuations-Dissipations-Relation (2.183) erfüllt. Dies ist die Gleichung eines Systems von brownischen Teilchen, bei der der Einfluss des Lösungsmittels nur noch durch den stochastischen Anteil gegeben ist.

Die hydrodynamische Wechselwirkung kann über einen Mobilitätstensor  $\overleftrightarrow{L}_{ij}$  berücksichtigt werden, der die Geschwindigkeit  $\vec{V}_i$  der Teilchen unter dem Einfluss von Kräften  $\vec{F}_j$  wiedergibt, d.h.

$$\vec{V}_i = \sum_j \overleftrightarrow{L}_{ij}(\vec{r}_{ij}) \vec{F}_j. \quad (3.6)$$

Die zugehörige Langevin-Gleichung entspricht dem Ausgangspunkt für Simulationen der brownischen Dynamik, d.h. sie ist durch Gl. (2.168) mit  $\overleftrightarrow{L}_{ij} = \overleftrightarrow{D}_{ij} / k_B T$  gegeben. Auf Grund der technischen Schwierigkeiten im Umgang mit stochastischen Differentialgleichungen [77] ist es oft zweckmäßig, in das äquivalente Fokker-Planck-Bild über zu gehen. Dabei wird eine partielle Differentialgleichung für die Wahrscheinlichkeit  $P(\{\vec{R}_i\}, t | \{\vec{R}_i^0\}, 0)$  betrachtet, den Zustand  $\{\vec{R}_i\}$  zur Zeit  $t$  vorzufinden, unter der Bedingung, dass er zur Zeit  $t = 0$   $\{\vec{R}_i^0\}$  war. Die Fokker-Planck Gleichung (in der vorliegenden Formulierung auch Smoluchowski-Gleichung genannt) lautet dann [4, 101]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(\{\vec{R}_i\}, t | \{\vec{R}_i^0\}, 0) = \\ \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} \cdot \overleftrightarrow{D}_{ij}(\{\vec{R}_i\}) \left( \frac{\partial}{\partial \vec{R}_j} - \frac{\vec{F}_j}{k_B T} \right) P(\{\vec{R}_i\}, t | \{\vec{R}_i^0\}, 0). \end{aligned} \quad (3.7)$$

### 3.1.3 Der Diffusionstensor

Sämtliche hydrodynamische Effekte einer Polymerlösung sind im Rahmen einer Fokker-Planck-Beschreibung im Diffusionstensor enthalten. Im einfachsten Fall, der im Rouse-Modell vorliegt, gilt einfach

$$\overleftrightarrow{D}_{ij} = D_0 \delta_{ij} \mathbf{1}. \quad (3.8)$$

Realistischere Ausdrücke erhält man aus hydrodynamischen Überlegungen. Man geht aus von der stationären, inkompressiblen, linearisierten Navier-Stokes-Gleichung

$$\eta \Delta \vec{u}(\vec{r}) - \nabla P(\vec{r}) + \vec{f}(\vec{r}) = 0 \quad (3.9)$$

und der Kontinuitätsgleichung, die wegen  $\partial_t \rho = 0$  zu

$$\nabla \cdot \vec{u}(\vec{r}) = 0 \quad (3.10)$$

wird. Dabei bezeichnet  $\vec{f}$  die Dichte einer äußeren Kraft, die hier durch die Präsenz der Monomere verursacht wird. In erster Näherung betrachtet man diese als punktförmig, d.h. für ein Monomer am Ursprung gilt

$$\vec{f} = \vec{F}\delta(\vec{r}). \quad (3.11)$$

Mittels Fouriertransformation erhält man die Lösung [4]

$$\vec{u}(\vec{r}) = \overset{\leftrightarrow}{T}(\vec{r}) \cdot \vec{F} \quad (3.12)$$

mit dem Oseen-Tensor

$$\overset{\leftrightarrow}{T}(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi\eta r} \left( \overset{\leftrightarrow}{1} + \hat{r} \otimes \hat{r} \right). \quad (3.13)$$

Auf Grund von Gl. (3.6) kann man den Oseen-Tensor unter der Annahme haftender Randbedingungen somit als den gesuchten Diffusionstensor interpretieren (bis auf den Faktor  $k_B T$ ). Allerdings kann dies nur für  $i \neq j$  gelten, da der Oseen-Tensor für  $r \rightarrow 0$  divergiert. In erster Näherung benutzt man daher für  $i = j$  den Ausdruck (3.8). Die sich daraus insgesamt ergebende Fokker-Planck-Gleichung wurde erstmals von Kirkwood für Polymere untersucht [26, 27] und wird daher in der Literatur als kirkwoodsche Diffusionsgleichung bezeichnet.

Die kirkwoodsche Diffusionsgleichung bildete den Ausgangspunkt für Untersuchungen zur Polymerdynamik in verdünnten Systemen [3, 4, 26–28] sowie für Brownsche Dynamik-Simulationen [75, 76, 102]. Sie wurde direkt aus der mikroskopischen Dynamik hergeleitet (z.B. [103]), wobei der Projektionsoperator-Formalismus verwendet wird. Auch die Herleitung des Diffusionstensors im Fokker-Planck-Formalismus ist über mikroskopische Dynamik möglich [78]. Folgende Bemerkungen zur Anwendbarkeit sind hier allerdings angebracht [78]:

- Bei kleinen Teilchenabständen treten die bereits in Abschnitt 2.7.1.1 erwähnten negativen Eigenwerte des Diffusionstensors auf, die ein Artefakt der Näherung sind, dass ein Punktteilchen betrachtet wird. Diese Probleme können prinzipiell auf mehrere Arten behoben werden, z.B. kann die endliche Ausdehnung eines Monomers über eine Multipolentwicklung des hydrodynamischen Strömungsfeldes für ein System von Kugeln systematisch in Ordnungen von  $r/a$  ( $a$  bezeichne den Radius einer Kugel) berechnet werden [40, 104, 105]. Die sich ergebenden Diffusions-Tensoren sind jedoch so kompliziert, dass eine analytische Lösung der Fokker-Planck-Gleichung unmöglich erscheint; allerdings sind Brownsche Dynamik-Simulationen möglich [76].
- Bei steigendem Volumenanteil der Monomere in dem zu betrachtenden System ist es nicht mehr richtig, Mehrkörper-Wechselwirkungen zu vernachlässigen. Deren Berechnung ist in den oben zitierten Arbeiten zur Multipolentwicklung enthalten. In diesem Zusammenhang sei auch Ref. [106] erwähnt, in der diese Tensoren zur Berechnung von Anfangszerfallsraten in halbverdünnten Lösungen benutzt werden.

- Ein prinzipielles Problem einer Theorie, die auf einer Lösung der stationären Navier-Stokes-Gleichung basiert, ist die dafür nötige Zeitskalentrennung: Der Impulstransport in der Flüssigkeit muss viel schneller vonstatten gehen als die Relaxation der Kettenkonformation. Legt man als schnellsten Freiheitsgrad der Kette die Diffusion eines Monomers zu Grunde, führt dies direkt auf die Bedingung, dass die Schmidt-Zahl  $Sc = \nu/D_0 \gg 1$  sein muss [78]. Umgekehrt bedeutet das für eine Simulation, die Vorhersagen auf Grund der kirkwoodschen Diffusionsgleichung überprüfen möchte, dass dieser Limes gegeben sein muss. Es lässt sich allerdings argumentieren, dass man nicht an den schnellsten Freiheitsgraden der Kette interessiert ist, sondern am Skalenverhalten auf größeren Längen bzw. Zeiten als der eines Monomers. Die Diffusionskonstante  $D(l)$  eines Teils der Kette, der eine Länge  $l$  besitzt, skaliert im Zimm-Modell mit  $l^{-1}$  (s. Abschnitt 3.1.4). Es bietet sich daher an eine längenskalenabhängige Schmidt-Zahl  $Sc(l) = \nu/D(l) \propto l$  einzuführen. Diese ist dann immer groß gegen Eins, wenn man sich für Phänomene auf genügend großen Längenskalen interessiert [22].

Die kirkwoodsche Diffusionsgleichung kann für eine Einzelkette analytisch gelöst werden [4, 28, 107] (unter Verwendung entropischer Federn für die Konnektivität), allerdings nur unter vereinfachenden Annahmen. Die wesentliche ist das sog. „pre-averaging“, bei der der ortsabhängige Oseen-Tensor durch seinen Mittelwert im thermodynamischen Gleichgewicht ersetzt wird. Die vollständige Lösung der kirkwoodschen Diffusionsgleichung unter diesen Näherungen wurde von Zimm [28] durchgeführt; daher bezeichnet man in der Literatur dieses Modell als Zimm-Modell. Man erhält für  $i \neq j$

$$\overleftrightarrow{T}_{ij}(\vec{r}_{ij}) \rightarrow \langle \overleftrightarrow{T}_{ij} \rangle = \frac{1}{6\pi\eta} \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \overleftrightarrow{1}. \quad (3.14)$$

Die Größe

$$\left\langle \frac{1}{R_H} \right\rangle = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \quad (3.15)$$

wird als hydrodynamischer Radius der Kette bezeichnet. Insbesondere ergibt sich daraus wegen

$$D_{\text{CM}} = \frac{1}{N^2} \sum_{ij} \frac{1}{3} \text{Tr} \langle \overleftrightarrow{D}_{ij} \rangle \quad (3.16)$$

für die Schwerpunkts-Diffusionskonstante

$$D_{\text{CM}}^{(K)} = \frac{D_0}{N} + \frac{k_B T}{6\pi\eta} \left\langle \frac{1}{R_H} \right\rangle. \quad (3.17)$$

Der Index ( $K$ ) soll deutlich machen, dass dieser Ausdruck aus der kirkwoodschen Diffusionsgleichung abgeleitet ist und damit das Kurzzeitverhalten in ihrem Rahmen angibt. Der erste Term auf der rechten Seite ist gerade die Schwerpunkts-Diffusionskonstante des Rouse-Modells, der zweite Term rührt von der hydrodynamischen Wechselwirkung.

Letzterer dominiert für lange Ketten, da  $R_H \propto N^\nu$ . Man beachte die Analogie zum stokeschen Gesetz, d.h. eine Polymerkette diffundiert im Zimm-Modell wie eine Kugel mit dem hydrodynamischen Radius  $R_H$ . Für eine eingehendere Berechnung von Observablen im Zimm-Modell sei auf [4, 28, 108–110] verwiesen; Renormierungsgruppen-Rechnungen finden sich in [111]. Hier soll nur das Skalenverhalten kurz beschrieben werden.

### 3.1.4 Dynamisches Skalen im Zimm-Modell

Die dynamischen Eigenschaften sind durch den Exponenten  $z$  charakterisiert, der z.B. die Reorientierungszeit  $\tau_R$  der Kette mit deren Größe verknüpft,  $\tau_R \propto R_e^z$ . Je nach zu Grunde liegendem Modell wird sie unterschiedlich bezeichnet: Im Zimm-Modell Zimm-Zeit, im Rouse-Modell Rouse-Zeit. Ihr Skalenverhalten ergibt sich aus der Relation

$$D_{\text{CM}} = \frac{R_g^2}{\tau_R}. \quad (3.18)$$

Einsetzen der kirkwoodschen Diffusionskonstanten  $D_{\text{CM}}^{(K)}$  aus Gleichung (3.17) liefert für lange Ketten  $z = 3$ , unabhängig vom Exponenten  $\nu$  für die Statik. Man vergleiche dies mit dem Wert  $z = 2 + 1/\nu$ , den man durch Einsetzen der Diffusionskonstante  $D \propto N^{-1}$  im Rouse-Modell erhält.

Das Skalenverhalten des mittleren Verschiebungsquadrates  $\langle (\Delta \vec{R}_i(t))^2 \rangle$  von Monomer  $i$  erhält man aus folgender Überlegung:  $\langle (\Delta \vec{R}_i(t))^2 \rangle \sim Dt$  wird verallgemeinert auf Zeiten  $t < \tau_R$  für die Monomerbewegung. Allerdings ist  $D$  dann zeitabhängig und auf Grund der hydrodynamischen Wechselwirkung gegeben durch die Diffusionskonstante einer Kugel mit Radius  $\sqrt{\langle (\Delta \vec{R}_i(t))^2 \rangle}$ , d.h.  $D \sim 1/\sqrt{\langle (\Delta \vec{R}_i(t))^2 \rangle}$ . Das intuitive physikalische Bild ist dabei, dass ein Monomer diejenigen Monomere mitbewegt, die sich in der betrachteten Kugel befinden. Insgesamt gilt daher

$$g_1(t) \equiv \left\langle \left( \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 \right\rangle \propto t^{2/3} \quad (t_0 \ll t \ll \tau_R), \quad (3.19)$$

mit einer mikroskopischen Zeit  $t_0$  von der Größenordnung, die ein Monomer benötigt, um sich diffusiv um eine Länge der Größenordnung seiner eigenen Ausdehnung zu bewegen. Das Verhalten (3.19) liegt so lange vor, wie  $\langle (\Delta \vec{R}_i(t))^2 \rangle \ll R_g^2$ , danach geht  $D$  in die Schwerpunkts-Diffusionskonstante über, d.h.

$$\left\langle \left( \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 \right\rangle \propto t \quad (t \gg \tau_R). \quad (3.20)$$

Eine analoge Betrachtung im Rouse-Modell führt zu dem gleichen Langzeitverhalten ( $t \gg \tau_R$ ) und

$$g_1(t) \propto t^{2/(2+1/\nu)} \quad (t_0 \ll t \ll \tau_R). \quad (3.21)$$

Das Skalenverhalten des dynamischen Strukturfaktors

$$S(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \left\langle \exp \left( i\vec{k} \cdot \left[ \vec{R}_i(t) - \vec{R}_j(0) \right] \right) \right\rangle \quad (3.22)$$

ist ausführlich beispielsweise in [4, 78] dargestellt, daher soll hier nur das Ergebnis zitiert werden:

$$S(k, t) = S(k, 0)f(k^z t) \quad (R_g^{-1} \ll k \ll a_0^{-1}, \quad t_0 \ll t \ll \tau_R). \quad (3.23)$$

Schließlich sollen noch die sog. Rouse-Moden betrachtet werden. Sie sind als die (unabhängigen) Eigenmoden des Rouse-Modells ohne Volumenausschluss-Wechselwirkung definiert. Im Fall einer diskreten Kette gilt [112]

$$\vec{X}_p = N^{-1} \sum_{n=1}^N \vec{R}_n \cos \left[ \frac{p\pi}{N} \left( n - \frac{1}{2} \right) \right], \quad (p \geq 1). \quad (3.24)$$

Ihre Bedeutung kann etwas allgemeiner wie folgt begründet werden [113]: Auf Grund der (bis auf Endeffekte erfüllten) Translationsinvarianz bezüglich des Monomerindex muss die Korrelationsfunktion  $\langle \vec{X}_p(t+t_0) \vec{X}_q(t_0) \rangle$  ( $p \neq q$ ) auf jeden Fall klein sein, ganz gleich bei welcher Kettenstatistik und Dynamik, so dass die Moden als unabhängige Moden auch jenseits des RW-Rouse-Modells angesehen werden können. Für ein Ringpolymer kann dies streng gezeigt werden, weil in diesem Fall eine strikte Invarianz der Kette unter der Transformation  $n \rightarrow n+1$  gegeben ist, so dass die Rouse-Moden (die dann etwa durch  $\cos(2p\pi n/N + \pi/4)$  anstatt des  $\cos$  in Gl. (3.24) definiert werden können [114]) Eigenfunktionen unter dieser Transformation sind. Daher sollte man – falls Endeffekte nicht zu stark sind – auch für das SAW-Zimm-Modell unabhängige Rouse-Moden erwarten. Das Skalenverhalten der Korrelationsfunktion

$$\frac{\langle \vec{X}_p(t+t_0) \vec{X}_p(t_0) \rangle}{\langle \vec{X}_p^2 \rangle} = f(t/\tau_p) \quad (3.25)$$

für  $p = q$  ergibt sich aus der Überlegung, dass für  $p = 1$  die Rouse-Mode einer Länge der Größenordnung des End-zu-End-Abstands im Ortsraum entspricht, für die die Korrelationszeit  $\tau_1 = \tau_R \propto N^{2\nu}$  ist. Die  $p$ -te Mode kann nun als äquivalent zu einer Kette der Länge  $N/p$  angesehen werden, so dass direkt

$$\tau_p = \tau_R p^{-\nu z} \quad (3.26)$$

folgt. Allerdings zeigt eine genauere Rechnung, die in Anhang A.3 durchgeführt wird, dass eine schwache Korrektur zu diesem Skalenverhalten vorliegt. Die Abweichungen sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass das einfache Bild von Subketten der Länge  $N/p$  nicht völlig richtig ist. Eine quantitative Analyse anhand der Simulationsdaten erfolgt in Abschnitt 3.2.3.

## 3.2 Die Einzelkettensimulation

### 3.2.1 Eingabeparameter

Die physikalischen Eingabeparameter für die Simulation sollen sämtlich aus Ergebnissen bzw. Parametern der reinen MD-Simulation mit expliziten Lösungsmittelteilchen

von Dünweg und Kremer [9] bestimmt werden. Dadurch kann man Ergebnisse der beiden Methoden quantitativ vergleichen (s. Abschnitt 3.3). Die simulierten Kettenlängen sind daher  $N = 30$ ,  $N = 40$  und  $N = 60$  bei einer zugehörigen Länge der kubischen Simulationsbox von  $L = 18$ ,  $L = 18$  und  $L = 22$ .

Das Polymer besteht aus repulsiven Lennard-Jones-Monomeren, die durch nichtlineare, endlich dehbare, elastische Federn (FENE-Potential) miteinander zu einer Kette verbunden sind [6, 8–10]:

$$\begin{aligned} V_{\text{LJ}} &= 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{1}{4} \right) & (r < 2^{1/6}\sigma) \\ V_{\text{FENE}} &= -\frac{kR_0^2}{2} \ln \left( 1 - \left( \frac{r}{R_0} \right)^2 \right) & (r < R_0). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Um die Volumenausschluss-Wechselwirkung zu modellieren, wirkt das gleiche Lennard-Jones-Potential zwischen allen Monomeren. Die Parameter  $\epsilon$ ,  $\sigma$  und die Masse  $M$  eines Monomers definieren das Einheitensystem dieses Kapitels. Aus Ref. [9] entnimmt man die Werte  $k = 7.0$  und  $R_0 = 2.0$  für die Potentiale, und für die Flüssigkeit  $\rho = 0.86$ ,  $k_B T = 1.2$  und  $\nu = 2.8$ . Die Masse der Flüssigkeitsteilchen  $m$  ist unwichtig, ihr Wert kann durch Umskalierung der  $n_i$  beliebig variiert werden. Für die Integration des MD-Teils ist ein Zeitschritt von  $\Delta t = 0.01$  optimal.

Es sollte schon an dieser Stelle angemerkt werden, dass durch die Wahl der gleichen Potentiale die statischen Eigenschaften der Kette nicht identisch sein müssen: Im MD-Fall gibt es einen zusätzlichen Einfluss der Lösungsmittelteilchen, der in der neuen Methode nicht existiert. Dies wird plausibel, wenn man sich vor Augen hält, dass die Konformationsstatistik des Polymers ohne explizite Lösungsmittelteilchen durch die Boltzmann-Verteilung gegeben ist, in der das Intraketten-Potential (3.27) im Exponenten auftritt. Im Falle expliziter Lösungsmittelteilchen stehen prinzipiell die Freiheitsgrade der Lösungsmittelteilchen mit im Exponenten. Man kann diese Freiheitsgrade zwar ausintegrieren, erhält dann aber ein effektives Intraketten-Potential, das sich von (3.27) unterscheidet. Eine quantitative Auswertung der Unterschiede findet sich in Abschnitt 3.3.

Die Gitterkonstante wurde auf  $a = 1.0$  gesetzt, was in etwa der Bindungslänge und dem mittleren Abstand zweier Flüssigkeitsteilchen in der LJ-Flüssigkeit entspricht. Dadurch können zwei Monomere gerade noch durch das Interpolationsverfahren zur Berechnung der Kraft zwischen Monomer und Flüssigkeit aufgelöst werden. Dieser Wert ist intuitiv, jedoch nicht zwingend festgelegt. Im Prinzip möchte man  $a$  so groß wie möglich wählen, da der Rechenzeit-Aufwand für identisches Volumen mit  $a^{-3}$  skaliert. Ein Test zur Abhängigkeit der Ergebnisse von  $a$  findet sich in Abschnitt 3.3.

Bei der obigen Wahl von  $\nu$ ,  $a$  und  $\rho$  folgt der nackte Reibungskoeffizient aus Gl. (2.190) und dem Wert der Monomerdiffusionskonstanten  $D_0 = 0.076$  aus der reinen MD. Man erhält  $\zeta_{\text{bare}} = 20.8$ . Ein eher technisches Detail ist allerdings zu berücksichtigen: In der reinen MD-Simulation aus Ref. [9] ist die Masse eines Kettenmonomers  $M = 2.0$ , die der Lösungsmittelteilchen  $m = 1.0$ , wohingegen in der neuen Methode  $M = 1.0$ ,  $m = 0.5$  ist. Allerdings wurde auch ein Monomer mit  $M = 1.0$  benutzt, um den Wert  $g = 25$  aus Gleichung (2.190) zu bestimmen. Daher stimmen auf der Skala der brownischen

Bewegung die Diffusionskonstanten unabhängig von der Wahl der Masse überein, so dass Abweichungen auf Grund der unterschiedlichen Masse nur für sehr kleine Zeiten im ballistischen Regime relevant sind, für die die Dynamik beider Methoden aber auf jeden Fall voneinander abweicht.

Der Zeitschritt  $h$  für den LB-Teil der Simulation muss a priori nicht gleich dem MD-Zeitschritt  $\Delta t = 0.01$  gesetzt werden. Natürlich möchte man  $h$  möglichst groß wählen, da die Flüssigkeitssimulation den Hauptanteil der Rechenzeit ausmacht. Testsimulationen haben gezeigt, dass bei zu großem  $h$  die Wahrscheinlichkeit stark ansteigt, dass  $n_i$  auf Grund der Fluktuationen kleiner als Null wird, vor allem nahe der Monomere. Dies wird hier als unphysikalisch angesehen (es gibt dazu andere Meinungen, vergleiche etwa die Diskussion eines  $H$ -Theorems für die LBG in [45–47]). Negative Besetzungszahlen können im stochastischen Fall immer auftreten, jedoch mit starker Abhängigkeit vom Zeitschritt. Bei einem Zeitschritt  $h = 0.01$  konnte im Rahmen der durchgeführten Simulationen kein Fall negativer  $n_i$  beobachtet werden. Für  $h = 0.05$  wurde für etwa jede  $10^4$ te Zufallszahl ein  $n_i$  negativ. Dieses Problem wird umgangen, indem in solch seltenen Fällen eine neue Zufallszahl gezogen wird, was natürlich leicht die Wahrscheinlichkeitsverteilung des simulierten Rauschens verändert (s. gemessener Wert für die Temperatur in Tabelle 3.1), aber insofern gerechtfertigt ist, als dass dieser Fall sehr selten auftritt. Für  $h = 0.06$  muss schon jede 200te Zufallszahl neu gezogen werden, was inakzeptabel erschien. Um den Einfluss des Zeitschrittes näher zu untersuchen, wurde für das kleinste System  $N = 30$  auch eine Simulation mit  $h = 0.01$  durchgeführt.

Den ersten Test für die Konsistenz des Algorithmus liefert die Messung der Temperatur der Monomere über  $k_B T_{\text{gemessen}} = [2/(3N)]E_{\text{kin}}$ . Die Werte liegen bei  $h = 0.05$  etwa 5% zu hoch. Für den kleinen Zeitschritt  $h = 0.01$  ist der Fehler signifikant kleiner, so dass die Abweichung als Diskretisierungsfehler angesehen werden kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

### 3.2.2 Statische Eigenschaften

Der Gyrationradius (3.2) und der End-zu-End Abstand (3.1) ermöglichen es prinzipiell, den statischen Skalenexponenten  $\nu$  zu bestimmen; allerdings würde dies eine große Zahl von Simulationen in einem großen Bereich von  $N$  erfordern. Eine geeignetere Größe zu diesem Zweck ist der statische Strukturfaktor (3.3), der verschiedene Längenskalen einer Kette vermisst. Die Daten sind in Abb. 3.1 aufgetragen. Im Skalenbereich der Kette  $R_g^{-1} \ll k \ll a_0^{-1}$  sollte das Skalenverhalten  $S(k) \propto k^{-1/\nu}$  gelten. Durch Anpassung eines Potenzgesetzes erhält man die Werte aus Tabelle 3.1, die etwa 6% über dem asymptotisch korrekten Wert  $\nu \approx 0.588$  liegen. Eine solche Abweichung ist für Ketten der vorhandenen Länge nichts Ungewöhnliches [115] und auf die endliche Kettenlänge und Monomergröße zurückzuführen. In Abb. 3.1 ist auch der Strukturfaktor einer Simulation *ohne* LBG aufgetragen. Man erwartet (vgl. Abschnitt 2.7.2.6), dass die statischen Eigenschaften der Kette durch die LB-Methode mit rein dynamischer Ankopplung an die Monomere über die Geschwindigkeiten nicht beeinflusst werden, d.h. dass die statischen Strukturfaktoren übereinstimmen (bis auf eventuelle Diskretisierungsfehler, die für die Kette mit LB-Flüssigkeit etwas anders sein könnten). Die Daten bestätigen diese

Kettenlänge	30	30	40	60
LB-Zeitschritt $h$	0.05	0.01	0.05	0.05
Exponent $\nu$	0.621 $\pm$ 0.004	0.620 $\pm$ 0.002	0.637 $\pm$ 0.002	0.637 $\pm$ 0.002
$\langle R_e^2 \rangle$	94 $\pm$ 5	90 $\pm$ 4	134 $\pm$ 4	217 $\pm$ 10
$\langle R_q^2 \rangle$	14.3 $\pm$ 0.5	13.9 $\pm$ 0.4	20.6 $\pm$ 0.3	33.5 $\pm$ 0.9
$\langle \frac{1}{R_H} \rangle_\infty$	0.299 $\pm$ 0.005	0.300 $\pm$ 0.005	0.261 $\pm$ 0.005	0.215 $\pm$ 0.004
$\langle \frac{1}{R_H} \rangle_a$	0.1512	0.1525	0.1179	0.0986
$k_{BT}$	1.139 $\pm$ 0.003	1.2056 $\pm$ 0.003	1.139 $\pm$ 0.003	1.139 $\pm$ 0.003
$g_3$ -Exp. <sup>b</sup>	0.9951 $\pm$ 0.0004	1.009 $\pm$ 0.0002	1.0001 $\pm$ 0.0001	1.006 $\pm$ 0.003
$g_1$ -Exp. <sup>b</sup>	0.6415 $\pm$ 0.001	0.6747 $\pm$ 0.001	0.6630 $\pm$ 0.0006	0.6704 $\pm$ 0.002
$D_{CM}$	6.533 $\times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-5}$	6.102 $\times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-5}$	4.860 $\times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$	3.387 $\times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-5}$
$D_0^c$	0.081	0.062	0.076	0.054
$\tau_R$ (Schätzung)	365	380	705	1650

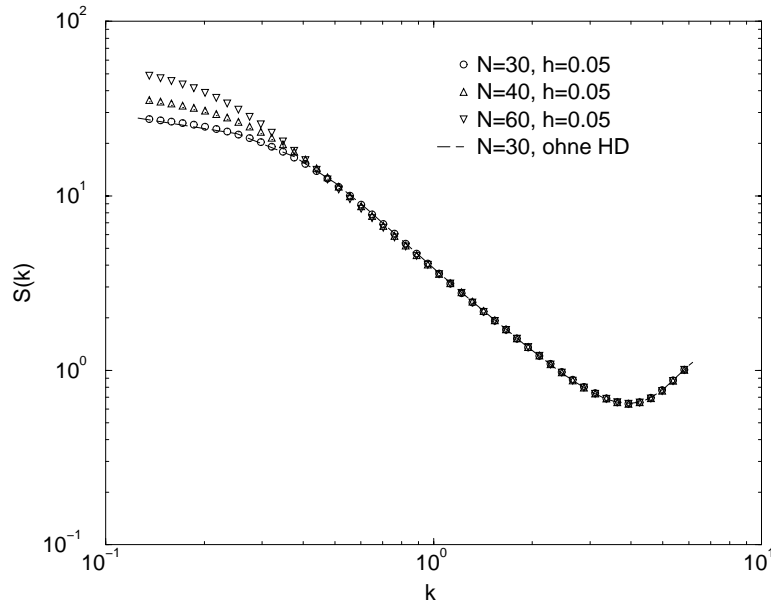
<sup>a</sup>Keine Fehlerangabe wegen komplizierter Berechnung

<sup>b</sup>Exponent wurde ermittelt über Anpassung eines Potenzgesetzes im subdiffusiven Skalenregime  $t \in [20 : 80]$   
<sup>c</sup>berechnet über Gl. (3.30)

**Tabelle 3.1:** Ergebnisse der Einzelkettensimulation.



Vermutung. Diese Tatsache ist äußerst wichtig für den Anwendungsbereich der Methode: Die statischen Konformationen der Polymerketten werden durch die LB-Flüssigkeit nicht verändert, daher können äquilibrierte Ketten ohne Flüssigkeit generiert werden und dann mit Flüssigkeit simuliert werden. Natürlich muss sich die hydrodynamische Wechselwirkung aufbauen, bevor Daten aufgenommen werden dürfen, ein Prozess, der im Vergleich zur Relaxation der Ketten allerdings sehr schnell vonstatten geht; es gilt für die Zeit  $t_H$ , die der Flüssigkeitsimpuls benötigt, um eine Länge  $L$  zu diffundieren,  $t_H \sim L^2/\nu$ . In Kapitel 4 und 5 wird dies ausgenutzt, um Anfangskonformationen zu erzeugen.



**Abbildung 3.1:** Statischer Strukturfaktor der Ketten. Die Abkürzung HD steht hier für Hydrodynamik

Der hydrodynamische Radius, gegeben durch Gl. (3.15), ist eine interessante Größe, weil die Kirkwood-Formel (3.17) für die Schwerpunkts-Diffusionskonstante von seinem Wert abhängt. Für die Überprüfung der Gültigkeit von (3.17) ist es von entscheidender Bedeutung, Finite-Size-Effekte zu berücksichtigen [9, 78], die durch die hydrodynamische Wechselwirkung mit den periodischen Bildern entstehen. Zu diesem Zweck definiert man einen effektiven hydrodynamischen Radius bei einer Boxlänge  $L$ , im folgenden bezeichnet mit  $\langle 1/R_H \rangle_L$ .  $\langle 1/R_H \rangle_\infty$  sei dabei durch (3.15) gegeben. Ganz allgemein erwartet man einen Finite-Size-Effekt der Ordnung  $L^{-1}$  für jede dynamische Größe, weil die hydrodynamische Wechselwirkung mit  $r^{-1}$  abklingt. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise zur Berechnung der Finite-Size-Korrekturen findet sich in [78, 116], so dass man sich an dieser Stelle auf die wesentlichen Punkte konzentrieren kann. Man geht aus vom Diffusionstensor, der sich aus der Oseen-Näherung (3.13) ergibt. Bei einer

Simulationsbox der Länge  $L$  gilt

$$\overleftrightarrow{D}_{ij} \equiv \overleftrightarrow{D}(\vec{r}_{ij}) = \frac{k_B T}{\eta L^3} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{\mathbf{1} - \hat{k} \otimes \hat{k}}{k^2} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \quad (i \neq j), \quad (3.28)$$

wobei  $\vec{k} = 2\pi\vec{n}/L$  (jede Komponente von  $\vec{n}$  durchläuft alle ganzen Zahlen) und  $\hat{k}$  ein Einheitsvektor in Richtung  $\vec{k}$  ist. Für  $i = j$  ist der Diffusionstensor in der Kirkwood-schen Diffusionsgleichung durch  $D_0$  gegeben, hinzu kommen bei endlicher Boxgröße die Beiträge durch die hydrodynamische Selbstwechselwirkung, d.h.

$$\overleftrightarrow{D}_{ii} = D_0 \mathbf{1} + \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \left( \overleftrightarrow{D}(\vec{r}) - \frac{k_B T}{8\pi\eta r} (\mathbf{1} + \hat{r} \otimes \hat{r}) \right). \quad (3.29)$$

Die beiden letzten Gleichungen können mit Hilfe von Ewald-Summen auf dem Computer effizient berechnet werden. Für die Schwerpunkts-Diffusionskonstante (3.16) ergibt sich [78]

$$D_{\text{CM},L} = \frac{D_0}{N} - \frac{2.837 k_B T}{6\pi\eta L N} + \frac{1}{3N^2} \sum_{i \neq j} \text{Tr} \left\langle \overleftrightarrow{D}_{ij} \right\rangle, \quad (3.30)$$

was durch Vergleich mit der Kirkwood-Formel (3.17) den effektiven hydrodynamischen Radius bei endlicher Boxgröße definiert, d.h.

$$D_{\text{CM},L} \equiv \frac{D_0}{N} + \frac{k_B T}{6\pi\eta} \left\langle \frac{1}{R_H} \right\rangle_L. \quad (3.31)$$

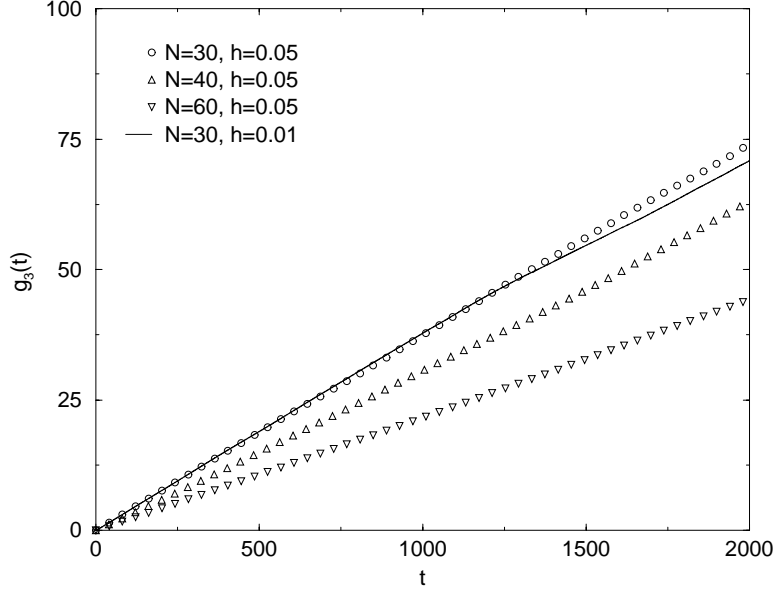
$R_H$  wird durch die periodischen Bilder größer. Für die hier vorliegenden Boxgrößen ist der Unterschied zwischen  $\langle R_H^{-1} \rangle_L$  und  $\langle R_H^{-1} \rangle_\infty$  etwa ein Faktor zwei (s. Tabelle 3.1).

### 3.2.3 Dynamische Eigenschaften

Zuerst soll die Schwerpunkts-Diffusionskonstante untersucht werden. Sie wird über das mittlere Verschiebungsquadrat des Schwerpunktes

$$g_3(t) = \left\langle \left( \vec{R}_{\text{CM}}(t_0 + t) - \vec{R}_{\text{CM}}(t_0) \right)^2 \right\rangle \quad (3.32)$$

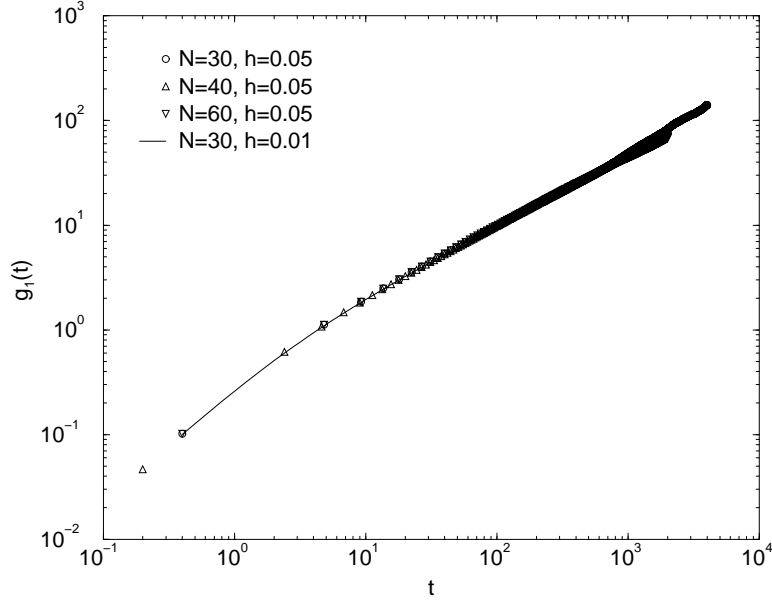
gemessen (Abb. 3.2). Durch Anpassung eines Potenzgesetzes erhält man den Exponenten und die Diffusionskonstante aus Tabelle 3.1. Der Exponent bestätigt die Vorhersage eines einfachen diffusiven Verhaltens ( $t^1$ ). Theoretisch erwartet man zwei unterschiedliche diffusive Regime mit unterschiedlichen Diffusionskonstanten und einem glatten Übergang bei der Zimm-Zeit. Die Daten erlauben jedoch nicht, dies zu bestätigen. Das ist nicht weiter überraschend, da die Kurzzeit- und Langzeit-Diffusionskonstante nahe beieinander liegen sollten [20, 80, 117]. Im Prinzip kann das Skalenverhalten  $D_{\text{CM}} \propto N^{-\nu}$  des Zimm-Modells überprüft werden, wiederum würde dies jedoch die Simulation von Ketten mit sich stark unterscheidenden Längen erfordern. Zudem gibt es neben den sehr großen Finite-Size-Effekten große Korrekturen zum Skalenverhalten auf



**Abbildung 3.2:** Mittleres Verschiebungsquadrat der Kettenschwerpunkte.

Grund endlicher Kettenlänge und Monomergröße [9, 118]. Daher soll hier die Kirkwood-Formel näher untersucht werden, und zwar in ihrer korrigierten Form Gl. (3.30), die den Einfluss endlicher Boxgröße und Kettenlänge enthält. Auflösen dieser Gleichung nach  $D_0$  liefert die Werte, die in Tabelle 3.1 angegeben sind. Diese sind zu vergleichen mit dem Eingabewert  $D_0 = 0.076$ ; die Abweichungen ( $\lesssim 20\%$ ) sind gering, wenn man bedenkt, dass zwei Terme von etwa gleicher Größe ( $D_{CM,L}$  und  $k_B T \langle R_H^{-1} \rangle / (6\pi\eta)$ ) voneinander abgezogen werden, der Fehler also recht hoch sein wird. Zudem gilt (3.30) nur im Rahmen der kirkwoodschen Diffusionsgleichung in Oseen-Näherung, so dass man die recht gute Übereinstimmung durchaus so auffassen kann, dass die kirkwoodsche Theorie trotz aller Kritikpunkte quantitativ die richtige Dynamik auch über das Skalenverhalten hinaus wiedergibt. Man beachte, dass die Übereinstimmung inakzeptabel ist, wenn die Finite-Size-Korrekturen nicht berücksichtigt werden. Insbesondere erhält man negative Werte für  $D_0$  aus der Kirkwood-Formel (3.17).

Das Skalenverhalten des Zimm-Modells lässt sich an verschiedenen Größen überprüfen. Beispielsweise folgt das mittlere Verschiebungsquadrat  $g_1(t)$  eines Monomers dem Skalenverhalten (3.19). Um Endeffekte zu unterdrücken, ist  $g_1$  nur für ein Monomer in der Mitte der Ketten aufgenommen worden (s. Abb. 3.3). Der Skalenbereich wird nun anhand der Abbildung grob zu  $20 \leq t \leq 80$  abgeschätzt (der gleiche Bereich wurde auch in Ref. [9] verwendet). Die Anpassung eines Potenzgesetzes ergibt Werte für den Exponenten, die nur um bis zu 5% vom asymptotischen Wert  $2/3$  des Zimm-Modells abweichen. Im Vergleich dazu sind die Abweichungen vom Rouse-SAW-Wert 0.54 erheblich größer. Die Zimm-Zeit  $\tau_R$  kann über das mittlere Verschiebungsquadrat eines Monomers im



**Abbildung 3.3:** Mittleres Verschiebungsquadrat des mittleren Monomers der Ketten.

Schwerpunktssystem,

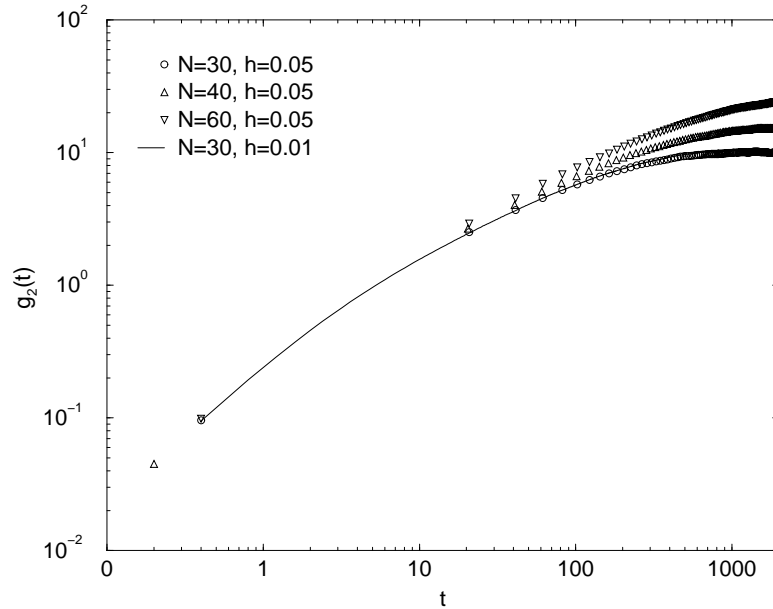
$$g_2(t) = \left\langle \left( \left[ \vec{r}_i(t+t_0) - \vec{R}_{\text{CM}}(t+t_0) \right] - \left[ \vec{r}_i(t_0) - \vec{R}_{\text{CM}}(t_0) \right] \right)^2 \right\rangle, \quad (3.33)$$

abgeschätzt werden, das in Abb. 3.4 dargestellt ist. Bei der Zimm-Zeit erwartet man den Übergang von subdiffusivem  $t^{2/3}$ -Verhalten in ein Plateau. Wie man aus Abb. 3.4 erkennt, ist dieser Übergangsbereich jedoch sehr breit, so dass es schwierig ist, einen Zeitpunkt dafür anzugeben. Eine andere Möglichkeit die Zimm-Zeit abzuschätzen ist die Verwendung von Gl. (3.18), d.h. die Zimm-Zeit einfach aus der Diffusionskonstante und dem Gyrationradius zu bestimmen. Dies führt zu den Werten in Tabelle 3.1

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, sollten die Rouse-Moden (3.24) in guter Näherung auch für das SAW-Zimm-Modell voneinander unabhängig sein. Diese Aussage wird durch die Daten untermauert, wie aus Abb. 3.5 ersichtlich ist, in der die Korrelationsfunktionen  $\langle \vec{X}_p(t+t_0) \vec{X}_q(t) \rangle$  der Rouse-Moden für verschiedene  $p$  und  $q$  aufgetragen sind. Die normierte Autokorrelationsfunktion der Rouse-Moden sollte das Skalenverhalten (3.25), (3.26) aufweisen. Eine genauere Rechnung für die Anfangszerfallsrate

$$\tau_p^{-1} = \Gamma_p = - \frac{d}{dt} \left( \frac{\langle \vec{X}_p(t) \vec{X}_p(0) \rangle}{\langle \vec{X}_p^2 \rangle} \right) \Big|_{t=0} \quad (3.34)$$

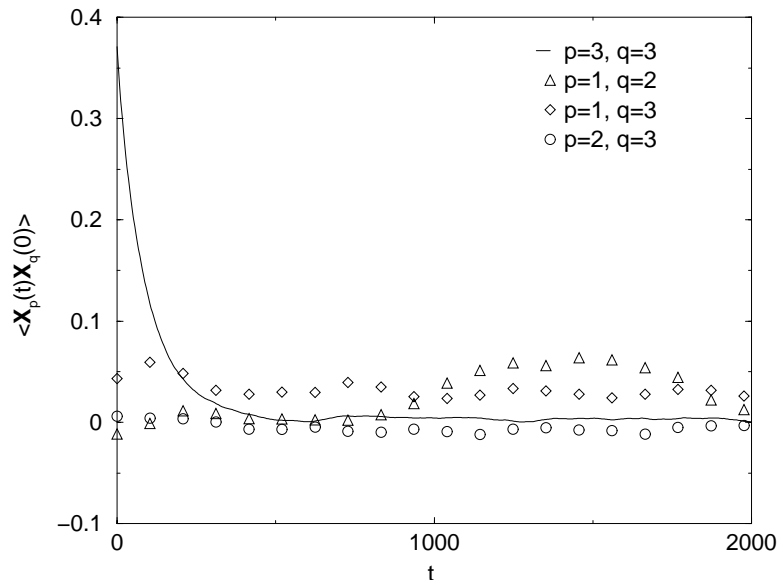
im Rahmen der Kirkwood-Zimm-Theorie wird in Anhang A.3 durchgeführt. Die lineare Antworttheorie erlaubt es dabei, lediglich statische Mittelungen durchführen zu müssen. Dazu ist allerdings erforderlich, den Diffusionstensor explizit zu spezifizieren;



**Abbildung 3.4:** Mittleres Verschiebungsquadrat des mittleren Monomers der Ketten im Schwerpunktssystem.

wir verwenden dazu im Anhang den Oseen-Tensor bei endlicher Boxgröße, Gl. (3.28) und (3.29). Die Ergebnisse der Rechnung aus Anhang A.3 zeigen:

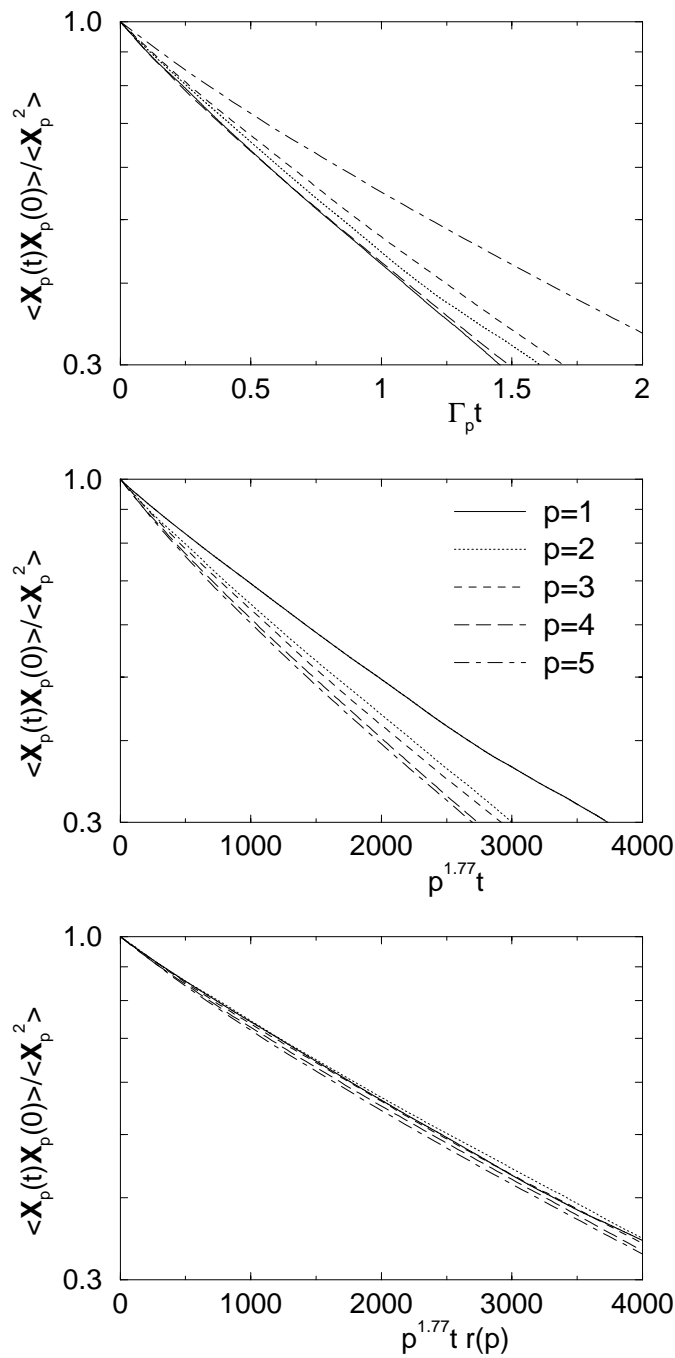
- Der Finite-Size-Effekt in diesem Fall ist nur von der Ordnung  $L^{-3}$  (so dass er im Folgenden vernachlässigt wird), und nicht wie sonst  $O(L^{-1})$ . Dieses Ergebnis bleibt über die verschiedenen Näherungen des Anhangs hinaus gültig; das physikalische Bild ist, dass für die Rouse-Moden der Beitrag der globalen Schwerpunktbewegung der Kette subtrahiert wird, da Moden entlang der Kette betrachtet werden. Daher fällt der führende Term der hydrodynamischen Wechselwirkung mit den periodischen Bildern weg, es bleibt lediglich eine dipolartige Wechselwirkung. Im oberen Teil von Abb. 3.6 ist daher die Autokorrelation als Funktion von  $\Gamma_p t$  aufgetragen, wobei  $\Gamma_p$  direkt aus den Kettenkonformationen unter Verwendung der linearen Antworttheorie und des Oseen-Tensors bestimmt wurde (vgl. Anhang). Man erkennt, dass die Oseen-Formel den Abfall recht gut wiedergibt; jedoch ist der Datenkollaps nicht überzeugend. Zudem erkennt man eine Krümmung in der halblogarithmischen Darstellung, was einen nicht-exponentiellen Zerfall nahe legt.
- Es existiert im Rahmen der Näherungen des Anhangs eine (recht schwache) Korrekturfunktion  $r(p)$  zum Skalenverhalten  $\tau_p \propto p^{-\nu z}$ . Die Autokorrelation als Funktion von  $p^{\nu z} t$  bzw.  $p^{\nu z} t r(p)$  ist in den beiden unteren Graphen von Abb. 3.6 dargestellt. Mit der Korrektur erhält man einen erstaunlich guten Datenkollaps, im Gegensatz zu der nicht-korrigierten Auftragung. Im Prinzip sollte man den besten Kollaps dort erwarten, wo die wenigsten Annahmen eingingen, also in der ober-



**Abbildung 3.5:** Korrelationsfunktion verschiedener Rouse-Moden in Abhängigkeit von der Zeit für die Kette mit  $N = 40$ .

sten der drei Auftragungen. Es scheint, als ob sich im untersten Graphen Fehler gegenseitig wegheben. Die absoluten Werte der Zerfallsrate stimmen recht gut mit den Rechnungen des Anhangs überein: Dem untersten Plot entnimmt man einen Wert von  $3 \times 10^{-4} p^{3\nu} r(p)$ , Gl. (A.48) sagt einen Wert von  $5.4 \times 10^{-4} p^{3\nu} r(p)$  voraus, wobei für die Bestimmung des Vorfaktors RW-Verhalten und eine Bindungslänge  $b^3 = 2.0$  (bestimmt aus den Werten für  $R_e^2$  über  $R_e^2 = b^2 N^{2\nu}$ ) angenommen wurde.

Der dynamische Strukturfaktor  $S(k, t)$  sollte dem Skalenverhalten (3.23) genügen. Die expliziten Rechnungen auf der Basis der Kirkwood-Zimm-Theorie (exakt unter Verwendung des RW-Rouse-Modells, und unter der sog. „linearization approximation“ im Zimm-Fall) [4, 108] ergeben außerdem, dass eine exponentielle Abhängigkeit bezüglich  $(k^z t)^{2/z}$  vorliegt, wenn  $\Gamma_k t \gg 1$ , wobei  $\Gamma_k$  die ( $k$ -abhängige) Zerfallsrate ist. Um neben dem Skalenverhalten auch diese Vorhersage zu überprüfen, trägt man sinnvollerweise  $S(k, t)k^{1/\nu}$  gegen  $(k^z t)^{2/z}$  auf. Für den richtigen Exponenten  $z$  erwartet man bei halb-logarithmischer Skala einen Datenkollaps auf eine Gerade. Für die längste Kette sind derartige Graphen für drei verschiedene Exponenten in Abb. 3.7 dargestellt. Die Daten wurden auf die Skalenbereiche  $20 \leq t \leq 80$  und  $0.7 \leq k \leq 2$  beschränkt, die aus dem mittleren Verschiebungsquadrat eines Monomers und dem statischen Strukturfaktor bestimmt wurden. Zudem wurden Daten nicht berücksichtigt, für die  $S(k, t) < 0.01$  war. Die Abbildung macht deutlich, dass der Kollaps für den Zimm-Exponenten  $z = 3$  wesentlich besser ist als für den SAW-Rouse-Exponenten  $z \approx 3.7$ . Den besten Datenkollaps erhält man für  $z = 2.8$ . Solch ein etwas kleinerer effektiver Wert wird auch in Experimenten [3] und anderen Simulationen [17] beobachtet. Die Vermutung liegt nahe, dass die Ursache Korrekturen zum Skalenverhalten sind. In Ref. [119] wird spekuliert, ob die Abweichungen durch die nicht-verschwindende Persistenzlänge der Poly-



**Abbildung 3.6:** Normierte Autokorrelationsfunktion der Rouse-Moden  $\vec{X}_p$  für die Kette mit  $N = 60$ . Im oberen Teil wird  $\Gamma_p t$  als Skalensargument verwendet, wobei  $\Gamma_p$  direkt aus den Kettenkonformationen berechnet wurde. Im mittleren Teil wird das (naive) Skalensargument  $p^{z\nu} t$  verwendet, während der untere Teil die Korrekturfunktion  $r(p)$  berücksichtigt (s. Anhang A.3).

mere hervorgerufen werden, weil für semiflexible Polymere  $z = 8/3$  gilt. Eine Simulation ohne Volumenausschluss-Wechselwirkung könnte darüber Aufschluss geben. In diesem Zusammenhang soll auch auf die Resultate aus Kapitel 5 verwiesen werden, wo halbverdünnte Lösungen sehr langer flexibler Ketten untersucht werden und sich zeigt, dass dann das asymptotische  $z = 3$  exakter erfüllt ist.

Es stellt sich die Frage, weshalb Finite-Size-Effekte für den dynamischen Strukturfaktor im Skalenbereich scheinbar keine wesentliche Rolle spielen. Eigentlich führt die zusätzliche Längenskala  $L$  zu einer Funktion  $S = S(k, t, L)$ , und das Skalenverhalten wird dadurch zerstört. Der Einfluss kann abgeschätzt werden, indem man die Anfangszerfallsrate des dynamischen Strukturfaktors auf ähnliche Weise berechnet, wie dies im Anhang A.3 für die Rouse-Moden durchgeführt wurde. Genauer: Man untersucht die Akcasu-Formel für den  $k$  abhängigen Diffusionskoeffizienten [108, 120]

$$D(k, L) = \frac{\sum_{ij} \langle \hat{k} \cdot \overset{\leftrightarrow}{D}_{ij} \cdot \hat{k} \exp(i\vec{k}\vec{r}_{ij}) \rangle}{\sum_{ij} \langle \exp(i\vec{k}\vec{r}_{ij}) \rangle}, \quad (3.35)$$

dessen  $L$ -Abhängigkeit aus (3.28) für  $\overset{\leftrightarrow}{D}_{ij}$  folgt.  $D(k, L)$  kann mit der Anfangszerfallsrate des dynamischen Strukturfaktors in Beziehung gebracht werden, es gilt

$$D(k, L) = -\lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{k^2 t} \ln \left( \frac{S(k, t, L)}{S(k, 0, L)} \right). \quad (3.36)$$

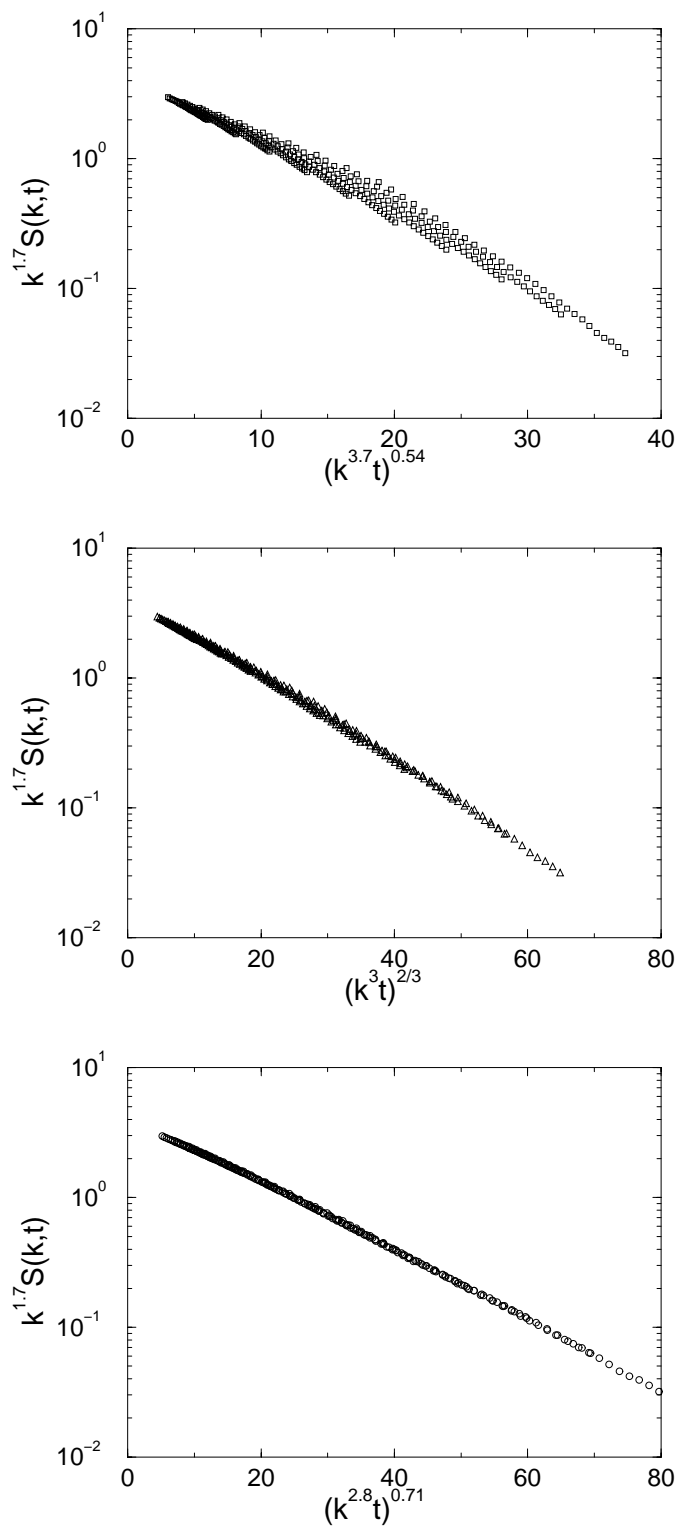
Die Details der Rechnung finden sich in Ref. [9], das wesentliche Ergebnis ist folgendes: Der führende Term der Korrekturen ist von der Ordnung  $L^{-1}$  und unabhängig von  $k$ . Da der Beitrag für  $L = \infty$  im Skalenregime jedoch proportional zu  $k$  ist, kann man folgern, dass das Skalenverhalten zerstört wird, aber der relative Beitrag der Finite-Size-Korrekturen mit zunehmendem  $kL$  abnimmt. Für den hydrodynamischen Radius beträgt ihr Anteil wie vorhin gezeigt etwa 100%, d.h. im Limes  $k \rightarrow 0$ . Im Skalenbereich ist man näher am Grenzfall  $kL \rightarrow \infty$ , was vermutlich der Grund für die relativ kleinen Finite-Size Effekte in diesem Regime ist.

### 3.3 Vergleich mit reiner Molekulardynamik

#### 3.3.1 Effizienz

Da das System sehr verdünnt ist, kann der Beitrag zur Rechenzeit auf Grund des Polymers vernachlässigt werden. Auf einem EV5.6 Prozessor eines 433 MHz DEC Alpha Servers 8400 werden für das LB-Programm  $3.1 \times 10^5$  Gitterpunkt-Berechnungen pro Sekunde erreicht. Um diese Zahl mit MD-Systemen zu vergleichen, benutzt man, dass ein Gitterpunkt 0.86 MD-Teilchen entspricht, wenn eine Dichte von  $\rho = 0.86$  und eine Gitterkonstante  $a = 1.0$  zu Grunde gelegt werden. Daher beträgt die Geschwindigkeit des Programms in „MD-Einheiten“  $3.1 \times 10^5 \times 0.86 = 2.7 \times 10^5$  Positionsberechnungen pro Sekunde. Diese Zahl lässt sich mit der Zahl in MD-Programmen vergleichen, die für kurzreichweitige Potentiale optimiert sind. Auf oben genannter Maschine sind für eine





**Abbildung 3.7:** Skalenplot des dynamischen Strukturfaktors für  $N = 60$ . Gegenüberstellung des Rouse-Exponenten  $z = 3.7$  und des Zimm-Exponenten  $z = 3$ . Der beste Datenkollaps wird bei einem effektiven Exponenten  $z = 2.8$  erzielt.

etwa gleich große Box mit dem MD-Programm aus Ref. [121]  $2.1 \times 10^5$  Positionsberechnungen pro Sekunde möglich (T. Soddemann, persönliche Mitteilung). Daher wäre bei gleichem Zeitschritt die LB-Methode nur um einen Faktor 1.3 schneller. Der Zeitschritt ist jedoch in der neuen Methode um einen Faktor  $0.05/0.003 = 17$  höher (Man beachte, dass bei reiner MD ein mikrokanonisches Ensemble – Zeitschritt 0.003 [112] – simuliert werden muss, da der Langevin-Thermostat die Impulserhaltung zerstört [81]). Daraus ergibt sich insgesamt ein Geschwindigkeitszuwachs von etwa einem Faktor 22.

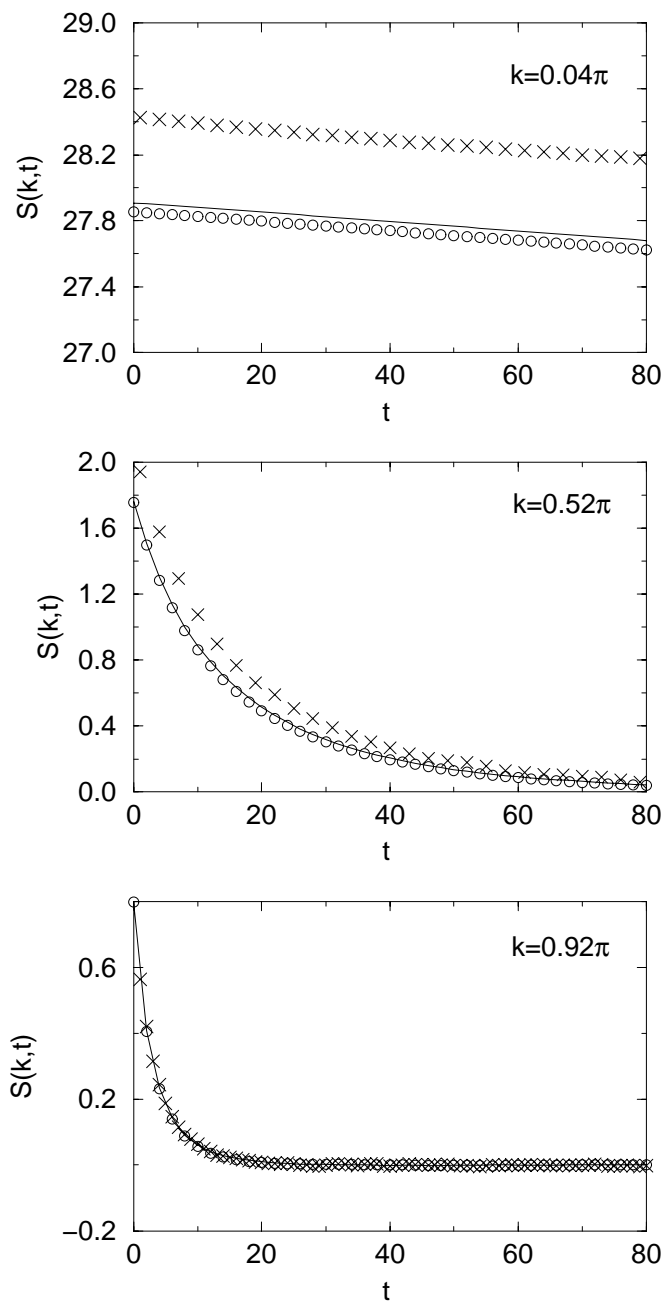
Die Optimierung der LB-Methode wurde in Abschnitt 2.6 bereits diskutiert. Es sei aber darauf hingewiesen, dass der Wert  $a = 1.0$  für die Gitterkonstante hier nicht zwingend ist, sondern aus der Betrachtung folgte, dass zwei Monomere durch das Gitter aufgelöst werden sollten. Es bieten sich zwei Möglichkeiten an, die Effizienz durch Veränderung von  $a$  zu steigern: Zum einen kann  $a$  so gewählt werden, dass bei  $\lambda = -1$  simuliert wird; der Wert wäre  $a = 0.9165$ . Die Verwendung von  $\lambda = -1$  bewirkt Rechenzeitersparnis von 10-20%, allerdings müssen 30% mehr Gitterpunkte simuliert werden. Daher ist diese Optimierung auszuschließen. Eine wesentliche Beschleunigung erhält man hingegen, wenn man das Gitter vergrößert, da der Algorithmus mit  $a^{-3}$  skaliert – allerdings werden die Ergebnisse dadurch ungenauer. Ein Test mit  $a = 2.0$  wird im nächsten Abschnitt ausgewertet.

Es erscheint zudem angebracht, einen Geschwindigkeitsvergleich zwischen der hier verwendeten Methode und DPD durchzuführen. Anhand der Literatur ist dies nicht ohne Weiteres möglich, da vollkommen andere Potentiale gemäß Gl. (2.171) verwendet werden; zudem ist die Anpassung der Viskosität beider Methoden nicht trivial.

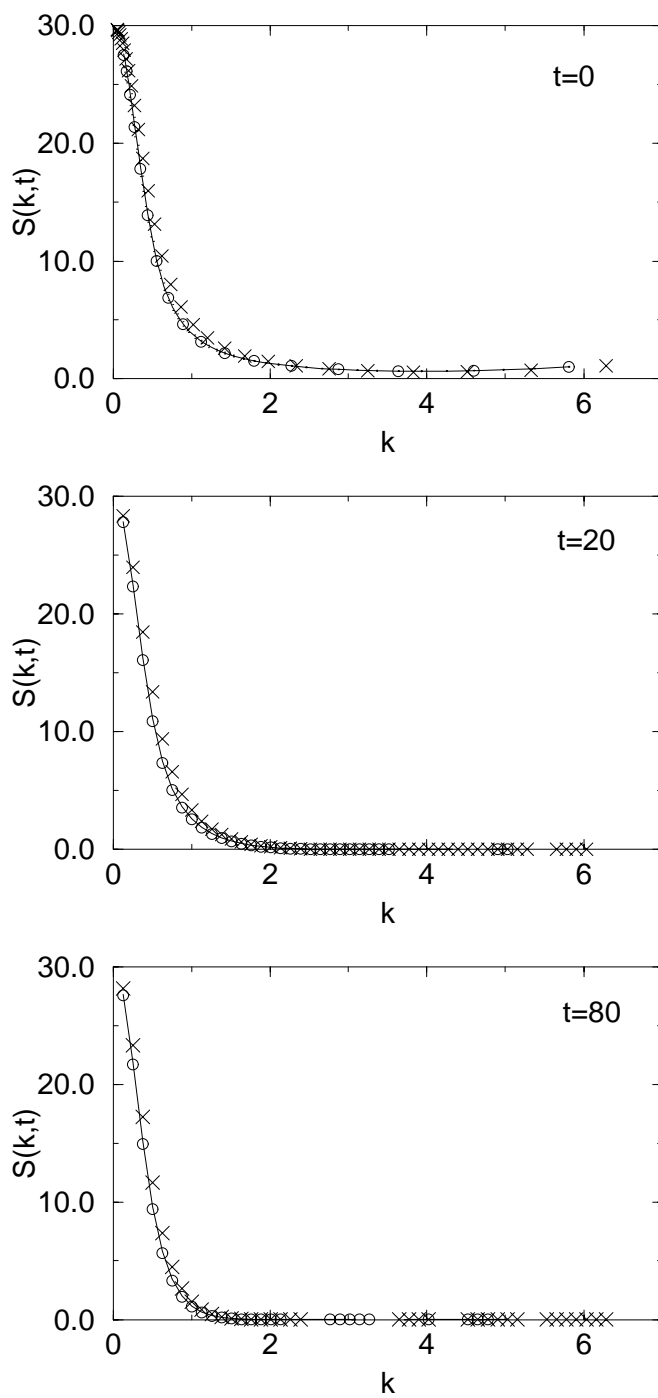
### 3.3.2 Statische und dynamische Eigenschaften

Um festzustellen, inwieweit die neue Methode die gleiche Physik beschreibt wie die herkömmliche MD aus Ref. [9], kann man beispielsweise den dynamischen Strukturfaktor  $S(k, t)$  bei Verwendung der beider Methoden miteinander vergleichen. Die zugehörigen Graphen sind in Abb. 3.8 (Zeitabhängigkeit bei konstantem  $k$ ), Abb. 3.9 ( $k$ -Abhängigkeit bei konstanter Zeit), und Abb. 3.10 (Zeitabhängigkeit für den *normierten* Strukturfaktor) zu finden.

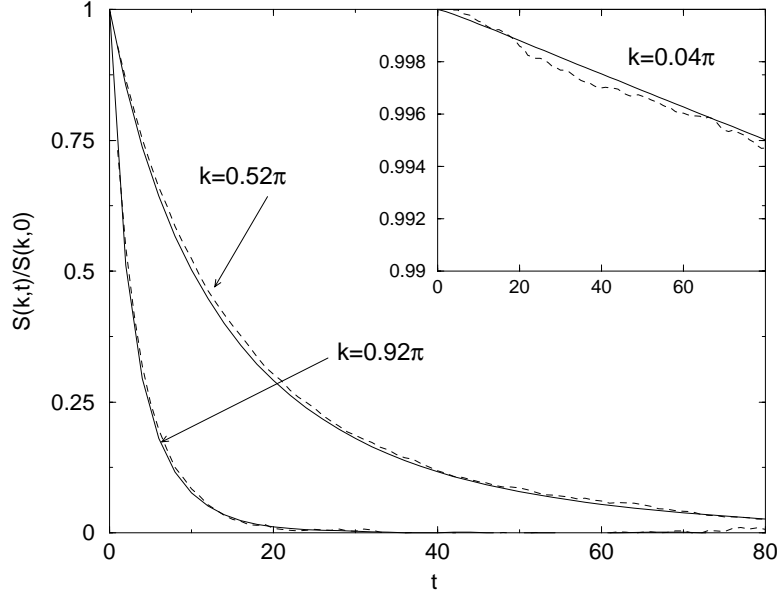
Zuerst soll der statische Fall  $t = 0$  betrachtet werden. Der zugehörige Graph in Abb. 3.9 (oben) für  $N = 30$  zeigt systematische Abweichungen. Diese drücken sich auch in den Werten für den statischen Skalensexponenten  $\nu = 0.59$  (alte Methode) im Vergleich zu  $\nu = 0.62 - 0.64$  (neue Methode) aus. Die Kette ist gestreckter, wenn die neue Methode verwendet wird. Die absoluten Werte für den statischen Strukturfaktor weichen um bis zu ca. 25% voneinander ab. Ähnliche Ergebnisse erhält man beim Vergleich anderer statischer Größen wie Gyrationradius oder End-zu-End-Abstand. Diese Abweichungen zeigen keine systematische Abhängigkeit von der Kettenlänge im untersuchten Bereich  $N = 30 - 60$  sowie vom LB-Zeitschritt, wie man anhand der im Graphen ebenfalls eingezeichneten Kurve für die Simulation mit  $h = 0.01$  verifizieren kann. Der nun naheliegende Grund für die Abweichungen ist daher die Tatsache, dass der Kette verschiedene Potentiale zu Grunde liegen: Intrakettenpotential zuzüglich Lösungsmittel im MD-Fall, reines Intrakettenpotential für die LB-Kette. Aus diesem Grund existieren systemati-



**Abbildung 3.8:** Dynamischer Strukturfaktor der Kette mit  $N = 30$  für die neue Methode mit  $h = 0.05$  (Kreise) und  $h = 0.01$  (Linie) im Vergleich zu reiner MD (Kreuze) für drei verschiedene  $k$ -Werte.



**Abbildung 3.9:** Dynamischer Strukturfaktor der Kette mit  $N = 30$  für die neue Methode mit  $h = 0.05$  (Kreise) und  $h = 0.01$  (Linie) im Vergleich zu reiner MD (Kreuze) für drei verschiedene Zeiten.



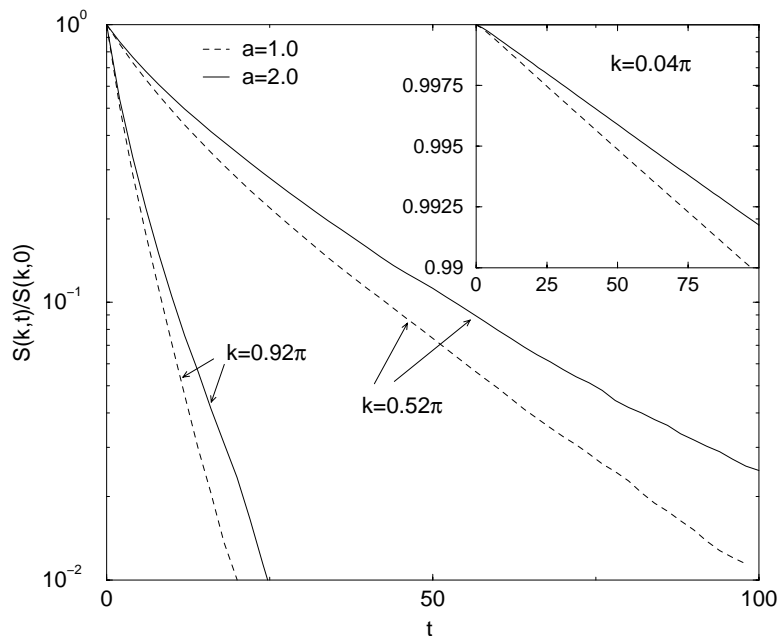
**Abbildung 3.10:**  $S(k, t)/S(k, 0)$  für  $N = 60$  für die neue Methode (durchgezogene Kurve) mit  $h = 0.05$  im Vergleich zu reiner MD (gestrichelte Linie) für drei verschiedene  $k$ -Werte.

sche Unterschiede in den Kettenkonformationen, die dann auch die dynamischen Eigenschaften leicht verändern. Zum Beispiel hat die Kette mit  $N = 60$  einen Gyrationradius  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = 5.79$  für die neue Methode, während MD einen Wert von  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = 4.78$  ergibt. Daher ist es nicht überraschend, dass die größere Kette auch etwas langsamer ist, wie der Vergleich der Schwerpunkts-Diffusionskonstanten zeigt ( $D_{CM} = 3.39 \times 10^{-3}$  für die größere LBG Kette, und  $D_{CM} = 4.25 \times 10^{-3}$  für die kleinere MD Kette).

Um eine bessere Übereinstimmung zu erzielen, wäre es nötig die Potentiale der LBG Kette zu kalibrieren, so dass die Konformationen besser übereinstimmen. Dies ist prinzipiell möglich, allerdings aufwändig.

Der Verlauf von  $S(k, t)$  in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 3.9) zeigt ähnliche absolute Abweichungen wie im statischen Fall. Die Übereinstimmung der Kurvenverläufe ist jedoch zufriedenstellend. Um den Amplitudeneffekt zu eliminieren, wurde in Abb. 3.10  $S(k, t)/S(k, 0)$  aufgetragen. Für  $k$  im Skalenbereich ist die Übereinstimmung dann viel besser, die Unterschiede bewegen sich im Bereich weniger Prozent. Dies ist nicht weiter überraschend, da in diesem Bereich die Zerfallsrate im wesentlichen durch  $k^3 k_B T / \eta$  multipliziert mit einem numerischen Vorfaktor gegeben ist, der nur schwach von der Kettenstatistik abhängt [108, 120]. Im langwelligen Regime ist der Zerfall des Struktur-faktors durch  $\exp(-D_{CM} k^2 t)$  gegeben, was durch die Daten sehr gut bestätigt wird; daher ist das Verhältnis der Zerfallsraten gerade das Verhältnis der Diffusionskonstanten, d.h. die Abweichung beträgt wiederum etwa 20%. Diesen Sachverhalt kann man in Abb. 3.10 kaum erkennen, da die alten MD Daten zu verrauscht sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beide Methoden sehr gut geeignet sind, um die



**Abbildung 3.11:** Vergleich von  $S(k,t)/S(k,0)$  für  $N = 30$ , bei zwei verschiedenen Gitterabständen, für drei  $k$ -Werte.

Dynamik verdünnter Polymerlösungen zu untersuchen. Beide zeigen deutlich das Zimm-Verhalten. Die Abweichungen in den dynamischen Eigenschaften können direkt darauf zurückgeführt werden, dass die Übereinstimmung der statischen Kettenkonformationen nicht optimal ist. Wenn diese durch Kalibrierung des Potentials aneinander angepasst würden, wäre die Übereinstimmung wohl nahezu perfekt.

Schließlich soll noch quantitativ untersucht werden, welchen Einfluss der Gitterabstand  $a$  hat. In Abb. 3.11 wird der Zerfall von  $S(k,t)$  einer Kette mit  $N = 30$  für die Gitterabstände  $a = 1.0$  und  $a = 2.0$  miteinander verglichen. Alle anderen Simulationsparameter (insbesondere das Volumen der Simulationsbox, allerdings nicht  $\zeta_{\text{bare}}$ , sondern  $\zeta_{\text{eff}}$ ) sind identisch zu der bisherigen Simulation der Kette. Die Abbildung zeigt systematisch langsamere Zerfälle für das größere  $a$ , und zwar um ca. 20%. Daher ist es eine Frage der gewünschten Genauigkeit, ob man diese Ergebnisse noch als akzeptabel erachtet oder nicht. Die beobachtete Abweichung hat die zu erwartende Tendenz: Sobald der Gitterabstand in etwa die Länge der Kette überschreitet, existiert keine hydrodynamische Wechselwirkung mehr, und man wird Rouse-Verhalten beobachten, welches langsamer ist. Dies muss natürlich ein kontinuierlicher Übergang als Funktion des Gitterabstandes sein. Daher erwartet man einen Rückgang der hydrodynamischen Korrelationen mit steigendem  $a$ , einhergehend mit einer Verlangsamung der Dynamik.

## 4 Semiflexible Einzelkette

Gegenstand dieses Kapitels sind semiflexible Polymere. Diese Klasse von Polymeren ist gekennzeichnet durch eine intrinsische Biegesteifigkeit der Ketten. Hier wird speziell der Limes sehr steifer Filamente betrachtet. Die dadurch bedingte hohe Persistenzlänge führt dazu, dass komplexe Effekte speziell in der Dynamik einer einzelnen Polymerkette beobachtet werden können. Insbesondere existieren zwei unterschiedliche dynamische Längenskalen, die zu anisotropen Fluktuationen einer semiflexiblen Kette führen. Wie im Folgenden gezeigt wird, spielt die hydrodynamische Wechselwirkung in diesem Fall hingegen nur eine untergeordnete Rolle – im Gegensatz zu flexiblen Polymeren. Neben diesen interessanten physikalischen Phänomenen rührt das Interesse an semiflexiblen Filamenten vor allem von ihrem Auftreten in biologischen Systemen her, speziell Aktin gehört zu dieser Klasse von Polymeren.

Dieses Kapitel ist wie folgt aufgebaut: In Abschnitt 4.1 werden semiflexible Polymere in einer kurzen Einleitung motiviert und in den Kontext eingeordnet. In Abschnitt 4.2 wird die theoretische Beschreibung einer Einzelkette erläutert, in Abschnitt 4.3 folgt die Diskussion von Simulationen einer semiflexiblen Einzelkette, mit und ohne Berücksichtigung der Hydrodynamik im Lösungsmittel.

### 4.1 Einleitung am Beispiel von Aktin

Die in der Natur auftretenden Polymere weisen oft eine hohe intrinsische Steifigkeit auf; Beispiele sind etwa Aktin, DNA oder Proteine. Die chemischen Ursachen hierfür können recht unterschiedlich sein: Wasserstoffbrückenbindung, Helixstruktur, sterische Behinderung, etc. Das Interesse an diesen semiflexiblen Polymeren ist in den letzten Jahren beträchtlich gestiegen, da sich zum Einen Phänomene beobachten lassen, die für gewöhnlich bei synthetischen Polymeren nicht auftreten, weil die Persistenzlänge  $l_p$  dort im Allgemeinen zu klein ist. Zum Anderen haben semiflexible Filamente biologische Bedeutung: F-Aktin beispielsweise ist eine der Komponenten des Zytoskeletts in pflanzlichen und tierischen Zellen, und ist wesentlich für das viskoelastische Verhalten der Zellen verantwortlich [122, 123]. Die Größenverhältnisse der beteiligten Längenskalen sind wie folgt:

$$d \ll l_p \sim L \tag{4.1}$$

d.h. die Länge des Polymers  $L$  ist vergleichbar mit der Persistenzlänge  $l_p$  des Polymers, während sein Durchmesser  $d$  viel kleiner ist. Wenn im Folgenden von semiflexiblen Polymeren die Rede ist, werden diese Verhältnisse zu Grunde gelegt. Im Falle von Aktin

gilt [124]  $l_p \approx 15\mu m$ ,  $L \approx 30\mu m$  und  $d \approx 7nm$ . Diese Werte für Aktin-Filamente können bequem mit Hilfe von optischen Methoden bestimmt werden, z.B. Mikrofluoreszenz-Mikroskopie kombiniert mit dynamischer Bildverarbeitung [125, 126]. Die Rheologie kann z.B. mit Torsions- oder Magnet-Rheometern analysiert werden [127, 128].

Für das theoretische Verständnis der Dynamik von semiflexiblen Polymeren ist eine Charakterisierung der Einzelkettendynamik von fundamentaler Bedeutung. Die vollständige Beschreibung der Einzelkettendynamik gelang erstmals Everaers et al. [29]. Diese Theorie ist Gegenstand von Abschnitt 4.2; ihre Überprüfung mittels Computersimulationen erfolgt in Abschnitt 4.3. Insbesondere wird hierbei zum ersten Mal der Einfluss der Hydrodynamik auf die semiflexible Einzelkettendynamik untersucht. Die Computersimulation ist von großer Bedeutung, weil zum Einen eine große Verdünnung von Aktin-Lösungen nicht realisierbar ist. Der Grund ist, dass ein reversibler Polymerisationsprozess vorliegt, so dass bei extremer Verdünnung Aktin depolymerisieren würde [124]. Zum Anderen ist die Dynamik so komplex, dass ihre vollständige experimentelle Charakterisierung bisher nicht möglich gewesen ist (s. Abschnitt 4.2).

In realen Systemen treten halbverdünnte und dichte Lösungen auf. Dichte Schmelzen sind noch recht wenig verstanden, da sie ein komplexes Phasenverhalten aufweisen [129], auch der Einfluss der Steifigkeit auf die Dynamik, z.B. im Rahmen des Reptationsmodells, ist noch Gegenstand der aktuellen Forschung [130]. In vielen Systemen liegen Aktin-Filamente in einem mittleren Abstand (Maschenweite) von  $\xi = 0.2 - 1\mu m$  vor. Unter diesen Bedingungen ist die Lösung halbverdünnt, jedoch mit Längenverhältnissen, die im Gegensatz zu denjenigen bei halbverdünnten Systemen flexibler Polymere stehen. Erstere sind gekennzeichnet durch

$$d \ll \xi \ll l_p, L \quad (4.2)$$

während letztere

$$d < l_p \ll \xi, L \quad (4.3)$$

aufweisen. Dadurch ergibt sich bei semiflexiblen Polymeren im Vergleich zu flexiblen eine stärkere Wechselwirkung mit anderen Polymeren bei gleicher Polymerkonzentration, oder bei gleicher Maschenweite ein viel niedrigerer Volumenbruch der Polymere.

## 4.2 Theoretische Beschreibung einer semiflexible Einzelkette

Die Basis der Beschreibung bildet das Modell der wurmartigen Kette, welches die Persistenzlänge als zusätzliche Längenskala für eine semiflexible Kette berücksichtigt. Für die Untersuchung von Phänomenen, die auf Längenskalen  $l \ll l_p$  ablaufen, kann dieses Modell im Limes eines Stäbchens untersucht werden, welches leicht verbogen werden kann.

### 4.2.1 Das Modell der wurmartigen Kette

Der Ausgangspunkt für das Modell einer wurmartigen Kette [4, 131] (engl.: „wormlike chain“, z. T. auch Kratky-Porod-Modell genannt) zur Beschreibung semiflexibler Poly-



mere ist die Darstellung der Kette als „Random Walk“ mit Hilfe eines kontinuierlichen Ortsvektors  $\vec{r}(\sigma, t)$  als Funktion der Konturlänge  $\sigma = 0 \dots L$  und der Zeit  $t$ . Die effektive Energie einer Polymerkonformation auf Grund der Steifigkeit ist in dem Modell gegeben durch [4]

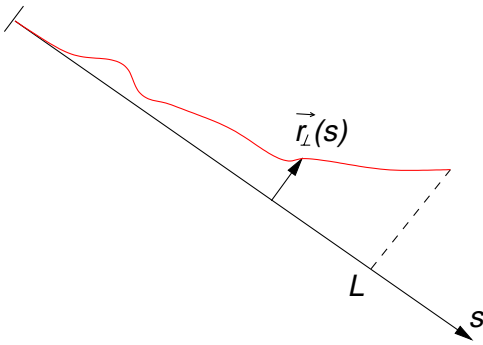
$$E_b = \frac{\kappa}{2} \int_0^L d\sigma \left( \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial \sigma^2} \right)^2, \quad (4.4)$$

was anschaulich der Energie entspricht, die für ein Verbiegen der Kontur nötig ist.  $\kappa$  bezeichnet man als die Biegesteifigkeit der Kette; sie ist mit der Persistenzlänge in drei Dimensionen über  $l_p = \kappa/k_B T$  verknüpft [4]. Zudem wird die Nebenbedingung eines lokal inkompressiblen Filaments,

$$\left| \frac{\partial \vec{r}}{\partial \sigma} \right| = 1, \quad (4.5)$$

aufgestellt.

Im Weiteren geht man zu dem Vektor  $\vec{r}_\perp$  über, der die transversalen Fluktuationen des Polymers beschreibt. Die longitudinale Richtung des Koordinatensystems wird festgelegt durch die Tangente an einem Ende des Filaments; dort soll auch der Ursprung liegen. Zudem wird  $\vec{r}_\perp$  als Funktion der Variablen  $s$  geschrieben, die die Position auf der Projektion auf die Tangente bezeichnet. Die Integrationsgrenzen sind dann  $s = 0 \dots L_\parallel$ , d.h. in diesem Ensemble ist die projizierte Länge  $L_\parallel$  erhalten, während die Länge des Filaments  $L$  fluktuiert. Dieser Wechsel der Darstellung entspricht physikalisch gesehen dem Wechsel zwischen zwei statistischen Ensembles. In Anhang A.4 wird gezeigt, dass die Unterschiede zwischen  $\langle L_\parallel \rangle$  im ursprünglichen Ensemble und  $\langle L \rangle$  im neuen Ensemble für  $l_p \gg L$  vernachlässigbar sind, da die Korrekturen  $O(L/l_p)$  sind. Daher wird im Folgenden mit  $s = 0 \dots L$  als Integrationsgrenzen gearbeitet. Eine Skizze des gewählten Koordinatensystems findet sich in Abb. 4.1.



**Abbildung 4.1:** Skizze des Filaments und des verwendeten Koordinatensystems.

Da die longitudinale Komponente in erster Näherung nicht zur Biegeenergie beiträgt, gilt

$$E_b = \frac{\kappa}{2} \int_0^L ds \left( \frac{\partial^2 \vec{r}_\perp}{\partial s^2} \right)^2, \quad (4.6)$$

die Fouriertransformation bezüglich der Konturlänge

$$\vec{r}_q = \int_0^L ds e^{iqs} \vec{r}_\perp, \quad \vec{r}_\perp(s) = \frac{1}{L} \sum_q \vec{r}_q e^{-iqs} \quad (4.7)$$

führt auf

$$E_b = \frac{\kappa}{2L} \sum_q q^4 \vec{r}_q \vec{r}_{-q}. \quad (4.8)$$

#### 4.2.2 Statische Größen

Die transversalen Fluktuationen des End-zu-End-Vektors ergeben sich in dem gewählten Koordinatensystem durch Auswertung von

$$\langle \Delta R_{\perp}^2 \rangle = \langle R_{\perp}^2 \rangle = \langle (\vec{r}_{\perp}(L))^2 \rangle = \frac{1}{L^2} \sum_q \sum_{q'} \langle \vec{r}_q \vec{r}_{q'} \rangle e^{-i(q+q')L}. \quad (4.9)$$

Der Gleichverteilungssatz für Gl. (4.8) impliziert

$$\langle \vec{r}_q \vec{r}_{q'} \rangle = \frac{2Lk_B T}{\kappa q^4} \delta_{q,-q'}. \quad (4.10)$$

Dabei beachte man, dass  $\vec{r}_q$  aus den zwei unabhängigen transversalen Komponenten besteht. Aus der letzten Gleichung folgt dann

$$\langle \Delta R_{\perp}^2 \rangle = \frac{1}{L^2} \sum_q \frac{2Lk_B T}{\kappa q^4} \approx \frac{2k_B T}{\kappa L} \int_{2\pi/L}^{\infty} \frac{L}{2\pi} q^{-4} dq = \frac{L^3}{24\pi^4 l_p} \sim \frac{L^3}{l_p}. \quad (4.11)$$

Hier wurde die Summe durch ein Integral genähert. Die untere Integrationsgrenze folgt aus der endlichen Länge  $L$  des Polymers, die bedingt, dass Moden mit größerer Wellenlänge nicht beitragen können.

Die longitudinalen Fluktuationen erhält man aus folgendem Ansatz [124, 132]: Ein inkompressibles Filament, das transversalen thermischen Fluktuationen ausgesetzt ist, schwankt in seiner projizierten Länge wegen dieser transversalen Fluktuationen. In dem hier gewählten Ensemble, in dem die projizierte Länge  $L$  festgehalten wird, schwankt die Länge des Filaments  $R_{\parallel}$ . Diese Länge erhält man durch Auswertung der Bogenlänge

$$R_{\parallel} = \int_0^L ds \sqrt{1 + \left( \frac{\partial \vec{r}_{\perp}}{\partial s} \right)^2} \approx L + \frac{1}{2} \int_0^L ds \left( \frac{\partial \vec{r}_{\perp}}{\partial s} \right)^2 \quad (4.12)$$

Daraus folgt

$$\langle R_{\parallel} \rangle^2 = L^2 + L \left\langle \int_0^L ds \left( \frac{\partial \vec{r}_{\perp}}{\partial s} \right)^2 \right\rangle + \frac{1}{4} \underbrace{\left[ \left\langle \int_0^L ds \left( \frac{\partial \vec{r}_{\perp}}{\partial s} \right)^2 \right\rangle \right]^2}_{=A}, \quad (4.13)$$

sowie

$$\langle R_{\parallel}^2 \rangle = L^2 + L \left\langle \int_0^L ds \left( \frac{\partial \vec{r}_{\perp}}{\partial s} \right)^2 \right\rangle + \frac{1}{4} \underbrace{\left\langle \int_0^L ds \left( \frac{\partial \vec{r}_{\perp}}{\partial s} \right)^2 \int_0^L ds' \left( \frac{\partial \vec{r}_{\perp}}{\partial s'} \right)^2 \right\rangle}_{=B}. \quad (4.14)$$

Das mittlere Schwankungsquadrat der Länge des Filaments ergibt sich daher zu

$$\langle \Delta R_{\parallel}^2 \rangle = B - A. \quad (4.15)$$

Die Berechnung von  $A$  erfolgt wiederum über die Fourier-Transformation und den Gleichverteilungssatz (4.10):

$$\begin{aligned} A &= \left[ \frac{1}{2} \int_0^L ds \frac{1}{L^2} \sum_q \sum_{q'} qq' \langle \vec{r}_q \vec{r}_{q'} \rangle \exp(-i(q + q')s) \right]^2 \\ &\approx \left[ \frac{1}{2} \int_0^L ds \int_{2\pi/L}^{\infty} dq \frac{k_B T}{\pi \kappa q^2} \right]^2 = \frac{L^4}{16 \pi^4 l_p^2}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Für  $B$  erhält man

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{4} \int_0^L ds \int_0^L ds' \frac{1}{L^4} \sum_{q_1, q_2, q_3, q_4} q_1 q_2 q_3 q_4 \langle \vec{r}_{q_1} \cdot \vec{r}_{q_2} \vec{r}_{q_3} \cdot \vec{r}_{q_4} \rangle \\ &\quad \exp(-i(q_1 + q_2)s) \exp(-i(q_3 + q_4)s). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Da die Zufallsvariablen  $\vec{r}_q$  gaußverteilt sind (quadratische Hamilton-Funktion), kann das wicksche Theorem [4] angewendet werden,

$$\begin{aligned} &\langle r_{q_1 \alpha} r_{q_2 \alpha} r_{q_3 \beta} r_{q_4 \beta} \rangle = \\ &= \langle r_{q_1 \alpha} r_{q_2 \alpha} \rangle \langle r_{q_3 \beta} r_{q_4 \beta} \rangle + \langle r_{q_1 \alpha} r_{q_3 \beta} \rangle \langle r_{q_2 \alpha} r_{q_4 \beta} \rangle + \langle r_{q_1 \alpha} r_{q_4 \beta} \rangle \langle r_{q_2 \alpha} r_{q_3 \beta} \rangle \\ &= \left( \frac{2L}{l_p} \right)^2 \left( \frac{1}{q_1^4 q_3^4} \delta_{q_1, -q_2} \delta_{q_3, -q_4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{1}{q_1^4 q_2^4} \delta_{q_1, -q_3} \delta_{q_2, -q_4} + \frac{1}{2} \frac{1}{q_1^4 q_2^4} \delta_{q_1, -q_4} \delta_{q_2, -q_3} \right), \end{aligned} \quad (4.18)$$

wobei im letzten Schritt Gl. (4.10) ausgenutzt wurde; dabei ist zu beachten, dass  $\vec{r}_q$  nur zwei unabhängige Komponenten besitzt, so dass die letzten beiden Terme in der letzten Gleichung den Gewichtungsfaktor 1/2 erhalten. In Gl. (4.17) eingesetzt ergibt dies nach Auswerten der Kronecker-Deltas und der trivialen Integrale bezüglich  $s$  und  $s'$

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{2} L^{-2} \left( \frac{2L}{l_p} \right)^2 \sum_q \frac{1}{q^2} \sum_{q'} \frac{1}{q'^2} \\ &\approx \frac{2}{l_p^2} \left( \frac{L}{2\pi} \right)^2 \int_{2\pi/L}^{\infty} dq \frac{1}{q^2} \int_{2\pi/L}^{\infty} dq' \frac{1}{q'^2} = \frac{L^4}{8 \pi^4 l_p^2}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat ist daher wegen Gl. (4.15), (4.16) und (4.19) gegeben durch

$$\langle \Delta R_{\parallel}^2 \rangle = \frac{L^4}{16 \pi^4 l_p^2} \sim \frac{L^4}{l_p^2}. \quad (4.20)$$

### 4.2.3 Hydrodynamische Wechselwirkung

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Hydrodynamik auf die Dynamik eines semiflexiblen Polymers im Limes kleiner Verbiegungen abgeschätzt werden. Die Dynamik kann rein formal durch eine Langevin-Gleichung beschrieben werden, wobei das Koordinatensystem nicht näher spezifiziert wird:

$$\frac{\partial \vec{r}(s, t)}{\partial t} = \int_0^L ds' \mathbf{H}(\vec{r}(s) - \vec{r}(s')) \left( -\frac{\delta}{\delta \vec{r}} E_b(\vec{r}(s')) + \vec{f} \right). \quad (4.21)$$

Für den Mobilitätstensor  $\mathbf{H}$  wird der Oseen-Tensor eines starren Stabes [4] verwendet,

$$\mathbf{H}(\vec{r}(s) - \vec{r}(s')) = \frac{1}{8\pi\eta} \frac{1}{d + |s - s'|} (\mathbf{1} + \hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}}). \quad (4.22)$$

Dabei wird zur Regularisierung der im Folgenden durchzuführenden Fouriertransformation die mikroskopische Abschnittslänge  $d$  eingeführt [133]. Für weitere Rechnungen wird in der Literatur [119, 133] nur die transversale Bewegung untersucht, d.h. der Vorfaktor von Gl. (4.22) betrachtet. Die Fouriertransformation bezüglich  $s - s'$  führt auf [134]

$$H_{\perp}(p) = \frac{1}{4\pi\eta d} (-\gamma - \ln(pd) + O(pd)^2) \quad (4.23)$$

mit der eulerschen Konstanten  $\gamma \approx 0.57$ . Die Mobilität der Moden ist daher in erster Näherung unabhängig von  $p$ ; der führende  $p$ -abhängige Term ergibt logarithmische Korrekturen. Die Vernachlässigung letzterer entspricht im Ortsraum einem lokalen transversalen Reibungskoeffizienten für ein Monomer der Größe  $d$

$$\zeta_{\perp} = 2\pi\eta d \gamma^{-1}, \quad (4.24)$$

d.h. einem Modell, in dem keine Korrelationen zwischen Monomeren auf Grund der hydrodynamischen Wechselwirkung vorliegen. Interessanterweise führt eine Rechnung für ein halbverdünntes System [119], bei der wegen der hydrodynamischen Abschirmung ein Yukawa-artiger Mobilitätstensor

$$\tilde{H}_{\perp}(r) \propto \frac{\exp(-r/\xi) - \exp(-r/d)}{8\pi\eta r} \quad (4.25)$$

angesetzt wird, zu dem Ergebnis

$$\tilde{H}_{\perp}(p) = \frac{\ln\left(\frac{d^2}{\xi^2 + p^2}\right)}{8\pi\eta}, \quad (4.26)$$

d.h. auch zu einer logarithmischen Abhängigkeit der Mobilität von  $p$ . Diese Abschätzungen legen es nahe, mit einem lokalen Reibungskoeffizienten zu arbeiten und die hydrodynamische Wechselwirkung ganz zu vernachlässigen, da sie nur logarithmische Korrekturen ausmachen sollte. Diese Näherung wird in der Literatur sowohl für die transversale Bewegung [29, 124, 135, 136] benutzt als auch für die longitudinale [29, 132, 137], falls

diese überhaupt betrachtet wird (s. nächster Abschnitt). Farge und Maggs [133] sowie Kroy und Frey [119] berücksichtigen zwar formal die hydrodynamische Wechselwirkung bei der Berechnung des dynamischen Strukturfaktors, Korrekturen zum Skalenverhalten ohne hydrodynamische Wechselwirkung werden aber nicht explizit berechnet. In Abschnitt 4.3 wird mittels Computersimulationen überprüft, inwieweit die Vernachlässigung der Hydrodynamik gerechtfertigt ist.

#### 4.2.4 Dynamische Größen

Unter Vernachlässigung der hydrodynamischen Wechselwirkung wird die Dynamik der transversalen Freiheitsgrade eines semiflexiblen Filaments durch folgende Langevin-Gleichung beschrieben,

$$\begin{aligned} \eta \frac{\partial \vec{r}_\perp(s, t)}{\partial t} &= - \frac{\delta E_b(\vec{r}_\perp)}{\delta \vec{r}_\perp} + \vec{f}_\perp(s, t) \\ &= -\kappa \frac{\partial^4 \vec{r}_\perp}{\partial s^4} + \vec{f}_\perp(s, t), \end{aligned} \quad (4.27)$$

wobei  $\vec{f}_\perp$  die transversale stochastische Kraft pro Länge ist, die durch ein gaußsches weißes Rauschen modelliert wird.  $\eta$  ist die Viskosität nach Gl. (4.24).

Die charakteristische Zeitskala  $\tau$  für den Zerfall einer Mode der Wellenlänge  $l$  erhält man aus einer Dimensionsuntersuchung von Gl. (4.27):

$$\tau \sim \frac{\eta}{\kappa} l^4. \quad (4.28)$$

Umgekehrt ist die Länge  $l_1(t)$ , über die sich eine Störung in transversaler Richtung nach einer Zeit  $t$  ausgebreitet hat, gegeben durch

$$l_1(t) \sim \left( \frac{\kappa t}{\eta} \right)^{1/4}. \quad (4.29)$$

Zusammen mit der Relation (4.11) ergibt sich daraus für das mittlere Verschiebungsquadrat eines Monomers auf einem Filament [133]

$$\langle \Delta r_\perp(t)^2 \rangle \sim \frac{l_1(t)^3}{l_p} \sim \frac{k_B T t^{3/4}}{\eta^{3/4} \kappa^{1/4}}. \quad (4.30)$$

Das Skalengesetz  $\langle \Delta r_\perp(t)^2 \rangle \sim t^{3/4}$  wurde zuerst anhand des dynamischen Strukturfaktors in Experimenten mittels dynamischer Lichtstreuung gefunden [138], später in Mikrorheologie-Experimenten [139] sowie in Computer-Experimenten [29] bestätigt. Die eben durchgeführte theoretische Ableitung geht im Wesentlichen auf Farge und Maggs [133] zurück. Unabhängig davon wurde das Verhalten auf andere Weise auch von Frey et al. erklärt [140].

Die longitudinalen Fluktuationen des Filaments, die sich aus den transversalen ergeben, sind je nach physikalischer Situation in zwei Fälle einzuteilen:

- Keine Berücksichtigung der longitudinalen Reibung,

- Berücksichtigung der longitudinalen Reibung.

Im ersten Fall, der beispielsweise in Scherexperimenten verwirklicht ist [135, 137, 141], bei denen ein makroskopisches Geschwindigkeitsfeld vorliegt, mit dem sich das Filament mitbewegt, geht man von Gl. (4.20) aus. Das Filament wird nun bezüglich seiner Länge in voneinander unabhängige Segmente eingeteilt. Dabei ist die (zeitabhängige) Länge dieser Segmente durch  $l_1(t)$  nach Gl. (4.29) gegeben. Die longitudinalen Fluktuationen dieser  $L/l_1(t)$  Segmente werden dann als statistisch unabhängig angesehen und aufaddiert, d.h. für das longitudinale mittlere Verschiebungsquadrat eines Endmonomers gilt

$$\begin{aligned} \langle \Delta R_{\parallel}(t)^2 \rangle &\sim \frac{L}{l_1(t)} \langle \Delta r_{\parallel}^{l_1}(t)^2 \rangle & (4.31) \\ &\sim \frac{L l_1(t)^3}{l_p^2} \sim \frac{L (k_B T)^2 t^{3/4}}{\eta^{3/4} \kappa^{5/4}}. \end{aligned}$$

Im Fall von brownischer Bewegung ohne makroskopisches Scherfeld wirft die gleiche Argumentation Probleme auf: Die longitudinalen Fluktuationen divergieren mit der Filamentlänge  $L$ , ein unphysikalisches Resultat für Gleichgewichtsexperimente. Dies liegt daran, dass alle Segmente  $L/l_1(t)$  durch ihre Fluktuationen zur Bewegung des Endes beitragen. Dies ist nur dann richtig, wenn longitudinale Reibung vernachlässigbar ist, d.h. wenn die Segmente „spüren“, dass sich ein anderes Segment bewegt. Dies ist bei brownischer Bewegung nicht instantan der Fall. Es muss daher die longitudinale Reibung mit in die Betrachtung einfließen. Die Argumentation ist dann folgendermaßen [29]: Man betrachtet die lineare Antwort des Filaments auf eine konstante longitudinale Kraft  $f_{\parallel}$ . Diese setzt das Ende in Bewegung, und mit der Zeit einen immer größeren Teil  $l_2(t)$  des Filaments. Der Zug auf Grund dieser Kraft skaliert dann nach dem stokeschen Gesetz mit  $\eta l_2(t) v_{\parallel}$ , wobei angenommen wird, dass auch die longitudinale Reibung pro Länge dem Koeffizienten  $\eta$  proportional ist. Diese Annahme erscheint vernünftig, da für einen starren Stab  $\zeta_{\parallel} = \zeta_{\perp}/2$  gilt [4]. Die Geschwindigkeit in longitudinaler Richtung genügt der Skalenrelation  $v_{\parallel} \sim \delta r_{\parallel}(t)/t$ . Dabei bezeichnet  $\delta r_{\parallel}$  die Verschiebung des Endmonomers durch die äußeren Kraft  $f_{\parallel}$ . Diese Antwort wird als klein angenommen, so dass sich die lineare Antworttheorie anwenden lässt. Das Fluktuations-Dissipations-Theorem besagt dann, dass

$$\delta r_{\parallel}(t) \sim f_{\parallel} \langle \Delta r_{\parallel}(t)^2 \rangle / k_B T. \quad (4.32)$$

Für  $\langle \Delta r_{\parallel}(t)^2 \rangle$  kann man Ausdruck (4.31) verwenden, allerdings konsistenterweise mit der schon in Bewegung gesetzten Länge  $l_2(t)$  anstatt der gesamten Länge  $L$  des Filaments. Dadurch erhält man

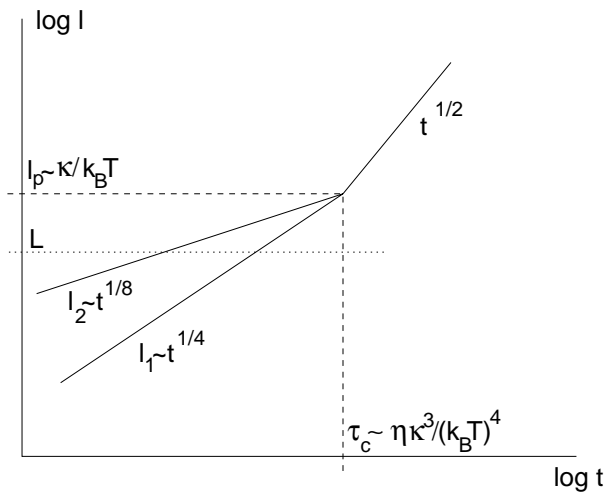
$$\begin{aligned} f_{\parallel} &\sim \eta l_2(t) \frac{f_{\parallel} \langle \Delta r_{\parallel}(t)^2 \rangle}{k_B T t} & (4.33) \\ &\sim f_{\parallel} \frac{\eta l_2(t)^2 l_1(t)^3}{l_p^2 k_B T t}. \end{aligned}$$

Die Länge  $l_2(t)$  ist somit gegeben durch

$$l_2(t) \sim (k_B T)^{-1/2} \eta^{-1/8} \kappa^{5/8} t^{1/8}. \quad (4.34)$$

Für das mittlere Verschiebungsquadrat eines Monomers in longitudinaler Richtung folgt daraus

$$\begin{aligned} \langle \Delta r_{\parallel}(t)^2 \rangle &\sim \frac{l_2(t)l_1(t)^3}{l_p^2} \\ &\sim (k_B T)^{3/2} \eta^{-7/8} \kappa^{-5/8} t^{7/8}. \end{aligned} \quad (4.35)$$



**Abbildung 4.2:** Skizze des Skalenverhaltens der dynamischen Längen  $l_1(t)$  und  $l_2(t)$  für den Fall  $L \gg l_p$ . Die gepunktete Linie bei  $L$  dient zur Illustration des umgekehrten Falls  $L \ll l_p$ , in dem ab dieser Länge freie Diffusion vorliegt. Dieses Regime wird zuerst in longitudinaler Richtung erreicht, dann in transversaler.

Damit ist die brownische Bewegung eines semiflexiblen Filaments in transversaler und longitudinaler Richtung unter Vernachlässigung hydrodynamischer Wechselwirkung charakterisiert. Die eben beschriebene Theorie kann somit konzeptionell mit dem Rouse-Modell für flexible Ketten verglichen werden. Interessanterweise treten bei semiflexiblen Ketten zwei verschiedene dynamische Längenskalen für die transversale und die longitudinale Bewegung auf. So lange  $l_1 < l_2 \ll l_p, L$  gilt, skaliert das mittlere Verschiebungsquadrat eines Monomers in longitudinaler Richtung mit  $t^{7/8}$ , in transversaler Richtung wie  $t^{3/4}$ . Betrachtet man den Fall  $l_p \ll L$ , so erfolgt bei der charakteristischen Zeit

$$\tau_C = \frac{\eta \kappa^3}{(k_B T)^4}, \quad (4.36)$$

für die  $l_1 = l_2 = l_p \ll L$  gilt, ein Übergang zum Skalenverhalten einer flexiblen Kette, d.h. einer gemeinsamen dynamischen Länge, die z.B. im RW-Rouse-Fall mit  $t^{1/2}$  skaliert. Das Skalenverhalten ist in Abb. 4.2 skizziert. Im umgekehrten Fall  $L \ll l_p$  betrachtet man zweckmäßigerweise ein Endmonomer. Für  $l_2 = L$  ist die longitudinale Spannung durch das gesamte Filament propagiert, d.h. in longitudinaler Richtung liegt freie Diffusion vor. In transversaler Richtung gilt noch das  $t^{3/4}$ -Verhalten, bis auch  $l_1 = L$ . Ein solcher Wert für  $L$  ist ebenfalls in Abb. 4.2 eingezeichnet, um zu verdeutlichen, dass die longitudinale Bewegung früher in eine freie Diffusion übergeht als die transversale. Für das mittlere Verschiebungsquadrat im Limes  $L \ll l_p$  lassen sich dann die folgenden

Skalenrelationen aufstellen [29]:

$$\langle \Delta R_{\parallel}(t)^2 \rangle = \frac{t^{7/8} (k_B T)^{3/2}}{\eta^{7/8} \kappa^{5/8}} \mathcal{Q} \left( \frac{t^{1/8} \kappa^{5/8}}{(k_B T)^{1/2} \eta^{1/8} L} \right), \quad (4.37)$$

$$\langle \Delta R_{\perp}(t)^2 \rangle = \frac{t^{3/4} k_B T}{\kappa^{1/4} \eta^{3/4}} \mathcal{W} \left( \frac{t^{1/4} \kappa^{1/4}}{\eta^{1/4} L} \right). \quad (4.38)$$

Die Funktionen  $\mathcal{Q}(x)$  und  $\mathcal{W}(x)$  sind konstant für kleine  $x$ . Dies entspricht kurzen Zeiten, für die  $l_1, l_2 \ll L$ . Für große  $x$  gilt  $\mathcal{Q}(x) \sim x$  und  $\mathcal{W}(x) \sim x$ , da die Spannungen dann über die Länge  $L$  des Filaments propagiert sind. Die Gleichung (4.37) ist durch Computersimulationen in zwei Dimensionen überprüft worden [29].

#### 4.2.5 Wie misst man die longitudinale Bewegung?

Am Anfang einer Simulation ( $t = 0$ ) ist die lokale longitudinale Richtung der Bewegung eines Endmonomers durch die lokale Tangente an dieser Stelle gegeben, d.h. bei einem diskreten Modell durch die Richtung der Bindung zwischen dem vorletzten und dem betrachteten Endmonomer. Im Verlauf der Simulation ändert sich diese Richtung durch die Fluktuation und Relaxation der Kette. Der Winkel  $\phi$  zwischen longitudinaler Richtung und lokaler Tangente skaliert wegen Gl. (4.29) und (4.30) für kleine Winkel wie  $\langle \phi^2 \rangle \sim l_1(t)/l_p \sim t^{1/4}$ . Daher gilt für das mittlere Verschiebungsquadrat der Projektion auf die lokale Tangente

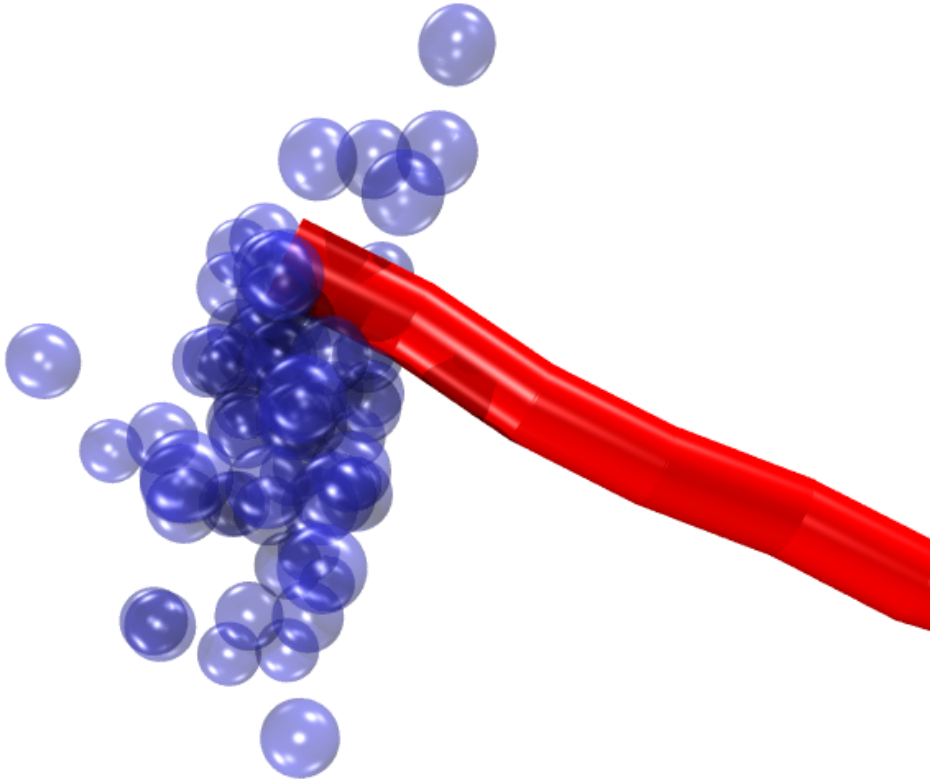
$$\langle \Delta R_t^2(t) \rangle = \langle \cos^2(\phi) \rangle \langle \Delta R_{\parallel}^2 \rangle + \langle \sin^2(\phi) \rangle \langle \Delta R_{\perp}^2 \rangle \sim \langle \Delta R_{\parallel}^2 \rangle + \frac{t^{1/4} \kappa^{1/4}}{\eta^{1/4} l_p} \langle \Delta R_{\perp}^2 \rangle \quad (\phi \ll 1) \quad (4.39)$$

Das  $t^{7/8}$ -Verhalten wird daher gestört durch einen  $t^1$ -Term  $k_B T t / (\eta l_p)$ . Die beiden Terme sind gleich groß für  $l_2(t) \sim l_p$ , so dass für kurze Zeiten  $t^{7/8}$  dominieren sollte. Dabei sind allerdings keine Vorfaktoren berücksichtigt worden; daher ist es fraglich, ob ein genügend großes Zeitfenster zur Verfügung steht, um Gl. (4.39) vollständig nachzuprüfen. Dies wird in Abschnitt 4.3.3 näher betrachtet.

Es ist allerdings falsch, den End-zu-End-Abstand der Kette als die longitudinale Richtung zu wählen, da erst für  $l_1(t) \sim L$  eine Relaxation der mittleren Orientierung des Filaments erfolgt. Der Winkel  $\psi$  zwischen der mittleren Orientierung und der lokalen Tangente am Ende der Kette ist gegeben durch  $\langle \psi^2 \rangle \sim L/l_p$ . Daher ist das Verschiebungsquadrat der Projektion auf den End-zu-End-Abstand,  $\langle \Delta R_{\parallel}^2 \rangle + \langle \psi^2 \rangle \langle \Delta R_{\perp}^2 \rangle$ , für kurze Zeiten wegen Gl. (4.37), (4.38) dominiert vom zweiten Term.

Einen Ausweg bietet die folgende Vorgehensweise, die eine „vorurteilsfreie“ und ungestörte Beobachtung der longitudinalen Bewegung möglich macht [29]: Man führt  $M$  Simulationen durch, die von einer *identischen* äquilibrierten Konformation ausgehen; jede Simulation benutzt allerdings eine eigene Serie von Zufallskräften. Man nimmt dann die  $M$  Koordinaten beispielsweise eines Endmonomers als Funktion der Zeit auf. Dadurch erhält man (im Grenzfall  $M \rightarrow \infty$ ) die volle zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\mathcal{P}(\Delta \vec{R}, t)$  der Verschiebung  $\Delta \vec{R}$  des Endmonomers, wobei die Anfangs-





**Abbildung 4.3:** Schnappschuss einer Kettenkonformation mit  $L = 100$  und Steifigkeit  $\kappa = 100$ . Zudem sind 70 Positionen des Endmonomers 20000 Zeitschritte ( $\Delta t = 0.004$ ) später als blaue Kugeln dargestellt, wenn die abgebildete Konformation mit unterschiedlichen Serien von Zufallskräften simuliert wird. Die sich ergebende Wolke wird zur Charakterisierung der longitudinalen und transversalen Fluktuationen des Endmonomers verwendet. Man beachte, dass nur die letzten fünf Bindungen des Filaments abgebildet sind.

verteilung durch eine  $\delta$ -Funktion gegeben ist. Anschaulich erhält man bei  $M$  Simulationen zu jeder Zeit eine Wolke von Koordinaten im dreidimensionalen Raum, die aus  $M$  Punkten besteht. Ein Schnappschuss einer Kettenkonformation sowie der Wolke, die sich zu einem späteren Zeitpunkt aus den  $M = 70$  Koordinaten des Endmonomers bei 70 unterschiedlichen Serien von Zufallskräften ergibt, wurde in Abb. 4.3 visualisiert. Über die Wolke lässt sich das zweite Moment

$$\langle \mathbf{M}(t) \rangle = \int (\Delta \vec{R} \otimes \Delta \vec{R}) \mathcal{P}(\Delta \vec{R}, t) d^3 \Delta R \quad (4.40)$$

numerisch berechnen. Die Eigenwerte bzw. Eigenvektoren von  $\langle \mathbf{M}(t) \rangle$  charakterisieren dann die Amplitude bzw. Richtung von transversaler und longitudinaler Bewegung für die betrachtete Anfangskonformation. Im nächsten Abschnitt wird dieses Analyseverfahren verwendet.

## 4.3 Computersimulation einer semiflexiblen Einzelkette

### 4.3.1 Simulationsmodell

Um die theoretischen Vorhersagen aus dem letzten Abschnitt zu überprüfen, wurden Computersimulationen an einer Einzelkette in drei Dimensionen durchgeführt, und zwar mit und ohne Berücksichtigung der Hydrodynamik im Lösungsmittel über die LBG. Gegenüber der Simulation einer flexiblen Einzelkette wurden einige Veränderungen eingeführt: Zum Einen wirkt ein harmonisches Potential zwischen gebundenen Monomeren, d.h. bei einem Abstand  $r$  zwischen gebundenen Monomeren gilt

$$V_{\text{harm}}(r) = K(r - b)^2. \quad (4.41)$$

Der Bindungslänge  $b$ , die Masse eines Monomers  $M$ , sowie die Temperatur  $k_B T$  legen in diesem Kapitel das Einheitensystem fest. Die Volumenausschluss-Wechselwirkung ist bei einer einzelnen semiflexiblen Kette wegen der hohen Steifigkeit vernachlässigbar. Die Bindungssteifigkeit wird über ein Kosinus-Potential modelliert:

$$V_b(\theta) = \kappa(1 - \cos \theta), \quad (4.42)$$

wobei  $\theta$  der Winkel zwischen zwei benachbarten Bindungen ist. Die Persistenzlänge ist dann in drei Dimensionen gegeben durch  $l_p = \kappa/k_B T$ . Für eine ausführliche Diskussion dieses Potentials sei auf Ref. [129] verwiesen. Diese Wahl von Potentials hat folgenden Vorteil: Äquilibrierte Anfangskonformationen können direkt generiert werden, wenn man Zufallszahlen aus einer entsprechenden Verteilung  $\mathcal{P} \propto \exp(-(V_{\text{harm}}(r) + V_b(\theta))/k_B T)$  zieht. Dies ist bei den obigen Potentials einfach zu realisieren [72]. Da die Relaxation einer semiflexiblen Kette mit  $N$  Monomeren mittels Molekulardynamik wie  $O(N^4)$  skaliert, ist die Zeitersparnis erheblich. Diese Vorgehensweise ist auch mit Hydrodynamik sinnvoll, da die Statik durch die LBG nicht beeinflusst wird; es ist dann lediglich noch eine Zeit  $t_H \sim L^2/\nu$  nötig, um die Ausbreitung der hydrodynamischen Wechselwirkung zu gewährleisten, bevor Daten aufgenommen werden können.

### 4.3.2 Wahl der Parameter

Neben den Längen  $l_1(t)$  und  $l_2(t)$  existiert nun noch die Länge

$$l_3(t) = \left( \frac{Kbt}{\eta} \right)^{1/2}, \quad (4.43)$$

die die Relaxation der Rouse-Moden beschreibt, die sich durch die Kompressibilität des Filaments auf Grund des harmonischen Potentials ergibt. Zudem hat man bei zeitabhängiger Hydrodynamik die Länge

$$l_4(t) = (\nu t)^{1/2}, \quad (4.44)$$

die sich aus der Diffusion von Impuls in der Flüssigkeit ergibt. Im folgenden sollen sinnvolle Größenordnungen für die freien Parameter  $K$ ,  $\eta$ ,  $\zeta_{\text{eff}}$  sowie  $\nu$  (wenn die Hydrodynamik berücksichtigt wird) abgeschätzt werden.

Ohne Hydrodynamik ist der einzige Effekt von  $\eta$  die Monomerreibung, die Relation zwischen beiden ist

$$\zeta_{\text{eff}} \sim \eta b. \quad (4.45)$$

Im Folgenden wird daher nur  $\zeta_{\text{eff}}$  verwendet. Geht man von einer Bindungslänge (Diskretisierung)  $b$  aus, so ist die Zeitskala  $\tau_1$ , ab der die Biegemoden beobachtbar sind, gegeben durch  $l_1(\tau_1) \sim b$ . Mit Gl. (4.28) folgt daraus  $\tau_1 \sim \zeta_{\text{eff}} b^3 / \kappa$ . Die diffusive Bewegung eines Monomers erfolgt ab der Zeitskala  $\tau_D \sim M / \zeta_{\text{eff}}$  (wobei angenommen wurde, dass die Bindungslänge  $b$  größenordnungsmäßig dem Durchmesser eines Monomers  $d$  entspricht). Die hier interessierende Zeit beginnt daher bei

$$\tau_0 = \max(\tau_1, \tau_D). \quad (4.46)$$

Um nach möglichst wenigen Zeitschritten in diesen Bereich zu gelangen, wählt man  $\zeta_{\text{eff}}$  so, dass  $\tau_0$  minimal ist, d.h.

$$\tau_1 \sim \tau_D \Leftrightarrow \zeta_{\text{eff}} \sim \sqrt{\frac{M\kappa}{b^3}}. \quad (4.47)$$

Will man die Theorie aus dem letzten Abschnitt überprüfen, dann darf die Kompressibilität auf Grund des harmonischen Potentials nicht dazu führen, dass der longitudinale Effekt der Biegemoden nicht mehr beobachtbar ist. Anders ausgedrückt heißt das, dass die lokale Inextensibilität, Gl. (4.5), näherungsweise erfüllt sein soll. Daher fordert man ab der Zeit  $\tau_0$   $l_3(t) > l_2(t)$ , so dass die Kompressibilitätsmoden schnell relaxieren. Da  $l_2 \sim t^{1/8}$  und  $l_3 \sim t^{1/2}$ , ist diese Bedingung erfüllt, wenn  $l_2(\tau_0) \sim l_3(\tau_0)$  ist. Daraus folgt

$$K \sim \frac{\kappa^2}{k_B T b^4}. \quad (4.48)$$

Bei Simulationen mit Hydrodynamik fordert man, dass die Hydrodynamik schnell ist im Vergleich zu der Relaxation der Biegemoden auf den relevanten Zeitskalen. Dies ist erfüllt, wenn  $l_4(t) \sim l_3(t)$ , da  $l_3(t) > l_2(t)$  für  $t > \tau_0$ . Daraus ergibt sich

$$\nu \sim \frac{K b^2}{\zeta_{\text{eff}}}. \quad (4.49)$$

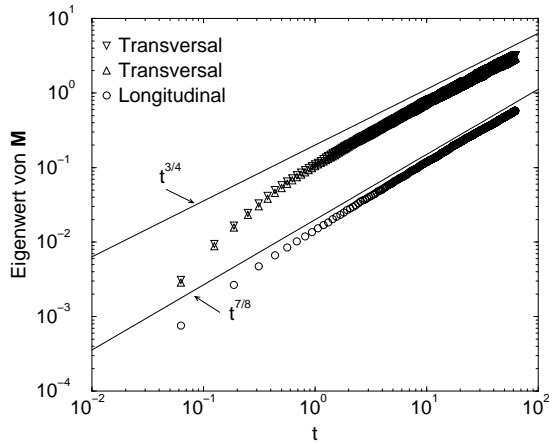
Zusammen mit (4.47) und (4.48) erhält man die Abhängigkeit von  $\kappa$

$$\nu \sim \frac{\kappa^{3/2}}{b^{1/2} M^{1/2} k_B T}. \quad (4.50)$$

Die Dichte ist dann über  $\rho \sim \zeta_{\text{eff}} / (\nu b)$  festgelegt. Die Bedingung für die kinematische Viskosität lässt sich allerdings nicht ganz erfüllen, da die Viskosität aus Stabilitätsgründen in der LBG nicht beliebig hoch werden kann. Dies wird weiter unten noch näher betrachtet. In diesem Zusammenhang ist wichtig, dass diese Abschätzungen zur Parameterwahl Vorfaktoren der Größenordnung  $O(1)$  vernachlässigen. Im Folgenden werden Parameter verwendet, die sich an diesen Abschätzungen orientieren.

### 4.3.3 Simulationen ohne hydrodynamische Wechselwirkung

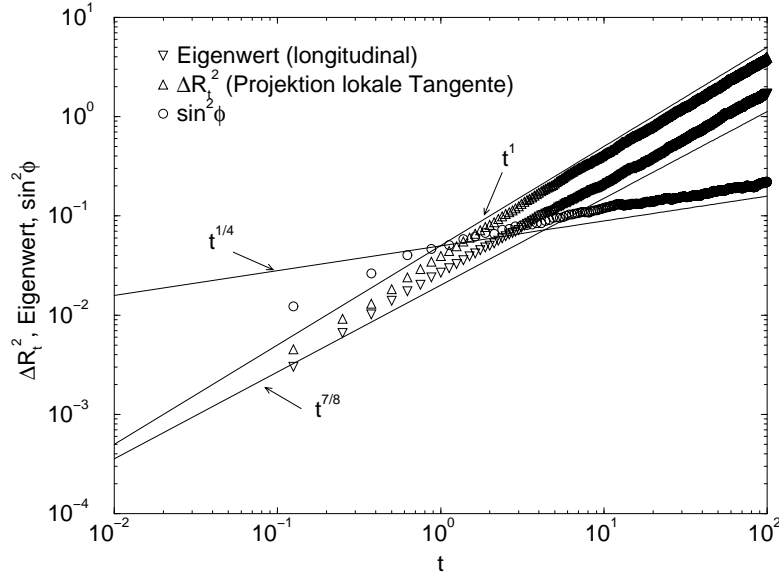
Legt man die Relationen (4.47-4.49) als exakte Gleichungen zu Grunde, sind die noch freien Parameter der Simulation die Länge des Filaments und die Steifigkeit  $\kappa$ . Es hat sich gezeigt, dass eine Kettenlänge  $L = 40$  ausreichend ist, um ein genügend großes Zeitfenster zur Beobachtung des Skalenregimes vorliegen zu haben. Die Steifigkeit sollte mindestens  $l_p = L$  betragen, um für die subdiffusive Bewegung (d.h. für Längenskalen  $l \ll L$ ) im semiflexiblen Bereich zu sein. Vergleicht man die Länge  $L$  mit dem Aktin-Wert  $30\mu\text{m}$ , dann gilt bei 40 Monomeren  $b = 0.75\mu\text{m}$ . Daher ist die charakteristische Zeit  $\tau_b$ , auf denen Biegemoden der Länge  $b$  relaxieren, wegen Gl. (4.28) mit  $l_p = L$  und mit der Viskosität und Dichte von Wasser gegeben durch  $\tau_b \approx 3 \times 10^{-3} \text{s}$ . Man beachte, dass diese Zeit mit  $(L/b)^{-4}$  skaliert.



**Abbildung 4.4:** Die drei Eigenwerte des zweiten Moments der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Position des Endmonomers in Abhängigkeit von der Zeit. Die Kettenlänge ist  $L = 40$ , die Steifigkeit  $\kappa = 80$ .

Ein typischer Graph der Eigenwerte des zweiten Moments für  $\kappa = 80$  findet sich in Abb 4.4. Die weiteren Parameter waren  $\zeta_{\text{eff}} = \sqrt{\kappa}$ ,  $K = \kappa^2$ , der Zeitschritt  $\Delta t = 0.00625$ . Die Wolken bestanden hierbei aus  $M = 500$  Punkten, zudem wurden  $J = 10$  unabhängige Wolken analysiert, um über verschiedene Anfangskonformationen mitteln zu können. Man erkennt deutlich die vorhergesagten Skalenrelationen  $\langle \Delta R_{\parallel}(t)^2 \rangle \propto t^{7/8}$  bzw.  $\langle \Delta R_{\perp}(t)^2 \rangle \propto t^{3/4}$ . Diese Beobachtungen stimmen mit den Simulationen in zwei Dimensionen mittels brownischer Dynamik aus Ref. [29] überein. Hier ist außerdem ersichtlich, dass die beiden größeren Eigenwerte im Rahmen der Messgenauigkeit wie erwartet entartet sind. Ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn nicht Endmonomere, sondern innere Monomere betrachtet werden; es ergibt sich lediglich eine um einen Faktor 2-3 niedrigere Mobilität. Zu bemerken ist weiterhin, dass das vorhergesagte Skalenverhalten durch die Optimierung der Parameter schon nach etwa 100 Zeitschritten zu erkennen ist. Testsimulationen haben darüber hinaus gezeigt, dass eine Erhöhung von  $K$  um einen Faktor 5 zu einem noch etwas schnelleren Erreichen des relevanten Regimes führt.

Eine weitere Simulation mit den Werten  $L = 40$  und  $\kappa = 40$  führt zu Abb. 4.5. Der Zeitschritt war dabei  $\Delta t = 0.0125$ , die anderen Parameter wie für  $\kappa = 80$ . Man erkennt das sehr schnelle Auftreten des vorhergesagten Skalenverhaltens für die longitudinale Bewegung. Es lässt sich auch überprüfen, dass die Projektion auf die lokale Tangente zur

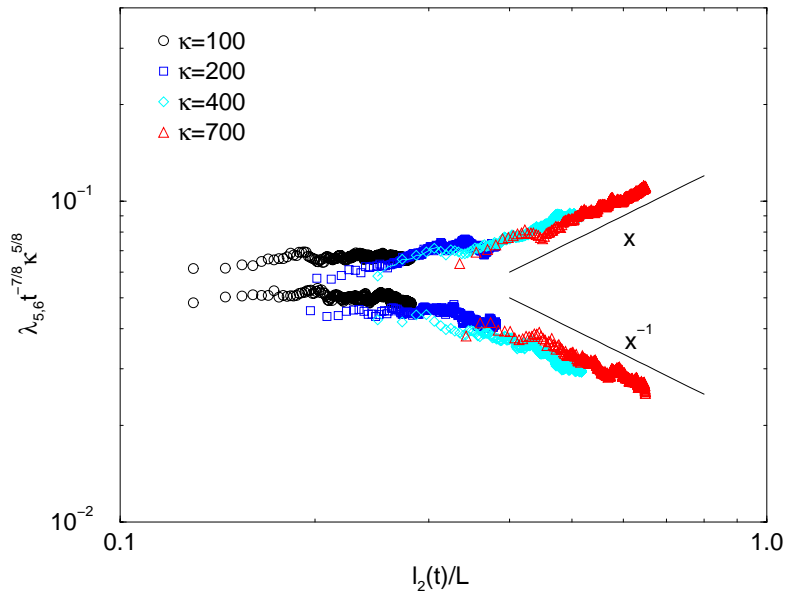


**Abbildung 4.5:** Der kleinste Eigenwert in Abhängigkeit von der Zeit, im Vergleich zum mittleren Verschiebungsquadrat der Projektion auf die lokale Tangente zum Zeitpunkt  $t = 0$  und dem Winkel  $\phi$  zwischen dem longitudinalen Eigenvektor und der lokalen Tangente. Die Kettenlänge ist  $L = 40$ , die Steifigkeit  $\kappa = 40$ .

Zeit  $t = 0$  die Dynamik nicht eindeutig wiedergibt. Dazu wurde in Abb 4.5 der Winkel zwischen dem Eigenvektor, der zum kleinsten Eigenwert gehört, und der lokalen Tangente bei  $t = 0$  aufgetragen, sowie das mittlere Verschiebungsquadrat der Projektion auf die Tangente für das Endmonomer, im Vergleich zum longitudinalen Verschiebungsquadrat, das über den kleinsten Eigenwert des zweiten Moments gemessen wurde. Nach Gl. (4.39) sollte ein Übergang von einem  $t^{7/8}$ -Verhalten zu  $t^1$  stattfinden. Die Abbildung zeigt, dass für große Zeiten wie erwartet das  $t^1$ -Verhalten dominiert. Das  $t^{7/8}$ -Verhalten kann nicht eindeutig identifiziert werden; es ist daher von einem sehr breiten Übergang auszugehen. Zudem zeigt die Abbildung das Ansteigen des Quadrates des Winkels mit  $t^{1/4}$ .

Im Weiteren soll nun explizit das Skalenverhalten aus Gl. (4.37) überprüft werden, insbesondere der Übergang vom  $t^{7/8}$ -Verhalten zur freien Diffusion  $t^1$  und die Abhängigkeit von der Biegesteifigkeit. Dazu wurden Simulationen mit unterschiedlicher Steifigkeit durchgeführt:  $\kappa = 100, 200, 400, 700$ , bei konstanter Länge  $L = 100$ . Die weiteren Parameter sind  $\zeta = 25$ ,  $K = 5\kappa^2$ , der Zeitschritt beträgt  $\Delta t = 0.004, 0.002, 0.001, 0.0005$  (bei zunehmender Steifigkeit). Eine Wolke besteht aus 200 Punkten, es wurde über 10 Wolken gemittelt. Zur Überprüfung von Gl. (4.37) generiert man eine sechsdimensionale Verteilung der Verschiebung der beiden Endmonomere  $\{\Delta\vec{R}(0), \Delta\vec{R}(L)\}$  und berechnet die Eigenwerte  $\lambda_1, \dots, \lambda_6$  des zweiten Momentes dieser Verteilung [29]. So lange  $l_2 < L$  ist, sind die beiden Endpunkte unkorreliert, die Verteilung faktorisiert in zwei dreidimensionale, die sich wie oben diskutiert verhalten. Daher sollten die beiden kleinsten Eigenwerte  $\lambda_5, \lambda_6$  mit  $t^{7/8}$  skalieren. Für Zeiten  $l_2(t) > L$  „sehen“ sich die

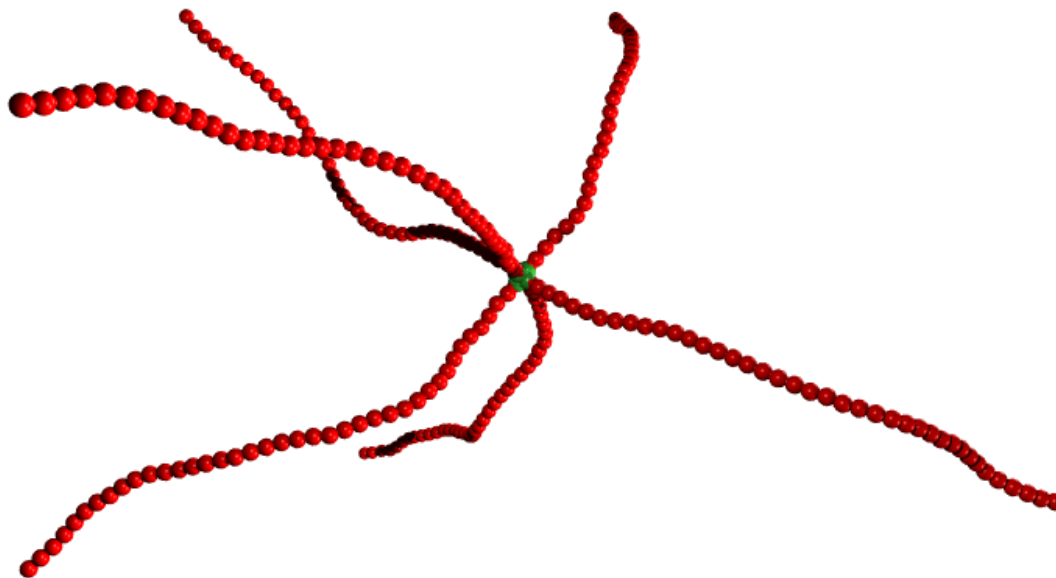
beiden Enden, da die longitudinale Spannung das gesamte Filament durchquert hat. Es gilt dann aber noch  $l_1(t) < L$  (vgl. Abb. 4.2). Der kleinste Eigenwert skaliert daher in diesem Fall wie  $t^{3/4}$ . Der zweitkleinste Eigenwert hingegen charakterisiert nun die freie Diffusion in longitudinaler Richtung, d.h skaliert wie  $t^1$ . Da verschiedene Steifigkeiten zu verschiedenen charakteristischen Zeiten  $\tau_c = \eta\kappa^3/(k_B T)^4$  führen, für die  $l_1 = l_2 = l_p > L$  gilt (vgl. Abb. 4.2 und die Diskussion dazu), kann durch mehrere recht kurze Simulationen bei verschiedener Steifigkeit diese Argumentation überprüft werden: Je höher die Steifigkeit, desto eher ist  $l_2(t) = L$ . Abbildung 4.6 zeigt die beiden kleinsten Eigenwerte der sechsdimensionalen Verteilung, normiert mit  $t^{7/8}\kappa^{5/8}$ , als Funktion von  $t^{1/8}\kappa^{5/8}$ . Diese Darstellung folgt daher dem Skalenverhalten (4.37). Das erwartete Verhalten wird durch die Daten bestätigt.



**Abbildung 4.6:** Die zwei kleinsten Eigenwerte  $\lambda_{5,6}$  der sechsdimensionalen Verteilung für die beiden Endmonomerpositionen in Skalenform.

Es stellt sich die Frage, welche Relevanz die longitudinale Bewegung besitzt, da sie für gewöhnlich durch die viel größere transversale überdeckt wird, und dann nur mit erheblichem Aufwand über die Wolkenanalyse beobachtet werden kann. Insbesondere in Experimenten ist eine Präparation identischer Anfangskonformationen meines Wissens nicht möglich, so dass das longitudinale Verhalten experimentell auf diese Art nicht beobachtbar ist. Ein denkbarer Fall, bei dem die longitudinale Bewegung dominiert, ist ein vernetztes Polymer bestehend aus 6 Ketten, die an jeweils einem Ende so miteinander verbunden sind, dass sich ein Kreuz in drei Dimensionen ergibt. Ein Schnappschuss einer solchen Kettenkonformation ist in Abb. 4.7 zu erkennen. Die Endmonomere, die mit anderen Ketten verbunden sind, wurden dabei farblich gekennzeichnet. Diese Interketten-Verbindungen wurden über ein harmonisches Potential zwischen Endmonomeren der unterschiedlichen Ketten realisiert, dessen Minimum bei  $b\sqrt{2}$  liegt. Jedes dieser Endmonomere ist auf diese Art mit den vier Ketten verbunden, die (nahe-

zu) senkrecht zur letzten Bindung auf der Kette des betrachteten Endmonomers liegen, so dass diese Verbindungen topologisch einen Oktaeder bilden.

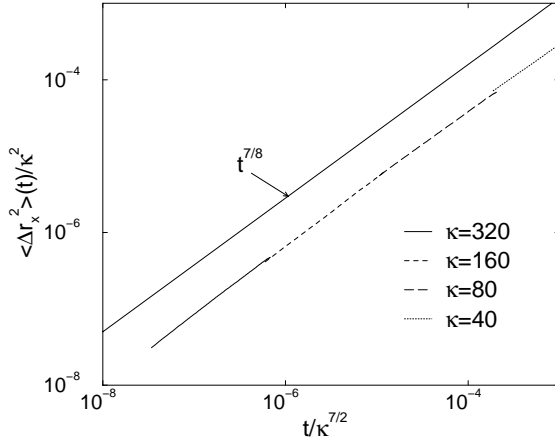


**Abbildung 4.7:** Schnappschuss einer Konformation aus sechs vernetzten Polymeren mit jeweiliger Länge  $L = 40$  und Steifigkeit  $\kappa = 40$ . Die Vernetzungspunkte, die aus den sechs Endmonomeren der Ketten bestehen, sind farblich abgesetzt. Für die Vernetzungspunkte dominiert die longitudinale Bewegung.

Das mittlere Verschiebungsquadrat  $\Delta R_x^2(t)$  des Vernetzungspunktes ist dann gegeben über die Summe der inversen Antworten der einzelnen Ketten [29]. Daher dominiert die steife longitudinale Feder. Das Ergebnis von Simulationen solcher Sterne ist in Abb. 4.8 wiedergegeben, in der das über die sechs Endmonomere, die vernetzt sind, gemittelte Verschiebungsquadrat gegen die Zeit aufgetragen ist. Die einzelnen Ketten bestehen aus 40 Monomeren. Die weiteren Parameter sind durch (4.47-4.49), aufgefasst als exakte Gleichungen, festgelegt. Die Längen bzw. Zeiten der Simulationen verschiedener Steifigkeiten und Reibung (man beachte, dass  $\zeta_{\text{eff}} = \sqrt{\kappa}$  gewählt wurde) wurden dabei in dem Graphen mit  $l_p$  bzw.  $\tau_c$  skaliert, so dass die Daten auf einer gemeinsamen Linie liegen sollten (vgl. Gl. (4.37)). Verschiedene Steifigkeiten und Reibungen führen zu unterschiedlichen Bereichen der reskalierten Zeit bzw. Länge, so dass das  $t^{7/8}$ -Verhalten über mehrere Dekaden beobachtet werden kann, obwohl die Kettenlänge nur  $L = 40$  beträgt.

#### 4.3.4 Simulationen mit hydrodynamischer Wechselwirkung

Die Ergebnisse des letzten Abschnitts zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie – allerdings unter Vernachlässigung der hydrodynamischen Wechselwirkung.



**Abbildung 4.8:** Das mittlere Verschiebungsquadrat eines Vernetzungspunktes aus sechs Kette in Abhängigkeit von der Zeit. Die Kettenlänge ist  $L = 40$ . Simulationen bei verschiedenen Steifigkeiten  $\kappa$  und Reibungen  $\zeta_{\text{eff}}$  wurden so skaliert, dass die Kurven auf eine Linie fallen (s. Text).

Um diese Annahme zu testen, sind Simulationen mit der Methode aus Kapitel 2 durchgeführt worden.

#### 4.3.4.1 Der dynamische Strukturfaktor der transversalen Bewegung

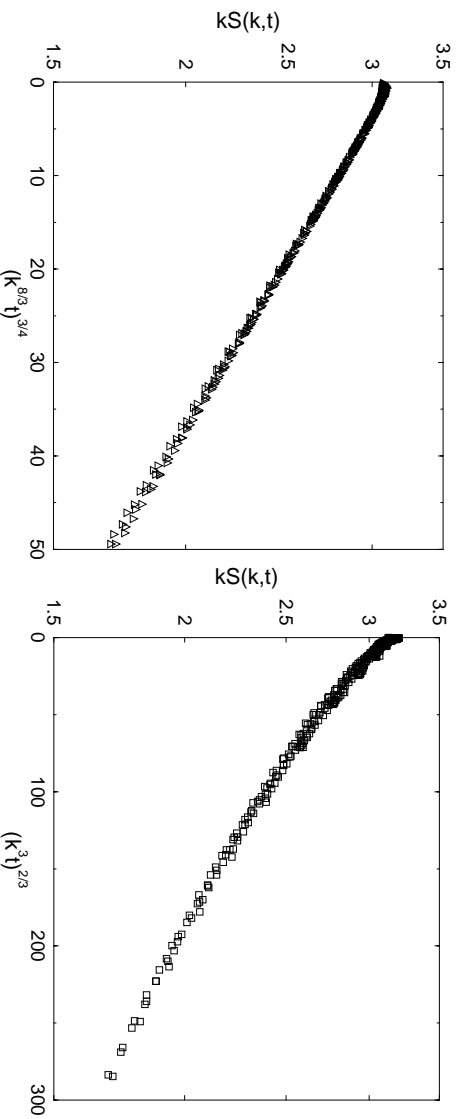
Die Theorie und deren Bestätigung in Simulationen ohne hydrodynamische Wechselwirkung haben gezeigt, dass die longitudinalen Fluktuationen wesentlich kleiner sind als die transversalen. Vernachlässigt man erstere sowie den Einfluss der Hydrodynamik, lässt sich durch einfache Argumente die Skalenrelation für den dynamischen Strukturfaktor angeben: Wegen Gl. (4.30) sind transversale Fluktuationen mit charakteristischen Zeiten wie  $r_{\perp} \sim t^{3/8}$  verknüpft. Daher ist der dynamische Exponent für die transversale Bewegung durch  $z = 8/3$  gegeben. Für den dynamischen Strukturfaktor gilt das Skalenverhalten  $S(k, t) = S(k, 0)f(k^z t)$ . Berücksichtigt man, dass für einen starren Stab  $S(k, 0) \propto k^{-1}$  ist, gilt  $S(k, t) \propto k^{-1}f(k^{8/3}t)$ . Explizite Rechnungen sind für ein einzelnes Filament [133] sowie für eine halbverdünnte Lösung im Bereich  $k\xi \ll 1$  [119] durchgeführt worden. Beide Rechnungen sagen voraus, dass

$$S(k, t) \propto \exp\left(-A(k^{8/3}t)^{3/4}\right), \quad (4.51)$$

wobei der Vorfaktor  $A$  wegen der hydrodynamischen Wechselwirkung logarithmisch von  $k$  abhängt, zudem gilt  $A \propto l_p^{1/4}$ . Die beiden Rechnungen unterscheiden sich lediglich um einen numerischen Vorfaktor, der letztendlich aus dem jeweiligen Ansatz für den Mobilitätstensor, Gl. (4.22) bzw. Gl. (4.25), folgt. Ein sehr ähnliches Resultat erhält man im übrigen, wenn die Inkompressibilität näherungsweise über einen globalen Lagrange-Parameter für die Gesamtlänge des Filaments berücksichtigt wird [142, 143].

Zur Überprüfung wurden Einzelketten mit  $L = 100$  und  $\kappa = 100$  simuliert, in einer Box der Größe  $80^3$ , unter Verwendung der LBG für die Hydrodynamik. Die sonstigen Parameter wurden bis auf Vorfaktoren der Größenordnung Eins nach dem Verfahren aus Abschnitt 4.3.2 bestimmt. Die genauen Werte sind:  $K = 50000$ ,  $\zeta_{\text{eff}} \approx \zeta_{\text{bare}} = 25$ ,  $\nu = 100$ ,  $\rho = 0.5$ ,  $\Delta t = 0.004$  und  $h = 0.012$ . Dabei ist Folgendes zu beachten: Der hohe Wert für  $\nu$  ist nicht ganz ausreichend, um Bedingung (4.49) zu erreichen;

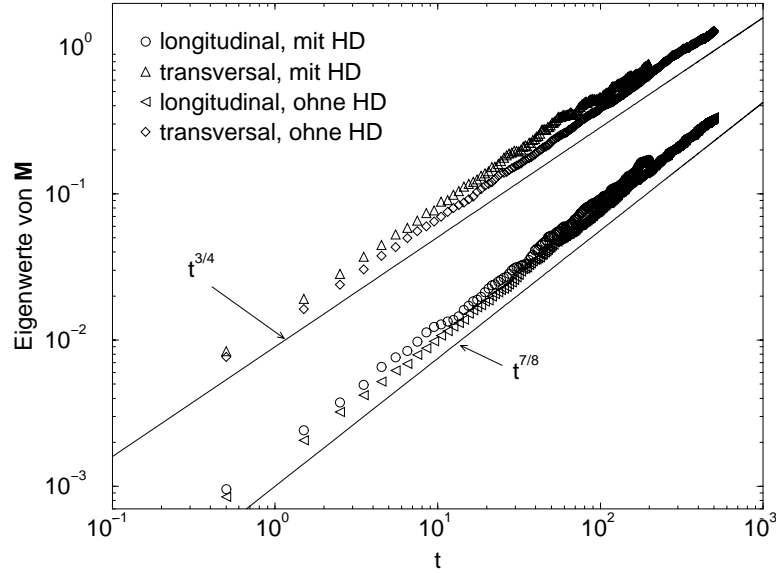




**Abbildung 4.9:** Der dynamische Strukturfaktor einer semiflexiblen Kette unter Berücksichtigung der hydrodynamischen Wechselwirkung in Datenkollaps-Darstellung für den dynamischen Exponenten  $z = 8/3$  (links) und  $z = 3$  (rechts).

vielmehr ist  $K/(\zeta_{\text{eff}}^\nu) \approx 20$ , so dass die Hydrodynamik etwa 4–5 mal langsamer ist als die Propagation der Kompressibilitätsmoden. Eine weitere Steigerung von  $\nu$  ist aber nicht möglich, da man an die Grenzen der Stabilität des Algorithmus stößt (bei obiger Parameterwahl ist  $\lambda = -0.2$ ). Da man jedoch vor allem an Phänomenen auf den Längenskalen  $l_1$  bzw.  $l_2$  interessiert ist, und schon ab  $t \gtrsim 1.6$  sowohl  $l_4(t) > l_2(t)$  als auch  $l_4(t) > l_1(t)$  gilt, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Hydrodynamik schnell ausbreitet im Vergleich zu  $l_1$  und  $l_2$ .

In Abb. 4.9 ist der dynamische Strukturfaktor in skaliertter Form aufgetragen, so dass sich nach Gl. (4.51) in halblogarithmischer Darstellung eine Gerade ergeben sollte. Die Übereinstimmung mit dem vorhergesagten Verhalten mit  $z = 8/3$  ist sehr gut. Dieses Skalenverhalten für den dynamischen Strukturfaktor wurde zuerst in Experimenten mittels dynamischer Lichtstreuung an Aktin [133, 138, 144] gefunden. Die logarithmischen Korrekturen auf Grund der Hydrodynamik können im Rahmen der statistischen Genauigkeit hier nicht beobachtet werden. In einem zweiten Graphen ist  $S(k, t)$  so skaliert, dass sich nach dem Zimm-Modell einer flexiblen Kette, d.h.  $z = 3$  im Datenkollaps ergeben sollte. Die Daten fallen dann nicht mehr ganz so gut aufeinander wie für  $z = 8/3$ . Zusammengefasst zeigt die Analyse des dynamischen Strukturfaktors, dass der Einfluss der hydrodynamischen Wechselwirkung für die transversale Bewegung semiflexibler Ketten im Regensatz zu flexiblen sehr gering ist, so dass das Skalenverhalten, das sich ohne Berücksichtigung der Hydrodynamik ergibt, eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten zeigt. In diesem Zusammenhang sei auch erwähnt, dass die Finite-Size-Effekte wegen der endlichen Größe der Simulationsbox, die im Fall der flexiblen Einzelkette von Bedeutung sind, nur Korrekturen zu den logarithmischen Korrekturen ausmachen sollten und von daher nicht berücksichtigt wurden.

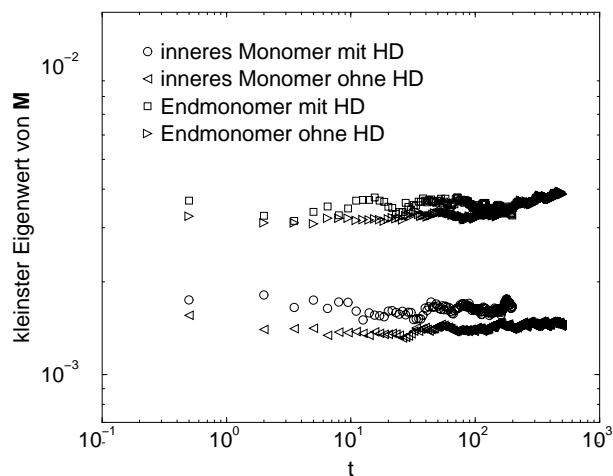


**Abbildung 4.10:** Der kleinste und der größeren Eigenwert von  $\mathbf{M}$ , über die zwei mittleren Monomere gemittelt, für eine Kette mit  $L = 80$ ,  $\kappa = 80$ , mit und ohne Berücksichtigung der Hydrodynamik (HD).

#### 4.3.4.2 Wolkenanalyse mit hydrodynamischer Wechselwirkung

Der Einfluss der Hydrodynamik auf das Skalenverhalten des mittleren Verschiebungsquadrates in transversaler Richtung wird auf Grund der Ergebnisse für den dynamischen Strukturfaktor als gering eingestuft, da die transversale Bewegung das Verhalten des dynamischen Strukturfaktors bestimmt; für diesen spielte die Hydrodynamik keine wesentliche Rolle. Für die longitudinale Bewegung ist dies nicht offensichtlich: Man könnte sich etwa vorstellen, dass die transversale und longitudinale Bewegung durch die hydrodynamische Wechselwirkung so stark korreliert sind, dass auch die longitudinale Bewegung dem  $t^{3/4}$ -Verhalten folgt. Daher wurden 3 Wolken zu je 150 Simulationen für ein System mit  $L = 80$ ,  $\kappa = 80$  gerechnet. Die weiteren Parameter der Simulation waren:  $K = 32000$ ,  $\zeta_{\text{eff}} \approx \zeta_{\text{bare}} = 50$ ,  $\nu = 100$ ,  $\rho = 0.5$ ,  $\Delta t = 0.005$  und  $h = 0.015$ . Die Größe der Simulationsbox betrug  $L_{\text{Box}} = 64$ . Es wurden 3 unabhängige äquilibrierte Anfangskonformationen erzeugt, und mit Lösungsmittel eine Zeit  $T$  unabhängig voneinander simuliert, so dass sich die hydrodynamische Wechselwirkung ausbreiten konnte. Dabei wurde  $T$  so gewählt, dass  $l_4(T) \approx 2L_{\text{Box}}$  ist. Jedes dieser 3 Systeme wurde dann 150 Mal mit unterschiedlichen Zufallskräften sowohl für Flüssigkeit als auch Polymer simuliert, und zwar  $10^4$  Zeitschritte, um das Skalenverhalten etwa über zwei Dekaden verfolgen zu können.

Die Eigenwerte des zweiten Moments der Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Position der beiden innersten Monomere, die sich aus diesen Simulationen ergeben, sind in Abb. 4.10 gegen die Zeit aufgetragen. Im Vergleich dazu sind die Eigenwerte aus einer Simulation mit den gleichen Parametern ohne Hydrodynamik mit eingezeichnet. Man erkennt nur marginale Abweichungen, d.h. auch für die longitudinale Bewegung



**Abbildung 4.11:** Der kleinste Eigenwert von  $M$  für eine Kette mit  $L = 80$ ,  $\kappa = 80$ , mit und ohne Berücksichtigung der Hydrodynamik (HD), normiert auf  $t^{7/8}$ . Mittelung über die beiden innersten bzw. die beiden Endmonomere.

ist die Hydrodynamik für das Skalenverhalten vernachlässigbar. Zudem zeigt sich wie erwartet, dass die transversale Bewegung wie  $t^{3/4}$  skaliert. Eine Normierung auf  $t^{7/8}$  für den kleinsten Eigenwert (Abb. 4.11) zeigt das Skalenverhalten noch etwas genauer. Zudem wurden in dieser Abbildung auch die Eigenwerte aufgenommen, die sich aus der Endmonomer-Verteilung ergeben. Es zeigt sich hier eine 2-3fach höhere Mobilität auf Grund von Endeffekten.



# 5 Halbverdünnte Lösungen flexibler Polymere

Gegenstand dieses Kapitels sind halbverdünnte Polymerlösungen. Während Schmelzen flexibler Polymere durch das Rouse-Modell und das Reptations-Modell gut beschrieben werden, und verdünnte Systeme durch das Zimm-Modell, ist für halbverdünnte Systeme ein Übergang zwischen diesen (asymptotischen) Grenzfällen zu erwarten. Zum ersten Mal kann in dieser Arbeit der Übergang sowohl in statischen als auch in dynamischen Größen auf dem Computer direkt beobachtet werden. Dies wird möglich durch die Simulation von Ketten, die aus 1000 Monomeren bestehen, deren Volumenbruch aber dennoch klein ist. Die Dynamik wird unter Berücksichtigung der hydrodynamischen Wechselwirkung mit Hilfe der LBG simuliert. Voräquilibrierte statische Konformationen werden über einen effektiven Monte-Carlo-Algorithmus erzeugt.

Im Folgenden wird zunächst die analytische Theorie beschrieben (Abschnitt 5.1). In Abschnitt 5.2 folgt die Diskussion der Simulationen und der Ergebnisse.

## 5.1 Abriss der Theorie

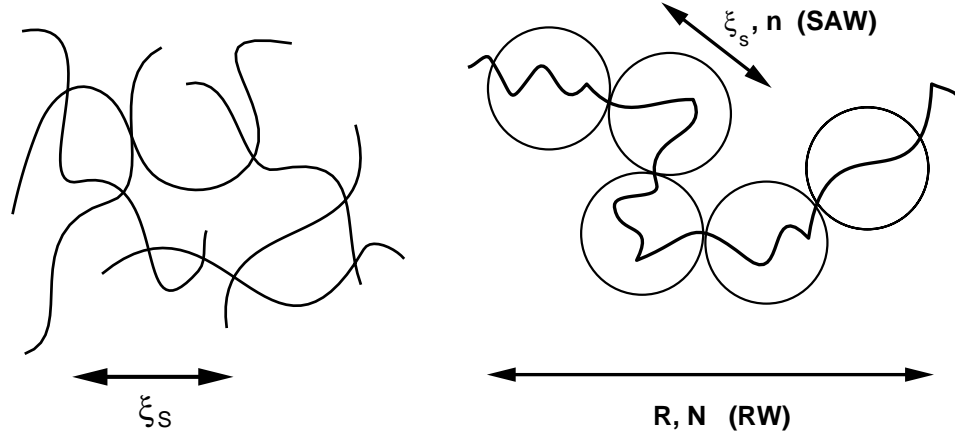
### 5.1.1 Statische Eigenschaften

In halbverdünnten Lösungen ist der Volumenbruch  $\phi$  der Monomere sehr klein, allerdings überlappen sich die Polymere. Der Übergangsbereich von verdünnten zu halbverdünnten Systemen ist durch diejenige Monomerkonzentration charakterisiert, bei der sich die Ketten gerade „berühren“:

$$c^* \sim \frac{N}{R_g^3} \sim N^{1-3\nu}. \quad (5.1)$$

Der Exponent  $\nu$  steht in diesem Kapitel immer für den statischen Skalensexponenten des selbstausschließenden Irrflugs, d.h. in drei Dimensionen  $\nu \approx 0.588$ . Bezeichnet man den kritischen Volumenbruch mit  $\phi^*$ , so gilt für ein halbverdünntes System  $\phi^* \ll \phi \ll 1$ .

Das Skalenverhalten der Kettenkonformationen wird über das so genannte „Blob“-Bild von de Gennes [3, 4, 145] erklärt: Ein Schnappschuss einer halbverdünnten Lösung hat das Aussehen eines Netzwerkes mit einer bestimmten mittleren Maschenweite  $\xi_S$  – der Index  $S$  soll darauf hindeuten, dass es sich um eine statische Größe handelt –, die in Abbildung 5.1 skizziert ist. Das Skalenverhalten von  $\xi_S$  folgt dann aus der Überlegung, dass für  $c^* \ll c$  die Maschenweite nicht von der Kettenlänge abhängen kann. Zudem



**Abbildung 5.1:** Skizze einer halbverdünnten Polymerlösung (links) sowie des Blob-Bildes von de Gennes [3] (rechts). Die Maschenweite  $\xi_S \sim \xi_H$  charakterisiert den Übergang von SAW-Verhalten zu RW-Verhalten sowie die Abschirmlänge der hydrodynamischen Wechselwirkung.

benutzt man, dass  $\xi_S^2 \sim R_e^2$  gilt, wenn  $c \sim c^*$ . Diese Bedingungen führen auf [3]

$$\xi_S \sim c^{-\nu/(3\nu-1)}. \quad (5.2)$$

Betrachtet man ein bestimmtes Polymer in der Lösung, so kann dieses als eine Kette von Blobs mit dem Durchmesser  $\xi_S$  angesehen werden. Innerhalb eines Blobs ist die Lösung verdünnt, daher liegt dort SAW-Verhalten vor, d.h.

$$\xi_S \sim n^\nu, \quad (5.3)$$

wobei  $n$  die Zahl der Monomere pro Blob ist. Aus den beiden letzten Gleichungen folgt

$$c \sim \frac{n}{\xi_S^3}, \quad (5.4)$$

d.h. auf großen Längenskalen ist die halbverdünnte Lösung ein dichtes System, aufgebaut aus den Blobs. Daher liegt analog zu einer Schmelze in diesem Bereich RW-Verhalten vor, d.h.

$$R_e^2 \sim \xi_S^2 \frac{N}{n} \propto N c^{-(2\nu-1)/(3\nu-1)}. \quad (5.5)$$

Explizite Rechnungen stehen damit in Einklang [4, 146–148]. Darüber hinaus ergibt sich eine weitere Interpretation von  $\xi_S$  aus diesen Rechnungen. Betrachtet man beispielsweise den kollektiven Strukturfaktor

$$C(k) = \sum_{i,j}^{N_{\text{tot}}} \left\langle \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (5.6)$$

wobei  $N_{\text{tot}}$  die Gesamtzahl der Monomere in der Lösung sei, so erhält man mittels einer „Mean-Field“-Rechnung (gaußsche Näherung) die funktionale Form [4]

$$C(k) \propto \frac{1}{k^2 + \xi_S^{-2}}. \quad (5.7)$$

Daraus liest man ab, dass  $\xi_S$  die Rolle einer Abschirmlänge spielt, auf der die Korrelationen in den Dichtefluktuationen abgebaut werden.

### 5.1.2 Dynamische Eigenschaften

Die hydrodynamische Wechselwirkung spielt in verdünnten Systemen eine entscheidende Rolle für die Dynamik, während sie in dichten Systemen vernachlässigbar ist. Die Dynamik einer halbverdünnten Lösung ist daher gekennzeichnet durch den Übergang vom einen zum anderen asymptotischen Verhalten. Die Theorie des effektiven Mediums [4, 146–151] gibt diesen Aspekt – die hydrodynamische Abschirmung – wieder. Von ihrem Charakter her ist sie eine Mean-Field-Theorie, in der die Eigenschaften des effektiven Mediums selbstkonsistent aus der Einzelkettendynamik bestimmt werden. Das wesentliche Ergebnis dieser Theorie ist die Existenz einer hydrodynamischen Abschirmlänge  $\xi_H$ . Auf Längenskalen, die viel kleiner als  $\xi_H$  sind, herrscht Zimm-Dynamik vor, während im umgekehrten Fall Rouse-Dynamik vorliegt. Die Theorie des effektiven Mediums gibt allerdings die Reptationsdynamik nicht korrekt wieder. Der Mobilitätstensor ist in dieser Theorie gegeben durch [4]

$$\overleftrightarrow{H}(\vec{k}) = \frac{\overleftrightarrow{1} - \hat{k} \otimes \hat{k}}{\eta(k^2 + \xi_H^2)}, \quad (5.8)$$

was im Ortsraum einem Abfall der hydrodynamischen Wechselwirkung gemäß  $\exp(-r/\xi_H)/r$  entspricht. Es ist allerdings zu beachten, dass auf sehr großen Längenskalen dieses Resultat keine Gültigkeit beansprucht, da in diesem Fall makroskopische Hydrodynamik in der Lösung vorliegen sollte, so dass

$$\overleftrightarrow{H}(\vec{k}) = \frac{\overleftrightarrow{1} - \hat{k} \otimes \hat{k}}{\tilde{\eta}k^2} \quad (5.9)$$

ist, mit der Viskosität  $\tilde{\eta}$  der Polymerlösung [4, 30]. Ein großes Problem für die Theorie liegt darin, dass die Relaxation einer Kette, die Relaxation der Polymermatrix und die Relaxation der Spannungen im System alle auf gleichen Zeitskalen ablaufen.

Die hydrodynamische Abschirmlänge  $\xi_H$  spielt für die Dynamik eine ähnliche Rolle wie die statische Abschirmlänge  $\xi_S$ . Die Skalentheorie fordert auch die gleiche Abhängigkeit von der Konzentration für beide Größen, d.h.

$$\xi_H \propto c^{-\nu/(3\nu-1)}. \quad (5.10)$$

Die Behauptung de Gennes' ist, dass sogar  $\xi_S = \xi_H$  gilt [152]. Eine Untersuchung von Edwards und Muthukumar [146–148] auf der Basis der Theorie des effektiven Mediums besagt hingegen, dass beide Längen vollkommen verschiedenen physikalischen Ursprungs sind. Man erhält zwar im kritischen Regime  $c \rightarrow 0$  für beide Längen die gleiche Abhängigkeit von der Monomerkonzentration  $c$  gemäß Gl. (5.2) und (5.10), allerdings eine kompliziertere Relation für ihr Verhältnis [148],

$$\xi_H^{-2} = \frac{\pi}{2} c l_1 (\xi_H^{-1} + \xi_S^{-1}). \quad (5.11)$$

Dabei bezeichnet  $l_1$  die effektive Bindungslänge des Polymers, d.h. es gilt  $\langle R_e^2 \rangle = Nbl_1$ ; man beachte, dass  $l_1$  im Allgemeinen konzentrationsabhängig ist. Darüber hinaus ergeben sich für eine konzentrierte Lösung völlig verschiedene Abhängigkeiten von der Konzentration,  $\xi_H \propto c^{-1}$  und  $\xi_S \propto c^{-1/2}$  [146]. Diese Vorhersagen werden mit den Simulationsdaten in Abschnitt 5.2.2 näher betrachtet.

## 5.2 Diskussion der Simulationen

Das Simulationsmodell ist das gleiche wie für die flexible Einzelkette aus Kapitel 3. Auch die Eingabeparameter sind identisch. Alle Größen dieses Kapitels werden in Lennard-Jones-Einheiten angegeben. Die Kettenlänge beträgt hier  $N = 1000$ , da man das Skalenverhalten im halbverdünnten Bereich untersuchen möchte, d.h. die Kette grob aus 30 Blobs zu je 30 Monomeren bestehen soll. Die Monomerkonzentration ist hier der variable Parameter.

### 5.2.1 Statische Eigenschaften

Um äquilibrierte Konformationen zu erzeugen, bietet es sich an, einen Monte-Carlo-Algorithmus zu verwenden, weil Molekulardynamik für lange Ketten auf Grund der schlechten Skalierung der Reorientierungszeit ( $\tau_R \sim N^2$  im Rouse-Modell,  $\tau_R \sim N^3$  im Reptations-Modell) ungeeignet ist. Es stellt sich dabei die Frage, welche Strategie für die Monte-Carlo-Schritte optimal ist. Für verdünnte Systeme wird im Allgemeinen ein so genannter „Pivot“-Algorithmus verwendet. Dabei wird ein Monomer der Kette zufällig ausgewählt, wodurch die Kette in zwei Teile zerlegt wird. Einer dieser Teile wird dann um eine zufällige Achse um einen zufälligen Winkel gedreht. Die Entscheidung, ob der Schritt akzeptiert wird, erfolgt dann über das Metropolis-Kriterium. Dadurch erhält man einen ergodischen Algorithmus, der sehr effizient ist: Für eine Einzelkette wird eine Relaxation des End-zu-End-Vektors mit  $N^{0.2}$  gefunden [153]. Der Nachteil dieses Verfahren ist jedoch, dass die Akzeptanzrate drastisch abnimmt, wenn die Konzentration erhöht wird [154]. Meine Testsimulationen haben zudem gezeigt, dass für halbverdünnte Systeme praktisch ausschließlich solche Schritte akzeptiert werden, bei denen ein Monomer nahe dem Kettenende als Drehzentrum gedient hat. Daher ist dieses Verfahren ungeeignet, um halbverdünnte Ketten zu äquilibrieren. Für Schmelzen hingegen benutzt man einen Reptationsschritt (z.B. [11]): Ein Monomer wird an einem Ende der Kette „abgeschnitten“. Dann wird versucht, dieses an das andere Ende in einer zufälligen Richtung zu setzen. Für diesen Algorithmus wurde in Simulationen für SAWs eine Skalierung mit  $N^{2.02}$  gefunden [154]. Da ein Reptationsschritt nur eine lokale Veränderung einer Konformation darstellt, relaxiert eine Kette damit etwa  $O(N)$  schneller als bei Molekulardynamik.

Hier wurde eine Kombination von Reptations- und Pivot-Algorithmus verwendet. Man nimmt nicht lediglich ein Monomer vom Ende, sondern eine zufällig gewählte Zahl von Monomeren. Um die Akzeptanzrate zu verbessern, wurde dabei eine maximale Zahl  $N_{\max}$  von Monomeren festgelegt, die an einem Ende ausgewählt werden. Intuitiv sollte, da innerhalb eines Blobs eine verdünnte Lösung vorliegt, diese Zahl in etwa der Zahl



der Monomere pro Blob entsprechen, um hohe Akzeptanzraten zu erhalten. Hier wurde  $N_{\max} = 30$  gewählt. Den gewöhnlichen Reptationsalgorithmus erhält man für  $N_{\max} = 1$ . Um zu überprüfen, wie schnell die Äquilibrierung mittels dieses Algorithmus vonstatten geht, wurden die Autokorrelationsfunktionen der Rouse-Moden in Abhängigkeit von der Zahl der MC-Versuche untersucht. Ein typisches System mit  $L = 88$ ,  $N = 1000$ ,  $N_{\text{Ketten}} = 50$  zeigte die längste Korrelations-„Zeit“ für die Mode  $p = 1$ . Durch eine Anpassung einer Exponentialfunktion wurde die Korrelationszeit zu  $\tau_{\text{MC}} = 25000$  MC-Versuchen pro Kette berechnet. Die Akzeptanzrate beträgt dabei 16%.

Da ein MC-Schritt nur eine Veränderung der beiden Kettenenden bewirkt, lässt sich die Energieberechnung lokal durchführen. Dazu kann beispielsweise die Einteilung in Zellen im Link-Cell-Algorithmus für die effektive Implementierung verwendet werden: Das Rechengebiet wird mit Zellen überdeckt, wie im gewöhnlichen Link-Cell-Algorithmus. Für jedes Monomer, das durch einen MC-Versuch bewegt werden soll, berechnet man lokal die Volumenausschluss-Energie mit den Monomeren in den 27 Nachbarzellen mittels der schon bestehenden Liste. Die Versuchsposition eines Monomers legt eine neue Zelle für dieses Monomer fest. Die neuen Nachbarzellen werden dann verwendet, um die Volumenausschluss-Energie der neuen Position zu berechnen; die bestehende Liste kann dazu ebenfalls verwendet werden. Eine Erneuerung der Liste muss nur nach einem erfolgreichen MC-Versuch durchgeführt werden.

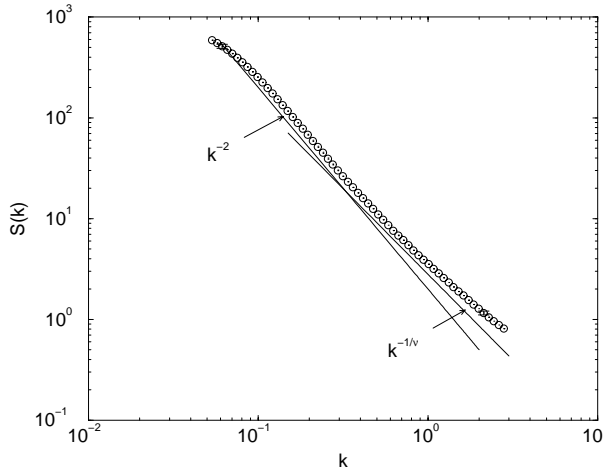
$c$	0.00837	0.0397	0.0734	0.134	0.231
$N_{\text{tot}}$	25000	50000	50000	50000	50000
$N$	1000	1000	1000	1000	1000
$L$	144	108	88	72	60
$R_g^2$	$955 \pm 24$	$798 \pm 14$	$626 \pm 13$	$512 \pm 12$	$525 \pm 12$
$R_e^2$	$5727 \pm 235$	$4705 \pm 190$	$3641 \pm 155$	$3275 \pm 121$	$3129 \pm 117$
$\sqrt{\langle b^2 \rangle}$	$1.101 \pm 0.006$	$1.095 \pm 0.006$	$1.106 \pm 0.006$	$1.097 \pm 0.006$	$1.098 \pm 0.006$
$\xi_S^a$	—	21	14	9.0	7.8

<sup>a</sup>Schätzung aus  $S(k)$

**Tabelle 5.1:** Spezifikation und statische Eigenschaften der simulierten halbverdünnten Systeme.

Fünf unterschiedliche Konzentrationen sind mit diesem Verfahren simuliert worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Konzentration der Monomere umfasst den Bereich von  $c = 8.37 \times 10^{-3}$  bis  $c = 0.231$ . Die Kettenlänge beträgt  $N = 1000$ . Die Zahl der Ketten ist immer  $N_{\text{Ketten}} = 50$ , lediglich für das verdünnteste System gilt  $N_{\text{Ketten}} = 25$ . Der statische Strukturfaktor der Ketten ist in Abb. 5.2 für das System mit  $c = 0.0734$  aufgetragen. Das zu erwartende Skalenverhalten im Bereich  $R_g^{-1} \ll k \ll a_0^{-1}$  ist für  $k\xi_S \gg 1$  durch  $S(k) \propto k^{-1/\nu}$  bzw. für  $k\xi_S \ll 1$  durch  $S(k) \propto k^{-2}$  gegeben. Diese beiden Regime werden von den Daten gut reproduziert. Der asymptotische Exponent  $\nu \approx 0.59$  wird bei hohen Werten  $k \gtrsim 1.5$  allerdings nicht erreicht; vielmehr ist in diesem Bereich eine abnehmende Steigung von  $S(k)$  zu beobachten. Dieses Verhalten ist konsistent mit den zu hohen Werten für  $\nu$ , die in Kapitel 3 für die Einzelkette bestimmt

wurden.



**Abbildung 5.2:** Statischer Strukturfaktor für das System mit  $c = 0.0734$ . Das asymptotische Skalenverhalten eines RW und eines SAW sind mit eingezeichnet. Die Abschirmung der Volumenausschluss-Wechselwirkung bei kleinen  $k$  ist direkt beobachtbar. Der Fehler der Messpunkte ist in etwa durch die Größe der Symbole gegeben; zudem wurden bei zwei Punkten Fehlerbalken eingezeichnet.

Der Graph ermöglicht es aus der Wellenzahl  $k_c$ , bei der der Übergang stattfindet, die statische Abschirmlänge  $\xi_S = 2\pi/k_c \approx 14$  zu bestimmen. Analoges Vorgehen für die anderen Konzentrationen ergibt die in Tabelle 5.1 aufgelisteten Werte. Man sollte beachten, dass im verdünntesten System kaum noch Überlappung zwischen den Ketten besteht; die (hypothetische) kritische Konzentration  $c^*$  für Ketten der Länge  $N = 1000$ , unter der Annahme eines End-zu-End-Abstandes von  $R_e^2 = 5727$  – wie er im verdünntesten System vorliegt –, wäre  $c = 4.4 \times 10^{-3}$ . Dieser Wert kommt der vorliegenden Konzentration bis auf einen Faktor zwei nahe. Dies wird auch am Strukturfaktor des verdünntesten Systems deutlich, für den ein  $k^{-2}$ -Verhalten nicht mehr erkennbar ist (s. Abb. 5.3).

Die Strukturfaktoren für alle fünf Systeme sind in einem Graphen in Abb. 5.3 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei zunehmendem Volumenbruch der Übergang vom SAW- zum RW-Verhalten bei größeren  $k$ -Werten erfolgt. Die auf Grund der Skalenargumente zu erwartende Abhängigkeit der Maschenweite  $\xi_S$  von der Monomerkonzentration gemäß Gl. (5.2) kann am besten durch eine geeignete Skalierung des Strukturfaktors überprüft werden. Dazu geht man von der Relation

$$S(k) = N f(kR_g, k\xi_S) \quad (5.12)$$

aus. Im Skalenbereich  $R_g^{-1} \ll k \ll a_0^{-1}$  muss  $S$  unabhängig von  $N$  sein, daher gilt

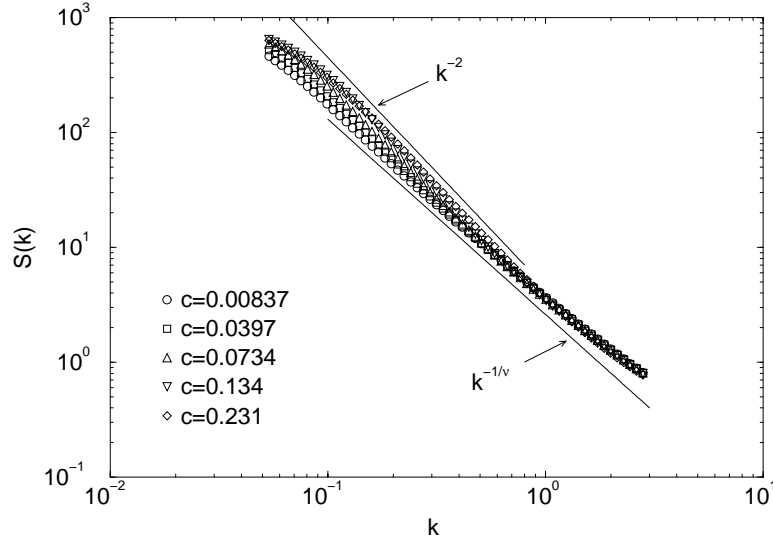
$$S(k) \propto k^{-2} R_g^{-2} N \tilde{f}(k\xi_S). \quad (5.13)$$

Wegen Gl. (5.2) und (5.5) folgt daraus die Konzentrationsabhängigkeit

$$S(k) \propto k^{-2} c^{(2\nu-1)/(3\nu-1)} \hat{f}\left(kc^{-\nu/(3\nu-1)}\right) \stackrel{\nu=0.59}{=} k^{-2} c^{0.23} \hat{f}\left(kc^{-0.77}\right). \quad (5.14)$$

Für die Funktion  $\hat{f}$  gilt auf Grund des zu erwartenden RW- bzw. SAW-Verhaltens für kleine bzw. große  $k$

$$\hat{f}(x) = \begin{cases} \text{const.}, & x \ll 1, \\ x^{2-1/\nu} \stackrel{\nu=0.59}{=} x^{0.3}, & x \gg 1. \end{cases} \quad (5.15)$$

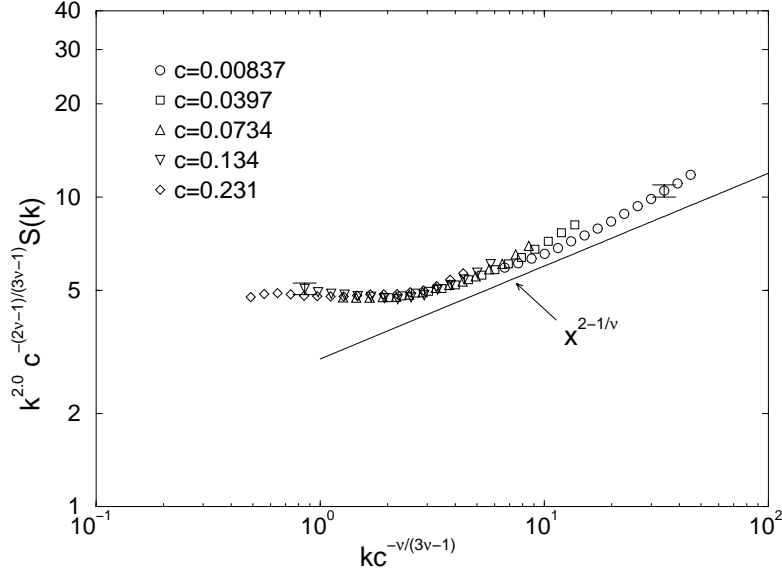


**Abbildung 5.3:** Statischer Strukturfaktor für fünf Systeme mit unterschiedlicher Konzentration. Die Abschirmung der Volumenausschluss-Wechselwirkung auf großen Längenskalen ist direkt beobachtbar, die Abhängigkeit des Übergangs von der Konzentration ist ersichtlich.

$S(k)k^2c^{-0.23}$  als Funktion von  $kc^{-0.77}$  ist in Abb. 5.4 aufgetragen. Die Daten wurden dabei auf den Skalenbereich  $0.15 < k < 1.5$  beschränkt. Der Datenkollaps erscheint vernünftig, dennoch sind leichte Abweichungen zu erkennen, vor allem für große  $k$ -Werte. Dies deutet darauf hin, dass das asymptotische Verhalten für die hier vorliegenden Konzentrationen und Kettenlängen noch nicht in vollem Umfang verwirklicht ist. Auch eine Optimierung der Potentiale, so dass für große  $k$ -Werte im Skalenbereich der asymptotische Exponent eines SAW eher gegeben ist, erscheint hier sinnvoll.

Das Skalenverhalten (5.2) ist auch mit Licht- und Röntgenstreuexperimenten [155, 156], sowie mit Computersimulationen mittels des Bindungs-Fluktuations-Modells [157] validiert worden. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die mittlere quadratische Bindungslänge im Bindungs-Fluktuations-Modell konzentrationsabhängig ist, so dass deren Berücksichtigung in der Arbeit von Paul et al. [157] relevant war. In dem hier verwendeten Modell war die mittlere quadratische Bindungslänge im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Konzentration (s. Tabelle 5.1), daher spielt dieser Effekt keine Rolle.

Anhand des End-zu-End-Abstandes soll der Vollständigkeit halber noch Gl. (5.5) überprüft werden. Dieser wurde in Abb. 5.5 gegen die Konzentration der Monomere aufgetragen. Die fünf Datenpunkte lassen es jedoch kaum zu, eine endgültige Aussage über das Skalenverhalten zu machen; tendenziell ist das theoretisch zu erwartende Verhalten zu erkennen. Man beachte, dass im verdünnten Limes  $c \ll c^*$  der End-zu-End-Abstand unabhängig von der Konzentration ist, so dass bei abnehmender Konzentration ein Übergang in ein Plateau zu erwarten ist. Da der End-zu-End-Abstand des verdünntesten Systems tendenziell kleiner ist als nach dem Potenzgesetz für den halbverdünnten

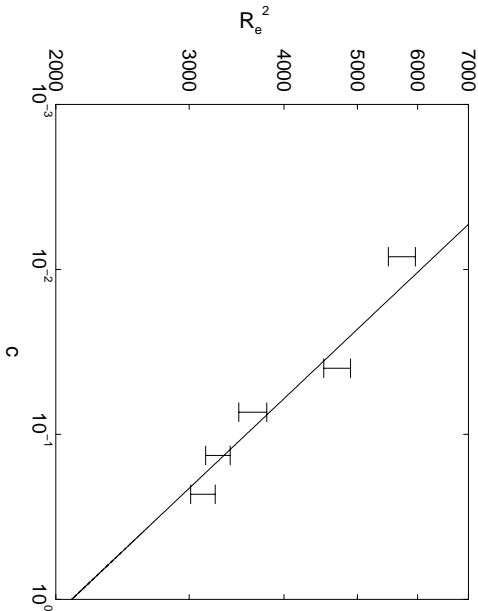


**Abbildung 5.4:** Statischer Strukturfaktor in skaliertem Form für fünf verschiedene Konzentrationen  $c$ . Für  $\xi_S \propto c^{-\nu/(3\nu-1)}$  und  $R_g^2 \propto c^{(2\nu-1)/(3\nu-1)}$  sollten im halbverdünnten Bereich alle Daten im Skalenbereich in dieser Darstellung auf einer gemeinsamen Kurve liegen. Die Fehler sind in etwa durch die Größe der Symbole gegeben, an einigen Messpunkten wurden zudem Fehlerbalken eingezeichnet. Zudem wird eine konstante Funktion für kleine  $k$  und eine Abhängigkeit  $k^{2-1/\nu}$  für große  $k$  erwartet. Hier wird  $\nu = 0.59$  verwendet.

Bereich erwartet, wird die obige Vermutung unterstützt, dass das verdünnteste System nicht mehr im halbverdünnten Regime liegt.

## 5.2.2 Dynamische Eigenschaften

Die äquilibrierten Ketten wurden für drei Systeme – mit  $c = 0.0734$ ,  $c = 0.134$  und  $c = 0.231$  – mit der Methode aus Kapitel 2 simuliert, so dass die hydrodynamische Wechselwirkung berücksichtigt wird. Alle Parameter für die LBG sowie die Potentiale der Ketten wurden aus Kapitel 3 übernommen, d.h. sie sind angepasst an die Ergebnisse einer MD-Simulation mit expliziten Lösungsmittelteilchen. Man sollte beachten, dass die Dichte der Flüssigkeit auch hier – wie im verdünnten Fall –  $\rho = 0.86$  beträgt, obwohl die Polymerkonzentration nicht vernachlässigbar klein ist. Für die Begründung sei auf Abschnitt 2.7.2.6 verwiesen. Die Systeme wurden etwa eine Zeit  $2L^2/\nu$  ( $\nu$  bezeichnet hier die kinematische Viskosität) simuliert, so dass sich die hydrodynamischen Korrelationen aufbauen können. Danach wurden Daten aufgenommen. Insgesamt wurde jede der drei Dichten zwei Mal mit voneinander unabhängigen Anfangskonformationen simuliert, und zwar etwa jeweils eine Zeit von  $T = 20000\tau_{LJ}$ , d.h. wesentlich kürzer als die Rouse-Zeit für eine 1000er Kette. Daher ist lediglich das Kurzzeitverhalten Gegenstand der Untersuchung.



**Abbildung 5.5:** End-zu-End-Abstand in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$ . Es wird im halberdünnten Bereich  $R_e^2 \propto c^{-(2\nu-1)/(3\nu-1)}$  (eingezeichnete Linie) erwartet.

In diesem Zusammenhang soll noch der zu erwartende Einfluss von Verschlaufungen abgeschätzt werden. Prinzipiell ist davon auszugehen, dass der Röhrendurchmesser  $d_T$  mit  $\xi_S$  anwächst, und zwar schneller als linear:  $d_T \propto \xi_S$  entspricht einem naiven Bild einer Schmelze aus Blobs. Berücksichtigt man dann noch, dass die Blobteilchen mit zunehmendem  $\xi_S$  immer „weicher“ werden, erhält man ein noch schnelleres Wachstum. Bei der Konzentration  $c = 0.85$  ist  $d_T \approx 7$  [13]. Somit kann man als untere Abschätzung für  $d_T$  die Formel

$$d_T(c) = 7 \left( \frac{c}{0.85} \right)^{-\nu/(3\nu-1)} \quad (5.16)$$

verwenden, was zu den hohen Werten in Tabelle 5.2 führt; die wahren Röhrendurchmesser sind wohl noch deutlich größer. Auf den simulierten Zeitskalen wurde kein Reptationsregime beobachtet, wie dies auch nach der Abschätzung zu erwarten war. Ob für spätere Zeiten doch noch Reptation eintreten würde, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen. Dass der Röhrendurchmesser im halberdünnten Regime um einiges größer ist als die statische Abschirmlänge, wurde auch in Experimenten gefunden [158, 159].

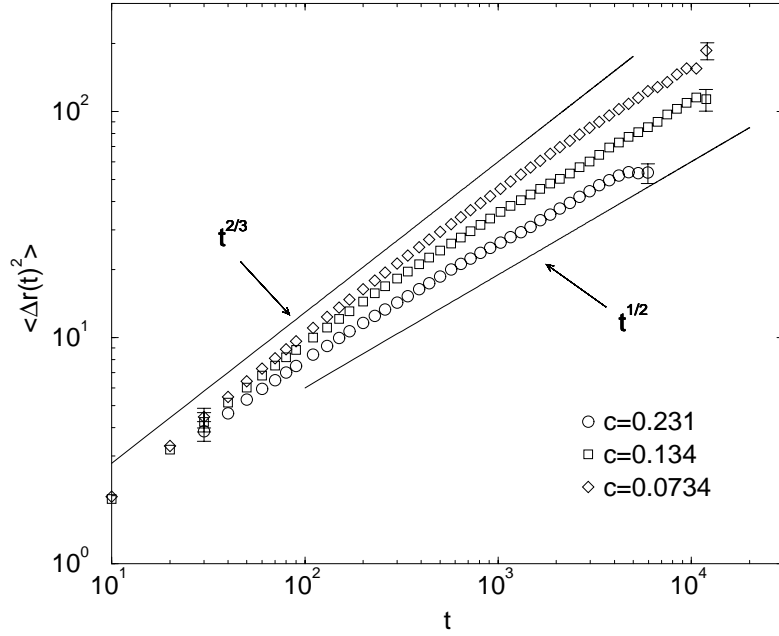
Als erstes soll das mittlere Verschiebungsqadrat eines inneren Monomers  $g_1(t)$  betrachtet werden. Im halberdünnten Bereich existieren zwei Regime: Für kleine Zeiten gilt das Zimm-Resultat aus Gl. (3.19)

$$g_1(t) \propto t^{2/3} \quad (t \ll t_c), \quad (5.17)$$

und für große Zeiten das Rouse-RW-Resultat

$$g_1(t) \propto t^{1/2} \quad (t \gg t_c). \quad (5.18)$$

Die Übergangszeit ist gegeben durch  $g_1(t_c) \sim \xi_H^2$ , d.h.  $t_c \propto \xi_H^3$ . Die Konstante  $y$  folgt dann aus der Überlegung, dass für  $t_c$  ein stetiger Übergang von dem einen in das andere Regime erfolgen muss. Unter Berücksichtigung von Gl. (5.10) erhält man daraus  $y = -\nu/2(3\nu - 1)$ . Abb. 5.6 zeigt  $g_1(t)$  zusammen mit den erwarteten asymptotischen Skalerverhalten für  $t \ll t_c$  und  $t \gg t_c$  für die drei Systeme. Eine Verlangsamung der



**Abbildung 5.6:** Mittleres Verschiebungsqadrat eines inneren Monomers für drei verschiedene Konzentrationen. Auf Grund der hydrodynamischen Abschirmung erwartet man für  $t \ll t_c$  Zimm-Verhalten ( $t^{2/3}$ ), für  $t \gg t_c$  Rouse-Verhalten ( $t^{1/2}$  bei zusätzlicher Abschirmung der Volumenausschluss-Wechselwirkung).

Dynamik ist deutlich zu erkennen, vor allem für die beiden dichteren Systeme. Alle drei Systeme zeigen für große Zeiten ein Skalenverhalten, das dem asymptotisch zu erwartenden  $t^{1/2}$  nahe kommt. Eine Anpassung an ein Potenzgesetz zeigt Werte für die Potenz, die etwa bei 0.5 (relative Abweichung  $\lesssim 5\%$ , vgl. Tabelle 5.2) liegen. Man sollte hier jedoch die Größe der statistischen Fehler der Einzelmessungen beachten; zur Verdeutlichung ist ein Fehlerbalken bei einigen Messpunkten in Abb. 5.6 eingezeichnet. Für kurze Zeiten erhält man für die beiden verdünnteren Systeme Exponenten, die sehr nahe bei dem asymptotischen Zimm-Wert  $2/3$  liegen (relative Abweichung  $\lesssim 1\%$ , vgl. Tabelle 5.2). Aus dem Verschiebungsqadrat, bei dem ungefähr der Übergang erfolgt, kann  $\xi_H$  abgeschätzt werden, was zu den Werten aus Tabelle 5.2 führt.

Das Skalenverhalten in Bezug auf die Konzentration lässt sich untersuchen, in dem  $g_1$  als Funktion von  $t/t_c$  geschrieben und  $\xi_H \propto c^{2y}$  ausgenutzt wird. Dann folgt

$$\frac{g_1(t)}{\xi_H^2} = f(t/t_c) \quad (5.19)$$

mit  $t_c \propto \xi_H^3$ . Die Funktion  $f(x)$  muss

$$f(x) = \begin{cases} x^{2/3} & \text{für } x \ll 1, \\ x^{1/2} & \text{für } x \gg 1. \end{cases} \quad (5.20)$$

erfüllen. Daher sollten die Werte für alle drei Konzentrationen in dieser Darstellung auf einer Kurve liegen. Wie Abb. 5.7 (links) zeigt, wird dies durch die Daten gut bestätigt,

$c$	0.0734	0.134	0.231
$N_{\text{tot}}$	50000	50000	50000
$N$	1000	1000	1000
$L$	88	72	60
$g_1$ -Exp. ( $t \ll t_c$ )	0.662 ([30, 300])	0.658 ([30, 100])	— <sup>a</sup>
$g_1$ -Exp. ( $t \gg t_c$ )	0.508 ([3000, 10000])	0.475 ([1000, 3000])	0.505 ([1000, 3000])
Anpassung an $At^{2/3}$	0.48 ([30, 300])	0.44 ([30, 100])	0.40 ([20, 50])
$\xi_H^b$	6.3	4.7	2.7
$\xi_H^c$	2.0	1.3	0.87
$d_T^d$	47	37	20

<sup>a</sup>k.A., da Bereich dieses Regimes zu klein ist

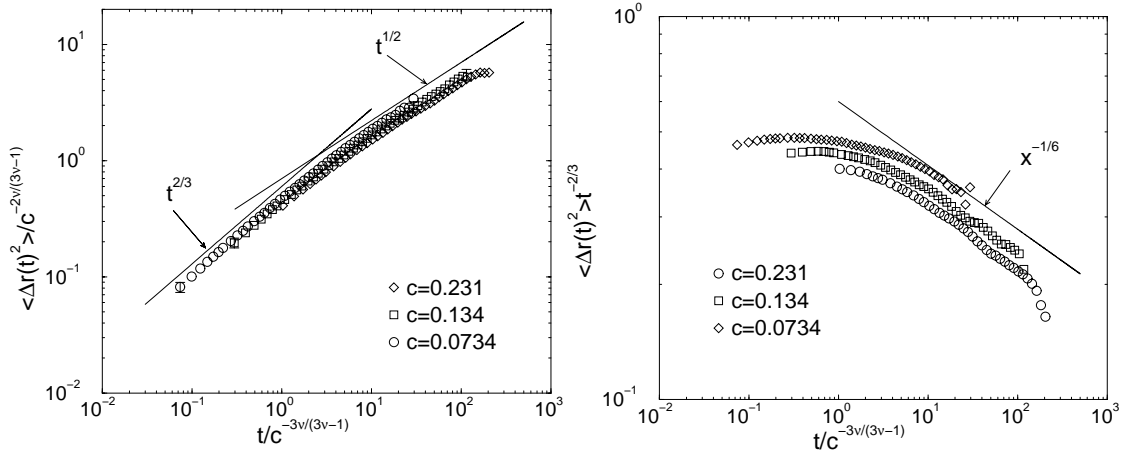
<sup>b</sup>Schätzung aus  $g_1$

<sup>c</sup>Berechnet über Gl. (5.21)

<sup>d</sup>Schätzung aus Schmelzensimulation

**Tabelle 5.2:** Spezifikation und dynamische Eigenschaften der simulierten halbverdünnten Systeme. Die in eckigen Klammern angegebenen Werte bezeichnen den Bereich, in dem das Potenzgesetz an die Daten angepasst wurden.

wenn man die Tatsache berücksichtigt, dass recht hohe Fehler vorliegen und schon in den statischen Eigenschaften leichte Abweichungen vom idealen asymptotischen Skalenverhalten erkennbar gewesen sind. Die Abweichungen sind deutlicher in Abb. 5.7 (rechts) zu erkennen, in der das asymptotische Zimm-Verhalten herausdividiert wurde. Es zeigt sich zudem, dass schon für sehr kurze Zeiten Abweichungen im diffusiven Verhalten der Monomere vorliegen; für dichtere Systeme ist das mittlere Verschiebungsquadrat selbst für sehr kurze Zeiten kleiner. Dies deutet auf eine leichte Dichteabhängigkeit der effektiven mikroskopischen Mobilität der Monomere hin. Dieser Effekt kann herausdividiert werden (Abb. 5.8, links), indem man die Daten mit  $At^{2/3}$  normiert. Die Werte für  $A$  wurden durch Anpassung an dieses Gesetz für kleine Zeiten bestimmt (s. Tabelle 5.2). Der Datenkollaps ist nun wesentlich besser. Im Vergleich dazu ist in Abb. 5.8 (rechts) ein Datenkollaps mit dem „Mean-Field“-Exponenten  $\xi_H \propto c^{-1}$  [149] dargestellt, der in konzentrierter Lösung vorliegen sollte [146]. Die Kurven liegen dann doch um einiges schlechter übereinander. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Analyse des mittleren Verschiebungsquadrates den Übergang vom Zimm- zum Rouse-Regime zeigt und die Abhängigkeit dieses Übergangs von der Konzentration konsistent mit der theoretisch zu erwartenden Relation (5.10) ist. Experimentell ist die Situation etwas komplizierter: Neutronenstreuexperimente [30], die den Einzelkettenstrukturfaktor messen, sehen eine mit der Konzentration abnehmende hydrodynamische Abschirmlänge; der Skalensexponent konnte dort jedoch nur recht ungenau bestimmt werden, liegt aber eher über 0.766. Lichtstreuexperimente [160–162] messen die Anfangszerfallsrate  $\Gamma_k^0$  des kollektiven Strukturfaktors. Daraus kann ein so genannter kooperativer Diffusionskoeffizient  $D_{\text{coop}} = \lim_{k \rightarrow 0} \Gamma_k^0 / k^2$  bestimmt werden, der wiederum über das stokessche Gesetz mit einer dynamischen Längenskala verknüpft ist. Eine direkte Messung von  $D_{\text{coop}}$  ist des Weiteren über optische Strahlableitung möglich [163].  $D_{\text{coop}}$  sollte nach einer Arbeit von de Gennes [152] der inversen Abschirmlänge  $\xi_H$  proportional sein. Das Skalenver-



**Abbildung 5.7:** Mittleres Verschiebungsquadrat  $g_1(t)$  eines inneren Monomers in Datenkollaps-Darstellung nach Gl. 5.19 (links). Das asymptotische Zimm- bzw. RW-Rouse-Verhalten ( $t^{2/3}$  bzw.  $t^{1/2}$ ) sind mit eingezeichnet. Im rechten Graph wurde das asymptotische Zimm-Verhalten herausdividiert.

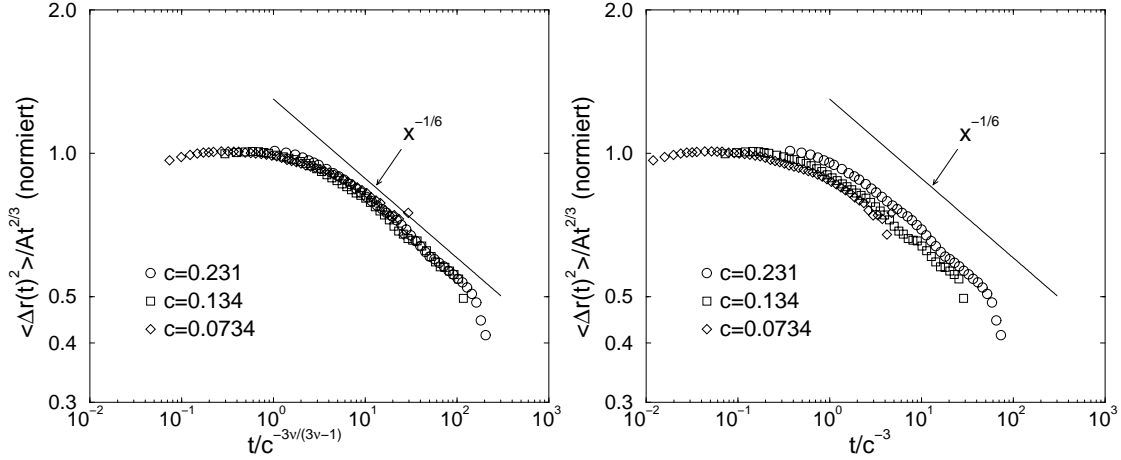
ten von  $D_{\text{coop}} \propto c^x$  ist experimentell mit diesen Methoden zu Werten zwischen  $x = 0.5$  und  $x = 0.75$ , d.h. systematisch zu klein bestimmt worden [4, 163]. Zudem wurde festgestellt, dass  $D_{\text{coop}}^{-1}$  und  $\xi_S$  nicht zueinander proportional sind [160]. Die Vermutung ist [160], dass die Korrekturen zum asymptotischen Skalenverhalten bei der experimentell vorliegenden Kettenlänge noch sehr hoch sind. Dies wird unterstützt durch die Tatsache [161], dass die Anfangszerfallsrate im Experiment bei einer Extrapolation  $c \rightarrow 0$  noch nicht den asymptotischen Wert von Akcasu und Benmouna [164] annimmt. Es existiert auch eine phänomenologische Interpolationsformel [96] für  $D_{\text{coop}}$  bei endlichem  $c$ , die sehr gut mit den experimentellen Messungen in Einklang steht [163]. Eine Untersuchung des kollektiven Strukturfaktors für die simulierten Systeme ist hier auf Grund der begrenzten Statistik nicht aussagekräftig.

Über das Skalenverhalten hinaus kann der explizite Zusammenhang zwischen statischer und dynamischer Abschirmlänge nach der Theorie des effektiven Mediums gemäß Gl. (5.11) untersucht werden. Als Gleichung für  $\xi_H^{-1}$  umgeschrieben ergibt sich daraus

$$\xi_H^{-2} - \frac{\pi}{2} c l_1 \xi_H^{-1} - \frac{\pi}{2} c l_1 \xi_S^{-1} = 0. \quad (5.21)$$

Somit kann die dynamische Abschirmlänge aus statischen Werten im Rahmen dieser Theorie berechnet werden. Die sich daraus ergebenden Werte sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Sie liegen um etwa einen Faktor drei unter den aus dem Verschiebungsquadrat ermittelten. Diese Abweichung sollte jedoch nicht überbewertet werden, da sowohl die Werte für  $\xi_S$  als auch  $\xi_H$  nur geschätzt sind. Insbesondere die Bestimmung von  $\xi_H$  über das Verschiebungsquadrat kann angezweifelt werden. Für eine genauere Messung entsprechend der Definition von  $\xi_H$  gemäß der Arbeit von Edwards und Muthukumar [148] muss diese Größe aus der Autokorrelationsfunktion der Geschwindigkeiten der Polymerlösung oder aus Messung der Viskosität über die Green-Kubo-Relation der Lösung bestimmt werden. Dies ist mit der verwendeten Methode prinzipiell möglich;





**Abbildung 5.8:** Mittleres Verschiebungsquadrat  $g_1(t)$  eines inneren Monomers in Datenkollaps-Darstellung nach Gl. (5.19). Die Daten wurden normiert auf  $A t^{2/3}$  (links), wobei  $A$  separat für jede der drei Kurven durch Anpassung an dieses Gesetz für kurze Zeiten bestimmt wurde. Im rechten Graphen wurde bei sonst gleicher Vorgehensweise der „Mean-Field“-Exponent  $\xi_H \propto c^{-1}$  verwendet.

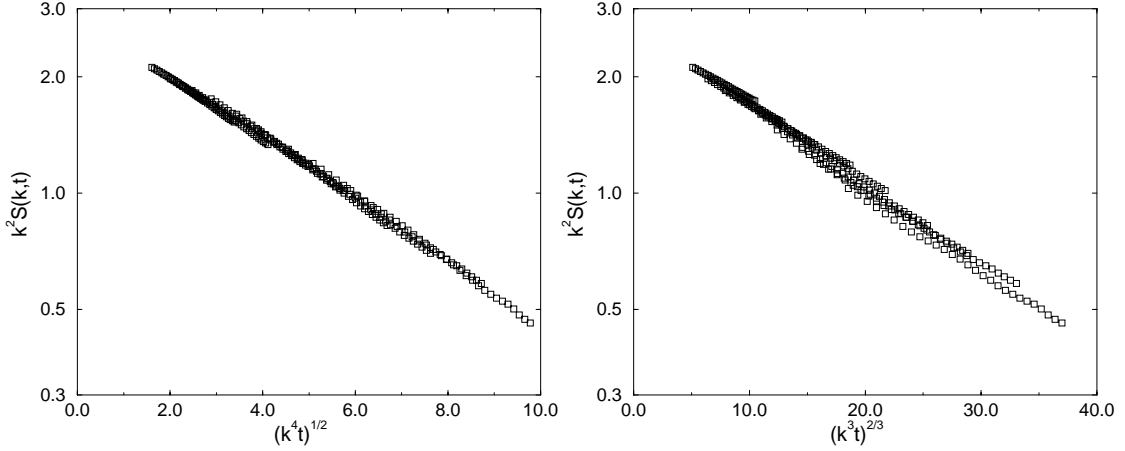
allerdings muss zu diesem Zweck eine nicht-selbstmittelnde Funktion über die Zeit integriert werden, und zwar über Zeitskalen, auf denen die Polymere relaxieren. Dazu ist eine erhebliche Verbesserung der Statistik erforderlich, so dass in dieser Arbeit davon abgesehen wird. Es ist zudem auf Grund der relativ kleinen Werte für  $\xi_H$  (im Bereich von 1–2 Gitterabständen), die über die statischen Größen bestimmt wurden, eine genaue Bestimmung – wenn die Theorie des effektiven Mediums quantitativ korrekt ist – nur über die Verwendung einer Gitterkonstante  $a < 1.0$  möglich.

Der Übergang von Zimm- zu Rouse-Verhalten kann auch am dynamischen Strukturfaktor untersucht werden. Allerdings ist die Funktion von zwei Variablen  $k$  und  $t$  abhängig, so dass eine Datenkollaps-Darstellung bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit analog zum mittleren Verschiebungsquadrat nur in einem dreidimensionalen Graphen möglich wäre. Daher werden hier nur die asymptotischen Regime untersucht. Man erwartet im Skalenbereich allgemein  $S(k, t) = S(k, 0) f(k^z t)$ , wobei  $S(k, 0)$  gemäß Gl. (5.14) skaliert. Die expliziten Rechnungen zeigen zudem, dass

$$\frac{S(k, t)}{S(k, 0)} \propto \exp(-\text{const.} (k^z t)^{2/z}) \quad (5.22)$$

gilt, wenn  $\Gamma_k t \gg 1$ , wobei  $\Gamma_k$  die Zerfallsrate des Strukturfaktors ist. Die obigen Untersuchungen des statischen Strukturfaktors haben gezeigt, dass für  $R_g^{-1} \ll k \ll \xi_S^{-1}$  RW-Verhalten vorliegt (Regime I), im umgekehrten Fall  $\xi_S^{-1} \ll k \ll a_0^{-1}$  SAW-Verhalten (Regime II). Auf Grund der Ergebnisse für  $S(k)$  wird der  $k$ -Bereich des Regimes I für das im Weiteren betrachtete System mit  $c = 0.0734$  zu  $0.2 < k < 0.45$  abgeschätzt, für Regime II zu  $0.5 < k < 1.5$ .

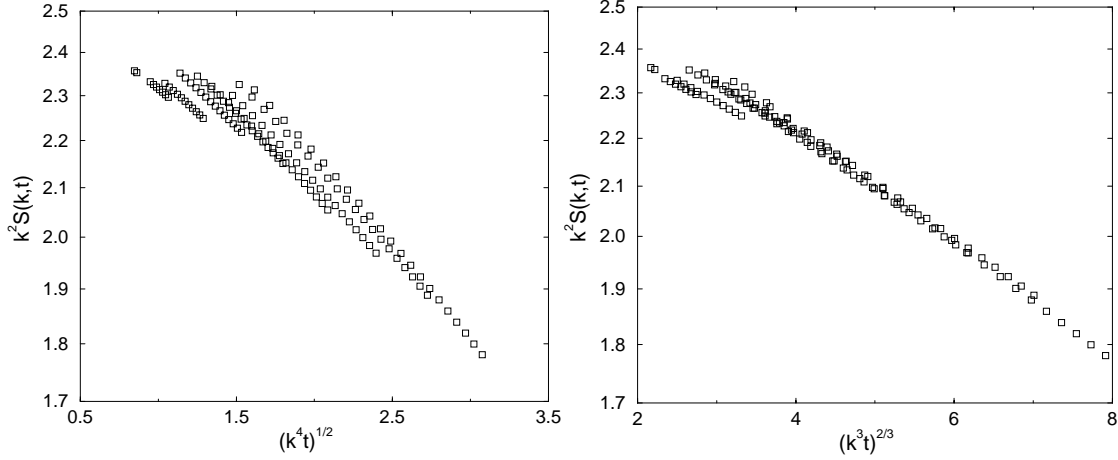
Zunächst soll nun Regime I näher untersucht werden. Die Funktion  $f(x)$  sollte für  $t \gg t_c$  (Regime Ia) auf Grund der hydrodynamischen Abschirmung Rouse-Verhalten zeigen,



**Abbildung 5.9:** Dynamischer Strukturfaktor in Datenkollaps-Darstellung für Regime Ia (lange Zeiten, große Wellenlängen). Gegenüberstellung von Rouse-Verhalten (links) und Zimm-Verhalten (rechts), für die Skalierung der Statik wurde in beiden Fällen der Exponent  $1/2$  eines Irrflugs benutzt.

d.h.  $z = 4$ , da in Regime I die Volumenausschluss-Wechselwirkung abgeschirmt ist. Für Regime Ia sind Graphen mit  $S(k, t)k^2$  in Abhängigkeit von  $k^2 t^{2/z}$  für  $z = 4$  und  $z = 3$  aus Abb. 5.9 für das System mit  $c = 0.0734$  zu entnehmen. Es wurde hier auf Grund der Ergebnisse für  $g_1$  der Zeitbereich des Regimes Ia auf  $1000 < t < 3000$  festgelegt. Es ist anhand der Abbildung zu erkennen, dass in Regime Ia das RW-Rouse-Verhalten wie erwartet einen besseren Datenkollaps ergibt als das RW-Zimm-Verhalten. Für  $t_0 \ll t \ll t_c$  (Regime Ib,  $t_0$  bezeichnet den Beginn des universellen Regimes) hingegen ist nicht offensichtlich, welches Verhalten vorliegen sollte. Der potenzielle Datenkollaps für  $z = 4$  und  $z = 3$  ist in Abb. 5.10 dargestellt. Dabei wurde der Zeitbereich für Regime Ib auf  $30 < t < 300$  festgesetzt. Zudem muss man in diesem Fall berücksichtigen, dass sich die Hydrodynamik über eine Länge  $l$  nicht instantan ausbreitet, sondern gemäß  $\tau_H \sim l^2/\nu$  ( $\nu$  ist hier die kinematische Viskosität). Es wurden daher nur solche Daten berücksichtigt, für die  $t > \tau_H$  gilt, wobei die Länge  $l$  durch  $l = 2\pi/k$  gegeben ist. Die Abb. 5.10 zeigt, dass der Datenkollaps für  $z = 3$ , d.h. Zimm-Verhalten, um einiges besser ist als für den Rouse-Fall  $z = 4$ . Diese Tatsache macht deutlich, dass die hydrodynamische Abschirmung in diesem Zeitbereich nicht vorliegt, obwohl sehr große Längen betrachtet werden. Dies kann folgendermaßen interpretiert werden: Für kurze Zeiten bewegen sich die Monomere mit der Flüssigkeit mit, d.h. verhalten sich wie Teilchen, die nicht miteinander verbunden sind. Die Spannungen relaxieren auf allen Längenskalen wie bei einer einfachen Flüssigkeit, so dass für eine Testkette Zimm-Dynamik vorliegen sollte – wie im dynamischen Strukturfaktor gesehen. Erst für lange Zeiten „spüren“ die Monomere den Einfluss der anderen Ketten. Dann werden Spannungen über die Polymermatrix abgebaut, so dass im Endeffekt die Hydrodynamik abgeschirmt ist.

Regime II sollte im Fall  $t_0 \ll t \ll t_c$  (Regime IIb) SAW-Zimm-Verhalten aufweisen. Die Graphen (Abb. 5.11) für das System mit  $c = 0.0734$  unter Verwendung von  $30 < t < 300$  bestätigen dies, da der Datenkollaps für  $z = 3$  wesentlich besser ist als für den SAW-Rouse-Fall  $z = 3.7$ . Der Datenkollaps ist hier für  $z = 3$  auch besser als für den effektiven



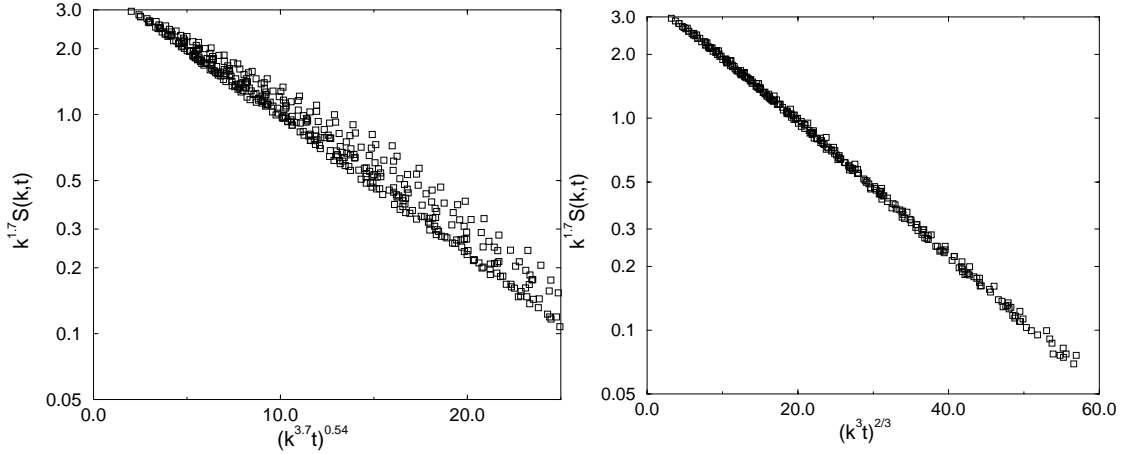
**Abbildung 5.10:** Dynamischer Strukturfaktor in Datenkollaps-Darstellung für Regime Ib (kurze Zeiten, große Wellenlängen). Gegenüberstellung von Rouse-Verhalten (links) und Zimm-Verhalten (rechts), für die Skalierung der Statik wurde in beiden Fällen der Exponent  $1/2$  eines Irrflugs benutzt.

Exponenten  $z = 2.8$ , der in Kapitel 3 für die recht kurzen Einzelketten gefunden wurde. Dies unterstützt die Vermutung, dass  $z = 3$  der asymptotisch korrekte Wert ist und der effektive Wert durch die endliche Kettenlänge und Monomergröße bedingt ist. Es zeigt sich auch, dass die Skalenfunktion in diesem Kurzzeitregime bereits auf etwa 3% ihres Anfangswertes abgefallen ist. Daher ist ein signifikanter Abfall von  $S(k, t)$  für den Fall  $t \gg t_c$  (Regime IIa) bei der vorhandenen Genauigkeit der Daten nicht beobachtbar.

Das experimentell beobachtete „Incomplete Screening“ [30], d.h. die Beobachtung von Zimm-Verhalten mit der Viskosität  $\tilde{\eta}$  der Polymerlösung für sehr große Längenskalen  $k\xi_H \ll \eta/\tilde{\eta}$ , wird hier nicht gesehen. Eine Beobachtung der Ketten bis zu sehr langen Zeitskalen im Bereich der Rouse-Zeit war allerdings nicht möglich, so dass es sein kann, dass die Zeitskalen dieses Regimes nicht erreicht wurden. Es ist zudem zu vermuten, dass noch wesentlich längere Ketten nötig wären, um den Bereich zu erreichen, in dem man die Polymerlösung als Kontinuum ansehen kann.

Schließlich sollen noch die Rouse-Moden  $\vec{X}_p(t)$  untersucht werden. Für deren Autokorrelationsfunktion (3.25) sollte man ein Skalenverhalten nach Gl. (3.26) erwarten. Wiederum sind vier Fälle zu unterscheiden: Für kleine Moden  $p \ll p_c$  sollte ein RW vorliegen, d.h.  $\tau_p \propto p^{-z/2}$ . Werte für  $p_c$  werden weiter unten noch bestimmt. Betrachtet man zudem lange Zeiten  $t \gg t_c$  (Regime Ia), erwartet man Rouse-Dynamik, d.h.  $\tau_p \propto p^{-2}$ . Für kurze Zeiten  $t < t_c$  (Regime Ib) sollte nach den Ergebnissen für den dynamischen Strukturfaktor Zimm-Dynamik vorliegen, d.h.  $\tau_p \propto p^{-1.5}$ . Bei hohen Moden  $p \gg p_c$  sollte SAW-Verhalten vorherrschen,  $\tau_p \propto p^{-z\nu}$ . Gilt  $t \ll t_c$  (Regime Iib) erwartet man zudem Zimm-Dynamik, d.h.  $\tau_p \propto p^{-1.77}$ . Das Skalenverhalten in Regime IIa ist fraglich; da die Korrelationsfunktion in diesem Bereich jedoch schon stark abgefallen ist, kann bei der vorhandenen Genauigkeit der Daten keine Aussage mehr getroffen werden.

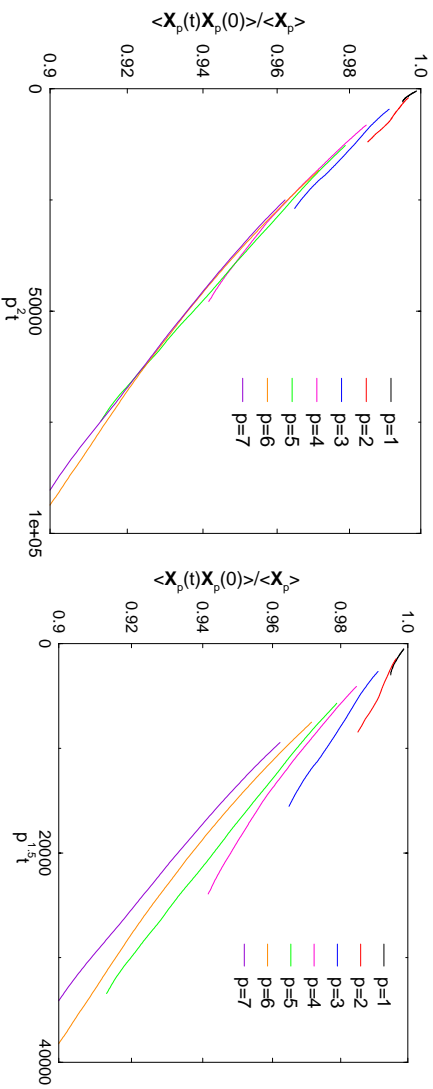
Der Wert für  $p_c$  kann (am Beispiel des im Weiteren untersuchten Systems mit  $c = 0.134$ )



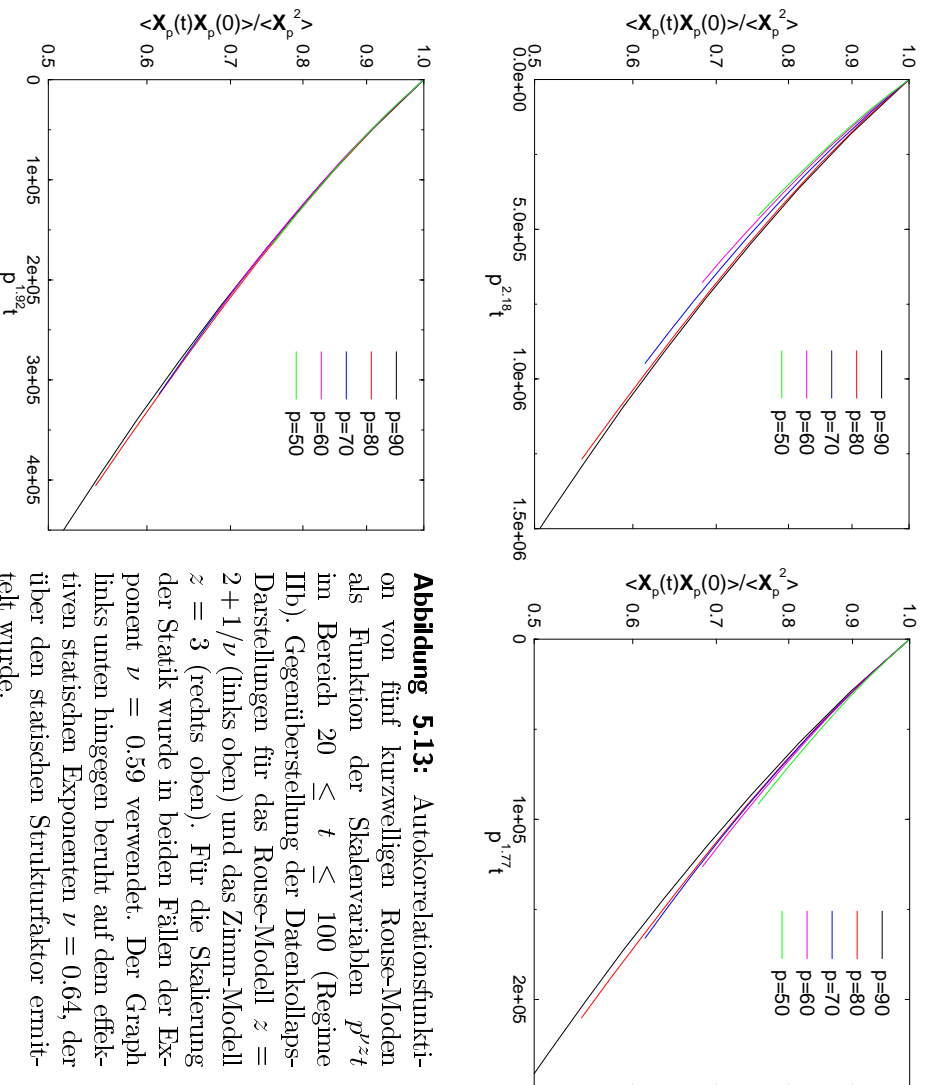
**Abbildung 5.11:** Dynamischer Strukturfaktor in Datenkollaps-Darstellung für Regime IIb (kurze Zeiten, kleine Wellenlängen). Gegenüberstellung von Rouse-Verhalten (links) und Zimm-Verhalten (rechts), für die Statik wurde in beiden Fällen der Exponent eines selbstausschließenden Irrflugs zur Skalierung benutzt.

folgendermaßen abgeschätzt werden: Man betrachtet den Gyrationradius  $R_p^{(0)}$  einer Kette mit  $N/p$  Monomeren im verdünnten Limes. Für  $R_{p_c}^{(0)}$  gilt gerade  $R_{p_c}^{(0)} \approx \xi_S$ . Für das System mit  $c = 0.134$  gilt  $\xi_S \approx 9$ . Vergleicht man  $\xi_S$  mit den Ergebnissen für die Gyrationradien der Einzelkette aus Kapitel 3, so haben 100 Monomere im verdünnten Limes eine Ausdehnung von etwa  $R_g \approx \xi_H$ . Das kurzwellige Regime liegt daher bei  $p \gg 10$ , das langwellige bei  $p \ll 10$ . Rouse-Moden in den beiden Regimes Ia und IIb sind in den Abbildungen 5.12 und 5.13 dargestellt. Die Graphen für die Regime Ib und IIa sind auf Grund der statistischen Fehler nicht aussagekräftig, so dass sie hier nicht abgebildet sind. Die berücksichtigten Zeiten betragen  $500 < t < 3000$  für Regime Ia sowie  $20 < t < 100$  für Regime IIb, abgeschätzt aus den Ergebnissen für  $g_1$ . Die  $x$ -Achse ist so skaliert, dass sich eine gemeinsame Kurve ergeben sollte. Zur besseren Übersicht ist in beiden Abbildungen sowohl die Skalierung gemäß des Zimm- als auch des Rouse-Modells (linker bzw. rechter Graph) aufgetragen. Die Korrekturen zum (naiven) Skalenverhalten, die im Anhang A.3 für eine Einzelkette mit hydrodynamischer Wechselwirkung ausgerechnet werden, sind bei hohen Rouse-Moden vernachlässigbar klein. Im langwelligen Bereich sollte die Hydrodynamik zumindest für große Zeiten abgeschirmt sein, so dass die Korrekturterme nicht auftreten.

Abbildung 5.12 lässt erkennen, dass wie erwartet in Regime Ia ein Rouse-Skalenverhalten eher zu einem Datenkollaps führt als ein Zimm-Skalenverhalten. Im umgekehrten Regime IIb (Abb. 5.13) ist der Datenkollaps für Zimm-Dynamik leicht besser als für Rouse-Dynamik, allerdings nicht ausgesprochen gut – ein Ergebnis, das so schon aus Kapitel 3 bekannt ist. Einen sehr guten Datenkollaps erhält man, wenn man einen effektiven Exponenten  $\nu_{\text{eff}} = 0.64$  verwendet. Dieser Wert entspricht in etwa dem Exponenten, der im statischen Strukturfaktor für große  $k$  gilt.



**Abbildung 5.12:** Autokorrelationsfunktion von sieben langwelligen Rouse-Moden als Funktion der Skalenvariablen  $p^{z/2}t$  für  $500 < t < 3000$  (Regime Ia). Gegenüberstellung der Datenkollaps-Darstellungen für das Rouse-Modell  $z = 4$  (links) und das Zimm-Modell  $z = 3$  (rechts). Für die Skalierung der Statik wurde in beiden Fällen der Exponent  $1/2$  eines Irrflugs benutzt.



**Abbildung 5.13:** Autokorrelationsfunktion von fünf kurzwelligen Rouse-Moden als Funktion der Skalenvariablen  $p^{z/2}t$  im Bereich  $20 \leq t \leq 100$  (Regime IIb). Gegenüberstellung der Datenkollaps-Darstellungen für das Rouse-Modell  $z = 2 + 1/\nu$  (links oben) und das Zimm-Modell  $z = 3$  (rechts oben). Für die Skalierung der Statik wurde in beiden Fällen der Exponent  $\nu = 0.59$  verwendet. Der Graph links unten hingegen beruht auf dem effektiven statischen Exponenten  $\nu = 0.64$ , der über den statischen Strukturfaktor ermittelt wurde.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit legt eine neue Methode vor, um Polymere in verdünnter und halbverdünnter Lösung durch Computersimulationen zu untersuchen. Die Effizienz der Methode und der Anstieg der Rechenleistung in den letzten Jahren erlauben es, mit dieser Methode weitaus komplexere Systeme zu untersuchen als bisher. Zwei solche Klassen von Systemen – eine semiflexible Einzelkette und halbverdünnte Lösungen flexibler Ketten – sind in dieser Arbeit mit der neuen Methode simuliert worden.

Die hinter der neuen Methode steckende Idee ist, das Lösungsmittel nicht wie sonst üblich durch explizite Teilchen zu modellieren, sondern die Tatsache auszunutzen, dass eine hydrodynamische Beschreibung der Dynamik im Lösungsmittel bis zu sehr kleinen Längen- und Zeitskalen von wenigen Teilchendurchmessern gültig ist. Daher ersetzt man die Teilchen durch ein Gitter, auf dem die hydrodynamischen Gleichungen gelöst werden. In dieser Arbeit wird die Lattice-Boltzmann-Methode zu diesem Zweck verwendet. Sie wird hier zur Untersuchung von Polymersystemen erweitert. Die Lattice-Boltzmann-Gleichung wird dabei über einen Reibungsansatz an die Monomere eines Kugel-Feder-Modells gekoppelt. Das entwickelte Modell hat folgende Eigenschaften:

- Der Zeitschritt für die rechenzeitintensive Hydrodynamik kann von dem MD-Zeitschritt in bestimmten Grenzen unabhängig gewählt werden kann. Dies erlaubt einen Lattice-Boltzmann-Zeitschritt von  $h = 0.05$  in Lennard-Jones-Einheiten. Der Zeitschritt kann deshalb so hoch gewählt werden, weil die lokale Struktur der Flüssigkeit in der neuen Methode nicht mehr vorhanden ist, welche den Zeitschritt im MD-Fall bestimmt.
- Die Monomere sind für die Flüssigkeit Punktteilchen. Die Kopplung eines Monomers an die Flüssigkeit geschieht über eine Reibungskraft, die dem Unterschied zwischen der Geschwindigkeit des Monomers und der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit am Ort des Monomers proportional ist. Die Kopplung ist somit rein lokal, d.h. der Algorithmus skaliert linear mit der Zahl der Monomere. Da die Oberfläche der Monomere zudem nicht durch das Gitter aufgelöst werden muss, kann eine recht große Gitterkonstante  $a$  gewählt werden. Die kanonische Wahl für  $a$  ist der „Durchmesser“ eines Monomers, so dass zwei Monomere durch ein Interpolationsverfahren gerade noch aufgelöst werden können. Für größere Gitterkonstanten sind systematische Abweichungen in der Polymerdynamik einer Einzelkette beobachtet worden. Der Nachteil des Punktteilchenkonzepts ist, dass etwa Packungseffekte zwischen Monomer und Flüssigkeit nicht berücksichtigt werden.

- Der Rechenaufwand im verdünnten Limes ist auf Grund des hohen Zeitschritts und der hohen Gitterkonstanten um circa einen Faktor 20 geringer als bei Molekulardynamik mit expliziten Lösungsmittelteilchen.
- Die Verwendung einer Kopplung über die Geschwindigkeiten von Flüssigkeit und Monomer führt dazu, dass die Statistik der Kettenkonformationen durch die Anwesenheit der Flüssigkeit nicht verändert wird. Daher können äquilibrierte Konformationen außerhalb des Lösungsmittels erzeugt werden und danach mit hydrodynamischer Wechselwirkung über die Lattice-Boltzmann-Gleichung simuliert werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht es beispielsweise, die Kurzzeitdynamik sehr langer Ketten zu beobachten. Es hat sich zudem gezeigt, dass eine Kombination von Pivot- und Reptationsschritten in einem Monte-Carlo-Verfahren effizient zur Generierung von Gleichgewichtskonformationen im halbverdünnten Regime eingesetzt werden kann.
- Alle physikalischen Eingabewerte der neuen Methode können beispielsweise aus den Ergebnissen von Molekulardynamik-Simulationen bestimmt werden. Insbesondere die nackte Reibung eines Monomers  $\zeta_{\text{bare}}$  kann über eine einfache analytische Rechnung im Rahmen der Hydrodynamik mit der Monomer-Diffusionskonstanten, der Viskosität der Flüssigkeit und der Gitterkonstanten in Beziehung gesetzt werden.

Die neue Methode ist zuerst auf eine flexible Einzelkette angewendet worden. Die Ergebnisse zeigen, dass die analytische Kirkwood-Zimm-Theorie bei den untersuchten Kettenlängen 30, 40 und 60 quantitativ mit den Simulationsdaten übereinstimmt, insbesondere die Überprüfung des Skalenverhaltens des dynamischen Strukturfaktors und der Kirkwood-Formel für die Schwerpunkts-Diffusionskonstante führen zu diesem Ergebnis. Die Berücksichtigung von Finite-Size-Effekten ist dabei von wesentlicher Bedeutung. Die Analyse der Rouse-Moden zeigt, dass diese auch im SAW-Zimm-Modell im Rahmen der Messgenauigkeit voneinander unabhängig sind, des Weiteren sind sie nur mit einem Finite-Size-Effekt der Ordnung  $O(L^{-3})$  behaftet – im Gegensatz zu den sonst durch die hydrodynamische Wechselwirkung verursachten Effekten  $O(L^{-1})$ . Der Vergleich der Ergebnisse mit denen der reinen Molekulardynamik-Simulation von Dünweg und Kremer [9] zeigt, dass die Abweichungen vor allem durch die nicht-übereinstimmende Verteilung der Kettenkonformationen zustande kommen, d.h. statische Eigenschaften. Wird die Statistik „herausdividiert“, so liegen die Abweichungen innerhalb weniger Prozent. Die neue Methode ist somit an einem nicht-trivialen Beispiel validiert worden.

Die Untersuchung einer semiflexiblen Kette zeigt gegenüber der flexiblen Kette völlig andere Eigenschaften, da mit der Persistenzlänge  $l_p$  eine neue Längenskala auftritt. Die Dynamik ist anisotrop, was sich z.B. in dem unterschiedlichen subdiffusiven Verhalten des mittleren Verschiebungsquadrates in transversaler Richtung  $\langle \Delta r_{\perp}^2 \rangle \propto t^{3/4}$  und longitudinaler Richtung  $\langle \Delta r_{\parallel}^2 \rangle \propto t^{7/8}$  äußert – diese Ergebnisse vernachlässigen allerdings die hydrodynamische Wechselwirkung. Die beiden Richtungen sind zeitabhängig und können über das zweite Moment der Wahrscheinlichkeitsverteilung von Monomerpositionen mittels Hauptachsentransformation bestimmt werden. Daher sind sie experimentell schwer zugänglich, außer man beobachtet die Diffusion des Vernetzungspunktes



eines Sternpolymers. Mit der neuen Methode kann der Einfluss der hydrodynamischen Wechselwirkung auf das Skalenverhalten untersucht werden. Das wesentliche Ergebnis ist, dass die Hydrodynamik im Gegensatz zur flexiblen Einzelkette eine vernachlässigbare Rolle spielt.

Halbverdünnte Systeme sind ebenfalls dadurch gekennzeichnet, dass eine neue Längenskala auftritt– die Maschenweite  $\xi$ , die die Rolle einer Abschirmlänge für Korrelationen spielt. Konzeptionell sind zwei Abschirmlängen zu unterscheiden, die statische Abschirmlänge  $\xi_S$  und die dynamische  $\xi_H$ . Deren Skalenverhalten sollte identisch sein, d.h.  $\xi_S \propto \xi_H \propto \xi \propto c^{-\nu/(3\nu-1)}$ . In der vorliegenden Arbeit sind Systeme verschiedener Monomerkonzentration bei einer festen Kettenlänge von 1000 Monomeren untersucht worden. Die Ergebnisse zeigen zum ersten Mal in einer Computer-Simulation an einem System die Abschirmung sowohl der Volumenausschluss-Wechselwirkung als auch der Hydrodynamik in halbverdünnten Lösungen. Die Daten sind konsistent mit obigem Skalenverhalten, sowohl bezüglich  $\xi_S$  als auch  $\xi_H$ . Über das Skalenverhalten hinaus lassen sich explizite Schätzwerte für die beiden Abschirmlängen angeben. Allerdings sind deutliche Abweichungen zu der Relation zwischen den beiden Längen nach der Theorie von Edwards und Muthukumar [148] vorhanden. Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist, dass der dynamische Strukturfaktor für kurze Zeiten bei kleinen Wellenzahlen keine hydrodynamische Abschirmung aufweist.

Anknüpfend an die vorliegende Arbeit lassen sich eine Reihe von interessanten Fragestellungen untersuchen. Einige werden im folgenden genannt, wobei in manchen Punkten kein Anspruch an die Machbarkeit oder den genauen physikalischen Gehalt gestellt werden soll:

- Die Methode kann weiter bezüglich des Rechenzeitbedarfs optimiert werden. Das reicht von recht einfach zu bewerkstellenden Dingen wie der Wahl einer Viskosität, die zu  $\lambda = -1$  führt (was dann natürlich keinen Vergleich mit alten Daten ermöglicht), über die Untersuchung, inwieweit eine negative Besetzungszahl zu unphysikalischen Ergebnissen führt, bis hin zur Verwendung eines unregelmäßigen adaptiven Gitters zur Lösung der hydrodynamischen Gleichungen, wobei eine entsprechende dynamische Lastverteilung für die Parallelisierung nötig wäre.
- Ein detaillierter Vergleich von Ergebnissen und Effizienz der hier vorgestellten Methode mit Dissipative Particle Dynamics ist sicherlich sinnvoll. Dazu ist vor allem eine Anpassung der doch sehr unterschiedlichen Potentiale nötig, gerade auch weil diese einen großen Einfluss auf den Zeitschritt haben.
- Hydrostatische Effekte zwischen Monomeren und Flüssigkeit können prinzipiell in die Methode integriert werden, gleiches gilt für die Berücksichtigung von Dichtegradienten z.B. auf Grund unterschiedlicher Massendichte von Polymeren und Flüssigkeit. Ein Ansatz wäre beispielsweise, Wechselwirkungspotentiale zwischen den Monomeren und den Flüssigkeits-„Teilchen“ einzuführen. Die Art und Weise, wie dieses Konzept in der Lattice-Boltzmann-Literatur für binäre Flüssigkeiten bereits verwendet wird, ist dabei ein vielversprechender Ausgangspunkt [25, 94, 165]. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass Dichtegradienten nur bedingt mit der

Lattice-Boltzmann-Gleichung sinnvoll simuliert werden können, und dies auch nur, wenn Ruheteilchen eingeführt werden.

- Im Rahmen der Vergrößerungsmittelung ist es wünschenswert, eine noch bessere Übereinstimmung der neuen Methode mit reiner Molekulardynamik zu erreichen. Dazu ist eine Anpassung der statischen Eigenschaften, d.h. eine Veränderung der Kettenpotentiale in der neuen Methode nötig. In Simulationen kann dies beispielsweise durch eine nichtlineare Optimierung über das Simplexverfahren erfolgen. Eine interessante Optimierung der Potentiale würde abzielen auf die Minimierung der Korrekturen zum Skalen des asymptotischen SAW-Verhaltens, z.B. über die explizite Untersuchung des Skalenverhaltens und dessen Vorfaktor bei Renormierung einer endlichen Kette [166].
- Für die hier bereits untersuchten halbverdünnten Lösungen ist die Datenmenge als auch die Zeit, über die die Diffusion beobachtet werden kann, bisher noch begrenzt. Die nächste Computergeneration macht es hier sicherlich möglich, weitergehende Ergebnisse zu erzielen. Beispielsweise kann die Autokorrelationsfunktion der Geschwindigkeiten benutzt werden, um die in Mean-Field-Rechnungen vorhergesagte funktionale Form der hydrodynamischen Abschirmung gemäß eines Yukawa-Potentials explizit zu testen. Auch der kooperative Diffusionskoeffizient ist hier eine interessante Größe, da die Experimente bisher keine eindeutige Aussage über dessen Konzentrationsabhängigkeit machen können. Darüber hinaus sollte eine Untersuchung des „Incomplete Screening“ [30] möglich sein.
- Die neue Methode eignet sich sehr gut, um die Dynamik von Polymeren in äußeren Strömungsfeldern zu untersuchen, da ein Druckgradient oder Wände einfach eingeführt werden können. Man könnte dabei an Phänomene wie Scherverdünnung oder sogar Turbulenzuntersuchungen denken.
- Durch Einführung eines zusätzlichen attraktiven Potentials zwischen den Monomeren kann die Dynamik des Theta-Kollapses unter Berücksichtigung hydrodynamischer Effekte simuliert werden.
- Die Dynamik semiflexibler Polymere in halbverdünnter Lösung bietet sich für weitergehende Studien an. Experimentell werden häufig rheologische Untersuchungen mit so genannten „Microbeads“ durchgeführt [123]: Dort wird die Bewegung eines Kolloids in der Lösung beobachtet, wobei sowohl Fluktuations- als auch Nichtgleichgewichtsexperimente durchgeführt werden können. Es ist relativ unklar, von welchem Effekt genau diese Bewegung dominiert wird, und wie die Abhängigkeit von der Größe des Kolloids ist [167]. Eine Simulation semiflexibler Ketten und harter Kugeln, die die Kolloide repräsentieren, könnte darüber Aufschluss geben. Es können dann auch Transportvorgänge in Polymerlösungen untersucht werden, beispielsweise Sedimentationen von kolloidalen Teilchen [168].
- Die Einführung von Ladungen im System, d.h. die Untersuchung der Dynamik von Polyelektrolyten, ist mit Sicherheit ein Gebiet, in dem komplexe Phänomene zu erwarten sind. Eine interessante Fragestellung ist z. B. die Drift eines Polyelektrolyts auf Grund eines äußeren elektrischen Feldes und anderer Kräfte [169]

oder der Einfluss der Hydrodynamik auf die Wechselwirkung geladener Kolloide in der Nähe einer Wand [170].



# A Analytische Rechnungen

## A.1 Tensoren mit Invarianz bezüglich einer Untergruppe

Der in der LBG eingeführte Stoßoperator muss gewisse Symmetriebedingungen erfüllen, aus denen sich Aussagen über seine Form ableiten lassen. Hier soll ein Theorem bewiesen werden, dass dafür Verwendung findet. Wir betrachten dazu einen Tensor  $t_{qi\alpha\beta}$ , der einem bestimmten Gittervektor  $\vec{c}_{qi}$  „zugeordnet“ ist. Damit ist folgendes gemeint: Sei  $\mathcal{G}$  die Symmetriegruppe des Polytops, das von der Menge  $\{\vec{c}_{pj}\}$  aufgespannt wird.  $t_{qi\alpha\beta}$  sei dann invariant unter der Untergruppe  $\mathcal{G}_{qi} \subseteq \mathcal{G}$ , die den betrachteten Vektor  $\vec{c}_{qi}$  invariant lässt. Zudem nimmt man an, der Tensor sei symmetrisch. Unter diesen Annahmen gilt [62]:

$$t_{qi\alpha\beta} = \tilde{\lambda}c_{qi\alpha}c_{qi\beta} + \tilde{\mu}\delta_{\alpha\beta} \quad (\text{A.1})$$

Für den Beweis sei zuerst bemerkt, dass die Symmetriegruppe  $\mathcal{G}$  eines  $D$ -dimensionalen regulären Polytops keinen Unterraum des  $\mathbb{R}^D$  invariant lässt [32]. Somit existiert eine  $D$ -dimensionale irreduzible Darstellung der Gruppe  $\mathcal{G}$ . Dem Tensor  $t_{qi\alpha\beta}$  sei in einer Basis die Matrix  $\mathbf{T}_{qi}$  zugeordnet; der erste Basisvektor sei o.B.d.A. durch  $\vec{c}_{qi}$  gegeben. Zuerst soll gezeigt werden, dass

$$\mathbf{T}_{qi} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \mathbf{B} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.2})$$

wobei  $\lambda$  ein Skalar und  $\mathbf{B}$  eine Matrix ist, die auf der zu  $\vec{c}_{qi}$  orthogonalen Hyperebene  $\Pi_{qi}$  wirkt.

Zuerst beweist man dazu, dass  $\mathbf{T}_{qi} \vec{c}_{qi}$  invariant lässt. Der Beweis erfolgt durch Widerspruch [32]. Wenn (A.2) falsch ist, so gilt

$$\mathbf{T}_{qi}\vec{c}_{qi} = \lambda\vec{c}_{qi} + \vec{v} \quad (\text{A.3})$$

mit einem Vektor  $\vec{v}$ , der in  $\Pi_{qi}$  liegt. Sei nun  $\mathbf{R}$  die Darstellungsmatrix einer Operation aus  $\mathcal{G}_{qi}$  in der gewählten irreduziblen Darstellung von  $\mathcal{G}$ . Da  $t_{qi\alpha\beta}$  per Definition invariant unter  $\mathcal{G}_{qi}$  ist, muss der Tensor mit  $\mathbf{R}$  kommutieren, so dass

$$\mathbf{R}^{-1}\mathbf{T}_{qi}\mathbf{R}\vec{c}_{qi} = \lambda\vec{c}_{qi} + \vec{v} \quad (\text{A.4})$$

Wegen  $\mathbf{R}\vec{c}_{qi} = \vec{c}_{qi}$  muss daher  $\mathbf{R}\vec{v} = \vec{v}$  für alle  $\mathbf{R}$  gelten. Somit erzeugt  $\vec{v}$  einen invarianten Unterraum innerhalb von  $\Pi_{qi}$  bezüglich aller Transformationen aus  $\mathcal{G}_{qi}$ .  $\mathcal{G}_{qi}$  ist

jedoch die Symmetriegruppe desjenigen regulären Polytops, das durch Schnitt vom ursprünglichen Polytop mit  $\Pi_{qi}$  hervorgeht. Daher gibt es keinen invarianten Unterraum in  $\Pi_{qi}$ . Somit lässt  $\mathbf{T}_{qi} \vec{c}_{qi}$  invariant und hat damit die Blockstruktur

$$\mathbf{T}_{qi} = \begin{pmatrix} \lambda & \vec{a} \\ 0 & \mathbf{B} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

Da zudem  $\mathbf{T}_{qi}$  nach Voraussetzung symmetrisch sein soll, gilt  $\vec{a} = 0$ . Damit ist der Beweis von Gl. (A.2) abgeschlossen.

Man fährt nun wie folgt fort: Da  $\mathbf{T}_{qi}$  per Definition mit allen Transformationen aus  $\mathcal{G}_{qi}$  kommutiert, muss dies auch für  $\mathbf{B}$  gelten. Somit kommutiert  $\mathbf{B}$  mit allen Matrizen aus der  $D - 1$  dimensionalen irreduziblen Darstellung des  $D - 1$  dimensionalen regulären Polytops, die sich aus dem ursprünglichen  $D$  dimensionalen Polytop durch Schnitt mit  $\Pi_{qi}$  ergibt. Das schursche Lemma besagt jedoch [171], dass eine Matrix, die mit allen Darstellungsmatrizen einer irreduziblen Darstellung kommutiert, proportional der Einheitsmatrix ist. Daher muss gelten:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{1}. \quad (\text{A.6})$$

Es gilt also in der gewählten Basis

$$\mathbf{T}_{qi} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \mu \mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

Für den Tensor  $t_{qi\alpha\beta}$  gilt somit

$$t_{qi\alpha\beta} c_{qi\beta} = \lambda c_{qi\alpha}, \quad (\text{A.8})$$

und für einen Vektor  $\vec{v}$  im Orthogonalraum zu  $\vec{c}_{qi}$

$$t_{qi\alpha\beta} v_\beta = \mu v_\alpha. \quad (\text{A.9})$$

Die beiden letzten Gleichungen gelten auch für den Tensor aus Gl. (A.1), wenn man  $\tilde{\lambda} = \lambda - \mu$  und  $\tilde{\mu} = \mu$  setzt. Da damit die Wirkung des Tensors auf  $\vec{c}_{qi}$  sowie auf alle Vektoren orthogonal dazu übereinstimmen, muss der Tensor die Gl. (A.1) erfüllen.

## A.2 Fluktuations-Dissipations-Theorem für das Simulationsmodell

In diesem Abschnitt soll das Fluktuations-Dissipations-Theorem für die Gleichungen abgeleitet werden, die im Kontinuumslimit des Simulationsmodells gelten.

Ausgangspunkt für die Flüssigkeit ist die inkompressible, fluktuierende Stokes-Gleichung, die auf für die Rechnung bequemere Fouriermoden transformiert wird, d.h.

$$\begin{aligned} \vec{u}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{k}} \sum_{\lambda} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\epsilon}_{\lambda}(\vec{k}) \tilde{u}(\vec{k}, \lambda), \\ \tilde{u}(\vec{k}, \lambda) &= \frac{1}{V} \int_V d^3r \vec{\epsilon}_{\lambda}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{u}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

wobei  $V = L^3$  das Volumen der Simulationsbox ist.  $\vec{\epsilon}_\lambda$  ( $\lambda = 1, 2$ ) bezeichnet die zwei zueinander orthogonalen Einheitsvektoren senkrecht zu  $\vec{k}$ . Dadurch wird die Inkompressibilität der Flüssigkeit berücksichtigt. Für  $k = 0$  gilt  $\lambda = 1, 2, 3$ , allerdings ist  $\tilde{u}(k = 0, \lambda)$  aufgrund der Impulserhaltung zeitunabhängig. Die erlaubten Werte für  $\vec{k}$  sind  $\vec{k} = \vec{n}2\pi/L$  ( $\vec{n} \in \mathbb{Z}^3$ ).

Die zu untersuchenden Gleichungen für ein Monomer in der Flüssigkeit, das durch Masse  $M$ , Ort  $\vec{R}$  und Impuls  $\vec{P}$  charakterisiert ist, und auf das die äußere Kraft  $\vec{F} = -\partial U/\partial \vec{R}$  wirkt, lauten

$$\frac{d}{dt}\vec{R} = \frac{\vec{P}}{M} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{d}{dt}\vec{P} = \vec{F} - \frac{\zeta}{M} \left( \vec{P} - M\vec{u}(\vec{R}) \right) + \vec{f} \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} \partial_t \tilde{u}(\vec{k}, \lambda) &= -\nu k^2 \tilde{u}(\vec{k}, \lambda) + \gamma(\vec{k}, \lambda) \\ &+ \frac{1}{M_{\text{fl}}} \left[ \frac{\zeta}{M} \left( \vec{P} - M\vec{u}(\vec{R}) \right) - \vec{f} \right] \cdot \vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

wobei die stochastischen Kräfte  $\vec{f}$  und  $\gamma$  die Fluktuations-Dissipations-Ausdrücke des ungekoppelten Systems erfüllen sollen, d.h. [38]

$$\langle \gamma^*(\vec{k}, \lambda, t) \gamma(\vec{q}, \mu, t') \rangle = 2 \frac{k_B T}{M_{\text{fl}}} \nu k^2 \delta_{\vec{k}\vec{q}} \delta_{\lambda\mu} \delta(t - t') \quad (\text{A.14})$$

mit der Gesamtmasse der Flüssigkeit  $M_{\text{fl}} = \rho V$  und [66]

$$\langle f^\alpha(t) f^\beta(t') \rangle = 2\delta^{\alpha\beta} \zeta k_B T \delta(t - t'). \quad (\text{A.15})$$

Die Kopplung von Flüssigkeit und Monomer erfolgt also durch einen Reibungsterm mit Reibungskonstante  $\zeta$ . Diese Gleichungen stellen gerade den Kontinuumsimes des in dieser Arbeit verwendeten Simulationsalgorithmus dar. Man beachte, dass die Impulserhaltung des Systems Monomer-Flüssigkeit gewährleistet ist, weil der Reibungsterm und die stochastische Kraft auf das Monomer mit entgegengesetztem Vorzeichen in der Flüssigkeitgleichung enthalten sind.

Die beiden Teile Monomer und Flüssigkeit separat betrachtet erfüllen das FDT, es stellt sich also die Frage, ob die zusätzlichen Terme, die durch die Kopplung entstehen – der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. (A.12) und der letzte Term auf der rechten Seite von Gl. (A.13) –, zu einer Verletzung des FDT führen. Dazu muss überprüft werden, ob die Fokker-Planck-Gleichung des gekoppelten Systems die Boltzmann-Verteilung als stationäre Lösung besitzt [101]. In dem hier betrachteten Fall muss dazu lediglich der zusätzliche Beitrag  $\mathcal{L}_{\text{add}}$  zum dynamischen Operator aufgrund der Kopplung betrachtet werden. Der dynamische Operator setzt sich allgemein in einer Fokker-Planck-Gleichung für die Variablen  $\{x\} = \{x_1, \dots, x_n\}$  additiv aus einem Drift- und einem Diffusionsanteil zusammen [101]

$$-i\mathcal{L} = -\frac{\partial}{\partial x_i} D_i(\{x\}, t) + \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} D_{ij}(\{x\}, t). \quad (\text{A.16})$$

$D_i(\{x\}, t)$  ist der Driftvektor und  $D_{ij}(\{x\}, t)$  die Diffusionsmatrix. Diese sind definiert über

$$D_i(\{x\}, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \langle \xi_i(t + \tau) - \xi_i(t) \rangle_{\xi_k(t)=x_k} \quad (\text{A.17})$$

sowie

$$D_{ij}(\{x\}, t) = \frac{1}{2} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \langle [\xi_i(t + \tau) - \xi_i(t)] [\xi_j(t + \tau) - \xi_j(t)] \rangle_{\xi_k(t)=x_k}, \quad (\text{A.18})$$

wobei  $|\xi_k(t)=x_k$  bedeutet, dass die stochastischen Variablen  $\xi_k$  zur Zeit  $t$  die festen Werte  $x_k$  besitzen. In dem hier betrachteten Fall gilt  $\{x\} = \{\vec{R}, \vec{P}, \tilde{u}(\vec{k}, \lambda)\}$ . Im Folgenden wird die abkürzende Schreibweise  $\Delta x_i = [\xi_i(t + \tau) - \xi_i(t)]$  verwendet und  $|\xi_k(t)=x_k$  durch  $|\tau$  ersetzt.

Der zusätzliche Beitrag zur Drift entsteht durch den Kopplungsterm  $(\zeta/M)(\vec{P} - M\vec{u}(\vec{R}))$  und lautet demnach

$$-i\mathcal{L}_{\text{add}}^{(\text{Drift})} = -\zeta \vec{u}(\vec{R}) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}} - \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\partial}{\partial \tilde{u}(\vec{k}, \lambda)} \frac{\zeta}{MM_{\text{fl}}} (\vec{P} - M\vec{u}(\vec{R})) \cdot \vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \quad (\text{A.19})$$

Die zusätzlichen Terme zweiter Ordnung entstehen aus dem zusätzlichen Auftreten der stochastischen Kraft in der Flüssigkeitsgleichung. Es existieren zwei Beiträge, deren Diffusionsmatrix wie folgt berechnet werden kann: Erstens

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \left\langle \Delta \tilde{u}(\vec{k}, \lambda) \Delta P^\alpha \right\rangle_{|\tau} &= \\ &= - \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau M_{\text{fl}}} \epsilon_\lambda^\beta(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int_0^\tau dt \int_0^\tau dt' \langle f^\alpha(t) f^\beta(t') \rangle = -2 \frac{\zeta k_B T}{M_{\text{fl}}} \epsilon_\lambda^\alpha(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Dieser Term tritt zwei Mal auf und ist daher doppelt gewichtet. Zweitens ergibt eine analoge Rechnung

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{2\tau} \left\langle \Delta \tilde{u}^*(\vec{k}, \lambda) \Delta \tilde{u}(\vec{q}, \mu) \right\rangle_{|\tau} = \frac{\zeta k_B T}{M_{\text{fl}}^2} e^{-i(\vec{k}-\vec{q}) \cdot \vec{R}} \vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k}) \cdot \vec{\epsilon}_\mu(\vec{q}). \quad (\text{A.21})$$

Damit lautet der zusätzliche Diffusionsbeitrag zum dynamischen Operator

$$\begin{aligned} -i\mathcal{L}_{\text{add}}^{(\text{Diff})} &= \frac{\zeta k_B T}{M_{\text{fl}}^2} \sum_{\vec{k}, \lambda, \vec{q}, \mu} e^{-i(\vec{k}-\vec{q}) \cdot \vec{R}} \vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k}) \cdot \vec{\epsilon}_\mu(\vec{q}) \frac{\partial^2}{\partial \tilde{u}(\vec{k}, \lambda) \partial \tilde{u}^*(\vec{q}, \mu)} \\ &\quad - 2 \frac{\zeta k_B T}{M_{\text{fl}}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \epsilon_\lambda^\alpha(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \frac{\partial^2}{\partial P^\alpha \partial \tilde{u}(\vec{k}, \lambda)} \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Die Gleichgewichtsverteilung ist in diesem Fall

$$\mathcal{P} \propto \exp \left( -\frac{U}{k_B T} - \frac{\vec{P}^2}{2M k_B T} - \frac{M_{\text{fl}}}{2k_B T} \sum_{\vec{q}, \mu} |\tilde{u}(\vec{q}, \mu)|^2 \right). \quad (\text{A.23})$$



Die Wirkung des zusätzlichen Anteils des dynamischen Operators auf diese Verteilung ist

$$\begin{aligned}
-i\mathcal{L}_{\text{add}}\mathcal{P} &= -\zeta\vec{u}(\vec{R})\left(-\frac{\vec{P}}{Mk_B T}\right)\mathcal{P} \\
&\quad -\frac{\zeta}{MM_{\text{fl}}}\left(\vec{P}-M\vec{u}(\vec{R})\right)\sum_{\vec{k},\lambda}\vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\left(-\frac{M_{\text{fl}}}{k_B T}\right)\tilde{u}^*(\vec{k},\lambda)\mathcal{P} \\
&\quad +\frac{\zeta}{M_{\text{fl}}}\left(\sum_{\vec{k},\lambda}1\right)\mathcal{P} \\
&\quad -\frac{\zeta k_B T}{M_{\text{fl}}^2}\frac{M_{\text{fl}}}{k_B T}\sum_{\vec{k},\lambda,\vec{q},\mu}e^{-i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}}\vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k})\vec{\epsilon}_\mu(\vec{q})\left[\delta_{\vec{k}\vec{q}}\delta_{\lambda\mu}-\frac{M_{\text{fl}}}{k_B T}\tilde{u}(\vec{k},\lambda)\tilde{u}^*(\vec{q},\mu)\right]\mathcal{P} \\
&\quad -2\frac{\zeta k_B T}{M_{\text{fl}}}\sum_{\vec{k},\lambda}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k})\left(-\frac{\vec{P}}{Mk_B T}\right)\left(-\frac{M_{\text{fl}}}{k_B T}\right)\tilde{u}^*(\vec{k},\lambda)\mathcal{P}
\end{aligned} \tag{A.24}$$

Unter Verwendung der Fouriertransformation (A.10) ergibt sich aus der letzten Gleichung

$$\begin{aligned}
-i\mathcal{L}_{\text{add}}\mathcal{P} &= \frac{\zeta}{Mk_B T}\vec{P}\cdot\vec{u}(\vec{R})\mathcal{P} + \frac{\zeta}{Mk_B T}\left[\vec{P}-M\vec{u}(\vec{R})\right]\cdot\vec{u}(\vec{R})\mathcal{P} \\
&\quad +\frac{\zeta}{M_{\text{fl}}}\left(\sum_{\vec{k},\lambda}1\right)\mathcal{P} -\frac{\zeta}{M_{\text{fl}}}\left(\sum_{\vec{k},\lambda}1\right)\mathcal{P} +\frac{\zeta}{k_B T}\vec{u}(\vec{R})^2\mathcal{P} \\
&\quad -2\frac{\zeta}{Mk_B T}\vec{P}\cdot\vec{u}(\vec{R})\mathcal{P}.
\end{aligned} \tag{A.25}$$

Daraus folgt  $i\mathcal{L}_{\text{add}}\mathcal{P} = 0$ . Damit ist das Fluktuations-Dissipations-Theorem für den Kontinuumsimes des Simulationsmodells erfüllt.

### A.3 Anfangszerfallsrate der Rouse-Moden

In diesem Abschnitt soll die Anfangszerfallsrate  $\Gamma_p$  ( $p \geq 1$ ) der Autokorrelationsfunktion der Rouse-Moden berechnet werden. Die dabei im wesentlichen verwendeten Annahmen sind:

- Es gilt die lineare Antworttheorie.
- Die Kettenstatistik wird durch den Exponenten  $\nu$  beschrieben, insbesondere wird

$$\left\langle\left(\vec{R}_i-\vec{R}_j\right)^2\right\rangle=b^2|i-j|^{2\nu} \tag{A.26}$$

verwendet, ein Resultat, dass nur für asymptotisch große  $|i-j|$  richtig ist [4].  $b$  bezeichnet dabei die Bindungslänge.

- Der Diffusionstensor ist durch den Ausdruck (3.28) gegeben, der die endliche Größe der Simulationsbox berücksichtigt.

Die Anfangszerfallsrate ist definiert durch

$$\Gamma_p = -\frac{d}{dt} \left( \frac{\langle \vec{X}_p(t) \vec{X}_p(0) \rangle}{\langle \vec{X}_p^2 \rangle} \right) \Big|_{t=0}. \quad (\text{A.27})$$

Im Rahmen der linearen Antworttheorie gilt [4]

$$\Gamma_p = \frac{1}{\langle \vec{X}_p^2 \rangle} \sum_{i,j,\alpha,\beta,\gamma} \left\langle \frac{\partial X_{p\gamma}}{\partial R_{i\alpha}} D_{ij\alpha\beta} \frac{\partial X_{p\gamma}}{\partial R_{j\beta}} \right\rangle \quad (\text{A.28})$$

wobei griechische Indizes kartesische Koordinaten bezeichnen. Auswertung der Ableitung der Rouse-Moden (3.24) ergibt

$$\Gamma_p = \frac{1}{\langle \vec{X}_p^2 \rangle N^2} \sum_{i,j} \cos\left(\frac{p\pi}{N}(i-1/2)\right) \cos\left(\frac{p\pi}{N}(j-1/2)\right) \text{Tr} \langle \overset{\leftrightarrow}{D}_{ij} \rangle. \quad (\text{A.29})$$

Das mittlere Amplitudenquadrat  $\langle \vec{X}_p^2 \rangle$  ist nach Gl. (3.24) gegeben durch

$$\langle \vec{X}_p^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{ij} \langle \vec{R}_i \cdot \vec{R}_j \rangle \cos\left(\frac{p\pi}{N}(i-1/2)\right) \cos\left(\frac{p\pi}{N}(j-1/2)\right), \quad (\text{A.30})$$

was man unter Verwendung von

$$\vec{R}_i \cdot \vec{R}_j = \frac{1}{2} \left[ \vec{R}_i^2 + \vec{R}_j^2 - (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \right] \quad (\text{A.31})$$

$$0 = \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{p\pi}{N}(i-1/2)\right) \quad (\text{A.32})$$

und Gl. (A.26) auswerten kann. Nähert man zudem noch die Summe durch ein Integral und vernachlässigt den Term  $-1/2$  im Argument des Kosinus, so erhält man

$$\langle \vec{X}_p^2 \rangle = -\frac{b^2}{2N^2} \int_0^N dx \int_0^N dy |x-y|^{2\nu} \cos\left(\frac{p\pi}{N}x\right) \cos\left(\frac{p\pi}{N}y\right). \quad (\text{A.33})$$

Dieses Integral löst man mit Hilfe des Additionstheorems

$$\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) + \cos(\alpha + \beta)] \quad (\text{A.34})$$

und Variablensubstitution

$$u = \frac{p\pi}{N}(x-y), \quad v = \frac{p\pi}{N}(x+y). \quad (\text{A.35})$$

Man erhält also

$$\langle \vec{X}_p^2 \rangle = \frac{b^2}{8p^2\pi^2} \int_{-p\pi}^{p\pi} du \int_{|u|}^{2\pi-|u|} dv \left( \frac{N|u|}{p\pi} \right)^{2\nu} (\cos u + \cos v). \quad (\text{A.36})$$

Die Integration über  $v$  ist dann trivial. Die Integration über  $u$  kann noch leicht vereinfacht werden, indem man die Symmetrie des Integranden bzgl.  $u \rightarrow -u$  ausnutzt. Insgesamt ergibt sich so

$$\langle \vec{X}_p^2 \rangle = \frac{b^2 N^{2\nu}}{2(p\pi)^{1+2\nu}} f(p) \quad (\text{A.37})$$

mit

$$f(p) = \frac{1}{p\pi} \int_0^{p\pi} du u^{2\nu} [\sin u - (p\pi - u) \cos u]. \quad (\text{A.38})$$

Für den Fall eines RW ( $\nu = 0.5$ ) ist  $f(p) \equiv 1$ , während für einen SAW (hier wurde mit  $\nu \approx 0.6$  gerechnet) eine leichte  $p$ -Abhängigkeit bleibt. Aber auch in diesem Fall ist  $f(p)$  sehr nahe bei Eins. Die numerischen Werte für die ersten 20 Rouse-Moden finden sich in Tabelle A.1; sie wurden mit der Computeralgebra-Software MAPLE berechnet.

Die Berechnung des Zählers in Gl. (A.29) erfolgt analog. Der einzige Unterschied ist, dass  $\langle (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \rangle$  durch  $\text{Tr} \langle \vec{D}_{ij}^{\leftrightarrow} \rangle$  ersetzt wird. Für letzteres gilt aufgrund von Gl. (3.28)

$$\text{Tr} \langle \vec{D}_{ij}^{\leftrightarrow} \rangle = \frac{k_B T}{\eta\pi^2} \int_{k_0}^{\infty} dk \langle \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle, \quad (\text{A.39})$$

wobei die Summe durch ein Integral angenähert wurde, d.h.

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k} \neq 0} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{k_0}^{\infty} 4\pi k^2 dk, \quad (\text{A.40})$$

wobei  $k_0 = 2\pi/L$  die langwelligste Mode ist, die bei einer endlichen Länge der Simulationsbox auftreten kann.

Der Faktor  $\langle \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle$  ist aufgrund von Skalenargumenten im Limes großer  $|i - j|$  gegeben durch

$$\langle \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle = g \left( k^2 b^2 |i - j|^{2\nu} \right). \quad (\text{A.41})$$

Man sollte anmerken, dass aufgrund der Inversionssymmetrie bezüglich  $k$  in jedem Fall nur gerade Potenzen von  $k$  auftreten können, und dass  $g(0) = 1$ . Es ist hier sinnvoll, folgende Konstanten zu definieren:

$$A = \int_0^{\infty} dw g(w^2) \quad (\text{A.42})$$

$$B = \left. \frac{dg(w)}{dw} \right|_{w=0}. \quad (\text{A.43})$$

$p$	RW		SAW	
	$h(p) = r(p)$	$f(p)$	$h(p)$	$r(p)$
1	1.040901	1.229939	1.531335	1.245049
2	1.155368	1.096321	1.671897	1.525007
3	1.186325	1.099453	1.711021	1.556248
4	1.203640	1.075431	1.732468	1.610952
5	1.213328	1.077224	1.744639	1.619569
6	1.220118	1.067140	1.753074	1.642778
7	1.224789	1.068286	1.758929	1.646496
8	1.228399	1.062691	1.763420	1.659391
9	1.231138	1.063494	1.766850	1.661363
10	1.233376	1.059915	1.769636	1.669601
11	1.235174	1.060514	1.771886	1.670781
12	1.236696	1.058018	1.773782	1.676515
13	1.237967	1.058484	1.775371	1.677278
14	1.239069	1.056638	1.776745	1.681508
15	1.240014	1.057013	1.777926	1.682029
16	1.240849	1.055589	1.778967	1.685283
17	1.241579	1.055899	1.779880	1.685654
18	1.242234	1.054765	1.780696	1.688239
19	1.242815	1.055026	1.781422	1.688510
20	1.243341	1.054101	1.782079	1.690615

**Tabelle A.1:** Die Funktionen  $f(p)$ ,  $h(p)$ , und  $r(p)$ , wie im Text definiert, für den Fall eines RW und eines SAW.

Für den RW-Fall gilt exakt  $g = \exp(-(b^2/6)k^2|i-j|)$ , d.h.  $A = \sqrt{3\pi/2}$ ,  $B = -1/6$ . Zur weiteren Berechnung von  $\text{Tr} \langle \overleftrightarrow{D}_{ij} \rangle$  führt man nun eine Taylorentwicklung nach  $k_0 = O(L^{-1})$  durch; das Ergebnis lautet

$$\text{Tr} \langle \overleftrightarrow{D}_{ij} \rangle = \frac{k_B T}{\eta \pi^2} \left[ \frac{A}{b|i-j|^\nu} - k_0 - \frac{B}{3} b^2 |i-j|^{2\nu} k_0^3 \right] + O(k_0^5). \quad (\text{A.44})$$

Interessanterweise hängt der lineare Term nicht vom Monomerindex ab. Dadurch verschwindet dieser Anteil bei der Summation über die Monomerindizes in Gl. (A.29). Daraus folgt, dass der Beitrag aufgrund der endlichen Größe der Simulationsbox, der von der Ordnung  $L^{-1}$  ist, exakt verschwindet, so dass der führende Term  $O(L^{-3})$  ist, d.h. wesentlich kleiner. Aufgrund dieser Tatsache wird im folgenden nur der Term der Entwicklung betrachtet, der nicht von  $k_0$  abhängt, d.h. einer unendlichen Größe der Simulationsbox entspricht. Eine zu der Berechnung von  $\langle \overleftrightarrow{X}_p^2 \rangle$  analoge Vorgehensweise führt auf

$$\int_0^N dx \int_0^N dy \frac{1}{|x-y|^\nu} \cos\left(\frac{p\pi}{N}x\right) \cos\left(\frac{p\pi}{N}y\right) = \frac{N^{2-\nu}}{(p\pi)^{1-\nu}} h(p) \quad (\text{A.45})$$

mit

$$h(p) = \frac{1}{p\pi} \int_0^{p\pi} du \frac{1}{u^\nu} [(p\pi - u) \cos u - \sin u]. \quad (\text{A.46})$$

diese Funktion zeigt ebenso wie  $f(p)$  eine schwache  $p$ -Abhängigkeit, allerdings auch für den Fall eines RW. Die numerischen Werte finden sich wiederum in Tabelle A.1.

Schlussendlich ergibt sich mit der Definition der Funktion

$$r(p) = h(p)/f(p), \quad (\text{A.47})$$

die auch in Tabelle A.1 aufgelistet ist, das Endergebnis

$$\Gamma_p = A \frac{2}{\pi^2} \frac{k_B T}{\eta b^3} \left( \frac{p\pi}{N} \right)^{3\nu} r(p). \quad (\text{A.48})$$

Das führende Verhalten bzgl.  $p$  und  $N$  entspricht der Vorhersage aufgrund dynamischer Skalenargumente aus Abschnitt 3.1. Die Funktion  $r(p)$  ist eine Korrektur zum Skalen. Was die numerischen Vorfaktoren angeht, erhält man für einen RW eine Relaxation, die in etwa der entspricht, die in dem Buch von Doi und Edwards [4] berechnet wird.

## A.4 Ensemble der semiflexiblen Kette

Die Berechnung von Observablen für die semiflexible Kette in Kapitel 4 erfolgt in dem Ensemble, in dem die Länge  $L_{\parallel}$  des starren Stäbchens, das der Projektion des Filaments auf seine mittlere Position entspricht, erhalten ist, während die Gesamtlänge des Filaments  $L$  fluktuiert. Das Modell der wurmartigen Kette hingegen fordert ein inkompressibles Filament, d.h.  $L$  ist eine Erhaltungsgröße,  $L_{\parallel}$  schwankt. Es stellt sich daher die Frage, inwieweit Fluktuationen in beiden Ensembles übereinstimmen. Dies soll für die Fluktuationen  $\langle \Delta L_{\parallel}^2 \rangle_L$  (Schwankung der projizierten Länge bei konstantem  $L$ ) und  $\langle \Delta L^2 \rangle_{L_{\parallel}}$  (Schwankung der Länge bei konstantem  $L_{\parallel}$ ) untersucht werden.

Dazu betrachtet man die thermodynamischen Potentiale, die zu den jeweiligen Ensembles gehören, und nutzt Analogien zur Thermodynamik von Gasen aus. Man identifiziert dazu  $L$  mit der Teilchenzahl  $N$  und  $L_{\parallel}$  mit dem Volumen  $V$  eines Gases, da beide extensiv sind. Die relevanten Potentiale sind dann die freie Enthalpie  $G = G(N, p, T)$  und das großkanonische Potential  $\Omega = \Omega(\mu, V, T)$ . Schwankungen von im Mittel erhaltenen Größen sind allgemein mit zweiten Ableitungen der Potentiale verknüpft. Für das hier vorliegende Problem gilt [66]:

$$\begin{aligned} \langle \Delta V^2 \rangle &= -k_B T \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \\ \langle \Delta N^2 \rangle &= k_B T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T} \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

Die rechte Seite der letzten Gleichung kann durch Verwendung von  $V dp = N d\mu$  bei konstantem  $V$  und  $T$  umgeformt werden:

$$\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T}^{-1} = \frac{V}{\langle N \rangle} \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{V,T} = \langle N \rangle^{-1} \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{V,T} = (N \rho \chi_T)^{-1} \quad (\text{A.50})$$

mit der isothermen Kompressibilität  $\chi_T$ . Es gilt daher

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \rho k_B T \chi_T \langle N \rangle. \quad (\text{A.51})$$

Analog erhält man

$$\langle \Delta V^2 \rangle = k_B T \chi_T \langle V \rangle, \quad (\text{A.52})$$

so dass letztendlich

$$\frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{\langle \Delta V^2 \rangle} = \rho^2 = \frac{\langle N \rangle^2}{\langle V \rangle^2} \quad (\text{A.53})$$

folgt. Zurücktransformiert auf das ursprüngliche Kettenproblem gilt daher

$$\frac{\langle \Delta L^2 \rangle_{L_{\parallel}}}{\langle \Delta L_{\parallel}^2 \rangle_L} = \frac{\langle L \rangle_{L_{\parallel}}^2}{\langle L_{\parallel} \rangle_L^2}. \quad (\text{A.54})$$

Auf Grund der Gl. (4.13) und (4.16) gilt für den Zähler der rechten Seite ( $\langle L \rangle_{L_{\parallel}}^2$  ist gerade  $\langle R_{\parallel} \rangle^2$  aus diesen Gleichungen)

$$\langle L \rangle_{L_{\parallel}}^2 = L_{\parallel}^2 + L_{\parallel}^3 / (2\pi^2 l_p) + L_{\parallel}^4 / (16\pi^4 l_p^2), \quad (\text{A.55})$$

so dass

$$\frac{\langle \Delta L^2 \rangle_{L_{\parallel}}}{\langle \Delta L_{\parallel}^2 \rangle_L} = 1 + O\left(\frac{L_{\parallel}}{l_p}\right) \quad (\text{A.56})$$

ist. Daher ist der Unterschied beider Längen für semiflexible Ketten mit  $L \ll l_p$  vernachlässigbar.

# Literaturverzeichnis

- [1] P. J. FLORY, *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, Cornell (1953).
- [2] J. M. G. COWIE, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*. Vieweg, Braunschweig (1997).
- [3] P.-G. DE GENNES, *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell, Ithaca (1979).
- [4] M. DOI und S. F. EDWARDS, *The theory of polymer dynamics*. Clarendon, Oxford (1986).
- [5] G. STROBL, *The physics of polymers*. Springer, Berlin, 2. Aufl. (1997).
- [6] K. BINDER, Hg., *Monte Carlo and molecular dynamics simulation in polymer science*. Clarendon, Oxford (1995).
- [7] K. KREMER, W. TSCHOEP, M. MURAT und J. BATOULIS, *Bridging the gap from microscopic to semi-macroscopic modeling of polymers*. (submitted) (1999).
- [8] K. KREMER und G. S. GREY, *Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular dynamics analysis*. J. Chem. Phys. **92**, 5057 (1990).
- [9] B. DÜNWEIG und K. KREMER, *MD simulation of a polymer in solution*. J. Chem. Phys. **99**, 6983 (1993).
- [10] B. DÜNWEIG, G. S. GREY und K. KREMER, *Molecular dynamics simulations of polymer systems*. In: *Numerical methods for polymeric systems*, herausgegeben von S. G. Whittington, IMA volumes in mathematics and its applications 102, S. 159, Springer, Berlin (1998).
- [11] M. P. ALLEN und D. J. TILDESLEY, *Computer simulation of liquids*. Clarendon, Oxford (1987).
- [12] D. FRENKEL und B. SMIT, *Understanding molecular simulation*. Academic Press, San Diego (1996).
- [13] M. PÜTZ, *Dynamik von Polymerschmelzen und Quellverhalten ungeordneter Netzwerke*. Dissertation, Universität Mainz (1999).
- [14] R. B. BIRD, R. C. ARMSTRONG und O. HASSAGER, *Dynamics of polymeric liquids*. Wiley, New York, 2. Aufl. (1987).

- [15] J. D. FERRY, *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley, New York (1980).
- [16] A. GYR und H. W. BEWERSDORFF, *Drag reduction of turbulent flows by additives*, Bd. 32 von *Fluid Mechanics and its applications*. Kluwer, Dordrecht (1995).
- [17] C. PIERLEONI und J.-P. RYCKAERT, *Molecular-dynamics investigation of dynamic scaling for dilute polymer-solutions in good solvent conditions*. J. Chem. Phys. **96**, 8539 (1992).
- [18] W. SMITH und D. C. RAPAPORT, *Molecular-dynamics simulation of linear polymers in a solvent*. Mol. Sim. **9**, 25 (1992).
- [19] J. F. BRADY und G. BOSSIS, *Stokesian Dynamics*. Ann. Rev. Fluid Mech. **20**, 111 (1988).
- [20] A. REY, J. J. FREIRE und J. G. DE LA TORRE, *Translational diffusion, relaxation-times, and quasi-elastic scattering of flexible chains with excluded volume and fluctuating hydrodynamic interactions – a Brownian dynamics study*. Macromolecules **24**, 4666 (1991).
- [21] A. G. SCHLIJPER, P. J. HOOGERBRUGGE und C. W. MANKE, *Computer-simulation of dilute polymer-solutions with the dissipative particle dynamics method*. J. Rheol. **39**, 567 (1995).
- [22] N. A. SPENLEY, *Scaling laws for polymers in dissipative particle dynamics*. Europhys. Lett. **49**, 534 (2000).
- [23] R. BENZI, S. SUCCI und M. VERGASSOLA, *The lattice Boltzmann equation: Theory and applications*. Phys. Rep. **222**, 145 (1992).
- [24] A. J. C. LADD, *Numerical simulation of particulate suspensions via a discretized Boltzmann equation. Part 1. Theoretical foundation*. J. Fluid Mech. **271**, 285 (1994).
- [25] S. CHEN und G. D. DOOLEN, *Lattice Boltzmann method for fluid flows*. Ann. Rev. Fluid Mech. **30**, 329 (1998).
- [26] J. G. KIRKWOOD und J. RISEMAN, *The intrinsic viscosities and diffusion constants of flexible macromolecules*. J. Chem. Phys. **16**, 565 (1948).
- [27] J. P. ERPENBECK und J. G. KIRKWOOD, *Statistical mechanics of irreversible processes in polymer solutions*. J. Chem. Phys. **29**, 909 (1958).
- [28] B. H. ZIMM, *Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss*. J. Chem. Phys. **24**, 269 (1956).
- [29] R. EVERAERS, F. JÜLICHER, A. AJDARI und A. C. MAGGS, *Dynamic fluctuations of semiflexible filaments*. Phys. Rev. Lett. **82**, 3717 (1999).
- [30] D. RICHTER, K. BINDER, B. EWEN und B. STÜHN, *Screening of hydrodynamic interactions in dense polymer solutions: A phenomenological theory and neutron-scattering investigations*. J. Phys. Chem. **88**, 6618 (1984).



- 
- [31] B. J. ALDER und T. E. WAINWRIGHT, *Decay of the velocity autocorrelation function*. Phys. Rev. A **1**, 18 (1970).
- [32] D. H. ROTHMAN und S. ZALESKI, *Lattice gas cellular automata*. Cambridge University Press, Cambridge (1997).
- [33] J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS und R. B. BIRD, *Molecular theory of gases and liquids*. Wiley, New York, 2. Aufl. (1964).
- [34] L. D. LANDAU und E. M. LIFSHITZ, *Physikalische Kinetik*. Akademie-Verlag, Berlin (1959).
- [35] K. HUANG, *Statistical mechanics*. Wiley, New York (1964).
- [36] W. BRENIG, *Statistische Theorie der Wärme*. Springer, Berlin (1996).
- [37] S. CHAPMAN und T. G. COWLING, *The mathematical theory of non-uniform gases*. Cambridge University Press, Cambridge (1991).
- [38] L. D. LANDAU und E. M. LIFSHITZ, *Fluid mechanics*. Addison-Wesley, Reading (1959).
- [39] H. LAMB, *Hydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- [40] S. KIM und S. J. KARRILA, *Microhydrodynamics: Principles and selected applications*. Butterworth-Heinemann, Stoneham (1991).
- [41] F. HIGUERA, S. SUCCI und R. BENZI, *Lattice gas dynamics with enhanced collisions*. Europhys. Lett. **8**, 517 (1989).
- [42] F. HIGUERA und J. JIMINEZ, *Boltzmann approach to lattice gas simulations*. Europhys. Lett. **9**, 663 (1989).
- [43] S. CHEN, Z. WANG, X. SHAN und G. D. DOOLEN, *Lattice Boltzmann computational fluid dynamics in three dimensions*. J. Statist. Phys. **68**, 379 (1992).
- [44] J. D. STERLING und S. CHEN, *Stability analysis of lattice Boltzmann methods*. J. Comp. Phys. **123**, 196 (1996).
- [45] I. V. KARLIN, A. GORBAN, S. SUCCI und V. BOFFI, *Maximum entropy principle for lattice kinetic equations*. Phys. Rev. Lett. **81**, 6 (1998).
- [46] A. RENDA, G. BELLA, S. SUCCI und I. V. KARLIN, *Thermohydrodynamic lattice BGK schemes with non-perturbative equilibria*. Europhys. Lett. **41**, 279 (1998).
- [47] I. V. KARLIN und S. SUCCI, *Equilibria for discrete kinetic equations*. Phys. Rev. E **58**, R4053 (1998).
- [48] I. V. KARLIN, A. FERRANTE und H. C. ÖTTINGER, *Perfect entropy functions of the lattice Boltzmann method*. Europhys. Lett. **47**, 182 (1999).
- [49] C. TSALLIS, *Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics*. J. Stat. Phys. **52**, 479 (1988).

- [50] B. M. BOGHOSIAN, *Navier-Stokes equations for generalized thermostatics*. Braz. J. Phys. **29**, 91 (1999).
- [51] Y. H. QIAN, D. D'HUMIÈRES und P. LALLEMAND, *Lattice BGK Models for Navier-Stokes equation*. Europhys. Lett. **17**, 479 (1992).
- [52] A. J. WAGNER, *An H-theorem for the lattice Boltzmann approach to hydrodynamics*. Europhys. Lett. **44**, 144 (1998).
- [53] M. R. SWIFT, W. R. OSBORN und J. M. YEOMANS, *Lattice Boltzmann simulation of nonideal fluids*. Phys. Rev. Lett. **75**, 830 (1995).
- [54] X. HE und L.-S. LUO, *A priori derivation of the lattice Boltzmann equation*. Phys. Rev. E **55**, 6333 (1997).
- [55] T. ABE, *Derivation of the lattice Boltzmann method by means of the discrete ordinary method for the Boltzmann equation*. J. Comp. Phys. **131**, 241 (1997).
- [56] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING und B. P. FLANNERY, *Numerical recipes in C*, Kap. 4. Cambridge University Press, Cambridge, 2. Aufl. (1992).
- [57] S. WOLFRAM, *Cellular automaton fluids 1: Basic theory*. J. Stat. Phys. **45**, 471 (1986).
- [58] Y. CHEN, H. OHASHI und M. AKIYAMA, *The lattice Boltzmann equation method for the simulation of compressible fluid flow*. comp-gas/9304003 (1993).
- [59] P. L. BHATNAGAR, E. P. GROSS und M. KROOK, *A model for collision processes in gases. I: small amplitude processes in charged and neutral one-component system*. Phys. Rev. **94**, 511 (1954).
- [60] E. J. HINCH, *Perturbation methods*. Cambridge University Press, Cambridge (1991).
- [61] U. FRISCH, B. HASSLACHER und Y. POMEAU, *Lattice gas automata for the Navier-Stokes equations*. Phys. Rev. Lett. **56**, 1505 (1986).
- [62] U. FRISCH, D. D'HUMIÈRES, D. HASSLACHER, Y. POMEAU und J.-P. RIVET, *Lattice gas hydrodynamics in two and three dimensions*. Complex Syst. **1**, 649 (1987).
- [63] P. MAZUR und D. BEDEAUX, *Generalization of Faxen's theorem to nonsteady motion of a sphere through an incompressible fluid in arbitrary flow*. Physica **76**, 235 (1974).
- [64] E. J. HINCH, *Application of the Langevin equation to fluid suspensions*. J. Fluid Mech. **72**, 499 (1975).

- 
- [65] J. KIEFER und P. B. VISSCHER, *Fluctuations of local fluxes in fluids: Simulation versus Langevin theory*. In: *Molecular-based study of fluids*, herausgegeben von J. M. Haile und G. A. Mansoori, Bd. 204 von *Advances in Chemistry Series*, Kap. 7, American Chemical Society, Washington (1983).
- [66] J.-P. HANSEN und I. R. McDONALD, *Theory of simple liquids*. Academic Press, London, 2. Aufl. (1986).
- [67] M. B. REIDER und J. D. STERLING, *Accuracy of discrete-velocity BGK models for the simulation of the incompressible Navier-Stokes equations*. *Comput. Fluids* **24**, 459 (1995).
- [68] D. O. MARTÍNEZ, W. H. MATTHAEUS, S. CHEN und D. C. MONTGOMERY, *Comparison of spectral method and lattice Boltzmann simulation of two-dimensional hydrodynamics*. *Phys. Fluids* **6**, 1285 (1994).
- [69] S. KLAINERMAN und A. MAJDA, *Compressible and incompressible fluids*. *Commun. Pure Appl. Math.* **35**, 629 (1982).
- [70] O. BEHREND, R. HARRIS und P. B. WARREN, *Hydrodynamic behaviour of lattice Boltzmann and lattice BGK models*. *Phys. Rev. E* **50**, 4586 (1994).
- [71] A. J. C. LADD, *Numerical simulation of particulate suspensions via a discretized Boltzmann equation. Part 2. Numerical results*. *J. Fluid Mech.* **271**, 311 (1994).
- [72] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING und B. P. FLANNERY, *Numerical recipes in C*, Kap. 7. Cambridge University Press, Cambridge, 2. Aufl. (1992).
- [73] Message-Passing Interface Forum, University of Tennessee, Knoxville, Tennessee, *MPI: A message-passing interface standard* (1995).
- [74] Message-Passing Interface Forum, University of Tennessee, Knoxville, Tennessee, *MPI-2: Extensions to the message-passing interface* (1997).
- [75] D. L. ERMAK und J. A. MCCAMMON, *Brownian dynamics with hydrodynamic interactions*. *J. Chem. Phys.* **69**, 1352 (1978).
- [76] W. ZYLKA und H. C. ÖTTINGER, *A comparison between simulations and various approximations for Hookean dumbbells with hydrodynamic interaction*. *J. Chem. Phys.* **90**, 474 (1989).
- [77] R. J. A. TOUGH, P. N. PUSEY, H. N. W. LEKKERKERKER und C. VAN DEN BROECK, *Stochastic descriptions of the dynamics of interacting Brownian particles*. *Mol. Phys.* **59**, 595 (1986).
- [78] B. DÜNWEG, *Molekulardynamik-Untersuchungen zur Dynamik von Polymerketten in verdünnter Lösung*. Dissertation, Universität Mainz (1990).
- [79] B. U. FELDERHOF, *Hydrodynamic interaction between two spheres*. *Physica A* **89**, 373 (1977).

- [80] M. FIXMAN, *Inclusion of hydrodynamic interaction in polymer dynamical simulations*. *Macromolecules* **14**, 1710 (1981).
- [81] B. DÜNWEIG, *Molecular dynamics algorithms and hydrodynamic screening*. *J. Chem. Phys.* **99**, 6977 (1993).
- [82] C. PIERLEONI und J.-P. RYCKAERT, *Scaling analysis for a chain molecule in shear-flow by molecular-dynamics simulation*. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1724 (1993).
- [83] P. J. HOOGERBRUGGE und J. M. V. A. KOELMAN, *Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics*. *Europhys. Lett.* **19**, 155 (1992).
- [84] R. D. GROOT und P. B. WARREN, *Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation*. *J. Chem. Phys.* **107**, 4423 (1997).
- [85] P. ESPAÑOL und P. B. WARREN, *Statistical-mechanics of dissipative particle dynamics*. *Europhys. Lett.* **30**, 191 (1995).
- [86] C. MARSH, G. BACKX und M. H. ERNST, *Fokker-Planck-Boltzmann equation for dissipative particle dynamics*. *Europhys. Lett.* **38**, 411 (1997).
- [87] P. ESPAÑOL, *Fluid particle model*. *Phys. Rev. E* **57**, 2930 (1998).
- [88] I. PAGONABARRAGA, M. H. J. HAGEN und D. FRENKEL, *Self-consistent dissipative particle dynamics algorithm*. *Europhys. Lett.* **42**, 377 (1998).
- [89] Y. KONG, C. W. MANKE, W. G. MADDEN und A. G. SCHLIJPER, *Effect of solvent quality on the conformation and relaxation of polymers via dissipative particle dynamics*. *J. Chem. Phys.* **107**, 592 (1997).
- [90] B. M. FORREST und U. W. SUTER, *Accelerated equilibration of polymer melts by time-coarse-graining*. *J. Chem. Phys.* **102**, 7256 (1995).
- [91] E. G. FLEKKØY und P. V. COVENEY, *From molecular dynamics to dissipative particle dynamics*. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1775 (1999).
- [92] P. AHLRICHS und B. DÜNWEIG, *Lattice Boltzmann simulation of polymer-solvent systems*. *Int. J. Mod. Phys. C* **9**, 1429 (1998).
- [93] W. KALTHOFF, S. SCHWARZER, G. RISTOW und H. J. HERRMANN, *On hydrodynamic diffusion and velocity fluctuations in two-dimensional simulations of sedimentation*. *Int. J. Mod. Phys. C* **7**, 543 (1996).
- [94] N. S. MARTYS, X. SHAN und H. CHEN, *Evaluation of the external force term in the discrete Boltzmann equation*. *Phys. Rev. E* **58**, 6855 (1998).
- [95] Y. OONO und K. F. FREED, *Conformation space renormalization of polymers .2. Single chain dynamics based on chain diffusion equation model*. *J. Chem. Phys.* **75**, 1009 (1981).

- 
- [96] Y. SHIWA, *Hydrodynamic screening and diffusion in entangled polymer solution*. Phys. Rev. Lett. **58**, 2102 (1987).
- [97] Y. SHIWA, Y. OONO und P. R. BALDWIN, *Dynamics of semidilute polymer solutions: Hydrodynamic screening*. Macromolecules **21**, 208 (1988).
- [98] P. AHLRICHS und B. DÜNWEIG, *Simulation of a single polymer chain in solution by combining lattice Boltzmann and molecular dynamics*. J. Chem. Phys. **111**, 8225 (1999).
- [99] A. D. SOKAL, *Monte Carlo methods for the self-avoiding walk*. In: *Monte Carlo and molecular dynamics simulation in polymer science*, herausgegeben von K. Binder, Kap. 2, Clarendon, Oxford (1995).
- [100] M. D. LECHNER, K. GEHRKE und E. H. NORDMEIER, *Makromolekulare Chemie*. Birkhäuser (1993).
- [101] H. RISKEN, *The Fokker-Planck Equation*. Springer, Berlin (1984).
- [102] M. FIXMAN, *Implicit algorithm for Brownian dynamics of polymers*. Macromolecules **19**, 1195 (1986).
- [103] R. S. ADLER, *Application of generalized Fokker-Planck equation to dynamics of dilute polymer-solutions*. J. Chem. Phys. **69**, 2849 (1978).
- [104] P. MAZUR und W. VAN SAARLOOS, *Many-sphere hydrodynamic interactions and mobilities in a suspension*. Physica A **115**, 21 (1982).
- [105] T. YOSHIKAWA und H. YAMAKAWA, *Validity of the superposition approximation in an application of the modified Oseen tensor to rigid polymers*. J. Chem. Phys. **73**, 578 (1980).
- [106] J. HORBACH, *Numerische Untersuchungen zum Einfluss der hydrodynamischen Dreikörperwechselwirkung auf die Einzelkettendynamik von Polymerlösungen*. Diplomarbeit, Universität Mainz (1995).
- [107] M. FIXMAN, *Dynamics of polymer chains*. J. Chem. Phys. **42**, 3831 (1965).
- [108] A. Z. AKCASU, M. BENMOUNA und C. C. HAN, *Interpretation of dynamic scattering from polymer-solutions*. Polymer **21**, 866 (1980).
- [109] W. HESS, W. JILGE und R. KLEIN, *Generalized Rouse-Zimm theory for polymer-solutions*. J. Polym. Science **19**, 849 (1981).
- [110] H. C. ÖTTINGER, *Consistently averaged hydrodynamic interaction for Rouse dumbbells – translational diffusivity*. J. Chem. Phys. **90**, 463 (1989).
- [111] Y. OONO, *Statistical physics of polymer solutions: Conformations – space renormalization – group approach*. Adv. Chem. Phys. **61**, 301 (1985).

- [112] A. KOPF, B. DÜNWEG und W. PAUL, *Dynamics of polymer "isotope" mixtures: molecular dynamics simulation and Rouse model analysis*. J. Chem. Phys. **107**, 6945 (1997).
- [113] M. BIXON, *Dynamics of polymer molecules in dilute solution*. J. Chem. Phys. **58**, 1459 (1973).
- [114] B. DÜNWEG, *Fourier-accelerated polymer dynamics*. In: *Computer simulation studies in condensed matter physics VII*, herausgegeben von D. P. Landau, K. K. Mon und H.-B. Schüttler, Bd. 78 von *Springer Proceedings in Physics*, Springer (1994).
- [115] C. PIERLEONI. Persönliche Mitteilung.
- [116] C. W. J. BEENAKKER, *Ewald sum of the Rotne-Prager tensor*. J. Chem. Phys. **85**, 1581 (1986).
- [117] M. FIXMAN, *Effects of fluctuating hydrodynamic interaction*. J. Chem. Phys. **78**, 1594 (1983).
- [118] J. BATOULIS und K. KREMER, *Thermodynamic properties of star polymers – good solvents*. Macromolecules **22**, 4277 (1989).
- [119] K. KROY und E. FREY, *Dynamic scattering from solutions of semiflexible polymers*. Phys. Rev. E **55**, 3092 (1997).
- [120] M. BENMOUNA und A. Z. AKCASU, *The effect of pre-averaging the Oseen tensor on the characteristic frequency in good solvents*. Macromolecules **13**, 409 (1980).
- [121] M. PÜTZ und A. KOLB, *Optimization techniques for parallel molecular dynamics using domain decomposition*. Comp. Phys. Comm. **113**, 145 (1998).
- [122] B. ALBERTS, D. BRAY, J. LEWIS, M. RAFF, K. ROBERTS und J. D. WATSON, *Molecular biology of the cell*. Garland, New York (1994).
- [123] B. SCHNURR, F. GITTES, F. C. MACKINTOSH und C. F. SCHMIDT, *Determining microscopic viscoelasticity in flexible and semiflexible polymer networks from thermal fluctuations*. Macromolecules **30**, 7781 (1997).
- [124] A. C. MAGGS, *Actin, a model semi-flexible polymer*. cond-mat/9704054 (1997).
- [125] J. KÄS, H. STREY, M. BÄRMANN und E. SACKMANN, *Direct measurement of the wave-vector-dependent bending stiffness of freely flickering Actin-filaments*. Europhys. Lett. **21**, 865 (1993).
- [126] A. OTT, M. MAGNASCO, A. SIMON, D. WINKELMANN und A. LIBCHABER, *Measurement of the persistence length of polymerized Actin using fluorescence microscopy*. Phys. Rev. E **48**, 1642 (1993).

- 
- [127] O. MÜLLER, H. E. GAUB, M. BÄRMANN und E. SACKMANN, *Viscoelastic moduli of sterically and chemically cross-linked Actin networks in the dilute to semidilute regime - measurements by an oscillating disk rheometer*. *Macromolecules* **24**, 3111 (1991).
- [128] F. ZIEMANN, J. RÄDLER und E. SACKMANN, *Local measurements of viscoelastic moduli of entangled Actin networks using an oscillating magnetic bead micro-rheometer*. *Biophysical J.* **66**, 1 (1994).
- [129] A. KOLB, *Molekular-Dynamik-Untersuchungen zum Wechselspiel zwischen flüssigkristalliner Ordnung und den Konformationen von Polymerketten*. Dissertation, Universität Mainz (1999).
- [130] R. FALLER, *Influence of chain stiffness on structure and dynamics of polymers in the melt*. Dissertation, Universität Mainz (2000).
- [131] O. KRATKY und G. POROD, *Röntgenuntersuchung gelöster Fadenmoleküle*. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **68**, 1106 (1949).
- [132] F. GITTES und F. C. MACKINTOSH, *Dynamic shear modulus of a semiflexible polymer network*. *Phys. Rev. E* **58**, R1241 (1998).
- [133] E. FARGE und A. C. MAGGS, *Dynamic scattering from semiflexible polymers*. *Macromolecules* **26**, 5041 (1993).
- [134] M. ABRAMOWITZ und I. STEGUN, *Handbook of mathematical functions*. Dover, New York (1972).
- [135] D. MORSE, *Viscoelasticity of concentrated isotropic solutions of semiflexible polymers. 1. Model and stress tensor*. *Macromolecules* **31**, 7030 (1998).
- [136] A. C. MAGGS, *Twist and writhe dynamics of stiff filaments*. *cond-mat/9912119* (1999).
- [137] D. MORSE, *Viscoelasticity of tightly entangled solutions of semiflexible polymers*. *Phys. Rev. E* **58**, R1237 (1998).
- [138] C. F. SCHMIDT, M. BÄRMANN, G. ISENBERG und E. SACKMANN, *Chain dynamics, mesh size, and diffusive transport in networks of polymerized Actin - a quasielastic light-scattering and microfluorescence study*. *Macromolecules* **22**, 3638 (1989).
- [139] F. AMBLARD, A. C. MAGGS, B. YORKE, A. PARGELLIS und S. LEIBLER, *Subdiffusion and anomalous local viscoelasticity in Actin networks*. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4470 (1996).
- [140] E. FREY, D. NELSON und D. S. FISHER, *Interstitials, vacancies, and supersolid order in vortex crystals*. *Phys. Rev. B* **49**, 9723 (1994).
- [141] D. MORSE, *Viscoelasticity of concentrated isotropic solutions of semiflexible polymers. 2. Linear response*. *Macromolecules* **31**, 7044 (1998).

- [142] L. HARNAU, R. G. WINKLER und P. REINEKER, *Dynamic properties of molecular chains with variable stiffness*. J. Chem. Phys. **102**, 7750 (1995).
- [143] L. HARNAU, R. G. WINKLER und P. REINEKER, *Dynamic structure factor of semiflexible macromolecules in dilute solution*. J. Chem. Phys. **104**, 6355 (1996).
- [144] T. PIKENBROCK und E. SACKMANN, *Quasi-elastic light-scattering study of thermal excitations of F-Actin solutions and of growth-kinetics of Actin-filaments*. Biopolymers **32**, 1471 (1992).
- [145] M. DAUD, J. P. COTTON, B. FARNOUX, G. JANNINK, G. SARMA, H. BENOIT, R. DUPLESSIX, C. PICOT und P. G. DE GENNES, *Solutions of flexible polymers – neutron experiments and interpretation*. Macromolecules **8**, 804 (1975).
- [146] M. MUTHUKUMAR und S. F. EDWARDS, *Screening concepts in polymer solution dynamics*. Polymer **23**, 345 (1982).
- [147] M. MUTHUKUMAR und S. F. EDWARDS, *Extrapolation formulas for polymer solution properties*. J. Chem. Phys. **76**, 2720 (1982).
- [148] S. F. EDWARDS und M. MUTHUKUMAR, *Brownian dynamics of polymer solutions*. Macromolecules **17**, 586 (1984).
- [149] K. F. FREED und S. F. EDWARDS, *Polymer viscosity in concentrated solutions*. J. Chem. Phys. **61**, 3626 (1974).
- [150] S. F. EDWARDS und K. F. FREED, *Theory of dynamical viscosity of polymer-solutions*. J. Chem. Phys. **61**, 1189 (1974).
- [151] S. F. EDWARDS und K. F. FREED, *Huggins coefficient for viscosity of polymer-solutions*. J. Chem. Phys. **62**, 4032 (1975).
- [152] P.-G. DE GENNES, *Dynamics of entangled polymer-solutions. 2. Inclusion of hydrodynamic interactions*. Macromolecules **9**, 594 (1976).
- [153] N. MADRAS und A. D. SOKAL, *The pivot algorithm – a highly efficient Monte-Carlo method for the self-avoiding walk*. J. Stat. Phys. **50**, 109 (1988).
- [154] K. KREMER, *Computer simulation methods for polymer physics*. In: *Monte Carlo and Molecular Dynamics of condensed matter systems*, herausgegeben von K. Binder und G. Ciccotti, Societa Italiana Fisica, Bologna (1996).
- [155] P. WILTZIUS, H. R. HALLER, D. S. CANNELL und D. W. SCHAEFER, *Universality for static properties of Polystyrenes in good and marginal solvents*. Phys. Rev. Lett. **51**, 1183 (1983).
- [156] A.-M. HECHT, F. HORKAY und E. GEISSLER, *Small-angle X-ray scattering from Poly(vinyl acetate) solutions and networks swollen in Acetone*. Macromolecules **24**, 4183 (1991).
- [157] W. PAUL, K. BINDER, D. W. HEERMANN und K. KREMER, *Crossover scaling in semidilute polymer solutions: A Monte Carlo test*. J. Phys. II **1**, 37 (1991).



- 
- [158] W. W. GRAESSLEY, *Some phenomenological consequences of the Doi-Edwards theory of viscoelasticity*. J. Polym. Sci., Polym. Phys. **18**, 27 (1980).
- [159] M. DOI, *A constitutive equation derived from the model of Doi and Edwards for concentrated polymer-solutions and polymer melts*. J. Polym. Sci., Polym. Phys. **18**, 1005 (1980).
- [160] P. WILTZIUS, H. R. HALLER und D. S. CARNELL, *Dynamics of long-wavelength concentration fluctuations in solutions of linear polymers*. Phys. Rev. Lett. **53**, 834 (1984).
- [161] P. WILTZIUS und D. S. CARNELL, *Wave-vector dependence of the initial decay rate of fluctuations in polymer solutions*. Phys. Rev. Lett. **56**, 61 (1986).
- [162] W. BROWN und J. FUNDIN, *Dynamical behavior of high molecular weight Polystyrene in the marginal solvent 2-Butanone*. Macromolecules **24**, 5171 (1991).
- [163] K. J. ZHANG, M. E. BRIGGS, R. W. GAMMON und J. V. SENGERS, *Thermal and mass diffusion in a semidilute good solvent-polymer solution*. J. Chem. Phys. **111**, 2270 (1999).
- [164] M. BENMOUNA und A. Z. AKCASU, *Temperature effects on dynamic structure factor in dilute polymer-solutions*. Macromolecules **11**, 1187 (1978).
- [165] X. SHAN und H. CHEN, *Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components*. Phys. Rev. E **47**, 1815 (1993).
- [166] K. KREMER, A. BAUMGÄRTNER und K. BINDER, *Monte Carlo renormalization of hard sphere chains in two to five Dimensions*. Z. Physik B **40**, 331 (1981).
- [167] A. C. MAGGS, *Micro-bead mechanics with Actin filaments*. Phys. Rev. E **57**, 2091 (1998).
- [168] P. TONG, X. YE und B. J. ACKERSON, *Sedimentation of colloidal particles through a polymer solution*. Phys. Rev. Lett. **79**, 2363 (1997).
- [169] D. LONG, J.-L. VIOVY und A. AJDARI, *Simultaneous action of electric fields and nonelectric forces on a polyelectrolyte: Motion and deformation*. Phys. Rev. Lett. **76**, 3858 (1996).
- [170] T. M. SQUIRES und M. P. BRENNER, *Like-Charge attraction through hydrodynamic interaction*. cond-mat/0003195 (2000).
- [171] M. HAMMERMESH, *Group theory*. Addison-Wesley, Reading (1962).

