

Monte Carlo-Simulationen
zum Adsorptionsverhalten von
Homo- und Copolymerlösungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von

Susanne Metzger
geboren in Würzburg

Mainz 2002

Datum der mündlichen Prüfung: 19.06.2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Modell und Simulationstechnik	5
2.1	Modell	7
2.2	Prinzip der Monte Carlo-Simulation	10
2.2.1	Local Moves	13
2.2.2	Reptation Moves („slithering snake“)	13
2.2.3	Configurational Bias Monte Carlo	14
2.2.4	Grand-Canonical Configurational Bias Monte Carlo	17
3	Adsorption der Einzelkette	19
3.1	Theoretischer Hintergrund	19
3.2	Simulationseinstellungen	22
3.3	Simulationsergebnisse	23
3.3.1	Gyrationsradien	25
3.3.2	Bruchteil der adsorbierten Monomere	27
3.3.3	Überprüfung durch weitere Größen	33

3.3.4	Zusammenfassung	39
3.4	Simulationen mit dem 10-4-Wandpotential	40
3.4.1	Simulationsergebnisse	41
3.4.2	Zusammenfassung und Vergleich der Potentiale	46
4	Adsorption aus der Lösung	49
4.1	Verdünnte Lösung	50
4.2	Oberflächenanreicherung	53
4.3	Ideen zum Übergang ins schlechte Lösungsmittel	57
5	Adsorption von Blockcopolymeren	61
5.1	Theoretischer Hintergrund	62
5.2	Simulationseinstellungen	68
5.3	Äquilibration des Systems	71
5.4	Bestimmung von modellabhängigen Größen	72
5.5	Simulationsergebnisse	75
5.5.1	Ergebnisse für den „mushroom“-Bereich	77
5.5.2	Ergebnisse für den „brush“-Bereich	79
5.5.3	Zusammenfassung	85
5.6	Oberflächenanreicherung von Blockcopolymeren	85
6	Zusammenfassung und Ausblick	89
6.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	90

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	III
6.2 Ausblick	92
A Zur Wahl des Wandpotentials	93
B Ergebnisse für den Crossover-Exponenten φ	99
C Histogrammextrapolation	103
D Skalenauftragungen der Gyrationradien	107
D.1 Überprüfung von φ bei $\varepsilon_a = 0.00914$	107
D.2 Grenzen von φ und ε_a	111
E Simulationsprogramm	117

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung verschiedener Zusammensetzungen von Diblockcopolymeren	2
1.2	Schematische Darstellung verschiedener Diblockcopolymerkonfigurationen und der daraus resultierenden Mesophasen	3
2.1	Schematische Darstellung eines Blockcopolymers	5
2.2	Übergang von einer chemischen zur Modellkette	6
2.3	Schematische Darstellung der Simulationsbox	8
2.4	Darstellung der verwendeten Potentiale	9
2.5	Schematische Darstellung eines „reptation moves“	14
3.1	Schematische Darstellung der Adsorption eines Homopolymers	20
3.2	Schnappschüsse eines Homopolymers bei verschiedenen Wandwechselwirkungen	24
3.3	Kumulanten aus senkrechter und paralleler Komponente des Gyrationradius	26
3.4	Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 0.00914$ und $\varphi = 0.5$	28
3.5	Bruchteil der adsorbierten Monomere	29

3.6	Ableitung des Bruchteils der adsorbierten Monomere nach der Wandwechselwirkung	30
3.7	Ableitungsmaxima des Bruchteils der adsorbierten Monomere ϵ_w^{\max}	31
3.8	Skalenauftragung des Bruchteils der adsorbierten Monomere für $\epsilon_a = 0.01052$ und $\varphi = 0.5$	32
3.9	Skalenauftragung des Bruchteils der adsorbierten Monomere für $\epsilon_a = 0.00914$ und $\varphi = 0.5$	32
3.10	Skalenauftragung des Bruchteils der adsorbierten Monomere für $\epsilon_a = 0.00941$ und $\varphi = 0.5$	33
3.11	Kumulanten aus senkrechter Komponente des Gyrationradius und Bruchteil der adsorbierten Monomere	35
3.12	Kumulanten aus paralleler Komponente des Gyrationradius und Bruchteil der adsorbierten Monomere	35
3.13	Skalenauftragung des Quotienten aus senkrechter Komponente des Gyrationradius und Bruchteil der adsorbierten Monomere für $\epsilon_a = 0.00975$ und $\varphi = 0.5$	37
3.14	Skalenauftragung des Quotienten aus paralleler Komponente des Gyrationradius und Bruchteil der adsorbierten Monomere für $\epsilon_a = 0.00998$ und $\varphi = 0.5$	37
3.15	Doppelt-logarithmische Auftragung von M_1/N gegen R_g^2 für verschiedene Abschätzungen der Adsorptionsschwelle ϵ_a	38
3.16	Suszeptibilität als Schwankungsquadrat der adsorbierten Monomere	39
3.17	Kumulanten der Gyrationradien für das 10-4-Potential	41
3.18	Kumulanten der Gyrationradien für das 9-3 und das 10-4-Potential im Vergleich	43
3.19	Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 1.61$, $\nu = 0.588$ und $\varphi = 0.5$ für das 10-4-Potential	43
3.20	Bruchteil der adsorbierten Monomere für das 10-4-Potential	44

3.21	Bruchteil der adsorbierten Monomere für das 9-3- und das 10-4-Potential im Vergleich	45
3.22	Skalenauftragung der senkrechten und parallelen Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 1.61$ und $\varphi = 0.5$ für das 10-4-Potential mit $\tau = \epsilon_a/\epsilon_w - 1$. . .	46
4.1	Schematische Darstellung der Adsorption aus der Lösung	49
4.2	Dichteisothermen eines Vielkettensystems für verschiedene Polymerisationsgrade in Abhängigkeit vom chemischen Potential	52
4.3	Schematische Darstellung verschiedener Oberflächenanreicherungen	54
4.4	Monomerdichteprofile eines Homopolymersystems für verschiedene Wandwechselwirkungsstärken	55
4.5	Oberflächenanreicherung in einer verdünnten Lösung als Funktion der Wandwechselwirkungsstärke für verschiedene Polymerisationsgrade	56
4.6	Nulldurchgänge der Oberflächenanreicherung aus Abbildung 4.5 in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad	57
4.7	Schematischer Vergleich zwischen einer guten und einer schlechten Polymerlösung	58
4.8	Schematisches Phasendiagramm einer Polymerlösung	60
5.1	Schematische Darstellung verschiedener Blockcopolymere	61
5.2	Schematische Darstellung von adsorbierten Diblockcopolymeren im „mushroom“- sowie im „brush“-Regime	63
5.3	Vergleich der Dichteprofile nach theoretischen Vorhersagen der SSL-Approximation sowie der SCF-Theorie (ohne weitere Näherungen)	67
5.4	Schematische Darstellung der einzelnen Wechselwirkungsstärken eines Diblockcopolymeren	68

5.5	Vergleich eines attraktiven und eines rein repulsiven Wandpotentials	69
5.6	Oberflächenbelegungsichte als Funktion der Wandwechselwirkung für verschiedene Polymerisationsgrade	70
5.7	Vergleich der Äquilibration eines Systems bei verschiedenen Startkonfigurationen	72
5.8	Statistische Segmentlänge für unser System in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad	73
5.9	Volumenausschlusswechselwirkungsparameter als Funktion der Temperatur	74
5.10	Schnappschüsse eines Systems aus Blockcopolymeren der Länge $N = 64$ im „mushroom“- und im „brush“-Regime	75
5.11	Schnappschüsse eines Systems aus Blockcopolymeren der Länge $N = 256$ im „mushroom“- und im „brush“-Regime	76
5.12	Monomerdichteprofile im „mushroom“-Bereich	78
5.13	Vergleich der aus der Simulation ermittelten und der theoretisch vorhergesagten Bürstenhöhe	80
5.14	Schwankungen der senkrechten Komponente des End-zu-End-Abstandes . . .	80
5.15	Mittlere Monomerposition als Funktion von Polymerisationsgrad und Oberflächenbelegungsichte	81
5.16	Skalierte Bürstenhöhe als Funktion von $N^{1/2} \sigma_w^{1/3}$ für verschiedene Kettenlängen	82
5.17	Monomerdichteprofile im „brush“-Bereich	84
5.18	Oberflächenanreicherung von Blockcopolymeren für verschiedene Wandwechselwirkungsstärken als Funktion der Länge des B-Blocks	87
A.1	Wechselwirkung zwischen den Wandatomen und den Monomeren des Systems	95

A.2	Darstellung verschiedener Wandpotentiale	96
A.3	Darstellung des 9-3- und des 10-4-LJ-Wandpotentials bei verschiedenen Wandwechselwirkungen ϵ_w bzw. $\epsilon_w^{10^{-4}}$	98
C.1	Darstellung der Extrapolation aus $\epsilon_w = 0.01$	105
C.2	Verteilung der Häufigkeiten der adsorbierten Monomere - direkt simuliert und extrapoliert	106
D.1	Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 0.00914$ und $\varphi = 0.412$	108
D.2	Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 0.00914$ und $\varphi = 0.67$	108
D.3	Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 0.00914$ und $\varphi = 0.59$	110
D.4	Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 0.00914$ und $\varphi = 0.53$	110
D.5	Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 0.00914$ und $\varphi = 0.48$	112
D.6	Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 0.00914$ und $\varphi = 0.52$	112
D.7	Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 0.00871$ und $\varphi = 0.48$	113
D.8	Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 0.00871$ und $\varphi = 0.52$	113
D.9	Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 0.00941$ und $\varphi = 0.48$	114

D.10 Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00941$ und $\varphi = 0.52$ 114

D.11 Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00887$ und $\varphi = 0.48$ 115

D.12 Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00887$ und $\varphi = 0.52$ 115

Tabellenverzeichnis

3.1	Crossover-Exponent φ in Abhängigkeit von der Adsorptionsschwelle ε_a . . .	36
4.1	Konformationsabhängiger Anteil des chemischen Potentials, Gyrationradius und Überlappkonzentration für verschiedene Polymerisationsgrade	53
5.1	Kritische Oberflächenkonzentration für verschiedene Polymerisationsgrade	63
5.2	Wandwechselwirkungsstärken, bei denen der Übergang vom „mushroom“- zum „brush“-Regime stattfindet	70

Kapitel 1

Einleitung

Die Adsorption von Polymeren auf Substraten (feste Oberfläche oder flüssige Phasengrenzfläche, Membrane, usw.) ist von sehr großem Interesse für viele Anwendungen wie Adhäsion, Beschichtungen zum Korrosionsschutz, Stabilisierung von Kolloiden, Klebe- oder Schmiermittel. Zugleich bietet sie spannende und schwierige Probleme für die statistische Thermodynamik kondensierter Materie [1].

Obwohl die Beschäftigung mit den theoretischen Aspekten der Adsorption von Polymeren in den letzten Jahren sehr intensiv war, sind noch viele Probleme ungelöst. Während zum Beispiel die Adsorption einer einzelnen Kette an einer glatten Wand verhältnismäßig gut verstanden ist [2–6], sind bei der Adsorption von dünnen Polymerfilmen aus verdünnter Lösung noch viele Fragen offen [7–10]. Meistens wird entweder der Fall betrachtet, dass die Wechselwirkung zwischen dem adsorbierenden Substrat und allen Monomeren einer Polymerkette gleich ist [3, 8–17], oder aber der Fall, dass eine attraktive Wechselwirkung nur zwischen einem Kettenende und der Wand besteht. Letzteres führt im Falle kleiner Oberflächenkonzentration zur Bildung von so genannten „mushrooms“ oder bei höherer Dichte an der Wand zu „Polymerbürsten“ [18–24].

Eine interessante Erweiterung des Problems der Adsorption stellt die Betrachtung von Blockcopolymeren dar [25–30]. Hierbei handelt es sich um Polymere, die aus Teilketten unterschiedlicher Monomersorten zusammengesetzt sind. Obwohl es viele verschiedene Arten von Blockcopolymeren gibt, sind damit häufig eine Untergruppe, nämlich die so genannten

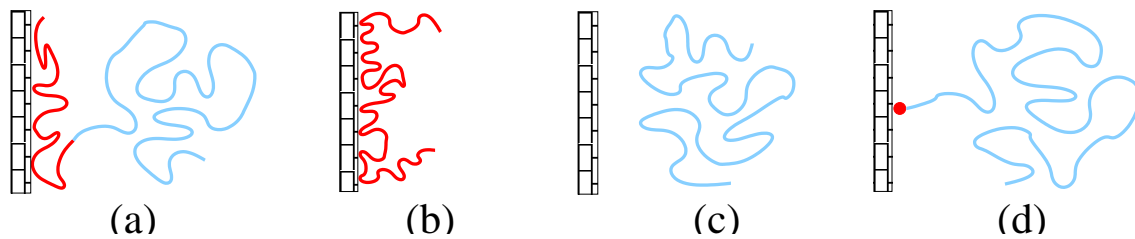


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung verschiedener Zusammensetzungen von Diblockcopolymeren der Form $A_f B_{1-f}$. Dabei steht der dunkle Teil der Kette für den A-Teil, der eine (stark) attraktive Wandwechselwirkung verspürt, während der hellere B-Teil der Kette nur sehr leicht bzw. rein repulsiv mit der Wand wechselwirkt. Während (a) ein symmetrisches Diblockcopolymer ($f = 0.5$) zeigt, sind in den folgenden Abbildungen die jeweiligen Grenzfälle für die Zusammensetzung $f = 1$ (b), $f = 0$ (c) sowie $f \ll 1$ (d) dargestellt.

Diblockcopolymeren, gemeint (Abb. 1.1 (a)). Diese bestehen aus zwei Blöcken mit je einer Monomersorte, wobei die Länge der einzelnen Blöcke durch die Zusammensetzung $f \in [0, 1]$ festgelegt wird: $A_f B_{1-f}$. Welche Eigenschaften die Monomersorten A bzw. B haben, insbesondere wodurch sie sich unterscheiden, lässt sich in Computersimulationen nahezu uneingeschränkt einstellen. Dadurch ist eine Vielzahl von Möglichkeiten gegeben, um die verschiedensten Untersuchungen durchzuführen. Insbesondere kann das verwendete Modell getestet werden, indem Grenzfälle betrachtet und dann mit bereits etablierten Theorien, Experimenten sowie Computersimulationen verglichen werden. So kann zum Beispiel der Grenzfall $f = 1$ oder $f = 0$ (Abb. 1.1 (b) bzw. (c)) betrachtet werden, für den es schon einige Simulationen von Homopolymeren gibt [12–14, 16, 17]. Desweiteren kann die Wechselwirkung der jeweiligen Monomersorte mit der Wand variiert werden. So können die A-Monomere zum Beispiel eine sehr starke Anziehung von der Wand erfahren, während die B-Monomere nur sehr leicht bzw. rein repulsiv mit der Wand wechselwirken. Für den Grenzfall $f \ll 1$ kann dies dann mit Simulationen von endverankerten Homopolymeren wie zum Beispiel [20, 31, 32] verglichen werden (Abb. 1.1 (d)).

Während Systeme von Blockcopolymeren, begrenzt durch zwei parallele, feste Wände, theoretisch verhältnismäßig ausführlich studiert wurden [33], ist das Problem der Adsorption von Blockcopolymeren im thermodynamischen Gleichgewicht aus verdünnten oder halbverdünnten Lösungen noch relativ unverstanden. Je nach Wahl der Parameter (Wech-

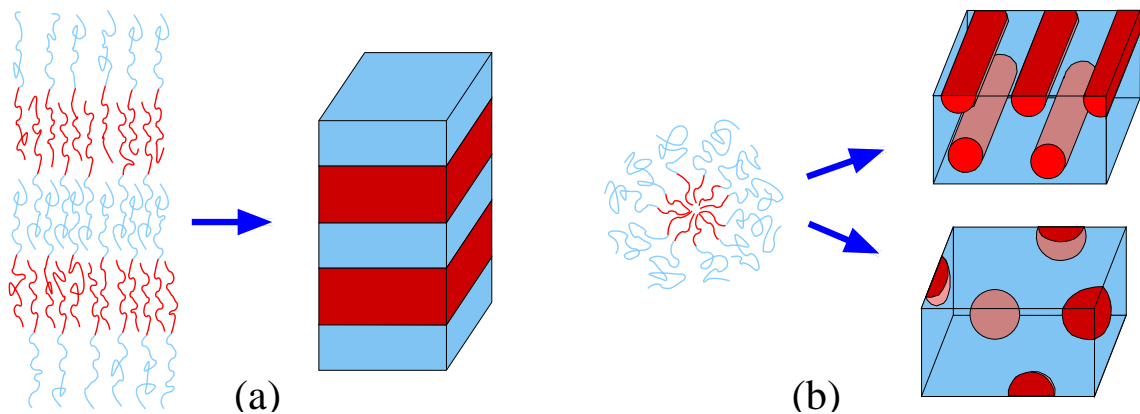


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung verschiedener Diblockcopolymerkonfigurationen und der daraus resultierenden Mesophasen: Bei nahezu symmetrischen Diblocken entsteht eine lamellare Phase (a), mit zunehmender Asymmetrie zunächst eine zylindrische ((b) oben), dann eine sphärische Phase ((b) unten).

selwirkung ε_w der Monomere mit der Wand, unterschiedliche Lösungsmittelqualität, Kettenlänge N , Zusammensetzung f , Konzentration der Polymere in der Lösung) können sehr verschiedene Fälle bis hin zu selbstorganisierter Strukturbildung in Oberflächenmizellen auftreten. In sehr dichten Blockcopolymerfilmen können dann so genannte Mesophasen (periodische Variation der Relativkonzentration an der Oberfläche) auftreten [27, 33–35]. Zum Beispiel können für nahezu symmetrische Diblocke lamellare Schichten auftreten (Abb. 1.2 (a)), welche mit zunehmender Asymmetrie zu stärker gekrümmten Strukturen übergehen. Zunächst tritt eine Phase aus parallel ausgerichteten Zylindern auf (Abb. 1.2 (b) oben), bei noch größerer Asymmetrie eine sphärische Phase (Abb. 1.2 (b) unten).

Neben der großen Anzahl der zur Verfügung stehenden Parameterkombinationen ist ein weiterer Vorteil von Computersimulationen gegenüber dem Experiment, dass bei experimentellen Untersuchungen zur Adsorption von Homo- und Blockcopolymeren häufig unklar ist, ob vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wurde oder ob die zuerst aus der Lösung an der Grenzfläche ankommenden Ketten irreversibel adsorbiert werden. Die gefundene Struktur würde sich in diesen beiden Fällen merklich unterscheiden [36–38]. Gerade diese Fragen können in Simulationen aber detailliert untersucht und die Parameter so eingestellt werden, dass die eine oder andere Situation realisiert wird.

In den folgenden Kapiteln werden wir zunächst unser Modell sowie die Simulationstechniken vorstellen. Danach wird die Adsorption eines Homopolymers untersucht. Dies dient zum einen dazu, unser Modell durch den Vergleich mit anderen Simulationen und etablierten Theorien zu testen, zum anderen, um die Adsorptionsschwelle für unser System über verschiedene Auswertungsmethoden zu finden. Daran schließt sich die Simulation eines Systems aus Homopolymeren im guten Lösungsmittel an, welche die Adsorption aus der Lösung beschreibt. Dort wird eine weitere Definition des Adsorptionsübergangs sowie ein interessanter Zusammenhang mit dem Benetzungs- bzw. Trocknungsübergang im schlechten Lösungsmittel aufgezeigt. Danach wird die Adsorption von Blockcopolymeren untersucht. Insbesondere wenden wir uns dabei deren Einordnung in den „mushroom“- bzw. „brush“-Bereich sowie ihrer Dichteprofile zu. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick über noch offene Fragen.

Kapitel 2

Modell und Simulationstechnik

Ein lineares Polymer ist eine Kette von Molekülen, welche als Monomere bezeichnet werden. Es gibt Polymere, die nur aus einer identischen Molekülsorte aufgebaut sind (Homopolymere), aber auch Ketten von verschiedenen Monomersorten sind möglich. Das Hauptinteresse dieser Arbeit richtet sich auf Diblockcopolymere. Dabei handelt es sich um Ketten, die aus einer bestimmten Anzahl von Monomeren eines Typs bestehen, an die eine weitere Kette einer anderen Monomersorte angehängt ist (Abb. 2.1).

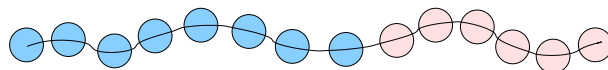


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Diblockcopolymeren.

Im Folgenden interessieren uns vor allem allgemeine Eigenschaften von Blockcopolymerlösungen, die in Kontakt mit einem adsorbierenden Substrat stehen. Als allgemeine Eigenschaften bezeichnet man hierbei solche, die nicht maßgeblich durch die chemische Struktur der Polymere und die chemische Beschaffenheit des Substrats bestimmt werden. Um diese in einer Simulation zu untersuchen, kann man sich bei der Modellbildung auf die wesentlichen Eigenschaften eines Polymers beschränken. Deshalb wird ein Polymer als eine Kette von Partikeln modelliert, von denen jedes als effektives Monomer aufgefasst werden kann. Hierbei wird insbesondere die chemische Struktur des einzelnen Moleküls außer Acht gelassen. Außerdem muss der Polymerisationsgrad, das heißt die Zahl der Monomere pro Kette,

nicht unbedingt von realistischer Größe sein. Vielmehr werden häufig mehrere Kettensegmente zu einem effektiven Monomer zusammengefasst (Abb. 2.2).

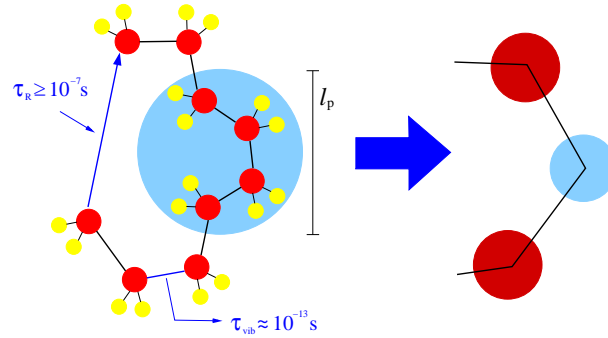


Abbildung 2.2: Übergang von einer chemischen zur Modellkette. Die chemische Kette besitzt viele unterschiedliche Längen- und Zeitskalen. Die Längenskalen reichen von der Bindungslänge l ($\sim 1\text{\AA}$), über die Persistenzlänge l_p ($\sim 5\text{\AA}$) bis hin zum End-zu-End-Abstand R_e . Im Gegensatz zu l und l_p hängt R_e stark von der Kettenlänge N ab: $R_e = l_p N^\nu$ ($\nu = 0.588$). Für typische Kettenlängen $10^2 \leq N \leq 10^4$ erhält man $10^2\text{\AA} \leq R_e \leq 10^4\text{\AA}$, also einen Unterschied von zwei bis drei Größenordnungen im Bezug auf die Bindungslänge. Noch drastischer ist der Unterschied der Relaxationszeiten. Für Bindungsschwingungen und Relaxationen der Kettenstruktur auf der Längenskala von l_p findet man typischerweise $\tau_{\text{vib}} \sim 10^{-13}\text{s}$ und $\tau_p \sim 10^{-11}\text{s}$, für R_e dagegen $10^{-7}\text{s} \leq \tau_e \leq 10^{-4}\text{s}$ (wegen $\tau_e \simeq \tau_p N^{3\nu}$). In einer Simulation ist es schwierig, alle Zeitskalen gleichmäßig gut zu äquilibrieren. Deshalb führt man häufig vergrößerte Modelle ein, bei denen eine Gruppe von chemischen Monomeren zu einem effektiven Monomer (wie angedeutet) zusammengefasst wird.

Geeignete Potentiale, die entlang der Kette wirken, müssen desweiteren dafür sorgen, dass sich die Monomere nicht zu nahe kommen können und keine unphysikalischen Überkreuzungen der Bindungen zustande kommen. Das im Rahmen dieser Arbeit benutzte Modell ist ein einfaches *Kugel-Feder-Modell*, das heißt, die benachbarten Monomere entlang einer Kette sind durch ein (nahezu) harmonisches Potential miteinander gekoppelt. Zusätzlich wird eine Volumenausschlusswechselwirkung berücksichtigt. Weitere Abhängigkeiten, wie zum Beispiel Steifigkeitseffekte auf Grund von Bindungswinkel- oder Torsionspotentialen, sollen hier nicht angenommen werden. Das Lösungsmittel wird nicht explizit mitsimuliert, sondern durch

die eben skizzierten effektiven Wechselwirkungen zwischen den Monomeren berücksichtigt. In der Natur ziehen sich im Fall der guten Lösung die Monomere und die Lösungsmittelteilchen an. Dies hat zur Folge, dass sich die Lösungsmittelteilchen zwischen den Monomeren anlagern und sich somit eine repulsive effektive Wechselwirkung zwischen den Monomeren ergibt. Im umgekehrten Fall der schlechten Lösung führt die abstoßende Wechselwirkung zwischen Monomeren und Lösungsmittelmolekülen zu einer attraktiven effektiven Wechselwirkung zwischen den Monomeren. In unserer Simulation wird die Lösungsmittelqualität über die Temperatureinstellung geregelt: für Temperaturen oberhalb der Thetatemperatur θ befinden wir uns im guten, für solche unterhalb θ im schlechten Lösungsmittelbereich.

Das oben beschriebene Modell baut im Wesentlichen auf ein bereits von C. Bennemann [39] untersuchtes Modell auf, welches als Referenzsystem für Grenzfälle unseres Modells angesehen werden kann, da wichtige Ergebnisse, wie zum Beispiel die Zustandsgleichung im Volumen („bulk“) oder die Lage des *Thetapunktes* [40] in der verdünnten Lösung, bekannt sind. Somit muss diesen Fragestellungen nicht durch separate Simulationen nachgegangen werden. Gegebenenfalls ist auch eine Verifizierung der hier erhaltenen Daten durch bereits vorhandene Ergebnisse möglich.

2.1 Modell

Das zu untersuchende System wird in einer $L \times L \times D$ -Geometrie implementiert. Bei $z = 0$ befindet sich das Substrat, welches durch eine einfache glatte Wand repräsentiert wird. Diese Wand wirkt auf die Polymere adsorbierend, während sich bei $z = D$ eine Wand rein repulsiver Wechselwirkung befindet. Dies wird durch ein Potential

$$U_{w,l}(z_i) = \varepsilon_w \left[\left(\frac{\sigma}{z_i} \right)^9 - f_l \left(\frac{\sigma}{z_i} \right)^3 + \left(\frac{\sigma}{D - z_i} \right)^9 \right] \quad (2.1)$$

realisiert, welches zwischen den Wänden und jedem einzelnen Monomer wirkt. Hierbei ist z_i der Abstand des i -ten Monomers von der (linken) Wand, ε_w die Stärke der Monomer-Wand-Wechselwirkung, σ der Monomerdurchmesser (Einheit der Länge) und f_l ($l \in \{A, B\}$) ein Parameter, der den attraktiven Anteil des Potentials je nach Monomersorte bestimmt.¹ In der

¹Nähere Erläuterungen zur Wahl dieses Wandpotentials befinden sich im Anhang A.

(x, y)-Ebene (entlang der Orientierung der Wände) werden periodische Randbedingungen vorgegeben (Abb. 2.3). Für Simulationen im Volumen muss sichergestellt sein, dass keines der Monomere mit einer Oberfläche wechselwirkt. Dafür werden die Wände deshalb „ausgeschaltet“ und das System auch in z -Richtung periodisch fortgesetzt.

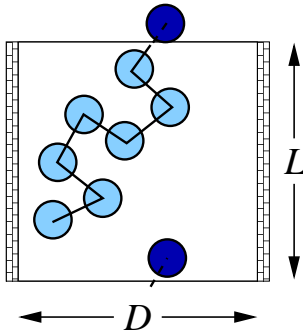


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Simulationsbox. Während das System in z -Richtung von zwei ebenen Wänden begrenzt wird, sind in x - und y -Richtung periodische Randbedingungen vorgegeben (dargestellt durch das dunkel schattierte Monomer).

Die Volumenausschlusswechselwirkung wird dadurch berücksichtigt, dass zwischen den Monomeren ein abgeschnittenes Lennard-Jones (LJ)-Potential

$$U_{\text{LJ},lm}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \begin{cases} 4\varepsilon_{lm} \left[\left(\frac{\sigma}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)^6 \right] + C & \text{für } |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \leq 2 \cdot \sqrt[6]{2}\sigma \\ 0 & \text{für } |\vec{r}_i - \vec{r}_j| > 2 \cdot \sqrt[6]{2}\sigma \end{cases} \quad (2.2)$$

wirkt, welches die Monomere als *weiche Kugeln* („soft spheres“) behandelt (Abb. 2.4). Hierbei ist ε_{lm} ($l, m \in \{A, B\}$) die Stärke der LJ-Wechselwirkung, während der Parameter C das LJ-Potential so nach oben verschiebt, dass es trotz des Abschneidens stetig und differenzierbar bleibt, das heißt $U_{\text{LJ}}(2 \cdot \sqrt[6]{2}\sigma) = 0$. Für unsere Zwecke ist eigentlich nur die Stetigkeit in der Monomer-Monomer-Wechselwirkung nötig, die Differenzierbarkeit hingegen unerheblich. Diese ist aber bei der Berechnung der Kräfte aus dem Gradienten des Potentials nötig, wie es in Molekulardynamik (MD)-Simulationen getan wird. Das Verschieben des Potentials dient hier also auch dazu, die Daten mit MD-Simulationen wie zum Beispiel [39] vergleichbar zu machen.

Gleichung (2.2) stellt noch nicht den allgemeinsten Ansatz für ein System aus zwei Monomersorten, die über ein LJ-Potential miteinander wechselwirken, dar. Eigentlich müsste auch der Monomerdurchmesser σ von der Sorte abhängen, also σ_{lm} , wie es zum Beispiel in Simulationen binärer Mischungen von atomaren Flüssigkeiten gemacht wird [41]. Da wir

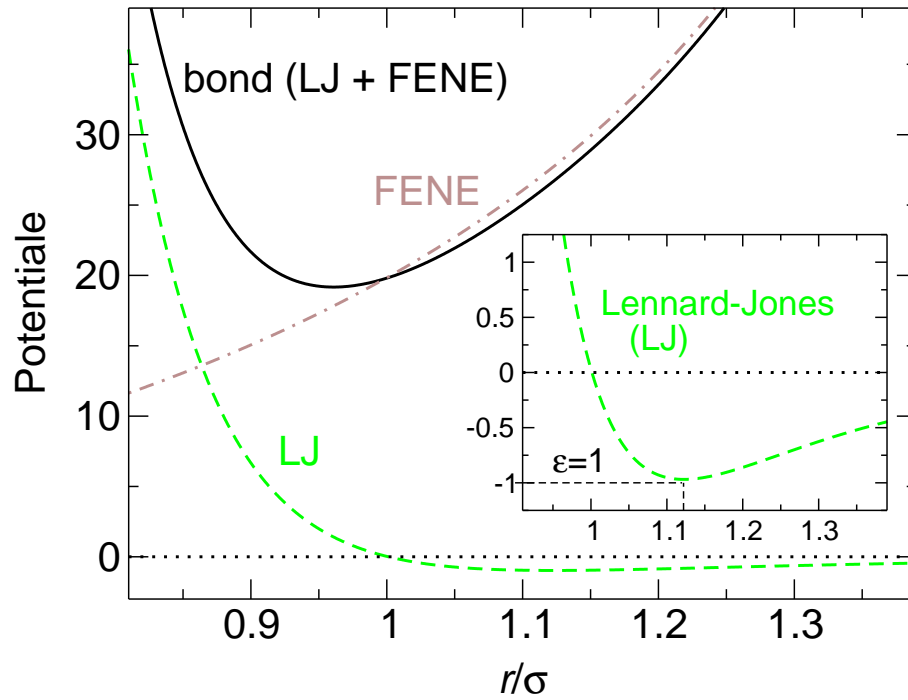


Abbildung 2.4: Darstellung der verwendeten Potentiale. Die Summe aus Lennard-Jones- (2.2) und FENE-Potential (2.3) bildet das Bondpotential, das zwischen zwei benachbarten Monomeren einer Kette wirkt.

aber keine binären Mischungen und den (eventuell) damit einhergehenden Entmischungsphasenübergang im Volumen untersuchen wollen, unterscheiden sich die Blöcke nur durch die Wandenergie. Ebenso wurde $\varepsilon_{lm} = \varepsilon$ gesetzt, wodurch gewährleistet wird, dass bei $T/\varepsilon = 4 > \theta/\varepsilon \simeq 3.3$ [40] beide Blöcke im guten Lösungsmittel sind. Würde man $\varepsilon_{AA} > \varepsilon_{BB} = \varepsilon$ wählen, so wäre die Thetatemperatur für den A-Block durch $\theta_{AA} = \theta\varepsilon_{AA}/\varepsilon \simeq 3.3\varepsilon_{AA}$ gegeben. Wählt man dann zum Beispiel $\varepsilon_{AA} = 2$, so wäre $T/\varepsilon = 4 < \theta_{AA}/\varepsilon \simeq 6.6$, das heißt, der A-Block wäre deutlich im schlechten, der B-Block dagegen noch im guten Lösungsmittel. Dies führt zur Ausbildung von Oberflächenmizellen [42].

Die Konnektivität zwischen den Monomeren einer Polymerkette wird durch das zwischen benachbarten Monomeren wirkende FENE-Potential (**f**initely **e**xtensible **n**onlinear **e**lastic)

$$U_F(\vec{r}_i) = \begin{cases} -\frac{1}{2}kR_0^2 \ln \left[1 - \frac{(\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i)^2}{R_0^2} \right] & \text{für } |\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i| \leq R_0 \\ \infty & \text{für } |\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i| > R_0 \end{cases} \quad (2.3)$$

gewährleistet (Abb. 2.4). Dabei ist $R_0 = 1.5\sigma$, $k = 30\varepsilon/\sigma^2$ und \vec{r}_i die Position des i -ten Monomers.

Es ist allgemein üblich, $\sigma = \varepsilon = 1$ zu setzen, das heißt, alle Messgrößen werden in Lennard-Jones-Einheiten gemessen. Diese Vorgehensweise ist legitim, da es keine anderen natürlich vorgegebenen Längen- oder Zeitskalen gibt. Auch hier wäre allgemeiner wieder ε_{lm} zu wählen, womit eine unterschiedliche Bindungslänge für die beiden Blöcke und ihre Verankerung eingeführt werden könnte. Es ist aber konsistent mit der Wahl in Gleichung (2.2), dies hier nicht zu tun.

Durch die oben gewählten Potentiale (2.2) und (2.3) wird das Bondpotential (Abb. 2.4) definiert, welches die Bindung zwischen zwei benachbarten Monomeren festlegt. Es folgt, dass die bevorzugte Bondlänge 0.96σ beträgt.

Mit diesem Modell wollen wir Ketten bis zu einer Länge von $N = 512$ simulieren. Da die Relaxationszeit einer Kette mit ihrer Länge, aber auch mit steigender Monomer-Monomer- und vor allem Monomer-Wand-Wechselwirkung wächst, ist eine geschickte Wahl des Simulationsalgorithmus als Methode zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes von großer Bedeutung [43–45]. Deshalb lassen wir das System zusätzlich zu lokalen Bewegungen, also Verschiebungen einzelner Monomere („local moves“), auch globale Bewegungen durchführen. Diese werden durch den „slithering snake“-Algorithmus, der reptationsartige Bewegungen der Molekülketten simuliert, den „Configurational Bias Monte Carlo“-Algorithmus [46, 47], der einen Teil eines Polymers zunächst abschneidet und dann neu wachsen lässt, oder den „Grand-Canonical Configurational Bias Monte Carlo“-Algorithmus, bei dem ganze Ketten eingefügt oder herausgenommen werden, realisiert.

2.2 Prinzip der Monte Carlo-Simulation

Wir betrachten ein System der Temperatur T und des Volumens V , in dem sich N_p Polymere von jeweils N Monomeren mit den Orten \vec{r}_i befinden. Die Zusammenfassung aller Orte der einzelnen Monomere $\underline{x} = \{\vec{r}_i\}_{i=1, \dots, n}$, $n = N_p N$, stellt einen Punkt im $3n$ -dimensionalen Phasenraum dar. Um im kanonischen Ensemble thermodynamische Observable O als statistische

Mittelwerte

$$\langle O(\underline{x}) \rangle = \frac{\int d^{3n}\underline{x} \exp(-\beta U(\underline{x})) O(\underline{x})}{\int d^{3n}\underline{x} \exp(-\beta U(\underline{x}))} \quad (2.4)$$

mit inverser Temperatur $\beta = (k_B T)^{-1}$ und potentieller Energie $U(\underline{x})$ numerisch berechnen zu können, werden die Integrale durch Riemann'sche Summen ersetzt, das heißt (in einer Raumdimension) $\int_a^b dx f(x) \approx \sum_{i=1}^M \Delta x_i f(x_i)$. Die Stützpunkte $\{x_i\}_{i=1, \dots, M}$, wobei $x_1 = a$, $x_M = b$, werden zufällig, also gemäß einer bestimmten Wahrscheinlichkeit $P(x_i)$ mit $\int_{-\infty}^{+\infty} dr_1 \dots dr_n P(x_i) = 1$ ausgewählt. Im $3n$ -dimensionalen Raum entspricht das $P(\underline{x}) = P(\{\vec{r}_i\})$ mit $\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_n P(\{\vec{r}_i\}) = 1$.

Für die Wahl von $P(\underline{x})$ gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum Beispiel kann jeder Punkt mit derselben Wahrscheinlichkeit ausgewählt werden, so dass $P(\underline{x}) = \text{const}$ („simple sampling“). Dies ist bei thermodynamischen Problemen mit $U(\underline{x}) \neq 0$ aber ungünstig, da jeder Punkt \underline{x} mit dem Boltzmannfaktor gewichtet wird und daher nicht gleichverteilt vorkommt. Deshalb wäre es besser, $P(\underline{x})$ proportional zu $\exp[-\beta U(\underline{x})]$ zu wählen („importance sampling“). Dazu braucht man eine Vorgehensweise, die die Punkte \underline{x} so besucht, dass für sehr viele Schritte die kanonische Verteilung entsteht. Einen Lösungsvorschlag dazu machten N. Metropolis und andere in [48]. Dort werden die Punkte zufällig gewählt, indem sie - von einem Startpunkt \underline{x}_0 ausgehend - sukzessiv auseinander erzeugt werden. Wenn man die Wahrscheinlichkeit $P(\underline{x}, t)$, dass das System zum Zeitpunkt t im Zustand \underline{x} ist, betrachtet, kann diese mit der Zeit 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 Mastergleichung

$$\frac{dP(\underline{x}, t)}{dt} = - \underbrace{\sum_{\underline{x}'} W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') P(\underline{x}, t)}_{\text{Abfluss aus } \underline{x} \rightarrow \underline{x}'} + \underbrace{\sum_{\underline{x}'} W(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) P(\underline{x}', t)}_{\text{Zufluss aus } \underline{x}' \rightarrow \underline{x}} \quad (2.5)$$

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 [49].

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

$$\sum_{\underline{x}'} [W(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) P(\underline{x}') - W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') P(\underline{x})] = 0. \quad (2.6)$$

Diese Gleichung ist auf jeden Fall erfüllt, falls man die detaillierte Balance

$$W(\underline{x}' \rightarrow \underline{x})P(\underline{x}') = W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}')P(\underline{x}) \quad (2.7)$$

fordert, also dass die Übergangsrate $K(\underline{x} \rightarrow \underline{x}')$ vom alten zum neuen Zustand genauso groß ist wie $K(\underline{x}' \rightarrow \underline{x})$

$$K(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') = K(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}). \quad (2.8)$$

Mit $P(\underline{x}) \propto \exp[-\beta U(\underline{x})]$ folgt aus (2.7):

$$\frac{W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}')}{W(\underline{x}' \rightarrow \underline{x})} = \frac{P(\underline{x}')}{P(\underline{x})} = \exp[-\beta \{U(\underline{x}') - U(\underline{x})\}]. \quad (2.9)$$

Durch (2.9) ist nur das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten gegeben. Demnach gibt es verschiedene Lösungen. Metropolis wählte:

$$W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') = \frac{1}{\tau_{\text{MC}}} \min(1, \exp[-\beta \{U(\underline{x}') - U(\underline{x})\}]), \quad (2.10)$$

wobei τ_{MC} die Zeiteinheit der Monte Carlo-Simulation, den so genannten Monte Carlo-Schritt, darstellt. τ_{MC} ist die Zeit, die nötig ist, um jedem Teilchen einmal die Möglichkeit zu geben, sich zu bewegen. Dadurch hängt τ_{MC} von der Größe des Systems, also der Teilchenzahl $n = N_p N$, ab. Wird die Simulationszeit in Einheiten von τ_{MC} (das heißt formal: $\text{Zeit}/\tau_{\text{MC}}$ bzw. $\tau_{\text{MC}} = 1$ im Folgenden) gemessen, so hängt die resultierende Zeitskala nicht mehr von der Systemgröße ab. Dies ist sinnvoll, da man dadurch Systeme unterschiedlicher Größe - genau wie im Experiment - auf derselben Zeitskala vergleichen kann.

Gleichung (2.10) sagt aus, dass der neue Zustand auf jeden Fall akzeptiert wird, wenn die (potentielle) Gesamtenergie beim Übergang erniedrigt wird. Sonst stellt er sich nur mit einer Wahrscheinlichkeit von $\exp[-\beta \{U(\underline{x}') - U(\underline{x})\}]$ ein. Dies bedeutet aber, dass ein System aus einem lokalen Minimum der potentiellen Energie (zum Beispiel eine stark adsorbierte Polymerkette) nur langsam wieder herauskommt. Die Ableitung von Gleichung (2.10) lässt sich aber so verallgemeinern, dass die detaillierte Balance erfüllt bleibt, der Algorithmus aber gleichzeitig flexibler wird. Dazu zerlegt man die Übergangswahrscheinlichkeit $W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}')$ faktoriell in die Wahrscheinlichkeit $Q_{\underline{x}', \underline{x}}$ als neuen Zustand vorzuschlagen, und die Akzeptanzwahrscheinlichkeit $A(\underline{x} \rightarrow \underline{x}')$, diesen Vorschlag auch tatsächlich anzunehmen. Dadurch erhält man analog zu (2.10) für die Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$A(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') = \min\left(1, \frac{Q_{\underline{x}, \underline{x}'}}{Q_{\underline{x}', \underline{x}}}\exp[-\beta \{U(\underline{x}') - U(\underline{x})\}]\right). \quad (2.11)$$

Metropolis wählte dabei $Q_{\underline{x}} = Q_{\underline{x}'} = \text{const.}$ In den Abschnitten 2.2.3 und 2.2.4 wird ein Verfahren vorgestellt, das hier eine andere Wahl trifft, um die Simulation zu beschleunigen.

Durch diese Wahl von $W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}')$ bzw. $A(\underline{x} \rightarrow \underline{x}')$ ist garantiert, dass für große M (Anzahl der Messungen) $P(\underline{x}, t)$ gegen die kanonische Verteilung strebt und die Mittelwerte der Observablen durch

$$\langle O(\underline{x}) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M O(\underline{x}_i) \exp[-\beta U(\underline{x}_i)] / P(\underline{x}_i)}{\sum_{i=1}^M \exp[-\beta U(\underline{x}_i)] / P(\underline{x}_i)} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M O(\underline{x}_i) \quad (2.12)$$

gegeben sind.

2.2.1 Local Moves

Um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen, wird das System durch „local moves“ zeitlich propagiert, indem ein Monomer, eine Richtung sowie eine Länge zufällig ausgewählt und eine entsprechende lokale Verschiebung des Monomers vorgeschlagen wird. Die Akzeptanz dieser Verschiebung erfolgt mit einer Wahrscheinlichkeit, die von der Energie $U(\underline{x}')$ des neuen Zustandes, der Energie $U(\underline{x})$ des alten Zustandes und der inversen Temperatur β abhängt. Wird hierbei das Prinzip der detaillierten Balance (2.8) berücksichtigt, so bildet die Abfolge der erhaltenen Zustände eine Markov-Kette. Für die Übergangswahrscheinlichkeit erhält man dann das Metropolis-Kriterium (2.10). Ein MC-Schritt ist ausgeführt, wenn jedem Monomer jeder Kette die Möglichkeit zur Bewegung gegeben wurde.

2.2.2 Reptation Moves („slithering snake“)

Der „slithering snake“-Algorithmus geht zurück auf A.K. Kron [50], F.T. Wall und F. Mandel [51] und ist nicht zu verwechseln mit dem von P.G. de Gennes und S.F. Edwards als „mean field“-Approximation zur Beschreibung der Relaxation langer Molekülketten in dichten Schmelzen vorgeschlagenen Reptationsbewegung [52]. Beim „slithering snake“-Algorithmus wird ein Endmonomer einer zufällig gewählten Kette abgeschnitten und am anderen Ende der Kette nach zufälliger Wahl der Richtung wieder angehängt. Die Länge l des Verbindungs-

vektors bleibt dabei erhalten (Abb. 2.5). Ein solcher Schritt wird „reptation move“ genannt, weil er zu einer reptationsartigen Bewegung der Kette entlang ihrer eigenen Kontur führt.

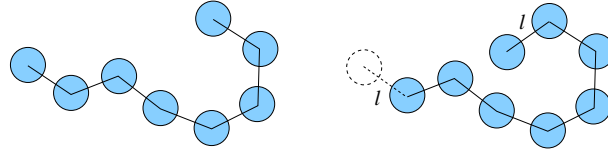


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines „reptation moves“

Gemäß Gleichung (2.10) wird ein „reptation move“ akzeptiert, wenn eine gleichverteilte Zufallszahl kleiner als $\exp(-\beta\Delta U)$ ist, wobei ΔU die Energiedifferenz von Versuchs- und Ausgangskonfiguration ist. Bei der Simulation von Homopolymeren genügt es, $\Delta U = U_1^V - U_N^A$ zu betrachten, wobei U_1^V die Energie des angehängten Monomers der Versuchsconfiguration und U_N^A die des abgeschnittenen Monomers der Ausgangskonfiguration ist. Bei Blockcopolymeren muss zusätzlich eingehen, dass sich die Teilchensorte eines der beiden Verbindungsmonomere zwischen A- und B-Teil des Polymers ändert und zwar so, dass der Bruchteil der A-Monomere f erhalten bleibt.

Der „slithering snake“-Algorithmus stellt zwar einen völlig unphysikalischen Vorgang dar, ist aber gegenüber den „local moves“ eine wesentlich schnellere Methode, um die Ketten durch die Simulationsbox zu propagieren. Da die lokale Struktur der Kette nicht effizient äquilibriert wird, ist dieser Algorithmus durch zwischenzeitliches Durchführen von „local moves“ zu ergänzen.

2.2.3 Configurational Bias Monte Carlo

Dies ist die schnellste Möglichkeit, großräumige Umlagerungen der Polymere zu bewirken. Die grundlegende Idee der Methode des Configurational Bias Monte Carlo (CBMC) ist, ein Polymer an einer Stelle abzuschneiden und anschließend bis zur alten Länge neu wachsen zu lassen. Erfolgte die Erzeugung des neuen Kettenstücks rein zufällig, so würde mit großer Wahrscheinlichkeit eine Konfiguration vorgeschlagen, in der der neue Teil sich selbst, den alten Kettenrumpf oder eine andere Kette durchdringt. Die vorhandene Lennard-Jones-

Wechselwirkung verbietet dies durch eine hohe „Energiestrafe“, so dass der Vorschlag ein verschwindendes Boltzmanngewicht hätte und nur wenige der neuen Kettenteile im MC-Prozess akzeptiert würden. Deshalb ist das neue Kettenstück bevorzugt energetisch günstig zu generieren. Dabei ist wieder darauf zu achten, dass die detaillierte Balance (2.8) nicht verletzt wird.

Bei dem im Folgenden, in Anlehnung an D. Frenkel und B. Smit [53], beschriebenen Verfahren geht es darum, ein Polymer der Länge N (Zustand \underline{x}) durch Abschneiden und Neuwachsen eines Kettenstücks in eine neue Konfiguration (Zustand \underline{x}') zu überführen. Betrachtet man diesen Vorgang zunächst auf dem Gitter, gibt es für ein neu angefügtes Monomer i eine endliche Zahl q von Möglichkeiten. Die Rosenbluth-Methode [54], ein Polymer neu wachsen zu lassen, sieht vor, aus diesen q Möglichkeiten, den nächsten Bindungsvektor („bond“) b_j ($1 \leq j \leq q$) an den $i-1$ langen Rumpf anzufügen, indem b_j gemäß seines Boltzmanngewichtes $\exp(-\beta U_j^{(i)})$ ausgewählt wird. Hierbei ist $U_j^{(i)}$ die innere Energie des Versuchsvektors b_j zum i -ten Kettenmonomer. Diese enthält die Wechselwirkung mit den Monomeren der anderen Polymere sowie mit den $i-1$ Rumpfmonomeren, nicht aber die mit den abgetrennten Monomeren $i+1, \dots, N$. Werden mit dieser Methode nun $N-1$ Monomere an das erste Monomer einer Kette angefügt, so beträgt die Einfügewahrscheinlichkeit

$$Q_{\underline{x}'} = \prod_{i=2}^N \frac{\exp[-\beta U_j^{(i)}(\underline{x}')] }{Z_i(\underline{x}')}, \quad \text{wobei } Z_i(\underline{x}') = \sum_{j=1}^q \exp[-\beta U_j^{(i)}(\underline{x}')] \quad (2.13)$$

die Zustandssumme des i -ten Monomers ist. Der zugehörige Rosenbluth-Faktor ist durch

$$W_{\underline{x}'} \equiv \exp(-\beta U^{(1)}(\underline{x}')) \prod_{i=2}^N \frac{Z_i(\underline{x}')}{q} \quad (2.14)$$

definiert, wobei $U^{(1)}(\underline{x}')$ die potentielle Energie des ersten Monomers ist, die die Wechselwirkung mit allen Monomern des Systems enthält. Mit der Gesamtenergie der neuen Kette $U(\underline{x}') = \sum_{i=1}^N U^{(i)}(\underline{x}')$ ergibt sich aus (2.13):

$$\frac{Q_{\underline{x}'}}{\exp[-\beta U(\underline{x}')] } = \frac{1}{q^{N-1} W_{\underline{x}'}} \quad \text{und} \quad \frac{Q_{\underline{x}}}{\exp[-\beta U(\underline{x})]} = \frac{1}{q^{N-1} W_{\underline{x}}}. \quad (2.15)$$

Wenn die Ketten nun mit ihrem korrekten Boltzmanngewicht in die Simulation eingehen sollen, müssen sie nach Gleichung (2.11) mit einer Wahrscheinlichkeit

$$A(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') = \min\left(1, \frac{W_{\underline{x}'}}{W_{\underline{x}}}\right) \quad (2.16)$$

akzeptiert werden, das heißt entsprechend ihrer Rosenbluth-Faktoren. Diese Gleichung entspricht formal wiederum Gleichung (2.10).

Da wir unser System nicht auf einem Gitter implementieren, ist das oben beschriebene Verfahren für ein Kontinuumsmodell umzuformulieren. Dabei ist zu beachten, dass für einen neuen „bond“ nicht eine durch die Gittergeometrie gegebene, diskrete Anzahl q von Versuchsrichtungen, sondern a priori unendlich viele Möglichkeiten zur Verfügung stehen. Es muss also zunächst ein geeignetes \tilde{q} für die Anzahl der Versuchsvektoren gefunden werden, welches zum einen groß genug ist, damit ein CBMC-Schritt überhaupt akzeptiert wird, zum anderen klein genug, um den Rechenaufwand in vertretbarem Rahmen zu halten. Nach diversen Versuchen mit $\tilde{q} \in [5, 40]$ und Vergleichen der einzelnen Korrelations- sowie benötigten CPU-Zeiten wählten wir $\tilde{q} = 25$.

In unseren Simulationen wird der CBMC-Algorithmus zur Untersuchung der Einzelkette sowie der Blockcopolymerlösungen verwendet. Bei der Simulation eines Homopolymers, bei der nur CBMC-Schritte gemacht werden und das erste Monomer stets an der gleichen Stelle an der Wand festgepinnt wird, stellt das an die Wand gepinnte Monomer den Kettenrumpf dar, der Rest der Kette wird zunächst ab- und dann wieder aufgebaut. Bei den Blockcopolymerimulationen bietet es sich an, den kürzeren, stark adsorbierenden A-Block zu erhalten, während der B-Block abgeschnitten wird, um ihn neu wachsen zu lassen. Bei sehr langen B-Blöcken führt dies jedoch dazu, dass die Akzeptanzrate extrem klein wird und es daher nicht möglich ist, das System in einem vernünftigen Zeitrahmen ins thermodynamische Gleichgewicht zu bringen. Für große Polymerisationsgrade ist es deshalb am effektivsten, eine zufällig ausgewählte Kette bis zu einem zufällig ausgewählten Monomer abzubauen, um sie dann von dort neu wachsen zu lassen.

Alternativ - zum Beispiel zur Erzeugung neuer Konfigurationen im Gleichgewicht - werden bei der Simulation von mehreren Homo- oder Blockcopolymeren neben „local“ und „reptation moves“ großkanonische CBMC-Schritte (GCCBMC) durchgeführt.

2.2.4 Grand-Canonical Configurational Bias Monte Carlo

Im großkanonischen Fall muss beachtet werden, dass die Gleichgewichtsverteilung eines Systems mit N_p Polymeren und chemischem Potential μ durch

$$P(N_p) = \frac{1}{Z_{gc}} \frac{\exp[\beta\mu N_p]}{N_p!} \exp[-\beta U(N_p)] \quad (2.17)$$

mit großkanonischer Zustandssumme Z_{gc} und potentieller Energie $U(N_p)$ eines Systems mit N_p Ketten gegeben ist. Bei jedem dieser GCCBMC-Schritte wird entweder ein Polymer hinzugefügt oder eines herausgenommen. In der Metropolisabfrage interessiert uns dann also die Akzeptanzwahrscheinlichkeit $A(N_p \rightarrow N_p + 1)$, eine Kette einzufügen, bzw. $A(N_p \rightarrow N_p - 1)$, eine Kette herauszunehmen. Diese erhält man mit (2.17) analog zu Gleichung (2.11):

$$A(N_p \rightarrow N_p + 1) = \min \left(1, \frac{Q_{N_p}}{Q_{N_p+1}} \frac{\exp[\beta\mu]}{N_p + 1} \exp[-\beta \{U(N_p + 1) - U(N_p)\}] \right) \quad (2.18)$$

und

$$A(N_p \rightarrow N_p - 1) = \min \left(1, \frac{Q_{N_p}}{Q_{N_p-1}} \frac{N_p}{\exp[\beta\mu]} \exp[-\beta \{U(N_p - 1) - U(N_p)\}] \right), \quad (2.19)$$

wobei Q_k , $k = N_p + 1, N_p, N_p - 1$, die Wahrscheinlichkeit dafür ist, den Zustand mit k Ketten im System vorzuschlagen.

Konkret wird in der Simulation vor jedem GCCBMC-Schritt zunächst zufällig entschieden, ob eine Kette in das System hineingebracht oder herausgenommen werden soll. Soll ein Polymer hinzugefügt werden, so wird für das erste Monomer eine Position zufällig ausgewählt und seine Energie $U^{(1)}$ ausgerechnet. Für jedes weitere Monomer stehen dann \tilde{q} Versuchsvektoren j ($1 \leq j \leq \tilde{q}$) zur Verfügung, die gemäß ihres Boltzmanngewichtes $\exp(-\beta U_j^{(i)})$ ausgewählt werden, wobei $U_j^{(i)}$ die innere Energie des Versuchsvektors j zum i -ten Monomer der Kette ist.

Für die Vorschlagswahrscheinlichkeit, eine Kette in das System hineinzubringen, folgt demnach analog zu Gleichung (2.13):

$$Q_{N_p+1} = \prod_{i=2}^N \frac{\exp[-\beta U_j^{(i)}(N_p + 1)]}{Z_i(N_p + 1)}, \text{ wobei } Z_i(N_p + 1) = \sum_{j=1}^{\tilde{q}} \exp[-\beta U_j^{(i)}(N_p + 1)]. \quad (2.20)$$

Mit dem dazugehörigen Rosenbluthgewicht

$$W_{N_p+1} \equiv \exp\left(-\beta U^{(1)}\right) \prod_{i=2}^N \frac{Z_i(N_p+1)}{\tilde{q}} \quad (2.21)$$

und der Gesamtenergie der neuen Kette $\sum_{i=1}^N U^{(i)}(N_p+1) = U(N_p+1) - U(N_p)$ gilt dann für die Vorschlagswahrscheinlichkeit:

$$Q_{N_p+1} = \frac{\exp\left[-\beta \left\{U(N_p+1) - U(N_p)\right\}\right]}{\tilde{q}^{N-1} W_{N_p+1}}. \quad (2.22)$$

Diese Vorschlagswahrscheinlichkeit muss mit der, das alte System mit N_p Ketten vorzuschlagen, verglichen werden. Für diese gilt entsprechend

$$Q_{N_p} = \frac{1}{\tilde{q}^{N-1} W_{N_p}}, \quad (2.23)$$

wobei das Rosenbluthgewicht $W_{N_p} = 1$, da keine Energieänderung durch Einfügen oder Herausnehmen von Ketten auftritt. Daraus folgt mit Gleichung (2.18) für die Akzeptanzwahrscheinlichkeit:

$$A(N_p \rightarrow N_p+1) = \min\left(1, W_{N_p+1} \frac{\exp[\beta\mu]}{N_p+1}\right). \quad (2.24)$$

Soll nun ein Polymer aus dem System herausgenommen werden, so wird zunächst eine Kette zufällig ausgewählt und ihr Rosenbluthgewicht

$$W_{N_p} \equiv \exp\left(-\beta U^{(1)}\right) \prod_{i=2}^N \frac{Z_i(N_p)}{\tilde{q}} \quad (2.25)$$

ausgerechnet. Die Vorschlagswahrscheinlichkeit, sie in das System der $N_p - 1$ anderen Ketten einzufügen, wäre in Analogie zu (2.22)

$$Q_{N_p} = \frac{\exp\left[-\beta \left\{U(N_p) - U(N_p-1)\right\}\right]}{\tilde{q}^{N-1} W_{N_p}}. \quad (2.26)$$

Das Bezugssystem ist nun das System mit $N_p - 1$ Ketten. Analog zu (2.23) ist der Rosenbluthfaktor $W_{N_p-1} = 1$, so dass

$$Q_{N_p-1} = \frac{1}{\tilde{q}^{N-1}}. \quad (2.27)$$

Mit Gleichung (2.19) folgt nun für die Akzeptanzwahrscheinlichkeit, ein Polymer aus dem System herauszunehmen,

$$A(N_p \rightarrow N_p-1) = \min\left(1, \frac{N_p}{W_{N_p} \exp[\beta\mu]}\right). \quad (2.28)$$

Kapitel 3

Adsorption der Einzelkette

In diesem ersten Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigen wir uns mit der Adsorption eines Homopolymers. Die Erfahrungen und Ergebnisse, die hier gewonnen werden, sind wichtig, um bei der späteren Simulation von Systemen aus Homo- und Blockcopolymeren eine möglichst optimale Parametereinstellung vornehmen zu können. Außerdem testen wir mit diesen einführenden Simulationen unser Modell, indem wir es mit anderen Simulationen und etablierten Theorien vergleichen. Bei den Auswertungen wird es im Wesentlichen darum gehen, durch Variation des Polymerisationsgrades N und der Monomer-Wand-Wechselwirkung ε_w den Adsorptionsübergang zu bestimmen. Das ε_w , bei dem der Adsorptionsübergang stattfindet, wird Adsorptionsschwelle genannt und mit ε_a bezeichnet.

3.1 Theoretischer Hintergrund

Um den Adsorptionsübergang zu bestimmen, müssen geeignete Größen und deren Eigenschaften bei verschiedenen Wandwechselwirkungen betrachtet werden. Dafür bieten sich zum einen die Zahl der adsorbierten Monomere M_1 , zum anderen der Gyrationradius R_g an. Da die Isotropie des Raumes durch die Einführung einer Wand gebrochen wird, ist es insbesondere interessant, sich die Komponenten des Gyrationradius senkrecht $R_{g,\perp}$ bzw. parallel zur Wand $R_{g,\parallel}$ anzuschauen.

Bei einer sehr kleinen Wandwechselwirkung ($\varepsilon_w \ll \varepsilon_a$) ist die Attraktivität der Wand so

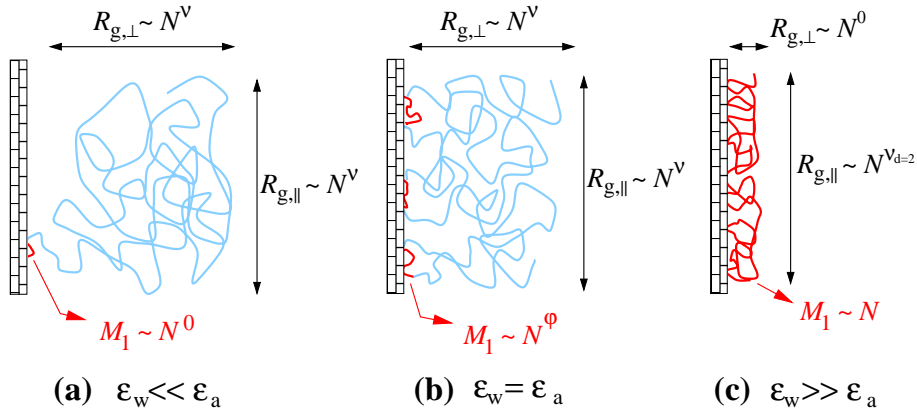


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Adsorption eines Homopolymers. Dabei bezeichnet ϵ_w die Wandwechselwirkung, ϵ_a die Adsorptionsschwelle, N die Kettenlänge, M_1 die Anzahl der Monomere an der Wand, $R_{g,\perp}$ die zur Wand senkrechte und $R_{g,\parallel}$ die zur Wand parallele Komponente des Gyrationradius.

verschwindend gering, dass von der Kette ein ähnliches Verhalten wie im Volumen zu erwarten ist. Das heißt zum einen, dass nur das erste, an der Wand festgepinnte Monomer an der Wand ist, zum anderen, dass die Komponenten des Gyrationradius im Mittel gleich sind, da im Volumen keine der Richtungen ausgezeichnet ist. Man erwartet deshalb, dass $M_1 \propto N^0$ sowie $\langle R_{g,\perp}^2 \rangle^{1/2} \propto N^\nu$ und $\langle R_{g,\parallel}^2 \rangle^{1/2} \propto N^\nu$ mit $\nu = 0.588$. Der Exponent ν ist eine universelle, das heißt eine von der mikroskopischen Struktur des Polymers (weitgehend) unabhängige Größe, deren Wert für einen dreidimensionalen „self-avoiding walk“ (SAW) gut etabliert [55] ist (Abb. 3.1 (a)).

Bei sehr hoher Wandwechselwirkung ($\epsilon_w \gg \epsilon_a$) dagegen ist zu erwarten, dass alle Monomere an der Wand adsorbiert sind, also $M_1 \propto N$, und die Kette flach an der Wand liegt. Für die senkrechte Komponente des Gyrationradius bedeutet das, dass sie im Mittel in der Größenordnung der Bindungslänge ist, also $\langle R_{g,\perp}^2 \rangle^{1/2} \propto N^0$, während die parallele Komponente $\langle R_{g,\parallel} \rangle^{1/2} \propto N^{\nu_{d=2}}$ mit $\nu_{d=2} = 0.75$ (SAW-Exponent für zwei Dimensionen) ist (Abb. 3.1 (c)).

Beim Adsorptionsübergang ($\epsilon_w = \epsilon_a$) schließlich sind die beiden Komponenten des Gyrationradius immer noch in der gleichen Größenordnung wie im Fall der sehr geringen

Wandwechselwirkung. Das liegt daran, dass die Kette exakt am Adsorptionsübergang sehr stark fluktuiert, sie deshalb manchmal stark adsorbiert, manchmal aber auch völlig desorbiert ist. Die Anzahl der Monomere an der Wand muss also irgendwo zwischen $M_1 \propto N^0$ und $M_1 \propto N$ liegen. Deshalb erwartet man $M_1 \propto N^\varphi$ mit $0 < \varphi < 1$ (Abb. 3.1 (b)). Diese Erwartung wird durch theoretische Arbeiten bestätigt [56]. Im Gegensatz zu ν ist der Wert des so genannten Crossover-Exponenten φ jedoch noch wesentlich weniger gut etabliert. Die Bestimmung dieses Wertes durch Theorie und Simulation stellt noch ein sehr aktives Gebiet der gegenwärtigen Forschung dar.¹ Er soll jedoch zwischen den folgenden Schranken liegen: $0.412 \leq \varphi \leq 0.667$ [57, 58].

Bei der theoretischen Herleitung dieser Größen ist die relevante Energieskala

$$\tau = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_w}{\varepsilon_a} = 1 - \frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_a} \quad (3.1)$$

und der Adsorptionsübergang demnach ein Problem, in dem zwei Limites gebildet werden müssen:

$$\tau \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad N \rightarrow \infty. \quad (3.2)$$

Gemeinsam bestimmen sie die Annäherung an den multikritischen Punkt des Adsorptionsübergangs [2, 59].

Eine ausführliche Herleitung der theoretischen Zusammenhänge für die adsorbierten Monomere und den Gyrationradius wurde in [56] gemacht. Eine zentrale Voraussetzung bei der theoretischen Behandlung ist, dass alle Potentiale sehr kurzreichweitig sind, wie es auch bei einer Simulation auf dem Gitter der Fall ist. Die Volumenausschlusswechselwirkung wird dort ja zum Beispiel dadurch realisiert, dass zwei Monomere nicht denselben Gitterplatz belegen dürfen, und das attraktive Wandpotential dehnt sich im Allgemeinen nur auf die erste Schicht des Gitters von der Wand aus. Im Gegensatz dazu ist das in unseren Simulationen verwendete Potential (3.6) langreichweitig. Es konnte aber gezeigt werden, dass die Ergebnisse der Theorie, die universell gelten sollten solange das Potential hinreichend kurzreichweitig ist, auch auf unser Modell angewendet werden dürfen [2, 60].

Da also auch unser (langreichweitiges) Wandpotential (3.6) in dieselbe Universalitätsklasse wie die kurzreichweitigen Kontaktpotentiale gehört [2, 60], können wir die in [56] hergeleitete

¹In Anhang B sind einige Ergebnisse für φ zusammengestellt.

ten Beziehungen übernehmen. Damit erhalten wir für die Monomere an der Wand

$$M_1(\tau, N) = N^\varphi f(\tau N^\varphi) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \begin{cases} \tau^{-1} & \text{für } \tau > 0 \\ N^\varphi & \text{für } \tau = 0 \\ |\tau|^{1/\varphi-1} N & \text{für } \tau < 0 \end{cases}, \quad (3.3)$$

für die senkrechte Komponente des Gyrationradius

$$\langle R_g^2 \rangle_{\perp}^{1/2} = N^\nu h_{\perp}(\tau N^\varphi) \quad \text{mit } h_{\perp}(x) \propto \begin{cases} \text{const} & \text{für } x \rightarrow +\infty \\ \text{const} & \text{für } x \rightarrow 0 \\ |x|^{-\nu/\varphi} & \text{für } x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (3.4)$$

sowie

$$\langle R_g^2 \rangle_{\parallel}^{1/2} = N^\nu h_{\parallel}(\tau N^\varphi) \quad \text{mit } h_{\parallel}(x) \propto \begin{cases} \text{const} & \text{für } x \rightarrow +\infty \\ \text{const} & \text{für } x \rightarrow 0 \\ |x|^{(\nu_{d=2}-\nu)/\varphi} & \text{für } x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (3.5)$$

für die parallele Komponente. Diese Relationen werden in den folgenden Auswertungen benutzt.

3.2 Simulationseinstellungen

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit der Adsorption eines Homopolymers. Daher sind die in Abschnitt 2.1 eingeführten Potentiale entsprechend zu vereinfachen. Durch unsere Wahl von $f_A = f_B = 100$ (siehe Anhang A) sowie $\sigma = 1$ ergibt sich daraus für die Wechselwirkung der einzelnen Monomere mit der (linken) Wand

$$U_w(z) = \varepsilon_w \left[\left(\frac{1}{z} \right)^9 - 100 \left(\frac{1}{z} \right)^3 + \left(\frac{1}{D-z} \right)^9 \right]. \quad (3.6)$$

Mit $\sigma = \varepsilon = 1$ bekommen wir für die Volumenausschlusswechselwirkung

$$U_{\text{LJ}}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \begin{cases} 4 \left[\left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)^{12} - \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)^6 \right] + \frac{127}{4096} & \text{für } |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \leq 2 \cdot \sqrt[6]{2} \\ 0 & \text{für } |\vec{r}_i - \vec{r}_j| > 2 \cdot \sqrt[6]{2} \end{cases} \quad (3.7)$$

und für die Konnektivität

$$U_F(\vec{r}_i) = \begin{cases} -33.75 \ln \left[1 - \frac{(\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i)^2}{2.25} \right] & \text{für } |\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i| \leq 1.5 \\ \infty & \text{für } |\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i| > 1.5 \end{cases} . \quad (3.8)$$

Zusätzlich zur Monomer-Wand-Wechselwirkung ε_w in Gleichung (3.6) haben wir als Kontrollparameter in unserer Simulation die Kettenlänge N ($= 16, \dots, 256$) und die Temperatur T . Da wir ausschließlich im guten Lösungsmittelbereich simulieren wollen und die Thetatemperatur für unser Modell nach [40] bei $\theta = 3.3 \pm 0.2$ liegt, wählen wir $T = 4$.

3.3 Simulationsergebnisse

Bevor in den folgenden Abschnitten ausführlich auf die quantitative Auswertung der Simulationen eingegangen wird, werden hier zunächst einige qualitative Ergebnisse anhand von so genannten Schnappschussbildern² gezeigt. Diese sind repräsentativ für den jeweils gezeigten Fall und geben so schon einen ersten Eindruck über die Qualität der Ergebnisse. Da diese erwartungsgemäß um so besser mit den theoretischen Vorhersagen übereinstimmen, je länger die simulierte Kette ist, werden nur Schnappschüsse eines Homopolymers des größten simulierten Polymerisationsgrades ($N = 256$) gezeigt. In Analogie zu den schematisch in Abbildung 3.1 gezeigten Erwartungen ist in Abbildung 3.2 je eine Konfiguration für eine Wandwechselwirkung gezeigt, die deutlich kleiner, ungefähr gleich sowie sehr viel größer als die Adsorptionsschwelle ist. Diese geben die Erwartungen bezüglich des Bruchteils der adsorbierten Monomere sowie der einzelnen Komponenten des Gyrationradius sehr gut wieder (vgl. Seite 19 f): Für $\varepsilon_w \ll \varepsilon_a$ ist die Attraktivität der Wand so verschwindend gering, dass das Polymer im Wesentlichen das gleiche Verhalten wie im Volumen zeigt. Das heißt zum einen, dass außer dem ersten, an der Wand festgepinnten Monomer keines an der Wand adsorbiert ist, zum anderen, dass die Komponenten des Gyrationradius im Mittel gleich sind, da im Volumen keine der Richtungen ausgezeichnet ist (Abb. 3.2 (a)). Bei sehr hoher Wandwechselwirkung ($\varepsilon_w \gg \varepsilon_a$) dagegen sind so gut wie alle Monomere an der Wand adsorbiert und die Kette liegt flach an der Wand. Für die zur Wand senkrechte Komponente des Gyrationradius bedeutet das, dass sie im Mittel in der Größenordnung der Bindungslänge, also

²Die Schnappschussbilder sind mit Hilfe von VMD (Visual Molecular Dynamics), einem Programm zur Darstellung biomolekularer Systeme [61], entstanden.

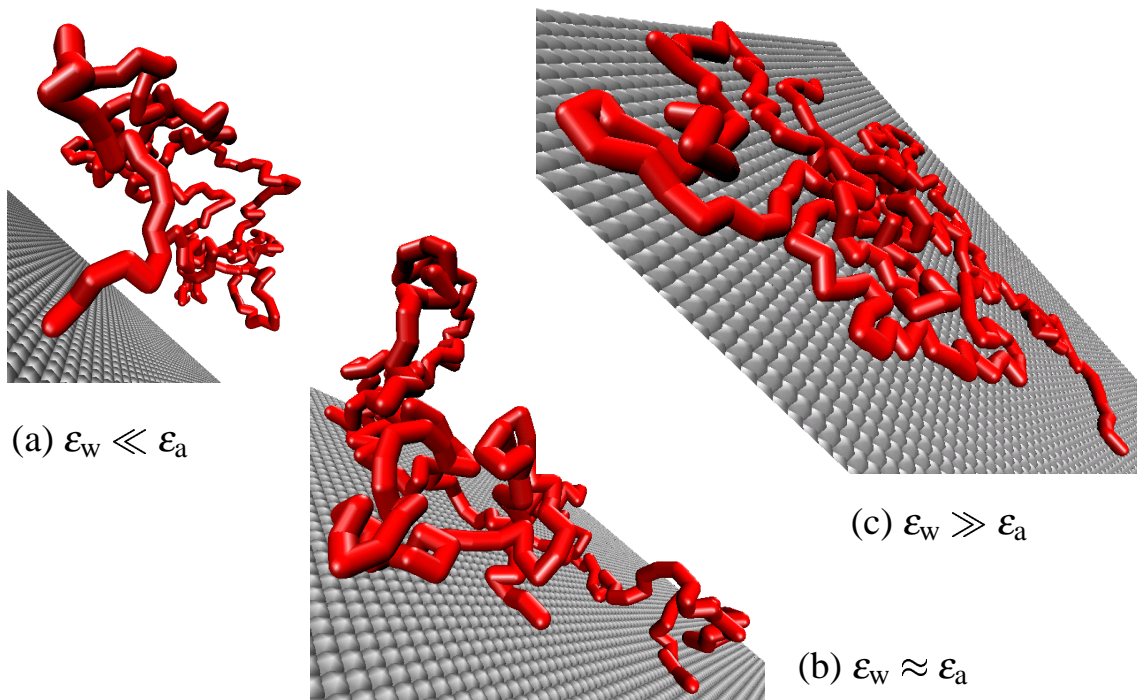


Abbildung 3.2: Schnappschüsse eines Homopolymers mit einem Polymerisationsgrad von $N = 256$ bei verschiedenen Wandwechselwirkungen. Dabei bezeichnet ε_w die jeweils eingestellte Wandwechselwirkung und ε_a die Adsorptionsschwelle. Während das Polymer für sehr kleine Wandwechselwirkungen (Abb. (a)) im Prinzip die gleiche Form wie im Volumen annimmt und außer dem ersten, an der Wand festgepinnten Monomer keines adsorbiert ist, liegt es bei sehr hohen Wandwechselwirkungen (Abb. (c)) flach an der Wand und fast alle Monomere sind adsorbiert. In der Nähe des Adsorptionsübergangs (Abb. (b)) ist ein Teil der Monomere adsorbiert und die Kette nimmt im Wesentlichen eine ähnliche Form wie im Volumen an.

in der Größenordnung von 1 ist, während die parallelen Komponenten größer als im Volumen sind (Abb. 3.2 (c)). In der Nähe des Adsorptionsübergangs ($\varepsilon_w \approx \varepsilon_a$) schließlich ist es auf Grund der starken Fluktuationen schwierig, ein wirklich repräsentatives Bild zu zeigen. Im Mittel sollten die beiden Komponenten des Gyrationradius immer noch in der gleichen Größenordnung wie im Fall der sehr geringen Wandwechselwirkung und die Zahl der adsorbierten Monomere zwischen 1 und N liegen. Dies wird von Abbildung 3.2 (b) auch gut wiedergegeben.

Die Bestätigung dieser qualitativen Aussagen werden die folgenden, quantitativen Analysen des Adsorptionsübergangs liefern. Dafür müssen nach dem in Abschnitt 3.1 dargestellten theoretischen Hintergrund zwei Parameter bestimmt werden: die Adsorptionsschwelle ε_a und der Crossover-Exponent φ . Während φ eine universelle, modellunabhängige Größe mit näherungsweise bekanntem Wert ist, hängt ε_a stark vom jeweiligen Modell ab. Das Problem bei der Auswertung besteht nun darin, diese beiden Größen unabhängig voneinander zu bestimmen. Auf den ersten Blick scheint dies nicht einfach zu sein, da die relevante Variable in den Gleichungen (3.3) bis (3.5) das Produkt τN^φ ist, die Parameter ε_a und φ also nicht getrennt vorkommen. Im folgenden Abschnitt wird jedoch eine Methode zur unabhängigen Bestimmung von ε_a und φ vorgestellt. Das Ergebnis wird dann im darauf folgenden Abschnitt mit einer anderen Methode verglichen, die die unabhängige Bestimmung der beiden Parameter zwar nicht erlaubt, aber bereits häufiger zur Auswertung von Simulationen [56, 62, 63] bei der Analyse des Adsorptionsübergangs eingesetzt wurde.

3.3.1 Gyrationenradien

In Anlehnung an die Auswertungen bei Phasenübergängen zweiter Ordnung [64] kann man – ausgehend von den Gleichungen (3.4) und (3.5) – das Verhältnis

$$\frac{R_{g,\perp}}{R_{g,\parallel}} \equiv \frac{\langle R_g^2 \rangle_{\perp}^{1/2}}{\langle R_g^2 \rangle_{\parallel}^{1/2}} = \frac{h_{\perp}(\tau N^\varphi)}{h_{\parallel}(\tau N^\varphi)} \propto \begin{cases} \text{const} & \text{für } \tau N^\varphi \rightarrow +\infty \\ \text{const} & \text{für } \tau N^\varphi = 0 \\ |\tau|^{\nu_{d=2}/\varphi} N^{\nu_{d=2}} & \text{für } \tau N^\varphi \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (3.9)$$

eingeführen, das im Folgenden *Kumulante* genannt wird. Gleichung (3.9) besagt, dass für den Fall $\tau = 0$, also am Adsorptionsübergang, die Kettenlängenabhängigkeit der Kumulanten wegfällt und sich die Kurven für verschiedene N bei $\varepsilon_w = \varepsilon_a$ schneiden sollten. Ob dieser Schnittpunkt gut ausgeprägt ist, ist aufgrund von Gleichung (3.9) jedoch noch nicht klar. Denn asymptotisch erwartet man auch für die desorbierte Kette ($\tau N^\varphi \rightarrow +\infty$) nur eine Konstante, welche sich aber im Allgemeinen von der Konstante am Adsorptionsübergang unterscheidet.

Für unser Modell wird die Kumulante $R_{g,\perp}/R_{g,\parallel}$ aus Gleichung (3.9) in Abhängigkeit von der Wandwechselwirkung ε_w und der Kettenlänge N in Abbildung 3.3 gezeigt. Dort – wie auch in den folgenden Abbildungen – stellen die Symbole die Ergebnisse für die Wandwechselwirkungsenergien ε_w dar, bei denen simuliert wurde. Die Linien sind durch Histo-

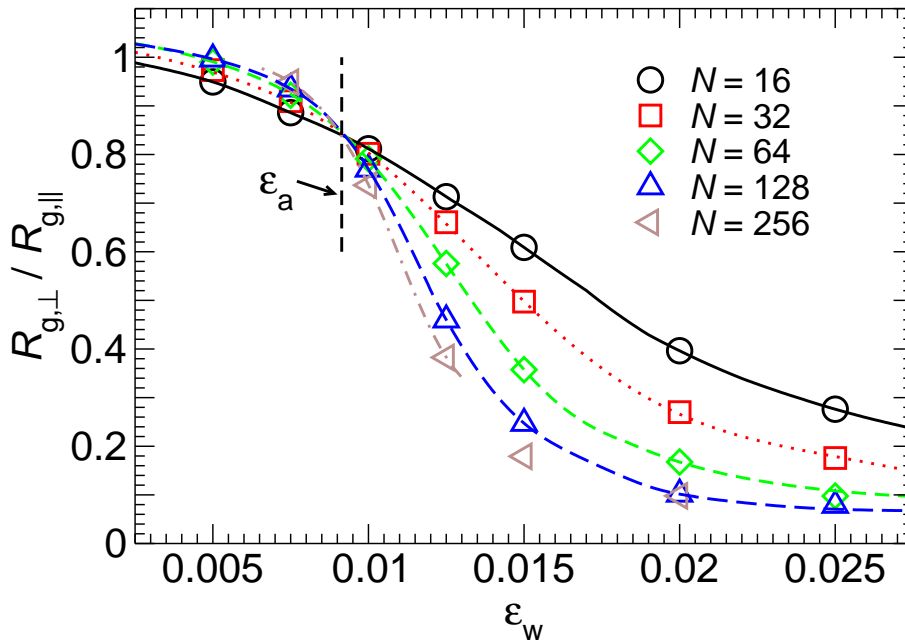


Abbildung 3.3: Kumulanten aus senkrechter und paralleler Komponente des Gyrationradius nach Gleichung (3.9). Die Symbole stellen Simulationspunkte, die Linien die daraus extrapolierten Ergebnisse dar. Der Schnittpunkt der einzelnen Kurven legt die Adsorptionsschwelle fest: $\epsilon_a = 0.00914 \pm 0.00027$.

grammextrapolation³ aus den simulierten Werten entstanden. Da wir uns mit unseren Simulationen nicht wirklich im Limes unendlich langer Ketten befinden, gibt es keinen eindeutigen Schnittpunkt. Darum haben wir als Adsorptionsschwelle das arithmetische Mittel der einzelnen Schnittpunkte gewählt und einen entsprechenden Fehler berücksichtigt. Die Adsorptionsschwelle für unser System liegt demnach bei

$$\epsilon_a = 0.00914 \pm 0.00027. \quad (3.10)$$

Während sich die einzelnen Kurven für $\epsilon_w > \epsilon_a$ klar unterscheiden, liegen sie für $\epsilon_w < \epsilon_a$ mehr oder weniger aufeinander. Dies stimmt gut mit den theoretischen Vorhersagen von Gleichung (3.9) überein und zwar umso besser, je länger die Polymere werden: die Kurven für $N = 64, 128$ und 256 liegen für $\epsilon_w < \epsilon_a$ nahezu aufeinander, jene für $N = 16$ liegt dagegen deutlich darunter. Dies bedeutet aber auch, dass die hier vorgeschlagene Auswertung gemäß

³Nähere Erläuterungen zur Histogrammextrapolation befinden sich in Anhang C.

Gleichung (3.9) im Limes sehr langer Ketten immer schwieriger werden dürfte.

Um den so gefundenen Wert für ε_a zu überprüfen und gleichzeitig einen Wert für φ zu bestimmen, bietet sich die häufig verwendete Skalenauftragung der Gyrationradien an [56, 62, 65]. Bei einer Skalenauftragung wird ausgenutzt, dass verschiedene Kurven durch Skalierung auf eine Masterkurve zusammenfallen. In unserem Fall besagen die Gleichungen (3.4) und (3.5), dass $R_{g,\perp} \equiv \langle R_g^2 \rangle_{\perp}^{1/2}$ und $R_{g,\parallel} \equiv \langle R_g^2 \rangle_{\parallel}^{1/2}$ Funktionen von τN^φ sind. Trägt man also $R_{g,\perp}/N^\nu$ bzw. $R_{g,\parallel}/N^\nu$ gegen τN^φ auf, so sollten die Kurven für verschiedene N auf eine Masterkurve fallen, falls ε_a und φ richtig gewählt wurden. Weiterhin erhält man aus den Gleichungen (3.4) und (3.5) für $\tau < 0$ das folgende asymptotische Verhalten:

$$\frac{R_{g,\perp}}{N^\nu} \xrightarrow{\tau N^\varphi \rightarrow -\infty} |\tau N^\varphi|^{-\nu/\varphi} \quad (3.11)$$

sowie

$$\frac{R_{g,\parallel}}{N^\nu} \xrightarrow{\tau N^\varphi \rightarrow -\infty} |\tau N^\varphi|^{(\nu_{d=2}-\nu)/\varphi}. \quad (3.12)$$

Da der Crossover-Exponent φ im Gegensatz zu $\nu = 0.588$ noch nicht gut etabliert ist, haben wir ihn in den Grenzen von [57, 58] ($0.412 < \varphi < 0.67$) variiert, unter Berücksichtigung der in [56] ($\varphi = 0.59$), [62] ($\varphi = 0.53$) und [63] ($\varphi = 0.5$) gefundenen Werte.⁴ Die besten Ergebnisse erhielten wir für $\varphi = 0.5 \pm 0.02$ (Abb. 3.4).

In diesen Grenzen skalieren die Simulationsergebnisse sehr gut und stimmen mit den theoretisch nach den Gleichungen (3.11) und (3.12) erwarteten Werten überein, während sie für wesentlich kleinere oder größere φ doch sehr davon abweichen.⁵ Besonders gut ist dies bei der senkrechten Komponente des Gyrationradius zu beobachten. Die Werte für die Adsorptionsschwelle und den Crossover-Exponenten scheinen also vernünftig zu sein.

3.3.2 Bruchteil der adsorbierten Monomere

Eine weitere sehr anschauliche Methode, Aussagen über die Lage des Adsorptionsübergangs zu erhalten, ist die Auftragung des Bruchteils der Monomere an der Wand M_1/N in Abhängigkeit von der Wandwechselwirkung ε_w (Abb. 3.5). Ähnlich wie bei der Kumulantenauftragung

⁴Einige dieser Skalenauftragungen sind in Anhang D.1 zusammengestellt.

⁵Die Skalenauftragungen für verschiedene φ und ε_a , die die gewählten Grenzen bestätigen, befinden sich in Anhang D.2.

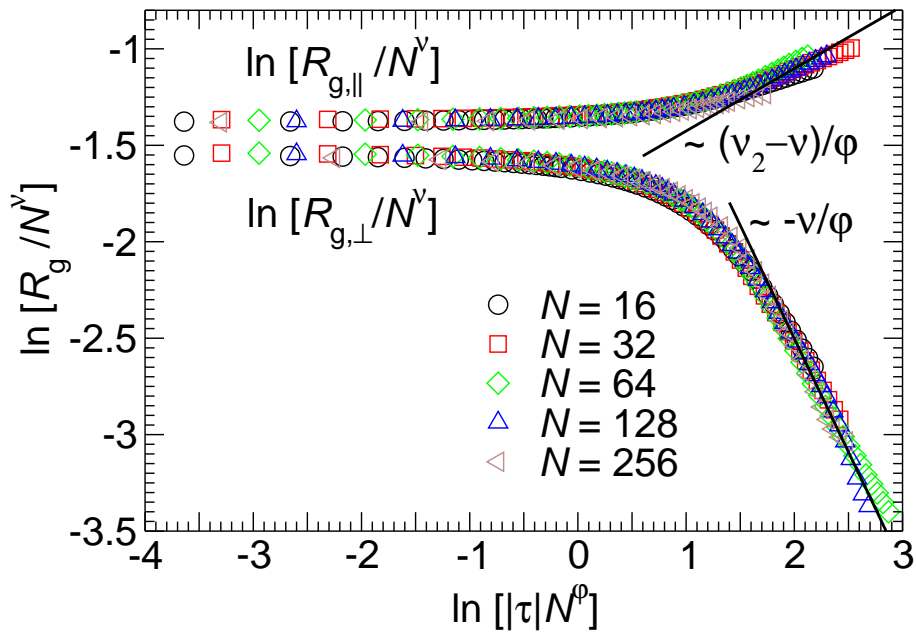


Abbildung 3.4: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00914$, $\nu = 0.588$, $\nu_2 = 0.75$ und $\phi = 0.5$. Die Ergebnisse der Simulationen stimmen mit den theoretischen Erwartungen der Gleichungen (3.11) und (3.12) gut überein.

(Abb. 3.3) wird auch hier die theoretische Vorhersage gut widerspiegelt und zwar um so besser, je länger die Ketten sind. So fallen die Kurven für $N = 128$ und $N = 256$ wirklich schon – wie im Limes unendlich langer Ketten nach Gleichung (3.3) erwartet – kurz oberhalb der Adsorptionsschwelle ε_a aufeinander, während dies für kürzere Polymere erst bei höheren ε_w der Fall ist. Um den Adsorptionsübergang zu bestimmen, haben wir das asymptotische Verhalten für $\varepsilon_w > \varepsilon_a$ nach Gleichung (3.3) eingetragen. Als Anhaltspunkt für die Wahl von ε_a und ϕ dienten die in Abschnitt 3.3.1 gefundenen Werte. Für $\varepsilon_a = 0.00887$, der unteren Schranke der Adsorptionsschwelle, und $\phi = 0.5$ stimmt diese Kurve sehr gut mit den Simulationsergebnissen überein.

Um eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Adsorptionsschwelle aus dem Bruchteil der adsorbierten Monomere zu erhalten, sind in Abbildung 3.6 die Ableitungen des Bruchteils der adsorbierten Monomere nach der Wandwechselwirkung eingetragen. Deren Maxima $\varepsilon_w^{\max}(N)$ sind durch ein Kreuz gekennzeichnet und geben die jeweilige Lage des Wendepunk-

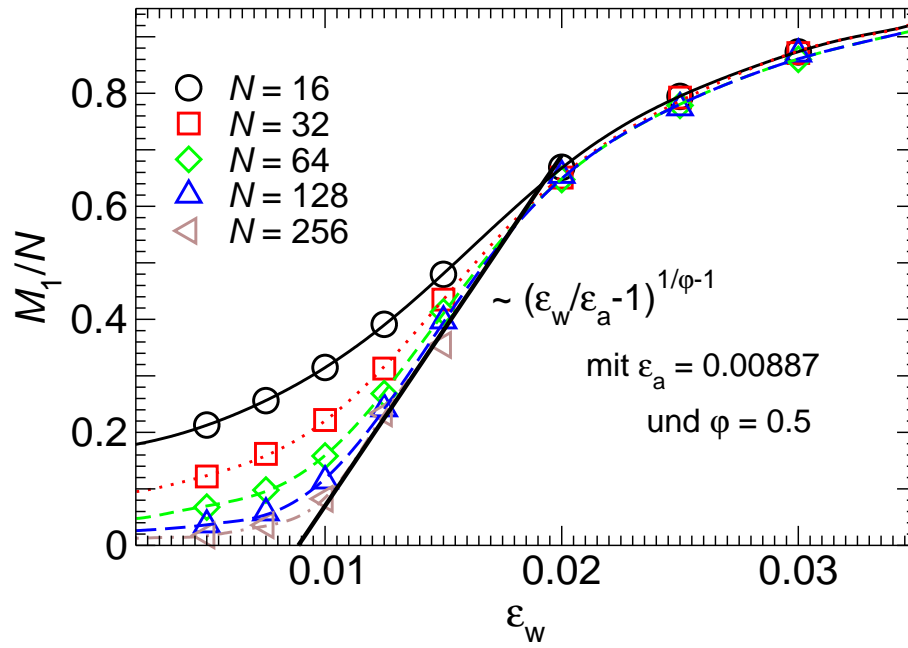


Abbildung 3.5: Bruchteil der adsorbierten Monomere. Die eingezeichnete Gerade stellt das theoretisch erwartete Verhalten nach Gleichung (3.3) mit $\varepsilon_a = 0.00887$ und $\varphi = 0.5$ dar.

tes von M_1/N wieder. So haben wir einen ausgezeichneten, von N abhängigen Punkt, mit dessen Hilfe wir die Adsorptionsschwelle ε_a und den Crossover-Exponenten φ bestimmen können. Denn da $\varepsilon_w^{\max}(N)$ für alle endlichen N größer ist als ε_a , ist

$$\tau = 1 - \frac{\varepsilon_w^{\max}(N)}{\varepsilon_a} < 0 \quad (3.13)$$

und nach Gleichung (3.3)

$$\frac{M_1}{N}(\varepsilon_w^{\max}) = \text{const} \left[\frac{\varepsilon_w^{\max}}{\varepsilon_a} - 1 \right]^{\frac{1}{\varphi}-1}. \quad (3.14)$$

Daraus folgt, dass

$$\varepsilon_w^{\max} = \varepsilon_a + \text{const} \varepsilon_a \left[\frac{M_1}{N}(\varepsilon_w^{\max}) \right]^{\frac{\varphi}{1-\varphi}}. \quad (3.15)$$

Mit verschiedenen φ zwischen 0.412 und 0.67 (siehe Seite 27) ist dies in Abbildung 3.7 aufgetragen. Am Achsenschnitt können wir daraus nun die Adsorptionsschwelle ε_a in Abhängigkeit des jeweiligen φ ablesen.

Es fällt auf, dass das bei dieser Art der Auswertung gefundene ε_a größer ist als bei der Auswertung über die Kumulanten in Abschnitt 3.3.1. Gehen wir von $\varphi = 0.5 \pm 0.02$ aus, so

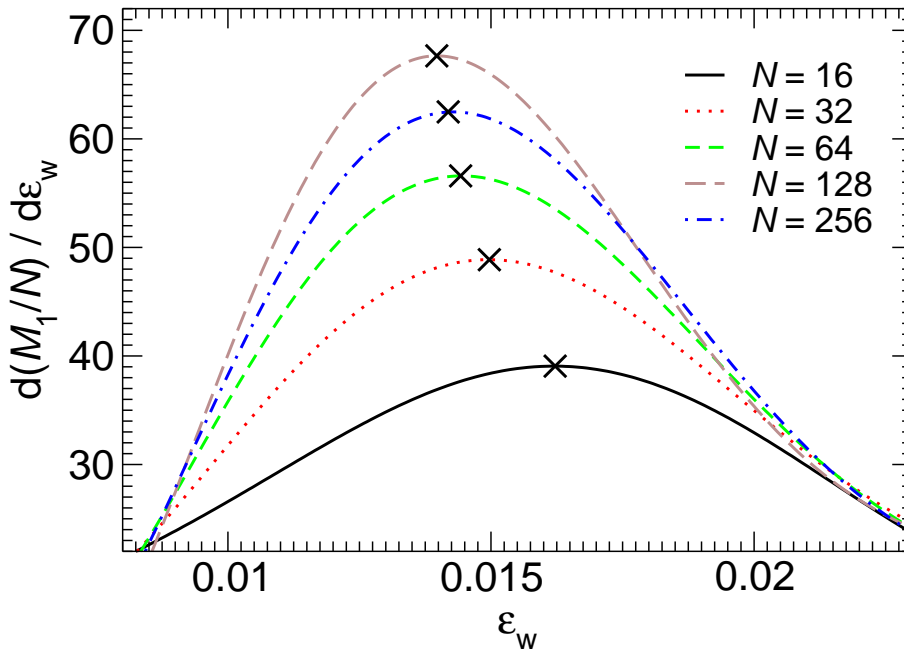


Abbildung 3.6: Ableitung des Bruchteils der adsorbierten Monomere nach der Wandwechselwirkung. Die Kreuze stellen die jeweiligen Maxima ε_w^{\max} dar.

erhalten wir $\varepsilon_a = 0.01052 \pm 0.00035$. Um zu überprüfen, wie gut dieses Ergebnis ist, machen wir auch hier eine Skalenauftragung nach Gleichung (3.3) mit $\varphi = 0.5$ und $\varepsilon_a = 0.01052$ (Abb. 3.8). Diese ist deutlich schlechter als für die Gyrationenradien. Während die Skalierung für $\varepsilon_w < \varepsilon_a$ und $N \leq 128$ noch recht gut und vergleichbar mit der für $R_{g,\perp}$ und $R_{g,\parallel}$ ist, findet man keine Masterkurve für $\tau < 0$. Insbesondere fällt auf, dass die längste Kette ($N = 256$) einen deutlich anderen Trend zeigt. Dies bedeutet, dass die Wahl der Werte für ε_a und φ nicht optimal ist. Um eventuell eine bessere Wahl zu finden, gibt es folgende Möglichkeiten:

1. Wahl von ε_a aus der Analyse der Gyrationenradien und Festhalten von $\varphi = 0.5$:

Mit $\varepsilon_a = 0.00914$ ist dies in Abbildung 3.9 gezeigt. Die Skalierung für $\tau < 0$ gelingt nun besser, geht für $\tau > 0$ aber praktisch verloren. Dies ist das genau umgekehrte Ergebnis zu Abbildung 3.8. Ein Kompromiss könnte also darin bestehen, ε_a zwischen 0.00914 und 0.01052 zu wählen. Dies ist für $\varepsilon_a = 0.00941$, der oberen Schranke aus der Analyse der Gyrationenradien, in Abbildung 3.10 gezeigt. Im Vergleich zu den vorherigen Auftragungen ist dies die beste Skalierung.

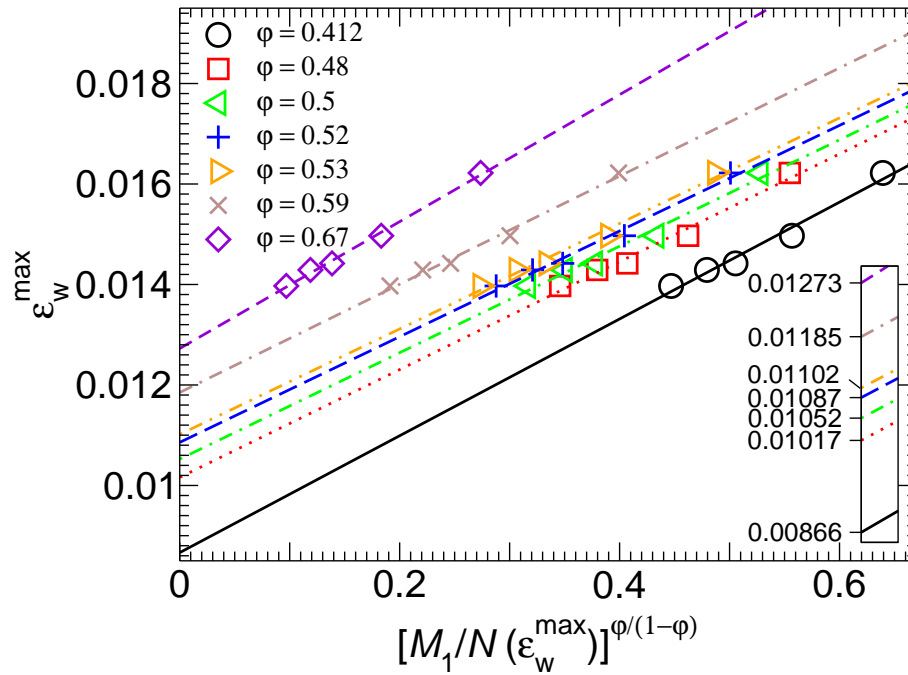


Abbildung 3.7: Ableitungsmaxima des Bruchteils der adsorbierten Monomere ε_w^{\max} für verschiedene Werte des Crossoverexponenten φ . Die Extrapolation nach null liefert den Adsorptionsübergang: $\varepsilon_a = 0.01052 \pm 0.00035$ (für $\varphi = 0.5 \pm 0.02$).

2. Variation von φ :

Eine Variation des Crossover-Exponenten in den Grenzen $0.412 \leq \varphi \leq 0.67$, insbesondere in den von uns in der Analyse der Gyrationradien gefundenen Grenzen $0.48 \leq \varphi \leq 0.52$, liefert für keinen der Werte $\varepsilon_a = 0.00914$, 0.00941 oder 0.01052 ein besseres Ergebnis. Deshalb wird davon keine Figur gezeigt.

Keine der Skalierungen der adsorbierten Monomeren hat ein befriedigendes Ergebnis gezeigt. Ein Grund für die schlechte Skalierung in Abbildung 3.8 dürfte darin liegen, dass die beiden Parameter ε_a und φ nicht getrennt voneinander bestimmt werden können: ε_a variiert sehr stark mit φ und Werte selbst weit außerhalb der zuvor bestimmten Schranken werden möglich. Deshalb ist das Ergebnis der Analyse aus den Gyrationradien verlässlicher, zumal sich die theoretischen Erwartungen nach Gleichung (3.3) mit den dort gefundenen Ergebnissen in Abbildung 3.5 sehr gut mit den simulierten Werten vereinbaren lassen. Ein Grund

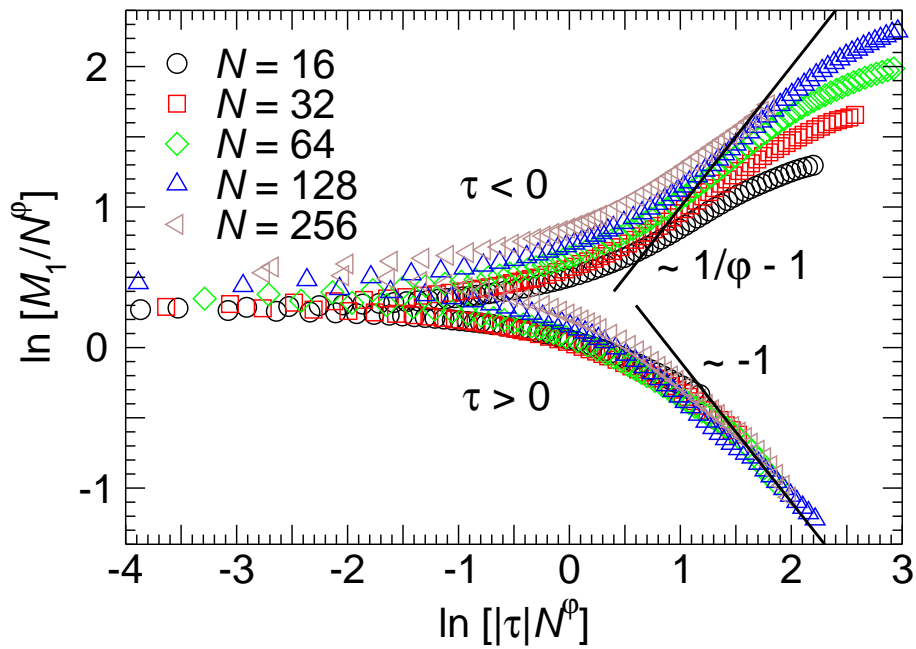


Abbildung 3.8: Skalenauftragung des Bruchteils der adsorbierten Monomere für $\varepsilon_a = 0.01052$ und $\phi = 0.5$.

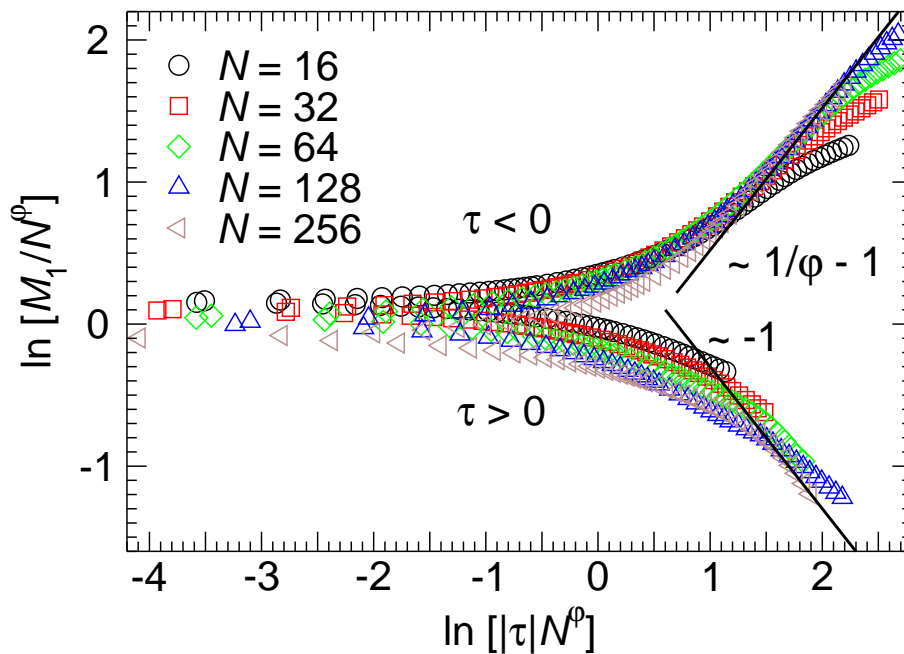


Abbildung 3.9: Skalenauftragung des Bruchteils der adsorbierten Monomere für $\varepsilon_a = 0.00914$ und $\phi = 0.5$.

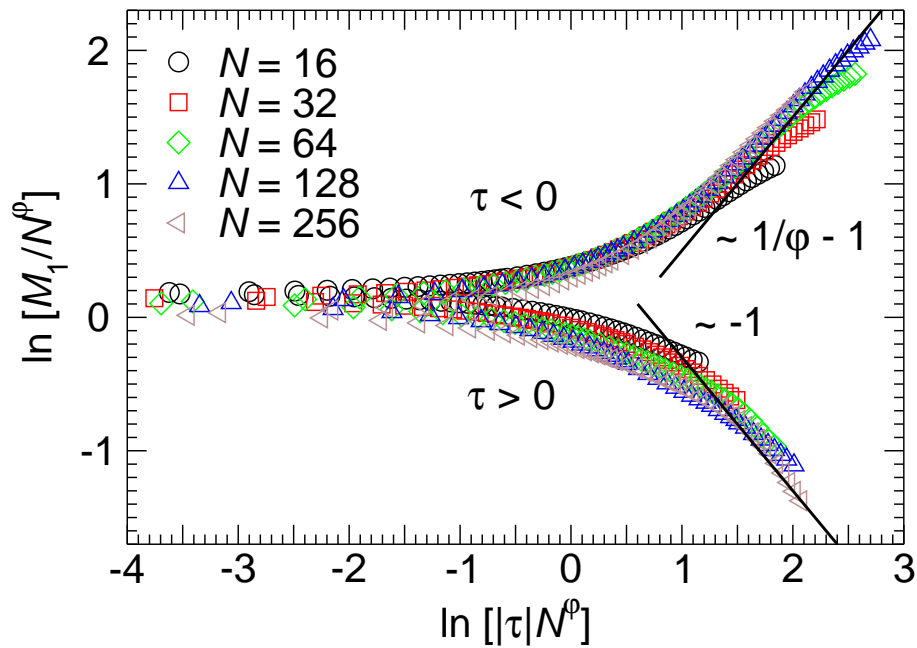


Abbildung 3.10: Skalenauftragung des Bruchteils der adsorbierten Monomere für $\varepsilon_a = 0.00941$ und $\varphi = 0.5$.

für das im Vergleich zu den Gyrationen schlechte Ergebnis selbst bei einer Wahl von $\varepsilon_a = 0.00914$ bzw. $\varepsilon_a = 0.00941$ und $0.48 \leq \varphi \leq 0.52$ könnte die Länge der Ketten sein, die noch zu kurz ist, um als asymptotisch lang angesehen werden zu können, also den Limes $N \rightarrow \infty$ gut zu approximieren. Dies wurde in [63] diskutiert, wo dasselbe Modell wie in den ursprünglichen Arbeiten von [56] und [62] verwendet wurde. Dort wird eine Kette auf einem einfach kubischen Gitter simuliert, deren Monomere nur über die Volumenausschlusswechselwirkung miteinander und über ein attraktives (kurzreichweitiges) Kontaktpotential mit der Wand wechselwirken. Die Autoren finden große Korrekturen zum asymptotischen Verhalten und argumentieren, dass man zu sehr langen Ketten ($N \geq 2000$ in ihrem Fall) gehen muss, um ε_a und φ verlässlich aus den adsorbierten Monomeren bestimmen zu können.

3.3.3 Überprüfung durch weitere Größen

Neben den beiden vorangegangenen Standardmethoden zur Bestimmung der Adsorptionsschwelle und des Crossover-Exponenten gibt es noch weitere Auswertungsmöglichkeiten. Diese sollen im Folgenden angewendet werden, um die erhaltenen Ergebnisse zu testen, zu

verifizieren oder gegebenenfalls weiter einzuschränken.

Zum Beispiel können wir auch Kumulanten betrachten, die eine der Komponenten des Gyrationradius sowie die adsorbierten Monomere berücksichtigen. Dazu formen wir die Gleichungen (3.3), (3.4) und (3.5) um und erhalten

$$\frac{R_{g,\perp}}{M_1} N^{\varphi-\nu} = \tilde{h}_\perp(\tau N^\varphi) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \begin{cases} \tau N^\varphi & \text{für } \tau > 0 \\ \text{const} & \text{für } \tau = 0 \\ |\tau N^\varphi|^{1-(1+\nu)/\varphi} & \text{für } \tau < 0 \end{cases} \quad (3.16)$$

sowie

$$\frac{R_{g,\parallel}}{M_1} N^{\varphi-\nu} = \tilde{h}_\parallel(\tau N^\varphi) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \begin{cases} \tau N^\varphi & \text{für } \tau > 0 \\ \text{const} & \text{für } \tau = 0 \\ |\tau N^\varphi|^{1-(1+\nu-\nu_{d=2})/\varphi} & \text{für } \tau < 0 \end{cases} \quad (3.17)$$

Tragen wir dies nun in Abhängigkeit von ε_a auf, so erwarten wir für die Adsorptionsschwelle einen Wert, der zwischen dem aus der Auswertung der Gyrationradien dem aus der Auswertung des Bruchteils der adsorbierten Monomere liegt. Diese Erwartung bestätigt sich sowohl für $N^{\varphi-\nu} R_{g,\perp}/M_1$ (Abb. 3.11), als auch für $N^{\varphi-\nu} R_{g,\parallel}/M_1$ (Abb. 3.12). Analog zu Abschnitt 3.3.1 erhalten wir den Wert für die Adsorptionsschwelle als arithmetisches Mittel der Schnittpunkte der Kurven für die einzelnen Kettenlängen. Dies ergibt für $N^{\varphi-\nu} R_{g,\perp}/M_1$ eine Adsorptionsschwelle von $\varepsilon_a = 0.00975 \pm 0.00015$ bzw. $\varepsilon_a = 0.00998 \pm 0.00016$ für $N^{\varphi-\nu} R_{g,\parallel}/M_1$. Wie schon die Werte aus Abschnitt 3.3.2 liegen auch die hier gefundenen Werte oberhalb des Fehlers von ε_a aus der Analyse rein über die Gyrationradien (Abschnitt 3.3.1).

Ebenfalls nach den Gleichungen (3.16) und (3.17) kann die Methode der Skalenauftragungen so verändert werden, dass in einer Auftragung sowohl eine der Komponenten des Gyrationradius als auch der Bruchteil der adsorbierten Monomere berücksichtigt werden. Mit den zuvor gefundenen Werten für die Adsorptionsschwelle $\varepsilon_a = 0.00975$ bei der senkrechten bzw. $\varepsilon_a = 0.00998$ bei der parallelen Komponente des Gyrationradius und dem Crossover-Exponenten $\varphi = 0.5$ ist dies in Abbildung 3.13 bzw. 3.14 aufgetragen. Die Skalierung funktioniert in beiden Fällen deutlich besser als bei der Analyse rein über den Bruchteil der adsorbierten Monomere (Abschnitt 3.3.2), jedoch noch nicht so gut wie bei der Auswertung der Gyrationradien allein (Abschnitt 3.3.1). Zwar lässt sich in beiden Fällen eine bessere Skalierung für $\varphi = 0.52$ erzielen, was jedoch nicht mehr konsistent mit der Kumulantenauftragung von $N^{\varphi-\nu} R_{g,\perp}/M_1$ bzw. $N^{\varphi-\nu} R_{g,\parallel}/M_1$, die mit $\varphi = 0.5$ gemacht wurde, wäre. Insgesamt scheint dies ein weiteres Indiz dafür zu sein, dass die Bestimmung von Adsorptionsschwelle

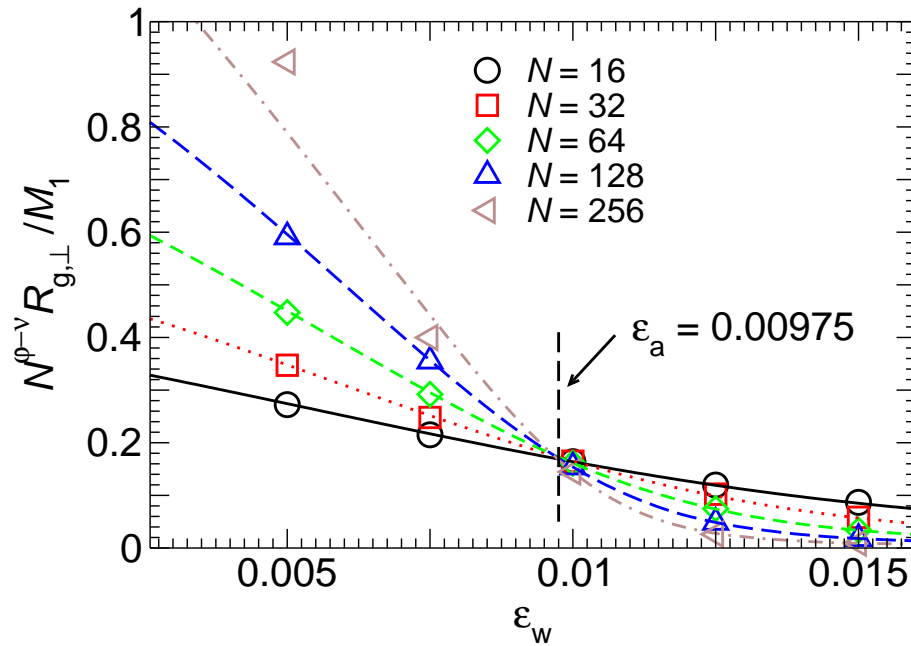


Abbildung 3.11: Kumulanten aus senkrechter Komponente des Gyrationradius und Bruchteil der adsorbierten Monomere für $\phi = 0.5$. Der Schnittpunkt legt die Adsorptionsschwelle fest: $\epsilon_a = 0.00975 \pm 0.00015$.

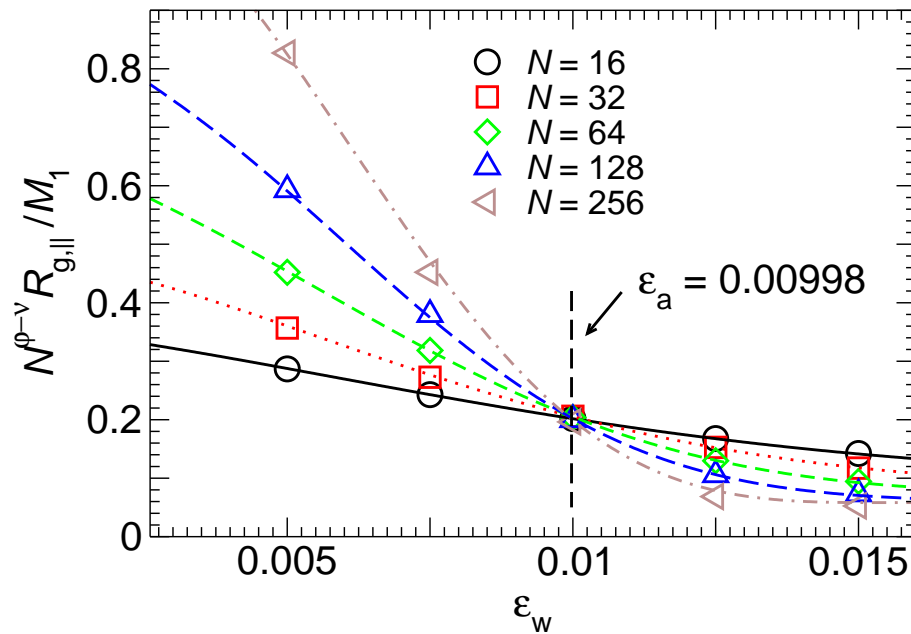


Abbildung 3.12: Kumulanten aus paralleler Komponente des Gyrationradius und Bruchteil der adsorbierten Monomere bei für $\phi = 0.5$. Der Schnittpunkt legt die Adsorptionsschwelle fest: $\epsilon_a = 0.00998 \pm 0.00016$.

und Crossover-Exponent schlechter wird, wenn in die Auswertung die adsorbierten Monomere eingehen.

Eine Möglichkeit zur Überprüfung des Crossover-Exponenten bei bekannter Adsorptionsschwelle über die senkrechte Komponente des Gyrationradius und den Bruchteil der adsorbierten Monomere besteht darin, die N -Abhängigkeit der beiden Größen nach den Gleichungen (3.3) und (3.4) bei $\varepsilon_w = \varepsilon_a$ auszunutzen und sie entsprechend miteinander zu verbinden:

$$\frac{M_1}{N} \propto \left\langle R_{g,\perp}^2 \right\rangle^{\frac{\varphi-1}{2\nu}}. \quad (3.18)$$

Diese Art der Auswertung wurde auch schon in [56] und [62] durchgeführt und ist für unser Modell in Abbildung 3.15 aufgetragen. Durch die doppelt-logarithmische Auftragung ergibt sich der Crossover-Exponent aus der Steigung m der durch lineare Regression durch die Simulationspunkte gelegten Gerade gemäß Gleichung (3.18) aus $\varphi = 2\nu m - 1$. Die erhaltenen Werte für φ in Abhängigkeit von ε_a sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

ε_a	0.00887	0.00914	0.00941	0.00975	0.00998	0.01017	0.01052	0.01087
φ	0.3829	0.4154	0.4396	0.4787	0.5074	0.5252	0.5630	0.5972

Tabelle 3.1: Crossover-Exponent φ in Abhängigkeit von der Adsorptionsschwelle ε_a

Die Werte für φ steigen mit steigendem ε_a und variieren von $\varphi = 0.3829$ (für die untere Schranke der Adsorptionsschwelle $\varepsilon_a = 0.00887$ aus der Analyse rein über die Gyrationradien) bis $\varphi = 0.5972$ (für die obere Schranke der Adsorptionsschwelle $\varepsilon_a = 0.01087$ aus der Analyse rein über den Bruchteil der adsorbierten Monomere).

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Adsorptionsschwelle ε_a könnte die Analyse einer Suszeptibilität χ darstellen, welche proportional zum Schwankungsquadrat der adsorbierten Monomere

$$\chi(\varepsilon_w) \propto \langle M_1^2(\varepsilon_w) \rangle - \langle M_1(\varepsilon_w) \rangle^2 \quad (3.19)$$

ist. Für diese Größe erwartet man das folgende Verhalten: Sowohl für sehr kleine ε_w , wenn so gut wie kein Monomer adsorbiert ist ($M_1 \simeq 0$), als auch für sehr große ε_w , wenn so gut wie alle Monomere an der Wand sind und demnach $\langle M_1^2 \rangle \simeq N^2 \simeq \langle M_1 \rangle^2$, sollte $\chi \simeq 0$ sein. In der Nähe des Adsorptionsübergangs dagegen sind die Schwankungen sehr groß, da die Kette zwischen

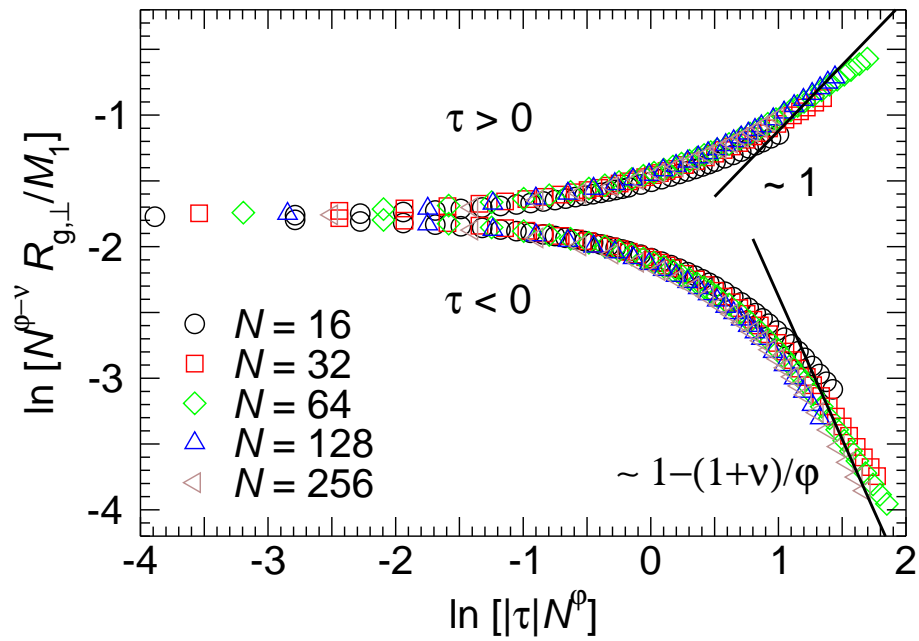


Abbildung 3.13: Skalenauftragung des Quotienten aus senkrechter Komponente des Gyrationradius und Bruchteil der adsorbierten Monomere für $\varepsilon_a = 0.00975$ und $\phi = 0.5$.

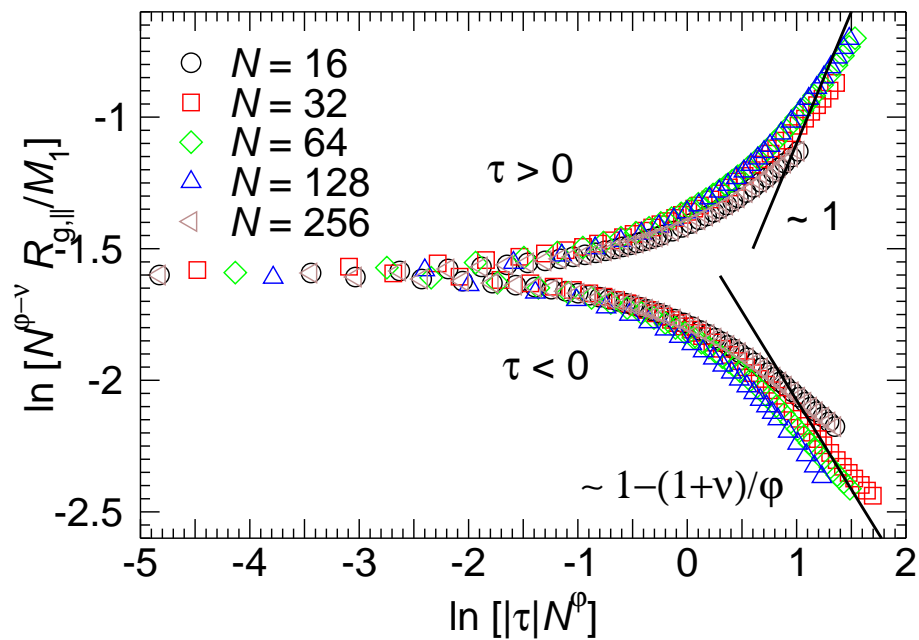


Abbildung 3.14: Skalenauftragung des Quotienten aus paralleler Komponente des Gyrationradius und Bruchteil der adsorbierten Monomere für $\varepsilon_a = 0.00998$ und $\phi = 0.5$.

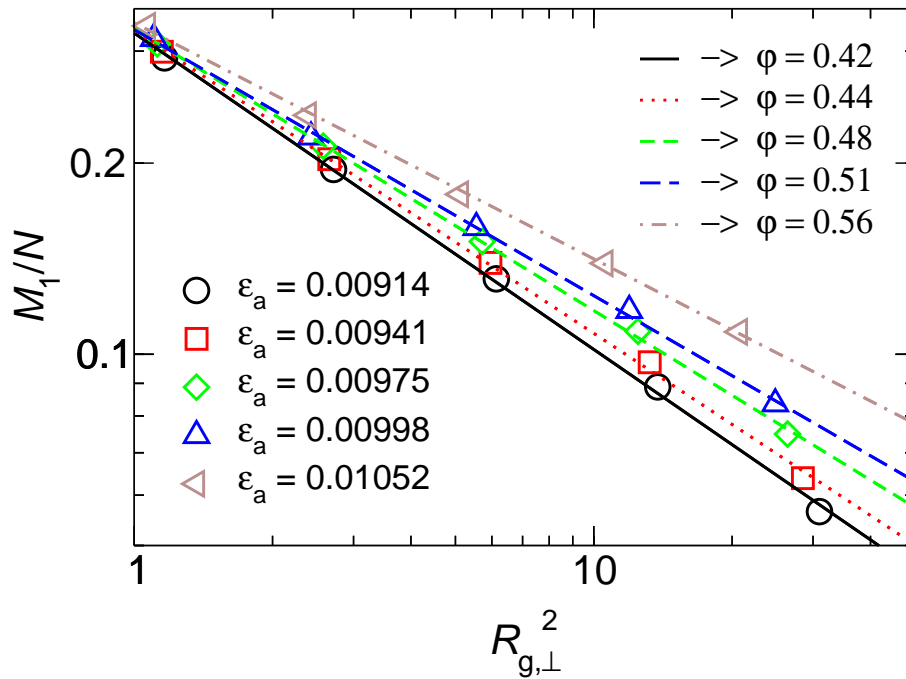


Abbildung 3.15: Doppelt-logarithmische Auftragung von M_1/N gegen R_g^2 für verschiedene Abschätzungen der Adsorptionsschwelle ε_a . Das jeweilige φ ergibt sich aus der Steigung m nach Gleichung (3.18) aus $\varphi = 1 - 2vm$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Hier werden nur ausgewählte Beispiele gezeigt.

adsorbiertem und desorbiertem Zustand hin- und herspringt. Daher erwarten wir dort ein Maximum für χ , dessen Abhängigkeit von N eine Aussage über den Adsorptionsübergang liefern könnte. Abbildung 3.16 zeigt jedoch, dass gerade bei längeren Ketten die Simulationenpunkte so stark voneinander abweichen, dass eine verlässliche Histogrammextrapolation durch die Punkte nicht möglich ist. Es wären wesentlich mehr Punkte und wohl auch eine wesentlich bessere Statistik nötig, um eine fundierte Aussage treffen zu können. Da dies aber einen sehr hohen Rechenaufwand bedeuten würde und sich in den vorangegangenen Abschnitten bereits gezeigt hat, dass eine Analyse über die adsorbierten Monomere nur sehr schlecht funktioniert, wurde auf eine detaillierte Auswertung von χ verzichtet.

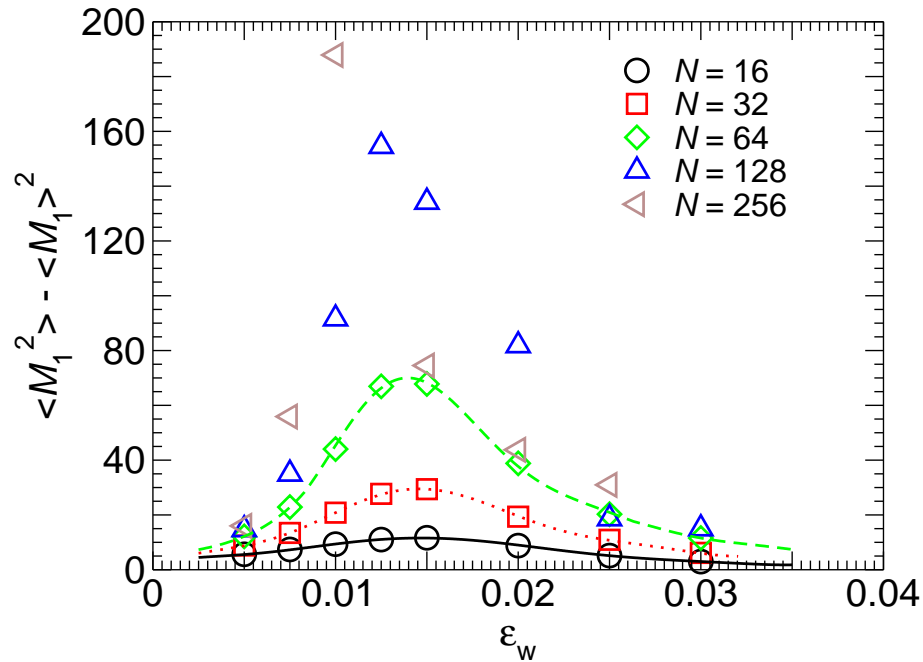


Abbildung 3.16: Suszeptibilität als Schwankungsquadrat der adsorbierten Monomere $\langle M_1^2 \rangle - \langle M_1 \rangle^2$.

3.3.4 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden eine Reihe von Auswertungsmethoden für unsere Simulationsergebnisse vorgestellt. Dabei haben wir festgestellt, dass die Ergebnisse für die Adsorptionsschwelle ε_a und den Crossover-Exponenten φ teilweise stark von der jeweiligen Methode abhängen. Dies liegt daran, dass wir uns wohl trotz großen Rechenaufwandes noch nicht wirklich gut an den Limes unendlich langer Ketten angenähert haben. Dieses Phänomen tritt besonders stark bei einer Auswertung über die Zahl der adsorbierten Monomere auf, was auch schon in früheren Simulationen auf dem Gitter gefunden wurde [63]. Andererseits sind aber die für unsere Kettenlängen gefundenen Ergebnisse vergleichbar mit denen von Gittersimulationen gleicher Länge wie zum Beispiel [62]. Dort wurden Kettenlängen bis zu $N = 260$ simuliert und als Wert für den Crossover-Exponenten $\varphi = 0.530 \pm 0.007$ gefunden. Dies bedeutet aber, dass unser langreichweitiges Potential nicht zu wesentlich schlimmeren „finite size“-Effekten führt als das kurzreichweitige Kontaktpotential der Gittersimulationen.

Die verlässlichsten Werte für die Adsorptionsschwelle ε_a und den Crossover-Exponenten-

ten φ scheint die Auswertung über die Gyrationenradien (Abschnitt 3.3.1) zu liefern, da hier die unabhängige Bestimmung von ε_a und φ möglich ist. Ist an der Auswertung die Zahl der adsorbierten Monomere beteiligt, so scheint ε_a zu größeren Werten zu tendieren. Da dies aber anscheinend daran liegt, dass es nicht möglich ist, im Limes unendlich langer Ketten zu simulieren, erwarten wir, dass sich die Adsorptionsschwelle für diesen Limes auch bei der Auswertung über die adsorbierten Monomere an den von uns über die Auswertung der Gyrationenradien gefundenen Wert annähert. Außerdem sind die Ergebnisse aus der Bestimmung über die Gyrationenradien durchaus mit dem Bruchteil der adsorbierten Monomere verträglich, wie in Abbildung 3.5 gezeigt wurde. Deshalb legen wir nach Abschnitt 3.3.1 als Adsorptionsschwelle für unser Modell

$$\varepsilon_a = 0.00914 \pm 0.00027 \quad (3.20)$$

fest. Als Ergebnis für den Crossover-Exponenten erhalten wir

$$\varphi = 0.5 \pm 0.02. \quad (3.21)$$

3.4 Simulationen mit dem 10-4-Wandpotential

In der Literatur werden zum Studium von Adsorptionsproblemen mit vereinfachten Modellen im Wesentlichen zwei Wandpotentiale vorgeschlagen: das von uns verwendete 9-3-Potential [2, 17, 60] und das 10-4-Potential [65, 66]. Beide sind empirisch motiviert und unterscheiden sich dadurch, dass das 9-3-Potential die Wechselwirkung der Monomere des Systems mit allen Atomen der Wand beinhaltet, während das 10-4-Potential nur die Atome der ersten Wandschicht berücksichtigt.⁶ Obwohl der Crossover-Exponent φ modellunabhängig sein sollte, wurden in verschiedenen Arbeiten sehr unterschiedliche Werte für φ gefunden (siehe Anhang B). Daraus könnte man schließen, dass die Ergebnisse für φ bei Simulationen von Kettenlängen $N \ll \infty$ stark vom verwendeten Modell oder Wandpotential beeinflusst werden können. Um dies zu überprüfen, haben wir unser Modell ebenfalls mit dem 10-4-Potential simuliert. Dabei haben wir lediglich das Wandpotential (3.6) gegen das 10-4-Potential

$$U_w^{10-4}(r) = \varepsilon_w^{10-4} \left[\left(\frac{1}{z} \right)^{10} - \frac{5}{2} \left(\frac{1}{z} \right)^4 \right] \quad (3.22)$$

⁶Die Herleitung der beiden Potentiale sowie deren Unterschiede werden in Anhang A diskutiert.

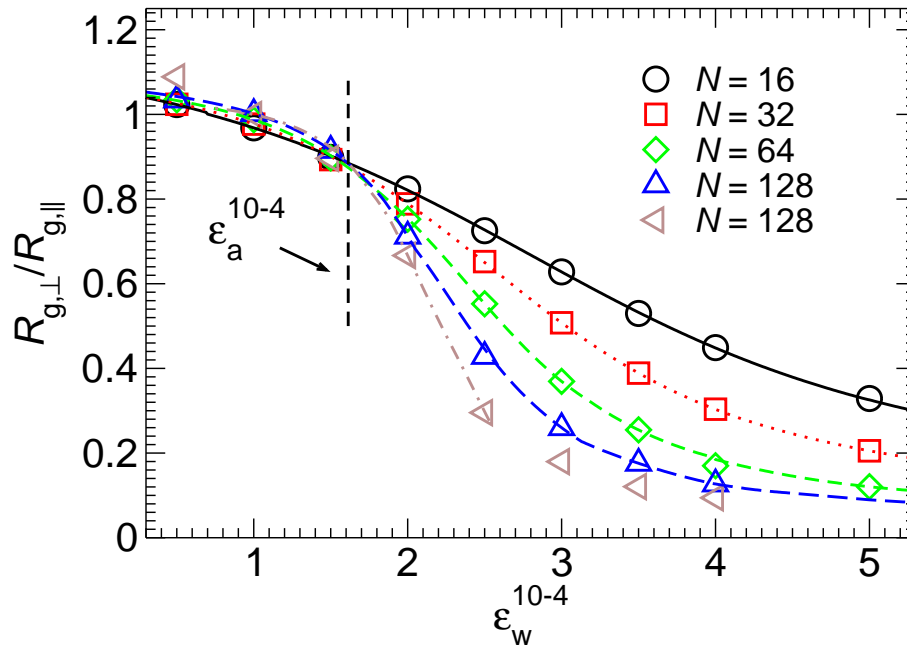


Abbildung 3.17: Kumulanten der Gyrationradien für das 10-4-Potential. Die Symbole stellen Simulationenpunkte, die Linien die daraus extrapolierten Ergebnisse dar. Der Schnittpunkt der einzelnen Kurven legt die Adsorptionsschwelle fest: $\epsilon_a = 1.61 \pm 0.15$.

ausgetauscht. Ansonsten blieb das Modell unverändert, insbesondere haben wir ebenfalls bei der Temperatur $T = 4$ simuliert, um auch hier im guten Lösungsmittelbereich zu sein. Die Ergebnisse dieser Simulationen sowie ein Vergleich mit den Simulationen des 9-3-Potentials werden im Folgenden vorgestellt.

3.4.1 Simulationsergebnisse

Bei der Auswertung der Simulationen des 10-4-Potentials beschränken wir uns bei der Bestimmung der Adsorptionsschwelle ϵ_a^{10-4} sowie des Crossover-Exponenten φ im Wesentlichen auf die Methode der Gyrationradien, da sich diese bei der Auswertung des 9-3-Potentials als am verlässlichsten herausgestellt hat. Analog zu Abschnitt 3.3.1 ist in Abbildung 3.17 die Kumulante $R_{g,\perp}/R_{g,\parallel}$ in Abhängigkeit von der Wandwechselwirkungsenergie ϵ_w^{10-4} und der Kettenlänge N nach Gleichung (3.9) aufgetragen. Auch hier haben wir als Adsorptionsschwell-

le das arithmetische Mittel der einzelnen Schnittpunkte gewählt sowie einen entsprechenden Fehler berücksichtigt und erhalten

$$\varepsilon_a^{10-4} = 1.61 \pm 0.15. \quad (3.23)$$

Insgesamt sieht diese durch Simulationen mit dem 10-4-Potential entstandene Kumulanten-auftragung (Abb. 3.17) der mit dem 9-3-Potential entstandenen Auftragung (Abb. 3.3) sehr ähnlich. Auch hier werden die theoretischen Vorhersagen aus Gleichung (3.9) sehr gut bestätigt.

Eine Möglichkeit, die Abbildungen zu den beiden Potentialen wirklich miteinander vergleichen zu können, ist, die Wandwechselwirkung mit der jeweiligen Adsorptionsschwelle zu normieren und die Kurven dann übereinander zu legen, wie in Abbildung 3.18 gezeigt. Um die Ergebnisse für das 9-3- und das 10-4-Potential allerdings besser unterscheiden zu können, sind die Simulationenpunkte des 10-4-Potentials und die extrapolierten Kurven des 9-3-Potentials eingetragen. Abbildung 3.18 zeigt deutlich, dass die Ergebnisse für die beiden Potentiale sehr ähnlich sind. Auffallend ist, dass wir mit dem 9-3-Potential gegenüber dem 10-4-Potential scheinbar einen Faktor 2 in der Kettenlänge gewinnen.

Um den durch Abbildung 3.17 gefundenen Wert für die Adsorptionsschwelle zu überprüfen und gleichzeitig einen Wert für den Crossover-Exponenten zu bestimmen, haben wir analog zu Abschnitt 3.3.1 Skalenauftragungen nach den Gleichungen (3.11) und (3.12) gemacht. Dabei haben wir φ wieder von 0.412 bis 0.67 variiert und die besten Ergebnisse für $\varphi = 0.5 \pm 0.2$ erhalten (Abb. 3.19). Für diesen Wert des Crossover-Exponenten funktionieren Skalierung und asymptotisches Verhalten zumindest für die senkrechte Komponente des Gyrationradius recht gut, während die Güte der Skalierung für alle anderen Werte von φ verloren geht. Deshalb wurde auf weitere Skalierungsauftragungen verzichtet.

Der Bruchteil der adsorbierten Monomere für das 10-4-Potential in Abhängigkeit von ε_w^{10-4} wird in Abbildung 3.20 gezeigt. Analog zu Abschnitt 3.3.2 ist dort auch das Verhalten für $N \rightarrow \infty$ nach Gleichung (3.3) mit der aus Abbildung 3.17 bestimmten Adsorptionsschwelle $\varepsilon_a^{10-4} = 1.61$ und dem ebenfalls zuvor bestimmten Wert für den Crossover-Exponenten $\varphi = 0.5$ eingetragen. Der Wert für ε_a^{10-4} wird hier sehr gut bestätigt.

Um die Potentiale auch hier vergleichen zu können, wurden – wie zuvor bei der Kumulanten-auftragung – beide Auftragungen mit der jeweiligen Adsorptionsschwelle normiert und in Abbildung 3.21 zusammengefasst. Wiederum sind wegen der besseren Unterscheidbarkeit

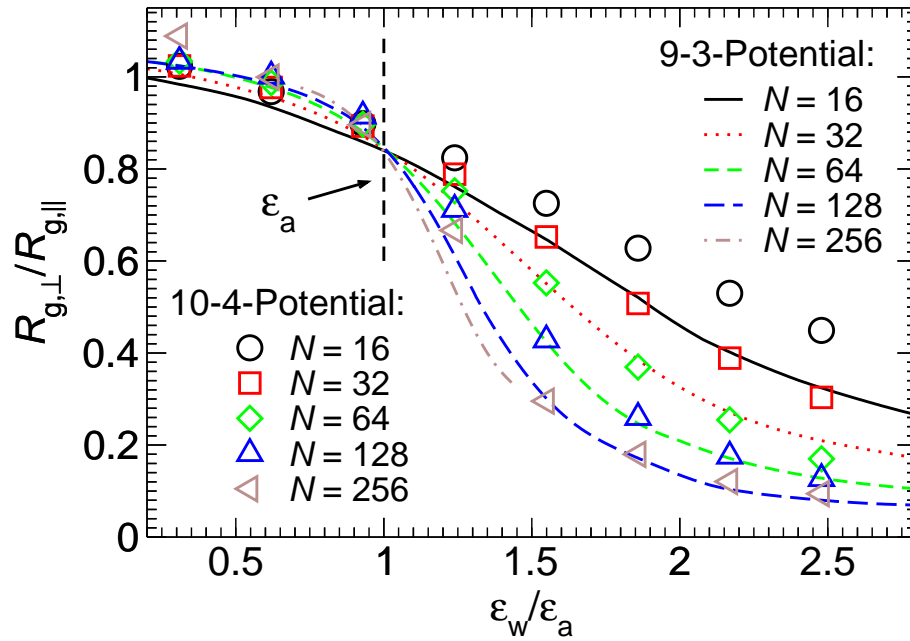


Abbildung 3.18: Kumulanten der Gyrationradien für das 9-3- und das 10-4-Potential im Vergleich. Die Symbole stellen die Simulationenpunkte des 10-4-Potentials, die Linien die extrapolierten Werte aus Abbildung 3.3 des 9-3-Potentials dar.

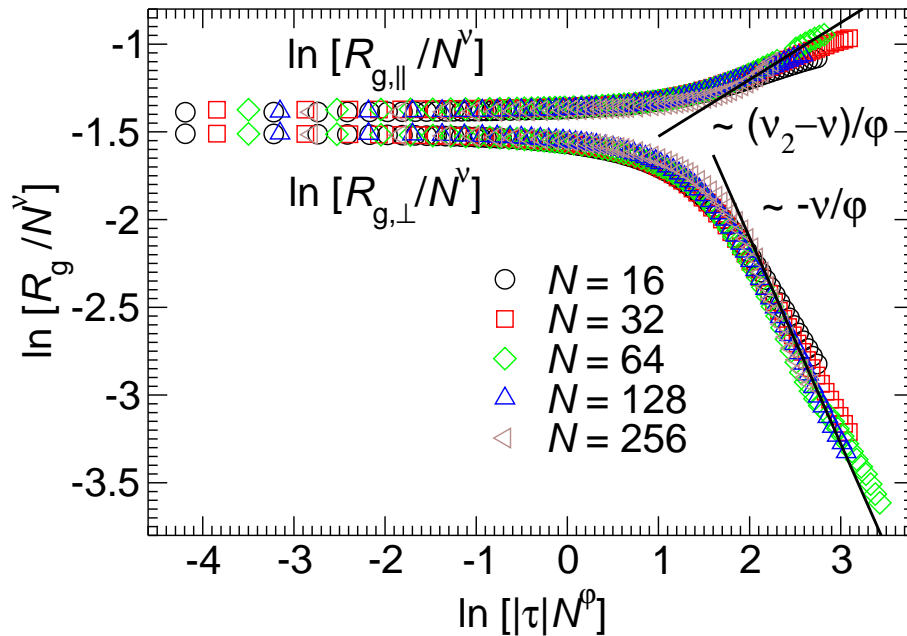


Abbildung 3.19: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 1.61$, $\nu = 0.588$ und $\varphi = 0.5$ für das 10-4-Potential. Die durchgezogenen Linien zeigen das theoretisch erwartete asymptotische Verhalten nach den Gleichungen (3.11) und (3.12).

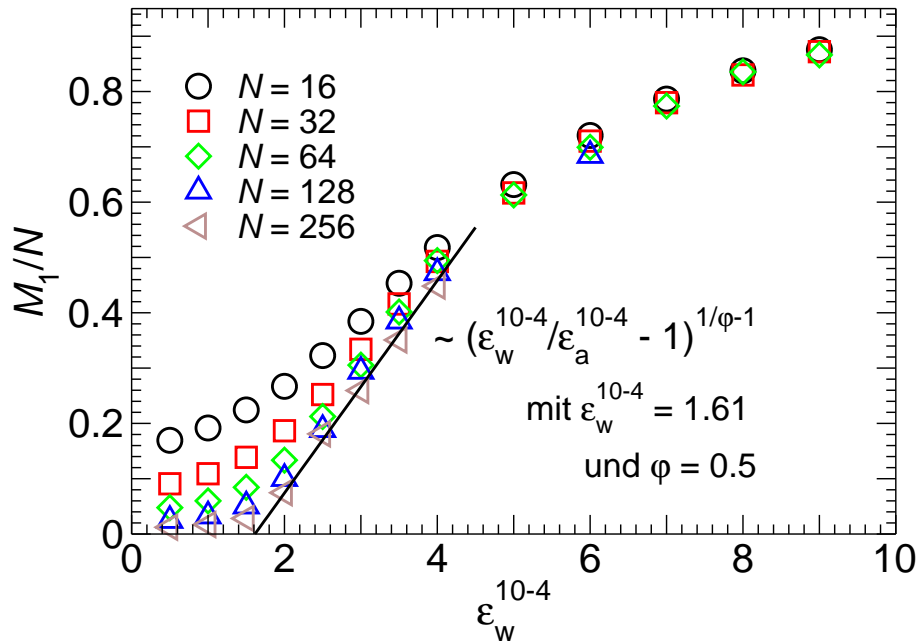


Abbildung 3.20: Bruchteil der adsorbierten Monomere für das 10-4-Potential. Die eingezeichnete Gerade stellt das theoretisch erwartete Verhalten in der Nähe des Adsorptionsübergangs nach Gleichung (3.3) dar.

für das 10-4-Potential die simulierten, für das 9-3-Potential die extrapolierten Werte eingetragen. Im Prinzip zeigen die Ergebnisse für beide Potentiale den gleichen Verlauf. Die Kurven für das 10-4-Potential sind lediglich flacher, was ein Indiz dafür ist, dass für unsere Wahl des 9-3-Potentials die nicht-universellen Vorfaktoren gerade so beeinflusst werden, dass die Kurven sich im relevanten $\varepsilon_w/\varepsilon_a$ -Bereich stärker verändern und somit die erwarteten Ergebnisse markanter zum Vorschein bringen. Dies bestätigt a posteriori, dass unsere Wahl für das Wandpotential günstig war.

Interessant ist, dass in den beiden Arbeiten [65,66], die ebenfalls das 10-4-Potential benutzen, zwar der gleiche Wert für die Adsorptionsschwelle,⁷ jedoch zwei völlig andere Werte für den Crossover-Exponenten gefunden wurden: $\varphi = 0.58$ [66] bzw. $\varphi = 0.40$ [65]. Der Wert für

⁷Dabei ist zu beachten, dass die Wandwechselwirkung jeweils etwas anders definiert ist und die dort gefundenen Werte noch entsprechend umgerechnet werden müssen. Nach Rücksprache mit den Autoren ist in [65] $\varepsilon_a = 0.64$ mit $4\pi/5$ und in [66] $\varepsilon_a = 2$ mit $4/5$ zu multiplizieren, um zu unserer Definition der Wandwechselwirkung zu kommen. Dies ergibt Adsorptionsschwellen von $\varepsilon_a = 1.61$ [65] bzw. $\varepsilon_a = 1.60$ [66], welche beide sehr gut mit der von uns gefundenen von $\varepsilon_a = 1.61$ übereinstimmen.

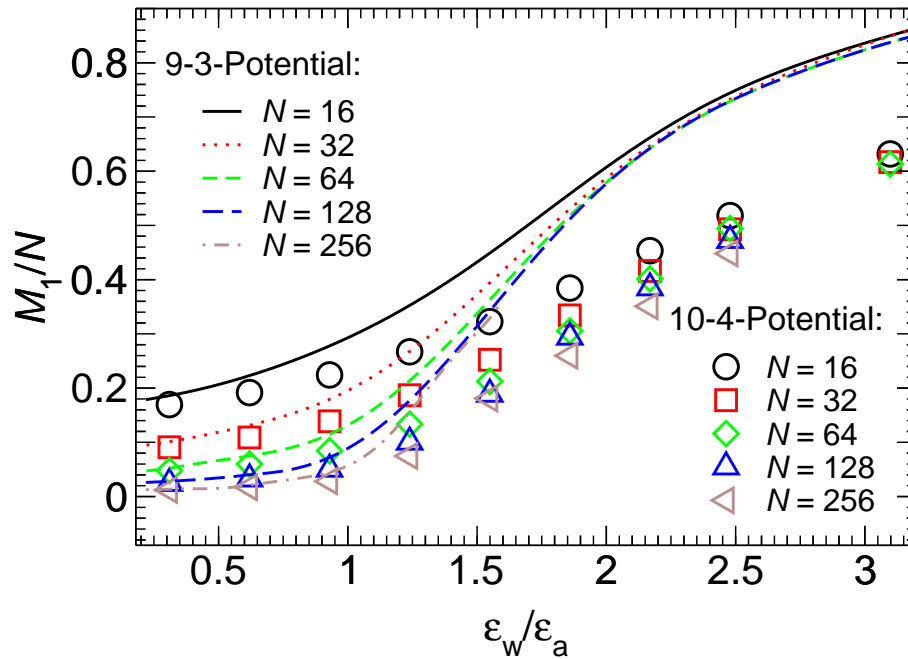


Abbildung 3.21: Bruchteil der adsorbierten Monomere für das 9-3- und das 10-4-Potential im Vergleich. Die Symbole stellen die simulierten Werte des 10-4-Potentials, die Linien die extrapolierten Werte des 9-3-Potentials aus Abbildung 3.5 dar.

φ wurde dort zum einen über den Bruchteil der adsorbierten Monomere und Gleichung (3.3), zum anderen über Skalierungsauftragungen bestimmt, also mit den gleichen Verfahren, die auch wir verwenden. Deshalb sollte man erwarten, dass wir bei sehr ähnlichen Simulationsergebnissen auch den gleichen Wert für den Crossover-Exponenten erhalten sollten. Dies ist aber nicht der Fall. Der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen Definition des Parameters τ , der bei der Bestimmung von φ eine zentrale Rolle spielt. Während wir ihn – wie in der Literatur üblich – durch $\tau = 1 - \epsilon_w/\epsilon_a$ definieren, wird er in [66] und [65] $\tau = \epsilon_a/\epsilon_w - 1$ gesetzt. Für den Limes $\tau \rightarrow 0$, also nahe am Adsorptionsübergang, ist das zwar das gleiche, aber außerhalb dieses Limes kann es zu großen Unterschieden führen. Als Beispiel für diese Differenzen wird in Abbildung 3.22 die Skalenauftragung der Gyrationenradien für $\epsilon_a^{10-4} = 1.61$ und $\varphi = 0.5$ mit $\tau = \epsilon_a/\epsilon_w - 1$ gezeigt. Wie sehr deutlich zu erkennen ist, geht die Skalierung total verloren und auch der asymptotische Trend wird nicht gut wiedergegeben. Die Skalierung wird erst für Werte unterhalb der theoretisch vertretbaren Werte für den Crossover-Exponenten (zum Beispiel $\varphi = 0.40$) besser, auch wenn sie nie wirklich gut wird.

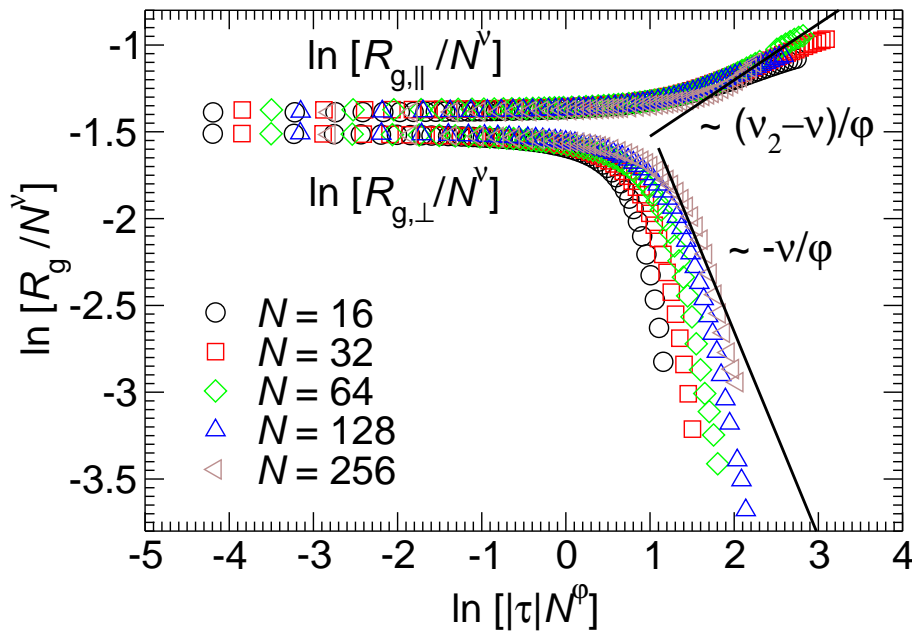


Abbildung 3.22: Skalenauftragung der senkrechten und parallelen Komponente des Gyrationsradius für $\varepsilon_a = 1.61$, $\nu = 0.588$, $\nu_2 = 0.75$ und $\phi = 0.5$ für das 10-4-Potential mit $\tau = \varepsilon_a/\varepsilon_w - 1$. Die durchgezogenen Linien stellen das theoretisch vorhergesagte asymptotische Verhalten nach den Gleichungen (3.11) und (3.12) dar. Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die Skalierung, als auch der asymptotische Trend völlig verloren gehen, wenn der Parameter τ in dieser Form definiert wird.

3.4.2 Zusammenfassung und Vergleich der Potentiale

Die Ergebnisse der Simulationen haben gezeigt, dass im Prinzip beide Potentiale gleich gut geeignet sind. Wie theoretisch gefordert haben wir für den universellen Crossover-Exponenten sowohl für das 9-3- als auch für das 10-4-Potential den gleichen Wert gefunden: $\phi = 0.5 \pm 0.02$. Ebenso ist die Güte der Skalierungen (nahezu) unabhängig vom gewählten Potential.

Der Vorteil des von uns gewählten 9-3-Potentials besteht darin, dass es verschiedene Ergebnisse markanter zum Vorschein bringt. So fällt bei der Auftragung der Kumulanten der Gyrationsradien (Abb. 3.18) auf, dass das 9-3-Potential das gleiche Verhalten wie das 10-4-Potential bei doppelt so langen Ketten zeigt. Ebenso ist der Anstieg des Bruchteils der adsor-

bierten Monomere (Abb. 3.21) in der Nähe des Adsorptionsübergangs deutlicher ausgeprägt. Diese Vorteile des 9-3-Potentials kommen dadurch zustande, dass wir für unser Wandpotential (2.1) den Parameter $f_l = 100$ gewählt haben. Durch diese Wahl des Potentials ist es nicht nötig, es unphysikalisch abzuschneiden, da es hinreichend schnell abfällt. Deshalb scheint es für allgemeine Untersuchungen, wie wir sie machen, sehr gut geeignet zu sein. Hätten wir $f_l = 15/2$ gewählt, wie es natürlich aus der Ableitung des Herleitung des Potentials herauskommt (siehe Anhang A, Gleichung (A.7)), so hätten wir wahrscheinlich dasselbe Problem des schwachen Anstiegs der Kurven.

Kapitel 4

Adsorption aus der Lösung

Im Allgemeinen werden Polymere aus Lösungen an eine Oberfläche adsorbiert (Abb. 4.1), wie dies zum Beispiel beim Auftragen von Farbe auf eine Wand ist. Deshalb ist es wichtig, die Adsorption aus der Lösung zu untersuchen. Im vorangegangenen Kapitel „Adsorption der Einzelkette“ hatten wir den Adsorptionsübergang durch Größen wie das Verhältnis der senkrechten bzw. parallelen Komponente des Gyrationradius oder den Bruchteil der adsorbierten Monomere definiert. Damit erhielten wir als Adsorptionsschwelle für unser Modell die Monomer-Wand-Wechselwirkung $\varepsilon_a = 0.00914 \pm 0.00027$.

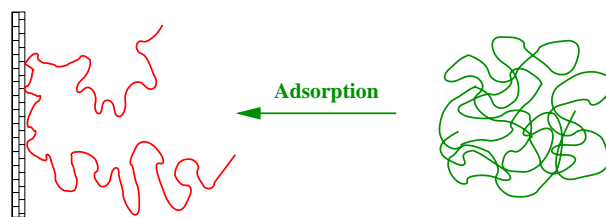


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Adsorption aus der Lösung

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns nun mit einem System aus vielen Homopolymeren. Das bedeutet, dass wir nicht mehr genau eine Kette haben, die stets an der selben Stelle der Wand festgepinnt ist, sondern dass die Anzahl n der Polymere (welche keineswegs alle an der Wand adsorbiert sein müssen) in einem System der Größe $L_x L_y L_z$ vom chemischen Potential μ und der Wandwechselwirkungsstärke ε_w abhängt. Dies bietet uns die Möglichkeit der Defi-

nition des Adsorptionsübergangs über die Anzahl der Ketten im System. Dabei wird zwischen einem Bereich in der Nähe der Wand und einem Bereich, der von jeglicher Wandwechselwirkung unbeeinflusst ist, dem so genannten *Volumen*, unterschieden. Um die Ergebnisse dieses Kapitels mit denen der Einzelkette vergleichen zu können, müssen wir - neben den Grundeinstellungen, die wie bei der Adsorption der Einzelkette gewählt werden (siehe Seite 22) - beachten, dass wir uns im Volumen im Bereich der verdünnten Lösung befinden.

4.1 Verdünnte Lösung

Als verdünnte Lösung bezeichnet man ein System, in dem sich so wenige Polymere befinden, dass keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ketten stattfindet. Dies ist die gleiche Situation wie beim Einzelkettenproblem, weil auch dort das Polymer mit keinem anderen wechselwirkt. Da wir in unserem (großkanonischen) System die Temperatur und das Volumen konstant halten, hängt die Anzahl der Ketten im System nur vom chemischen Potential

$$\mu = \left. \frac{\partial F(T, V, n)}{\partial n} \right|_{T, V} \quad (4.1)$$

ab, wobei

$$F(T, V, n) = -k_B T \ln Z(T, V, n) \quad (4.2)$$

die freie Energie mit der Zustandssumme $Z(T, V, n)$ ist. Nach Definition wechselwirken die einzelnen Polymere in einer verdünnten Lösung nicht miteinander. Deshalb können wir die Zustandssumme für alle n Polymere in

$$Z(T, V, n) = \frac{1}{n!} Z_1^n \quad (4.3)$$

umschreiben, wobei Z_1 die Zustandssumme für eine einzelne Kette darstellt. Nach Gleichung (4.2) folgt daraus mit der Stirling'schen Formel¹ für die freie Energie des Systems:

$$\begin{aligned} F(T, V, n) &= -k_B T \ln \left(\frac{1}{n!} Z_1^n \right) \\ &= -k_B T [n \ln(Z_1) - n \ln n + n] \\ &= -k_B T n \ln \left(\frac{Z_1 e}{n} \right). \end{aligned} \quad (4.4)$$

¹Für $n > 10$ gilt: $\ln(n!) \approx (n + \frac{1}{2}) \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} n \ln n - n$

Dies setzen wir nun in Gleichung (4.1) ein und erhalten

$$\begin{aligned}\mu &= -k_B T \ln \left(\frac{Z_1 e}{n} \right) + k_B T n \frac{n Z_1 e}{Z_1 e n^2} \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{Z_1}{n} \right).\end{aligned}\quad (4.5)$$

Um später zum thermodynamischen Limes $n \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ mit $n/V = \text{const}$ übergehen zu können, ist es zweckmäßig, das (dimensionslose) Volumen V (gemessen in Einheiten von σ^3) explizit einzufügen, so dass

$$\begin{aligned}\mu &= -k_B T \ln \left(\frac{V Z_1}{n V} \right) \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{V}{n} \right) - k_B T \ln \left(\frac{Z_1}{V} \right) \\ &= \mu_{\text{id}} + \mu_{\text{conf}}\end{aligned}\quad (4.6)$$

ist. Der „ideale“ Anteil μ_{id} hat dabei die gleiche Form wie das chemische Potential

$$\mu_{\text{ideales Gas}} = k_B T \ln \left(\frac{\lambda^3 M}{V} \right)\quad (4.7)$$

eines idealen Gases mit thermischer Wellenlänge λ , Teilchenzahl M sowie (dimensionsbehaftetem) Volumen V . So wie ein ideales Gas nur Freiheitsgrade für die Translation besitzt, geht in μ_{id} nur die Bewegungsentropie ein, während sich μ_{conf} aus den Freiheitsgraden der Kettenkonformationen ableitet und damit vom Polymerisationsgrad N abhängt. Um nun die Ergebnisse für die verschiedenen Kettenlängen vergleichen zu können, bietet es sich an, $\mu - \mu_{\text{conf}}$ als relevanten Parameter zu verwenden, da dieser für frei wechselwirkende Polymere kettenlängenunabhängig ist.

In Abbildung 4.2 ist die Polymerdichte n/V in Abhängigkeit von $\mu - \mu_{\text{conf}}$ für verschiedene Kettenlängen aufgetragen. Während das chemische Potential μ der in der Simulation voreingestellte Parameter ist, haben wir μ_{conf} durch den Vergleich mit dem Verhalten des idealen Gases erhalten: im verdünnten Bereich der Lösung müssen die Werte für alle Kettenlängen auf einer Kurve, nämlich

$$\frac{n}{V} = \exp \left(\frac{\mu_{\text{id}}}{k_B T} \right),\quad (4.8)$$

zusammenfallen. Die daraus resultierenden Werte für das jeweilige μ_{conf} sind in Tabelle 4.1 am Ende dieses Abschnitts eingetragen. Abbildung 4.2 zeigt sehr schön, dass die Polymerdichten als Funktion von $\mu - \mu_{\text{conf}}$ unterhalb eines bestimmten chemischen Potentials μ^* ,

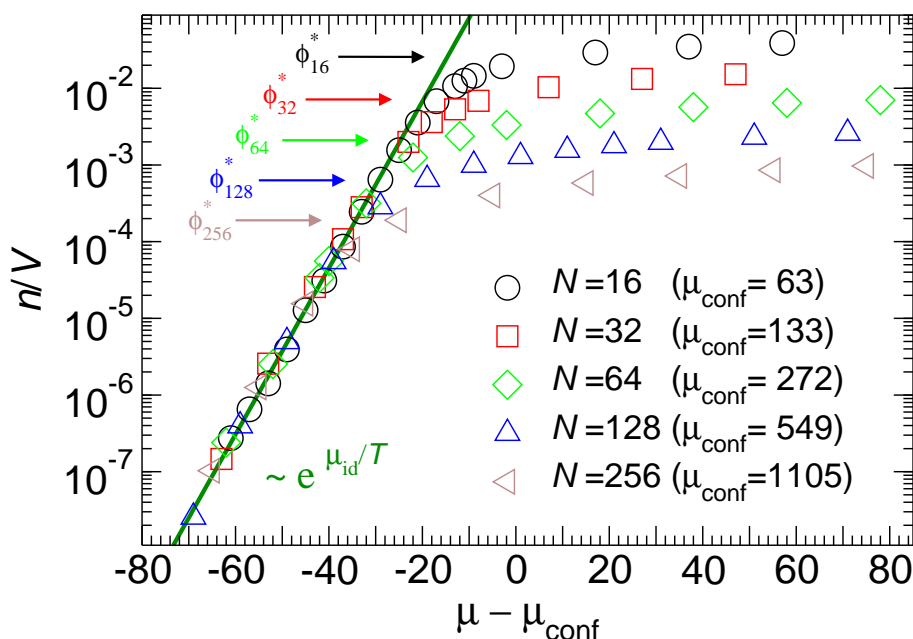


Abbildung 4.2: Dichteisothermen (Anzahl der Ketten n pro Volumen V) eines Vielkettensystems für verschiedene Polymerisationsgrade in Abhängigkeit vom chemischen Potential $\mu - \mu_{\text{conf}}$. Das konformations- und damit kettenlängenabhängige μ_{conf} ergibt sich aus dem Vergleich mit dem Verhalten eines idealen Gases nach $n/V = \exp(\mu_{\text{id}}/T)$, wobei $\mu_{\text{id}} = \mu - \mu_{\text{conf}}$. In dem Bereich, in dem die Simulationenpunkte für die einzelnen Kettenlängen auf die Gerade fallen, befinden wir uns im Bereich der verdünnten Lösung, für größere μ im Bereich der halbverdünnten Lösung. Die Pfeile bezeichnen jeweils die Überlappkonzentration $\phi^* = (4\pi R_g^3/3)^{-1}$; ihre Werte sind (von oben nach unten): 0.02563, 0.00716, 0.00210, 0.00063, 0.00019.

das vom Polymerisationsgrad N abhängt, für alle Kettenlängen auf die Gerade des idealen Gases fallen. Das heißt, dass sich das System dort im verdünnten, oberhalb μ^* im halbverdünnten Bereich befindet. Dabei ist zu beachten, dass der Übergang zwischen den beiden Bereichen nicht scharf, sondern ausgeschmiert ist. Deshalb zeigen die Werte für die Polymerdichten der einzelnen Polymerisationsgrade auch keinen exakt ausgezeichneten „Abknickpunkt“ bei μ^* , sondern gehen für größer werdendes μ ganz allmählich in die halbverdünnte Lösung über. Daran ist abzulesen, dass die Wechselwirkungen zwischen den Ketten für $\mu < \mu^*$ zu vernachlässigen sind, während sie für $\mu > \mu^*$ dominieren. Die Bereiche, in de-

nen die verdünnte in die halbverdünnte Lösung übergeht, stimmen gut mit der so genannten Überlappkonzentration

$$\phi^* = \frac{n^*}{V} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R_g^3} \quad (4.9)$$

überein, wobei R_g der mittlere Gyrationradius für die jeweilige Kettenlänge im Volumen eines verdünnten Systems ist. Die Werte für die einzelnen Überlappkonzentrationen sind (zusammen mit den Werten für die mittleren Gyrationradien R_g) ebenfalls in Tabelle 4.1 eingetragen und in Abbildung 4.2 durch Pfeile angedeutet.

N	μ_{conf}	R_g	ϕ^*
16	63 ± 1	2.1039 ± 0.0161	$(2.563 \pm 0.059) \cdot 10^{-2}$
32	133 ± 1	3.2184 ± 0.0107	$(7.162 \pm 0.072) \cdot 10^{-3}$
64	272 ± 1	4.8417 ± 0.0120	$(2.103 \pm 0.016) \cdot 10^{-3}$
128	549 ± 1	7.2315 ± 0.0122	$(6.312 \pm 0.032) \cdot 10^{-4}$
256	1105 ± 2	10.7763 ± 0.0103	$(1.908 \pm 0.006) \cdot 10^{-4}$
512	2185 ± 5	16.5882 ± 0.0157	$(5.230 \pm 0.015) \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4.1: Konformationsabhängiger Anteil des chemischen Potentials μ_{conf} (in Einheiten von ε), Gyrationradius R_g einer verdünnten Lösung im Volumen (in Einheiten von σ) und Überlappkonzentration ϕ^* (in Einheiten von σ^{-3}) für verschiedene Polymerisationsgrade N .

4.2 Oberflächenanreicherung

Um die Anreicherung von Polymeren zu untersuchen, stellen wir nun das chemische Potential so ein, dass wir uns für alle betrachteten Polymerisationsgrade im verdünnten Bereich befinden: $\mu - \mu_{\text{conf}} = -50$. Bei dieser Einstellung von μ haben wir eine Polymerdichte von $n/V \approx 4 \cdot 10^{-6} \sigma^{-3}$ und es befinden sich im Mittel $n_{\text{bulk}}(\mu)$ Polymere im Volumen. Durch das Einführen einer Wand der Größe $L_x L_y = L^2$ werden nun - je nach Stärke der Wandwechselwirkung ε_w - Ketten von der Wand angezogen, so dass sich $n(\mu, \varepsilon_w)$ Polymere im System befinden. Zur Charakterisierung des Adsorptionsübergangs kann nun die so genannte Ober-

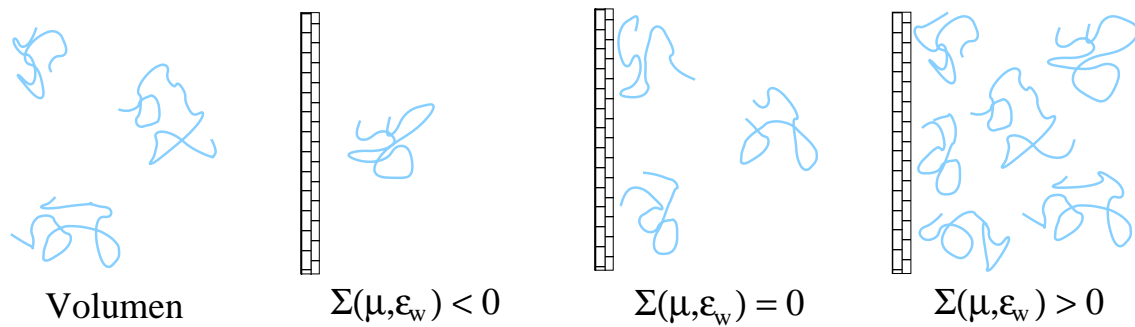


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Oberflächenanreicherung für verschiedene $\Sigma(\mu, \epsilon_w)$. Dabei bezeichnet das Volumen den Bereich des Systems, der von jeglicher Wandwechselwirkung unbeeinflusst ist, und $\Sigma(\mu, \epsilon_w) = [n(\mu, \epsilon_w) - n_{\text{bulk}}(\mu)]/L^2$ die Oberflächenanreicherung, wobei $n(\mu, \epsilon_w)$ die Anzahl der Polymere im System in Gegenwart einer Wand mit Wandwechselwirkungsstärke ϵ_w , $n_{\text{bulk}}(\mu)$ die Anzahl der Polymere im Volumen und L^2 die Fläche der Wand darstellt.

flächenanreicherung

$$\Sigma(\mu, \epsilon_w) = [n(\mu, \epsilon_w) - n_{\text{bulk}}(\mu)] / L^2 \quad (4.10)$$

dienen, denn sie gibt Auskunft darüber, wie stark die Polymere im System von der Wand beeinflusst werden. Für $\Sigma(\mu, \epsilon_w) < 0$ sind mehr Polymere im Volumen als an der Oberfläche, das heißt, die Wand ist nicht attraktiv genug, um die Polymere aus der Lösung herauszuziehen, während für $\Sigma(\mu, \epsilon_w) > 0$ die Wand so stark anziehend ist, dass die Ketten sich bevorzugt dort anreichern (Abb. 4.3). Für $\Sigma(\mu, \epsilon_w) = 0$ schließlich heben sich die Beiträge der freien Energie durch die Undurchdringbarkeit der Wand und deren Anziehung genau auf, so dass sich die Polymere so verhalten, als wäre die Wand nicht da. Das bedeutet nichts anderes, als dass die Grenzflächenspannung zwischen der Wand und den Polymeren $\gamma_{\text{wp}} = 0$ ist.

Der Zusammenhang zwischen Oberflächenanreicherung $\Sigma(\mu, \epsilon_w)$ und Grenzflächenspannung γ_{wp} lässt sich wie folgt motivieren: Befindet sich ein System im Gleichgewicht, so gilt für γ_{wp} nach der Gibbs-Duhem-Relation bei konstanter Temperatur und konstantem Druck

$$n_{\text{excess}} d\mu - A d\gamma_{\text{wp}} = 0 \quad (4.11)$$

mit der „Excess“-Zahl n_{excess} der Teilchen an der Wand, dem chemischen Potential μ sowie

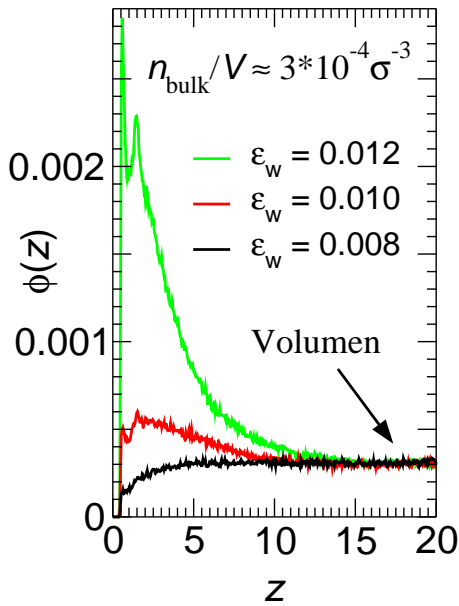


Abbildung 4.4: Monomerdichteprofile eines Polymersystems ($N = 64$) für verschiedene Wandwechselwirkungsstärken. Für $\varepsilon_w = 0.008$ ist die Monomerdichte $\phi(z)$ in der Nähe der Wand niedriger, für $\varepsilon_w = 0.010$ nur wenig höher und für $\varepsilon_w = 0.012$ wesentlich höher als im Volumen. Zusammen mit der Definition der Oberflächenbelegung aus diesem Abschnitt lässt das vermuten, dass die Adsorptionsschwelle bei $\varepsilon_a \lesssim 0.01$ liegt, was gut mit den Ergebnissen aus Kapitel 3 übereinstimmt.

der Grenzfläche A . Daraus folgt die Grenzflächenspannung

$$\gamma_{wp} = \int_{-\infty}^{\mu} d\mu' \frac{n_{\text{excess}}(\mu')}{A}, \quad (4.12)$$

wobei wir mit $n_{\text{excess}}(\mu) = n(\mu, \varepsilon_w) - n_{\text{bulk}}(\mu)$ und $A = L^2$ unser $\Sigma(\mu, \varepsilon_w)$ aus Abschnitt 4.2 einsetzen können und

$$\gamma_{wp} = \int_{-\infty}^{\mu} d\mu' \Sigma(\mu', \varepsilon_w) \quad (4.13)$$

erhalten. Geben wir als Bedingung für den Adsorptionsübergang nun vor, dass die Oberflächenanreicherung für alle chemischen Potentiale verschwindet, so folgt direkt aus Gleichung (4.13), dass $\gamma_{wp} = 0$ ist. Also bietet es sich an, als Adsorptionsübergang das ε_a zu definieren, für das $\Sigma(\mu, \varepsilon_a) = 0$ gilt. Um verschiedene Kettenlängen miteinander vergleichen zu können, muss dann – neben der Bedingung $\mu < \mu^*$ – gewährleistet sein, dass alle Systeme im Volumen die gleiche Polymerdichte haben.

Zur Veranschaulichung der Oberflächenanreicherung sind in Abbildung 4.4 Monomerdichteprofile eines Systems mit Polymeren der Länge $N = 64$ und $n_{\text{bulk}}/V \approx 3 \cdot 10^{-4} \sigma^{-3}$ für verschiedene Wandwechselwirkungsstärken gezeigt. Während sich die Profile für größere Abstände z von der Wand alle auf einen Wert einstellen, nämlich genau auf die Dichte im Volumen, unterscheiden sie sich in der Nähe der Wand merklich, wobei es hier nicht auf die konkrete Form der Profile ankommt. Für $\varepsilon_w = 0.012$ mit $\Sigma_{0.012} = 8.738 \cdot 10^{-5}$ ist eine

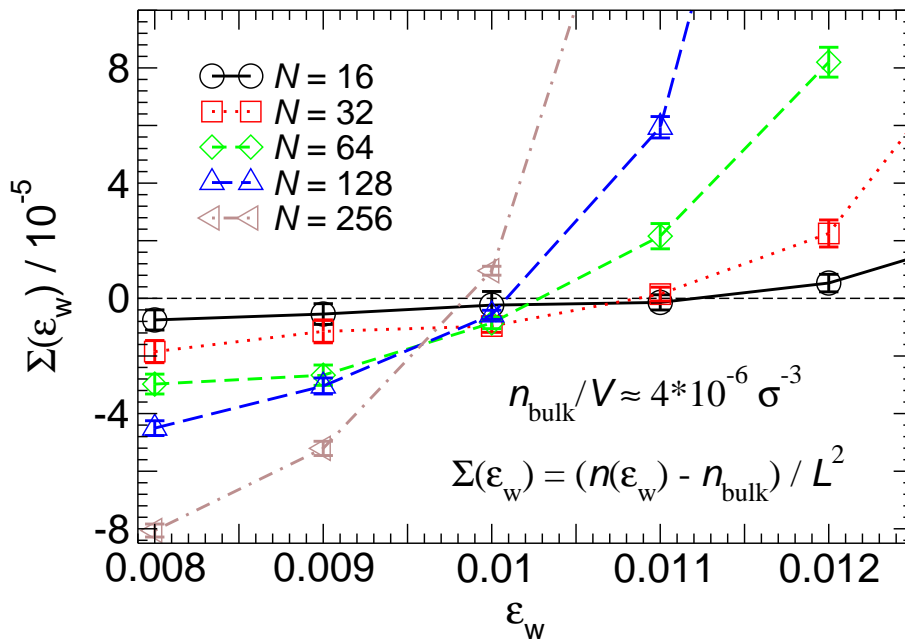


Abbildung 4.5: Oberflächenanreicherung $\Sigma(\varepsilon_w)$ in einer verdünnten Lösung ($\mu < \mu^*$ so gewählt, dass die Polymerdichte für alle N im Volumen $n_{\text{bulk}}/V \approx 4 \cdot 10^{-6} \sigma^{-3}$ ist) in Abhängigkeit von der Wandwechselwirkungsstärke ε_w für verschiedene Polymerisationsgrade N .

deutliche Anlagerung von Monomeren in der Nähe der Wand zu beobachten, dagegen ist die Dichte dort für $\varepsilon_w = 0.01$ mit $\Sigma_{0.01} = 1.157 \cdot 10^{-6}$ nur wenig höher als im Volumen und für $\varepsilon_w = 0.008$ mit $\Sigma_{0.008} = -2.884 \cdot 10^{-5}$ sogar ein Abfallen der Dichte im Vergleich zum Volumen zu sehen. Zusammen mit der Definition der Oberflächenanreicherung (4.10) und der Annahme, dass für den Adsorptionsübergang $\Sigma(\varepsilon_a) = 0$ gelten soll, legt das $\varepsilon_a \lesssim 0.01$ nahe, was mit den Ergebnissen aus Kapitel 3 konsistent ist. Dies soll im Folgenden durch Untersuchung der Oberflächenanreicherung konkretisiert werden.

Dazu ist in Abbildung 4.5 die Oberflächenanreicherung in einer verdünnten Lösung ($n_{\text{bulk}}/V \approx 4 \cdot 10^{-6} \sigma^{-3}$) als Funktion der Wandwechselwirkung für verschiedene Kettenlängen aufgetragen. Der Nulldurchgang von $\Sigma(\varepsilon_w^0)$ verschiebt sich dabei mit zunehmendem Polymerisationsgrad zu immer kleineren ε_w^0 . Das legt die Vermutung nahe, dass es für unendlich lange Ketten zu unserem in Abschnitt 3.3 gefundenen ε_a strebt. Um diese Vermutung zu überprüfen, müssen wir einen Zusammenhang zwischen ε_w^0 und N herstellen, um dann den

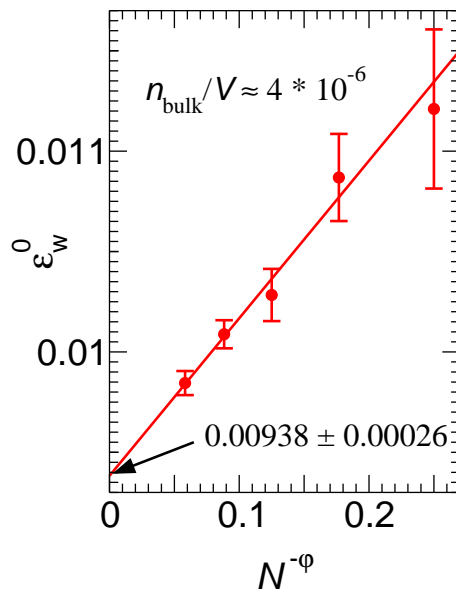


Abbildung 4.6: Nulldurchgänge der Oberflächenanreicherung aus Abbildung 4.5 in Abhängigkeit von $N^{-\varphi}$ mit $\varphi = 0.5$. Die Extrapolation zu $N \rightarrow \infty$ ergibt eine Wandwechselwirkungstärke von $\varepsilon_w^0 = 0.00938 \pm 0.00026$. Dies stimmt gut mit dem in Abschnitt 3.3 gefundenen Wert für die Adsorptionsschwelle von $\varepsilon_a = 0.00914 \pm 0.00027$ überein.

Übergang $N \rightarrow \infty$ machen zu können. Ebenso wie bei der Adsorption der Einzelkette (Kapitel 3) ist die relevante SkalenvARIABLE dabei τN^φ mit $\tau = 1 - \varepsilon_w/\varepsilon_a$. Deshalb tragen wir in Abbildung 4.6 die gefundenen Nulldurchgänge ε_w^0 gegen $N^{-\varphi}$ mit $\varphi = 0.5$ (Abschnitt 3.3) auf. Die so gefundene Adsorptionsschwelle von $\varepsilon_a = 0.00938 \pm 0.00026$ stimmt gut mit der in Abschnitt 3.3 gefundenen von $\varepsilon_a = 0.00914 \pm 0.00027$ überein.

4.3 Ideen zum Übergang ins schlechte Lösungsmittel

Während im guten Lösungsmittelbereich, in welchem wir uns bei unseren Simulationen befinden ($T > \theta$), ein Adsorptionsübergang beobachtet werden kann, gibt es im schlechten Lösungsmittel ($T < \theta$) zwei Übergänge: den so genannten *Trocknungs-* bzw. *Benetzungs-*übergang [67], obwohl die Anordnung der Polymere in verschiedenen Phasen ein ähnliches Bild zeigt (Abb. 4.7). In diesem Abschnitt soll nun die Idee eines Zusammenhangs zwischen dem Adsorptionsübergang im guten Lösungsmittel und den beiden Übergängen im schlechten Lösungsmittel aufgezeigt werden.

Die Auswertungen unserer Simulationen in den Abschnitten 3.3 und 4.2 zeigen, dass der Adsorptionsübergang der Einzelkette, welcher einen Übergang im Limes einer einzelnen unendlich langen Kette darstellt, und das Verschwinden der Oberflächenanreicherung (im Li-

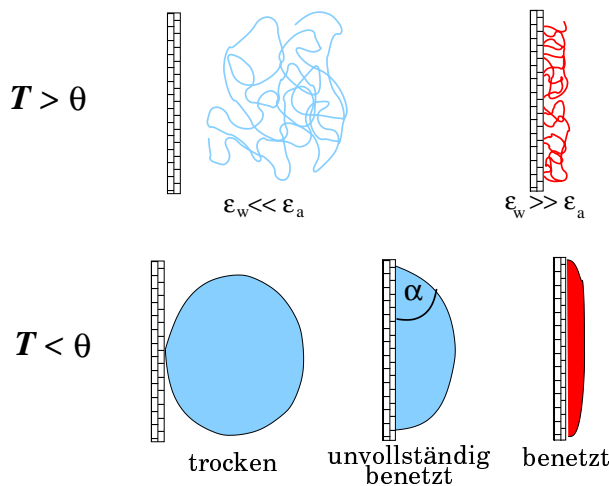


Abbildung 4.7: Schematischer Vergleich zwischen einer guten ($T > \theta$) und einer schlechten ($T < \theta$) Polymerlösung.

mes vieler unendlich langer Ketten) den gleichen Schwellenwert für die Wandwechselwirkung liefern. Das legt nahe, dass im Limes $N \rightarrow \infty$ der Adsorptionsübergang und die Bedingung $\gamma_{wp} = 0$ identisch sind, was mit der „heuristischen“ Bedeutung des Wortes Adsorptionsübergang verträglich ist. Dadurch wird ein Übergang in der Einzelkettenkonformation mit einer Vielkettengröße in einem verdünnten System – nämlich der Adsorption – verknüpft.

Gehen wir nun zum schlechten Lösungsmittel über, so besagt die Young-Gleichung

$$\gamma_{wv} - \gamma_{wl} = \gamma_{lv} \cos \alpha \quad (4.14)$$

mit den Grenzflächenspannungen γ_{wv} (Wand-Gas), γ_{wl} (Wand-Flüssigkeit) und γ_{lv} (Flüssigkeit-Gas) sowie dem Kontaktwinkel α (Abb. 4.7), dass genau dann ein Übergang stattfindet, wenn $|\gamma_{wv} - \gamma_{wl}| = \gamma_{lv}$, denn dann ist entweder $\alpha = 0^\circ$ (Benetzungsübergang) oder $\alpha = 180^\circ$ (Trocknungsübergang). Wie im vorigen Abschnitt dargelegt, ist die für den Adsorptionsübergang im guten Lösungsmittel relevante Größe die Grenzflächenspannung zwischen der Wand und den Polymeren γ_{wp} , wobei die Flüssigkeit hier den Polymeren aus Abschnitt 4.2 entspricht: $\gamma_{wp} \hat{=} \gamma_{wl}$.

Nähert man sich im Limes $N \rightarrow \infty$ der Thetatemperatur nun von unten, so verschwindet der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas und γ_{lv} geht gegen null. Unmittelbar unterhalb des Thetapunktes genügt eine infinitesimal kleine (effektive) Anziehung zur Benetzung und eine infinitesimal kleine (effektive) Abstoßung zur Trocknung. Das heißt, der Bereich unvollständiger Benetzung $|\gamma_{wv} - \gamma_{wl}| < \gamma_{lv}$ wird beliebig klein. Am Thetapunkt schließlich verschwinden beide Seiten: zunächst wird $\gamma_{lv} = 0$, dann $|\gamma_{wv} - \gamma_{wl}| = 0$ (Cahn-Argument [68]),

so dass $\gamma_{wv} = \gamma_{wl}$ ist. In der Ebene von Wandwechselwirkung ε_w und Temperatur T laufen also Benetzungs- und Trocknungslinie am Thetapunkt zusammen. Im Fall $N \rightarrow \infty$ enthält das Gas aber keine Polymere, so dass stets $\gamma_{wv} = 0$ und damit $\gamma_{wl} = 0$ ist. Somit kann diese Bedingung am Thetapunkt stetig in die Bedingung für den Adsorptionsübergang für $T > \theta$, nämlich $\gamma_{wl} = 0$, übergehen. Wie genau dieser Verlauf bzw. Übergang aber aussieht, ist mit diesen einfachen Überlegungen nicht zu erklären.

Dafür ist es unter Umständen nützlich, auf eine weitere Beziehung zwischen einer Einzelkettengröße und einer Vielkettengröße zurückzugreifen: im Limes $N \rightarrow \infty$ treffen am Thetapunkt der Kollaps der Einzelkette im schlechten Lösungsmittel und der kritische Punkt des Gas-Flüssig-Übergangs aufeinander. Die Einzelkettenkonformation im guten Lösungsmittel (und der Übergang zur gaußschen Konformation) lässt sich durch eine Feldtheorie beschreiben, nämlich durch das n -Vektormodell² im Limes $n \rightarrow 0$, und kann somit – unabhängig von der mikroskopischen Struktur des Polymers – in die Theorie der Phasenübergänge eingebettet werden [56]. Ein entsprechendes Phasendiagramm ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Für den Fall $c \rightarrow 0$, was dem Einzelkettenproblem entspricht, kommt es im Limes $N \rightarrow \infty$ für tiefe Temperaturen ($T < \theta$) zum Kettenkollaps und Gyrationradius R_g sowie End-zu-End-Abstand R_e gehen wie $R_{g/e} \propto N^{1/3}$. Für hohe Temperaturen ($T > \theta$) sind die Entropieeffekte wichtig und zur Maximierung der Konformationsentropie ist $R_{g/e} \propto N^\nu$ mit $\nu = 0.588$. Für $T = \theta$ schließlich werden die Energie- und Entropieeffekte ausbalanciert und die Kette wird gaußsch, so dass – abgesehen von logarithmischen Korrekturen – $R_{g/e} \propto N^{1/2}$ ist. Für $N \rightarrow \infty$ schieben sich die kritischen Punkte (T_c, c_c) auf $(T_c = \theta, c_c = 0)$, das heißt dort liegt ein trikritischer Punkt vor, weil sich Einzelkettenkollaps und kritischer Punkt des Gas-Flüssig-Übergangs treffen [14].

Im Volumen lässt sich der Thetapunkt also durch eine Feldtheorie beschreiben und kann

²Das n -Vektormodell ist ein Standardmodell in der Theorie der Phasenübergänge (z.B. für $n = 1$ als Ising-, für $n = 3$ als Heisenberg- und für $n \rightarrow \infty$ als Sphärisches Modell bekannt). Dabei befindet sich auf jedem Gitterplatz r ein klassischer n -komponentiger Vektor (Spin) $\vec{S}_r = (S_{r1}, S_{r2}, \dots, S_{rn})$ der Länge $(\vec{S}_r)^2 = n$. Benachbarte Spins \vec{S}_r und $\vec{S}_{r'}$ wechselwirken miteinander über $U_S = -J\vec{S}_r \cdot \vec{S}_{r'}$ mit positiver Kopplungskonstante J (d.h. die Energie wird minimiert, wenn alle Vektoren in dieselbe Richtung weisen). Über eine Korrelationsfunktion, die beschreibt, wie die Orientierung der Spins am Ursprung O und am Ort R zusammenhängen, kann man nun zeigen, dass im Grenzfall $n \rightarrow 0$ nur noch solche Pfade Beiträge liefern, die O auf zusammenhängendem Weg ohne Überkreuzungen mit R verbinden [69] und somit anschaulich als „self-avoiding walks“ interpretiert werden können. Das heißt, wenn die Wechselwirkung zwischen den Monomeren kurzreichweitig und dominant repulsiv ist (d.h. für unser System $T > \theta$), dann entspricht ein Polymer für den Grenzfall $n \rightarrow 0$ einem Spinsystem.

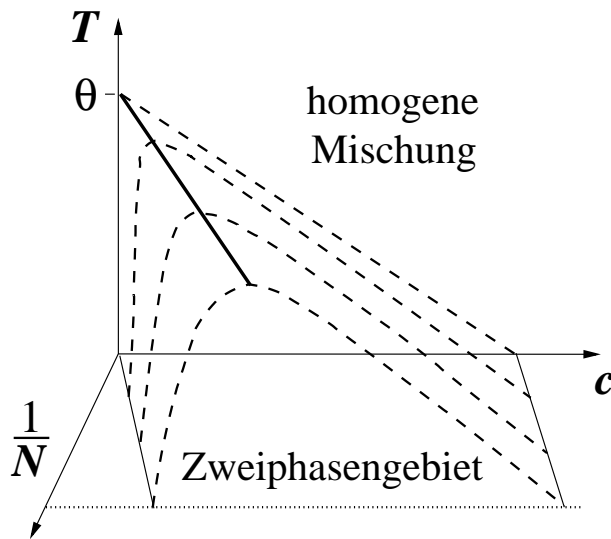


Abbildung 4.8: Schematisches Phasendiagramm einer Polymerlösung. Dabei bezeichnet T die Temperatur, θ die Thetatemperatur, N den Polymerisationsgrad und c die Polymerkonzentration, welche in unserem System durch die Wandwechselwirkung ε_w bestimmt wird.

somit in die allgemeine Theorie der Phasenübergänge eingebettet werden. Nun kann man das Adsorptionsproblem (und auch das Benetzungsproblem) im Limes $N \rightarrow \infty$ als ein oberflächenkritisches Phänomen auffassen und somit die Verbindung zur allgemeinen Theorie von Oberflächen herstellen. Eine solche Theorie könnte zum Beispiel erklären, in welcher Form Benetzungs-/Trocknungs- und Adsorptionslinie zusammenlaufen oder wie der Limes $N \rightarrow \infty$ erreicht wird.³

³Für $N < \infty$ gibt es immer noch einen wohldefinierten Benetzungsübergang für $T < T_c(N) < \theta$, während es keinen Übergang für $T > T_c(N)$ gibt.

Kapitel 5

Adsorption von Blockcopolymeren

Nachdem wir uns in den vorangegangenen Kapiteln mit Homopolymeren, zunächst als Einzelkette, dann im Vielkettensystem, beschäftigt haben, wollen wir nun zu Blockcopolymeren übergehen. Die einfachsten Blockcopolymeren sind Diblockcopolymeren, die aus zwei Blöcken zusammengesetzt sind (A...AB...B), aber auch kompliziertere Strukturen wie zum Beispiel Triblockcopolymeren (zusammengesetzt aus A-B-A- oder A-B-C-Blöcken), „random copolymers“ (zufällige Anordnung von Blöcken), „starblock copolymers“ (sternförmige Anordnung der Blöcke) oder „graft copolymers“ (verzweigte Strukturen mit Seitenarmen) sind möglich (Abb. 5.1).

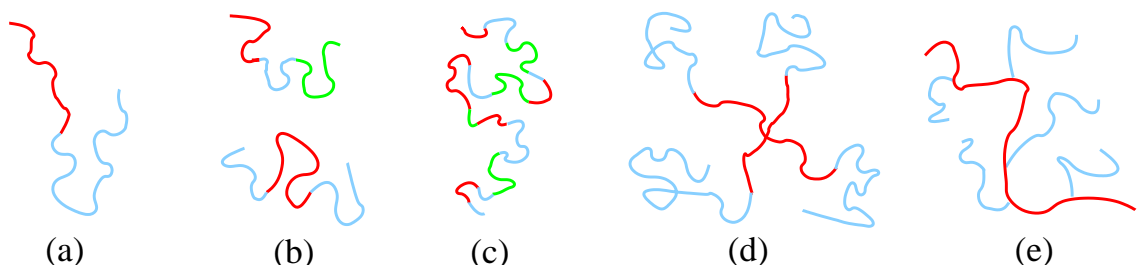


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung verschiedener Blockcopolymeren: (a) Diblockcopolymer, (b) Triblockcopolymer, (c) Zufallscopolymer, (d) vierarmiges Sternblockcopolymer, (e) verzweigtes Blockcopolymer

Da die (effektive) Wechselwirkung zwischen Polymeren verschiedenen Typs im Allgemeinen repulsiv ist [70], separieren Mischungen von Homopolymeren in verschiedene makroskopische Phasen. Für Blockcopolymere ist eine solche Makrophasenseparation nicht möglich, weil die verschiedenen Blöcke fest miteinander verbunden sind. Stattdessen findet eine Mikrophasenseparation statt, das heißt, dass sich die Polymere so anordnen, dass die Kontakte zwischen den verschiedenen Blöcken minimiert werden [71]. In einer Lösung oder einer Schmelze von AB-Diblockcopolymeren bilden sich so A- und B-reiche Zonen, die sich zu komplexen Mikrostrukturen (sog. Mesophasen) anordnen (Abb. 1.2). Die Geometrie bestimmen dabei zum einen die Minimierung der energetisch ungünstigen inneren Grenzflächen, zum anderen das Bestreben zur gleichmäßigen Ausfüllung des Raumes [72].

Da schon Diblockcopolymere in vielerlei Hinsicht ein ideales Modellsystem zur Untersuchung solcher „self assembly“-Phänomene sind, werden wir uns im Folgenden ausschließlich mit dieser vergleichsweise einfachen Struktur beschäftigen.

5.1 Theoretischer Hintergrund

Im Allgemeinen gibt es zwei Arten der Bindung von Blockcopolymeren mit einer Wand: zum einen können sie (chemisch) fest an der Oberfläche verankert, zum anderen (physikalisch) an der Wand adsorbiert sein. Während die Polymere im ersten Fall stets mit einer Kopfgruppe an einer Stelle der Wand fixiert sind, können sie im zweiten Fall auf der Oberfläche diffundieren, wobei auch die Zahl der adsorbierten Monomere variieren kann. Für starke Adsorption unterscheidet sich die Physik der beiden Möglichkeiten nur geringfügig, so dass wir unsere Simulationen der adsorbierten Blockcopolymere gut mit Arbeiten zu fest verankerten Polymeren vergleichen können.

Eine weitere Unterteilung von Polymersystemen an Oberflächen geschieht mit Hilfe der so genannten Oberflächenbelegungsichte σ_w , welche als Zahl der adsorbierten bzw. aufgepfropften Ketten pro Wandfläche definiert ist. Liegt diese unterhalb der kritischen Belegungsichte von $\sigma_w^* = 1/(\pi R_g^2)$, wobei R_g der mittlere Gyrationradius einer ungestörten Kette im Volumen ist, so wechselwirken die einzelnen Polymere nicht miteinander und bilden pilzartige Strukturen (Abb. 5.2 links). Für $\sigma_w < \sigma_w^*$ spricht man deshalb auch vom „mushroom“-Bereich. Oberhalb der kritischen Belegungsichte ($\sigma_w > \sigma_w^*$) dagegen wechselwirken die einzelnen

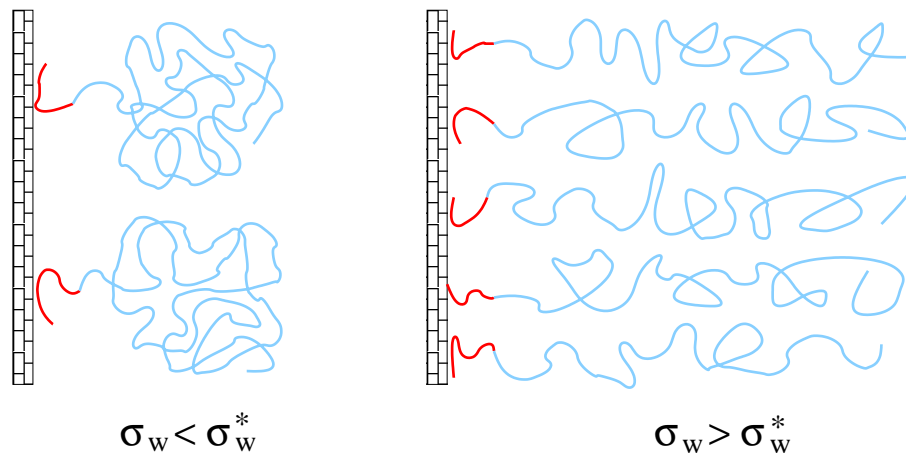


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung von adsorbierten Diblockcopolymeren im „mushroom“- sowie im „brush“-Regime. Während die einzelnen Polymere bei einer Oberflächenbelegungsdichte $\sigma_w < \sigma_w^* = 1/(\pi R_g^2)$ (R_g : Gyrationradius einer ungestörten Kette) nicht miteinander wechselwirken und sich frei anordnen können, was zu „Pilzen“ führt, sind sie für $\sigma_w > \sigma_w^*$ gezwungen, sich zu strecken und bilden „Polymerbürsten“.

Ketten miteinander und haben so wenig Platz, dass sie gezwungen sind, sich zu strecken: es entstehen so genannte Polymerbürsten („brushes“, Abb. 5.2 rechts). Die für den jeweiligen Polymerisationsgrad kritischen Oberflächenbelegungsdichten sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

N	16	32	64	128	256	512
σ_w^*	$7.191 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3.46 \cdot 10^{-3}$	$3.073 \cdot 10^{-2}$ $\pm 6.4 \cdot 10^{-4}$	$1.358 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2.1 \cdot 10^{-4}$	$6.087 \cdot 10^{-3}$ $\pm 6.5 \cdot 10^{-5}$	$2.741 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.157 \cdot 10^{-3}$ $\pm 7 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 5.1: Kritische Oberflächenkonzentration $\sigma_w^* = 1/(\pi R_g^2)$ (in Einheiten von σ^{-2}) für verschiedene Polymerisationsgrade N .

Im „mushroom“-Bereich sind die einzelnen Ketten ungestört und wechselwirken nicht mit den anderen Polymeren, was im Wesentlichen einem Einzelkettenproblem entspricht. Da die Blockcopolymere außerdem nur mit dem (viel kürzeren) A-Block an der Oberfläche adsorbiert sind, verhält sich der größte Teil der Kette wie im Volumen und zwar um so besser, je länger der B-Block ist. Insbesondere heißt das für die Mittelwerte der Komponenten $R_{g,x}$,

$R_{g,y}$ und $R_{g,z}$ des Gyrationradius, dass sie in derselben Weise vom Polymerisationsgrad N abhängen wie der mittlere Gesamtgyrationradius R_g :

$$R_{g,x} \propto R_g \propto N^\nu, \quad R_{g,y} \propto R_g \propto N^\nu, \quad R_{g,z} \propto R_g \propto N^\nu. \quad (5.1)$$

An der Stelle $z = R_g$ belegt das Polymer in der x, y -Ebene eine Fläche von ungefähr πR_g^2 bei einer Monomerdichte von etwa $N/(\pi R_g^3)$. Unter Berücksichtigung der Oberflächenbelegungs-
dichte σ_w erhält man für die Monomerdichte an dieser Stelle demnach

$$\phi(R_g) \approx \frac{N}{R_g^3} \sigma_w R_g^2 = \sigma_w \frac{N}{R_g} \propto N^{1-\nu}. \quad (5.2)$$

In der Nähe der Wand, das heißt für $z \ll R_g$, sollte die Monomerdichte unabhängig von der Kettenlänge sein, da dieses Ende nicht „weiß“, wie lang die Kette ist, und deshalb für alle N das gleiche Verhalten erwartet wird. Außerdem muss die Monomerdichte für $z \rightarrow 0$ gegen null gehen, da die Wand undurchdringlich ist. Wegen der Abstoßung von der Wand und Gleichung (5.2) erfordert dies für $z < R_g$ ein Anwachsen von $\phi(z)$ mit einem Potenzgesetz, denn nur der Ansatz

$$\phi(z) = \phi(R_g) \left(\frac{z}{R_g} \right)^\zeta \quad \text{für } z < z_{\max} \quad (5.3)$$

mit $\zeta = (1 - \nu)/\nu$ ($\nu = 0.588$ im dreidimensionalen Raum) ist von N unabhängig. Für $z \gg R_g$ muss das Dichteprofil ebenfalls gegen null gehen, da die Kettenlänge endlich und das Polymer mit einem Ende an der Wand festgehalten wird. In Anlehnung an die Verteilung des End-zu-End-Abstandes kann man hier einen exponentiellen Abfall annehmen [73], so dass für das Monomerdichteprofil

$$\phi(z) = C_1 \frac{\sigma_w N}{R_g} \left(\frac{z}{R_g} \right)^\zeta \exp \left[-C_2 \left(\frac{z}{R_g} \right)^{\delta_s} \right] \quad (5.4)$$

folgt, wobei für den Exponenten δ_s analytisch $\delta_s = 1/(1 - \nu)$ [70, 74] erwartet wird, in Simulationen [75] und Experimenten [76] aber $\delta_s = 2$ gefunden wurde. Das Maximum dieser Funktion liegt in jedem Fall bei $z_{\max} \propto R_g$.

Die ersten theoretischen Überlegungen zu Polymerbürsten und deren Eigenschaften machten S. Alexander [77] und P.G. de Gennes [73, 78]. Mit Hilfe von Skalenargumenten sagten sie vorher, dass die Polymere relativ zur Konformation im Volumen stark gestreckt sind, wobei die Kettenenden alle als gleich weit von der adsorbierenden Wand entfernt angenommen wurden. Dies ergibt zwar die richtige Skalierung der Bürstenhöhe mit der Kettenlänge ($h \propto N$),

jedoch ein gleichmäßiges und stufenförmiges Monomerdichteprofil, welches weder in Experimenten noch in Computersimulationen gefunden wurde.

A. Semenov [72] hat deshalb einen Ansatz über die selbstkonsistente Feldtheorie (SCFT, „self consistent field theory“) eingeführt, der es ermöglicht, eine explizite Verteilung der Monomere zu berechnen. Er fand, dass das Monomerdichteprofil mit zunehmendem Abstand von der Wand monoton abfällt. Y. Zhulina, V.A. Pryamitsyn und O.V. Borisov [79], S.T. Milner, T.A. Witten und M.E. Cates [80, 81] sowie S.T. Milner, Z.-G. Wang und M.E. Cates [82] haben später für den halbverdünnten Bereich im Limes starker Streckung (SSL¹), was einer hohen Oberflächenbelegungsichte entspricht, gezeigt, dass das Monomerdichteprofil in der „mean field“-Approximation parabelförmig abfällt. Konkret fanden Milner, Witten und Cates [80] für eine Bürste im guten Lösungsmittel für das Monomerdichteprofil als Funktion vom Abstand von der Wand z

$$\phi_{\text{mwc}}(z) = \frac{\pi^2 h^2}{8\nu N^2} \left(1 - \frac{z^2}{h^2}\right) \quad (5.5)$$

mit der Stärke der Volumenausschlusswechselwirkung ν sowie der Höhe der Polymerbürste

$$h = \left(\frac{12}{\pi^2}\right)^{1/3} \left(\sigma_w \nu \frac{b^2}{3}\right)^{1/3} N. \quad (5.6)$$

Dabei ist b die statistische Segmentlänge einer Kette ohne Volumenausschluss, wobei in [80] $b^2/3 = 1$ gesetzt wurde.

Um den Übergang vom „mushroom“ zur Polymerbürste zu beschreiben, ist es günstig, eine Variable δ gemäß R.R. Netz und M. Schick [83, 84] sowie J.L. Goveas, S.T. Milner und W.B. Russel [85] einzuführen. Diese Variable ist dann im Rahmen der SCFT der einzige relevante Parameter, wenn alle Längen in Einheiten des End-zu-End-Abstandes R_e gemessen werden. Insbesondere ist die Höhe der Polymere über der Oberfläche eine Funktion, die nur von δ abhängt:

$$\frac{h}{R_e} = f(\delta). \quad (5.7)$$

Während δ im WSL („weak stretching limit“, „mushroom“-Bereich) gegen unendlich geht, so dass $f(\delta)$ konstant und damit $h \propto R_e$ wird, ergibt sich im SSL („strong stretching limit“) in

¹Im „strong stretching limit“ (SSL) wird die Annahme gemacht, dass die Kettenkonformationen nicht fluktuieren, sondern nur die wahrscheinlichste Konformation angenommen wird.

der guten Lösung für die Bürstenhöhe

$$\frac{h}{R_e} = \left(\frac{6}{\pi^2}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{2}{3\delta}} \quad (5.8)$$

mit

$$\delta = \left[\frac{3}{2} \left(\frac{\nu N^2}{R_e^3} \right)^2 (\sigma_w R_e^2)^2 \right]^{-1/3}. \quad (5.9)$$

Durch Einsetzen von δ in Gleichung (5.8) erhält man für die Bürstenhöhe im SSL

$$h = \left(\frac{12}{\pi^2}\right)^{1/3} \left(\sigma_w \nu \frac{R_e^2}{3N}\right)^{1/3} N. \quad (5.10)$$

Diese unterscheidet sich von der von Milner, Witten und Cates vorhergesagten Höhe (5.6) nicht, da für eine Kette ohne Volumenausschluss $R_e = bN^{1/2}$ ist. Netz und Schick sagten sogar, dass sich die SSL-Annahme zur SCFT verhält wie die klassische Mechanik zur Quantenmechanik [83], denn auch dort werden nur Pfade (welche hier den Kettenkonformationen entsprechen) verwendet, die die Wirkung stationär machen. Diese Analogie ist jedoch nicht ganz perfekt, da man keine systematische Entwicklung als Analogon zur WKB-Näherung² machen kann [85], so dass $\delta \hat{=} \hbar$. Trotzdem stimmt der Vergleich zwischen SCFT und Quantenmechanik für den Limes $\delta \rightarrow 0$, so dass für das Dichteprofil

$$\phi_{\text{mwc}}(z) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \phi_{\text{scf}}(z) \quad (5.11)$$

gesetzt werden kann. Während in der SSL-Approximation von Milner, Witten und Cates [80] $\phi_{\text{mwc}}(z)$ explizit durch Gleichung (5.5) gegeben ist, kann $\phi_{\text{scf}}(z)$ für beliebiges δ nur durch Lösen der SCFT-Gleichungen bestimmt werden. Um die beiden Profile zu vergleichen, ist es sinnvoll, sie durch entsprechende Skalierung in einer Abbildung darzustellen. Dazu wird der Abstand von der Wand z mit $\delta^{1/2}/R_e$ skaliert und gegen $\rho(z) = \frac{\phi(z)R_e}{N\sigma_w} \sqrt{\frac{2}{3\delta}}$ aufgetragen. Konkretes Einsetzen von $\phi_{\text{mwc}}(z)$ und $h = \alpha \sqrt{\frac{2}{3\delta}} R_e$ mit $\alpha = \left(\frac{6}{\pi^2}\right)^{1/3} \approx 0.847$ liefert für den

²Von G. Wentzel, H.A. Kramers und L.N. Brillouin entwickelte Methode zur Beschreibung des quasi-klassischen Grenzfalls (nähere Erläuterungen siehe zum Beispiel in [86]).

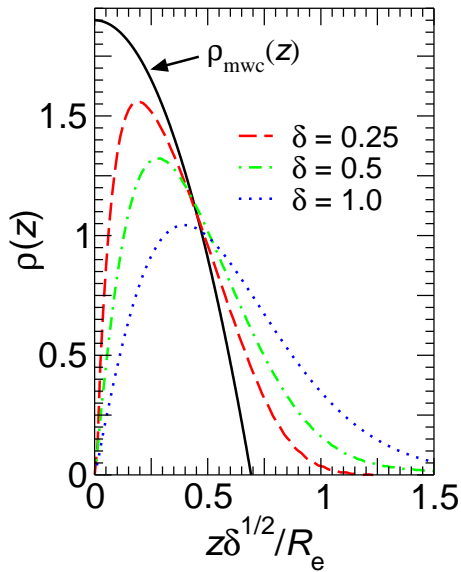


Abbildung 5.3: Vergleich der Dichteprofile nach theoretischen Vorhersagen der SSL-Approximation [80] sowie der SCFT (ohne weitere Näherungen, [83, 85]). Dabei bezeichnet z den Abstand zur Wand, R_e den mittleren End-zu-End-Abstand im Volumen und $\rho(z) = \frac{\phi(z)R_e}{N\sigma_w} \sqrt{\frac{2}{3\delta}}$ das entsprechend skalierte Dichteprofil, wobei in ρ_{mwc} für die statistische Segmentlänge $b = 1.8$ nach [40] eingesetzt wurde.

Fall der SSL-Approximation

$$\begin{aligned}
 \rho_{mwc}(z) &= \frac{\phi_{mwc}(z)R_e}{N\sigma_w} \sqrt{\frac{2}{3\delta}} \\
 &= \frac{\pi^2 h^2 R_e}{8\nu N^3 \sigma_w} \sqrt{\frac{2}{3\delta}} \left[1 - \frac{z^2}{h^2} \right] \\
 &= \frac{\pi^2 h^3}{8\alpha \nu N^3 \sigma_w} \left[1 - \frac{3z^2 \delta}{2\alpha^2 R_e^2} \right] \\
 &\stackrel{(5.6)}{=} \frac{b^2}{2\alpha} \left[1 - \frac{3z^2 \delta}{2\alpha^2 R_e^2} \right].
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

In Abbildung 5.3 ist das $\rho_{mwc}(z)$ nach Gleichung (5.12) mit $b = 1.8$ (nach [40]) sowie die numerischen Lösungen der SCFT-Gleichungen für verschiedene δ gezeigt. Daraus geht hervor, dass sich die Profile der δ -Beschreibung um so mehr an die SSL-Approximation von Milner, Witten und Cates annähern, je kleiner δ wird. Zum Vergleich von experimentellen oder Simulationsdaten wird dann auch immer wieder auf diesen Grenzfall, das heißt die SSL-Approximation von Milner, Witten und Cates zurückgegriffen, da es schwer möglich ist, das entsprechende δ zum Skalieren der erzeugten Daten zu bestimmen.

Die theoretischen Vorhersagen im Bezug auf die Bürstehöhe wurden bereits durch Experimente und Computersimulationen bestätigt. Experimentell verifizierten zum Beispiel P. Auroy, L. Auvray und P. Léger [87] mit Hilfe von „small angle neutron scattering“ das Skalenverhalten der Höhe eines Polymerfilms sowohl für die gute Lösung mit $h \propto N\sigma_w^{1/3}$ als auch

für die schlechte Lösung mit $h \propto N\sigma_w$. Die wesentlichen Ergebnisse der selbstkonsistenten Feldtheorie in der guten Lösung wurden mit Monte Carlo-Simulationen zum Beispiel durch P. Lai und K. Binder [88] oder P. Lai und Y. Zhulina [89], mit Molekulardynamik-Simulationen durch G.S. Grest und M. Murat [90] bestätigt.

5.2 Simulationseinstellungen

Im Abschnitt 2.1 haben wir die Wechselwirkungspotentiale (2.1), (2.2) und (2.3) ganz allgemein für Blockcopolymer definiert. Dies bietet viele Möglichkeiten, die Monomere der beiden Blöcke eines Polymers zu unterscheiden (Abb. 5.4).

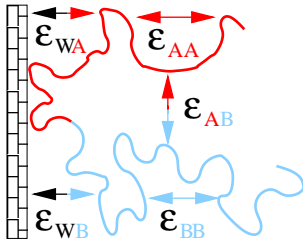


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der einzelnen Wechselwirkungsstärken eines Diblockcopolymers. Prinzipiell ist es möglich, alle diese Wechselwirkungsparameter verschieden zu wählen.

In den Simulationen der Blockcopolymer haben wir uns darauf beschränkt, dass die Monomersorte zwar Einfluss auf die Wandwechselwirkung hat, Volumenausschlusswechselwirkung und Konnektivität dagegen für A- und B-Monomere gleich bleiben. Insbesondere haben wir $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = \epsilon_{AB} = \epsilon = \sigma = 1$ gesetzt (vgl. S. 8ff), so dass wir das Lennard-Jones-Potential

$$U_{LJ}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \begin{cases} 4 \left[\left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)^{12} - \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)^6 \right] + \frac{127}{4096} & \text{für } |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \leq 2 \cdot \sqrt[9]{2} \\ 0 & \text{für } |\vec{r}_i - \vec{r}_j| > 2 \cdot \sqrt[9]{2} \end{cases} \quad (5.13)$$

für alle miteinander wechselwirkenden Monomere sowie das FENE-Potential

$$U_F(\vec{r}_i) = \begin{cases} -33.75 \ln \left[1 - \frac{(\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i)^2}{2.25} \right] & \text{für } |\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i| \leq 1.5 \\ \infty & \text{für } |\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i| > 1.5 \end{cases} \quad (5.14)$$

für benachbarte Monomere einer Kette erhalten, jeweils unabhängig von der Monomersorte. Um die Wandwechselwirkung für die beiden Monomersorten zu unterscheiden, halten wir

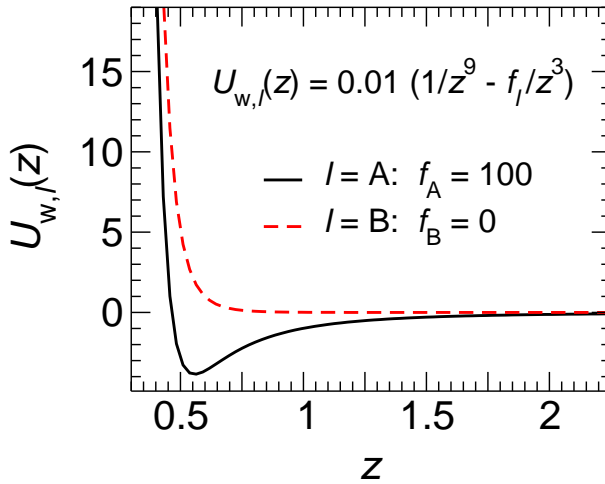


Abbildung 5.5: Vergleich eines attraktiven ($U_{w,A}(z)$) und eines rein repulsiven ($U_{w,B}(z)$) Wandpotentials. Durch diese Wahl der Parameter fällt bei $U_{w,B}(z)$ nicht nur der attraktive Anteil weg, sondern auch der repulsive Anteil des Potentials verändert sich.

die Stärke des Wandwechselwirkungsparameters für die verschiedenen Monomersorten fest ($\epsilon_w = \epsilon_{wA} = \epsilon_{wB}$) und variieren den attraktiven Anteil des Potentials. Dadurch ergibt sich für $l = A, B$ die Wechselwirkung des i -ten l -Monomers mit der Wand zu

$$U_{w,l}(z_i) = \epsilon_w \left[\left(\frac{1}{z_i} \right)^9 - f_l \left(\frac{1}{z_i} \right)^3 + \left(\frac{1}{D - z_i} \right)^9 \right], \quad (5.15)$$

wobei wir $f_A = 100$ und $f_B = 0$ setzen (Abb. 5.5). So modellieren wir eine Wand, die attraktiv auf den A-Block ($N_A = 2$) und rein repulsiv auf den B-Block ($N_B = N - 2$) wirkt. Bei Einstellung einer hohen Wandwechselwirkung ϵ_w möchten wir dadurch in der verdünnten Lösung die Ausbildung von Pilzen („mushrooms“), bei höherer Monomer- und damit Oberflächenbelegungsichte σ_w die von Polymerbürsten („brushes“) erreichen. Die Einordnung hängt dabei von der Oberflächenbelegungsichte σ_w , also der Anzahl der an der Wand adsorbierten bzw. aufgepfropften Ketten, ab. Die natürlichste Methode, diese Systeme aufzusetzen, beruht darauf, dass die Anzahl der Ketten im System und insbesondere an der Oberfläche rein über das chemische Potential μ und die Wandwechselwirkungsstärke ϵ_w geregelt wird.

In unseren Simulationen wurde das chemische Potential so eingestellt, dass sich das System im Volumen für den jeweiligen Polymerisationsgrad zwar im verdünnten, aber in der Nähe des Übergangs zum halbverdünnten Bereich befindet (siehe Abb. 4.2). Je größer dann die Wandwechselwirkung ist, um so mehr Ketten lagern sich an der Wand an wie Abbildung 5.6 zeigt. Dort ist zum einen abzulesen, dass σ_w mit ϵ_w ansteigt, zum anderen, dass für kleinere Polymerisationsgrade deutlich höhere Oberflächenbelegungsichten erreicht werden können, da die kritische Oberflächenbelegungsichte σ_w^* (siehe Tabelle 5.1) mit steigendem

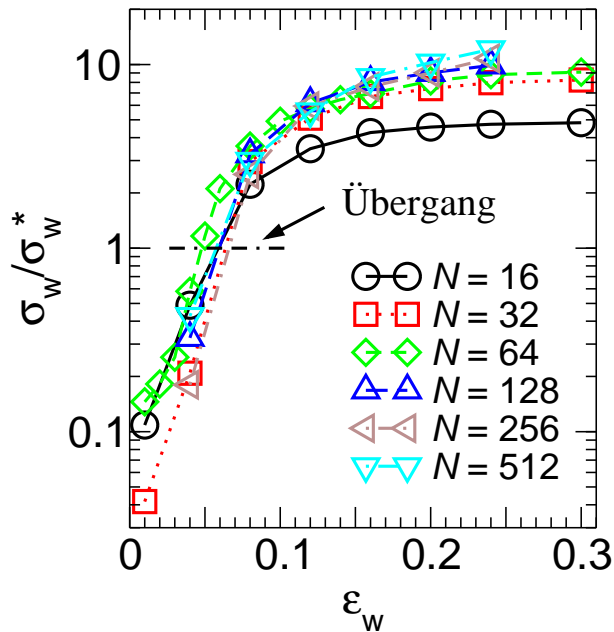


Abbildung 5.6: Oberflächenbelegungsdichte σ_w (skaliert mit der jeweils kritischen O. σ_w^*) als Funktion der Wandwechselwirkung ϵ_w für verschiedene Polymerisationsgrade. Der nach Definition bei $\sigma_w/\sigma_w^* = 1$ stattfindende Übergang vom „mushroom“- zum „brush“-Regime liegt für alle Polymerisationsgrade im gleichen Bereich (siehe Tab. 5.2).

Polymerisationsgrad sinkt, in Abbildung 5.6 aber alle Quotienten σ_w^*/σ_w zusammenfallen (mit Ausnahme der Daten für $N = 16$). Außerdem legen die Kurven nahe, dass es ab einer bestimmten Wandwechselwirkung kaum mehr möglich ist, noch Ketten an der Wand zu adsorbieren, da die Dichte an der Oberfläche dann zu hoch werden würde. Bei $\sigma_w^*/\sigma_w = 1$ findet der Übergang vom „mushroom“- zum „brush“-Regime für die jeweilige Kettenlänge statt. Die dazugehörigen Wandwechselwirkungen ϵ_w^* sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

Mit dem so gefundenen Zusammenhang ist gewährleistet, dass wir sowohl im „mushroom“- als auch im „brush“-Regime simuliert haben. Damit sichergestellt ist, dass die Ergebnisse für die jeweiligen Einstellungen wirklich im thermodynamischen Gleichgewicht aufgenommen werden, muss das System für jede Parameteränderung neu äquilibriert werden.

N	16	32	64	128	256	512
ϵ_w^*	0.0589 ± 0.0011	0.0637 ± 0.0004	0.0479 ± 0.0003	0.0595 ± 0.00015	0.0659 ± 0.0001	0.0575 ± 0.0001

Tabelle 5.2: Wandwechselwirkungsstärken ϵ_w^* , bei denen der Übergang vom „mushroom“- zum „brush“-Regime stattfindet.

5.3 Äquilibrierung des Systems

Um den Gleichgewichtszustand eines Systems zu erreichen, wird zunächst mit großkanonischen „Configurational Bias Monte Carlo“-Simulationen (GCCBMC, siehe Abschnitt 2.2.4), unterstützt durch lokale - und Reptationsbewegungen (siehe Abschnitte 2.2.1 und 2.2.2) die Anzahl der Ketten im System und insbesondere die Anzahl der an der Wand adsorbierten Polymere für die jeweiligen Einstellungen bestimmt. Startet man dabei mit einer leeren Simulationsbox, so ist die Zahl der Polymere im Volumen, also in dem Bereich, in dem keine Wechselwirkung der Monomere mit der Wand stattfindet, relativ schnell erreicht, während es sehr lange dauert, bis die Zahl der adsorbierten Polymere äquilibriert ist. Wesentlich schneller geht es im umgekehrten Fall, wenn nämlich beim Äquilibrieren hauptsächlich Ketten aus dem System herausgenommen werden, also bei einer höheren Oberflächenbelegungsdichte als der im Gleichgewicht gestartet wird. Um diese Ausgangsposition zu erhalten, wäre nun eine Möglichkeit, Polymere willkürlich, zum Beispiel als senkrecht zur Wand stehende Stäbe, aufzusetzen und dann mit Hilfe von lokalen Bewegungen äquilibrieren zu lassen. Dieses Verfahren dauert aber auch sehr lange und hat den Nachteil, dass die Simulationsbox in z -Richtung sehr groß gewählt werden muss, insbesondere viel größer als bei der eigentlichen Simulation erforderlich. Deshalb nutzen wir zum einen die Tatsache aus, dass die erwartete Oberflächenbelegungsdichte mit ε_w steigt (Abb. 5.6), zum anderen etwa 70% der zu adsorbierenden Polymere verhältnismäßig schnell adsorbieren, und setzen das System zunächst bei einer sehr hohen Wandwechselwirkung auf. Nachdem wesentlich mehr Polymere adsorbiert sind, als wir es für das niedrigere ε_w erwarten, nehmen wir diese Konfiguration als Ausgang für die Äquilibrierung mit der eigentlichen Wandwechselwirkung. Der Vergleich zwischen der Äquilibrierung aus einer so erzeugten Startkonfiguration und der aus einer leeren Simulationsbox ist in Abbildung 5.7 gezeigt.

Ist die Zahl der adsorbierten Monomere im Gleichgewicht, so simulieren wir statt mit großkanonischem CBMC, mit kanonischem CBMC (siehe Abschnitt 2.2.3) weiter, das heißt die Zahl der Polymere im System bleibt nun konstant. Zusätzlich werden auch weiterhin lokale und Reptationsbewegungen durchgeführt. Als Kontrolle, ob das System sich im Gleichgewicht befindet, können hier nun zum Beispiel die zur Wand senkrechte Komponente des Gyrationradius oder des End-zu-End-Abstandes dienen.

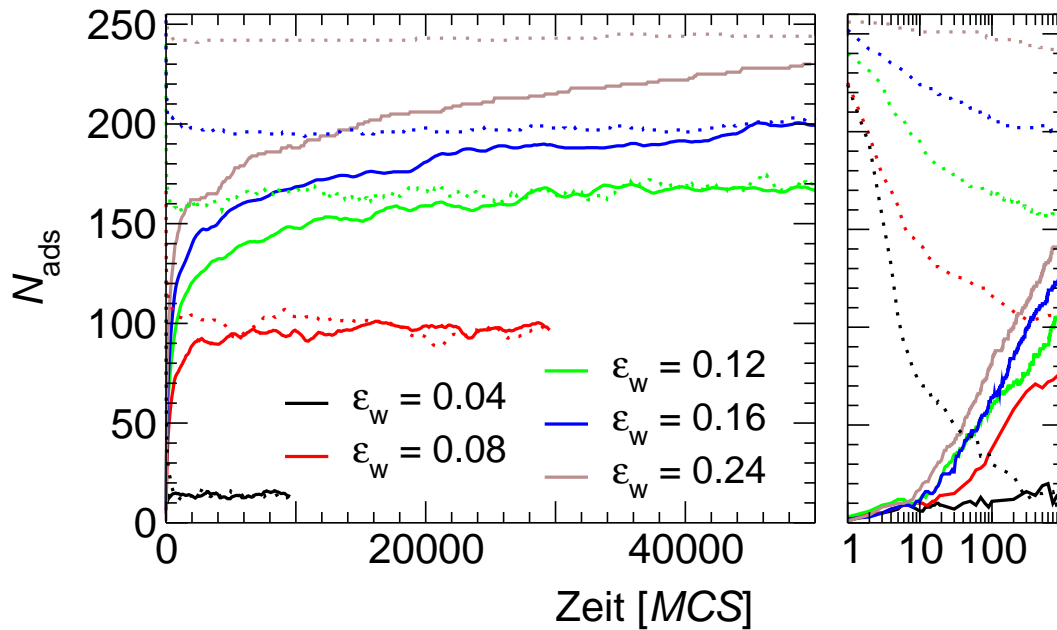


Abbildung 5.7: Vergleich der Äquilibration eines Systems mit Ketten vom Polymerisationsgrad $N = 64$ bei verschiedenen Startkonfigurationen. Dabei bezeichnet N_{ads} die Anzahl der an der Wand der Fläche $45^2 \sigma^2$ adsorbierten Polymere und MCS die Anzahl der Monte Carlo-Schritte (links linear, rechts die ersten 1000 MCS logarithmisch aufgetragen), wobei ein MCS die Möglichkeit zu NN_p lokalen, N_p Reptations- sowie 100 großkanonischen CBMC-Schritten (N : Polymerisationsgrad, N_p : Anzahl der Polymere im System) gibt. Während für die durchgezogenen Linien von einer leeren Simulationsbox aus gestartet wurde, hatten die gepunkteten Linien als Ausgangswert $N_{\text{ads}} = 255$. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Gleichgewichtswert für die Oberflächenbelegung vor allem für die höheren Wandwechselwirkungsstärken sehr viel schneller erreicht wird, wenn beim Äquilibrieren im Wesentlichen Polymere herausgenommen werden. Für $\epsilon_w = 0.24$ wird das Gleichgewicht im Fall einer leeren Simulationsbox als Startkonfiguration noch nicht einmal erreicht.

5.4 Bestimmung von modellabhängigen Größen

Zum Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen aus Abschnitt 5.1 werden neben bereits bekannten Größen wie der Thetatemperatur oder der Komponenten der Gyrationradien bzw. End-zu-End-Abstände im Volumen modellspezifische Größen benötigt, welche in diesem Abschnitt bestimmt werden sollen.

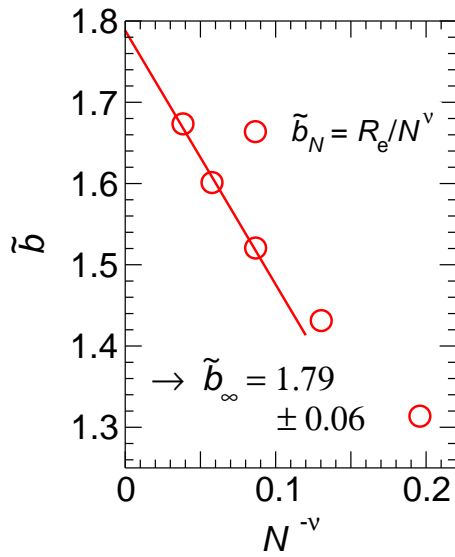


Abbildung 5.8: Statistische Segmentlänge \tilde{b} für unser System in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad N . Dabei ist R_e der mittlere End-zu-End-Abstand im Volumen in der guten Lösung ($T = 4$) und $\nu = 0.588$. Da die beiden Datenpunkte für $N = 16$ und $N = 32$ deutlich von der Gerade abweichen, wurden diese für die Extrapolation nach unendlich langen Ketten nur zur Bestimmung der Größe des Fehlers berücksichtigt und es ergibt sich eine statistische Segmentlänge von $\tilde{b} = 1.79 \pm 0.06$ für unser System.

Die statistische Segmentlänge b ist für eine Kette ohne Volumenausschluss definiert. Deshalb können wir zur Bestimmung von b für unser System auf Simulationen am Thetapunkt zurückgreifen, weil die Ketten dort auf großen Längenskalen gaußsch sind und somit keinen Volumenausschluss haben. Die Extrapolation der Daten am Thetapunkt von L. Gonzales-MacDowell, M. Müller, C. Vegas sowie K. Binder [40] liefert $b = 1.8 \pm 0.2$. Durch das Einführen eines Volumenausschlusses - wie es bei unseren Simulationen im guten Lösungsmittel der Fall ist - weitet sich die Kette aus und es gilt $R_e = \tilde{b}N^\nu$ mit $\nu = 0.588$. In Abbildung 5.8 ist das in unseren Simulationen gefundene \tilde{b} für verschiedene Polymerisationsgrade aufgetragen. Die Extrapolation nach unendlich langen Ketten (wobei nur die Daten für die drei längsten Ketten berücksichtigt wurden) liefert für unser System $\tilde{b} = 1.79 \pm 0.06$. Über beide Definitionen (b und \tilde{b}) ergibt sich ein sehr ähnlicher Wert für die statistische Segmentlänge. Dies ist besonders wichtig, da beide im Bezug auf die Wirklichkeit nur eine Näherung darstellen, es aber bei fast gleichem Ergebnis im Wesentlichen egal ist, welche der beiden Definitionen zur Berechnung der statistischen Segmentlänge herangezogen wird.

Der Volumenausschlusswechselwirkungsparameter ν kann als zweiter Virialkoeffizient zwischen Segmenten angesehen werden [52] und wird mit der Standardformel für das reale Gas

$$\nu = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 (1 - \exp[-\beta U_{LJ}(r)]) \quad (5.16)$$

berechnet. Dabei ist zu beachten, dass in Gleichung (5.16) die Wechselwirkung aller Monomere eingeht, ungeachtet dessen, ob sie direkt aneinander gebunden sind oder nicht. Das Polymer

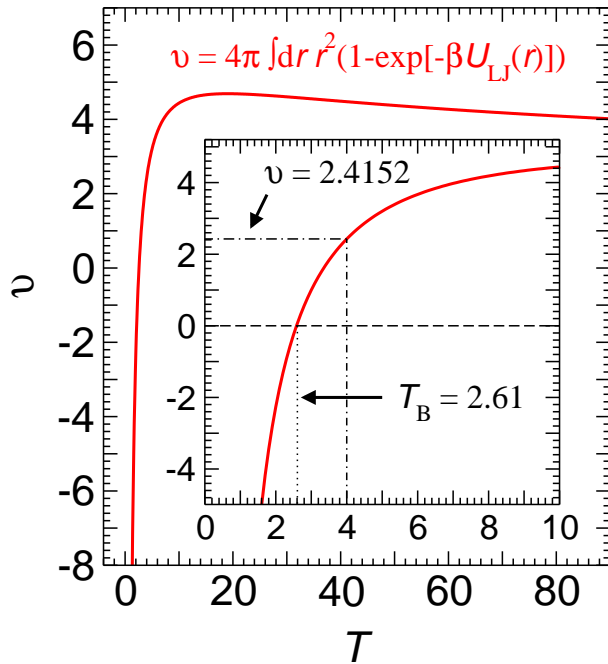


Abbildung 5.9: Volumenausschlusswechselwirkungsparameter v als Funktion der Temperatur T . Dabei ist r der Abstand zwischen zwei Monomeren, $\beta = (k_B T)^{-1}$ und $U_{LJ}(r)$ das in unseren Simulationen verwendete Volumenausschlusspotential (2.2). Für unsere Simulationstemperatur von $T = 4$ ergibt sich $v = 2.4251$ und eine Boyle-Temperatur von $T_B = 2.61$.

wird also wie ein Monomergas behandelt. Eigentlich dürften aber nur diejenigen Monomere berücksichtigt werden, die nicht direkt benachbart entlang der Kette sind. Insgesamt wird also die Wechselwirkung zwischen zu vielen Monomeren mitgezählt, so dass man erwarten kann, dass die repulsive Wechselwirkung in Wirklichkeit effektiv schwächer ist. Das wiederum bedeutet, dass v in unserem System bei einer höheren Temperatur, nämlich der Thetatemperatur, verschwinden muss als dies beim Monomergas der Fall ist. In Anlehnung an reale Gase nennen wir die Temperatur, bei der v aus Gleichung (5.16) null wird, Boyle-Temperatur. Um ein Gefühl für den Volumenausschluss zu bekommen, haben wir unser Wechselwirkungspotential (2.2) eingesetzt und v gegen T aufgetragen (Abb. 5.9). Für die bei unseren Simulationen eingestellte Temperatur ($T = 4$) erhalten wir einen Volumenausschluss von

$$v = 2.4251 \quad (5.17)$$

und eine Boyle-Temperatur von $T_B = 2.61$. Dieser Wert liegt unter der Thetatemperatur für unser System ($\theta = 3.3 \pm 0.2$ [40]), was nach [91] auch zu erwarten ist, da die mittlere Bindungslänge unserer Polymere in der Größenordnung des Monomerdurchmessers liegt.

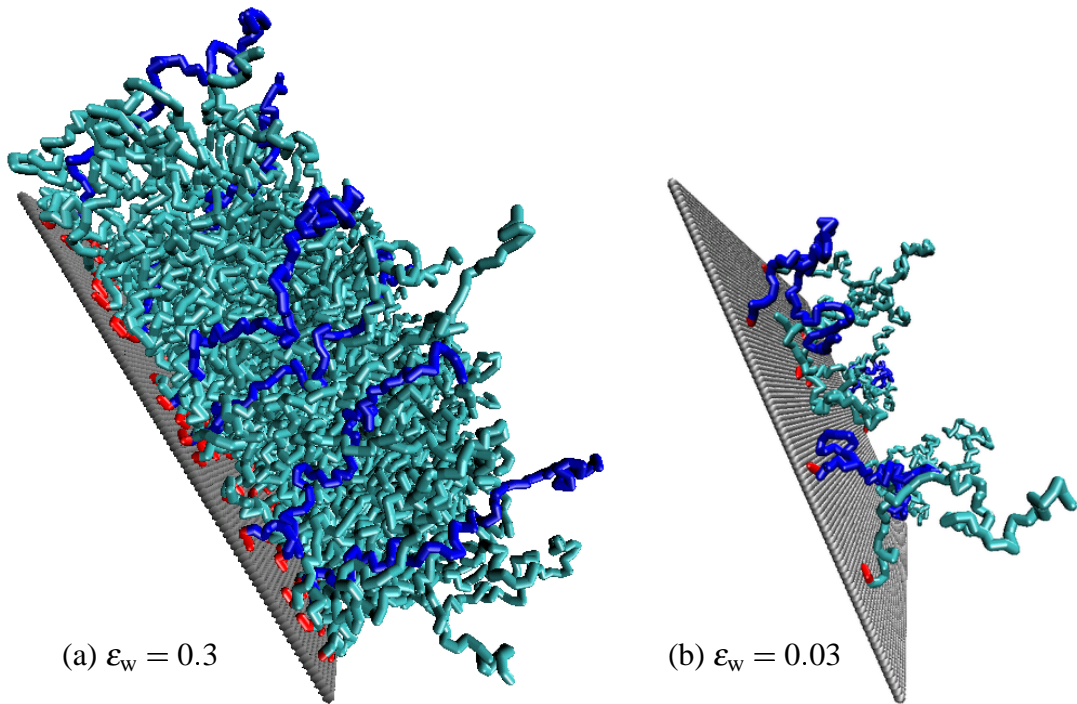


Abbildung 5.10: Schnappschüsse eines Systems von Blockcopolymeren der Länge $N = 64$. Dabei entspricht der Wandwechselwirkung von $\epsilon_w = 0.3$ bzw. $\epsilon_w = 0.03$ eine Oberflächenbelegungsichte von $\sigma_w = 0.1235 \approx 3\sigma_w^*$ bzw. $\sigma_w = 0.0035 \approx 1/10 \sigma_w^*$, das heißt in Abb. (a) befinden wir uns im „brush“- und in Abb. (b) im „mushroom“-Bereich, was auch sehr gut zu erkennen ist (zur besseren Sichtbarkeit sind jeweils einige Polymere dunkel hervorgehoben).

5.5 Simulationsergebnisse

Ähnlich wie bei der Auswertung der Einzelkettenadsorption (Abschnitt 3.3) werden auch hier zunächst einige Schnappschussbilder³ gezeigt, die die jeweilige Situation im System beispielhaft zeigen. Dabei wurde darauf verzichtet, Schnappschussbilder für alle möglichen Parameterkombinationen darzustellen, sondern lediglich für zwei Kettenlängen ($N = 64$ und $N = 256$) je eine Konfiguration im „mushroom“- sowie im „brush“-Bereich ausgewählt. Da die Einteilung der Bereiche mit Hilfe der kritischen Oberflächenbelegungsichte σ_w^* geschieht, welche in unserem Modell von der jeweiligen Wandwechselwirkung ϵ_w^* abhängt, wird je ein

³Die Schnappschussbilder sind mit Hilfe von VMD (Visual Molecular Dynamics), einem Programm zur Darstellung biomolekularer Systeme [61], entstanden.

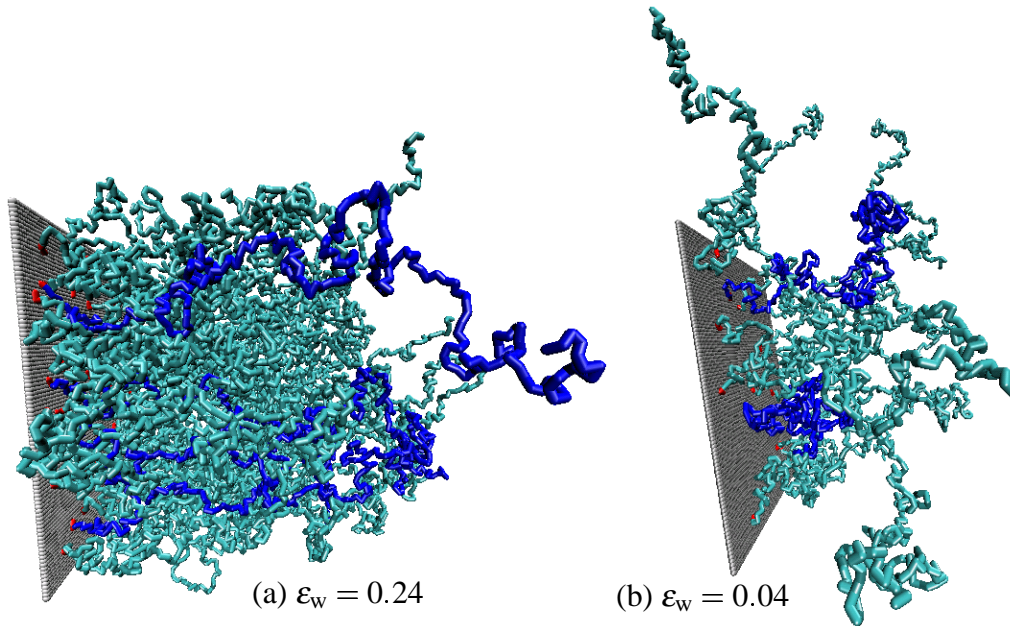


Abbildung 5.11: Schnappschüsse eines Systems von Blockcopolymeren der Länge $N = 256$. Dabei entspricht einer Wandwechselwirkung von (a) $\varepsilon_w = 0.24$ bzw. (b) $\varepsilon_w = 0.04$ eine Oberflächenbelegungsdichte von (a) $\sigma_w = 0.02963 \approx 10\sigma_w^*$ bzw. (b) $\sigma_w = 0.00049 \approx 1/5 \sigma_w^*$. Wie in Abb. 5.10 wird auch hier das erwartete „brush“- bzw. „mushroom“-Verhalten gut wiedergegeben.

System für $\sigma_w > \sigma_w^*$ (bzw. $\varepsilon_w > \varepsilon_w^*$) und eines für $\sigma_w < \sigma_w^*$ (bzw. $\varepsilon_w < \varepsilon_w^*$) zeigt. Konkret sind für $N = 64$ Systeme mit $\varepsilon_w = 0.3$ ($\hat{=} \sigma_w = 0.1235 \approx 3\sigma_w^*$, Abb. 5.10 (a)) sowie $\varepsilon_w = 0.03$ ($\hat{=} \sigma_w = 0.0035 \approx 1/10 \sigma_w^*$, Abb. 5.10 (b)) und für $N = 256$ solche mit $\varepsilon_w = 0.24$ ($\hat{=} \sigma_w = 0.02963 \approx 10\sigma_w^*$, Abb. 5.11 (a)) sowie $\varepsilon_w = 0.04$ ($\hat{=} \sigma_w = 0.00049 \approx 1/5 \sigma_w^*$, Abb. 5.11 (b)) dargestellt. Wie zu erwarten, zeigen die Polymere in den Systemen mit sehr kleiner Oberflächenbelegungsdichte im Wesentlichen ein volumenähnliches Verhalten, während sie sich im dichten System strecken und Bürsten ausbilden. Die Bilder zeigen aber auch, dass die Annahme des SSL, nämlich dass die Kettenkonformationen nicht fluktuieren, nicht erreicht ist bzw. in Simulationen nicht erreicht werden kann. Dies muss später bei der Auswertung und insbesondere beim Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen für Polymerbürsten aus Abschnitt 5.1 berücksichtigt werden. Zunächst werden wir uns jedoch mit den Ergebnissen für den „mushroom“-Bereich beschäftigen.

5.5.1 Ergebnisse für den „mushroom“-Bereich

Voraussetzung dafür, dass die Polymere an der Wand pilzartige Strukturen ausbilden, ist eine Oberflächenbelegungsdichte $\sigma_w < \sigma_w^*$, wobei die kritischen Oberflächenbelegungsdichten σ_w^* vom jeweiligen Polymerisationsgrad abhängen (zusammengestellt in Tabelle 5.1). Um die Ergebnisse verschiedener Kettenlängen miteinander vergleichen zu können, ist es sinnvoll, Konfigurationen mit gleicher relativer Oberflächenbelegungsdichte σ_w/σ_w^* zu betrachten. In Abbildung 5.12 werden deshalb Monomerdichteprofile mit $\sigma_w/\sigma_w^* \approx 0.3$ gezeigt. Während links die unskalierten Profile aufgetragen sind, wurde im rechten Bild mit dem Gyrationradius skaliert, was sich nach Gleichung (5.4) anbietet. Da in den theoretischen Überlegungen stets davon ausgegangen wird, dass eine Kette bei $z = 0$ beginnt, unser erstes Monomer wegen des Wandpotentials aber nicht bei $z = 0$ sitzen kann, müssen unsere Profile nach links verschoben werden, um sie mit der Theorie vergleichen zu können. Dazu werden die Profile gerade so weit nach links verschoben, dass die letzten „Nulleinträge“ nach der Verschiebung bei $z = 0$ liegen. Konkret ergibt sich daraus eine Verschiebung von 0.375σ (für $N = 16, 32, 64$) bzw. $z = 0.425\sigma$ (für $N = 128, 256, 512$). Das ist etwas kleiner als die Lage des Potentialminimums der Monomer-Wand-Wechselwirkung, welche für unser Potential nach Gleichung (A.10) $z_{\min} = 0.557\sigma$ ist, und damit stimmig, da wir im thermodynamischen Gleichgewicht simulieren. Wie erwartet ordnen sich die unskalierten Monomerdichteprofile im linken Bild sehr schön nach N an, das heißt, die Profile werden mit steigendem Polymerisationsgrad flacher und dafür breiter. Nach Verschiebung und Skalierung (z mit R_g bzw. $\phi(z)$ mit $\phi(R_g)$) im rechten Bild fallen die Profile für die einzelnen Kettenlängen auf einer Masterkurve zusammen. Diese stimmt sehr gut mit dem aus Gleichung (5.4) abgeleiteten Fit

$$\frac{\phi(z)}{\phi(R_g)} = C_1 \left(\frac{z}{R_g} \right)^\zeta \exp \left[-C_2 \left(\frac{z}{R_g} \right)^{\delta_s} \right] \quad (5.18)$$

mit $\zeta = 0.7$ und $\delta_s = 2$ sowie den Konstanten C_1 und C_2 als Fitparameter überein.⁴ Die gute Übereinstimmung wurde mit der Wahl dieser Exponenten auch schon in anderen Simulationen [75] und Experimenten [76] ist gefunden. Wählt man allerdings $\delta_s = 1/(1 - \nu)$, wie es analytisch [70, 74] vorhergesagt wird, so lässt sich Gleichung (5.4) auch bei uns nicht mehr

⁴Die Peaks nahe der Wand, die im Wesentlichen auf die beiden stark adsorbierenden A-Monomere zurückzuführen sind und besonders bei den kleinen Kettenlängen ($N = 16, 32$) ins Gewicht fallen, werden beim Anfitzen nicht berücksichtigt, da sie in den theoretischen Überlegungen nicht vorkommen. Werden zusätzlich ζ und δ_s als Fitparameter freigelassen, so ergeben sich sehr ähnliche Werte: $\zeta = 0.72$ und $\delta_s = 1.83$.

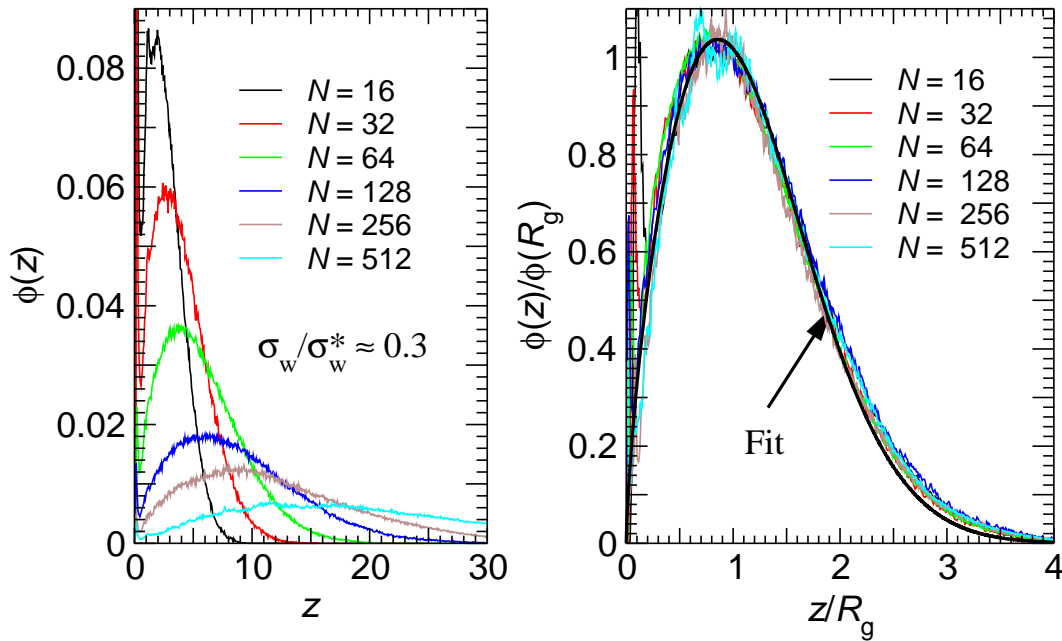


Abbildung 5.12: Monomerdichteprofile im „mushroom“-Bereich. Im linken Bild sind unskalierte Monomerdichteprofile bei einer Oberflächenbelegungsichte von $\sigma_w/\sigma_w^* \approx 0.3$ für die verschiedenen Kettenlängen aufgetragen. Die einzelnen Profile ordnen sich sehr schön nach N , das heißt, je länger die Polymere werden, desto flacher und dafür breiter wird das Monomerdichteprofil. Werden die Profile für die einzelnen Polymerisationsgrade wie im rechten Bild aufeinander skaliert, so ergibt sich eine Masterkurve, die sehr gut mit der Theorie übereinstimmt (Fit: $\phi(z)/\phi(R_g) = C_1(z/R_g)^\zeta \exp[-C_2(z/R_g)^{\delta_s}]$ mit $\zeta = 0.7$ und $\delta_s = 2$ nach Gleichung (5.4), wobei für die Fitparameter $C_1 = 1.63$ und $C_2 = 0.48$ gefunden wird; bei einem freien Fit, bei dem zusätzlich ζ und δ_s als Fitparameter dienen, ergeben sich: $\zeta = 0.72$, $\delta_s = 1.83$, $C_1 = 1.76$ sowie $C_2 = 0.56$). Die Peaks nahe der Wand, die im Wesentlichen von den beiden stark adsorbierenden A-Monomeren herrühren und besonders für kürzere Ketten ($N = 16, 32$) ins Gewicht fallen, werden dabei nicht berücksichtigt.

gut anfiten.

5.5.2 Ergebnisse für den „brush“-Bereich

Eine wichtige Größe, die zum Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen benötigt wird, ist die Bürstehöhe. Deren Definition geschieht zwar immer über das Monomerdichteprofil, wird aber unterschiedlich gehandhabt. Zum Beispiel kann die Bürstehöhe als das z definiert werden, für das das Monomerdichteprofil auf null abgefallen, also $\phi(z = h) = 0$ ist [20]. Damit wird die Höhe jedoch als der Maximalwert definiert, der von einem Polymer als Höhe angenommen wird. Eine Möglichkeit der Definition einer „mittleren“ Höhe ist die über die mittlere Monomerposition $\langle z \rangle_\phi$, wie es zum Beispiel in [32] gemacht wird. Dabei wird vom Monomerdichteprofil (5.5) $[\phi(z) = A(h^2 - z^2)]$ mit $A = \pi^2/8vN^2$ ausgegangen, so dass

$$\langle z \rangle_\phi = \frac{\int_0^h dz z \phi(z)}{\int_0^h dz \phi(z)} = \frac{\frac{1}{4}Ah^4}{\frac{2}{3}Ah^3} = \frac{3}{8}h \quad (5.19)$$

und damit für die Höhe

$$h = \frac{8}{3} \langle z \rangle_\phi \quad (5.20)$$

folgt. Diese Gleichung werden wir im Folgenden als Definition für die aus unseren Simulationen ermittelte Höhe verwenden.

Um einen ersten Eindruck zu gewinnen, inwieweit die Höhe unserer simulierten Bürsten mit der nach Gleichung (5.10) erwarteten Höhe übereinstimmt, sind in Abbildung 5.13 die aus der Simulation berechnete Höhe als Symbole und die nach Gleichung (5.10) errechnete Höhe als Linien für die simulierten Wandwechselwirkungsstärken bzw. Oberflächenbelegungsichten aufgetragen. Die Abbildung zeigt, dass die in der Theorie angenommene starke Streckung (SSL) in unseren Simulationen noch nicht erreicht wurde. Dies gilt insbesondere für die sehr langen Ketten ($N = 256, 512$), obwohl wir bis zum 10fachen Wert der jeweils kritischen Oberflächenbelegungsichte (siehe Tabelle 5.1) simuliert haben. Ein weiteres Maß für die Nähe zum SSL stellen die Schwankungen der Kettenkonformationen dar, da diese dort vernachlässigt werden. Deshalb haben wir uns den zeitlichen Verlauf der Schwankungen der senkrechten Komponente des End-zu-End-Abstandes für Systeme mit der jeweils größten simulierten Oberflächenbelegungsichte⁵ angesehen (Abb. 5.14). Obwohl kein Drift mehr zu sehen ist, sind die relativen Schwankungen für die großen Kettenlängen sehr groß. Das heißt,

⁵Die relativen Oberflächenbelegungsichten nehmen dabei mit steigender Kettenlänge zu: von $\sigma_w/\sigma_w^* = 4.7$ für $N = 16$ bis $\sigma_w/\sigma_w^* = 12.8$ für $N = 512$.

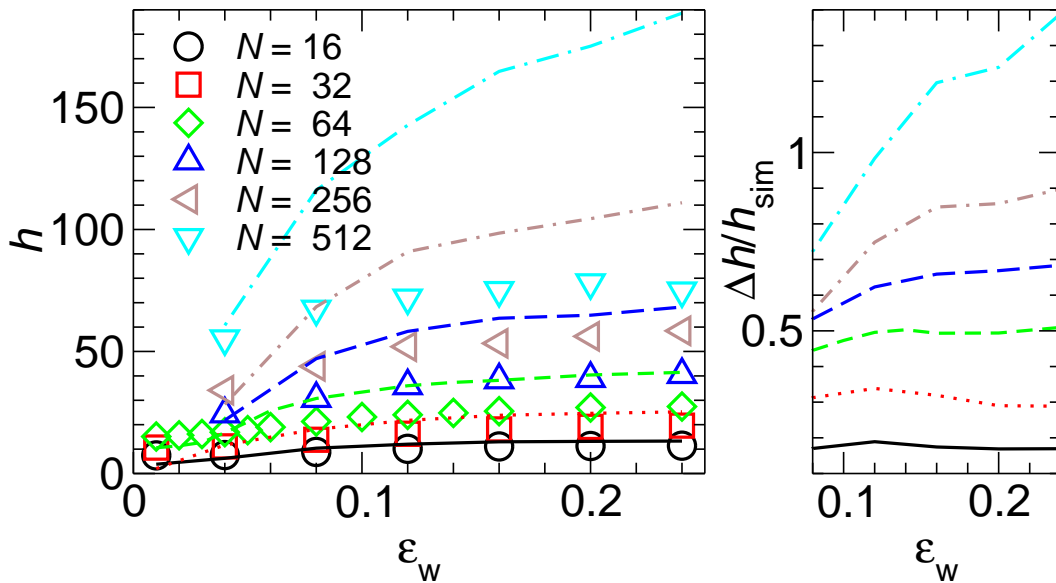


Abbildung 5.13: Vergleich der aus der Simulation nach Gleichung (5.20) ermittelten (Symbole) und der theoretisch nach Gleichung (5.6) vorhergesagten Bürstehöhe (Linien). Vor allem im rechten Bild, in dem der relative Unterschied $\Delta h/h_{sim}$ der simulierten und der berechneten Höhe eingetragen ist, ist deutlich zu erkennen, dass die Theorie die Bürstehöhe überschätzt und zwar um so mehr, je länger die Ketten werden.

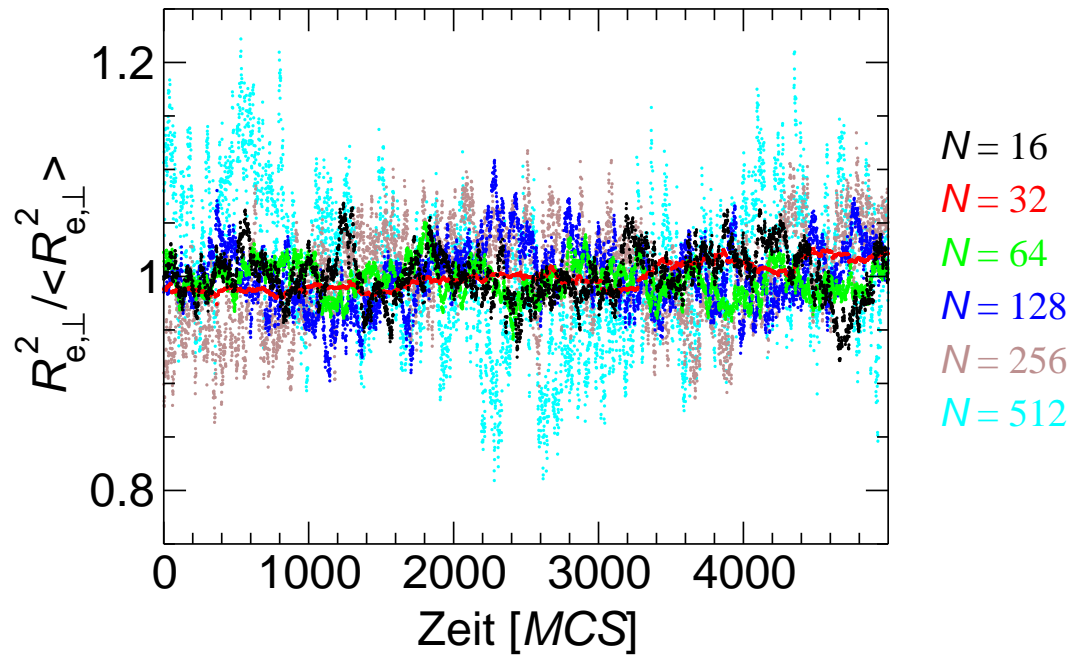


Abbildung 5.14: Schwankungen der senkrechten Komponente des End-zu-End-Abstandes. Es ist deutlich zu erkennen, dass große Schwankungen in den Kettenkonformationen vorliegen, insbesondere für die längeren Ketten.

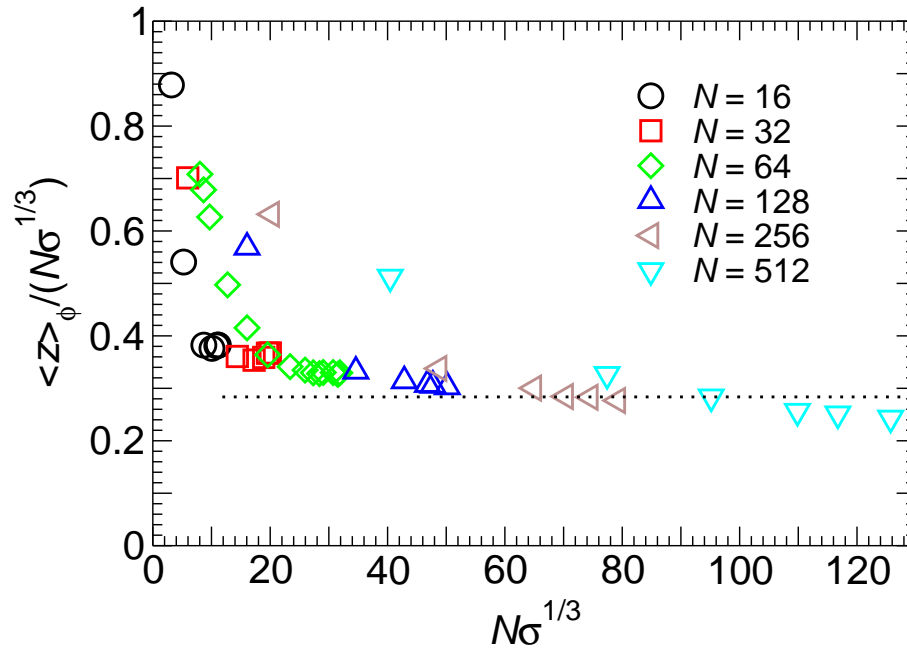


Abbildung 5.15: Verhältnis aus mittlerer Monomerposition $\langle z \rangle_\phi$ und $N\sigma_w^{1/3}$ als Funktion von $N\sigma_w^{1/3}$ nach G.S. Grest [19, 20, 92]. Unsere Ergebnisse stimmen prinzipiell gut mit denen von Grest überein, insbesondere der asymptotische Wert für großes $N\sigma_w^{1/3}$ (gepunktete Linie). Allerdings ist auch deutlich zu erkennen, dass wir uns für große N noch nicht wirklich im SSL befinden, da die Datenpunkte noch eine eher fallende Tendenz haben.

auch das ist ein Indiz dafür, dass der Limes starker Streckung nicht wirklich erreicht wurde. Lediglich die Schwankungen für $N = 32$ und $N = 64$ scheinen im Rahmen zu sein.

Da unsere Höhe im Wesentlichen nichts anderes als die mittlere Monomerposition $\langle z \rangle_\phi$ ist, kann ein weiterer Test, ob wir mit unseren Simulationen den Limes starker Streckung erreicht haben, eine Auftragung nach G.S. Grest [19, 20, 92] sein, in der $\langle z \rangle_\phi / (N\sigma_w^{1/3})$ als Funktion von $N\sigma_w^{1/3}$ gezeigt wird. Mit unseren Daten ist das in Abbildung 5.15 aufgetragen. Unsere Ergebnisse stimmen in dem von uns simulierten Rahmen sehr gut mit denen in [19, 20, 92] überein, insbesondere der asymptotische Wert für großes $N\sigma_w^{1/3}$ (gepunktete Linie). Diese sollte nach Gleichung (5.6) allerdings bei $C = 3/8(4\nu b^2/\pi^2)^{1/3}$ liegen, während sie sowohl in [19, 20, 92] als auch in unserer Abbildung bei $C/2$ liegt. Die Unterschiede unserer Daten zu denen von G.S. Grest liegen darin, dass wir zum einen nicht bis zu so hohen Oberflächenbelegungsichten simuliert haben (und deshalb keinen Anstieg für große $N\sigma_w^{1/3}$

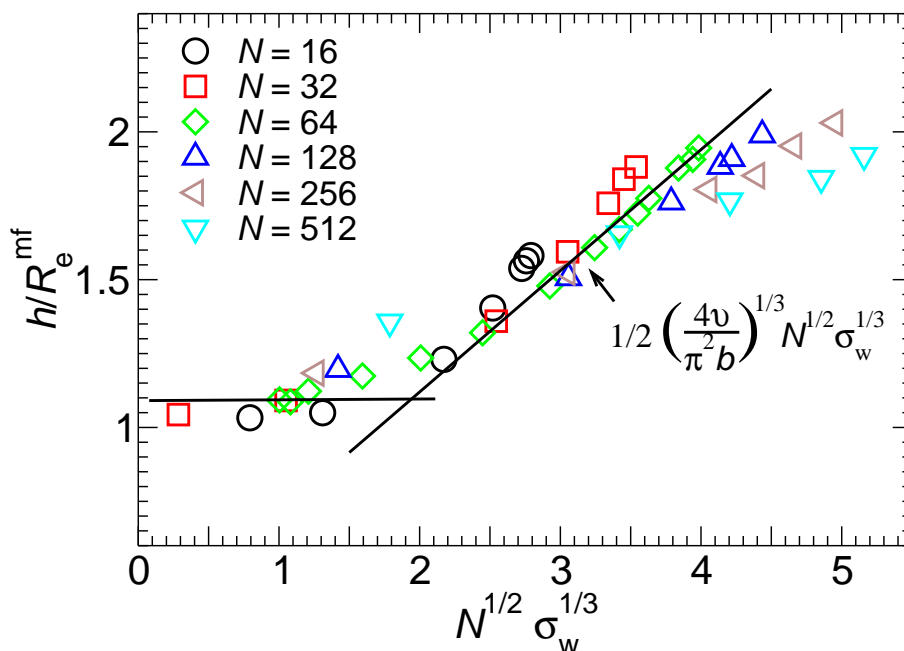


Abbildung 5.16: Mit dem „mean field“-End-zu-End-Abstand $R_e^{\text{mf}} = bN^{1/2}$ skalierte Bürstenhöhe h als Funktion von $N^{1/2}\sigma_w^{1/3}$. Für den „mushroom“-Bereich liegen die Punkte – wie nach Gleichung (5.7) erwartet – alle auf einer Waagrechten, während sie für höhere Oberflächenbelegungsichten davon abknicken. Die theoretisch nach Gleichung (5.8) erwartete Steigung wird jedoch nur von der 64er Kette angenommen. Das liegt daran, dass die langen Ketten noch nicht nahe genug am SSL sind, das heißt, dass die Polymere nicht genug gestreckt sind und zu viele Fluktuationen aufweisen.

sehen), zum anderen, dass wir uns für die längsten Ketten ($N = 256, 512$) noch nicht auf dem asymptotischen Wert, sondern noch im Abfallen bzw. in einer Art Unterschwinger befinden, wie er auch in [19, 20, 92] für die Daten mit $N = 200$ gut zu sehen ist. Das heißt, wir sind für diese Kettenlängen noch nicht wirklich im Limes starker Streckung angelangt.

Diese Vermutung, dass wir für die großen Kettenlängen nicht bei genügend hohen Oberflächenbelegungsichten simuliert haben, um wirkliche „brush“-Eigenschaften im Sinne der Theorie zu sehen, wird auch von Abbildung 5.16 bestätigt. Dort ist die Höhe (skaliert mit dem jeweiligen End-zu-End-Abstand der „mean field“-Approximation $R_e^{\text{mf}} = b\sqrt{N}$) gegen $\sigma_w^{1/3}\sqrt{N}$ aufgetragen. Da $\sigma_w^{1/3}\sqrt{N}$ nach Gleichung (5.9) mit $R_e = b\sqrt{N}$ nichts anderes als $(2/3)^{1/6}(b/v)^{1/3}\delta^{-1/2}$ ist, erwarten wir nach Gleichung (5.7) eine Konstante im „mushroom“-

Bereich und nach Gleichung (5.8) ein Zusammenfallen der Kurven für alle Kettenlängen im „brush“-Bereich auf einer Gerade der Steigung $(4\nu/\pi^2b)^{1/3}$. Während diese Erwartung für den „mushroom“-Bereich bestätigt wird, weichen die Ergebnisse im „brush“-Bereich – gerade für die längsten Ketten – von der Theorie ab. Zwar ist bei allen der gleiche Trend zu sehen, jedoch ist die Steigung – wie auch schon in Abbildung 5.15 die erwartete Konstante für die Ketten im SSL – um einen Faktor 1/2 zu klein. Die Datenpunkte für die größten Kettenlängen liegen sogar noch darunter. Der Grund dafür ist in der mit steigender Kettenlänge und Oberflächenbelegungsdichte steigenden Differenz zwischen der theoretisch im SSL erwarteten und der aus den Simulationen gewonnenen Höhe (siehe Abb. 5.13) zu sehen. Für die Kettenlänge $N = 64$, die sowohl eine geringe Fluktuation im End-zu-End-Abstand aufweist, als auch einen konstanten „Höhenunterschied“, wird die theoretische Erwartung (unter Berücksichtigung des Faktors 1/2) gut wiedergegeben. Das zeigt zum einen, dass man für große Kettenlängen anscheinend zu wesentlich höheren Oberflächenbelegungsdichten gehen muss, zum anderen, dass es keinen scharfen, sondern einen fließenden Übergang vom „mushroom“- zum „brush“-Regime gibt. Mit unserem Modell war es jedoch nicht möglich, in angemessenem Zeitrahmen Systeme mit langen Polymeren mit noch höherer Oberflächenbelegungsdichte zu äquilibrieren. Der Vorteil, den die zum Beispiel von Grest [19, 20, 92] durchgeführten Molekular-dynamiksimulationen haben, liegt neben der wesentlich schnelleren Äquilibrierung darin, dass dort eine rein repulsive Wechselwirkung zwischen den einzelnen Monomeren angenommen wird. Dadurch wird der Volumenausschlusskoeffizient größer und die Ketten strecken sich lieber. In unseren Simulationen müssen die einzelnen Monomere zur Streckung gegen einen attraktiven Anteil des Wechselwirkungspotentials arbeiten, so dass sich die Polymerbürsten weniger strecken. Unser Modell hat dafür den Vorteil der Nähe zur Realität, denn dort gibt es neben dem repulsiven Anteil stets auch eine attraktive Wechselwirkung zwischen einzelnen Teilchen.

Zum Abschluss dieses Abschnittes über die Ergebnisse im „brush“-Bereich werden nun noch Monomerdichteprofile für verschiedene Kettenlängen und Oberflächenbelegungsdichten gezeigt (Abb. 5.17). Da in den vorangegangenen Überlegungen bereits deutlich wurde, dass für sehr lange Ketten die nötige Oberflächenbelegungsdichte nicht erreicht werden konnte, wird hier darauf verzichtet, die Systeme mit Polymeren der Länge $N = 512$ in die Auswertung einzubeziehen. Damit man die einzelnen Profile nach der Skalierung überhaupt noch unterscheiden kann, wird außerdem pro Polymerisationsgrad jeweils nur ein Profil (mit der jeweils höchsten simulierten Oberflächenbelegungsdichte) gezeigt. Die Skalierung des Ab-

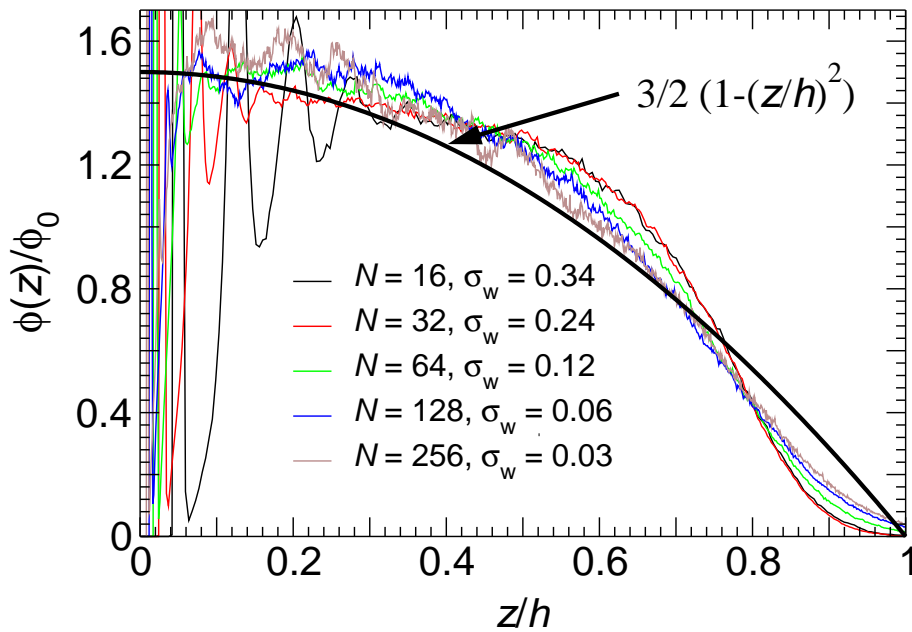


Abbildung 5.17: Monomerdichteprofile im „brush“-Bereich. Dabei wurde der Abstand z zur Wand mit der jeweiligen Bürstenhöhe h und die Dichte $\phi(z)$ mit ϕ_0 so skaliert, dass $\int d(z/h) \phi(z) = \phi_0$ ist. Das ist im Prinzip nichts anderes, als eine Skalierung von $\phi(z)$ mit N^2/h^2 , wie es aus Gleichung (5.5) folgt. Die Skalierung mit ϕ_0 hat den Vorteil, dass die Unterschiede zwischen simulierter und theoretischer Höhe (siehe Abb. 5.13) mit berücksichtigt wird. Die eingezeichnete Parabel $\phi(z)/\phi_0 = 3/2 (1 - (z/h)^2)$ gibt die theoretischen Erwartungen nach Milner, Witten und Cates wieder und folgt aus Gleichung (5.5).

standes z von der Wand mit der Bürstenhöhe h ergibt sich ganz natürlich aus Gleichung (5.5) und die Dichte $\phi(z)$ wurde mit ϕ_0 so skaliert, dass $\int_0^\infty d(z/h) \phi(z) = \phi_0$ ist. Das ist im Prinzip nichts anderes, als eine Skalierung mit h^2/N^2 nach Gleichung (5.5), hat aber den Vorteil, dass die mit steigender Kettenlänge größer werdende Differenz zwischen theoretisch vorhergesagter und aus unseren Simulationen berechneter Höhe (siehe Abb. 5.13) mitberücksichtigt wird. Für die eingetragenen Kettenlängen und Oberflächenbelegungsichten wird der theoretisch nach Gleichung (5.5) erwartete Verlauf ähnlich gut wie zum Beispiel in [93] oder [75] wiedergegeben. Klare – und erwartete – Abweichungen sieht man in der Nähe der Wand und am Bürstenende. Durch die hohe Dichte in der Nähe der Wand bilden sich dort einzelne Monomerschichten und es kommt zu Oszillationen in der Dichte. Dies ist bei den kurzen Ketten besonders ausgeprägt, da dort die ersten Monomere in der Nähe der Wand einen wesentlich

größeren Teil der Kette ausmachen als dies bei sehr langen Polymeren der Fall ist. Am Kettenende tritt genau das umgekehrte Phänomen auf. Dort ist die Dichte so gering, dass dies im Wesentlichen wieder zu einem „mushroom“-artigen Verhalten und damit einem gaußartigen Abfall des Dichteprofiles führt.

5.5.3 Zusammenfassung

Unsere Ergebnisse der Blockcopolymerensimulationen geben die Erwartungen qualitativ gut wieder. Für den „mushroom“-Bereich und für Polymerbürsten bis zu einer Kettenlänge von $N = 128$ wurden die theoretischen Vorhersagen für Ketten bis zu einer Länge von $N = 128$ sehr gut bestätigt. Lediglich die Ergebnisse für sehr lange Ketten ($N = 256, 512$) weichen von den theoretischen Erwartungen für den Limes starker Streckung ab. Dies ist recht erstaunlich, da wir die Systeme aus Polymeren mit $N = 256$ bzw. $N = 512$ bis zu einer Oberflächenbelegungsichte, die mehr als 10 mal größer als σ_w^* war, simuliert haben. Das zeigt sehr deutlich, dass der Übergang vom „mushroom“- zum „brush“-Regime nicht scharf, sondern fließend ist und umso größer wird, je länger die Polymere werden. Für sehr hohe Oberflächenbelegungsichten (bis zu $\sigma_w/\sigma_w^* \approx 20$) konnten mit einfacheren Modellen mit Hilfe von Molekulardynamiksimulationen Ketten bis zu einer Länge von $N = 200$ simuliert werden, die die theoretischen Aussagen für den „brush“-Bereich gut bestätigen [90]. Deshalb haben auch wir versucht, in diese Regionen von σ_w für Polymersysteme mit $N \geq 256$ zu kommen. Mit unserem Modell war es aber im zur Verfügung stehenden Zeitrahmen nicht möglich, noch mehr Ketten mit Hilfe des großkanonischen CBMC-Algorithmus an der Wand zu adsorbieren oder ein „künstlich“ aufgesetztes System (wie zum Beispiel Polymere in Form von Stäben mit hoher Oberflächenbelegungsichte) zu äquilibrieren.

5.6 Oberflächenanreicherung von Blockcopolymeren

Analog zur Oberflächenanreicherung von Homopolymeren in Kapitel 4 untersuchen wir auch die Adsorption von Blockcopolymeren aus der Lösung. Dabei bleibt der A-Block jeweils gleich lang ($N_A = 64$), während der B-Block variiert wird ($N_B = 0, 16, \dots, 128$), so dass wir insgesamt Ergebnisse für Kettenlängen $N = 64, \dots, 192$ mit einem A-Bruchteil von $f = 1, \dots, \frac{1}{3}$

erhalten. Das chemische Potential wird so eingestellt, dass wir uns in einer verdünnten Lösung befinden und im Volumen jeweils die gleiche Polymerdichte von $n/V = 4 * 10^{-6} \sigma^{-3}$ vorliegt. Zur Einstellung des entsprechenden chemischen Potentials kann hierbei auf die Ergebnisse aus Abbildung 4.2 der Homopolymeradsorption aus der Lösung (Kapitel 4) zurückgegriffen werden, da sich A- und B-Monomere nur durch ihre Wechselwirkung mit der Wand unterscheiden, welche im Volumen definitionsgemäß nicht vorhanden ist.

Anders als bei der Adsorption von Homopolymeren, bei der die Adsorptionsschwelle im Wesentlichen unabhängig vom Polymerisationsgrad ist, spielt bei der Adsorption von Blockcopolymeren die Länge der einzelnen Blöcke durchaus eine Rolle. Das kommt daher, dass die Polymere durch die Nähe zu einer Oberfläche an Konformationsentropie verlieren. Das muss durch Erniedrigen der freien Energie ausgeglichen werden, was durch die Adsorption an der Wand erreicht wird. Da bei Homopolymeren in der Nähe des Adsorptionsübergangs der größer werdende Verlust der Konformationsentropie durch das Anwachsen der energetisch günstigen Kontakte mit der Wand kompensiert wird, ist die Adsorptionsschwelle dort in erster Näherung kettenlängenunabhängig und strebt für $N \rightarrow \infty$ gegen den Adsorptionsübergang bei einem endlichen Wert (siehe Kapitel 3 und 4). Dagegen können bei Blockcopolymeren, bei denen der A-Block attraktiv und der B-Block rein repulsiv mit der Wand wechselwirken, nur die A-Monomere die Energie zum Ausgleich des Verlustes der Konformationsentropie in der Nähe der Wand erniedrigen. Da die Entropie mit steigendem Polymerisationsgrad, also in unseren Simulationen länger werdendem rein repulsiv mit der Wand wechselwirkenden B-Block, größer wird, muss nun der Adsorptionsenergieverlust pro A-Monomer größer werden, um das ausgleichen zu können. Das heißt nichts anderes als dass mit größer werdendem B-Block die Adsorptionsschwelle steigt. Deshalb sollte die Oberflächenreicherung nicht nur von der Wandwechselwirkung, sondern auch von der Länge der jeweiligen Blöcke abhängen [94].

Die Oberflächenanreicherung als Funktion der Länge des B-Blocks ist in Abbildung 5.18 gezeigt. Analog zu Abschnitt 4.2 können wir auch hier das ε_a – das von der jeweiligen Länge des B-Blocks abhängt – als Adsorptionsschwelle bezeichnen, für das die Oberflächenanreicherung null wird. Das bedeutet, dass die Ketten, die den Simulationen mit $\Sigma(N_B, \varepsilon_w) > 0$ entsprechen, adsorbiert sind, während jene mit $\Sigma(N_B, \varepsilon_w) < 0$ desorbierte Ketten darstellen. Abbildung 5.18 zeigt, dass der Adsorptionsübergang stark von der Kettenarchitektur abhängt: je länger der rein repulsiv mit der Wand wechselwirkende B-Block ist, zu desto höheren Wandwechselwirkungen muss man gehen, um eine Adsorption der Kette zu erreichen.

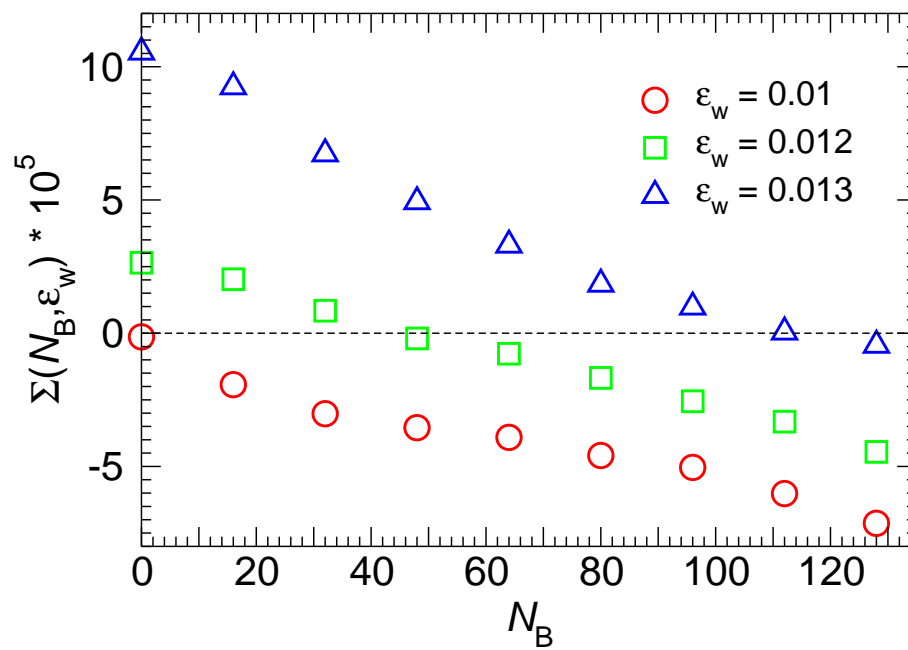


Abbildung 5.18: Oberflächenanreicherung von Blockcopolymeren für verschiedene Wandwechselwirkungsstärken als Funktion der Länge des B-Blocks, dessen Monomere eine rein repulsive Wandwechselwirkung verspüren, während die Länge des A-Blocks, dessen Monomere zusätzlich attraktiv mit der Wand wechselwirken, konstant bei $N = 64$ bleibt.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von Homo- und Blockcopolymeren an einer glatten Wand mit Hilfe von Monte Carlo-Simulationen im Kontinuum untersucht. Da uns dabei nur allgemeine Eigenschaften der Polymere interessierten, haben wir ein vergrößertes Kugel-Feder-Modell für die Polymere benutzt. Das heißt, dass insbesondere die chemische Struktur der einzelnen Moleküle außer Acht gelassen und ein Polymer als Kette von Punktteilchen, von denen jedes einem effektiven Monomer entspricht, modelliert wurde. Die Konnektivität zwischen benachbarten Monomeren einer Kette realisierten wir durch das FENE-Potential (2.3), welches zusammen mit dem für den Volumenausschluss zwischen allen Monomeren des Systems sorgenden Lennard-Jones-Potential (2.2) das so genannte „bond“-Potential bildet (siehe Abb. 2.4). Das zu untersuchende System wurde in einer $L \times L \times D$ -Geometrie implementiert, wobei in x - und y -Richtung periodische Randbedingungen vorgegeben waren, während die z -Richtung durch zwei ebene Wände begrenzt wurde. Deren Wechselwirkung mit den Monomeren im System (rein repulsiv mit der Wand bei $z = D$, zusätzlich attraktiv mit jener bei $z = 0$) wurde durch das langreichweitige Wandpotential (2.1) realisiert. Alle unsere Simulationen fanden im guten Lösungsmittel statt, was wir durch die Einstellung einer Temperatur oberhalb der Thetatemperatur, welche bereits aus [40] bekannt war, sicherstellten. Das Lösungsmittel wurde dabei nicht explizit mitsimuliert, sondern bereits in den oben beschriebenen Wechselwirkungen berücksichtigt.

Da die Relaxationszeit der jeweiligen Systeme mit der Anzahl der Monomere im System steigt, war eine geschickte Wahl der Simulationsalgorithmen von großer Bedeutung. Des-

halb haben wir neben lokalen Verschiebungen einzelner Monomere auch globale Bewegungen durchführen lassen. Diese wurden durch den „slithering snake“- und den (großkanonischen) CBMC-Algorithmus realisiert. Auf weitere Methoden zur schnelleren Relaxierung des Systems wie zum Beispiel den Algorithmus fluktuierender Wandenergie haben wir nach einigen Voruntersuchungen wegen Ineffizienz verzichtet.

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse, die mit den zuvor beschriebenen Modelleinstellungen und Simulationsmethoden gewonnen werden konnten, lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Mit unserem Modell ist es möglich, Systeme mit Polymeren bis zu einer Länge von $N = 512$ zu simulieren, wenn es bei längeren Ketten auch sehr lange dauert, bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird bzw. bis in diesem unabhängige Konfigurationen erzeugt werden.
- Am effektivsten zur Äquilibration eines Systems hat sich die folgende Methode herausgestellt: Zunächst bestimmt man mit großkanonischem CBMC die richtige Anzahl der Polymere im System, wobei das System schneller ins Gleichgewicht kommt, wenn von der Startkonfiguration (die durch eine andere Parameterwahl erzeugt werden kann) im Wesentlichen Ketten herausgenommen werden statt von einer leeren Box zu starten. Danach äquilibriert man mit kanonischem CBMC - unterstützt durch lokale Bewegungen - weiter, wobei es sich bei langen Ketten ($N \geq 64$) empfiehlt, die Länge des Kettenstücks, das zunächst abgeschnitten und dann neu gebildet wird, zufällig auszuwählen.
- Verschiedene Schnappschussbilder (Abb. 3.2, 5.10 und 5.11) zeigen qualitativ, dass die mit dem verwendeten Modell erzeugten Ergebnisse die theoretischen Erwartungen bestätigen.
- Das von uns gewählte 9-3-LJ-Wandpotential (2.1), das im Gegensatz zum 10-4-LJ-Wandpotential (A.6) [65,66] auch die weiter innen liegenden Wandatome berücksichtigt, hat im Bezug auf den Adsorptionsübergang den Vorteil, dass es verschiedene Ergebnisse markanter zum Vorschein bringt.

- Die verschiedenen Auswertungen der Einzelkettensimulationen haben gezeigt, dass die Ergebnisse für die (modellabhängige) Adsorptionsschwelle ε_a und den (universellen) Crossover-Exponenten φ teilweise stark von der jeweiligen Methode abhängen. Das liegt allem Anschein nach daran, dass wir uns noch nicht wirklich im Limes unendlich langer Ketten befinden. Am verlässlichsten scheint dabei die Auswertung über die Gyrationenradien zu sein, da dort eine unabhängige Auswertung von ε_a (über Kumulantenauftragungen) und φ (über Skalenauftragungen) möglich ist. Unter Einbeziehung aller Ergebnisse (für φ auch jene aus den Simulationen mit dem 10-4-LJ-Wandpotential) finden wir für die Adsorptionsschwelle

$$\varepsilon_a = 0.00914 \pm 0.00027$$

und für den Crossover-Exponenten

$$\varphi = 0.5 \pm 0.02$$

(siehe Abschnitte 3.3 und 3.4). Dies stellt eine gute Übereinstimmung mit bisher gefundenen Werten [57, 58, 63, 95–98] dar.

- Die Simulationen in einem System aus Homopolymeren, mit denen die Adsorption aus der Lösung untersucht wurden, bestätigen den bei der Einzelkettenadsorption gefundenen Wert für die Adsorptionsschwelle (siehe Abschnitt 4.2).
- Bei der Adsorption von Blockcopolymeren erreichen wir mit unserem Modell eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen für den „mushroom“-Bereich sowie für Polymerbürsten mit einer Länge von $N \leq 128$. Mit unserem Modell war es jedoch nicht möglich, entsprechende Ergebnisse für den „brush“-Bereich für Polymerisationsgrade von $N = 256$ bzw. $N = 512$ zu erhalten (siehe Abschnitt 5.5).
- Verschiedene Untersuchungen von Polymerbürsten zeigen, dass es keinen scharfen, sondern einen fließenden Übergang vom „mushroom“- zum „brush“-Bereich gibt. Der Übergangsbereich, in dem die einzelnen Polymere zwar miteinander wechselwirken, das heißt die Oberflächenbelegungsdichte σ_w größer als die kritische von $\sigma_w^* = 1/(\pi R_g^2)$ ist, sich aber noch nicht im Limes starker Streckung befinden, wird dabei um so größer, je länger die Ketten werden. Das bedeutet, dass man für lange Ketten zu fast ebenso großen Oberflächenbelegungsdichten gehen muss, um wirkliche „brush“-Eigenschaften im Sinne der theoretischen Vorhersagen sehen zu können, auch wenn σ_w^* mit steigendem Polymerisationsgrad sinkt.

6.2 Ausblick

Im Laufe einer Doktorarbeit ist es natürlich nicht möglich, alle mit dem Thema verbundenen Gebiete erschöpfend zu bearbeiten. Deshalb gibt es noch eine Reihe interessanter Fragestellungen, welche im Folgenden kurz zusammengefasst werden:

- Für eine Einzelkette könnten Profile von so genannten „loops“, „tails“ und „trains“ aufgenommen werden, um ein detailliertes Bild von der Struktur der Kette an der Oberfläche zu erhalten.
- Es wäre interessant, den Bereich um den Thetapunkt genau zu untersuchen, um so den exakten Verlauf von Benetzungs-, Trocknungs- und Adsorptionsübergang im Phasendiagramm darstellen zu können, insbesondere der Übergang vom schlechten ins gute Lösungsmittel wäre dabei von Bedeutung.
- Aus Zeitgründen war es nicht möglich, alle bereits im Programm implementierten Variationsmöglichkeiten wie zum Beispiel die Länge der einzelnen Blöcke, die Wechselwirkungen von A- und B-Monomeren untereinander und mit der Wand oder verschiedene Lösungsmittelqualität von A- und B-Blöcken zu simulieren. Dies bietet die Möglichkeit, mit dem bereits vorhandenen Programm einige interessante Erwartungen zu verifizieren. Wählt man den A-Block beispielsweise stark und den B-Block leicht adsorbierend, so erwartet man einen Phasenübergang erster Ordnung von einer „pancake“- zu einer „brush“-artigen Konfiguration [99, 100]. Bei unterschiedlicher Wahl des Lösungsmittels für A- und B-Block erwartet man hingegen die Ausbildung von Oberflächenmizellen [42, 101].
- Ein Vergleich mit Daten von Molekulardynamiksimulationen wie zum Beispiel [19, 20, 92] oder [102] zeigt, dass sich Polymerbürsten durch die Annahme einer rein repulsiven Monomerwechselwirkung besser strecken. Will man den attraktiven Anteil in der Monomerwechselwirkung und damit die Nähe zur Realität nicht aufgeben, so bietet es sich an, mit unserem Modell bei einer wesentlich höheren Temperatur zu simulieren, was gleichzeitig eine schnellere Äquilibration erwarten lässt.
- Eine Erweiterung des Simulationsprogramms könnte darin bestehen, die zweite Wand auch adsorbierend und beweglich zu machen, um dann Kraftmessungen durchführen zu können.

Anhang A

Zur Wahl des Wandpotentials

Um ein geeignetes Wandpotential zu definieren, stellen wir uns vor, dass die Wand aus einem Kristall, also einer periodischen Anordnung von Atomen in Schichten, welche übereinandergestapelt sind, aufgebaut ist. Die Oberfläche dieses Kristalls, welche mit der Polymerlösung in Kontakt steht, stellt also ein regelmäßiges Gitter dar, in dem die beiden nächsten Nachbarn von einem beliebigen Atom im Abstand a_1 und a_2 entlang der durch die Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 definierten Richtungen liegen [103]. In diesem Fall können wir das Oberflächengitter komplett durch die Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 beschreiben. Die Wechselwirkung zwischen den Monomeren des Systems mit dem Kristall kann dann durch ein Potential $V(\vec{s}, z)$ beschrieben werden, wobei \vec{s} ein zweidimensionaler Vektor, der die Lage eines Monomers in einer zur Wand parallelen (x, y) -Ebene charakterisiert, und z der Abstand zur Wand ist. Durch die periodische Struktur der Kristalloberfläche wird $V(\vec{s}, z)$ ebenfalls zu einer periodischen Funktion

$$V(\vec{s}, z) = V(\vec{s} + k_1 \vec{a}_1 + k_2 \vec{a}_2, z) \quad (\text{A.1})$$

mit ganzen Zahlen k_1 und k_2 . Diese periodische Eigenschaft von $V(\vec{s}, z)$ legt es nahe, $V(\vec{s}, z)$ als Fourier-Reihe

$$V(\vec{s}, z) = V_0(z) + \sum_{q \neq 0} V_q(z) \exp[i\vec{q} \cdot \vec{s}] \quad (\text{A.2})$$

darzustellen, wobei $V_0(z)$ das Mittel über die gesamte Oberfläche ist und die Summe über alle zweidimensionalen reziproken Gittervektoren $\vec{q} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2$ mit reziproken Basisgittervektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 und ganzen Zahlen n_1 und n_2 läuft [104]. Vernachlässigt man diese Summe und arbeitet nur mit $V_0(z)$, so wird die Wand glatt und völlig strukturlos in lateraler Richtung

modelliert. Dies wollen wir im Folgenden tun.

Um das von uns gewählte Wandpotential (im Weiteren mit $U_w(z)$ bezeichnet) zu erhalten, integrieren wir zunächst das übliche dreidimensionale Lennard-Jones-Potential

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{A.3})$$

über die beiden Raumrichtungen x und y , da das Wandpotential nur vom Abstand des jeweiligen Teilchens von der Wand, also der z -Komponente, abhängt. Diese Integration führen wir in Zylinderkoordinaten durch, wobei $d^3\vec{r} = s ds d\varphi dz$ gilt. Für unser Integral bedeutet das konkret:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} d^2\vec{s} U_{\text{LJ}}(r) &= 4\epsilon \int_0^\infty s ds \int_0^{2\pi} d\varphi \left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt{s^2+z^2}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{s^2+z^2}} \right)^6 \right] \\ &= 8\pi\epsilon\sigma^2 \int_0^\infty ds \left[\sigma^{10} \frac{s}{\sqrt{s^2+z^2}^{12}} - \sigma^4 \frac{s}{\sqrt{s^2+z^2}^6} \right] \\ &= 8\pi\epsilon\sigma^2 \left[\underbrace{\sigma^{10} \int_0^\infty ds \frac{s}{\sqrt{s^2+z^2}^{12}}}_{1/(10z^{10})} - \underbrace{\sigma^4 \int_0^\infty ds \frac{s}{\sqrt{s^2+z^2}^6}}_{1/(4z^4)} \right] \\ &= 2\pi\epsilon\sigma^2 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Um wieder eine Energie zu erhalten, muss (A.4) noch mit der Dichte der Atome an der Wandoberfläche ρ_{surf} multipliziert werden. Dies ergibt

$$U_{\text{LJ}}(z) = 2\pi\epsilon\rho_{\text{surf}}\sigma^2 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 \right]. \quad (\text{A.5})$$

Mit diesem Wandpotential wurden schon früher Simulationen zur Adsorption der Einzelkette durchgeführt [65, 66]. Da wir diese mit unseren Simulationen vergleichen wollen, haben wir auch unser System mit diesem Wandpotential simuliert. Um diesen Vergleich mit den Daten der Simulationen für das Wandpotential (A.8), das wir hauptsächlich verwendet haben, besser durchführen zu können, stellen wir (A.4) um und erhalten

$$U_{w,l}^{10-4}(r) = \epsilon_w^{10-4} \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - f_l^{10-4} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 \right] \quad (\text{A.6})$$

mit $\varepsilon_w^{10-4} = \frac{4}{5}\pi\varepsilon\rho_{\text{surf}}\sigma^2$, $f_l^{10-4} = \frac{5}{2}$ und $l = A, B$. Hierbei wurde auch berücksichtigt, dass wir in der Simulation im Allgemeinen Blockcopolymer, also zwei Teilchensorten A und B, untersuchen wollen. Gleichung (A.6) wurde deshalb in der gleichen Form wie (2.1) geschrieben. Der Vergleich zwischen dem 10-4- und unserem Wandpotential wurde allerdings für Homopolymere ($f_A = f_B$) durchgeführt.

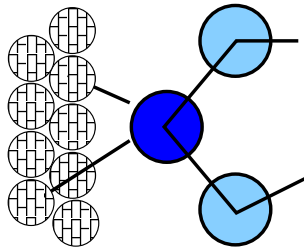


Abbildung A.1: Wechselwirkung zwischen den Wandatomen und den Monomeren des Systems. Es gehen nicht nur die Wandatome an der Oberfläche ein, sondern auch die weiter innen liegenden Atome.

Da das Potential (A.6) nicht die Wechselwirkung der Monomere des Systems mit den tiefer innen liegenden Atomen der Wand berücksichtigt (es wird ja nur über die Atome in der Oberfläche integriert), diese aber tatsächlich in einem Abstand von z ($\hat{=}$ Atom in erster Schicht der Wand) bis ∞ vorkommen kann (Abb. A.1), haben wir (A.4) zusätzlich über die z -Komponente integriert:

$$\begin{aligned}
 \int_z^{+\infty} dz' \int_{-\infty}^{+\infty} d^2\vec{s} U_{LJ}(r) &= 2\pi\varepsilon\sigma^2 \int_z^\infty dz' \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z'} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z'} \right)^4 \right] \\
 &= 2\pi\varepsilon\sigma^2 \left[\frac{2}{45} \sigma \left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \frac{1}{3} \sigma \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right] \\
 &= \frac{4\pi\sigma^3}{45} \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \frac{15}{2} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right]. \tag{A.7}
 \end{aligned}$$

Hier genügt es nun nicht mehr, die Oberflächendichte der Wand zu berücksichtigen, es muss die Dichte der Teilchen in der gesamten Wand ρ_{wall} eingehen, um eine Energie zu erhalten. Mit $\varepsilon_w = \frac{4\pi}{45}\rho_{\text{wall}}\sigma^3\varepsilon$ und $f_l = \frac{15}{2}$, $l = A, B$ ergibt dies unser Wandpotential

$$U_{w,l}(z) = \varepsilon_w \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - f_l \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right]. \tag{A.8}$$

Durch den Parameter f_l können wir die Lage des Potentialminimums sowie die Breite des Potentials beeinflussen (Abb. A.2).

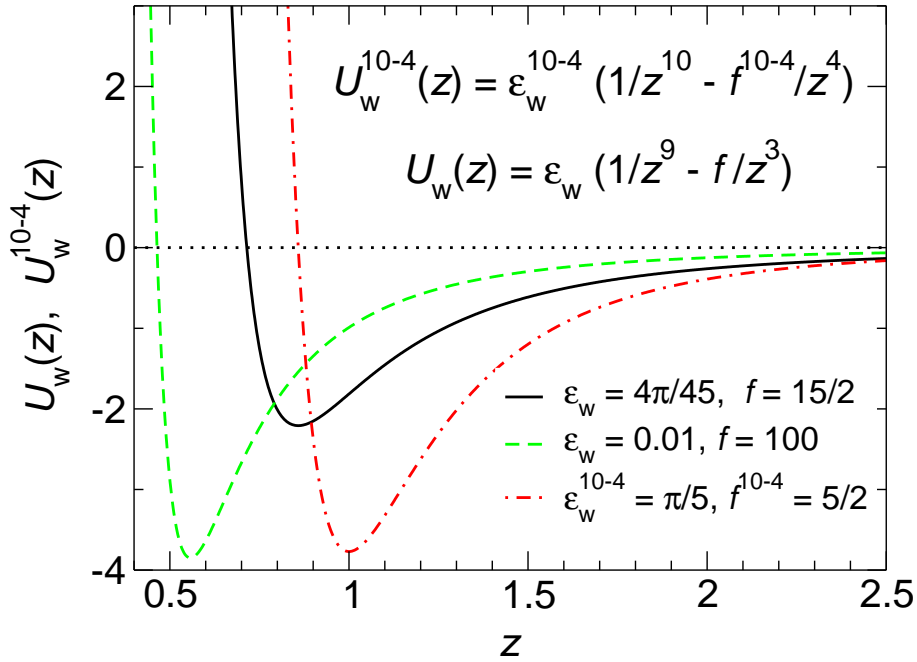


Abbildung A.2: Darstellung verschiedener Wandpotentiale. Die durchgezogene Linie stellt ein Beispiel für Gleichung (A.7), die gestrichelte für Gleichung (A.8) und die strichgepunktete für Gleichung (A.6) dar.

Um diese Lage zu berechnen, setzen wir

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{dU_{w,l}(z)}{dz} = \epsilon_w \left[-9 \frac{\sigma^9}{z^{10}} + 3f_l \frac{\sigma^3}{z^4} \right] = 3f_l \frac{\sigma^3}{z^4} \epsilon_w \left[1 - \frac{3}{f_l} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 \right] \quad (\text{A.9})$$

und erhalten

$$z_{\min} = \left(\frac{3}{f_l} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma. \quad (\text{A.10})$$

Das ergibt eine maximale Potentialtiefe von

$$U_{w,l}(z_{\min}) = \epsilon_w \left[\left(\frac{f_l}{3} \right)^{\frac{3}{2}} - f_l \left(\frac{f_l}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = \epsilon_w \left(\frac{f_l}{3} \right)^{\frac{3}{2}} [1 - 3] = -2 \left(\frac{f_l}{3} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon_w. \quad (\text{A.11})$$

Wenn wir also bei einer Variation von f_l die Lage des Potentialminimums beibehalten wollen, müssen wir nur σ und ϵ umdefinieren. Für ein Potential der Form

$$\tilde{U}(z) = \tilde{\epsilon} \left[\left(\frac{\tilde{\sigma}}{z} \right)^9 - \left(\frac{\tilde{\sigma}}{z} \right)^3 \right] \quad (\text{A.12})$$

ist dann zum Beispiel

$$\tilde{\varepsilon} = f_l^{\frac{3}{2}} \varepsilon_w \quad \text{und} \quad \tilde{\sigma} = \left(\frac{1}{f_l} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma. \quad (\text{A.13})$$

Ein solches Potential haben auch J. Harris und S.A. Rice bei ihren Molekulardynamik-Simulationen von Penta-Decancarbonsäure an einer H₂O-Oberfläche [105] verwendet. Das Potential der Methylengruppen im „bulk“ ist das LJ-Potential (A.3) mit den Parametern $\varepsilon = 40.7\text{K}$ und $\sigma = 3.965\text{\AA}$. Das Wechselwirkungspotential der Methylengruppen mit Wasser ist durch

$$U_w(z) = 2.598\varepsilon' \left[\left(\frac{\sigma'}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma'}{z} \right)^3 \right] \quad (\text{A.14})$$

mit $\varepsilon' = 289\text{K}$ und $\sigma' = 2.3\text{\AA}$ gegeben. In Einheiten von ε und σ ergeben sich also folgende Verhältnisse:

$$\frac{2.598\varepsilon'}{\varepsilon} = 18.4 \quad \text{und} \quad \frac{\sigma'}{\sigma} = 0.58. \quad (\text{A.15})$$

In unseren Simulationen haben wir $\varepsilon = \sigma = 1$ sowie $f_l = 100$ gewählt und bekommen nach (A.13) folgende Verhältnisse:

$$\frac{\tilde{\varepsilon}}{\varepsilon} = f_l^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon_w}{\varepsilon} = 10 \quad \text{für} \quad \varepsilon_w = 0.01 \quad \text{und} \quad \frac{\tilde{\sigma}}{\sigma} = \left(\frac{1}{f_l} \right)^{\frac{1}{6}} = 0.46. \quad (\text{A.16})$$

Die Werte stimmen also recht gut mit denen von [105] überein, so dass die Wahl der Parameter vernünftig erscheint. Wie das von uns gewählte Wandpotential (A.8) mit $f_l = 100$ bei verschiedenen ε_w im Vergleich zu (A.6) mit $f_l^{10-4} = 5/2$ bei verschiedenen ε_w^{10-4} aussieht, zeigt Abbildung A.3.

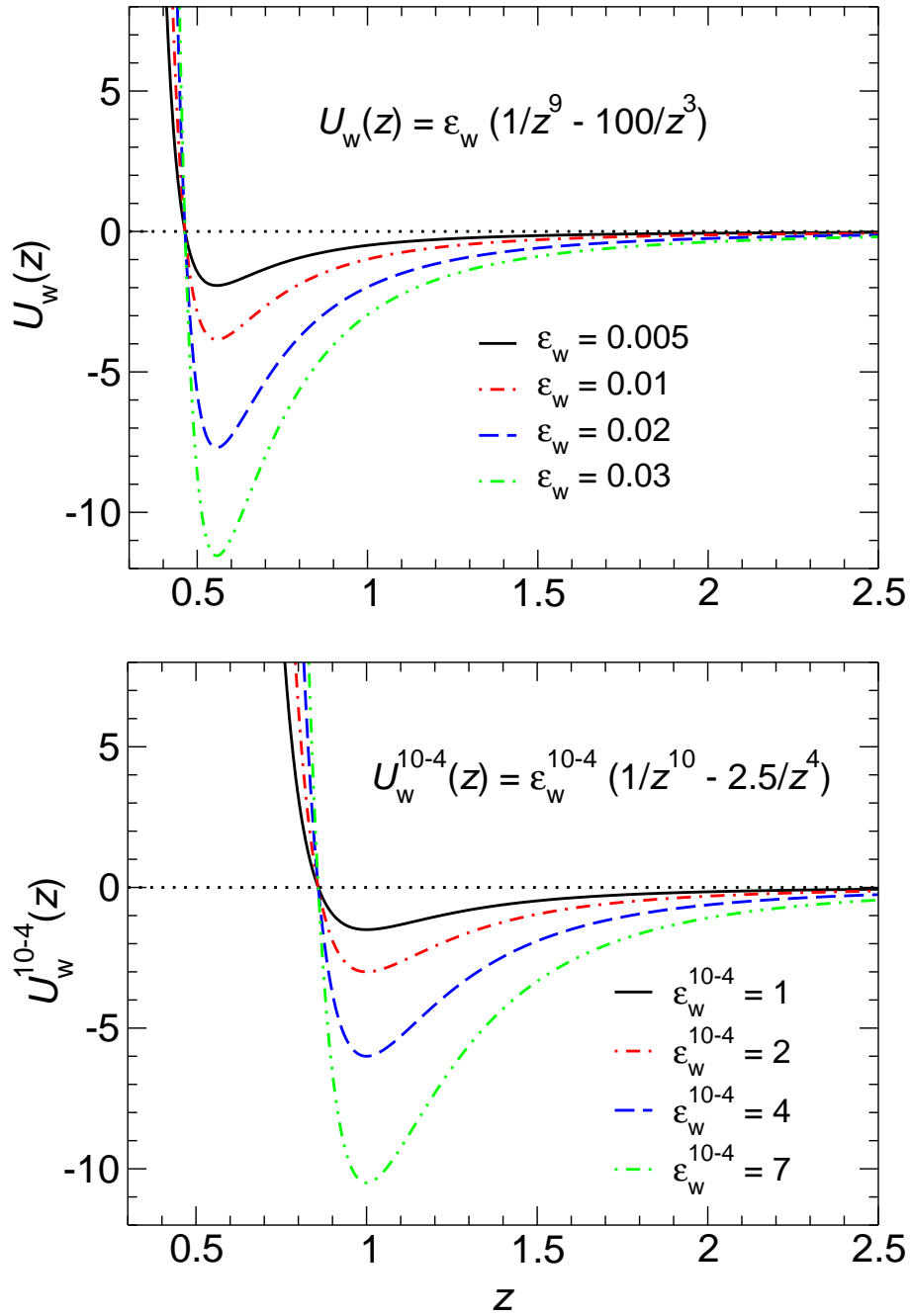


Abbildung A.3: Darstellung des von uns verwendeten und des 10-4-Wandpotentials bei verschiedenen Wandwechselwirkungen ϵ_w bzw. ϵ_w^{10-4} .

Anhang B

Ergebnisse für den Crossover-Exponenten φ

Der Wert für den so genannten Crossover-Exponenten φ ist im Gegensatz zum kritischen Exponenten ν noch nicht gut etabliert. Während in der Literatur einheitlich $\nu = 0.588$ für die gute Lösung gefunden wird, gehen die Werte für φ recht weit auseinander: von $\varphi = 0.40$ [65] bis zu einer oberen Schranke von $\varphi = 0.667$ [57]. Im Folgenden sind einige Werte für den Crossover-Exponenten φ zusammengetragen, wobei im Wesentlichen nur die Ergebnisse präsentiert werden. Die Details zu Simulationen oder theoretischen Hintergründen können in den jeweiligen Referenzen gefunden werden.

Simulationen auf dem Gitter

E. Eisenriegler, K. Kremer, K. Binder (1982):

In [56] präsentieren Eisenriegler, Kremer und Binder die Ergebnisse von Monte Carlo-Simulationen auf einem Diamant-Gitter mit Polymeren (Polymerisationsgrad $N \leq 100$), deren erstes Monomer an der Wand festgepinnt ist. Die Auswertung der Simulationsergebnisse mit Hilfe von Skalengesetzen liefert

$$\varphi = 0.59 \pm 0.02 \tag{B.1}$$

für den Crossover-Exponenten.

H. Meirovitch, S. Livne (1988):

Über das asymptotische Verhalten der Energie in der Nähe der kritischen Temperatur eines „self-avoiding walks“ auf einem kubischen Gitter ($N \leq 260$) erhalten Meirovitch und Livne [62] für den Crossover-Exponenten

$$\varphi = 0.530 \pm 0.007. \quad (\text{B.2})$$

R. Hegger, P. Grassberger (1994):

Eine von Skalengesetzen unabhängige Bestimmung des Crossover-Exponenten machen Hegger und Grassberger [63] über die Form des Adsorptionsübergangs im Phasendiagramm. Mit Monte Carlo-Simulationen auf einem kubischen Gitter (Polymerisationsgrad $N \leq 2000$) finden sie so

$$\varphi = 0.496 \pm 0.004 \quad (\text{B.3})$$

für den Crossover-Exponenten.

Simulationen im Kontinuum**G. Urban (2000):**

In seiner Dissertation führt Urban [65] Molekulardynamik-Simulationen bis Kettenlängen $N \leq 160$ durch, um unter anderem die makroskopischen Eigenschaften von einer einzelnen, an einer Oberfläche festgepinnten Kette zu untersuchen. Mit Hilfe von Skalengesetzen findet er für den Crossover-Exponenten

$$\varphi = 0.40. \quad (\text{B.4})$$

Analytische Arbeiten**E. Bouchaud, J. Vannimenus (1989):**

In [57] leiten Bouchaud und Vannimenus folgende (nicht rigorose) Grenzen für den Crossover-Exponenten her:

$$1 - \nu(d_f - d_s) \leq \varphi \leq \frac{d_s}{d_f}, \quad (\text{B.5})$$

wobei d_f die fraktale Dimension des Raumes (z.B. des Gitters, auf dem der „random walk“ läuft) und d_s die fraktale Dimension der Oberfläche ist. In unserem dreidimensionalen System ($d = 3$) ist $d_f = d$ und $d_s = d - 1$, so dass sich für den Crossover-Exponenten

$$0.412 \leq \varphi \leq 0.667 \quad (\text{B.6})$$

ergibt.

S. Kumar, Y. Singh (1996):

Mit Hilfe eines Gittermodells für ein lineares, flexibles Polymer berechnen Kumar und Singh [95] im Rahmen einer „real space renormalization group“-Rechnung einen Crossover-Exponenten von

$$\varphi = 0.5 \quad (\text{B.7})$$

sowohl für eine durchdringbare wie auch eine undurchdringbare Oberfläche.

H.W. Diehl, M. Shpot (1998):

In [96] machen Diehl und Shpot einen feldtheoretischen Ansatz für kritische Phänomene, berechnen so das kritische Verhalten an der Oberfläche ohne ε -Erweiterung in $d < 4$ Dimensionen und erhalten

$$\varphi \simeq 0.52 \quad (\text{B.8})$$

für den Crossover-Exponenten.

S. Elezovic-Hadzic, N. Vasiljevic (1999):

Elezovic-Hadzic und Vasiljevic [58] führen ein „real space renormalization group“-Verfahren eines „self-avoiding walks“ auf einem fraktalen Gitter (Sierpinski Dichtungen) in zwei und drei Dimensionen durch und bestätigen so die von Bouchaud und Vannimenus [57] gefundenen Grenzen für den Crossover-Exponenten:

$$0.412 \leq \varphi \leq 0.667. \quad (\text{B.9})$$

Anhang C

Histogrammextrapolation

Die Simulationen unseres Systems werden stets bei diskreten Werten für die Wandwechselwirkung ε_w durchgeführt. Häufig genügt es aber nicht, nur Ergebnisse für ausgewählte ε_w zu kennen. Zum Beispiel sind bei der Auswertung der Kumulanten der Gyrationenradien (Abb. 3.3) kontinuierliche Kurven nötig, um deren Schnittpunkt bestimmen zu können. Um nicht so viele Simulationsläufe machen zu müssen, bis die einzelnen Punkte so nah beieinander liegen, dass quasi kontinuierliche Verläufe vorlägen, bietet sich die Methode der Histogrammextrapolation an. Die prinzipielle Idee dabei ist, den Mittelwert einer Observablen O bei einer Wandwechselwirkung ε'_w aus dem Histogramm für ε_w durch so genanntes *Reweighting* zu berechnen.

Nach Gleichung (2.4) ist der statistische Mittelwert einer thermodynamischen Observablen O bei einer Wandwechselwirkung ε_w definiert durch

$$\langle O(\underline{x}) \rangle_{\varepsilon_w} = \frac{\int d^{3n} \underline{x} O(\underline{x}) \exp[-\beta U(\underline{x}, \varepsilon_w)]}{Z(\varepsilon_w)} \quad (\text{C.1})$$

mit thermodynamischer Zustandssumme $Z(\varepsilon_w) = \int d^{3n} \underline{x} \exp[-\beta U(\underline{x}, \varepsilon_w)]$, inverser Temperatur $\beta = \frac{1}{k_B T}$ sowie potentieller Energie $U(\underline{x}, \varepsilon_w) = U_F(\underline{x}) + U_{LJ}(\underline{x}) + U_w(\underline{x}, \varepsilon_w)$, wobei U_F die FENE-, U_{LJ} die Lennard-Jones- und U_w die Wandenergie bezeichnen (siehe Ab-

schnitt 2.1). Dementsprechend gilt für den Mittelwert dieser Observablen für ε'_w

$$\begin{aligned} \langle O(\underline{x}) \rangle_{\varepsilon'_w} &= \frac{\int d^{3n} \underline{x} O(\underline{x}) \exp[-\beta U_F(\underline{x}) - \beta U_{LJ}(\underline{x}) - \beta U_w(\underline{x}, \varepsilon'_w)]}{Z(\varepsilon'_w)} \cdot \frac{Z(\varepsilon_w)}{Z(\varepsilon_w)} \\ &= \frac{\int d^{3n} \underline{x} O(\underline{x}) \exp[-\beta \{U_w(\underline{x}, \varepsilon'_w) - U_w(\underline{x}, \varepsilon_w)\}] \exp[-\beta U(\underline{x}, \varepsilon_w)]}{Z(\varepsilon_w)} \cdot \frac{Z(\varepsilon_w)}{Z(\varepsilon'_w)} \\ &= \langle O(\underline{x}) \exp[-\beta \{U_w(\underline{x}, \varepsilon'_w) - U_w(\underline{x}, \varepsilon_w)\}] \rangle_{\varepsilon_w} \cdot \frac{Z(\varepsilon_w)}{Z(\varepsilon'_w)}. \end{aligned} \quad (C.2)$$

Das Verhältnis der Zustandssummen $Z(\varepsilon_w)/Z(\varepsilon'_w)$ hängt nicht von der jeweiligen Observablen ab und kann deshalb durch Einsetzen einer konstanten Größe für $O(\underline{x})$ berechnet werden. Zusätzlich nutzen wir aus, dass sich der Mittelwert einer Observablen für eine große Anzahl von Messungen M nach Gleichung (2.12) durch

$$\langle O(\underline{x}) \rangle_{\varepsilon_w} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M O(x_i) \quad (C.3)$$

berechnen lässt und damit nach Gleichung (C.2) folgt:

$$1 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (1 \cdot \exp[-\beta \{U_w(x_i, \varepsilon'_w) - U_w(x_i, \varepsilon_w)\}]) \cdot \frac{Z(\varepsilon_w)}{Z(\varepsilon'_w)} \quad (C.4)$$

$$\Rightarrow \frac{Z(\varepsilon_w)}{Z(\varepsilon'_w)} = \frac{M}{\sum_{i=1}^M \exp[-\beta \{U_w(x_i, \varepsilon'_w) - U_w(x_i, \varepsilon_w)\}]}, \quad (C.5)$$

wobei \underline{x}_i , $i = 1, \dots, M$, die Konfigurationen sind, die bei ε_w erzeugt wurden. Insgesamt erhalten wir

$$\langle O(\underline{x}) \rangle_{\varepsilon'_w} = \frac{\sum_{i=1}^M O(\underline{x}_i) \exp[-\beta \{U_w(\underline{x}_i, \varepsilon'_w) - U_w(\underline{x}_i, \varepsilon_w)\}]}{\sum_{i=1}^M \exp[-\beta \{U_w(\underline{x}_i, \varepsilon'_w) - U_w(\underline{x}_i, \varepsilon_w)\}]} \quad (C.6)$$

und können damit den Mittelwert von O bei einer Wandwechselwirkung ε'_w rein aus den Daten der Simulation bei ε_w berechnen. Exemplarisch ist dies für den Bruchteil der adsorbierten Monomere in Abbildung C.1 gezeigt.

Während die Symbole in Abbildung C.1 die simulierten Daten bei den jeweiligen Kettenlängen und Wandwechselwirkungen darstellen, sind die Linien aus den jeweiligen Daten für $\varepsilon_w = 0.01$ durch Extrapolation nach $\varepsilon'_w \in [0, 0.02]$ entstanden. Die extrapolierten Kurven stimmen für alle Kettenlängen in gewissen Bereichen sehr gut mit den simulierten Punkten überein. Je länger die Ketten jedoch werden, desto kleiner wird der Bereich, in dem die Extrapolation funktioniert. Dies gilt insbesondere für $\varepsilon'_w > \varepsilon_w$. Das liegt daran, dass die Energie (und damit die adsorbierten Monomere) proportional zu N , die Breite der Verteilung proportional zu \sqrt{N} wächst. Die Extrapolation funktioniert deshalb besonders gut am kritischen

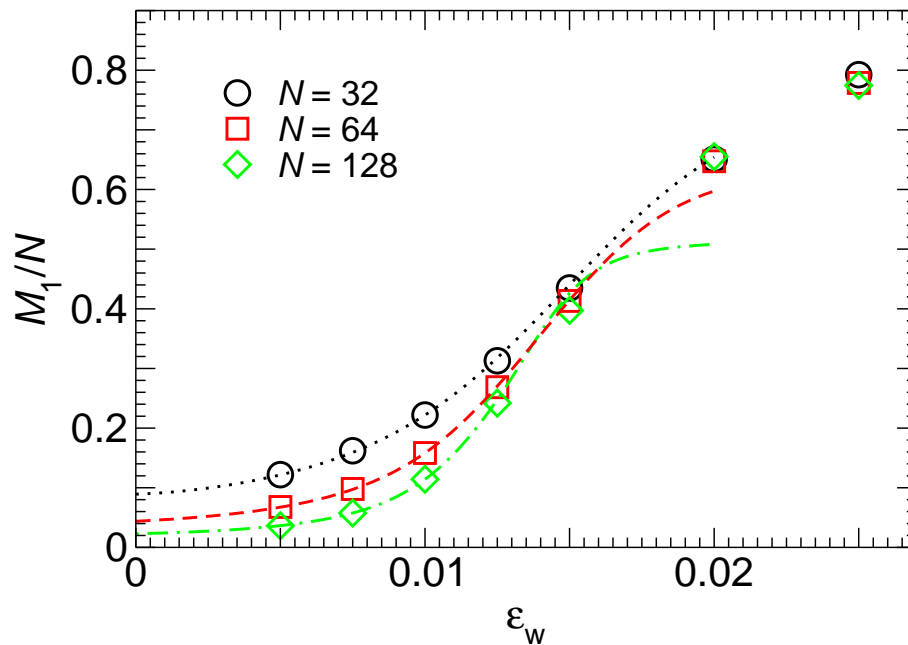


Abbildung C.1: Bruchteil der adsorbierten Monomere. Die Symbole stellen die simulierten Punkte, die Linien die aus dem jeweiligen $\epsilon_w = 0.01$ extrapolierten Ergebnisse dar.

Punkt, weil die Fluktuationen der Messgröße dort groß sind und die Verteilung damit breit ist (siehe Abb. 3.16). Dies wird sehr deutlich von Abbildung C.2 wiedergegeben. Dort ist für $N = 32$ die Verteilung der adsorbierten Monomere für zwei Wandwechselwirkungen nahe des Adsorptionsübergangs ($\epsilon_w = 0.009$ bzw. $\epsilon_w = 0.01$; dargestellt durch Punkte bzw. Quadrate) sowie die Extrapolation der Ergebnisse des einen zum anderen (durchgezogene Linien) aufgetragen. Wie erwartet liegen die extrapolierten Daten exakt auf den Simulationsergebnissen, was eine gute Bestätigung für den sinnvollen Einsatz der Histogrammextrapolation darstellt.

Neben den Hilfen zur Auswertung bietet sich die Histogrammextrapolation auch zum Testen des verwendeten Programms an, weil hier die Zustandssumme direkt getestet wird. Abbildung C.2 stellt damit einen Beweis für die Korrektheit unseres Programms dar.

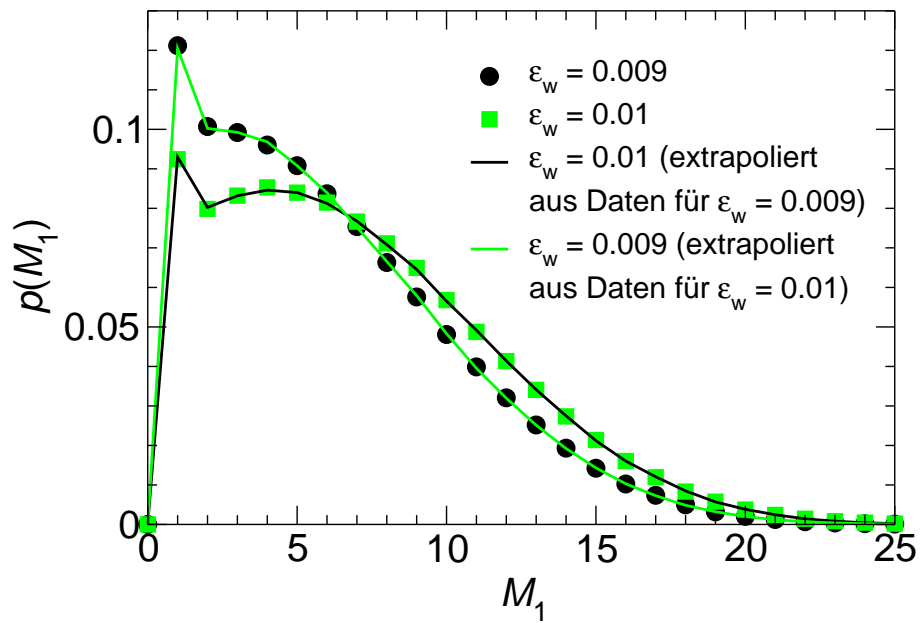


Abbildung C.2: Verteilung der Häufigkeiten der adsorbierten Monomere für $N = 32$ - direkt simuliert und extrapoliert.

Anhang D

Skalenauftragungen der Gyrationradien

In diesem Kapitel sind Skalenauftragungen der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius zusammengestellt, die zum einen die in früheren Arbeiten [56–58, 62, 63] gefundenen Werte für den Crossover-Exponenten φ berücksichtigen, zum anderen die von uns gefundenen Grenzen für φ und ε_a festlegen.

D.1 Überprüfung von φ bei $\varepsilon_a = 0.00914$

In früheren Veröffentlichungen wurden für den Crossover-Exponenten φ sehr unterschiedliche Werte gefunden. Um diese anhand unserer Ergebnisse zu überprüfen, haben wir mit jedem dieser Werte eine Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius bei dem von uns gefundenen Adsorptionsübergang $\varepsilon_a = 0.00914$ gemacht. Dabei ist zu bemerken, dass die von [56], [62] und [63] gefundenen Werte ebenfalls durch Monte Carlo-Simulationen gewonnen wurden, während die Grenzen für φ von [57] und [58] aus theoretischen Überlegungen stammen. In den Abbildungen D.1 und D.2 werden zunächst die Skalenauftragungen mit den theoretisch von [57] und [58] berechneten Grenzen für φ (0.412 bzw. 0.67)¹ gezeigt. An diesen Abbildungen ist deutlich zu erkennen, dass diese Grenzen sehr großzügig gewählt sind. Der asymptotische Trend nach den Gleichungen (3.11) und (3.12) scheint zwar ungefähr zu stimmen, die Daten skalieren bei diesen Randwerten für die

¹Nähere Erläuterungen zu diesen Grenzen befinden sich in Anhang B.

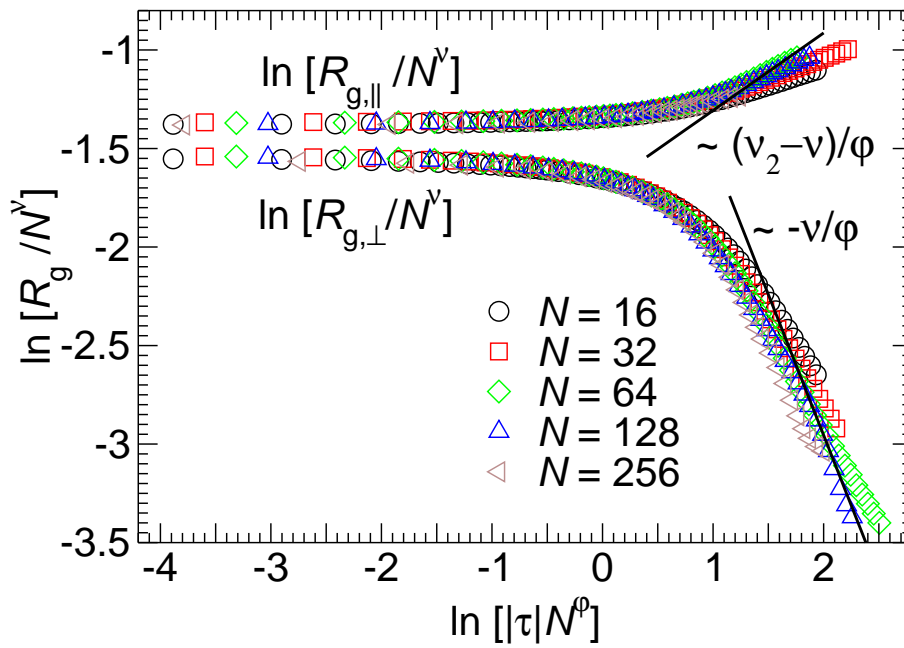


Abbildung D.1: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 0.00914$ und $\varphi = 0.412$

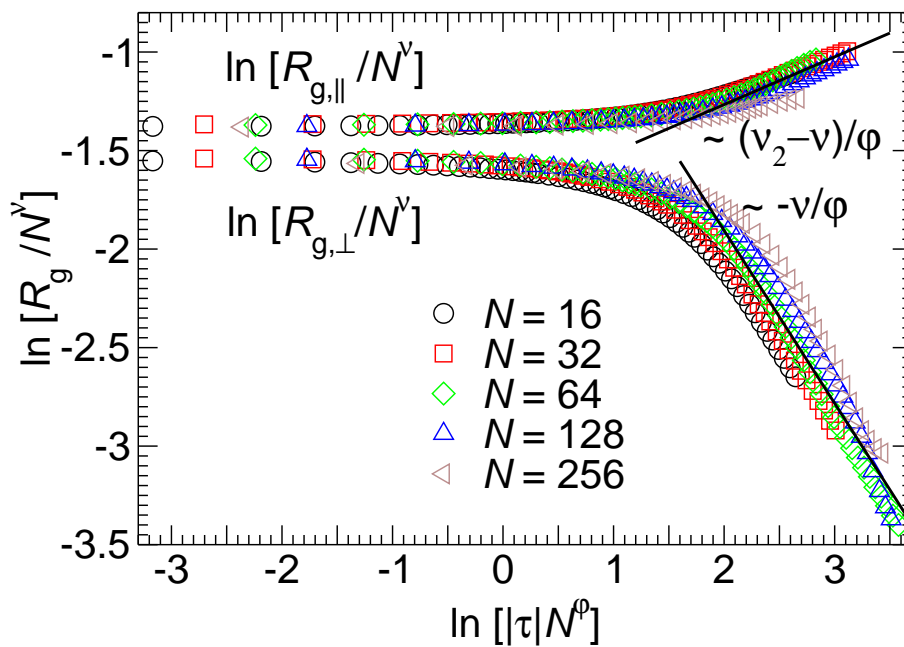


Abbildung D.2: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\epsilon_a = 0.00914$ und $\varphi = 0.67$

verschiedenen Kettenlängen jedoch überhaupt nicht.

Während bei theoretischen Herleitungen im Allgemeinen im Limes unendlich langer Ketten gerechnet werden kann, ist es bei Simulationen nicht möglich, diesen Limes wirklich zu realisieren. Insbesondere bei Kontinuumssimulationen sind durch die Rechenkapazität Grenzen gegeben. Deshalb können Computersimulationen immer nur eine Annäherung an die theoretischen Erwartungen liefern. Dies sollte aber umso besser funktionieren, je länger die simulierten Polymere werden. Diese Vermutung bestätigt sich beim Vergleich der Skalenauftragungen unserer Ergebnisse mit den in früheren Arbeiten gefundenen Crossover-Exponenten.

Mit $\varphi = 0.59$, dem Wert für den Crossover-Exponenten, der von [56] bei Simulationen auf einem Gitter bis $N = 100$ gefundenen wurde, funktioniert die Skalierung unserer Daten nur recht mäßig. Lediglich der asymptotische Trend nach den Gleichungen (3.11) und (3.12) wird recht gut wiedergegeben (Abb. D.3).

Schon deutlich besser funktioniert die Skalierung für $\varphi = 0.53$. Das ist der Wert für den Crossover-Exponenten, der von [62] bei Gittersimulationen bis $N = 260$ gefunden wurde. Zumindest die senkrechte Komponente des Gyrationradius skaliert schon sehr gut und auch der nach den Gleichungen (3.11) und (3.12) erwartete asymptotische Trend ist sehr gut zu erkennen (Abb. D.4).

Das beste Skalierungsergebnis erhalten wir mit unseren Daten für $\varphi = 0.5$ (Abb. 3.4). Das liegt in den Grenzen des von [63] bei Gittersimulationen bis $N = 2000$ gefundene $\varphi = 0.496 \pm 0.004$.

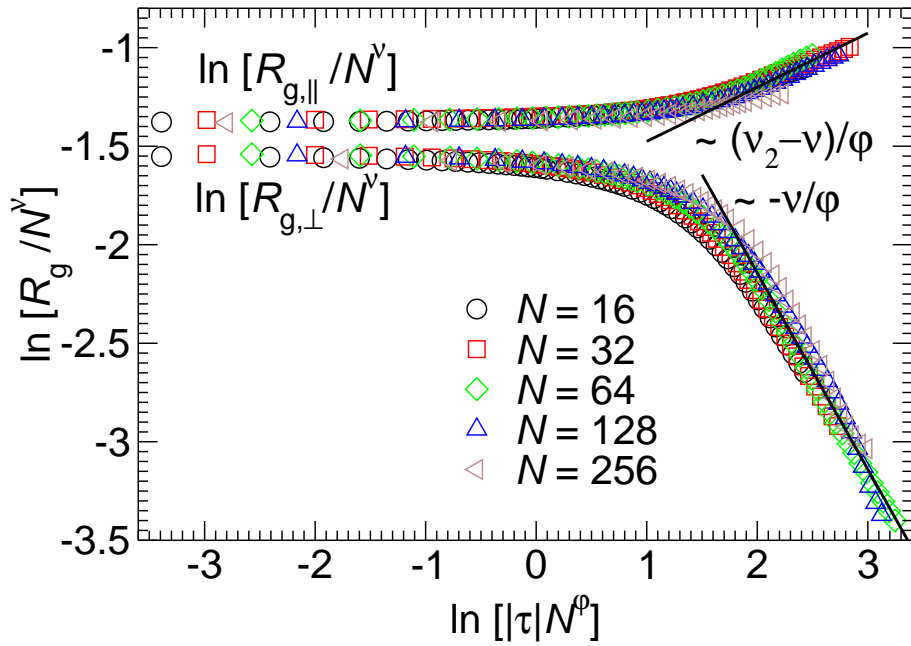


Abbildung D.3: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00914$ und $\phi = 0.59$

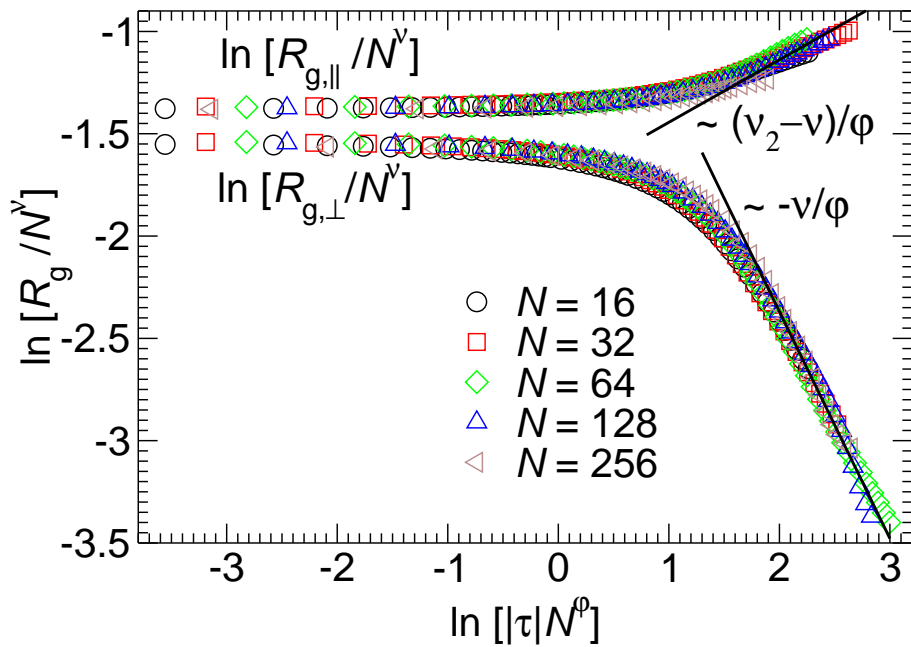


Abbildung D.4: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00914$ und $\phi = 0.53$

D.2 Grenzen von φ und ε_a

Um ein Gefühl für die Grenzen des Crossover-Exponenten φ zu bekommen, haben wir ihn in den Skalenauftragungen für $\varepsilon_a = 0.00914$ so lange variiert, bis die Güte der Skalierungen, die bei $\varphi = 0.5$ vorliegt (Abb. 3.4), verloren ging. Als Kriterium dafür, was gerade noch gut und ist und was nicht mehr, diente dabei zum einen, wie gut die Kurven für die verschiedenen Kettenlängen aufeinanderliegen, zum anderen, wie gut der asymptotische Trend nach den Gleichungen (3.11) und (3.12) angenommen wurde. Da die Skalierung für die senkrechte Komponente des Gyrationradius wesentlich besser funktioniert, als jene für die parallele Komponente, wurde darauf das Hauptaugenmerk gerichtet. Das kleinste φ , das diese geforderten Kriterien noch erfüllt, ist $\varphi = 0.48$ (Abb. D.5), das größte $\varphi = 0.52$ (Abb. D.6). Mit unseren Simulationen finden wir also

$$\varphi = 0.5 \pm 0.02, \quad (\text{D.1})$$

was sehr gut mit den Ergebnissen von [63] übereinstimmt.

Eine erste Näherung für die Grenzen der Adsorptionsschwelle ε_a sind der kleinste sowie größte Wert für die Schnittpunkte der Kumulanten in Abbildung 3.3. Mit diesen oberen und unteren Grenzen für ε_a (0.00871 bzw. 0.00941) sind die Grenzen für den Crossover-Exponenten ($\varphi = 0.48$ und $\varphi = 0.52$) in den Abbildungen D.7 und D.8 bzw. D.9 und D.10 aufgetragen. Für die obere Grenze der Adsorptionsschwelle $\varepsilon_a = 0.00941$ funktionieren sowohl Skalierung als auch asymptotischen Verhalten nach den Gleichungen (3.11) und (3.12), was auf eine vernünftige Wahl der oberen Grenze schließen lässt. Die untere Grenze dagegen scheint mit $\varepsilon_a = 0.00871$ zu großzügig gewählt, da hier weder Grenzverhalten noch Skalierung gut sind. Deshalb haben wir zwei zusätzliche Skalenauftragungen für $\varepsilon_a = 0.00887$ mit $\varphi = 0.48$ und $\varphi = 0.52$ gemacht, welche in den Abbildungen D.11 und D.12 zu sehen sind. Diese ergeben ein wesentlich zufriedenstellenderes Ergebnis für die Skalierung. Damit erhalten wir für unsere Adsorptionsschwelle

$$\varepsilon_a = 0.00914 \pm 0.00027. \quad (\text{D.2})$$

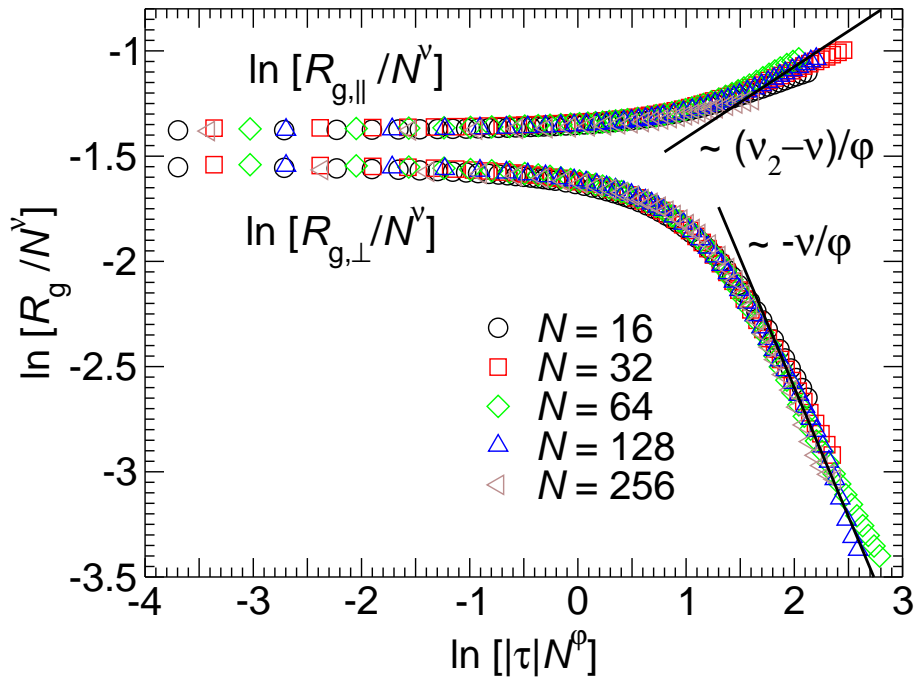


Abbildung D.5: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00914$ und $\varphi = 0.48$

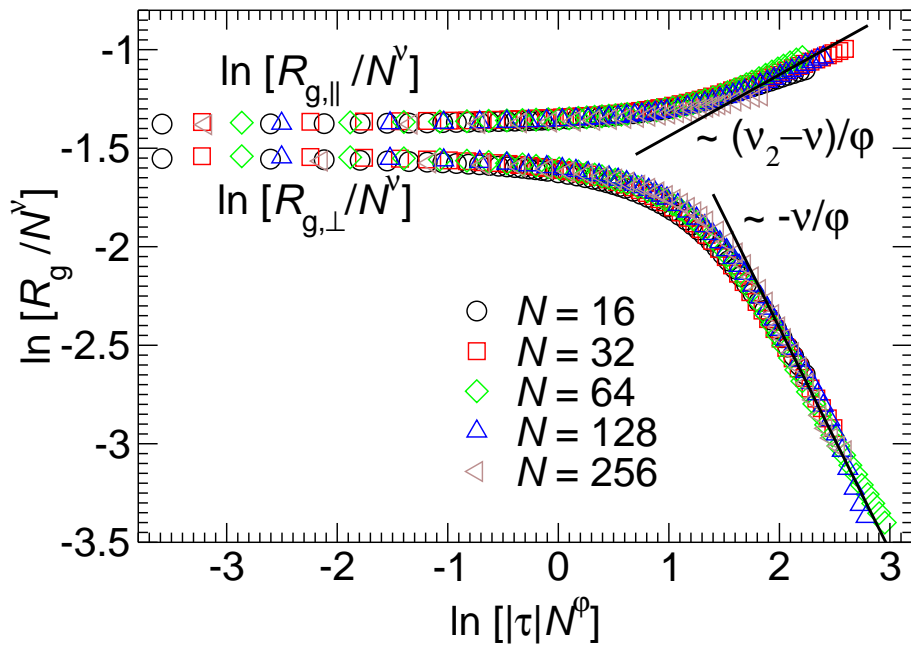


Abbildung D.6: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00914$ und $\varphi = 0.52$

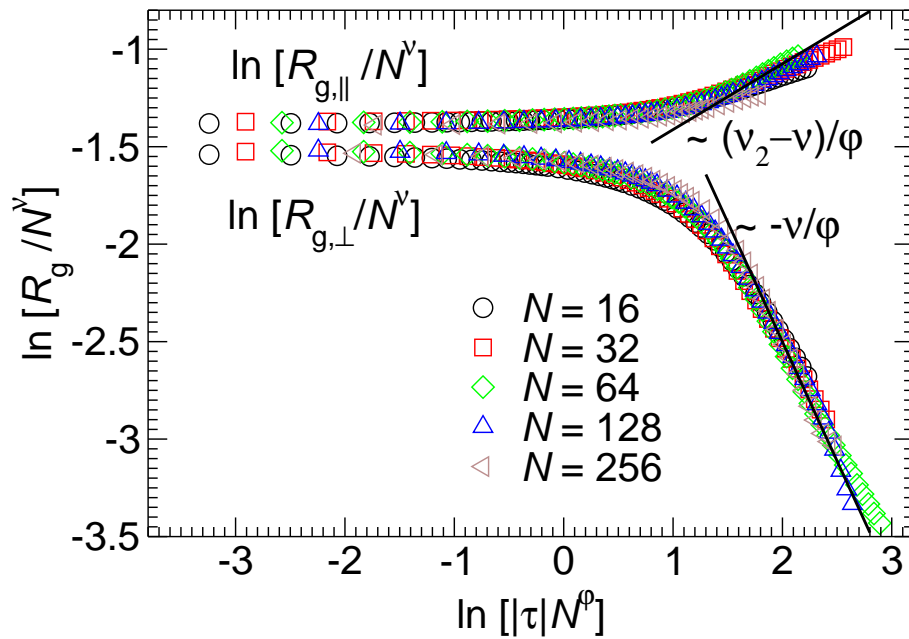


Abbildung D.7: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00871$ und $\varphi = 0.48$

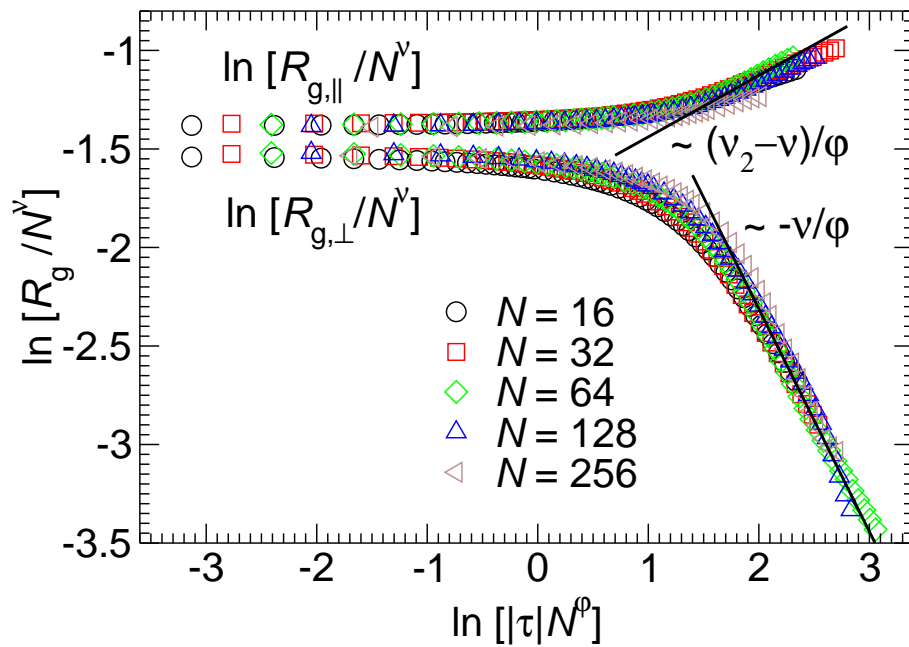


Abbildung D.8: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00871$ und $\varphi = 0.52$

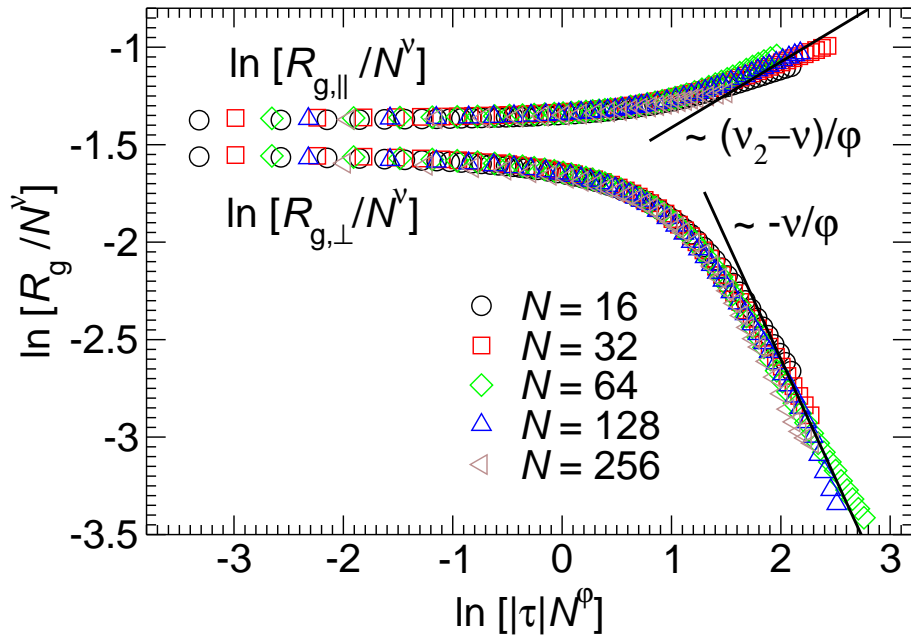


Abbildung D.9: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00941$ und $\varphi = 0.48$

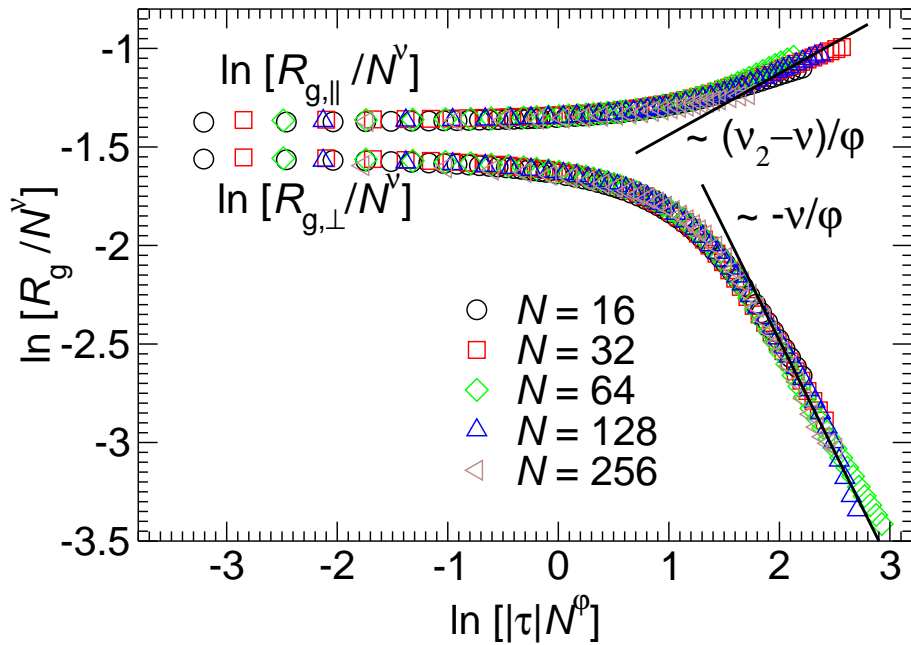


Abbildung D.10: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00941$ und $\varphi = 0.52$

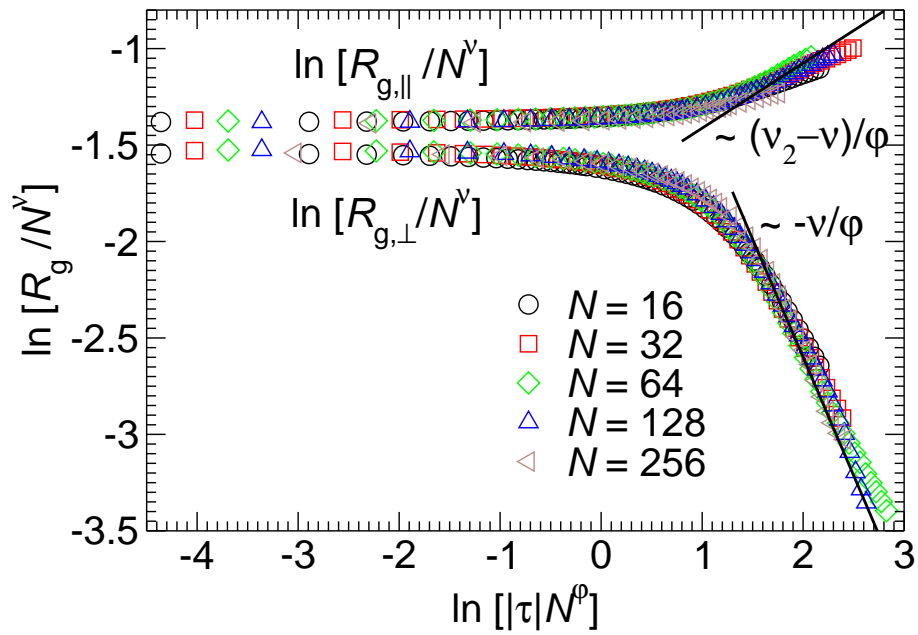


Abbildung D.11: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00887$ und $\varphi = 0.48$

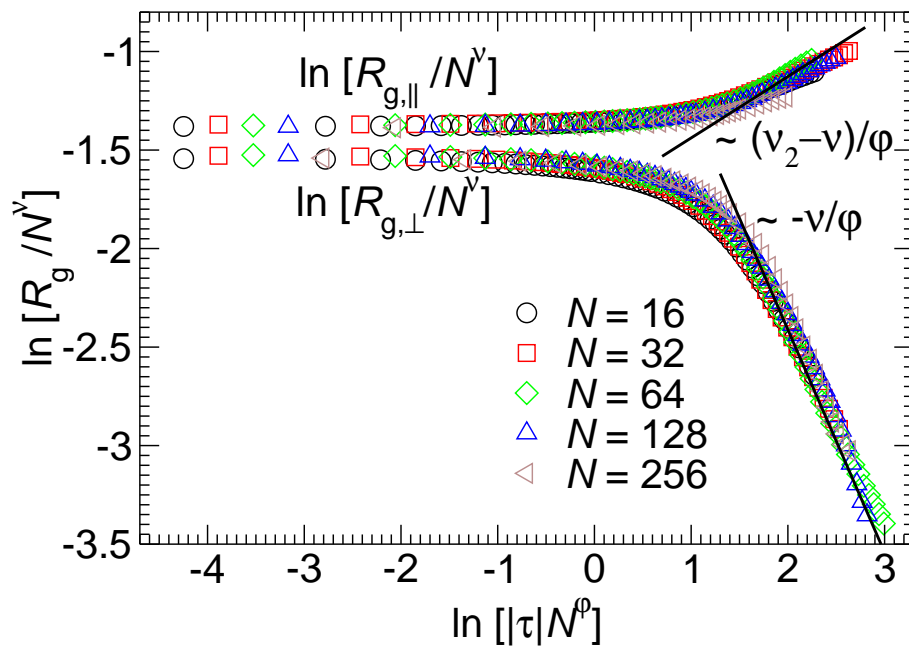


Abbildung D.12: Skalenauftragung der parallelen und senkrechten Komponente des Gyrationradius für $\varepsilon_a = 0.00887$ und $\varphi = 0.52$

Anhang E

Simulationsprogramm

Das für unsere Simulationen verwendete C-Programm ist im Lauf der Zeit in der Gruppe „Theorie der kondensierten Materie“ der Johannes Gutenberg-Universität Mainz den jeweiligen Ansprüchen entsprechend gewachsen. Der Anteil im Rahmen dieser Doktorarbeit war die Erweiterung des schon bestehenden Programms auf Blockcopolymere und das Hinzufügen einiger Auswerteroutinen sowie eines Unterprogramms zum Erzeugen eines detaillierten Profils (*profile.c*). Das Programm ist so aufgebaut, dass es aus einem Hauptprogramm (*melt.c*) besteht, in dem alle benötigten Routinen und Funktionen aufgerufen werden, welche wiederum in separaten C-Programmen ausgeführt werden. Die Verlinkung dieser einzelnen Programme geschieht beim Compilieren durch ein so genanntes Makefile. Das hat den Vorteil, dass es nicht ein riesig großes Programm, sondern sinnvolle Untereinheiten gibt. So sind zum Beispiel sämtliche Analysefunktionen in *analyse.c* oder die Ein- bzw. Ausgaberoutinen in *sysin.c* bzw. *sysout.c* zusammengefasst. Eine Besonderheit unter allen diesen Teilprogrammen stellt das „headerfile“ *element.h* dar. Dort werden die benötigten Parameter wie zum Beispiel der Polymerisationsgrad oder die „Dicke“ der Wand festgelegt sowie Austauschmakros, Datenstrukturen und Funktionen definiert.

Da das Abdrucken aller am Gesamtprogramm beteiligten Unterprogramme den Rahmen erheblich sprengen würde, werden im Folgenden lediglich die Programmteile *melt.c*, *element.h* sowie *profile.c* gezeigt.

melt.c

```

/*****
* melt.c: contains main()
*
* last modification : 08/08/2001
*****/

/* include header files */
#include "element.h"
#include "r250.h"
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <time.h>

/* global variables */
int nchainsA, nmonA, polA;
int nchainsB, nmonB, polB;
MYVEC posAct;
MYVEC posB;
int nPolSA, nPolSB;
int CoP;

/* number of SA-/SB-monomers per polymer */
/* CoPolymer, i.e. 0<F<1 ? */
double T, TinV, J, CPA, CPB, EwallSB, FwallSA, FwallSB;
double LsX, LsY, LsZ, LsSUBX, LsSUBY, LsSUBZ;

int mcs_start;
MYVEC *cm0A, *cm0B, pressure;
double cenergie=0, e_start;
double wx=0, wy=0, mz=0, manzahl=0;
double *element_liste;
ELEMENT *boxListe[NRSUB3];
double pCenergie;
DATA *data;
double *tab[NPOLIN, MAX];
double w[NPOLYMAX+1], [NPOLYMAXB+1]; /* array of stored reweighting factors */
double F=1.0; /* fraction of SA in copolymer */
CHAIN chain[NPOLYMAXA];

int main(int argc, char *argv[]) {
    int outstep, outstep2, seed, j;
    int mcs, mcsmax, nreptation, local, ncbgc=0, ncb=0, placc, species;
    int cbgc_acc=0, cbgc_acc1=0, cbgc_count=0, cbgc_count1=0;
    int cb_acc=0, cb_count=0;
    int lakzeptiert=0, lgesamt=0, rep_acc=0, rep_count=0;
    double s_end;
    double zbondA, zbondB, zbondAB;
    char name[60], filenameout[30]="conf_out", dname[30], fname_ana[128], profname[30];
    FILE eingabe, log_file;
    time_t time_t;

    extern long _MPP_MY_PE, _MPP_N_PES; /* only used on T3D machines - number of processors */
    /* test variables */
    double energy1, energy2, lj_energy3=0, lj_energy4=0, lj_energy5=0;
    int i=0, ctr1, ctr2;
    static double *rndtabA=NULL, *rnd_ptrA=NULL;
    int a [2000];
    int dummy1;
    FILE *prob;

    /* read in parameters */
    ↓ read in parameters ↓
    ↓ ----- ↓

    time(&now);
    PRINTFS("Program start at %s\n", ctime(&now));
}

```

```

if (argc>1) {
    /*-----
    ↓ a) for use on a regular single processor machine ↓
    */
    #ifndef T3D
        sprintf(name, "%s", argv[1]);
        if ((eingabe=fopen(name, "r"))==NULL)
            fprintf(stderr, "couldn't find %s\n", name);
        exit(1);
    #endif

    fscanf(eingabe, "Steps:%d\n", &mcsmax);
    fscanf(eingabe, "out:%d\n", &outstep);
    fscanf(eingabe, "seed:%d\n", &seed);
    fscanf(eingabe, "datei:%s\n", &dname);
    fscanf(eingabe, "out2:%d\n", &outstep2);
    fscanf(eingabe, "profil:%s\n", &profname);
    fscanf(eingabe, "write.profil=%d\n", &writestep);
    fscanf(eingabe, "output file=%s\n", &fname_ana);
    fscanf(eingabe, "reptation=%d\n", &nreptation);
    fscanf(eingabe, "local=%d\n", &local);
    fscanf(eingabe, "cbgc=%d\n", &ncbgc);
    fscanf(eingabe, "cb=%d\n", &ncb);
    fclose(eingabe);

    if(&seed<0) time (&time_t *)&seed;
    r250_random(seed);
    srand(dname);
    init_weight();

    /*-----
    ↓ b) for use on T3D only ↓
    */
    sprintf(filenameout, "%s_%d", filenameout, _MPP_MY_PE);
    sprintf(name, "%s_%d", argv[1], _MPP_MY_PE);
    if ((eingabe=fopen(name, "r"))==NULL)
        fprintf(stderr, "couldn't find %s\n", name);
    exit(1);

    fscanf(eingabe, "Steps:%d\n", &mcsmax);
    fscanf(eingabe, "out:%d\n", &outstep);
    fscanf(eingabe, "seed:%d\n", &seed);
    fscanf(eingabe, "datei:%s\n", &dname);
    fscanf(eingabe, "out2:%d\n", &outstep2);
    fscanf(eingabe, "profil:%s\n", &profname);
    fscanf(eingabe, "write.profil=%d\n", &writestep);
    fscanf(eingabe, "output file=%s\n", &fname_ana);
    fscanf(eingabe, "reptation=%d\n", &nreptation);
    fscanf(eingabe, "local=%d\n", &local);
    fscanf(eingabe, "cbgc=%d\n", &ncbgc);
    fscanf(eingabe, "cb=%d\n", &ncb);
    fclose(eingabe);

    printf(dname, "%s_%d", dname, _MPP_MY_PE);
    if(&seed<0) time (&time_t *)&seed;
    seed += 1711*_MPP_MY_PE;
    r250_random(seed);
    srand(dname);
    init_weight();

    #endif
}

```

ANHANG E. SIMULATIONSPROGRAMM

```

}
cb_count += 1;
} else fprintf(stderr, "ERROR: configurational bias only for block-copolymers\n");
}

/*-----all parameters read !-----*/
if (F<0) {
  F=0;
  fprintf(stderr, "error: F<0 => F:=0 \n");
}
if (F>1) {
  F=1;
  fprintf(stderr, "error: F>0 => F:=1 \n");
}
nrpoISA = (int)floor(F*poISA);
nrpoISB = poISA - nrpoISA;

if (F<=0 || F>=1) Cop = 0;
else if (F>0 && F<1) Cop = 1;

fprintf(stderr, "poLA: %d SA: %d SB: %d Cop: %d\n", poLA, nrpoISA, nrpoISB, Cop);
Tinv = -1.0/T;

calcIntegral(&zbondA, &zbondB, &zbondAB); /* update rtable[] and itable[] which are
used in cbgc.c (choose_length) */
/* Populate boxes with start configuration */
populate();

/* initialize check for total energy */
e_start = eenergie();
e_energie = 0;
for (mcs=0; mcs<mcsmax; ) {

  /*-----*
  | MC steps
  |-----*

  /* grand canonical configurational bias MC moves ↓
  ↓-----*/
  if (nrpoISA < 1) CPA = T*(log(LSX*LSY*LSZ) + (nrpoSB-1)*log(zbondB) + Cop*log(zbondAB)) + Cop*log(zbondA);
  else if (nrpoSB < 1) CPA = T*(log(LSX*LSY*LSZ) + (nrpoSA-1)*log(zbondA) + Cop*log(zbondAB));
  else CPA = T*(log(LSX*LSY*LSZ) + (nrpoISA-1)*log(zbondA) + (nrpoISB-1)*log(zbondB) + Cop*log(zbondAB));
  /* adjust CP for configurational bias move */
  CPB = T*(log(LSX*LSY*LSZ)/(SIGMAB*SIGMAB)+(poLB-1)*log(zbondB)); /* SIGMAA#f&f&f
  for(i=0; i<ncbgc; i++) {
    cbgc_acc0 += cbgc(A);
    /* cbgc_acc1 += cbgc(B); */
    cbgc_count0 += 1;
    cbgc_count1 += 1;
  }

  if (nrpoISA < 1) CPA = T*(log(LSX*LSY*LSZ) + (nrpoSB-1)*log(zbondB) + Cop*log(zbondAB)) + Cop*log(zbondA);
  else if (nrpoSB < 1) CPA = T*(log(LSX*LSY*LSZ) + (nrpoSA-1)*log(zbondA) + Cop*log(zbondAB));
  else CPA = T*(log(LSX*LSY*LSZ) + (nrpoISA-1)*log(zbondA) + (nrpoISB-1)*log(zbondB) + Cop*log(zbondAB));
  /* reajust CP */
  CPB = T*(log(LSX*LSY*LSZ)/(SIGMAB*SIGMAB)+(poLB-1)*log(zbondB));

  /*-----*
  | configurational bias MC moves
  |-----*/
  for(i=0; i<ncb; i++) {
    if (Cop > 0) {
      cb_acc += confbias(A);

```

```

      cb_count += 1;
    } else fprintf(stderr, "ERROR: configurational bias only for block-copolymers\n");
  }

  /*-----*
  | local MC moves
  |-----*/
  for(i=0; i<local; i++) {
    lastplicit = lmove();
    lgesamt += nrmonA+nrmonB;
  }

  /*-----*
  | reptation MC moves
  |-----*/
  for(i=0; i<nreptation; i++) {
    rep_acc += reptation();
    if (poLA=1)
      rep_count += nrchainsB;
    else if (poLB=1)
      rep_count += nrchainsA;
    else
      rep_count += nrchainsA+nrchainsB;
  }

  mcs++; /* MC step counter++ */

  /*-----end of MC circle-----*/

  /* analysis after 'outstep' steps ↓
  ↓-----*/
  if (mcs%outstep==0) {
    /* calculate total energy in two ways:
    1) eenergie in analysis.c 2) sum of energy fcts in element.c */
    eenergy1 = eenergie();
    analyse (mcs_start+mcs, 1, fname_ana);

    if (mcs%writestep==0) profile(profilename, 1);
    else profile(profilename, 0);

    energy2 = data.energy_ljA + data.energy_ljB + data.energy_ljAB
      + data.energy_feneA + data.energy_feneB + data.energy_wall;

    if ( fabs(energy1 - energy2) > 1e-6) {
      fprintf(stderr, "Warning: error in energy calculation: energy(element.c)=%g
energy(analysis.c)=%g\n", mcs_start+mcs, energy1, energy2);
    }
    /* check if accumulated energy differences (eenergie)
    = change in total energy (energy1-e_start) */
    e_end = eenergie - (energy1 - e_start);
    e_end = fabs(e_end);

    if (e_end > 1e-6) {
      fprintf(stderr, "%d accumulated energy difference=%g total change (e_end-e_start)=%g\n",
      mcs_start+mcs, eenergie, energy1-e_start);
    }

    /* calculate LJ energy in two ways:
    1) l_j_energie in mcmove.c 2) e_lj_energie in element.c */
    l_j_energie3=0; l_j_energie4=0;

```

```

for (i=0;i<nrmomA;i++) {
  make_list(i,A,posA+i,RANGE);
  species = (element_liste+i)->species;
  lj_energy3+=lj_energy(species,posA+i);
  lj_energy4+=elj_energie(i,A,posA+i);
}

for (i=0;i<nrmomB;i++) {
  make_list(i,B,posB+i,RANGE);
  species = (element_liste+NMOMOMAXA+i)->species;
  lj_energy3+=lj_energy(species,posB+i);
  lj_energy4+=elj_energie(i,B,posB+i);
}

if (lj_energy3 - lj_energy4 > 1e-6) printf(stderr,"%d\t error in energy calculation: %g\n",
  lj_energy(memove.c)=%g,lj_energy(element.c)=%g\n",
  mcs_start+mcs, lj_energy3, lj_energy4);

lj_energy5=0;

for (i=0;i<nrmomA;i++)
  for (j=i+1;j<nrmomA;j++)
    lj_energy5 += lj_single_interaction(poslatA+i,(element_liste+i)->species,
    poslatA+j,(element_liste+j)->species);

for (i=0;i<nrmomB;i++)
  for (j=i+1;j<nrmomB;j++)
    lj_energy5 += lj_single_interaction(poslatB+i,(element_liste+NMOMOMAXA+i)->species,
    poslatB+j,(element_liste+NMOMOMAXA+j)->species);

for (i=0;i<nrmomA;i++)
  for (j=0;j<nrmomB;j++)
    lj_energy5 += lj_single_interaction(poslatA+i,(element_liste+i)->species,
    poslatB+j,(element_liste+NMOMOMAXA+j)->species);

if (2*lj_energy5 - lj_energy4 > 1e-6)
  printf(stderr,"error in energy calculation: lj_energy(single_interaction)=%g\n",
  lj_energy(element.c)=%g\n",lj_energy5, lj_energy4);

if (mcs%outstep2 == 0) sysout2(mcs_start+mcs);
} /* mctestep */
}

/*----- write acceptance rate data to 'log' file -----*/
/*----- */
if ((log_file=fopen("log_file","a"))==NULL) {
  printf(stderr,"couldn't find %s\n",name);
  exit(i);
}

fprintf(log_file,"gcb: p:%g\tm:%g\t local: %g\trep: %g\t cb: %g\n",
  cbgc_acc0/(double)cbgc_count0,cbgc_acc1/(double)cbgc_count1,
  lakzeptiert/(double)lgesamt,rep_acc/(double)rep_count,cb_acc/(double)cb_count);

fclose(log_file);

sysout(dname,mcs_start+mcs); /* write sim. specifications and monomer vectors
  for next run to file "conf_out" */
}

free(posA);
free(posB);
free(poslatA);
free(poslatB);
free(cm0A);
free(cm0B);
free(element_liste);

time(&now);
PRINTFS("Program end at %s\n",ctime(&now));
return (OK);
}

```

element.h

```

/*****
 * element.h: header file
 * contains substitution macros, function macros,
 * definitions of data structures and function prototypes *
 * last modification : 08/08/2001
 *****/

#define PAR */
#define SWITCH*/
#define NOSYNC*/
#define PRESSURE*/
#define FVLNGTH 0.974732*/
#define HARDWALLS
#define REPULSIVE
#define BULKPROFILE
#define PRESSURE*/

/* #define TEST */
#define NPOLYMAXA 700 /* max. number of type A polymers */
#define NMONOMAXA 44800 /* max. number of type A monomers -> degree of polymerization */
#define NPOLYMAXB 1 /* max. number of type B polymers */
#define NMONOMAXB 25 /* max. number of type B monomers */
#define MAXTRYZAH 25 /* number of trials in cbgc/cbco */
#define NMONOMAXA+MONOMAXB 20 /* maximal number of monomers in wlist */
#define NRSUBJ 20 /* must be larger than 2 */
#define NRSUBZ 20 /* speeds up calculations for box size>5
cannot be used for NRSUBX,Y/Z <4 */
#define LARGE

#define INFENERGY 200
#define JwallIN_MAX 1024

/* -----
 * define energy interaction parameters (EPSILON and SIGMAA = 1 ! )
 * -----
#define EPSILONB 1 /* B: B-B-interaction, AB: A-B-interaction */
#define EPSILONAB 1 /* Epsilon: depth of LJ potential */
#define SIGMAB 1 /* Sigma: van der Waals radius */
#define SIGMAAB 1 /* Sigma^6 */

#define OK
#define ERROR 1
#define TRUE 1
#define FALSE 0
#define OUT -1
#define MEASURE 1

#define A
#define B
#define SA
#define SB 1
/* type A
* type B
* species SA
* species SB */

#define BINSTZE 0.05 /* size of bins; SIGMAA = 1 */
#define z_wall 1.3

#define PAR
#define NOSYNC
#define T3D
#define PRINTF

```

```

*****
 * definition of polymers, ringlists, etc. *
 *****/

/* macros for ringlists */
#define BOXNR(a,b,c) ((a)+NRSUBX*(b)+NRSUB2*(c))
#define IFLOAT(a,b) (int)((a)/L)
#define FBOXNR(ax,ay,az) BOXNR(IFLOAT(ax,LSSUBX),IFLOAT(ay,LSSUBY),IFLOAT(az,LSSUBZ))
#define VBOXNR(a) BOXNR((a)->x,(a)->y,(a)->z)
#define WENERGY(avec,bident) (eij_energie((bident),(avec))+fene(avec),(bident))*/

/* macros for energy calculation */
#define RNULL2INV(1.0/SQUARE(1.5)) /* SIGMAA := 1
/* offset for bondenergy */
#define BOND(x) (-33.75*log(1.0-(x)*RNULL2INV)) /* EPSILONA := 1
/* makes LJ potential = 0 at RANGE
/* LJ + attraction
/* EPSILONA and SIGMAA := 1 !!!

#define LENJAA(x) ((SQUARE(x)-x)+NULLPUNKT)
#define RANGEAA (2.0*1.12246204830937298)
#define RANGE2AA SQUARE(RANGEAA)
#define LENJBB(x) (2.0*1.12246204830937298*(SIGMAB6*x)-SIGMAB6*x)+NULLPUNKT)
#define RANGE2BB SQUARE(RANGE2AA)
#define LENJAB(x) EPSILONAB*(SQUARE(SIGMAB6*x)-(SIGMAB6*x)+NULLPUNKT)
#define RANGE2AB (2.0*1.12246204830937298*(SIGMAAB)
#define RANGE2AB SQUARE(RANGE2AB)
#define RANGE (MAX(MAX(RANGEAA,RANGE2BB),RANGEAB))
#define MAX_STRE 0.3 /* max. displacement for local moves */
#define NRSUB2 (NRSUBX*NRSUBY)
#define NRSUB3 (NRSUBX*NRSUBY*NRSUBZ)

/* macros for mathem. functions */
#define PI 3.141592
#define ABS(x) ((x)>0)?(x):-(x)
#define MAX(x,y) ((x)>(y)?(x):(y))
#define MIN(x,y) ((x)<(y)?(x):(y))
#define SQUARE(x) ((x)*(x))
#define CUBE(x) ((x)*(x)*(x))
#define ASGN(x) ((x)>0)?(-1.0):(1.0)

#define BETRAG(a) (sqrt(SQUARE((a)->x)+SQUARE((a)->y)+SQUARE((a)->z)))
#define BETRAG2(a) (SQUARE((a)->x)+SQUARE((a)->y)+SQUARE((a)->z))
#define DOT(a,b) ((a)->x)*((b)->x)+((a)->y)*((b)->y)+((a)->z)*((b)->z))
#define CWINKEL(a,b) (DOT(a,b)/BETRAG(a)*BETRAG(b))
#define DIST(a,b) (sqrt(SQUARE((a)->x-(b)->x)+SQUARE((a)->y-(b)->y)+SQUARE((a)->z-(b)->z)))
#define DISTANCE(a,b) (sqrt(SQUARE((a)->x-(b)->x)+SQUARE((a)->y-(b)->y)+SQUARE((a)->z-(b)->z)))

```

```

#define DISTANCE2(a,b) (SQUARE((a)->x - (b)->x) + \
SQUARE((a)->y - (b)->y) + \
SQUARE((a)->z - (b)->z))

#define VCOY(a,b) \
(b)->x = (a)->x; \
(b)->y = (a)->y; \
(b)->z = (a)->z; \
(c)->x = (a)->x - (b)->x; \
(c)->y = (a)->y - (b)->y; \
(c)->z = (a)->z - (b)->z; \
(c)->x = (a)->x + (b)->x; \
(c)->y = (a)->y + (b)->y; \
(c)->z = (a)->z + (b)->z; \
(b)->y = (a)->y*(n); \
(b)->x = (a)->x*(n); \
(b)->z = (a)->z*(n); \
(c)->x = (a)->x * (b)->z - (a)->z * (b)->x; \
(c)->y = (a)->y * (b)->x - (a)->x * (b)->y; \
(c)->z = (a)->z * (b)->y - (a)->y * (b)->z)

#define VDOT(n,a,b) \
(b)->y = (a)->y*(n); \
(b)->x = (a)->x*(n); \
(b)->z = (a)->z*(n); \
(c)->x = (a)->x * (b)->z - (a)->z * (b)->x; \
(c)->y = (a)->y * (b)->x - (a)->x * (b)->y; \
(c)->z = (a)->z * (b)->y - (a)->y * (b)->z)

#define VPRINT(a) printf("%f %f\n", (a)->x, (a)->y, (a)->z)

/* type definitions */
typedef struct o_element ELEMENT;
typedef struct o_box BBOX;

typedef struct {
double x;
double y;
double z;
} MYVEC;

struct o_element {
int monomer; /* monomer number */
int type; /* monomer type (A or B) */
int species; /* monomer species (SA or SB) */
struct o_element *before; /* pointer to previous element in list */
struct o_element *after; /* pointer to next element in list */
};

/*
element 0 element 1
after before
element 2 <----- before
after before
before
*/

struct o_box {
struct o_element *first; /* points somewhere in the list, there is no beginning */
int population; /* number of list elements, number of particles in box */
int neighbours[125]; /* indices of neighboring boxes, 27 inner and (125-27) outer neighbours highr;
};

typedef struct DATA {
double bondangleA;
double bondangleB;
double bondlengthA;
double bondlengthB;
double bondlengthC;
double bondlengthD;
double bondlengthmaxA;
double bondlengthmaxB;
double gyrA;
double gyrB;
double endA;
double endB;
double gyr;
double gyrpar;
double gyrsepk;
double gyrSA;
double gyrparSA;
double gyrseksA;
double gyrSB;
};

double gyrparSB;
double gyrseksSB;
double endSB;
double energy_ljA;
double energy_ljB;
double energy_ljAB;
double energy_feneA;
double energy_feneB;
double energy_sqa;
double energy_sqaB;
double energy_wall;
double msa;
double msaB;
double py;
double pz;
double fwall1;
double fwall2;
double virialx;
double virialy;
double virialz;
int nrchainsleftA;
int nrchainsleftB;
} DATA;

typedef struct CHAIN {
int caw_l; /* chain at left (z=0) wall? */
int caw_r; /* chain at right (z=D) wall? */
MYVEC cmsA;
MYVEC cmsB;
double endx;
double endy;
double endzSA;
double endySA;
double endzSB;
double endySB;
double endzSB;
double gyrx;
double gyry;
double gyrySA;
double gyrySA;
double gyrySA;
double gyrySA;
double gyrySB;
double gyrySB;
double gyrySB;
double gyrySB;
double high;
double highr;
} CHAIN;

#define FUNKTIONEN
#define FUNKTIONEN

/*-----*
| element.c: box and energy functions |
|-----*
void put_element(int ibox, int ident);
void del_element(int ibox,int ident);
void populate(void);
double elj_energie(int ident, int type, MYVEC *mon); /* calc. LJ interactions with BOX methode */
double lj_single_interaction(MYVEC *mon1, int species1, MYVEC *mon2, int species2); /* calc. LJ interactions with monomers of starting configuration */
double fene(int ident, int type, MYVEC *neu); /* calc. LJ interaction between two positions */
double fene(int ident, int type, MYVEC *neu); /* calc. LJ interaction with all neighbors */
double eenergie(void); /* calc. total energy of the system using elj_fene-, and wenergy, also checks box scheme */

```

```

/*-----*
| analysis.c: analysis functions |
*-----*/

void analyse(int zeit,int lauf,char *fname_ana);
void bondwinkel();
void bondlength();
void calc_polymer();
void calc_nrchainsleft(void);
void calc_cm(int pol, MYVEC *start,MYVEC *result);
void calc_mesd();
void calc_energy();
void calc_gyration();
void calc_end_to_end();
void calc_wallchain();
void calc_chainhigh();
/* pressure.c */
int calc_p(void);

/*-----*
| mmove.c: help functions for cbgc.c |
*-----*/

double bondenergy(int species1, int species2, double length);
double calcIntegral(double *, double *, double *);
double choose_length(int species1, int species2, double rnd);
void make_list(int, int, MYVEC *, double);
double lj_energy(int, MYVEC *);

/*-----*
| cbgc.c: grand canonical configurational bias move |
*-----*/

double cbgc(int type);
int insert(int type);
int delete(int type);

/*-----*
| cbco.c: configurational bias move (for block-copolymers) |
*-----*/

int confbias(int type);

/*-----*
| local.c: local MC move |
*-----*/

void lmrtrial(MYVEC *new, MYVEC *alt, double ** rnd_ptr_adr);
int lmcmove(void);

/*-----*
| rep.c: reptation MC move |
*-----*/

int reptation(void);
int rep(int type);

/*-----*
| io-Funktionen |
*-----*/

int sysin(char *,int);
int sysout(char *,int);
int sysout2(int);
int sysweid(int_weight(void);
int sysdat(" *.dat" */

/* reads sim. specifications and monomer positions from "conf_out" */
/* writes sim. specifications and monomer positions to "conf_out" */

/* initializes weights for reweighted simulation */

/* manages profile data and writes it to profile.dat */

void update_data_array_by_calling_functions(void);
void calc_average_cos(bondangle);
void calc_average_bondlength(b**2, bmax);
void calc_end_to_end_distance_and_radius_of_gyration(type A and type B);
void calc_center_of_mass_of_polymer_at_profile(profile);
void calc_mean_square_displacement();
void calc_total_Lj_FENE_and_wall_energy();
void calc_radius_of_gyration(type A);
void calc_end_to_end_distance(type A);
void calc_how_many_chains_are_adsorbed();
void calc_chain_height();
void calc_pressure_via_virial_expression();

/* Erklarungen (wichtigste Makros und Datenstrukturen)
=====
BOXRNR : Ermittelt aus (Integer) Koordinaten die zugehoerige Boxnummer
BOXRNR : Rechnet Flieskomma-Koordinaten in zugehoerige Boxkoordinaten um
BOXRNR : Wie BOXRNR, akzeptiert aber Flieskomma-Koordinaten
BOXPERIODIC : Ermittelt, mittels Funktion box_periodic, fuer Teilchen die zugehoerige Boxnummer
BOND : Fenepotential aus rad2 berechnen
BOND : Lenard Jones Potential aus rad6inv berechnen
BOND : Distance zwischen zwei Punkten
BOND : Betrag eines (Pointers auf) Vektors
BETRAG : Vektorprodukt
PRODUKT/DOT : Winkel zwischen zwei Vektoren
CWINKEL : Winkel zwischen zwei Vektoren
DISTANCE2 : Quadrat der Distanz zwischen zwei Punkten
BETRAG2 : Betragsquadrat eines Vektors

Datenstruktur fuer Vektoren
(o_)element : Datenstruktur fuer Kreislisten, deren Elemente auf Teilchen zeigen
(o_)box : Datenstruktur fuer Boxen, first zeigt auf ein Element der Kreisliste,
welche die Teilchen enthaelt, die sich in der Box befinden

pos : absolute Positionen der Monomere
poslat : periodische Positionen der Monomere
*/

/*-----*
| a chain |
*-----*/

```

profile.c

```

/*****
 * profile.c: calculates profiles
 * last modification: 26/04/2001
 *****/
#include "element.h"
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>

extern int      pola, nrchainsA, nrpolsA, nrpolsB;
extern double  T, CPA, EwallSA, EwallSB, FwallSA, FwallSB, F;
extern double  LSX, LSY, LSZ;
extern MYVEC  *posA;
extern CHAIN  chain[];

#define nrprof 56
#define start_w 29
#define start_b 29
#define biscmw 10
#define biscmb 37

#define high_l 0
#define high_r 1

#define wmonSA 2
#define wmonFA 3
#define wmonSA 4
#define wmonSB 5
#define wmonSB 6
#define wmonLSB 7

#define wcm 8
#define wcmSA 9
#define wcmSB 10

#define wendx 11
#define wendy 12
#define wendz 13
#define wendkSA 14
#define wendySA 15
#define wendkSA 16
#define wendySB 17
#define wendkSB 18
#define wendzSB 19

#define wgyrx 20
#define wgyry 21
#define wgyrzSA 22
#define wgyrySA 23
#define wgyrzSA 24
#define wgyrySA 25
#define wgyrxSB 26
#define wgyrySB 27
#define wgyrzSB 28

#define bmonSA 29
#define bmonFA 30
#define bmonLSA 31
#define bmonSB 32
#define bmonSB 33
#define bmonLSB 34

#define bcmSA 35
#define bcmFA 36
#define bcmSA 37
#define bendx 38
#define bendy 39
#define bendz 40
#define bendkSA 41

void profile(char *name, int write) {
    FILE *in, *out;
    static double T_pro, CPA_pro, EwallSA_pro, EwallSB_pro, FwallSA_pro, F_pro;
    static double LSX_pro, LSY_pro, LSZ_pro;
    int i, j, nrprofhalbe;
    double dummy, binhalbe, norm, ananorm;
    static int nrbin, pola_pro, analysen = -1;
    static double *prof[nrprof];

    nrbin = (int)floor(LSZ/BINSIZE)+1;
    binhalbe = BINSIZE/2;
    norm = LSX*LSY*BINSIZE;

    if (analysen < 0) {
        /*-----*
        * read data from profile.dat
        *-----*/
        in = fopen(name, "r");

        fscanf(in, "%f%lg\n", &T_pro);
        fscanf(in, "%f%lg\n", &CPA_pro);
        fscanf(in, "%f%lg\n", &EwallSA_pro);
        fscanf(in, "%f%lg\n", &EwallSB_pro);
        fscanf(in, "%f%lg\n", &FwallSA_pro);
        fscanf(in, "%f%lg\n", &FwallSB_pro);
        fscanf(in, "%f%lg\n", &CPA_pro);
        fscanf(in, "%f%lg\n", &LSX_pro, &LSY_pro, &LSZ_pro);
        fscanf(in, "%f%lg\n", &LSX_pro, &LSY_pro, &LSZ_pro);
        fscanf(in, "%f%lg\n", &LSX_pro, &LSY_pro, &LSZ_pro);

        if ( fabs(T - T_pro) > 1e-6 || fabs(CPA - CPA_pro) > 1e-6 ||
            fabs(EwallSA - EwallSA_pro) > 1e-6 || fabs(EwallSB - EwallSB_pro) > 1e-6 ||
            fabs(FwallSA - FwallSA_pro) > 1e-6 || fabs(FwallSB - FwallSB_pro) > 1e-6 ||
            fabs(pola - pola_pro) > 1e-6 || fabs(LSX - LSX_pro) > 1e-6 ||
            fabs(LSY - LSY_pro) > 1e-6 || fabs(LSZ - LSZ_pro) > 1e-6 ) {
            fprintf(stderr, "ERROR: different data in profile.dat and conf_out\n");
            exit(ERROR);
        }
        /*-----*
        * allocate memory
        *-----*/
        #ifdef BULKPROFILE
        for (j=0; j<nrprof; j++) {
            prof[j] = (double*) calloc(nrbin, sizeof(double));
            if (prof[j]==NULL) fprintf(stderr, "ERROR: memory allocation denied\n");
        }
        #else
        for (j=0; j<start_b; j++) {
            prof[j] = (double*) calloc(nrbin, sizeof(double));
            if (prof[j]==NULL) fprintf(stderr, "ERROR: memory allocation denied\n");
        }
        #endif
    }
}

```


Literaturverzeichnis

- [1] D.H. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions* (Academic Press Inc., London, 1983).
- [2] E. Eisenriegler, *Polymers near Surfaces* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [3] A. Milchev und K. Binder, *Macromolecules* **29**, 343 (1996).
- [4] S. Stepanow, U. Bauerschäfer und Jens-Uwe Sommer, *Phys. Rev. E* **54**, 3899 (1996).
- [5] S. Milosevic, I. Zivic und V. Miljkovic, *Phys. Rev. E* **55**, 5671 (1997).
- [6] K. Sumithra und A. Baumgärtner, *J. Chem. Phys.* **109**, 1540 (1998).
- [7] A.N. Semenov und J.-F. Joanny, *Europhys. Lett.* **29**, 279 (1995).
- [8] A.N. Semenov und J.-F. Joanny, *J. Phys. II (France)* **5**, 859 (1995).
- [9] A.N. Semenov, J. Bonet-Avalos, A. Johner und J.-F. Joanny, *Macromolecules* **29**, 2179 (1996).
- [10] A. Johner, J. Bonet-Avalos, C.C. Van der Linden, A.N. Semenov und J.-F. Joanny, *Macromolecules* **29**, 3629 (1996).
- [11] G.J. Fleer, M.A. Cohen-Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove und B. Vincent, *Polymers at Interfaces* (Chapman & Hall, London, 1993).
- [12] J. Baschnagel und K. Binder, *Macromolecules* **28**, 6808 (1995).
- [13] J. Baschnagel und K. Binder, *J. Phys. (France)* **6**, 1271 (1996).
- [14] K. Binder, A. Milchev und J. Baschnagel, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **26**, 107 (1996).

- [15] J. Baschnagel, A. Johner und J.-F. Joanny, *Phys. Rev. E* **55**, 3072 (1997).
- [16] R.P. Pandey, A. Milchev und K. Binder, *Macromolecules* **30**, 1194 (1997).
- [17] M. Müller und L. Gonzalez-MacDowell, *Macromolecules* **33**, 3902 (2000).
- [18] A. Halperin, M. Tirrell und T.P. Lodge, *Adv. Polym. Sci.* **100**, 31 (1992).
- [19] G.S. Grest und M. Murat, in *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, hrsg. von K. Binder (Oxford University Press, New York, 1995), S. 476.
- [20] G.S. Grest, in *Advances in Polymer Science 138*, hrsg. von S. Granick, Band 138 (Springer, Berlin, 1999), S. 149.
- [21] G.M. Foo und R.B. Pandey, *Biomacromolecules* **1**, 407 (2000).
- [22] D. Viduna, Z. Limpouchova und K. Prochazka, *J. Chem. Phys.* **115**, 7309 (2001).
- [23] R.R. Netz und D. Andelman, *Phys. Rep.* (2002), submitted.
- [24] J. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **26**, 581 (1996).
- [25] M.C. Faure, P. Bassereau, L.T. Lee, A. Menelle und C. Lheveder, *Macromolecules* **32**, 8538 (1999).
- [26] I.I. Potemkin, E.Yu. Kramerenko, A.R. Khokhlov, R.G. Winkler, P. Reineker, P. Eibeck, J.P. Spatz und M. Möller, *Langmuir* **15**, 7291 (1999).
- [27] J.P. Spatz, P. Eibeck, S. Mössmer, M. Möller, E.Yu. Kramerenko, P.G. Khalatur, I.I. Potemkin, A.R. Khokhlov, R.G. Winkler und P. Reinecker, *Macromolecules* **33**, 150 (2000).
- [28] E.Yu. Kramarenko, I.I. Potemkin, A.R. Khokhlov, R.G. Winkler und P. Reineker, *Macromolecules* **32**, 3495 (1999).
- [29] A.R. Khokhlov und P.G. Khalatur, *Physica A* **249**, 253 (1998).
- [30] M.W. Matsen, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **3**, 40 (1998).
- [31] T. Li und K. Park, *Computational and Theoretical Polymer Science* **11**, 133 (2001).

- [32] J. Wittmer, A. Johner, J.-F. Joanny und K. Binder, *J. Chem. Phys.* **101**, 4379 (1994).
- [33] K. Binder, in *Advances in Polymer Science*, hrsg. von S. Granick, Band 138 (Springer, Berlin, 1999), S. 1.
- [34] G. Krausch, *Mat. Sci. Eng. rep.* **R14**, 1 (1995).
- [35] C. Svaneborg und J.S. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **112**, 9661 (2000).
- [36] H.M. Schneider, S. Granick und S. Smith, *Macromolecules* **27**, 4714 (1994).
- [37] H.M. Schneider, S. Granick und S. Smith, *Macromolecules* **27**, 4721 (1994).
- [38] H.M. Schneider, P. Frantz und S. Granick, *Langmuir* **12**, 994 (1996).
- [39] C. Bennemann, *Untersuchungen des thermischen Glasübergangs von Polymerschmelzen mittels Molekular Dynamik Simulationen*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1998), unveröffentlicht.
- [40] L. Gonzalez-MacDowell, M. Müller, C. Vega und K. Binder, *J. Chem. Phys.* **113**, 419 (2000).
- [41] J.P. Hansen und I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1990), 2 Auflage.
- [42] A. Milchev und K. Binder, *Langmuir* **15**, 3232 (1999).
- [43] H.-P. Deutsch, *J. Stat. Phys.* **67**, 1039 (1992).
- [44] J.J. de Pablo, Q. Yan und F.A. Escobedo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 377 (1999).
- [45] M.P. Allen und D.J. Tildesley, Hrsg., *Computer Simulation in Chemical Physics*, Band 397 von *NATO ASI Series* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1993).
- [46] G.C.A.M. Mooij und D. Frenkel, *Molecular Simulation* **17**, 41 (1996).
- [47] T.J.H. Vlugt, M.G. Martin, B. Smit, J.I. Siepmann und R. Krishna, *Molecular Physics* **94**, 727 (1998).

- [48] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller und E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [49] K. Binder, in *Encyclopedia of Applied Physics*, Band 10 (VCH Publishers, Weinheim, 1994).
- [50] A.K. Kron, *Polym. Sci. USSR* **7**, 1361 (1965).
- [51] F.T. Wall und F. Mandel, *J. Chem. Phys.* **63**, 4592 (1975).
- [52] M. Doi und S.F. Edwards, *Theory of Polymer Dynamics* (Oxford Science Publisher, Oxford, 1986).
- [53] D. Frenkel und B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [54] M.N. Rosenbluth und A.W. Rosenbluth, *J. Chem. Phys.* **23**, 356 (1955).
- [55] A.D. Sokal, in *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, hrsg. von K. Binder (Oxford University Press, Oxford, 1995), S. 47.
- [56] E. Eisenriegler, K. Kremer und K. Binder, *J. Chem. Phys.* **77**, 6296 (1982).
- [57] E. Bouchaud und J. Vannimenus, *J. Phys. (France)* **49**, 2931 (1989).
- [58] S. Elezovic-Hadzic und N. Vasiljevic, *J. Phys. A: Math. Gen.* **32**, 1329 (1999).
- [59] H.W. Diehl, *Int. J. Mod. Phys. B* **11**, 3503 (1997).
- [60] P.G. de Gennes, *Macromolecules* **14**, 1637 (1981).
- [61] W. Humphrey, A. Dalke und K. Schulten, *J. Molec. Graphics* **14**, 33 (1996).
- [62] H. Meirovitch und S. Livne, *J. Chem. Phys.* **88**, 4507 (1988).
- [63] R. Hegger und P. Grassberger, *J. Phys. A: Math. Gen.* **27**, 4069 (1994).
- [64] K. Binder und D.W. Heermann, *Monte Carlo Simulations in Theoretical Physics: An Introduction* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1997), 3 Auflage.

- [65] G. Urban, *Molekular-dynamik-Simulationen zur Adsorption und Selbstorganisation steifer Kettenmoleküle auf Festkörperoberflächen*, Dissertation, Universität Ulm (2001), unveröffentlicht.
- [66] E.Yu. Kramerenko, R.G. Winkler, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov und P. Reineker, *J. Chem. Phys.* **104**, 4806 (1996).
- [67] H. Nakanishi und M.E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1565 (1982).
- [68] J.W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **66**, 3667 (1977).
- [69] J. Cardy, *Scaling and Renormalization in Statistical Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- [70] P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaka, 1979).
- [71] L. Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
- [72] A. Semenov, *Soviet Physics JETP* **61**, 733 (1985).
- [73] P.G. de Gennes, *Macromolecules* **13**, 1069 (1980).
- [74] R. Everaers, I.S. Graham und M.J. Zuckermann, *J. Phys. A : Math. Gen.* **28**, 1271 (1995).
- [75] J. Wittmer, *Polymeres En Solution: Effets Electrostatiques et Greffage*, Dissertation, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Frankreich (1994), unveröffentlicht.
- [76] J.B. Field, C. Toprakcioglu, L. Dai, G. Hadziioannou, G. Smith und W. Hamilton, *J. Phys. II (France)* **2**, 2221 (1992).
- [77] S. Alexander, *J. Phys. (France)* **38**, 983 (1977).
- [78] P.G. de Gennes, *J. Phys. (France)* **37**, 1434 (1976).
- [79] Y. Zhulina, V.A. Pryamitsyn und O.V. Borisov, *Polym. Sci. USSR* **31**, 205 (1989).
- [80] S.T. Milner, T.A. Witten und M.E. Cates, *Macromolecules* **21**, 2610 (1988).
- [81] S.T. Milner, T.A. Witten und M.E. Cates, *Europhys. Lett.* **5**, 413 (1988).

- [82] S.T. Milner, Z.-G. Wang und T.A. Witten, *Macromolecules* **22**, 1610 (1989).
- [83] R.R. Netz und M. Schick, *Europhys. Lett.* **38**, 37 (1997).
- [84] R.R. Netz und M. Schick, *Macromolecules* **31**, 5105 (1998).
- [85] J.L. Goveas, S.T. Milner und W.B. Russel, *Macromolecules* **30**, 5541 (1997).
- [86] F. Schwabl, *Quantenmechanik* (Springer-Verlag, Berlin, 1993), 4. verb. Auflage.
- [87] P. Auroy, L. Auvray und P. Léger, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 719 (1991).
- [88] P. Lai und K. Binder, *J. Chem. Phys.* **97**, 586 (1992).
- [89] P.Y. Lai und E.B. Zhulina, *J. Phys. (France)* **2**, 547 (1992).
- [90] G.S. Grest und M. Murat, *Macromolecules* **26**, 3108 (1993).
- [91] C. Vega und L. Gonzalez-MacDowell, *Molecular Physics* **98**, 1295 (2000).
- [92] G.S. Grest, *Macromolecules* **27**, 418 (1994).
- [93] A. Kopf, J. Baschnagel, J. Wittmer und K. Binder, *Macromolecules* **29**, 1433 (1996).
- [94] J.I. Martin, Z.-G. Wang und M. Schick, *Langmuir* **12**, 4950 (1996).
- [95] S. Kumar und Y. Singh, *Physica A* **229**, 61 (1996).
- [96] H.W. Diehl und M. Shpot, *Nuclear Phys. B* **528**, 595 (1998).
- [97] I. Guim und T.W. Burkhardt, *Phys. Rev. E* **49**, 1495 (1994).
- [98] D. Zhao, T. Lookman und K. De'Bell, *Phys. Rev. A* **42**, 4591 (1990).
- [99] I. Szleifer, *Europhys. Lett.* **44**, 721 (1998).
- [100] I. Szleifer und M.A. Carignano, *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 423 (2000).
- [101] E.M. Sevick und D.R.M. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2701 (1999).
- [102] T. Kreer, *Computersimulationen zur Reibung zwischen durch Polymere getrennte Oberflächen*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2002), unveröffentlicht.

[103] A. Patrykiewicz, S. Sokolowski und K. Binder, *Surface Science Reports* **37**, 207 (2000).

[104] W.A. Steele, *Surf. Sci.* **36**, 317 (1973).

[105] J. Harris und S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **89**, 5898 (1988).