

Computer Simulationen zur Strukturbildung von einzelnen Polymerketten

Dissertation

zur Erlangung des Grades
“Doktor der Naturwissenschaften”

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg - Universität Mainz

vorgelegt von

Federica Rampf
geboren in Argentinien

Mainz, 2005

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Phasenübergänge einer einzelnen Polymerkette mit Hilfe der Monte Carlo Methode untersucht. Das Bondfluktuationsmodell wurde zur Simulation benutzt, wobei ein attraktives Kastenpotential zwischen allen Monomeren der Polymerkette gewirkt hat. Drei Arten von Bewegungen sind eingeführt worden, um die Polymerkette richtig zu relaxieren. Diese sind die Hüpfbewegung, die Reptationsbewegung und die Pivotbewegung. Um die Volumenausschlußwechselwirkung zu prüfen und um die Anzahl der Nachbarn jedes Monomers zu bestimmen ist ein hierarchischer Suchalgorithmus eingeführt worden. Die Zustandsdichte des Modells ist mittels des Wang-Landau Algorithmus bestimmt worden. Damit sind thermodynamische Größen berechnet worden, um die Phasenübergänge der einzelnen Polymerkette zu studieren.

Wir haben zuerst eine freie Polymerkette untersucht. Der Knäuel-Kügelchen Übergang zeigt sich als ein kontinuierlicher Übergang, bei dem der Knäuel zum Kügelchen zusammenfällt. Der Kügelchen-Kügelchen Übergang bei niedrigeren Temperaturen ist ein Phasenübergang der ersten Ordnung, mit einer Koexistenz des flüssigen und festen Kügelchens, das eine kristalline Struktur hat. Im thermodynamischen Limes sind die Übergangstemperaturen identisch. Das entspricht einem Verschwinden der flüssigen Phase. In zwei Dimensionen zeigt das Modell einen kontinuierlichen Knäuel-Kügelchen Übergang mit einer lokal geordneten Struktur. Wir haben ferner einen Polymermushroom, das ist eine verankerte Polymerkette, zwischen zwei repulsiven Wänden im Abstand D untersucht. Das Phasenverhalten der Polymerkette zeigt einen dimensional crossover. Sowohl die Verankerung als auch die Beschränkung fördern den Knäuel-Kügelchen Übergang, wobei es eine Symmetriebrechung gibt, da die Ausdehnung der Polymerkette parallel zu den Wänden schneller schrumpft als die senkrecht zu den Wänden. Die Beschränkung hindert den Kügelchen-Kügelchen Übergang, wobei die Verankerung keinen Einfluss zu haben scheint. Die Übergangstemperaturen im thermodynamischen Limes sind wiederum identisch im Rahmen des Fehlers.

Die spezifische Wärme des gleichen Modells aber mit einem abstoßendem Kastenpotential zeigt eine Schottky Anomalie, typisch für ein Zwei-Niveau System.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Beweggrund	3
2	Hintergrund	5
2.1	Polymerkette	5
2.1.1	Theorien	6
2.1.2	Experimente	14
2.1.3	Simulationen	15
2.2	Polymermushroom	18
2.2.1	Theorien	18
2.2.2	Experimente	20
2.2.3	Simulationen	21
2.3	Problemstellung	22
3	Verfahren	25
3.1	Monte Carlo Computersimulationen	25
3.2	Bondfluktuationsmodell	26
3.3	Simulationstechnik	27
3.3.1	Hüpfbewegung	27
3.3.2	Reptationsbewegung	28
3.3.3	Pivotbewegung	29
3.4	Hamiltonfunktion	30
3.5	Hierarchischer Algorithmus	31
3.6	Wang-Landau Algorithmus	34
4	Freie Polymerkette	41
4.1	Zustandsdichte	41
4.2	Thermodynamische Größen	44
4.3	Spezifische Wärme	44
4.4	Übergangstemperaturen	49
4.5	Strukturgrößen	50

4.6	Energiewahrscheinlichkeitsverteilung	56
4.7	Gaußsche Auswertung	57
4.8	Dichte	58
4.9	Struktur des festen Kugelchens	62
4.10	Das Phasendiagramm	64
4.11	Abstoßende Wechselwirkung	65
4.12	Zweidimensionales Modell	67
4.13	Meßfehler	74
5	Polymermushroom	81
5.1	Zustandsdichte	82
5.2	Spezifische Wärme	86
5.3	Übergangstemperaturen	89
5.4	Strukturgrößen	94
5.5	Abstoßende Wechselwirkung	104
6	Zusammenfassung	105
6.1	Schlußfolgerungen	106
6.1.1	Zur freien Polymerkette	106
6.1.2	Zum Polymermushroom	107
6.2	Ausblick	108
A	Programm	109
	Literaturverzeichnis	111

Kapitel 1

Einführung

Polymere sind wichtig. Was vor vielen Jahren ein Begriff fast nur für Wissenschaftler war, ist heute ein verbreitetes Wort im alltäglichen Leben. Die Wichtigkeit der Polymere läßt sich erkennen in unterschiedlichen Bereichen wie Biologie, Medizin, Chemie und Technologie. Die Eigenschaften der Polymere zu studieren ist eine Aufgabe der Wissenschaft, und heute sind die Computersimulationen ein mächtiges Werkzeug der Polymerforschung^{1,2,3}.

Die Computersimulationen sind von vielen Kritikern nicht anerkannt, weder von einigen Theoretikern noch von einigen Experimentatoren. Für diese Theoretiker sind die Computersimulationen nur eine Spielerei ohne festen Hintergrund. Für diese Experimentatoren sind die Computersimulationen nur eine Spielerei nicht auf Tatsachen beruhend. Die Computersimulationen müssen sich durchkämpfen, sie müssen beweisen daß sie die Lücke zwischen Theorie und Experiment füllen können. Sie mußten aber auch mit ihren eigenen Einschränkungen umgehen lernen.

Man kann die Computersimulationen mit Experimenten und Theorien vergleichen⁴. Aus den Experimenten kann man das Modell der Simulation verbessern. Aus den Computersimulationen kann man prüfen, wie gut die Theorien sind. Man kann daher sagen, daß Computersimulationen virtuelle Experimente sind oder daß Computersimulationen Theorien nach Maß sind. Es ist, als ob die Computersimulationen zwischen Himmel und Erde sind, zwischen dem Idealbild der Theorien und der harten Realität der Experimente (Abb. 1.1).

Die Forschung ist der Motor vieler Gebiete, aber auch umgekehrt, viele Gebiete fordern Forschung. Die Industrie braucht, zum Beispiel, jeden Tag neue Methoden, um Materialien zu entwickeln. Eine wichtige Anwendung der Computersimulationen ist die Vorhersage der Eigenschaften von Materialien.

Viele der neuen Materialien sind aus Polymeren gemacht, oder man kann einige Materialien durch Polymere modellieren. Viele Lebensmittel sind in

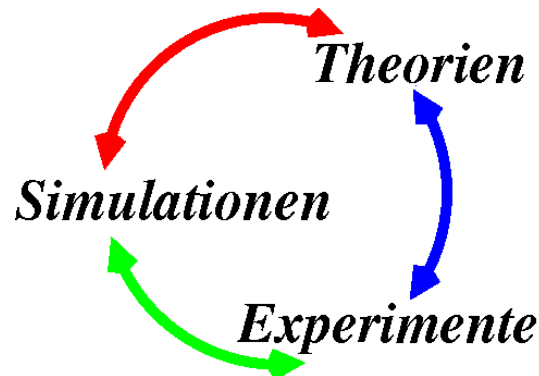


Abbildung 1.1: Zusammenhang der Methoden.

Verpackungen aus Polymeren eingepackt. Jeder hat irgendwann aus einer Polystyroltasche einen Kaffee getrunken. Viele Produkte sind selbst Polymere, wie zum Beispiel der Rasierschaum, er ist ein Gel oder Polymernetzwerk.

Ein Polymer ist ein großes Molekül, oder Makromolekül. Es gibt Polymere in der Natur, die Biopolymere, und es gibt Polymere die von Menschen geschaffen wurden⁵. Eine Polymerkette ist aus vielen kleinen und einfachen chemischen Einheiten aufgebaut, die zusammengehalten werden durch eine chemische Bindung. Polyäthylen, zum Beispiel, ist eine lange Polymerkette aus Äthylen Molekülen, DNA ist ein sehr langes Molekül aus Nucleotiden gemacht⁶.

Fast alle artifiziellen Polymere sind eine Wiederholung einer bestimmten Atomgruppe. Die Wiederholungseinheit wird *Monomer* genannt und die Anzahl von Wiederholungseinheiten wird *Polymerationsgrad* genannt. Ein Makromolekül wird normalerweise ein Polymer genannt, wenn der Polymerationsgrad größer 100 ist, man kennt aber auch Polymere mit einem Polymerationsgrad über 10^6 . Bei *Homopolymeren* ist die Polymerkette aus einer bestimmten Sorte Monomeren gemacht. Es gibt aber auch Copolymere, die aus verschiedenen Monomersorten zusammengesetzt sind.

Die Materialien, die aus solchen Molekülen bestehen, haben andere Eigenschaften als solche, die von kürzeren Ketten gemacht sind. Die physikalischen Eigenschaften von Polymeren wie auch von anderen Materialien zu verstehen, ist ein Anwendungsgebiet der Statistischen Mechanik. Um die Eigenschaften von Materialien mittels Statistischer Mechanik zu verstehen, muß man normalerweise viele Moleküle untersuchen. Bei Polymeren können die Moleküle so lang sein, daß man auch die Eigenschaften der einzelnen Polymerkette mit Statistischer Mechanik untersuchen kann.

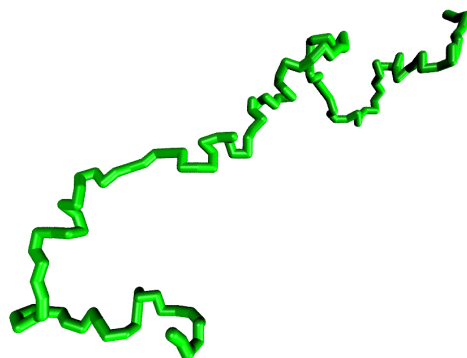


Abbildung 1.2: Darstellung einer freien Polymerkette.

1.1 Beweggrund

Die Entwicklung von Einzelmolekülexperimenten in den letzten Jahren haben die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften von Polymerketten ermöglicht. Das hat theoretische Untersuchungen und auch Studien mit Hilfe der Computersimulation angeregt.

Wenn man Polymere studieren will, gibt es nichts einfacheres als eine einzelne, freie Homopolymerkette (Abb. 1.2). Eine freie Polymerkette ist nicht so frei wie man sagt, sie wechselwirkt mit dem Lösungsmittel wo sie ist und mit sich selbst. Aus dieser Wechselwirkung entstehen besondere Erscheinungen, wie der Knäuel-Kügelchen Übergang, wobei die Polymerkette von einem offenen Knäuel-Zustand zu einem kompakten Kügelchen-Zustand geht, und der Kügelchen-Kügelchen Übergang, wobei die Struktur des Kügelchens sich ändert⁷.

Der Knäuel-Kügelchen Übergang von Polymerketten ist ein grundsätzliches Problem der Polymerphysik. Es ist schon lange untersucht worden und wird immer noch viel studiert. Es hat besondere Auswirkung für die Biologie und moderne Modelle der Proteinfaltung, und für die Industrie bei der Erzeugung von neuen synthetischen Materialien.

Der Kügelchen-Kügelchen Übergang von Polymerketten ist ein neues Phänomen und noch wenig untersucht. Es gibt kaum Theorien dazu, die Experimente sind schwierig durchzuführen und die Simulationen haben auch viele Schwierigkeiten, die langen Relaxationszeiten zu überbrücken. Diesen Übergang zu untersuchen ist eine richtige Herausforderung, weil er sehr wichtig für die Biologie ist, um den nativen Zustand der Proteine zu verstehen.

Eine interessante Erweiterung des Problems stellt die Betrachtung einer Polymerkette dar, die angeheftet auf einer Oberfläche ist (Abb. 1.3). Eine

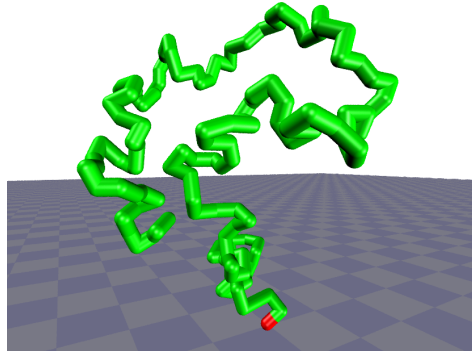


Abbildung 1.3: Darstellung eines Polymermushrooms.

Polymerkette die nur an einem Ende fest auf einer Oberfläche verankert ist, nennt man einen *Polymermushroom*. Sein Verhalten ist anders als bei der freien Polymerkette. Dieser Unterschied macht die Untersuchung interessant. Er hat zusätzlich große Auswirkung für die Biologie um das Verhalten der Proteine an Zellmembranen zu verstehen, und für die Industrie, zum Beispiel, um neue Klebstoffe zu entwickeln.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den Phasenübergängen von einzelnen Polymerketten, entweder im Volumen oder in eingeschränkter Geometrie. In den folgenden Kapiteln werden ein paar nötige Grundbegriffe eingeführt, die in der Arbeit als bekannt angenommen werden, sowie ein Rückblick auf eigene wesentliche Kenntnisse gegeben, um spätere Untersuchungen zu verstehen. Danach wird das Modell sowie die Methode und Simulationstechnik vorgestellt. Danach werden die Übergänge einer einzelnen Polymerkette untersucht. Hiernach werden die Ergebnisse für einen Polymermushroom vorgestellt. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

Kapitel 2

Hintergrund

2.1 Polymerkette

Der Knäuel-Kügelchen Übergang von Makromolekülen kommt in der Natur überraschend häufig vor, und ist ein sehr interessantes Thema für die Biophysik, denn die wichtigsten Makromoleküle der Biologie sind Polymerketten, die einen Knäuel-Kügelchen Übergang haben. Das sind die Proteine, DNA und RNA Ketten.

Die meisten Proteine, die in einer lebendigen Zelle "arbeiten", sind in einem Kügelchen Zustand. Bei höheren Temperaturen oder gutem Lösungsmittel sieht das Protein wie ein Knäuel aus, bei niedrigen Temperaturen oder schlechtem Lösungsmittel fällt das Protein in ein Kügelchen zusammen, in ein geschmolzenes Kügelchen. Dieser Prozeß ist umkehrbar und die Faltung und Entfaltung eines Proteins ist ein Beispiel eines Knäuel-Kügelchen Übergangs. Der geschmolzene Kügelchen-Zustand ist ein stabiler Zustand, obwohl er eigentlich ein Zwischenstadium ist. Als Kügelchen erlebt das Protein noch eine Änderung, es faltet sich in einen sehr kompakten und eindeutig bestimmten Zustand, den sogenannten *nativen* Zustand des Proteins. In diesem Zustand ist das Protein funktionsfähig.

Die DNA Kette ist auch als Kügelchen in die lebende Zelle gepackt. Aber wenn man eine DNA Kette in einer normalen schlechten Lösung hat, bildet sie einen Torus und kein Kügelchen, denn sie ist eine steife und geladene Polymerkette. Man muß die DNA Kette in eine Lösung mit anderen kleineren Polymeren tauchen, um ein Kügelchen zu sehen; die Polymere führen den Übergang herbei. Dieser Knäuel-Kügelchen Übergang der DNA Kette ist als ψ -Kondensation bekannt. In einer realen Zelle binden sich kürzere Proteine mit der DNA Kette und so erhält sie einen Zustand als Kügelchen.

Die RNA Kette ist fast wie die DNA Kette und sie ist auch in lebende Zel-

len als Kügelchen gepackt. Sie hat viele Aufgaben in der Zelle und alle diese Aufgaben sind bestimmt durch die Strukturen, die die RNA Kette annimmt. Um diese möglichen Strukturen anzunehmen muß die RNA Kette sich falten und entfalten, das heißt, sie führt ständig Knäuel-Kügelchen Übergänge durch. Außerdem hat sie auch einen nativen Zustand wie bei Proteinen und der DNA Kette .

Wegen dieses Hintergrundes sind die Phasenübergänge von Polymerketten ein sehr interessantes Thema. Es ist schon lange untersucht worden, mit verschiedenen Theorien, Experimenten und, in den letzten Jahren, Simulationen. Man findet viel in der Literatur^{8,9}. Hier folgt eine sparsame Zusammenfassung der wichtigsten Vorhersagen und Ergebnisse.

2.1.1 Theorien

Das einfachste Modell einer Polymerkette, das ideale Modell, berücksichtigt nur die Verbindung zwischen den Monomeren in der Polymerkette. Man kann diese ideale Polymerkette wie einen Markovprozeß beschreiben, das heißt, die Position jedes Monomers hängt nur von der Position einiger näherer Nachbarn der Polymerkette ab. Der Abstand vom Ende der Polymerkette ist wie die Zeit, und die Persistenzlänge ist wie der Diffusionskoeffizient. Man weiß für dieses Modell, daß der End-zu-End Abstand proportional zu der Kettenlänge ist und daß die Verteilung dieses Abstands Gaußisch ist¹⁰.

Ein paar wichtige Parameter werden durch die folgenden Ausdrücke definiert, der *End-zu-End-Abstand* gemäß

$$\langle R_e^2 \rangle = \langle (\vec{r}_N - \vec{r}_1)^2 \rangle$$

und der *Gyrationsradius* gemäß

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_{CM})^2 \rangle$$

wobei N die Anzahl der Monomere in der Polymerkette ist, \vec{r}_i der Vektor zum Monomer i ist und \vec{r}_{CM} der Vektor zum Schwerpunkt der Polymerkette ist.

Ein ideale Polymerkette ist durch eine einzige charakteristische Größe beschrieben, die Kettenlänge, sodaß der Gyrationsradius und der End-zu-End-Abstand in der gleichen Größenordnung sind. Der Gyrationsradius ist ein wichtiges Maß für die Größe einer Polymerkette (Abb. 2.1). Er ist eine Größe die bei realen Polymerketten mit verschiedenen Experimenten meßbar ist, zum Beispiel mit Lichtstreuung.

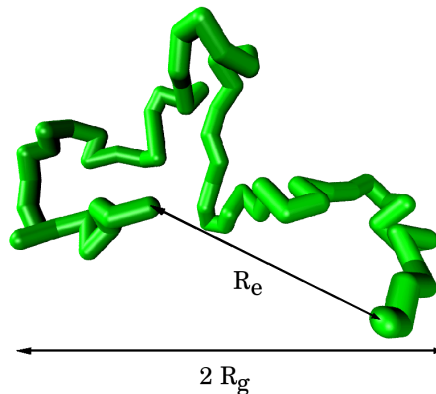


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Knäuels und der Beziehung zwischen dem End-zu-End Abstand und dem Gyrationradius und der Größe des Knäuels.

In einer realen Polymerkette hat man eine Volumenausschlußwechselwirkung zwischen den Monomeren, das heißt, zwei verschiedene Monomere der Polymerkette können nicht den gleichen Raumpunkt im gleichen Zeitpunkt einnehmen. Wenn man eine Volumenausschlußwechselwirkung einführt, hängen die Eigenschaften des Systems von der Art dieser Wechselwirkung stark ab.

Flory hat den Begriff *Thetapunkt* für eine einzelne Polymerkette in einer Lösung in der Polymerphysik eingeführt¹¹. Für höhere Temperaturen, oder bei guten Lösungsmitteln, überwiegt die Abstoßungskraft zwischen den Monomeren und die Polymerkette ist geschwollen verglichen mit dem idealen Zustand; für niedrige Temperaturen, oder bei schlechtem Lösungsmittel, überwiegt die Anziehungskraft und die Polymerkette schrumpft. Für eine gewisse Temperatur aber, heben sich Abstoßungskraft und Anziehungskraft auf und die Polymerkette hat die Größe einer idealen Polymerkette. Man nennt diese Temperatur die *Thetatemperatur*.

Man kann für eine reale Polymerkette einen *Schwellungsparameter* definieren

$$\alpha = \langle R_g^2 \rangle / \langle R_{g_{ideal}}^2 \rangle$$

wobei R_g^2 der Gyrationradius der realen Polymerkette ist und $R_{g_{ideal}}^2$ der Gyrationradius der idealen Polymerkette ist.

Der Schwellungsparameter beschreibt den Einfluß der Volumenausschlußwechselwirkung. Eine Polymerkette mit $\alpha > 1$ ist geschwollen und mit $\alpha < 1$ geschrumpft im Verhältnis zu ihrer Gaußischen Größe.

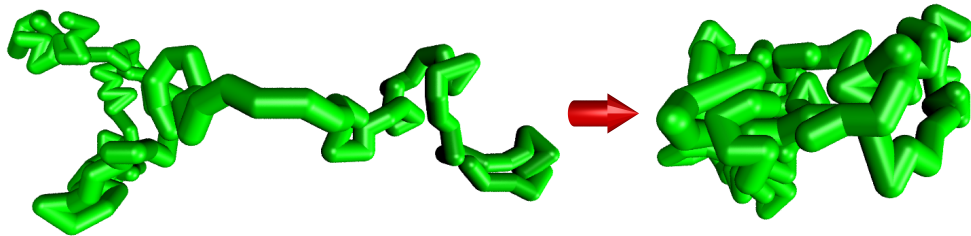


Abbildung 2.2: Darstellung des Knäuel-Kügelchen Übergangs.

Unterhalb des Thetapunkts, wenn die Anziehungskraft zwischen den Monomeren groß genug ist, erlebt die Polymerkette eine dramatische Änderung; die Polymerkette fällt zusammen von einem offene Knäuel zu einem kompakten Kügelchen. Diese Änderung des Zustands einer Polymerkette, wird als *Knäuel-Kügelchen Übergang* bezeichnet (Abb. 2.2). Er wurde das erste Mal von Stockmayer vorhergesagt¹². Der Knäuel-Kügelchen Übergang ist ähnlich zum Phasenübergang vom Gas zum flüssigen Zustand.

Man muß genauere Definitionen der verschiedenen Zustände angeben, um eine Theorie des Übergangs zu entwickeln; diese hat Lifshitz gegeben¹⁰. Ein Knäuel ist der Zustand einer Polymerkette, der keine räumliche Struktur hat, die Fluktuationen in der Dichte sind von der gleichen Größenordnung wie die Dichte selbst. Ein Kügelchen ist der Zustand einer Polymerkette, der eine spezifische räumliche Struktur hat, und die Fluktuationen in der Dichte sind kleiner als die Dichte selbst. Nach diesen Definitionen kann man sagen, daß das Knäuel und das Kügelchen zwei verschiedene Fluktuationsregime, oder Phasen, sind.

Der Knäuel-Kügelchen Übergang hat als Funktion eines Kontrollparameters, z.B. der Temperatur, eine Breite, die von der Kettenlänge abhängt. Der Übergangsbereich trennt die zwei Regime, die zu verschiedenen Phasen gehören, aber man kann im Übergangsbereich nicht sagen zu welcher Phase eine Polymerkette gehört. Die Breite verkleinert sich je größer die Polymerkette wird. Im Limes unendlicher Polymerketten verschwindet diese Breite, das heißt, es gibt einen Sprung zwischen den Phasen, und man erhält einen wirklichen Phasenübergang.

Die wichtigste theoretische Annahme bezieht sich auf die Struktur des

Kügelchens, in einer sogenannten Volumennäherung. Man nimmt an, daß die Dichte innerhalb des Kügelchens wie die Dichte einer Schmelze ist. Man vernachlässigt Oberflächeneffekte. Die Dichte innerhalb des Kügelchens $\rho(T)$ ist im Gleichgewicht, wenn der osmotische Druck der Polymerkette im Kügelchen gleich dem äusseren Druck ist, das heißt, gleich Null

$$\Pi(\rho) = 0$$

und dann

$$\rho(T) \sim N/R_g^3 \sim N^{1-3\nu}$$

Man kann dann eine gewöhnliche Virialentwicklung in der Dichte machen

$$\Pi(\rho) \simeq TB(T)\rho^2 + 2TC(T)\rho^3$$

wobei $B(T)$ und $C(T)$ der zweite und dritte Virialkoeffizient sind.

In der Nähe des Thetapunkts gilt

$$B(T) \sim \frac{T - T_\theta}{T_\theta}$$

und

$$C(T) \sim c$$

wobei c eine Konstante ist.

Wenn ein Kügelchen sich dem Thetapunkt von niedrigen Temperaturen nähert, wächst seine Oberfläche, das heißt, die Oberflächenenergie wächst, und die bisherigen Annahmen haben das vernachlässigt. Um ein Kügelchen in der Nähe des Thetapunkts zu beschreiben, muß man diese Effekte berücksichtigen. Flory und Lifshitz haben zwei Methoden, um das zu machen.

Die Theorie von Flory beschreibt die Polymerkette mit einem einzigen Ordnungsparameter, dem Schwellungsparameter. Er hat angenommen, daß der Gleichgewichtsschwellungsparameter einer Polymerkette durch ein Gleichgewicht von Volumenausschlußwechselwirkung und Elastizität des Polymeres bestimmt ist. In dieser Näherung kann man die freie Energie der Polymerkette so schreiben

$$F(\alpha) = F_{el}(\alpha) + F_{int}(\alpha)$$

wobei $F_{el}(\alpha) = -TS(\alpha)$ die entropische Elastizität der Polymerkette ist und $F_{int}(\alpha) = U(\alpha)$ die potentielle Energie, gegeben durch die abstoßende Wechselwirkung, oder Volumenausschlußwechselwirkung, der Monomere in der Polymerkette ist.

Der Beitrag der elastischen Deformation einer Polymerkette für Entspannung und Kompression hat die Form

$$F_{el}/T = \gamma[\alpha^{-2} + \alpha^2]$$

wobei γ eine Konstante ist. Der Beitrag der Volumenausschlußwechselwirkung wird in der Molekularfeld Theorie mit einer Virial-Entwicklung berechnet

$$F_{int}/T = N^2B/V + N^3C/V^2 + \dots$$

wobei $V \propto \langle R_g^2 \rangle^{3/2}$ der Raum ist, den die Polymerkette besetzt.

Der Wert im Gleichgewicht des Schwellungsparameters ist durch das Minimum der gesamten freien Energie gegeben. Die Molekularfeldtheorie von Flory sagt einfache Potenzgesetze für die Kettenlängenabhängigkeit des Gyrationradius für die drei Bereiche, das offene Knäuel, den Thetapunkt und das kompakte Kügelchen vorher.

In drei Dimensionen gilt

$$R_g \propto N^\nu \quad \begin{cases} \nu = 3/5 & T > T_\theta \\ \nu = 1/2 & T = T_\theta \\ \nu = 1/3 & T < T_\theta \end{cases}$$

wobei ν ein universeller Exponent der Molekularfeld Theorie ist.

Der Knäuel-Kügelchen Übergang ist kontinuierlich für flexible Polymerketten, das entspricht einem Phasenübergang zweiter Ordnung für unendliche Polymerketten; der Übergang wird immer schärfer je steifer die Polymerkette wird, bis der Knäuel-Kügelchen Übergang ein Sprung für steife Polymerketten ist, das entspricht einem Phasenübergang erster Ordnung für unendliche Polymerketten. Aus der Art des Übergangs kann man also Schlußfolgerungen über die Qualität des Lösungsmittels und die Steifigkeit der Polymerkette ziehen.

Die Theorie von Lifshitz beschreibt ein Kügelchen unterhalb des Knäuel-Kügelchen Übergangs, wobei eine komplizierte Dichteverteilung der Ordnungsparameter ist. Später haben Grosberg und Kuznetsov diese Theorie von Lifshitz übernommen und mit einer Störungstheorie für die Beschreibung des Kügelchens in der Nähe des Thetapunkts benutzt⁸.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Theorie besagt, daß die Breite des Knäuel-Kügelchen Übergangs gegeben ist als

$$\frac{T - T_\theta(N)}{T_\theta(N)} \sim N^{-1/2}$$

wobei $T_\theta(N)$ die Übergangstemperatur für eine gewisse Kettenlänge N ist. Diese Breite geht zu Null für $N \rightarrow \infty$.

Einen ganz anderen Weg hat de Gennes genommen, um eine Polymerkette in einem guten Lösungsmittel zu beschreiben. Er hat nachgewiesen, daß die Zustandssumme einer selbstvermeidenden Polymerkette identisch ist zu der einer $\mathcal{O}(n)$ -symmetrischen ϕ^4 Feldtheorie im Limes $n = 0$. So hat er vorgeschlagen daß

$$R_g \propto N^\nu \quad \begin{cases} \nu = 0.588 & T \geq T_\theta \\ \nu = 1/d & T < T_\theta \end{cases}$$

wobei d die Dimension des Systems ist, in diesem Fall, $d = 3$. Der genaue Wert des Exponenten ν ist durch Renormierungsgruppenrechnungen und Computersimulationen bestimmt worden.

Später hat nochmal de Gennes eine $\mathcal{O}(n)$ -symmetrische ϕ^6 Feldtheorie im Limes $n = 0$ entwickelt^{13,14}. Diese benutzt das Edwards Modell, wobei eine Konfiguration einer Polymerkette als eine kontinuierliche Kurve $r(s)$ in einem Raum mit d Dimensionen beschrieben wird. Das Modell kann man abbilden auf eine lokale Feldtheorie mit einem Feld ϕ_α mit n Komponenten. Der erzeugende Hamiltonfunktion ist symmetrisch $\mathcal{O}(n)$ und lautet

$$E(\phi) = \int d^3x \frac{1}{2} [(\nabla\phi)^2 + m_0^2\phi^2] + \frac{u_0}{4!} (\phi^2)^2 + \frac{w_0}{6!} (\phi^2)^3$$

wobei E die Wechselwirkungsenergie einer einzelnen Polymerkette ist, m_0 der konjugierte Massenparameter ist und u_0 und w_0 die Stärke lokaler Zwei-Körper und Drei-Körper Wechselwirkungen sind. Man muß in der Feldtheorie den Limes $n \rightarrow 0$ nehmen. Die thermodynamischen Eigenschaften der Feldtheorie sind aus der Zustandssumme Z zu erhalten, die definiert ist als

$$Z = \int D[\phi(x)] e^{-E(\phi)}$$

wobei D ein Funtionalintegral über das Feld ϕ ist. Der Limes unendlicher Kettenlänge entspricht einem trikritischen Punkt der Feldtheorie¹⁵. Dann wird die Theorie invariant unter Änderungen der Längenskala.

Wenn man die neue Feldtheorie von de Gennes betrachtet, kann man zeigen, daß der Thetapunkt ein trikritischer Punkt im thermodynamischen Limes für unendliche Polymerketten ist. Es gilt auch, daß $R_g \propto N^\nu$ ist, mit $\nu = 1/2$ für den Thetapunkt.

Duplantier^{16,17} hat auf Basis der ϕ^6 Feldtheorie die führenden logarithmischen Korrekturen für die Molekularfeldtheorie von vielen Größen einer Polymerkette in drei Dimensionen berechnet. Er hat auch die exakten Werte der trikritischen Exponenten einer Polymerkette für den Thetapunkt in zwei

Dimensionen berechnet^{18,19}. Er hat gefunden daß $\nu = 4/7$ ist für den Thetapunkt in zwei Dimensionen, wobei er dieses Ergebnis mit einem Modell für einen selbstvermeidenden Zufallspfad auf einem Gitter erhalten hat.

Gleichzeitig haben Kholodenko und Freed mit einem drei Parameter Modell für Polymere im Kontinuum den physikalischen Thetapunkt für endliche polymerketten untersucht und nicht für unendliche Polymerketten, um die Unterschiede zwischen der Molekularfeldtheorie und der trikritische Theorie zu verstehen. Sie haben logarithmische Korrekturen gefunden, die nicht übereinstimmen mit denen die Duplantier gefunden hat²⁰.

Hager und Schäfer haben die trikritische Theorie von de Gennes in einer Störungstheorie bis zur zweiten Ordnung mit Hilfe der Renormierungsgruppenmethode gelöst²¹. Sie haben die folgenden universellen Vorhersagen für Polymerketten am Thetapunkt berechnet

$$\left. \frac{R_e^2}{R_g^2} \right|_{T_\theta} = 6 \left[1 - \frac{3}{176} \frac{1}{\ln N} - \frac{3}{176} \left(\frac{413}{121} + \pi^2 \frac{85}{242} \right) \frac{\ln(\ln N)}{\ln^2 N} + \mathcal{O}(\ln^{-2} N) \right]$$

Und die folgenden Ergebnisse für den Gyrationradius und für den End-zu-End Abstand berechnet

$$\left. \frac{R_g^2}{N} \right|_{T_\theta} = c \left[1 - \frac{493}{5808} \frac{1}{\ln N} - \frac{493}{5808} \left(\frac{413}{121} + \pi^2 \frac{85}{242} \right) \frac{\ln(\ln N)}{\ln^2 N} + \mathcal{O}(\ln^{-2} N) \right]$$

$$\left. \frac{R_e^2}{N} \right|_{T_\theta} = c \left[1 - \frac{37}{363} \frac{1}{\ln N} - \frac{37}{363} \left(\frac{413}{121} + \pi^2 \frac{85}{242} \right) \frac{\ln(\ln N)}{\ln^2 N} + \mathcal{O}(\ln^{-2} N) \right]$$

wobei c eine Konstante ist. Hier ist zu bemerken, daß diese Gleichungen exakte Ausdrücke sind. Nur die Konstante c ist modellabhängig.

Abgesehen von einem gasförmigen oder flüssigen Zustand kann eine Polymerkette noch einen festen Zustand haben. Es gibt, zum Beispiel, glasartige Kügelchen, wobei diese eine amorphe Struktur haben, es gibt aber auch kristalline Kügelchen, wobei Segmente der Polymerkette geordnet sind und das Kügelchen eine isotrope Struktur hat. Alle diese Strukturen gehören zu verschiedenen Zuständen des Kügelchens und der Übergang zu diesem Zustand ist der sogenannte Kügelchen-Kügelchen Übergang (Abb. 2.3)

Wie bei dem Knäuel-Kügelchen Übergang gibt es hier auch einen Unterschied zwischen flexiblen und steifen Polymerketten. Für flexible Polymerketten bildet sich ein kleines festes Kügelchen, und für steife Polymerketten bildet sich, zum Beispiel, ein Torus. Das ist der Fall der DNA Kette.

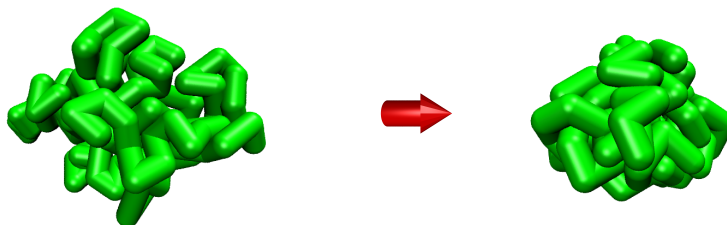


Abbildung 2.3: Darstellung des Kugelchen-Kugelchen Übergangs.

Im Falle einer Kristallisation ist dieser Kugelchen-Kugelchen Übergang ein Phasenübergang erster Ordnung. Die Analyse der Effekte endlicher Systemgröße für Übergänge der ersten Ordnung bei periodischen Randbedingungen liefert

$$T_{\tau}(V) - T_{\tau}(\infty) \sim V^{-1}$$

wobei $T_{\tau}(V)$ die Übergangstemperatur für ein System eines endlichen Volumens V ist. In unserem Fall hat man zusätzlich Korrekturen zur freien Energie des Kugelchens durch die freie Oberfläche. Das Volumen des Kugelchens ist proportional zu der Anzahl der Monomere, daß heißt $V \sim N$, und die Oberfläche skaliert wie $V^{2/3}$. Damit erhält man als führende Korrektur

$$T_{\tau}(\infty) - T_{\tau}(N) \sim N^{-1/3}.$$

Viele komplizierte Theorien und Modelle sind entwickelt worden, um Proteine besser zu studieren. Ein verbreitetes Modell gibt die chemische Struktur eines Proteins als eine Polymerkette mit zwei Arten von Monomeren wieder, hydrophobe H und hydrophile, oder polare, P . Das ist das sogenannte HP-Modell. Man sieht wiederum mit Hilfe einer Molekularfeldtheorie, daß die Polymerkette einen Knäuel-Kugelchen Übergang aufweist²². Der native Zustand eines Proteins wird angenommen durch einen Kugelchen-Kugelchen Übergang.

2.1.2 Experimente

Es gibt viele Experimente mittels Kraftmikroskopie über die Faltung und Entfaltung von DNA Ketten²³ und RNA Ketten^{24,25}. Die meisten der Experimente sind aber sehr beschränkt. Sie ziehen oder drücken die einzelne Polymerketten um ihre mechanische Eigenschaften zu untersuchen.

Der Knäuel-Kügelchen Übergang von realen synthetischen Polymerketten ist vielfältig untersucht worden. Die Möglichkeiten sind eben sehr groß, man kann verschieden Polymerketten in verschiedene Lösungen untersuchen. Die wesentlichen Methoden um die Größe der Polymerketten zu bestimmen sind Lichtstreuung oder Neutronenstreuung.

Viele Experimente sind mit Polystyrol in Cyclohexan gemacht worden. Frühere Arbeiten haben einen scharfen Knäuel-Kügelchen Übergang gezeigt^{26,27}. Aber man hat später erkannt, daß es sich um metastabile Zustände handelt, sogenannte zusammengedrückte Knäuel, aber keinen richtigen Phasenübergang^{28,29}.

Andere Untersuchungen des Knäuel-Kügelchen Übergangs von einzelnen Polymerketten von Poly(N-isopropyl acrylamide) in Wasser mit Laser Lichtstreuung haben zuerst gezeigt, daß das Kügelchen eine große Menge Wasser in sich behält, etwas das in der Medizin benutzt werden könnte. Später hat man stabile Zustände zwischen dem Knäuel und dem Kügelchen bestätigt, der zusammengedrückte Knäuel und das geschmolzene Kügelchen^{30,31}.

Der Knäuel-Kügelchen Übergang einer Poly(methyl)methacrylat Kette ist in vielen verschiedenen Lösungen untersucht worden^{32,33}. Man hat mit verschiedenen Methoden gesehen, daß unterhalb der Thetatemperatur noch eine schrittweise Zusammenziehung der Polymerketten erfolgt, bis ein Kügelchen gebildet ist^{34,35}.

Eine wichtige Anwendung der Untersuchungen für eine einzelne Polymerkette ist die Erweiterung zu vielen Polymerketten. Ein Polymer Netzwerk, oder Gel, besteht aus vielen Polymerketten, die chemisch oder physikalisch vernetzt sind. Es ist sehr elastisch und deswegen von großer Bedeutung in der Materialwissenschaft. Ein Polymer Netzwerk ist in einem guten Lösungsmittel geschwollen, weil die Polymerketten die das Netzwerk bilden, wie offene Knäuel sind. Wenn man die Temperatur absenkt oder das Lösungsmittel verschlechtert, schrumpfen die Polymerketten und das ganze Netzwerk schrumpft auch. Die Polymerketten werden unter der Thetatemperatur einen Knäuel-Kügelchen Übergang erleben und das gesamte Netzwerk wird zusammenfallen. Der Kollaps eines Polymer Netzwerks ist auch häufig untersucht worden und liefert ein weiteres Beispiel eines Knäuel-Kügelchen Übergangs.

Für ein Polymergel von Poly(N-isopropyl acrylamide) konnte man zeigen, daß es zwei Zustände hat, eine geschwollene und eine kollabierte Phase^{36,37}.

Untersuchungen einer verdünnten wässrigen Lösung mit Lichtstreuung haben eine scharfe Verkleinerung und die Bildung eines Kügelchens nachgewiesen^{38,39}.

2.1.3 Simulationen

Einige der ersten Simulationen über den Knäuel-Kügelchen Übergang waren Monte Carlo Simulationen einer Polyethylene Polymerkette. Die Ergebnisse für kürzere Polymerketten, bis $N = 64$, folgten den Vorhersagen der Molekularfeldtheorie^{40,41}. Man hat ferner Homopolymerketten mit Lennard-Jones Wechselwirkungen simuliert und daraus gefunden daß der Übergang ein Phasenübergang der zweiten Ordnung ist⁴². Man hat auch atomistische Simulationen von Poly(vinylchloride) gemacht und gefunden, daß solch ein Modell auch einen Knäuel-Kügelchen Übergang zeigt, mit einer scharfen Verkleinerung des End-zu-End Abstands und des Gyrationradius⁴³.

Auf Seite der idealen Polymerketten hat eine frühe Arbeit Monte Carlo Simulationen eines Kugel-Feder Modells in einer Umgebung des Thetapunkts durchgeführt⁴⁴. Sie haben die Vorhersagen für das Skalenverhältnis des Gyrationradius benutzt, um die Thetatemperatur des Modells zu bestimmen.

Man hat auch Monte Carlo Simulationen eines Lennard-Jones Modells in zwei und drei Dimensionen gemacht^{45,46}. Man hat in zwei Dimensionen den Exponent am Thetapunkt für den Gyrationradius der trikritischen Theorie gesehen, aber der *crossover* Exponent war näher zu dem Exponent der Molekularfeldtheorie, was damit begründet wurde, daß die Polymerketten nicht lang genug waren.

Der Knäuel-Kügelchen Übergang einer einzelnen Polymerkette in zwei und drei Dimensionen ist schon mit Monte Carlo Simulationen für das Bondfluktuationsmodell für Polymerketten bis $N = 100$ untersucht worden⁴⁷. Der gefundene Exponent ν , oberhalb und unterhalb des Thetapunkts, stimmte mit den Werten, die die Theorie von de Gennes vorgeschlagen hat, überein.

Die Messung der Korrekturen, die Duplantier berechnet hat, wäre der Beweis für die trikritische Beschreibung des Thetapunkts. Das ist leider mit Experimenten unmöglich, sie sind noch nicht präzise genug, aber die Computersimulationen können diese Korrekturen entdecken.

Simulationen mit einem *Recursive Sampling* Algorithmus für sehr lange Polymerketten, $N = 5000$, und niedrige Temperaturen in drei Dimensionen sind durchgeführt worden⁴⁸. Man hat gesehen, daß für lange Polymerketten der Übergang sehr scharf ist. Für den End-zu-End Abstand und den Gyrationradius sind die Exponenten der Molekularfeldtheorie gefunden worden, aber das Verhalten stimmt nicht mit dem von der Molekularfeld Theorie vorgesagten überein. Sogar die logarithmischen Korrekturen sind gesehen

worden, aber viel größere, als die Theorie vorhergesagt hat.

Hager und Schäfer haben nicht nur eine theoretische Untersuchung über die Korrekturen im Rahmen der Feldtheorie gemacht, sondern auch Simulationen²¹ hierzu. Sie haben herausgefunden, daß die Korrekturen der ersten und zweiten Ordnung zur Molekularfeldtheorie die gleiche Größenordnung haben, und zwar für alle Kettenlängen, die bisher in den Simulationen untersucht werden konnten. Sie haben ihre Vorhersagen mit Simulationen eines *non-reversal* Zufallspfad auf einem einfach kubischen Gitter mit dem Domb-Joice Modell geprüft. Diese Ergebnisse haben auch gezeigt, daß die heutigen Simulationen die trikritische Feldtheorie unterstützen.

Wilding, Müller und Binder haben Monte Carlo Simulationen mit dem Bondfluktuationsmodell einer Homopolymerkette, bis $N = 150$ und mit einem Kastenpotential bis zum Abstand $\sqrt{6}$ zwischen den Monomeren durchgeführt⁴⁹. Sie haben für das Modell gefunden, daß $T_\theta = 2.02 \pm 0.02$ und daß die Kettenlängenabhängigkeit der kritischen Temperaturen eines Vielketten-systems in diesem Modell der Theorie von Flory folgt.

Grassberger hat mit der *pruned-enriched* Rosenbluth Methode das Bondfluktuationsmodell, das Wilding, Müller und Binder benutzt haben⁵⁰, untersucht. Er hat für längere Polymerketten, bis $N = 600$, gefunden, daß $T_\theta = 2.10 \pm 0.01$ und daß es starke Korrekturen zur Molekularfeldtheorie gibt.

Es ist auch vorgeschlagen worden, daß der Knäuel-Kügelchen Übergang ein Übergang der ersten Ordnung ist⁵¹. Das führt zu einer dazwischen liegenden Phase, wo die Polymerketten eine verzweigte Struktur haben. Man hat mit der *Renormalization Group* Methode festgestellt daß lineare Polymerketten ein Phasendiagramm mit drei Regimen haben, ein geschwollenes lineares Knäuel, ein geschwollenes verzweigtes Knäuel und ein kompaktes Kügelchen.

Nach dem Knäuel-Kügelchen Übergang von steifen Polymerketten kann auch ein Verfestigungsübergang folgen, wobei die Segmentrichtungen geordnet sind^{52,53}.

Es gibt nicht viele Simulationen des festen Zustands des Kügelchens. Meistens existieren sie nur für kürzere Polymerketten oder für nicht sehr niedrige Temperaturen^{54,55,56}. Der Grund ist einfach zu verstehen, der ganz kompakte Zustand ist sehr schwer zu erzeugen wegen der sehr langsamen Äquilibration des Systems.

Man hat mit Monte Carlo Simulationen des Bondfluktuationsmodells dem Phasenübergang der ersten Ordnung bei der Streckung, oder Entfaltung, einer Polymerkette untersucht, die als Kügelchen unterhalb des Thetapunkts vorliegt⁵⁷. Später ist mit dem PERM Algorithmus diesen Übergang auch untersucht worden, und es wurde gefunden, daß dieser Übergang ein Phasenübergang der ersten Ordnung in drei Dimensionen ist, aber ein Pha-

senübergang der zweiten Ordnung in zwei Dimensionen⁵⁸.

Paul und Müller haben einen raffinierten Algorithmus für das Bondfluktuationsmodell vorgeschlagen, um das Problem der langsamen Äquilibration zu vermeiden⁵⁹. Jedes Monomer der Polymerkette hat eine ihm zugewiesene Koordinate in einem vierdimensionalen Raum. Sie haben das Kügelchen unterhalb des Knäuel-Kügelchen Übergangs untersucht für ziemlich lange Polymerketten, bis $N = 512$, und haben gefunden, daß das Kügelchen noch einen Phasenübergang der ersten Ordnung durchmacht, von einem flüssigen zu einem festen Zustand. Für die Übergangstemperatur im thermodynamischen Limes haben sie $T_\tau = 1.96 \pm 0.01$ gefunden, ein Wert der ganz nah unter dem damals vorgeschlagenen Thetapunkt liegt.

Monte Carlo Simulationen in vier Dimensionen sind durchgeführt worden, da dies die kritische Dimension des Knäuel-Kügelchen Übergangs ist, und man hat gefunden, daß ein Phasenübergang der ersten Ordnung den normalen Phasenübergang der zweiten Ordnung des Knäuel-Kügelchen Übergang maskiert⁶⁰.

Man hat auch mit Monte Carlo Simulationen des Bondfluktuationsmodells den Knäuel-Kügelchen Übergang für steife Polymerketten untersucht, und wie die Steifigkeit den Übergang beeinflusst. Die toroidale Struktur, die DNA Ketten einnehmen, ist gesehen worden, und man hat gefunden, daß man eine Abhängigkeit zwischen der Übergangstemperatur und der Steifigkeit am thermodynamischen Limes für unendliche Polymerketten nicht erkennen konnte⁶¹.

Monte Carlo Simulationen eines Gittermodells haben gezeigt, daß RNA drei Phasen hat⁶². Die RNA ist denaturiert und benimmt sich wie ein Knäuel für höhere Temperaturen. Es gibt einen Übergang für eine gewisse kritische Temperatur, bei der die RNA in eine geschmolzene Phase, ein Kügelchen, übergeht. Letztlich, für hinreichend niedrige Temperaturen, hat die RNA ihre native Phase.

Proteine sind sehr komplexe Polymerketten, deshalb sind Computer Simulationen sehr oft verwendet wurden, um ihre Struktur zu studieren. Man hat versucht, die Landschaft der freien Energie von Proteinen zu untersuchen. Monte Carlo Simulationen der Faltung von verschiedenen Proteinen als selbstvermeidende Zufallspfade sind durchgeführt worden und die Ergebnisse stimmen mit Experimenten überein^{63,64}.

Man hat auch mit Monte Carlo Simulationen eines HP-Modells auf einem einfach kubischen Gitters das Phasenverhalten von Proteinen untersucht, und konnte die Übergänge zwischen dem offenen Knäuel, dem Kügelchen und dem nativen Zustand erkennen^{65,66}.

2.2 Polymermushroom

Die Untersuchung des Übergangs eines Polymermushrooms in einer eingeschränkten Geometrie ist eine Erweiterung des Problems für die freie Polymerkette, eine interessante Erweiterung, weil die Einschränkung die Effekte der Volumenausschlußwechselwirkungen verstärkt. Die existierenden Arbeiten sind nicht so vielfältig wie bei der freien Polymerkette in der Lösung, aber ein paar der wichtigsten Vorhersagen und Ergebnisse werden hier kurz vorgestellt (Abb. 2.4).

2.2.1 Theorien

Das Skalenverhalten für zusammengedrückte Polymerketten in guten Lösungen ist zusammen mit der freien Polymerkette untersucht worden, aber nicht gleich sorgfältig⁶⁷. Man hat gefunden daß die Polymerkette gestreckt wird mit zunehmender Kompression, und diese Verhalten ist anders als bei der idealen Polymerkette.

Man betrachtet eine Polymerkette mit einem Polymerisationsgrad N , die zwischen zwei Wänden ist, der Abstand zwischen diesen zwei Wänden ist D . Den Gyrationradius einer Polymerkette kann man in zwei Komponenten teilen, eine Komponente parallel zu den Wänden $R_{g\parallel}$ und eine Komponente senkrecht zu den Wänden $R_{g\perp}$

$$R_g^2 = R_{g\parallel}^2 + R_{g\perp}^2$$

mit

$$R_{g\parallel}^2 = R_{gx}^2 + R_{gy}^2$$

und

$$R_{g\perp}^2 = R_{gz}^2$$

wobei R_{gi}^2 die kartesischen Komponenten des Gyrationradius sind.

Man weiß, daß für eine freie Polymerkette die Komponenten des Gyrationradius gleich groß sind

$$R_{g\parallel} \sim R_{g\perp} \sim N^\nu.$$

Wenn die Polymerkette zwischen zwei Wänden zusammen gedrückt ist, das heißt, wenn D kleiner als R_g ist, benimmt sich die Polymerkette als ob sie in eine Polymerkette von Kugeln eingeschlossen wäre, Kugeln mit einem Durchmesser D . Man findet daß

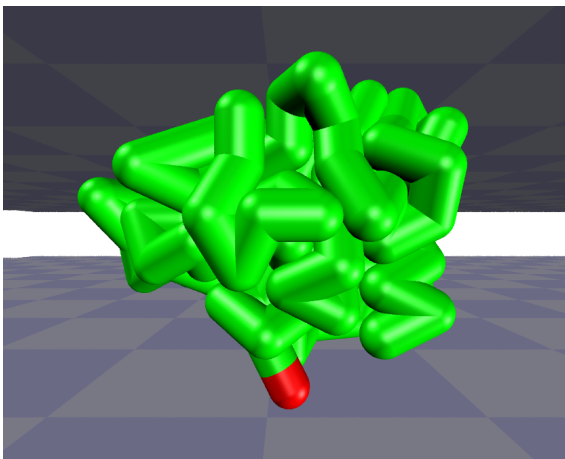
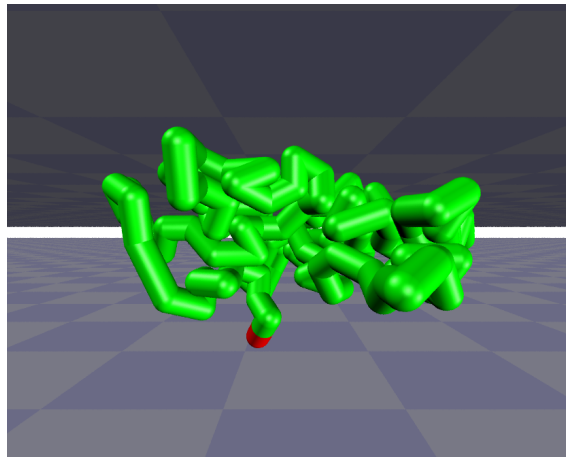
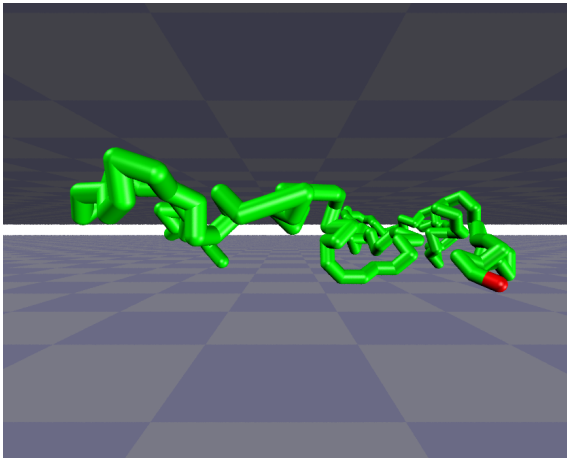


Abbildung 2.4: Darstellung des Polymermushrooms als Knäuel, flüssiges Kügelchen und festes Kügelchen.

$$D \sim n^\nu$$

wobei n die Anzahl von Monomeren in jeder Kugel ist.

Alle Monomere sind in Kugeln, deshalb fordert man daß $M = N/n$.

Man hat dann für die zusammengedrückte Polymerkette daß

$$R_{g\parallel} \sim D^{1-\nu'/\nu} N^{\nu'}$$

und

$$R_{g\perp} \sim D$$

wobei ν und ν' die universellen Exponenten für die Dimension d beziehungsweise $d - 1$ sind. Hier ist zu bemerken, daß der Effekt der Wände ist, eine Dimension zu beschränken.

Dieses Verhalten übernimmt der Polymermushroom, das heißt, daß die Polymerkette fest auf einer der zwei Wände ist, hat keinen Effekt für das Skalenverhalten.

Die *crossover scaling* Theorie versucht die drei erwarteten verschiedenen Verhalten, das heißt, oberhalb, unterhalb und am Thetapunkt, von Eigenschaften der eingeschränkten Polymerkette, wie zum Beispiel den Gyrationradius oder die Dichte, mit einem einzigen *crossover scaling* zu beschreiben⁶⁸.

2.2.2 Experimente

Wie man bei sehr verdünnten Lösungen einzelne Polymerketten untersuchen kann, kann man einzelne verankerte Polymerkette in einem verdünnten Regime untersuchen. Bei Polymerketten, die fest an einer Oberfläche verankert sind, kann man zwei verschiedene Regime, das *Mushroom Regime* und das *Brush Regime* untersuchen. Beim Mushroom Regime sind die Polymerketten weit weg von einander fest auf der Oberfläche, der Abstand zwischen den Polymerketten ist größer als der Gyrationradius. Beim Brush Regime sind die Polymerketten nah zu einander, sie wechselwirken miteinander. Viele Experimente untersuchen den Übergang zwischen diesen zwei Regimen und die Strukturen die sich unter Kompression oder in verschiedenen Lösungen bilden^{69,70}.

Es gibt nicht viele Experimente von Polymermushrooms, denn es gibt wenige Experimente von einzelnen Polymerketten. Die Techniken entwickeln sich dauernd, wie zum Beispiel die Kraftmikroskopie⁷¹, die Fluoreszenz Mikroskopie⁷² und die Röntgen-Photoelektron Spektroskopie⁷³. Es ist ein Fall,

wo die Theorien und Simulationen einen Schritt weiter sind, und sie warten mit Sehnsucht auf jedes neue Ergebnis.

2.2.3 Simulationen

In früheren Arbeiten ist eine zusammengedrückte Polymerkette in einer guten Lösung mit Monte Carlo Simulationen von selbstvermeidenden Zufallspfaden untersucht worden. Man hat gesehen, daß mit abnehmendem Abstand der Wände der Knäuel sich zuerst parallel zu den Wänden ausrichtet und den freien Platz zwischen den Wänden ausfüllt. Bei niedrigen Temperaturen beginnt der Knäuel parallel zu den Wänden zu schrumpfen, und senkrecht zu den Wänden leicht zu schwellen. Das entspricht zuerst einer Verkleinerung des End-zu-End Abstand und dann eine Vergrößerung, das heißt ein nicht monotonen Verhalten⁷⁴.

Mit Monte Carlo Simulationen eines Bondfluktuationsmodells hat man die Struktur und dynamischen Eigenschaften von gepfropften Polymerketten im Brush Regime und Polymerketten, die adsorbiert auf eine attraktive Wand sind, studiert, wobei die dichte Struktur die das Bondfluktuationsmodells erzeugen kann zu sehen ist^{75,76}.

Eine Polymerkette zwischen zwei Wänden ist auch mit Monte Carlo Simulationen eines Feder-Kugel Modells studiert worden und das Skalenverhalten im crossover zwischen zwei und drei Dimensionen untersucht⁷⁷.

Milchev, Yamakov und Binder haben den *escape transition* eines Polymermushrooms untersucht^{78,79}. Ein Polymermushroom ist zwischen zwei Platten mit einer bestimmten Größen eingeschränkt, bis für einen gewissen Abstand zwischen den Platten ein Teil des Polymermushrooms aus dem Spalt entflieht. Dies ist ein Übergang der ersten Ordnung für unendliche Polymerketten.

Monte Carlo Simulationen einer gepfropften Polymerkette in einem Schlauch haben nachgewiesen, daß der Knäuel-Kügelchen Übergang kontinuierlich ist. Die beschränkte Polymerkette hat eine Perlenkettenstruktur und es gibt einen Übergang in jeder der Kugeln, deshalb ist der Übergang unabhängig von der Kettenlänge, hängt aber vom Durchmesser des Schlauchs ab^{80,81}.

Man hat mit Monte Carlo Simulationen für ein Kugel-Feder Modell die Struktur und Verwickelungen von Polymerketten, bis $N = 50$, zwischen zwei Wänden untersucht. Man hat gesehen, für flexible und steife Polymerketten, daß der Gyrationradius als Funktion des Abstands zwischen den Wänden ein nicht monotonen Verhalten hat, wie andere für den End-zu-End Abstand gefunden haben^{82,83}.

Beschränkte Polymerketten in zwei Dimensionen sind, unterhalb und am Thetapunkt, untersucht worden, und die erwarteten Exponenten der crosso-

ver scaling Theorie sind gefunden worden⁸⁴.

Der Knäuel-Kügelchen Übergang von kürzeren selbstvermeiden Zufallspfaden, $N = 28$, ist mit der exakte Enumeration Methode zwischen zwei Wänden in zwei und drei Dimensionen studiert worden. Man hat gefunden, daß der End-zu-End Abstand ein nicht monotonen Verhalten hat. Es gibt ferner ein Maximum der Übergangstemperatur für einen besonderen Abstand zwischen den Wänden, und dieser Wert ist größer als der Wert im Volumen in zwei und drei Dimensionen⁸⁵.

Im Gegensatz dazu sind lange selbstvermeidende Zufallspfade, bis $N = 600000$, mit der PERM Methode untersucht worden, auch zwischen zwei Wänden. Man hat hier gefunden, daß die Übergangstemperatur monoton mit dem Abstand zwischen den Wänden wächst, wie für einen *dimension crossover* an einem trikritischen Punkt erwartet wird⁸⁶.

Mit Monte Carlo Simulationen für ein Feder-Kugel Modell einer Polymerkette, bis $N = 64$, zwischen zwei Wänden sind der Knäuel-Kügelchen Übergang und der Kügelchen-Kügelchen untersucht worden. Man hat gesehen, daß die Übergangstemperatur des Knäuel-Kügelchen Übergangs zu niedrigen Temperaturen geht, wenn man den Abstand zwischen den Wänden verkleinert und nach höheren Temperaturen mit der Kettenlänge geht⁸⁷.

Man hat auch die Übergänge von freien Polymerketten neben einer adsorbierenden Oberfläche untersucht, wobei ein zweidimensionaler, an der Oberfläche, und ein dreidimensionaler, im Volumen, Knäuel-Kügelchen Übergang möglich ist⁸⁸.

Eine chemisch realistische Monte Carlo Simulation von Poly(ethylene oxide) fest verankert auf einer Oberfläche hat nachgewiesen daß die Polymerketten im Mushroom Regime eine langgezogene Konfiguration haben und daß die Qualität der Lösung für die Struktur, die die Polymerkette annimmt, viel wichtiger als die Temperatur ist⁸⁹. Für die Experimente ist es leichter, mit der Qualität des Lösungsmittels zu arbeiten, als mit der Temperatur, aber in den Theorien und Simulationen ist die Temperatur der Kontrollparameter.

2.3 Problemstellung

Man konnte bisher sehen, daß trotz vieler Theorien, Experimente und Simulationen viele Fragen immer noch offen sind.

Beim Knäuel-Kügelchen Übergang ist noch nicht klar, welche Theorie die geeignete ist. Die Molekularfeld Theorie war eine gute erste Annäherung, dann hat die Trikritische Theorie eine bessere Beschreibung gegeben, aber auch eine viel kompliziertere. Man weiß noch nicht, welche physikalische Bedeutung dieser multikritische Punkt hat, außerdem findet man immer noch in

Experimenten und Simulationen Skalenverhalten der Molekularfeld Theorie. Die Experimente sind sehr begrenzt und weit weg von der Theorie. Bisher sind die einzige gute Vergleichsmöglichkeit die Simulationen. Für die Simulationen ist es schwierig, im thermodynamischen Limes eine gute Prüfung der Theorien zu geben.

Beim Kügelchen-Kügelchen Übergang ist es noch schwieriger, bisher ist er kaum untersucht worden. Man weiß nicht, ob er eine Verbindung mit dem Knäuel-Kügelchen Übergang hat und welche. Man weiß nicht, wie gut man mit Simulationen den kompakten Zustand untersuchen kann.

Man kann fast die gleiche Fragen für den Polymermushroom stellen. Es gibt eine Unklarheit für das Verhalten der Übergangstemperaturen, ob es monoton ist oder nicht.

Deshalb ist die Untersuchung der Phasenübergänge von einzelnen Polymerketten mit Computersimulationen ein lohnendes Projekt.

Kapitel 3

Verfahren

Die nächsten Abschnitte liefern eine Beschreibung des Modells und der Simulationsmethode, mit der wir unsere Polymerketten untersucht haben.

3.1 Monte Carlo Computersimulationen

In einer Monte Carlo Simulation versucht man die Statistische Mechanik eines Modells numerisch zu erforschen. Man versucht, einen Bereich des Phasenraums zu studieren, um bestimmte Eigenschaften des Modells abzuschätzen. Die Änderung der Konfiguration des Modells erfolgt nicht deterministisch, sondern in einer zufälligen Art, welche von einer Menge von Zufallszahlen abhängt, die während der Simulation erzeugt werden. Viele verschiedene Probleme können so behandelt werden². Die Genauigkeit einer Monte Carlo Simulation hängt von der Gründlichkeit ab mit der der Phasenraum abgedeckt wird.

Der Phasenraum ist ein hochdimensionaler Raum wo jeder Punkt des Raumes ein Mikrozustand eines Systems ist. Die Freiheitsgrade aller Teilchen bestimmen den Mikrozustand. Mittelwerte von Observablen können bestimmt werden, wenn man eine große Zahl von Systemen betrachtet, die zu gleichen Werten von makroskopischen Parametern gehören. Diese Klassen von Systemen werden *Ensemble* genannt. Im kanonischen Ensemble sind die Anzahl der Teilchen, das Volumen und die Temperatur festgesetzt. Im mikrokanonischen Ensemble sind die Anzahl der Teilchen, das Volumen und die Energie konstant gehalten.

Die Statistische Mechanik des Gleichgewichts will thermische Mittelwerte von Vielteilchensystemen berechnen. Monte Carlo Simulationen berücksichtigen die statistischen Fluktuationen und ihre Wirkung in solchen Systemen.

3.2 Bondfluktuationsmodell

Das dreidimensionale Bondfluktuationsmodell hat seit vielen Jahren einen guten Ruf. Die Beschreibung ist nicht so flexibel wie ein kontinuierliches Modell aber flexibler als ein gewöhnliches Gittermodell, wo die Flexibilität der Polymerkette vom unterliegenden Gitter gegeben ist. Für Gittermodelle gilt, daß je feiner das Gitter ist, desto besser die Näherung ist, und das Bondfluktuationsmodell erzeugt eine flexible Polymerkette auf einem einfach kubischen Gitter⁹⁰.

Eine Wiederholungseinheit, oder Monomer, steht in dem Modell für eine Gruppe von Atomen der realen Polymerkette. Die Bindung auf dem Gitter steht für den Vektor, der die Schwerpunkte dieser Gruppen verbindet. Ihre Länge und Richtung werden schwanken. Das Monomer ist definiert als Einheitszelle auf einem einfach kubischen Gitter, sodaß es acht Gitterknoten belegt.

Der Vorteil des Modells ist, daß man auf dem Gitter die Volumenausschlusswechselwirkung zwischen den Monomeren berücksichtigen kann, wenn einfach nur eine einzelne Belegung jedes Gitterknotens gestattet ist.

Um einen schnellen Algorithmus einzuführen, kann man die Menge der möglichen Bindungen begrenzen, um die Kettenkonnektivität zu erhalten, solange man mit jeder Bewegung in dieser Menge bleibt. Die Menge ist $[2,0,0]$, $[2,1,0]$, $[2,1,1]$, $[2,2,1]$, $[3,0,0]$, $[3,1,0]$. Die sind die grundlegenden Klassen von Bindungsvektoren, wobei die eckigen Klammern die Äquivalenzklasse aller Vektoren bedeuten, die mit einfachen Gittersymmetrieoperationen generiert werden können.

Die Monomere werden durch Bindungsvektoren verbunden, deren Länge zwischen 2 und $\sqrt{10}$ variieren darf. Die kleinste Länge garantiert die lokale Selbstvermeidung der Polymerketten, während die größte garantiert, daß die Polymerkette im Laufe ihrer Bewegungen auf dem Gitter sich nicht durchkreuzen und Verschlaufungen dadurch grundsätzlich möglich sind.

Es gibt 108 mögliche Bindungen, 5 verschiedene Bindungslängen und zwischen zwei aufeinander folgenden Bindungen sind 87 verschiedene Bindungswinkel möglich. Damit erzeugt dieses Modell eine sehr flexible Polymerkette, wo das unterliegende Gitter keine wesentliche Einschränkung darstellt (Abb. 3.1). Die vielen möglichen Bindungslängen, Bindungswinkel und deren Schwankungen schaffen ein realistisches Modell einer Polymerkette.

Eine Bewegung wird nur ausgeführt wenn eine Zufallszahl kleiner als die Übergangsrate ist, die zu dem durch die Bewegung verursachten Energieunterschied gehört. Als Übergangsrate können, zum Beispiel, Metropolis oder Wang-Landau Übergangsraten verwendet werden.

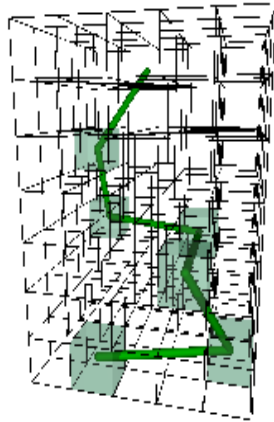


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Bondfluktuationsmodells mit dem unterliegenden Gitter.

3.3 Simulationstechnik

Das Bondfluktuationsmodell läßt die Bindungsvektoren zwischen den Monomeren schwanken. Diese Schwankungen oder Hüpfbewegungen sind die ursprünglichen Bewegungen des Modells, sie sichern ein lokales Gleichgewicht. Um die Polymerkette schnell und effizient zu relaxieren führen wir noch zwei Arten von Bewegungen ein, die Reptationsbewegung und eine Pivotbewegung, diese Bewegungen sichern ein globales Gleichgewicht. Die Bewegungen sind lange bekannt. Die Reptationsbewegung ist eingeführt worden um Polymerschmelzen zu relaxieren^{91,92}, und die Pivotbewegung um schnell große Teile der Polymerketten zu relaxieren^{93,94}, da sie besonders auf großskalige Eigenschaften wirkt.

Die Simulationen versuchen zehn Mal eine Reptationsbewegung und zehn Mal eine Pivotbewegung für jeden Monte Carlo Schritt. Ein Monte Carlo Schritt (MCS) beinhaltet N Versuche ein Monomer der Polymerkette bei der Polymerkettenlänge N zu bewegen.

3.3.1 Hüpfbewegung

Ein Monomer der Polymerkette wird zufällig ausgewählt und in eine beliebige Gitterrichtung bewegt, falls die Übergangswahrscheinlichkeit dies zuläßt, die benachbarten Gitterplätze in Richtung des Sprungs frei sind und die neuen Bindungsvektoren in die aufgezählten Klassen fallen. Die richtige Relaxation der Polymerkette wird durch die Bedingungen bestimmt, daß die Monome-

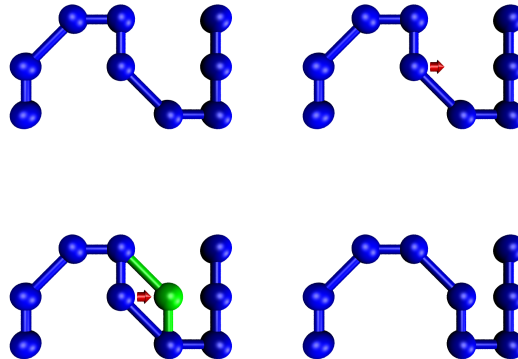


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Hüpfbewegung.

re sich selbst vermeiden, und, daß die Polymerketten sich nicht schneiden dürfen. Die Bindungsmenge ist so ausgewählt daß keine Bindung durch eine andere Bindung durch sukzessive Monomersprünge hindurchhangeln kann, das heißt, die Kettenkonnektivität ist erhalten (Abb. 3.2).

3.3.2 Reptationsbewegung

Ein Monomer eines Endes der Polymerkette wird ausgewählt, abgeschnitten und an das andere Ende geklebt, falls die Übergangswahrscheinlichkeit dies zuläßt, die benachbarten Gitterplätze frei sind und die neuen Bindungsvektoren erlaubt sind (Abb. 3.3).

Hier ist zu bemerken, daß die Bewegung nur für die freie Polymerkette benutzt wird und nicht für den Polymermushroom. Das hat den folgenden Grund. Wenn man das freie Ende des Polymermushrooms schneidet und das andere feste Ende ersetzen muß, wird die ganze Polymerkette nach oben geschoben und da muß man berücksichtigen, daß die Polymerkette die obere Wand nicht durchdringt. Wenn man das feste Ende des Polymermushrooms schneidet und am freien Ende ankleben muß, wird die ganze Polymerkette nach unten geschoben und da muß man berücksichtigen, daß die Polymerkette die untere Wand nicht durchdringt. Diese beiden Bewegungen haben a priori ungleiche Wahrscheinlichkeiten, und das betrifft die Detaillierte Bilanz und die Konfigurationsmöglichkeiten. Das hat die unangenehme Konsequenz, daß die Konfigurationen des Polymermushrooms, die mit der Reptationsbewegung erzeugt werden, eine langgezogene Struktur haben und nicht die übliche typische Knäuel oder Kügelchen Struktur.

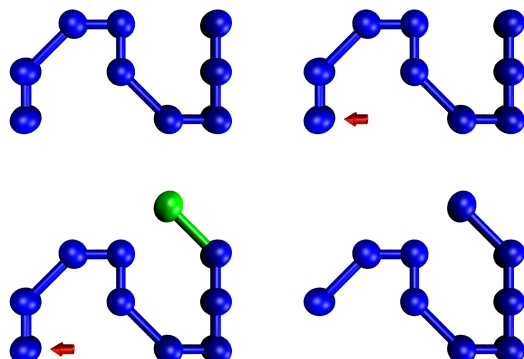


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Reptationsbewegung.

3.3.3 Pivotbewegung

Ein Monomer innerhalb der Polymerkette wird ausgewählt und eine Drehung ausgehend von diesem Monomer auch. Die Bewegung wird angenommen wenn die Übergangswahrscheinlichkeit dies zuläßt und die Volumenausschlußbedingung erfüllt ist. Da werden die nachfolgenden Monomeren bis zum Kettenende gemäß der nun gültigen Bindungsvektoren verdreht (Abb. 3.4).

Die Pivotbewegung hat sich als sehr nützlich erwiesen, denn sie kann schnell sehr unterschiedliche Konfigurationen erzeugen. Falls eine "gelähmte" Konfiguration des Kugelchens vorliegt, wobei kaum ein Monomer sich noch bewegt, kann die Pivotbewegung schnell neue und verschiedene Konfigurationen erzeugen, die als Startpunkt für neue Konfigurationen des Kugelchens dienen. In der Simulation bewegt man sich auf verschiedenen Wegen vom Knäuel zum Kugelchen und umgekehrt.

Die angewandte Pivotbewegung ist nicht die übliche, sondern eine angepasste zweidimensionale Drehung. Diese besondere Pivotbewegung ist für einen Polymermushroom gedacht. Der wird in eine eingeschränkte Geometrie gesetzt, das heißt, zwischen zwei Wänden und der Abstand zwischen den Wänden wird geändert. Man braucht dann eine schnellere Relaxation parallel zu den Wänden wobei die Pivotbewegung am geeignetsten ist. Aber es gibt das Problem, daß die üblichen Pivotbewegungen durch die Wände dringen, weshalb die Pivotbewegung zu einer zweidimensionalen Drehung geändert wurde, wobei die Richtung senkrecht zu den Wänden nicht geändert wird. Diese Pivotbewegung darf für die freie Polymerkette auch benutzt werden,

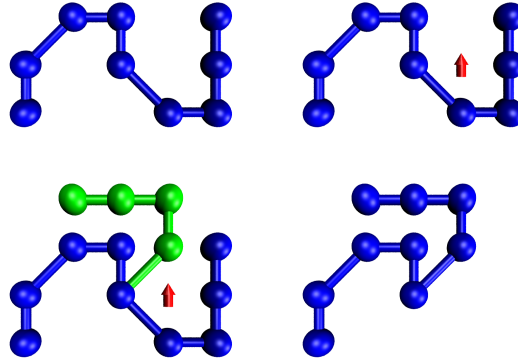


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Pivotbewegung.

denn es gibt keine Verletzung der Detaillierten Bilanz.

Diese Pivotbewegung erzeugt Überschneidungen, deshalb ist der Konfigurationsraum etwas größer. Mehr Konfigurationen sind möglich, aber mit einer geringen Wahrscheinlichkeit, sodaß der Konfigurationsraum leicht geändert ist. Wir nehmen dies im Kauf, weil wir die effiziente Relaxation behalten wollen und nicht an der Dynamik des Modells interessiert sind. Die Simulation bleibt ergodisch weil sowohl die Pivotbewegung als auch die Reptationsbewegung die Überkreuzungen wieder auflösen können.

3.4 Hamiltonfunktion

Um die Phasenübergänge zu studieren, untersucht man eine einzelne Homopolymerkette, das ist eine Polymerkette, in der alle Monomere gleich sind und bei der die gleiche Wechselwirkung zwischen allen Monomeren wirkt.

Die Hamiltonfunktion des Systems ist

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\epsilon \sum_i \sum_{i \neq j} H(\sqrt{6} - r_{ij}) = -\epsilon n N$$

wobei H die Heavyside-Funktion ist, N die Anzahl der Monomere der Polymerkette ist, n die Anzahl der Nachbarn pro Monomer ist und ϵ die Stärke der Wechselwirkung ist.

Es gibt eine attraktive Wechselwirkung zwischen allen Monomeren, die einen Abstand kleiner $\sqrt{6}$ haben. Diese Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist also durch ein kastenförmiges Potential gegeben. Die Reichweite $\sqrt{6}$

ist die erste Nachbarschaftsschale in einer typischen Schmelzenkonfiguration des Bondfluktuationsmodells.

Der Grundzustand unseres System ist unbekannt. In einer dichten Schmelze ohne Oberfläche dieses Modells hat jedes Monomer 12 Nachbarn, die Energie dieses Grundzustands ist $-6N$, wobei $n = 6$ ist. Für das Modell unter Betrachtung ist dieser Wert ein unerreichbarer Idealwert, denn wir haben eine Oberfläche und man weiß nicht, wie dicht das Modell werden kann. In unserem Kettenlängenbereich wird der Grundzustand zwischen $-4N$ und $-5N$ sein.

Die Stärke der Wechselwirkung ist auf $\epsilon = 1$ für das betrachtete System gesetzt. Dieser Wert hat keine besondere Bedeutung.

3.5 Hierarchischer Algorithmus

Der Vorteil des Bondfluktuationsmodells ist die einfache Art, die Volumenausschlußwechselwirkung zwischen den Monomeren zu überprüfen. Man schaut nur, ob ein Gitterplatz belegt ist oder nicht. Diese Prüfung skaliert wie $\mathcal{O}(N^2)$ pro Monte Carlo Schritt. Der Nachteil ist, daß man ein Gitter braucht. Um kürzere Polymerketten zu simulieren funktioniert es sehr gut, aber wenn man einzelne längere Polymerketten simulieren will, braucht man das entsprechende große Gitter, das heißt, man braucht viel Rechenspeicher für wenig Information, nämlich, die wenigen belegte Gitterplätze. Das macht den Algorithmus ineffizient. Der einfachste Algorithmus ohne Gitter ist der, bei dem man den Abstand zwischen jedem Paar von Monomeren berechnet. Dieser skaliert wie $\mathcal{O}(N^3)$ pro Monte Carlo Schritt, und das ist noch ineffizienter. Ein raffinierter Algorithmus, der eine Nachbarschaftsliste benutzt ist effizienter, aber man muß diese Liste oft erneuern. Die Erneuerung der Liste skaliert nochmal wie $\mathcal{O}(N^3)$ pro Monte Carlo Schritt, und je öfter die Liste erneuert werden muß, desto ineffizienter ist dieser Algorithmus. Deshalb ist die Suche nach einem effizienten und einfachen Algorithmus angebracht. Andererseits besteht für das System unter Betrachtung auch das Problem, daß man ferner wissen muß wie viele Nachbarn jedes Monomer hat. Das sollte ein neuen Algorithmus mitliefern.

Eine effiziente Methode, um die Wechselwirkungsenergie einer Polymerkette zu bestimmen ist der Hierarchische Algorithmus⁹⁵. Die Methode bestimmt Überlapp und Kontakte zwischen Monomerpaaren. Die Suche benutzt eine Hierarchie von Kugeln, die Segmente der Polymerkette einschließen. Die Kugeln schließen auf jeder Ebene der Hierarchie immer kleinere Polymersegmente ein (Abb. 3.5).

Eine Ebene der Hierarchie teilt eine N Monomere lange Polymerkette in

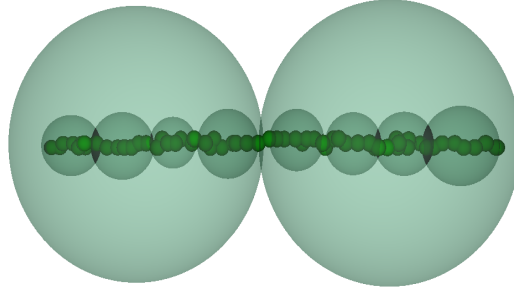


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Hierarchie von Kugeln, die eine Polymerkette einschließen.

N/M Segmente, jedes M Monomere lang. Jedes Segment ist in eine Kugel eingeschlossen. Das Zentrum der Kugel ist der Schwerpunkt des Segmentes und der Radius ist der Abstand zwischen dem Zentrum der Kugel und dem am weitesten vom Zentrum entfernten Monomer innerhalb des Segments.

Die Hierarchie hat k Teilungen der Polymerkette in Segmente mit Länge M_1, M_2, \dots, M_k ; wo $M_j < M_{j+1}$ für alle j , und $M_j = 2^j$. Der Algorithmus skaliert wie $\mathcal{O}(N \log N)$.

Radius und Zentrum der Kugeln sind definiert als

$$\vec{P}_j = \frac{\sum_i \vec{r}_i}{M_j}; \quad R_j = \text{Max}|\vec{P}_j - r_i|$$

wobei \vec{P}_j der Schwerpunkt ist, R_j der Radius ist und \vec{r}_i die Monomerkordinaten sind.

Die höchste Ebene der Hierarchie hängt von der Kettenlänge ab. Die niedrigste Ebene der Hierarchie sind immer die Monomere selbst. Der Algorithmus durchsucht die Überschneidungen von Kugeln, von der höchsten zu der niedrigsten Ebene der Hierarchie. Nach Erzeugung einer neuen Konfiguration, gleichgültig mit welcher Bewegung, Hüpfen, Reptation oder Pivot, muß man die Radien und Zentren neu berechnen.

Zuerst muß man prüfen, daß kein Monomer mit einem anderen überlappt. Um dies zu prüfen, vergleicht man den Abstand zwischen den Zentren von jedem Paar der größten Kugeln mit der Summe ihrer Radien. Wenn der Abstand zwischen den Zentren kleiner als die Summe der Radien ist, dann

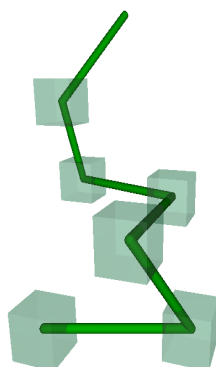


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Bondfluktationsmodells ohne ein unterliegendes Gitter.

ist es möglich, daß eine Überschneidung in der Polymerkette innerhalb dieser Kugeln auftritt.

Danach werden nur alle Paare von Kugeln innerhalb von zwei überlappenden größeren Kugeln in der nächsten Ebene der Hierarchie in der gleichen Form geprüft. Dieses Verfahren wird wiederholt, bis die niedrigste Ebene der Hierarchie erreicht ist, die Monomere selbst. Wenn es da noch eine Überschneidung gibt, muß die neue Konfiguration abgelehnt werden. Wenn es keine Überschneidung gibt, gleichgültig in welcher Ebene der Hierarchie, kann man die niedrigeren Ebenen überspringen, weil es dann keine Überschneidung in diesen Ebenen geben kann.

Im ursprünglichen Algorithmus waren die Kontakte nach der Bestimmung der Überschneidung zu bestimmen. Man kann das aber gleichzeitig machen. Man bestimmt die Anzahl von Monomerpaaren die Nachbarn sind. Das wird wie für die Bestimmung der Überschneidungen gemacht, man vergleicht jetzt aber den Abstand zwischen den Zentren minus einer Konstante, die für das betrachtete System $\sqrt{6}$ ist, und die Summe der Radien.

Die neue Simulation mit dem Bondfluktationsmodell aber ohne unterliegendes Gitter ist sehr schnell und effektiv, das Gitter ist nicht mehr nötig, das heißt, man spart viel Rechenpeicher, aber die Gitterstruktur des Bondfluktationsmodells ist erhalten, mit allen seinen Eigenschaften, wie die Monomereinheit und allen seinen Bindungsvektoren (Abb. 3.6).

In der Simulation mit dem neuen Algorithmus skaliert die Prüfung ob die Überlapp auftritt wie $\mathcal{O}(N)$, deshalb skaliert die CPU Zeit pro Monte Carlo Schritt als $\mathcal{O}(N^2)$. Wir konnten die erwarteten logarithmischen Korrekturen

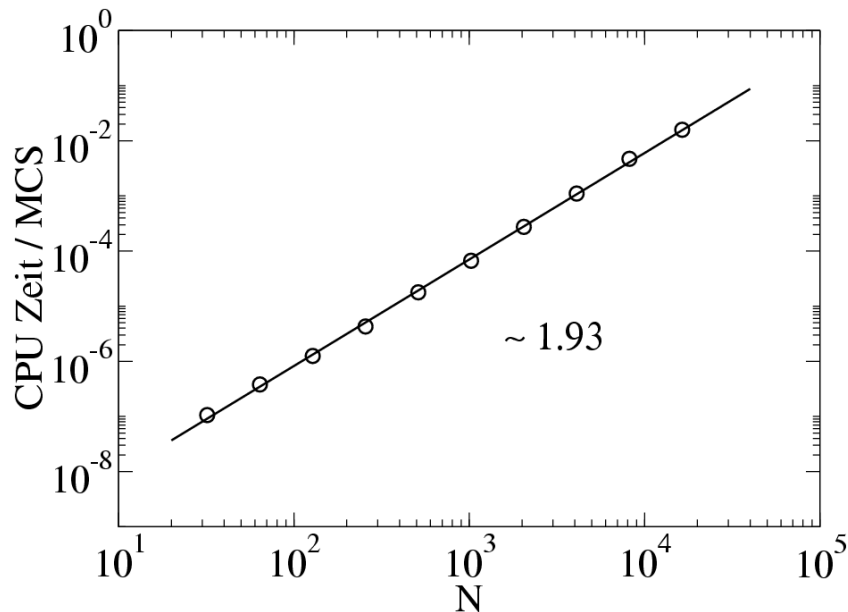


Abbildung 3.7: Effizienz des hierarchischen Algorithmus.

nicht bestimmen (Abb. 3.7).

3.6 Wang-Landau Algorithmus

Übliche Monte Carlo Methoden erzeugen eine kanonische Verteilung für eine gegebene Temperatur, $g(E)e^{-E/k_B T}$. Dieser neue Algorithmus schätzt die Zustandsdichte $g(E)$ durch einen Zufallspfad im Konfigurationsraum ab, der ein flaches Histogramm im Energieraum erzeugt. Man führt verschiedene Simulationen durch, jede in einem verschiedenen Energiebereich, dann können die Stücke der Zustandsdichte vereinigt werden und benutzt werden um thermodynamische Größen zu berechnen bei beliebiger Temperatur^{96,97}.

Wenn man einen Zufallspfad im Energieraum mit einer Wahrscheinlichkeit umgekehrt proportional zur Zustandsdichte $1/g(E)$ hat, dann erzeugt man ein flaches Histogramm für die Energieverteilung. Man kann das erfüllen mit der systematische Änderung der geschätzten Zustandsdichte, um ein flaches Histogramm im erlaubten Energiebereich zu erzeugen. Man erreicht damit gleichzeitig, daß die Zustandsdichte zum richtigen Wert konvergiert.

Am Anfang der Simulation ist die Zustandsdichte unbekannt, man setzt einfach die Werte der Zustandsdichte $g(E)$ für alle Energien gleich zu $g(E) = 1$. Man fängt mit der Simulation an und bewegt die Monomere. Die Über-

gangswahrscheinlichkeit von einer Energie zur anderen ist

$$p(E_1 \rightarrow E_2) = p_{12} = \text{Min}[g(E_1)/g(E_2), 1]$$

wobei E_1 und E_2 die Energien vor beziehungsweise nach der Bewegung sind. Das ist die Wahrscheinlichkeit, eine Konfiguration zu ändern.

Jedes Mal wenn eine Energie E besucht wird, ändert man die entsprechende Zustandsdichte um einen Faktor $+f$, wobei $f > 1$ ist, und das Besuchshistogramm um $+1$. Der erste Abänderungsfaktor ist $f = e^1$; so ein großer Abänderungsfaktor erlaubt der Simulation alle möglichen Energien sehr schnell zu erreichen. Man macht so weiter bis das Besuchshistogramm flach ist. Zu diesem Zeitpunkt, ist der Logarithmus der Zustandsdichte zu seinem richtigen Wert konvergiert mit einer Genauigkeit proportional zu $\ln f$. Man ändert den Abänderungsfaktor zu einem kleineren, gemäß $f_{n+1} = \sqrt{f_n}$ und man setzt das Besuchshistogramm $H(E) = 0$. Man fängt mit der Simulation wieder an, mit dem neuen f , bis das Histogramm wiederum flach ist. Die Anzahl der Monte Carlo Schritte, die man für jedes f braucht, wächst, je kleiner f ist. Man hält die Simulation an, wenn f klein genug ist. Die Genauigkeit der Zustanddichte ist von f somit bestimmt.

Wir haben in der Simulationen das kleinste f als f_{20} gesetzt, das heißt, die Simulationen laufen zwanzig Mal, um den richtigen Wert der Zustanddichte zu erzeugen. Das entspricht einer Ungenauigkeit von $\ln f_{20} = 1/2^{20} \sim 10^{-6}$. Ein flaches Histogramm in unseren Simulationen bedeutet, daß das Histogramm $H(E)$ für alle E nicht kleiner als 80 % des Mittelwerts $\langle H(E) \rangle$ ist.

Die Simulation erzeugt eine relative Zustandsdichte. Man kann die absoluten Werte nicht berechnen wenn die Zustandsdichte nicht für mindestens einen Wert der Energie exakt bekannt ist. Wir haben $g(1) = 1$ festgesetzt, um die Ergebnisse von verschiedenen Parametern zu vergleichen.

Der Algorithmus erfüllt nicht die detaillierte Bilanz, weil die Zustandsdichte ständig geändert wird. Nach vielen Läufen konvergiert sie zu ihrem richtigen Wert, wenn f sich zu 1 nähert. Wir haben

$$\frac{1}{g(E_1)}p(E_1 \rightarrow E_2) = \frac{1}{g(E_2)}p(E_2 \rightarrow E_1)$$

wobei $g(E_1)$ die Wahrscheinlichkeit der Energie E_1 ist und $p(E_1 \rightarrow E_2)$ die Übergangswahrscheinlichkeit von der Energie E_1 zur Energie E_2 für den Zufallspfad ist. Damit können wir sagen, daß die detaillierte Bilanz mit einer Genauigkeit proportional zu $\ln f$ erfüllt ist.

Der Algorithmus erlaubt es, thermodynamische Größen aus der geschätzten Zustandsdichte zu berechnen.

Die allgemeine Form der Zustandssumme für ein klassisches System im kanonischen Ensemble ist

$$Z = \sum_{\text{alle Zustände}} e^{-\mathcal{H}/k_B T} = \sum_E g(E) e^{-\beta E}$$

wo \mathcal{H} der Hamiltonfunktion des Systems ist, k_B die Boltzmann Konstante ist und T die Temperatur ist. Hier ist zu bemerken daß die Summe über alle möglichen Zustände des Systems zu erstrecken ist.

Die Zustandssumme ist der Hauptbestandteil der Statistischen Mechanik. Sie hat vollständige thermodynamische Information über ein betrachtetes System. Sie hängt von der Systemgröße ab und von der Anzahl der Freiheitsgrade der Teilchen. Nur für einige Fälle kann die Zustandssumme analytisch bestimmt werden, zum Beispiel, wenn die Anzahl der Teilchen klein ist oder wenn die Wechselwirkung zwischen den Teilchen einfach ist. Im Allgemeinen kann sie nicht genau bestimmt werden, aber sie kann, wie bei dem Wang-Landau Algorithmus, in einer Computersimulation geschätzt werden.

Die kanonische Wahrscheinlichkeit jedes Zustands i des Systems ist gegeben als

$$P(i) = e^{-E(i)/k_B T} / Z$$

wobei $E(i)$ die Energie des Zustands i ist.

Es gibt eine direkte Beziehung zwischen der kanonische Zustandssumme und thermodynamischen Größen.

Die freie Energie des Systems kann bestimmt werden⁹⁸ als

$$F = -k_B T \ln Z$$

Diese Gleichung erzeugt die Verbindung zwischen Statistischer Mechanik und Thermodynamik.

Alle anderen thermodynamischen Größen können durch Differenzieren der freien Energie bestimmt werden.

Die innere Energie kann erhalten werden als

$$U = -T^2 \partial(F/T) / \partial T$$

Die Entropie ist definiert in der statistischen Mechanik als

$$S = -k_B T \ln P$$

oder sie kann bestimmt werden als

$$S = \partial F / \partial T |_{V,N}$$

Die spezifische Wärme ist

$$C = \partial U / \partial T |_V$$

Aus der Zustandsdichte, die der Algorithmus erzeugt, kann man berechnen

$$F(T) = -k_B T \ln \left(\sum_E g(E) e^{-\beta E} \right)$$

$$U(T) = \langle E \rangle_T = \frac{\sum_E E g(E) e^{-\beta E}}{\sum_E g(E) e^{-\beta E}}$$

$$S(T) = \frac{U(T) - F(T)}{T}$$

$$C(T) = \frac{\langle E^2 \rangle_T - \langle E \rangle_T^2}{T^2}$$

Diese Ausdrücke gelten für die richtige Zustandsdichte, aber die Zustandsdichte, die der Algorithmus erzeugt, ist

$$\ln g(E)_{WL} = \ln g(E) + c$$

wobei $\ln g(E)_{WL}$ die geschätzte Zustandsdichte des Wang-Landau Algorithmus ist, $\ln g(E)$ die richtige Zustandsdichte ist und c eine unbekannte Konstante ist.

Man hat dann in Wirklichkeit

$$F(T) = F(T)_{WL} + cT$$

$$U(T) = U(T)_{WL}$$

$$S(T) = S(T)_{WL} - c$$

$$C(T) = C(T)_{WL}$$

Man kann also alle wichtigen thermodynamischen Größen, aus der geschätzten Zustandsdichte berechnen. Die freie Energie und die Entropie sind bei normalen Monte Carlo Simulationen nicht direkt zur Verfügung. Man kann

die Konstante c nicht bestimmen, weil man nicht weiß, wie die Entartung des Grundzustands ist. Wir haben angenommen, daß $S(0) = 0$, aber nur um Bilder zu erstellen.

Da man Informationen für alle Temperaturen gleichzeitig erhält, kann man die thermodynamischen Größen über Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung hinweg bestimmen.

Hier kann man anschließen daß ein System im Gleichgewicht einen Phasenübergang zwischen einem ungeordneten Zustand und einem geordneten Zustand erfahren kann. Fast alle Übergänge haben einen Ordnungsparameter, also eine Eigenschaft des Systems welche ungleich Null ist in der geordneten Phase aber Null in der ungeordneten Phase. Wenn die ersten Ableitungen der freien Energie bei der Übergangstemperatur diskontinuierlich sind, ist der Übergang ein Übergang der ersten Ordnung. Wenn die ersten Ableitungen kontinuierlich sind, aber eine Singularität in der zweiten Ableitung der freien Energie auftritt, ist der Übergang ein Übergang der zweiten Ordnung.

Mit Monte Carlo Simulationen versucht man, die Statistische Mechanik eines Systems zu untersuchen, insbesondere die thermodynamischen Mittelwerte einer Observable⁹⁹. Man kann die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Observablen berechnen als

$$\langle A(T) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i A(i) e^{-\beta E(i)}$$

wobei $A(i)$ und $E(i)$ die thermodynamische Observable beziehungsweise die Energie des Zustands i sind.

Wenn man die Zustandsdichte zur Verfügung hat, kann man die Mittelwerte der Observablen berechnen als

$$\langle A(T) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_E g(E) \langle A(E) \rangle e^{-\beta E}$$

mit

$$\langle A(E) \rangle = \frac{1}{g(E)} \sum_E A(E) \simeq \frac{1}{H(E)} \sum_E A(E)$$

In der Praxis benutzt man die richtige Zustandsdichte, die von den Simulationen erzeugt ist, um noch einmal eine Monte Carlo Simulation mit dem Wang-Landau Algorithmus durchzuführen, aber diesmal berechnet man die thermodynamischen Observablen. Es ist wie eine übliche Monte Carlo Simulation mit dem Metropolis Algorithmus, aber diesmal mit den Wang-Landau Übergangsraten. Die Ergebnisse für die thermodynamischen Mittelwerte sind die gleichen (Abb. 3.8).

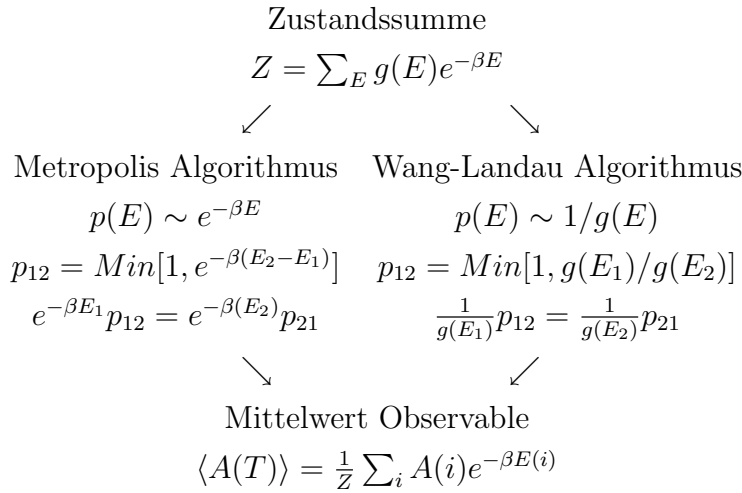


Abbildung 3.8: Vergleich des Metropolis und des Wang-Landau Algorithmus.

Die Konvergenz des Algorithmus ist schon analytisch nachgewiesen¹⁰⁰. Man hat auch festgestellt, daß die Fluktuation des Histogramms einen statistischen Fehler verursacht, der proportional zu $1/\sqrt{\ln f}$ ist. Die Korrelationen zwischen benachbarten Werten im Histogramm führen einen systematischen Fehler ein, welcher klein ist bei einem kleinen Abänderungsfaktor f . Um diesen systematischen Fehler zu überwinden, sollte man eine Extrapolation zu $f = 1$ machen, oder eine übliche Simulation mit $f = 1$ durchführen, um die Zustandsdichte zu prüfen. Die letzten Läufe, die mit einem extrem kleinen $\ln f$ durchgeführt wurden, entsprechen der gewünschten Prüfung.

Der Wang-Landau Algorithmus besucht mögliche Konfigurationen des Systems mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zu $1/g(E)$. Bei einer standard Monte Carlo Simulation wird bei abgelehnten Bewegungen der alte Zustand noch einmal gezählt, was für den Wang-Landau Algorithmus bedeutet, daß man die Zustandsdichte und das Besuchshistogramm der alten Energie erhöht. Dieses Verfahren verursacht manchmal ein Ungleichgewicht im Besuchshistogramm, wenn ein neuer Zustand nicht gleich angenommen wird. Das Ungleichgewicht wird später überwunden, aber nach einer gewissen Zeit, die sehr schwer zu schätzen ist.

Wir haben den Wang-Landau Algorithmus geändert und nur für angenommene Bewegungen Zustandsdichte und Besuchshistogramm der neuen Energie erhöht. Das verhindert das Ungleichgewicht im Besuchshistogramm und der entsprechenden Zustandsdichte.

Vielleicht ist es einfacher zu verstehen, wenn man den Pseudocode der Algorithmen vergleicht (Abb. 3.9). Man sieht, daß der neue Algorithmus ei-

Originaler Algorithmus	Neuer Algorithmus
$g(E) = 1, \forall E$	$g(E) = 1, \forall E$
$f_0 = e^1$	$f_0 = e^1$
do iteration	do iteration
$H(E) = 0, \forall E$	$H(E) = 0, \forall E$
$f_{n+1} = \sqrt{f_n}$	$f_{n+1} = \sqrt{f_n}$
do MC move while	do MC move while
if $(\ln g_{old} - \ln g_{new}) \geq r$ then	if $(\ln g_{old} - \ln g_{new}) \geq r$ then
$\ln g(E_{new}) = \ln g(E_{new}) + \ln f_n$	$\ln g(E_{new}) = \ln g(E_{new}) + \ln f_n$
$H(E_{new}) = H(E_{new}) + 1$	$H(E_{new}) = H(E_{new}) + 1$
else	.
$\ln g(E_{old}) = \ln g(E_{old}) + \ln f_n$.
$H(E_{old}) = H(E_{old}) + 1$.
end if	end if
if $H(E) \geq 0.8 \langle H(E) \rangle, \forall E$ exit	if $H(E) \geq 0.8 \langle H(E) \rangle, \forall E$ exit
end do	end do
end do	end do

Abbildung 3.9: Vergleich des originalen und neuen Wang-Landau Algorithmus in Pseudocode.

gentlich eine Vereinfachung ist. Der Teil, der bei abgelehnten Bewegungen die Zustandsdichte und das Besuchshistogramm der alten Energie erhöht, ist gestrichen worden. Diese Änderung des Algorithmus ist erlaubt, da Wang-Landau keine Markovketten Monte Carlo Simulation ist. Der Rest des Algorithmus bleibt unverändert.

Die zwei Algorithmen sind verglichen worden, mit verschiedenen Anfangskonfigurationen und für verschiedene Energiebereiche, und wir haben gefunden daß die Ergebnisse für die Zustandsdichte gleich sind. Wir haben auch die Zeit verglichen, die die zwei Algorithmen brauchen, um zu konvergieren, und gefunden, daß der neuer Algorithmus viel schneller konvergiert als der originale Algorithmus für die freie Polymerkette, aber langsamer für den Polymermushroom.

Kapitel 4

Freie Polymerkette

Am Anfang der Arbeit haben wir uns mit den Phasenübergängen einer freien Polymerkette beschäftigt. Unser Modell wird seit langem verwendet, so daß wir einige unserer Ergebnisse mit denen anderer Simulationen vergleichen konnten. So haben wir auch unser neues Simulationsprogramm geprüft.

Wir haben eine freie, einzelne Homopolymerkette mit dem Bondfluktuationsmodell, wie es schon beschrieben wurde studiert. Die Polymerkette hat N Monomere, wobei wir für verschiedene Kettenlängen simuliert haben, von einer kurzen Polymerkette bis zu einer ziemlich langen Polymerkette ($N = 32, 64, 128, 256, 512$).

Wir verwenden die Volumenausschlußwechselwirkung zwischen den Monomeren und auch ein anziehendes kastenförmiges Potential. Alle drei Arten der Bewegungen die eingeführt wurden, das heißt, die Hüpfbewegung, die Reptationsbewegung und die Pivotbewegung werden benutzt.

4.1 Zustandsdichte

Der ganze Energieraum der freien Polymerkette war unbekannt. Die ersten Konfigurationen für den Knäuelzustand sind aus üblichen Monte Carlo Simulationen erzeugt worden und dann ist der Energieraum in Energiefenster eingeteilt worden. Die Breite der Fenster hängt von der Kettenlänge ab, und in unseren Simulationen ist zwischen $0.5N$ und $2N$. Man kann für die kürzeren Polymerketten große Fenster nehmen weil die Computersimulationen schnell genug sind, um zu konvergieren, aber man braucht für die längeren Polymerketten kleinere Fenster die schnell genug konvergieren können, aber auch nicht so klein, daß die Computersimulation ineffizient wird. Man muß ein Gleichgewicht zwischen Effizienz und Schnelligkeit finden. Es gibt keine Regel, wenn wie hier eine neue Methode eingeführt wird, man kann nur

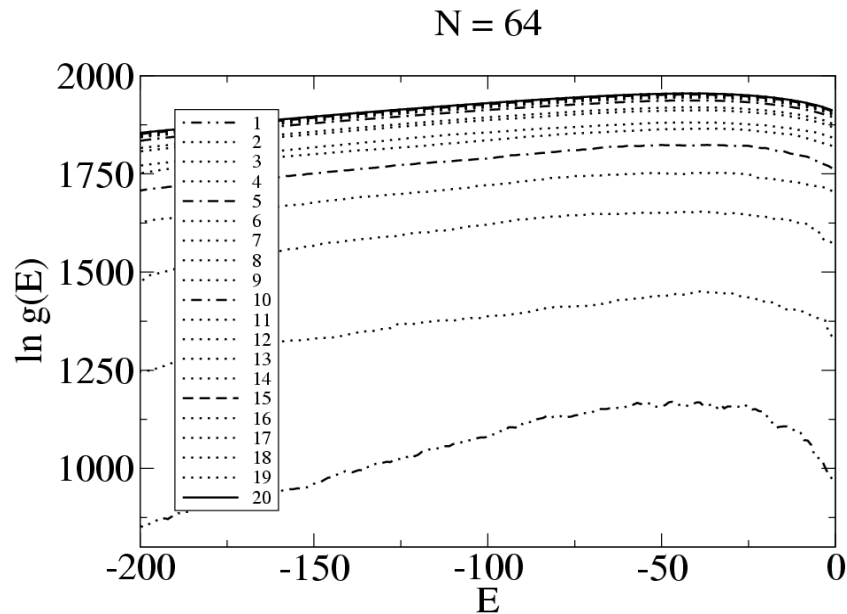


Abbildung 4.1: Darstellung der Zustandsdichte in einem Energiefenster in Abhängigkeit der Anzahl der Iterationen.

Erfahrung sammeln.

Der Wang-Landau Algorithmus führt dann zwanzig Mal einen Zufallspfad in jedem dieser Energiefenster des Energieraums aus, um die Zustandsdichte zu bestimmen, wie schon erklärt worden ist. Wenn man die Entwicklung der Zustandsdichte betrachtet (Abb. 4.1), sieht man, daß die erste Iteration des Algorithmus, das reine Besuchshistogramm des Zufallspfades ist. Man sieht wie bei der nächsten Iterationen dieses Besuchshistogramms sich ändert. Es wird langsam eine Bestimmung der Zustandsdichte, und die letzten Iterationen sind nur eine Verfeinerung dieses Wertes.

Man kann die Energiefenster überlappen, sodaß Konfigurationen, die in einem Energiefenster erzeugt wurden, die Anfangskonfigurationen der nächsten Energiefenster waren, um den betrachteten Energiebereich zu verbreitern. So kann man die schwierigen Konfigurationen des festen Kügelchens erzeugen. Je kleiner die Energie wurde, desto schwieriger war es für den Algorithmus zu konvergieren. Der minimale Wert der Energie, der in der Simulation erreicht werden konnte, war $-4.25N$. Für kleinere Energien konnte der Algorithmus nicht konvergieren. Der Algorithmus erzeugt eine relative Zustandsdichte, deshalb haben wir die Kurven willkürlich auf $g(1) = 1$ normiert, um die Ergebnisse vergleichen zu können (Abb. 4.2).

Wenn man die Ergebnisse der Simulationen betrachtet, bekommt man

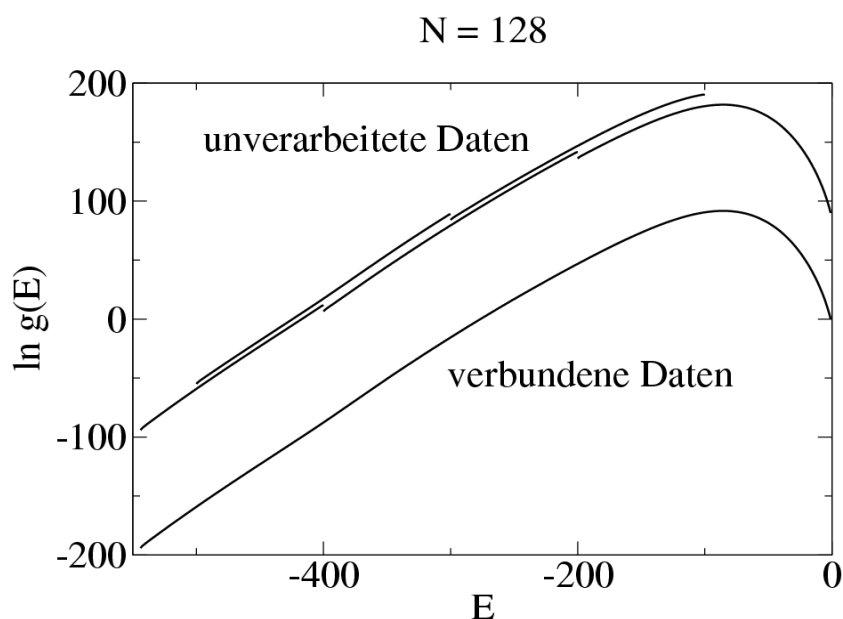


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Zustandsdichte in verschiedenen Energiefenster und der endgültigen Zustandsdichte.

eine Idee, was der Wang-Landau Algorithmus schaffen kann. Man kann sehen, daß die relative Wahrscheinlichkeit zwischen einem Zustand des Knäuels und einem des festen Kugelchen für $N = 512$ den Wert $g_{max}(E)/g_{min}(E) \propto e^{-900}$ hat, das heißt, ein Sprung zwischen beiden Zustände ist mit gewöhnlichen Monte Carlo Methoden sehr unwahrscheinlich zu erzeugen (Abb. 4.3).

Hier ist anzumerken, wie viel Zeit diese Computersimulationen gekostet haben. Man braucht für die kürzeste Polymerkette, $N = 32$, für ein Energiefenster im Knäuelzustand nur etwa eine Stunde, aber für eines im Kugelchenzustand fast einen Tag. Die Bestimmung der Zustandsdichte für das feste Kugelchen ist eine mühsame Arbeit. Man versucht der Energieraum so breit wie möglich zu erforschen, so weit wie die Computersimulation in einem vernünftigen Zeitraum konvergiert. Die Zeit, die man pro Monte Carlo Schritt braucht, ist proportional zur Kettenlänge, und die Anzahl der Energiefenster die man benutzt auch. Somit braucht man für die längste Polymerkette, $N = 512$, für ein Energiefenster im Knäuelzustand etwa zwei Wochen und für eines im Kugelchenzustand etwa zwei Monate Simulationszeit.

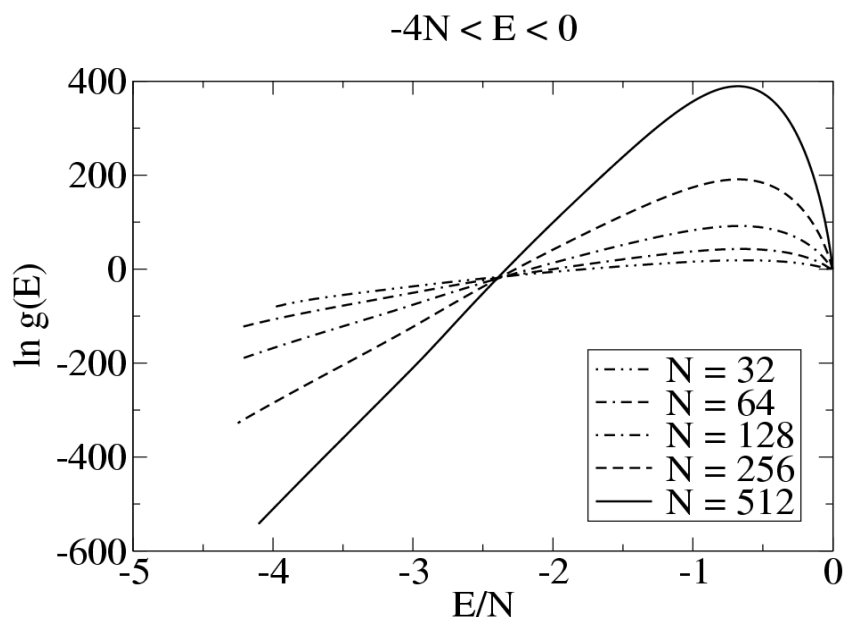


Abbildung 4.3: Auftragung der Zustandsdichte für verschiedene Kettenlängen.

4.2 Thermodynamische Größen

Aus der Zustandsdichte sind die freie Energie, innere Energie, Entropie und spezifische Wärme leicht zu berechnen, gemäß den Gleichungen, die schon eingeführt wurden. Die freie Energie und die Entropie sind nicht erreichbar mit gewöhnlichen Monte Carlo Simulationen.

Man sieht den Phasenübergang zweiter Ordnung, den Knäuel-Kügelchen Übergang, als eine Änderung in der Steigung und den Phasenübergang erster Ordnung, den Kügelchen-Kügelchen Übergang, als einen Sprung in der inneren Energie und in der Entropie (Abb. 4.4). Man sieht ohne Schwierigkeiten der Phasenübergang erster Ordnung (1.) und zweiter Ordnung (2.).

4.3 Spezifische Wärme

Unter den thermodynamische Größen, verdient die spezifische Wärme besondere Aufmerksamkeit. Man erwartet zwei Maxima zu sehen, eines für den Knäuel-Kügelchen Übergang und eines für den Kügelchen-Kügelchen Übergang.

Wenn man die spezifische Wärme aus der Zustandssumme für verschie-

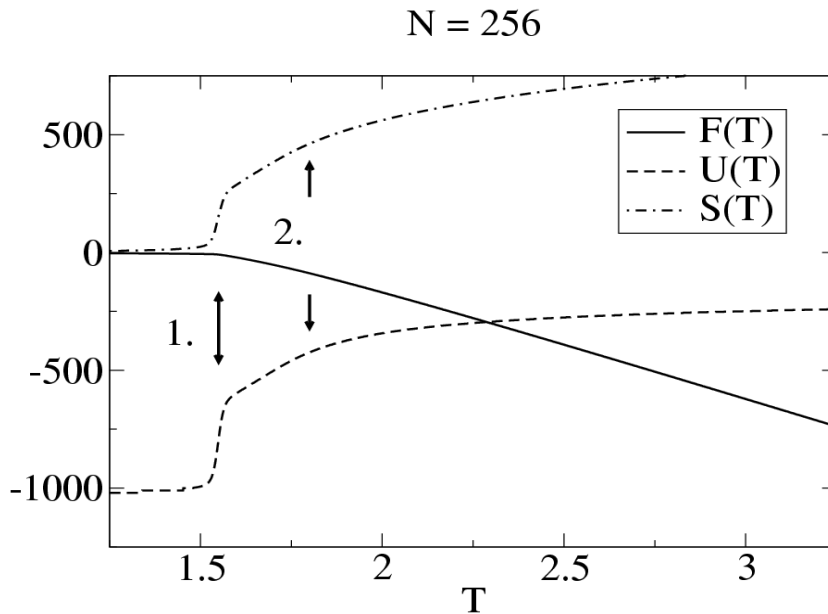


Abbildung 4.4: Austragung der thermodynamische Größen für eine Polymerkette mit Polarizationsgrad $N = 256$.

dene Intervalle der Energie berechnet, sieht man, daß die Position und die Anzahl der Maxima von der Wahl des Minimums der berücksichtigten Energien abhängt. Dieses Ergebnis ist bei allen Kettenlängen vorhanden, aber es ist bei längeren Polymerketten besser zu erkennen.

Wenn man die spezifische Wärme einer kürzeren Polymerketten betrachtet, zum Beispiel $N = 64$ (Abb. 4.6), sieht man für das Intervall bis $-2N$ nur ein Maximum, das des Knäuel-Kügelchen Übergangs. Wenn man das Intervall vergrößert, sieht man, wie dieses Maximum zu niedrigeren Temperaturen wandert. Ab dem Intervall bis $-3N$ zeigt sich ein zweites Maximum wie eine Schulter dieser Kurve, die von niedrigen zu höheren Temperaturen wandert, das ist das Maximum des Kügelchen-Kügelchen Übergangs. Wenn wir das Intervall verbreitern, bleibt das Maximum des Knäuel-Kügelchen Übergangs fest, und das Maximum des Kügelchen-Kügelchen Übergangs wird immer höher. Wenn wir jetzt das Intervall bis $-4N$ verbreitern, sehen wir, daß das Maximum des Kügelchen-Kügelchen Übergangs ein scharfes Maximum geworden ist, und das Maximum des Knäuel-Kügelchen Übergangs zeigt sich wie ein Schulter dieser Kurve.

Wenn man die spezifische Wärme einer längeren Polymerkette betrachtet, zum Beispiel $N = 256$ (Abb. 4.8), sehen wir für das Intervall bis $-2N$ nur ein Maximum, das des Knäuel-Kügelchen Übergangs. Wenn wir das Inter-

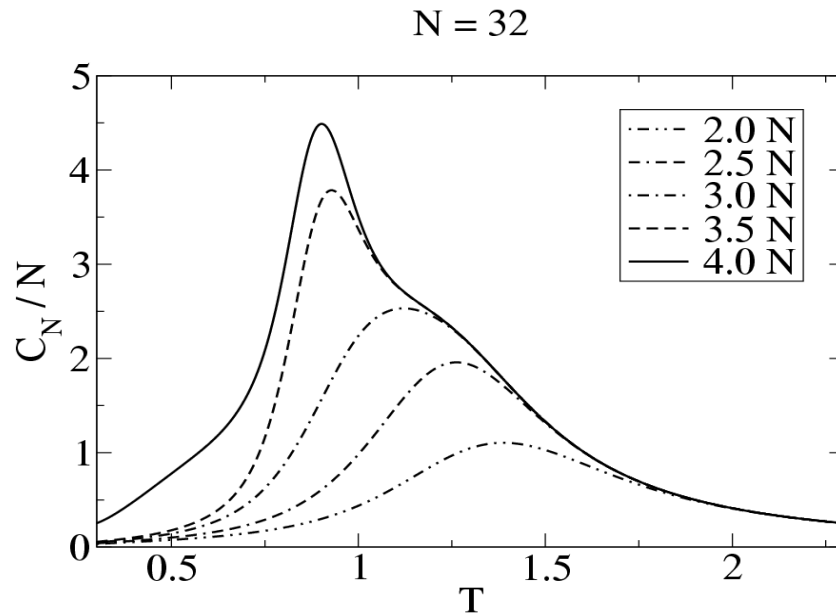


Abbildung 4.5: Auftragung der spezifischen Wärme für verschiedene Energiebereiche für die Polymerkette $N = 32$.

vall vergrößern, sehen wir wie dieses Maximum zu niedrigeren Temperaturen wandert und ein zweites Maximum zeigt sich wie eine Schulter dieser Kurve die von niedrigen zu höheren Temperaturen wandert. Ab dem Intervall bis $-3N$ sehen wir zwei deutliche Maxima, eines vom Knäuel-Kügelchen Übergang und eines vom Kügelchen-Kügelchen Übergang. Wenn wir das Intervall verbreitern, bleibt das Maximum des Knäuel-Kügelchen Übergangs fest, und das Maximum des Kügelchen-Kügelchen Übergangs wandert zu höheren Temperaturen und wird immer höher. Wenn wir jetzt das Intervall nochmal bis $-4N$ verbreitern, sehen wir daß das Maximum des Kügelchen-Kügelchen Übergangs δ -förmig geworden ist, ein Zeichen für einen Phasenübergang erster Ordnung.

Diese Verschiebung der Maxima ist vielleicht einfacher zu erkennen wenn man nur die Übergangstemperaturen für verschiedene Energiebereiche betrachtet (Abb. 4.10). Man sieht wie die Übergangstemperaturen von beiden Übergängen sich ändern und wie beide Übergangstemperaturen zu einem stabilen Wert konvergieren. Das Maximum des Knäuel-Kügelchen Übergangs hat eine stabile Position und Höhe. Wir haben nicht den Grundzustand des Modells erreichen können, deshalb hat das Maximum des Kügelchen-Kügelchen Übergangs eine immer größere Höhe, wenn man den Energiebereich verbreitet, aber es hat eine stabile Position und das ist das wesentliche für

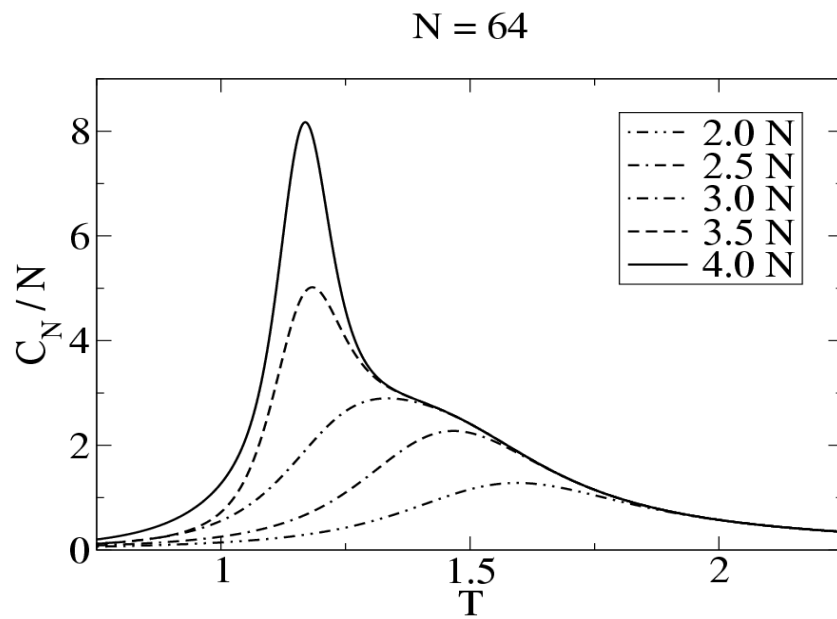


Abbildung 4.6: Auftragung der spezifischen Wärme für verschiedene Energiebereiche für die Polymerkette $N = 64$.

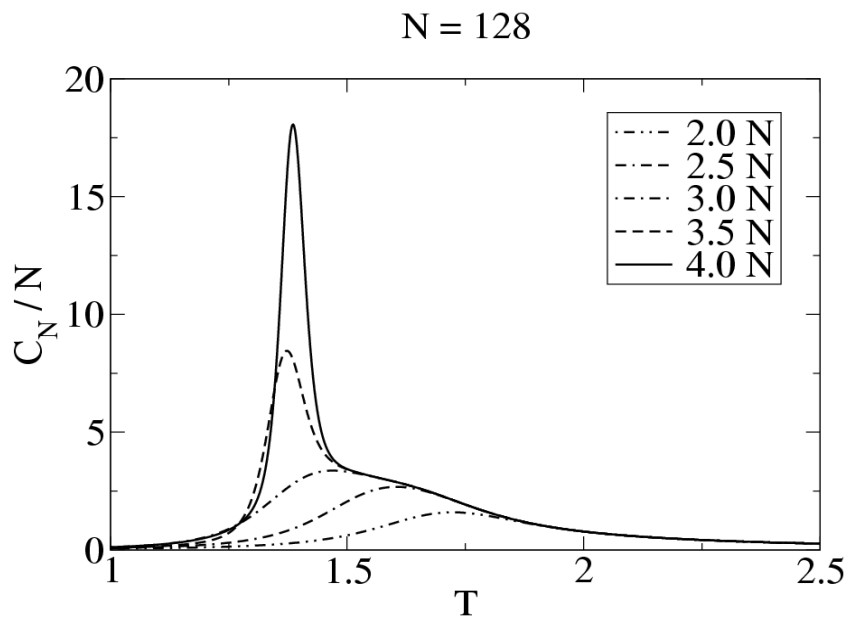


Abbildung 4.7: Auftragung der spezifischen Wärme für verschiedene Energiebereiche für die Polymerkette $N = 128$.

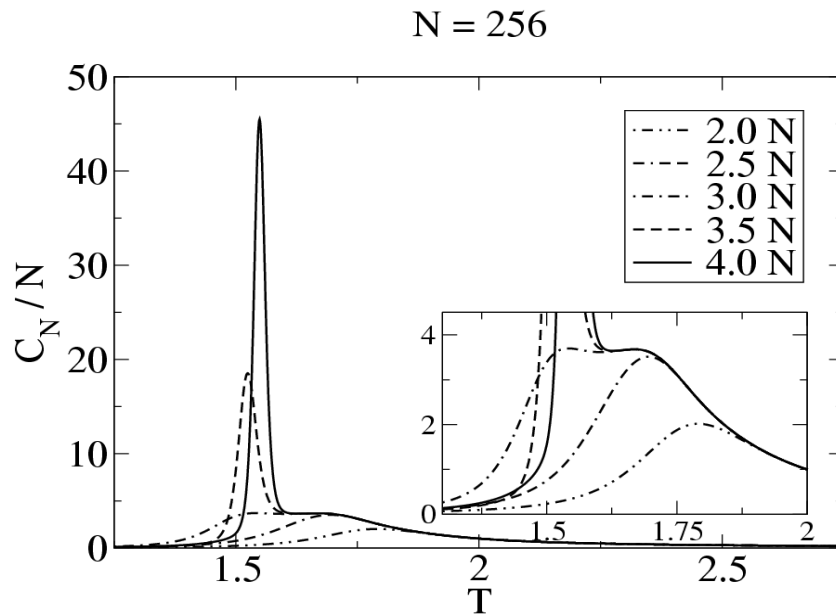


Abbildung 4.8: Auftragung der spezifischen Wärme für verschiedene Energiebereiche für die Polymerkette $N = 256$.

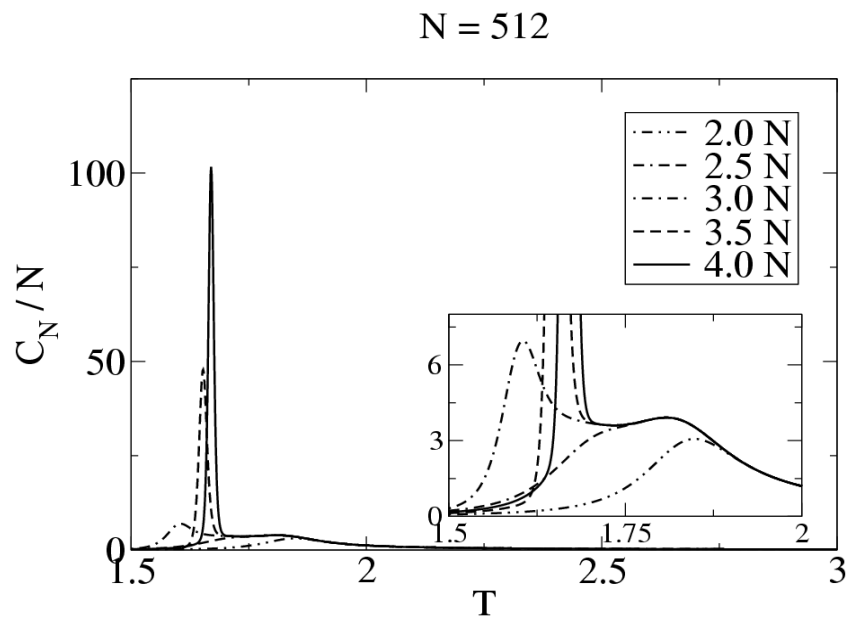


Abbildung 4.9: Auftragung der spezifischen Wärme für verschiedene Energiebereiche für die Polymerkette $N = 512$.

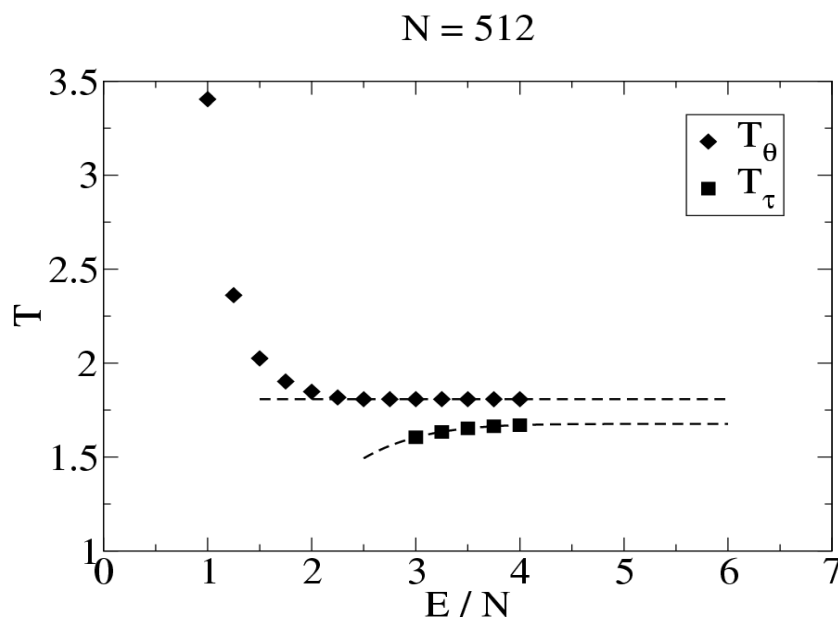


Abbildung 4.10: Auftragung der Übergangstemperaturen für verschiedene Energiebereiche.

die Bestimmung der Übergangstemperatur.

Das größte Intervall, das wir für alle Kettenlängen simuliert haben, war bis $-4.25N$, und wir haben die Übergangstemperaturen für das Intervall bis $-4N$ berechnet, weil da beide Übergänge schon ihre stabile Werte haben, ohne daß unsere Daten von möglichen Randeffecten des Wang-Landau Algorithmus beeinflusst wurden.

Wenn man jetzt alle Kurven der spezifische Wärme zusammen betrachtet (Abb. 4.11), so sieht man, wie die Maxima zu höheren Temperaturen wandern und der Abstand dazwischen immer kleiner wird mit größerer Kettenlänge. Die Höhe der Maxima wächst auch ständig als Funktion der Kettenlänge.

4.4 Übergangstemperaturen

Nach den verschiedenen Theorien, die schon eingeführt wurden, kann man den thermodynamischen Limes für die Übergangstemperaturen bestimmen.

Wir haben die beobachteten Verschiebungen wie folgt angepaßt

$$T_{\theta}(N) - T_{\theta}(\infty) = c_1 N^{-1/2} + c_2 N^{-1} + \mathcal{O}(N^{-3/2})$$

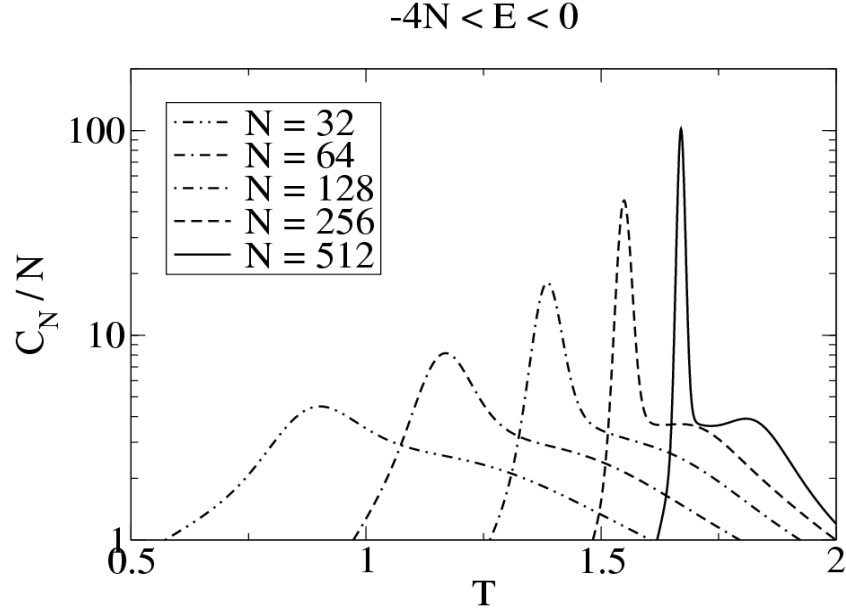


Abbildung 4.11: Auftragung der spezifischen Wärme für verschiedene Kettenlänge.

$$T_r(N) - T_r(\infty) = c_1' N^{-1/3} + \mathcal{O}(N^{-2/3})$$

wobei wir für die erwartete Verschiebung für den Knäuel-Kügelchen Übergang die Taylor Entwicklung bis zur zweiten Ordnung genommen haben, weil für die kürzeren Polymerketten die nächste Korrektur zur erwarteten linearen Abhängigkeit in $N^{-1/2}$ wichtig ist (Abb. 4.12).

Die Temperaturen für die Phasenübergänge im thermodynamischen Limes sind identisch

$$T_\theta = T_r = 2.18 \pm 0.01$$

Dieses Ergebnis war nicht zu erwarten, obwohl man schon gesehen hat, wie die Übergangstemperaturen für längere Polymerketten zusammen kommen.

4.5 Strukturgrößen

Wir benutzen die jetzt bekannte Zustandsdichte, um eine Monte Carlo Simulation durchzuführen, die die Strukturgrößen im Gleichgewicht bestimmt. Wir haben den End-zu-End Abstand und den Gyrationradius als Funktion der Energie für ein Energiebereich bis $3N$ berechnet. Wir haben diesen

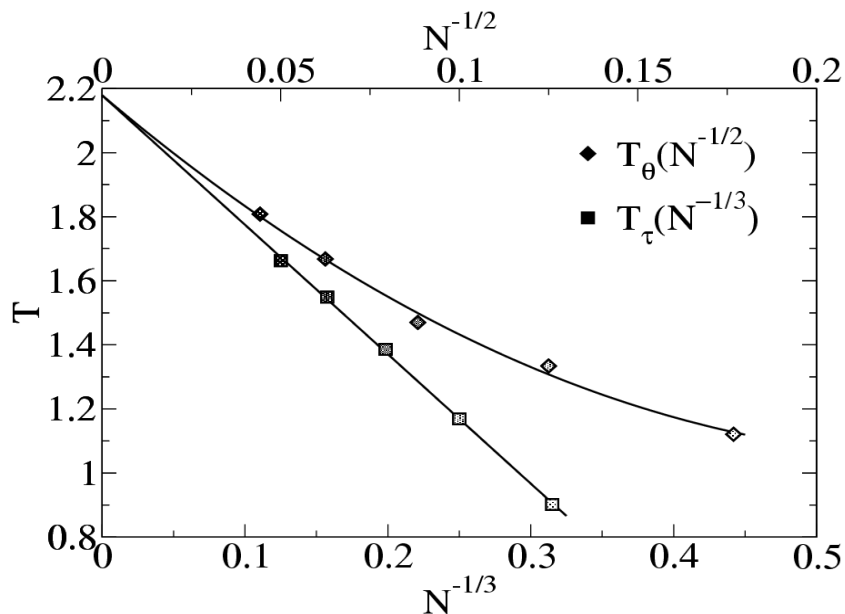


Abbildung 4.12: Auftragung der Übergangstemperaturen für verschiedene Kettenlänge.

Energiebereich in einem Stück simuliert, denn wir haben die richtige Zustandsdichte, und dann besucht der Zufallspfad jede Energie mit effektiver Häufigkeit. Wir machen eine Messung jede 10 Monte Carlo Schritte, um unabhängige Messungen zu haben, und insgesamt 10^4 Messungen in jeder Computersimulation für jede Kettenlänge und von jeder Strukturgröße.

Hier ist zu bemerken, wie viel Zeit diese Computersimulationen gekostet haben. Man braucht für die kürzeste Polymerkette, $N = 32$, nur etwa eine Woche. Die Rechenzeit ist proportional zur Kettenlänge, sodaß man für die längste Polymerkette, $N = 512$, etwa vier Monate braucht.

Sobald wir die Strukturgrößen als Funktion der Energie haben, können wir ihre Temperaturabhängigkeit berechnen, wie schon erklärt worden ist, wobei die Temperatur ein Parameter ist, den wir nach Wunsch einstellen können. Das erlaubt uns, kontinuierliche Kurven der Strukturgrößen zu haben.

Die Molekularfeldtheorie besagt, daß für R_g^2/N die Kettenlängenabhängigkeit am Thetapunkt wegfällt, und sich die Kurven für verschiedene N bei der Knäuel-Kügelchen Übergangstemperatur schneiden sollen. Diese Methode haben viele Autoren benutzt, um die Thetatemperatur zu bestimmen.

Wir haben den End-zu-End Abstand und den Gyrationradius als Funktion der Temperatur aufgetragen und eine Verschiebung des Schnittpunkts

mit größerer Kettenlänge ist zu beobachten (Abb. 4.13 und 4.14).

Wenn man die logarithmischen Korrekturen annimmt, die die trikritische Theorie für die Molekularfeldtheorie errechnet, ist zu hoffen, daß diese Verschiebung wegfällt. Wir haben nochmals den End-zu-End Abstand und den Gyrationradius als Funktion der Temperatur mit den logarithmischen Korrekturen aufgetragen, und eine Verschiebung des Schnittpunkts ist immer noch zu beobachten (Abb. 4.15 und 4.16). Die Verschiebung ist kleiner geworden, aber nicht klein genug, um sie vernachlässigen zu können und die Thetatemperatur mit der Schnittpunktmethod zu bestimmen.

Eine alternative Anwendung der Schnittpunktmethod besteht darin, die Schnittpunkte der Temperaturkurven der verschiedenen Strukturgrößen für Kettenlänge N und $2N$ zu bestimmen und diese Schnittpunkte gegen $N^{-1/2}$ aufzutragen. Hier nimmt man an, daß diese Schnittpunkte gemäß der Vorhersage der Molekularfeldtheorie gegenüber der Thetatemperatur verschoben sind (Abb. 4.17).

So haben wir gefunden

$$T_{\theta}^{R_e} = 2.16 \pm 0.03, \quad T_{\theta}^{R_e^{tri}} = 2.15 \pm 0.03$$

$$T_{\theta}^{R_g} = 2.15 \pm 0.03, \quad T_{\theta}^{R_g^{tri}} = 2.14 \pm 0.03$$

wobei *tri* für die trikritischen Korrekturen steht.

Man sieht, daß im thermodynamischen Limes diese Schnittpunkte gegen dem Wert den wir vorher bekommen haben gehen, und die Ergebnisse sind untereinander verträglich im Rahmen der Fehler mit der größten Abweichung für $T_{\theta}^{R_g^{tri}}$.

Wir haben als nächstes die universelle Vorhersage von Hager und Schäfer für den Quotienten R_e^2/R_g^2 mit trikritischen Korrekturen am Thetapunkt berechnet, den wir als Thetatemperatur, die wir aus den Übergangstemperaturen der spezifischen Wärme bekommen haben, festgelegt haben. Wenn man den Quotienten von unseren Ergebnissen für jede Kettenlänge mit diesen vergleicht (Abb. 4.18), kann man sehen, daß es erst für die längste Polymerkette, $N = 512$, eine mögliche Überstimmung gibt. Das heißt, entweder sind wir noch weit entfernt vom thermodynamischen Limes, und wir brauchen noch längere Polymerketten um das asymptotische Verhalten zu sehen, oder die Korrekturen sind andere als bisher angenommen.

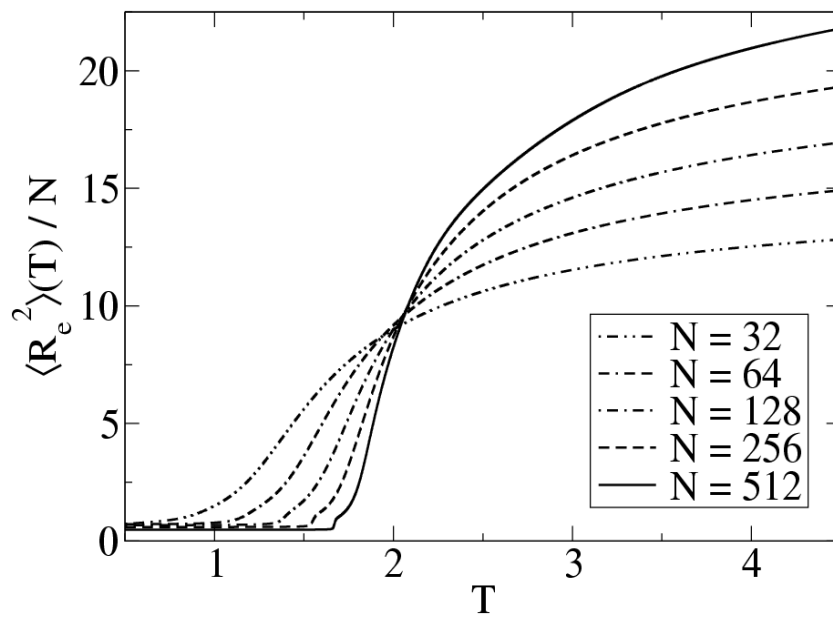


Abbildung 4.13: Auftragung des End-zu-End Abstands für verschiedene Kettenlängen.

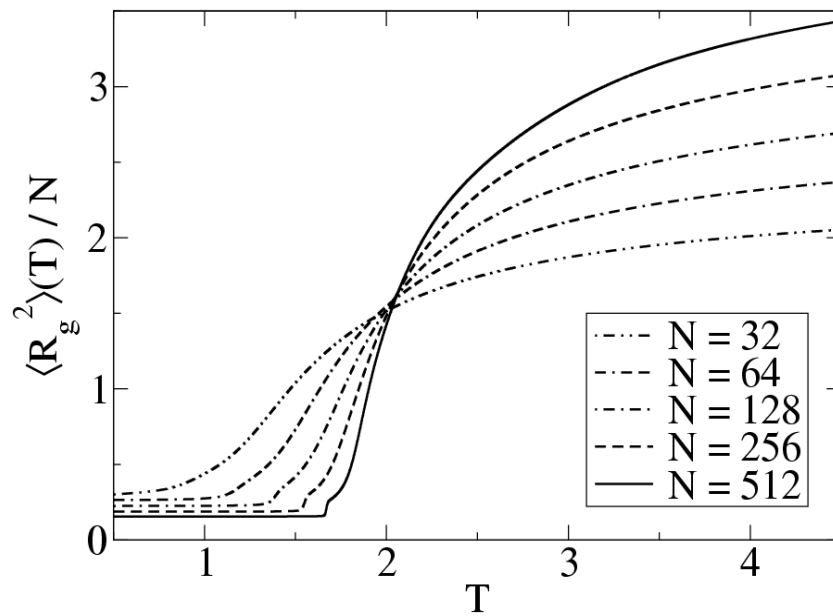


Abbildung 4.14: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Kettenlängen.

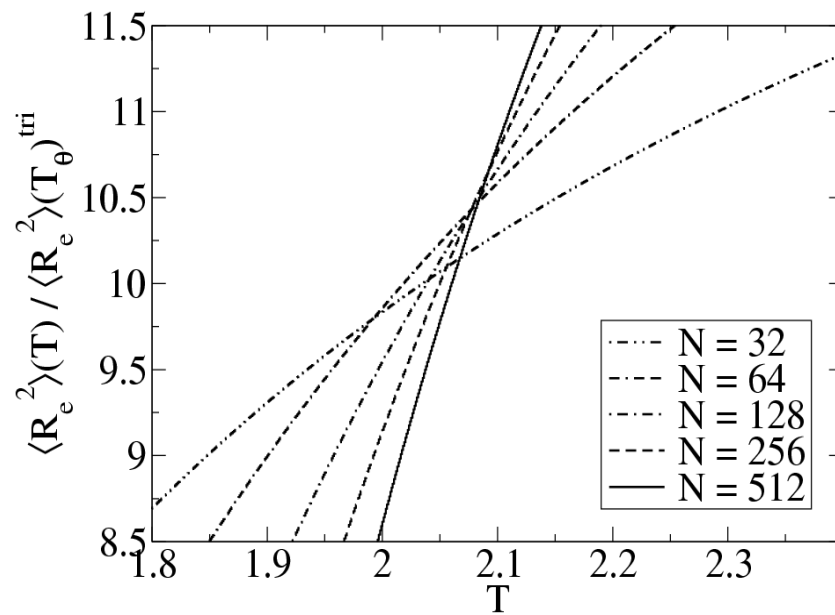


Abbildung 4.15: Auftragung des End-zu-End Abstands mit logarithmischen Korrekturen für verschiedene Kettenlängen.

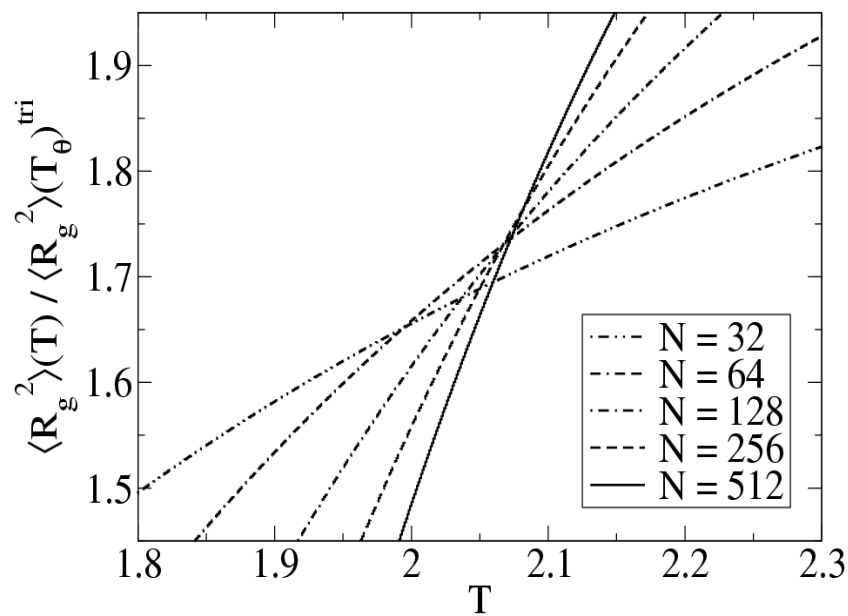


Abbildung 4.16: Auftragung des Gyrationradius mit logarithmischen Korrekturen für verschiedene Kettenlängen.

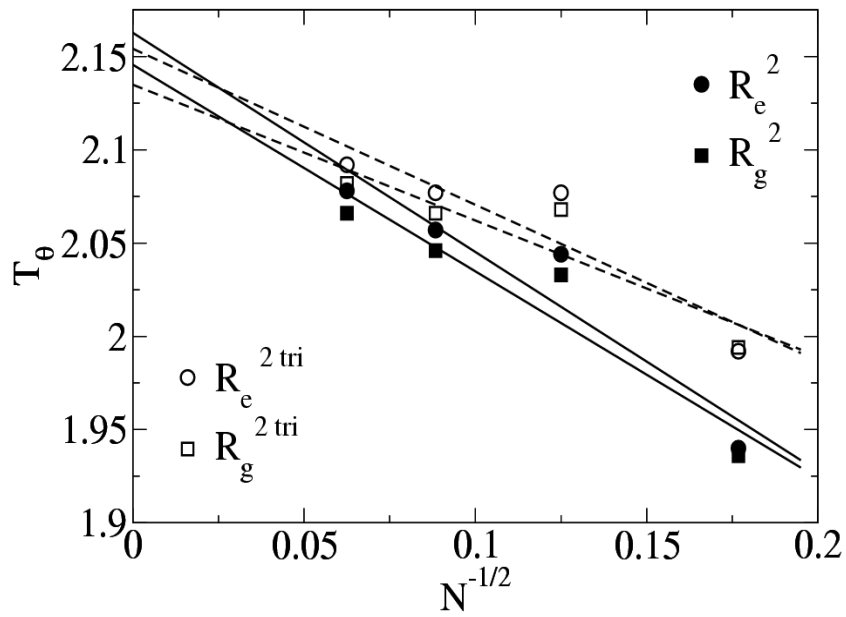


Abbildung 4.17: Auftragung der Kreuzung der Strukturgrößen für verschiedene Kettenlänge.

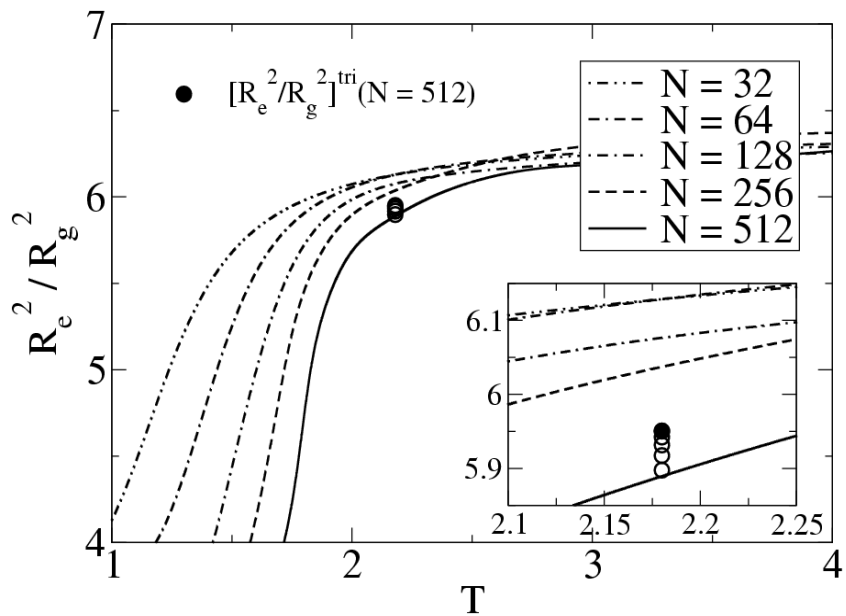


Abbildung 4.18: Auftragung des Quotientens der Strukturgrößen als Funktion der Temperatur für verschiedene Kettenlängen.

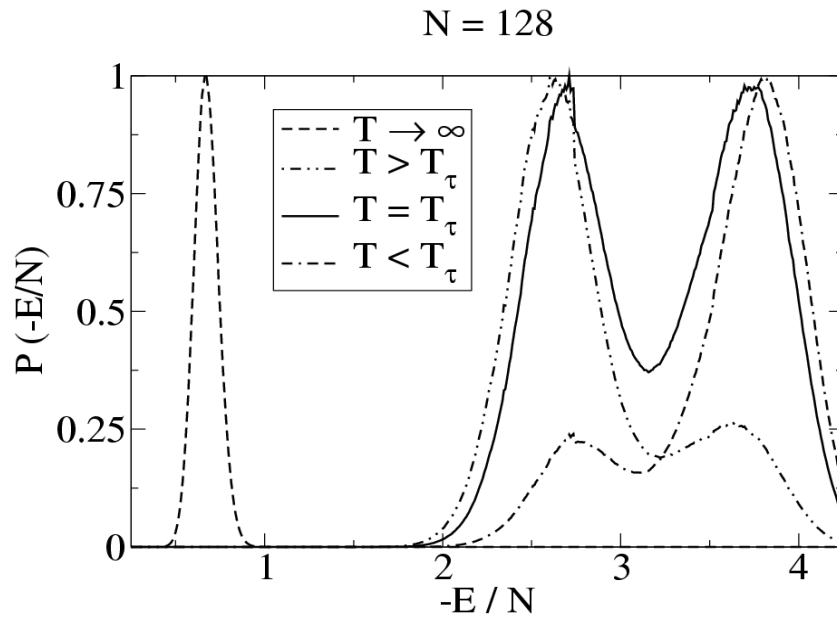


Abbildung 4.19: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie in einer Umgebung des Kügelchen-Kügelchen Übergangs für verschiedene Temperaturen.

4.6 Energiewahrscheinlichkeitsverteilung

Man kann die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie als Funktion der Temperatur direkt aus der Zustandsdichte berechnen, und in einer Umgebung des Kügelchen-Kügelchen Übergangs, der ein Phasenübergang erster Ordnung ist, betrachten.

Wenn man die Wahrscheinlichkeitsverteilung in einer Umgebung des Kügelchen-Kügelchen Übergangs für eine längere Polymerkette, zum Beispiel $N = 128$, anschaut, sieht man wie es für Temperaturen größer als die Übergangstemperatur nur ein Maximum gibt, das zu der flüssigen Phase gehört, beziehungsweise, für Temperaturen kleiner als die Übergangstemperatur eines, das zu der festen Phase gehört. In einer Umgebung der Übergangstemperatur T_τ , gibt es zwei Maxima, da es eine Koexistenz der zwei Phasen gibt (Abb. 4.19).

Man kann mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsverteilung die Übergangstemperatur bestimmen, sodaß bei der Übergangstemperatur die Fläche unter den beiden Maxima gleich groß ist. Diese Methode haben Paul und Müller mit ihrem vierdimensionalen Algorithmus angewendet⁵⁹, und die so gefundenen Werte stimmen mit den über die spezifische Wärme bestimmten überein.

Die Grenze zwischen den zwei Phasen ist für kürzere Polymerketten schwer zu bestimmen, man hat eigentlich nur ein breites Maximum. Je länger die

Polymerkette ist, desto tiefer ist das Minimum in der Energieverteilung zwischen den beiden Phasen. Wir haben die Grenze zwischen den Phasen im thermodynamischen Limes bestimmt, die bei

$$-E/N = 3.125 \pm 0.005$$

liegt. Dieser Wert ist der tiefste Punkt des Tales zwischen den zwei Maxima.

So bekommt man eine Idee, wie schwierig es für eine übliche Monte Carlo Simulation ist über dieses Tal zu kommen, und versteht, daß die Phase des festen Kügelchens für sie unsichtbar ist.

Die neue Methoden erlauben die thermodynamische Eigenschaften zu untersuchen. Sie sind nicht kinetisch limitiert.

4.7 Gaußsche Auswertung

Die Theorie der Effekte endlicher Systemgröße für Phasenübergänge der ersten Ordnung bei periodischen Randbedingungen besagt¹⁰¹, daß

$$C_N(T_\tau) \propto N^2$$

wobei $C_N(T_\tau)$ die Höhe der Maxima der spezifische Wärme ist, und daß

$$\Delta T = 2k_B T_\tau^2 / \Delta Q = 2k_B T_\tau^2 / \Delta E N$$

wobei ΔT die Breite der Maxima der spezifische Wärme ist und ΔQ die latente Wärme ist. Es ist zu erwarten, daß die latente Wärme pro Monomer im thermodynamischen Limes konstant ist.

Wir haben eine Gaußsche Anpassung der Maxima der spezifischen Wärme gemacht, um diese Vorhersagen zu studieren und die latente Wärme pro Monomer zu berechnen.

Wenn man die Höhe der Maxima des Kügelchen-Kügelchen Übergangs betrachtet (Abb. 4.20), sieht man daß die Maxima zu der richtige Abhängigkeit neigen. Wir haben einen effektiven Exponenten 2.37 ± 0.05 gefunden. Diese Abweichung ist von Effekten der freien Oberfläche verursacht. Für unsere längsten Polymerketten scheint allerdings die Skalenvorhersage erfüllt zu sein.

Wenn man die latente Wärme pro Monomer betrachtet (Abb. 4.21), sieht man, daß hier die Oberflächeneffekte auch zu erkennen sind. Wir haben die folgende Anpassung gemacht

$$\Delta U(N)/N = \Delta Q/N + cN^{-1/3}$$

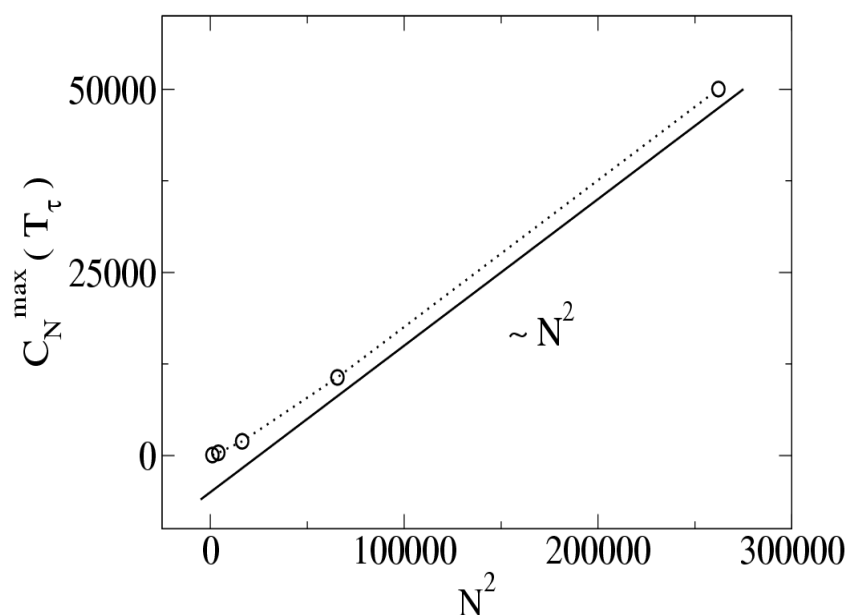


Abbildung 4.20: Auftragung der Höhe der Maxima der spezifischen Wärme für verschiedene Kettenlängen.

wobei $\Delta U(N)/N$ der Sprung in der inneren Energie für die endliche Polymerkette ist und $\Delta Q/N$ die latente Wärme pro Monomer im thermodynamischen Limes ist.

Wir haben gefunden daß

$$\Delta Q/N = 1.8 \pm 0.1$$

wobei der genauere Wert nicht so wichtig ist wie die Tatsache, daß die latente Wärme zu einer Konstanten geht.

4.8 Dichte

Nach der Bestimmung der Übergangstemperaturen, die im thermodynamischen Limes zusammen treffen, wollen wir dieses Ergebnis verstehen. Die natürliche Frage ist was mit der Polymerkette im thermodynamischen Limes geschieht.

Wir haben Monte Carlo Simulationen mit dem Metropolis Algorithmus gemacht und Konfigurationen des Kugelchens für die verschiedenen Kettenlänge bei der Übergangstemperatur erzeugt. Dann haben wir sie in flüssigen und festen Kugelchenzustand getrennt und die radiale Dichte berechnet

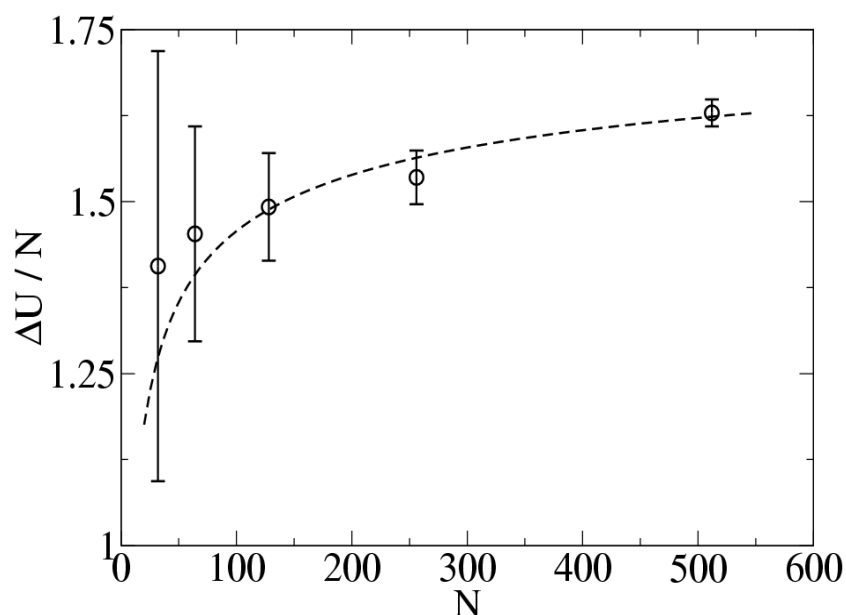


Abbildung 4.21: Auftragung der latenten Wärme pro Monomer für verschiedene Kettenlängen.

(Abb. 4.22 und 4.23). Wir haben die mittlere Dichte innerhalb des Kügelchen bestimmt, obwohl die Ergebnisse verrauscht sind.

Wenn man die mittlere Dichte betrachtet (Abb. 4.24), sieht man, daß je länger die Polymerketten werden, die Dichte des festen Kügelchens konstant bleibt und die Dichte des flüssigen Kügelchens immer geringer wird.

Die Dichte des festen Kügelchens ist gleich 1, das heißt, es bildet sich eine dicht gepackte Struktur innerhalb des Kügelchens. Das spricht für einen kristallinen Zustand. Die Dichte des flüssigen Kügelchens ist für kürzere Polymerketten kaum zu unterscheiden von der des festen Kügelchens, aber für längere Polymerketten ist sie ziemlich gering, sie ist fast bis auf die Hälfte gefallen.

Aus der crossover scaling Theorie für den Kollaps der einzelnen Polymerkette¹⁰², weiß man das gilt

$$\langle R_N^2 \rangle^{1/2} \sim N^{1/2} f_{\pm}(Nt^2)$$

wobei t die reduzierte Temperatur ist, das heißt $t = 1 - T/T_{\theta}$. Für niedrigeren Temperaturen als die Thetatemperatur und im thermodynamischen Limes ist

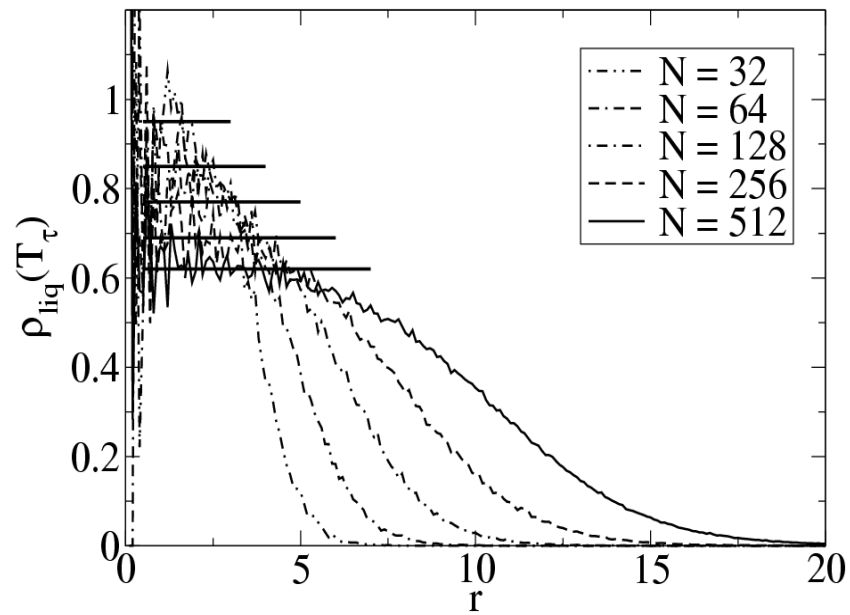


Abbildung 4.22: Auftragung der radialen Dichteverteilung für das flüssige Kügelchen bei flüssig-fest Koexistenz.

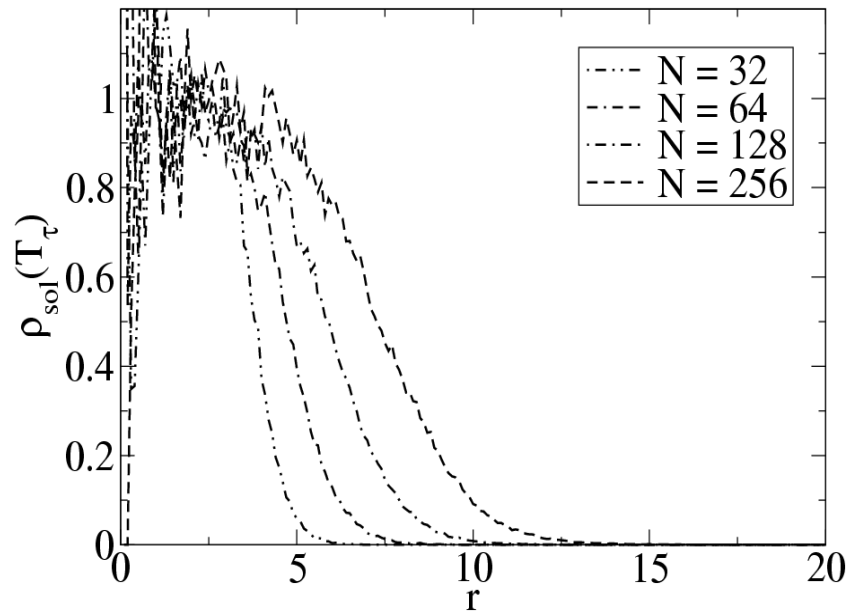


Abbildung 4.23: Auftragung der radialen Dichteverteilung für das feste Kügelchen bei flüssig-fest Koexistenz.

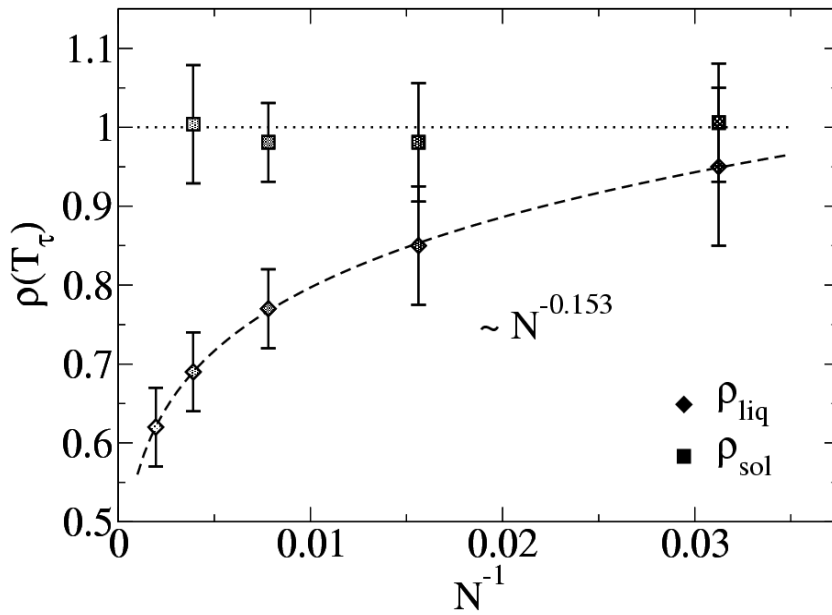


Abbildung 4.24: Auftragung der Dichte für das flüssige und das feste Kügelchen bei der Koexistenz.

$$f_-(x) \sim x^{1/3-1/2}$$

Also dann

$$\langle R_N^2 \rangle^{1/2} \sim N^{1/3} t^{-1/3}$$

Das Volumen des Kügelchen ist

$$V \sim \langle R_N^2 \rangle^{3/2} \sim N t^{-1}$$

und die Dichte einer Polymerkette hat den Ausdruck $\rho = N/V \sim t$. Deshalb ist es zu erwarten, daß mit $t = N^{1/3}$, die Dichte des flüssigen Kügelchens auch geht wie

$$\rho_{\text{liq}} \propto N^{-1/3}$$

Aber wir haben einen effektiven Exponenten gefunden, der verträglich mit $-1/6$ wäre. Woher dieser Unterschied kommt, ein Faktor 2, konnten wir bisher nicht feststellen.

Als man sah daß die Übergangstemperaturen zusammen laufen, war zu erwarten daß die flüssige Phase im thermodynamischen Limes verschwindet. Diese Ergebnisse der Dichteverteilung haben diese Erwartung bestätigt.

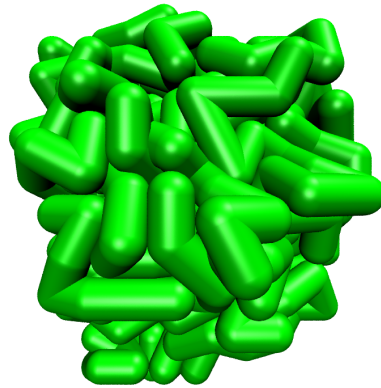


Abbildung 4.25: Schnappschusses eines festen Kügelchen der Polymerkette $N = 512$.

4.9 Struktur des festen Kügelchens

Wir haben festgestellt, daß das feste Kügelchen eine dicht gepackte Struktur hat. Die typische Struktur für Experimente ist ein eingefrorener Zustand oder Glas, das heißt, eine amorphe Struktur. Wenn man das feste Kügelchen betrachtet (Abb. 4.25), sieht man eine kompakte Struktur ohne offensichtliche Ordnung. Die Bindungen sind zufällig orientiert, nicht nematisch wie bei steifen Polymerketten.

Wenn man das feste Kügelchen ohne die Monomerbindungen betrachtet, das heißt, nur die Monomerenpositionen gezeigt sind, sieht man eine regelmäßige Ordnung (Abb. 4.26).

Wenn man das Innere des festen Kügelchens betrachtet (Abb. 4.27), sieht man, daß es kein gefrorenes flüssiges Kügelchen ist, sondern ein festes mit kristalliner Struktur.

Diese kristalline Struktur, die wir gefunden haben, ist der größte Unterschied zwischen Computersimulationen und Experimenten. Man kann in einem Experiment die Bildung eines festen Kügelchen erkennen, aber die Struktur, die es hat, ist nicht kompakt. Das Kügelchen behält immer eine Menge von der Lösungsmittel in sich. Diese Menge kann sehr gering sein, aber es ist nicht zu vermeiden.

Diese exotische Kristallstruktur ist bei der Kristallisierung von Kolloiden gesehen worden, aber auch bei Metallverbindungen und Harte-Kugel Systemen, aber dies muß noch geklärt werden.

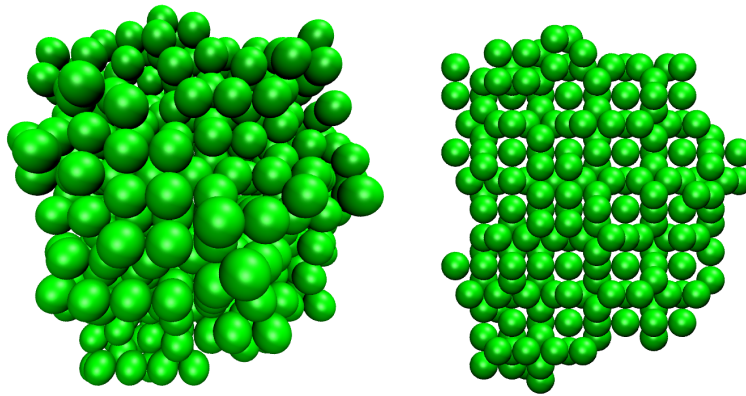


Abbildung 4.26: Schnappschuss eines festen Kügelchens ohne die Monomerbindungen, mit perspektivischer und orthographischer Projektion, der Polymerkette $N = 512$.

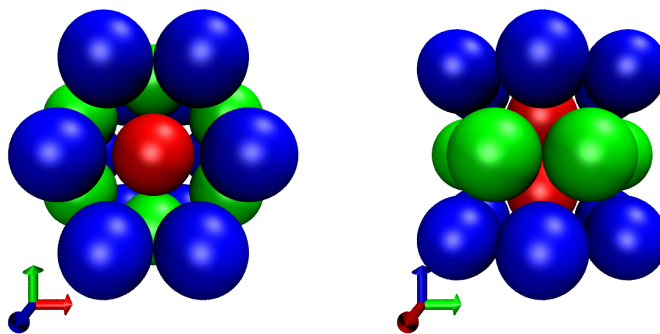


Abbildung 4.27: Darstellung der hexagonalen Packung im Innern des festen Kügelchens der Polymerkette $N = 512$.

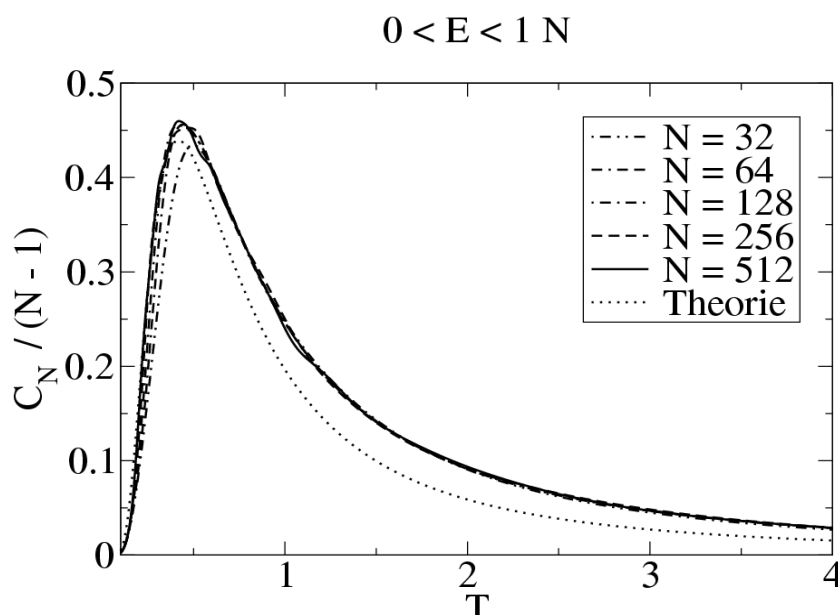


Abbildung 4.29: Auftragung der spezifischen Wärme im Fall abstoßender Wechselwirkung für verschiedene Kettenlängen.

4.11 Abstoßende Wechselwirkung

Um die Phasenübergänge einer freien Polymerkette zu studieren, haben wir eine attraktive Wechselwirkung eingeführt. Man schätzt zuerst die Zustandsdichte und dann werden die thermodynamischen Größen berechnet. Die Zustandsdichte hängt aber nicht vom Vorzeichen der Stärke der Wechselwirkung sondern von der Form der Wechselwirkung ab, daß heißt, für die Zustandsdichte ist es nur wichtig daß die Wechselwirkung über die Nachbarschalen geht, aber nicht ob sie attraktiv oder abstoßend ist. Die Hamiltonfunktion für das Modell war $\mathcal{H} = -\epsilon n$ mit $\epsilon = 1$, wir können aber auch $\epsilon = -1$ haben. Die Zustandsdichte haben wir schon, man muß nur die thermodynamischen Größen neu berechnen für die verschiedenen Kettenlängen.

Die Kurven der Wärmekapazität zeigen eine Spitze und sie skalieren aufeinander, so ergibt sich eine Skalenkurve, die sehr gut mit der Theorie eines Zwei-Niveau Systems überstimmt. Die Kurven der Wärmekapazität zeigen eine sogenannte Schottky Anomalie (Abb. 4.29).

Der analytische Ausdruck der spezifischen Wärme eines Zwei-Niveau Systems ist

$$C_N / (N - 1) = (\Delta/T)^2 e^{\Delta/T} / (1 + e^{\Delta/T})^2$$

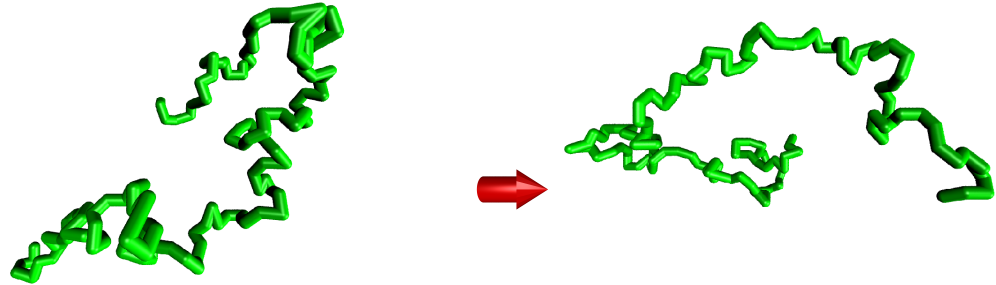


Abbildung 4.30: Darstellung des Übergangs im Fall abstoßender Wechselwirkung.

In dieser Gleichung steht N für die Anzahl der Teilchen, zum Beispiel für ein Spin Modell, oder die Anzahl der Bindungen für das System hier unter Betrachtung, T steht wie üblich für die Temperatur und Δ steht für eine charakteristische Temperatur, die gegeben ist durch den Energieunterschied der Niveaus.

Die charakteristische Temperatur Δ trennt zwei Regime. Eines für höhere Temperaturen, $T \gg \Delta$, wo man alle möglichen Bondlängen hat, und ein anderes für niedrige Temperaturen, $T \ll \Delta$, wo man nur die Bondlängen die größer als die Potentialgrenze sind hat, daß heißt, es gibt keinen Bond kleiner als $\sqrt{6}$ (Abb 4.30).

Nach dem Ausdruck für die spezifische Wärme ist es zu erwarten daß

$$\Delta = 1$$

und

$$C_N^{max}/N = 0.44$$

ist. Die gemessenen Werte für das System die wir gefunden haben sind

$$\Delta = 1.15 \pm 0.04$$

und

$$C_N^{max}/N = 0.45 \pm 0.01.$$

Wenn man die Kurven der spezifischen Wärme betrachtet, sieht man, daß für niedrige Temperaturen, unterhalb des Maximums, die Kurven sehr gut

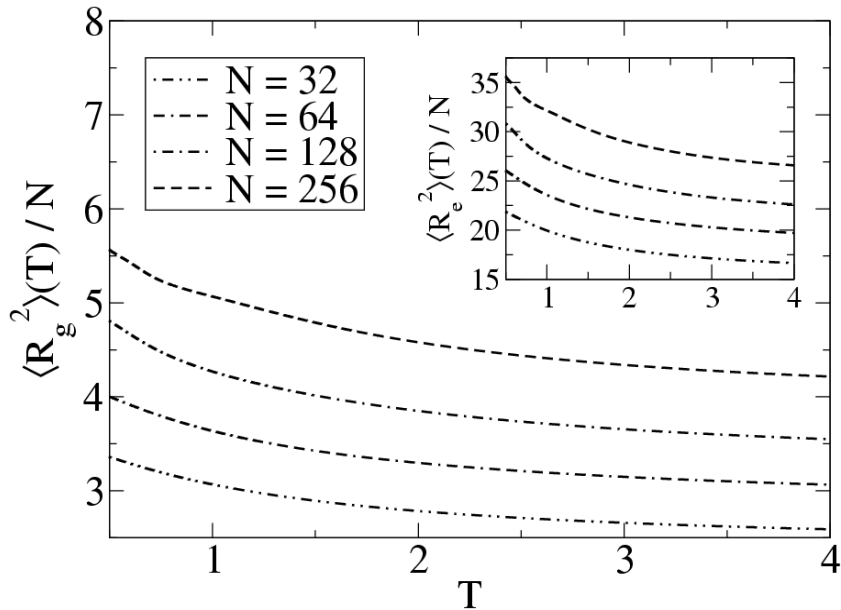


Abbildung 4.31: Auftragung der Strukturgrößen im Fall abstoßender Wechselwirkung für verschiedene Kettenlänge.

mit der Theorie übereinstimmen, aber bei höheren Temperaturen, oberhalb des Maximums, gibt es eine leichte Abweichung. Hier merkt man, daß der Knäuel nicht aus isolierten Zwei-Niveau Systemen besteht, sondern das es eine Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Bindungen gibt.

Wenn man die Strukturgrößen betrachtet (Abb. 4.31), sieht man daß der Knäuel bei niedrigen Temperaturen immer größer wird, die Polymerkette schwillt.

4.12 Zweidimensionales Modell

Um ein kompletteres Bild des Knäuel-Kügelchen Übergangs zu bekommen, haben wir auch Computersimulationen unseres Modells in zwei Dimensionen durchgeführt.

Wir haben die Zustandsdichte für verschiedene Polymerketten wie bei dem dreidimensionalen Modell mit dem Wang-Landau Algorithmus berechnet. Der minimale Wert der Energie, der in der Simulation erreicht werden konnte war $-2.25N$. Für kleinere Energien konnte der Algorithmus nicht konvergieren (Abb. 4.32). Dieser Energiebereich ist deutlich kleiner als der des dreidimensionalen Modells. In einer dichten zweidimensionalen Schmel-

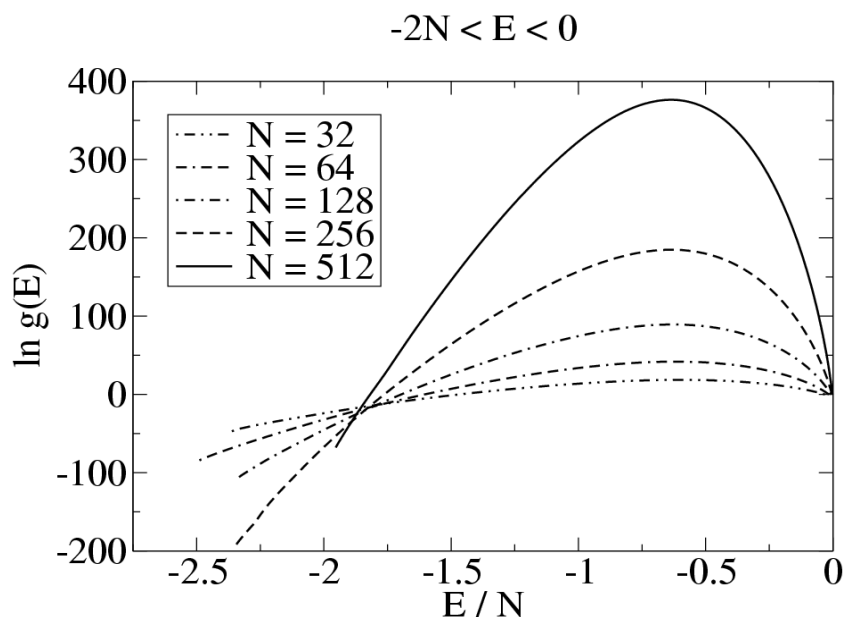


Abbildung 4.32: Auftragung der Zustandsdichte für verschiedene Kettenlängen in zwei Dimensionen.

ze ohne Randeffekte hat jedes Monomer 6 Nachbarn, und die Energie des Grundzustands ist $-3N$. Für das Modell unter Betrachtung ist dieser Wert ein unerreichbarer Idealwert.

Aus der Zustandsdichte haben wir die thermodynamischen Größen berechnet. Bei der spezifischen Wärme gibt es jetzt nur ein Maximum zu sehen, für den Knäuel-Kügelchen Übergang.

Wenn man die spezifische Wärme aus der Zustandssumme für verschiedene Intervalle der Energie berechnet, sieht man daß die Position des Maximums vom Minimum der berücksichtigte Energie abhängt. Diese Ergebnis ist bei allen Kettenlängen vorhanden wie bei dem dreidimensionalen Modell. Aber die Übergangstemperaturen konvergieren nicht zu einem stabilen Wert beim zweidimensionalen Modell, das heißt, wir sollten noch kleinere Energien simulieren, aber unsere Methode ist dann ineffizient. Hier ist zu bemerken, daß in zwei Dimensionen die Pivotbewegung weniger effizient als in drei Dimensionen ist, und die anderen Bewegungen reichen nicht, um die Konfigurationen der Polymerkette vielfältig zu ändern.

Wenn man jetzt alle Kurven der spezifischen Wärme zusammen betrachtet (Abb. 4.33), sieht man, wie das Maximum zu höheren Temperaturen wandert. Das Maximum wächst auch ständig und proportional zur Kettenlänge. Das Maximum wird schärfer, aber das ist kein sicheres Zeichen für einen Pha-

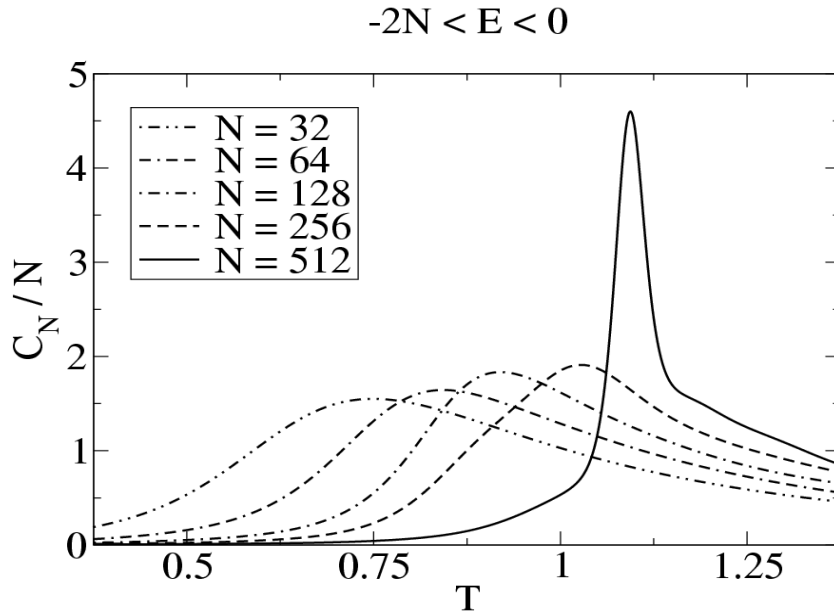


Abbildung 4.33: Auftragung der spezifischen Wärme für verschiedene Kettenlänge in zwei Dimensionen.

senübergang der ersten Ordnung. Erst für die längste Polymerkette, $N = 512$, sieht man eine Schulter bei hohen Temperaturen. Falls ein Knäuel-Kügelchen Übergang und ein Kügelchen-Kügelchen Übergang existieren, würden die Übergänge parallel zu höheren Temperaturen wandern als Funktion der Kettenlänge, da in zwei Dimensionen das Oberfläche zu Volumen Verhältnis wie $N^{-1/2}$ skaliert, genau wie das Molekularfeldverhalten. Wenn das der Fall ist, wären die zwei Maxima sehr schwer zu trennen. Erst für lange Polymerketten wäre das Maximum des Kügelchen-Kügelchen Übergangs hoch genug um sich von dem Maximum des Knäuel-Kügelchen Übergangs zu unterscheiden.

Nach der Theorie, die schon eingeführt wurde, kann man den thermodynamischen Limes für die Übergangstemperatur berechnen. Wir haben die beobachteten Verschiebungen wie folgt angepaßt

$$T_\theta(N) - T_\theta(\infty) = c_1 N^{-1/2} + c_2 N^{-1} + \mathcal{O}(N^{-3/2})$$

wobei wir für die erwartete Verschiebung für den Knäuel-Kügelchen Übergang die Taylor Entwicklung bis zur zweiten Ordnung genommen haben wie beim dreidimensionalen Modell (Abb. 4.34).

Die Temperatur für den Phasenübergang im thermodynamischen Limes

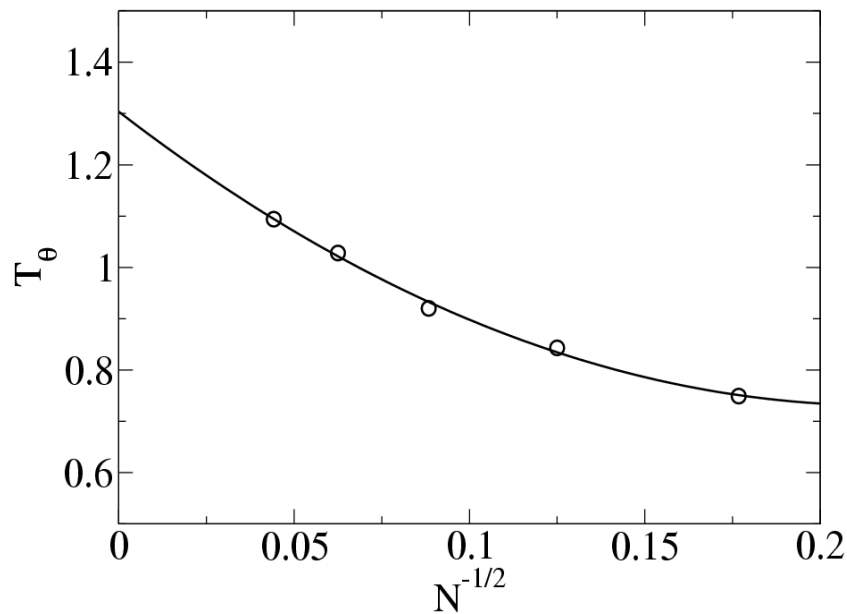


Abbildung 4.34: Auftragung der Übergangstemperaturen für verschiedene Kettenlänge in zwei Dimensionen.

ist dann

$$T_\theta^{2D} = 1.30 \pm 0.05$$

Dieses Ergebnis können wir nicht mit anderen Werten vergleichen, da es hierzu unseres Wissens nach keine anderen Arbeiten gibt.

Wir haben eine Gaußsche Anpassung der Maxima der spezifischen Wärme gemacht, um die Natur der Übergang versuchen zu verstehen. Wenn man die Höhe der Maxima der spezifischen Wärme betrachtet (Abb. 4.35), sieht man, daß man für kurze Polymerketten nicht das gleiche Verhalten hat wie im drei Dimensionen. Erst für die beiden längsten Polymerketten könnte man vermuten, daß es sich um einen Phasenübergang der ersten Ordnung handelt, aber wir können es nicht beweisen.

Wir haben den End-zu-End Abstand und den Gyrationradius als Funktion der Temperatur aufgetragen und eine Verschiebung des Schnittpunkts mit größerer Kettenlänge ist zu beobachten wie in drei Dimensionen (Abb. 4.36 und 4.37).

Wir haben wiederum die alternative Schnittpunktmethodene benutzt. Die Schnittpunkte der Temperaturkurven der verschiedenen Strukturgrößen für Kettenlänge N und $2N$ sind bestimmt worden, und diese Schnittpunkte sind

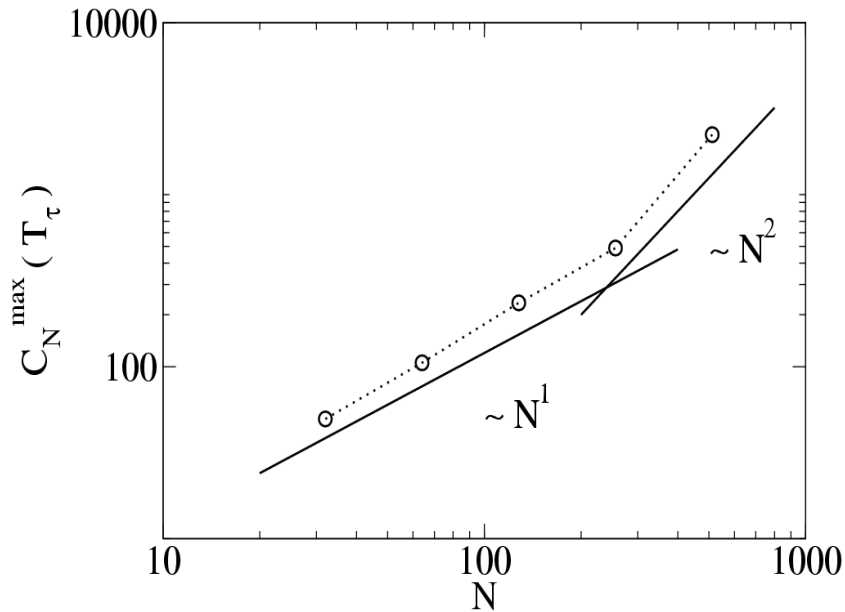


Abbildung 4.35: Auftragung der Höhe der Maxima der spezifischen Wärme für verschiedene Kettenlängen in zwei Dimensionen.

gegen $N^{-1/2}$ wie die Molekularfeldtheorie vorgeschagt, und auch gegen $N^{-4/7}$ wie bei der trikritischen Theorie aufgetragen worden (Abb. 4.38).

So haben wir gefunden

$$T_{\theta}^{R_e} = 1.40 \pm 0.04, \quad T_{\theta}^{R_e^{tri}} = 1.37 \pm 0.04$$

$$T_{\theta}^{R_g} = 1.40 \pm 0.04, \quad T_{\theta}^{R_g^{tri}} = 1.36 \pm 0.04$$

wobei *tri* für die trikritische Theorie steht.

Die Übergangstemperaturen aus den beiden Strukturgrößen nach der Molekularfeldtheorie Vorhersage, mit $N^{-1/2}$, sind gleich, und etwas höher als die Übergangstemperaturen aus den spezifischen Wärme. Die Übergangstemperaturen nach der trikritischen Theorie, mit $N^{-4/7}$, sind gleich und auch verträglich mit denen aus den spezifischen Wärmen im Rahmen des Fehlers. Diese Ergebnisse unterstützen einander.

Wenn man das Skalenverhalten des Gyrationradius als Funktion der Kettenlänge für hohen Temperaturen betrachtet (Abb. 4.39), sieht man, das für einen selbstvermeidenden Zufallspfad in zwei Dimensionen erwartete Verhalten.

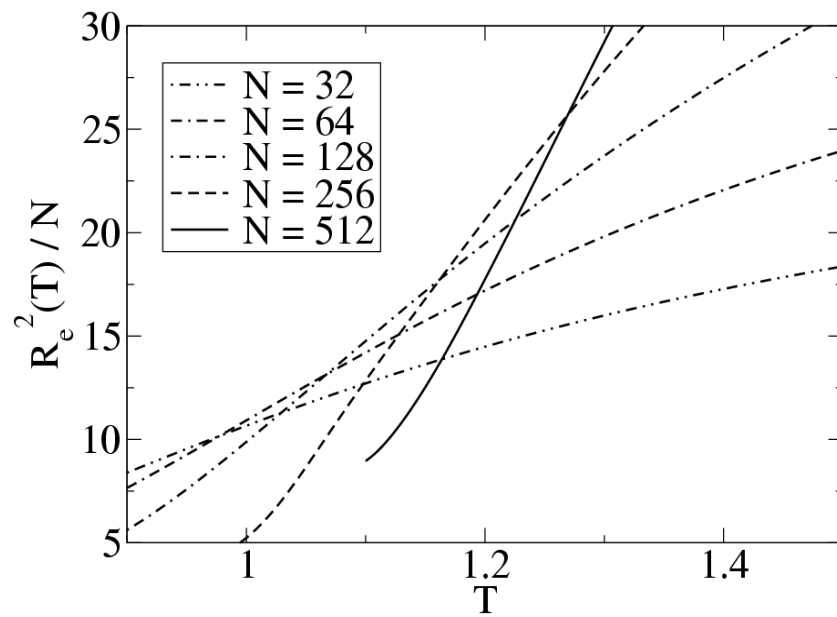


Abbildung 4.36: Auftragung des End-zu-End Abstands für verschiedene Kettenlängen in zwei Dimensionen.

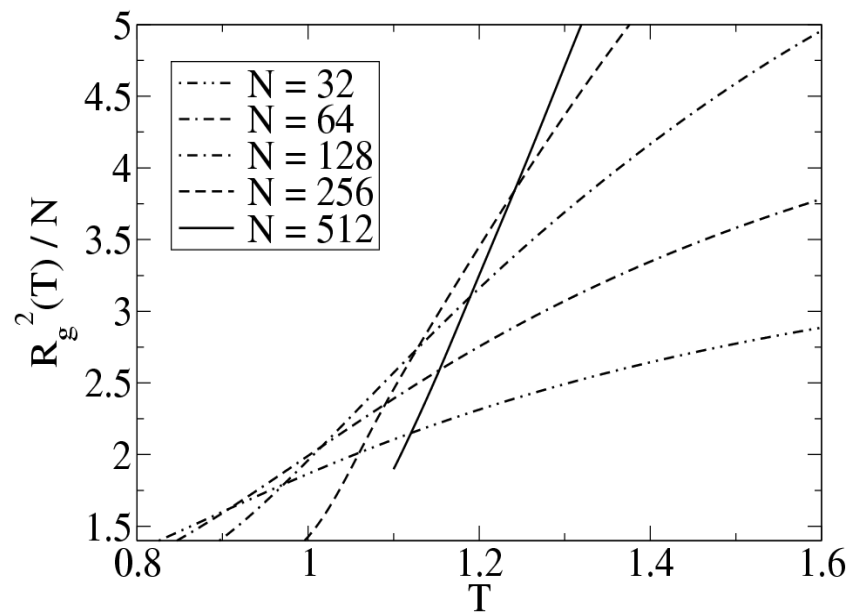


Abbildung 4.37: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Kettenlängen in zwei Dimensionen.

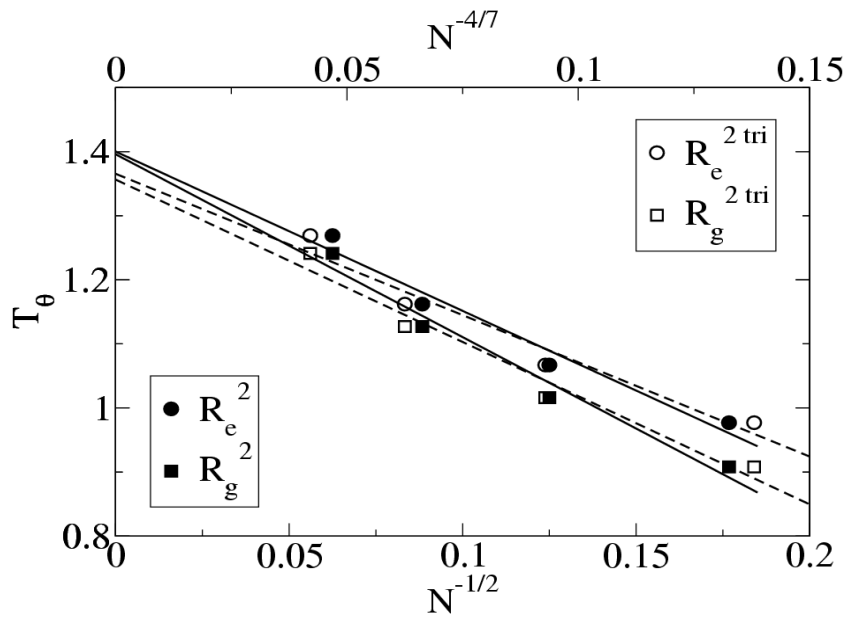


Abbildung 4.38: Auftragung der Kreuzung der Strukturgrößen für verschiedene Kettenlänge in zwei Dimensionen.

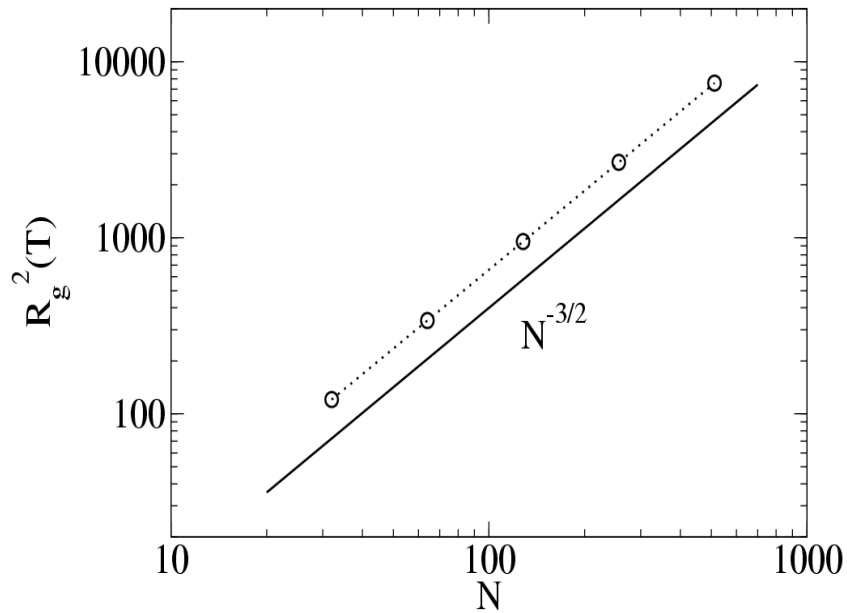


Abbildung 4.39: Auftragung des Gyrationradius für $T = 4.0$ und für verschiedene Kettenlänge in zwei Dimensionen.

Wenn man die Struktur des flüssigen Kügelchen betrachtet (Abb. 4.40), sieht man daß es eine dicht gepackte Struktur bildet, aber nur teilweise. Es bildet sich eine hexagonale Ordnung, wie es sich bei einer dichten Packung gehört. Es ist dann zu erwarten daß sich bei noch niedrigeren Temperaturen eine ganz dichte vollkommene Struktur bildet.

Mit einer abstoßenden Wechselwirkung zeigen die Kurven der Wärmekapazität das typische Zwei-Niveau System Verhalten, wie bei drei Dimensionen (Abb. 4.41).

Wir haben für das System gefunden

$$\Delta = 1.14 \pm 0.02$$

und

$$C_N^{max}/N = 0.44 \pm 0.01$$

wobei die Korrekturen zum idealen Schottky Verhalten in zwei Dimensionen kleiner sind als in drei Dimensionen.

4.13 Meßfehler

Bei der Beschreibung des Wang-Landau Algorithmus haben wir erklärt, wie die Zustandsdichte erzeugt wird und wie davon die thermodynamischen Größen, insbesondere die spezifische Wärme, abgeleitet sind. Es gibt eine gewisse Ungenauigkeit in der Messungen, aber es gibt, im Prinzip, keinen statistischen Fehler, wie man das bei Monte Carlo Simulationen gewohnt ist. Es gibt aber einen systematischen Fehler. Dieser Fehler ist von dem Abänderungsfaktor f gegeben, der sagt wie gut die Zustandsdichte geschätzt ist.

Es ist schon nachgewiesen, daß der Wang-Landau Algorithmus Randeffekte hat. Die Schätzung am Rande der Fenster ist nicht richtig, die Zustandsdichte wird unterschätzt. Es gibt schon Versuche um das zu korrigieren, zum Beispiel, mit einer Änderung in den Übergangsraten¹⁰⁴. Da wir nicht wußten wie gut der Wang-Landau Algorithmus für unser Modell war, haben wir diese Änderung nicht implementiert. Statt dessen haben wir den Überlapp der Fenster größer als nötig gemacht. Wir haben dies vorgezogen, um Stichproben der Zustandsdichte machen zu können.

Wir haben die Simulationen in verschiedenen Bereichen der Energie durchgeführt und diese Ergebnisse zusammengesetzt. Wir konnten für kürzere Polymerketten den ganzen Energiebereich in einer Simulation untersuchen, aber die Energiefenster gaben die Möglichkeit, die Ergebnisse zu prüfen. Wir haben bei diesen verschiedenen Intervallen auch verschiedene Anfangskonfigurationen benutzt.

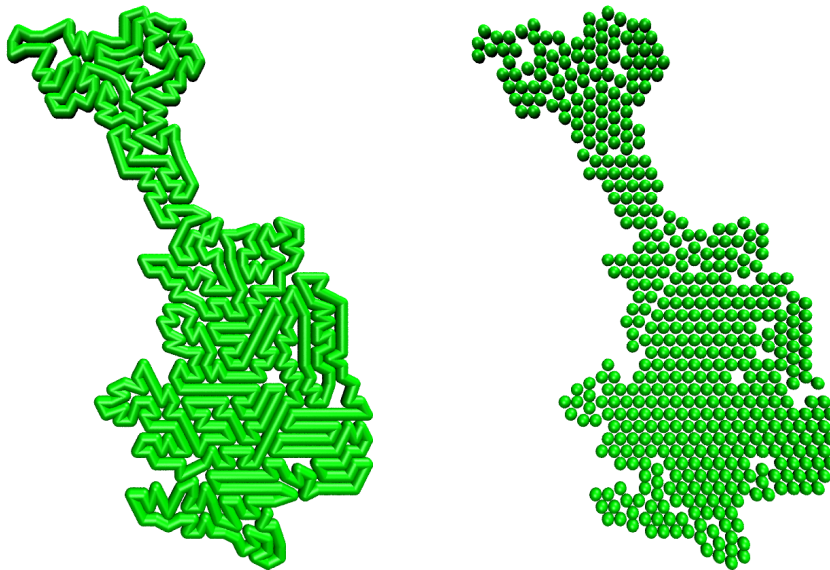


Abbildung 4.40: Schnappschuss eines Kügelchens, mit und ohne die Monomerbindungen, in zwei Dimensionen.

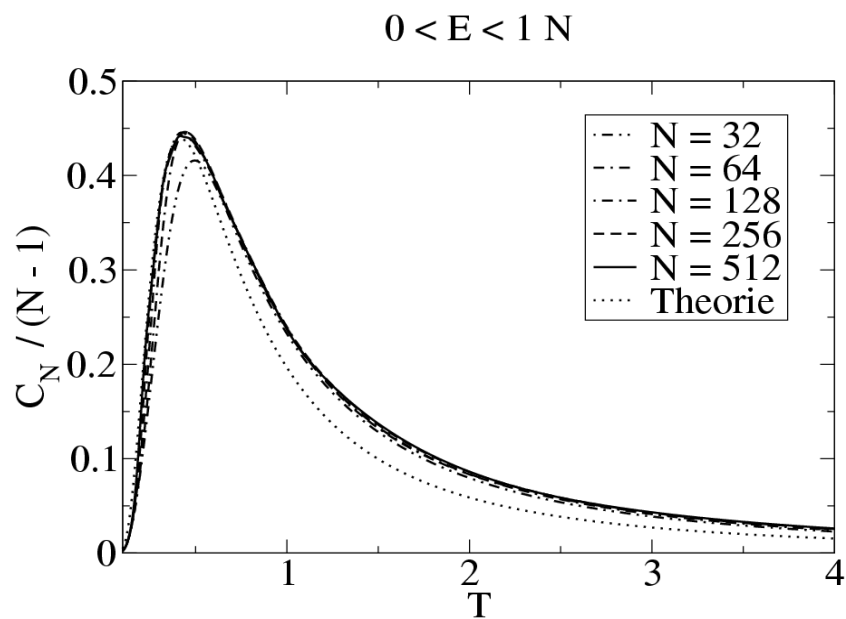


Abbildung 4.41: Auftragung der spezifische Wärme im Fall abstoßender Wechselwirkung für verschiedene Kettenlängen in zwei Dimensionen.

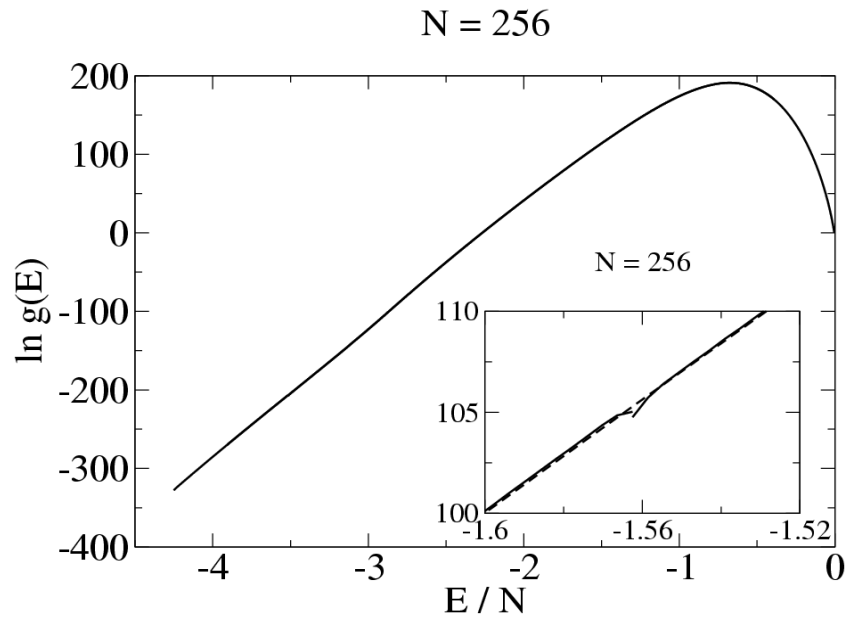


Abbildung 4.42: Auftragung der Zustandsdichte für verschiedene Energiefenster.

Die Überlapps in den verschiedenen Bereichen der Energie und für alle Kettenlängen haben gezeigt, daß die Schätzung der Zustandsdichte sehr gut ist. Die Unterschiede sind immer mindestens drei Größenordnungen kleiner als die geschätzte Zustandsdichte (Abb. 4.42).

Die Ungenauigkeit in der spezifische Wärme war schwer zu schätzen, und nach den unerwarteten Ergebnissen der Übergangstemperatur mußten wir irgendwie wissen, wie gut die Ergebnisse sind.

Wir haben deshalb zehn verschiedene Simulationen, das heißt, die Simulationen hatten verschiedene Zufallszahlen und verschiedene Anfangskonfigurationen, in einem Energiebereich größer als $-3.5N$ durchgeführt. Die Simulationen wurden für die Polymerketten $N = 32$ und $N = 128$ gemacht. Die erste ist eine kürzere Polymerkette und die Ergebnisse waren schnell zu Verfügung, die zweite hat viel mehr Zeit gebraucht, war aber immer noch machbar.

Die Ergebnisse für die Zustandsdichte sind von ihren Absolutwerten sehr unterschiedlich (Abb. 4.43). Das ist aber unwichtig, wenn man bedenkt, daß die Zustandsdichte nur relativ bekannt ist.

Wir haben den Unterschied zwischen dem größten und dem kleinsten Wert der Zustandssumme für jede Energie bestimmt. Man konnte dann sehen, daß die Differenz als Funktion der Energie praktisch konstant ist. Um die

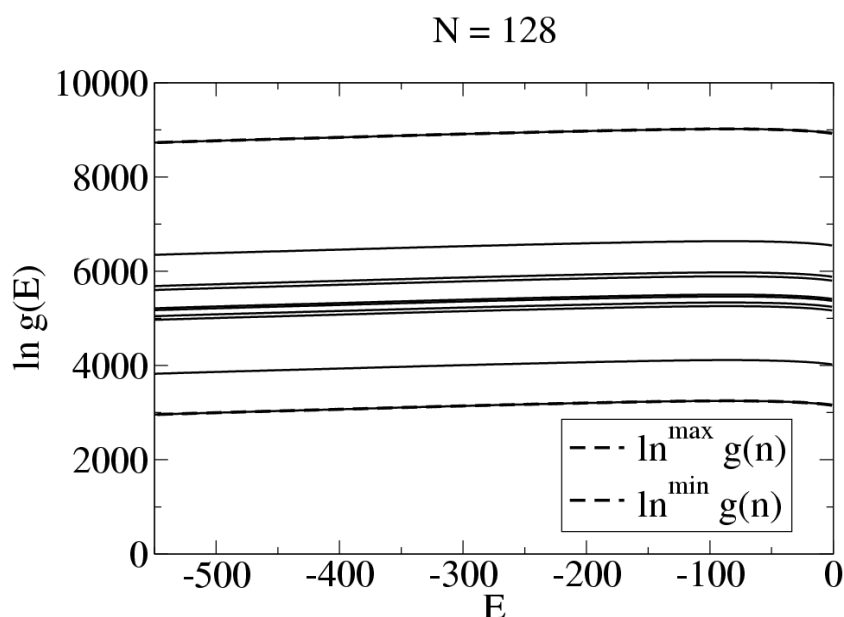


Abbildung 4.43: Auftragung der Zustandsdichte für verschiedene Simulationen für die Polymerkette $N = 128$.

Daten besser zu vorstellen, haben wir einen normalen statistischen Mittelwert der Zustandsdichte gebildet und normalisiert (Abb.4.44). Man sieht das der Unterschied in der Zustandsdichte sehr gering ist.

Aus den verschiedenen Zustandsdichten haben wir die spezifische Wärme berechnet, und wenn man die Kurven betrachtet (Abb.4.45 und 4.46), sieht man, daß es keine großen Unterschiede gibt.

Wir haben den arithmetischen Mittelwert aus minimaler und maximaler Übergangstemperatur, und den statistischen Mittelwert aus allen Übergangstemperaturen gebildet. Für die kleine Polymerkette, $N = 32$, haben wir gefunden

$$\bar{T}_\tau = 0.902 \pm 0.002$$

$$(T_\tau^{max} + T_\tau^{min})/2 = 0.903 \pm 0.004$$

und für die lange Polymerkette, $N = 128$, haben wir gefunden

$$\bar{T}_\tau = 1.385 \pm 0.003$$

$$(T_\tau^{max} + T_\tau^{min})/2 = 1.384 \pm 0.005$$

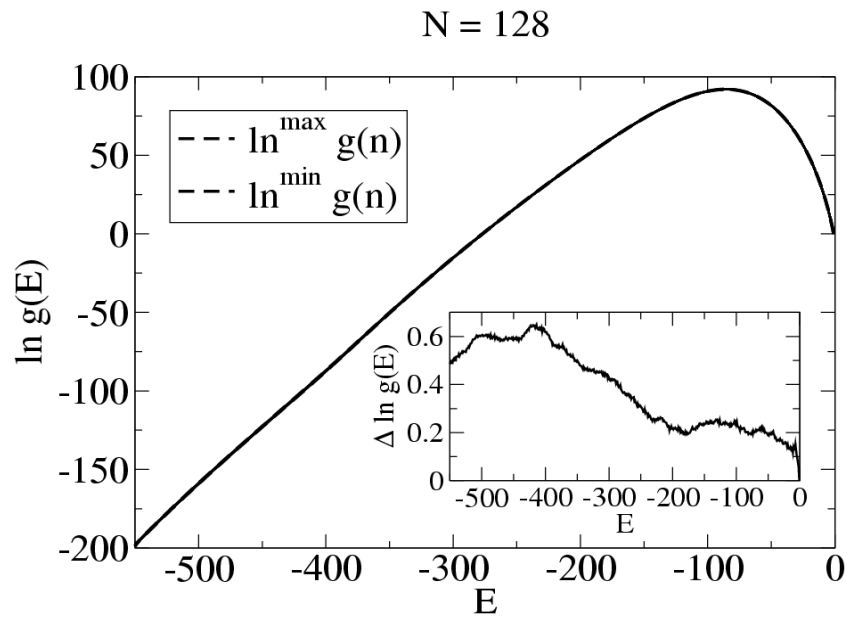


Abbildung 4.44: Auftragung der verschobenen Zustandsdichten für verschiedene Simulationen.

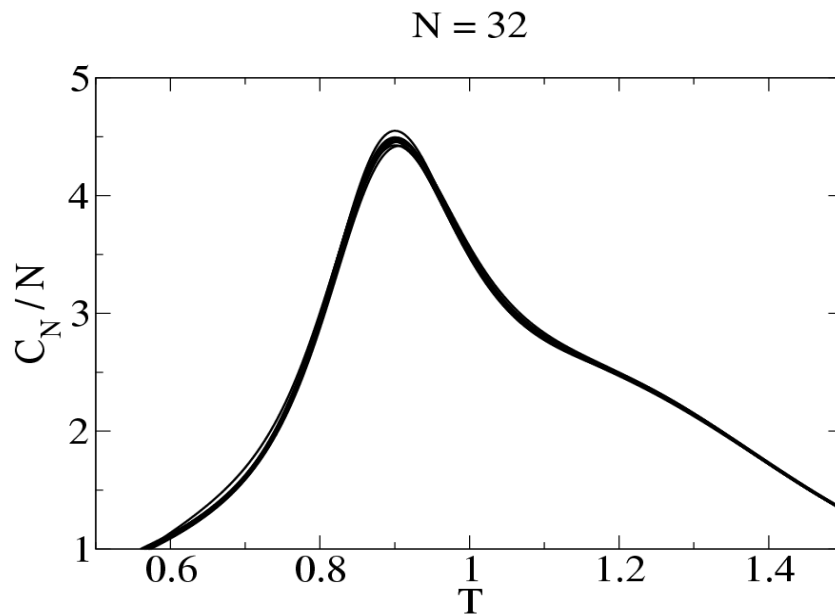


Abbildung 4.45: Auftragung der spezifischen Wärme für verschiedene Zustandsdichten aus 10 Simulationen für die Polymerkette $N = 32$.

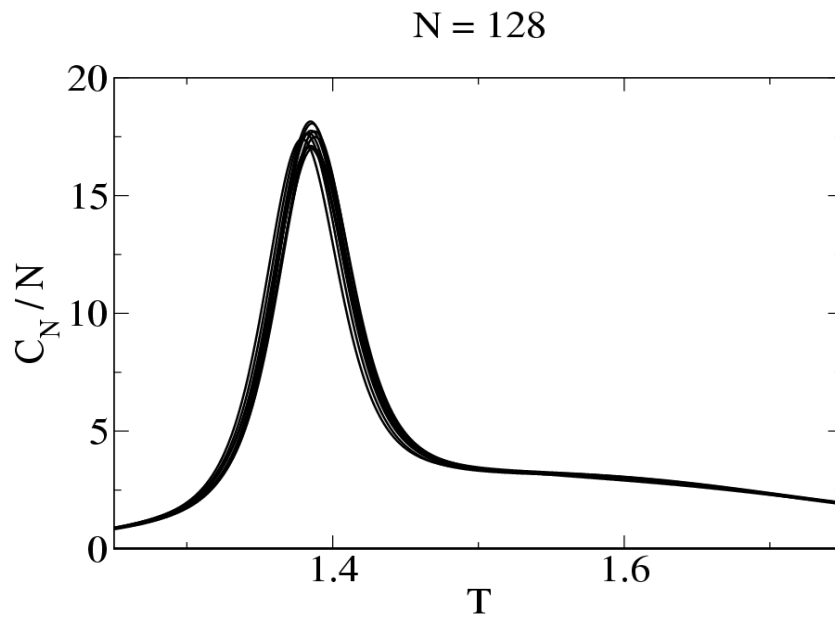


Abbildung 4.46: Auftragung der spezifischen Wärme für verschiedene Zustandsdichten aus 10 Simulationen für die Polymerkette $N = 128$.

Wenn man diese Ergebnisse betrachtet, sieht man, daß die Ungenauigkeit sehr gering ist. Der angegebene Fehler der Ergebnisse der Übergangstemperaturen ist nur vorsichtig als 0.01 gesetzt, aber wir wissen daß man den Ergebnissen vertrauen kann.

Kapitel 5

Polymermushroom

Wir wollen als nächstes die Phasenübergänge des Polymermushrooms in einer eingeschränkten Geometrie studieren. Nach den überraschenden Ergebnissen der freien Polymerkette, war es sehr spannend zu erfahren, wie sich diese Ergebnisse auf eine verankerte und beschränkte Polymerkette übertragen.

Wir betrachten eine einzelne Homopolymerkette des Bondfluktationsmodells wie zuvor. Die Polymerkette hat N Monomere, wobei wir für verschiedene Kettenlängen simuliert haben, von einer kurzen Polymerkette bis zu einer ziemlich langen Polymerkette ($N = 32, 64, 128, 256, 512$).

Diesmal ist die Polymerkette auf einer Oberfläche verankert, das heißt, wir haben einen Polymermushroom. Die Oberfläche ist nur undurchlässig, es gibt keine Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und dem Polymermushroom außer einer Volumenausschlußwechselwirkung. Eine weitere undurchlässige Oberfläche befindet sich im Abstand D von der Oberfläche auf der die Polymerkette verankert ist. Beide Oberflächen beschränken den Polymermushroom. Der Abstand D wird festgesetzt und dann werden die Simulationen durchgeführt, sodaß verschiedene Beschränkungen simuliert werden, von einem freien Polymermushroom bis zu einem vollständig zusammengepressten Polymermushroom, in diesem Fall handelt es sich um einen zweidimensionalen Polymermushroom ($D = 64, 32, 16, 8, 4, 2$).

Wir verwenden die Volumenausschlußwechselwirkung zwischen den Monomeren und auch das anziehende kastenförmige Potential. Wir benutzen nur zwei Arten der Bewegungen, die eingeführt wurden, die Hüpfbewegung und die Pivotbewegung.

5.1 Zustandsdichte

Wir lassen den Wang-Landau Algorithmus einen Zufallsweg im Energieraum ausführen, um die Zustandsdichte zu bestimmen, wie bei der freien Polymerkette. Der minimale Wert der Energie, der in der Simulation erreicht werden konnte, liegt zwischen $-4N$ und $-2N$. Für kleinere Energien konnte der Algorithmus nicht konvergieren. Dieser Energiebereich ist etwas kleiner als für die freie Polymerkette. Je größer die Beschränkung ist, desto kleiner ist der verfügbare Energiebereich. Die Anzahl der Nachbarn ändert sich, von 12 in drei Dimensionen zu 6 in zwei Dimensionen, das entspricht einem Energiebereich der sich von $-4N$ zu $-2N$ ändert. Der Algorithmus erzeugt eine relative Zustandsdichte, deshalb haben wir die Kurven willkürlich normiert, um die Ergebnisse vergleichen zu können.

Wenn man die Zustandsdichte betrachtet (Abb. 5.1 - 5.5), sieht man daß für die Abstände von $D = 64$ bis $D = 8$ die Zustandsdichten ähnlich sind, das heißt, die Zustandsdichte des freien Polymermushrooms ist wie die der freien Polymerkette. Die Zustandsdichte des fast zweidimensionalen Polymermushrooms $D = 4$, wobei nur zwei Schichten von Monomeren übereinander sein können, ist zwischen zwei Regimen. Die Zustandsdichte im Knäuelbereich ist wie bei dem freien Polymermushroom aber im Kügelchenbereich ist die Zustandsdichte wie bei dem zweidimensionalen Polymermushroom. Die Zustandsdichte des zweidimensionalen Polymermushrooms, $D = 2$, ist vergleichbar mit der der zweidimensionalen freien Polymerkette.

Die Konfigurationen des zweidimensionalen Polymermushroom, $D = 2$, sind wie die Konfigurationen einer zweidimensionalen Polymerkette, wenn man ein Ende festgehalten hat. Deshalb sollte die Zustandsdichte von beiden gleich sein. Wenn man die Zustandsdichte für die verschiedenen Kettenlängen nochmal betrachtet, sieht man daß für die kürzeren Polymermushrooms die Zustandsdichten vergleichbar sind, aber für die längeren Polymermushrooms ist dies nicht mehr der Fall. Die Kurven der freien zweidimensionalen Polymerkette und des zweidimensionalen Polymermushroom, $D = 2$, für längere Polymermushrooms haben im Knäuelbereich, bis $-1.5N$, ein ähnliches Verhalten, aber zum Kügelchenbereich hin, unterhalb $-1.5N$, fällt die Kurve der freien zweidimensionalen Polymerkette stärker ab.

Eine mögliche Erklärung ist, daß der Wang-Landau Algorithmus nicht gut genug den Energieraum untersucht. Ein Teil der Zustandsdichte der freien Polymerkette entspricht der Translationsentropie der Polymerkette. Wenn die Bewegungen der Simulation für den Polymermushroom nicht effizient genug wären, um den Kügelchenzustand zu erforschen, würde der Wang-Landau Algorithmus nicht so gut konvergieren, wie wir es sehen. Eine andere Möglichkeit für die Ursache des Unterschied ist, daß der Algorithmus keine

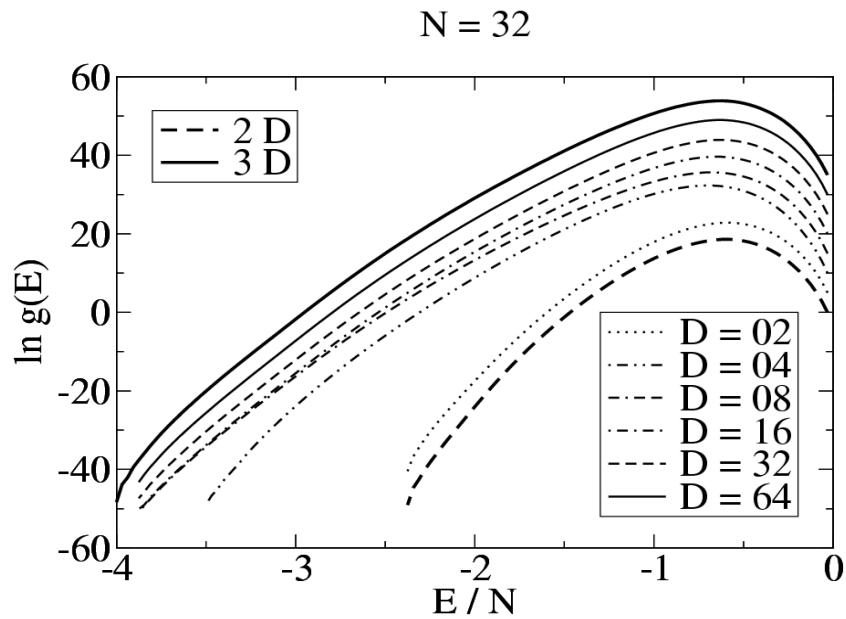


Abbildung 5.1: Auftragung der Zustandsdichte für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 32$.

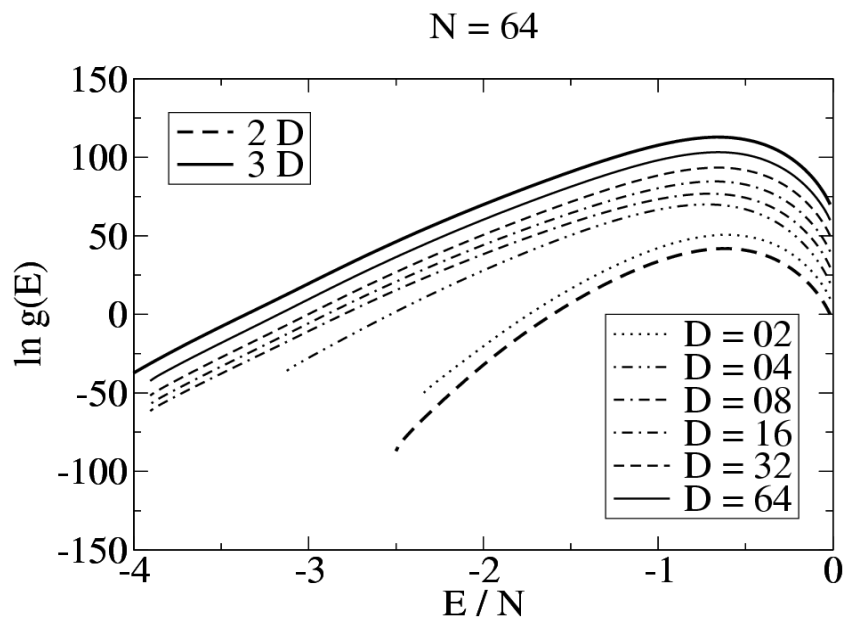


Abbildung 5.2: Auftragung der Zustandsdichte für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 64$.

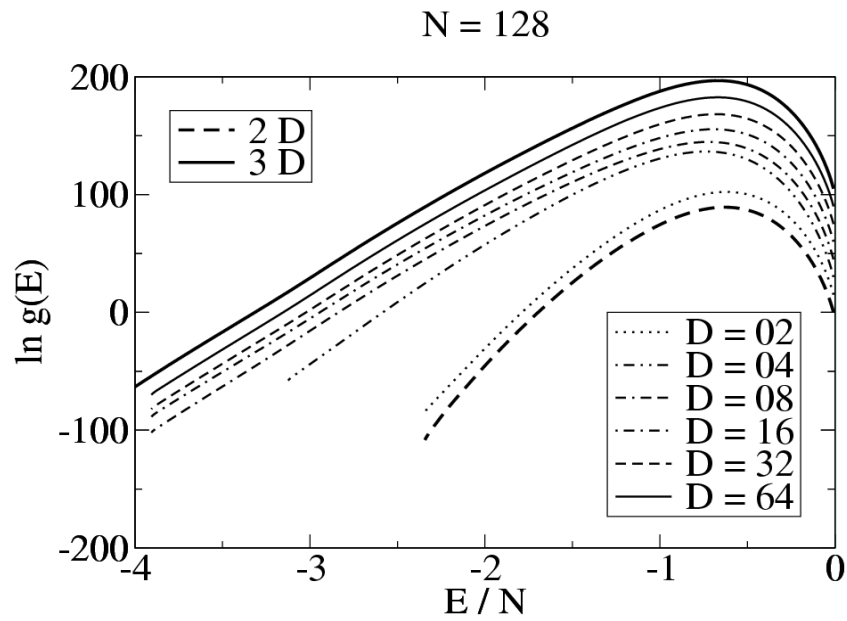


Abbildung 5.3: Auftragung der Zustandsdichte für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 128$.

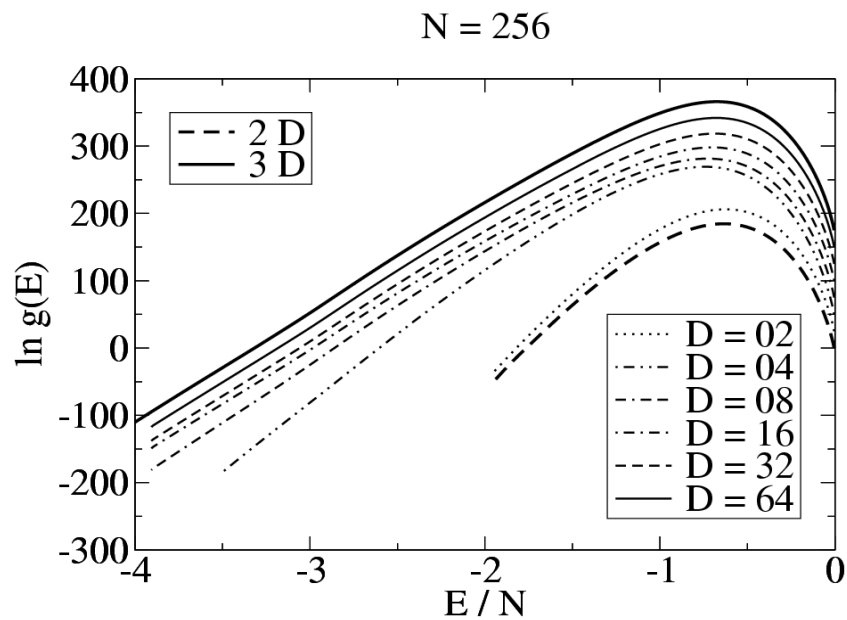


Abbildung 5.4: Auftragung der Zustandsdichte für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 256$.

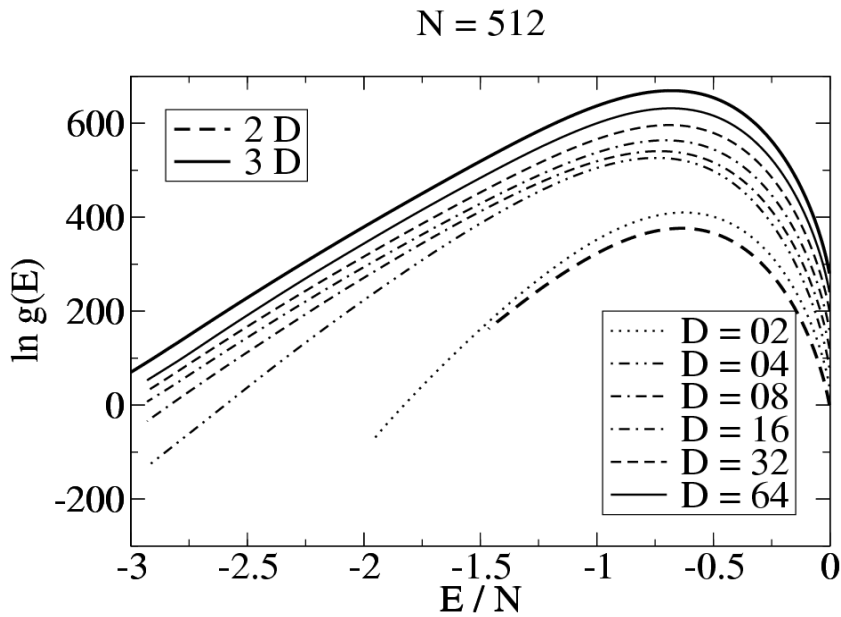


Abbildung 5.5: Auftragung der Zustandsdichte für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 512$.

konstante Translationsentropie als Funktion der Energie sieht und deshalb die Zustandsdichte der freien zweidimensionalen Polymerkette fehlerhaft ist.

In der Krümmung der Kurven im Kugelchenbereich findet man eine systematische Steigerung von der freien dreidimensionalen Polymerkette über die Polymermushrooms mit stärker werdenden Beschränkung zur freien zweidimensionalen Polymerkette. Für jede Kettenlänge war dieser dimensionale Übergang, zwischen dem zweidimensionalen und dreidimensionalen Verhalten, bei dem Abstand $D = 4$ zu sehen.

Die Zeit, die diese Computersimulationen für den Polymermushroom gekostet haben ist deutlich größer als die für die freie Polymerkette. Man braucht für den kürzesten Polymermushroom, $N = 32$, für ein Energiefenster im Knäuelzustand ein paar Stunden, aber für eines im Kugelchenzustand zwei Tage. Für den längsten Polymermushroom, $N = 512$, für ein Energiefenster im Knäuelzustand etwa einen Monat und im Kugelchenzustand etwa drei Monate Simulationszeit. Die Zeit die man braucht, um den Polymermushroom zu simulieren hat sich verdoppelt im Vergleich mit der Zeit, die wir für die freie Polymerkette brauchten. Für den Polymermushroom haben wir keine Reptationbewegung und das beeinträchtigt die Effektivität um den Polymermushroom zu relaxieren. Zusätzlich ist die Pivotbewegung für den Kugelchenbereich sehr ineffizient. Das bedeutet, die Hüpfbewegung dort die

einzigste Bewegung ist, die den Polymermushroom relaxiert und das entspricht eine sehr ineffizienten Simulation.

5.2 Spezifische Wärme

Aus der Zustandsdichte werden die thermodynamischen Größen berechnet, und wir konzentrieren uns auf die spezifische Wärme. Man erwartet beim dreidimensionalen Fall zwei Maxima zu sehen, eines des Knäuel-Kügelchen Übergangs und eines des Kügelchen-Kügelchen Übergangs, und beim zweidimensionalen Fall nur ein Maximum zu sehen, das des Knäuel-Kügelchen Übergangs.

Wenn man die Maxima der spezifischen Wärme für die verschiedenen Kettenlängen betrachtet (Abb. 5.6 - 5.10), sieht man, daß die Maxima für die Abstände von $D = 64$ bis $D = 16$ ähnlich wie die der freien Polymerkette sind. Das Maximum des Knäuel-Kügelchen Übergangs ist etwas unterdrückt, außer für die Polymerkette $N = 256$, wobei man eine Verstärkung für $D = 16$ sieht. Die Höhe der Maxima des Kügelchen-Kügelchen Übergangs ist niedriger, denn der Energiebereich ist bei dem Polymermushroom nicht so breit wie bei der Polymerkette, aber die Position der Maxima stimmt mit der der freien Polymerkette überein. Für den Abstand $D = 8$ sieht man daß das Maximum des Knäuel-Kügelchen Übergangs stark unterdrückt ist und man kann schon eine Verschiebung zu niedrigen Temperaturen des Kügelchen-Kügelchen Übergangs erkennen. Das ist ein Zeichen des dimensionalen Übergangs, wobei die Höhe des Maximums auch niedriger geworden ist. Für den fast zweidimensionalen Polymermushroom, $D = 4$, sieht man, daß er zwischen zwei Regimen ist. Das Maximum des Knäuel-Kügelchen Übergangs ist kaum als eine leichte Schulter zu erkennen, und das Maximum des Kügelchen-Kügelchen Übergangs ist niedriger geworden. Der zweidimensionale Polymermushroom, $D = 2$, ist vergleichbar mit der zweidimensionalen freie Polymerkette, aber mit einer Verschiebung zu höheren Temperaturen. Wie bei der Zustandsdichte diskutiert ist, gibt uns dieser Unterschied einen Hinweis auf die Größe unserer Unsicherheit in der Bestimmung der Übergangstemperaturen in zwei Dimensionen. Eigentlich gehört dieses Maximum zu dem Knäuel-Kügelchen Übergang, trotzdem es sieht so aus als wäre es die Extrapolation des Maximums des Kügelchen-Kügelchen Übergangs von größeren D .

Der längste Polymermushroom, $N = 512$, zeigt als freier Polymermushroom, von $D = 64$ bis $D = 16$, ein ungewöhnliches Verhalten. Man sieht ein drittes Maximum für höhere Temperaturen als die Temperatur des Knäuel-Kügelchen Übergangs. Wir können hier nur vermuten, daß es sich um einen Zwischenzustand sich handelt. Die spätere Untersuchung der Strukturgrößen

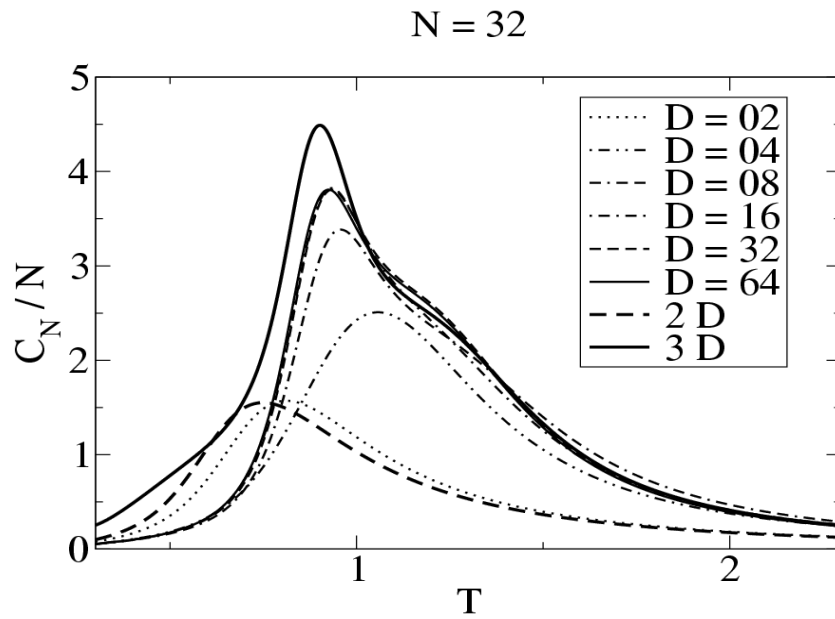


Abbildung 5.6: Auftragung der spezifische Wärme für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 32$.

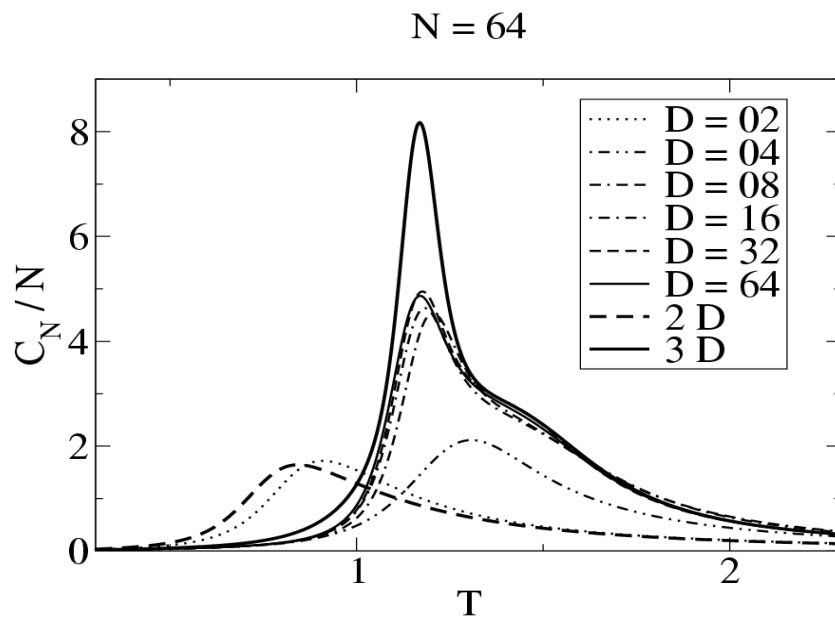


Abbildung 5.7: Auftragung der spezifische Wärme für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 64$.

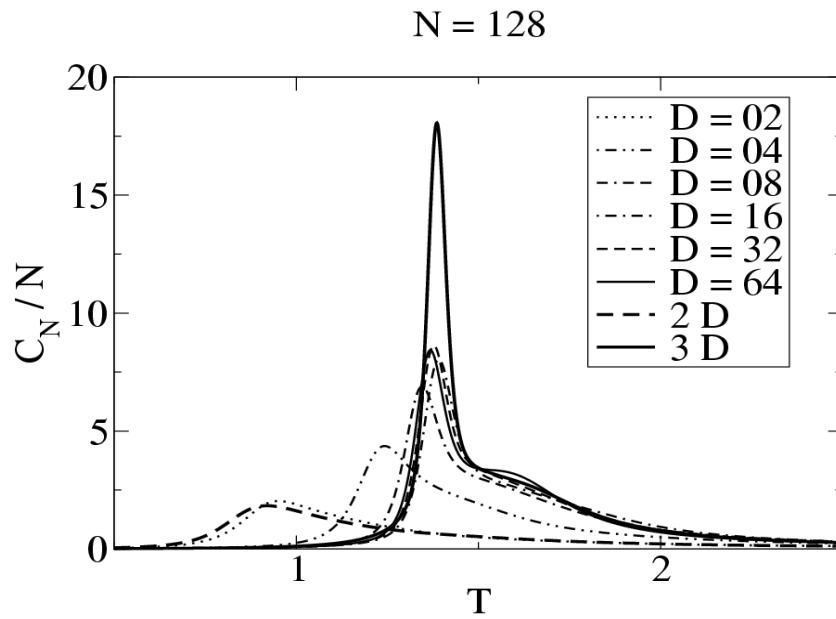


Abbildung 5.8: Auftragung der spezifische Wärme für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 128$.

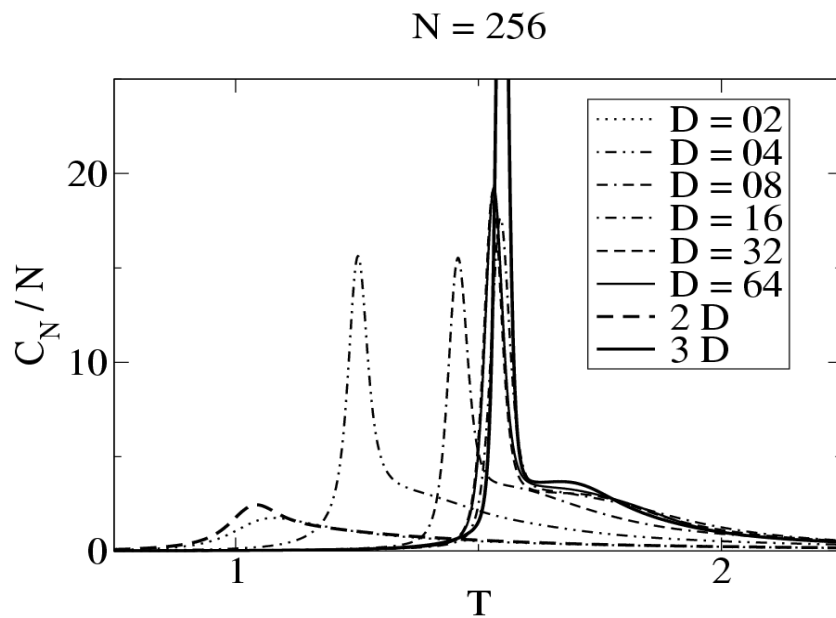


Abbildung 5.9: Auftragung der spezifische Wärme für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 256$.

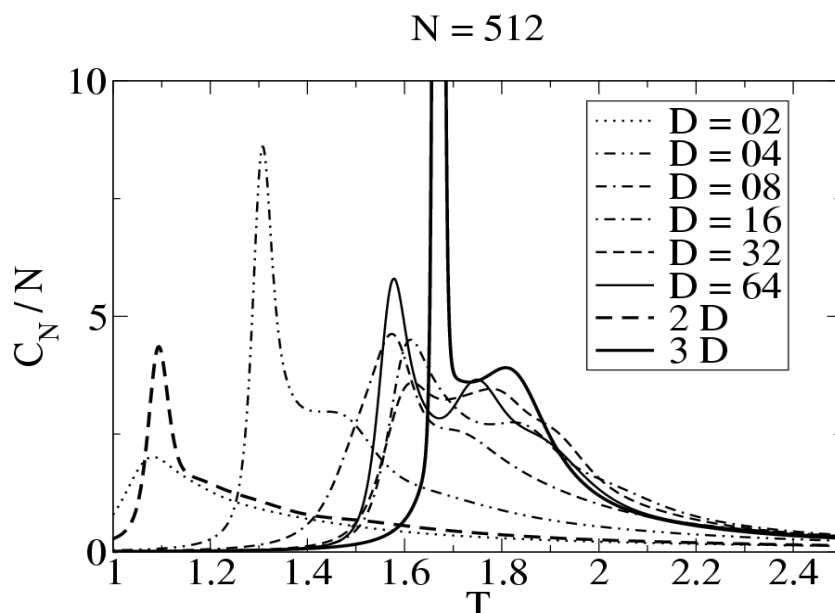


Abbildung 5.10: Auftragung der spezifische Wärme für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 512$.

wird dieses Verhalten erklären.

Man sieht, zusammenfassend, daß sich mit der Beschränkung das Maximum des Knäuel-Kügelchen Übergangs nach niedrigen Temperaturen schiebt und das Maximum des Kügelchen-Kügelchen Übergangs langsam verschwindet.

5.3 Übergangstemperaturen

Wenn man die Temperaturen des Knäuel-Kügelchen Übergangs aus der spezifischen Wärme als Funktion des Abstands betrachtet (Abb. 5.11), sieht man für kleinere Polymerketten ein nichtmonotones Verhalten, das für längere Polymerketten langsam verschwindet aber immer noch zu erkennen ist. Der kritische Abstand, bei dem es ein Maximum der Übergangstemperatur gibt, ist zwischen $D = 8$ und $D = 16$.

Dieses Verhalten ist schon bei anderen Computersimulationen gesehen worden, aber als zwei getrennte Verhalten. Man hat für kürzere Polymerketten ein nichtmonotones Verhalten gesehen und für sehr lange Polymerketten ein monotonen Verhalten. Was wir gesehen haben widerspricht keinem dieser Ergebnisse, sondern es verstärkt sie. Die Übergangstemperaturen sind ab

$D = 8$ wie die der freien Polymerkette.

Wenn man die Temperaturen des Kügelchen-Kügelchen Übergangs aus der spezifischen Wärme als Funktion des Abstands betrachtet (Abb. 5.12), sieht man dem gleiche nichtmonoton zu monoton Übergang, wobei die Übergangstemperaturen für die zweidimensionale Polymerkette und den zweidimensionalen Polymermushroom, $D = 2$, dabei sind, um die Ergebnisse zu vergleichen. Die Übergangstemperaturen sind ab $D = 8$ wie die der freien Polymerkette.

Wenn man die Temperaturen des Knäuel-Kügelchen Übergangs aus der spezifischen Wärme als Funktion der Kettenlänge betrachtet (Abb. 5.13), sieht man, daß der freie Polymermushroom, ab $D = 8$, und die freie Polymerkette das gleiche Verhalten haben, aber die Übergangstemperaturen sind etwas höher. Genau das gleiche ist für den zweidimensionalen Polymermushroom, $D = 2$, und die zweidimensionale freie Polymerkette zu sehen. Der fast zweidimensionale Polymermushroom, $D = 4$, zeigt nochmal einen dimensional crossover. Für den kürzesten Polymermushroom ist die Übergangstemperatur oberhalb der Übergangstemperatur der freien Polymerkette, aber für die längeren Polymermushrooms ist die Übergangstemperatur unterhalb der Übergangstemperatur der freien Polymerkette.

Wenn man die Temperaturen des Kügelchen-Kügelchen Übergangs aus der spezifische Wärme als Funktion des Abstands betrachtet (Abb. 5.14), sieht man, daß der freie Polymermushroom, ab $D = 8$, und die freie Polymerkette das gleiche Verhalten haben, aber die Übergangstemperaturen sind etwas niedriger. Das Verhalten des fast zweidimensionalen Polymermushrooms, $D = 4$, ist wie das des zweidimensionalen Polymermushrooms, $D = 2$. Die Übergangstemperatur ist unterhalb der Übergangstemperatur der freien Polymerkette für allen Polymermushrooms.

Man kann zusammenfassend sagen, daß sowohl die Verankerung als auch die Beschränkung den Knäuel-Kügelchen Übergang fördern, und daß die Beschränkung den Kügelchen-Kügelchen Übergang hindert, wobei die Verankerung keinen Einfluß zu haben scheint.

Wir haben die beobachteten Verschiebungen wie bei der freien Polymerkette angepaßt

$$T_{\theta}(N) - T_{\theta}(\infty) = c_1 N^{-1/2} + c_2 N^{-1} + \mathcal{O}(N^{-3/2})$$

$$T_{\tau}(N) - T_{\tau}(\infty) = c'_1 N^{-1/3} + \mathcal{O}(N^{-2/3})$$

wobei wir für die erwartete Verschiebung für den Knäuel-Kügelchen Übergang die Taylor Entwicklung bis zur zweiten Ordnung genommen haben (Abb. 5.15 und 5.16).

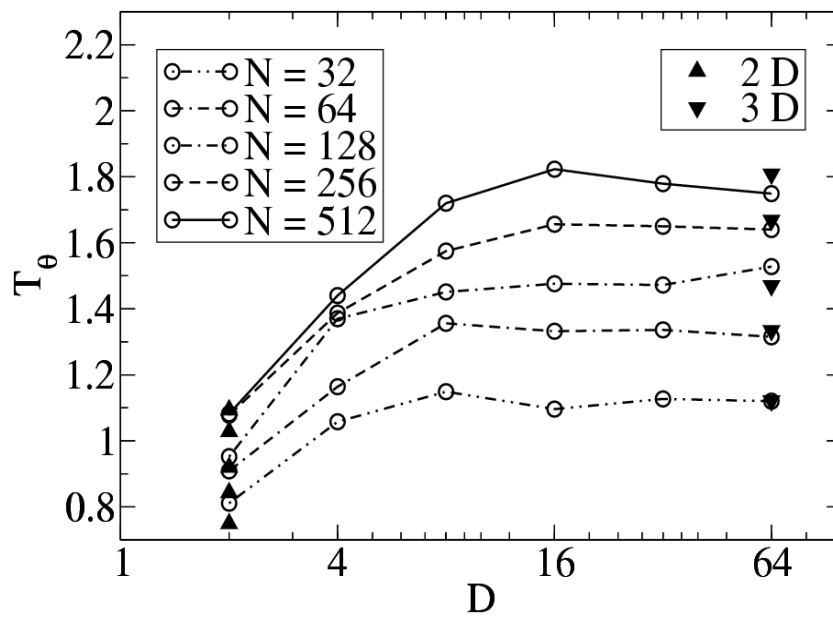


Abbildung 5.11: Auftragung der Übergangstemperaturen des Knäuel-Kügelchen Übergangs für verschiedenen Kettenlänge.

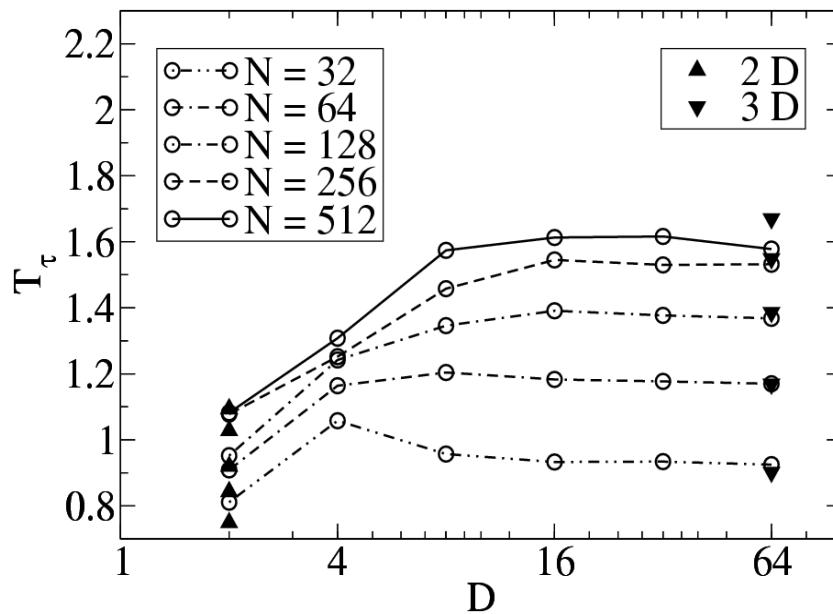


Abbildung 5.12: Auftragung der Übergangstemperaturen des Kügelchen-Kügelchen Übergangs für verschiedenen Kettenlänge.

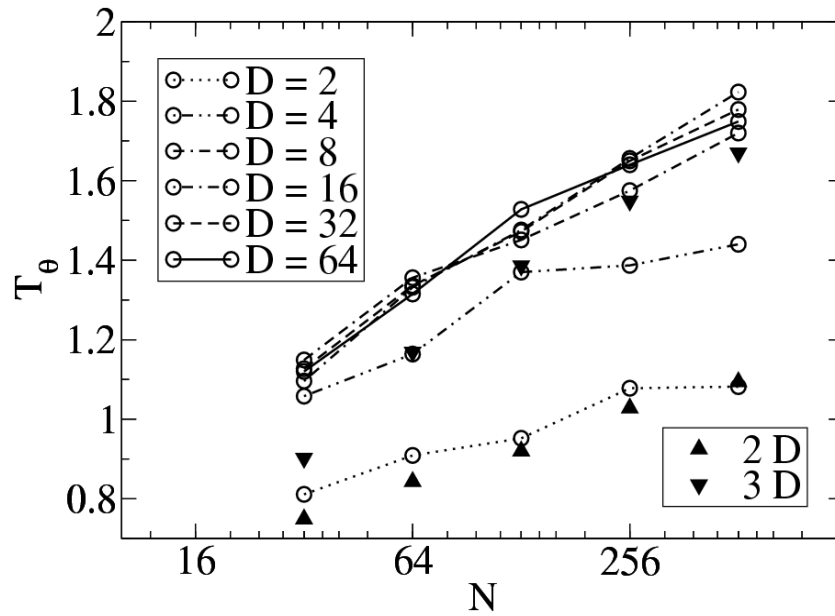


Abbildung 5.13: Auftragung der Übergangstemperaturen des Knäuel-Kügelchen Übergangs für verschiedene Abstände.

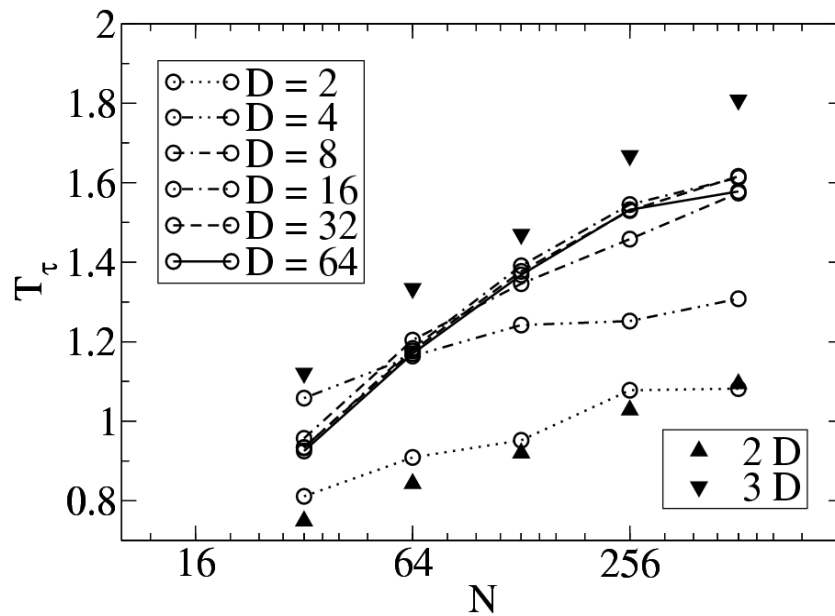


Abbildung 5.14: Auftragung der Übergangstemperaturen des Kügelchen-Kügelchen Übergangs für verschiedene Abstände.

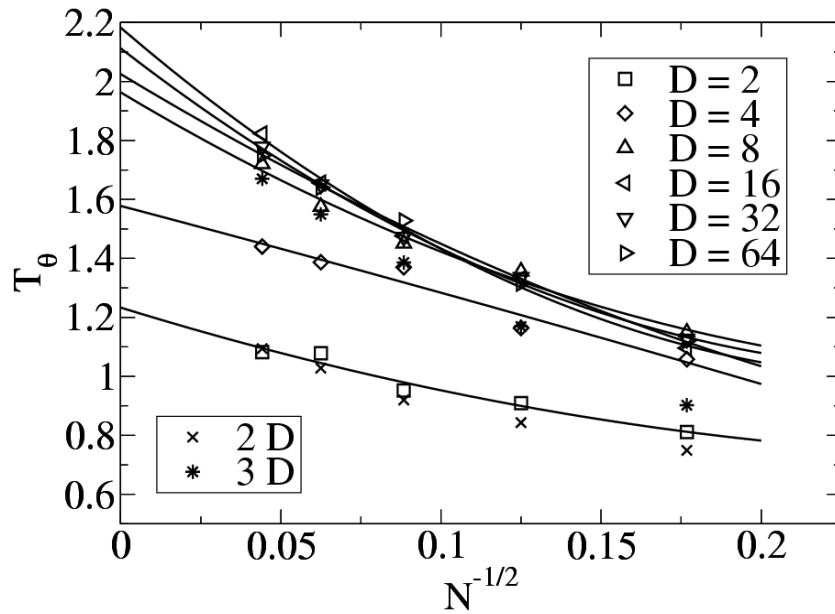


Abbildung 5.15: Auftragung der Temperaturen des Knäuel-Kügelchen Übergangs für verschiedene Abstände als Funktion der Kettenlängen.

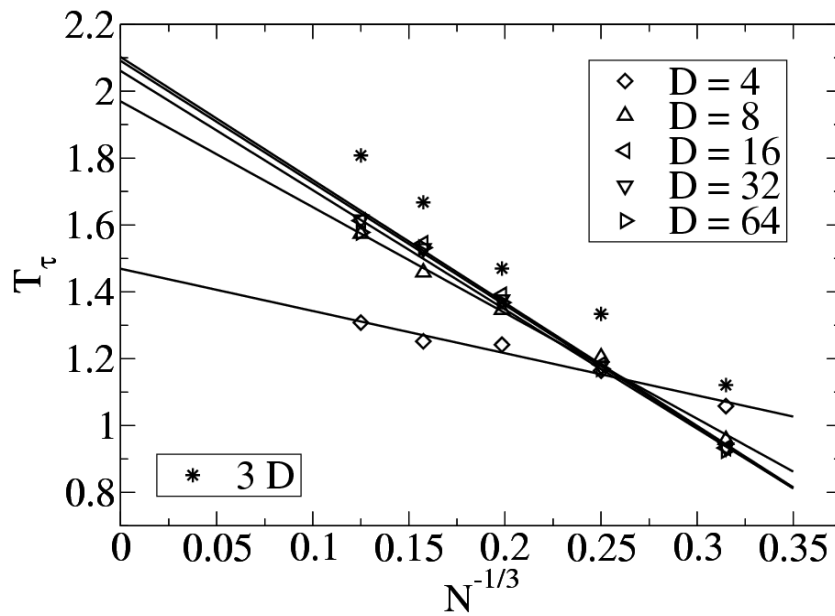


Abbildung 5.16: Auftragung der Temperaturen des Kügelchen-Kügelchen Übergangs für verschiedene Abstände als Funktion der Kettenlängen.

Die Temperaturen für die Phasenübergänge im thermodynamischen Limes sind

$$T_{\theta}^{D=2} = 1.23 \pm 0.03$$

$$T_{\theta}^{D=4} = 1.58 \pm 0.04 \quad T_{\tau}^{D=4} = 1.47 \pm 0.03$$

$$T_{\theta}^{D=8} = 1.96 \pm 0.04 \quad T_{\tau}^{D=8} = 1.97 \pm 0.03$$

$$T_{\theta}^{D=16} = 2.18 \pm 0.05 \quad T_{\tau}^{D=16} = 2.10 \pm 0.04$$

$$T_{\theta}^{D=32} = 2.11 \pm 0.04 \quad T_{\tau}^{D=32} = 2.09 \pm 0.02$$

$$T_{\theta}^{D=64} = 2.03 \pm 0.03 \quad T_{\tau}^{D=64} = 2.06 \pm 0.04$$

wobei nochmal, trotz einer größeren Ungenauigkeit, man sehen kann, daß die Übergangstemperaturen im thermodynamischen Limes zu dem gleichen Wert gehen.

5.4 Strukturgrößen

Wir benutzen die jetzt bekannte Zustandsdichte, um eine Monte Carlo Simulation durchzuführen, die die Strukturgrößen im Gleichgewicht bestimmt, wie bei der freien Polymerkette. Wir haben den End-zu-End Abstand und den Gyrationradius als Funktion der Energie für ein Energiebereich bis $-3N$ berechnet. Wir machen eine Messung jede 10 Monte Carlo Schritte, um unabhängige Messungen zu haben, und insgesamt haben wir 10^4 Messungen für jede Kettenlänge und von jeder Strukturgröße.

Man braucht für den kürzesten Polymermushroom, $N = 32$, etwa zwei Wochen. Die Zeit die man braucht ist proportional zur Kettenlänge, sodaß man für den längsten Polymermushroom, $N = 512$, acht Monate braucht.

Sobald wir die Strukturgrößen als Funktion der Energie haben, können wir die Temperaturabhängigkeit berechnen, wie schon erklärt worden ist, wobei die Temperatur ein Parameter ist, den wir nach Wunsche einstellen können. Das erlaubt uns, fast kontinuierliche Kurven der Strukturgrößen zu haben. Hier unterscheiden wir die parallele und senkrechte Komponenten des Gyrationradius zu den Oberflächen.

Wenn man den Gyrationradius für jede Kettenlänge und für verschiedene Abstände betrachtet (Abb. 5.17 - 5.21), sieht man, daß die parallele

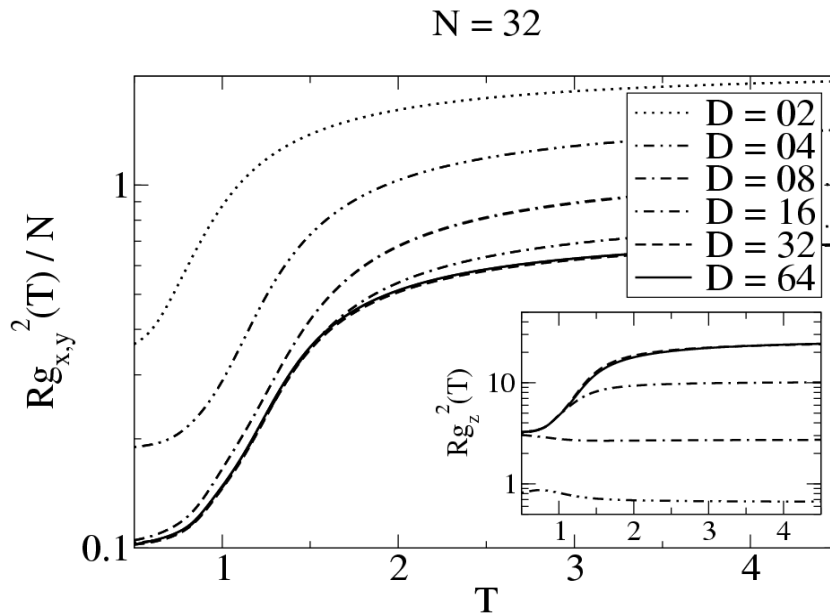


Abbildung 5.17: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 32$.

Komponente des Gyrationradius vergleichbar mit dem Gyrationradius der freien Polymerkette ist, daß heißt, man sieht, wie bei niedrigen Temperaturen der Knäuel in ein Kügelchen zusammenfällt. Die senkrechte Komponente des Gyrationradius zeigt ein kompliziertes Verhalten, das von dem Abstand abhängt. Für die Abstände bis $D = 16$, wo wir einen freien Polymermushroom haben, benimmt sich die senkrechte Komponente wie die parallele Komponente und beide sind bei niedrigen Temperaturen kleiner geworden. Ab dem Abstand $D = 8$ sieht man, daß die senkrechte Komponente größer und nicht kleiner wird bei niedrigen Temperaturen.

Man kann kurz sagen, daß der freie Polymermushroom sich wie eine freie Polymerkette benimmt, und daß der gedrückte Polymermushroom im Knäuelzustand sich lang parallel zu den Wänden ordnet. Der Knäuel-Kügelchen Übergang ist ab $D = 4$ zu erkennen.

Wenn man jetzt den Gyrationradius für alle Abstände und für verschiedene Kettenlängen betrachtet (Abb. 5.22 - 5.27), sieht man, daß die parallele Komponente des Gyrationradius die übliche Kettenlängenabhängigkeit der freien Polymerkette zeigt, während die senkrechte Komponente des Gyrationradius zu einer Konstante geht, nämlich, dem Abstand zwischen den Oberflächen.

Wenn man den Knäuel-Kügelchen Übergang im Gyrationradius für die

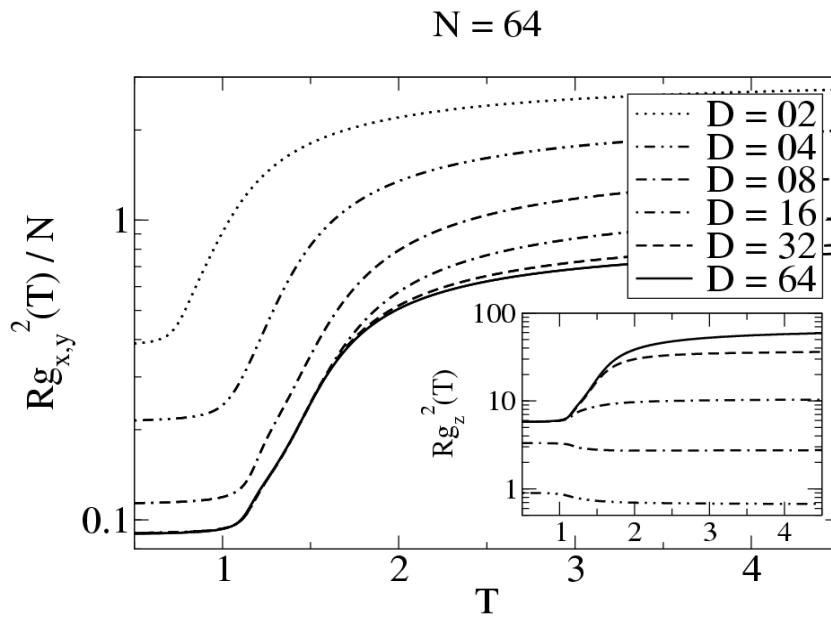


Abbildung 5.18: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 64$.

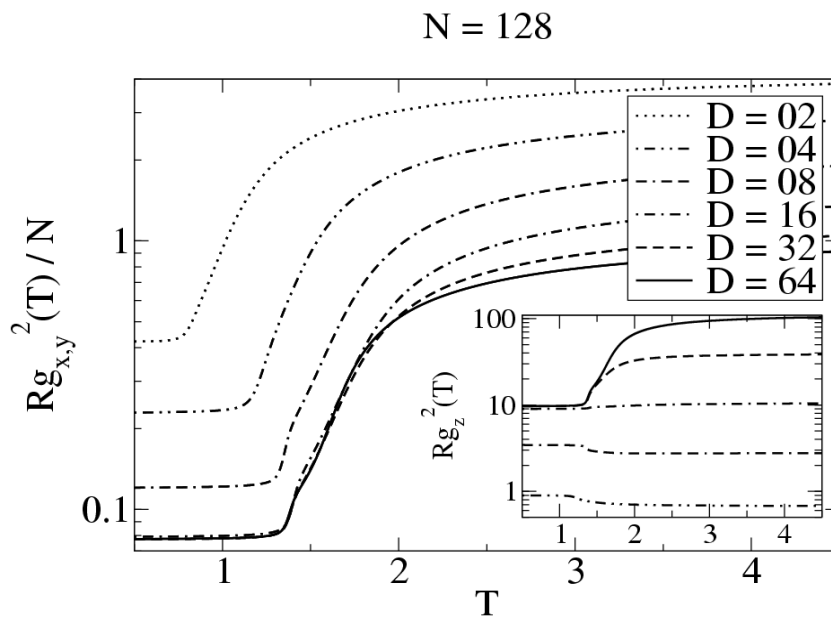


Abbildung 5.19: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 128$.

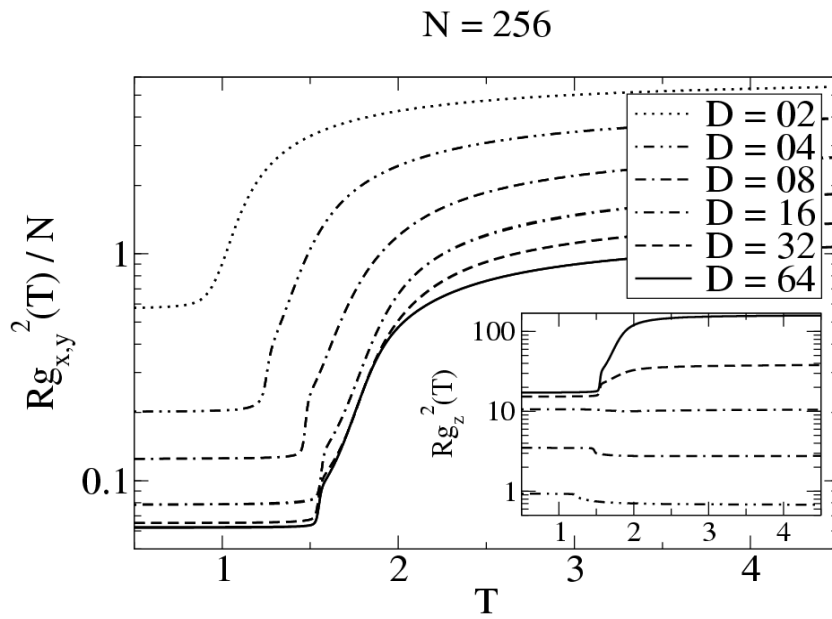


Abbildung 5.20: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 256$.

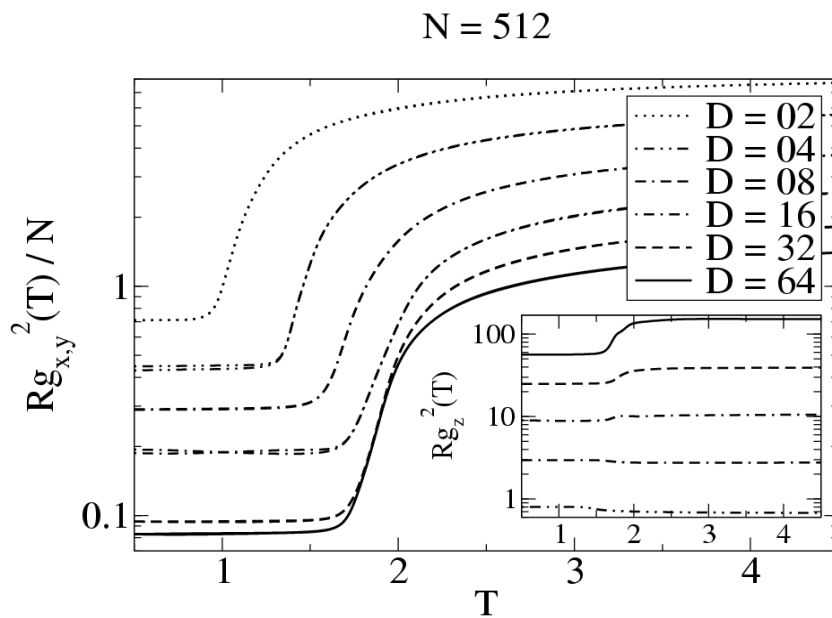


Abbildung 5.21: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Abstände zwischen zwei Wänden für den Polymermushroom $N = 512$.

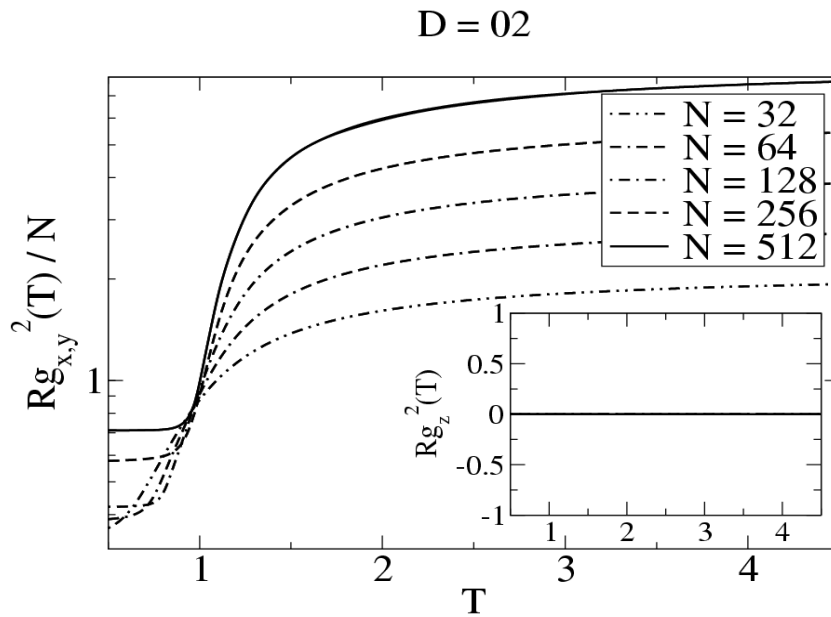


Abbildung 5.22: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Kettenlängen

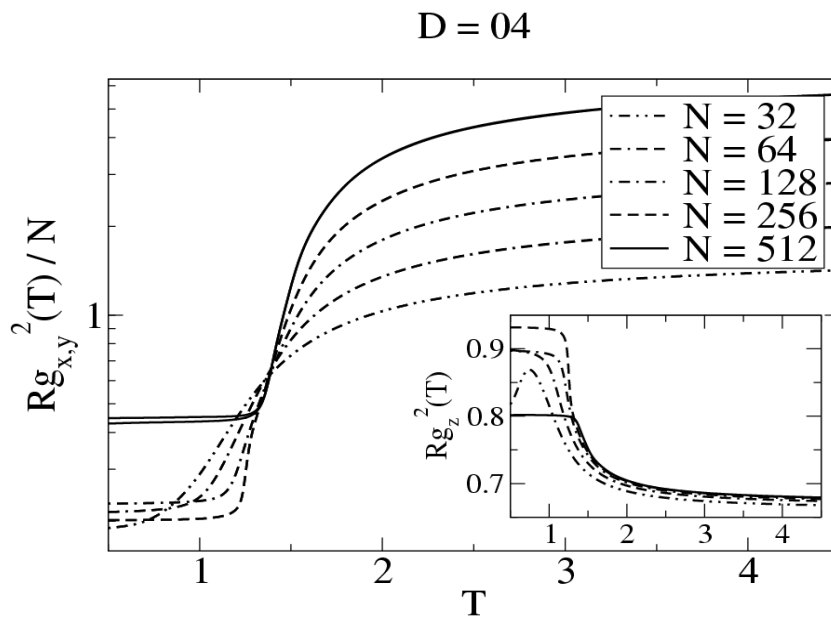


Abbildung 5.23: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Kettenlängen für den Abstand $D = 4$.

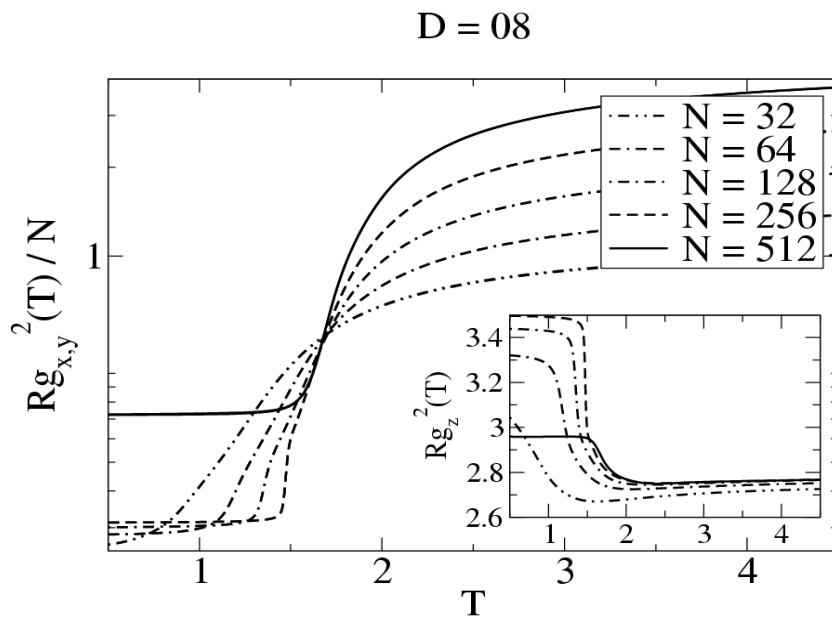


Abbildung 5.24: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Kettenlängen für den Abstand $D = 8$.

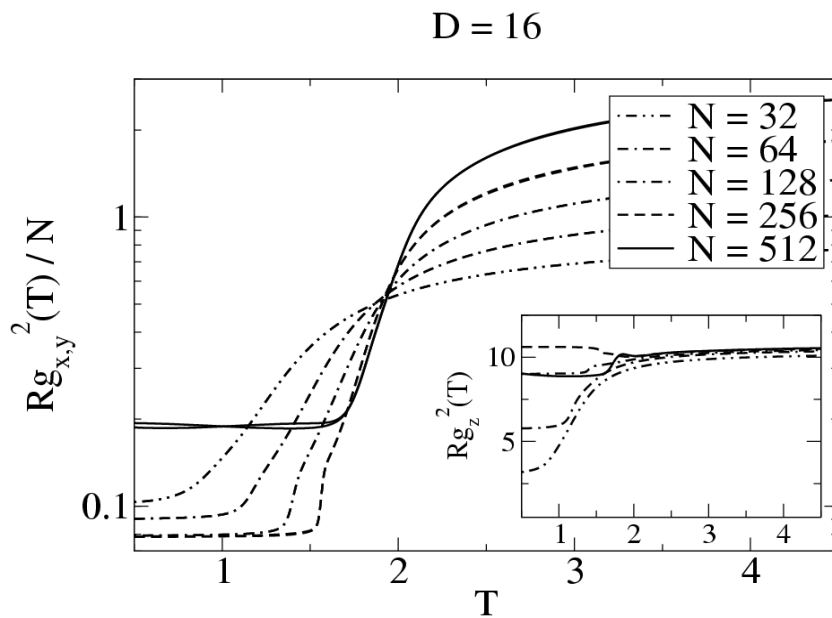


Abbildung 5.25: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Kettenlängen für den Abstand $D = 16$.

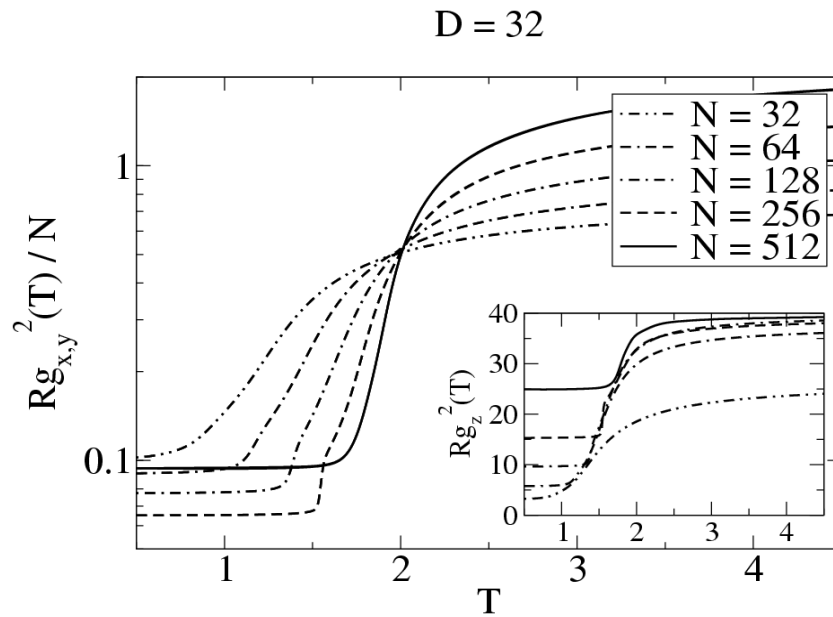


Abbildung 5.26: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Kettenlängen für den Abstand $D = 32$.

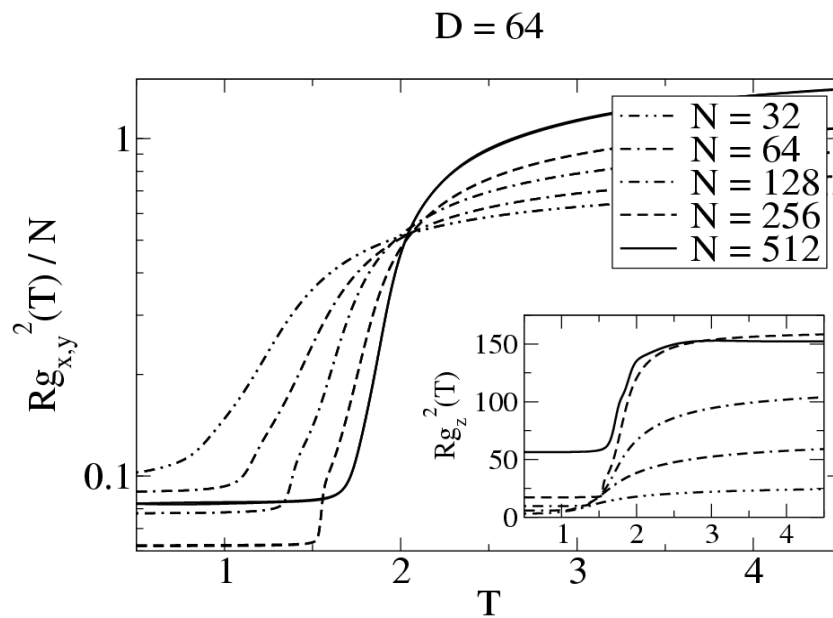


Abbildung 5.27: Auftragung des Gyrationradius für verschiedene Kettenlängen für den Abstand $D = 64$.

verschiedenen Komponenten und für die verschiedenen Polymermushrooms genau anschaut und vergleicht, sieht man für kürzere Polymermushrooms keinen Unterschied im Verhalten. Für den Polymermushroom $N = 128$ sieht man einen Unterschied, die senkrechte Komponente fällt langsamer als die parallele Komponente zusammen, wobei sich der Effekt für längere Polymerketten vergrößert.

Die parallele und senkrechte Komponente für die Polymerkette $N = 256$ haben sehr verschiedenes Verhalten (Abb. 5.28). Die parallele Komponente schrumpft langsam, zuerst im Knäuel-Kügelchen Übergang und danach im Kügelchen-Kügelchen Übergang. Die senkrechte Komponente verändert sich kaum am Anfang des Knäuel-Kügelchen Übergangs und fällt dann schnell zusammen beim Kügelchen-Kügelchen Übergang.

Für die Polymerkette $N = 512$ sieht man ein noch radikaleres Verhalten (Abb. 5.29). Die parallele Komponente schrumpft langsam, wie bei den kürzeren Polymermushrooms, aber die senkrechte Komponente schrumpft in Stufen. Dieses Verhalten kommt für verschiedene Abstände vor.

Die Verankerung auf einer Oberfläche entspricht einer Symmetriebrechung, deshalb schrumpfen die Komponenten des Gyrationradius auf verschiedene Weise. Für den längsten Polymermushroom $N = 512$, ist dieser Unterschied deutlich zu sehen. Das erklärt auch das Verhalten der spezifischen Wärme, wobei drei verschiedene Maxima zu sehen waren. Da, wo die senkrechte Komponente des Gyrationradius zusammenfällt gibt es ein zusätzliches Maximum in der spezifischen Wärme.

Hier ist anzumerken, daß die kartesischen Komponenten des Gyrationradius gemessen wurden. Die Komponenten, die die parallele Komponente bilden, nämlich R_{gx}^2 und R_{gy}^2 , sind absolut identisch im Rahmen der Strichdicke der Figuren. Das ist zu erwarten und ein Beweis für gute Messungen.

Das Skalenverhalten von der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius im Knäuelzustand können wir jetzt untersuchen. Nach der Theorie die schon eingeführt wurde, ist es im Knäuelzustand zu erwarten daß

$$R_{g\parallel}^2 \sim D^{-1/2} N^{3/2}$$

und

$$R_{g\perp}^2 \sim D^2$$

wobei der universelle Exponent als $\nu = 3/5$ angenommen ist.

Wenn man das Skalenverhalten der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius betrachtet (Abb. 5.30 und 5.31), sieht man, daß der Abstand, ab den das Skalenverhalten erfüllt ist, von der Kettenlänge

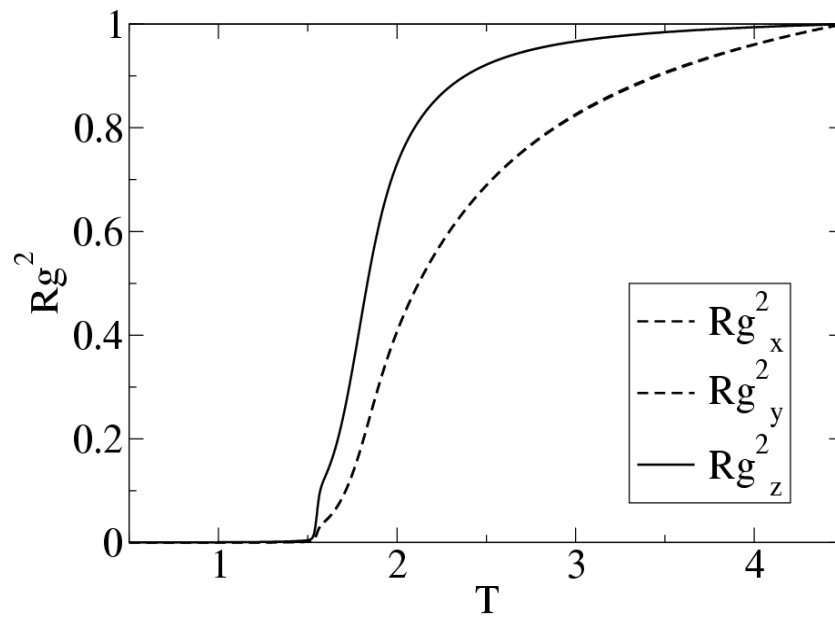


Abbildung 5.28: Auftragung des Gyrationradius für die Polymerkette $N = 256$ und für den Abstand $D = 64$.

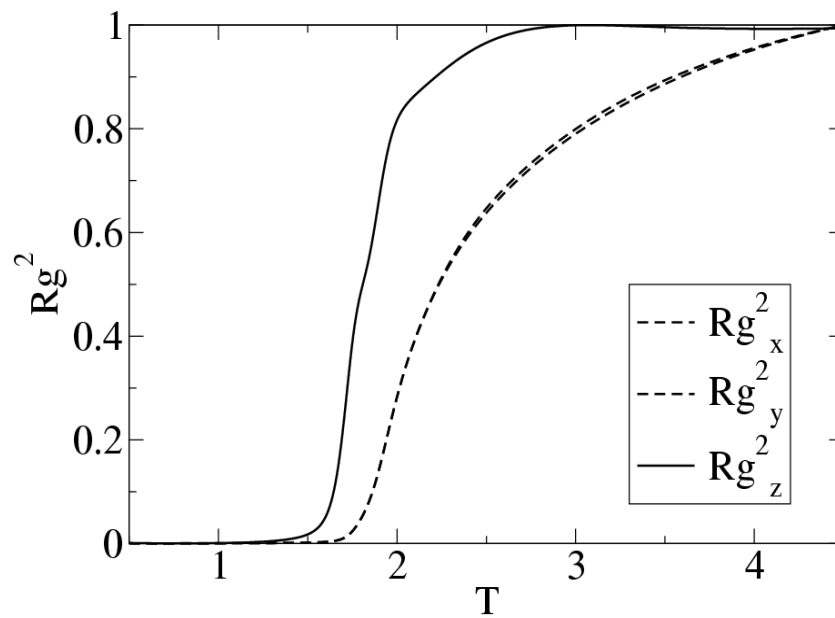


Abbildung 5.29: Auftragung des Gyrationradius für die Polymerkette $N = 512$ und für den Abstand $D = 64$.

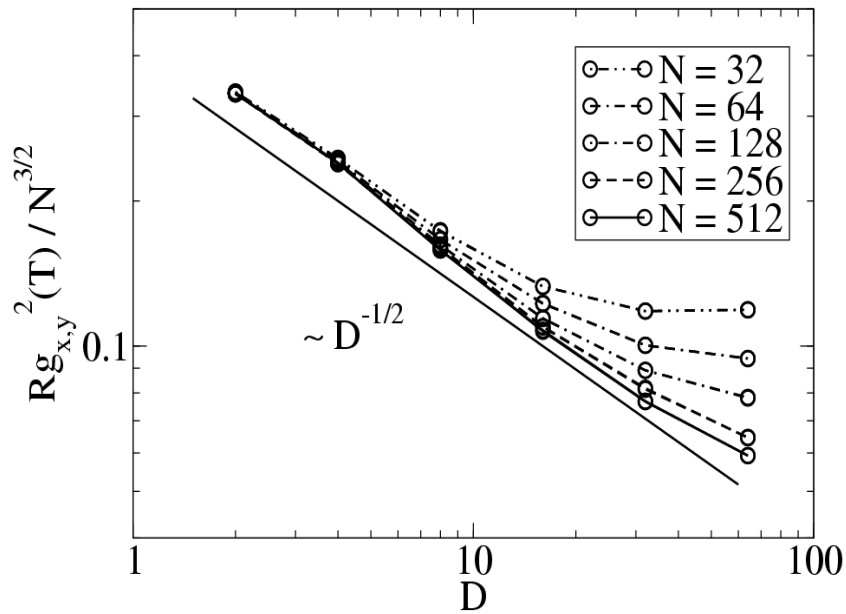


Abbildung 5.30: Auftragung der parallelen Komponente des Gyrationradius für verschiedene Kettenlängen und für $T = 4.0$.

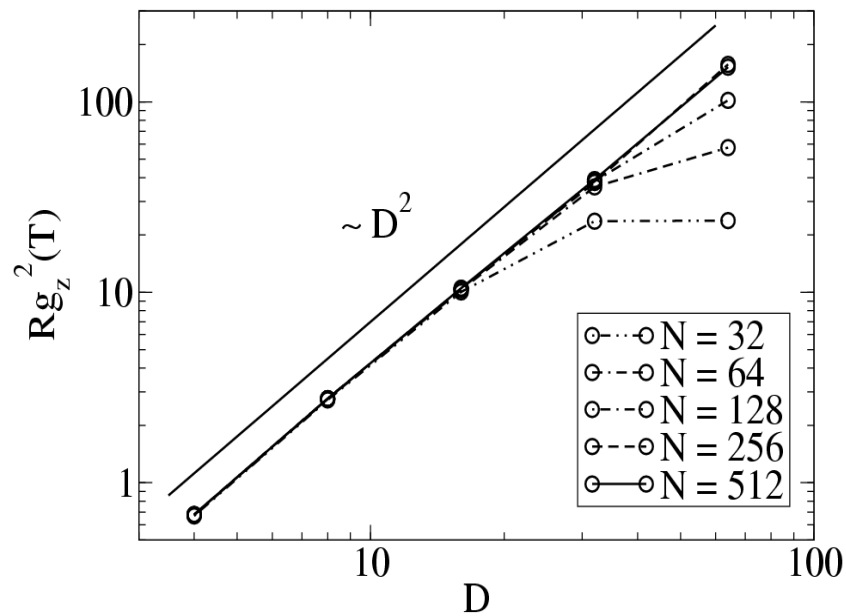


Abbildung 5.31: Auftragung der senkrechte Komponente des Gyrationradius für verschiedene Kettenlängen und für $T = 4.0$.

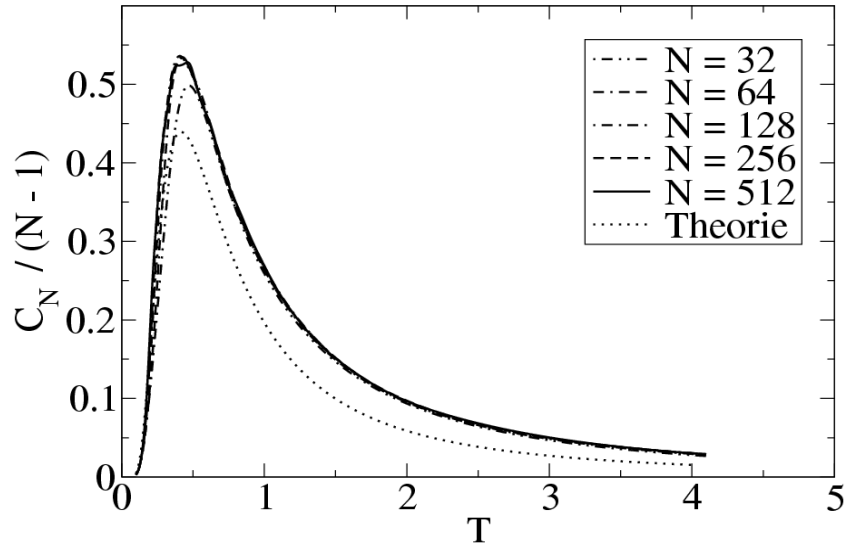
$D = 04$ 

Abbildung 5.32: Auftragung der spezifischen Wärme im Fall abstoßender Wechselwirkung für verschiedene Kettenlängen.

abhängt, nämlich da wo man von zweidimensionalen Konfigurationen reden kann. Das entspricht einen Abstand $D < \sqrt{N}$.

5.5 Abstoßende Wechselwirkung

Wie bei der freien Polymerkette haben wir auch angeschaut, wie eine abstoßende Wechselwirkung das Verhalten des Polymermushrooms ändert.

Wenn man die spezifische Wärme betrachtet (Abb. 5.32), sieht man das gleiche Zwei-Niveau System Verhalten.

Die Korrekturen zum idealen Schottky Verhalten für den zweidimensionalen Polymermushroom, $D = 2$, sind vergleichbar mit denen der zweidimensionalen freien Polymerkette beziehungsweise die des freien Polymermushroom, $D = 64$, mit denen der dreidimensionalen freien Polymerkette. Die größte Abweichung der Korrekturen ist für den fast zweidimensionalen Polymermushroom, $D = 4$, und die Korrekturen werden kleiner bei größeren Abständen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Phasenübergänge einer einzelnen Polymerkette mit Hilfe der Monte Carlo Methode untersucht. Das Bondfluktuationsmodell wurde zur Simulation benutzt, in dem die Polymerkette auf einem einfach kubischen Gitter liegt. Ein attraktives Potential hat zwischen allen Monomeren der Polymerkette gewirkt. Die Hamiltonfunktion des Systems ist $\mathcal{H} = -\epsilon n$ mit $\epsilon = 1$, wobei n die Anzahl der wechselwirkenden Monomerpaare ist. Um die Volumenausschlußwechselwirkung zu prüfen und um die Anzahl der Nachbarn jedes Monomers zu bestimmen ist ein hierarchischer Suchalgorithmus eingeführt worden.

Wir haben zuerst eine freie Polymerkette untersucht. Drei Arten von Bewegungen sind eingeführt worden, um die Polymerkette richtig zu relaxieren. Die sind die Hüpfbewegung, die Reptationsbewegung und die Pivotbewegung. Die Simulationen sind in zwei und drei Dimensionen durchgeführt worden.

Wir haben ferner einen Polymermushroom untersucht, das heißt, eine Polymerkette die auf einer Oberfläche verankert ist. Der Polymermushroom befindet sich zwischen zwei repulsiven Wänden im Abstand D . Die Simulationen sind für verschiedene Beschränkungen durchgeführt worden, von einem freien dreidimensionalen Polymermushroom bis zu einem vollständig zusammengedrückten zweidimensionalen Polymermushroom. Zwei Arten von Bewegungen sind benutzt worden, um den Polymermushroom richtig zu relaxieren, die Hüpfbewegung und die Pivotbewegung.

Die Zustandsdichte der Systeme ist mittels des Wang-Landau Algorithmus bestimmt worden. Damit sind thermodynamische Größen berechnet worden, um den Knäuel-Kügelchen Übergang und den Kügelchen-Kügelchen Übergang der einzelnen Polymerketten zu studieren. Die wichtigsten Ergebnisse und Schlußfolgerungen dieser Arbeit werden im folgenden beschrieben.

6.1 Schlußfolgerungen

6.1.1 Zur freien Polymerkette

Die Monte Carlo Simulationen des Bondfluktuationsmodells zusammen mit dem Wang-Landau Algorithmus haben fast den vollständigen Konfigurationsraum untersucht. Das ist etwas, das frühere Simulationen nicht konnten. Wenn man die spezifische Wärme aus der Zustandssumme für verschiedene Intervalle der Energie berechnet, sieht man, daß die Position und die Anzahl der Maxima dieser Funktion vom betrachteten Energiebereich abhängt. Das zeigt uns, wie wichtig die Größe des betrachteten Konfigurationsraums ist. Wenn eine Computersimulation nicht in der Lage ist, den benötigten Konfigurationsraum zu untersuchen, scheitert die Bestimmung der Übergangstemperaturen.

Der Knäuel-Kügelchen Übergang und der Kügelchen-Kügelchen Übergang finden im thermodynamischen Limes an der gleichen Temperatur statt. Wir haben gefunden, daß die Übergangstemperatur

$$T_\theta = T_\tau = 2.18 \pm 0.01$$

ist. Dieses ist ein unerwartete Ergebnis, das noch nicht gesehen wurde.

Die Molekularfeldtheorie besagt, daß für R_g^2/N die Kettenlängenabhängigkeit wegfällt, und sich die Kurven für verschiedene N bei der Knäuel-Kügelchen Übergangstemperatur schneiden sollen. Diese Methode haben viele Autoren benutzt, um mittels der Schnittpunkte die Thetatemperatur zu bestimmen. Wir haben gesehen, daß diese Schnittpunktmethode nicht geeignet ist, da wir in unserem Kettenlängenbereich, der dem früherer Untersuchungen entspricht, eine systematische Verschiebung der Schnittpunkte als Funktion der Kettenlänge sehen. Die Korrekturen zum Molekularfeldverhalten sind zu stark um sie zu vernachlässigen. Mit einer alternativen Schnittpunktmethode haben wir das Ergebnis unterstützt, das mit den Maxima der spezifischen Wärme gefunden wurde.

Die logarithmischen Korrekturen der trikritischen Theorie zur Molekularfeldtheorie, haben dieses Problem auch nicht überwunden. Entweder sind die simulierten Kettenlängen zu klein, um die asymptotischen Korrekturen zu sehen, oder die Nähe des Phasenübergangs erster Ordnung verhindert die Anwendbarkeit dieser Theorie auf unser Modell.

Der Knäuel-Kügelchen Übergang ist ein kontinuierlicher Übergang, wobei das Knäuel zum Kügelchen zusammenfällt. Der Kügelchen-Kügelchen Übergang ist ein Phasenübergang der ersten Ordnung, wobei das flüssige und feste Kügelchen in Koexistenz sind. Die Dichte innerhalb des flüssigen Kügelchens bei Koexistenz wird immer kleiner als Funktion der Kettenlänge,

das heißt, im thermodynamischen Limes verschwindet die flüssige Phase der Polymerkette. Die Struktur innerhalb des festen Kügelchens ist eine exotische Kristallstruktur, die bei der Krystallization von Kolloiden schon gesehen worden ist, aber auch bei Metallverbindungen und Harte-Kugel Systemen.

In zwei Dimensionen zeigt das Modell nur einen Knäuel-Kügelchen Übergang, wobei sich eine hexagonale Ordnung bildet. Ob diese Ordnung im thermodynamischen Limes langreichweitig ist und man somit einen Phasenübergang der ersten Ordnung hat, können wir nicht eindeutig klären, auch wenn die Skalierung der Höhen der Maxima in der spezifischen Wärme für längere Polymerketten mit dieser Vermutung verträglich ist.

Wir haben gefunden, daß die Übergangstemperatur

$$T_\theta = 1.30 \pm 0.5$$

ist. Dieses Ergebnis können wir nicht mit anderen Werten vergleichen, da es hierzu unseres Wissens nach keine anderen Arbeiten gibt.

Die Vorhersage für R_g^2/N der Molekularfeldtheorie haben wir wiederum mit der alternativen Schnittpunktmethode analysiert, das ergibt einen ähnlichen Wert für die Übergangstemperatur. Eine Anwendung der Vorhersage der trikritischen Theorie $R_g \propto N^{4/7}$ unterstützt das Ergebnis, das mit den Maxima der spezifischen Wärme gefunden wurde.

Wir haben unser System auch mit einer abstoßenden Wechselwirkung untersucht. Die Hamiltonfunktion des Systems ist $\mathcal{H} = -\epsilon n$ mit $\epsilon = -1$. Die Kurven der Wärmekapazität zeigen eine sogenannte Schottky Anomalie, typisch für ein Zwei-Niveau System, wobei die Korrekturen zum idealen Schottky Verhalten in zwei Dimensionen kleiner sind als in drei Dimensionen.

6.1.2 Zum Polymermushroom

Das Phasenverhalten des Polymermushroom für die verschiedene Abstände D zeigt einen dimensional crossover.

Sowohl die Verankerung als auch die Beschränkung fördern den Knäuel-Kügelchen Übergang, wobei es eine Symmetriebrechung gibt, da die Ausdehnung der Polymerkette parallel zu den Wänden schneller schrumpft als die senkrecht zu den Wänden.

Die Übergangstemperaturen des Knäuel-Kügelchen Übergangs haben für kleinere Polymerketten ein stark nichtmonotones Verhalten als Funktion von D , das für längere Polymerketten langsam monoton wird. Beide Verhalten sind schon bei anderen Computersimulationen einzeln gesehen worden. Für kürzere Polymerkette hat man ein nichtmonotones Verhalten gesehen und für

sehr lange Polymerketten ein monotonen Verhalten. Was wir gesehen haben widerspricht keinem dieser Ergebnisse, sondern es bestätigt sie.

Die parallele Komponente des Gyrationradius hat für hohe Temperaturen die übliche Kettenlängenabhängigkeit, die die freie Polymerkette zeigt, während die senkrechte Komponente des Gyrationradius zu einer Konstanten geht.

Die Beschränkung hindert den Kügelchen-Kügelchen Übergang, wobei die Verankerung keinen Einfluss zu haben scheint. Die Übergangstemperaturen im thermodynamischen Limes sind wiederum identisch im Rahmen des Fehlers.

Der fast zweidimensionale Polymermushroom $D = 4$, wobei nur zwei Schichten von Monomeren übereinander sein können, ist zwischen zwei Regimen, für kürzere Polymermushrooms sieht man nur den Knäuel-Kügelchen Übergang, aber für längere Polymermushrooms sieht man auch den Kügelchen-Kügelchen Übergang.

Trotz einer größeren Ungenauigkeit, haben wir gesehen, daß die Übergangstemperaturen im thermodynamischen Limes zu dem gleichen Wert gehen wie wir es bei der freien Polymerkette gefunden hatten.

Mit einer abstoßenden Wechselwirkung zeigen die Kurven der Wärmekapazität wiederum eine Schottky Anomalie, typisch für ein Zwei-Niveau System, wobei die Korrekturen zum idealen Schottky Verhalten bei kleineren Abstände größer werden.

6.2 Ausblick

Die wichtigste Schlußfolgerung dieser Arbeit lässt sich in wenigen Worten zusammenfassen: Wir wissen viel, aber immer noch zu wenig.

Jede Antwort erzeugt neue Fragen, und es gibt es eine Reihe spannender Fragestellungen die diese Arbeit eröffnet hat.

Zur freien Polymerkette könnte die Reichweite des attraktiven Potentials geändert werden, um die flüssige Phase zu stabilisieren. In Verbindung mit der Proteinfaltung kann man eine Kontaktmatrix für das feste Kügelchen einführen um einen nativen Zustand zu erzeugen. Diese Probleme sind schon in einer Diplomarbeit in Angriff genommen worden.

Zum Polymermushroom könnte man den Adsorptionsübergang untersuchen. Dieses Problem ist schon lange unter Betrachtung, aber der Wang-Landau Algorithmus öffnet breitere Möglichkeiten als bisher.

Deshalb ist die Untersuchung der Phasenübergänge von einzelnen Polymerketten mit Computersimulationen immer noch ein lohnendes Projekt.

Anhang A

Programm

Das für unsere Simulationen verwendete FORTRAN Programm ist von Prof. W. Paul in seiner ursprünglichen Form übernommen worden und adaptiert worden. Das Original-Programm war für das Bondfluktuationsmodell einer Polymerschmelze gemacht. Wir haben es für eine einzelne Polymerkette adaptiert, ohne unterliegendes Gitter des Bondfluktuationsmodells mit der Einführung des hierarchischen Algorithmus erweitert.

Hier ist anzumerken, daß der hierarchischen Algorithmus eine rekursive Subroutine darstellt die man mit FORTRAN 90 programmieren kann. Der Programmcode war bis dahin nur in FORTRAN 77 geschrieben. Wir haben den gesamten Code zu FORTRAN 90 übersetzt und deshalb konnte dieser Algorithmus eingeführt werden.

Wir haben ferner die Reptationsbewegung und die Pivotbewegung eingeführt, sowie den Wang-Landau Algorithmus, um die Zustandsdichte zu bestimmen.

Außerdem wurde das Programm adaptiert für den Polymermushroom.

Das Programm mit dem ganzen Code der Monte Carlo Simulation findet sich auf der beigelegten CD.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Binder, *Monte Carlo and molecular dynamics simulations in polymer science* (Oxford University Press, 1995).
- [2] D. Landau and K. Binder, *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics* (Cambridge University Press, 2000).
- [3] M. Newman and G. Barkema, *Monte Carlo methods in statistical physics* (Oxford University Press, 1999).
- [4] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation* (Academic Press, 2002).
- [5] A. Y. Grosberg and A. R. Khokhlov, *Giant molecules* (Academic Press, 1997).
- [6] M. Doi and S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics* (Oxford University Press, 1986).
- [7] A. Y. Grosberg and A. R. Khokhlov, *Statistical physics of macromolecules* (AIP Press, 1994).
- [8] A. Y. Grosberg and D. V. Kuznetsov, *Macromolecules* **25**, 1970 (1992).
- [9] B. M. Baysal and F. E. Karasz, *Macromol. Theory Simul.* **12**, 627 (2003).
- [10] I. M. Lifshitz, A. Y. Grosberg, and A. R. Khokhlov, *Reviews of Modern Physics* **50**, 683 (1978).
- [11] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry* (Cornell University Press, 1953).
- [12] W. H. Stockmayer, *Makromol. Chem.* **35**, 54 (1960).
- [13] P. G. de Gennes, *Phys. Lett.* **38A**, 339 (1972).

- [14] P. G. de Gennes, *J. Phys. (France) Lett.* **36**, 55 (1975).
- [15] R. B. Griffiths, *Phys. rev. Lett.* **24**, 715 (1970).
- [16] B. Duplantier, *J. Phys. (France)* **43**, 991 (1982).
- [17] B. Duplantier, *J. Chem. Phys.* **86**, 4233 (1987).
- [18] B. Duplantier and H. Saleur, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 539 (1987).
- [19] B. Duplantier and H. Saleur, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1368 (1989).
- [20] A. L. Kholodenko and K. F. Freed, *J. Phys. A* **17**, 191 (1984).
- [21] J. Hager and L. Schaefer, *Phys. Rev. E* **60**, 2071 (1999).
- [22] E. N. Govorum, A. R. Khokhlov, and A. N. Semenov, *Eur. Phys. J. E* **12**, 255 (2003).
- [23] C. Bustamante, S. B. Smith, J. Liphardt, and D. Smith, p. 279 (????).
- [24] J. Liphardt, B. Onoa, S. B. Smith, I. T. Jr., and C. Bustamante, *Science* **292**, 733 (2001).
- [25] U. Gerland, R. Bundschuh, and T. Hwa, *cond-mat p.* 0101250 (2001).
- [26] I. H. Park, Q. W. Wang, and B. Chu, *Macromolecules* **20**, 1065 (1987).
- [27] I. H. Park, L. Fetters, and B. Chu, *Macromolecules* **21**, 1178 (3).
- [28] B. Chu and Z. Wang, *Macromolecules* **21**, 2283 (1988).
- [29] B. Chu and Z. Wang, *Macromolecules* **22**, 380 (1989).
- [30] C. Wu and X. Qiu, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 620 (1998).
- [31] C. Wu and X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4092 (1998).
- [32] M. Nakata, *Phys. Rev. E* **51**, 5770 (1995).
- [33] M. Nakata and I. Nakagawa, *Phys. Rev. E* **56**, 3338 (1997).
- [34] B. M. Baysal and N. Kayaman, *J. Chem. Phys.* **109**, 8701 (1998).
- [35] N. Kayaman, E. E. Gürel, B. M. Baysal, and F. E. Karasz, *Polymer* **41**, 1461 (2000).
- [36] T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 820 (1978).

- [37] I. Nishio, S. T. Sun, G. Swislow, and T. Tanaka, *Nature* **281**, 208 (1979).
- [38] C. Wu and S. Zou, *Macromolecules* **28**, 5388 (1995).
- [39] C. Wu and S. Zou, *Macromolecules* **28**, 8381 (1995).
- [40] N. Karasawa and W. A. G. III, *J. Phys. Chem.* **92**, 5828 (1988).
- [41] I. C. Sanchez, *Macromolecules* **12**, 980 (1979).
- [42] J. Ma, J. E. Straub, and E. I. Shakhnovich, *J. Chem. Phys.* **103**, 2615 (1995).
- [43] G. Tanaka and W. L. Mattice, *Macromolecules* **28**, 1049 (1995).
- [44] A. Milchev, W. Paul, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **99**, 4786 (1993).
- [45] A. M. Rubio, J. J. Freire, M. Bishop, and J. H. R. Clarke, *Macromolecules* **26**, 4018 (1993).
- [46] A. M. Torres, A. M. Rubio, J. J. Freire, M. Bishop, and J. H. R. Clarke, *J. Chem. Phys.* **100**, 7754 (1994).
- [47] M. Wittkop, S. Kreitmeier, and D. Göritz, *J. Chem. Phys.* **104**, 3373 (1996).
- [48] P. Grassberger and R. Hegger, *J. Chem. Phys.* **103**, 6881 (1995).
- [49] N. B. Wilding, M. Müller, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **105**, 802 (1996).
- [50] P. Grassberger, *Phys. Rev. E* **56**, 3682 (1997).
- [51] R. Dekeyser, E. Orlandini, A. L. Stella, and M. C. Tesi, *Phys. Rev. E* **52**, 5214 (1995).
- [52] U. Bastolla and P. Grassberger, *J. Stat. Phys.* **89**, 1061 (1997).
- [53] R. P. Sear, *J. Chem. Phys.* **107**, 7477 (1997).
- [54] Y. Zhou, C. K. Hall, and M. Karplus, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2822 (1996).
- [55] Y. Zhou, M. Karplus, J. M. Wichert, and C. K. Hall, *J. Chem. Phys.* **107**, 10691 (1997).
- [56] H. Noguchi and K. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.* **109**, 5070 (1998).

- [57] P. Y. Lai, Phys. Rev. E **58**, 6222 (1998).
- [58] P. Grassberger and H. P. Hsu, Phys. Rev. E **65**, 031807 (2002).
- [59] W. Paul and M. Müller, J. Chem. Phys. **115**, 630 (2001).
- [60] A. L. Owczarek and T. Prellberg, Europhys. Lett. **51**, 602 (2000).
- [61] V. A. Ivanov, W. Paul, and K. Binder, J. Chem. Phys. **109**, 5659 (1998).
- [62] P. Leoni and C. Vanderzande, cond-mat p. 0303421 (2003).
- [63] N. Rathore and J. J. de Pablo, J. Chem. Phys. **116**, 7225 (2002).
- [64] N. Rathore, T. A. Knotts, and J. J. de Pablo, J. Chem. Phys. **118**, 4285 (2003).
- [65] M. Bachmann and W. Janke, Phys. Rev. Lett. **91** (2003).
- [66] M. Bachmann and W. Janke, J. Chem. Phys. **120** (2004).
- [67] P. G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics* (Cornell University, 1979).
- [68] A. L. Owczarek and T. Prellberg, Phys. Rev. E **67**, 032801 (2003).
- [69] S. Rex, M. Zuckermann, M. Lafleur, and J. R. Silvius, Biophys. J. **75**, 2900 (1998).
- [70] H. Endo, M. Mihailescu, M. Monkenbusch, J. Allgaier, G. Gompper, D. Richter, B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, and I. Grillo, J. Chem. Phys. **115**, 580 (2001).
- [71] V. Tsukanova and C. Salesse, Macromolecules **36**, 7227 (2003).
- [72] M. L. Wagner and L. K. Tamm, Biophys. J. **79**, 1400 (2000).
- [73] Z. H. Yang, J. A. Galloway, and H. U. Yu, Langmuir **15**, 8405 (1999).
- [74] J. H. van Vliet and G. ten Brinke, J. Chem. Phys. **93**, 1436 (1990).
- [75] P. Y. Lai and K. Binder, J. Chem. Phys. **97**, 586 (1992).
- [76] P. Y. Lai, J. Chem. Phys. **103**, 5742 (1995).
- [77] A. Milchev and K. Binder, Eur. Phys. J. B **3**, 477 (1998).

- [78] A. Milchev, V. Yamakov, and K. Binder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2083 (1999).
- [79] A. Milchev, V. Yamakov, and K. Binder, *Europhys. Lett.* **47**, 675 (1999).
- [80] P. Sotta, A. Lesne, and J. M. Victor, *J. Chem. Phys.* **112**, 1565 (2000).
- [81] P. Sotta, A. Lesne, and J. M. Victor, *J. Chem. Phys.* **113**, 6966 (2000).
- [82] T. Edvinsson, C. Elvingson, and G. A. Arteca, *Macromol. Theory Simul.* **9**, 398 (2000).
- [83] T. Edvinsson, C. Elvingson, and G. A. Arteca, *J. Chem. Phys.* **116**, 9510 (2002).
- [84] H. P. Hsu and P. Grassberger, *J. Phys. A* **35**, L759 (2002).
- [85] P. K. Mishra and S. Kumar, *J. Chem. Phys.* **121**, 8642 (2004).
- [86] H. P. Hsu and P. Grassberger, *J. Stat. Mech.* p. 01007 (2005).
- [87] J. R. Maury-Evertsz and L. A. Estévez, *J. Chem. Phys.* **119**, 9925 (2003).
- [88] M. Bachmann and W. Janke, *cond-mat* p. 0502138 (2005).
- [89] T. Li and K. Park, *Comp. Theo. Pol. Sci.* **11**, 133 (2001).
- [90] J. Bicerano, *Computational modeling of polymers* (Marcel Dekker, 1992).
- [91] F. T. Wall and F. Mandel, *J. Chem. Phys.* **63**, 4592 (1975).
- [92] F. Mandel, *J. Chem. Phys.* **70**, 2984 (1979).
- [93] N. Madras and A. D. Sokal, *J. Stat. Phys.* **50**, 109 (1988).
- [94] A. D. Sokal, *Monte Carlo and molecular dynamics simulations in polymer science* (K. Binder, Oxford University Press).
- [95] L. Johnson, A. Monge, and R. Friesner, *J. Chem. Phys.* **97**, 9355 (1992).
- [96] F. Wang and D. Landau, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2050 (2001).
- [97] F. Wang and D. Landau, *Phys. Rev. E* **64** (2001).

- [98] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics* (Wiley, 1985).
- [99] K. Binder, Rep. Prog. Phys. **60**, 487 (1996).
- [100] C. Zhou and R. N. Bhatt, cond-mat p. 0306711 (2003).
- [101] K. Binder and D. P. Landau, Phys. Rev. B **30**, 1477 (1984).
- [102] K. Kremer, A. Baumgärtner, and K. Binder, J. Phys. A **15**, 2879 (1981).
- [103] S. Metzger, M. Müller, K. Binder, and J. Baschnagel, J. Chem. Phys. **118**, 8489 (2003).
- [104] B. J. Schulz, K. Binder, M. Müller, and D. P. Landau, Phys. Rev. E **67**, 067102 (2003).