

Monte Carlo-Simulationen zum Phasenverhalten binärer Polymerbürsten

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von

Ludger Wenning

geboren in Frankfurt am Main

Mainz 2004

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Strukturbildung im schlechten Lösungsmittel bei ein- und zweikomponentigen Polymerbürsten, bei denen Polymerketten durch Pfropfung am Substrat verankert sind. Solche Systeme zeigen laterale Strukturbildungen, aus denen sich interessante Anwendungen ergeben.

Die Bewegung der Polymere erfolgt durch Monte Carlo-Simulationen im Kontinuum, die auf CBMC-Algorithmen sowie lokalen Monomerverschiebungen basieren. Eine neu entwickelte Variante des CBMC-Algorithmus erlaubt die Bewegung innerer Kettenteile, da der bisherige Algorithmus die Monomere in Nähe des Pfropfmonomers nicht gut relaxiert.

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens werden mehrere Analysemethoden entwickelt und angepasst: Dazu gehören die Minkowski-Maße zur Strukturuntersuchung binären Bürsten und die Pfropfkorrelationen zur Untersuchung des Einflusses von Pfropfmustern.

Bei einkomponentigen Bürsten tritt die Strukturbildung nur beim schwach gepfropften System auf, dichte Pfropfungen führen zu geschlossenen Bürsten ohne laterale Struktur. Für den graduellen Übergang zwischen geschlossener und aufgerissener Bürste wird ein Temperaturbereich bestimmt, in dem der Übergang stattfindet. Der Einfluss des Pfropfmusters (Störung der Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung) auf die Bürstenkonfiguration wird mit den Pfropfkorrelationen ausgewertet. Bei unregelmäßiger Pfropfung sind die gebildeten Strukturen größer als bei regelmäßiger Pfropfung und auch stabiler gegen höhere Temperaturen.

Bei binären Systemen bilden sich Strukturen auch bei dichter Pfropfung aus. Zu den Parametern Temperatur, Pfropfdichte und Pfropfmuster kommt die Zusammensetzung der beiden Komponenten hinzu. So sind weitere Strukturen möglich, bei gleicher Häufigkeit der beiden Komponenten bilden sich streifenförmige, lamellare Muster, bei ungleicher Häufigkeit formt die Minoritätskomponente Cluster, die in der Majoritätskomponente eingebettet sind. Selbst bei gleichmäßig gepfropften Systemen bildet sich keine langreichweitige Ordnung aus. Auch bei binären Bürsten hat das Pfropfmuster großen Einfluss auf die Strukturbildung. Unregelmäßige Pfropfmuster führen schon bei höheren Temperaturen zur Trennung der Komponenten, die gebildeten Strukturen sind aber ungleichmäßiger und etwas größer als bei gleichmäßig gepfropften Systemen.

Im Gegensatz zur *self consistent field*-Theorie berücksichtigen die Simulationen Fluktuationen in der Pfropfung und zeigen daher bessere Übereinstimmungen mit dem Experiment.

Abstract

This Ph.D thesis investigates the self-assembly of one and two-component polymer brushes in bad solvents. In a polymer brush the chain molecules are immobile grafted with one end onto a substrate leading to lateral structure formation which is interesting for applications.

The self-assembly of brushes is studied by off-lattice Monte Carlo simulation utilizing configurational bias Monte Carlo (CBMC) and local monomer displacements. A new version of CBMC-algorithm is developed to relax the inner portion of the polymers and to overcome the difficulty of the original CBMC-method in updating monomer positions close to the grafting surface.

To quantify the structure several methods to analyze the data have been adopted and devised, for instance, Minkowski measures to study the morphology and correlation functions to quantify the influence of the grafting pattern on the lateral structure.

Dense grafting results in a laterally homogeneous one-component brush; only in sparsely grafted brushes lateral structure formation can be observed. The structure formation is not a sharp transition as predicted by mean field theory but the gradual change from a homogeneous to a laterally segregated (clustered) structure gradually occurs over a finite temperature interval. The pattern of the grafting points has a pronounced influence on the structure which is quantified by appropriate correlation functions. Irregular grafting prevents the formation of long-range order, the structure sizes are the larger and the more stable with respect to higher temperature the more irregular the grafting pattern is.

Two-component, mixed brushes form lateral structures already at high grafting density. The system is not only characterized by temperature, grafting density and grafting pattern but the composition constitutes another parameter. Thus there are additional morphologies: At symmetric composition lamellar stripes form while for more asymmetric composition the minority component forms clusters which are embedded into the majority component. Even for regular grafting patterns the simulation data show no long-range order. Also in this case the grafting pattern influences the morphology: the more irregular the pattern is the higher the temperature structure formation can be observed and the larger and the more size-disperse are the clusters. In contrast to self-consistent field theory the simulations account for fluctuations in the grafting pattern and gratifyingly agree with the lack of long-range order and larger cluster sizes observed in experiments.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie und Experiment	7
2.1	Einzelketten in Lösungen	7
2.1.1	Konformation	7
2.1.2	Lösungsmittelqualität	11
2.2	Pfropfung im Experiment	15
2.2.1	Physisorption	15
2.2.2	Kovalente Bindung	16
2.3	Einkomponentige Bürsten	17
2.3.1	Bürste im guten Lösungsmittel	18
2.3.2	Bürste im schlechten Lösungsmittel	19
2.4	Binäre Bürsten	21
2.4.1	SCFT-Berechnungen	22
2.4.2	Experiment	24
3	Modell und Simulation	27
3.1	Potentiale	29
3.1.1	Lennard-Jones-Potential	29
3.1.2	FENE-Potential	30
3.1.3	Bindungs-Potential	31
3.2	Simulationsmethode	31
3.2.1	Lokale Moves	34
3.2.2	Configurational Bias Monte Carlo	35
3.2.3	Parallel Tempering	41
3.2.4	Effizienz der Moves	42
3.3	Konfiguration	48
3.3.1	Pfropfstellen	49
3.3.2	Typenanordnung	50
3.3.3	Kettenlänge	51
4	Auswertungsmethoden	53
4.1	Dichte-Tomographie	54
4.1.1	Histogramme	57

Inhaltsverzeichnis

4.1.2	Korrelationen	60
4.2	Strukturbestimmung	65
4.2.1	Paarkorrelationsfunktion	65
4.2.2	Strukturfaktor	66
4.2.3	Minkowski-Maße	74
4.2.4	Dichteprofil	79
5	Ergebnisse	83
5.1	Einkomponentige Bürste	83
5.1.1	Pfropfdichte	83
5.1.2	Temperatur	87
5.1.3	Pfropfung	94
5.2	Binäre Bürsten	104
5.2.1	Temperatur	104
5.2.2	Dichte	112
5.2.3	Vertikale Struktur	116
5.2.4	Grenzflächen	117
5.2.5	Pfropfung	118
5.2.6	Zusammensetzung	122
5.2.7	Selektive Lösungsmittel	125
6	Zusammenfassung und Ausblick	127
A	Anhang	133
A.1	Auswertungen	133
A.2	Gyrationsradius	137
A.3	Programme	138
	Literaturverzeichnis	141

1 Einleitung

In dieser Dissertation soll das Phasenverhalten binärer Polymerbürsten mittels Monte Carlo-Simulationen untersucht werden. Dabei liegt ein Schwerpunkt in der Untersuchung der Strukturbildung in ein- und zweikomponentigen Systemen.

Polymerbürsten

Unter Polymerbürsten versteht man im Allgemeinen Polymere, die auf einem Substrat adsorbiert sind. Das Substrat kann dabei eine feste Oberfläche, eine flüssige Phasengrenzfläche oder auch eine Membran sein. Die Polymere können dabei über einzelne chemische Bindungen einer speziellen Kopfgruppe oder durch Adsorption mehrerer Monomere, beispielsweise bei Blockcopolymeren, fixiert sein. Diese Anheftung an das Substrat wird Pfropfung genannt.

Im Speziellen bezeichnet der Begriff Polymerbürste den dichten Zustand, bei dem sich aus Platzmangel die Polymere senkrecht zum Substrat strecken. Dies ist in nebenstehender Abbildung gut zu erkennen. Gerade an der vorderen Ecke sind einige Ketten sehr gestreckt. Diese Ketten werden anschaulich mit den Borsten einer Bürste verglichen; daher stammt dann auch der Name „Bürste“.

Die **Parameter** in der Bildunterschrift kennzeichnen das abgebildete System und werden in Abschnitt 3 erläutert.

Die **Farbe** kodiert die Höhe, eine dies erläuternde Farbtabelle ist in Abbildung 4.1 zu finden.

Die **Bilderzeugung**, eine Eigenentwicklung in dieser Dissertation, wird im Anhang A.1 beschrieben.

Die Adsorption von Polymeren auf Substraten ist von großer Bedeutung für Forschung und Anwendungen:

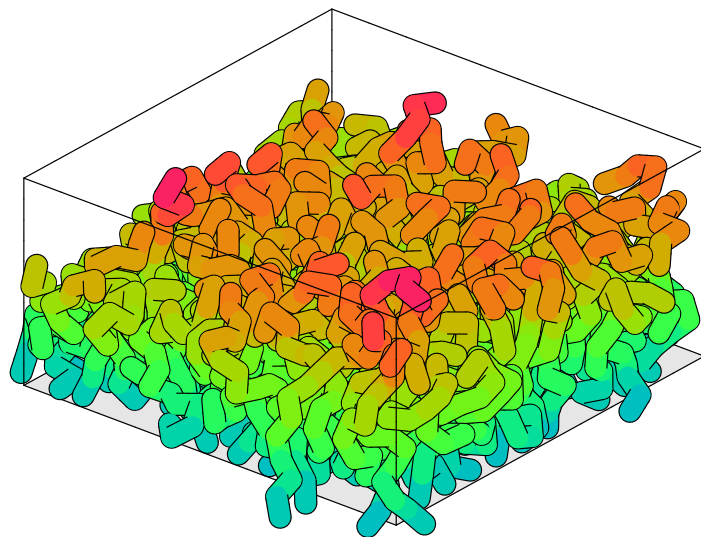


Abbildung 1.1: Geschlossene Polymerbürste des Systems $(144/16/3/1.5/sq)$ (siehe Abschnitt 3). Diese Parameter bedeuten kurz, dass hier 144 Ketten der Länge 16 in einem Quadratgitter (sq) auf der Fläche von $3\sigma_{LJ}^2$ pro Kette bei der Temperatur 1.5 vorliegen.

Wissenschaftliche Bedeutung von Polymerbürsten

Für die Forschung sind Polymerbürsten von Interesse, weil die adsorbierten Polymere ein anderes Verhalten zeigen als das schon oft beschriebene Verhalten der gleichen Polymere in einer Schmelze oder in einer Lösung. Der Grund hierfür sind die räumlichen Einschränkungen für die Polymerkette sowie die Änderung der Energie durch die Wechselwirkungen mit dem Substrat und der freien Oberfläche.

Für die statistische Thermodynamik kondensierter Materie bieten die Polymerbürsten noch viele ungelöste und schwierige Probleme.

Ein besseres Verständnis der Eigenschaften der Polymeroberflächen ist jedoch sehr wichtig für eine weitere Entwicklung von Anwendungen.

Anwendungstechnische Bedeutung von Polymerbürsten

Die erste beschriebene Anwendung von Polymerbürsten war die Stabilisierung von Kolloiden [1]. Hierbei wurde ausgenutzt, dass die Polymerbürsten in einem guten Lösungsmittel eine Barriere gegen die Durchdringung von anderen Bürsten oder von großen Molekülen bilden. Der Grund dafür ist die starke Entropieabnahme, wenn der Bürste weniger zugängliches Volumen zur Verfügung steht.

Mittels Polymerbürsten gelingt eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit vom hydrophoben zum hydrophilen Charakter und umgekehrt. Diese Änderung kann dazu benutzt werden, die Anhaftung weiterer Stoffe zu vermeiden oder zu begünstigen.
Haftungsbegünstigung:

Die meist polaren Farbstoffe und Lacke haften schlecht oder gar nicht an den meist unpolaren Kunststoffen. Hier können Polymerbürsten in der Vorstrichfarbe als Haftvermittler dienen.

Im Bereich der Medizintechnik ist es vorteilhaft, Oberflächen von Implantaten so zu beschichten, dass sie den Zellen des umliegenden Gewebes nicht fremd vorkommen. Dies ist für Implantate wichtig, bei denen eine Abstoßungsreaktion des Körpers verhindert werden muss. Diese Art der Oberflächenwandlung wird „Erzeugung von Biokompatibilität“ genannt.

Haftungsvermeidung:

Das Anhaften von Zellfilmen, Algen, Moosen und Tangen wird *fouling* genannt. Das Wachstum solcher Filme soll meist unterdrückt oder besser noch verhindert werden, da diese Filme schadensträchtig sind: Oberflächen korrodieren, Rohrleitungen verstopfen, in Trinkwasserleitungen können gesundheitsschädliche Substanzen abgegeben werden. Der Bewuchs an Schiffsrümpfen führt wegen erhöhter Reibung zu höherem Energieverbrauch. Herkömmliche *anti-fouling*-Anstriche für Schiffe geben ständig giftige Substanzen an das Meerwasser ab, die dann über die Nahrungskette eine Vielzahl an Lebewesen im Ozean schädigen. Geeignete Polymerbürsten könnten dieses Anhaften analog zu einer Teflonbeschichtung in einer Pfanne verhindern.

Bei manchen Implantaten, wie zum Beispiel an künstlichen Herzklappen oder auch in Dialysegeräten beeinträchtigt ein Anhaften von Proteinen oder auch Zellen deren

Funktion. Hier kann die Adsorption von Proteinen mittels Oberflächen aus Polymerbürsten verhindert werden.

Eine weitere interessante Eigenschaft von Polymerbürsten ist deren geringe Reibung [2] zwischen zwei Bürsten im guten Lösungsmittel, die zum Beispiel in künstlichen Gelenken ausgenutzt werden könnte.

Der Übersichtsartikel [3] bespricht einige der genannten Anwendungen und ein paar weitere ausführlicher.

Binäre Bürsten

Das Hauptthema vorliegender Dissertation bildet die Simulation von binären (zweikomponentigen) Bürsten.

Diese Bürsten zeigen weitere Verhaltensweisen und sind dadurch nicht nur aus Sicht der Forschung interessant, sondern bieten ebenfalls viele neue Anwendungsmöglichkeiten.

Eine Erzeugung nanostrukturierter Oberflächen ist durch die Selbstorganisation solcher Bürsten möglich. Die auf der Nanometerskala gebildeten Strukturen haben Wiederholungskonstanten im Bereich der Kettenausdehnung und sind damit um ein Vielfaches kleiner als Strukturen, die sich durch Stempeltechniken oder Belichtungs-techniken wie in der Halbleiterproduktion realisieren lassen. Außerdem lassen sich durch eine Variation der Kettenlängen verschiedene Strukturgrößen einstellen.

Anwendungsgebiete für auf diese Weise strukturierte Oberflächen können unter anderem optische Anwendungen sein, bei denen ein kontinuierlicher Gang im Brechungsindex an der Oberfläche erforderlich ist.

Stärker vernetzte Strukturen könnten auch stabil gegenüber einer Berührung der Oberfläche durch ein anderes Substrat sein, wobei sich diese Strukturen durch ihre leichte Verformbarkeit gut an das andere Substrat anpassen. Anwendung solcher vernetzter Strukturen könnten Oberflächen mit starker Adhäsionskraft sein, die damit auch eine hohe Haftreibung zeigen könnten. Ein Beispiel für eine nanostrukturierte Oberfläche mit hoher Adhäsionskraft gibt es in der Tierwelt: Der Gecko kann sich durch die hohen van der Waals-Kräfte der feinen Lamellen an seinen Füßen auch an Glasscheiben festhalten.

Andere Anwendungen nutzen das Wechselspiel der beiden Polymerkomponenten: Durch vertikale Strukturierung ist es möglich, dass eine der beiden Polymerkomponenten häufiger an der Oberfläche vertreten ist als die andere und daher die Eigenschaft der Oberfläche dominiert. Schafft man dann noch die Möglichkeit, diese vertikale Strukturierung reversibel zu schalten, wie es in den Experimenten von Sergej Minko [4, 5, 6, 7] am Institut für Polymerforschung in Dresden demonstriert wurde, ergeben sich interessante Anwendungen, beispielsweise selbstreinigende Oberflächen.

Monte Carlo-Simulationen

Computersimulationen der Polymerbürsten sind neben den Experimenten und zusätzlich zu den schon erfolgten theoretischen Beschreibungen nötig, da diese bisher in großen Bereichen nur ungenügend übereinstimmen. Woraus diese Abweichungen resultieren, kann mit Simulationen untersucht werden. Eine dieser Simulationsmethoden stellt die Monte Carlo-Simulation dar, mit der verschiedene mögliche Konfigurationen berechnet werden können. Die Simulationen stellen ein Bindeglied zwischen Theorie und Experiment dar und ermöglichen die Verfeinerung theoretischer Aussagen und Beschreibungen.

Im Gegensatz zum Experiment ist in der Simulation die genaue Kontrolle der Konfiguration und der Systemparameter möglich. Die Komplexität der Versuchsanordnung (beispielsweise die Polydispersität der Kettenlänge oder die zufällige Verteilung der Pfropfpunkte) kann ähnlich zur theoretischen Beschreibung schrittweise zusätzlich eingebaut und untersucht werden. Im Experiment ist eine hohe Komplexität der Anordnung von Anfang an vorhanden und ist daher nur wenig variabel.

Ein Vorteil der Simulation gegenüber dem Experiment ist, dass viele Messgrößen gleichzeitig zugänglich sind und die Untersuchung zerstörungsfrei erfolgt. Denn selbst wenn die Proben bei der experimentellen Untersuchung intakt bleiben, werden sie meist durch den Messprozess beziehungsweise durch die dafür nötige Probenaufbereitung gestört. Beispielsweise muss die Rasterkraft-Mikroskopie im Vakuum oder in Luft erfolgen, die Entfernung des Lösungsmittels aus den Proben verändert diese. Außerdem ist die genaue Reproduzierbarkeit einer Simulation von Vorteil gegenüber dem Experiment; wenn später noch einmal andere Parameter betrachtet werden sollen, ist dies leicht und mit geringen Kosten möglich.

Andere Eigenschaften teilt sich die Simulation eher mit dem Experiment als mit der Theorie.

Die Simulationen sind innerhalb des gewählten Modells „exakt“, weil nicht so viele Näherungen nötig sind wie in der theoretischen Beschreibung. Beispielsweise werden in der Flory-Huggins-Theorie (siehe Abschnitt 2.1) die Wechselwirkungen der Monomere gerade mit dem zweiten Virialkoeffizienten beschrieben, die höheren Virialkoeffizienten werden aber bei dichten Systemen immer wichtiger.

In vielen theoretischen Beschreibungen können Fluktuationen nicht berücksichtigt werden, obwohl diese einen großen Einfluss auf das Verhalten haben, wie es sich bei der Untersuchung der Pfropfpunkte (siehe Abschnitt 5.1.3) gezeigt hat.

Eine weitere wichtige Gemeinsamkeit zwischen Simulation und Experiment ist die Auswertung, die sich an beide anschließt, denn die erhaltenen Messwerte werden mit den gleichen statistischen Methoden untersucht. Die in dieser Arbeit verwendeten statistischen Untersuchungen der Rasterbilder mit den Minkowskimaßen lassen sich sowohl an den mittels Simulation berechneten Dichtebildern als auch an den im Experiment erhaltenen Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen durchführen.

Aufgrund der langen Relaxationszeiten bei den in der Arbeit untersuchten Systemen ist es nicht mehr möglich, viele unabhängige Konfigurationen zu erzeugen, um damit eine thermodynamische Größe berechnen zu können. Stattdessen können nur noch einzelne Konfigurationen berechnet werden. Dies entspricht häufig der experimentellen Situation, dass nur wenige Konfigurationen hergestellt werden können. Da also nur wenige Konfigurationen zur Verfügung stehen, ist es wichtig, dafür gute Analysemethoden zu verwenden.

Es zeigt sich beispielsweise, dass die Minkowskimaße bessere Strukturbeschreibungen liefern als der klassische Strukturfaktor.

Um die Relaxationszeiten gering zu halten und dadurch mehr statistisch verwertbare Ergebnisse zu erhalten, sind gute Modelle und schnelle Algorithmen nötig.

Unter einem guten Modell kann man ein Modell verstehen, das schon kompliziert genug ist, um das zu untersuchende Verhalten zu zeigen, aber noch einfach genug, um nicht beispielsweise durch zu komplizierte Potentiale zuviel Rechenzeit zu verbrauchen.

Gute Simulationsalgorithmen helfen, die Konfiguration schneller zu verändern, indem zum Beispiel großräumigere Änderungen vorgenommen werden können.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Monte Carlo-Algorithmen eingesetzt, unter anderem ein selbstentwickelter Algorithmus zur Bewegung innerer Monomere einer Kette, der eine Zeitersparnis bei der Simulation binärer Bürsten liefert.

Phasenverhalten

Die Polymerbürsten bilden in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wie Temperatur und Zusammensetzung der beiden Komponenten sowie der Pfropfdichte verschiedene Phasen aus. Dabei gibt es hier aufgrund der zweidimensionalen Strukturbildung andere Strukturen mit anderen Symmetrien als in dreidimensionalen Systemen. Beispielsweise bilden die viel untersuchten Diblockcopolymere [8], bei denen je zwei Ketten verschiedener Polymere durch eine Bindung verknüpft sind, verschiedene dreidimensionale Strukturen aus. Dazu gehören nicht nur lamellare Phasen, sondern in Abhängigkeit von der Kettenlänge der beiden Monomersorten auch Zylinder in einer hexagonalen Anordnung oder Kugeln auf einem raumzentrierten kubischen Gitter. Auch noch kompliziertere Phasen wurden beobachtet.

Bei der zweidimensionalen Strukturbildung der Polymerbürsten sind eine lamellare, streifenförmige Phase, eine schachbrettartig angeordnete sowie hexagonal geordnete Phasen vorhergesagt.

Bei der Strukturbildung beim Unordnungs-Ordnungs-Übergang sind Fluktuationen wichtig, da sie das Ausbilden einer langreichweitigen Ordnung verhindern oder verzögern können. Der Einfluss dieser Fluktuationen ist in der Nähe des Übergangs von der ungeordneten zur geordneten Phase am stärksten.

Gliederung der Arbeit

Die Arbeit gliedert sich in folgende große Abschnitte:

Als erstes werden **theoretische Modelle und Experimente** zu den ein- und zweikomponentigen Bürsten behandelt.

Danach folgt die Beschreibung des in der Arbeit verwendeten **Modells**, der **Simulationen** und der Erzeugung der Ausgangskonfiguration. Auch der neu entwickelte Simulationsalgorithmus wird hier vorgestellt. Dann werden die verwendeten **Auswertungsmethoden** aufgeführt, soweit diese im Ergebnisteil mehrfach verwendet wurden.

Der Hauptteil beschäftigt sich mit den **Ergebnissen** der Simulationen.

Bei den **einkomponentigen Bürsten** wird zuerst auf die Strukturbildung im schlechten Lösungsmittel und den großen Einfluss der Pfropfung eingegangen. Diese Strukturbildung tritt nur bei schwach gepfropften Systemen auf, dichte Pfropfungen führen zu geschlossenen Bürsten ohne laterale Struktur.

Bei den **binären Bürsten** zeigt sich ein noch komplexeres Verhalten: Bei ihnen bilden sich die Strukturen auch in dichten Systemen aus und zeigen eine Abhängigkeit nicht nur von der Lösungsmittelqualität und Pfropfung, sondern auch von der Zusammensetzung.

Im **Ausblick** werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst und weitergehende Untersuchungsmöglichkeiten angesprochen.

Im **Anhang** wird etwas genauer auf die Implementation der Simulation und der Auswerteprogramme eingegangen, ohne jedoch den zu umfangreichen Quellcode vollständig aufzuführen. Außerdem sind längere Rechnungen zur theoretischen Beschreibung der Polymere oder zur Berechnung der Strukturfaktoren zu finden.

2 Theorie und Experiment

In diesem Kapitel wird eine kurze Zusammenfassung von experimentellen und theoretischen Arbeiten aus der Literatur vorgestellt. Dabei beschränkt sich die Zusammenstellung auf den für die Arbeit relevanten Teil der Systeme im schlechten Lösungsmittel, die häufiger untersuchten Systeme im guten Lösungsmittel werden hier nur gestreift.

Zunächst werden jedoch einige Begrifflichkeiten wie der End-zu-End-Abstand, der Gyrationradius und die Lösungsmittelqualität bei **Einzelketten in Lösungen** erläutert. Anschließend wird kurz auf die experimentelle Realisierung der **Pfropfung** eingegangen. Danach werden die **einkomponentigen** und **binären Bürsten** vorgestellt.

2.1 Einzelketten in Lösungen

Die Einzelkette in der Lösung ist ein relativ gut verstandenes System, in welchem die Längenparameter End-zu-End-Abstand und Gyrationradius sowie die **Lösungsmittelqualität** definiert werden können. Diese Größen zur Beschreibung der **Konformation** sind modellunabhängig und können zum Vergleich zwischen Experiment, Theorie und den Simulationen verwendet werden. Eine ausführlichere Einführung zu diesem Thema ist in den Büchern [9, 10, 11, 12, 13] zu finden.

Ein Modellsystem für eine ideale Polymerkette ist die frei verbundene Kette (*freely jointed chain*), bei der die Bindungsvektoren völlig frei gewählt werden können. Dieses Modell wird auch Irrflugmodell genannt, da die Kette in diesem Fall einem *random walk* entspricht.

Ein weiteres Modell ist die frei rotierende Kette (*freely rotating chain*), bei der an die Bindungsvektoren die Bedingung gestellt wird, dass die Bindungswinkel durch Bindungswinkelpotentiale konstant bleiben müssen. Diese Modelle können weiter spezialisiert werden, indem auch die Rotation noch durch Torsionspotentiale eingeschränkt wird. Hier wird nur die frei verbundene Kette besprochen werden, da an ihr das wichtige Verhalten am einfachsten zu berechnen ist.

2.1.1 Konformation

Zur Beschreibung der Form einer Einzelkette (Konformation) dienen der **End-zu-End-Abstand** und der **Gyrationradius**. Wichtig für die Berechnung der Freien

Energie einer Kette ist die **Verteilung der End-zu-End-Abstände** und das **ausgeschlossene Volumen**.

End-zu-End-Abstand

Die betrachtete Polymerkette besteht aus N_{mon} Monomeren, die über $N = N_{\text{mon}} - 1$ Kettensegmente der Länge a miteinander verbunden sind. Die Kettensegmente zeigen unabhängig voneinander in verschiedene Richtungen \mathbf{a}_i . Der End-zu-End-Vektor ist definiert als

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_{N_{\text{mon}}} - \mathbf{r}_1 = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i . \quad (2.1)$$

Das mittlere Abstandsquadrat ist der Mittelwert

$$\begin{aligned} R_{\text{E}}^2 = \langle \mathbf{R}^2 \rangle &= \langle (\mathbf{r}_{N_{\text{mon}}} - \mathbf{r}_1)^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i \sum_{j=1}^N \mathbf{a}_j \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{a}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \langle \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \rangle = Na^2 + 2a^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \langle \cos \Theta_{ij} \rangle \end{aligned} \quad (2.2)$$

mit dem Bindungswinkel Θ_{ij} zwischen den Bindungsvektoren \mathbf{a}_i und \mathbf{a}_j .

Bei der frei verbundenen Kette gibt es nun keine Korrelationen in der Orientierung benachbarter Bindungsvektoren, daher ist $\langle \cos \Theta_{ij} \rangle = 0$. Damit folgt für das Quadrat des End-zu-End-Abstands

$$R_{\text{E}}^2 = Na^2 \quad (2.3)$$

Für die frei rotierende Kette ergibt sich bei einem Bindungswinkel $\tau = 109.47^\circ$ (Tetraederwinkel) der End-zu-End-Abstand zu $R_{\text{E}}^2 = 2Na^2$ für $N \rightarrow \infty$.

Allgemein kann $R_{\text{E}}^2 = CNa^2$ geschrieben werden, wobei C vom speziellen Polymer abhängt. Für die frei verbundene Kette ist $C = 1$, für die frei rotierende Kette ist $C = 2$ beim Bindungswinkel $\tau = 109.47^\circ$. Für Ketten, die noch weiter eingeschränkt sind (beispielsweise durch Torsionspotentiale), ergeben sich noch größere Werte für C . Experimentell erhält man zum Beispiel für Polyethylen $C = 6.8$ am Θ -Punkt bei 410K nach [14].

Innere Längen können mit der gleichen Formel berechnet werden, in Gleichung 2.2 ändern sich nur die Summationsgrenzen, und man erhält

$$\langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)^2 \rangle = |j - k|a^2 \quad (2.4)$$

im Irrflugmodell. Dies bedeutet, dass der mittlere quadratische Abstand nicht von der Kettenlänge und der Position in der Kette beeinflusst wird, die Kette ist also selbstähnlich. Bei einer realen Kette beschränkt sich diese Selbstähnlichkeit auf Längenskalen, die wesentlich größer als die Bindungslänge a und kleiner als der End-zu-End-Abstand sind.

Gyrationsradius

Als weitere Größe zur Beschreibung der Form der Kette (Konformation) dient der Gyrationsradius oder Trägheitsradius. Der mittlere quadratische Trägheitsradius ist definiert als

$$R_G^2 = \frac{1}{N_{\text{mon}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{CM})^2 \rangle \quad (2.5)$$

mit dem Schwerpunktsvektor

$$\mathbf{r}_{CM} = \frac{1}{N_{\text{mon}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \mathbf{r}_j . \quad (2.6)$$

Eine weitere Auswertung dieses Ausdrucks (siehe Anhang A.2) liefert

$$R_G^2 = \frac{1}{6} \frac{N_{\text{mon}} + 1}{N_{\text{mon}}} R_E^2 , \quad (2.7)$$

für sehr lange Ketten $N_{\text{mon}} \rightarrow \infty$ die Näherung

$$R_G^2 = \frac{1}{6} R_E^2 . \quad (2.8)$$

Für das Irrflugmodell ergibt sich für die beiden Längen R_E und R_G das Skalenverhalten $R_E \propto N_{\text{mon}}^\nu$ mit einem Exponenten $\nu = 0.5$.

Der Gyrationsradius ist für den Vergleich von Theorie, Simulation und Experiment wichtig, weil er sich direkt in Streuexperimenten messen lässt. Als Strukturfaktor ergibt sich in der Guinier-Näherung $qR_G \ll 1$

$$S(q) = N_{\text{mon}} \left[1 - \frac{q^2}{3} R_G^2 + \dots \right] . \quad (2.9)$$

Verteilung der End-zu-End-Abstände

Die Verteilung der End-zu-End-Abstände des Polymerknäuels lässt sich im Irrflugmodell sehr einfach beschreiben. Da die einzelnen Bindungsvektoren zufällig sind, ergibt sich für den End-zu-End-Vektor \mathbf{R} als Summe dieser Bindungsvektoren nach dem Zentralen Grenzwertsatz eine Gauß-Verteilung.

$$\begin{aligned} P_{N_{\text{mon}},3}(\mathbf{R}) &= \left(\frac{3}{2\pi R_E^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3R^2}{2R_E^2} \right\} \\ &= \left(\frac{3}{2\pi N_{\text{mon}} a^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3R^2}{2N_{\text{mon}} a^2} \right\} . \end{aligned} \quad (2.10)$$

Dabei wurde der End-zu-End-Abstand $R_E^2 = (N_{\text{mon}} - 1)a^2$ zu $N_{\text{mon}} a^2$ vereinfacht, was für große N_{mon} , für die der zentrale Grenzwertsatz gilt, möglich ist.

Aus diesem Ausdruck erhält man den Beitrag zur Entropie durch

$$S = k_B \ln(P) = S_0 - k_B \frac{3R^2}{2N_{\text{mon}}a^2} \quad (2.11)$$

und daraus einen Beitrag zur Freien Energie

$$F = U - TS = F_0 + \frac{3k_B T}{2N_{\text{mon}}a^2} R^2 . \quad (2.12)$$

Diese Freie Energie entspricht einem harmonischen Potential in der Kettenlänge, das heißt, dass auf das Polymerknäuel eine elastische Kraft wirkt, die den End-zu-End-Vektor auf den Gleichgewichtswert 0 bringen möchte. Daher wird das Knäuel auch als entropische Feder bezeichnet.

Ausgeschlossenes Volumen

Bei der bisherigen Beschreibung der Polymere wurde nicht beachtet, dass die Monomere sich nicht gegenseitig durchdringen können. Im Irrflugmodell kann die Kette sich beliebig häufig an der gleichen Stelle aufhalten. Eine Polymerkette, die sich nicht mehr selbst durchdringt, kann als selbstvermeidender Irrflug (*self avoiding walk*, SAW) modelliert werden.

Wenn nun das Volumen eines Monomers wegen seines Eigenvolumens für weitere Monomere ausgeschlossen wird, benötigt die Kette mehr Raum und quillt dementsprechend auf. Gegen dieses Aufquellen wirkt jedoch die Entropie, die die kompakteren Gaußschen Ketten bevorzugt. Aus der Kombination dieser beiden Effekte kann nach Flory das neue Verhalten berechnet werden:

Als mittlere Monomerdichte in einem Knäuel mit dem Radius R ergibt sich

$$\Phi = N_{\text{mon}} \frac{a^3}{R^3} \quad (2.13)$$

als Quotient des ausgefüllten Volumens und des Knäuelvolumens. Für die Gesamt-Wechselwirkungsenergie U erhält man dann mit der Energie pro einzelner Wechselwirkung ϵ

$$U = \epsilon N_{\text{mon}} \Phi = \epsilon \frac{N_{\text{mon}}^2 a^3}{R^3} . \quad (2.14)$$

Dabei wechselwirkt jedes der N_{mon} Monomere mit im Mittel Φ anderen Monomeren. Bei dieser Berechnung wurden alle möglichen Dichte-Korrelationen in der Kette vernachlässigt, dies ist ein sogenannter *mean field*-Ansatz.

Eine weitere Schreibweise für diese Energie ist

$$U = k_B T v \frac{N_{\text{mon}}^2}{R^3} , \quad (2.15)$$

mit dem *excluded volume*-Parameter v , der sich aus Virialentwicklungen der Wechselwirkungsenergie ergibt.

Mit der Entropie einer Gaußschen Kette aus Gleichung 2.11 ergibt sich dann die Freie Energie

$$F = F_0 + k_B T v \frac{N_{\text{mon}}^2}{R^3} + \frac{3k_B T}{2N_{\text{mon}} a^2} R^2 . \quad (2.16)$$

Minimieren dieser Freien Energie nach R liefert dann den End-zu-End-Abstand

$$R_E = (va^2)^{1/5} N_{\text{mon}}^{3/5} \propto N_{\text{mon}}^\nu \quad \text{mit } \nu = 3/5 . \quad (2.17)$$

Dieser Exponent $\nu = 0.6$ ist höher als bei der Gaußschen Kette $\nu = 0.5$, der End-zu-End-Abstand ist also größer, die Kette aufgequollen.

Genauere Analysen, sowohl Computersimulationen als auch die Renormierungsgruppen-Theorie, liefern einen etwas besseren Wert $\nu = 0.588$, welcher gut mit experimentellen Daten bei hohen Molekulargewichten übereinstimmt.

Die Abweichungen im Exponenten rühren von Korrelationen in der Kette her, die in dem *mean field*-Ansatz von Flory nicht berücksichtigt werden. Diese Korrelationen führen zu weniger Kontakten der Kette mit sich selbst, sodass die repulsive Kraft der Wechselwirkung überschätzt wird. Andererseits hat die Kette auch nicht die Konformation eines Gaußschen Knäuels, sodass die elastische Energie ebenfalls überschätzt wird. Beide Effekte heben sich gegenseitig nahezu vollständig auf, aber es bleibt die kleine Abweichung im Exponenten.

2.1.2 Lösungsmittelqualität

Flory und Huggins formulierten 1942 unabhängig voneinander eine *mean field*-Theorie, mit der sich die fundamentalen Eigenschaften von Polymerlösungen und Polymermischungen beschreiben lassen. Diese Theorie geht davon aus, dass die beiden Komponenten \mathcal{A} und \mathcal{B} Plätze in einem Gitter einnehmen. Das Lösungsmittel wird genauso wie das Polymer behandelt, es bekommt die Kettenlänge $N = 1$ zugewiesen. Dabei werden alle n Gitterplätze vollständig besetzt, es gibt keine Volumenänderung bei der Mischung. Das Ergebnis dieser Theorie ist die Änderung der Freien Energie pro Gitterplatz zwischen dem gemischten und einem ungemischtem System

$$\frac{\Delta F_{\text{misch}}}{k_B T} = \frac{\Delta F_{\text{entropisch}}}{k_B T} + \frac{\Delta F_{\text{enthalpisch}}}{k_B T} \quad (2.18)$$

mit dem entropischen und enthalpischen Beitrag

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_{\text{entropisch}}}{k_B T} &= \frac{\Phi_{\mathcal{A}}}{N_{\mathcal{A}}} \ln \Phi_{\mathcal{A}} + \frac{\Phi_{\mathcal{B}}}{N_{\mathcal{B}}} \ln \Phi_{\mathcal{B}} \\ \frac{\Delta F_{\text{enthalpisch}}}{k_B T} &= \chi \Phi_{\mathcal{A}} \Phi_{\mathcal{B}} . \end{aligned} \quad (2.19)$$

Dabei beschreibt der Flory-Huggins-Parameter χ die Wechselwirkung der beiden Komponenten. Da die Mischung inkompressibel ist, ist $\Phi_{\mathcal{B}} = 1 - \Phi_{\mathcal{A}}$ und mit $\Phi_{\mathcal{A}} = \Phi$

folgt für die Freie Energie der Mischung pro Gitterplatz

$$\frac{\Delta F_{\text{misch}}}{nk_{\text{B}}T} = \frac{\Phi}{N_{\text{A}}} \ln \{\Phi\} + \frac{1 - \Phi}{N_{\text{B}}} \ln \{1 - \Phi\} + \chi\Phi(1 - \Phi) . \quad (2.20)$$

Die Mischungsentropie wird dabei von der Konnektivität in der Polymerkette stark beeinflusst, die Entropie wird um den Faktor $1/N$ kleiner im Vergleich zur Monomermischung mit $N_{\text{A}} = N_{\text{B}} = 1$. Dies führt dazu, dass die Entropie, welche die Mischung bevorzugt, kleiner wird im Vergleich zum Monomersystem. Aus diesem Grund sind viele Polymere nicht miteinander mischbar, selbst wenn die Monomere noch mischbar sind.

Dagegen ändert sich die Mischungsenthalpie nicht beim Übergang vom Monomer zum Polymersystem in diesem Modell. Bei der Herleitung dieser Mischungsenthalpie wurden jedoch Korrelationen in der Besetzung nicht berücksichtigt, die sich beispielsweise daraus ergeben, dass in der Nähe eines Monomers im Inneren einer Kette mindestens zwei weitere Monomere dieser Kette zu finden sind und keine gleichmäßige Verteilung $z\Phi$ vorliegt.

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ ergibt sich dabei als

$$\chi = \frac{z(\epsilon_{\text{AB}} - (\epsilon_{\text{AA}} + \epsilon_{\text{BB}})/2)}{k_{\text{B}}T} \quad (2.21)$$

mit der Koordinationszahl auf dem Gitter z und den Wechselwirkungsenergien ϵ_{AA} , ϵ_{AB} und ϵ_{BB} .

In Polymerlösungen ist dieser Parameter χ eng mit dem zweiten Virialkoeffizienten verwandt, der sich aus der Reihenentwicklung des osmotischen Drucks ergibt. Der osmotische Druck ist die Änderung der Freien Energie mit dem Volumen bei konstanter Kettenanzahl n_{A}

$$\Pi = - \left. \frac{\partial \Delta F_{\text{misch}}}{\partial V} \right|_{n_{\text{A}}} \quad (2.22)$$

mit der Zahl der Gitterplätze $n = n_{\text{A}}N_{\text{A}}/\Phi$ und dem Volumen $V = na^3$. Einsetzen der Freien Energie und eine Reihenentwicklung der Logarithmen liefert dann

$$\Pi = \frac{k_{\text{B}}T}{a^3} \left(\frac{\Phi}{N_{\text{A}}} + \frac{\Phi^2}{2} \left(\frac{1}{N_{\text{B}}} - 2\chi \right) + \frac{\Phi^3}{3N_{\text{B}}} + \dots \right) . \quad (2.23)$$

Ein Vergleich mit der üblichen Virialentwicklung des osmotischen Drucks mit der Anzahldichte $c = \Phi/a^3$

$$\Pi = k_{\text{B}}T \left(\frac{1}{N_{\text{A}}}c + \frac{v}{2}c^2 + wc^3 + \dots \right) \quad (2.24)$$

ergibt für den zweiten Virialkoeffizienten (das ausgeschlossene Volumen)

$$v = a^3 \left(\frac{1}{N_{\text{B}}} - 2\chi \right) \quad (2.25)$$

und umgestellt

$$\chi = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N_B} - \frac{v}{a^3} \right) . \quad (2.26)$$

Da bei der Herleitung dieser Formel alle Korrelationen in der Anordnung der Monomere ignoriert wurden, die Systeme als inkompressibel behandelt wurden und sich die höheren Virialkoeffizienten nur aus der Reihenentwicklung der Logarithmen und nicht aus den Wechselwirkungen ergeben, trifft dieser Ausdruck nicht oder nur näherungsweise auf reale Systeme zu. Stattdessen findet man Abweichungen, so ist beispielsweise $\chi k_B T$ temperaturabhängig.

Durch die energetische Wechselwirkung der Monomere ergibt sich eine Korrelation in deren Anordnung, die zu einem weiteren Beitrag zur Mischungsentropie führt, der analog zur Mischungsenthalpie proportional zur Anzahl der Monomerkontakte ist. Damit kann χ als Summe eines enthalpischen Beitrags χ_H und eines entropischen Beitrags χ_S geschrieben werden.

Für Polymerschmelzen wird dies in der empirischen Form $\chi = \chi_S + \chi_H = A + B/T$ zusammengefasst. Diese Form lässt sich an viele experimentelle Daten anfitzen. Die Werte A und B sind in Tabellenwerken (siehe in [13]) zu finden. Für die meisten Polymermischungen (zum Beispiel Polystyrol/Polymethylmethacrylat PS/PMMA) ergeben sich für χ Werte um 0.01 herum, da es nur einen sehr geringen Unterschied in den Wechselwirkungsenergien gibt. Nur wenige Polymermischungen zeigen eine attraktive Wechselwirkung und damit ein negatives χ .

In Polymerlösungen wird der Parameter χ in der Form

$$\chi = \frac{1}{2} - A' \left(\frac{T - \Theta}{T} \right) \quad (2.27)$$

geschrieben, Θ gibt die Temperatur an, bei der $\chi = \frac{1}{2}$ wird. Das ausgeschlossene Volumen ergibt sich zu

$$v = a^3 (1 - 2\chi) = 2A' a^3 \frac{T - \Theta}{T} . \quad (2.28)$$

Hier wird bei der Θ -Temperatur das ausgeschlossene Volumen $v = 0$, die Lösung verhält sich ideal. In der Tabelle 2.1 sind für verschiedene Lösungsmittelqualitäten die Parameter χ und v aufgeführt.

Im **guten Lösungsmittel** sind die effektiven Wechselwirkungen zwischen den Monomeren und den Lösungsmittelmolekülen günstiger als die Wechselwirkung der Monomere untereinander. Um möglichst viel Kontakt mit dem Lösungsmittel zu erzielen, quillt das Polymerknäuel auf. Das positive ausgeschlossene Volumen führt zu einer Abstoßung der Monomere. Damit entspricht die Kettenkonformation einem selbstvermeidenden Zufallspfad (*self avoiding walk*, SAW).

Am **Thetapunkt** sind die beiden Wechselwirkungen genau gleich stark, sodass das Polymerknäuel effektiv keine Wechselwirkung spürt und daher die ideale Form der Gaußschen Kette annimmt. Die dabei möglichen Durchkreuzungen der Kette sehen in einem realen Polymerknäuel aber nur so aus, als ob sie sich schneiden würden. Auf der mikroskopischen Längenskala schafft es die Kette immer noch, sich selbst auszuweichen.

Dies ist auch der Fall in Polymerschmelzen, bei denen die Abstoßung der Kette mit sich selbst genau gleich groß ist wie die Abstoßung von anderen Ketten in der Schmelze. Damit hat die Kette keine Veranlassung mehr, sich auszudehnen, um Selbstkontakte zu vermeiden, oder zu schrumpfen, um die Zahl der Fremdkontakte zu verringern. Anders formuliert sind hier die Wechselwirkungsenergien $\epsilon_{AB} = \epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$ alle gleich, sodass $\nu = 0$ wird.

Im **schlechten Lösungsmittel** werden die reinen Monomer-Monomer-Wechselwirkungen für das Polymerknäuel günstiger, daher wird das Lösungsmittel aus dem Knäuel verdrängt und das Knäuel schrumpft. Bei einer vollständigen Lösungsmittelverdrängung und einer kompakten kugelförmigen Packung des Polymers ist das Gesamtvolumen des Knäuels daher proportional zu R^3 . Das ausgeschlossene Volumen ist negativ, was zu einer effektiven Anziehung der Monomere führt. In diesem Fall sind die höheren positiven Virialkoeffizienten nötig, um das Polymer vor einem Kollaps zu bewahren.

Lösungsmittelqualität	Temperatur	Exponent	Flory-Huggins-Parameter	ausgeschlossenes Volumen
gut	$T > \Theta$	$\nu = 0.588$	$\chi > 1/2$	$v > 0$
Θ -Punkt	$T = \Theta$	$\nu = 0.5$	$\chi = 1/2$	$v = 0$
schlecht	$T < \Theta$	$\nu = 0.333$	$\chi > 1/2$	$v < 0$

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der drei Bereiche unterschiedlicher Lösungsmittelqualität

Das Skalengesetz $R_G \propto R_E \propto N_{\text{mon}}^\nu$ gilt allerdings nur im Limes sehr großer Kettenlängen N_{mon} , da nur dann die Kette selbstähnlich sein kann. Auf zu kleinen Längenskalen wird die Mikrostruktur wichtig, sodass auf diesen Längenskalen die Ketten einen selbstvermeidenden Zufallspfad bilden aufgrund des ausgeschlossenen Volumens der einzelnen Monomere.

Die Ketten in einer Bürste befinden sich in einem dichten Zustand, der ähnlich zu einer Schmelze ist. Daher sollte die Ausdehnung der Ketten mit dem Exponent $\nu = 0.5$ skalieren. Dies sollte zumindest bei den Abständen in der xy -Ebene der Fall sein. Senkrecht dazu können die Ketten aufgrund des Platzmangels in der Bürste vom Substrat weg gestreckt sein, was bei stark gestreckten Ketten bis zu einem Exponenten $\nu = 1$ führt.

Die hier in der Arbeit verwendeten Polymerketten sind mit $N_{\text{mon}} = 32$ jedoch noch so kurz, dass die inneren Abstände der Ketten in der Bürste relativ unabhängig von T ungefähr mit $N^{0.6}$ statt mit $\nu = 0.5$ skalieren.

2.2 Pfropfung im Experiment

Im Gegensatz zu den Einzelketten in Lösungen sind die Polymere bei einer Polymerbürste an der Oberfläche verankert, sodass die Ketten nicht mehr frei beweglich sind. Als Oberfläche werden dafür häufig Silizium-Wafer verwendet, da diese als sehr saubere ebene Flächen präpariert werden können. Besonders gut als Substrat eignen sich Metalloberflächen aufgrund ihrer starken Wechselwirkung mit anderen Substanzen.

Aber auch an anderen Grenzflächen sind Bürsten möglich, zum Beispiel auf anderen Polymeren oder auf Membranen. Ein Beispiel für solche Bürsten in biologischen Systemen sind Proteinfäden und Polysaccharide auf Zellmembranen. Bakterien nutzen solche Bürsten unter anderem, um sich auf anderen Substraten zu verankern und Biofilme zu bilden.

Zur Verankerung gibt es typischerweise die beiden Möglichkeiten der **Physisorption** und der **kovalenten Bindung**. Eine Beschreibung der verschiedenen Verfahren, Polymere zu einer Pfropfreaktion zu bewegen, ist im Übersichtsartikel [3] zu finden.

2.2.1 Physisorption

Bei der Physisorption wird üblicherweise ein Blockcopolymer auf dem Substrat verankert, wobei der eine Block stark mit dem Substrat wechselwirkt und der andere Block die Bürste formt. Eine schwache Bindung ist dabei durch van der Waals-Kräfte möglich. Eine wesentlich stärkere Bindung entsteht an Metalloberflächen durch die Spiegelladung im Metall.

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die Instabilität der Bürste bei höheren Temperaturen oder in besseren Lösungsmitteln, bei denen sich die einzelnen Ketten wieder von der Oberfläche lösen oder zumindest ihre Pfropfstellen verlagern.

Diese Systeme sind für die hier vorliegende Arbeit ungeeignet, da ihre Pfropfstellen nicht gut definiert werden können und auch nicht langzeitstabil sind. Auch eine anfängliche Mikrophasenseparation, wie sie hier in der Arbeit untersucht werden soll, ist in diesen Systemen instabil, stattdessen bilden sich mit der Zeit makroskopische Domänen aus.

Eine theoretische Arbeit zur Adsorption von Blockcopolymeren ist in der Dissertation von S. Metzger [15] zu finden.

2.2.2 Kovalente Bindung

Bei dieser Art der Pfropfung bildet eine bestimmte Kopfgruppe des Polymers eine kovalente Bindung zum Substrat aus. Solche Bindungen werden beispielsweise durch Sulfidbrücken (*sulfur bond*) oder durch Silane gebildet.

Bei der Herstellung der Bürste gibt es zwei prinzipielle Verfahren, das sogenannte *grafting to* und *grafting from*, die unterschiedliche Auswirkungen auf die Struktur der Bürste haben.

Grafting To

Endfunktionalisierte Polymere scheiden sich bei diesem Verfahren aus einer Lösung auf dem Substrat ab, wobei die Kopfgruppe eine kovalente Bindung mit dem Substrat eingeht. Die neu hinzukommenden Ketten müssen erst durch die schon entstandene Bürste diffundieren, bevor die Kopfgruppe das Substrat erreichen kann. Dieses Verfahren führt deswegen zu unregelmäßigen und dünnen Pfropfungen. Auch die Filmdicke ist begrenzt, da eine wachsende Bürste die Diffusion immer stärker behindert.

Ebenso ist die Erzeugung binärer Bürsten nicht gut möglich, da es starke unerwünschte Korrelationen in der Zusammensetzung gibt, wenn die beiden Polymerkomponenten nicht miteinander mischbar sind. In einer Region, in der Komponente \mathcal{A} häufiger vorkommt, hat die Komponente \mathcal{B} fast keine Möglichkeit mehr, durch die \mathcal{A} -Schicht hindurch an die Oberfläche zu gelangen. Daher reichern sich in Regionen, in denen \mathcal{A} häufig vorkommt, bevorzugt weitere \mathcal{A} -Ketten an.

Dabei gibt es ein Wechselspiel zwischen der Entropie und der Enthalpie. Die Entropie bevorzugt eine gleichmäßige Verteilung der Pfropfpunkte. Die Enthalpie dagegen bevorzugt aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Monomeren eine Trennung der beiden Sorten, da \mathcal{A} -Ketten sich bevorzugt in Gebieten aufhalten, in denen \mathcal{A} schon häufig ist.

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass auch die Polydispersität der Bürste bekannt ist, wenn die Polydispersität der Polymerketten vorher bekannt war.

Grafting From

Dieses Verfahren ermöglicht dicke Filme mit hoher Pfropfdichte. Zunächst wird die kovalente Bindung der einzelnen Kopfgruppen mit dem Substrat erzeugt. Erst danach wird durch eine Polymerisationsreaktion das Polymer aufgebaut, wobei die Kopfgruppen als Keim dienen. Die wesentlich schnellere Diffusion der Monomere zu den Polymerenden beeinflusst hier das Wachstum der Bürste.

Mit diesem Verfahren ergeben sich zwei Vorteile, der zweite allerdings nur bei binären Bürsten:

Zum einen können höhere Pfropfdichten dadurch erreicht werden, dass im ersten Schritt nur Monomere an der Wand verankert werden, da die Pfropfdichte kaum durch die Diffusion begrenzt wird.

Zum anderen werden die einzelnen Monomere wesentlich stärker durch die Entropie beeinflusst, sodass sie sich stärker mischen und daher weniger Korrelationen im Pfropfmuster zeigen. Dies ist auch ein Ergebnis der Flory-Huggins-Theorie: Die Monomere können sich mischen, selbst wenn die Polymere nicht mischbar sind.

Ein Nachteil ist allerdings, dass die Polydispersität bei einer radikalischen Polymerisation in der *grafting from*-Bürste größer [16] ist als bei freien Polymeren in der Lösung und damit auch größer ist als in den *grafting to*-Bürsten.

2.3 Einkomponentige Bürsten

Für einkomponentige Bürsten gibt es einige theoretische Modelle, von denen sich die meisten auf dicht gepfropfte Bürsten, sehr lange Ketten und gute Lösungsmittel beschränken.

Über das Wechselspiel zwischen einem energetischen und einem entropischen Beitrag zur Freien Energie kann das grobe Verhalten recht einfach erklärt werden. Der energetische Beitrag ist einfach die Wechselwirkung der Ketten untereinander. Aus der Entropie der Kettenkonformation, die eine Gaußsche Kette bevorzugt, ergibt sich der elastische, entropische Beitrag. In dicht gepfropften Systemen kann sich in der Richtung z senkrecht zum Substrat allerdings kein Gaußscher *random walk* einstellen. Im guten Lösungsmittel wird die Kette etwas gestreckter, da die Kette aufgrund des großen ausgeschlossenen Volumens mehr Platz benötigt.

Bei hohen Temperaturen oder im guten Lösungsmittel ist der entropische Anteil groß, die Bürste quillt auf, indem Lösungsmittel in die Bürste eindringt. Eine derartig gequollene Bürste ist in Abbildung 2.1a schematisch dargestellt. Dagegen ist bei niedrigen Temperaturen oder schlechten Lösungsmitteln der entropische Beitrag gering, die Bürste zieht sich zusammen und reißt dabei eventuell sogar auf, wie in der gleichen Abbildung unter **b** und **c** zu sehen ist.

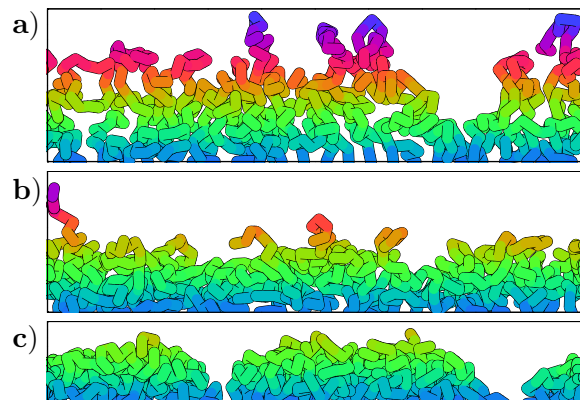


Abbildung 2.1: Schema einer Bürste bei verschiedener Lösungsmittelqualität: **a)** gequollene Bürste im guten Lösungsmittel ($T = 5\epsilon/k_B$), **b)** geschlossene Bürste in schlechtem Lösungsmittel ($T = 2\epsilon/k_B$) **c)** aufgerissene Bürste in sehr schlechtem Lösungsmittel ($T = 1.2\epsilon/k_B$)

In den beiden folgenden Abschnitten wird eine genauere Beschreibung der Bürsten im **guten** und **schlechten Lösungsmittel** gegeben. Dabei wird kurz auf die theoretische Beschreibung, Simulationen und Experimente eingegangen. Eine wesentlich umfangreichere Darstellung ist in den Übersichtsartikeln [17, 18, 19] zu finden.

2.3.1 Bürste im guten Lösungsmittel

Für eine einkomponentige Bürste im guten Lösungsmittel ist das Alexander-Modell [20] das einfachste Modell, es geht von zwei Annahmen aus:

- Die mit der Pfropfdichte σ gepfropften Ketten sind alle gleichmäßig weit gestreckt, sie enden alle in Höhe der Schichtdicke h .
- Das Konzentrationsprofil $\phi(z)$ ist eine Stufenfunktion, damit ergibt sich die Dichte $\phi = N_{\text{mon}} a^3 \sigma / h$.

Mit diesen beiden Annahmen ergibt sich für die Freie Energie F einer Kette ein einfacher Ausdruck. Die Freie Energie setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen: Der elastische Beitrag beschreibt die Deformation der Kette

$$F_{\text{el}} = k_{\text{B}} T \sigma \frac{h^2}{N_{\text{mon}} a^2} . \quad (2.29)$$

Der Wechselwirkungsbeitrag

$$F_{\text{ww}} = k_{\text{B}} T \sigma \frac{v}{2} N_{\text{mon}} \rho = k_{\text{B}} T \sigma \frac{v}{2} \frac{\sigma N_{\text{mon}}^2}{h} \quad (2.30)$$

mit der Dichte

$$\rho = \frac{\sigma N_{\text{mon}}}{h} \quad (2.31)$$

enthält die Polymer-Polymer- und Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung. Minimieren von $F(h)$ ergibt die Gleichgewichtshöhe

$$h = N_{\text{mon}} \left(\frac{v a^2 \sigma}{4} \right)^{1/3} \quad \text{und in natürlichen Einheiten} \quad (2.32)$$

$$\frac{h}{R_{\text{E}}} = \left(\frac{1}{4} \frac{v N_{\text{mon}}^2}{R_{\text{E}}^3} \sigma R_{\text{E}}^2 \right)^{1/3} .$$

Zur Untersuchung der Bürsten wurden in mehreren Arbeiten numerische Berechnungen in der *self consistent field*-Theorie (SCFT) benutzt. Dabei kann die Voraussetzung gleich weit gestreckter Ketten fallengelassen werden. Die SCF-Theorie ersetzt die einzelnen Monomerwechselwirkungen durch ein ortsabhängiges chemisches Potential $U(z)$, welches selbstkonsistent aus der Monomerdichte berechnet wird. In einer Analogie zum Pfadintegralformalismus in der Quantenmechanik entspricht diese Polymerkette im Feld U der Trajektorie eines quantenmechanischen Teilchens im Potential, dabei entspricht die Kettenlänge der Laufzeit des Teilchens.

Diese Methode funktioniert allerdings nur bei nicht allzu gutem Lösungsmittel und bei nicht zu hoher Pfropfdichte, da die einzelnen Ketten als Gaußsche Ketten beschrieben werden, die sich beliebig strecken können. Eine reale Kette jedoch kann

sich nicht beliebig weit strecken, daher liefert diese Methode bei stark gestreckten Ketten ein fehlerhaftes Ergebnis.

Bei ihren SCFT-Untersuchungen fanden Skvortsov et al. [21], dass die Monomerdichte mit einer Parabel angefüttet werden kann. Semenov [22] machte die Beobachtung, dass bei stark gestreckten Bürsten die einzelne Kette nur wenig um die optimale Konfiguration herum fluktuiert und diese Fluktuation im Limes großer Kettenlängen kleiner wird. In der Analogie zur Quantenmechanik entspricht diese Lösung, bei der nur wenige Kettenpfade in der Zustandssumme dominieren, dem klassischen Grenzfall, bei dem die Wirkung extremal wird.

Dies konnten Milner, Witten und Cates [23] und unabhängig Zhulina et al. [24] ausnutzen, um eine analytische Theorie im sogenannten *strong stretching limes* (SSL) herzuleiten.

Das Ergebnis dieser Berechnungen ist, dass die Monomerdichte

$$\phi(z) = \frac{\pi^2}{8N^2v}(h^2 - z^2) \quad (2.33)$$

parabelförmig ist mit der Bürstenhöhe

$$h = \left(\frac{12}{\pi^2}\right)^{1/3}(\sigma v)^{1/3}N. \quad (2.34)$$

Viele Experimente (siehe Referenzen in [17]) und auch Simulationen [25, 26, 27] bestätigen dieses Verhalten, sowohl die parabelförmige Monomerdichte als auch die Proportionalität

$$h \propto N_{\text{mon}}\sigma^{1/3}. \quad (2.35)$$

Simulationen und analytische Berechnungen mit Berücksichtigung höherer Ordnungen zeigen außer dem parabolischen Profil im Inneren der Bürste eine Auflösungszone, die auch von de Gennes [9] vorhergesagt wurde. In dieser Auflösungszone strecken sich einzelne lose Polymerenden über die SCFT-Bürstenhöhe hinaus. In diesem Bereich nimmt die Dichte exponentiell mit der Höhe ab. Dieses Verhalten ist näherungsweise in den Dichteprofilen in Abbildung 4.25 erkennbar.

In diesem *strong stretching limes* muss gelten, dass die Höhe h der Bürste wesentlich größer ist als der End-zu-End-Abstand $R_E = b\sqrt{N_{\text{mon}}}$ im Θ -Lösungsmittel, damit es zu der namensgebenden starken Streckung kommen kann. Andererseits darf die Kette nicht zu stark gestreckt werden, sodass h gleichzeitig wesentlich kleiner als die Gesamtlänge der Kette bN_{mon} sein muss. Für kurze Ketten (hier in der Dissertation $N_{\text{mon}} = 32$) lässt sich daher dieses Verhalten nicht beobachten, $\sqrt{N_{\text{mon}}} \ll h/b \ll N_{\text{mon}}$ ist nicht erfüllbar.

2.3.2 Bürste im schlechten Lösungsmittel

In einem schlechten Lösungsmittel wird die Bürste bei niedrigen Pfropfdichten instabil, es kommt zu einer lateralen Symmetriebrechung. Dabei reißt die Bürste auf und bildet zuerst Löcher und dann Streifen. Sowohl bei niedrigen Pfropfdichten

als auch in sehr schlechten Lösungsmitteln bilden sich statt einer Bürste nur noch vereinzelte Cluster. Konfigurationen dazu sind in Abbildung 5.1 zu sehen.

Diese laterale Instabilität wurde in den frühen Simulationen von Lai und Binder [28] sowie von Grest und Murat [29] gesehen. Sie wurde darauf von Yeung und Balazs [30] sowie Tang und Szleifer [31] in analytischen Arbeiten bestätigt.

Soga und Zuckermann [32] untersuchten ein System eines Kugel-Feder-Modells in einem Potential, das durch die Anzahl der Monomere in Gitterboxen bestimmt wurde. Dadurch ließ sich die Energie sehr einfach in einem *mean-field*-ähnlichen Ansatz ausdrücken. Durch dieses einfach berechenbare Potential war eine Simulation mit großen Polymeranzahlen und Kettenlängen möglich. Sie fanden in einem zufällig gepfropften System eine geschlossene Bürste, die bei Verschlechterung der Lösungsmittelqualität aufreißt und schließlich einzelne, unregelmäßige Cluster bildet.

Diese laterale Strukturbildung wurde auch experimentell mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie gefunden [33, 34].

Die meisten analytischen Untersuchungen zu Bürsten im schlechten Lösungsmittel sagen dabei keine laterale Instabilität vorher. Halperin [35] fand beispielsweise, dass verdünnte Bürsten im *mushroom*-Regime ähnliches Verhalten wie in der Lösung zeigen und dichte Bürsten in der Höhe schrumpfen, aber gestreckt bleiben.

Shim und Cates [36] und Zhulina et al. [37] konnten die Ergebnisse in Gleichung 2.33 auf Bürsten im Θ -Lösungsmittel verallgemeinern, sie fanden ein elliptisches Dichteprofil mit senkrechter Asymptote in der Höhe h , jedoch wurde dieses Profil weder von Simulationen noch von Experimenten bestätigt.

Unterhalb der Θ -Temperatur fanden die Simulationen [28, 29, 38] im Dichteprofil ein Plateau bis fast zur Höhe h , welche angenähert linear $h \propto N_{\text{mon}}\sigma$ anwuchs. Ross und Pincus [39] berechneten den Strukturfaktor der Bürste und fanden einen kontinuierlichen Kollaps der Bürste.

Die Bürstenhöhe h im Theta-Lösungsmittel kann mit dem gleichen Argument wie im Alexander-Modell berechnet werden. Dabei ist aber der zweite Virialkoeffizient Null, daher wird der dritte Koeffizient w benötigt. Damit ändert sich der Wechselwirkungsbeitrag zur Freien Energie

$$F_{\text{ww}} = k_{\text{B}}T\sigma w N_{\text{mon}}\rho^2 = k_{\text{B}}T\sigma \frac{v \sigma N_{\text{mon}}^2}{2h} \quad (2.36)$$

mit der Dichte

$$\rho = \frac{\sigma N_{\text{mon}}}{h}, \quad (2.37)$$

während der elastische Beitrag gleich bleibt.

Minimieren von $F(h)$ ergibt die Gleichgewichtshöhe

$$h = \sqrt{a\sigma} N_{\text{mon}} \quad (2.38)$$

und damit das Skalenverhalten $h \propto \sigma^{1/2} N_{\text{mon}}$.

Im schlechten Lösungsmittel ist eine Berechnung in dieser Form nicht mehr möglich,

das Skalenverhalten ergibt sich aber aus der folgenden Überlegung: Wenn die Bürste stark geschrumpft ist, liegt sie in der Flüssigkeitsdichte vor. Dies ist die Dichte einer Polymerschmelze, die mit ihrer Dampfphase koexistiert. Bei langen Ketten sinkt der Dampfdruck stark, sodass die Dampfphase ein Vakuum ist. Diese konstante Flüssigkeitsdichte sei ρ_0 . Dann ergibt sich die Höhe zu

$$h = \frac{1}{\rho_0} \sigma N_{\text{mon}} , \quad (2.39)$$

die Höhe wächst also linear mit der Pfropfdichte σ an.

Dieser Übergang des Exponenten von 0.33 im guten Lösungsmittel über 0.5 beim Θ -Punkt zu 1 im schlechten Lösungsmittel wird in Abschnitt 5.1.1 untersucht.

2.4 Binäre Bürsten

Nach der Untersuchung der einkomponentigen Bürsten bot sich eine Erweiterung auf zweikomponentige Bürsten mit inkompatiblen Polymeren an. 1999 erforschte als erster Sidorenko [40] experimentell das Verhalten dichter Polymerbürsten aus hydrophilen und hydrophoben Homopolymeren. Wenn diese Bürsten in Kontakt mit einem hydrophilen Lösungsmittel gebracht wurden, reicherten sich die hydrophilen Polymere an der Oberfläche an. Das Verhalten war reversibel, mit hydrophoben Lösungsmitteln zeigte sich das umgekehrte Verhalten.

Die ersten theoretischen Untersuchungen dazu wurden 1991 von Marko und Witten [41] durchgeführt. Sie fanden, dass eine dicht gepfropfte Bürste eine laterale Strukturierung gegenüber der vertikalen Strukturierung bevorzugt, bei der beispielsweise die Komponente \mathcal{A} eine Schicht am Substrat bildet, auf der eine Schicht der Komponente \mathcal{B} aufliegt. Die Breite der Lamellen berechneten sie zu $1.97R_E$.

Singh und Balazs [42] betrachteten in einer theoretischen Arbeit binäre Polymerbürsten bei niedrigen Pfropfdichten in einem selektiven Lösungsmittel. Die vom Lösungsmittel nicht favorisierte Komponente bildete Cluster am Substrat, die von der anderen Komponente bedeckt wurden.

In Simulationen konnte Soga [43] eine laterale Segregation bei einsetzender Unverträglichkeit der beiden Komponenten beobachten. Sein Modell war ein Kugel-Feder-Modell in einem Potential, das durch die Anzahl der Monomere in vergrößerten Gitterboxen bestimmt wurde. Brown [44] konnte in zwei langen Simulationen eines Gittermodells ebenfalls eine laterale Segregation sehen.

In Abbildung 2.2 sind drei verschiedene Strukturen der binären Bürste schematisch dargestellt: Im ersten Teilbild **a)** ist bei der hohen Temperatur $T = 5\epsilon/k_B$, also im guten Lösungsmittel, eine weitgehend unstrukturierte Bürste zu sehen. Allerdings findet aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen innerhalb der gleichen Komponente schon eine leichte Trennung in \mathcal{A} -reichere und \mathcal{B} -reichere Bereiche statt. In Abschnitt 5.2.1 wird die in Abbildung 5.26 dargestellte Durchmischung genauer untersucht.

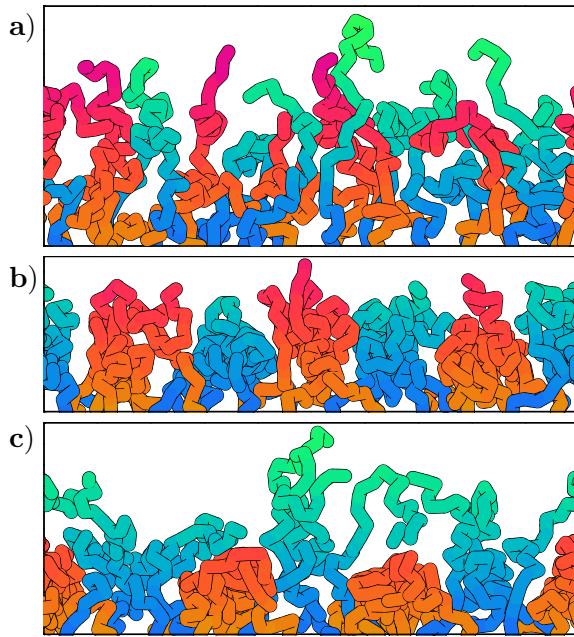


Abbildung 2.2: Schema einer zweikomponentigen Bürste bei verschiedener Lösungsmittelqualität: **a)** gequollene, unstrukturierte Bürste im guten Lösungsmittel ($T = 5\epsilon/k_B$), **b)** lateral segregierte Bürste in schlechtem Lösungsmittel ($T = 2\epsilon/k_B$) **c)** Bürste im selektiven Lösungsmittel ($T_A = 5\epsilon/k_B$, $T_B = 1.5\epsilon/k_B$)

Im schlechteren Lösungsmittel kommt es dann zu einer Mikrophasenseparation, wie in den beiden anderen Teilbildern zu sehen ist. Im Teilbild **b)** ist das Lösungsmittel für beide Komponenten gleich schlecht, die beiden Komponenten bilden gleichartige Cluster in einer lateralen Anordnung, eine vertikale Schichtung in einer Sandwich-Struktur ist dagegen instabil.

In Teilbild **c)** ist eine Bürste im selektiven Lösungsmittel zu sehen. Dies bedeutet hier, dass für die Komponente \mathcal{A} das Lösungsmittel gut ist und sich die Ketten daher strecken, dagegen ist das Lösungsmittel für die andere Komponente \mathcal{B} schlecht, diese Komponente bildet dichte Cluster. Dabei kommt es auch hier hauptsächlich zu einer lateralen Segregation. Da die beiden Komponenten aber verschieden stark gequollen sind, streckt sich die gequollene Komponente über die dichte Komponente hinweg. Dadurch kommt es zu einer leichten Ausbildung einer vertikalen Segregation,

sodass die \mathcal{A} -Komponente das Verhalten der Oberfläche dominiert.

Die binären Bürsten konnten in dieser Dissertation in höherer Qualität als in den oben genannten Arbeiten simuliert werden. Höhere Qualität bedeutet, dass in dieser Dissertation im Kontinuum (*off lattice*) simuliert wird, was Gitterartefakte wie die Kristallisation vermeidet. Außerdem wurden in dieser Arbeit größere Systeme mit höherer Statistik und mehr Parametern untersucht. Die höhere Qualität ist durch die Steigerung der Rechengeschwindigkeit der Computer und vor allem durch die Verbesserung der Algorithmen (Entwicklung der CBMC-Moves) möglich geworden. Durch bessere neue Analysemethoden (beispielsweise Pfropfkorrelation und Minkowskimaße) können auch andere Parameter wie der Einfluss der Pfropfung und die Strukturbildung beobachtet werden.

2.4.1 SCFT-Berechnungen

Mit Hilfe der *self consistent field*-Theorie (SCFT) konnte M. Müller [45, 7] ein Phasendiagramm für die binäre Bürste berechnen.

Dabei wurden die Polymere als Gaußsche Ketten modelliert. Die Ketten waren gleichmäßig und irreversibel mit einer Pfropfdichte σ auf das Substrat gepfropft.

Die beiden Komponenten \mathcal{A} und \mathcal{B} hatten gleiche Kettenlängen N und End-zu-End-Abstände R_E . Die Wechselwirkungen wurden in einer Virialentwicklung für ein binäres System behandelt, sie ergeben mit dem zweiten Virialkoeffizienten eine Energiedichte

$$e[\Phi_{\mathcal{A}}, \Phi_{\mathcal{B}}] = k_B T \left(\frac{v_{\mathcal{A}\mathcal{A}}}{2} \Phi_{\mathcal{A}}^2 + \frac{v_{\mathcal{B}\mathcal{B}}}{2} \Phi_{\mathcal{B}}^2 + v_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \Phi_{\mathcal{A}} \Phi_{\mathcal{B}} \right). \quad (2.40)$$

Als mittlere Wechselwirkungsstärke zwischen den Monomeren ergibt sich

$$v = (2v_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + v_{\mathcal{A}\mathcal{A}} + v_{\mathcal{B}\mathcal{B}}) / 4 \quad (2.41)$$

und analog dem Flory-Huggins-Parameter

$$\tilde{\chi} = \frac{\chi}{v} = \frac{1}{2v} (2v_{\mathcal{A}\mathcal{B}} - v_{\mathcal{A}\mathcal{A}} - v_{\mathcal{B}\mathcal{B}}) \quad (2.42)$$

die Inkompatibilität zwischen den beiden Komponenten. Mit größerem $\tilde{\chi}$ steigt die Inkompatibilität und sinkt die Lösungsmittelqualität. Die Selektivität des Lösungsmittels wird beschrieben durch den Parameter

$$\zeta = \frac{1}{2v} (v_{\mathcal{A}\mathcal{A}} - v_{\mathcal{B}\mathcal{B}}). \quad (2.43)$$

Die räumliche Abhängigkeit der Zusammensetzung Φ wurde in einen Satz orthonormierter Funktionen unter Berücksichtigung der jeweiligen (beispielsweise hexagonalen) Symmetrie entwickelt. Die Freie Energie der verschiedensten periodischen Strukturen wurde dabei berechnet. Eine Minimierung nach der Strukturgröße und ein Vergleich verschiedener periodischer Strukturen ergab die jeweils thermodynamisch stabile Phase.

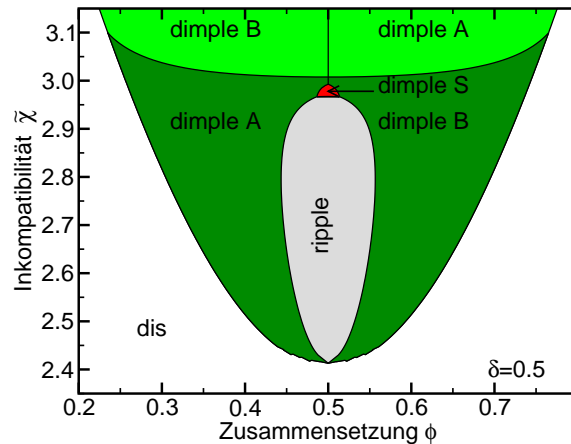


Abbildung 2.3: Phasendiagramm der binären Polymerbürsten im nicht-selektiven Lösungsmittel

Dabei zeigte sich, dass außer der bereits bekannten und erwarteten lamellaren Struktur noch weitere *dimple*-Strukturen stabil sind. In Abbildung 2.3 ist das Phasendiagramm der binären Bürste dargestellt. Außer der ungeordneten Phase **dis** bei hohen Temperaturen oder kleinem $\tilde{\chi}$ und der lamellaren Phase **ripple** existieren die *dimple*-Phasen. Bei der **dimple A**-Phase bildet das Polymer \mathcal{A} einzelne Cluster, die hexagonal angeordnet in einer Matrix des Polymers \mathcal{B} liegen, genau umgekehrt ist dies in der **dimple B**-Phase. In der **dimple S**-Phase dagegen bilden die Cluster ein Schachbrettmuster.

In den beiden *dimple*-Phasen, die unterhalb $\tilde{\chi} \approx 3$ vorkommen, bildet die Minoritätskomponente die Cluster aus. Bei höherer Inkompatibilität $\tilde{\chi}$, also niedrigerer

Temperatur, dreht sich dieses Verhalten um: Die Majoritätskomponente bildet einzelne Cluster, dazwischen schafft es die Minoritätskomponente nicht, eine geschlossene Bürste zu bilden.

Der Abstand (Periodizität) zweier Lamellen beträgt dabei $b = 2.2R_E$, die Periodizität in der *dimple*-Phase etwa $b = 1.9R_E$. Diese Strukturgrößen wachsen in beiden Phasen mit sinkender Temperatur beziehungsweise steigender Inkompatibilität schwach an.

Experimentelle Beispiele für die lamellare und die *dimple*-Phase sind in Abbildung 2.5 zu sehen. Simulationsbilder sind beispielsweise in den Abbildungen 5.32 sowie 5.44 und 5.49 zu finden.

2.4.2 Experiment

Bisher gibt es zu den binären Bürsten vergleichsweise wenig experimentelle Beobachtungen. Die ersten Experimente wurden von der Gruppe um S. Minko [40, 4, 5, 6, 7] am Institut für Polymerforschung (IPF) in Dresden angestellt. Mit seinen Mitarbeitern konnte er binäre Bürsten aus Polystyrol (PS) oder fluoriertem Polystyrol (PSF) als erste Komponente und Poly(2-Vinylpyridin) (PVP) oder Polymethylmethacrylat (PMMA, Plexiglas) als zweite Komponente herstellen. Als Substrat wurden Silizium-Wafer, Polytetrafluoroethylen (PTFE, Teflon) oder eine Polyamid-Unterlage benutzt.

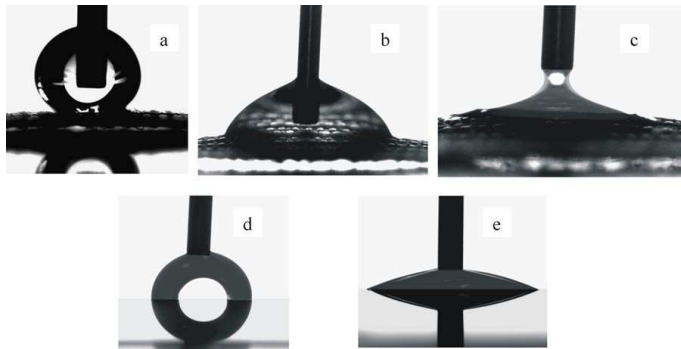


Abbildung 2.4: Benetzbarkeit einer binären Bürste aus PS/PVP auf einem Textilgewebe aus Polyamid **a–c** und einer ebenen Unterlage aus Polyamid **d,e**: Abgebildet ist die Bürste, auf die mit einer Pipette ein Tropfen Wasser gegeben wird. Nach Behandlung mit Toluol ist die Bürste **a,d** hydrophob, nach Behandlung mit saurem Wasser (pH=3) ist die Bürste **c,e** hydrophil. In einem nicht selektiven Lösungsmittel Ethanol **b** bildet sich ein mittlerer Kontaktwinkel aus. Das Textilgewebe ist ein Beispiel für die praktische Anwendung bei der Reinigung von Kleidung. Bild aus [46]

Eines der ersten Ergebnisse war, dass die Oberflächentextur reversibel geändert und die Benetzbarkeit der Oberfläche variiert werden konnte. Das Umschalten durch ein selektives Lösungsmittel wie Toluol, 1,4-Dioxan oder saures Wasser fand innerhalb weniger Minuten bis Stunden statt. Auch Zwischenzustände konnten durch Lösungsmittelgemische oder nicht selektive Lösungsmittel erreicht werden, wie in Abbildung 2.4 zu sehen ist. Für die gezeigten Bilder wurden mikroskopisch rauhe Unterlagen aus Polyamid benutzt, damit der effektive Kontaktwinkel extremer wird.

Die Gruppe um S. Minko fand, dass — wie theoretisch vorhergesagt — die Bürsten lateral und nicht vertikal segregieren, solange das Lösungsmittel nicht selektiv ist. Im selektiven Lösungsmittel fanden sie eine laterale Struktur, die *dimple*-Phase, die bis dahin nicht vorhergesagt worden war. Beide Phasen bilden dabei — anders als theoretisch vorhergesagt — keine langreichweitige Ordnung aus. Sie machen dafür drei mögliche Gründe aus: große Polydispersität, lokale Fluktuationen in den Pfropfpunkten und dass die Zeitskala zum Aufbau langreichweitiger Ordnung möglicherweise wesentlich länger ist als die im Experiment verfügbare Zeit.

In Abbildung 2.5 sind zwei Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen einer PSF/PMMA-Bürste zu sehen. Im linken Teilbild befand sich die Bürste vor der Aufnahme in einem nicht-selektiven Lösungsmittel. Dabei bildete sich eine lamellare Struktur heraus, die jedoch keine langreichweitige Ordnung zeigt.

Im rechten Teilbild ist die gleiche Bürste zu sehen, nachdem sie mit dem für PMMA selektiven Lösungsmittel Aceton behandelt wurde. Dabei hat sich eine *dimple*-Struktur gebildet. Als Strukturgröße ergab sich ein Wert von $2.8(6)R_E$, während die SCF-Rechnungen einen Wert von $2.2R_E$ vorher sagten. Auch hier hat sich keine langreichweitige Ordnung eingestellt.

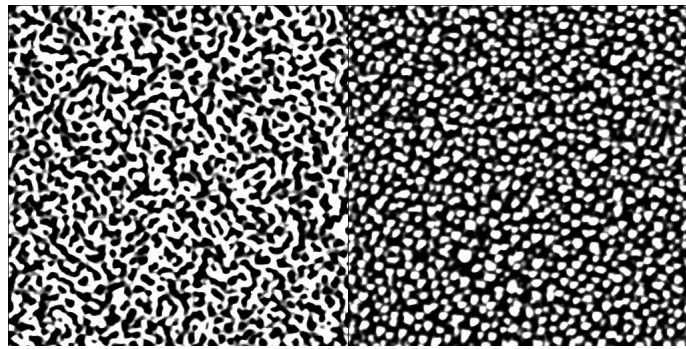


Abbildung 2.5: Rasterkraftmikroskop-Aufnahme im *tapping mode* einer binären Bürste aus PSF/PMMA auf Silizium-Wafern, Bildbreite ist $2.5\mu\text{m}$. Links ist die Bürste im nicht-selektiven Lösungsmittel Toluol, rechts im selektiven Lösungsmittel Aceton (gut für PMMA). Bild aus [5]

Dies entspricht auch der Situation, wie sie sich in den Simulationen in dieser Dissertation ergab. Es gibt ebenfalls keine langreichweitige Ordnung. Auch die Strukturgröße ergibt in der Simulation zufällig gepfropfter Systeme größere Werte als vorhergesagt. Dies zeigt, dass das Modell gut gewählt ist und die Experimente wiedergibt, aber den Vorteil hat, die Gründe für dieses Verhalten zu zeigen.

3 Modell und Simulation

Das Modell der hier verwendeten Monte-Carlo-Simulation ist ein Kugel-Feder-Modell (*off lattice bead spring*) [47], in dem eine Polymerkette vereinfacht durch mit Federn verbundene Kugeln wiedergeben wird. Dieses Modell wird aufgrund seiner Einfachheit in vielen Simulationen verwendet. Die Kugeln werden im Folgenden auch Monomere und die Federn Bindungen genannt.

In diesem Modell werden mehrere chemische Monomere zu einem Modell-Monomer zusammengefasst. Als natürliche Größe für die Anzahl der zusammengefassten Monomere bietet sich die Persistenzlänge an. Die Persistenzlänge l_p ist ein Maß für die Steifigkeit der Polymerkette und beschreibt die Länge, bis zu der die Richtungen der Monomerbindungen korreliert sind. Feste Bindungswinkel oder eine Behinderung durch Seitenketten schränken die Orientierung der Bindungsvektoren ein und machen dadurch die Kette steif.

Diese Länge l_p entspricht ziemlich genau der Größe der Modell-Monomere. Diese zeigen ebenfalls fast keine Korrelation in den Bindungsvektoren, da bei dem hier verwendeten Modell kein bestimmter Bindungswinkel durch ein Potential vorgegeben ist. Eine kleine Korrelation entsteht dennoch durch das ausgeschlossene Volumen. Einem Modell-Monomer entsprechen beim Polyethylen in etwa drei bis fünf CH_2 -Gruppen, bei steiferen Polymeren eine noch größere Zahl an chemischen Monomeren. Diese hier vorgenommene Vergrößerung wird auch *coarse-graining* genannt.

Die relevanten Wechselwirkungen im verwendeten Modell sind die Verbundenheit entlang der Kette, der Volumenausschluss und die attraktive Wechselwirkung zwischen den Monomeren.

Die Monomere wechselwirken über ein Lennard-Jones-Potential miteinander, welches mit dem kurzreichweitigen, repulsiven Anteil hauptsächlich dafür sorgt, dass die Polymere sich nicht durchdringen können. Dies wird Volumenausschluss genannt. Mit einem eventuell vorhandenen attraktiven Anteil können sie noch kondensieren und Cluster bilden. Das FENE-Potential modelliert die zur Bindung der Monomere verwendeten Federn.

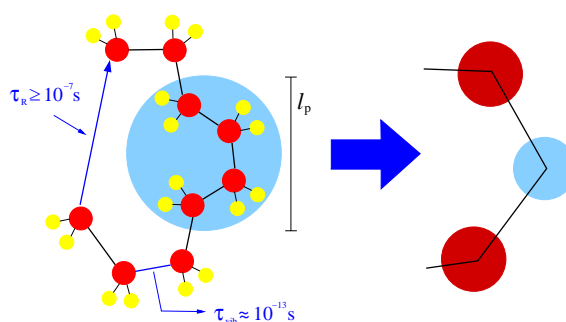


Abbildung 3.1: Zusammenhang zwischen einer chemischen Polymerkette (Beispiel Polyethylen) und der Modellkette

Die **Simulationsbox** ist in der x - und y -Dimension periodisch, um keine Randeffekte zu zeigen, sie ist in der z -Dimension nach unten durch das Substrat begrenzt und nach oben offen, was jedoch nicht stört, da sich die gefropften Polymere nicht vom Substrat entfernen können.

Das **Substrat** ist hart, dies bedeutet, dass die Polymere nicht mit dem Substrat wechselwirken, außer dass sie nicht in das Substrat eindringen können.

Die **Pfropfung** wird so realisiert, dass sich das gefropfte Monomer nicht mehr bewegen kann.

Simulationsparameter ($N_{\text{poly}}/N_{\text{mon}}/\sigma^{-1}/T/d/\Phi$)

Die einzelnen Simulationen werden durch die folgenden Parameter bestimmt. Dabei werden als Längeneinheit σ_{LJ} und Energieeinheit ϵ die Parameter der Lennard-Jones-Wechselwirkung benutzt. Die Parameter eines Systems werden an vielen Stellen dieser Arbeit in der kompakten Notation ($N_{\text{poly}}/N_{\text{mon}}/\sigma^{-1}/T/d/\Phi$) angegeben.

- **Anzahl der Polymere** N_{poly}
- **Kettenlänge** N_{mon}
Meistens ist $N_{\text{mon}} = 32$, daraus ergibt sich bei der Θ -Temperatur in der Schmelze der End-zu-End-Abstand $R_E \approx 7.3\sigma_{\text{LJ}}$ und der Gyrationradius zu $R_G \approx 3.0\sigma_{\text{LJ}}$. Bei den polydispersen Systemen sind die Kettenlängen gaußverteilt mit der Standardabweichung b .
- **Pfropfdichte** σ
Mit der Pfropfdichte und der Anzahl der Polymere ist die Größe der Simulationsbox auf die Grundfläche $A = N_{\text{poly}}\sigma^{-1}$ festgelegt. Die Seitenlängen der Box L_x und L_y mit $A = L_x L_y$ ergeben sich dann als quadratische oder rechteckige Box je nach dem Pfropfmuster.
- **Temperatur** T
Die Θ -Temperatur liegt im verwendeten Modell bei $\Theta = 3.3\epsilon/k_{\text{B}}T$ [48].
- **Pfropfung** d
Bei der Pfropfung sind zufällige Pfropfstellen mit einem minimalen Abstand d möglich, aber auch regelmäßige Anordnungen, die bei quadratischen und hexagonalen Gittern als sq und hx bezeichnet werden.
Die Positionen der beiden Polymertypen in binären Systemen können regelmäßige Muster oder zufällige Positionen sein.
- **Zusammensetzung** Φ
Die Zusammensetzung beider Polymersorten ist nur bei den binären Bürsten relevant, sie ergibt sich aus den Kettenanzahlen der beiden Komponenten N_{A} und N_{B} zu $\Phi = N_{\text{B}}/(N_{\text{A}} + N_{\text{B}})$. Bei den einkomponentigen Systemen fehlt die Angabe $\Phi = 0$.

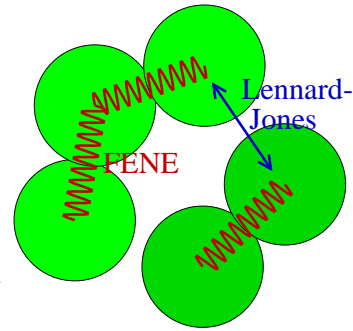
3.1 Potentiale

Für die Simulationen werden die beiden folgenden Potentiale verwendet:

Das **Lennard-Jones-Potential** sorgt für den Volumenausschluss und das Clustern der Monomere, es wirkt zwischen allen Monomeren.

Das **FENE-Potential** beschreibt die Bindungen in einer Kette.

Die beiden Parameter der Lennard-Jones-Wechselwirkung legen die Längen- und Energieskala und damit auch die Temperaturskala fest.



3.1.1 Lennard-Jones-Potential

Zwischen allen Monomeren der Simulation wirkt ein Lennard-Jones-Potential, es soll den Volumenausschluss der Monomere und eventuell eine Kondensation bewirken. Das Potential hat die Form

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

mit den beiden Parametern Potentialtiefe ϵ und Nulldurchgang σ , der die Wechselwirkungsreichweite festlegt.

Der r^{-6} -Term beschreibt eine attraktive van der Waals-Wechselwirkung: Bei einzelnen Atomen oder Molekülen bilden Kern und Hülle einen fluktuierenden Dipol, der über das Induzieren eines weiteren Dipols mit seinem Nachbarn wechselwirkt. Die dabei entstehende attraktive Wechselwirkung zeigt eine r^{-6} -Abhängigkeit. Der andere r^{-12} -Term modelliert die abstoßende Austauschwechselwirkung der Elektronen zweier Hüllen, wenn die beiden Atome ineinander gedrückt werden.

Eine andere mögliche Form wäre eine Exponentialfunktion, die sich auch quantenmechanisch als abstoßendes Potential bei der Antibindung im Wasserstoffmolekül ergibt. Die genaue Form ist dabei aber nicht so wichtig, da dieses Potential als Modellpotential auf jeden Fall an experimentelle Daten angefitet werden muss. Außerdem soll es hier die Modellmonomere beschreiben, die aus mehreren Atomen zusammengesetzt sind.

Wichtig ist nur, dass das Potential bei kleinerem r stark ansteigt. Im Lennard-Jones-Potential wird dies durch ein Potenzgesetz realisiert. Der Exponent 12 ist willkürlich gesetzt, als $2 \cdot 6$ vereinfacht er die Berechnung.

Da dieses Potential noch eine unendliche Reichweite hat, aber stark gegen Null für größere r konvergiert, ist für die Simulation noch eine Verbesserung möglich: Das Potential wird ab einer bestimmten Entfernung gleich Null gesetzt, um das Potential für größere Abstände nicht mehr berechnen zu müssen. Dabei entsteht jedoch ein kleiner Sprung im Potential, der zu Artefakten in der Monte-Carlo-Simulation führen kann. Um dies zu vermeiden, wird das gesamte Potential um diesen Wert angehoben. Ein üblicher Wert zum Abschneiden ist das Doppelte der Gleichgewichtslage

3 Modell und Simulation

$r_{\text{cutoff}} = 2\sqrt[6]{2}\sigma$, das Potential an dieser Stelle ist dann $V_{\text{LJ}}(r_{\text{cutoff}}) = -4\epsilon\frac{2^7-1}{2^{14}}$.
Damit wird das abgeschnittene, verschobene Potential

$$V_{\text{LJ}} = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \frac{127}{16384} \right] & , \text{ falls } r < r_{\text{cutoff}} = 2\sqrt[6]{2}\sigma \\ 0 & , \text{ sonst} \end{cases} . \quad (3.2)$$

Dieses Potential hat noch den vollen attraktiven Anteil.

Eine rein repulsive Form des Potentials wird aber ebenfalls benutzt. In vielen Fällen soll das Potential durch das Fehlen des attraktiven Anteils ein Polymer im guten Lösungsmittel modellieren.

Hier in der Dissertation wird es bei dem zweikomponentigen System als Wechselwirkung zwischen Monomeren mit verschiedenem Typ benutzt. Die attraktive Intra-Typ-Wechselwirkung und die rein repulsive Inter-Typ-Wechselwirkung führen zusammen zu einer Nicht-Mischbarkeit der beiden Typen.

Dabei wird das Potential im Minimum abgeschnitten: $r_{\text{cutoff}} = \sqrt[6]{2}\sigma$, das Potential an dieser Stelle ist dann $V_{\text{LJ}}(r_{\text{cutoff}}) = -\epsilon$. Dieses Potential soll eine rein repulsive Wechselwirkung liefern. Diese soll jedoch sanft in endlichem Abstand auf Null abklingen, um bei Molekulardynamik-Simulationen stetige, endliche Kräfte zu liefern. Das Potential sieht dann folgendermaßen aus:

$$V_{\text{LJ}} = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \frac{1}{4} \right] & \text{ falls } r < r_{\text{cutoff}} = \sqrt[6]{2}\sigma \\ 0 & \text{ sonst} \end{cases} . \quad (3.3)$$

Der Verlauf des Lennard-Jones-Potentials ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

Die beiden Parameter σ und ϵ werden in den meisten Simulationen auf Eins gesetzt, weil sie nur dazu benutzt werden, die Längenskala und die Energie- und damit Temperaturskala festzulegen, da es keine anderen vorgegebenen Skalen gibt. Eine andere Wahl der Parameter ist nur nötig, wenn mehr als eine Teilchensorte simuliert werden soll, also beispielsweise bei den binären Bürsten.

Dabei weist eine unterschiedliche Wahl von ϵ den beiden Komponenten eine unterschiedliche effektive Temperatur zu. Da die Temperatur eigentlich einer Lösungsmitelqualität entspricht, ist dieser Fall sinnvoll: Er entspricht einem System, in dem das Lösungsmittel eine bessere Qualität für die eine Komponente als für die andere hat.

Im Folgenden wird σ immer als σ_{LJ} geschrieben. In dieser Form wird es als Längeneinheit benutzt.

3.1.2 FENE-Potential

Benachbarte Monomere eines Polymers wechselwirken zusätzlich zum Lennard-Jones-Potential über das FENE-Potential (*finite extensible nonlinear elastic*) miteinander.

Dieses Potential existiert in zwei Formen, die sich leicht unterscheiden. In dieser Dissertation wird die Variante ohne repulsiven Anteil verwendet. Der repulsive Anteil ist nur dann nötig, wenn keine Lennard-Jones-Wechselwirkung zwischen den Nachbarmonomeren für den stabilisierenden Volumenausschluss sorgt. Das Potential ist dann rein attraktiv und steigt mit wachsendem r immer weiter an, sodass die beiden Monomere gebunden sind, da sie sich nicht mehr beliebig weit voneinander entfernen können. Dabei gibt der Parameter K die Steifigkeit an, mit der die Überschneidung zweier Polymere verhindert werden soll, und R_0 skaliert die Bindungslänge. Die Form des FENE-Potentials

$$V_{\text{FENE}} = -\frac{K}{2} R_0^2 \epsilon \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Die beiden Parameter sind in den untersuchten Simulationen $K = 30\epsilon/\sigma_{\text{LJ}}^2$ und $R_0 = 1.5\sigma_{\text{LJ}}$. Diese Wahl der Parameter stammt aus [47], sie sollte dort die Bindungen steif halten, sodass keine Durchkreuzungen der Ketten auftreten können. Dies ist jedoch nicht in allen Simulationen sinnvoll und nötig, aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit ist diese Wahl aber beibehalten worden.

3.1.3 Bindungs-Potential

Das Bindungspotential ist die Summe aus dem Lennard-Jones- und FENE-Potential. Dieses resultierende Potential innerhalb der Polymerkette ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

Während ein reines Lennard-Jones-System den Gleichgewichtsabstand $r_0 = \sqrt[6]{2}\sigma \approx 1.1225\sigma_{\text{LJ}}$ hat, ist dieser Abstand innerhalb der Kette kleiner, er beträgt nur noch $r_0 \approx 0.9609\sigma_{\text{LJ}}$. Dieser deutlich andere (fast 15% kleinere) Gleichgewichtsabstand in der Kette hat zur Folge, dass selbst bei tiefen Temperaturen die Polymere in diesem Modell nicht kristallisieren können, wie es zum Beispiel in einem reinen Monomersystem auftritt. Stattdessen zeigen die Polymere bei niedrigen Temperaturen einen Glasübergang [49, 50]. Diese Verlangsamung tritt schon weit entfernt vom Glasübergang auf und kann auch an den Korrelationszeiten in Abbildung 3.9 gesehen werden, die mit sinkender Temperatur exponentiell anwachsen.

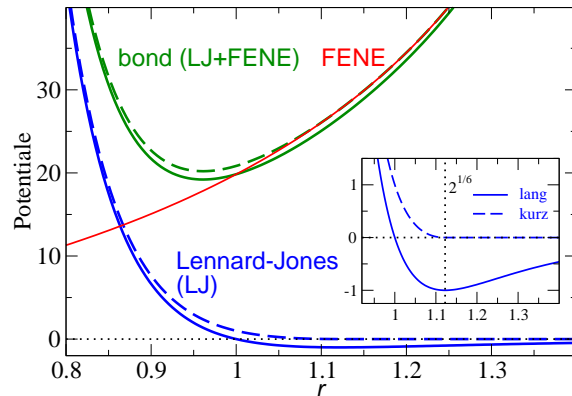


Abbildung 3.2: Lennard-Jones- und FENE-Potential ergeben das Bindungs-Potential

3.2 Simulationsmethode

Bei Monte-Carlo-Simulationen wird keine wirkliche Dynamik nachgeahmt, wie dies bei Molekulardynamik-Simulationen der Fall ist, stattdessen werden nur verschie-

dene mögliche Konfigurationen erzeugt. „Möglich“ heißt dabei, dass die Konfigurationen mit den Randbedingungen der Simulationsbox und den Zustandsparametern wie Temperatur, Teilchenzahl und weiteren verträglich sind. Direkte Versuche, eine Konfiguration zu bilden, erzeugen extrem unwahrscheinliche Konfigurationen. Daher werden mit Hilfe von Monte Carlo-Moves (MC-Moves) aus Ausgangskonfigurationen Gleichgewichtskonfigurationen und aus Gleichgewichtskonfigurationen neue Gleichgewichtskonfigurationen erzeugt. Dabei kann ein einzelner MC-Move praktisch beliebige Änderungen an der Konfiguration vornehmen, vorausgesetzt, er erfüllt die Bedingung der detaillierten Balance in Gleichung 3.7.

Wenn man die Wahrscheinlichkeit $P(\underline{x}, t)$ betrachtet, dass das System zum Simulationsschritt t im Zustand \underline{x} ist, kann diese sowohl zunehmen (das System geht aus anderen Zuständen \underline{x}' in den gegebenen Zustand \underline{x} über), als auch abnehmen (das System geht aus dem Zustand \underline{x} in andere Zustände \underline{x}' über). Somit kann die Zeitabhängigkeit durch die *master*-Gleichung

$$\frac{dP(\underline{x}, t)}{dt} = - \underbrace{\sum_{\underline{x}'} W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') P(\underline{x}, t)}_{\text{Abfluss aus } \underline{x} \rightarrow \underline{x}'} + \underbrace{\sum_{\underline{x}'} W(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) P(\underline{x}', t)}_{\text{Zufluss aus } \underline{x}' \rightarrow \underline{x}} \quad (3.5)$$

beschrieben werden. Dabei ist $W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}')$ die Wahrscheinlichkeit (pro Zeiteinheit) dafür, dass das System bei \underline{x} war und von dort nach \underline{x}' übergeht [51].

Die Gleichgewichtsverteilung $P(\underline{x}, t) = P(\underline{x}) \propto \exp\{-\beta U(\underline{x})\}$, eine Boltzmannverteilung, muss zeitunabhängig sein, also

$$\sum_{\underline{x}'} [W(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) P(\underline{x}') - W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') P(\underline{x})] = 0. \quad (3.6)$$

Mit der Forderung der detaillierten Balance (*detailed balance*)

$$W(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) P(\underline{x}') = W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') P(\underline{x}) \quad (3.7)$$

lässt sich diese Gleichung in jedem Fall erfüllen. Sie besagt, dass der Strom vom alten Zustand \underline{x}' zum neuen Zustand \underline{x} genauso groß ist wie der umgekehrte.

Mit der Verteilung der Zustände $P(\underline{x}) \propto \exp\{-\beta U(\underline{x})\}$ nach der Boltzmannverteilung folgt aus der detaillierten Balance 3.7

$$\frac{W(\underline{x}' \rightarrow \underline{x})}{W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}')} = \frac{P(\underline{x})}{P(\underline{x}')} = \exp\{-\beta(U(\underline{x}) - U(\underline{x}'))\} . \quad (3.8)$$

Eine Möglichkeit, diese Gleichung zu erfüllen, ist der folgende Ansatz für den Strom vom alten zum neuen Zustand:

$$W(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) = V_{\underline{x}} A(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) \quad (3.9)$$

mit der Vorschlagswahrscheinlichkeit $V_{\underline{x}}$ für den neuen Zustand \underline{x} und der Akzeptanzwahrscheinlichkeit

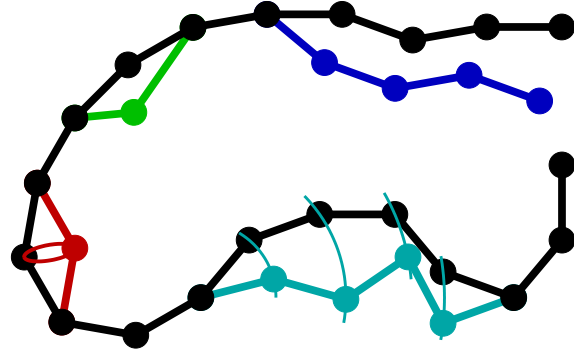
$$A(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) = \min \left(1, \frac{V_{\underline{x}}}{V_{\underline{x}'}} \exp \{ -\beta(U(\underline{x}) - U(\underline{x}')) \} \right) . \quad (3.10)$$

Im einfachsten Fall wird eine neue Konfiguration direkt erzeugt, sodass $V_{\underline{x}} = V_{\underline{x}'} = 1$ ist, und man erhält das sogenannte **Metropolis-Kriterium** [52]

$$W(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) = \min (1, \exp \{ -\beta(U(\underline{x}) - U(\underline{x}')) \}) . \quad (3.11)$$

Dieses Kriterium besagt, dass der neue Zustand auf jeden Fall akzeptiert wird, wenn die Gesamtenergie beim Übergang erniedrigt wird, ansonsten aber nur mit der Wahrscheinlichkeit $\exp \{ -\beta(U(\underline{x}) - U(\underline{x}')) \}$ akzeptiert wird.

Aufgrund der oben genannten Beliebigkeit der MC-Bewegungen gibt es verschiedene MC-Moves, einfache wie die lokalen Moves und komplizierte wie die *configurational bias Monte Carlo*-Moves (CBMC-Moves), die jedoch die Konfiguration stärker ändern können und damit den Phasenraum schneller abdecken. In nebenstehender Zeichnung sind die verwendeten Moves schematisch dargestellt. Von oben nach unten sind dies:



CBMC-End-Moves aus 3.2.2a) lagern große Teile des Polymers als Ganzes um. Allerdings ist dabei das freie Ende nötig, das gepfropfte Polymerende bleibt praktisch unverändert.

Lokale Moves aus 3.2.1a) sind zwar nicht so effektiv, können aber als einzige die Bindungsabstände in der Kette relaxieren.

Lokale Rotations-Moves aus 3.2.1b) sind eine effektivere Art lokaler Moves.

Innere CBMC-Moves aus 3.2.2b) sind eine in dieser Dissertation neuentwickelte Variante der CBMC-End-Moves, die den inneren Teil einer Kette umlagern können.

Eine andere Methode, die für einige Simulationen in dieser Dissertation verwendet wurde, ist das *parallel tempering*. Bei diesem Verfahren werden mehrere Simulationen gleichzeitig (parallel) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, genauer wird dies in Abschnitt 3.2.3 erläutert.

Im Folgenden werden zuerst die einfacheren lokalen Moves beschrieben, danach die komplexeren CBMC-Moves und anschließend das *parallel tempering*-Verfahren.

3.2.1 Lokale Moves

Bei den lokalen Moves wird die Position jedes Teilchens ein klein wenig verschoben. Akzeptiert wird dieser Schritt dann nach dem Metropolis-Kriterium aus Gleichung 3.11. Diese Methode ändert die Konfiguration insgesamt nur sehr wenig, da die einzelnen Partikel sich nur wenig von ihren alten Plätzen entfernen können. Ein Grund für das Nicht-Akzeptieren vieler lokaler Moves ist eine hohe Dichte im System, die zur energetisch sehr ungünstigen Überlappung der Partikel führt.

Bei der Auswahl der einzelnen neuen Teilchenpositionen gibt es auch wieder mehrere Möglichkeiten, von denen die beiden folgenden in den Simulationen zu der vorliegenden Dissertation benutzt werden.

a) lokale Verrückung

Dieser Move ist der einfachst mögliche Move. Die neue Teilchenposition ergibt sich aus der alten Position einfach durch Addition eines zufälligen Vektors, der in einer Kugel mit dem Radius r liegt. Dabei darf r nicht zu groß gewählt werden, da sonst die Akzeptanzrate stark sinkt. Hier wurde r zu $0.3\sigma_{LJ}$ gewählt.

Der Vorteil dieses Moves ist, dass er als einziger der hier verwendeten Moves die Bindungslänge relaxieren kann, alle anderen Moves halten diese konstant.

Im System (576/32/10/2.5/sq/0.5) liegt die Akzeptanzrate dieses Moves bei 37.19%.

b) Rotation

Bei diesem Move rotiert ein Monomer einer Kette um die Verbindungsachse seiner beiden Kettennachbarn. Daher sind diese Moves nur für die inneren Monomere eines Polymers möglich. Ein ähnlicher Move ist auch für das Kettenende möglich, auf die Implementierung wurde allerdings verzichtet, da die Umlagerung des Kettenendes auch durch die CBMC-End-Moves gelingt.

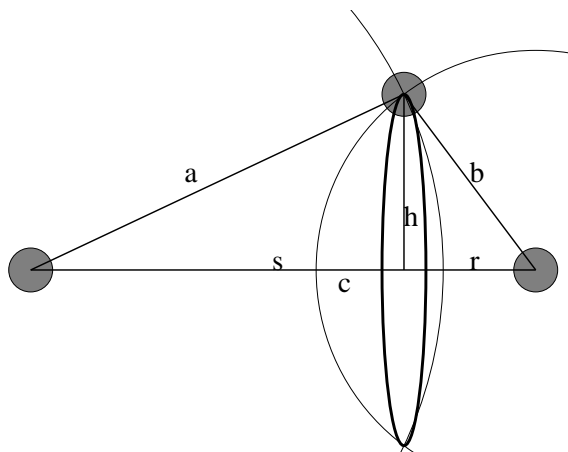


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer lokalen Rotation

Die drei Monomere $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ sind über die beiden Bindungen $a = r_{12}$ und $b = r_{23}$ verbunden. Mögliche neue Positionen für das innere Monomer \mathbf{r}_2 liegen nun alle auf dem dick und verzerrt gezeichneten Kreisring mit dem Radius h , der sich als Schnitt zweier Kugeloberflächen ergibt.

Die Berechnung einer neuen Position ist recht effizient. Die verwendeten Formeln sollen hier kurz hergeleitet werden. Das Ergebnis ist dabei so formuliert, dass ein Computer mit minimalem Aufwand die neue Position berechnen kann. So können trigonometrische Funktionen ganz

vermieden werden, nur eine Wurzel ist bei der Berechnung der zufälligen Position am Ende nötig.

Mit $c = s + r$, $a^2 = h^2 + s^2$, $b^2 = h^2 + r^2$ folgt $b^2 = a^2 - s^2 + (c - s)^2 = a^2 + c^2 - 2cs$, umgestellt $s = (c^2 + a^2 - b^2)/2c$ und damit für das Verhältnis $f = s/c = (c^2 + a^2 - b^2)/2c^2 = \frac{1}{2}((a^2 - b^2)/c^2 + 1)$ sowie für die Höhe $h^2 = a^2 - s^2 = a^2 - c^2 f^2$. Für das Zentrum des Kreisrings ergibt sich damit $\mathbf{z} = \mathbf{r}_1 + s/c(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1) = \mathbf{r}_1 + f(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1)$. Um jetzt einen Punkt auf dem Kreisring zu finden, braucht man nun zwei beliebige, aufeinander senkrecht stehende Vektoren in der Kreisebene: $\mathbf{e}_0 = \mathbf{r}_{12} \times \mathbf{e}_t$ und $\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_0 \times \mathbf{r}_{12}$. Um das Kreuzprodukt einfach zu berechnen ist $\mathbf{e}_t = \mathbf{e}_z$ oder \mathbf{e}_x , wenn \mathbf{r}_{12} und \mathbf{e}_z linear abhängig sind. Mit einer zufälligen Position auf dem Einheitskreis \mathbf{R} ergibt sich dann eine neue Position zu $\mathbf{p} = \mathbf{z} + hR_x \mathbf{e}_0 + hR_y \mathbf{e}_1$.

Der Vorteil dieser Rotations-Moves gegenüber den normalen lokalen Moves ist, dass sie die Bindungslängen zu den beiden Nachbarn in der Kette konstant lassen. Damit führt nur noch der Energieanstieg bei der Überlappung mit anderen Teilchen zum Verwerfen dieses Moves, was sich also in einer hohen Akzeptanzrate äußert. Im System (576/32/10/2.5/sq/0.5) liegt die Akzeptanzrate dieses Moves bei 48.55%, höher als bei den einfachen Verrückungen. Die Umlagerungen fallen auch größer aus als bei den normalen lokalen Moves, statt wie dort maximal $0.3\sigma_{LJ}$ sind hier Verschiebungen mit einer Länge von mehr als $1.5\sigma_{LJ}$ möglich.

3.2.2 Configurational Bias Monte Carlo

Bei diesen Moves wird die Position mehrerer Teilchen gleichzeitig verändert mit dem Ziel, großräumige Umlagerungen der Polymere zu bewirken. Die grundlegende Idee der Methode des *configurational bias Monte Carlo* (CBMC) ist es, ein Polymer an einer Stelle abzuschneiden und anschließend bis zur alten Länge neu wachsen zu lassen.

Dieser üblicherweise verwendete CBMC-Move wurde schon 1955 von Rosenbluth und Rosenbluth [53] verwendet. Eine ausführliche Beschreibung und eine Überprüfung der Einhaltung der detaillierten Balance ist bei Frenkel und Smit [54] zu finden.

Würde die Erzeugung des neuen Kettenstücks rein zufällig erfolgen, so würde mit großer Wahrscheinlichkeit eine Konfiguration vorgeschlagen, in welcher der neue Teil sich selbst, den alten Kettenrumpf oder eine andere Kette durchdringt oder sich diesen zu sehr nähert. Dies ist aufgrund des stark repulsiven Anteils der Lennard-Jones-Wechselwirkung energetisch unmöglich oder zumindest extrem unwahrscheinlich. Damit hätte der Vorschlag ein verschwindendes Boltzmann-Gewicht und es würden nur wenige der neuen Kettenteile im MC-Prozess akzeptiert werden. Deshalb muss das neue Kettenstück bevorzugt so generiert werden, dass eine energetisch günstige Konfiguration entsteht. Durch diese Bevorzugung entsteht jedoch ein Bias, der noch korrigiert werden muss, um die detaillierte Balance (Gleichung 3.7) nicht zu verletzen. Dies geschieht mit Hilfe des sogenannten Rosenbluth-Gewichts. Dieses Gewicht ist gegeben durch

$$Z_{\underline{x}} \propto V_{\underline{x}} \exp \{-\beta U(\underline{x})\} \quad (3.12)$$

mit der Erzeugungswahrscheinlichkeit $V_{\underline{x}}$ der Konfiguration. Damit wird die Gleichung 3.10 zu

$$A(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) = \min \left(1, \frac{Z_{\underline{x}}}{Z_{\underline{x}'}} \right) . \quad (3.13)$$

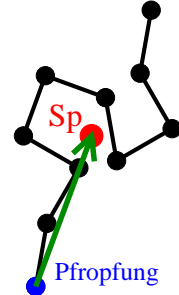
Das gesamte benutzte Verfahren für einen CBMC-Move lässt sich übersichtlich mit dem angewandten Algorithmus wie folgt zusammenfassen:

1. Auswahl des Polymers und der Anzahl N der Monomere, die neu gesetzt werden sollen.
2. Schrittweiser Abbau der alten Kette, beginnend bei Monomer 0 bis zu Monomer $N - 1$:
 Abbau von Monomer i und Berechnung des Gewichts-faktors w_i :
 - a) Erzeugung von $N_{\text{trial}} - 1$ neuen möglichen Positionen \mathbf{r}_j , die alte Position ist \mathbf{r}_0 . Dabei ist $P_i(j)$ die Erzeugungswahrscheinlichkeit der neuen Position \mathbf{r}_j für Monomer i .
 - b) Berechnung der potentiellen Energien der N_{trial} Positionen $U_j = U(\mathbf{r}_j)$
 - c) Berechnung des Gewichts $w_i = \sum_{j=0}^{N_{\text{trial}}} P_i(j) \exp \{-\beta U_j\}$
 - d) Entfernung des Monomers i
 Abschließend Berechnung des Rosenbluth-Gewichts: $Z_{\text{alt}} = \prod_{i=0}^{N-1} w_i$
3. Schrittweiser Aufbau der neuen Kette, beginnend bei Monomer $N - 1$ bis zu Monomer 0:
 Anbau von Monomer i und Berechnung des Gewichts-faktors w_i :
 - a) Erzeugung von N_{trial} neuen möglichen Positionen \mathbf{r}_j . Dabei ist $P_i(j)$ die Erzeugungswahrscheinlichkeit der neuen Position \mathbf{r}_j für Monomer i .
 - b) Berechnung der potentiellen Energien der N_{trial} Positionen $U_j = U(\mathbf{r}_j)$
 - c) Berechnung des Gewichts $w_i = \sum_{j=0}^{N_{\text{trial}}} P_i(j) \exp \{-\beta U_j\}$
 - d) Wahl einer neuen Position \mathbf{r}_j mit der Wahrscheinlichkeit $P_i(j) \exp \{-\beta U_j\} / w_i$ und Einbau des Monomers i .
 Abschließend Berechnung des Rosenbluth-Gewichts: $Z_{\text{neu}} = \prod_{i=N-1}^0 w_i$
4. Nach Gleichung 3.13 wird die neue Kette akzeptiert, falls $Z_{\text{neu}}/Z_{\text{alt}}$ größer ist als eine zufällige Zahl im Intervall $[0, 1[$, ansonsten muss die alte Kette wiederhergestellt werden.

Bei Simulationen auf einem Gitter ergibt sich die Zahl N_{trial} einfach aus der Koordinationszahl des Gitters. Bei der in der Dissertation verwendeten Simulation im

Kontinuum gibt es keine Möglichkeit, alle Positionen zu benutzen. Deshalb muss eine Auswahl getroffen werden, indem N_{trial} auf einen festen Wert gesetzt wird. Dabei führen zu kleine Werte zu einer geringen Akzeptanz der Moves, zu hohe Werte dagegen zu einem hohen Rechenzeitbedarf, dazwischen gibt es ein Optimum, wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist.

Dies kann zum Beispiel an der Korrelation der Projektion der Pfropfvektoren auf das Substrat gemessen werden. Der Pfropfvektor ist dabei als der Vektor definiert, der vom Pfropfpunkt zum Schwerpunkt der Kette zeigt, wie in nebenstehendem Schema dargestellt ist. Die Korrelationszeit gibt dann dabei die Zeit an, in der die Projektion des Pfropfvektors auf das Substrat auf die mittlere Verteilung zerfallen ist, also eine größere Verlagerung des Schwerpunktes eingetreten ist.



Die hier verwendeten Korrelationszeiten stammen aus einem kleinen System ($N_{\text{poly}} = 25$) bei Temperatur $T = 2.0\epsilon/k_B$ und einer inversen Pfropfdichte von $\sigma^{-1} = 8\sigma_{LJ}^2$, einem relativ dichten System, bei dem sich eine geschlossene Bürste bilden kann.

Dabei ergibt sich hier der beste Wert $N_{\text{trial}} = 43$ für die CBMC-End-Moves. Bei den Simulationläufen wurde allerdings der Wert $N_{\text{trial}} = 25$ nach [15] verwendet. Das Problem mit dem besten Wert für N_{trial} ist, dass dieser sehr von der Dichte des Systems abhängt. Bei hohen Dichten (große Pfropfdichte, niedrige Temperatur) ist ein hoher Wert sinnvoll, da hier die Akzeptanzrate gering ist und daher eine möglichst optimale neue Position gefunden werden muss. Bei niedrigen Dichten (kleine Pfropfdichte, hohe Temperatur) ist die Akzeptanzrate sowieso hoch, daher muss nicht soviel Zeit damit verbracht werden, eine noch bessere Anordnung zu finden, ein kleiner Wert für N_{trial} ist dann also besser.

Ein weiteres Problem ist, dass dieses Maß die Korrelationszeit der Pfropfvektor-Korrelation misst und nicht die Korrelationszeit der für weitere Untersuchungen interessanten Größen misst, wie zum Beispiel die langsame Veränderung und Verlagerung der Cluster.

Die Bestimmung der Korrelationszeit dieser Clusterumlagerungen erfordert jedoch große Systeme mit einem entsprechendem Bedarf an Rechenzeit. Im Abschnitt 3.2.4 wird die Korrelationszeit einer großräumigeren Umlagerung einer binären Bürste betrachtet, die sich anders verhält als die Korrelationszeiten bei den Pfropfvektor-

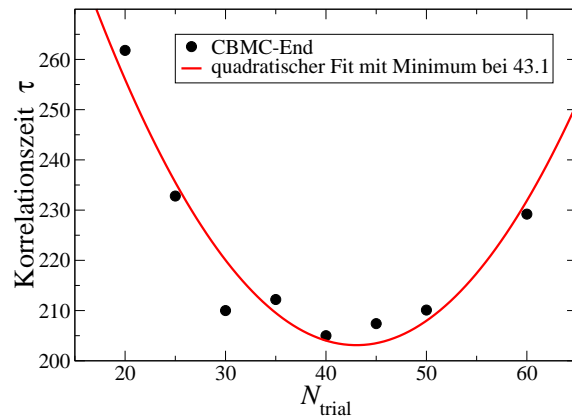


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der Korrelationszeit τ der Pfropfvektor-Korrelation von der Anzahl der Versuchspositionen N_{trial} in dem System (25/32/8/2/sq)

Korrelationen.

Dabei ergab sich, dass eine schnellere Relaxation erreicht wurde, wenn die im Move verwendete Kettenlänge nicht der maximale Wert $N_{\text{mon}} - 1$ ist, sondern eine zufällige Zahl zwischen 4 und $N_{\text{mon}} - 1$. Die obere Grenze ist $N_{\text{mon}} - 1$, da das Pfropfmonomer nicht bewegt werden kann, die untere Grenze ist zu 4 gewählt worden, da bei zu kurzen Kettenteilen der Aufwand wieder größer wird als der Nutzen verglichen mit den wesentlich einfacheren lokalen Moves. Dies liegt daran, dass die Akzeptanzrate mit wachsender Kettenlänge exponentiell abfällt, wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist. Daher werden Versuche, lange Kettenteile zu bewegen, nur selten akzeptiert und daher auch hier der Aufwand stärker steigt als der Nutzen. Der Einfluss der Verteilung der Kettenlängen N auf die Korrelationszeit ist hier aber nicht systematisch untersucht worden.

Die Anzahl der Versuchspositionen N_{trial} ist nicht der einzige optimierbare Parameter, die Anzahl der CBMC-Moves pro lokalem Move und die Verteilung der Kettenlängen N bei einem CBMC-Move sind genauso einstellbare Parameter. Ein weiteres Problem liegt dann vor, wenn mehrere MC-Moves gleichzeitig verwendet werden und die Parameter sich gegenseitig beeinflussen, sodass nur iterativ nach dem Minimum in einer mehrdimensionalen Parameter-Landschaft gesucht werden kann.

Daher ist eine gute Anpassung des Werts für N_{trial} allein mit den hier untersuchten Pfropfvektor-Korrelationen nicht möglich, mit den interessanteren großräumigeren Umlagerungen wäre ein enormer Aufwand an Rechenzeit nötig. Für die beiden Werte $N_{\text{trial}} = 25$ und 35 sind die großräumigen Umordnungen in einer binären Bürste untersucht worden. Dabei stellte sich heraus, dass beide Wahlen etwa die gleiche Effizienz zeigen. Zwar ist die benötigte Zahl der Monte-Carlo-Schritte bei $N_{\text{trial}} = 35$ kleiner, aber die dafür benötigte Rechenzeit größer.

Die Erzeugung der neuen Positionen \mathbf{r}_j und die damit verbundene Erzeugungswahrscheinlichkeit $P_i(j)$ ist für die beiden CBMC-Moves unterschiedlich, daher werden diese in den nächsten beiden Abschnitten getrennt besprochen.

a) CBMC-End-Move

Eine neue Position ergibt sich hier als zufälliger Punkt auf einer Kugeloberfläche, die das vorherige Monomer als Zentrum und den Bindungsabstand als Radius hat.

In Abbildung 3.5 ist ein CBMC-End-Move schematisch dargestellt. Zu sehen ist die alte Polymerkette, der ungeänderte Teil der Kette und der neugebildete Teil. Beim neugebildeten Teil sind die $N_{\text{trial}} = 5$ Versuchspositionen zu sehen, wovon dann jeweils eine ausgewählt wurde und zur neu wachsenden Kette hinzukam. Um die Abbildung einfach zu halten, wurde die Kette stark gestreckt, indem Positionen rechts vom alten Monomer bevorzugt wurden. Das Abbauen der alten Kette führt zum gleichen Bild, wie es sich beim Aufbau ergibt, es wurde deswegen hier weggelassen,

um die Abbildung nicht zu überladen. Bei der kugelsymmetrischen Wahl der neuen Position auf der Kugeloberfläche ist die Erzeugungswahrscheinlichkeit für alle Positionen gleich $P_i(j) = P_i$. In die Erzeugungswahrscheinlichkeit geht dann nur noch die Größe der Oberfläche ein, also ist P_i eine Funktion der Bindungslänge von Monomer i zu Monomer $i + 1$. Damit können die P_i aus den w_i herausfaktoriert werden, und damit ist dann

$$Z = \prod_{i=0}^{N-1} w_i = \prod_{i=0}^{N-1} P_i \prod_{i=0}^{N-1} w'_i . \quad (3.14)$$

Wenn nun die Bindungslängen beim Aufbau die gleichen sind wie bei der alten Kette, kürzen sich die Erzeugungswahrscheinlichkeiten beim entscheidenden Ausdruck $Z_{\text{neu}}/Z_{\text{alt}}$ heraus. Daher ist die genaue Kenntnis der P_i nicht nötig. Im System (576/32/10/2.5/sq/0.5) liegt die Akzeptanzrate dieses Moves bei 18.87%. Dieser Move kann nur das Ende einer Polymerkette bewegen, da es extrem unwahrscheinlich ist, dass das neue Polymerende wieder an den alten Ort gelangt, um dort die Kette fortsetzen zu können. Diese Einschränkung kann aufgehoben werden, wenn ein Bias eingeführt wird, der bevorzugt neue Positionen so erzeugt, dass das neue Polymerende zu einem gewünschten Punkt hinwächst. Dies geht jedoch auch einfacher, wie im nächsten Abschnitt zu sehen ist.

b) innerer CBMC-Move

Das Ziel dieser Moves ist es, den inneren Teil einer Kette zu bewegen. Dabei gibt es dann die Bedingung, dass die neu wachsende Kette ein bestimmtes Ziel erreichen muss, um dort die aufgebrochene Kette wieder schließen zu können. Bei dem hier verwendeten Verfahren wird dies dadurch erreicht, dass sich die Monomere vor und nach dem Move auf der gleichen Kugelschale um das Zielmonomer herum befinden müssen.

In Abbildung 3.6 ist ein innerer CBMC-Move schematisch dargestellt. Zu sehen ist die alte Polymerkette, der an beiden Enden ungeänderte Teil der Kette und der neugebildete Teil. Hier ist ebenfalls eine gestreckte Kette gezeichnet worden, um die Abbildung übersichtlich zu halten. Wichtig für die Konstruktion der neuen Kette sind die großen Kreise, deren Zentrum das Zielmonomer ist. Beim neugebildeten Teil sind die kleinen Kreise zu sehen, die jeweils einen Radius von einer Bindungslänge haben.

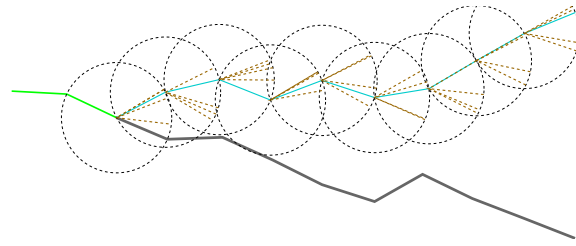


Abbildung 3.5: Darstellung eines CBMC-End-Moves

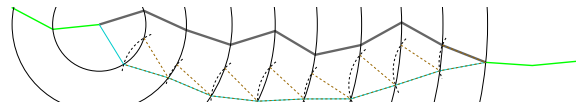


Abbildung 3.6: Darstellung eines CBMC-Inner-Moves

Der Schnitt des kleinen Kreises mit dem großen Kreis liefert dann hier zwei Schnittpunkte. Diese beiden Punkte erfüllen die Bedingung, dass die Bindungslänge stimmt, und die Bedingung, dass das Zielmonomer mit der restlichen zu wachsenden Kette erreichbar bleibt. Auch hier ergibt sich beim Abbauen der Kette das gleiche Bild wie beim Aufbau.

Im dreidimensionalen Fall schneiden sich nicht zwei Kreisringe in zwei Schnittpunkten, sondern zwei Kugelschalen in einem Kreisring. Dies entspricht genau der Situation, wie sie schon bei den lokalen Rotationen in Abbildung 3.3 auftauchte. Damit gibt es hier ebenfalls eine größere Auswahl an neuen Positionen als es in der schematischen Zeichnung der Fall ist.

Analog zum Fall der CBMC-End-Moves ist auch hier die Erzeugungswahrscheinlichkeit für alle Positionen gleich $P_i(j) = P_i$. In die Erzeugungswahrscheinlichkeit geht hier nur der Umfang des Kreisrings ein. Aufgrund der Kugelsymmetrie im Zielmonomer sind die Kreisringe beim Auf- und Abbau der Kette gleich groß, wenn die Bindungslängen konstant gehalten werden. Damit ist der Ausdruck $Z_{\text{neu}}/Z_{\text{alt}}$ ebenfalls wieder unabhängig von den P_i . Dies führt dann zu der großen Ähnlichkeit der beiden CBMC-Moves, die sich nur im Verfahren zur Erzeugung der neuen Positionen unterscheiden.

In den Simulationen wurde $N_{\text{trial}} = 25$ verwendet analog zu den CBMC-End-Moves, dieser Wert ist ebenfalls ein optimierbarer Parameter. Die Anzahl der zu bewegenden Monomere N lag dabei zwischen 3 und 24, die untere Grenze war zu drei gewählt, da damit schon Kettenüberkreuzungen aufgehoben werden können, die obere Grenze wurde niedriger als bei den CBMC-End-Moves gewählt, da die Akzeptanzrate bei wachsendem N stark sinkt und der Move daher dann wenig nützt. Auch diese beiden Grenzen sind noch nicht optimiert. Aufgrund der Einschränkung in N ist die gesamte Akzeptanzrate bei den inneren CBMC-Moves höher als bei den CBMC-End-Moves. In Abbildung 3.7 kann aber abgelesen werden, dass bei festem N der CBMC-End-Move eine höhere Akzeptanzrate hat. Im System (576/32/10/2.5/sq/0.5) liegt die Akzeptanzrate dieses Moves bei 28.63%.

Test der CBMC-Moves

Zum abschließenden Test, ob die CBMC-Moves richtig arbeiten, wurden einige Einzelketten-Eigenschaften beobachtet. Die einzelnen Simulationen enthielten jeweils lokale Moves, dazu kam dann noch eine Kombination der drei anderen Moves (lokale Rotationen, innere CBMC-Moves und CBMC-End-Moves). Eine nicht gepfropfte Kette der Länge $N_{\text{mon}} = 128$ wurde bei einer Temperatur von $2.75\epsilon/k_B$ längere Zeit simuliert. In diesem Temperaturbereich zeigt die Kette gerade den Wechsel vom Knäuel, der Niedrigtemperatur-Konformation, in die gestreckte Konformation bei hoher Temperatur. In diesem Bereich reagieren die Observablen sehr empfindlich auf Störungen, die beispielsweise durch falsche Algorithmen auftreten.

Die Energiehistogramme dieser Simulationen waren im Rahmen der statistischen

Schwankungen identisch, die einzelnen Moves arbeiten also untereinander gleich. Eine Berechnung der End-zu-End-Abstände R_E und daraus eine Abschätzung für die statistische Segmentlänge $b = R_E^2/(N_{\text{mon}} - 1)$ ergibt einen Wert von $b = 1.836\sigma_{LJ}^2$, in guter Übereinstimmung mit den Daten aus dem Artikel [48].

In Abbildung 3.7 ist die Akzeptanzrate für die beiden CBMC-Moves in einem Bürstensystem dargestellt. Diese nimmt näherungsweise exponentiell mit zunehmender Kettenlänge des bewegten Teils der Kette ab. Dies trifft besonders für die inneren CBMC-Moves zu, die Daten der CBMC-End-Moves zeigen starke Abweichungen von dem exponentiellen Verhalten. Dieses unterschiedliche Verhalten ergibt sich daraus, dass der CBMC-End-Move nur das freie Ende einer Kette umlagern kann. Da dieses freie Ende meist auch in der Konfiguration an der Bürstenoberfläche weniger dicht umgeben ist, fällt es den CBMC-End-Moves leicht, ein kurzes Stück dieses freien Endes neu zu setzen. Sobald aber auch tiefliegende Teile der Kette bei großem N umgelagert werden sollen, nimmt die Akzeptanz stark ab, in der Kurve entsteht ein Knick.

Die inneren CBMC-Moves dagegen versuchen auch bei kleinem N Kettenteile nahe dem Substrat im dichten Teil der Bürste umzulagern, was die Akzeptanzrate verschlechtert. Durch die zufälligeren Mischung leicht oder schwierig umzulagernder Teile gibt es hier einen gleichmäßigeren Abfall der Akzeptanzrate.

Ein weiterer Grund, weshalb der CBMC-End-Move eine höhere Akzeptanzrate bei gleichem N zeigt, ist die größere Auswahl möglicher neuer Positionen, die bei den inneren CBMC-Moves durch die Lage auf den Kreisringen stark eingeschränkt wird.

Mit diesem starken Abfall der Akzeptanzrate mit wachsender Kettenlänge wird klar, dass der CBMC-End-Move nur beschränkt für längere Ketten angewendet werden kann, da er nur selten Monomere in der Nähe des Pfropfmonomers umlagert. Daher sind die inneren CBMC-Moves wichtig, um auch längere Ketten in der Nähe des Pfropfpunktes bewegen zu können.

3.2.3 Parallel Tempering

Das sogenannte *parallel tempering*-Verfahren [55, 56] ermöglicht, Konfigurationen bei tiefen Temperaturen schneller zu äquilibrieren, indem Konfigurationen mitver-

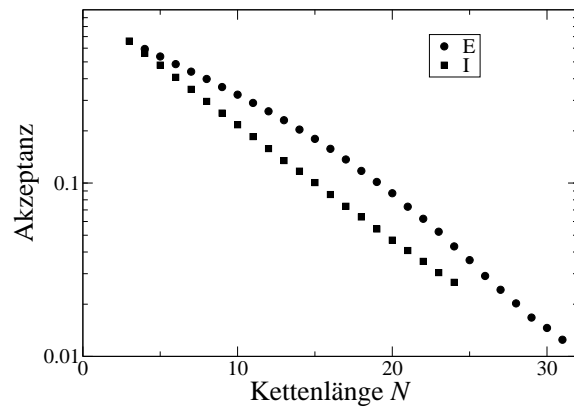


Abbildung 3.7: Abhängigkeit der Akzeptanzrate von der Anzahl der neu gesetzten Kettenlänge für den CBMC-End-Moves **E** und den inneren CBMC-Move **I** im System (576/32/10/2.5/sq/0.5), für beide Moves ist $N_{\text{trial}} = 25$, es ergibt sich näherungsweise ein exponentieller Abfall

wendet werden, die bei höheren Temperaturen gewonnen wurden. Dazu werden mehrere Simulationen gleichzeitig (parallel) durchgeführt und die Konfigurationen in bestimmten Zeitabständen ausgetauscht. Die Idee dabei ist, dass Barrieren in der Energielandschaft, die bei niedrigen Temperaturen die Äquilibration behindern, bei höheren Temperaturen unwichtig werden und übergangen werden können.

Damit beim Austauschen der Konfigurationen die detaillierte Balance (Gleichung 3.7) nicht verletzt wird, darf diese Konfigurationsvertauschung nur mit der Akzeptanzwahrscheinlichkeit ähnlich zum Metropolis-Kriterium 3.11

$$W = \min(1, \exp\{-(\beta_j - \beta_i)(U(i) - U(j))\}) \quad (3.15)$$

durchgeführt werden. Dabei bezeichnet $U(i)$ die Gesamtenergie und $\beta_i = 1/(k_B T_i)$ die inverse Temperatur im System i .

Damit dieser Austausch mit ausreichend hoher Wahrscheinlichkeit durchgeführt werden kann, müssen die Histogramme der Gesamtenergien der Konfigurationen bei beiden Temperaturen T_i und T_j überlappen. Nur dann kann der günstige Fall eintreten, dass die Energie des Systems bei der hohen Temperatur niedriger liegt als die Energie des Systems mit der tiefen Temperatur.

Diese Bedingung führt allerdings dazu, dass bei sehr vielen Temperaturen simuliert werden muss, damit die Überlappungen der Histogramme groß genug sind. Daher ist diese Methode nur dann sinnvoll, wenn nicht nur Konfigurationen bei der niedrigsten Temperatur benötigt werden, sondern auch bei höheren.

Dadurch, dass einzelne Konfigurationen zeitweise unabhängig voneinander äquilibriert werden können, eignet sich dieses Verfahren gut, um auf Parallelrechnern zu laufen. Da nur relativ wenig Kommunikationsbedarf zwischen den einzelnen Prozessen besteht, gleichzeitig aber das Austauschen der Konfigurationen eine schnellere Äquilibration bewirkt, ist dieses Verfahren eine sehr effiziente Art der Parallelisierung.

Ein Problem ergibt sich aber dadurch, dass mit diesem Verfahren nur kleine Systeme effizient untersucht werden können. Da die Gesamtenergie eines Systems proportional zur Systemgröße N wächst, die Schwankung der Energie und damit die Histogrammbreite aber nur mit \sqrt{N} , müssen bei wachsender Systemgröße immer mehr Zwischentemperaturen eingeführt werden, damit die Histogramme ausreichend überlappen können.

3.2.4 Effizienz der Moves

Aus der Berechnung der Korrelationszeiten lässt sich bestimmen, ob ein bestimmter Move effektiv ist, das heißt, ob in der diesem Move zugestandenen Rechenzeit nicht ein anderer Move das System besser äquilibriert hätte. Ein effektiverer Move braucht weniger Rechenzeit als ein anderer, um ein System zu äquilibrieren. Anders formuliert kann der effektivere Move in einer gegebenen Zeit mehr statistisch voneinander unabhängige Daten produzieren. Bei dieser Untersuchung darf nicht die verwendete Anzahl der Monte-Carlo-Schritte betrachtet werden, sondern die Gesamtzeit, da die

verschiedenen Moves eine sehr unterschiedliche Rechenzeit benötigen. Diese Bestimmung der Effizienz ist allerdings nicht ganz einfach, da geeignete Korrelationsfunktionen ausgewählt werden müssen. Ungeeignet ist beispielsweise die Korrelation der Bindungslänge, da diese nur von den lokalen Moves relaxiert wird, die anderen Moves halten diese konstant. Auch der End-zu-End-Abstand ist ungeeignet, da er nur von den Positionen der beiden Endmonomere abhängt, die von den inneren CBMC-Moves und den lokalen Rotationen nicht geändert werden können. Weitere Größen sind ungeeignet, wenn sie zu stark von lokalen Eigenschaften abhängen, da auch die lokalen Eigenschaften mit Ausnahme der Bindungslänge von allen Moves schnell verändert werden können. Ein Beispiel für die schnelle Änderung der Energie des Systems wird in Abbildung 5.27 für ein binäres System beobachtet.

Bei den in dieser Dissertation betrachteten Strukturbildungen auf größeren Längenskalen müssen daher auch Korrelationen betrachtet werden, die von großräumigen und daher nur langsam veränderlichen Größen abhängen.

Ein Maß dafür ist beispielsweise der Peak im Strukturfaktor. Da dieser Strukturfaktor pro Konfiguration allerdings nur wenige statistisch auswertbare Daten liefert, erscheint er ungeeignet. Um eine genügend hohe Datenmenge zu erzielen, müssten sehr lange Simulationsläufe durchgeführt werden.

Eine mittlere Größe ist dagegen der schon in Abschnitt 3.2.2 verwendete Pfropfvektor, der mit der Länge R_E keine stark lokalisierte Größe ist und eine höhere Statistik aufweist, weil er über jede einzelne Kette gemittelt werden kann.

Bei der Berechnung der Autokorrelationszeiten des Pfropfvektors stellte sich jedoch heraus, dass auch diese Größe nur bedingt geeignet ist, die Korrelationszeit für die Konfigurationsumlagerungen angemessen zu bestimmen. Dies wird erst mit den im letzten Teil dieses Abschnitts verwendeten Dichtebildern möglich.

In Abbildung 3.8 sind die Autokorrelationsfunktionen für die Pfropfvektoren dargestellt. Die einzelnen Moves zeigen eine sehr unterschiedliche Korrelationszeit. Auffallend ist, dass die lokalen Rotationen LR sehr gut abschneiden, obwohl dieser Move verglichen mit den CBMC-Moves sehr einfach ist. Enttäuschend ist dagegen das Abschneiden der inneren CBMC-Moves, im Einzelvergleich LI gegen LR sind sie langsamer als die einfacheren lokalen Rotationen. Im Vergleich aller Moves LREI gegen LRE bremsen sie sogar die Relaxation.

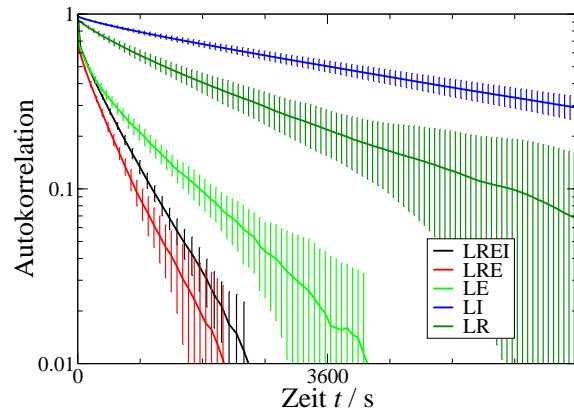


Abbildung 3.8: Autokorrelationsfunktionen des Pfropfvektors im System $(25/32/8/20/sq)$ für verschiedene Move-Zusammensetzungen, der lokale Move L ist bei allen Simulationen vorhanden, die anderen Moves wie lokale Rotationen R, CBMC-End-Moves E und innere CBMC-Moves I werden nur teilweise benutzt.

Wie am Ende dieses Abschnittes gezeigt wird, sind die inneren CBMC-Moves doch nicht so schlecht, wie sie hier erscheinen. Dies liegt daran, dass die Pfropfvektoren eine nicht gut geeignete Größe zur Messung der Korrelationszeit sind. Sie bevorzugen zum Beispiel die CBMC-End-Moves, da diese das freie Ende der Kette effektiv umlagern, was eine große Positionsänderung des Schwerpunktes bringen kann. Die Moves, die die inneren Teile der Polymerkette umlagern, also die inneren CBMC-Moves, verändern den Schwerpunkt nur wenig, sodass sie hier schlechter abschneiden.

In Abbildung 3.9 ist das Problem zu sehen, das bei der Simulation bei niedrigen Temperaturen auftritt: Die Korrelationszeit nimmt exponentiell zu. Dieses übliche Verhalten wird mit dem Arrhenius-Gesetz

$$\tau = \tau_0 \exp \{-E_A/(k_B T)\} \quad (3.16)$$

mit der Aktivierungsenergie für den Relaxationsprozess E_A beschrieben.

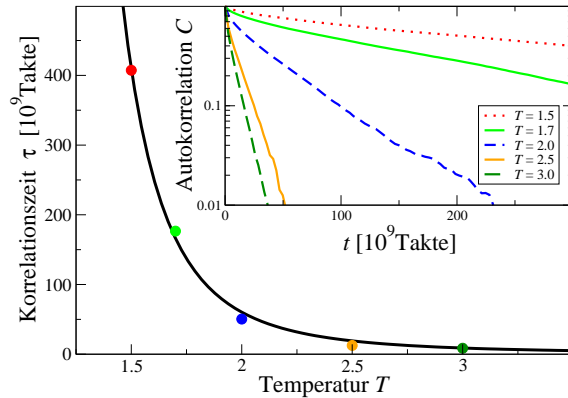


Abbildung 3.9: Korrelationszeiten τ und Autokorrelationsfunktionen des Pfropfvektors im System (25/32/8/ T/sq) in Abhängigkeit von der Temperatur

Diese Aktivierungsenergie setzt praktisch eine untere Grenze für die in den Simulationen erreichbare Temperatur fest, da ab einer bestimmten Temperatur die Simulationszeit nicht mehr ausreicht, das System ins Gleichgewicht zu bringen.

Bei steigender Dichte nimmt die Relaxationszeit der Ketten ebenfalls stark zu. Bei der Untersuchung der binären Polymerbürsten ergab sich in Tabelle 5.8 eine sehr stark mit der Pfropfdichte ansteigende Korrelationszeit für die großräumigen Umlagerungen der Cluster.

Eine wesentlich bessere Methode, die Korrelationszeit in binären Systemen zu bestimmen, wird im letzten Teil dieses Abschnitts untersucht. Die Korrelationen beziehen die Struktur der gesamten Bürste ein und können so Korrelationen auf großen Längenskalen untersuchen.

Kettendurchdringung

In vielen Simulationen können auch die lokalen Moves Ketten einander durchdringen lassen und somit Konfigurationen schneller äquilibrieren. Mit den hier in dieser Arbeit verwendeten FENE-Parametern (siehe Abschnitt 3.1.2) ist dies jedoch nicht mehr möglich.

Eine kurze Abschätzung anhand der Abbildung 3.10 zeigt dies deutlich: Die Ideal-konfiguration, bei der gerade eben noch eine Durchquerung einer Kette durch die

andere gelingt, besteht aus fünf Monomeren, von denen vier in der xy -Ebene eine Raute bilden. Zwei auf der y -Achse liegende Monomere sind mit einer Bindung zusammengehalten, die beiden anderen Monomere auf der x -Achse sind mit dem fünften Monomer verbunden, welches sich nun entweder über oder unter (heller) der Ebene aufhalten kann.

Dabei werden die Monomerabstände sehr stark gegenüber ihren Idealabständen verzerrt: die ungebundenen Abstände sind dabei auf $a = 0.983\sigma_{LJ}$ und $d = 0.946\sigma_{LJ}$ gegenüber dem Idealabstand $1.122\sigma_{LJ}$ gestaucht, die Bindungslängen jedoch von idealerweise $0.961\sigma_{LJ}$ auf $b = c = 1.114\sigma_{LJ}$ gedehnt. Dies führt zu einer sehr hohen Gesamtenergie von 84.52ϵ , bei Idealabständen wäre die Energie 51.61ϵ . Diese Abstände wurden erhalten, indem die Summe der einzelnen Wechselwirkungsenergien nach den Abständen minimiert wurden.

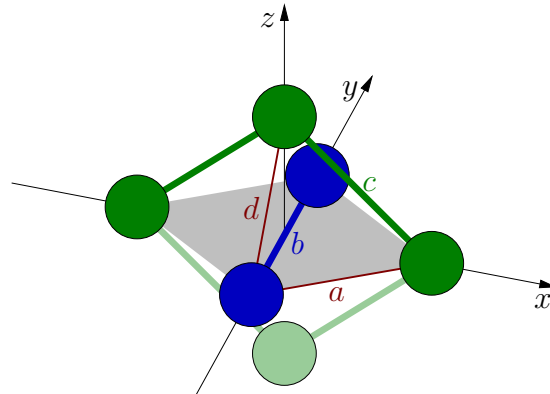


Abbildung 3.10: Kettendurchkreuzung

In einer realen Konfiguration können diese idealen Abstände natürlich nicht eingehalten werden, aber dennoch liegt die mittlere Energie nahe am Idealwert: Relativ unabhängig von Temperatur und Pfropfdichte ergibt sich eine durchschnittliche FENE-Energie von 18.51ϵ pro Bindung und mit stärkerer Abhängigkeit von Temperatur und Pfropfdichte eine Lennard-Jones-Energie von -0.9ϵ pro Monomer. Dies ergibt eine mittlere Energie für die fünf Monomere von 51.03ϵ , also sogar kleiner als die Idealkonfiguration, was jedoch nicht weiter verwunderlich ist, da diese mittlere Energie auch attraktive Wechselwirkungen dieser fünf Monomere mit der sie umgebenden Monomermatrix berücksichtigt.

Die resultierende, riesige Energiedifferenz von etwa 30ϵ verhindert dann das Durchdringen zweier Polymerketten.

Die lokalen Moves können so eine Überkreuzung nicht direkt relaxieren, da sich die Ketten nicht durchdringen können. Deshalb dauert es sehr lange, bis sich die Ketten aneinander vorbei bewegt haben. Die CBMC-Moves sind daher für eine schnelle Relaxation dieser Überkreuzungen wichtig. Der CBMC-End-Move kann die Enden der beiden Polymere effektiv aneinander vorbei bewegen, der innere CBMC-Move dagegen kann eine Überkreuzung durch den Neuaufbau auf der gegenüberliegenden Seite der anderen Kette umgehen. Aus diesem Grund sind beide CBMC-Moves sehr wichtig, um die Systeme schnell äquilibrieren zu können.

Beitrag des inneren CBMC-Moves

Da der CBMC-End-Move nur das freie Ende der Kette umlagern kann und er meist nur einen kleineren Teil im oberen Bereich der Kette bewegt, wird der Kettenteil in

der Nähe des Pfropfmonomers nur selten verlagert. Gerade in diesem Bereich nahe dem Substrat sind aber Umlagerungen und Kettendurchkreuzungen wichtig, um bei den einkomponentigen Bürsten die innere Struktur eines Clusters zu relaxieren. Bei den binären Bürsten ist diese Relaxation sogar noch wichtiger, da sich hier nur dann Umlagerungen der gesamten Bürste ergeben können, wenn sich beide Komponenten verlagern, was eine Durchdringung der Ketten erfordert.

Bei den binären Bürsten bietet sich eine einfache Möglichkeit an, die Struktur einer Bürste mit einer anderen zu vergleichen, indem die Monomerdichten in einem Rasterbild aufgetragen und miteinander korreliert werden. Dieses Verfahren ist in dem Abschnitt 4.1.2 beschrieben.

Aus den dabei erhaltenen Autokorrelationen kann bestimmt werden, wie schnell sich eine komplette Konfiguration umlagern kann. Diese Autokorrelationszeit ist daher für die eigentlichen Untersuchungen ein wesentlich besseres Maß als die in den vorherigen Abschnitten verwendeten Pfropfvektorkorrelationen. Der Nachteil ist allerdings, dass die hierbei nötigen Simulationen wesentlich rechenzeitaufwendiger sind, sodass damit keine Parameteroptimierungen (wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben) realistisch sind.

In Abbildung 3.11 sind acht normierte Dichtebilder aus einer Zeitreihe des Systems (576/32/10/2.5/sq/0.5) gezeigt. Da bei den in der oberen Zeile abgebildeten Dichtebildern die Zeitabstände kürzer als die Korrelationszeit τ sind, sind diese miteinander korreliert. In der unteren Zeile sind unkorrelierte Bilder im Zeitabstand von je einem τ zu sehen.

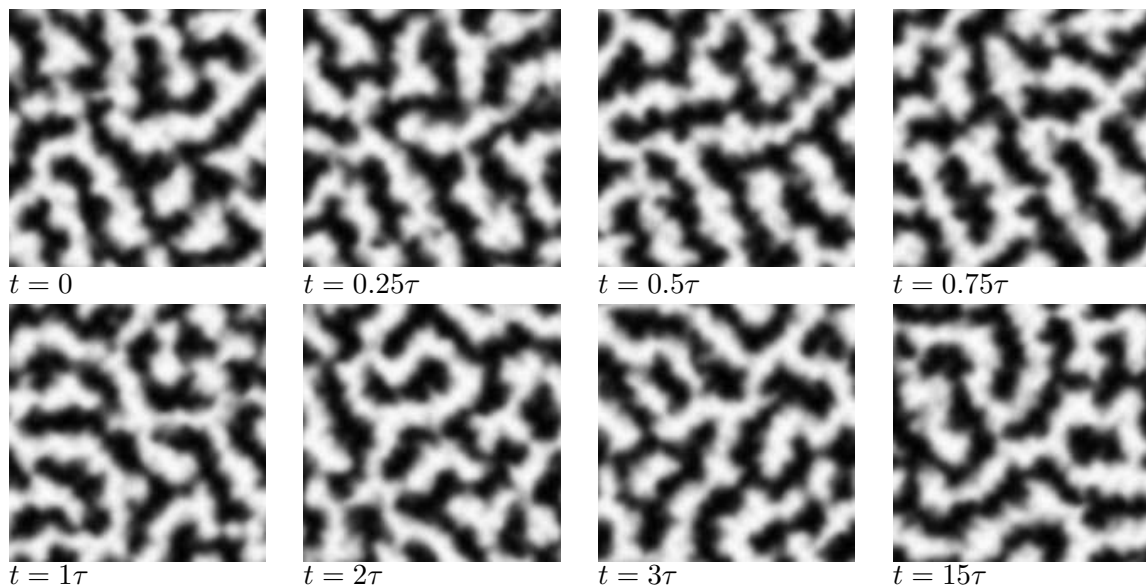


Abbildung 3.11: Zeitreihe im System (576/32/10/2.5/sq/0.5), die Korrelationszeit τ beträgt angenähert 10000 Monte-Carlo-Schritte, entsprechend etwa 13.5 Stunden Rechenzeit auf einem Pentium IV mit 2.6 GHz

Aus dieser Zeitreihe sind zwei Ergebnisse ablesbar: Erstens kann überhaupt eine Korrelationszeit der Konfiguration bestimmt werden, was keine Selbstverständlichkeit

ist, und zweitens ändert sich die Konfiguration selbst nach einer Simulationsdauer länger als 15 Korrelationszeiten nicht qualitativ. Damit kann in dieser Dissertation nachgewiesen werden, dass die fehlende langreichweitige Ordnung kein Artefakt einer zu kurzen Simulationszeit ist. Dies ist ein qualitativer Unterschied zu vielen anderen Simulationen, bei denen nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein selbst-aggregierendes System nach längerer Simulationszeit doch noch eine qualitative Verhaltensänderung zeigt.

In Abbildung 3.12 sind die Autokorrelationsfunktionen für das oben gezeigte System aufgetragen, um den Beitrag der inneren CBMC-Moves bewerten zu können. Dabei wurden vier verschiedene Move-Kombinationen verwendet, deren Namen wie folgt aufgebaut sind: L steht für lokale Moves, R für Rotationen, E für die CBMC-End-Moves und I für die inneren CBMC-Moves. Die Zahl der Versuchspostionen N_{trial} für die CBMC-End-Moves wird mit 25 oder 35 angegeben.

Die Korrelationszeiten τ ergeben sich durch einen Fit $\text{AKF} = a \exp\{-t/\tau\}$, wobei der Parameter $a \leq 1$ dazu benötigt wird, den allerersten schnellen Abfall der Autokorrelationszeit zu beschreiben. Dieser erste Abfall entsteht durch schnelle Relaxationen lokaler Dichteschwankungen, hat also nichts mit einer Strukturumlagerung zu tun.

Die erhaltenen Fitparameter sind in der Tabelle 3.1 zusammengefasst. Anhand der in die Abbildung eingezeichneten horizontalen Linien ist auch das direkte Ablesen der Korrelationszeiten möglich. Diese Linien sind in der Höhe verschoben, um den schnellen ersten Abfall nicht zu berücksichtigen.

Beim Messen der Zeitdauer eines einzelnen Monte-Carlo-Schritts t_{MCS} stellt sich das Problem, dass diese nur ungenau gemessen werden können, wenn die Programme nicht allein auf einem Computer laufen. Sobald mehrere Programme laufen,

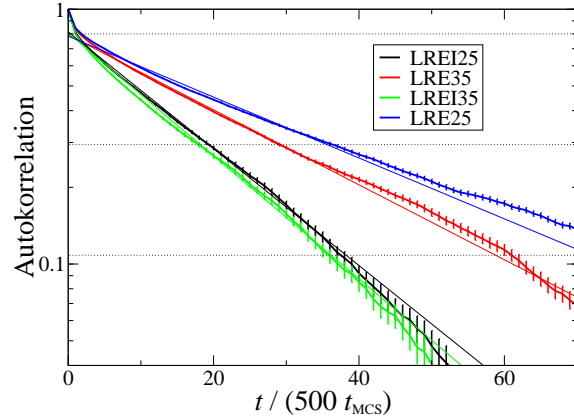


Abbildung 3.12: Autokorrelationsfunktionen im System (576/32/10/2.5/sq/0.5) bei verschiedenen Moves, die dünnen waagerechten Linien markieren die Höhen 0.8 , $0.8e^{-1}$ und $0.8e^{-2}$ zum Ablesen der Korrelationszeit.

Moves	a	$\tau/(500t_{\text{MCS}})$	t_{MCS}	τ
LREI25	0.81	19.0	4.85 s	46075s
LRE35	0.79	29.5	4.40 s	64900s
LREI35	0.81	18.0	5.55 s	49950s
LRE25	0.78	36.3	3.00 s	54450s

Tabelle 3.1: Autokorrelationszeiten der vier Move-Kombinationen

Die Zeiten bei LRE25 passen nicht zu den anderen Daten, sie erscheinen systematisch zu klein zu sein, durch Vergleich mit den anderen Daten wäre eine Zeit 3.7 s passender. Möglicherweise ist dies ein Effekt des Caches in der CPU, bei dem das Programm zufällig klein genug ist, in den Cache zu passen und daher weniger Zeit durch Wartezyklen der CPU zu verbrauchen.

erhöht sich die CPU-Zeit, die dem Programm berechnet wird. Ein Grund dafür ist, dass das vermehrte Kopieren der Speicherinhalte Zeit erfordert, die den Programmen zugerechnet wird. Daher ist die Bestimmung des genauen Zeitverbrauchs nur schwer möglich, weshalb die Zeitdauern eines MC-Schritts nicht genauer als mit 0.05 Sekunden bestimmt ist.

Mit den Zeitdauern eines einzelnen MC-Schritts ergeben sich die in der Tabelle angegebenen Zeiten für die Autokorrelationszeit τ zu etwa 13 bis maximal 18 Stunden Rechenzeit. Aus der Verwendung der inneren MC-Moves ergibt sich eine Rechenzeitersparnis von etwa 25 Prozent, wenn $N_{\text{trial}} = 35$ ist. Aus dem Vergleich der beiden Move-Kombinationen mit den inneren CBMC-Moves kann man erkennen, dass die Erhöhung der Anzahl der Versuchpositionen N_{trial} keine Verbesserung bringt.

Damit zeigen sich die inneren CBMC-Moves beim Vergleich der Kombinationen LRE35 und LREI35 als wesentlich nützlicher, als es bei der Betrachtung der Pfropfvektorkorrelationen erschien. Dieser Vorteil der inneren CBMC-Moves dürfte noch größer werden, wenn längere Ketten simuliert werden sollen. Außerdem ist die Wahl von N_{trial} für die Korrelationszeit nicht allzu entscheidend.

3.3 Konfiguration

Bei einer Polymerbürste sind die Polymere an einer Oberfläche verankert. Wie das im Experiment erreicht wird, ist in Abschnitt 2.2 beschrieben. In dem hier verwendeten Modell wird dies durch eine spezielle Kopfgruppe, einen unbeweglichen Monomertyp, realisiert. Diese Monomere verhalten sich genau gleich wie die anderen Monomere der Kette, mit der Ausnahme, dass sie ihren Platz nicht mehr verlassen können. Dies ist wichtig, denn ein einfaches Potential, das die Kopfgruppe in der richtigen Entfernung von der Wand hält, würde nicht ausreichen: die Polymere würden eine Makrophasenseparation zeigen, das heißt, dass sie sich in einem einzigen großen Cluster versammeln würden anstatt in vielen kleinen bei der gewünschten Mikrophasenseparation.

Die Konfigurationen werden durch die Wahl der **Pfropfstellen**, der Verteilung unterschiedlicher Polymertypen (**Typenanordnung**) und durch die Wahl der **Kettenlängen** charakterisiert, wie in den nachfolgenden Abschnitten erläutert wird.

Die Anfangskonfigurationen werden auf eine sehr einfache Weise erzeugt, indem auf die Pfropfstelle ein leicht gestauchtes, lineares Polymer gebunden wird, sodass die Kette senkrecht von der Oberfläche wegzeigt. Bei hohen Temperaturen werden die Ketten innerhalb weniger Monte-Carlo-Schritte hauptsächlich durch die CBMC-End-Moves in die durchmischte, zufällige Knäuelform überführt, sodass nach kurzer Simulation die unrealistische Ausgangskonfiguration relaxiert ist.

3.3.1 Pfropfstellen

Bei der Wahl der Pfropfstellen gibt es viele verschiedene Möglichkeiten, anders als im Experiment sind diese leicht zu realisieren. Dabei sind beliebige Muster möglich. Häufig werden dabei quadratische oder hexagonale Gitter oder eine zufällige Anordnung verwendet.

Da ein perfekt hexagonales Gitter in einer quadratischen Box nicht möglich ist, wurden rechteckige Boxen mit angepassten Seitenlängen verwendet, auf denen ein hexagonales Gitter mit den periodischen Randbedingungen verträglich ist. Allerdings müssen die Anzahlen der Pfropfstellen unterschiedlich sein, wenn beide Simulationsboxen annähernd quadratisch sein sollen. Die Anzahl der Pfropfstellen N_{poly} , die Systemgröße $A = L_x \times L_y$ und der Mindestabstand d der Pfropfstellen sind für die quadratische und die hexagonale Anordnung in Tabelle 3.2 aufgeführt.

	quadratisch	hexagonal
N_{poly}	$24 \times 24 = 576$	$22 \times 28 = 616$
L_x	$75.89\sigma_{\text{LJ}}$	$74.76\sigma_{\text{LJ}}$
L_y	$75.89\sigma_{\text{LJ}}$	$82.40\sigma_{\text{LJ}}$
$A = L_x \times L_y$	$5760\sigma_{\text{LJ}}^2$	$6160\sigma_{\text{LJ}}^2$
d	$\sqrt{\sigma^{-1}}$ $\approx 3.1623\sigma_{\text{LJ}}$	$d_{\text{hex}} = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}\sigma^{-1}}$ $\approx 3.3981\sigma_{\text{LJ}}$

Tabelle 3.2: Abmessungen der in den meisten Simulationen verwendeten Boxen

In den Bildern a)–d) in Abbildung 3.13 Teil A sind diese zu sehen. Dabei ist die Pfropfdichte in allen vier Konfigurationen gleich, sie beträgt $\sigma^{-1} = 10\sigma_{\text{LJ}}^2$.

Aus der hexagonalen Anordnung können dann durch zufällige Verschiebungen der Pfropfstellen die zufälligen Anordnungen gewonnen werden, die Parameter N_{poly} und $A = L_x \times L_y$ bleiben dabei gleich, der Mindestabstand d wird dabei kleiner als d_{hex} .

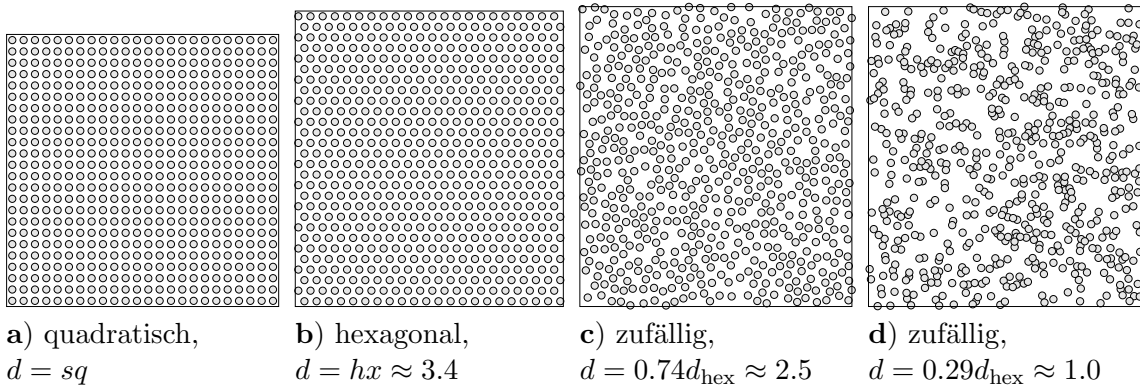


Abbildung 3.13: Pfropfkonfigurationen (Teil A)

Bei der zufälligen Anordnung gibt es die Möglichkeit, den Grad der Zufälligkeit zu variieren, wie in den Bildern c) und d) vergleichbar ist. Dieser Grad der Zufälligkeit wird durch den Mindestabstand zweier Pfropfpunkte d angegeben.

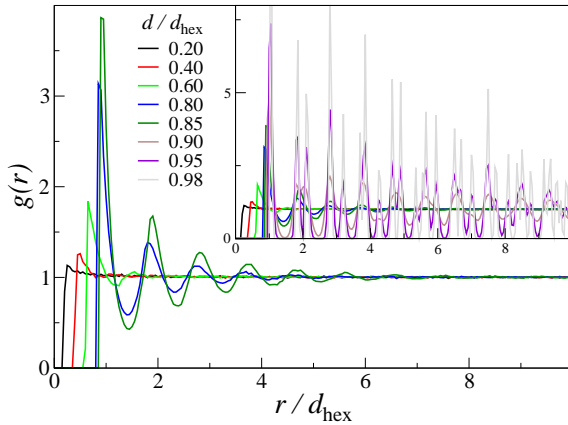


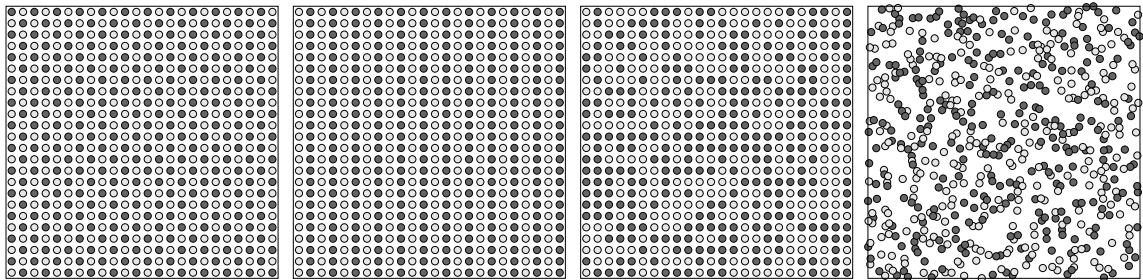
Abbildung 3.14: Paarkorrelation der Pfropfpunkte: Bei den sehr unregelmäßig gepfropften Konfigurationen fällt die Paarkorrelation schnell auf 1 ab. Die regelmäßigeren Systeme zeigen eine sehr langreichweitige Korrelation.

handelt es sich um Mittelungen über je 20 Konfigurationen der Größe der in Abbildung 3.13 gezeigten Systeme, also je 616 Pfropfpunkte in einer Box mit Pfropfdichte $\sigma = \frac{2}{\sqrt{3}}$, was zu einem maximalen Pfropfpunkt-Abstand $d_{\text{hex}} = 1$ führt.

Die Art der Pfropfung hat einen großen Einfluss auf die Struktur der gebildeten Polymerbürste, dies wird im Ergebnisteil 5.1.3 genauer untersucht.

3.3.2 Typenanordnung

Zusätzlich zur Wahl der Positionen der Pfropfpunkte besteht bei binären Bürsten auch noch die Wahl, welche Polymersorte an welchen Platz soll. Dabei gibt es ebenfalls wieder die Möglichkeiten von zufälliger Anordnung und Musterbildung.



e) Schachbrettmuster f) Streifenmuster g) zufällig h) zufällig, $d = 1.0$

Abbildung 3.13: Pfropfkongfigurationen (Teil B)

Das Schachbrettmuster ist dabei das am häufigsten verwendete Muster, da es die gleichmäßigste Typenverteilung bietet. Auch die Wahl der Typenanordnung hat einen großen Einfluss auf die Struktur der gebildeten binären Polymerbürste, dies

Diese Konfigurationen sind ausgehend von einer hexagonalen Anordnung durch wiederholte, zufällige Verrückungen der einzelnen Positionen unter Beachtung der Einhaltung eines Mindestabstandes erzeugt worden. Dies entspricht einer athermalen Simulation eines Harte-Scheiben-Systems.

Die daraus entstehende Korrelation in den Punktpositionen ist für kleine Mindestabstände sehr kurzreichweitig, bei Mindestabständen nahe des maximalen Abstandes d_{hex} bildet sich sprunghaft (erzwungen durch die periodischen Ränder) eine kristalline Konfiguration, was die nicht-abfallenden Korrelationen zur Folge hat. Bei den hier gezeigten Daten

wird im Ergebnisteil 5.2.5 genauer untersucht.

Gleichmäßige Muster bei einer anderen Zusammensetzung als $\Phi = 0.5$ sind in den Bildern i)–l) der folgenden Abbildung 3.13 Teil C zu sehen. Die Eigenschaften der unterschiedlichen Zusammensetzungen wird im Ergebnisteil 5.2.6 untersucht. Die hier gezeigten Pfropfkonfigurationen sind die gleichmäßigsten, die auf dem Quadratgitter erreichbar sind. Auf die gleiche Weise wie beim $\Phi = 1/4$ -Pfropfmuster sind noch weitere Muster bei $\Phi = 1/9$ und $\Phi = 1/16$ möglich.

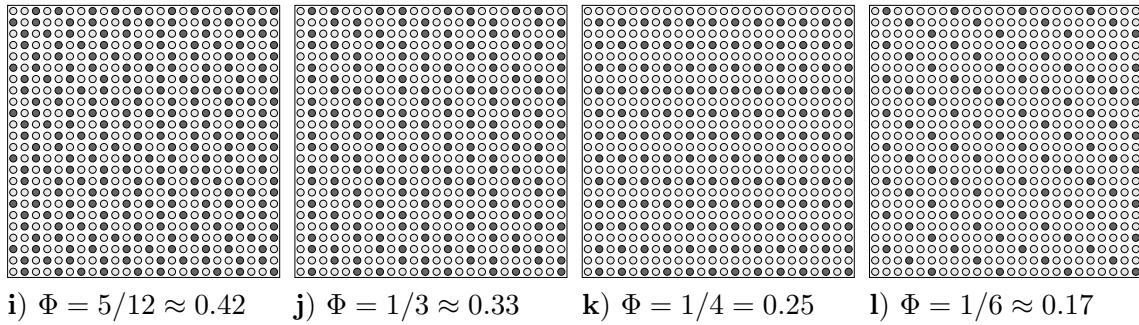


Abbildung 3.13: Pfropfkonfigurationen (Teil C)

3.3.3 Kettenlänge

Eine Polydispersität in der Kettenlänge hat nur einen kleinen Einfluss auf die Struktur der Polymerbürste, dies wird im Ergebnisteil 5.1.3 genauer untersucht werden.

Die Polydispersität wurde durch eine Gaußverteilung der Breite b erzeugt, wobei darauf geachtet wurde, dass insgesamt die gleiche Monomeranzahl verwendet wurde wie bei Systemen mit exakt gleichlangen Ketten. Um dafür nicht den Mittelwert der Verteilung (32 Monomere) verschieben zu müssen, wurde zu jeder Kette mit $32 - n$ Monomeren eine Kette mit $32 + n$ Monomeren erzeugt, wodurch sich eine symmetrische Verteilung ergab, wie in Abbildung 3.15 zu sehen ist. Eine weitere Konsequenz dieses Verfahrens ist, dass die Verteilungen mit großer Breite b keine Glockenform mehr haben, da die minimale Kettenlänge nur 0 und die maximale Kettenlänge dann nur 64 sein kann. Dies ist jedoch noch keine Einschränkung für Breiten bis $b = 10$.

Die Kettenlängenverteilung wurde aus mehreren Gründen als eine Gaußverteilung gewählt, auch wenn dies auf den ersten Blick als nicht plausibel erscheint, da aus der

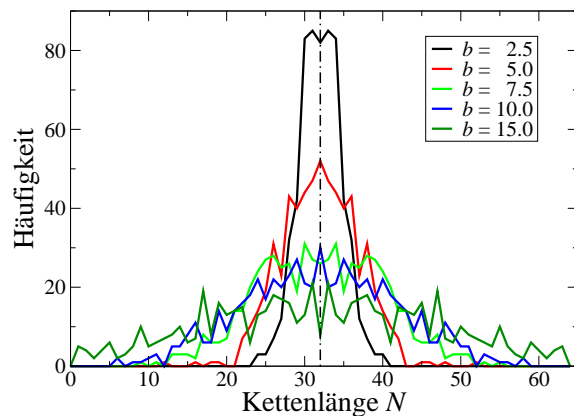


Abbildung 3.15: Kettenlängenverteilung bei verschiedenen Breiten der Polydispersität

Polymerforschung andere Verteilungen bekannt sind. Der erste Grund ist, dass die Verteilung hier ja nur eine Häufigkeitsverteilung von insgesamt 616 Ketten ist und daher starke Schwankungen aufweist, die den genauen Verlauf der Verteilung verdecken. Zweitens gibt es mehrere Verteilungsfunktionen für die Polydispersität, die Fitparameter enthalten, die dann ebenfalls mehr oder weniger willkürlich festgelegt werden müssten. Drittens gelten diese Verteilungsfunktionen nur für nicht gepfropfte Polymere, beim *grafting to* auch für die Polymerbürste. Für die hier interessanteren (siehe Abschnitt 2.2.2) *grafting from*-Bürsten ist keine Verteilungsfunktion bekannt, außer dass die Verteilung breiter [16] als in der Lösung ist.

Nachdem diese drei Punkte zu dem Ergebnis führen, dass es wohl keine beste Verteilungsfunktion gibt, wurde die Gaußverteilung als die am einfachsten zu erzeugende Verteilung benutzt.

Korrelationen in der Kettenlänge benachbarter Ketten, wie sie für die experimentelle Realisation denkbar sind, wurden hier vernachlässigt.

4 Auswertungsmethoden

In diesem Kapitel werden die Verfahren vorgestellt, die zur Visualisierung und Auswertung der Simulationsdaten im folgenden Kapitel 5 benutzt werden.

Zur Untersuchung der Bürsten, die anders als übliche dreidimensionale Systeme eine unterschiedliche Struktur in lateraler und vertikaler Richtung zeigen, mussten Standardverfahren angepasst und neue Analysen entwickelt werden. Zu den Standardverfahren gehören die **Paarkorrelationsfunktionen** und die **Strukturfaktoren**, und seltener die **Minkowski-Maße**.

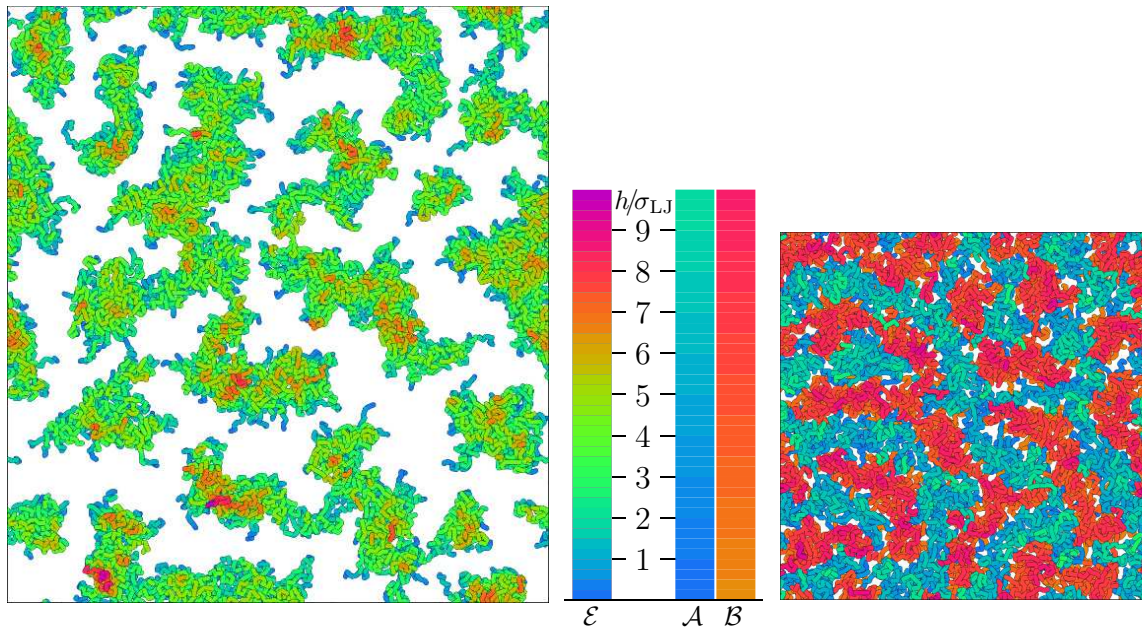


Abbildung 4.1: Konfigurationsbilder in gleichem Abbildungsmaßstab:
links eine Bürste des Systems (616/32/22.5/1.5/1),
rechts eine Bürste des Systems (576/32/10/2.5/sq/0.5)
In der Mitte ist die Farbkodierung der Höheninformation gezeigt.

Um eine maximale Information aus den simulierten Konfigurationen herauszuholen, waren viele Eigenentwicklungen erforderlich, die daher auch einen wesentlichen Bestandteil dieser Dissertation bilden. Zu diesen Entwicklungen gehören die **Konfigurationsbilder** wie in Abbildung 4.1 und die **Dichte-Tomographien**, auf denen einige weitere Analysen aufbauen, beispielsweise die **Korrelationen**, mit denen der Einfluss des Pfropfmusters untersucht werden kann.

Eine besondere für diese Dissertation entwickelte Art der Auswertung ist die grafische Darstellung der Konfiguration, wie sie in der Abbildung 4.1 zu sehen ist. Diese Visualisierung ist sinnvoll, da sie bei der Interpretation der Konfigurationen und weiterer Analysen hilft. Der Algorithmus zur Erzeugung solcher Bilder ist im Anhang A.1 beschrieben.

In Abbildung 4.1 ist links eine Konfiguration einer einkomponentigen, unregelmäßig gepfropften Bürste gezeigt, die bei der recht niedrigen Temperatur $T = 1.5\epsilon/k_B$ aufgerissen ist. Eine binäre Bürste ist in der rechten Abbildung bei gleichem Abbildungsmaßstab zu sehen. Das Pfropfmuster der einkomponentigen Bürste ist in Abbildung 4.8 links zu sehen, das der binären Bürste ist das Schachbrettmuster aus Abbildung 3.13e). Diese beiden Konfigurationen werden in diesem Kapitel für die meisten Beispielauswertungen herangezogen.

Die Farbe kodiert die Höhe der Monomere; diese Zuordnung der Farbe zur Höhe ist in der mittleren Abbildung zu sehen.

Bei den **einkomponentigen** Bürsten variieren die Farben um den Faktor 5 stärker, um die Höhe der Bürste besser sichtbar zu machen.

Bei den **binären** Bürsten ist die Unterscheidung der beiden Phasen \mathcal{A} und \mathcal{B} wichtiger, daher sind hier die Farben einheitlicher.

Diese Farbskalierung wird genauso auch in den späteren Konfigurationsbildern benutzt werden.

4.1 Dichte-Tomographie

Wegen der unterschiedlichen Struktur der Bürste in verschiedenen Abständen zur Oberfläche ist es sinnvoll, einige Untersuchungen auf dünne, parallel zur Oberfläche geschnittene Schichten zu beschränken. Dazu werden die Konfigurationen in Scheiben geschnitten und angegeben, mit welchem Bruchteil jedes Monomer in der Schicht vorkommt. Diese Schicht-Informationen werden beispielsweise von den Paarkorrelationsfunktionen und Struktur Faktoren im Abschnitt 4.2 benötigt.

Im Anhang A.1 wird das für die vorliegende Dissertation verwendete Verfahren der Schichtbildung eingehender beschrieben.

In vielen Fällen ist aber die Kenntnis der genauen Monomerposition nicht nötig. Stattdessen genügt eine gerasterte Dichte der Monomerverteilung, bei der die Dichte über kleine Rechtecke der Auflösung a gemittelt wird. Diese gerasterten Dichten können gut als Bild dargestellt werden, die Bilderzeugung und das Bildformat wird genauer im Anhang A.1 beschrieben.

In den meisten Fällen ist aber diese gemittelte Dichte ungünstig für weitere Analysen, da die Schwankungen in der Dichte noch zu stark sind. Deshalb werden diese Dichten etwas lateral verschmiert, indem die Dichten eines Rasterpunktes mit den Dichten in der Umgebung abgeglichen werden. Dies geschieht über eine Faltung mit

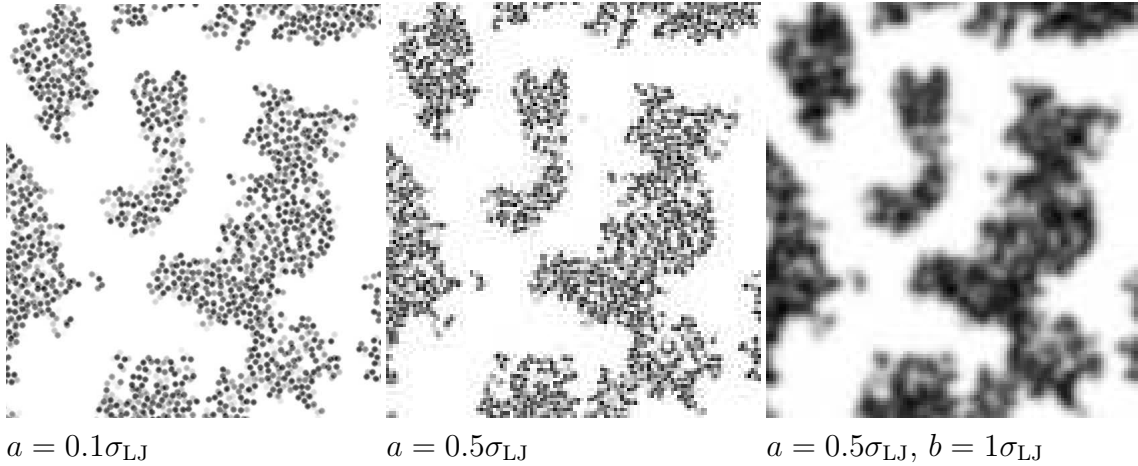


Abbildung 4.2: Schicht in der Höhe $2.5 - 3.5\sigma_{LJ}$ aus der Konfiguration aus Abbildung 4.1, gezeigt ist das linke obere Viertel. Die ersten beiden Bilder unterscheiden sich in der Auflösung a , das rechte Bild ist mit der Breite $b = 1\sigma_{LJ}$ geglättet worden.

einer Gaußfunktion oder — anders ausgedrückt — durch einen Diffusionsprozess. Genauer wird dieses Verfahren im Anhang A.1 beschrieben. In der Abbildung 4.2 ist ein Beispiel dieser Dichten zu sehen, ein weiteres Beispiel zu der gleichen Konfiguration ist in Abbildung 4.8 zusammen mit dem Pfropfmuster zu sehen.

Bei den binären Bürsten kann die Dichte noch folgendermaßen normiert werden: Aus den Einzeldichten $\phi_{\mathcal{A}}$ und $\phi_{\mathcal{B}}$ der beiden Komponenten \mathcal{A} und \mathcal{B} wird die normierte Differenz

$$\phi^* = \frac{\phi_{\mathcal{A}} - \phi_{\mathcal{B}}}{\phi_{\mathcal{A}} + \phi_{\mathcal{B}}} \quad (4.1)$$

berechnet. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

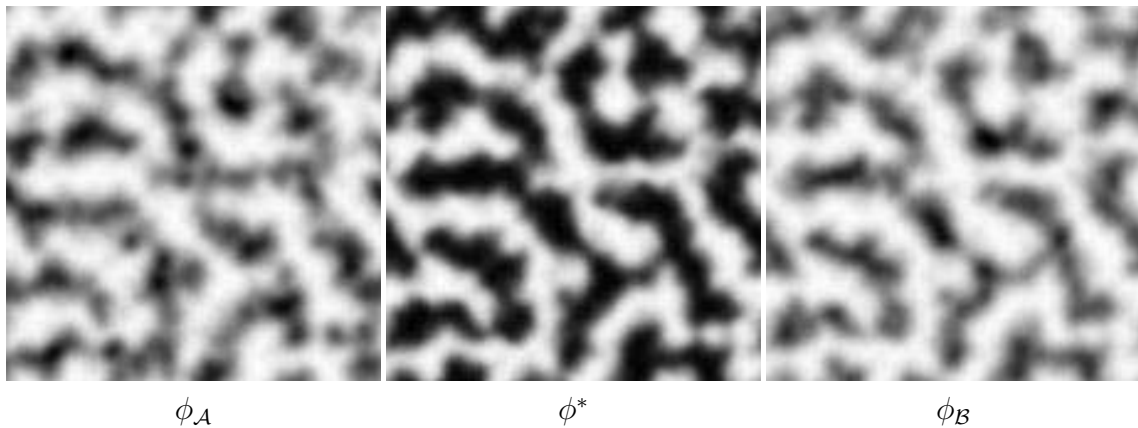


Abbildung 4.3: Komplette Bürste des Systems $(576/32/10/2.5/sq/0.5)$, links und rechts sind die beiden Einzeldichten $\phi_{\mathcal{A}}$ und $\phi_{\mathcal{B}}$ aufgetragen, dazwischen die normierte Differenz ϕ^* . Das Phasenbild ϕ^* ist größer in Abbildung 4.21 links dargestellt, dort kann man auch die Rasterung erkennen.

4 Auswertungsmethoden

In diesen Dichtebildern sind die Gebiete mit reiner \mathcal{A} -Phase weiß, mit reiner \mathcal{B} -Phase schwarz, die Grenzflächen werden grau. Dies bietet sich vor allem bei der Untersuchung der Strukturbildung an. Im Unterschied zu den einkomponentigen Bürsten in Abbildung 4.2 werden die Konfigurationen hier mit $b = 2\sigma_{LJ}$ verschmiert, um etwas glattere Phasengrenzen zu erzielen, insgesamt ist der Einfluss dieser Verschmierung aber gering.

In Abbildung 4.4 ist eine zunehmende Verschmierung eines Dichtebildes einer einkomponentigen Bürste dargestellt. Im Unterschied zu Abbildung 4.2 ist hier die Dichte der kompletten Bürste, also nicht nur einer dünnen Schicht, gezeigt. Auch hier fällt im ersten ungeglätteten Bild $b = 0\sigma_{LJ}$ die starke Rauhmigkeit auf: Selbst in den Clustern treten einzelne weiße Pixel auf.

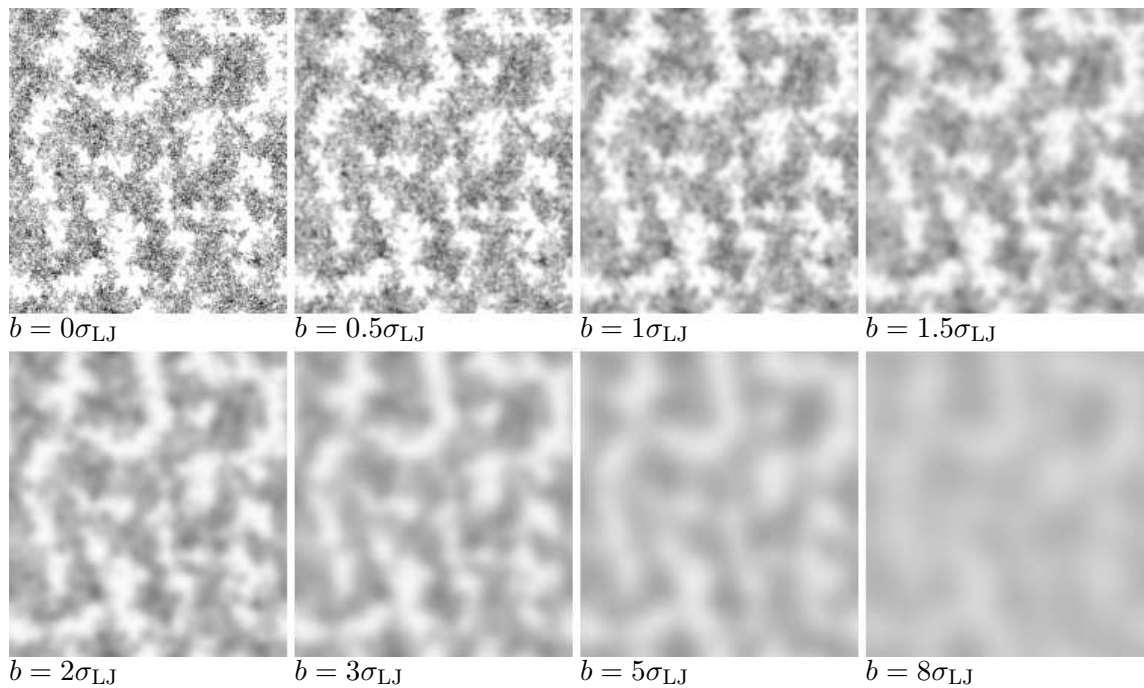


Abbildung 4.4: Beispiel für eine Glättung mit verschiedenen Schmierbreiten b der Konfiguration aus Abbildung 5.1b) des Systems $(616/32/15/1.5/hx)$. Die Helligkeit ist in allen Bildern vergleichbar, mit zunehmender Verschmierung nehmen die starken Schwarz-Weiß-Kontraste ab.

Bei zunehmender Verschmierung, solange sie kleiner bleibt als etwa $b = 2\sigma_{LJ}$, werden hauptsächlich die Cluster einheitlicher, da sich hier die starken Kontraste von nebeneinander liegenden Pixeln mit hoher und niedriger Dichte ausgleichen können. Bei größeren Schmierbreiten ab etwa $b = 2\sigma_{LJ}$ werden zunehmend die zusammenhängenden weißen Bereiche, die Leerstellen der Bürste, aufgefüllt. Dabei bleiben nur die langreichweitigen Fluktuationen übrig. Diese Reduzierung der kurzreichweitigen

Fluktuationen wird beispielsweise bei den Korrelationen in Abschnitt 4.1.2 ausgenutzt.

Wie sich die anfänglich rauhe Verteilung glättet und einen Peak bei der mittleren Dichte bildet, kann in den später in Abbildung 4.5 dargestellten Histogrammen beobachtet werden.

Mit den so erhaltenen Dichten können dann weitere Analysen vorgenommen werden. Zwei Analysemethoden werden in den nächsten beiden Abschnitten vorgestellt. Dies sind einmal **Histogramme** der Dichten und zum anderen **Korrelationen** zwischen den Dichten.

Weitere Analysen, die dann vorwiegend die Struktur der Bürsten aufklären sollen, arbeiten auch mit den Dichten, passen thematisch aber eher zur **Strukturbestimmung** in Abschnitt 4.2.

4.1.1 Histogramme

In den geglätteten Schichtbildern wie in Abbildung 4.4 lassen sich über Histogramme mehrere Parameter zur Strukturbeschreibung gewinnen. Diese Parameter sind erstens der Anteil der freien Flächen, auf denen kein Monomer vorkommt, an der Gesamtfläche, zweitens die mittlere Monomerdichte ρ in den Gebieten, in denen die Cluster sitzen, und drittens die Länge des Randes, der die Cluster begrenzt.

Die Bestimmbarkeit dieser Parameter ist jedoch von dem Ausmaß der Verschmierung abhängig: Die Verschmierung muss so weit gehen, dass die Monomere im Cluster miteinander verschmelzen, die Cluster aber noch nicht zu sehr in die leeren Gebiete zerfließen sind.

In Abbildung 4.5 sind Histogramme der Dichtebilder aus Abbildung 4.4 bei verschiedenen Verschmierungen b aufgetragen. Dieses System wurde hier als Beispiel gewählt, da die Konfiguration in Abbildung 4.1 für diese Untersuchung ungünstig ist, weil das im Folgenden beschriebene Verhalten nur schlecht zu sehen ist. Dies liegt an der wesentlich größeren freien Substratoberfläche, die einen sehr starken Peak bei $\rho = 0$ erzeugt.

Ohne Verschmierung ist das Histogramm sehr breit und der Peak bei $\rho = 0$ sehr hoch. Dies ist eine Folge der anfangs sehr rauhen Dichteverteilung, die auch in Abbildung 4.4 bei $b = 0$ sichtbar ist.

Das Histogramm ist sogar so breit, dass es in der Abbildung nicht vollständig dargestellt werden kann. Durch die Verschmierung werden diese starken Fluktuationen

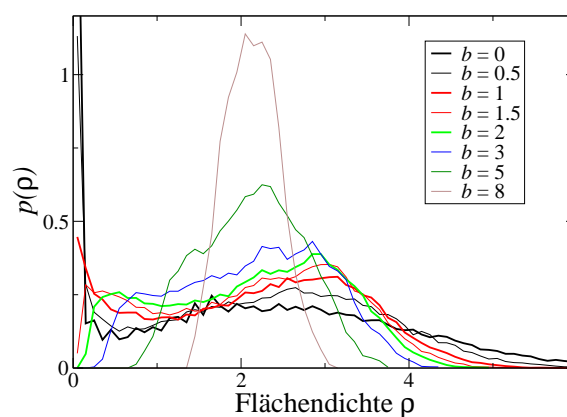


Abbildung 4.5: Histogramme der verschmierten Flächendichten aus Abbildung 4.4 des Systems (616/32/15/1.5/hx) bei verschiedenen Verschmierungen b

ausgeglichen. In den Histogrammen macht sich dies durch die anfänglich starke Abnahme des Peaks bei $\rho = 0$ und der Abnahme der Einträge bei sehr hohen Dichten bemerkbar: Diese Pixel mit hoher und niedriger Dichte in den Clustern gleichen sich aus und sammeln sich mit mittlerer Dichte in einem breiten Peak, was man schon deutlich bei $b = 1\sigma_{LJ}$ sehen kann.

Bei stärkeren Verschmierungen werden die Leerstellen zwischen den Clustern aufgefüllt, dadurch verschwindet der Peak bei $\rho = 0$, der andere Peak bei der mittleren Dichte im Cluster wandert nach links zu niedrigeren Dichten. Bei sehr hohen Verschmierungen ($b = 5$ oder $8\sigma_{LJ}$) vereinigen sich die beiden Peaks zu einem gemeinsamen Peak bei der mittleren Gesamtdichte der Bürste

$$\rho_M = \frac{\text{Anzahl der Monomere}}{\text{Gesamtfläche}} = \frac{N_{\text{poly}}N_{\text{mon}}}{N_{\text{poly}}\sigma^{-1}} = N_{\text{mon}}\sigma, \quad (4.2)$$

die hier $\rho_M = 32/15\sigma_{LJ}^{-2} = 2.13\sigma_{LJ}^{-2}$ beträgt.

Ein mittlerer Wert für die Breite der Verschmierung muss bei den weiteren Analysen verwendet werden. Da aber kein geeignetes „hartes“ Kriterium für eine Entscheidung existiert, ist die Wahl des Wertes etwas willkürlich. Auf jeden Fall zeigt das Histogramm $b = 1\sigma_{LJ}$ in Abbildung 4.5 sowohl einen Leerstellen-Peak als auch den Cluster-Peak, daher ist $b = 1\sigma_{LJ}$ eine gute Wahl.

Aus diesen Histogrammen kann dann auch bestimmt werden, ob eine Konfiguration in einen dichten Bulk und in eine reine Lösungsmittelphase (in der Simulation Vakuum) phasensepariert ist oder eine homogene Bürste bildet. Im ersten Fall bilden sich die Histogramme wie in Abbildung 4.5, im zweiten Fall bildet sich nur ein einzelner Peak bei der mittleren Dichte. Beispiele dafür finden sich auch in Abbildung 4.6, besonders bei den mittleren Pfropfdichten ist die bimodale Verteilung gut ausgeprägt, bei der höchsten Dichte $\sigma^{-1} = 7.5\sigma_{LJ}^{-2}$ liegt bei allen Temperaturen eine unimodale Kurve vor. Bei den mittleren Pfropfdichten zeigt sich bei Variation der Temperatur ein Übergang, der in Abschnitt 5.1.2 genauer untersucht wird.

Ein übliches Verfahren für solche Übergänge ist die Untersuchung von Kumulanten, beispielsweise die zweite Kumulante

$$C_{21} = \frac{\langle(\rho - \langle\rho\rangle)^2\rangle}{\langle|\rho - \langle\rho\rangle|\rangle^2}. \quad (4.3)$$

Für symmetrische Ordnungsparameter funktionieren diese Kumulantenuntersuchungen auch gut. Hier in den Histogrammen liegt jedoch eine sehr unsymmetrische Verteilung vor, was dazu führt, dass die Kumulanten nicht mehr eindeutig zwischen unimodaler und bimodaler Verteilung unterscheiden können.

Aus diesem Grund muss ein anderer Parameter gefunden werden, der zwischen den beiden Konfigurationen unterscheiden kann. Ein sehr einfacher Parameter bietet sich da an: der Prozentsatz der Fläche, die eine Dichte kleiner als einen bestimmten Wert

ρ_0 hat. Der Wert für ρ_0 muss dabei aber willkürlich auf einen guten Kompromiss zwischen zu kleinen und zu großen Dichten festgelegt werden. Zu klein darf dieser Wert nicht sein, da sonst die durch die Verschmierung aufgefüllten Leerstellen nicht berücksichtigt würden. Zu groß darf er allerdings auch nicht sein, da sonst zuviel als Leerstelle berechnet würde und auch in unimodalen Verteilungen Gebiete mit niedriger Dichte als Leerstellen gezählt würden.

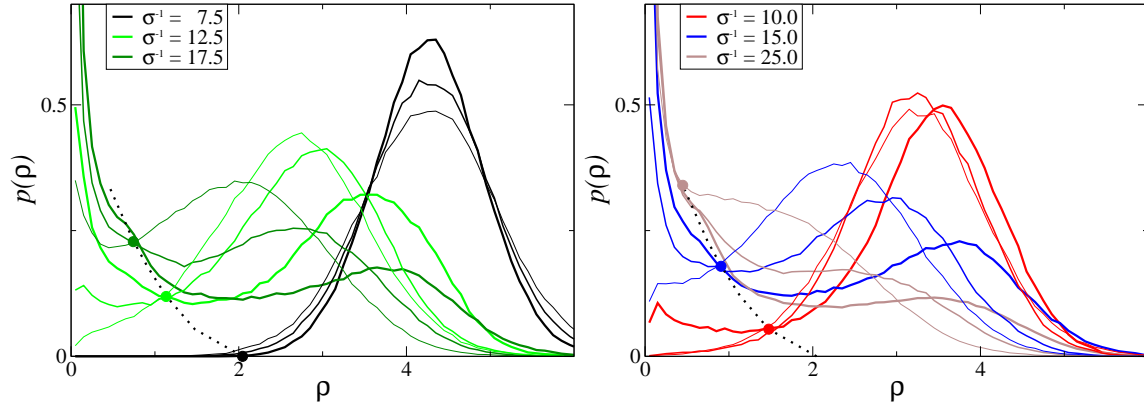


Abbildung 4.6: Histogramme der in Abbildung 5.6 gezeigten Systeme bei den Temperaturen $T = 1.2\epsilon/k_B$ als fette Linie, $T = 1.5\epsilon/k_B$ als mittelstarke Linie und $T = 1.8\epsilon/k_B$ als dünne Linie bei verschiedenen Pfropfdichten. Die Verbindungslinie der Schnittpunkte ist gepunktet, die Schnittpunkte selbst sind als fette Punkte eingezeichnet. Diese Schnittstellen liegen bei $\rho_0 = 2.05, 1.48, 1.13, 0.91, 0.74$ und 0.45 .

In Abbildung 4.6 bietet sich jedoch eine Dichte für ρ_0 an: Interessanterweise scheint es bei jedem der abgebildeten Systeme eine Dichte zu geben, bei der sich alle Histogramme unabhängig von der Temperatur schneiden. Ein Grund für dieses eigenartige Verhalten ist jedoch nicht bekannt.

Diese Schnittpunkte konnten für die vier mittleren Pfropfdichten bestimmt werden. In der Auftragung ρ_0 gegen σ in Abbildung 4.7 ergibt sich dabei eine Gerade, sodass die beiden nicht erkennbaren Schnittstellen der beiden äußeren Pfropfdichten extrapoliert werden konnten. Diese Schnittpunkte sind als fette Punkte in beiden Auftragungen in Abbildung 4.6 eingetragen worden, indem die Schnittstellen aus dem Fit und die Schnitthöhen abgeschätzt wurden.

Durch Integration der Histogrammkurve bis zu ρ_0 kann damit der Flächenanteil der freien Fläche (oder zumindest eine sehr ähnliche Größe) bestimmt werden.

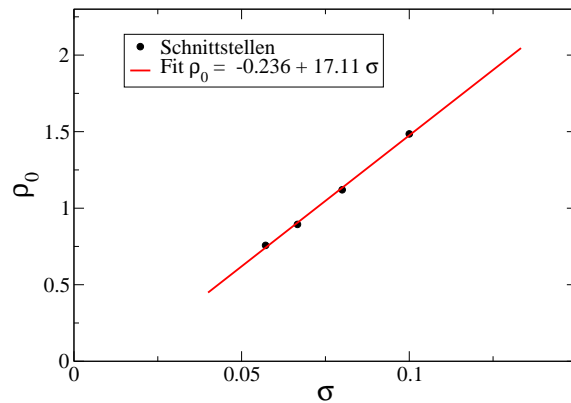


Abbildung 4.7: Schnittstellen der mittleren Pfropfdichten σ aus Abbildung 4.6 mit einer Geraden angefitet zur Extrapolation der Schnittstellen der anderen Pfropfdichten.

4.1.2 Korrelationen

Wie sich in Abschnitt 5.1.3 herausstellen wird, bilden sich die Polymercluster bevorzugt an Stellen mit hoher Ppropfdichte. Um dies zu quantifizieren, bieten sich **Korrelationskoeffizienten** als Maß für diese Abhängigkeit an.

Eine Untersuchung zur Bestimmung der Relaxationsgeschwindigkeit der Bürste ist die Messung von **Autokorrelationsfunktionen**. Diese können aus den Korrelationen berechnet werden, weisen aber leichte Abweichungen zu den normalerweise benutzten Autokorrelationsfunktionen auf.

Korrelationskoeffizient

Der Korrelationskoeffizient r ist folgendermaßen definiert: Gegeben ist eine Reihe von Wertepaaren x_i und y_i . Dann ist

$$r(x, y) = \frac{\langle (x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \rangle}{\sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \langle (y - \langle y \rangle)^2 \rangle}} = \frac{\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle}{\sqrt{(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)(\langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2)}}. \quad (4.4)$$

Die Interpretation des Wertes von r ist nicht ganz so einfach. Falls $r^2 = 1$ ist, liegt ein perfekter linearer Zusammenhang der Daten x und y vor. Bei Werten etwas kleiner als 1 liegt noch ein linearer Zusammenhang mit mehr oder weniger starken Abweichungen vor. Bei $r \approx 0$ liegt keine lineare Abhängigkeit mehr vor, dies heißt jedoch nicht, dass x und y unabhängig voneinander sind. Eine Unabhängigkeit liegt nur dann vor, wenn $r = 0$ und die x und y einer zweidimensionalen Normalverteilung genügen.

Wenn eine der beiden Größen sehr rauh ist (stark fluktuiert) und damit eine große Schwankung $S = (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)^{1/2}$ besitzt, sinkt der Korrelationskoeffizient gemäß $r \propto S^{-1}$.

Verfahren

Das Verfahren zur Bestimmung des Korrelationskoeffizienten besteht aus drei Schritten: Schichterzeugung, Glättung und Berechnung des Korrelationskoeffizienten.

Bei der **Schichterzeugung** werden die Schichten wie in Abschnitt 4.1 beschrieben aus der Bürstenkonfiguration K beziehungsweise aus dem Ppropfmuster P erzeugt. Für das Ppropfmuster wird die Anfangskonfiguration verwendet, bei der noch alle Polymere senkrecht zum Substrat abstehen.

Als Auflösung bei der Schichterzeugung wurde $a = 0.5\sigma_{LJ}$ gewählt.

Dabei sind verschiedenste Schichten möglich, meistens wurde eine Schicht zwischen $2.5\sigma_{LJ}$ und $3.5\sigma_{LJ}$ Abstand zum Substrat oder eine Schicht verwendet, die dick genug war, alle Monomere zu enthalten.

Die dünnen Schicht ermöglichen es, die Leerstellen von den dichten Bereichen unterscheiden zu können. Die untere Grenze liegt dabei so hoch, dass die Monomere nahe der Pfropfstelle nicht mehr in die Schicht gelangen, was die dünn besetzten Bereiche leerer macht; die obere Grenze liegt dabei niedrig genug, dass der gesamte Clusterbereich eine etwa gleichmäßige Dichte erhält. Die dicke Schicht dagegen enthält alle Monomere, wodurch die leeren Stellen nicht so betont werden und auch im Cluster verschiedene Dichten durch unterschiedliche Clusterhöhen entstehen.

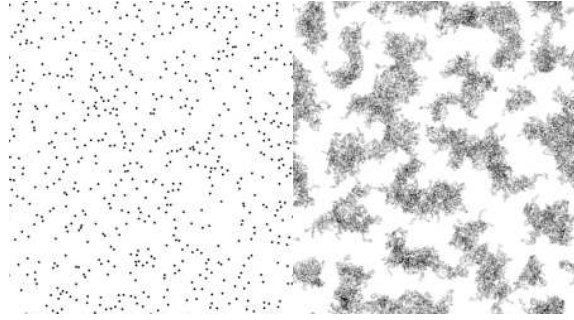


Abbildung 4.8: Pfropfmuster (links) und Bürstenkonfiguration (rechts) des Systems (616/32/22.5/1.5/1).

Die **Glättung** der erhaltenen Schichten ist notwendig, damit die Berechnung des Korrelationskoeffizienten sinnvoll möglich ist und dieser nicht durch starke Fluktuation zu klein wird.

Dies ist vor allem für das Pfropfmuster wichtig, das sehr ungleichmäßig ist, da es wenige scharfe Spitzen aufweist und daher von der Form nicht zu der Konfiguration passt. Mit dem Ausdruck „passend“ ist hier gemeint, dass zwei Dichteverläufe eine große Korrelation zeigen. Die verschmierten Pfropfstellen dagegen bilden eine sanfter gewellte Landschaft, die dadurch besser zu den Bürstenkonfigurationen passt.

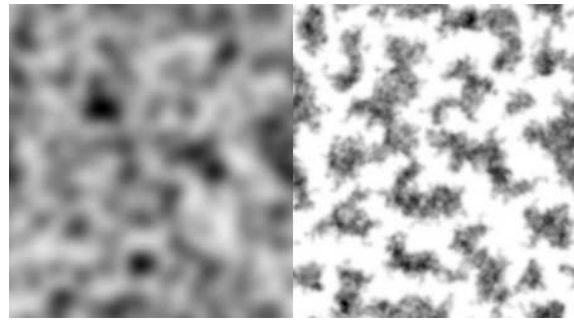


Abbildung 4.9: Mit $b_P = 5\sigma_{LJ}$ beziehungsweise $b_K = 1\sigma_{LJ}$ geglättete Bilder aus Abbildung 4.8, später werden die beiden Bilder mit P_1 und K_1 bezeichnet.

Als Schmierbreite für die Konfiguration wurde der Wert $b_K = 1\sigma_{LJ}$ benutzt, für die Pfropfpunkte der Wert $b_P = 5\sigma_{LJ}$. Welchen Einfluss die Wahl dieser Parameter auf den Korrelationskoeffizient hat, wird im nächsten Abschnitt genauer besprochen. In Abbildung 4.10 ist beispielsweise zu sehen, dass die Korrelation sehr gering ($r \approx 0.1$) ist, wenn das Pfropfmuster nicht ($b_P = 0\sigma_{LJ}$) verschmiert wird.

Die eigentliche **Berechnung des Korrelationskoeffizienten** ist nun einfach:

Eine Schleife läuft durch alle Pixel x_i des einen Bildes durch und trägt den Wert des Pixel zusammen mit dem des entsprechenden Pixels y_i des anderen Bildes in die Korrelationsfunktion ein. Daher müssen beide Bilder die gleiche Größe haben.

$$0.695$$

Ergebnis: Korrelation zwischen den Bildern aus Abbildung 4.9.

Wahl der Schmierbreite

In Abbildung 4.10 ist aufgetragen, wie sich der Korrelationskoeffizient r verändert, wenn die beiden Konfigurationen unterschiedlich stark verschmiert werden. Dabei wird der Korrelationskoeffizient als Farbwert gegen die beiden Schmierbreiten b_P und b_K aufgetragen.

Bei unverschmiertem Pfropfmuster gibt es wegen dessen Rauigkeit nur eine sehr geringe Korrelation. Die Korrelation steigt, wenn das Pfropfmuster soweit verschliffen wurde, dass die Größe der entstandenen verschmierten Pfropfpunkte der Clustergröße in der Bürstenkonfiguration entspricht. Dies ist bei etwa $b_P = 5\sigma_{LJ}$ der Fall, ein Wert, der dem typischen Abstand vom Pfropfpunkt zu dem auf die Substratebene projizierten Kettenende entspricht (Anteil des End-zu-End-Abstandes in der Substratebene).

Bei der Bürstenkonfiguration ist das Verschmieren nicht mehr ganz so wichtig, da schon die Konfiguration durch die vielen an unterschiedlichen Stellen sitzenden Monomere nicht mehr so rau ist. Die noch vorhandenen Rauigkeiten werden fast vollständig bei einer Verschmierung um etwa $b_K = 1\sigma_{LJ}$ beseitigt, wie sich an dem etwas stärkeren ersten Anstieg von r mit wachsendem b_K erkennen lässt.

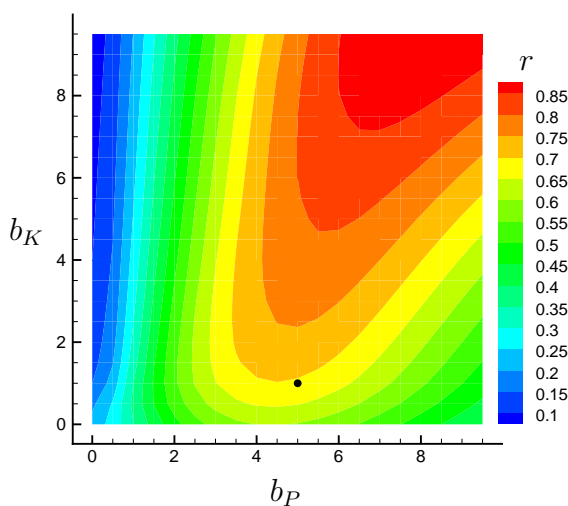


Abbildung 4.10: Einfluss der Schmierbreiten b_P und b_K auf den Korrelationskoeffizient bei den Bildern aus 4.8, der schwarze Punkt bezeichnet die gewählten Parameter $b_P = 5$ und $b_K = 1$.

Wenn beide Konfigurationen stärker verschmiert werden, steigt der Korrelationskoeffizient hier immer weiter an. Dies lässt sich so interpretieren, dass beim Verschmieren die kurzreichweitigen Fluktuationen immer mehr verschwinden und nur die langreichweitigen Fluktuationen übrigbleiben. Gerade diese langreichweitigen Fluktuationen aber bilden die Struktur, die beiden Konfigurationen gemeinsam ist.

Als sinnvolle Parameter für die Schmierbreiten bieten sich für die folgenden Auswertungen die Werte $b_P = 5\sigma_{LJ}$ und $b_K = 1\sigma_{LJ}$ an. b_P entspricht damit etwa der mittleren Kettenausdehnung und b_K der kleinsten Längenskala. Diese beiden Werte sind in der Abbildung oben als schwarzer Punkt eingetragen.

Test der Aussagekraft

Zwei weitere Konfigurationen eines ähnlichen Systems dienen hier zum Testen, ob die Korrelationsanalyse Sinn macht. Ähnlich heißt dabei, dass die Systemparameter $(616/32/22.5/1.5/d)$ alle bis auf d gleich bleiben. Der Mindestpfropfabstand d ist

in den drei Systemen 1, 2 oder $3\sigma_{LJ}$, die Systeme werden zur Unterscheidung als P_d mit $d = 1, 2, 3$ für das Pfropfmuster und analog als K_d für die Bürstenkonfiguration bezeichnet.

Eine der beiden weiteren Konfigurationen ist nebenan zum Vergleich mit der ersten Konfiguration in Abbildung 4.9 gezeigt. Die Korrelationskoeffizienten zwischen den drei Systemen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nur bei den Korrelationen im gleichen System (gleicher Index) gibt es einen hohen Wert über 0.65, ansonsten ergibt sich ein sehr kleiner Wert von 0.12 oder weniger. Dies heißt, dass der Korrelationskoeffizient richtig anzeigt, ob zwei Konfigurationen ähnlich sind.

Auch die Pfropfmuster und die Bürstenkonfigurationen untereinander zeigen keine Korrelationen, wie in der Tabelle abzulesen ist. Auch hier trifft die Erwartung zu, dass beide unkorreliert sind.

Der Korrelationskoeffizient ist also in der Lage anzuzeigen, ob zwei Konfigurationen ähnliche Struktur haben oder inwieweit sich die Bürstenstruktur nach den Pfropfpunkten richtet.

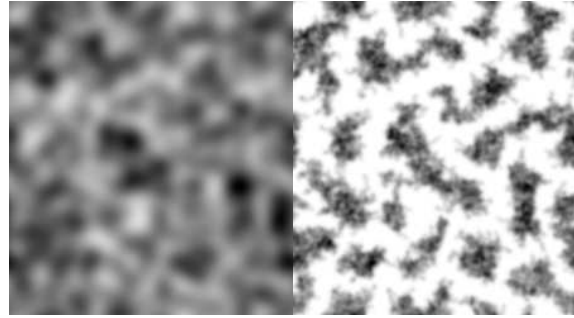


Abbildung 4.11: gebläutes Pfropfmuster P_2 (links) beziehungsweise Bürstenkonfiguration K_2 (rechts) des Systems $(616/32/22.5/1.5/2)$.

	K_1	K_2	K_3	ij	P_iP_j	K_iK_j
P_1	0.695	0.101	0.115	12	0.047	0.024
P_2	0.006	0.655	-0.02	13	0.106	0.101
P_3	0.116	0.055	0.660	23	0.071	0.017

Tabelle 4.1: Korrelationen zwischen den drei Konfigurationen und Pfropfungen.

Autokorrelationen

Eine Autokorrelationsfunktion ist normalerweise definiert als

$$a(\tau) = \frac{\langle x(t)x(t+\tau) \rangle_t - \langle x(t) \rangle_t \langle x(t+\tau) \rangle_t}{\langle x(t)^2 \rangle_t - \langle x(t) \rangle_t^2}. \quad (4.5)$$

Aus den einfachen Korrelationsfunktionen r in Gleichung 4.4 kann die Autokorrelation

$$R(\tau) = \langle r(\phi(t), \phi(t+\tau)) \rangle_t \quad (4.6)$$

gebildet werden. Einsetzen der Korrelationsfunktion aus Gleichung 4.4 liefert

$$R(\tau) = \left\langle \frac{\langle \phi(t)\phi(t+\tau) \rangle - \langle \phi(t) \rangle \langle \phi(t+\tau) \rangle}{\sqrt{(\langle \phi(t)^2 \rangle - \langle \phi(t) \rangle^2)(\langle \phi(t+\tau)^2 \rangle - \langle \phi(t+\tau) \rangle^2)}} \right\rangle_t. \quad (4.7)$$

Dies entspricht in etwa der normalen Autokorrelationsfunktion 4.5, mit dem Problem, dass die Mittelungen $\langle \rangle_t$ über die Zeit und die Mittelungen $\langle \rangle$ über die Pixel in

den Konfigurationsbildern nicht vertauschen und der Zusammenhang nichtlinear ist.

Dennoch entsprechen die Auftragungen von $r(t)$ gegen die Zeit exponentiellen Zerfällen, wie es auch die Autokorrelationsfunktion tun sollte. In Abbildung 3.11 ist eine Zeitreihe des Systems (576/32/10/2.5/sq/0.5) zu sehen. Die dazugehörige Korrelationsfunktion ist in Abbildung 3.12 gezeigt. Ein weiteres Beispiel ist in Abbildung 5.30 für mehrere Temperaturen zu sehen. In diesen logarithmischen Auftragungen ist eine Gerade zu sehen, es liegt also ein exponentieller Zusammenhang vor.

Allerdings sieht man in dieser Auftragung nur den dominierenden Beitrag zum Zerfall. Die Zerfälle bestehen jedoch nicht nur aus einem einzigen Zerfallsprozess der Form $z(t) = z_0 \exp\{-t/\tau\}$, sondern aus einer Überlagerung mehrerer Zerfälle. Dies ist nicht verwunderlich: Sehr lokale Fluktuationen auf einer Längenskala bis zu $2\sigma_{LJ}$ werden schnell relaxiert, sorgen also in der Autokorrelationsfunktion für einen schnellen anfänglichen Zerfall. Diesem schließt sich ein langsamerer Prozess an, bei dem die großen Cluster verlagert und umgeordnet werden. Durch die Verschmierung werden die kurzreichweitigen Fluktuationen geglättet, wodurch diese weniger zur Autokorrelationsfunktion beitragen.

Eine Erweiterung um einen weiteren Zerfallsprozess wäre $z(t) = a \exp\{-t/\tau_1\} + (1 - a) \exp\{-t/\tau_2\}$. Diese Funktion lässt sich jedoch immer noch schlecht an die gemessenen Daten anfitten, da noch ein schneller Zerfall innerhalb der ersten 500 Monte-Carlo-Schritte stattfindet. Erst mit drei Zerfallsprozessen gelingt ein akzeptabler Fit, der allerdings numerisch instabil ist.

Ein weiteres Problem ist, dass die Autokorrelationsfunktion gar nicht auf Null zerfallen kann, da zumindest die Pflopfmonomere immer an ihrem Platz bleiben müssen und daher einen nichtzerfallenden Beitrag zur Autokorrelationsfunktion liefern. Dies ist auch in der Abbildung 5.30 an beiden Kurven bei hohen Temperaturen zu sehen.

Daher wurde letztendlich die Funktion

$$z(t) = a_1 \exp\{-t/\tau_1\} + a_2 \exp\{-t/\tau_2\} + a_3$$

angefittet, damit steckt der schnelle erste Abfall in dem zur Normierung nötigen Anteil $1 - a_1 - a_2 - a_3$.

Ein weiterer Unterschied zu den sonst üblichen Autokorrelationsfunktionen ist, dass diese Autokorrelationsfunktion hier schon aus einer kurzen Zeitreihe berechnet werden kann und eine glatte Kurve über etwa zwei Dekaden liefert. Normalerweise gibt es bei so wenig Datenpunkten noch starke Abweichungen von der idealen Autokorrelationsfunktion, beispielsweise Überschwinger in den negativen Bereich.

Bei der Unterdrückung dieses unerwünschten Verhaltens hilft bei den Autokorrelationsfunktionen der Umstand, dass die Korrelationskoeffizienten $r(\phi(t), \phi(t + \tau))$ schon einzeln über alle Pixel (hier $152 \cdot 152 = 23104$) der Konfiguration gemittelt wurden und einen entsprechend glatten Verlauf zeigen.

4.2 Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Struktur hauptsächlich der binären Bürsten werden die hier vorgestellten Verfahren benutzt. Standard zur Strukturbestimmung sind die **Paarkorrelationsfunktion** und der **Strukturfaktor**, die hier jedoch auf die Untersuchung quasi-zweidimensionaler Systeme angepasst werden. Ein bisher wenig bekanntes Verfahren zur Strukturbeschreibung sind die **Minkowski-Maße**. Zu vertikalen Strukturuntersuchung bieten sich die **Dichteprofile** an.

4.2.1 Paarkorrelationsfunktion

Die Paarkorrelationsfunktion ist üblicherweise definiert als

$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N(N-1)} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \right\rangle. \quad (4.8)$$

Bei Isotropie kann der Winkelanteil herausintegriert werden, man erhält in drei Dimensionen den üblichen Ausdruck

$$g_3(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N(N-1)} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(r - r_{3,ij}) \right\rangle \quad (4.9)$$

mit dem dreidimensionalen Abstand $r_{3,ij}$. Hier liegt mit den Bürsten ein eher zweidimensionales System vor, daher ist auch die zweidimensionale Paarkorrelationsfunktion interessanter, sie ergibt sich analog zu

$$g(r) = \frac{V}{2\pi r N(N-1)} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (4.10)$$

mit dem zweidimensionalen Abstand r_{ij} . Da diese Paarkorrelationsfunktion dann sinnvollerweise auch nur in einer Schicht berechnet wird, sollten die einzelnen Beiträge der Partikel zur Paarkorrelationsfunktion je nach ihrem Beitrag zur Schicht gewichtet werden. Dies kann mit einer Masse m_i erreicht werden, die angibt, mit welchem Bruchteil das Partikel zur Schicht beiträgt, ein vollständiger Beitrag entspräche dann $m_i = 1$. Damit wird die Paarkorrelationsfunktion zu

$$g(r) = \frac{V}{2\pi r M^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N m_i m_j \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (4.11)$$

mit der Gesamtmasse $M = \sum_{i=1}^N m_i$ zur Normierung anstelle der üblichen Gesamtpartikelzahl N .

Eine kleine Änderung musste noch vorgenommen werden, da ein zu $N - 1$ analoger Ausdruck in den Massen nicht existiert, dieser Teil wurde durch die Gesamtmasse

M ersetzt. Dies ist dann ein kleiner Fehler in der Normierung, der jedoch bei den hohen Partikelanzahlen vernachlässigbar wird (zum Beispiel ist bei der Konfiguration in Abbildung 4.12 die Partikelzahl $N = 19712$ beziehungsweise 7890 in der Schicht).

In der Paarkorrelationsfunktion lassen sich bei kleinem r zunächst zwei hohe Peaks bei etwa $r = 0.95\sigma_{LJ}$ und $r = 1.9\sigma_{LJ}$ erkennen, sie entstehen durch Korrelationen der einzelnen Monomere in den dichtgepackten Clustern.

Bei den üblichen dreidimensionalen $g(r)$ gibt es ein Korrelationsloch an der Stelle $r = 0\sigma_{LJ}$, da die Monomere einen Mindestabstand voneinander haben müssen.

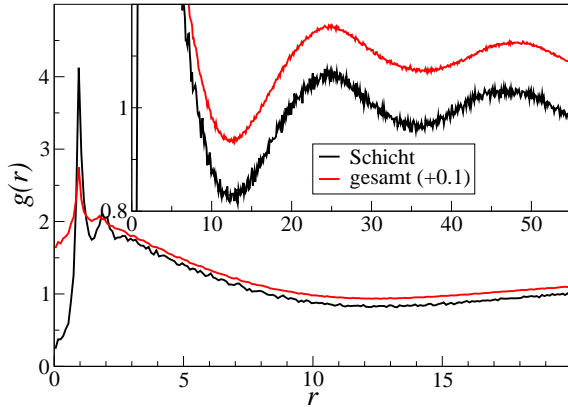


Abbildung 4.12: Paarkorrelationsfunktionen im System (616/32/22.5/1.5/1) aus Abbildung 4.1links für eine Schicht der Dicke $1\sigma_{LJ}$ in Höhe $2.5 - 3.5\sigma_{LJ}$ wie in Abbildung 4.2 sowie für die gesamte Konfiguration zur besseren Sichtbarkeit um 0.1 nach oben verschoben.

Bei der zweidimensionalen Paarkorrelationsfunktion ist das jedoch anders, da hier Partikel mit unterschiedlichen z -Koordinaten, aber gleichen x - und y -Koordinaten vorliegen können, die dann den zweidimensionalen Abstand 0 haben. Dieser Effekt tritt bei der Schicht-Paarkorrelationsfunktion nicht so stark auf, da in einer dünnen Schicht weniger Monomere übereinander liegen können.

Interessanter sind dann die Korrelationen auf größeren Längenskalen, hier korrelieren nicht mehr die einzelnen Monomere, sondern die kompletten Cluster miteinander. Am Minimum bei $r \approx 12.5\sigma_{LJ}$ lässt sich der mittlere Radius eines Clusters ablesen. Das Maximum bei

$r \approx 25\sigma_{LJ}$ liefert eine Information über den Abstand zweier Cluster.

Ein Nachteil ist, dass nur ein mittlerer Radius bestimmt werden kann, und die Verteilung der Clusterdicken unbekannt bleibt.

4.2.2 Strukturfaktor

Wie die Paarkorrelationsfunktion ist der Strukturfaktor ebenfalls ein Maß, welches nur auf Zwei-Teilchen-Korrelationen empfindlich ist. Die enge Verbindung mit der Paarkorrelationsfunktion wird daran ersichtlich, dass beide (abgesehen von Vorfaktoren) durch Fourier-Transformationen auseinander hervorgehen.

Der Strukturfaktor ist definiert als

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp \{iq(r_j - r_k)\} \right\rangle . \quad (4.12)$$

Eine Auftrennung der Exponentialfunktion und eine Auswertung der Summen liefert dann

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \exp \{iqr_j\} \right|^2 \right\rangle, \quad (4.13)$$

wobei ein δ -Peak bei $q = 0$ weggelassen wurde. Die Anzahl der streuenden Partikel ist hier $N = N_{\text{poly}}N_{\text{mon}}$.

Bedeutung für das Experiment

Der Strukturfaktor hat für den Vergleich von Simulation und Experiment eine große Bedeutung, da er experimentell zugänglich ist. In Streuexperimenten ist die gestreute Intensität proportional zum Strukturfaktor, sodass dieser gemessen werden kann. Für die Strukturuntersuchung an Polymeren wird meist die Neutronenstreuung benutzt. Bei der Verwendung der Röntgenstreuung ist es schwierig, leichte Atomkerne zu detektieren, da das Streuvermögen mit der Kernladung Z quadratisch ansteigt. Bei den leichten Atomkernen Wasserstoff und Kohlenstoff, aus denen die Polymere bestehen, ist das Streuvermögen sehr gering. Daher wird zum Beispiel Zucker verwendet, um in anderen zu stark streuenden Proben die Streudichte zu verringern.

Die Neutronen werden dagegen auch von leichten Atomkernen ähnlich stark gestreut wie von den schwereren. Ein interessanter Effekt ist, dass die einzelnen Nuklide ein sehr unterschiedliches Streuvermögen haben. So ist beispielsweise die Streulänge $b_{\text{H}} = -37.8\text{fm}$ für Wasserstoff, für Deuterium dagegen $b_{\text{D}} = 62.1\text{fm}$. Die Streulänge ergibt sich eigentlich aus dem Formfaktor der Streuung an den Kernen. Da aber die Energie der Neutronen sehr gering beziehungsweise die Wellenlänge der Neutronen groß ist gegenüber den Abmessungen der Atomkerne, lässt sich der Formfaktor des Kerns durch b^2 nähern. Eine negative Streulänge bedeutet ein attraktives Potential, eine positive Streulänge dagegen ein repulsives Potential zwischen Neutron und Kern.

Für die Neutronenstreuung ergibt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt zu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{\langle I_s(\mathbf{q}) \rangle}{I_0} R^2 = b^2 N S(\mathbf{q}) \quad (4.14)$$

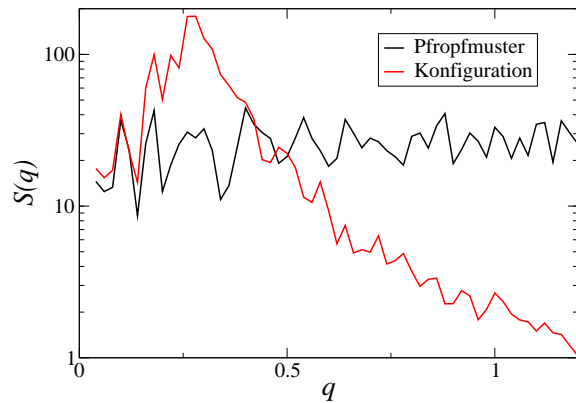


Abbildung 4.13: Strukturfaktor des Pfropfmusters beziehungsweise der Bürstenkonfiguration des Systems (616/32/22.5/15/1) aus Abbildung 4.8, bei großem q entsteht die Verunschärfung durch die fehlende Mittelung über mehrere Konfigurationen, bei kleinem q zeigt sich die Korrelation zwischen Pfropfung und Bürste im gleichen Verlauf von $S(q)$.

4 Auswertungsmethoden

mit der vom Detektor gemessenen Intensität $\langle I_S(\mathbf{q}) \rangle$, der einfallenden Intensität I_0 und dem Abstand des Detektors von der Probe R .

Bei diesem Ausdruck ist b für alle Partikel gleich. Im Allgemeinen sind die b_i für die verschiedenen Partikel unterschiedlich. Es macht dann Sinn, die Streulängen im Strukturfaktor zu berücksichtigen und ihn nicht als Formfaktor abzutrennen. Damit wird

$$\begin{aligned} S(q) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j b_k \exp \{iq(r_j - r_k)\} \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N b_j \exp \{iqr_j\} \right|^2 \right\rangle, \end{aligned} \quad (4.15)$$

und im Fall von zwei b_i

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \left| b_A \sum_{j=1}^{N_A} \exp \{iqr_{A,j}\} + b_B \sum_{j=1}^{N_B} \exp \{iqr_{B,j}\} \right|^2 \right\rangle. \quad (4.16)$$

Variation der Streulänge

Eine interessante Anwendung der unterschiedlichen Streulängen ist das Kontrastverfahren, bei dem zum Beispiel das Lösungsmittel teilweise deuteriert wird. Dies bedeutet, dass die Protonen gegen Deuteronen ausgetauscht werden, was die chemischen Eigenschaften weitgehend beibehält, aber die Streulängendichte verändert. Ein Stoff mit der gleichen Streulängendichte wird in diesem Lösungsmittel dann unsichtbar. Bei Polymermischungen kann so die eine Komponente versteckt werden und der Strukturfaktor der anderen Komponente gemessen werden.

Numerisch ist dies alles viel einfacher, hier können die Streulängen beliebig angepasst werden, und es existiert auch kein Untergrundsignal wie im Experiment. Zur Berechnung wird der Strukturfaktor noch einmal umgeschrieben in

$$\begin{aligned} S(q) &= \frac{1}{N} \left\langle \left| b_A \sum_{j=1}^{N_A} \exp \{iqr_{A,j}\} + b_B \sum_{j=1}^{N_B} \exp \{iqr_{B,j}\} \right|^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \left(b_A \sum_{j=1}^{N_A} \cos \{qr_{A,j}\} + b_B \sum_{j=1}^{N_B} \cos \{qr_{B,j}\} \right)^2 \right\rangle + \\ &\quad \frac{1}{N} \left\langle \left(b_A \sum_{j=1}^{N_A} \sin \{qr_{A,j}\} + b_B \sum_{j=1}^{N_B} \sin \{qr_{B,j}\} \right)^2 \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.17)$$

In Abbildung 4.14 sind einige Strukturfaktoren gezeigt, die sich aus einer Variation der Streulängen ergeben. Die Streulängen (1,-1) ergeben dabei einen idealen Kontrast zwischen beiden Komponenten, der Peak bei $q \approx 0.4$ ist am stärksten ausgeprägt. Dies entspricht einer Strukturbreite in den Konfigurationen von $r = 2\pi/q \approx 16\sigma_{LJ}$. Mit den Streulängen (1,0) erhält man den reinen Strukturfaktor der Komponente A. Am anderen Ende der Skala steht die Paarung (1,1), die keinen Unterschied zwischen beiden Komponenten sieht, daher ist der Peak hier verschwunden. Stattdessen bildet sich ein leichter Buckel bei dem doppelten Wellenvektor $q \approx 0.8$, also der halben Strukturbreite. Dies entsteht durch eine Erniedrigung der Dichte der Bürste in den Grenzflächen zwischen beiden Komponenten.

Bei großen Wellenvektoren entstehen bei $q = 2\pi/\sqrt{20} \approx 1.4$ und $q = 2\pi/\sqrt{10} \approx 2.0$ zwei scharfe Bragg-Peaks durch die regelmäßige Pfropfung mit dem Schachbrettmuster. Der Peak bei $q = 2\pi/\sqrt{10}$ entsteht durch die minimalen Abstände der Pfropfpunkte $\sqrt{10}\sigma_{LJ}$. Dieser Abstand ist dann sichtbar, wenn zwischen den Typen kein Unterschied gemacht wird ($b_B = b_A = 1$). Der Abstand wird bei $b_B = -b_A = -1$ nicht gesehen, da er durch die Mischterme in Gleichung 4.17 ausgelöscht wird. Stattdessen wird der größere Abstand $\sqrt{2}\sqrt{10}\sigma_{LJ}$ mit dem ersten Peak erkannt. Dieser Abstand ist der kleinste Abstand zu einem Pfropfpunkt der gleichen Komponente. Im Experiment sind die genannten Spezialfälle $b_B = 1, b_B = -1$ nicht direkt beobachtbar, stattdessen sieht man eine komplizierte Überlagerung. Einige solcher Überlagerungen sind in die Abbildung eingezeichnet. Man erkennt, dass diese Mischungen keine linearen Überlagerungen der Extremfälle sind.

Der Strukturfaktor mit $b_A = 1, b_B = -1$ wird im Folgenden S_{AB} genannt. Der Zusammenhang zwischen diesem S_{AB} und den Einzelstrukturfaktoren S_A und S_B und dem Gesamtstrukturfaktor S_{ges} mit $b_A = b_B = 1$ kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 S &= (N_A + N_B) S_{AB} + (N_A + N_B) S_{\text{ges}} \\
 &= \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N_A} \exp\{iqr_{A,j}\} - \sum_{j=1}^{N_B} \exp\{iqr_{B,j}\} \right|^2 \right\rangle \\
 &+ \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N_A} \exp\{iqr_{A,j}\} + \sum_{j=1}^{N_B} \exp\{iqr_{B,j}\} \right|^2 \right\rangle
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

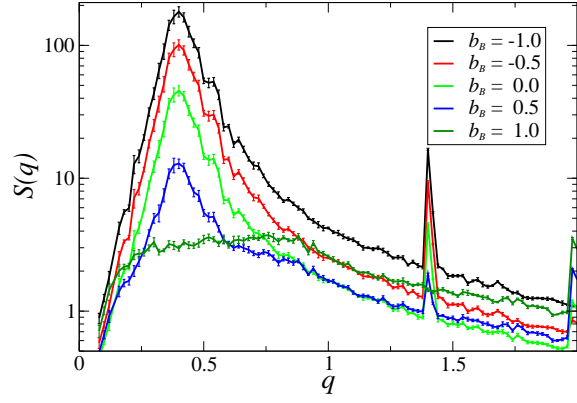


Abbildung 4.14: Gemittelte Strukturfaktoren der binären Bürsten aus Abbildung 5.29 des Systems (576/32/10/2.5/sq/0.5). Die Streulängen sind jeweils $b_A = 1, b_B$ wie angegeben.

Auftrennung der Summen liefert dann

$$\begin{aligned}
 S &= \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N_A} \exp \{iqr_{A,j}\} \right|^2 \right\rangle - 2 \left\langle \Re \left\{ \sum_{j=1}^{N_A} \exp \{iqr_{A,j}\} \sum_{j=1}^{N_B} \exp \{-iqr_{B,j}\} \right\} \right\rangle \\
 &\quad + \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N_B} \exp \{iqr_{B,j}\} \right|^2 \right\rangle \\
 &+ \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N_A} \exp \{iqr_{A,j}\} \right|^2 \right\rangle + 2 \left\langle \Re \left\{ \sum_{j=1}^{N_A} \exp \{iqr_{A,j}\} \sum_{j=1}^{N_B} \exp \{-iqr_{B,j}\} \right\} \right\rangle \\
 &\quad + \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N_B} \exp \{iqr_{B,j}\} \right|^2 \right\rangle \\
 &= 2N_A S_A + 2N_B S_B ,
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

also umgestellt

$$S_{AB} = \frac{2N_A}{N_A + N_B} S_A + \frac{2N_B}{N_A + N_B} S_B - S_{\text{ges}} . \tag{4.20}$$

Der Strukturfaktor S_{AB} ergibt sich als die Summe der Einzelstrukturfaktoren ohne den Strukturfaktor der Dichtefluktuationen. Damit reagiert dieser Strukturfaktor besonders sensibel auf die Strukturbildung der beiden Phasen \mathcal{A} und \mathcal{B} .

Erweiterung des Strukturfaktors zur Untersuchung dünner Schichten

Eine Erweiterung des üblichen Strukturfaktors ermöglicht die Berechnung des Strukturfaktors in einer einzelnen Schicht. In dieser Schicht darf dann nur der Anteil, mit dem das Partikel in der Schicht liegt, berücksichtigt werden, analog zur Vorgehensweise bei der Paarkorrelation.

Damit erhält man für den Strukturfaktor bei einem einkomponentigen System

$$S(q) = \frac{1}{M m_{\text{voll}}} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N m_j \exp \{iqr_j\} \right|^2 \right\rangle \tag{4.21}$$

mit $M = \sum_{j=1}^N m_j$ und der Masse einer Vollkugel m_{voll} , sodass im Spezialfall $m_i = m_{\text{voll}}$ der Strukturfaktor gleich ist.

Dieser Ausdruck kann folgendermaßen begründet werden: Ein Monomer besteht aus n_{voll} gleichmäßig verteilten Streuzentren in der Monomer-Vollkugel. Dies ist sinnvoll, da auch im Experiment die Monomere aus vielen Atomen bestehen, die alle als Streuzentren fungieren. In der Schicht liegen dann $n_j = x_j n_{\text{voll}}$ Streuzentren des Monomers j . Die Gesamtzahl der Streuzentren in der Schicht ist

$$N^* = \sum_{j=1}^N n_j = \sum_{j=1}^N x_j n_{\text{voll}} . \tag{4.22}$$

Der Strukturfaktor ergibt sich zu

$$S^*(q) = \frac{1}{N^*} \left\langle \left| \sum_{\alpha=1}^{N^*} \exp \{iqr_\alpha\} \right|^2 \right\rangle \approx \frac{1}{N^*} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N n_j \exp \{iqr_j\} \right|^2 \right\rangle, \quad (4.23)$$

wobei im zweiten Teil der Gleichung die Positionen der n_j Streuzentren mit r_j genähert wurden. Für kleine q -Werte macht sich diese Näherung nicht bemerkbar, sie wird erst bemerkbar, wenn q so groß wird, dass Längenskalen in der Größenordnung des Monomerdurchmessers σ_{LJ} aufgelöst werden können. Durch Einsetzen von $n_j = x_j n_{\text{voll}}$ ergibt sich

$$S^*(q) = \frac{n_{\text{voll}}}{\sum_{j=1}^N x_j} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N x_j \exp \{iqr_j\} \right|^2 \right\rangle, \quad (4.24)$$

ein Strukturfaktor, der mit der Anzahl der Streuzentren n_{voll} anwächst. Diese Proportionalität zu n_{voll} ist hier neu, die normale Definition enthält diesen Teil nicht. Er entsteht — quasi als Formfaktor — dadurch, dass die einzelnen Streuer nicht zufällig verteilt sind, sondern geordnet an einem Punkt zusammenfallen. Ein ordentlich normierter Strukturfaktor ist dann

$$S(q) = \frac{1}{n_{\text{voll}}} S^*(q). \quad (4.25)$$

Im Grenzübergang $n_{\text{voll}} \rightarrow \infty$ wird der Bruchteil $x_j = m_j/m_{\text{voll}}$ und der Strukturfaktor erhält die gleiche Form wie in Gleichung 4.21

$$S(q) = \frac{1}{m_{\text{voll}} \sum_{j=1}^N m_j} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N m_j \exp \{iqr_j\} \right|^2 \right\rangle. \quad (4.26)$$

In Abbildung 4.15 sind die Strukturfaktoren S_{AB} aus mehreren Schichten der Dicke $1\sigma_{LJ}$ in unterschiedlichen Höhen h dargestellt. Um die starken Schwankungen im Verlauf des Strukturfaktors auszugleichen, die bei den dünnen Schichten noch stärker auftreten als in Abbildung 4.13, wurden die Strukturfaktoren über mehrere Konfigurationen des Systems ($576/32/10/2.5/sq/0.5$) gemittelt.

In Höhe $h = 0$ konnte sich noch keine Struktur ausbilden, hier ist es hauptsächlich das Pfropfmuster, das die Struktur bildet. Um die Höhe $h = 5\sigma_{LJ}$

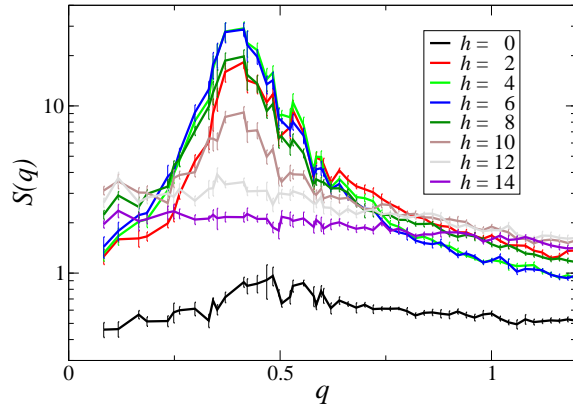


Abbildung 4.15: Gemittelte Strukturfaktoren aus Schichten der Dicke $1\sigma_{LJ}$ in verschiedenen Höhen h der Systeme ($576/32/10/2.5/sq/0.5$)

herum ist der Strukturfaktor am besten ausgebildet. In höheren Schichten nimmt der Strukturfaktor wieder ab. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, heißt das aber nicht, dass die Struktur schlechter ausgebildet ist. Die Abnahme des Strukturfaktors liegt hier an der Abnahme der Dichte.

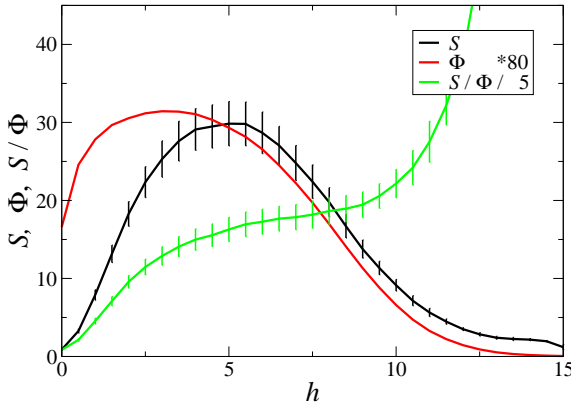


Abbildung 4.16: Strukturfaktoren S_{AB} , dazu das skalierte Dichteprofil $\phi(h)$ und der mit der Dichte normierte und skalierte Strukturfaktor S/ϕ in Abhängigkeit von der Höhe h der dünnen Schicht. Einzelne Strukturfaktoren sind in Abbildung 4.15 gezeigt.

Wie gut der Strukturfaktor und die Dichte miteinander korrelieren, kann auch in Abbildung 4.16 abgelesen werden. Dabei sind die Werte des Schicht-Strukturfaktors $S(q_{\max})$ aufgetragen, wobei q_{\max} die Position des Maximums des Gesamtstrukturfaktors ist. Man erkennt an dem mit der Dichte normierten Strukturfaktor in der Mitte ein relativ ebenes Plateau im Bereich $3\sigma_{LJ} < h < 10\sigma_{LJ}$, in dem die Dichte ϕ und der Strukturfaktor alleine stark variieren. Darunter findet sich ein Bereich, in dem die Dichte hoch ist, der Strukturfaktor aber noch klein ist. In diesem Gebiet findet der Übergang von der fast strukturlosen Pfropfung zur eigentlichen

lateralen Bürstenstruktur statt. Aufgrund der starken Korrelation der Bürstenstruktur mit der Pfropfung ist der Strukturfaktor hier noch klein.

Im Bereich größerer Höhen nimmt die Dichte stark ab, dagegen finden sich immer noch ein paar Monomere, die aus dem dichten Teil herausragen und daher geordnet zum Strukturfaktor beitragen.

Interferenzeffekte in lateral geordneten Systemen

Etwas unerwartet verhält sich die Normierung des Strukturfaktors bei den Schicht-Strukturfaktoren. Normalerweise ist die Höhe eines Peaks im Strukturfaktor unabhängig von der Systemgröße, da bei doppelter Systemgröße doppelt so viele Teilchenpaarungen beitragen, aber durch die doppelte Teilchenanzahl normiert werden.

Dies ist bei den zweidimensionalen Strukturfaktoren in lateral geordneten Systemen jedoch anders: Wenn die Bürste höher wird, wird die Dichte der auf das Substrat projizierten Streuzentren höher und der Strukturfaktor nimmt ebenfalls zu. Dies ist in Abbildung 4.17 sichtbar. Hier ist der Strukturfaktor des dichter ($\sigma^{-1} = 5$) gepfropften Systems doppelt so groß wie der im weniger dicht gepfropften System.

Dieser Effekt tritt aber nur in lateral geordneten Systemen auf, in denen die Struktur sich nicht oder nur wenig mit der Höhe z ändert. Nur in diesem Fall gibt es eine konstruktive Interferenz aller Schichtbeiträge. Bei einer dicken Schicht aus einem dreidimensionalen ungeordneten System entfallen auf ein Element der Projektionsfläche Monomere beider Komponenten, wodurch eine destruktive Interferenz eintritt und der Strukturfaktor unabhängig von der Dicke der Schicht wird.

Wenn der Strukturfaktor jedoch nur in einer dünnen Schicht berechnet wird, wird die Höhe des Strukturfaktors unabhängig von der Dicke der Polymerbürste. Dies kann ebenfalls in Abbildung 4.17 beobachtet werden. Während die Gesamtstrukturfaktoren sich um den Faktor 2 in der Höhe unterscheiden, ist der Unterschied in den kleineren Schicht-Strukturfaktoren geringer. Ganz verschwunden ist dieser Unterschied nicht, da die Dichte in der Schicht ebenfalls nicht gleich ist. Das Dichteprofil kann in Abbildung 5.36 verglichen werden.

Mit Hilfe der Gleichung 4.20 kann auch hier begründet werden, warum der Strukturfaktor von der Schichtdicke abhängt. Diese Gleichung lautet umgeschrieben

$$S_{\text{ges}} = \frac{2N_A}{N_A + N_B} S_A + \frac{2N_B}{N_A + N_B} S_B - S_{AB} . \quad (4.27)$$

Dabei werden die Partikel, die in der einen Schicht liegen, zur Sorte \mathcal{A} gezählt, die Partikel der anliegenden Schicht zur Sorte \mathcal{B} . Dabei gehören die Partikel also eigentlich zur gleichen Komponente. Der Gesamtstrukturfaktor S_{ges} ist der Strukturfaktor aus beiden Schichten zusammen. Da bei den Bürsten in beiden Teilschichten die gleiche Struktur vorliegt, ist der gemischte Strukturfaktor S_{AB} sehr niedrig, wie in der Abbildung 4.18 zu sehen ist. Dies kann so verstanden werden, dass zu jedem Abstand von \mathcal{A} -Partikeln ein gleich großer Abstand von \mathcal{B} -Partikeln in der Nähe vorkommt. In der Berechnung von S_{AB} heben sich diese Abstände wegen des unterschiedlichen Vorzeichens der Streulänge weitgehend heraus.

Eine ähnliche Rechnung ist auch für die gemischten Strukturfaktoren in zweikomponentigen Systemen möglich. Durch die dabei auftretenden vier Sorten ist die Berechnung aufwendiger, außerdem treten noch Mischterme auf, die sich nicht in die üblichen Strukturfaktoren auftrennen lassen; das grundlegende Verhalten bleibt aber gleich.

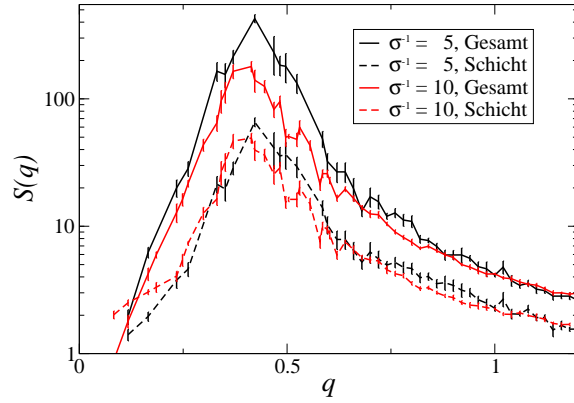


Abbildung 4.17: Vergleich der gemittelten Strukturfaktoren S_{AB} der Systeme $(576/32/\sigma^{-1}/2.5/sq/0.5)$. Durchgezogene Linien bezeichnen den Gesamtstrukturfaktor, gestrichelte Linien eine Schicht $2 - 4\sigma_{LJ}$.

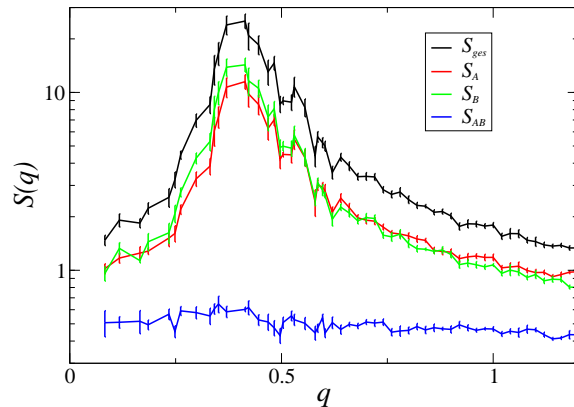


Abbildung 4.18: Strukturfaktoren aus Schichten im System $(576/32/10/2.5/sq/0.5)$, \mathcal{A} ist die Schicht $2 - 3\sigma_{LJ}$, \mathcal{B} die Schicht $3 - 4\sigma_{LJ}$.

4.2.3 Minkowski-Maße

Die Strukturbeschreibung mittels der Paarkorrelation oder des Strukturfaktors gibt nur Korrelationen zwischen zwei Punkten an. Für eine Beschreibung bei langreichweitiger, periodischer Ordnung genügt dies, daher haben die Strukturfaktoren so eine große Bedeutung in der Strukturbestimmung. Bei einer nichtperiodischen Ordnung gehören zu einer vollständigen Strukturbeschreibung aber auch Drei-Punkt-Korrelationen bis hin zu n -Punkt-Korrelationen. Zwei-Punkt-Korrelationen alleine genügen nicht zu einer vollständigen Strukturbeschreibung oder einer Rekonstruktion einer Struktur: Zwei verschiedene Strukturen können den gleichen Strukturfaktor haben.

Statistische morphologische Maßzahlen, die sensitiv auf die Form der Strukturen, also auf Krümmung und Konnektivität, eingehen, werden von der Bildverarbeitung und Mustererkennung umfangreich genutzt. Spezielle Maßzahlen, die von der Integralgeometrie dazu geliefert werden, sind die Minkowski-Funktionale.

Dies sind Funktionale, die direkt im Ortsraum die Struktur charakterisieren. Eine Besonderheit dieser Maße ist, dass sie vollständig sind: In der Integralgeometrie kann gezeigt werden, dass jedes Maß M zur Strukturbeschreibung, welches die Bedingungen

- Invarianz unter Translation
- Invarianz unter Rotation
- Additivität $M(A \cup B) = M(A) + M(B) - M(A \cap B)$

erfüllt, eine Linearkombination der Minkowskimaße sein muss. In d Dimensionen gibt es genau $d + 1$ solcher Maße. In zwei Dimensionen sind dies die gefüllte Fläche M_0 , der Umfang dieser Fläche M_1 und die Euler-Charakteristik $M_2 = \chi$, die ein Maß für die Verbundenheit (Konnektivität) der gefüllten Fläche ist.

Obwohl diese Maße schon lange existieren (Minkowski schrieb den grundlegenden Artikel [57] schon 1903), wurde die Bedeutung dieser Maße für die Bildverarbeitung und Strukturbeschreibung lange verkannt. Erst in jüngster Zeit gibt es eine wachsende Zahl an Veröffentlichungen ([58, 59] und Referenzen darin), in denen die Minkowski-Maße verwendet werden.

Die besondere Bedeutung der Minkowski-Maße begründet sich darin, dass mit diesen Maßen die Ordnungsphänomene in nicht langreichweitig geordneten Strukturen untersucht werden können.

Für ein schwarz-weißes Rasterbild sind diese Minkowski-Maße sehr leicht zu bestimmen, indem Summen über die Eckpunkte zwischen je vier Pixeln berechnet werden. In Abbildung 4.19 sind die sechs möglichen verschiedenen Anordnungen an einer Ecke durch weiße und schwarze Pixel in den eingekreisten Eckpunkten zu sehen. Für jeden dieser Eckpunkte auf dem Gitter werden nun die Werte F, U, E , die in

der Tabelle neben den Anordnungen zu sehen sind, aufaddiert. Die Minkowski-Maße ergeben sich dann zu

$$M_0 = \sum_j F_j/4 \quad (\mathbf{Fläche}) \tag{4.28}$$

$$M_1 = \sum_j U_j \quad (\mathbf{Umfang}) \tag{4.29}$$

$$M_2 = \sum_j E_j/4 \quad (\mathbf{Euler-Charakteristik}) \tag{4.30}$$

Als einzelne Werte ergeben sich für die sechs Basis-Anordnungen leicht ersichtlich die Flächenfüllung F und die Grenzlinienlänge U in den Eckpunkten. Der Wert E ist nicht ganz so einfach zu verstehen: Im Prinzip werden die Ecken eines gefüllten schwarzen Bereichs abgezählt, die herausspringenden Ecken \mathbf{b} positiv, die hineinspringenden Ecken \mathbf{e} negativ. Wenn man eine hineinspringende Ecke auffüllt, bleibt diese Gesamtzahl gleich und damit hat jeder gefüllte schwarze Bereich die gleiche Summe wie ein schwarzes Rechteck, nämlich 4. Nach der Division durch 4 bleibt also ein gezählter schwarzer Bereich übrig. Analog überwiegen bei weißen Löchern die hineinspringenden Ecken \mathbf{e} , sodass das Loch mit -1 bewertet wird. Damit wird letztendlich die Euler-Charakteristik M_2 zur Summe der schwarzen Bereiche minus der Summe der weißen Löcher.

Dabei macht allerdings die Anordnung \mathbf{d} Interpretationsprobleme: Wenn hier die schwarzen Bereiche über-eck durchgehend sein sollen, muss $E = -2$ sein. Umgekehrt, wenn die schwarzen Bereiche getrennt sein sollen, muss $E = 2$ sein. In Abbildung 4.19 wäre das der Unterschied, ein oder zwei schwarze Domänen zu zählen. Beide Wahlen führen eine Asymmetrie in der Bedeutung der weißen und schwarzen Bereiche ein. Um diese Asymmetrie aufzuheben, wurde der Wert $E=0$ gesetzt. Mit dieser Setzung werden in den 24 Eckpunkten der Abbildung 4.19 dann 7 Ecken vom Typ \mathbf{b} und je eine Ecke der Typen \mathbf{d} und \mathbf{e} und damit 1.5 schwarze Domänen gezählt. Hier treten in der Euler-Charakteristik also auch halbzahlige Werte auf.

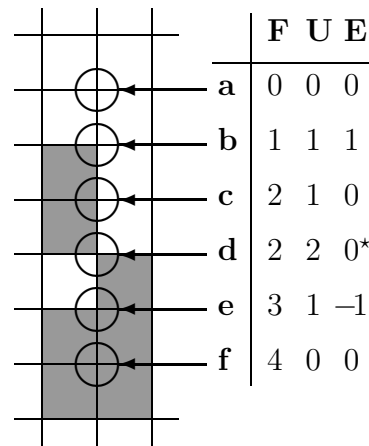
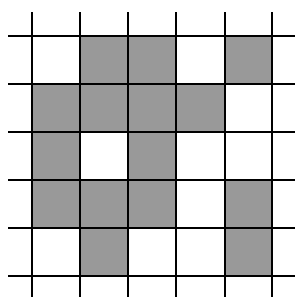


Abbildung 4.19: sechs Basisanordnungen in den Eckpunkten und ihr Beitrag zu den Maßen F , U und E , der Wert 0^* wird im Text besprochen.

Zu beachten ist beim Umfang M_1 , dass dieser aufgrund der verwendeten Definition stets alle Einbuchtungen in einer Figur mitberechnet. Daher hat ein gerasterter Kreis den gleichen Umfang wie ein Quadrat.

4 Auswertungsmethoden

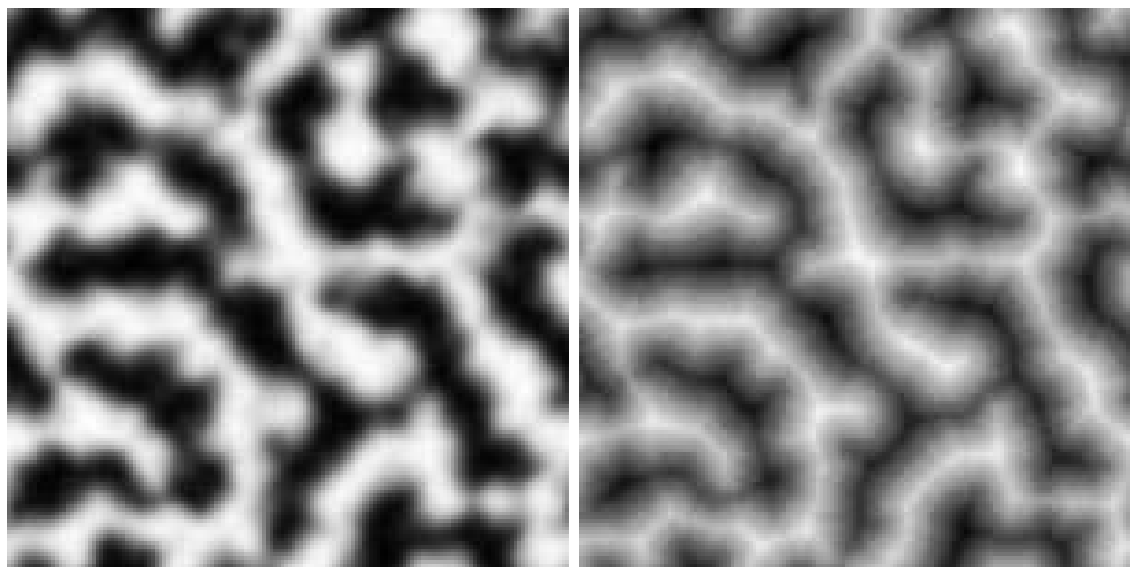


Ein Bildbeispiel ist in Abbildung 4.20 zu sehen. Insgesamt gibt es 36 Ecken, die sich auf $4 \times \mathbf{a}$, $15 \times \mathbf{b}$, $6 \times \mathbf{c}$, $1 \times \mathbf{d}$, $9 \times \mathbf{e}$, $1 \times \mathbf{f}$ aufteilen. Damit erhält man die Fläche $M_0 = 60/4 = 15$ und den Umfang $M_1 = 32$, wie man auch direkt durch eine Abzählung im Bild überprüfen kann.

Die Euler-Charakteristik ergibt sich zu $M_2 = 6/4 = 1.5$, dies entspricht im Bild $+1.5$ für die große schwarze Domäne, -1 für das kleine weiße Loch und $+1$ für die kleine schwarze Domäne. Mit der 1.5 wird die Zweideutigkeit aufgehoben, ob in dem Gesamtbild nun 2 oder 3 schwarze Domänen vorhanden sind.

Abbildung 4.20:
Testbild

Diese Maße sind leicht auf Graustufen-Bilder zu verallgemeinern: Als schwarz wird alles gezählt, was dunkler oder gleich einem Schwellenwert t ist, als weiß alles, was heller ist. Damit werden die Minkowski-Maße zu Funktionen des Schwellenwerts t .



Phasenbild

Parallellflächen

Abbildung 4.21: Links ist das Phasenbild ϕ^* aus Abbildung 4.3 des Systems $(576/32/10/2.5/sq/0.5)$ gezeigt, rechts die Parallellflächen. An dem Helligkeitssprung lässt sich die Phasengrenzlinie ablesen.

Die binären Bürsten können prinzipiell als reines Schwarz-Weiß-Bild ohne Graustufen dargestellt werden, indem nur eingezeichnet wird, in welchen Bereichen welche Komponente die Mehrheit bildet, dies ist auch in Abbildung 4.22 im mittleren Teilbild zu sehen. In dem Phasenbild in Abbildung 4.21 sind allerdings noch zusätzliche Graustufen zu sehen. Diese Graustufen geben noch genauer die Zusammensetzung im jeweiligen Flächenelement an. Diese zusätzliche Information wird im Folgenden

aber nicht genutzt, da diese nichts über die globale Struktur aussagt. Eine eigenständige Auswertung zur Untersuchung lokaler Variationen in der Zusammensetzung wäre aber ebenfalls mit den Minkowski-Maßen denkbar.

Bei einem reinen Schwarz-Weiß-Bild liefern die Minkowski-Maße nur drei Zahlen zur Charakterisierung der Konfiguration. Durch Einführung der Parallelfächen können jedoch wesentlich mehr Daten gewonnen werden. Die Parallelfächen sind im Prinzip einfach Flächen, die parallel zu einer gegebenen Fläche liegen. In dem zweidimensionalen Fall, der hier betrachtet wird, sind die Parallelfächen nur Parallellinien. Diese Parallellinien können leicht gewonnen werden, indem für jeden Pixel im Phasenbild notiert wird, wie groß der Abstand zu einer Phasengrenzlinie ist. In Abbildung 4.3 rechts ist ein Beispiel gezeigt.

In diesem Bild ist als Grauwert kodiert, wie weit der Abstand d zur Grenzlinie ist. Hellere oder dunklere Pixel entsprechen von der Grenzlinie entfernt liegenden Pixeln einer der beiden Komponenten. Da mit der gewählten Auflösung $a = 0.5\sigma_{LJ}$ der Mindestabstand zur Grenzlinie ebenfalls $0.5\sigma_{LJ}$ ist, entsteht an der Grenzlinie ein stärkerer Helligkeitssprung. Pixel, die weiter im Inneren liegen, können mit wesentlich mehr verschiedenen Abständen zur Grenzlinie ($0.5 \cdot \sqrt{2}\sigma_{LJ}$, $0.5 \cdot 2\sigma_{LJ}$, $0.5 \cdot \sqrt{5}\sigma_{LJ}$, ...) auftreten, sodass der Helligkeitsverlauf dort gleichmäßiger wird, da die Abstände dichter liegen. Auf der Grenzlinie selbst liegen fast keine Punkte, da hierfür die beiden Komponenten genau gleichviel zur Dichte im Pixel beitragen müssten.

Die Abstände werden dabei für die dunkle \mathcal{B} -Komponente negativ, für die helle \mathcal{A} -Komponente positiv gewertet, um sie unterscheiden zu können. Diese Unterscheidung ist nicht nur bei der Helligkeit wichtig, sondern auch bei der Auftragung der Minkowski-Maße.



Abbildung 4.22: Parallelfächenbild aus Abbildung 4.21, bei den Schwellenwerten $d = -4\sigma_{LJ}$, $-2\sigma_{LJ}$, $0\sigma_{LJ}$, $1\sigma_{LJ}$, und $3\sigma_{LJ}$ in Schwarz-Weißbilder umgerechnet.

In Abbildung 4.22 ist das Parallelfächenbild aus Abbildung 4.21 bei verschiedenen Schwellenwerten in Schwarz-Weiß-Bilder umgerechnet worden. Dabei sind alle Pixel weiß geworden, die heller als der Schwellenwert waren. Aus diesen Schwarz-Weiß-Bildern können nun die einzelnen Minkowski-Maße berechnet werden.

In Abbildung 4.23 sind die Minkowski-Maße zu den Parallelfächen in Abbildung 4.21 dargestellt. Auf der Abszisse ist der Abstand zur Grenzfläche d aufgetragen. In der Mitte liegt bei $d = 0$ die Grenzlinie. Dabei ist gut zu erkennen, dass der kleinste

gemessene Abstand $0.5\sigma_{LJ}$ beträgt. Diese Achse kann auch direkt als Helligkeit im Parallelflächenbild interpretiert werden, daher wird im Folgenden d auch als Helligkeit bezeichnet. Bei $d = -5\sigma_{LJ}$ sind die Pixel schwarz, um dann bei wachsendem d heller zu werden. Bei $d = 0\sigma_{LJ}$ kommt es zu dem besagten Helligkeitssprung, weiß wird dann bei einem Abstand von $d \approx 5\sigma_{LJ}$ für ein Pixel der Komponente \mathcal{A} erreicht.

Die **Fläche** M_0 ist in Abbildung 4.23 mit der Gesamtfläche $A = 5760\sigma_{LJ}^2$ normiert worden und zu einer besseren Sichtbarkeit mit dem Faktor 30 gestreckt worden. Zu sehen ist dabei eine Zunahme des Flächenanteils der Pixel, die dunkler als der aktuelle Schwellenwert d ist. Bei $d = 0$ ist M_0/A dann 0.5, wie es auch der Zusammensetzung der beiden Komponenten entspricht.

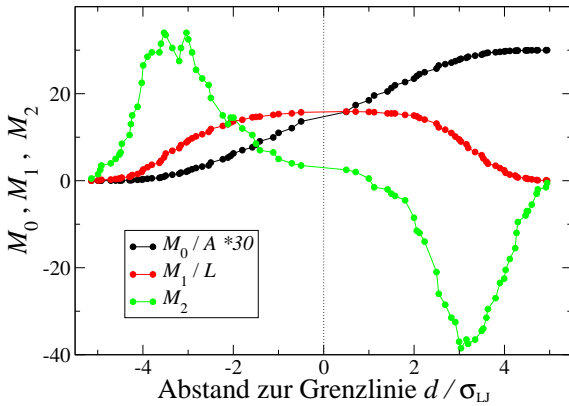


Abbildung 4.23: Minkowski-Maße zu den Parallelflächen in Abbildung 4.21 des Systems $(576/32/10/2.5/sq/0.5)$, die Maße sind mit der Gesamtfläche A und der Länge der Box $L = \sqrt{A}$ normiert.

Der **Umfang** M_1 ist hier in Einheiten der Boxgröße $L = \sqrt{A} = 75.9\sigma_{LJ}$ aufgetragen. Wenn der Schwellenwert der Helligkeit wächst, entstehen an sehr vielen Stellen Domänen, die dunkler als der Schwellenwert sind. Dies kann auch in der Bildreihe in Abbildung 4.22 beobachtet werden. Diese tragen alle zum Umfang bei, der daher anfangs anwächst. Ab etwa $d = -2\sigma_{LJ}$ sind fast alle schwarzen Domänen miteinander verschmolzen und die Schwarz-Weiß-Grenze verschiebt sich hauptsächlich, sodass der Umfang gleich bleibt, es entsteht das Plateau um $d = 0$ herum. Bei höheren Werten von d verschmelzen die schwarzen Streifen und die weißen

Domänen schrumpfen, sodass der Umfang wieder auf Null abnimmt.

Durch die Eigenschaft, dass der Umfang hier nicht der üblichen Definition des Umfangs entspricht und daher Kreise nicht von Quadraten unterschieden werden können, ist es nicht möglich, den Flächeninhalt durch den Umfang zu dividieren und damit eine Streifenbreite auszurechnen.

Die **Euler-Charakteristik** M_2 ist direkt ohne weitere Normierung in die Abbildung eingezeichnet worden. Wie oben beschrieben ist dieser Wert als Differenz zwischen der Anzahl der weißen und schwarzen Domänen interpretierbar. Wenn in der Bildreihe in Abbildung 4.22 der Schwellenwert d ansteigt, entstehen zuerst viele schwarze Domänen, die zu einem großen M_2 führen. Sobald d weiter angestiegen ist ($d = -2\sigma_{LJ}$), verschmelzen die schwarzen Domänen miteinander, sodass M_2 wieder abnimmt. Bei einem $d \approx 0$ zeigt M_2 dann den Unterschied in der Anzahl der Cluster der beiden Komponenten an. Bei noch höherem d dreht sich dieses Verhalten um, nun gibt es wenige weiße Löcher in den Bildern aus Abbildung 4.22, sodass M_2 negativ wird.

Dieses Maß ist das interessanteste, da aus ihm die Streifenbreiten abgelesen werden

können. Wenn ein Streifen der dunklen \mathcal{B} -Komponente aus dickeren und dünneren Teilen zusammengesetzt ist, reißt er von $d = 0$ aus bei abnehmendem Schwellenwert zuerst an den dünnen Stellen auf, wodurch sich viele einzelne schwarze Domänen bilden und M_2 ansteigt. Wenn d weiter abnimmt, verschwinden die Domänen, wenn $|d|$ größer als die halbe Breite der Streifen an den dicken Stellen wird. Das Maximum in M_2 wird bei einer mittleren Streifenbreite erreicht.

Damit kann mit M_2 grob die Breitenverteilung in den Streifen beobachtet werden. Grob deshalb, weil das Aufreißen an einer dünnen Stelle und das Verschwinden einer breiten Stelle bei gleichem d nicht registriert werden kann. Außerdem sagt dieses Maß nichts darüber aus, wie lang der Teil des Streifens mit der Dicke $2d$ ist.

Weitere Auftragungen der Minkowski-Funktionen sind im Abschnitt 5.2.6 zu sehen, dort werden die Minkowski-Maße vor allem bei Zusammensetzungen $\Phi \neq 0.5$ untersucht.

4.2.4 Dichteprofil

Zur Untersuchung der vertikalen Struktur einer Bürste bieten sich Dichteprofile an. Dabei wird die lokale Dichte $\rho(z)$ in verschiedenen Höhen gemessen und gegen die Höhe z aufgetragen. Die Normierung der Ordinate ist die Anzahl der Monomere pro Einheitsvolumen σ_{LJ}^3 .

Üblicherweise wird nicht die Volumendichte, sondern die Anzahldichte angegeben. Die dimensionslose Volumendichte (Volumen der Monomere pro Einheitsvolumen) wird beispielsweise bei der dichtesten Kugelpackung verwendet, sie beträgt $\eta = \pi/\sqrt{18} \approx 0.7405$.

Die diskrete Anzahldichte ist definiert als

$$\rho_\delta(z) = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^N \delta(z - z_i) . \quad (4.31)$$

Diese Summe von Deltafunktionen ist jedoch schwierig darzustellen und theoretisch zu beschreiben, daher wird $\rho_\delta(z)$ üblicherweise über ein Intervall der Breite d gemittelt, die gemittelte Dichte wird dann

$$\rho(z) = \frac{1}{Ad} \int_{z-d/2}^{z+d/2} \sum_{i=1}^N \delta(z' - z_i) dz' . \quad (4.32)$$

Dies kann auch direkt berechnet werden, indem ein Histogramm $N(z)$ erstellt wird. In dieses Histogramm wird eingetragen, wieviele Monomere $N(z)$ sich im Intervall $[z - d/2, z + d/2[$ aufhalten. Die Dichte $\rho(z)$ ergibt sich dann als $\rho(z) = N(z)/(Ad)$, wobei A die Fläche der Simulationsbox angibt. Die mittlere Dichte bei der dichtesten Kugelpackung beträgt dann $\sqrt{2}/r^3$ mit dem Radius r der Monomere.

4 Auswertungsmethoden

In Abbildung 4.24 ist ein Beispiel für ein Dichteprofil gezeigt. In diesem Bild ist das prinzipielle Problem dieser Anzahldichte zu sehen: Bei $z = 0$ liegen sehr viele (hier 616) Pfropfmonomere vor, deren Deltafunktionen alle addiert werden und nicht über einen weiteren Bereich gemittelt werden. Anders formuliert wächst $\rho(0) = \frac{N(0)}{Ad}$ mit kleinem d stark an und liefert den Peak.

Eine weitere Möglichkeit der Glättung der diskreten Anzahldichte ist die Faltung mit der Funktion

$$f(z) = \begin{cases} \pi(r^2 - z^2) & \text{für } -r \leq z \leq r \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (4.33)$$

was dann einer Volumendichte entspricht.

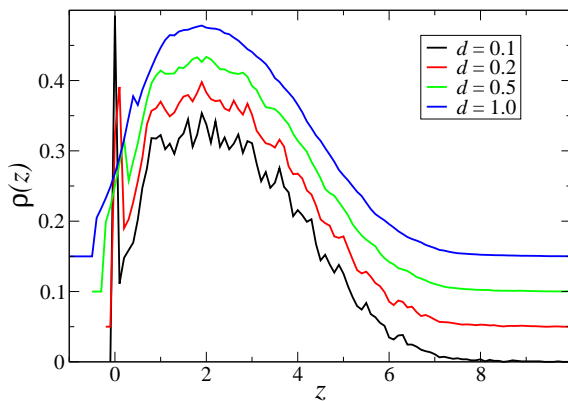


Abbildung 4.24: Dichteprofile bei verschiedenen Schichtdicken d des Systems (616/32/22.5/1.5/1) aus Abbildung 4.1 links, die vier Profile sind zur besseren Erkennbarkeit um je 0.05 voneinander getrennt dargestellt.

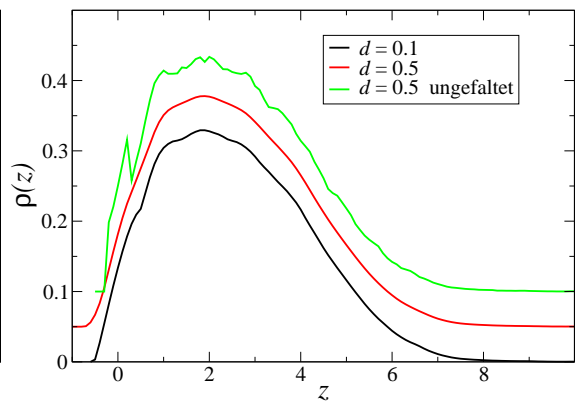


Abbildung 4.25: Dichteprofile analog zu Abbildung 4.24, das obere Profil ist das gleich wie in genannter Abbildung, die drei Profile sind zur besseren Erkennbarkeit um je 0.05 voneinander getrennt dargestellt.

Die Funktion $f(z)$ ist die Fläche einer in Höhe z aufgeschnittenen Kugel des Radius r . Dies bedeutet also, dass in allen Schichten der Dicke d der Beitrag $df(z)$ jeder Monomerkugel zum Schichtvolumen berechnet wird und durch das Schichtvolumen dA dividiert wird. Das Ergebnis ist anschaulich der von den Monomeren einer Schicht ausgefüllte Anteil an der Schicht. Diese Volumendichte kann noch mit dem Faktor $\frac{3}{4\pi r^3}$ in die Anzahldichte umgerechnet werden.

In Abbildung 4.25 ist ein Beispiel für die auf diese Weise berechneten Profile gezeigt. Im Unterschied zu den Profilen in der vorherigen Abbildung sind sie wesentlich glatter, da sie mit der Funktion 4.33 schon über den weiten Bereich von $1\sigma_{LJ}$ geglättet sind. Daher können hier ohne Probleme Details bei einer Schichtdicke $d = 0.1\sigma_{LJ}$ noch beobachtet werden, ohne dass die Kurve durch zu starkes Rauschen beeinträchtigt wird. Es ergibt sich auch eine gute Übereinstimmung im Kurvenverlauf.

Die Unterschiede zwischen den beiden Arten, ein Dichteprofil zu erzeugen, macht sich vor allem in der Nähe des Substrats ($z = 0$) bemerkbar. Die herkömmliche Darstellung mit der Zentrendichte betont das *layering* stark, besonders in dichten Systemen lagern die Monomere sich in Schichten an das Substrat an. In der neuen Auftragung ist das *layering* ebenfalls im hochaufgelösten ($d = 0.1\sigma_{\text{LJ}}$) Profil zu sehen, jedoch wesentlich schwächer. Dies bedeutet, dass selbst bei Auftreten der Schichtbildung der Raum ziemlich gleichmäßig mit den Monomeren ausgefüllt ist, es gibt kaum mehr Platz für Lösungsmittelmoleküle.

Vergleichswerte für die Dichte sind einmal die hexagonal dichteste Kugelpackung $\eta \approx 0.7405$, die umgerechnet die Anzahldichte $\rho \approx 1.4142\sigma_{\text{LJ}}^{-3}$ ergibt. Die dichteste zufällige Kugelpackung liegt mit $\eta \approx 0.64$ und umgerechnet $\rho \approx 1.22\sigma_{\text{LJ}}^{-3}$ schon deutlich darunter. Bei dieser Umrechnung wurde der Monomerdurchmesser als $1\sigma_{\text{LJ}}$ angenommen. Der Glasübergang [50] für Polymerschmelzen liegt noch ein Stück niedriger, bei Dichten von etwa $\rho \approx 1\sigma_{\text{LJ}}^{-3}$. In Simulationen dieser Dissertation wurden jedoch keine Profile erhalten, die eine so hohe Dichte zeigen.

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Arbeit vorgestellt werden. Zuerst wird dabei eine einkomponentige Bürste behandelt, da sie ein einfacheres System mit wesentlich weniger Parametern darstellt. Viele Aspekte des hier gefundenen Verhaltens lassen sich dann auch bei den zweikomponentigen Bürsten wiederfinden.

Im zweiten Abschnitt wird dann auf das Verhalten binärer Bürsten eingegangen.

5.1 Einkomponentige Bürste

Schon die einkomponentige Bürste bildet reichhaltige Strukturen aus, die von der **Pfropfdichte**, der **Temperatur** und der Art der **Pfropfung** abhängig sind. Bei hohen Dichten bilden sich dabei lateral unstrukturierte Bürsten, bei niedrigen bildet sich die sogenannte *mushroom*-Phase. Dazwischen liegt ein Bereich, in dem sich Cluster verschiedenster Größen bilden. Diese Cluster sind aber nur bei niedrigen Temperaturen stabil, bei hohen Temperaturen bilden sich wieder strukturlose, aufgequollene Bürsten. Eine unregelmäßige Pfropfung kann dabei die Clusterbildung verstärken und in einem größeren Temperaturbereich stabilisieren.

5.1.1 Pfropfdichte

Bei hohen Pfropfdichten bilden sich Bürsten, die keine laterale Struktur zeigen. Diese Bürsten sind die bisher hauptsächlich untersuchten Systeme, für die auch die meisten theoretischen Beschreibungen gültig sind. Bei sehr niedrigen Dichten entstehen keine Cluster, sondern jedes Polymer bildet für sich ein kleines Knäuel, den sogenannten *mushroom*. Dazwischen liegt ein Bereich, in dem sich Cluster aus mehreren Polymeren ausbilden können, die noch durch Leerstellen voneinander getrennt sind. Dieser Bereich zeigt eine interessante Strukturbildung.

In Abbildung 5.1 sind drei Beispiele einer gleichmäßig gepfropften Bürste mit verschiedenen Pfropfdichten in einem schlechten Lösungsmittel ($T = 1.5\epsilon/k_B$) zu sehen. Da das Lösungsmittel so schlecht ist, bildet selbst das dichtest gepfropfte System keine geschlossene Bürste mehr aus, rechts oben hat sich ein kleines Loch gebildet. Mit weiter sinkender Lösungsmittelqualität nimmt die Anzahl der Löcher zu, es bleiben aber runde Löcher. Bei niedrigeren Pfropfdichten bilden sich zuerst längliche Löcher, die dann bei noch niedrigerer Pfropfdichte zu Streifen verschmelzen. Bei der Dichte $\sigma^{-1} = 15\sigma_{LJ}^2$ haben sich viele längliche Löcher und einige längere

Leerstreifen gebildet, sodass die Bürste ebenfalls in Streifen angeordnet ist. In Systemen mit noch niedrigerer Pfropfdichte verschmelzen die Leerstellen miteinander, sodass die Bürste nur noch aus einzelnen länglichen Clustern besteht. Mit weiter sinkender Pfropfdichte werden diese Cluster immer kleiner und auch kreisförmiger, bis am Ende nur noch einzelne *mushrooms* übrig bleiben.

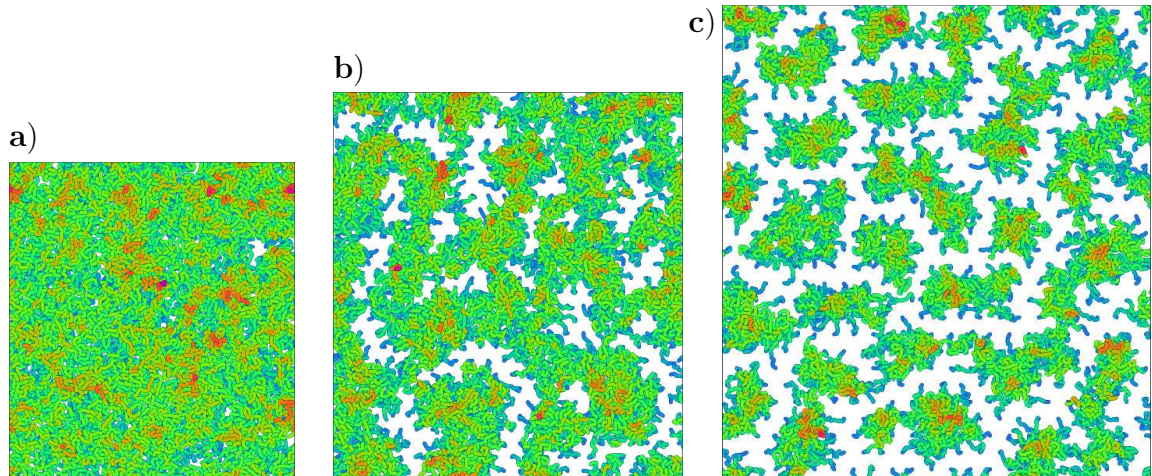


Abbildung 5.1: Verschiedene Leerstellen im System $(616/32/\sigma^{-1}/1.5/hx)$ mit **a)** $\sigma^{-1} = 10\sigma_{LJ}^2$: kleine, runde Löcher; **b)** $\sigma^{-1} = 15\sigma_{LJ}^2$: streifenförmige Löcher; **c)** $\sigma^{-1} = 22.5\sigma_{LJ}^2$: einzelne Cluster. Ein ähnlicher Vergleich ist in Abbildung 5.6 möglich.

Diese Strukturbildung wird dadurch gesteuert, dass Freie Energie für die elastische Streckung der Ketten in den freien Gebieten benötigt wird. Damit diese Freie Energie nicht zu groß wird, verteilen sich die Cluster und Leerstellen so, dass die Leerstellen keinen zu großen Durchmesser haben und die Ketten sich gleichweit strecken müssen. Diese Streckung ist in den Konfigurationen als gleichlange „Beinchen“ schön zu erkennen.

In den in Abbildung 5.1 gezeigten Systemen liegen die Pfropfpunkte in der idealen hexagonalen Anordnung vor, was einige Unterschiede zu den unregelmäßig gepfropften Systemen in Abbildung 5.12 bewirkt. Diese gleichmäßige Pfropfdichte führt dazu, dass die Cluster sehr gleichmäßig verteilt sind, anders als bei den zufällig gepfropften Systemen. Da die Leerstreifen wegen der Minimierung der Freien Energie eine gleichmäßige Breite aufweisen und aufgrund der gleichmäßigen Pfropfdichte ebenfalls gleichmäßig über die Fläche verteilt sein müssen, zeigen auch die Streifen der Bürste eine gleichmäßige Breite.

Auch in der Existenz der „Beinchen“ ist ein Unterschied zu unregelmäßig gepfropften Systemen zu sehen. Wie später in Abschnitt 5.1.3 gezeigt wird, richten sich die Cluster stark nach der Pfropfung und bilden sich bevorzugt dort aus, wo die lokale Pfropfdichte höher ist. Entsprechend entstehen die Leerstellen bevorzugt in Gebieten, in denen die Pfropfdichte niedrig ist. Daher müssen die Ketten sich weniger strecken, sodass auch weniger „Beinchen“ nötig sind.

Im Experiment sind diese „Beinchen“ bisher nicht beobachtet worden, die einzige

Ausnahme bildet die Rasterkraftmikroskop-Aufnahme von Zhao und Krausch [34]. In Simulationen [60, 29, 28] wurden sie dagegen schon häufiger beobachtet, eine theoretische Beschreibung der *octopus micelle* ist in Referenz [61] zu finden. Aus mehreren Gründen gibt es dazu wenig experimentelle Beobachtungen. Einerseits gibt es experimentelle Schwierigkeiten, die winzigen „Beinchen“ neben den großen Clustern aufzulösen. Andererseits zeigen sich auch hier in den Simulationen die „Beinchen“ nur bei den regelmäßigen Pfropfungen, bei den zufälligen verschwinden sie bis auf wenige Ausnahmen. Da im Experiment ebenfalls zufällige Pfropfungen vorliegen, wird auch hier die Anzahl der „Beinchen“ reduziert sein. Ein dritter Grund wurde von Zhao und Krausch [34] beobachtet: Die Ketten waren nicht irreversibel gepfropft, sodass die Ketten sich bei Erwärmung unter den Cluster zurückziehen konnten.

Bürstenhöhe

Die Höhe der Bürste wird stark von der Pfropfdichte beeinflusst, in dichter gepfropften Systemen können die Ketten nur in die Höhe ausweichen, daher muss diese mit der Pfropfdichte zunehmen. Bei sehr niedrigen Pfropfdichten, bei der aufgerissenen Bürste, ergibt sich dagegen eine minimale Bürstenhöhe, die mit der Höhe einzelner *mushrooms* vergleichbar ist.

Für den Bereich dichter, geschlossener Bürsten sagt die Theorie ein Verhalten $h \propto N_{\text{mon}}\sigma^{1/3}$ im guten Lösungsmittel vorher, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben ist. Im schlechten Lösungsmittel ergibt sich der Exponent wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben zu 1. Dazwischen sollte bei der Θ -Temperatur der Exponent $1/2$ sein, wie ebenfalls in Abschnitt 2.3.2 berechnet wird.

Aus dem System $(616/32/\sigma^{-1}/T/hx)$ sind in der Abbildung 5.2 die Höhen einiger Bürsten für verschiedene Pfropfdichten σ und Temperaturen T eingezeichnet. Als Höhe wird das erste Moment $\langle z \rangle$ der Verteilung der z -Positionen aller Monomere verwendet. Die eigentliche Höhe h der Bürste ist weniger gut definiert, für die parabelförmige Dichte kann die Höhe zu $h = 8 \langle z \rangle / 3$ berechnet werden, sie ist also ein einfaches Vielfaches von $\langle z \rangle$.

An die Systeme mit $\sigma \geq 0.1\sigma_{LJ}^{-2}$, die bei allen hier verwendeten Temperaturen eine geschlossene Bürste zeigen, wurde die Funktion $\langle z \rangle = a_0\sigma^{a_1}$ angefitet. In die

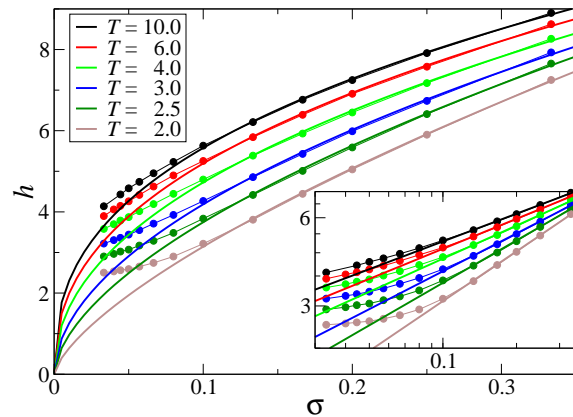


Abbildung 5.2: Bürstenhöhe $\langle z \rangle$ in Abhängigkeit von der Pfropfdichte für mehrere Temperaturen, für hohe Pfropfdichten ergeben sich die angefiteten Potenzfunktionen $\langle z \rangle = a_0\sigma^{a_1}$, die Parameter sind in der Tabelle 5.1 aufgeführt. Rechts unten ist der Graph logarithmisch aufgetragen, man kann die Geraden schön erkennen.

5 Ergebnisse

Abbildung sind die Fits als fette Linien eingezeichnet, die Fitparameter sind in der Tabelle eingetragen.

T	a_0	a_1
10.0	13.52	0.385
6.0	13.56	0.417
4.0	13.60	0.459
3.0	14.01	0.525
2.5	14.53	0.589
2.0	15.42	0.691

Tabelle 5.1: Fitparameter für die in Abbildung 5.2 gezeigten Kurven, a_1 ist der Exponent.

Die Exponenten liegen zwischen diesen beiden möglichen Exponenten $1/3$ und 1 . Dies ist eine Konsequenz der unterschiedlichen Lösungsmittelqualität. Bei niedrigen Temperaturen schrumpft die Bürste und der Exponent nähert sich der 1 . Bei höheren Temperaturen quillt die Bürste auf und der Exponent nähert sich der $1/3$, ohne diese jedoch zu erreichen. Selbst bei der höchsten untersuchten Temperatur $T = 10\epsilon/k_B$ wird dieser Exponent nicht erreicht. Dies weist darauf hin, dass die Ketten noch zu kurz sind, sodass sie von der asymptotischen Skalentheorie nicht richtig beschrieben werden.

Eine interessante Auftragung ergibt sich in Abbildung 5.3, bei der der erhaltene Exponent a_1 aus Tabelle 5.1 gegen die Temperatur aufgetragen ist. Nach den Vorhersagen in Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 sollte der Exponent im guten Lösungsmittel $1/3$, im schlechten Lösungsmittel 1 und am Thetapunkt $1/2$ sein. Wenn die Bürste sich nicht streng im guten oder im schlechten Lösungsmittel befindet, muss sich ein gradueller Übergang zwischen den beiden Extremen ergeben. Ein Bürste mit endlicher Kettenlänge verbreitert diesen Übergangsbereich wohl zusätzlich.

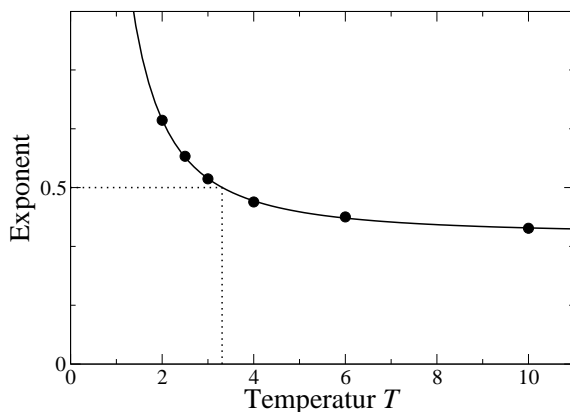


Abbildung 5.3: Abhängigkeit des Exponenten a_1 von der Temperatur, die durchgezeichnete Kurve ist ein Fit $a_1 = aT^b + c$

Dieser graduelle Übergang ist in der Abbildung schön zu sehen, die Extreme 1 und $1/3$ werden jedoch nicht erreicht. Interessant ist nun, dass der Exponent $1/2$ genau bei $T = 3.3\epsilon/k_B$ erreicht wird, also genau bei der Θ -Temperatur, wie von der Theorie vorhergesagt. Falls sich das Verhalten bei anderen Kettenlängen bestätigt, wäre dies eine alternative Möglichkeit, den Thetapunkt festzulegen. Bisher ist die genaue Θ -Temperatur nicht gut bekannt, der Wert $T = 3.3\epsilon/k_B$ [48] hat einen großen Fehler von etwa $0.1\epsilon/k_B$, da sich die Θ -Temperatur nur im Limes großer Kettenlängen ergibt und die Messgrößen nur schlecht konvergieren.

Für sehr niedrige Pfordichten weichen diese Kurven alle von den Fits ab, hier muss die Vorhersage scheitern, da die Bedingung einer geschlossenen Bürste nicht mehr vorliegt. Bei der geschlossenen Bürste kann sich — ausgelöst durch niedrigere

Temperaturen oder eine kleinere Pfropfdichte — ein Schrumpfen nur in einem vertikalen Zusammenziehen und damit in einer Abnahme der Höhe bemerkbar machen. Bei einer lateral strukturierten Bürste kann die Bürste auch in der Horizontalen schrumpfen, sodass sie in der Vertikalen weniger oder gar nicht weiter schrumpfen muss. Dadurch kommt es zu einem Abknicken der Kurven bei kleinen Pfropfdichten. Im Limes $\sigma \rightarrow 0$ muss sich die Höhe eines einzelnen *mushrooms* ergeben.

Der Punkt, an dem die Kurve in die Horizontale abknickt, ist nicht nur von der Pfropfdichte abhängig, sondern auch von der Temperatur. Diese Abhängigkeit wird für sehr niedrige Temperaturen in Abbildung 5.10 genauer untersucht.

5.1.2 Temperatur

Die Clusterbildung ist bei nicht zu geringen Dichten auch von der Temperatur (beziehungsweise der Lösungsmittelqualität) abhängig. Bei hohen Temperaturen (guten Lösungsmitteln) quillt die gesamte Bürste auf, nimmt daher mehr Raum ein und kann so eine homogene Schicht bilden. Bei niedrigeren Temperaturen (schlechten Lösungsmitteln) überwiegt die attraktive Wechselwirkung der Polymere, sie kondensieren. Die entsprechend kompaktere Bürste kann die Oberfläche nicht mehr vollständig bedecken und es entstehen kleinere Cluster.

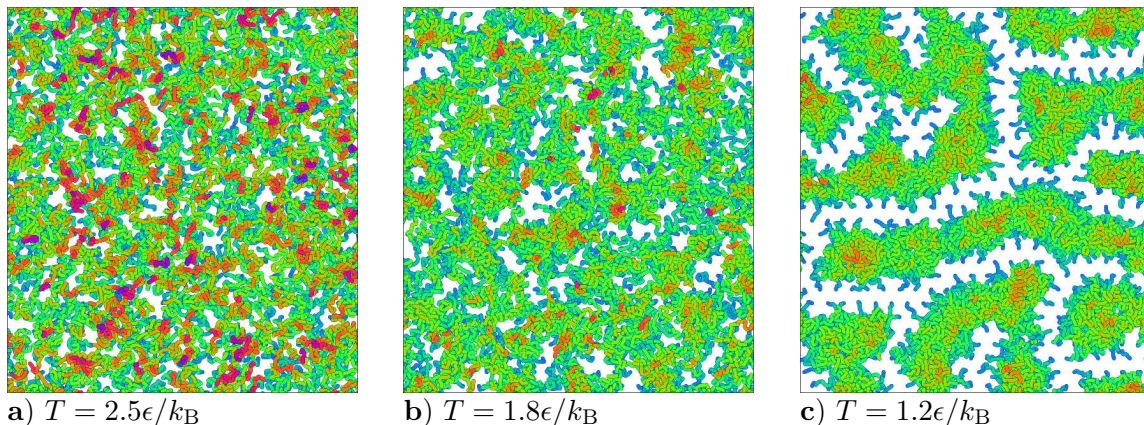


Abbildung 5.4: Bürsten des Systems (616/32/15/ T/hx): Bei der hohen Temperatur $T = 2.5\epsilon/k_B$ in Teilbild **a** ist die Bürste noch homogen, bei der Temperatur $T = 1.8\epsilon/k_B$ in Teilbild **b** bilden sich die ersten Löcher, die in Abbildung 5.1b) bei der Temperatur $T = 1.5\epsilon/k_B$ zu Streifen verschmelzen. Bei noch niedrigeren Temperaturen $T = 1.2\epsilon/k_B$ in Teilbild **c** sind die Leerstreifen breiter geworden, ein Zerfall der streifenförmigen Cluster zu kleineren Clustern beginnt.

In Abbildung 5.4 ist gut zu sehen, dass bei der hohen Temperatur $T = 2.5\epsilon/k_B$ die Bürste sehr rauh ist, dass einzelne Polymere sich weit von der Oberfläche wegstrecken und dass keine laterale Struktur existiert. Bei der niedrigen Temperatur $T = 1.2\epsilon/k_B$ hingegen gibt es eine laterale Struktur, die Polymere bilden

streifenförmige Cluster, deren Oberfläche weitaus glatter ist als bei höheren Temperaturen. Dieser stärkere Dichtesprung an den Polymer-Lösungsmittel-Grenzflächen macht sich dann auch im Dichtehistogramm (siehe Abschnitt 4.1.1) bemerkbar.

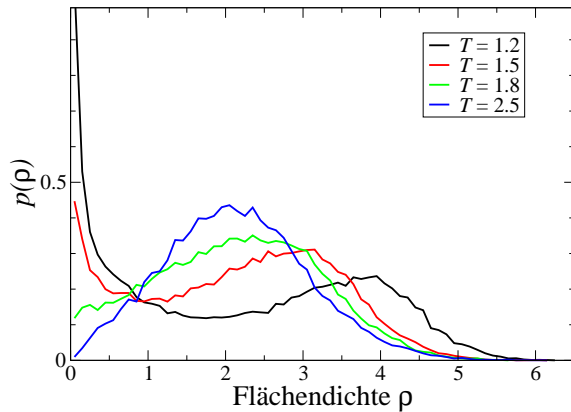


Abbildung 5.5: Dichte-Histogramme der Systeme aus 5.4 bei verschiedenen Temperaturen

In Abbildung 5.5 sind die Dichteverteilungen der Systeme aus Abbildung 5.4 aufgetragen. Der Peak bei der mittleren Dichte ist für die Systeme bei niedrigen Temperaturen schärfer und liegt bei höheren Dichten. Für hohe Temperaturen verschiebt sich der Peak nach links zu einer niedrigeren mittleren Dichte und wird gleichzeitig wesentlich breiter. Das Aufreißen der Bürste kann am Auftauchen des zweiten Peaks bei $\rho = 0$ beobachtet werden.

Um den Aufreißprozess genauer zu untersuchen, wurden mehrere Systeme mit unterschiedlicher Pfropfdichte simuliert.

Da der Aufreißprozess bei sehr niedrigen Temperaturen stattfindet, wurden längere Simulationen mit der *parallel tempering*-Methode auf dem Parallelrechner *Jump* in Jülich unternommen. Dabei war es möglich, bis zur Temperatur $T = 1.2\epsilon/k_B$ abzukühlen. Allerdings war es nötig, die Systemgröße gegenüber den in Abbildung 5.4 dargestellten Systemen zu vierteln, damit die relativen Energieschwankungen größer sind und die Energiehistogramme überlappen (siehe Abschnitt 3.2.3). In Abbildung 5.6 sind einige der erhaltenen Konfigurationen dargestellt.

Dabei fällt auf, dass bei der höchsten Pfropfdichte die Bürsten selbst bei den niedrigsten Temperaturen nicht aufreißen. Bei niedrigeren Pfropfdichten sind auch bei höheren Temperaturen stärkere Fluktuationen zu sehen. Bei niedrigeren Temperaturen kommt es zu einer Trennung der Fluktuationen, die Hell-Dunkel-Kontraste werden stärker. Der erste Aufreißprozess tritt umso eher ein, je niedriger die Pfropfdichte ist. Dagegen scheint die Temperatur, bei der eine Kompaktierung der Bürste einsetzt, weitgehend unabhängig von der Pfropfdichte zu sein.

In den untersuchten Systemen liegt kein thermodynamischer Phasenübergang vor, da hier keine Symmetriebrechung auftritt. Stattdessen liegt vielmehr ein gradueller Übergang vor. Daher werden hier mehrere Observable betrachtet, die zur Bestimmung des Übergangsbereichs in der Temperatur verwendbar sind. Dabei gibt es mehrere Möglichkeiten, die direkt etwas mit der Strukturbildung beim Aufreißen zu tun haben. Zuerst gibt es den **Strukturfaktor**, der bei der Strukturbildung einen stark anwachsenden Peak liefert. Eine zweite Messgröße ist der Anteil der freien, nicht polymerbedeckten Oberflächen. Diese **Freiflächen** können mit Hilfe der Dichteprofile gemessen werden. Als dritte Beobachtungsmöglichkeit bietet sich die **Bürstenhöhe** an, die ab einer bestimmten Temperatur nicht weiter abnimmt.

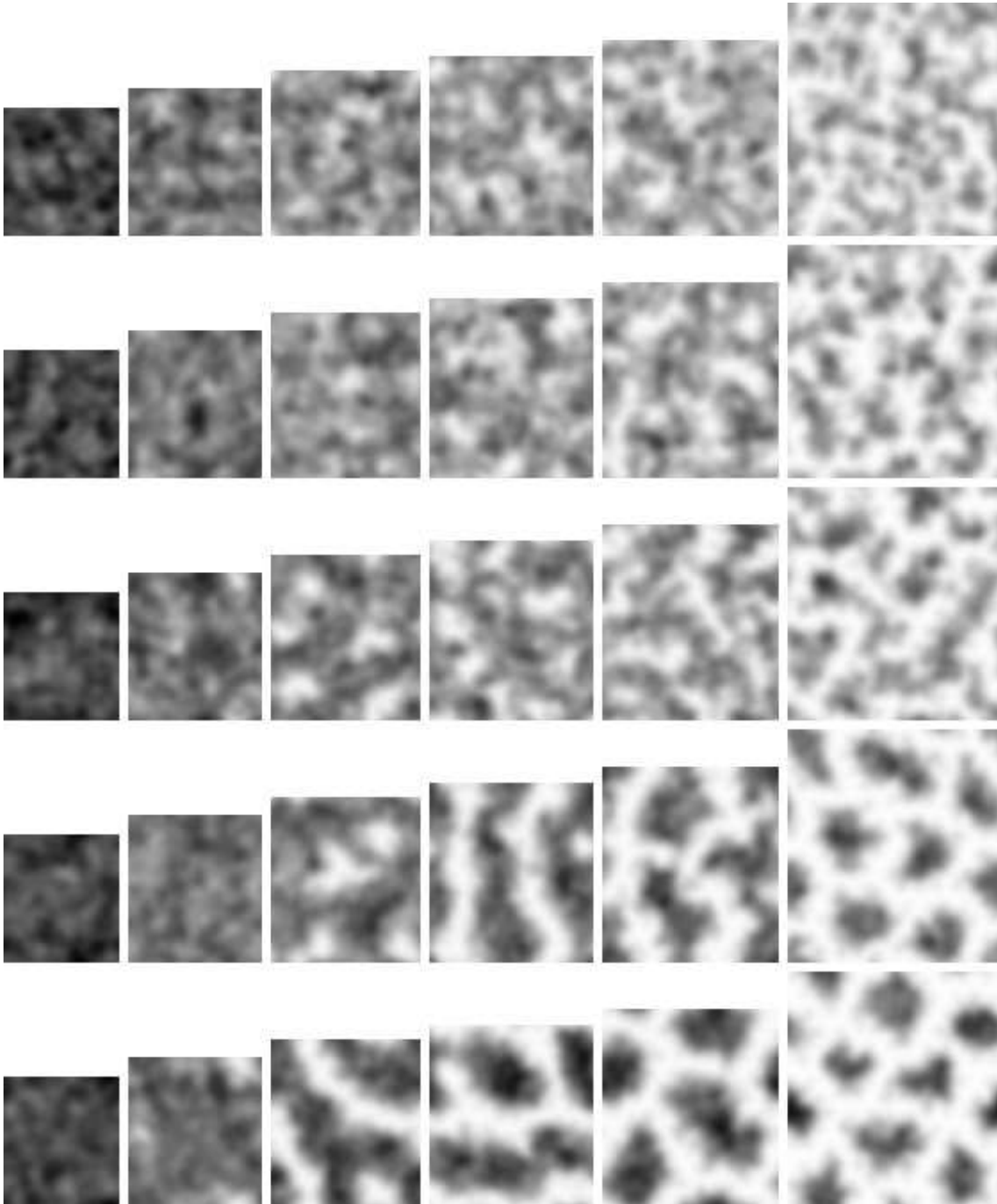


Abbildung 5.6: Beispiele für Bürsten des Systems $(154/32/\sigma^{-1}/T/hx)$ bei verschiedenen niedrigen Temperaturen und Pfropfdichten. Von oben nach unten nimmt die Temperatur $T = 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$ und $2.0\epsilon/k_B$ zeilenweise ab, die Bürsten reißen auf. Von links nach rechts nimmt die Pfropfdichte $\sigma^{-1} = 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5$ und $25\sigma_{LJ}^2$ spaltenweise ab.

Strukturfaktor

Die Strukturfaktoren der einzelnen berechneten Systeme wurden über viele Konfigurationen gemittelt. Vier Beispiele sind in der Abbildung 5.7 dargestellt. An diese gemittelten Strukturfaktoren wurden im Bereich des Peaks mit einer Lorentzkurve

$$S(q) = \frac{S_{\max}}{1 + \chi^2(q - q_{\max})^2} \quad (5.1)$$

angefittet. Diese Funktion wird in Abschnitt 5.2.1 näher begründet.

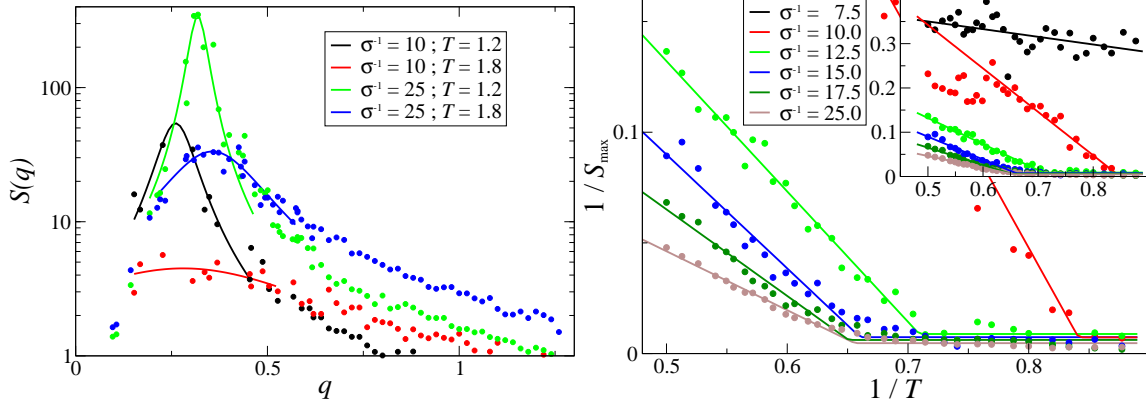


Abbildung 5.7: Beispiele unterschiedlicher Strukturfaktoren zusammen mit einem Fit der Lorentzkurve, System ist $(616/32/\sigma^{-1}/T/hx)$.

Abbildung 5.8: Maximum des Strukturfaktors invers gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Bei den höheren Temperaturen bilden sich Geraden, die auf fast Null abfallen.

Hier in den einkomponentigen Systemen bilden sich zwar keine guten Streifenmuster wie bei den binären Bürsten aus, sodass die Verwendung der Lorentzkurve nicht aus der Fourier-Transformation des Streifenmusters begründbar ist. Aber wie in der Abbildung 5.7 zu sehen ist, passen die Lorentzkurven relativ gut zu den Strukturfaktoren, sodass die Fitparameter verwendbar sind.

Die durch das Anfitzen erhaltenen Maxima der Strukturfaktoren sind in der Abbildung 5.8 invers gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass der inverse Strukturfaktor bei den hohen Temperaturen links im Bild linear abfällt, um dann nahe Null in etwa konstant zu bleiben. An diesen Kurvenverlauf wurden geknickte Geraden angefitzt, die Ergebnisse sind als durchgezogene Kurven zu sehen.

Das Verhalten kann mit der *mean field*-Theorie begründet werden, die oberhalb der Übergangstemperatur gültig ist. Diese besagt, dass die Suszeptibilität (hier der Strukturfaktor) bei Annäherung an den kritischen Punkt divergiert, der kritische Exponent ist hier 1.

Das dichteste System $\sigma^{-1} = 7.5\sigma_{LJ}^2$ zeigt dabei keine Strukturbildung, was auch in den Konfigurationen in Abbildung 5.6 gesehen werden kann. Daher bleibt der Strukturfaktor relativ unabhängig von der Temperatur konstant groß. Das etwas

weniger dichte System $\sigma^{-1} = 10.0\sigma_{\text{LJ}}^2$ zeigt erst bei sehr niedrigen Temperaturen (unter $T \approx 1.2\epsilon/k_{\text{B}}$) ein stärkeres Ansteigen des Strukturfaktors. Die vier niedrigen Pfropfdichten zeigen im mittleren Temperaturbereich eine Strukturbildung, die sich in der gewählten Auftragung als niedriges Plateau darstellt. Dabei fällt auf, dass der Knick in den Kurven bei den drei niedrigsten Pfropfdichten bei nahezu gleichen Temperaturen auftritt.

Die in den folgenden drei Abbildungen zum Fitten der geknickten Geraden verwendeten Funktionen sind

$$\begin{aligned} y &= a + \Theta\left(+s - \frac{a}{m} - x\right)(sm - mx - a) && \downarrow \\ y &= a + \Theta\left(-s + \frac{a}{m} + x\right)(sm + mx - a) && \uparrow \end{aligned} \quad (5.2)$$

für die fallenden (\downarrow) beziehungsweise steigenden (\uparrow) Geraden.

Die erhaltenen Fitparameter bei den Geradenfits in Abbildung 5.8 sind in der Tabelle 5.2 eingetragen. Zusätzlich sind die beiden Temperaturen $T_S = s^{-1}$ und $T_K = (k - \frac{a}{m})^{-1}$ berechnet worden. Die höhere Temperatur T_K ist die Temperatur, bei der in der Geraden der Knick auftritt, die Temperatur T_S ist der Schnittpunkt der abfallenden Gerade mit der $1/T$ -Achse.

σ^{-1}	s	m	a	T_S	T_K
7.5	2.519	0.17	0	-	-
10.0	0.849	0.98	0.0076	1.18	1.19
12.5	0.725	0.59	0.0090	1.38	1.41
15.0	0.675	0.51	0.0076	1.48	1.51
17.5	0.677	0.39	0.0063	1.50	1.54
25.0	0.674	0.27	0.0048	1.48	1.52

Tabelle 5.2: Fitparameter für die in Abbildung 5.8 gezeigten Geraden

Freiflächen

Mit den in Abbildung 5.5 gezeigten Dichtehistogrammen ist eine Berechnung des Anteils der von den Ketten nicht bedeckten Oberfläche möglich. Dies kann einfach geschehen, indem das Histogramm bis zu einem festgesetzten Wert ρ_0 aufintegriert wird. Der erhaltene Wert gibt direkt den Bruchteil F der freien Oberfläche an. Die Bestimmung des Wertes ρ_0 ist in Abschnitt 4.1.1 beschrieben worden. Bei dieser Berechnung werden jedoch auch Gebiete mit niedriger Dichte als freie Oberfläche gezählt.

In Abbildung 5.9 ist der so erhaltene Anteil der freien Fläche für verschiedene Pfropfdichten gegen die Temperatur aufgetragen. Dabei bleibt der Anteil der freien Flächen bei hohen Temperaturen konstant und steigt bei Abkühlung ab einer bestimmten Temperatur linear an. In Systemen mit niedriger Pfropfdichte ist auch bei hohen Temperaturen schon ein großer Flächenanteil frei. Diese freien Flächen sind auch in den Konfigurationen in Abbildung 5.6 als helle Gebiete zu sehen. Auch hier gibt es bei den Bürsten mit niedriger Pfropfdichte viele helle Flecken.

σ^{-1}	s	m	a	T_F
7.5	-	-	-	-
10	1.41	0.460	0.026	1.35
12.5	1.83	0.390	0.072	1.64
15	2.11	0.377	0.122	1.78
17.5	2.28	0.357	0.154	1.84
25	2.71	0.293	0.231	1.92

Tabelle 5.3: Fitparameter für die in Abbildung 5.9 gezeigten Geraden, $T_F = s - a/m$ ist die Temperatur beim Knick

An diese Flächenanteile F wurden die geknickten Geraden aus Gleichung 5.2 angefitet, die erhaltenen Fitparameter sind in Tabelle 5.3 eingetragen. Dabei wurde die Temperatur beim Knick der Gerade $T_F = s - a/m$ berechnet.

Bei dieser Temperatur T_F setzt der Aufreißprozess ein und der Flächenanteil der Gebiete mit niedriger Dichte steigt an. Diese Temperaturen sinken wie erwartet mit steigender Pflöpfichte σ ab. Bei niedrigen Dichten kann die Bürste dabei schon bei hohen Temperaturen aufreißen. Bei hohen Pflöpfichten dagegen muss die Temperatur wesentlich tiefer sinken, bis sich die Bürste

soweit zusammengezogen hat, dass Löcher aufreißen können.

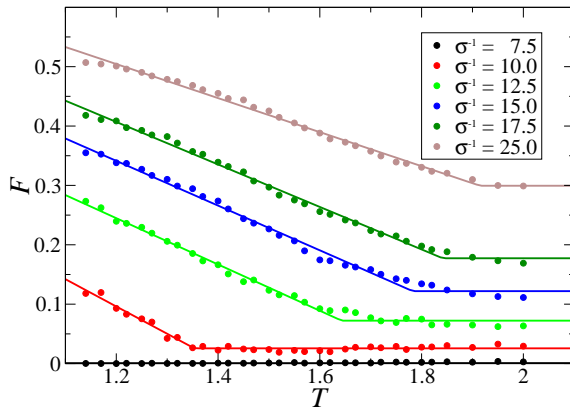


Abbildung 5.9: Anteil der freien Flächen F an der Gesamtfläche in Abhängigkeit von der Temperatur, die Fitparameter für die Geraden sind in Tabelle 5.3 eingetragen.

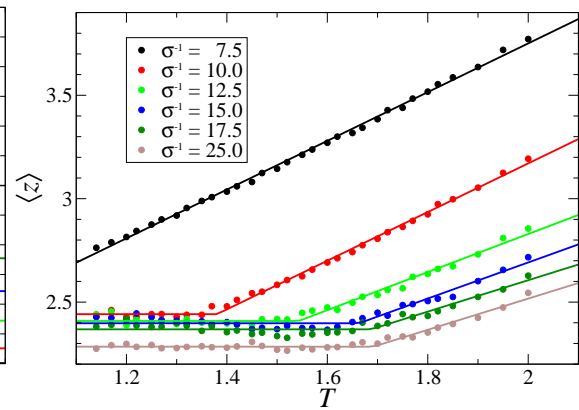


Abbildung 5.10: Bürstenhöhe $\langle z \rangle$ in Abhängigkeit von der Temperatur für mehrere Pflöpfichten, die Parameter der angefiteten geknickten Geraden sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Bürstenhöhe

Wie schon im vorherigen Abschnitt 5.1.1 beschrieben, kann die Bürstenhöhe, gemessen als $\langle z \rangle$, zur Beobachtung des Aufreißprozesses benutzt werden. Bei einer geschlossenen Bürste, die sich bei einer Temperaturabsenkung zusammenzieht, kann nur die Höhe abnehmen. Eine aufgerissene Bürste kann sich bei einer Temperaturabsenkung auch in der Horizontalen weiter zusammenziehen, eine Abnahme der Bürstenhöhe ist dann für den Schrumpfprozess nicht mehr erforderlich. Wie in der Abbildung 5.10 zu sehen ist, nimmt ab einer bestimmten Temperatur die Höhe der Bürste nicht mehr ab.

In der Abbildung sind die Bürstenhöhen der gleichen Systeme gezeigt, die auch schon zur Bestimmung des Strukturfaktors und des Anteils der freien Flächen benutzt wur-

den. Auffallend an dieser Auftragung ist, dass die Abnahme der Bürstenhöhe linear mit der Temperatur verläuft.

An die in Abbildung 5.10 gezeigten Bürstenhöhen sind die geknickten, steigenden Geraden aus Gleichung 5.2 angefitet worden. Die erhaltenen Fitparameter sind zusammen mit der Temperatur am Knickpunkt T_H in Tabelle 5.4 eingetragen. An diesen Daten ist ebenfalls zu erkennen, dass die Temperatur, bei der die Abnahme der Bürstenhöhe bei sinkender Temperatur aufhört, von der Pfropfdichte abhängig ist und bei niedrigen Pfropfdichten höher ist.

σ^{-1}	s	m	a	T_H
7.5	-	1.178	-	-
10.0	0.70	1.176	2.44	1.38
12.5	1.07	0.920	2.41	1.54
15.0	1.09	0.872	2.40	1.66
17.5	1.43	0.760	2.37	1.69
25.0	1.34	0.753	2.28	1.69

Tabelle 5.4: Fitparameter für die in Abbildung 5.10 gezeigten Geraden

Im schlechten Lösungsmittel gilt (siehe Abschnitt 2.3.2), dass die Bürstenhöhe umgekehrt proportional zur Flüssigkeitsdichte $h \propto 1/\rho_0$ ist. Die Flüssigkeitsdichte nimmt aber in dem untersuchten Temperaturbereich linear mit der Temperatur ab. Dies sollte also zu einem hyperbolischen Verlauf der Bürstenhöhe mit der Temperatur ergeben. Eine hier nicht gezeigte Auftragung von $1/z$ gegen T ergibt jedoch keine Verbesserung, es lassen sich bei den niedrigen Dichten dann ähnlich gute Geraden anfitten.

Bei der hohen Pfropfdichte $\sigma^{-1} = 7.5\sigma_{LJ}^2$ ergibt sich in dieser Auftragung jedoch keine Gerade mehr.

Eine Erklärung dafür ist, dass die Lösungsmittelqualität noch nicht so schlecht ist, dass die Antiproportionalität $h \propto 1/\rho_0$ wirklich gilt. Ähnlich wie sich in Abbildung 5.3 der Exponent für Temperaturen $T > \Theta$ langsam an den Wert im guten Lösungsmittel 0.333 nähert, wird hier bei $T < \Theta$ auch noch nicht der Exponent im schlechten Lösungsmittel 1 erreicht werden.

Übergangstemperatur

Die in den drei vorherigen Untersuchungen der Strukturfaktoren (S, K), des Freiflächenanteils (F) und der Bürstenhöhe (H) gewonnenen Übergangstemperaturen sind in der Tabelle noch einmal zusammengefasst. Für die nicht aufgerissene Bürste bei der höchsten Pfropfdichte ließen sich keine Übergangstemperaturen bestimmen.

σ^{-1}	T_S	T_K	T_F	T_H
10.0	1.18	1.19	1.35	1.38
12.5	1.38	1.41	1.64	1.54
15.0	1.48	1.51	1.78	1.66
17.5	1.50	1.54	1.84	1.69
25.0	1.48	1.52	1.92	1.69

Tabelle 5.5: Übergangstemperaturen

In Abbildung 5.11 zeigen die auf verschiedene Weise ermittelten Übergangstemperaturen einen ähnlichen Verlauf. Die Absolutwerte dieser Temperaturen sind jedoch sehr verschieden. Damit ist es hier also nicht möglich, die Übergangstemperaturen unabhängig von einer Auswertemethode anzu-

geben.

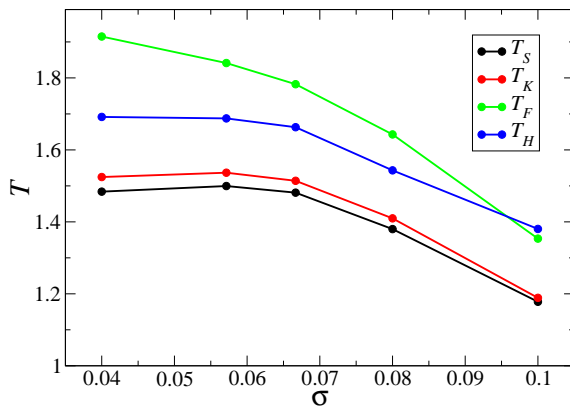


Abbildung 5.11: Übergangstemperaturen aus Tabelle 5.5 aufgetragen gegen die Pfropfdichte σ

Bei höheren Pfropfdichten wesentlich schwieriger ist, freie Flächen zu erzeugen, und daher die Temperatur stark sinken muss. Eine alternative Möglichkeit wäre, sich bei der Bestimmung der Freiflächen nur auf die obere Hälfte der Bürste zu beschränken, da diese wesentlich leichter ein Aufreißen zeigt, während in der unteren Hälfte die Anwesenheit der Pfropfpunkte das Aufreißen erschwert.

Dies ist eine Konsequenz der Tatsache, dass es hier keinen wohldefinierten thermodynamischen Phasenübergang gibt. Stattdessen findet ein gradueller Übergang in den untersuchten Größen statt, ohne dass es zu einer Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung kommt. Daher liefern hier verschiedene Observable unterschiedliche Schätzungen für die Übergangstemperatur. Aus diesen unterschiedlichen Schätzungen kann die Breite des Übergangs abgelesen werden. Auffallend ist der andere Verlauf der Temperaturen, die aus den Freiflächen gewonnen wurden. Dabei macht sich die Tatsache bemerkbar, dass es bei höheren

5.1.3 Pfropfung

Die Art der Pfropfung beeinflusst sehr die Struktur der Bürste, eine unregelmäßige Pfropfung verstärkt die Clusterbildung und stört das Ausbilden einer periodischen Struktur. Die unregelmäßige Pfropfung kann dabei aus einer zufälligen Verteilung der Pfropfpunkte oder einer Polydispersität in der Kettenlänge bestehen. Dagegen hat interessanterweise die Polydispersität der Kettenlänge nur wenig Einfluss auf die Strukturbildung.

Drei Beispiele für eine Bürste mit zufälliger Pfropfung bei verschiedenen mittleren Pfropfdichten sind in der Abbildung 5.12 zu sehen. Im Vergleich mit der Abbildung 5.1, die regelmäßig gepfropfte Systeme mit gleichen Pfropfdichten bei der gleichen Temperatur zeigt, fallen drei Unterschiede auf: Erstens fehlen die „Beinchen“, wie schon im Abschnitt 5.1.1 beschrieben ist. Zweitens ist die Strukturbildung wesentlich ausgeprägter, es gibt mehr freie Flächen, in den gefüllten Bereichen ist die Bürste dafür etwas höher. Drittens ist die Strukturbildung nicht so regelmäßig, sowohl die Cluster als auch die Leerstellen haben eine ungleichmäßige Breite.

Alle drei Unterschiede sind Konsequenzen der starken Korrelation zwischen den Pfropfpunkten und den darüber entstandenen Clustern. In Abbildung 5.13 ist dies an einem Beispiel gezeigt.

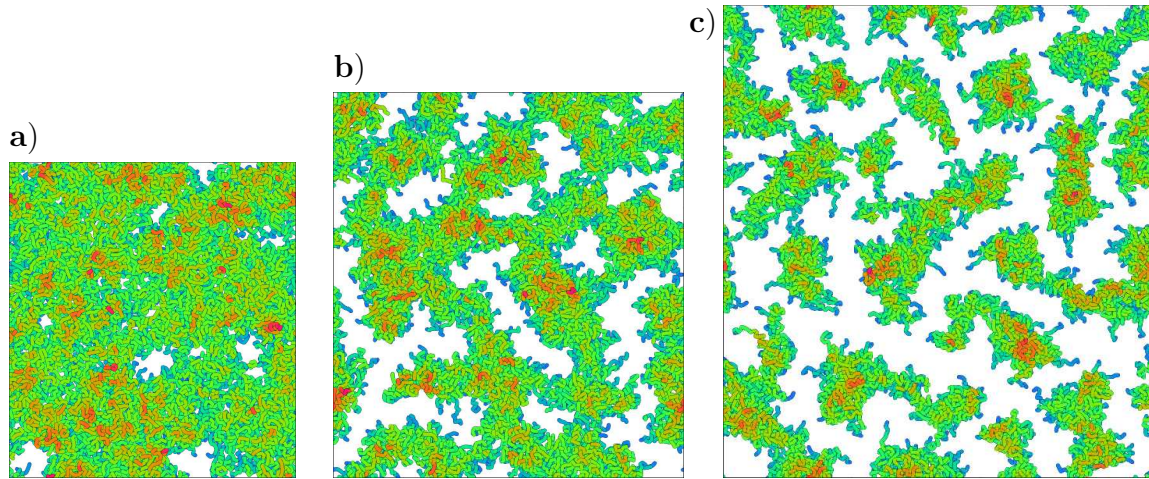
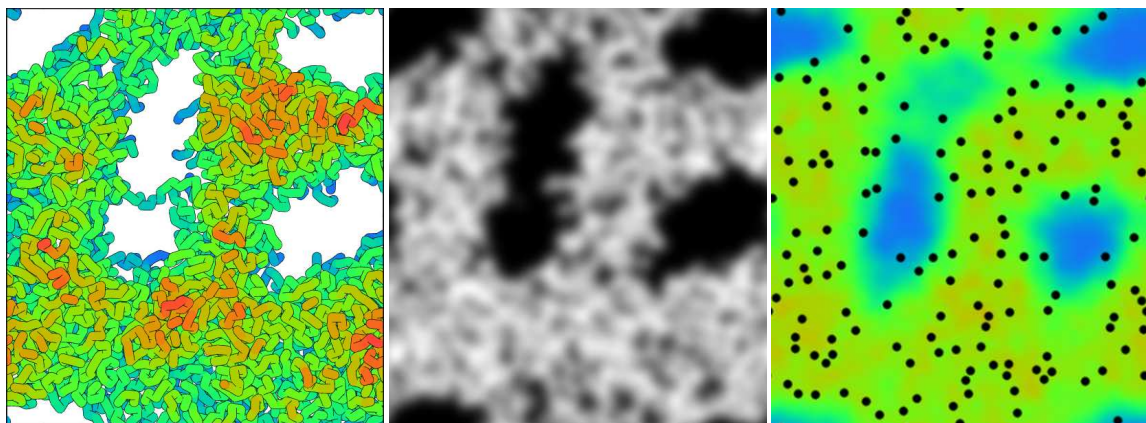


Abbildung 5.12: Verschiedene Leerstellen im System $(616/32/\sigma^{-1}/1.5/2)$ mit **a)** $\sigma^{-1} = 10\sigma_{LJ}^2$: kleine, runde Löcher; **b)** $\sigma^{-1} = 15\sigma_{LJ}^2$: streifenförmige Löcher; **c)** $\sigma^{-1} = 22.5\sigma_{LJ}^2$: einzelne Cluster.

An der gemittelten Dichte **c)** mit den eingezeichneten Pfropfpunkten ist gut zu erkennen, wie sich die Cluster nach den Pfropfstellen richten. Die Cluster bilden sich hauptsächlich an Stellen hoher Pfropfdichte, Lücken finden sich eher an Stellen niedriger Pfropfdichte. Der Grund hierfür ist die Zunahme der Freien Energie bei der Kettenstreckung: Eine niedrige Freie Energie lässt sich erreichen, wenn sich die meisten Polymere nur wenig strecken müssen. Dies ist der Fall, wenn sich ein Cluster über einem Gebiet hoher Pfropfdichte bildet. Um die Kettenstreckung gering zu halten, bilden sich beim Aufreißen der Bürste die ersten Leerstellen in Gebieten aus, in denen nur wenige Ketten verankert sind. Bei sinkender Lösungsmittelqualität ziehen sich die Cluster immer mehr in Gebiete mit hoher lokaler Pfropfdichte zurück.



a) Konfiguration

b) Dichte zu **a)**

c) gemittelte Dichte

Abbildung 5.13: System $(154/32/11.11/1.5/1.0)$ in Bild **c)** wurde die Dichte aus 16 Dichten wie in **b)** gemittelt, in schwarz sind dazu noch die Pfropfpunkte eingezeichnet. Diese Dichtebilder wurden — anders als bei den Korrelationsanalysen in Abschnitt 4.1.2 beschrieben — mit der hohen Auflösung $a = 0.1\sigma_{LJ}$ erzeugt.

Mit dieser Korrelation lassen sich die drei oben genannten Unterschiede leicht erklären: Dadurch, dass sich die Cluster in Gebiete mit hoher lokaler Pfropfdichte zurückziehen, korreliert die Konfiguration der Bürste stark mit dem Pfropfmuster. Aufgrund dieser Korrelation kann sich keine Ordnung bilden und die Cluster als auch die Leerstellen sind unregelmäßig geformt. Da es weniger Ketten gibt, die sich weit strecken müssen, um in einen Cluster zu gelangen, findet man nur wenige „Beinchen“. Die fehlenden „Beinchen“ können daher auch keine Zugkräfte mehr auf die Cluster ausüben und diese in die Breite ziehen. Daher sind die Cluster etwas höher und die Leerstellen haben eine größere Fläche.

Die in Abbildung 5.13 zu erkennende Korrelation lässt sich quantitativ mit den in Abschnitt 4.1.2 eingeführten Korrelationskoeffizienten untersuchen. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten für die **Verteilung der Pfropfpunkte** und die **Polydispersität** der Kettenlänge beschrieben.

Verteilung der Pfropfpunkte

Für die Untersuchung des Einflusses einer unregelmäßigen, zufälligen Pfropfung wurden verschiedene Pfropfmuster mit unterschiedlichem Mindestabstand d der Pfropfstellen erzeugt. Zu diesen Pfropfmustern wurde jeweils eine Bürste bei der Temperatur $T = 2.0\epsilon/k_B$ simuliert, aus dieser Bürstenkonfiguration durch eine weitere Simulation noch eine Bürste bei $T = 1.5\epsilon/k_B$ erzeugt.

Die gewählten Systeme waren alle vom Typ $(616/32/\sigma^{-1}/T/d)$, die Parameter inverse Pfropfdichte σ^{-1} und Mindestabstand d sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Dabei sind rechts in der zweiten Zeile der Überschrift die Mindestabstände d aufgeführt, darunter sind die relativen Mindestabstände $d^* = d/d_{\text{hex}}$ eingetragen. Die mit x markierten Systeme sind nicht möglich, da hier die Mindestabstände d größer als der maximal mögliche Mindestabstand d_{hex} im hexagonalen Gitter wären.

σ^{-1}	d_{hex}	$d^* = d/d_{\text{hex}}$								
		1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
7.5	2.943	0.34	0.51	0.68	0.85	x	x	x	x	x
10.0	3.398	0.29	0.44	0.59	0.74	0.88	x	x	x	x
12.5	3.799	0.26	0.39	0.53	0.66	0.79	0.92	x	x	x
15.0	4.162	0.24	0.36	0.48	0.60	0.72	0.84	0.96	x	x
17.5	4.495	0.22	0.33	0.44	0.56	0.67	0.78	0.89	x	x
20.0	4.806	0.21	0.31	0.42	0.52	0.62	0.73	0.83	0.94	x
22.5	5.097	0.20	0.29	0.39	0.49	0.59	0.69	0.78	0.88	0.98

Tabelle 5.6: Relative Mindestabstände $d^* = d/d_{\text{hex}}$ der Pfropfung

Diese Bürsten wurden dann mit den in Abschnitt 4.1 genannten Methoden in Schichten eingeteilt und geglättet. Anschließend wurde die Korrelation der Bürste mit dem Pfropfmuster berechnet, so wie es in Abschnitt 4.1.2 beschrieben ist.

In Abbildung 5.14 sind die einzelnen Korrelationskoeffizienten gegen den relativen Mindestabstand d^* aufgetragen. Zunächst fällt der starke Anstieg des Korrelationskoeffizienten ausgehend von $d^* = 1$ mit kleiner werdendem d^* auf. Wenn die Pfropfung unregelmäßiger wird, verstärkt sich auch die Korrelation zwischen Konfiguration und Pfropfmuster. Dieser Effekt wird auch an den gemittelten Dichtebildern in Abbildung 5.16 zu sehen sein. Bei starker Unregelmäßigkeit der Pfropfung, also $d^* \rightarrow 0$, gibt es ein Plateau, über den der Korrelationskoeffizient nicht ansteigt.

Dieser Maximalwert erklärt sich einfach aus der Weise, wie die Korrelation berechnet wurde: Die Konfiguration wird dabei mit einer Pfropfmuster-Konfiguration verglichen, bei der die einzelnen Ketten eine gaußverteilte Dichte um den Pfropfpunkt herum zeigen, während sich in der simulierten Konfiguration die Ketten durchaus von ihrem Pfropfpunkt wegstrecken und ihren Schwerpunkt daher verlagern. Genauer ist dies bei der Berechnung der Korrelation in Abschnitt 4.1.2 beschrieben.

Diese Beobachtung lässt sich also zusammengefasst so interpretieren: Falls eine regelmäßige Pfropfung (quadratisch oder hexagonal) vorliegt, können Cluster überall entstehen. Bei unregelmäßig gepfropften Systemen werden dann immer mehr Gebiete mit dichter Pfropfung bevorzugt, was bei kleinen Unregelmäßigkeiten (großem relativen Mindestabstand d^*) noch nicht sehr ausgeprägt ist. Bei kleinerem d^* werden die Fluktuationen der Pfropfpunkte dann stärker und die Cluster treten verstärkt an Stellen mit dichter Pfropfung auf, was zusammen zu einem höheren Korrelationskoeffizienten führt.

In Abbildung 5.14 sind jedoch noch einige Details erkennbar: So existiert eine deutliche Temperaturabhängigkeit: Bei der niedrigeren Temperatur $T = 1.5\epsilon/k_B$ (gefüllte Symbole) ist der Korrelationskoeffizient größer. Vor allem bei relativen Mindestpfropfabständen nahe 1, also bei fast hexagonaler Anordnung, ist dieser Effekt ausgeprägt. Diese Temperaturabhängigkeit wird unten noch genauer untersucht.

Ein weiteres Detail ist eine leichte Abhängigkeit des Korrelationskoeffizienten von der Pfropfdichte. Dies lässt sich vor allem bei der Temperatur $T = 2.0\epsilon/k_B$ erkennen, aber auch bei den zwei hohen Pfropfdichten bei der Temperatur $T = 1.5\epsilon/k_B$. Dies liegt daran, dass bei hohen Pfropfdichten eine geschlossener Bürste entsteht, die dann weniger Strukturbildung zeigt, sodass die Korrelation mit dem immer noch strukturierten Pfropfmuster geringer wird. Bei dicht gepfropften Systemen, bei de-

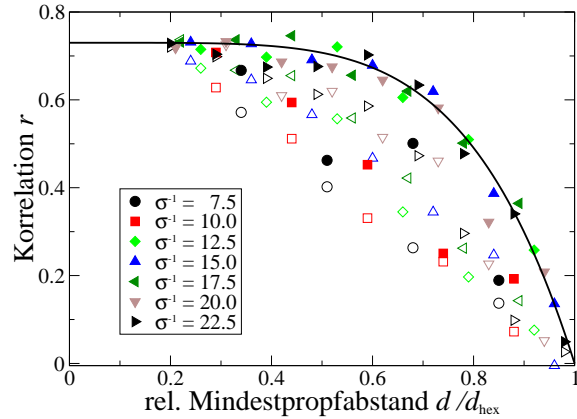


Abbildung 5.14: Korrelationen zwischen der Konfiguration und den Pfropfpunkten bei verschiedenen relativen Mindestpfropfabständen d^* mit Unterscheidung der jeweiligen Pfropfdichte σ . Die Daten bei $T = 2.0\epsilon/k_B$ sind hohl, die Daten bei $T = 1.5\epsilon/k_B$ sind ausgefüllt dargestellt. Die durchgezogene Linie ist die Funktion $r = 0.73 \cdot (1 - d^{*5})$.

nen die Bürsten den überwiegenden Flächenanteil belegen, ist die Bürstenkonfiguration weitgehend unabhängig vom Pfropfmuster. Kleinere Cluster, die bei niedrigeren Pfropfdichten entstehen, haben dagegen mehr Möglichkeiten, sich auf der Substratfläche zu verteilen, und können sich daher eher nach dem Pfropfmuster ausrichten. Interessant ist dabei, dass der Korrelationskoeffizient bei Temperatur $T = 1.5\epsilon/k_B$ für die fünf weniger dicht gepfropften Systeme von der Pfropfdichte unabhängig wird. Die entstehende Kurve ist mit einer durchgezogenen Linie nachgezeichnet. Diese ist jedoch nur eine phänomenologische Beschreibung, da es keine Vorhersagen der Abhängigkeit $r(d^*)$ gibt. Die verwendete Funktion $r(d^*) = 0.73 * (1 - d^{*5})$ ist recht einfach, passt aber sehr gut zu den Datenpunkten.

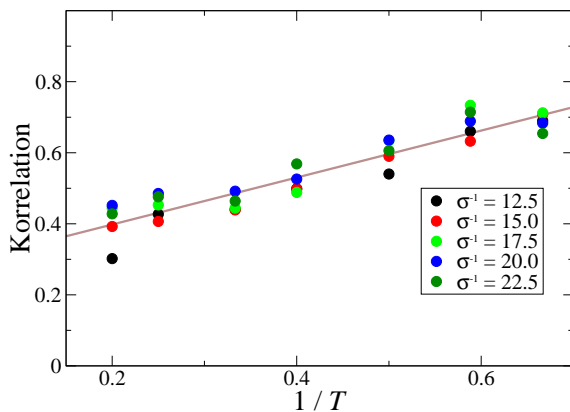


Abbildung 5.15: Korrelationen zwischen der Konfiguration und den Pfropfpunkten des Systems ($616/32/\sigma^{-1}/T/2$) bei verschiedenen Temperaturen, die relativen Mindestpfropfabstände d^* liegen zwischen 0.39 und 0.53

Weiter ist mit sinkender Temperatur noch ein Anwachsen der Korrelationskoeffizienten in Abbildung 5.15 zu beobachten. Der Grund für diese allgemeine Vergrößerung des Korrelationskoeffizienten ist die stärkere Kontraktion der Bürste bei sinkender Temperatur, wodurch sich die Bürste weiter in Gebieten mit hoher Pfropfdichte konzentriert und weniger weit in die freien Bereiche hineinquillt. Dies führt auch bei fast regelmäßig gepfropften Systemen bei niedrigen Temperaturen zu einer Korrelation, auch wenn diese klein ist.

Ein interessantes Ergebnis in Abbildung 5.15 ist die Gerade, die sich bei einer Auftragung des Korrelationskoeffizienten gegen die inverse Temperatur

ergibt. Für eine bessere Untersuchung dieses Effektes sind aber die Schwankungen im Korrelationskoeffizienten noch zu hoch. Die eingezeichnete Gerade soll daher nur den Verlauf der Punktwolke nachzeichnen.

Bei sehr gleichmäßigen Pfropfungen (relative Mindestpfropfabstände nahe 1) ist wohl vor allem der energetische Unterschied zwischen den Clustern wichtig, die an Stellen hoher Pfropfdichte sitzen, und denen in Gebieten niedriger Pfropfdichte. Dieser Energieunterschied ist jedoch so klein, dass er bei höheren Temperaturen unwichtig ist und die Bürstenstruktur weniger beeinflusst.

Die großen Schwankungen, die noch in den Daten aus Abbildung 5.14 zu sehen sind, entstehen hauptsächlich durch Fluktuationen in den noch kleinen Systemen. Zu diesen Fluktuationen gehören zwei Arten:

Typ **a**) die Fluktuation im Pfropfmuster,

Typ **b**) die Fluktuation in Bürsten bei gleichem Pfropfmuster.

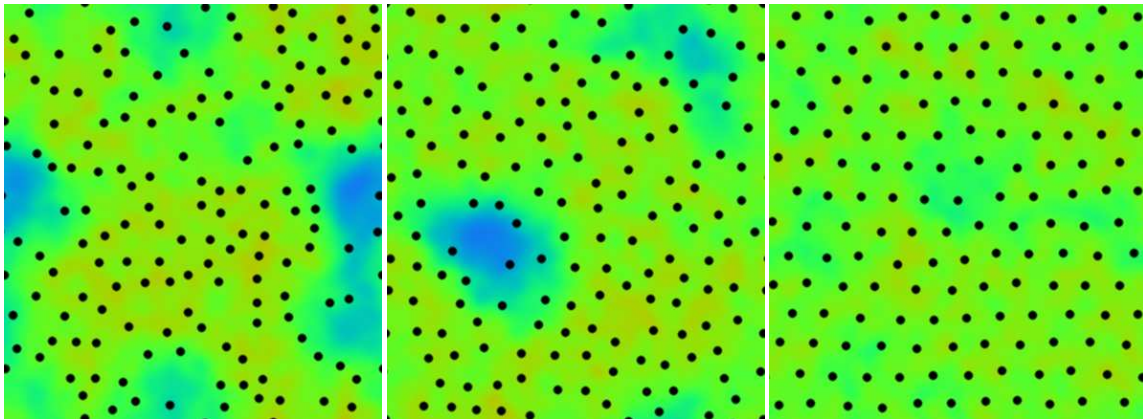
Eine Verringerung der Fluktuation vom Typ **a** ist durch größere Systeme, die ei-

ne Selbstmittelung zeigen, und durch mehrere Simulationen mit unterschiedlichen Pfdropfmustern möglich. Die Verringerung der Fluktuation vom Typ **b** ist ebenfalls durch größere Systeme, durch sehr rechenzeitaufwendige längere Simulationsläufe, und durch mehrere Simulationsläufe mit verschiedenen Startwerten für den Zufallszahlengenerator möglich.

Zur Ermittlung eines genaueren Verlaufs bei fast regelmäßiger Pfdropfung wurden noch mehrere Pfdropfmuster mit verschiedenen Startwerten simuliert. Die einzelnen Systeme waren dabei vom Typ (154/32/11.11/1.5/1.0), die Systemgröße beträgt also nur ein Viertel der bisher benutzten Systeme, die Fluktuationen sind dementsprechend größer. Aufgrund der kleineren Systemgröße war dann aber auf andere Weise mehr Statistik möglich: Es wurden zu verschiedensten relativen Mindestpfdropfabständen jeweils acht Pfdropfmuster erzeugt und aus diesen dann in je 16 Simulationsläufen mit verschiedenen Startwerten für den Zufallszahlengenerator 8×16 Bürstenkonfigurationen simuliert.

Durch die jeweils 16 verschiedenen Simulationsläufe ergaben sich verschiedene mögliche Konfigurationen mit dem gleichen Pfdropfmuster. Obwohl sich jede dieser Konfigurationen von den anderen unterscheidet, gibt es auch viele Gemeinsamkeiten: Viele Cluster wurden bei jeder der Simulationen an der gleichen Stelle gebildet, was ein gutes Zeichen dafür ist, dass sich die Bürste wirklich nach dem Pfdropfmuster richtet.

Dies ist gut erkennbar, wenn man die Dichten der einzelnen Konfigurationen mittelt: Die Bereiche, in denen nur in manchen Konfigurationen Polymere vorliegen, zeigen dann eine schwächere Dichte im Vergleich zu den stabilen Clustern. Ein Beispiel ist in Abbildung 5.13 zusammen mit einer Einzelkonfiguration gezeigt, drei weitere gemittelte Dichten sind in Abbildung 5.16 zu sehen.



a) $d = 0.56d_{\text{hex}} \approx 2.0\sigma_{\text{LJ}}$

b) $d = 0.70d_{\text{hex}} \approx 2.5\sigma_{\text{LJ}}$

c) $d = 0.90d_{\text{hex}} \approx 3.22\sigma_{\text{LJ}}$

Abbildung 5.16: Verstärkung der Clusterbildung bei kleinerem Mindestpfdropfabstand d . System ist (154/32/11.11/1.5/ d), gleiche Auftragung wie in Bild 5.13c

Die berechneten Korrelationskoeffizienten sind in Abbildung 5.17 aufgetragen. Die Daten sind dabei in zwei Versionen eingetragen worden. Bei dem ersten Datensatz mit den Kreissymbolen sind die je 16 Konfigurationen mit dem gleichen Pfdropfmuster

gemittelt worden, wie auch in den Bildern 5.13 und 5.16 zu sehen ist. Anschließend wurde die Korrelation dieser mittleren Dichte mit dem Pfropfmuster berechnet. Beim zweiten Datensatz mit den Quadratsymbolen wurde der Mittelwert der 16 Korrelationen jeder einzelnen Konfiguration mit dem Pfropfmuster berechnet. In beiden Fällen liegen daher zu den neun verschiedenen relativen Mindestpfropfabständen d^* die Daten zu den jeweils acht verschiedenen Pfropfmustern vor. Außer diesen je 9×8 leicht nach links verschobenen Datenpunkten sind die gemittelten Werte zusammen mit dem Fehler des Mittelwerts als durchgezogene Linien eingezeichnet, die Fehlerbalken sind dabei an der eigentlichen d^* -Position eingetragen.

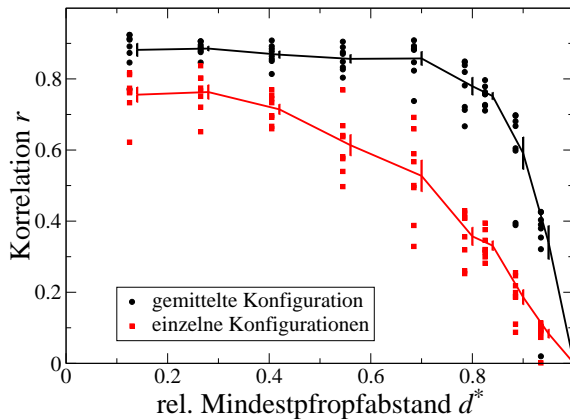


Abbildung 5.17: Korrelationen zwischen Konfigurationen und den Pfropfpunkten bei verschiedenen relativen Mindestpfropfabständen d^*

höheren Korrelationskoeffizienten bemerkbar macht. Dieser höhere Wert bleibt für fast alle Mindestpfropfabstände gleich und fällt erst bei sehr regelmäßigen Pfropfungen auf Null ab. Dies bedeutet jedoch, dass selbst in den Systemen Korrelationen existieren, in denen in einzelnen Bürsten durch Fluktuationen noch keine Korrelation erkennbar ist.

Strukturfaktor

Die Strukturfaktoren einer einzelnen Konfigurationen zeigen bei unregelmäßig gepfropften Systemen starke Schwankungen, die häufig viel stärker sind als die in Abbildung 4.13 gezeigten. Daher kann aus den Systemen aus Tabelle 5.6 kein geeigneter Strukturfaktor bestimmt werden. Besser gelingt dies mit den kleineren Systemen, die im letzten Abschnitt erwähnt wurden. Bei diesen Systemen kann eine Mittelung über je acht verschiedene Pfropfmuster mit jeweils 16 unabhängigen Konfigurationen vorgenommen werden. Dennoch sind die erhaltenen Strukturfaktoren in Abbildung 5.18 stark verrauscht.

An der niedrigeren Kurve kann man genau das gleiche Verhalten erkennen wie bei Abbildung 5.14, bei der ebenfalls die Korrelation von einzelnen Konfigurationen mit dem Pfropfmuster berechnet wurden. Es ergibt sich ein signifikantes Anwachsen der Korrelationskoeffizienten mit wachsender Unregelmäßigkeit der Pfropfung.

Interessanter ist die andere Kurve darüber, die sich aus den gemittelten Bürstenkonfigurationen ergab. Da sich hier viele Fluktuationen in der Bürstenkonfiguration herausgemittelt haben, korrelieren diese Dichten wesentlich besser mit dem Pfropfmuster, was sich an dem

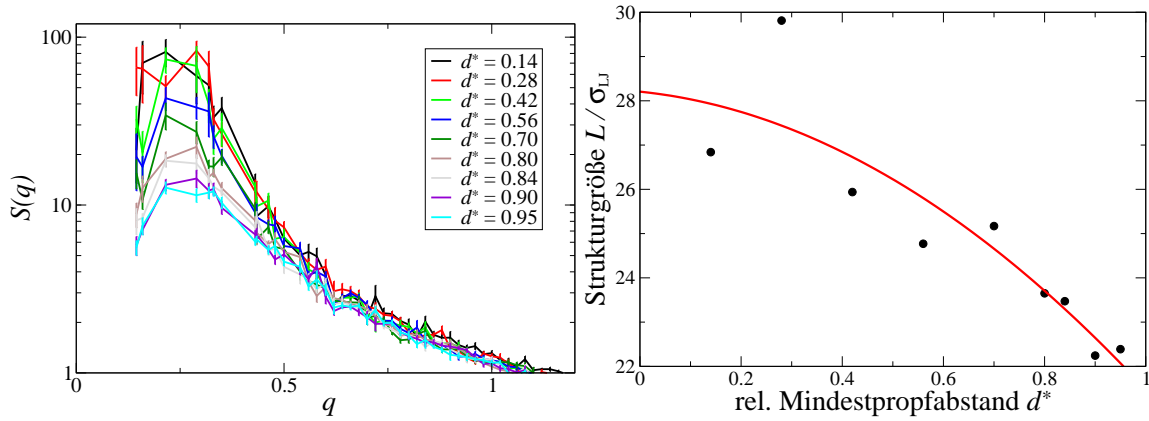


Abbildung 5.18: Strukturfaktoren des Systems (154/32/11.11/1.5/d) nach Mittelung über 8×16 Konfigurationen

Abbildung 5.19: Position des Maximums der mit Parabeln angefitzten Strukturfaktoren in Abbildung 5.18, es ergibt sich ein Anwachsen der Strukturgröße bei zufälligerer Pfropfung (kleinerem d^*).

An den Strukturfaktoren fällt das starke Anwachsen der Peaks bei sinkendem d^* auf. Dies bedeutet, dass bei den unregelmäßig gepfropften Systemen eine wesentlich stärkere Strukturbildung eintritt. Aufgrund der starken Verrauschung konnten die Lorentzkurven nicht ordentlich an die Strukturfaktoren angefitzt werden. Stattdessen wurden einfachere Parabeln verwendet, um die Position des Maximums zu gewinnen. Die erhaltenen Positionen sind in der Abbildung 5.19 eingetragen.

Dabei ergibt sich ein Anwachsen der Strukturgröße mit zunehmender Unregelmäßigkeit in der Pfropfung. Dies ist eine Folge der fehlenden „Beinchen“, die bei regelmäßigeren Pfropfungen vorhanden sind. Diese üben nämlich als entropische Federn Zugkräfte auf die Cluster aus, die daher flacher und breiter werden. Dies kann auch im Vergleich der Abbildungen 5.1 und 5.12 beobachtet werden: Die regelmäßig gepfropfte Bürste ist flachgezogen und bedeckt eine größere Fläche. Damit sich diese „Beinchen“ nicht zu sehr strecken müssen, reißt die regelmäßig gepfropfte Kette zum Ausgleich an mehr Stellen auf, sodass die Strukturgröße insgesamt abnimmt.

Dieses Ergebnis passt auch zu den experimentellen Beobachtungen an binären Bürsten, die größere Strukturen finden als von der SCF-Theorie vorhergesagt wurde. In diesen Vorhersagen sind keine Fluktuationen in der Pfropfdichte berücksichtigt, sodass sie regelmäßig gepfropfte Systeme besser wiedergeben. In den Experimenten sind aber keine regelmäßigen Pfropfungen möglich, sodass sich nach den Ergebnissen der Simulation größere Strukturen ergeben, was auch in dieser Weise beobachtet wird.

Polydispersität

Für die Untersuchung des Einflusses der Polydispersität der Kettenlängen wurden Konfigurationen verwendet, bei denen die Polymere auf einem regelmäßigen hexagonalen Gitter gepfropft wurden. Die Kettenlängenverteilung wurde wie in Ab-

schnitt 3.3.3 gewählt, die Breiten b der Verteilung wurden zu 2.5, 5, 7.5, 10 und 15 gewählt. Die gleiche Kettenlängenverteilung wurde jeweils für die verschiedenen Pfropfdichten verwendet, um eine Abhängigkeit des Korrelationskoeffizienten von der Pfropfdichte untersuchen zu können. Allerdings ergab sich anders als im vorigen Abschnitt keine derartige Abhängigkeit.

Bei der Berechnung der Korrelationskoeffizienten wurden bei der Erstellung des Pfropfmusterbildes die einzelnen Kettenlängen als Gewichtung berücksichtigt, sodass sich auch in dem Pfropfmusterbild eine nicht-triviale Struktur ergab, anders als es bei regelmäßig gepfropften gleichlangen Ketten der Fall wäre.

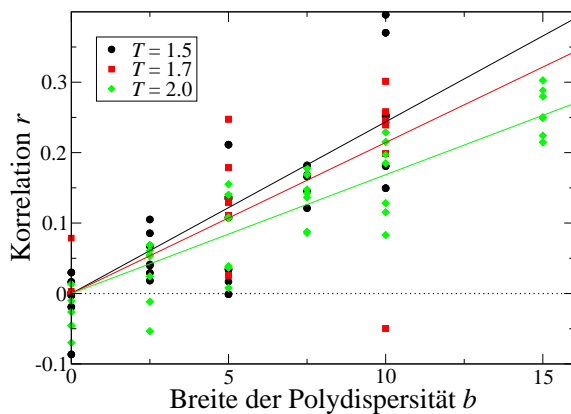


Abbildung 5.20: Korrelationen zwischen Konfigurationen und den Pfropfpunkten bei verschiedener Polydispersität b für mehrere Pfropfdichten bei verschiedenen Temperaturen

In Abbildung 5.20 sind die Korrelationskoeffizienten gegen die Breiten der Polydispersität aufgetragen. Auffallend ist hier, dass die Korrelation zwischen Bürsten und dem Pfropfmusterbild zwar vorhanden, aber wesentlich schwächer ausgeprägt ist, so erreicht der Korrelationskoeffizient nur Werte bis $r = 0.4$. Die Schwankungen sind im Vergleich zu denen in Abbildung 5.14 größer und zeigen anders als dort keinen systematischen Verlauf mit der Pfropfdichte, weshalb in der Auftragung auf eine Unterscheidung nach der Pfropfdichte verzichtet wurde. Dies ist erstaunlich, eigentlich sollte man auch hier eine bessere Korrelation bei den niedrigeren Pfropf-

dichten erwarten können. Die vermutete Korrelation wird aber wohl von den starken Fluktuationen in der Bürste verdeckt, sodass wesentlich mehr Statistik nötig sein wird, um den Einfluss der Pfropfdichten nachweisen zu können.

Interessant ist hier auch der im Gegensatz zu den Korrelationskoeffizienten in Abbildung 5.14 ausgeprägte lineare Verlauf, wie auch durch die angefütteten Geraden gezeigt wird. Dabei wurde die Funktion $r = mb$ mit der Steigung m verwendet und vorausgesetzt, dass die Korrelation im homogenen System $b = 0$ verschwindet, was in den Datenpunkten in der gezeigten Abbildung mangels Statistik noch nicht der Fall ist. An den drei Geraden kann man erkennen, dass die Korrelation wie erwartet mit sinkender Temperatur anwächst.

Konsequenz

Der starke Einfluss der Unregelmäßigkeit der Pfropfung verhindert das Ausbilden einer langreichweitigen, periodischen Struktur. Dies liegt jedoch weniger an einer Polydispersität in der Kettenlänge als an den zufälligen Pfropfstellen.

Allenfalls bei den periodischen Pfropfungen auf dem quadratischen (oder hexagonalen) Gitter ist eine langreichweitige, periodische Strukturbildung möglich. Dass diese in den Simulationen nicht beobachtet werden konnte, liegt wohl an einer zu kurzen Simulationszeit und zu hohen Energiebarrieren beim Überwechseln eines Polymers zwischen zwei Clustern.

Dies bedeutet aber auch für die experimentelle Situation und mögliche Anwendungen, dass mit den Polymerbürsten keine regelmäßige Strukturbildung allein durch die Selbstaggregation zu erreichen ist. Vielleicht könnten weitere Bearbeitungen der Oberfläche die Strukturen besser ordnen, denkbar wären Scherungen durch eine andere Oberfläche oder Strömungen im Lösungsmittel. Auch bei einer noch tieferen Temperatur wäre es möglich, dass sich bei regelmäßig gepfropften Systemen doch noch eine langreichweitige Ordnung einstellt.

5.2 Binäre Bürsten

Wie bei den einkomponentigen Bürsten bilden sich auch bei den binären Bürsten unterschiedliche Strukturen je nach **Temperatur**, **Dichte** und Art der **Pfropfung**. Neu hinzu kommt jedoch noch der Einfluss durch die zweite Polymerkomponente, die mit Zusammensetzung, Anordnung, Kettenlänge und anderen Wechselwirkungsparametern viele neue Möglichkeiten bietet.

Im Unterschied zu einkomponentigen Bürsten zeigen die binären Systeme vor allem bei höheren Dichten die hier interessierende Strukturbildung. Statt einer Strukturierung in Polymer und Lösung gibt es dann eine Strukturierung in Polymer \mathcal{A} und Polymer \mathcal{B} unter Ausbildung einer Grenzfläche.

Die hier verwendeten Systeme wurden ausgehend von der Anfangskonfiguration zuerst bei $T = 5.0\epsilon/k_B$ 40000 Monte-Carlo-Schritte lang äquilibriert. Anschließend wurden die Konfigurationen schrittweise über die Temperaturen $T = 4.0, 3.0, 2.5$ und $2.0\epsilon/k_B$ abgekühlt und jeweils 40000 Monte-Carlo-Schritte lang simuliert.

5.2.1 Temperatur

Ebenso wie bei den einkomponentigen Bürsten soll hier das Verhalten der binären Bürste bei verschiedenen Temperaturen zuerst an einem einfachen System, das heißt ohne komplizierte Pfropfungen, untersucht werden. Als einfachstes Pfropfmuster bietet sich bei einem System mit gleichem Anteil der beiden Polymersorten \mathcal{A} und \mathcal{B} das Schachbrettmuster an. Bei diesem Muster gibt es keine Auszeichnung der x -Achse gegenüber der y -Achse, die Verteilung der beiden Polymersorten ist am gleichmäßigsten.

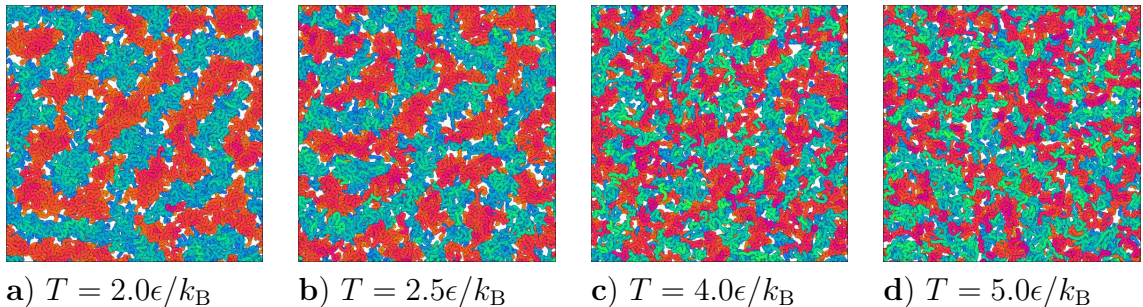


Abbildung 5.21: verschiedene Konfigurationen im System $(576/32/10/T/sq/0.5)$

Ein Unterschied zu den einkomponentigen Bürsten ist die wesentlich größere Stabilität der gebildeten Strukturen gegenüber höheren Temperaturen. Bei den einkomponentigen Bürsten wird weniger Energie benötigt, um Unordnung zu schaffen, es wird nur die kleine Energie benötigt, um ein Monomer aus einem Cluster zu lösen und in den freien Raum zu bringen. Bei den binären Systemen kommt dazu noch ein weiterer Energiebeitrag, der sich aus dem Einbau des Monomers in die andere

Komponente ergibt. Diese Energiebarriere ist für die binären Bürsten so hoch, dass sich auch bei Temperaturen über Θ eine Strukturbildung ergibt. Dagegen setzt bei den einkomponentigen Bürsten die Strukturbildung erst weit unterhalb von Θ ein. Diese Stabilität ist bei den in Abbildung 5.21 gezeigten Konfigurationen gut zu sehen. In einem sehr weiten Temperaturbereich existieren die Streifen. Erst bei sehr hohen Temperaturen dringen immer mehr Ketten in die Streifen der anderen Komponente ein. Diese steigende Durchmischung führt zu einem schwächeren Peak im Strukturfaktor, wie in Abbildung 5.22 zu sehen ist.

Bei der hier benutzten hohen Ppropfdichte $\sigma^{-1} = 10\sigma_{LJ}^2$ bilden sich bei niedrigen Temperaturen Lamellen in der binären Bürste. Diese Lamellen sind auch so theoretisch vorhergesagt (siehe Abschnitt 2.4.1). Bei hohen Temperaturen wird die Ausbildung der Lamellen schlechter, sie reißen auf. Der Einfluss der Ppropfdichte wird im folgenden Abschnitt genauer untersucht.

Strukturfaktor

Diese Strukturbildung kann mit Hilfe des Strukturfaktors untersucht werden. In Abbildung 5.22 ist der radiale, gemittelte Strukturfaktor der in Abbildung 5.21 gezeigten Systeme aufgetragen. Dabei wurden die Strukturfaktoren von je sieben Konfigurationen eines Simulationslaufes berechnet. Anschließend wurden diese Strukturfaktoren über acht verschiedene unabhängige Simulationsläufe gemittelt und auch die Standardabweichung bei dieser Mittelung berechnet. Zusätzlich wurde eine Konfiguration bei den höheren Temperaturen $T = 7, 10$ und $20\epsilon/k_B$ simuliert. Da bei diesen hohen Temperaturen die Strukturen schnell relaxiert werden, wurden aus den 40 herausgeschriebenen Konfigurationen je fünf zu einem Strukturfaktor zusammengefasst. Die so erhaltenen acht Strukturfaktoren wurden dann gemittelt, um ebenfalls einen Fehlerbalken zu erhalten.

Dabei ist zu erkennen, dass der Peak im Strukturfaktor mit sinkender Temperatur höher wird und sich nach links zu größeren Längenskalen verlagert.

An diese Strukturfaktoren sind in der Nähe des Maximums Lorentzkurven

$$S(q) = \frac{S_{\max}}{1 + \chi^2(q - q_{\max})^2} \quad (5.3)$$

angefittet worden. Die Lorentzkurve ergibt sich eindimensional aus der Fouriertransformation der Funktion

$$g(r) = 1 + a \exp\{-r/\xi\} \cos\{rq_{\max}\} . \quad (5.4)$$

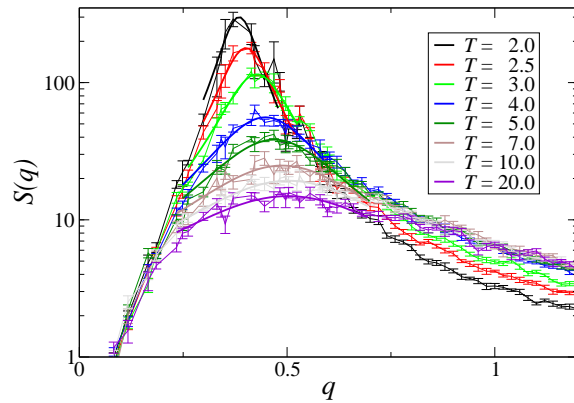


Abbildung 5.22: Strukturfaktoren der in Abbildung 5.21 gezeigten Systeme. Um den Peak herum ist die Lorentzkurve 5.3 angefüttet.

In zwei Dimension lässt sich die Fouriertransformation nicht mehr mit elementaren Funktionen durchführen, durch die Integration über den Winkel ergibt sich eine Fouriertransformation der Besselfunktion. Näherungsweise kann in zwei Dimensionen für die Paarkorrelationsfunktion

$$g(r) = 1 + a' J_0(rq_{\max}) \exp\{-r/\xi\} \quad (\text{a})$$

$$\approx 1 + \frac{a}{\sqrt{r}} \exp\{-r/\xi\} \cos\{rq_{\max} - \pi/4\} \quad (\text{b}) \quad (5.5)$$

gesetzt werden, die zweite Funktion ergibt sich durch eine Näherung der Besselfunktion $J_0(x)$ für große Argumente.

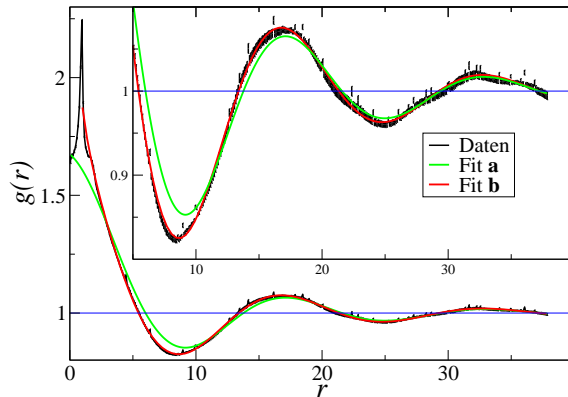


Abbildung 5.23: Paarkorrelationsfunktion der in Abbildung 5.29 gezeigten Systeme bei der Temperatur $T = 2.5$ mit zwei Fits nach Gleichung 5.5

direkte Nachbarkorrelationen. In den Messdaten sind zusätzlich als Ausreißer nach oben die Korrelationen der Pfropfpunkte untereinander zu sehen.

T	S_{\max}	q_{\max}	ξ	b	b/R_E
2.0	300.7	0.384	20.23	16.3	2.24
2.5	178.8	0.401	15.27	15.7	2.15
3.0	115.1	0.427	11.76	14.7	2.01
4.0	55.8	0.448	7.29	14.0	1.92
5.0	38.4	0.469	5.87	13.4	1.84
7.0	24.9	0.488	4.38	12.9	1.76
10.0	19.3	0.503	3.81	12.5	1.71
20.0	14.9	0.502	3.42	12.5	1.71

Tabelle 5.7: Fitparameter der in Abbildung 5.22 gezeigten Strukturaktoren

Mit dieser Funktion kann die radiale Paarkorrelation sehr gut beschrieben werden, wie aus nebenstehender Abbildung erkennbar ist. In die Paarkorrelationsfunktion (Variante **a**) sind die Fitparameter aus den Fits an den Strukturfaktor aus Tabelle 5.7 eingesetzt worden, es ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Eine noch bessere Übereinstimmung ergibt sich, wenn in Variante **b** die Phasenverschiebung $\phi = -\pi/4$ im Cosinus ebenfalls gefittet wird, dann ist bei der gewählten Darstellung kein Unterschied zwischen den Daten und dem Fit zu erkennen. Die einzige Abweichung entsteht bei kleinem r durch

direkte Nachbarkorrelationen. In den Messdaten sind zusätzlich als Ausreißer nach oben die Korrelationen der Pfropfpunkte untereinander zu sehen. In dieser Funktion gibt q_{\max} die Periodizität der Streifen und ξ die Korrelationslänge an. Da diese Werte auch bei einem Fit des Strukturaktors als q_{\max} und ξ erhalten werden, können diese dort ebenso interpretiert werden. Der Strukturfaktor 5.3 ist der Ornstein-Zernike-Streufunktion sehr ähnlich, bei dieser ist lediglich $q_{\max} = 0$. Dieser Strukturfaktor entsteht in einer binären Mischung durch die Konzentrationsfluktuationen, ohne dass es zu einer Ausbildung von Lamellen kommt.

Die beim Fitten erhaltenen Daten sind in Tabelle 5.7 eingetragen. Zusätzlich ist die

Position des Peaks q_{\max} in die dazugehörige Streifenbreite $b = 2\pi/q_{\max}$ und in die relative Streifenbreite b/R_E umgerechnet.

In Abbildung 5.24 ist die inverse Peakhöhe S_{\max}^{-1} gegen die inverse Temperatur aufgetragen. In dieser Auftragung findet sich links bei hohen Temperaturen ein linearer Abfall der inversen Strukturformfaktoren, die idealerweise wie der Fit auf Null abfallen würden. Der Schnitt der Fitgeraden mit der $1/T$ -Achse liefert dann die Übergangstemperatur zu einer perfekten, langreichweitigen Ordnung. Im gezeigten Fit ergibt sich eine Übergangstemperatur zu $T = 3.6\epsilon/k_B$.

Diese Auftragung findet ihre Begründung in der Theorie von Leibler [62] für symmetrische Blockcopolymer. Nach dieser Theorie hat der kollektive Strukturformfaktor die Form

$$S^{-1}(q) = \frac{1}{N}F(q^2 R_G^2) - 2\chi \quad (5.6)$$

mit dem Flory-Huggins-Parameter $\chi \propto 1/T$. Die Funktion $F(x)$ ergibt sich für symmetrische Blockcopolymer zu

$$F(x) = \frac{x^2}{4} \left(\frac{x}{4} + \exp\{-x/2\} - \frac{1}{4} \exp\{-x\} - \frac{3}{4} \right)^{-1} \quad (5.7)$$

und hat ihr Minimum bei $x \approx 3.8$. Damit gilt für das Maximum des Strukturformfaktors $S_{\max} = S(q_{\max})$ bei $q_{\max} \approx \sqrt{3.8/R_G^2}$

$$\frac{1}{S_{\max}} = \frac{1}{N}F(3.8) - 2\chi = A - \frac{B}{T}. \quad (5.8)$$

Dies ist also ein linearer Abfall auf Null in dem Hochtemperaturbereich, für den die bei der Herleitung verwendeten Annahmen gelten.

Dieses Theorie kann auch für die gleichmäßig gepfropften binären Bürsten angewendet werden, wenn man über die Struktur senkrecht zum Substrat mittelt. Man kann sich das so vorstellen, dass je zwei Ketten der beiden Komponenten zu einem Blockcopolymer zusammengefaßt werden und die Blockbindung auf dem Substrat befestigt sind. Eine genauere Berechnung liefert eine leicht modifizierte Funktion $F(x)$, da die beiden Teile des gebildeten Block-Copolymers einen kleinen Abstand voneinander haben. Die Gleichung 5.6 ist von dieser Änderung aber nicht betroffen, sodass die Auftragung S^{-1} gegen T^{-1} genauso möglich ist.

Die erhaltenen Korrelationslängen sind in Abbildung 5.25 gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Mit sinkender Temperatur ergibt sich ein starkes Anwachsen der Korrelationslänge. Im Bereich der niedrigen Temperaturen scheint dies sogar in einem linearen Zusammenhang zu stehen. Aber auch bei der niedrigsten Temperatur $T = 2.0\epsilon/k_B$ ist die Korrelationslänge mit $\xi = 21\sigma_{LJ}$ wesentlich kleiner als die Simulationsbox mit einer Seitenlänge von etwa $75.9\sigma_{LJ}$. Dies bedeutet, dass keine signifikanten *finite size*-Effekte auftreten, bei denen die periodischen Randbedingungen eine zu den Rändern passende Anordnungen erzwingen.

5 Ergebnisse

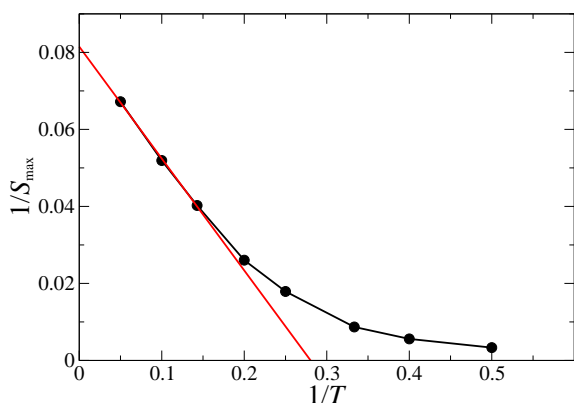


Abbildung 5.24: Inverses Maximum des Struktur factors S_{\max} gegen die inverse Temperatur aufgetragen, Daten aus Tabelle 5.7, lineare Regression an die drei Hochtemperaturwerte

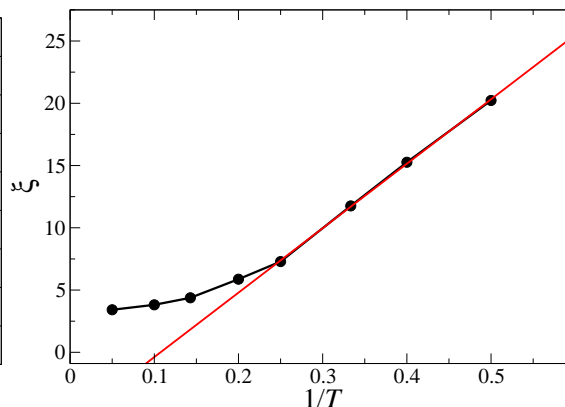


Abbildung 5.25: Korrelationslänge ξ gegen die inverse Temperatur aufgetragen, Daten aus Tabelle 5.7, lineare Regression an die vier Niedertemperaturwerte

Vermischung der Ketten

Die schon erwähnte steigende Vermischung der beiden Polymerkomponenten mit erhöhter Temperatur macht sich nicht nur im Absinken des Struktur factors bemerkbar, sondern kann auch direkt in der Konfiguration bestimmt werden.

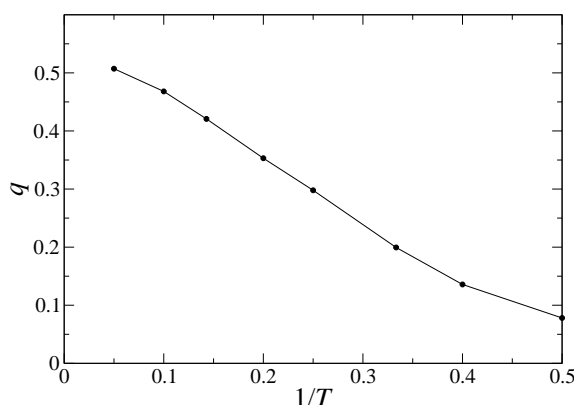


Abbildung 5.26: Mischung der in Abbildung 5.21 gezeigten Systeme

In Abbildung 5.26 ist aufgetragen, wie sehr die beiden Komponenten durchmischt sind. Als Maß dafür dient der Quotient

$$q = \frac{N_O}{N_O + N_S}, \quad (5.9)$$

wobei N_O die Zahl der Nachbarmonomere ist, die der anderen Komponente angehören, und N_S die Anzahl der Nachbarmonomere ist, die zur gleichen Komponente gehören, aber nicht zur gleichen Kette gehören. Die Nachbarmonomere der gleichen Kette werden dabei nicht berücksichtigt, da sie immer einen großen Anteil an der Gesamtzahl der Nachbarmonomere haben, hier soll jedoch die Durchmischung mit den anderen Ketten untersucht werden.

Ein Wert $q = 0.5$ bedeutet also eine zufällige Mischung der Ketten, nicht die Mischung der Monomere. Da die Durchmischung vom Abstand zum Substrat abhängt, wurde hier nur die gemittelte Durchmischung in der Schicht zwischen $5\sigma_{LJ} \leq z < 8\sigma_{LJ}$ benutzt. Eine genauere Untersuchung der Durchmischung wird in Abschnitt 5.2.3 vorgenommen.

Zum Vergleich ist $q = 0.543(1)$ der Wert, der sich bei einer homogenen, einkom-

ponentigen Bürste ergibt, bei der die Polymere nachträglich in zwei Komponenten aufgeteilt wurden. Da sich die Polymere während der Simulation ideal durchmischen konnten, weil sie alle zum gleichen Typ gehörten, ist dieser Wert also die Maßzahl für die ideale Durchmischung. Dass dieser Wert nicht gleich dem Idealwert 0.5 ist, rührt daher, dass die Pfropfung auf dem Schachbrettmuster „mehr als zufällig“ vermischt: Jeder Kette sind vier andere Ketten der anderen Komponente etwas näher (Abstand d) als die nächsten Ketten der gleichen Komponente im Abstand $\sqrt{2}d$.

Temperaturstabilität der Strukturen

Die oben genannte Stabilität gegen hohe Temperaturen aufgrund der hohen Energiebarrieren sorgt allerdings auch dafür, dass die Zeiten zur Äquilibration der Konfiguration sehr groß werden. Von daher ist es wichtig zu wissen, ob die Konfigurationen überhaupt äquilibriert sind. Dazu wird häufig eine Auftragung der Energie der Konfiguration gegen die Zeit betrachtet: Eine Äquilibration macht sich meist durch ein Absinken der über einige Messungen gemittelten Energie bemerkbar.

In Abbildung 5.27 ist die mittlere Lennard-Jones-Energie pro Monomer gegen die Zeit in Monte-Carlo-Schritten aufgetragen. In den Zeitreihen ist bei den hohen Temperaturen praktisch keine Drift zu erkennen. Dies bedeutet, dass sich entweder die Struktur nicht verändert oder dass die Energieänderung bei der Strukturbildung wesentlich kleiner ist als die Fluktuation.

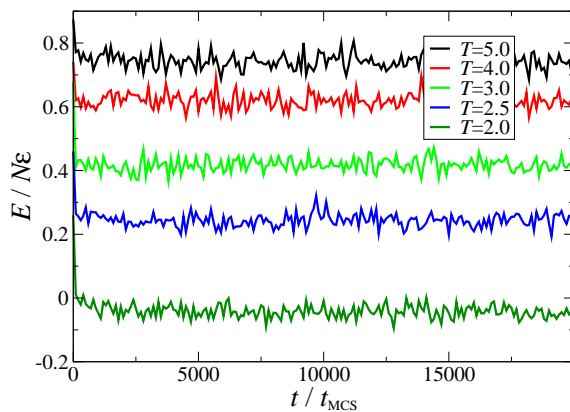


Abbildung 5.27: Lennard-Jones-Energie pro Monomer der in Abbildung 5.21 gezeigten Systeme

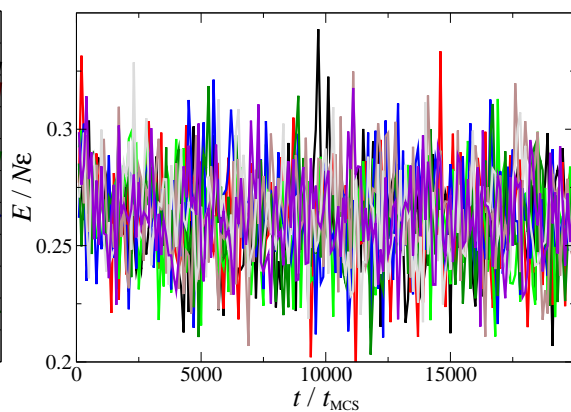


Abbildung 5.28: Lennard-Jones-Energie pro Monomer der in Abbildung 5.29 gezeigten Konfigurationen

Dass die Struktur sich nicht ändert, kann bei den in Abbildung 5.21 gezeigten Systemen ausgeschlossen werden, wie man in den Einzelbildern sehen kann. Die gezeigten Konfigurationen sind die Endkonfigurationen der jeweiligen Simulation. Diese wurden dann als Startkonfiguration bei der Simulation bei der nächst-niedrigeren Temperatur benutzt. Da die Konfigurationen unterschiedlich aussehen, muss während der Simulation die Struktur geändert worden sein.

Damit ergibt sich aber, dass die Fluktuation der Energie wesentlich größer sein muss als die Energieänderung durch die Strukturbildung. Dies wird auch durch die Auftragung in Abbildung 5.28 gestützt. Hier sind die Zeitreihen der Energie von acht verschiedenen Konfigurationen mit durchaus unterschiedlichen Strukturen (wie in Abbildung 5.29 zu sehen) bei gleicher Temperatur aufgetragen. Dabei ist kein Unterschied in der Energie zwischen den Konfigurationen zu erkennen, die Schwankungen der Energie in einer Konfiguration sind höher als die Unterschiede der Energie verschiedener Konfigurationen.

Die Energiefluktuationen müssen daher durch lokale Prozesse entstehen, die wesentlich schneller ablaufen können als die langreichweitigen Prozesse, die zur Strukturbildung führen. Wie schnell diese lokale Relaxation ist und wie sehr die Energie durch diese lokale Struktur bestimmt wird, ist in Abbildung 5.27 zu sehen: Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Konfiguration dieselbe wie die zum Zeitpunkt $t = 20000t_{\text{MCS}}$ bei der höheren Temperatur, die Energie entspricht also der Energie bei der höheren Temperatur. Bei der ersten Energiemessung zum Zeitpunkt $t = 100t_{\text{MCS}}$ ist die Energie schon nicht mehr von der im gesamten restlichen Lauf zu unterscheiden. Das heißt also, dass die lokale Struktur in den ersten 100 Monte-Carlo-Schritten relaxiert worden ist.

Daher muss zur Bestimmung der zur Äquilibration benötigten Zeit ein anderes Maß verwendet werden. Dafür bietet sich die Autokorrelation der einzelnen Konfigurationen zu verschiedenen Zeitpunkten an.

Korrelationszeiten der Strukturumbildung

Zur Bestimmung dieser Autokorrelationsfunktion wurde das folgende Verfahren verwendet: Aus den mit $2\sigma_{\text{LJ}}$ verschmierten Dichten wurde die normierte Differenzdichte ϕ^* berechnet. In Abbildung 5.29 sind acht solcher Konfigurationen bei Temperatur $T = 2.5\epsilon/k_{\text{B}}$ zu sehen. Diese Konfigurationen sind durch unabhängige Simulationen entstanden, ihre gemittelte Korrelation aller Paarungen beträgt $r = 0.007 \pm 0.01$, also sind sie unkorreliert.

Aus den jeweils 40 Konfigurationen jedes Simulationslaufes wurde dann je eine Autokorrelationsfunktion berechnet, diese wurden über die acht Läufe gemittelt. Die Berechnung der Autokorrelationsfunktion wird in Abschnitt 4.1.2 genauer beschrieben, dabei wird auch auf die Besonderheit dieser Autokorrelationsfunktion eingegangen.

In Abbildung 5.30 sind die berechneten Korrelationsfunktionen zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Korrelationen mit der Zeit exponentiell abfallen und die Zerfallskonstante mit sinkender Temperatur ansteigt.

Wie im Abschnitt 4.1.2 beschrieben ist, besteht dieser Zerfallsprozess aus mindestens drei exponentiellen Zerfällen. Außerdem liefern die Pfropfmonomere einen nichtzerfallenden Beitrag zur Autokorrelationsfunktion, was auch in Abbildung 5.30 an bei-

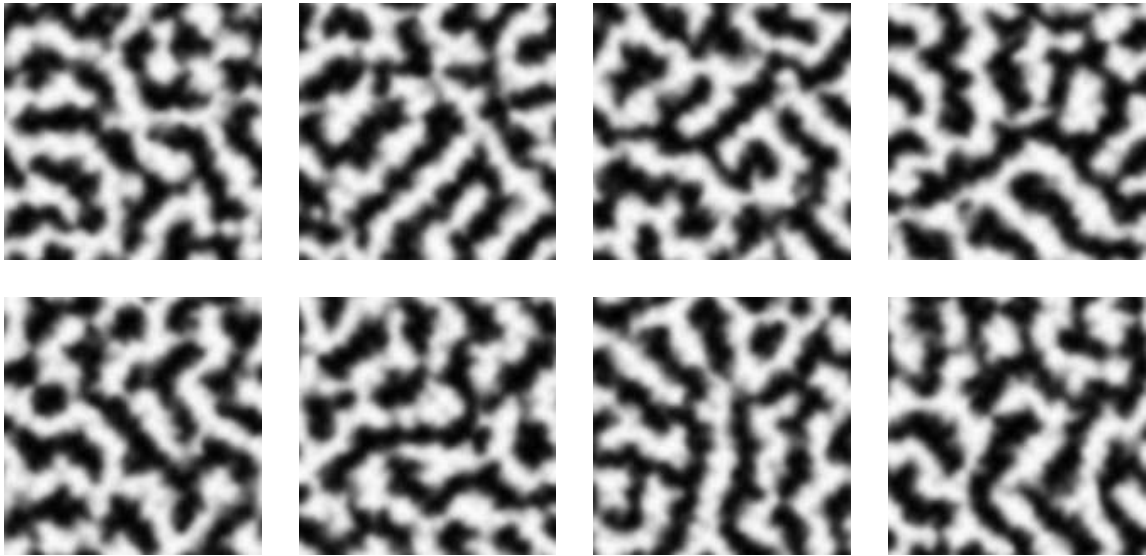


Abbildung 5.29: verschiedene Konfigurationen im System (576/32/10/2.5/sq/0.5)

den Kurven bei den hohen Temperaturen zu sehen ist.

Die zum Fitten verwendete Zerfallsfunktion ist

$$z(t) = a_1 \exp \{-t/\tau_1\} + a_2 \exp \{-t/\tau_2\} + a_3 ,$$

damit steckt der schnelle erste Abfall in dem zur Normierung auf Eins nötigen Anteil $1 - a_1 - a_2 - a_3$.

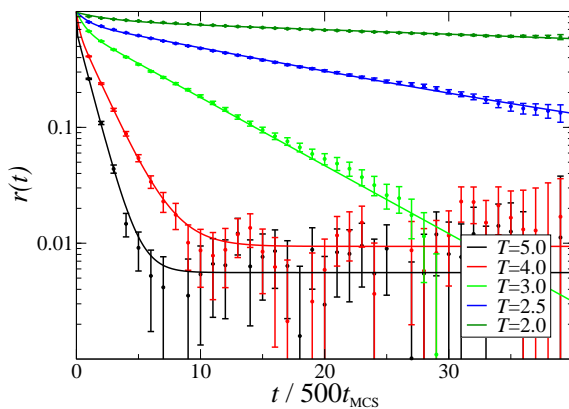


Abbildung 5.30: Logarithmische Darstellung der Autokorrelationsfunktionen bei verschiedenen Temperaturen

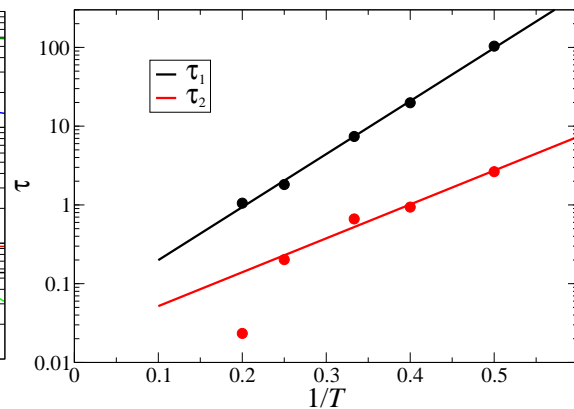


Abbildung 5.31: Darstellung der beiden Zerfallszeiten gegen die Temperatur aufgetragen, es ergeben sich Arrhenius-Gesetze.

Dass diese beiden Zerfälle ausreichen und nicht noch weitere Zerfälle zur Beschreibung der Autokorrelationsfunktion nötig sind, kann man an der guten Beschreibung der gemessenen Autokorrelationsfunktionswerte mit den durchgezogenen Fits in Abbildung 5.30 erkennen. Bei diesen Fits ergeben sich die Daten in Tabelle 5.8.

5 Ergebnisse

T	$\tau_1/500t_{\text{MCS}}$	$\tau_2/500t_{\text{MCS}}$	a_1	a_2	a_3
5.0	1.05	0.02	0.67	0.33	0.006
4.0	1.82	0.20	0.69	0.30	0.009
3.0	7.40	0.66	0.70	0.30	0.000
2.5	19.82	0.94	0.75	0.21	0.032
2.0	103.77	2.64	0.78	0.15	0.050

Tabelle 5.8: Zerfallskonstanten und Amplituden der in Abbildung 5.30 gezeigten Autokorrelationsfunktionen

$$\tau_i = \tau_{0i} \exp \{E_i / k_B T\}$$

Die logarithmische Auftragung der angefitteten Zerfallskonstanten τ_i gegen die inverse Temperatur ist in Abbildung 5.31 gezeigt. Dabei ergeben sich zwei Geraden nach dem Arrhenius-Gesetz

mit der Aktivierungsenergie E_i für den Relaxationsprozess i . Die Daten τ_2 liegen nicht so gut auf der Geraden, da bei den hohen Temperaturen die τ_2 wesentlich kleiner sind als die Auflösung der Datenpunkte und daher nur schlecht bestimmt werden können.

Mit einer linearen Regression ergeben sich die Steigungen, also die Aktivierungsenergien zu $E_1 = (15.50 \pm 0.43)\epsilon$ und $E_2 = (9.9 \pm 1.1)\epsilon$. Die langsame Relaxation wird durch das Wechseln einer Kette von einem Cluster zu einem anderen bewirkt, daher muß die erste Aktivierungsenergie durch den Energieunterschied bei der Passage einer Kette durch den Streifen der anderen Komponente aufgewendet werden. Eine weitere Relaxation entsteht, wenn Ketten parallel zu einer Phasengrenze wandern, dafür ist weniger Aktivierungsenergie erforderlich. Dabei sind aber keine großen Änderungen der Struktur möglich, die Streifen können nur ihre Breite ändern. Daher ist die Amplitude dieser Relaxation in der Zerfallsfunktion ebenfalls geringer.

5.2.2 Dichte

An dem gleichen einfachen System wie im vorherigen Abschnitt soll hier das Verhalten der binären Bürste bei verschiedenen Pfropfdichten untersucht werden. Auch hier ist das Pfropfmuster wieder das gleichmäßige Schachbrettmuster.

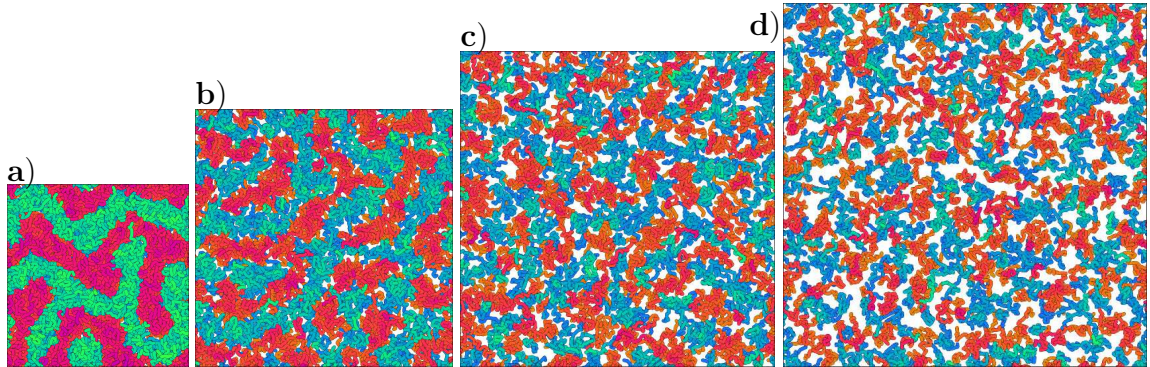


Abbildung 5.32: verschiedene Konfigurationen im System $(576/32/\sigma^{-1}/2.5/sq/0.5)$ mit σ^{-1} : a) 5, b) 10, c) 15, d) 20

Bei hohen Pfropfdichten bilden sich Lamellen in der binären Bürste. Diese Lamellen sind auch so theoretisch vorhergesagt (siehe Abschnitt 2.4.1). Bei niedrigeren

Pfropfdichten sind die Lamellen nicht mehr stabil, sie reißen auf und bilden einzelne Cluster (Teilbild 5.32 **d**). Dies ist analog zu dem Aufreiß-Prozess bei den einkomponentigen Bürsten in Bild 5.1 zu sehen.

Interessanterweise bleiben in Abbildung 5.32 die Strukturgrößen trotz der sehr unterschiedlichen Pfropfdichten vergleichbar groß, wie es auch theoretisch (siehe Abschnitt 2.4.1) vorhergesagt wurde.

Strukturfaktor

In Abbildung 5.33 sind die Strukturfaktoren der in Abbildung 5.32 gezeigten Systeme aufgetragen. An die Strukturfaktoren wurden ebenfalls die Lorentzkurven aus Gleichung 5.3 angepasst, die Fitkurven sind als dicke Linien in die Abbildung 5.33 eingezeichnet. Die erhaltenen Fitparameter sind in der Tabelle 5.9 eingetragen. Zusätzlich ist die Position des Peaks q_{\max} in die dazugehörige Streifenbreite $b = 2\pi/q_{\max}$ und in die relative Streifenbreite b/R_E umgerechnet.

Die Maxima der Strukturfaktoren liegen alle bei etwa $q = 0.41\sigma_{LJ}^{-1}$, dies entspricht einer Streifenbreite $R = 2\pi/q \approx 15.3\sigma_{LJ} \approx 2.1R_E$ mit dem End-zu-End-Abstand $R_E \approx 7.3\sigma_{LJ}$. Dies passt gut zu der theoretischen Vorhersage der SCF, dass die Strukturbreite etwa $2.2R_E$ sein sollte. Bei den unregelmäßig gepfropften Systemen in Abschnitt 5.2.5 zeigt sich eine Strukturbildung auf etwas größeren Längenskalen, ähnlich wie es auch im Experiment gesehen wird.

Dabei gibt es aber kleine Abweichungen von dieser mittleren Strukturgröße. Bei den drei Systemen mit den niedrigeren Pfropfdichten steigt die Strukturgröße mit steigender Pfropfdichte an. Der Grund hierfür ist der gleiche, der auch schon zum Anwachsen der Strukturgröße mit sinkender Temperatur führte. Sowohl bei einer höheren Pfropfdichte als auch einer niedrigeren Temperatur steigt die Dichte in der Bürste an. Diese führt zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten und damit zu einer höheren Unverträglichkeit. Diese höhere Unverträglichkeit führt dann zu einer stärkeren Trennung der beiden Komponenten und damit zu größeren Strukturen.

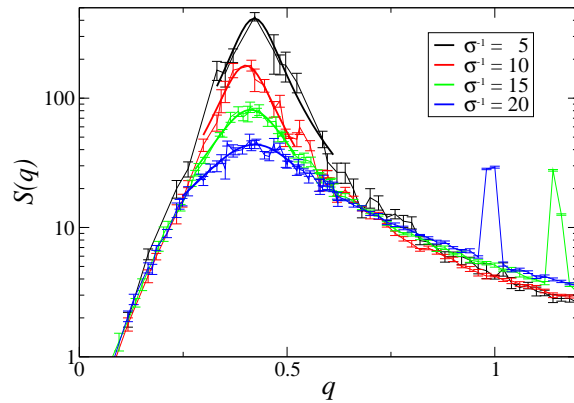


Abbildung 5.33: Strukturfaktoren der in Abbildung 5.32 gezeigten Systeme. Rechts entstehen zwei Artefakte bei den kleinen σ^{-1} durch die periodische Pfropfung. Die dicken Linien sind angefitzte Lorentzkurven.

5 Ergebnisse

σ^{-1}	S_{\max}	q_{\max}	ξ	b	b/R_E
5	413.6	0.422	16.9	14.9	2.04
10	178.7	0.401	15.3	15.7	2.15
15	81.3	0.412	10.3	15.2	2.09
20	43.8	0.422	7.0	14.9	2.04

Tabelle 5.9: Fitparameter der in Abbildung 5.22 gezeigten Strukturfaktoren

Bei der höchsten Pflöpfichte nimmt die Strukturgröße jedoch wieder stark ab, was nicht zu der obigen Überlegung passt. Für dieses Verhalten gibt es aber zwei plausible Erklärungen, von denen die zweite die hier ausschlaggebende ist: Erstens ist die Simulationsbox klein, so dass nur vier Wiederholeinheiten in die Box passen. Dies kann zu starken *finite*

size-Effekten führen, die hier nur dadurch abgemildert werden, dass keine langreichweitige Strukturbildung auftritt und die gebildeten Strukturen sich daher nicht nach der Boxsymmetrie ausrichten müssen. Zweitens steigt mit zunehmender Dichte die Relaxationszeit stark an, wie in Tabelle 5.10 abzulesen ist. Dies führt dazu, dass in den verwendeten Systemen eine Konfiguration einer höheren Temperatur eingefroren ist und nicht mehr relaxiert werden kann.

σ^{-1}	$\tau_1/500t_{\text{MCS}}$	$\tau_2/500t_{\text{MCS}}$	a_1	a_2	a_3
5	1314.	1.57	0.95	0.05	0.000
10	19.83	0.94	0.75	0.21	0.032
15	1.774	0.35	0.60	0.37	0.020
20	.3551	0.03	0.96	0.00	0.035

Tabelle 5.10: Zerfallskonstanten und Amplituden bei unterschiedlicher Pflöpfichte bei der Temperatur $T = 2.5\epsilon/k_B$

Die Korrelationszeiten können hier auf die gleiche Weise bestimmt werden wie im Abschnitt 5.2.1. Die erhaltenen Korrelationszeiten sind in der Tabelle 5.10 zusammengefasst. Eine Abbildung der Autokorrelationsfunktionen analog zu der Abbildung 5.30 ist nicht gut möglich, da die Korrelationszeiten zu unterschiedlich sind.

Eine Auftragung von τ_1 gegen σ liefert eine stark ansteigende Potenzfunktion, die mit $\tau_1 = 9.14 \cdot 10^9 \sigma^{5.95} t_{\text{MCS}}$ angefitet werden kann.

Mit dieser enorm starken Zunahme der Korrelationszeit mit wachsender Pflöpfichte ist klar, dass das System bei der inversen Pflöpfichte $\sigma^{-1} = 5\sigma_{\text{LJ}}^{-2}$ nicht äquilibriert sein kann. Die lokalen Eigenschaften der Bürste werden zwar schnell geändert, wie eine Auftragung der Energie ergibt, die großräumige Struktur ist aber praktisch nicht mehr änderbar. Die Energien in diesem dichten System verhalten sich prinzipiell so wie in dem weniger dichten System in Abbildung 5.27 und 5.28. Selbst in diesem dichten System ist die Energie bei einem Temperatursprung innerhalb von 100 Monte-Carlo-Schritten angepasst. Allerdings schließt sich in diesem System eine leichte Drift der Energie an, was ein Zeichen dafür ist, dass die Konfiguration zwar lokal der neuen Temperatur entspricht, aber auf größeren Längenskalen noch nicht relaxiert ist. Diese Energiedrift ist jedoch während der ganzen Simulationszeit wesentlich kleiner ist als die Energiefluktuationen.

In der Abbildung 5.34 sind die inversen Peakhöhen S_{\max}^{-1} gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Dabei ergeben sich analog zur Abbildung 5.24 bei hohen Temperaturen Geraden, die bei einer Übergangstemperatur abknicken. Diese Übergangstemperatur T_0 ist die Temperatur, bei der die Geraden die Abszisse schneiden. Die erhaltenen Übergangstemperaturen sind ebenfalls in das Bild eingetragen.

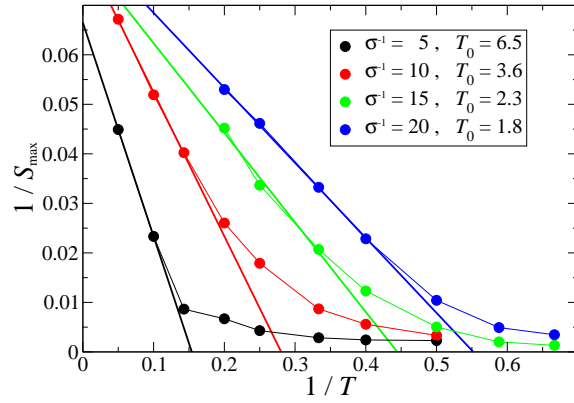


Abbildung 5.34: Inverses Maximum des Strukturfaktors S_{\max} gegen die inverse Temperatur aufgetragen für die verschiedenen Pfropfdichten, lineare Regressionen an die Hochtemperaturwerte, es ergeben sich die Übergangstemperaturen T_0 .

Im Unterschied zu der gleichen Auftragung bei einkomponentigen Systemen in Abbildung 5.8 zeigt sich hier über den ganzen Bereich der untersuchten Pfropfdichten eine große Änderung der Übergangstemperatur mit der Pfropfdichte σ . Bei den dichten Systemen dominiert die Entmischung aufgrund der Unverträglichkeit der beiden Komponenten die Strukturbildung. Dagegen wird bei den niedrigen Pfropfdichten die Strukturbildung durch das Aufreißen der Bürste dominiert. Daher nähert sich die Übergangstemperatur für niedrige Pfropfdichten den in einkomponentigen Systemen erhaltenen Übergangstemperaturen an.

Bei den beiden niedrigen Pfropfdichten sind die Relaxationszeiten klein genug, sodass zusätzlich bei den niedrigeren Temperaturen $T = 1.7$ und $1.5\epsilon/k_B$ simuliert wurde. Dabei ergibt sich bei der Pfropfdichte $\sigma^{-1} = 15\sigma_{LJ}^{-2}$ eine interessante Strukturbildung. Die Pfropfdichte ist hier so niedrig, dass auch in den einkomponentigen Bürsten eine Strukturbildung eintritt, die jedoch noch nicht gut ausgeprägt ist. Bei dieser Temperatur bilden sich im einkomponentigen System gerade die ersten Streifen aus, wie in der Abbildung 5.1b) zu sehen ist.

Diese Strukturbildung ist mit ihrer klaren Ausrichtung allerdings stark durch die Pfropfung beeinflusst. Auf dem Schachbrettmuster liegen die nächsten Ketten der gleichen Komponente auf den Diagonalen, sodass die Ketten sich bevorzugt in den Diagonalrichtungen strecken, um in Kontakt mit anderen Ketten zu gelangen. Dies fördert die Ausbildung einer Struktur mit einer Vorzugsrichtung in den Diagonalen.

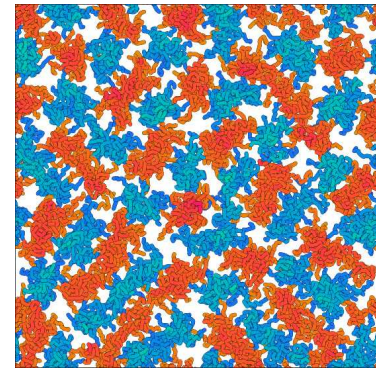


Abbildung 5.35: Konfiguration im verdünnten System (576/32/20/1.5/sq/0.5), dies könnte eine *dimple S*-Phase sein.

5.2.3 Vertikale Struktur

Die vertikale Struktur einer binären Bürste ist durch drei verschiedene Regionen gekennzeichnet. Die mittlere **Strukturschicht** der Bürste bildet den eigentlichen Teil der Bürste aus, der auch in den vorangegangenen Abschnitten untersucht wurde, weil er die laterale Strukturbildung zeigt.

Darüber befindet sich eine **Auflösungsschicht**, in der sich die Bürste auflockert, wie in den Dichteprofilen zu sehen ist. Außer dieser Auflockerung in der Vertikalen durchmischt die Bürste sich dort auch lateral stärker. Durch diese Auflockerung und Durchmischung kann die Bürste dort sehr viel Entropie gewinnen. Demgegenüber fällt der Verlust an Energie durch fehlende attraktive Wechselwirkungen mit der gleichen Komponente und hinzukommende repulsive Wechselwirkungen mit der anderen Komponente weniger ins Gewicht.

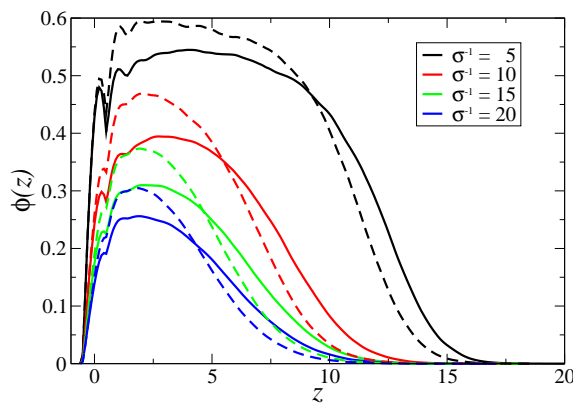


Abbildung 5.36: Dichteprofile der in Abbildung 5.32 gezeigten Systeme zusammen mit den gestrichelten Dichteprofilen der entsprechend dicht gepfropften einkomponentigen Bürste

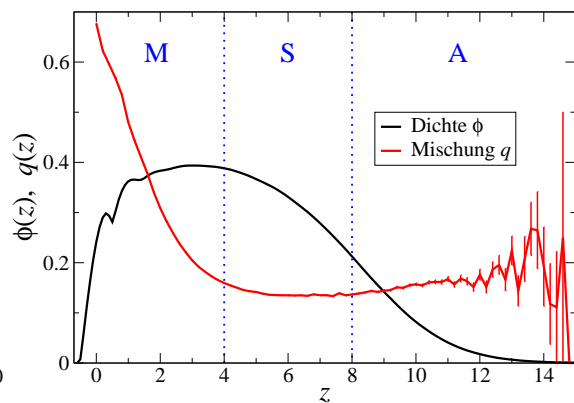


Abbildung 5.37: Dichteprofil zusammen mit dem Mischungsprofil des Systems (576/32/10/2.5/sq/0.5) über acht Simulationsläufe gemittelt. Die drei Schichten sind als **Mischschicht**, **Strukturschicht** und **Auflösungsschicht** gekennzeichnet.

In der unteren **Mischschicht** nahe dem Substrat ist die Bürste ebenfalls etwas weniger dicht gepackt wie in der Strukturschicht. In dieser Schicht findet der Übergang von der Pfropfung zur Bürstenstruktur statt. Dabei müssen sich die einzelnen Ketten stark umsortieren, wenn das Pfropfmuster nicht zu der Bürstenkonfiguration passt. Beispielsweise muss sich bei dem Schachbrettmuster jede zweite Kette weit strecken, um in die richtige Lamelle zu gelangen. Da sich die Ketten der beiden Komponenten auf Grund der repulsiven Wechselwirkung beziehungsweise des größeren ausgeschlossenen Volumens etwas weiter voneinander entfernen als die Ketten der gleichen Komponente, ist hier die Dichte etwas geringer als in der einkomponentigen Bürste. Dies ist in der Abbildung 5.36 für die vier Systeme mit unterschiedlicher Pfropfdichte aus Abbildung 5.32 gezeigt. Die binäre Bürste hat eine niedrigere Dichte als die einkomponentige Bürste und damit eine größere Bürstenhöhe.

Die Kettenvermischung kann auch sichtbar gemacht werden, indem wie schon in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, der Quotient q aus Gleichung 5.9 gegen die Höhe z aufgetragen wird. In Abbildung 5.37 ist eine solche Auftragung zu sehen.

In der Mischschicht sieht man einen starken Abfall der Vermischung, beginnend bei einem Wert $q = 0.68$. Dieser Wert ist höher als die Idealmischung $q = 0.5$, da das Pfropfmuster als Schachbrettmuster jeden Pfropfpunkt der Komponente \mathcal{A} mit vier Pfropfpunkten der Komponente \mathcal{B} umgibt anstatt mit einer gleichmäßigeren Verteilung mit je zwei Pfropfpunkten aus beiden Komponenten.

In der Strukturschicht bildet q ein Plateau aus. Diese konstante Vermischung deutet darauf hin, dass hier nur wenige Ketten sich in der anderen Komponente aufhalten, der größte Anteil stammt von den Grenzflächen der beiden Phasen.

In der Auflösungsschicht wird die Statistik immer schlechter, da hier nur wenige Ketten in Kontakt miteinander sind. Die Mischung q steigt wieder leicht an, da die Entropie eine stärkere Durchmischung bevorzugt.

5.2.4 Grenzflächen

Ein weiterer Unterschied zwischen binären Bürsten und einkomponentigen Bürsten ist die Ausbildung von Grenzflächen zwischen den beiden Komponenten. Dies hat auch Auswirkungen auf die Struktur der Bürste, wie in Abbildung 5.36 im vorherigen Abschnitt zu sehen ist. Dort wurde der Effekt damit erklärt, dass sich die Ketten der beiden Komponenten in der unteren Mischschicht auf dem Substrat auf Grund ihrer repulsiven Wechselwirkung stärker aus dem Wege gehen als es in der einkomponentigen Bürste der Fall ist. Dieser größere Abstand zwischen den Monomeren findet sich auch noch als Abstand zwischen zwei Phasen in der darüberliegenden Strukturschicht.

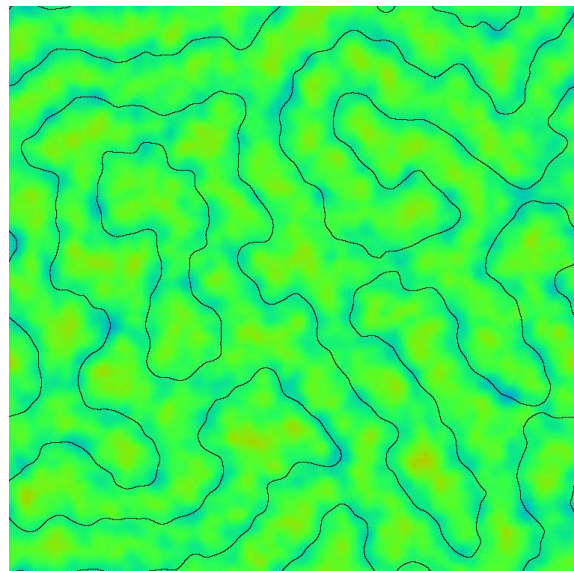


Abbildung 5.38: Lokale Dichte in einer Schicht des Systems (576/32/10/2.0/sq/0.5) zusammen mit der Grenzfläche (Vergleich Abbildung 5.32b)

Da aber in der Strukturschicht die Grenzfläche schmäler ist als in der Mischschicht, macht sich diese Dichteverringering im Dichteprofil weniger gut bemerkbar. Dennoch kann man diesen Effekt bei niedrigen Temperaturen, bei denen der Unterschied im ausgeschlossenen Volumen stärker ist, direkt an der lokalen Dichte erkennen.

In Abbildung 5.38 ist so ein Dichtebild aufgetragen. An der Farbkodierung lassen sich die Bereiche mit niedrigerer Dichte in Blau erkennen, während die höheren Dichten in Grün und Rot erscheinen. In Schwarz ist die Phasengrenzfläche eingetragen. Die Abbildung zeigt die Korrelation zwischen der Grenzfläche und den Bereichen niedrigerer Dichte.

In dem Bild wurde die Dichte einer dünnen Schicht mit der Dicke $1\sigma_{LJ}$ in der Höhe $2.5 - 3.5\sigma_{LJ}$ mit der Auflösung $a = 0.1\sigma_{LJ}$ berechnet. Mehrere (11) Konfigurationen wurden dabei gemittelt, um das interessante Signal zu verstärken. Bei einer einzelnen Konfiguration ist die Rauigkeit der Dichte durch die einzelnen Monomere so hoch, dass sich die Grenzfläche noch zu wenig abhebt. Das Bild wurde anschließend noch mit der Breite $1\sigma_{LJ}$ verschmiert.

Die Dichteabnahme in den Grenzflächen macht sich auch im Strukturfaktor bemerkbar, wenn die beiden Komponenten die gleiche Streulänge haben und daher ununterscheidbar sind. In diesem Fall liefert die Phasentrennung keinen Beitrag zum Strukturfaktor. Lediglich die kleine Dichteschwankung führt zu einem schwachen Peak im Strukturfaktor. Dieser liegt bei dem doppelten q -Wert der Strukturbildung, da die Abstände zwischen den Grenzflächen halb so groß sind wie die Abstände zwischen den Lamellen der gleichen Komponente. Ein solcher Strukturfaktor ist in der Abbildung 4.14 bei $b_B = 1$ zu sehen.

5.2.5 Pfropfung

Ähnlich wie bei den einkomponentigen Bürsten hat die Pfropfung einen großen Einfluss auf die Bürstenstruktur. Die bisher betrachtete gleichmäßige quadratische Pfropfung kann in zwei Arten geändert werden: Eine Änderung der Anordnung der Polymertypen, (entweder zufällig oder eine Musterbildung), oder eine Änderung der Position der Pfropfpunkte.

Zufällige Typenverteilung

Eine interessante Zwischenform zwischen den ideal geordneten Pfropfungen auf dem Schachbrettmuster und den völlig ungeordneten Pfropfungen (im nächsten Abschnitt beschrieben) bilden die Pfropfungen mit ungeordneten Typen auf einem Quadratgitter. Damit gibt es noch keine Dichtefluktuationen aufgrund der Pfropfpositionen, die Änderungen im Vergleich zu den Schachbrett-Bürsten stammen allein von der zufälligen Typenanordnung.

In der Abbildung 5.39 sind einige Konfigurationen einer Bürste zusammen mit ihrer Pfropfkonfiguration dargestellt. Man sieht, dass selbst bei der hohen Temperatur $T = 10\epsilon/k_B$ die Bürste wesentlich besser segregiert ist als die auf einem Schachbrettmuster gepfropfte Bürste bei $T = 5\epsilon/k_B$ in Abbildung 5.21.

Beim Vergleich mit der Pfropfkonfiguration erkennt man, dass die Bürste sich bei der Strukturausbildung nach der Pfropfkonfiguration richtet. Dadurch ist die Bürste bei hohen Temperaturen schon besser phasengetreunt. Bei niedrigen Temperaturen

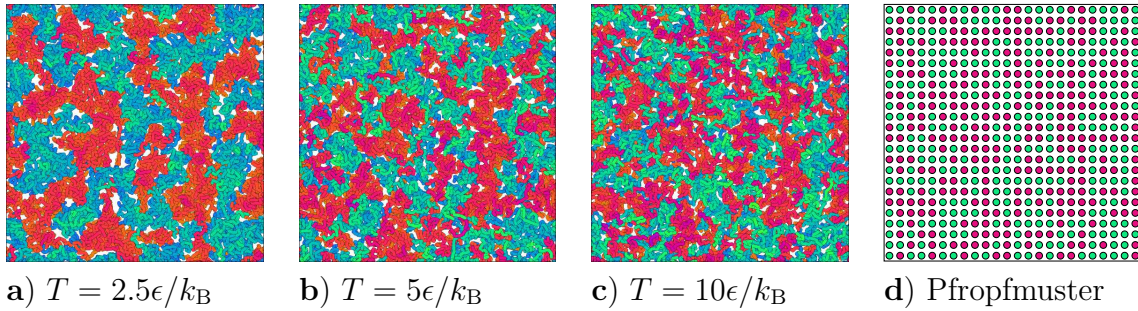


Abbildung 5.39: verschiedene Konfigurationen im System (576/32/10/T/rd/0.5), zum Vergleich die Pfropfkonfiguration

wird diese Trennung noch besser, aber es können sich keine gleichmäßigen Strukturen ausbilden, wie es bei den Schachbrett-Systemen der Fall ist.

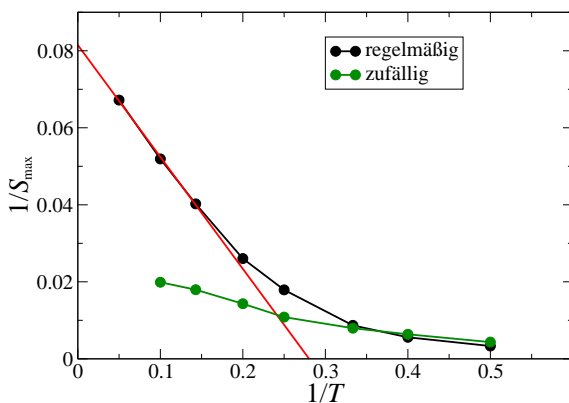


Abbildung 5.40: Inverses Maximum des Struktur factors S_{\max} gegen die inverse Temperatur aufgetragen, Abbildung wie in 5.24 mit deren Daten zum Vergleich.

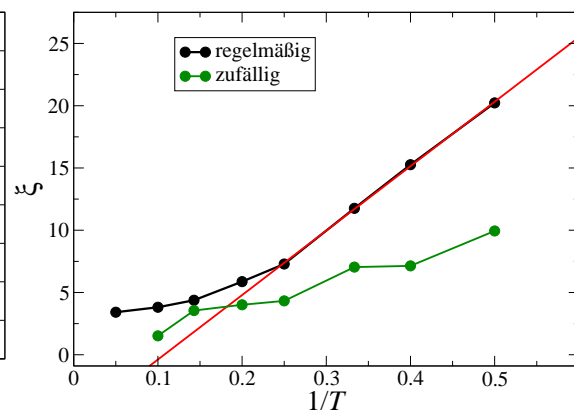


Abbildung 5.41: Korrelationslänge ξ gegen die inverse Temperatur aufgetragen, Abbildung wie in 5.25 mit deren Daten zum Vergleich

Dies macht sich auch im Struktur factor bemerkbar. In Abbildung 5.40 und 5.41 sind die Maxima der Struktur factors und die Korrelationslängen zusammen mit denen der Schachbrett-Systeme aufgetragen. In der ersten Abbildung ist bei hohen Temperaturen zu sehen, dass das inverse Maximum des Struktur factors kleiner ist als in der Vergleichskurve, also schon eine höhere Ordnung vorliegt. Bei der niedrigsten Temperatur ist die ausgebildete Ordnung schlechter als im Schachbrett-System, der inverse Struktur factor ist etwas höher. Bemerkenswert ist, dass es hier keine ausgezeichnete Übergangstemperatur gibt.

In der zweiten Abbildung ist die Korrelationslänge aufgetragen. Auf Grund der schlechteren Ordnung und der starken Korrelation an die Pfropfpunkte können sich hier keine parallelen Lamellen ausbilden und daher auch keine großen Korrelationslängen ausbilden.

Aus den Struktur factors sind ebenfalls die Positionen des Maximums ablesbar. Für die regelmäßig gepfropften Bürsten ergab sich bei der Temperatur $T = 2.5\epsilon/k_B$

das Maximum bei $q_{\max} = 0.401$, dies entspricht einer Strukturgröße $b_r = 15.7\sigma_{LJ}$ oder $2.15R_E$. Bei den unregelmäßig gepfropften Systemen hier ergeben sich $q_{\max} = 0.338$ und daraus $b_u = 18.6\sigma_{LJ} = 2.55R_E$. Damit zeigt sich auch hier durch die unregelmäßige Pfropfung eine Zunahme der Strukturgröße um knapp 20%.

Position der Pfropfpunkte

Wie im Abschnitt 3.3.1 beschrieben gibt es verschiedene Möglichkeiten zur Anordnung der Pfropfstellen. Bei den binären Bürsten stellt sich dabei aber das Problem, dass auch die beiden Komponenten gleichmäßig verteilt werden müssen, was häufig kaum möglich ist. Die Effekte durch die ungleichmäßige Verteilung der Typen ist dann kaum von den gewünschten Effekten durch die Pfropfstellenmuster zu unterscheiden, daher ist die Untersuchung solcher Pfropfmuster nicht sinnvoll.

Interessant sind dagegen die zufälligen Anordnungen der Pfropfstellen mit ebenfalls zufälliger Typenanordnung, da dies auch die experimentell problemlos zugänglichen Systeme sind.

Im Unterschied zu den unregelmäßig gepfropften Systemen aus Abschnitt 5.1.3 wurden hier die Pfropfkonfigurationen in einer quadratischen Box angelegt, um besser mit den Ergebnissen der regelmäßig gepfropften Bürsten aus beiden vorangegangenen Abschnitten vergleichbar zu sein. Als Mindestabstand für die Pfropfpunkte wurde immer der Wert $d = 1\sigma_{LJ}$ verwendet.

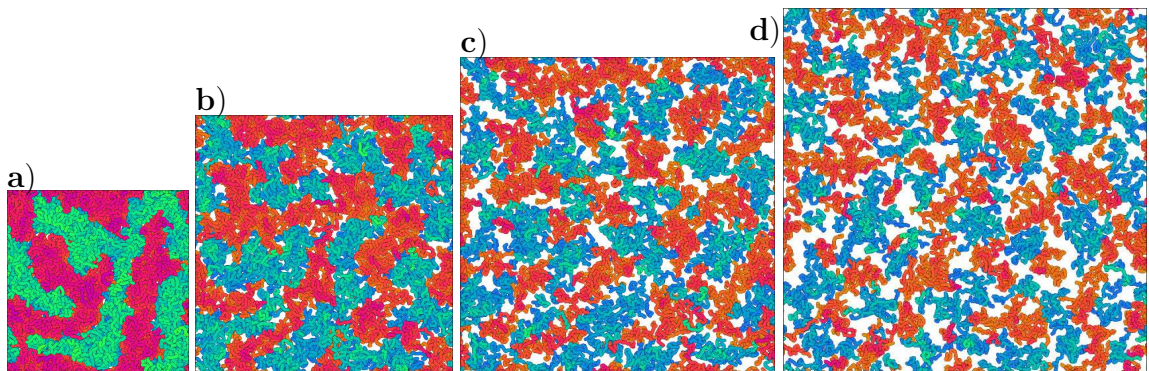


Abbildung 5.42: verschiedene Konfigurationen im System $(576/32/\sigma^{-1}/2.5/1/0.5)$ mit σ^{-1} : a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, analog zu Abbildung 5.32

In der Abbildung 5.42 sind einige Konfigurationen zu sehen, sie sind direkt mit den quadratisch gleichmäßig gepfropften Konfigurationen aus Abbildung 5.32 vergleichbar (gleiche Temperatur, gleiche Pfropfdichte). Es bilden sich ähnliche Strukturen in der lamellaren Phase. Die Längenskala ist jedoch etwas größer. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei den zufällig gepfropften einkomponentigen Systemen 5.1.3, die ebenfalls etwas größere Längenskalen aufweisen.

Ein deutlich sichtbarer Unterschied zu den regelmäßig gepfropften Systemen ist auch die wesentlich ungleichmäßigere Streifenbreite. Der Grund hierfür ist einfach zu ver-

stehen: Auch hier gibt es eine starke Korrelation zwischen den Pfropfpunkten und den entstandenen Clustern. Dies hat zur Folge, dass sich die Breite der Streifen stärker nach der Größe der zufällig rein einkomponentig gepfropften Flächen richtet als nach der bevorzugten Streifenbreite.

Typenanordnung

Bei der Musterbildung durch die Typenanordnung gibt es auf jedem regelmäßigen Pfropfgitter verschiedene Muster, die Einfluss auf die Struktur der Bürste haben. Dieser Einfluss ist gerade bei einfachen Mustern gut zu erkennen, bei komplizierten Mustern ist der Einfluss schwächer als die Fluktuationen oder gar nicht vorhanden. Ein einfaches Muster ist das Streifenmuster (siehe Abbildung 3.13f), das nur eine kleine Änderung gegenüber dem etwas gleichmäßigeren Schachbrettmuster darstellt. Es zeigt ein interessantes Verhalten: Die Lamellen sind besser ausgebildet als bei den Schachbrett-Systemen in Abbildung 5.32 und besser parallel angeordnet. Bemerkenswert ist, dass die Lamellen bevorzugt senkrecht zu den Pfropfstreifen stehen.

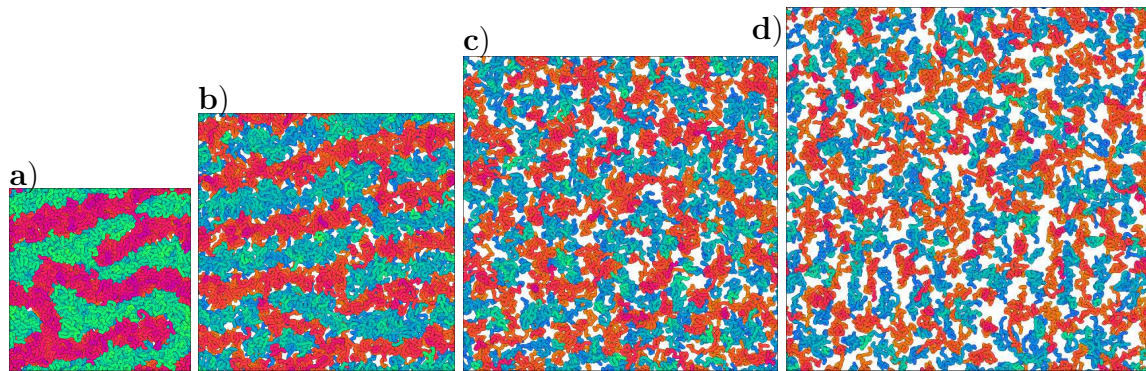


Abbildung 5.43: verschiedene Konfigurationen im System $(576/32/\sigma^{-1}/2.5/st/0.5)$ mit σ^{-1} : a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, analog zu Abbildung 5.32

5.2.6 Zusammensetzung

Das Verhältnis der beiden Polymeranzahlen hat einen großen Einfluss auf die Struktur der binären Bürste, wie in Abbildung 5.44 und 5.45 beobachtet werden kann. Bei einer symmetrischen Verteilung $\Phi = 0.5$ bilden sich langgezogene, verzweigte Streifen in den Teilbildern **a)** aus. In dieser lamellaren Phase gibt es keinen Unterschied in den beiden Polymeren. Wenn die eine Komponente seltener ist ($\Phi < 0.5$), bildet sie zunächst dünnere und kürzere Streifen in Teilbild **b)** aus. Mit kleinerem Φ werden es dann eher ovale **c)** und bei noch kleinerem Φ runde Domänen in Teilbild **d)**, die dann bei noch kleinerem Φ in den Bildern **e)** und **f)** schrumpfen.

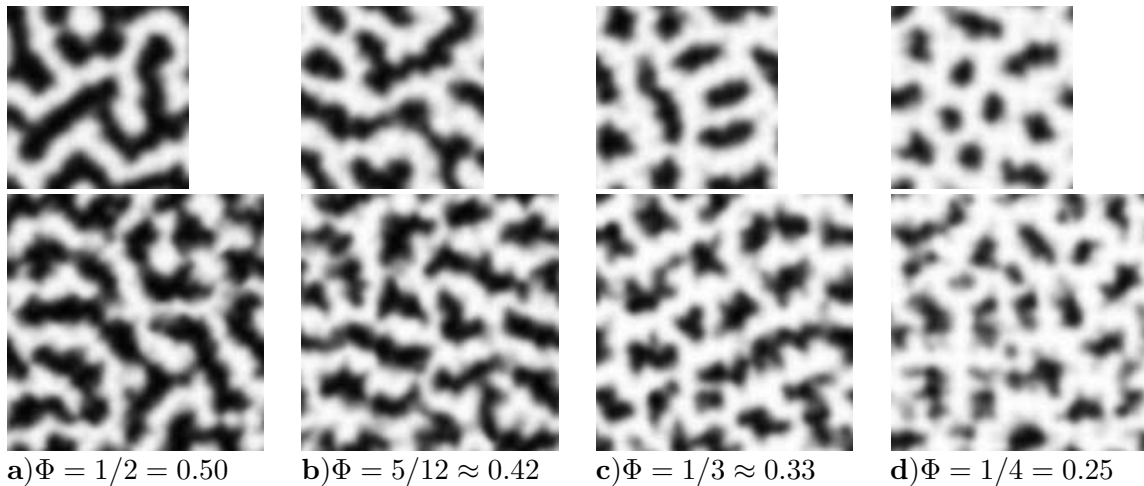


Abbildung 5.44: Verschiedene Konfigurationen im System $(576/32/\sigma^{-1}/2.5/sq/\Phi)$ mit $\sigma^{-1} = 5$ bzw. 10. Die Pfropfkongfigurationen sind in Abbildung 3.13 abgebildet.

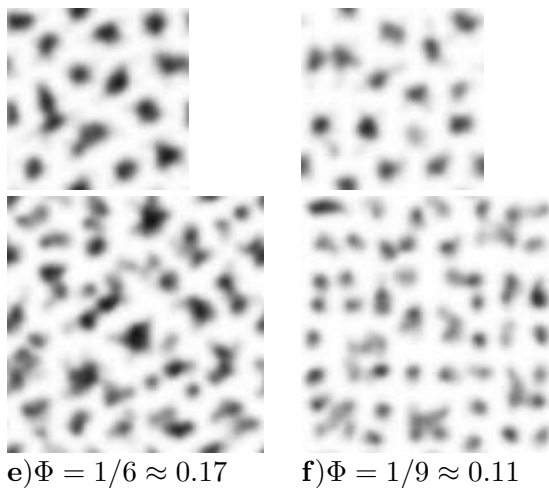


Abbildung 5.45: Fortsetzung von Abbildung 5.44 bei kleinerem Φ .

Damit ist die lamellar-ähnliche Phase in einem größeren Bereich verschiedener Zusammensetzungen stabil, als sich in den theoretischen Vorhersagen in Abbildung 2.3 ergab. Bei dem niedrigsten Anteil der \mathcal{B} -Komponente $\Phi = 0.11$ haben sich nur wenige \mathcal{B} -Ketten gefunden, um einen gemeinsamen Cluster zu bilden. Die meisten Ketten bilden einen kleinen *mushroom* an ihrem Pfropfpunkt, was zu einer regelmäßigen Anordnung führt. Bei der Zusammensetzung $\Phi = 0.33$ bildet sich eine Struktur mit einer erkennbaren Vorzugsrichtung in einem 30° -Winkel zur Simulationsbox. Dies ist eine Folge des Pfropfmusters, das die gleiche Richtung auszeichnet. Dieser Effekt ähnelt daher dem in Abschnitt 5.2.5 untersuchten Effekt der Ausrichtung beim

Streifenmuster.

In Abbildung 5.46 sind die Strukturfaktoren der gezeigten größeren ($\sigma^{-1} = 10\sigma_{LJ}^{-2}$) Konfigurationen des Systems ($576/32/10/2.5/sq/\Phi$) zu sehen. Die gezeigten Strukturfaktoren wurden wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben über die aus acht verschiedenen Simulationsläufen gewonnenen Konfigurationen gemittelt.

Bei diesen Strukturfaktoren fallen außer dem hohen breiten Peak bei $q \approx 0.4$ die vielen schmalen Peaks bei größerem q auf. Dies sind Bragg-Peaks, die durch das Pfropfmuster entstehen. Besonders ausgeprägt ist dieses Bragg-Peakmuster bei $\Phi = 0.42$, das auch in Abbildung 3.13i das komplizierteste Pfropfmuster hat.

Der die Strukturbildung anzeigende Peak in Abbildung 5.46 nimmt mit sinkendem Φ ab. Dies ist eine Folge der zunehmenden Verdünnung der \mathcal{B} -Komponente, die zu weniger Strukturierung führt. Im Limes unendlich starker Verdünnung muss sich der sehr niedrige Strukturfaktor einer einkomponentigen, geschlossenen Bürste ergeben. Ansonsten ist an den Strukturfaktoren noch eine Änderung der Position des Maximums zu sehen: Bei den niedrigeren Φ sitzt der Peak bei einem etwas größeren q , also kleineren Längenskalen. Ein weiterer Unterschied ist an den Strukturfaktoren nicht zu erkennen. Die Parameter der an die Strukturfaktoren angefitzten Lorentzkurven sind in Tabelle 5.11 eingetragen. Bei diesen Fits wurden die Bragg-Peaks aus den Datensätzen entfernt, damit die Fits nicht verzerrt werden.

An diesen Fitparametern kann man eine grobe Einteilung vornehmen. Bei den drei Zusammensetzungen $\Phi = 0.5, 0.42, 0.33$ liegt die Strukturgröße b bei etwa $2.15R_E$, bei den drei niedrigeren Φ bei etwa $2.0R_E$ oder weniger. Die beiden Zusammensetzungen $\Phi = 0.5$ und 0.42 zeigen auch in den Phasenbildern in Abbildung 5.44 eine lamellare Struktur, bei $\Phi = 0.33$ ist dies nicht erkennbar. Die drei anderen Konfigurationen bei kleinerem \mathcal{B} -Anteil zeigen in den Phasenbildern eine *dimple*-Struktur.

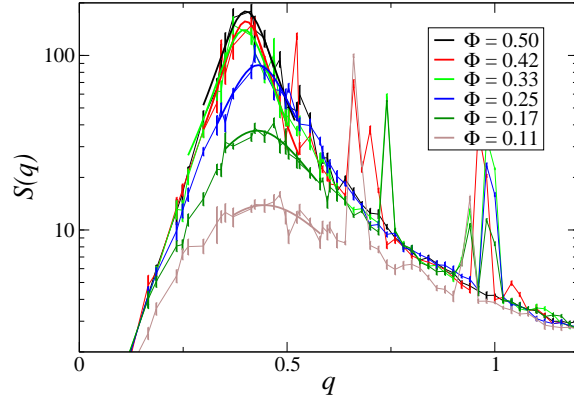


Abbildung 5.46: Strukturfaktoren der in Abbildung 5.44 und 5.45 gezeigten Konfigurationen des Systems ($576/32/10/2.5/sq/\Phi$), rechts vom Peak sind Bragg-Reflexe des Pfropfmusters zu sehen.

σ^{-1}	S_{\max}	q_{\max}	ξ	b	b/R_E
0.50	178.8	0.401	15.3	15.7	2.15
0.42	156.9	0.401	17.3	15.7	2.15
0.33	140.3	0.397	15.2	15.8	2.17
0.25	88.0	0.430	11.0	14.6	2.00
0.17	37.1	0.428	6.8	14.7	2.01
0.11	13.9	0.445	5.0	14.1	1.93

Tabelle 5.11: Fitparameter der in Abbildung 5.46 gezeigten Strukturfaktoren.

Mit den Minkowski-Maßen erhält man wesentlich mehr Informationen über die vorhandene Struktur der Bürsten als mit den Strukturfaktoren in Abbildung 5.46. In Abbildung 5.47 ist das Minkowski-Maß M_2 der Konfigurationen aus Abbildungen 5.44 und 5.45 aufgetragen. An diesen Maßen können mehrere Informationen abgelesen werden.

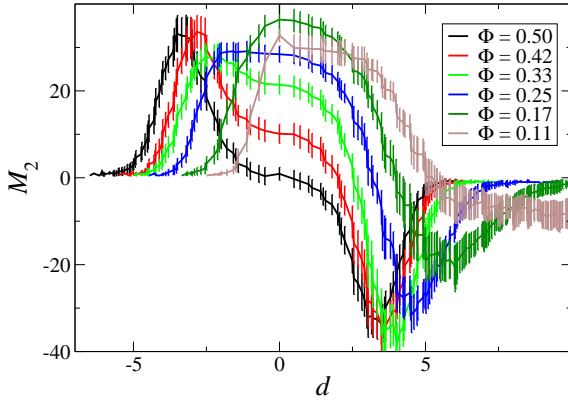


Abbildung 5.47: Minkowski-Maße M_2 der in Abbildungen 5.44 und 5.45 gezeigten Konfigurationen des Systems $(576/32/10/2.5/sq/\Phi)$.

Zum einen ist die Anzahl der Cluster interessant, die in der Konfiguration vorliegen. Diese kann direkt beim Schwellenwert $d = 0\sigma_{LJ}$ abgelesen werden, bei dem die normale Phasengrenze betrachtet wird. Dabei ist für $\Phi = 0.5$ die Clusteranzahl Null, da gleich viele Cluster der beiden Komponenten vorliegen. Wenn nun Φ kleiner wird, nimmt die Zahl der Cluster der Komponente \mathcal{B} zu, da die einzelnen Cluster zu klein werden, als dass sie einen geschlossenen Streifen bilden könnten. Dies ist auch direkt in den Konfigurationen in Abbildung 5.44 zu sehen. Bei $\Phi = 0.11$ sind zu wenige Ketten der Komponente \mathcal{B} vorhanden, sodass weniger Cluster gebildet werden können und das Maß M_2 daher wieder abnimmt.

In der Auftragung sind links bei negativem d die Strukturgrößen der \mathcal{B} -Cluster ablesbar: Bei $\Phi = 0.5$ beginnt der starke Anstieg in M_2 bei etwa $d = -5\sigma_{LJ}$. Damit sind die Streifen der \mathcal{B} -Komponente maximal $10\sigma_{LJ}$ breit. Bei größer werdendem d nimmt M_2 bis etwa $d = -1\sigma_{LJ}$ wieder ab, damit müssen die dünnsten Stellen etwa $2\sigma_{LJ}$ breit sein. Durch dieses erste Ansteigen und wieder Abfallen auf $M_2 \approx 0$ machen sich die Streifen bemerkbar.

Bei $\Phi = 0.42$ setzt der Abstieg erst später ein, die Streifen sind also dünner. Dass überhaupt Streifen vorliegen, kann man daran erkennen, dass M_2 bei $d = -1\sigma_{LJ}$ wieder fällt, die Cluster also zusammenhängend sind. Der Wert $M_2 \approx 10$ bei $d = 0$ besagt dann, dass nicht alle Cluster der \mathcal{B} -Komponente zusammenhängend sind.

Bei $\Phi = 0.33$ sinkt M_2 nach dem ersten Maximum nur noch wenig ab. Dies bedeutet, dass hier kaum noch Streifen vorliegen. Dass überhaupt noch ein Maximum vorliegt, bedeutet aber, dass noch längliche Strukturen mit Einschnürungen vorhanden sind. Bei sinkendem Schwellenwert d kann dieser Cluster dann an der Einschnürung aufreißen und dadurch M_2 um 1 erhöhen.

Bei den Systemen mit kleinerem Φ existiert kein Maximum in M_2 bei negativem d , es gibt nur ein breites Plateau bei $d = 0$. Daher können die Cluster kaum Einschnürungen aufweisen und daher keine längliche Form zeigen.

Mit sinkendem Φ verlagern sich die ersten Anstiege in M_2 immer weiter nach rechts, zu kleineren $|d|$. Dies bedeutet, dass die Größe der Cluster immer weiter abnimmt. Auch dies passt zu den Konfigurationsbildern in den Abbildungen 5.44 und 5.45.

Auf der Seite mit positivem d können dann Abstände in der Majoritätskomponente abgelesen werden. So entspricht der erste Abfall in M_2 bei weiter wachsendem d der minimalen Entfernung der Cluster der schwarzen Minoritätskomponente \mathcal{B} . Wachsendes d bedeutet nämlich, dass sich die schwarzen Domänen ausdehnen und sich dann ab einem Schwellenwert berühren, wodurch die Anzahl der schwarzen Domänen abnimmt und M_2 sinkt.

Damit können alleine aus dem dritten Minkowski-Maß wesentlich mehr Informationen abgelesen werden als aus den Strukturfaktoren des gleichen Systems in Abbildung 5.46. Außerdem zeigen diese Maße einen klaren Unterschied zwischen den einzelnen Systemen mit unterschiedlichem Φ .

Interessanterweise zeigt die Dichteverteilung, dass sich die Minoritätskomponente etwas weiter vom Substrat entfernt. Dies ist in Abbildung 5.48 zu sehen. Je kleiner Φ ist, desto mehr streckt sich die Minoritätskomponente zu höherem h . Um die einzelnen Profile besser miteinander vergleichen zu können, sind sie auf $\rho(h)/\Phi$ skaliert worden. Damit ist die Fläche unter der Kurve auf $N_{\text{Mon}}\sigma$ normiert.

Die andere Möglichkeit, dass sich die Ketten der Minoritätskomponente zurückziehen und in der Nähe des Substrats *mushrooms* formen, konnte dagegen nicht beobachtet werden.

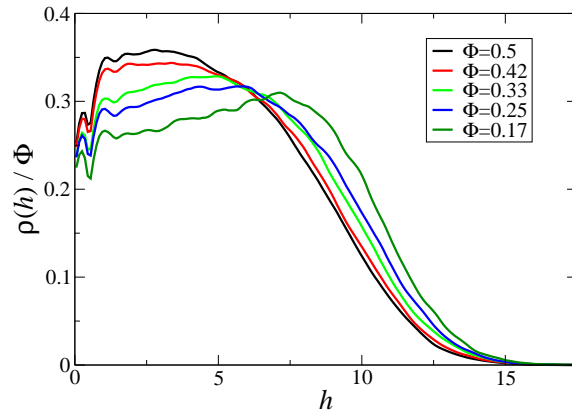


Abbildung 5.48: Dichteprofile der in Abbildung 5.44 gezeigten großen ($\sigma^{-1} = 10$) Systeme. Die Dichte ist skaliert auf $\rho(h)/\Phi$, damit die Einzelprofile vergleichbare Höhen haben.

5.2.7 Selektive Lösungsmittel

Ein für die Anwendung sehr interessanter Fall ist die binäre Bürste im selektiven Lösungsmittel. Selektives Lösungsmittel bedeutet, dass das Lösungsmittel verschiedene Qualität für die beiden Polymersorten hat. Im Extremfall ist das Lösungsmittel für die Sorte \mathcal{A} gut, für das Polymer \mathcal{B} schlecht. Dies führt dazu, dass das zweite Polymer \mathcal{B} an dem Substrat kondensiert und Cluster bildet und dabei das andere Polymer verdrängt. Dies führt dann zu einer vertikalen Strukturierung.

Diese Selektivität wird in der Simulation so erreicht, dass der Energieparameter ϵ_{LJ} der Lennard-Jones-Wechselwirkung für die beiden Polymersorten unterschiedlich eingestellt wird. Damit werden die Energieskalen und daran gekoppelt die Tempera-

5 Ergebnisse

turskalen für beide Polymertypen verschoben. Da die Temperatur im verwendeten Modell eine Lösungsmittelqualität darstellt, wirkt sich dieser Temperaturunterschied so aus, dass das Lösungsmittel für das eine Polymer besser ist als für das andere.

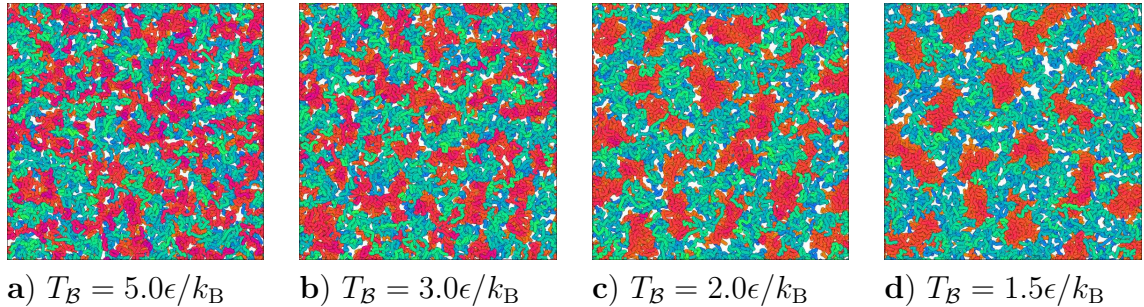


Abbildung 5.49: verschiedene Konfigurationen im System $(576/32/10/(5, T_B)/sq/0.5)$, dabei ist die Lösungsmittelqualität für die Komponente \mathcal{A} immer gleich gut ($T_{\mathcal{A}} = 5\epsilon/k_B$), für die Komponente \mathcal{B} wird das Lösungsmittel immer schlechter. Dabei bildet sich keine lamellare Struktur wie bei den symmetrischen Bürsten in Abbildung 5.21.

In Abbildung 5.49 ist eine Konfigurationsreihe mit sinkender Lösungsmittelqualität für die Phase \mathcal{B} gezeigt. Dabei ist zu sehen, dass die anfänglichen Tendenzen, eine lamellare Phase zu bilden, unterdrückt werden und sich eine *dimple*-artige Phase ausbildet. Dies ist auch die Beobachtung im experimentellen Bild in Abbildung 2.5: Im nicht-selektiven Lösungsmitteln bilden sich bei symmetrischer Zusammensetzung Lamellen, in selektiven Lösungsmitteln eher *dimple*.

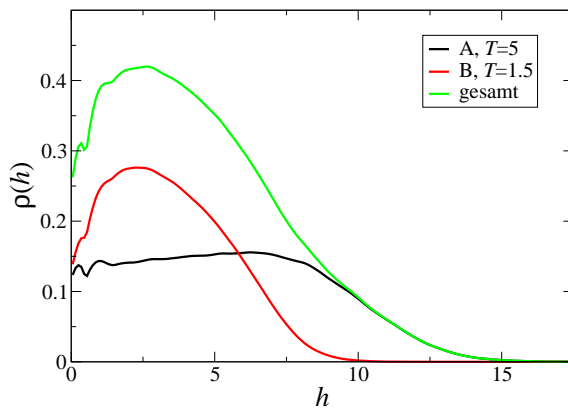


Abbildung 5.50: Dichteprofil des Systems $(576/32/10/(5.0, 1.5)/sq/0.5)$

In Abbildung 5.50 ist das Dichteprofil einer Bürste im selektiven Lösungsmittel aufgetragen. Dabei bildet die Komponente \mathcal{B} eine dichte Bürste in der Nähe der unteren Wand. Die Komponente \mathcal{A} befindet sich dagegen im guten Lösungsmittel und streckt sich vom Substrat weg. Dadurch kommt es zu einer Ausbildung einer vertikalen Struktur, bei der die Komponente \mathcal{A} die Oberfläche dominiert.

Dies ist auch der experimentelle Befund, wie er in Abbildung 2.4 gezeigt wird. In einem selektiven Lösungsmittel stellt sich die Bürste so ein, dass die solvophile Komponente sich zur Oberfläche streckt, sich dort anreichert und damit dann die Oberflächeneigenschaft der Bürste beeinflusst.

le Komponente sich zur Oberfläche streckt, sich dort anreichert und damit dann die Oberflächeneigenschaft der Bürste beeinflusst.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In vorliegender Dissertation wurde die Strukturbildung in ein- und zweikomponentigen Polymerbürsten mittels Monte Carlo-Simulationen untersucht. Dabei wurde der Frage nachgegangen, welche Parameter eine Strukturbildung beeinflussen.

Physikalische Ergebnisse

Bei der methodischen Festlegung der Phasenseparation zeigten sich Schwierigkeiten, da in den untersuchten Systemen keine langreichweitige Ordnung eintrat. Daher war statt der Angabe scharfer Übergangstemperaturen nur die Bestimmung des Bereichs möglich, in dem der graduelle Übergang stattfand.

Bei den durchgeführten Simulationen zeigten einkomponentige Bürsten eine Strukturbildung im schlechten Lösungsmittel, bei der schwach gepfropfte Bürsten aufreißen. Dagegen führten dichte Pfropfungen zu geschlossenen Bürsten ohne laterale Struktur. Die Struktur der aufgerissenen Bürste war stark von der Pfropfung beeinflusst. Die gefundene Abhängigkeit der gebildeten Strukturen vom Pfropfmuster schließt aus, dass in Experimenten mit Polymerbürsten eine langreichweitige Ordnung erzielt werden kann.

Der Übergang einer geschlossenen zu einer aufgerissenen Bürste in Abhängigkeit von der Temperatur ist sehr breit. Aufgrund der fehlenden langreichweitigen Ordnung liegt hier kein gut definierter thermodynamischer Phasenübergang vor, der an einem Ordnungsparameter untersucht werden kann. Stattdessen liefern mehrere Observable unterschiedliche Temperaturen, die den Bereich kennzeichnen, in denen sich das qualitative Verhalten der Bürste ändert.

Ein noch komplexeres Verhalten zeigen binäre Bürsten: Bei ihnen bilden sich Strukturen auch bei dichter Pfropfung aus. Außer den schon bei einkomponentigen Systemen für die Strukturbildung relevanten Parametern von Temperatur, Pfropfdichte und Pfropfmuster gibt es hier noch den Einfluss durch die Verteilung der beiden Komponenten zu berücksichtigen. Aufgrund der zweidimensionalen Strukturbildung gibt es in den gebildeten Strukturen andere Symmetrien als in dreidimensionalen Systemen wie beispielsweise bei Blockcopolymeren.

Die binären Polymerbürsten mit gleicher Zusammensetzung Φ zeigen dabei die Bildung einer lamellaren Struktur, die auch im Experiment beobachtet werden konnte. In Übereinstimmung mit diesen zeigte sich in der Simulation keine Ausbildung einer langreichweiten Ordnung. Durch die Untersuchung der Korrelationszeiten konnte nachgewiesen werden, dass in dem verwendeten Temperaturbereich die Ausbildung

einer langreichweitigen Ordnung selbst bei längerer Simulation nicht einsetzt. Daher kann angenommen werden, dass diese Systeme keine langreichweitige Ordnung zeigen können.

Mit dieser fehlenden langreichweitigen Ordnung sind aber auch die Abmessungen der Simulationsbox nicht so prägend für die Ausbildung der periodischen Strukturen, wie dies bei Simulationen von Diblockcopolymeren der Fall ist.

Die Strukturgröße ergibt in der Simulation zufällig gepfropfter Systeme größere Werte als in der Theorie vorhergesagt und entspricht damit den experimentellen Beobachtungen.

Auch hier zeigt sich eine starke Abhängigkeit der gebildeten Struktur vom Pfropfmuster, unregelmäßige Pfropfungen erhöhen auch hier die Strukturgröße. Eine interessante Beobachtung ist, dass sich in einem streifenförmigen Pfropfmuster die Lamellen senkrecht zu den Streifen ausrichten.

Da die Unordnung im Pfropfmuster eine mögliche langreichweitige Ordnung der Bürste zerstört, sind keine Anwendungen möglich, die periodische Strukturen erfordern, wie dies beispielsweise für Polymer-Computerchips nötig wäre. Denkbar sind aber Anwendungen, die diese Ordnung nicht benötigen, sondern mittlere Eigenschaften der Oberfläche benötigen. Zwei wichtige Eigenschaften sind die Umschaltbarkeit der Bürste von einem hydrophilen zu einem hydrophoben Zustand und die Einstellbarkeit des Kontaktwinkels bei einer Benetzung [46, 6].

Methodische Entwicklungen

Da die Bürsten — anders als die üblicherweise untersuchten dreidimensionalen Systeme — unterschiedliche Strukturen in lateraler und vertikaler Richtung zeigen, mussten Standardverfahren angepasst und neue Analysemethoden entwickelt werden.

Zu den unbekannteren Standardverfahren gehören die Minkowski-Maße. Als morphologische Maße sind sie zur Untersuchung der Ordnungsphänomene bei nicht langreichweitiger Ordnung verwendbar. Eine Untersuchung dieser Ordnungsphänomene ist mit dem Strukturfaktor in dieser Weise bisher nicht möglich gewesen. Ebenso sind diese Maße auch für Untersuchungen anderer Ordnungsphänomene verwendbar, wie sie bei der Clusterbildung in Random-Blockcopolymeren oder in Mikroemulsionen auftreten.

Weitere Entwicklungen waren ein neue Art von Dichteprofilen und die Abänderungen der üblichen dreidimensionalen Paarkorrelationsfunktionen und Struktur Faktoren zur Untersuchung quasi-zweidimensionaler Schichten, wobei der Bruchteil des in der Schicht enthaltenen Partikelvolumens berücksichtigt wurde.

Ein wesentlicher Schwerpunkt in der technischen Entwicklung war die Erstellung der Dichtebilder und deren Bildanalyse. Zu dieser Bildanalyse gehört vor allem die Berechnung der Korrelation zwischen zwei Bildern. Damit war hier erstmalig eine

Untersuchung des Einflusses der Pfropfung auf die Bürstenkonfiguration möglich.

Eine weitere Entwicklung war die Visualisierung der Polymerbürsten. Dies ist ebenfalls ein wichtiger Punkt, da das menschliche Auge immer noch eine wesentlich bessere Bildverarbeitung durchführen kann als dies Computern bislang möglich ist.

Die bisher verwendeten CBMC-End-Moves haben Schwierigkeiten, den an das Substrat gepfropften Teil der Kette zu bewegen, da dafür die Akzeptanzrate stark abnimmt. Deshalb wurde nach einer Möglichkeit gesucht, auch den inneren Teil der Ketten effizient zu relaxieren. Dazu wurde als Variante der CBMC-Moves die inneren CBMC-Moves entwickelt, mit denen eine effiziente Umlagerung der Monomere im Inneren einer Kette erreicht werden kann. Diese Moves sind durch ihre Möglichkeit, Kettenüberkreuzungen aufzuheben, besonders bei Strukturumlagerungen in binären Bürsten wichtig. Sie können — anders als die CBMC-End-Moves — unabhängig von der Kettenlänge Teile der Kette bewegen, die sich nahe am unbeweglichen Pfropfmonomer befinden. Deshalb kann erwartet werden, dass die neuen Moves bei längeren Ketten noch deutlichere Vorteile bringen.

Diese Moves bieten neue Möglichkeiten, Polymerbürsten mit längeren Ketten als bisher zu untersuchen. Aber nicht nur für endverankerte Polymere sind diese Monte-Carlo-Moves nützlich. Sie können durch ihre Eigenschaft, innere Teile einer Kette zu bewegen, auch Ringpolymere effizient bewegen. So werden beispielsweise in Pfadintegral-Monte Carlo-Simulationen Ringpolymere für jedes Partikel verwendet.

Offene Fragen

Viele der in dieser Dissertation entdeckten Phänomene, wie die Strukturbildung und die Korrelationen zwischen Pfropfmuster und Bürste, konnten nur angerissen werden. Aufgrund der Fülle an untersuchten Parametern bietet diese Arbeit nur einen ersten Überblick über das sehr komplexe Verhalten der Polymerbürsten. Daher stellen sich viele Fragen, an denen weiterführende Untersuchungen anknüpfen können.

Beispielsweise wurde die Kettenlänge mit $N_{\text{mon}} = 32$ festgehalten, um nicht noch mehr Parameter zu untersuchen. Diese Kettenlänge erwies sich als lang genug, um Bürsten zu bilden, war aber gleichzeitig kurz genug, um in der verfügbaren Rechenzeit Ergebnisse zu liefern. Bei längeren Ketten wird die Relaxationszeit ansteigen, da die Strukturen größer werden und die CBMC-End-Moves längere Ketten weniger gut umbauen.

Daher können alle bisherigen Untersuchungen noch mit anderen Kettenlängen durchgeführt werden. Bei längeren Ketten sollte der Einfluss einer unregelmäßigen Pfropfung abnehmen, da die Ketten sich weiter strecken können, um an einen für sie günstigen Platz zu gelangen und daher mit ihrer Ortswahl nicht so stark an ihren Pfropfpunkt gebunden sind. Bei längeren Ketten werden die Abmessungen der gebildeten Strukturen größer, sodass sich mehr Ketten in einem Cluster aufhalten. Dadurch mitteln sich lokale Fluktuationen heraus und das Verhalten sollte dann

besser mit den Ergebnissen der SCF-Theorie übereinstimmen.

Eine weitere interessante Fragestellung bleibt, wie die binären Bürsten bei niedrigerer Pfropfdichte, aber längeren Ketten aussehen. Bei den kurzen Ketten der Simulation reißt die Oberfläche schnell auf und die beiden Komponenten bilden kleine Cluster, die sich stark an ihren Pfropfpunkten orientieren. Bei längeren Ketten wird diese Ausrichtung auf die Pfropfpunkte geringer und lokale Fluktuationen werden unterdrückt, sodass dann die Chance größer ist, periodische geordnete Phasen zu finden.

Bei der Skalierung der Bürstenhöhe mit der Pfropfdichte ergab sich der erwartete Exponent 0.5 genau bei der Θ -Temperatur. Da die Θ -Temperatur sich aber erst bei sehr langen Ketten wirklich als kritische Temperatur ergibt, stellt sich die Frage, wie sich dieser aus dem Exponent erhaltene Schätzwert für Θ mit wachsender Kettenlänge verhält. Optimal wäre, wenn er in der Nähe bleibt und weiter auf den wahren Wert zuläuft. Dann könnten Simulationen der Bürsten verwendet werden, um diese Größe genauer zu bestimmen als dies bisher möglich war.

Bei den zufällig gepfropften einkomponentigen Bürsten wurde der Einfluss der Pfropfung untersucht. Dabei treten starke Fluktuationen in der untersuchten Korrelation zwischen Pfropfmuster und Bürstenkonfiguration auf. Diese starken Fluktuationen können nur durch wesentlich mehr Simulationen mit verschiedenen Pfropfmustern ausgemittelt werden. Dies ist nötig, um glattere Variationen der Korrelation mit Mindestpfropfabstand und Temperatur zu erreichen, an die dann auch glatte Kurven angepasst werden können. In diesem Bereich fehlen allerdings auch Vorhersagen, welche die genannten Zusammenhänge theoretisch begründen.

Bei den binären Bürsten ergaben sich ebenfalls Korrelationen zwischen der Typverteilung in den Pfropfmustern und den gebildeten Bürstenkonfigurationen. Dabei gab es den interessanten Effekt bei streifenförmiger Pfropfung, dass die gebildeten Lamellen senkrecht zu den Pfropfstreifen orientiert sind, der Grund für dieses Verhalten ist bisher offen.

Für eine bessere Vergleichbarkeit mit dem Experiment und für mögliche Anwendungen wäre es interessant, die Asymmetrie in den beiden Komponenten zu verstärken und andere Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Eine Asymmetrie kann dabei nicht nur durch eine Änderung der bisher verwendeten Parameter der Lennard-Jones-Wechselwirkung oder der Kettenlänge geschehen, sondern auch, indem neue Potentiale eingeführt werden. Diese Potentiale könnten die Ketten steifer machen oder Ladungen einführen. Letzteres gäbe die Möglichkeit, Polyelektrolyte zu simulieren, was für vielfältige Anwendungen sehr interessant wäre. Eine weitere Wechselwirkung, die bisher nicht berücksichtigt wurde, ist eine Wechselwirkung mit dem Substrat. Gerade wenn das Substrat eine der beiden Komponenten bevorzugt, könnten sich noch weitere Strukturen ergeben.

Eine weitere Untersuchung bei niedrigen Temperaturen wäre nötig, um zu überprüfen, ob die lamellare Phase wie vorhergesagt instabil wird. Dieser interessanten

Ausdehnung des untersuchten Temperaturbereichs stellt sich das Problem der starken Zunahme der Relaxationszeit entgegen.

Eine letzte offene Frage ist, ob bei sehr viel niedrigeren Temperaturen doch noch eine langreichweitige Ordnung entstehen könnte. Zumindest in Blockcopolymer-Systemen wurde experimentell gefunden, dass über einen größeren Temperaturbereich zwar eine Mikrophasenseparation ohne langreichweitige Ordnung stattfinden konnte, die aber bei sehr niedrigen Temperaturen dennoch einen Phasenübergang zu langreichweitiger Ordnung zeigte.

Wünschenswert ist daher, dass mit weiteren Monte Carlo-Simulationen offene Fragen geklärt werden können und weiterführende Aussagen zum Phasenverhalten der Polymerbürsten dadurch möglich werden.

A Anhang

A.1 Auswertungen

Konfigurationsbilder

Zur Visualisierung von Konfigurationen gibt es zwar bereits mehrere Programme, beispielsweise rasmol, vcf oder povray, hier wurde jedoch ein weiteres neu geschrieben.

Ein Grund dafür ist, dass diese Programme eher dazu gedacht sind, Kugeln (Atome) anzuzeigen, weniger Schläuche (Polymere). Diese Programme lassen sich zwar auch dazu überreden, Bindungen zwischen den Kugeln dick zu malen und somit Schläuche zu bilden, aber trotz des Aufwands waren die Ergebnisse dabei nicht befriedigend.

Ein weiterer Grund ist, dass ein selbstgeschriebenes Programm mehr Möglichkeiten bietet, die Anzeige so zu gestalten, dass sie auch das zeigt, was man sehen möchte. So sind Farbskalierungen möglich, um einen weiteren Parameter in der Konfiguration darzustellen, beispielsweise eine Tiefeninformation, die in der 2D-Darstellung sonst verlorengeht.

Ein dritter Grund ist die Art, wie die Bilder bei den gängigen Programmen erzeugt werden: Es sind alles Rasterbilder (beispielsweise JPG, PNG), keine Vektorbilder (wie beispielsweise in PostScript). Dies führt dazu, dass Bilder in einer guten Auflösung für den Druck unakzeptabel groß werden. Die von dem hier entwickelten Programm erzeugten PostScript-Bilder sind dagegen unabhängig von der Auflösung gleich groß, in jeder Vergrößerung scharf und nicht gepixelt.

Die Erzeugung dieser Bilder ist im Prinzip recht einfach. Die Simulation selbst liefert Daten, bei denen die Position der einzelnen Monomere bekannt ist und welches Monomer mit welchen anderen über eine Bindung verknüpft ist. Im Gegen-

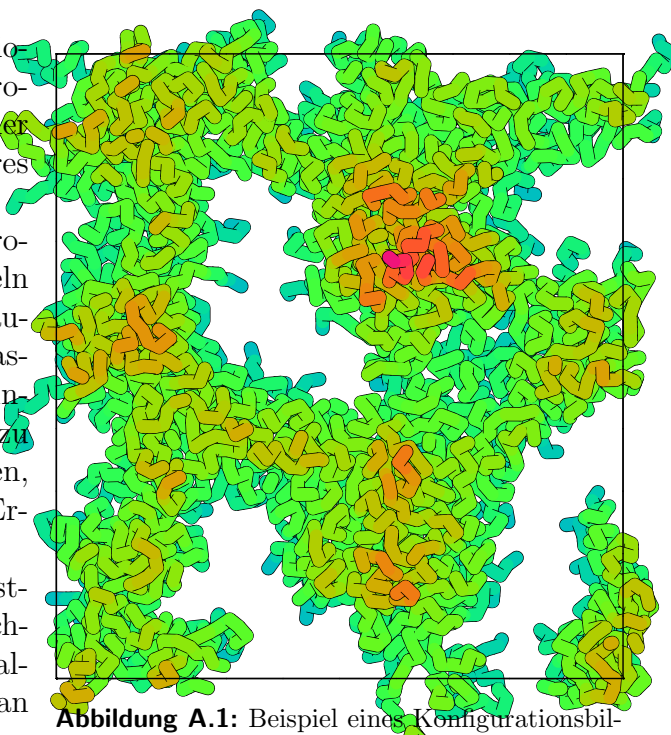
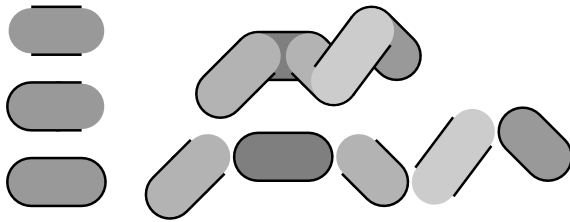


Abbildung A.1: Beispiel eines Konfigurationsbildes, System (154/32/11.11/1.5/2.5)

satz zu den anderen Programmen wird anstatt der Monomere die Bindung angezeigt. Diese Bindung ist dabei dann genauso dick wie die beiden Monomere, sodass sich aus jeder Bindung und den beiden Monomeren ein Oval ergibt. Diese Ovale werden nun alle angezeigt, sie verdecken sich dabei gegenseitig. Für eine ordentliche Anzeige müssen die Ovale also nach ihrer jeweiligen Höhe sortiert werden. Ein Nachteil dieser Methode des Alles-Anzeigens ist der erhöhte Speicherbedarf; ein Vorteil ist, dass keine Berechnungen angestellt werden müssen, welche Bindung sichtbar ist, da dies dann vom PostScript-Interpreter übernommen wird.



Um die Anzeige noch etwas zu verbessern, erhalten die Ovale noch eine dünne schwarze Umrandung, die aber an den Verknüpfungen zweier Bindungen aufgebrochen werden muss. Dies hat zur Folge, dass drei verschiedene Ovale gezeichnet werden müssen, wie links im Bild zu sehen ist. Wenn diese drei Elemente richtig miteinander verbunden werden, entsteht aus den unteren fünf Elementen die Figur darüber. Durch die schwarzen Ränder sind hier auch die Knicke schön erkennbar.

Um die Anzeige noch etwas zu verbessern, erhalten die Ovale noch eine dünne schwarze Umrandung, die aber an den Verknüpfungen zweier Bindungen aufgebrochen werden muss. Dies hat zur Folge, dass drei verschiedene Ovale gezeichnet werden müssen, wie links im Bild zu sehen ist. Wenn diese drei Elemente

Schichten

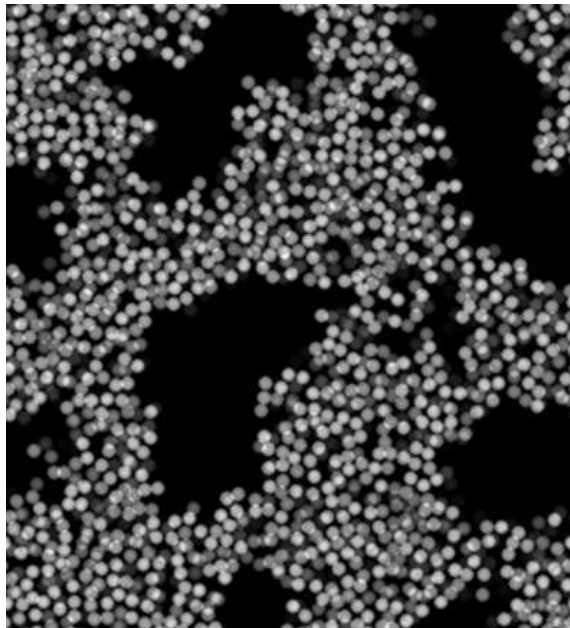


Abbildung A.2: Monomere in einer Schicht der Dicke $d = 1\sigma_{LJ}$ in Höhe $h = 3\sigma_{LJ}$ der Konfiguration des Systems (154/32/11.11/1.5/d)

Um eine Untersuchung der Monomere auf eine Schicht parallel zum Substrat zu beschränken, kann man einfach nur die Monomere berücksichtigen, deren z -Koordinaten innerhalb des gewünschten Intervalls liegen. Bei dicken Schichten klappt dies auch relativ gut, bei dünnen Schichten wirft dieses Herausschneiden jedoch ein Problem auf: Es liegen fast keine Monomerzentren mehr in der Schicht. Als feste Kugeln würden die Monomere aber dennoch einen Teil der Schicht füllen, sie sollten daher irgendwie berücksichtigt werden.

Dies geschieht, indem alle Partikel einen Wert zugewiesen bekommen, der angibt, mit welchem Bruchteil des Volumens sie in der Schicht liegen. Dieser Bruchteil ist auch in Abbildung A.2 an den unterschiedlichen Grautönen zu erkennen, helle Kreise liegen fast komplett in der Schicht, dunkle Kreise liegen zu größeren

Teilen außerhalb. Mit diesem Wert kön-

nen dann weitere Auswertungen wie beispielsweise Strukturfaktoren entsprechend gewichtet werden: Partikel, die fast nicht mehr in der Schicht liegen, tragen auch fast nichts zum Strukturfaktor bei.

Dichte

Diese Daten und auch die in den folgenden Abschnitten daraus entwickelten Daten lassen sich einfach und sinnvoll als Bild interpretieren. Daher liegt es nahe, diese Daten auch gleich in einem Bildformat abzuspeichern, als Bildformat wurde das PNG-Format gewählt. Gründe für diese Wahl sind a) die verlustlose Kompression im Gegensatz zu JPG-Bildern und b) die Lizenzfreiheit gegenüber dem GIF-Format. Ein weiterer Vorteil des PNG-Formats ist die hohe Bildqualität (16bit Graustufenbilder sind möglich und meist als Datenträger verwendet) sowie die Möglichkeit, weitere Daten in einem Kommentarfeld in der Datei zu speichern. So steht zum Beispiel im Bild A.2 unter anderem die Information: „*schicht: (2.5,3.5); periodic; size: (39.4009,43.4282); masse: 510.775532848696*“, also eine Information, woher das Bild stammt, die Systemgröße, dass periodische Randbedingungen vorliegen und über die Gesamtmasse der Monomere in der Schicht. Besonders die Gesamtmasse ist wichtig, um beispielsweise einen Wert für die Dichte zu erhalten, da die einzelnen Bildpunkte unabhängig von der Dichte so normiert sind, dass der hellste Punkt rein weiß ist.

Glättung

In den meisten Fällen ist aber diese diskrete Monomer-Verteilung ungünstig für weitere Analysen, daher werden auch gemittelte Dichten als Rasterbilder im PNG-Format berechnet. Dazu wird die Dichte der einzelnen Monomere als Konzentration eines Stoffes aufgefasst, der eine bestimmte Zeit lang diffundieren kann. Die Länge des Diffusionsprozesses bestimmt dann das Ausmaß der Verschmierung. Die allgemeine Form einer Diffusionsgleichung lautet

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -D \nabla^2 \rho \quad .$$

Für den hier benötigten diskreten Diffusionsprozess muss die Gleichung umgeschrieben werden: Mit $\frac{\partial}{\partial x} f = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} (f(x+h) - f(x))$ wird die zweite Ableitung

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} f = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x) - f(x) + f(x-h)}{h^2} \quad .$$

In zwei Dimensionen gilt dann für die Änderung der Dichte $\Delta \rho$ pro Zeitschritt Δt :

$$\begin{aligned} \Delta \rho &= -D \nabla^2 \rho \Delta t \\ &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{-D \Delta t}{h^2} \left(4\rho(x, y) - \rho(x+h, y) - \rho(x-h, y) \right. \\ &\quad \left. - \rho(x, y+h) - \rho(x, y-h) \right) \end{aligned}$$

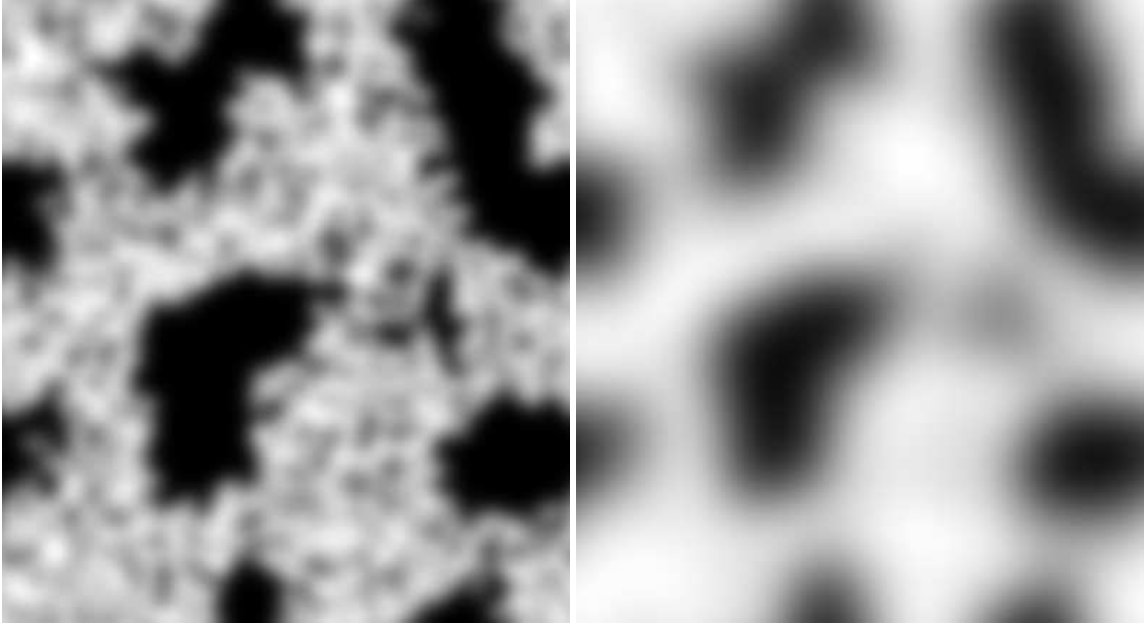


Abbildung A.3: Verschmierte Dichte der Konfiguration aus A.2 mit der Schmierbreite $b = 1\sigma_{LJ}$ bzw. $b = 3\sigma_{LJ}$

Auf dem diskreten Gitter gibt es den Mindestabstand eines Gitterabstandes, also ist das kleinste h fest und die Variablen x und y werden zu diskreten Indices, sodass $x + 1$ statt $x + h$ geschrieben werden kann, damit gilt:

$$\begin{aligned}
 \Delta\rho &= -D\Delta t\nabla^2\rho \\
 &= \frac{-D\Delta t}{h^2}(4\rho(x, y) - \rho(x + 1, y) - \rho(x - 1, y) - \rho(x, y + 1) - \rho(x, y - 1)) \\
 &= -D'\Delta t(\Delta_{(1,0)}\rho + \Delta_{(-1,0)}\rho + \Delta_{(0,1)}\rho + \Delta_{(0,-1)}\rho)
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

mit den Differenzen $\Delta_{(h_x, h_y)}\rho = \rho(x, y) - \rho(x + h_x, y + h_y)$

und der neuen Diffusionskonstante

$$D' = \frac{D}{h^2}.$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat bei einem Diffusionsprozess wächst nach der Gleichung

$$\langle r^2 \rangle = 4Dt$$

mit der Zeit an. Bei der Diffusion eines δ -Peaks entsteht eine Gauß-Verteilung der Breite σ mit $\sigma^2 = \langle r^2 \rangle$. Dieses σ eignet sich gut, um das Ausmaß der Verschmierung anzugeben. Bei dem diskreten Diffusionsprozess in Gleichung A.1 ergibt sich eine andere Diffusionskonstante D' . Damit wird die Schmierbreite $b = \sqrt{\langle r^2 \rangle}$ zu

$$b^2 = 4D'h^2t = \frac{1}{100}t$$

mit der Diffusionskonstante $D' = 0.25$, dem größtmöglichen Wert, bei dem die Diffusion numerisch stabil bleibt, und der Auflösung der Rasterpunkte $h = 0.1$.

Auch hier sind die Bilder so normiert, dass der hellste Bildpunkt weiß ist, sodass die Gesamthelligkeiten in den Bildern A.3 und A.2 nicht vergleichbar sind.

A.2 Gyrationradius

Der mittlere quadratische Trägheitsradius ist definiert als

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{N_{\text{mon}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{CM})^2 \rangle \quad (\text{A.2})$$

mit dem Schwerpunktsvektor

$$\mathbf{r}_{CM} = \frac{1}{N_{\text{mon}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \mathbf{r}_j . \quad (\text{A.3})$$

Die obige Formel für das Quadrat des Gyrationradius kann umgeformt werden zu

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{N_{\text{mon}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{CM})^2 \rangle = \frac{2}{N_{\text{mon}}^2} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{mon}}} \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)^2 \rangle . \quad (\text{A.4})$$

Die dazu nötigen Umformungen sind

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_{\text{mon}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{CM})^2 \rangle &= \frac{1}{N_{\text{mon}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \langle \mathbf{r}_j^2 \rangle - \frac{2}{N_{\text{mon}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \langle \mathbf{r}_j \mathbf{r}_{CM} \rangle + \mathbf{r}_{CM}^2 \\ &= \frac{1}{N_{\text{mon}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \langle \mathbf{r}_j^2 \rangle - \frac{2}{N_{\text{mon}}^2} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \left\langle \mathbf{r}_j \sum_{k=1}^{N_{\text{mon}}} \mathbf{r}_k \right\rangle + \frac{1}{N_{\text{mon}}^2} \left\langle \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \mathbf{r}_j \sum_{k=1}^{N_{\text{mon}}} \mathbf{r}_k \right\rangle \\ &= \frac{1}{N_{\text{mon}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \langle \mathbf{r}_j^2 \rangle - \frac{1}{N_{\text{mon}}^2} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{mon}}} \langle \mathbf{r}_j \mathbf{r}_k \rangle \\ &= \frac{1}{2N_{\text{mon}}^2} \left(N_{\text{mon}} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \langle \mathbf{r}_j^2 \rangle - 2 \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{mon}}} \langle \mathbf{r}_j \mathbf{r}_k \rangle + N_{\text{mon}} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \langle \mathbf{r}_j^2 \rangle \right) \\ &= \frac{1}{2N_{\text{mon}}^2} \left(\sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{mon}}} \langle \mathbf{r}_j^2 \rangle - 2 \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{mon}}} \langle \mathbf{r}_j \mathbf{r}_k \rangle + \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{mon}}} \langle \mathbf{r}_k^2 \rangle \right) \\ &= \frac{1}{2N_{\text{mon}}^2} (\langle \mathbf{r}_j^2 \rangle - 2 \langle \mathbf{r}_j \mathbf{r}_k \rangle + \langle \mathbf{r}_k^2 \rangle) \\ &= \frac{1}{2N_{\text{mon}}^2} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{mon}}} \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)^2 \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

In dieses Ergebnis kann der Ausdruck für die inneren Längen 2.4 in der Kette eingesetzt werden:

$$\begin{aligned}
 R_G^2 &= \frac{1}{2N_{\text{mon}}^2} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{mon}}} \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)^2 \rangle \\
 &= \frac{1}{2N_{\text{mon}}^2} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{mon}}} |j - k| a^2 \\
 &= \frac{a^2}{N_{\text{mon}}^2} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \sum_{k=1}^{j-1} (j - k) \\
 &= \frac{a^2}{N_{\text{mon}}^2} \sum_{j=1}^{N_{\text{mon}}} \frac{1}{2} j(j - 1) \\
 &= \frac{a^2}{N_{\text{mon}}^2} \frac{1}{6} N_{\text{mon}} (N_{\text{mon}} + 1) (N_{\text{mon}} - 1) \\
 &= \frac{1}{6} \frac{N_{\text{mon}} + 1}{N_{\text{mon}}} \langle R_E^2 \rangle .
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

Für sehr lange Ketten $N_{\text{mon}} \rightarrow \infty$ findet man also

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R_E^2 \rangle . \tag{A.7}$$

A.3 Programme

Für diese Dissertation wurden viele Programme in C^{++} entwickelt, dazu gehören:

- das eigentliche Simulationsprogramm
- Programme zu Erstellung der Anfangskonfigurationen
- das Programm zur Darstellung der Konfiguration
- das Programm zur Erzeugung und Glättung der Dichtebilder
- viele Auswertprogramme, beispielsweise zur Berechnung der Strukturfaktoren und der Paarkorrelationsfunktion
- viele Bildverarbeitungsprogramme, beispielsweise zur Auswertung der Pfropfkorrelationen oder die Minkowskimaße und die dafür nötigen Parallelfächen

Für diese Programme wurde eine umfangreiche Bibliothek geschrieben, zu ihr gehören:

- niederdimensionale Vektoren, beispielsweise dreidimensional, und darauf aufbauend viele Vektoroperationen

- mehrdimensionale Felder
- Histogramme
- ein Kommandozeileninterface
- PostScript-Generatoren
- Bildverarbeitungsrountinen
- und viel nützlicher Kleinkram

Insgesamt sind dies weit mehr als 50000 Zeilen Code. Dies ist zu viel, als dass die Programme wie üblich hier aufgelistet werden könnten. Selbst eine Reduktion auf das Simulationsprogramm und die dafür nötigen Bibliotheken würde hier den Rahmen sprengen.

Daher sind die Programme auf der beigelegten CD zu finden.

Literaturverzeichnis

- [1] D.H. NAPPER: *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. Academic Press Inc., London, 1983.
- [2] T. KREER: *Molekulardynamik-Simulation zur Reibung zwischen polymerbeschichteten Oberflächen*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2002. unveröffentlicht.
- [3] Y. UYAMA, K. KATO und Y. IKADA: *Surface Modification of Polymers by Grafting*. Adv. Poly. Sci., 137:1–39, 1998.
- [4] S. MINKO, D. USOV, E. GORESHNIK und M. STAMM: *Environment-Adopting Surfaces with Reversibly Switchable Morphology*. Macro. Rap. Com., 22:206–211, 2001.
- [5] S. MINKO, M. MÜLLER, D. USOV, A. SCHOLL, C. FROECK und M. STAMM: *Lateral versus Perpendicular Segregation in Mixed Polymer Brushes*. Phys. Rev. Lett., 88:100, 2002.
- [6] S. MINKO, M. MÜLLER, M. MOTORNOV, M. NITSCHKE, K. GRUNDKE und M. STAMM: *Two-Level Structured Self-Adaptive Surfaces with Reversibly Tunable Properties*. J. Am. Chem. Soc., 125:3896–3900, 2003.
- [7] S. MINKO, M. MÜLLER, M. MOTORNOV, M. NITSCHKE, K. GRUNDKE und M. STAMM: *Bidisperse Mixed Brushes: Synthesis and Study of Segregation in Selective Solvent*. Macromolecules, 36:7268–7279, 2003.
- [8] F. BATES, J. ROSEDALE und G. FREDRICKSON: *Fluctuation effects in a symmetric diblock copolymer near the order-disorder transition*. J. Chem. Phys., 92:6255–6270, 1990.
- [9] P. G. DE GENNES: *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, London, 1979.
- [10] M. DOI und S.F. EDWARDS: *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, New York, 1994.
- [11] U. W. GEDDE: *Polymer Physics*. Chapman & Hall, London, 1995.

- [12] A.Y. GROSBERG und A.R. KHOKHLOV: *Statistical Physics of Macromolecules*. AIP Press, New York, 1994.
- [13] M. RUBINSTEIN und R.H. COLBY: *Polymer Physics*. Oxford University Press, Oxford, 2003.
- [14] P. J. FLORY: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Hanser, München, 1989.
- [15] S. METZGER: *Monte-Carlo-Simulationen zum Adsorptionsverhalten von Homo- und Blockcopolymerlösungen*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2002. unveröffentlicht.
- [16] O. PRUCKER und J. RÜHE: *Mechanism of Radical Chain Polymerizations Initiated by Azo Compounds Covalently Bound to the Surface of Spherical Particles*. *Macromolecules*, 31:602–613, 1998.
- [17] G. S. GREEST und M. MURAT: *Computer Simulations of Tethered Chains*. In: K. BINDER (Herausgeber): *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Seiten 476–578. Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [18] A. HALPERIN, M. TIRRELL und T. P. LODGE: *Tethered Chains in Polymer Microstructures*. In: *Adv. Poly. Sci.*, Band 100, Seiten 31–71. Springer, 1992.
- [19] S.T. MILNER: *Polymer Brushes*. *Science*, 251:905–914, 1991.
- [20] S. ALEXANDER: *Adsorption of chain molecules with a polar head, A scaling description*. *J. de Phys.*, 38:983–987, 1977.
- [21] A. M. SKVORTSOV, I. V. PAVLUSHKOV und A. A. GORBUNOV: *Structure of monolayer of grafted polymer chains*. *Polym. Sci. USSR*, 30:487–494, 1988.
- [22] A. N. SEMENOV: *Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts*. *Sov. Phys. JETP*, 61:733–742, 1985.
- [23] S.T. MILNER, T.A. WITTEN und M.E. CATES: *Theory of the Grafted Polymer Brush*. *Macromolecules*, 21:2610–2619, 1988.
- [24] E. B. ZHULINA, O. V. BORISOV und V. A. PRYAMITSYN: *Theory of steric stabilization of colloid dispersions by grafted polymers*. *J. Colloid Interface Sci.*, 137:495–511, 1990.
- [25] A. CHAKRABARTI und R. TORAL: *Density Profile of Terminally Anchored Polymer Chains: A Monte Carlo Study*. *Macromol.*, 23:2016–2021, 1990.
- [26] P.-Y. LAI und K. BINDER: *Structure and Dynamics of Grafted Polymer Layers: A Monte Carlo Simulation*. *J. Chem. Phys.*, 95:9288–9299, 1992.

- [27] M. MURAT und G.S. GREEST: *Structure of a Grafted Polymer Brush: A Molecular Dynamics Simulation*. Macromol., 22:4054–4059, 1989.
- [28] P.-Y. LAI und K. BINDER: *Structure and Dynamics of Polymer Brush near the Θ -Point: A Monte Carlo Simulation*. J. Chem. Phys., 97:586–595, 1992.
- [29] G.S. GREEST und M. MURAT: *Structure of Grafted Polymeric Brushes in Solvents of Varying Quality: A Molecular Dynamics Study*. Macromol., 26:3108–3117, 1993.
- [30] C. YEUNG, BALAZS A.C und D. JASNOW: *Lateral Instabilities in a Grafted Layer in a Poor Solvent*. Macromol., 26:1914–1921, 1993.
- [31] H. TANG und I. SZLEIFER: *Phase Behavior of Grafted Polymers in Poor Solvents*. Europhys. Lett., 28:19–24, 1994.
- [32] K.G. SOGA, H. GUO und M.J. ZUCKERMANN: *Polymer Brushes in a Poor Solvent*. Europhys. Lett., 29:531–536, 1995.
- [33] S. J. O'SHEA, M. E. WELLAND und T. RAYMENT: *An Atomic Force Microscopy Study of Grafted Polymers on Mica*. Langmuir, 9:1826–1835, 1993.
- [34] W. ZHAO, G. KRAUSCH, M.H. RAFAILOVICH und J. SOKOLOV: *Lateral Structure of a Grafted Polymer Layer in a Poor Solvent*. Macromol., 27:2933–2935, 1994.
- [35] A. HALPERIN: *Collapse of grafted chains in poor solvent*. J. Phys., 49:547–550, 1988.
- [36] D. F. K. SHIM und M. E. CATES: *Finite extensibility and density saturation effects in the polymer brush*. J. Phys., 50:3535–3551, 1989.
- [37] E. B. ZHULINA, O. V. BORISOV, V. A. PRYAMITSYN und T. M. BIRSHTEIN: *Coil-globule type transitions in polymers. 1. Collapse of layers of grafted polymer chains*. Macromolecules, 24:5393, 1991.
- [38] WEINHOLD J.D und S.K. KUMAR: *Monte Carlo simulations of end-grafted polymer matrices under poor solvent conditions*. J. Chem. Phys., 101:4312–4323, 1994.
- [39] R. S. ROSS und P. PINCUS: *Bundles: end-grafted polymer layers in poor solvent*. Europhys. Lett., 19:79–84, 1992.
- [40] A. SIDORENKO, S. MINKO, K. SCHENK-MEUSER, H. DUSCHNER und M. STAMM: *Switching of Polymer Brushes*. Langmuir, 15:8349–8355, 1999.
- [41] J. F. MARKO und T. A. WITTEN: *Phase Separation in a Grafted Polymer Layer*. Phys. Rev. Lett., 66:1541–1544, 1991.

- [42] C. SINGH, G.T. PICKETT und A.C. BALAZS: *Interactions between Polymer-Coated Surfaces in Poor Solvents. 1. Surfaces Grafted with A and B Homopolymers*. Macromol., 29:7559–7570, 1996.
- [43] K.G. SOGA, M.J. ZUCKERMANN und H. GUO: *Binary Polymer Brush in a Solvent*. Macromol., 29:1998–2005, 1996.
- [44] G. BROWN, A. CHAKRABARTI und J.F. MARKO: *Microphase Separation of a Dense Two-Component Grafted-Polymer Layer*. Europhys. Lett., 25:239–244, 1994.
- [45] M. MÜLLER: *Phase diagram of a mixed polymer brush*. Phys. Rev. E, 65:030802–1–4, 2002.
- [46] M. MOTORNOV, S. MINKO, M. NITSCHKE, K. GRUNDKE und M. STAMM: *Mixed Polymer Brushes on Polyamide Substrates*. Polym. Mater. Sci. Eng., 88:264–265, 2003.
- [47] K. KREMER und G.S. GREST: *Dynamics of entangled linear polymer melts: a molecular-dynamics simulation*. J. Chem. Phys., 92:5057–5086, 1990.
- [48] C. VEGA L. GONZALEZ-MACDOWELL, M. MÜLLER und K. BINDER: *Equation of State and Critical Behavior of Polymer Models: A Quantitative Comparison Between Wertheim's Thermodynamic Perturbation Theory and Computer Simulations*. J. Chem. Phys., 113:419–433, 2000.
- [49] C. BENNEMANN, W. PAUL, K. BINDER und B. DÜNWEIG: *Molecular Dynamics Simulations of the Thermal Glass Transition in Polymer Melts: α -Relaxation Behaviour*. Phys. Rev. E, 57:843–851, 1998.
- [50] C. BENNEMANN, W. PAUL, J. BASCHNAGEL und K. BINDER: *Investigating the influence of different thermodynamic paths on the structural relaxation in a glass-forming polymer melt*. J. Phys. Condens. Matter, 11:2179–2192, 1999.
- [51] K. BINDER: *Monte Carlo Methods*. In: *Encyclopedia of Applied Physics*, Band 10, Weinheim, 1994. VCH Publishers.
- [52] N. METROPOLIS, A.W. ROSENBLUTH, M.N. ROSENBLUTH, A.H. TELLER und E. TELLER: *Equations of State Calculations by Fast Computing Machines*. J. Chem. Phys., 21:1087–1091, 1953.
- [53] M.N. ROSENBLUTH und A.W. ROSENBLUTH: *Monte Carlo simulations of the average extension of molecular chains*. J. Chem. Phys., 23:356–359, 1955.
- [54] D. FRENKEL und B. SMIT: *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, 1996.

- [55] E. MARINARI und G. PARISI: *Simulated Tempering: A New Monte Carlo Scheme*. Europhys. Lett., 19:451–458, 1992.
- [56] K. HUKUSHIMA und K. NEMOTO: *Exchange Monte Carlo Method and Application to Spin Glass Simulations*. J. Phys. Soc. Jpn., 65:1604–1608, 1996.
- [57] MINKOWSKI: *Volumen und Oberfläche*. Math. Annalen, 57:447–495, 1903.
- [58] K. R. MECKE: *Morphological characterization of patterns in reaction-diffusion systems*. Phys. Rev. E, 53:4794–4800, 1996.
- [59] J. RACZKOWSKA, J. RYSZ ANS A. BUDKOWSKI, J. LEKKI, M. LEKKA, A. BERNASIK, K. KOWALSKI und P. CZUBA: *Surface Patterns in Solvent-Cast Polymer Blend Films Analyzed with an Integral-Geometry Approach*. Macromol., 36:2419–2427, 2003.
- [60] E. M. SEVICK und D. R. M. WILLIAMS: *Polymers Grafted onto Strongly Adsorbing Surfaces in Poor Solvents: Stretching, Fission, Phase Separation, and Globular Micelles in 2D*. Phys. Rev. Lett., 82:2701–2704, 1999.
- [61] D. R. M. WILLIAMS: *Grafted Polymers in bad solvents: octopus surface micelles*. J. Phys. II France, 3:1313–1318, 1993.
- [62] L. LEIBLER: *Theory of Microphase Separation in Block Copolymers*. Macromolecules, 13:1602–1617, 1980.

