

# Struktur und Eigenschaften von Polyelektrolyten im schlechten Lösungsmittel

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

Hans Jörg Limbach  
geb. in Stuttgart

Mainz, den 2. Juli 2001

Prüfungsjahr: 2001

# Zusammenfassung

In der vorliegenden Doktorarbeit werden Struktur und Eigenschaften von flexiblen Polyelektrolyten im schlechten Lösungsmittel mit Hilfe von Molekulardynamiksimulationen studiert. Die Schwerpunkte liegen in der Untersuchung der Einzelkettenstruktur, der Gegenionenverteilung und der Struktur der Polyelektrolytlösung. Dabei wird die Abhängigkeit von Parametern wie Dichte, Kettenlänge, Linienladungsdichte, Bjerrum-Länge und Lösungsmittelqualität behandelt. Die starke Kopplung zwischen Gegenionenverteilung und Struktur der Lösung wird aufgezeigt und diskutiert.

Die Behandlung der vollen Coulomb Wechselwirkung und die explizite Berücksichtigung der Gegenionen erfordert die effiziente numerische Behandlung von langreichweitigen Wechselwirkungen. Dazu wurde der P<sup>3</sup>M Algorithmus für massiv parallele Rechnerplattformen implementiert, optimiert und in ein effektives Molekulardynamikprogramm integriert.

Die räumliche Verteilung der Gegenionen um die Polyelektrolyte wird untersucht und mit dem Zellenmodell verglichen. Dabei werden Endeffekte und die inhomogene Verteilung der Gegenionen entlang der Kettenkontur quantifiziert. Dabei konnte die Analogie zwischen schwach geladenen titrierenden Polyelektrolyten und stark geladenen Polyelektrolyten mit fixierter Ladungsverteilung zusammen mit ihren Gegenionen nachgewiesen werden.

Für die Untersuchung der Einzelkettenstruktur von Polyelektrolyten im schlechten Lösungsmittel wurde eine Methode entwickelt, sogenannte Perlenkettenstrukturen zu charakterisieren. Sowohl für einzelne Kettenkonformationen, als auch für ein statistisches Ensemble von Ketten können damit der Strukturtyp, d.h. die Anzahl der Perlen und charakteristische Größen, wie die Perlengröße, deren Ausdehnung, sowie die Steglänge bestimmt werden. Durch diesen direkten Zugang zu den Kettenkonformationen konnten die Schwierigkeiten, Perlenketten experimentell nachzuweisen, aufgezeigt werden. Insbesondere sind dies die Koexistenz verschiedener Strukturtypen, breite Verteilungen für die Perlenausdehnung und den Perlen-Perlen Abstand.

Die verschiedenen, in einer Polyelektrolytlösung auftretenden, partiellen Strukturfaktoren wurden mit Hilfe von Simulationen großer Systeme behandelt. Für die Skalierung der Position des für Polyelektrolytlösungen charakteristischen Maximums in der Inter-Ketten Strukturfunktion mit der Monomerdichte wurde ein Exponent  $0.35 \pm 0.03$  gefunden. Die Ketten durchlaufen mit steigender Dichte starke Konformationsänderungen und bilden oberhalb der Überlappkonzentration ein transientes, physikalisches Netzwerk.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
1.1	Polyelektrolyte . . . . .	7
1.2	Themenstellung . . . . .	9
1.3	Motivation . . . . .	10
1.3.1	Theorie . . . . .	10
1.3.2	Experiment . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Simulation</b>	<b>13</b>
2.1	Simulationsmodell . . . . .	13
2.1.1	Molekulardynamiksimulation . . . . .	14
2.1.2	Teilchen und Wechselwirkungen . . . . .	14
2.1.3	Periodische Randbedingungen . . . . .	19
2.1.4	Observablen . . . . .	19
2.2	Langreichweitige Wechselwirkungen . . . . .	22
2.2.1	Ewald-Summation . . . . .	22
2.2.2	P <sup>3</sup> M - Algorithmus . . . . .	24
2.3	Parallele Implementation . . . . .	26
2.3.1	Prozessoraufteilung . . . . .	27
2.3.2	Parallelisierung der langreichweitigen Wechselwirkung . . . . .	28
2.4	Leistungsfähigkeit des parallelen Programms . . . . .	29
2.4.1	Skalierung mit der Prozessorzahl . . . . .	30
2.4.2	Anwendungsbereiche . . . . .	32
2.5	Ausblick . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Gegenionenverteilung</b>	<b>35</b>
3.1	Motivation . . . . .	35
3.2	Modell und Theorie . . . . .	36
3.2.1	Beschreibung der simulierten Systeme . . . . .	36
3.2.2	Das Zellmodell . . . . .	36
3.2.3	Skalentheorie für schwach geladene Systeme . . . . .	39
3.3	Effektive Ladung . . . . .	44
3.4	Ergebnisse . . . . .	47
3.4.1	Vergleich mit dem Zellmodell . . . . .	47
3.4.2	Endeffekte der Ionenverteilung . . . . .	49
3.4.3	Endeffekte der Kettenkonformation . . . . .	54

3.5	Zusammenfassung . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Perlenketten</b>	<b>57</b>
4.1	Motivation . . . . .	58
4.2	Theorie . . . . .	59
4.2.1	Skalentheorie . . . . .	60
4.2.2	Perlenketten unter Zwangsbedingungen . . . . .	65
4.3	Analyse von Perlenketten . . . . .	68
4.3.1	Ansätze zur Charakterisierung . . . . .	68
4.3.2	Algorithmus zur Clustererkennung in Polymeren . . . . .	72
4.4	Ergebnisse der Simulationen . . . . .	74
4.4.1	Simulationsdetails . . . . .	74
4.4.2	Perlenkettenstruktur . . . . .	76
4.4.3	Koexistenzbereiche . . . . .	79
4.4.4	Strukturelemente - Perlen und Stege . . . . .	81
4.4.5	Formfaktor von Perlenketten . . . . .	83
4.4.6	Gegenionenverteilung . . . . .	86
4.4.7	Endeffekte . . . . .	88
4.5	Perlenketten mit vorgegebener Ausdehnung . . . . .	91
4.5.1	Rolle der Gegenionen . . . . .	91
4.5.2	Strukturänderung bei Streckung . . . . .	93
4.5.3	Kraft-Dehnungs Relation . . . . .	96
4.6	Zusammenfassung . . . . .	99
<b>5</b>	<b>Polyelektrolytlösungen</b>	<b>101</b>
5.1	Streumethoden . . . . .	102
5.2	Qualitative Form der Streuintensität . . . . .	104
5.3	Simulationen . . . . .	106
5.4	Strukturfaktoren . . . . .	107
5.4.1	Streuintensität $I(q)$ und partielle Strukturfaktoren $S_{ii}(q)$ . . . . .	108
5.4.2	Kettenkonformation - Formfaktor $S_1(q)$ . . . . .	111
5.4.3	Inter-Ketten Strukturfaktor $S(q)/S_1(q)$ . . . . .	116
5.5	Zusammenfassung . . . . .	122
<b>A</b>	<b>Observablen zu Simulationen im guten Lösungsmittel</b>	<b>125</b>
<b>B</b>	<b>Aufspaltung von Perlen beim Strecken</b>	<b>127</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Polyelektrolyte

“Polyelektrolyte sind Polymere, die ionisierbare Gruppen enthalten, die in polaren Lösungsmitteln in geladene Polymerketten, die Makroionen, und kleine Gegenionen dissoziieren” [4].

Dies ist allerdings nur eine mögliche Beschreibung für Polyelektrolyte. Sie können auch als multivalentes, asymmetrisches Salz, oder als Polysäure, bzw. Polybase angesehen werden. Bei Polyelektrolyten sind die Eigenschaften von Makromolekülen mit der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung kombiniert. Dazu kommen Wechselwirkungen und Entropie der Gegenionen. Dies resultiert in einem komplexen Wechselspiel zwischen Energie und Entropie der Gegenionenverteilung und der Kettenkonformation.

Obwohl Polyelektrolyte in Natur und Technik weit verbreitet sind, sind sie theoretisch weit weniger verstanden als neutrale Polymere. Dies hat mehrere Ursachen. Das Auftreten der langreichweitigen Wechselwirkung macht die Anwendung von Renormalisierungstechniken und Skalentheorien wesentlich schwieriger als im Fall neutraler Polymere. Dies liegt im Wesentlichen daran, daß die elektrostatische Wechselwirkung einige neue Längenskalen in das System einbringt, die nicht ausreichend getrennt sind. Im Vergleich zu den Gegenionen hat die Polyelektrolytkette in der Regel wenig entropische Freiheitsgrade. Dies bedeutet das einige Eigenschaften entropiegetrieben und damit weniger energetisch bestimmt sind. Diese Komplexität macht die Beschäftigung mit Polyelektrolyten aber gleichzeitig auch sehr reizvoll. Dies gilt insbesondere für Polyelektrolyte im schlechten Lösungsmittel. Das schlechte Lösungsmittel führt zu einer effektiven Anziehung der Monomere untereinander. Dies hat eine delikate Balance zwischen attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zur Folge.

Die Beschäftigung von Polyelektrolyten im schlechten Lösungsmittel ist zudem durch vielfältige Anwendungen motiviert. Die meisten technischen Polymere, sowie biologische Makromoleküle besitzen ein auf Kohlenstoffchemie basierendes Kettenrückrad. Die dabei auftretenden meist unpolaren Moleküle sind in Wasser nicht, oder nur schlecht löslich. Die Löslichkeit von kohlenstoffbasierten Makromolekülen in Wasser beruht folglich im Wesentlichen auf geladenen Seitengruppen. Dies wird in biologischen Systemen deutlich. Hier sind fast alle vorkommenden Makromoleküle geladen. Beispiele sind DNS, sowie nahezu alle Proteine. Aber auch im Bereich der Medizin, des Umweltschutzes,

der Lebensmittelchemie und bei Hygieneartikeln spielen Polyelektrolyte eine wichtige Rolle. In der Medizin liegt dies an der Verträglichkeit mit biologischen Systemen, im Umweltschutz an der Umstellung auf wasserlösliche Produkte, in der Lebensmittelindustrie an der Entwicklung fettarmer Lebensmittel und bei Hygieneartikeln an der Anwendung von Polyelektrolyten als Superabsorber.

Hier ist anzumerken, daß in vielen technischen Anwendungen und auch in biologischen Systemen meist keine reinen Polyelektrolytlösungen vorliegen. Eine der wesentlichen zusätzlichen Komponenten ist dabei Fremdsalz, wodurch die langreichweitige Coulomb Wechselwirkung stark abgeschirmt wird. Da sich die Arbeit fast ausschließlich mit salzfreien Systemen beschäftigt, ist eine Übertragung der Ergebnisse auf viele Anwendungen allerdings nicht direkt möglich. Diese Einschränkung wird in Kauf genommen, weil auch von theoretischer und experimenteller Seite her vor allem salzfreie Systeme untersucht werden. Dies liegt daran, daß hier die Auswirkungen der elektrostatischen Wechselwirkung am Deutlichsten zu Tage treten.

In dieser kurzen Einleitung sollen auch noch die verschiedenen auftretenden Arten von Polyelektrolyten erwähnt werden. Ein Parameter ist hier die Linienladungsdichte entlang der Kettenkontur. Sie hängt vom Bruchteil  $f$  geladener Monomere und der Bindungslänge  $b$  ab. Üblicherweise gibt man den dimensionslosen Ladungsparameter  $\xi = f\ell_B/b$  an. Hier ist  $\ell_B$  die Bjerrum-Länge. Sie ist ein Maß für die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung. Je nach Linienladungsdichte spricht man von schwach bzw. stark geladenen Polyelektrolyten. Außerdem unterscheidet man Polyelektrolyte mit fixierter Ladungsverteilung und solche mit beweglicher Ladungsverteilung. Dies hängt davon ab, ob die ionisierbaren Seitengruppen starke oder schwache Säuren bzw. Basen sind. Im Fall starker Säuren (Basen) dissoziieren alle Ladungen und die Verteilung der Ladungen ist fixiert. Im Fall schwacher Säuren (Basen) hängt die Ladung der Polyelektrolytkette vom pH-Wert der Lösung ab und die Ladungsverteilung ist beweglich. Man spricht dann von titrierenden Polyelektrolyten. Auch anhand der verschiedenen möglichen Topologien für Makromoleküle können Polyelektrolyte ähnlich wie neutrale Polymere in verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Man unterscheidet lineare, verzweigte und sternförmige Topologien. Zudem gibt es die Möglichkeit, daß ein Polyelektrolyt aus mehreren verschiedenen Monomeren zusammengesetzt ist. Dies trennt die Homopolymere, bestehend aus einer einzigen Wiederholeinheit von den Heteropolymeren, die aus verschiedenen Monomeren bestehen. Eine besondere Form von geladenen Heteropolymeren sind solche, bei denen die verschiedenen Monomere eine entgegengesetzte Ladung tragen. Dies führt in die Welt der Polyampholyte.

Die Arbeit selber beschränkt sich auf die Behandlung von linearen, flexiblen Polyelektrolyten mit einer fixierten, äquidistanten Ladungsverteilung. Auch mit dieser Einschränkung verbleiben noch genügend Parameter zur Variation. In der Polymerphysik ist hier zuerst die Kettenlänge  $N_m$ , bzw. der Polymerisationsgrad zu nennen. Weitere in der Arbeit variierte Parameter sind die Teilchendichte  $\rho$ , der Ladungsbruchteil  $f$ , die Bjerrum-Länge  $\ell_B$  und die Ionenstärke  $I$ .



## 1.2 Themenstellung

*Struktur und Eigenschaften von Polyelektrolyten im schlechten Lösungsmittel.*

Die im Titel anklingenden Fragestellungen sollen in dieser Arbeit mit Hilfe von Molekulardynamiksimulationen untersucht werden. Dabei liegt ein Schwerpunkt auf der Behandlung der vollen Coulomb Wechselwirkung. Dies bedeutet die explizite Behandlung der Gegenionen im Simulationsmodell. Dies hatte während der Arbeit zur Folge, daß die Verteilung der Gegenionen um Polyelektrolyte eingehender betrachtet wurde. Mit analytischen Methoden läßt sich die Gegenionenverteilung nur für einige einfache geometrische Randbedingungen exakt berechnen. Dies ist zum Beispiel für unendlich lange, geladene Stangen im Rahmen der Poisson-Boltzmann Theorie möglich. Die Fragestellung der Arbeit zielt daher auf den Einfluß der endlichen Länge realer Polyelektrolyte, sowie auf das Wechselspiel zwischen der räumlichen Gegenionenverteilung und der Kettenkonformation. Die Gegenionenverteilung um Polyelektrolyte und deren Endeffekte, sowie Inhomogenitäten der Gegenionenverteilung entlang der Kettenkontur wurden untersucht. Da in diesem Punkt das schlechte Lösungsmittel eine unnötige Komplikation darstellt, wurde die Gegenionenverteilung zuerst für Polyelektrolyte im guten Lösungsmittel untersucht und erst später auch für Polyelektrolyte im schlechten Lösungsmittel.

Für den Fall von Polyelektrolyten im schlechten Lösungsmittel wurden im Rahmen der Skalentheorie perlenkettenartige Strukturen vorhergesagt. Diese konnten bisher in Experimenten nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Computersimulationen bieten sich deshalb zur Untersuchung dieses Bereiches an. Ein großer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung und Charakterisierung dieser Strukturen.

Bei der Behandlung der Struktur der Einzelkette, steht dabei die Verbindung von Simulation und Skalentheorie im Vordergrund. In diesem Zusammenhang wurde auch das Problem, Perlenkettenstrukturen quantitativ zu charakterisieren, behandelt. Außerdem wurde das Verhalten von Perlenketten unter der Randbedingung eines vorgegebenen End-zu-End Abstandes untersucht. Ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen ist wegen fehlender Einzelkettenexperimente besser über die Betrachtung von Polyelektrolytlösungen möglich. Hier steht vor allem die Untersuchung von Strukturparametern und der Vergleich mit Streuexperimenten im Vordergrund.

Zur Durchführung der Computersimulationen war es nötig, auch die algorithmische Behandlung von Systemen mit langreichweitigen Wechselwirkungen weiter zu entwickeln. Deshalb wurde der P<sup>3</sup>M Algorithmus, eine effiziente numerische Behandlung dieses Problems, für massiv parallele Rechnerarchitekturen implementiert und optimiert.

## 1.3 Motivation

### 1.3.1 Theorie

Im Gegensatz zu neutralen Polymeren, deren physikalische Eigenschaften heutzutage theoretisch schon gut erklärt sind, bereitet die theoretische Behandlung von Polyelektrolyten immer noch große Schwierigkeiten[4]. Dies liegt im Wesentlichen an der langreichweitigen Coulomb Wechselwirkung. Es taucht dadurch bei der Behandlung von Polyelektrolyten Längenskalen auf, die von der Größenordnung her betrachtet gleich der Ausdehnung der Polymerkette bzw. der Korrelationslänge sein können. Der Überlapp der verschiedenen Längenskalen ist eine Ursache für die Schwierigkeit Polyelektrolyte mit Hilfe einer Skalentheorie[17, 16] oder Renormalisierungstheorien[65] zu beschreiben. Neben den von neutralen Polymeren bekannten Längenskalen Bindungslänge und Kettenausdehnung werden durch die elektrostatische Wechselwirkung weitere charakteristische Längenskalen eingeführt. Dies ist zum einen die schon erwähnte Bjerrum-Länge. Des weiteren ergibt sich durch die Konzentration der Ionen eine charakteristische Länge für die Abschirmung der elektrostatische Wechselwirkung, die Debye-Länge  $\lambda_D$ . In einer Polyelektrolytlösung führt die langreichweitige Korrelation der geladenen Teilchen zudem zu einer charakteristischen Korrelationslänge  $\xi_k$ .

Bei mittleren Feldtheorien, wie z.B. der Debye-Hückel Theorie[18] oder der Poisson-Boltzmann Theorie[2, 34] werden die Korrelationen zwischen den kleinen Gegen- und Salzionen vernachlässigt. Die begrenzte Anwendbarkeit dieser Theorien auf Polyelektrolyte wurde schon in den Vorgängerarbeiten von Dr. M. Deserno[19] für steife geladene Stäbe und Dr. U. Micka[56] für flexible Polyelektrolyte untersucht. Beim Vergleich von mittleren Feldtheorien mit Computersimulationen[19] stellte sich dabei heraus, daß stark korrelierte Systeme qualitative Änderungen auftreten können, wogegen die Übereinstimmung in anderen Bereichen in Abhängigkeit von Ladungsstärke, Dichte und Valenz der Gegenionen quantitativ meist sehr gut sind.

Bei Integralgleichungstheorien, wie z.B. der HNC Theorie (Hypernetted chain Theory)[35], bei denen die Korrelationen mitberücksichtigt werden, liegt die Schwierigkeit in der geeigneten Wahl einer Abschlußbedingung. Ein weiterer Ansatz, Polyelektrolyte zu beschreiben, wird mit Hilfe von Variationsmethoden[17, 5, 75] formuliert. Hier kommt es darauf an, einen Versuchshamiltonian zu wählen, der möglichst nahe an das analytisch nicht lösbare Originalsystem angelehnt ist. Bei den beiden letztgenannten Ansätzen ist es zudem schwierig vorherzusagen, unter welchen Bedingungen richtige Ergebnisse zu erwarten sind.

Eine weitere Schwachstelle der meisten Theorien ist, daß sie, zumindest ursprünglich, für einzelne Ketten bei unendlicher Verdünnung entwickelt wurden. Die Einführung einer endlichen Dichte und damit die Behandlung des Einflusses von Gegenionen und Ketten-Ketten Wechselwirkungen gestaltet sich schwierig. Nichtsdestotrotz ist die Theorie von Polyelektrolyten ein momentan stark bearbeitetes Forschungsgebiet[26, 72, 71, 24, 60, 12, 25]. Wegen der oben genannten Schwierigkeiten bedarf es allerdings der Überprüfung theoretischer Vorhersagen durch andere Methoden. Da auch auf experimenteller Seite Schwierigkeiten bestehen, sind die Ergebnisse von Computersimulationen oftmals das einzige Mittel, die Theorien zu überprüfen.

### 1.3.2 Experiment

Zur Untersuchung statischer Eigenschaften von Polyelektrolytlösungen werden vor allem Streuexperimente durchgeführt[61, 46, 30, 29, 76, 40, 39]. Dabei kann mit speziellen Methoden, die in Kapitel 5 Abschnitt 5.1 noch eingehend besprochen werden, sowohl der Formfaktor der Polyelektrolytketten, als auch die Struktur der Lösungen untersucht werden. Allerdings treten bei dem Multikomponentensystem Polyelektrolytlösung eine Reihe von Schwierigkeiten auf. Zum einen kann die Polymerdichte der Lösung nur eingeschränkt variiert werden. Dies hängt damit zusammen, daß bei größerer Verdünnung der Kontrast zu klein wird und somit die Streuintensität nicht mehr gemessen werden kann. Das hat zur Folge, daß die Experimente nur den halbverdünnten Bereich untersuchen können. In diesem Bereich treten schon starke Ketten-Ketten Wechselwirkungen auf, so daß das Einzelkettenverhalten nicht untersucht werden kann. Die Trennung der Bereiche, die von experimenteller und theoretischer Seite her zugänglich sind, ist, wie schon erwähnt, eine der Ursachen, die dazu geführt haben, Polyelektrolytlösungen mit Hilfe von Computersimulationen zu untersuchen. Zum zweiten ist es sehr schwierig, die Streubeiträge der verschiedenen Teilchen (Monomere und Gegenionen) zuverlässig zu trennen. Dies macht die Interpretation der gemessenen Daten schwierig. Außerdem liefern die Streuexperimente über viele Kettenkonformationen gemittelte Daten. Durch die großen Fluktuationen die bei Polyelektrolyten auftreten werden oft die Signatur bestimmter Strukturen so weit verschmiert, daß sie nicht mehr zweifelsfrei nachgewiesen werden können. Dies wird im Kapitel 4 über Perlenkettenstrukturen deutlich werden. Mit Hilfe der Osmometrie läßt sich der osmotische Druck in Polyelektrolytlösungen bestimmen[88]. Dies ist ein wichtiger Ansatz zur Untersuchung der sonst nur schwer zugänglichen Verteilung der Gegenionen. Dies wurde z.B. von J. Blaul et al. an stabförmigen Polyelektrolyten untersucht[8].

Einen Überblick über aktuelle Fragestellungen und Ansätze zur aktuellen experimentellen Forschung finden sich in den Büchern von H. Dautzenberg et al.[15], K. S. Schmitz[74] und C. Holm et al.[43].



# Kapitel 2

## Simulation von Polyelektrolyten

Wegen der Komplexität einer realen Polyelektrolytlösung können die Fragestellungen dieser Arbeit nicht mit ab initio Methoden oder mit atomistischen Simulationen behandelt werden. Zum Beispiel enthält eine typische Simulationsbox mit 8 Polyelektrolyten (Polymerisationsgrad  $N_m = 100$ ) bei einer Monomerdichte von  $\rho_m = 10^{-3}$  ca. 10 Millionen Atome. Das reale Problem kann also mit der heute zur Verfügung stehenden Rechenleistung nicht sinnvoll simuliert werden. Deshalb benötigt man vereinfachte Modelle, die dennoch die wesentlichen physikalischen Eigenschaften richtig wiedergeben. Das in dieser Arbeit verwendete Modell wird in Abschnitt 2.1 vorgestellt und diskutiert. Wegen der besonderen Bedeutung des elektrostatischen Potentials wird die Simulation dieser langreichweitigen Wechselwirkung in Abschnitt 2.2 behandelt. Zur Simulation größerer Systeme wurde in der Arbeit das Simulationsprogramm für massiv parallele Rechner implementiert (Abschnitt 2.3). Die Einsatzmöglichkeiten und die Leistungsfähigkeit dieses Programmes werden in Abschnitt 2.4 dargelegt. Das Kapitel schließt mit einigen Bemerkungen über angedachte algorithmische Weiterentwicklungen.

### 2.1 Simulationsmodell

*Die Simulationsmethode hängt von der physikalischen Fragestellung ab.*

In dieser Arbeit werden Struktureigenschaften und Ladungsverteilungen, sowie deren gegenseitige Abhängigkeit auf der mikroskopischen und mesoskopischen Längenskala, also von einigen  $nm$  bis hin zu  $\mu m$ , behandelt. Für die Untersuchung von Strukturen in diesem Längenbereich haben sich für Makromoleküle Kugel-Feder Modelle bewährt [28, 52]. Um Fragen über die Ladungsverteilung zu beantworten, ist es notwendig, die elektrostatische Wechselwirkung möglichst exakt zu behandeln. Es werden deshalb die Ladungen auf der Polyelektrolytkette, sowie die Ladungen der Gegen- und Salzionen explizit und unter Verwendung des Coulomb Potentials simuliert. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu vielen anderen Arbeiten, die auf die Debye-Hückel Näherung zurückgreifen [54, 13, 45]. Da in der Arbeit statische Eigenschaften im Vordergrund stehen, wird das Lösungsmittel nur implizit berücksichtigt und damit z.B. hydrodynamische Wechselwirkungen vernachlässigt.

### 2.1.1 Molekulardynamiksimulation

*Die Molekulardynamiksimulation ist eine Technik zur Berechnung von Gleichgewichts- und Transporteigenschaften klassischer Vielteilchensysteme[33].*

Die hier verwendete Molekulardynamiksimulation dient dazu, Polyelektrolytlösungen im kanonischen Ensemble zu untersuchen. Dazu wird das System, beschrieben durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen, an ein Wärmebad angekoppelt. In diesem Fall geschieht das mit Hilfe des Langevin-Thermostaten[37]. Zur Berechnung der Phasenraumtrajektorie des  $N$ -Teilchensystems werden deshalb die Langevin-Gleichungen numerisch integriert.

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla V(\{\mathbf{r}_i\}) - \Gamma \dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{w}_i(t) \quad (2.1)$$

Hier bezeichnet  $\mathbf{r}_i$  den Ort und  $m_i$  die Masse des  $i$ ten Teilchens.  $V(\{\mathbf{r}_i\})$  ist das von allen  $N$  Teilchenkoordinaten  $\{\mathbf{r}_i\}$  abhängige Potential. Die Erweiterungen im Bezug auf die Newtonschen Bewegungsgleichungen sind die letzten beiden Terme, wo  $\Gamma$  eine Reibungskonstante und  $\mathbf{w}_i(t)$  einen  $\delta$ -korrelierten Gaussverteilten Rauschterm bezeichnet. Diese Terme sind durch das Fluktuations-Dissipationstheorem gekoppelt.

$$\langle \mathbf{w}_i(t) \cdot \mathbf{w}_j(t') \rangle = 6 k_B T \Gamma \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (2.2)$$

$T$  bezeichnet die Temperatur und  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante. Anzumerken ist, daß es aufgrund des zentralen Grenzwertsatzes ausreichend ist, gleichverteilte Zufallszahlen für den Rauschterm zu verwenden[28]. Zur numerischen Integration der Langevingleichungen wird die Geschwindigkeits-Verlet Integration verwendet. Dieses Integrationschema läßt sich in vier Schritten implementieren und ist genau bis auf einen Fehler der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + 0.5 \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2 \quad (2.3)$$

$$\mathbf{v}_i(t + 0.5 \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + 0.5 \mathbf{a}_i(t) \Delta t \quad (2.4)$$

$$\mathbf{a}_i(t + \Delta t) = -\nabla V(\{\mathbf{r}_i(t + \Delta t)\}) - \Gamma \mathbf{v}_i(t + 0.5 \Delta t) + \mathbf{w}_i(t + \Delta t) \quad (2.5)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t + 0.5 \Delta t) + 0.5 \mathbf{a}_i(t + \Delta t) \Delta t. \quad (2.6)$$

$\mathbf{v}_i := \dot{\mathbf{r}}_i$  ist die Geschwindigkeit,  $\mathbf{a}_i = \ddot{\mathbf{r}}_i/m$  die Beschleunigung von Teilchen  $i$  und  $\Delta t$  der Zeitschritt der numerischen Integration. Der Vorteil dieses Integrationschemas liegt in seiner Schnelligkeit und der Tatsache, daß das Phasenraumvolumen erhalten bleibt. Mehr Details und alternative Verfahren zur Molekulardynamiksimulation finden sich z.B. in den Referenzen[3, 33, 37].

### 2.1.2 Teilchen und Wechselwirkungen

Die untersuchten Polyelektrolytlösungen bestehen aus den Polyelektrolytketten, den dazugehörigen Gegenionen, in einigen Fällen Salzionen und dem Lösungsmittel. Die Polyelektrolytkette wird mittels des schon erwähnten Kugel-Feder Modells dargestellt. In der Regel werden dabei die Monomere durch Kugeln ersetzt und durch

eine Feder mit der jeweils nächsten Kugel verbunden. In einigen Fällen wird auch eine Gruppe von Monomeren auf eine Kugel abgebildet. Diese Reduktion der molekularen Struktur auf ein Kugel-Feder Modell ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt.

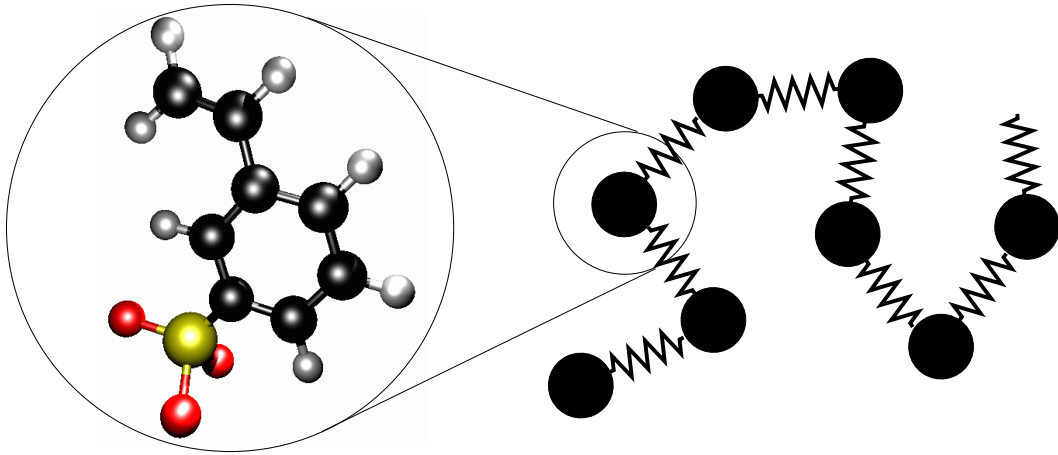


Abbildung 2.1: Darstellung des Kugel-Feder Modells. Ein Monomer wird durch eine Kugel ersetzt und diese mit Federn verbunden. Im Bild links ist ein Monomer des sulfonierten Polystyrol (PSS) gezeigt.

Somit läßt sich ein Polyelektrolyt mit Polymerisationsgrad  $P_g$  auf eine Kugel-Feder-Kette mit  $N_m$  Kugeln abbilden.  $N_m$  wird auch als Kettenlänge bezeichnet. Die Kugeln werden im weiteren Verlauf der Arbeit auch als Monomere bezeichnet. Ein Bruchteil  $f$  der Kugeln sind monovalent<sup>1</sup> geladen, wodurch die Polyelektrolytkette eine Gesamtladung  $Q_p = f N_m$  erhält.

Die Gegenionen, gegebenenfalls auch Salzionen, werden gleichermaßen als geladene Kugeln dargestellt. Die Größe typischer Gegenionen zusammen mit einer Hydratschale ist von ähnlicher Größenordnung wie typische Monomergrößen. In unserem vereinfachten Modell besitzen deshalb alle Teilchen dieselbe Größe.

Das Lösungsmittel, es handelt sich hierbei in der Regel um Wasser, wird nicht explizit simuliert. Einige Eigenschaften werden allerdings implizit berücksichtigt. Die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels wird durch eine effektive relative Permeabilität  $\epsilon_r$  berücksichtigt. Diese beträgt für Wasser bei Raumtemperatur  $\epsilon_r = 80$ . Zusätzlich wird die Löslichkeit der Polyelektrolytkette berücksichtigt. Die Löslichkeit wird über die Güte des Lösungsmittel für eine Substanz angegeben. Im Modell geht dieser Parameter in eine effektive Wechselwirkung zwischen den Polyelektrolytmonomeren ein. Die Reduktion des Lösungsmittels auf diese zwei Größen hat zur Folge, daß viele Effekte, die in der Realität unter Umständen eine große Rolle spielen, nicht berücksichtigt werden. So fehlen im Modell Hydratationseffekte, die bei der Annäherung der Gegenionen an die Polyelektrolytkette eine Rolle spielen. Die Simulationen können folglich keine Unterschiede zwischen verschiedenen monovalenten Gegenionen erklären, wie sie experimentell beobachtet werden[11]. Auch hydrodynamische Wechselwirkungen werden

<sup>1</sup>Mit monovalent ist hier eine Elementarladung  $e_0$  gemeint. Siehe auch Tabelle 2.1

vernachlässigt. Diese spielen allerdings für die in dieser Arbeit behandelten statischen Eigenschaften keine Rolle.

Nach der Vorstellung der im System enthaltenen Teilchen werden nun die Potentiale, mit denen sie wechselwirken, behandelt. Die verwendeten Einheiten sind den Simulationszwecken angepaßt und in Tabelle 2.1 erklärt. Alle in der Arbeit verwendeten Größen werden, soweit nicht anders vermerkt, in den dort definierten Einheiten angegeben.

Größe	Anmerkungen	Symbol
Länge	Die Längenskala $\sigma$ wird durch die Angabe der Bjerrum-Länge $\ell_B$ festgelegt. Diese beträgt in Wasser bei Raumtemperatur $\ell_B = 7.14 \text{ \AA}$ .	$\sigma$
Masse	Die Masse aller Teilchen in der Simulation ist gleich eins gesetzt. Sie spielt nur bei der Umrechnung der Lennard-Jones Zeit $\tau_{LJ}$ in die reale Zeit eine Rolle.	$m$
Energie	Die Energieskala wird durch die thermische Energie $\epsilon = k_B T$ festgelegt	$\epsilon$
Zeit	Lennard-Jones Zeit $\tau_{LJ} = \sigma \sqrt{\frac{m}{k_B T}}$	$\tau_{LJ}$
Ladung	Elementarladung $e_0 = 1.60219 \times 10^{-19} C$	$e_0$
Konzentration	Teilchenkonzentration pro $\sigma^3$ , je nach Bezug: Teilchenkonzentration Konzentration geladener Teilchen Monomerkonzentration Polymerkonzentration	$\rho$ $\rho_q$ $\rho_m$ $\rho_p$
reziproke Länge	Wird bei der Kraftberechnung im reziproken Raum, sowie bei der Behandlung von Streuexperimenten benötigt.	$\sigma^{-1}$

Tabelle 2.1: Einheitenkonvention: Alle Größen in dieser Arbeit werden, soweit nicht anders vermerkt, in den oben gezeigten Einheiten angegeben.

Die Kugeln erhalten ein Ausschlußvolumen, daß der räumlichen Ausdehnung der repräsentierten Atomgruppe entspricht. Für das Volumenausschlußpotential zwischen zwei Kugeln wird hier das Lennard-Jones Potential verwendet.

$$V_{LJ}(r) = \begin{cases} 4 \cdot \epsilon_{LJ} \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - c(R_{LJ}) \right] & : \text{ für } r \leq R_{LJ} \\ 0 & : \text{ für } r > R_{LJ} \end{cases} \quad (2.7)$$

Das Lennard-Jones Potential besitzt bei  $2^{\frac{1}{6}}\sigma = 1.116\sigma$  ein Minimum. Die Tiefe dieses Minimums ist durch  $\epsilon_{LJ}$  einstellbar. Das Potential wird bei  $R_{LJ}$  abgeschnitten. Die Konstante  $c(R_{LJ}) = (\sigma/R_{LJ})^{12} - (\sigma/R_{LJ})^6$  garantiert, daß das Potential bei  $r = R_{LJ}$  gleich Null ist. Für Simulationen im guten Lösungsmittel wird das Lennard-Jones Potential nur bis zum Minimum, also  $R_{LJ} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ , verwendet. Es ist dann rein repulsiv. Die Wahl von  $R_{LJ}$  im Minimum hat den Vorteil, daß auch in der Kraft kein Sprung



am Abschneideradius auftritt. Komplizierter ist die Situation im schlechten Lösungsmittel. Die Abstoßung des für viele Polyelektrolyte hydrophoben Kettenrückrades vom Lösungsmittel kann durch eine kurzreichweitige, effektive Anziehung der Monomere untereinander realisiert werden. Mit dem Lennard-Jones Potential läßt sich dies erreichen, indem der Abschneideradius  $R_{LJ}$  größer als  $2^{1/6}\sigma$  gewählt wird. Ein typisches Wertepaar für Simulationen im schlechten Lösungsmittel ist  $\epsilon_{LJ} = 1.75k_B T$  und  $R_{LJ} = 2.5\sigma$ . Zu beachten ist hier, daß am Abschneideradius nun ein Sprung in der Kraft auftritt, da sich  $R_{LJ}$  nicht an einem Extremum von  $V_{LJ}$  befindet. Dies hat, wegen der Ankopplung an ein Wärmebad, keine Auswirkungen auf das Ergebnis, solange dieser Sprung klein gegenüber den Zufallskräften aus dem Rauschterm ist. Für das oben genannte Wertepaar ergibt sich  $\Delta F_{R_{LJ}} = 0.068 \epsilon/\sigma$ , was klein gegenüber der mittleren Zufallskraft  $F_Z = 1.47 \epsilon/\sigma$  ist. Beide Fälle, rein repulsives Lennard-Jones Potential und Lennard-Jones Potential mit attraktivem Anteil, sind in Abbildung 2.2 (a) dargestellt.

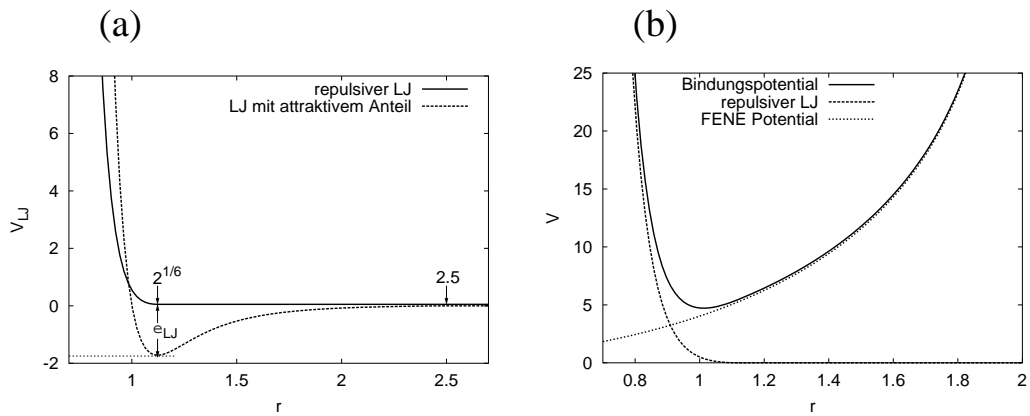


Abbildung 2.2: Lennard-Jones und FENE Potential: In (a) ist ein rein repulsives Lennard-Jones Potential mit  $\epsilon_{LJ} = 0.5$  und  $R_{LJ} = 1.116$ , sowie eines mit attraktivem Anteil mit  $\epsilon_{LJ} = 1.75$  und  $R_{LJ} = 2.5$  gezeigt. (b) beinhaltet das FENE Potential und das aus Lennard-Jones und FENE Potential zusammengesetzte Bindungspotential. Parameter:  $\epsilon_{LJ} = 0.5\epsilon$ ,  $R_{LJ} = 1.116$ ,  $k_{FENE} = 7.0 \frac{\epsilon}{\sigma^2}$ ,  $R_{FENE} = 2.0$ .

Für die Federn würde man als erste Wahl ein harmonisches Potential benützen, weil dies auch in vielen theoretischen Modellen verwendet wird. Zur numerischen Behandlungen von Polymeren hat sich aber das FENE<sup>2</sup> Potential als besser geeignet erwiesen, weil es die endliche Ausdehnung der Bindungslänge beinhaltet<sup>[37]</sup>:

$$V_{FENE}(r) = -\frac{1}{2} k_{FENE} R_{FENE}^2 \ln \left( 1 - \left( \frac{r}{R_{FENE}} \right)^2 \right) \quad (2.8)$$

Hier bezeichnet  $k_{FENE}$  die Federkonstante und  $R_{FENE}$  den Ort der Singularität der Logarithmusfunktion und damit die maximale Bindungslänge. Die Wahl des FENE

<sup>2</sup>Abkürzung des Englischen: Finite-Extendible-Nonlinear-Elastic

Potentials ist ein Kompromiß zwischen einem, für die Undurchdringbarkeit der Ketten nötigen, möglichst harten Potential und einem möglichst weichen Potential, was einen größeren Zeitschritt erlaubt. Zudem läßt es sich schnell berechnen. Benachbarte Kugeln entlang der Kette wechselwirken mit der Summe von rein repulsivem Lennard-Jones und FENE Potential. Dieses zusammengesetzte Potential, das Bindungspotential, besitzt ein Minimum bei  $r_{\text{Min}} = 1.012\sigma$ . Die Taylorentwicklung um diesen Punkt ist harmonisch bis zu Termen dritter Ordnung  $\mathcal{O}((r - r_{\text{Min}})^3)$ . Das Bindungspotential ist in Abbildung 2.2b gezeigt. Simulationen von neutralen Polymeren zeigen gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen theoretischer Modelle, welche meist ein harmonisches Bindungspotential verwenden.

Alle geladenen Teilchen wechselwirken außerdem über das Coulomb Potential. Das Coulomb Potential für eine Elementarladung  $e_0$  ist gegeben durch

$$V_C(r) = \frac{\ell_B k_B T}{e_0} \frac{1}{r}, \quad (2.9)$$

wobei  $\ell_B := \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$  die Bjerrum-Länge ist. Sie ist ein Maß für die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung. Anschaulich lautet die Definition der Bjerrum-Länge:  $\ell_B$  ist der Abstand, in dem zwei Elementarladungen die Wechselwirkungsenergie  $1 k_B T$  besitzen. Die langreichweitige elektrostatische Wechselwirkung stellt ein besonderes Problem für die Simulation dar und wird in Abschnitt 2.2 ausführlich behandelt.

Symbol	Erklärung	Einheit
$V_{\text{LJ}}$	Lennard-Jones Potential	$\epsilon$
$\epsilon_{\text{LJ}}$	Stärke des Lennard-Jones Potentials	$\epsilon$
$R_{\text{LJ}}$	Reichweite des Lennard-Jones Potentials	$\sigma$
$c(R_{\text{LJ}})$	Verschiebungskonstante im Lennard-Jones Potential	o.D.
$V_{\text{FENE}}$	FENE Potential	$\epsilon$
$k_{\text{FENE}}$	Federkonstante des FENE Potentials	$\frac{\epsilon}{\sigma^2}$
$R_{\text{FENE}}$	Maximale Streckung des FENE Potentials	$\sigma$
$V_C$	Coulomb Potential	$\epsilon$
$\ell_B$	Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung	$\sigma$

Tabelle 2.2: Erklärung der für die Potentiale verwendeten Parameter und deren Einheit (o.D. = ohne Dimension).

Die genaue Gestalt der Potentiale bestimmt den Zeitschritt, mit dem eine stabile numerische Integration möglich ist. Die kleinste Schwingungsfrequenz des Bindungspotentials ist ungefähr  $0.07 \tau_{\text{LJ}}$ . Diese kann z.B. aus der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion bestimmt werden[51], oder aus der harmonischen Näherung abgeschätzt werden. In der Praxis hat sich ein Integrationschritt  $\Delta t = 0.0125 \tau_{\text{LJ}}$  als geeigneter Wert für eine stabile Simulation herausgestellt. Falls nicht anders vermerkt, wird dieser Wert in den Simulationen verwendet. Abschließend sind die, für die Potentiale verwendeten Parameter in Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

### 2.1.3 Periodische Randbedingungen

Da in dieser Arbeit neben dem Einzelkettenverhalten auch die Eigenschaften von Polyelektrolytlösungen untersucht werden sollen, ist es nötig, periodische Randbedingungen zu verwenden. Dies geschieht indem eine kubische Simulationsbox der Länge  $L$  in alle drei Raumrichtungen periodisch repliziert wird. Mathematisch entspricht dies einem dreidimensionalen Torus. Diese Wahl hat den zusätzlichen Vorteil, daß die relative unkomplizierte kubische Ewald-Summe verwendet werden kann. Die Verwendung von periodischen Randbedingungen vermeidet den Einfluß möglicher Oberflächeneffekte. Die Umsetzung der periodischen Randbedingung für ein System mit langreichweitiger Wechselwirkung wird in den nächsten beiden Abschnitten 2.2 und 2.3 behandelt. Der Zusammenhang zwischen Boxlänge  $L$  und der Teilchenzahl  $N$  ist über die Teilchendichte  $\rho$  gegeben:

$$L^3 = V = \frac{N}{\rho} \quad (2.10)$$

Eine andere Möglichkeit wäre, die Einheitszelle eines flächenzentrierten Gitters (fcc) als primäre Simulationsbox zu wählen. Dies macht allerdings die algorithmische Behandlung insbesondere der langreichweitigen Wechselwirkung wesentlich aufwendiger.

### 2.1.4 Observablen

Zur Interpretation der Simulationsdaten werden einige Observablen im Verlauf der Arbeit wiederholt verwendet. Diese werden in diesem Abschnitt vorgestellt und definiert. Dabei handelt es sich in erster Linie um Meßgrößen, die die Ausdehnung der Polymerketten beschreiben. Die Polymerketten bestehen aus  $N_m$  Monomeren. Der Ort des  $i$ ten Monomers ist  $\mathbf{r}_i$ . Die Orte der Monomere im Schwerpunktsystem der Polymerkette werden mit  $\mathbf{x}_i$  bezeichnet.

Der Schwerpunkt  $\mathbf{R}_S$  der Polymerkette ist

$$\mathbf{R}_S := \frac{1}{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \mathbf{r}_i \quad (2.11)$$

Für die Schwerpunktskoordinaten  $\mathbf{x}_i$  gilt  $\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_S$ . Häufig wird auch der Abstand  $r_{ij} = \sqrt{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2}$  zwischen Monomer  $i$  und Monomer  $j$  benötigt.

Der **End-zu-End Abstand**  $R_E$  ist der Abstand zwischen dem ersten und letzten Monomer einer Polymerkette:

$$R_E^2 := (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{N_m})^2 \quad (2.12)$$

Dies ist die einfachste Größe für die Kettenausdehnung, kann aber experimentell nicht direkt gemessen werden.

Der **Gyrationsradius**  $R_G$ , der z.B. in Streuexperimenten gemessen werden kann, ist definiert als

$$R_G^2 := \frac{1}{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \mathbf{x}_i^2. \quad (2.13)$$

Der Quotient  $r$  aus diesen beiden Größen ist ein Maß für die Streckung der Polymerkette:

$$r := \frac{R_E^2}{R_G^2} \quad (2.14)$$

Für einige typische Polymerkonformationen kann der Wert von  $r$  berechnet werden. Für eine sphärische Globule ist  $r = 2$ , für eine sphärische Globule bei der die Endmonomere auf der Oberfläche liegen ist  $r = 10/3$ , für einen Random-Walk ist  $r = 6$  und für eine komplett gestreckte Kette ist  $r = 12$ .

Zur Beschreibung von Polymerkonformationen mit einer ausgezeichneten Richtung wird häufig auch der **Gyrationstensor**  $T_{\alpha\beta}$  herangezogen:

$$T_{\alpha\beta} := \frac{1}{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} x_{i\alpha} x_{i\beta} \quad (2.15)$$

Hier bezeichnet  $x_{i\alpha}$  die kartesische Komponente  $\alpha$  von  $\mathbf{x}_i$ . Die drei Eigenwerte des Gyrationstensor werden mit  $\lambda_i$  bezeichnet. Die Wurzeln aus den Eigenwerten sind ein Maß für die Ausdehnung der Konformation in Richtung der jeweiligen Eigenvektoren  $\mathbf{H}_i$  des Gyrationstensors. Die  $\mathbf{H}_i$ , normiert auf die Länge 1, geben die Richtungen der Hauptträgheitsachsen der Konformation an. Die Hauptträgheitsachse  $\mathbf{H}_1$  zum größten Eigenwert  $\lambda_1$  wird auch als Streckrichtung der Konformation bezeichnet.

Eine weitere Größe zur Beschreibung der Kettenausdehnung ist der **hydrodynamische Radius**  $R_H$ :

$$\frac{1}{R_H} = \frac{2}{N_m(N_m - 1)} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=i+1}^{N_m} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.16)$$

Er spielt im Zusammenhang mit Polyelektrolyten eine wichtige Rolle und kann z.B. mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung gemessen werden. Da er von kurzen Abständen dominiert wird, ist er sensitiver gegenüber lokalen Strukturänderungen als  $R_E$  oder  $R_G$ . In Streuexperimenten wird der **Strukturfaktor**  $S(\mathbf{q})$  bzw. der sphärisch gemittelte Strukturfaktor  $S(q)$  von Polymerlösungen ermittelt. Für eine Systemkonfiguration ist  $S(\mathbf{q})$  definiert als

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{(N_m N_p)^2} \sum_{i=1}^{N_m N_p} \sum_{j=1}^{N_m N_p} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (2.17)$$

Da die Simulationen in einer kubischen Box der Länge  $L$  unter periodischen Randbedingungen durchgeführt werden, können nur die damit verträglichen  $q$ -Vektoren verwendet werden, welche der Beziehung  $\mathbf{q} = (2\pi n_1/L, 2\pi n_2/L, 2\pi n_3/L)$ , mit  $n_i \in \mathbb{Z}$  genügen. Dies ermöglicht auch die Doppelsumme über die Differenz  $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  in eine einfache

Summe über die Koordinaten  $\mathbf{r}_i$  umzuwandeln. Damit ergibt sich eine Formel, deren Berechnungsaufwand mit  $\mathcal{O}(N)$  skaliert:

$$S(\mathbf{q}) = \left| \frac{1}{(N_m N_p)} \sum_{i=1}^{N_m N_p} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \right|^2. \quad (2.18)$$

Da wegen der periodischen Randbedingungen nur diskrete  $q$ -Vektoren zur Verfügung stehen, ergibt sich der sphärisch gemittelte Strukturfaktor  $S(q)$  durch Summation der  $S(\mathbf{q})$ -Werte, für die  $\mathbf{q} \in [q - \frac{1}{2}\Delta q, q + \frac{1}{2}\Delta q]$  gilt. Die Normierung ergibt sich aus der Anzahl in der Kugelschale befindlichen  $q$ -Vektoren.

$$S(q) = \left( \sum_{|\mathbf{q}'|=q+\frac{1}{2}\Delta q} S(\mathbf{q}') \right) \times \left( \sum_{|\mathbf{q}'|=q-\frac{1}{2}\Delta q} 1 \right)^{-1} \quad (2.19)$$

Da für größere  $q$ -Werte sehr viele  $q$ -Vektoren möglich sind, wird zur praktischen Berechnung nur über eine begrenzte Anzahl zufällig ausgewählter  $q$ -Vektoren summiert. Zur Charakterisierung der Kettenkonformation ist der Strukturfaktor der Einzelkette  $S_1(\mathbf{q})$ , im Folgenden als **Formfaktor** bezeichnet, besser geeignet. Da die Abstände innerhalb einer Kette kleiner sind, als die Boxlänge  $L$ , spielen die periodischen Randbedingungen keine Rolle für die Berechnung des Formfaktors.  $S_1(\mathbf{q})$  ist dann gegeben durch

$$S_1(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (2.20)$$

Der sphärisch gemittelte Formfaktor  $S_1(q)$  kann nach Integration von Gleichung 2.20 wie folgt berechnet werden:

$$S_1(q) = \int_{|\mathbf{q}|=q} d\mathbf{q} S(\mathbf{q}) = \frac{1}{4\pi N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}}. \quad (2.21)$$

Eine weitere experimentell zugängliche Größe ist der **osmotische Druck**  $\Pi$ . Er ist auch zur Überprüfung, ob sich eine Simulation im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wichtig. Er setzt sich bei der Berechnung aus drei Bestandteilen zusammen. Diese sind der Druck des idealen Gases, ein Anteil von den kurzreichweitigen Wechselwirkungen und ein Anteil von den langreichweitigen Wechselwirkungen. Damit ergibt sich der osmotische Druck zu

$$\Pi V = N k_B T - \frac{1}{3} \sum_{i<j} \mathbf{r}_{ij} \hat{\mathbf{F}}_{ij} + \frac{1}{3} V_C \quad (2.22)$$

Hier steht  $\hat{\mathbf{F}}_{ij}$  für die kurzreichweitigen Paarkräfte und  $V_C$  ist die Energie der Coulomb-Wechselwirkung. Eine Diskussion zur gesonderten Behandlung der langreichweitigen Coulombwechselwirkung bei der Druckberechnung findet sich z.B. in Ref. [19]. Damit in Zusammenhang steht noch der **osmotische Koeffizient**  $\Pi/p_{ig}$ , der wie folgt definiert

ist:

$$\Pi/p_{\text{ig}} := \frac{\Pi V}{N k_{\text{B}} T} \quad (2.23)$$

Da in Polyelektrolytlösungen der Druck von den Gegenionen dominiert ist, wird dann in Gleichung 2.23 der Druck, den ein ideales, d.h. wechselwirkungsfreies, Gegenionengas erzeugt, eingesetzt. Das bedeutet, daß die Teilchenzahl  $N$  durch die Anzahl der Gegenionen  $N_{\text{c}}$  ersetzt wird.

In diesem Abschnitt wurde für die Meßgrößen jeweils die Definition zur Berechnung bezüglich einer Kettenkonformation, bzw. einer Systemkonfiguration, angegeben. Zur Beschreibung der simulierten Systeme werden die kanonischen Mittelwerte der oben definierten Meßgrößen verwendet.

## 2.2 Simulation der langreichweitigen Coulombwechselwirkung

Die Simulation von Systemen mit langreichweitigen Wechselwirkungen birgt einige Schwierigkeiten und ist sehr aufwendig. Dies liegt daran, daß alle Teilchen miteinander wechselwirken. Für ein endliches System bedeutet das in der Regel einen Algorithmus, der mit der Teilchenzahl im Quadrat skaliert, also  $\mathcal{O}(N^2)$ . Für unendliche Systeme, wie sie mittels periodischer Randbedingungen simuliert werden, kann die Summation der Wechselwirkungen überhaupt nicht direkt ausgeführt werden.

Aus diesem Grunde soll hier die Behandlung der Coulombwechselwirkung für  $N$  Teilchen mit Ladung  $q_i$  an den Orten  $\mathbf{r}_i$  in einer kubischen Simulationsbox der Länge  $L$  unter periodischen Randbedingungen behandelt werden. Das Coulomb Potential  $V_{\text{C}}$  (Vergleiche auch Gl. 2.9) am Ort  $\mathbf{r}$ , daß von einer Punktladung  $q$  am Ort  $\mathbf{r}_0$  erzeugt wird ist

$$V_{\text{C}}(\mathbf{r}) = \frac{\ell_{\text{B}} \epsilon}{e_0} \frac{q}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}. \quad (2.24)$$

Die elektrostatische Energie des Systems ist dann gegeben durch

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \frac{\ell_{\text{B}} \epsilon}{e_0^2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}. \quad (2.25)$$

Dabei ist  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  der Differenzvektor zwischen den Teilchen  $i$  und  $j$ . Für  $i = j$  muß in der zweiten Summe über die periodischen Bilder  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$  weggelassen werden, was durch den Strich über der Summe angezeigt ist.

### 2.2.1 Ewald-Summation

Die Ewald-Summation [32, 41] löst das Problem, indem die langsam konvergierende Summe des Coulomb Potentials in zwei exponentiell konvergierende Summen aufgespaltet wird. Dazu wird die folgende Identität verwendet:

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r} \quad (2.26)$$

Dabei wird die Aufspaltungsfunktion  $f(r)$  so gewählt, daß  $f(r)/r$  kurzreichweitig ist, also ab einem bestimmten Wert von  $r$  gleich Null ist oder vernachlässigbar wird und daß  $(1-f(r))/r$  eine langsam variierende Funktion von  $r$  für alle Werte von  $r$  ist. Es besteht dadurch die Möglichkeit, den ersten Teil der Summe wie jede andere kurzreichweitige Wechselwirkung zu behandeln und den zweiten Teil der Summe mit Hilfe seiner Fourierdarstellung zu berechnen. Die Bedingungen werden zum Beispiel durch die komplementäre Fehlerfunktion

$$f(r) = \operatorname{erfc}(r) := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_r^\infty dt e^{-t^2} \quad (2.27)$$

erfüllt. Mit dieser Wahl von  $f(r)$  erhält man die Ewald-Formel für die elektrostatische Energie der primären Simulationsbox:

$$E_1 = E^r + E^k + E^s + E^d \quad (2.28)$$

Die einzelnen Summanden sind die Energie des kurzreichweitigen Teils aus dem Ortsraum, die Energie des langreichweitigen Teils aus dem reziproken Raum, die Selbstenergie und die Dipolkorrektur.

$$E^r = \frac{1}{2} \frac{\ell_B \epsilon}{e_0^2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|} \quad (2.29)$$

$$E^k = \frac{1}{2L^3} \frac{\ell_B \epsilon}{e_0^2} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} |\tilde{\rho}_q(\mathbf{k})|^2 \quad (2.30)$$

$$E^s = -\frac{\ell_B \epsilon}{e_0^2} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (2.31)$$

$$E^d = \frac{2\pi}{(1+2\epsilon'_r)L^3} \frac{\ell_B \epsilon}{e_0^2} \left( \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right)^2 \quad (2.32)$$

Für Gleichung 2.30 wird die fouriertransformierte Ladungsdichte  $\tilde{\rho}_q(\mathbf{k})$  benötigt<sup>3</sup>.

$$\tilde{\rho}_q(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N q_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (2.33)$$

Die gewählte Aufspaltung resultiert in zwei exponentiell konvergierenden Summen. Diese können durch Einführung von Abscheideradien  $r_c$  und  $k_c$  in die Gleichungen 2.29 und 2.30 effizient berechnet werden. Die Parameter  $r_c$ ,  $k_c$  und  $\alpha$  können so optimiert werden, daß der Algorithmus mit  $\mathcal{O}(N^{3/2})$  skaliert [64].

<sup>3</sup>Mit  $\tilde{\phantom{x}}$  werden in dieser Arbeit Größen im reziproken Raum angezeigt.

Die für die Molekulardynamiksimulation benötigten Kräfte sind durch die Ableitung der elektrostatischen Energie

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} E_1 \quad (2.34)$$

gegeben. Dabei tritt bei der Berechnung des Anteils aus dem reziproken Raum (siehe Gl. 2.30) nochmals eine Fouriertransformation auf.

Ein großer Anteil der Rechenleistung wird bei der Ewald-Summation für Fouriertransformationen verwendet. Deshalb ist es sinnvoll das Problem so zu formulieren, daß man von der Fast-Fouriertransformation[67] (FFT) gebrauch machen kann. Es sei noch angemerkt, daß die Ewald-Summation außer auf das Problem der Elektrostatik noch auf eine Reihe anderer Probleme angewendet werden kann[3].

### 2.2.2 Teilchen-Gitter Algorithmus - P<sup>3</sup>M

Für die Verwendung der FFT ist es nötig, die kontinuierliche Ladungsverteilung auf ein Gitter abzubilden. Dies liegt daran, daß der FFT-Algorithmus eine endliche, diskrete Fouriertransformation darstellt. Die hier verwendete Methode ist unter dem Namen P<sup>3</sup>M-Methode (Particle-Particle Particle-Mesh) bekannt[42]. Der Vergleich mit anderen Methoden, wie z.B. die PME-Methode (Particle Mesh Ewald)[82] oder die SPME-Methode (Smooth Particle Mesh Ewald)[31], sowie eine genauere Untersuchung der auftretenden Schwierigkeiten findet sich in der Arbeit von M. Deserno[20, 21, 19].

Die Berechnung des Anteils der elektrostatischen Energie  $E^r$  erfolgt beim P<sup>3</sup>M Algorithmus genauso wie bei der Standardversion der Ewald-Summe. Auch die Berechnung der Korrekturterme  $E^s$  und  $E^d$  bleibt unverändert. Der in den reziproken Raum verlagerte Anteil der Ewald-Summe wird bei der P<sup>3</sup>M-Methode in die folgenden sechs Schritte zerlegt:

1. Verteilung der Teilchenladungen auf ein Gitter.
2. Fouriertransformation (FFT) der diskreten Ladungsverteilung (Ortsraum  $\rightarrow$  reziproker Raum).
3. Lösen der Poisson-Gleichung im reziproken Raum.
4. Berechnung des elektrischen Feldes im reziproken Raum.
5. Rück-Fouriertransformation (FFT) des elektrischen Feldes (reziproker Raum  $\rightarrow$  Ortsraum).
6. Rückverteilung der Kräfte auf die Teilchen.

Tatsächlich werden also nur die Schritte 3 und 4 im reziproken Raum durchgeführt. Die Schritte 1 und 6 dagegen im Ortsraum. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte weiter erläutert.



**Ladungsverteilung auf das Gitter:**

Das Gitter besteht aus  $n_G^3$  Gitterpunkten. Das bedeutet, daß das kubisch gewählte Gitter in jeder Raumrichtung aus  $n_G$  Gitterpunkten besteht.  $n_G$  wird im Folgenden auch Gittergröße genannt. Die Gitterkonstante ist  $h = L/n_G$ . Die Ladungen werden mit Hilfe einer Ladungsverteilungsfunktion  $W$  auf das Gitter verteilt.  $W$  ist eine Funktion des Abstandes vom Gitterpunkt. Die gitterbasierte Ladungsverteilung  $\rho_G$  am Gitterpunkt  $\mathbf{r}_p$  ist damit gegeben durch

$$\rho_G(\mathbf{r}_p) = \frac{1}{h^3} \sum_{i=1}^N q_i W(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_i). \quad (2.35)$$

Die Ladungsverteilung auf das Gitter erfolgt hier mit Hilfe von fouriertransformierten B-Splines der Ordnung  $P$ [42]. Im reziproken Raum sind diese in einer Dimension durch

$$\tilde{W}^{(P)}(k) := h \left( \frac{\sin(kh/2)}{kh/2} \right)^P \quad (2.36)$$

gegeben. Für große  $P$  geht die Verteilungsfunktion  $W$  in eine Gaußverteilung  $\tilde{\gamma}(k) = e^{-k^2/4\alpha^2}$  über. Die Ladungsverteilungsfunktion im Ortsraum ergibt sich im dreidimensionalen Fall zu

$$W(\mathbf{r}) = W(x)W(y)W(z). \quad (2.37)$$

Die Reichweite der Verteilungsfunktion  $W(x)$  beträgt  $r_g = Ph/2$ .

**Lösen der Poisson-Gleichung:**

Wegen der Verwendung der FFT muß die Ladungsdichte im reziproken Raum  $\tilde{\rho}(\mathbf{k})$  in Gleichung 2.30 durch die endliche Fouriertransformierte der gitterbasierten Ladungsverteilung ersetzt werden:

$$\tilde{\rho}_G(\mathbf{k}) := \sum_{\mathbf{r}_p} \rho_G(\mathbf{r}_p) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_p} \quad (2.38)$$

Außerdem verwendet man in Gleichung 2.30 statt der fouriertransformierten Greens-Funktion des Coulomb Potentials  $\tilde{g}(\mathbf{k}) = 4\pi/k^2$  eine veränderte Greens-Funktion, die sogenannte optimale Einflußfunktion  $\tilde{G}_{opt}$ . Diese minimiert den durch die Diskretisierung der Ladung hervorgerufenen Fehler und wurde von Hockney und Eastwood[42] abgeleitet als

$$\tilde{G}_{opt}(\mathbf{k}) = \frac{\mathbf{k}h^3 \sum_{\mathbf{m}'} \mathbf{m}' \tilde{W}(\mathbf{m}') \tilde{g}(\mathbf{m}') \tilde{\gamma}(\mathbf{m}')}{k^2 \left[ \sum_{\mathbf{m}'} \tilde{W}(\mathbf{m}') \right]^2}, \quad (2.39)$$

mit  $\mathbf{m}' = \mathbf{m} + \frac{2\pi}{h}\mathbf{k}$ , angewandt. Man beachte, daß  $\tilde{G}_{opt}$  von der Wahl der Ladungsverteilungsfunktion  $W$  abhängt.

Damit erhält man das elektrostatische Potential  $\tilde{\phi}(\mathbf{k})$ , welches zum zweiten Term von Gleichung 2.26 gehört:

$$\tilde{\phi}(\mathbf{k}) = \tilde{G}_{opt}(\mathbf{k})\tilde{g}(\mathbf{k})\tilde{\rho}_G(\mathbf{k}) \quad (2.40)$$

### Berechnung des elektrischen Feldes im reziproken Raum:

Für die Ableitung des elektrostatischen Potentials  $\tilde{\phi}(\mathbf{k})$  im reziproken Raum wird die Fouriertransformierte des Ableitungsoperators, also  $i\mathbf{k}$ , verwendet. Das gitterbasierte elektrische Feld im reziproken Raum läßt sich damit durch einfache Multiplikation mit  $i\mathbf{k}$  berechnen:

$$\tilde{\mathbf{E}}_G(\mathbf{k}) = i\mathbf{k}\tilde{\phi}(\mathbf{k}) \quad (2.41)$$

Sowohl die Lösung der Poisson-Gleichung, als auch die Berechnung des elektrostatischen Feldes im reziproken Raum erfolgen somit lokal.

### Rückverteilung der Kräfte:

Das elektrische Feld, an den Gitterpunkten  $\mathbf{r}_p$ , ist durch die Rücktransformation des gitterbasierten elektrischen Feldes gegeben:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_p) = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{E}}_G(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_p} \quad (2.42)$$

Die Rückverteilung der gitterbasierten Kräfte auf die geladenen Teilchen erfolgt dann proportional zu deren Anteil an der Ladung des Gitterpunktes. Das heißt, daß für die Rückverteilung die Verteilungsfunktion  $W$  aus Gleichung 2.35 wieder verwendet wird:

$$\mathbf{F}_i = q_i \sum_{\mathbf{r}_p} W(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_i)\mathbf{E}(\mathbf{r}_p) \quad (2.43)$$

Die Parameter des P<sup>3</sup>M Algorithmus ( $P$ ,  $n_G$ ,  $r_c$  und  $\alpha$ ) können mit Hilfe einer analytischen Fehlerformel so optimiert werden, daß der Gesamtfehler minimiert wird[21]. Die Möglichkeit die Größenordnung des Gesamtfehlers bestimmen zu können, ist ein entscheidender Vorteil des P<sup>3</sup>M Algorithmus.

## 2.3 Parallele Implementation

Die Bestandteile des bisher vorgestellten Algorithmus für die Molekulardynamiksimulation lassen sich alle parallelisieren. Die endliche Reichweite aller Wechselwirkungen durch die Verwendung der Ewald-Summation, bzw. des P<sup>3</sup>M Algorithmus, vereinfacht die Parallelisierung. Hierbei ergeben sich bei der Verteilung der Aufgaben auf viele Prozessoren folgende Teilprobleme:

1. Kraftberechnung für die kurzreichweitigen Wechselwirkungen im Ortsraum.
2. Kurzreichweitige Wechselwirkung der Teilchen mit einem Gitter im Ortsraum.
3. Fast Fouriertransformationen.

4. Feldberechnung im reziproken Raum.
5. Numerische Integration

Die Teilprobleme 1 und 5 beschreiben eine Molekulardynamiksimulation für ein System mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen. Für diese Systeme wurde an der Arbeitsgruppe von M. Pütz `polymd`, ein parallelisiertes Molekulardynamikprogramm, entwickelt[68]. Es erwies sich als sinnvoll, die dort gemachten Überlegungen zur Aufgabenverteilung auf die Prozessoren, sowie die Daten- und Kommunikationsstrukturen auch für die Teilprobleme 2-4 zu übernehmen. Deshalb wurde die Implementation der Teilprobleme 2-4 für massiv parallele Rechnerarchitekturen aufbauend auf dem Programm `polymd` durchgeführt. Das dabei entstandene Programm `polyp3m` wurde auf einer CRAY-T3E getestet und verwendet.

### 2.3.1 Prozessoraufteilung

Für Systeme mit relativ homogener Teilchendichte eignet sich zur Parallelisierung eine geometrische Gebietszerlegung. Hierbei erhält jeder der  $N_{\text{CPU}}$  Prozessoren ein zusammenhängendes Raumgebiet der Größe  $V/N_{\text{CPU}}$ . Jeder Prozessor hat somit die Aufgabe, die Bewegungsgleichungen für die Teilchen, die sich in seinem Raumgebiet befinden, numerisch zu integrieren. Dazu benötigt jeder Prozessor die Koordinaten der ihm zugeordneten Teilchen, sowie die Wechselwirkungen dieser Teilchen mit allen anderen Teilchen. Dabei zeigt sich, daß es aufgrund der endlichen Reichweite der Wechselwirkungen genügt, wenn jeder Prozessor zusätzlich zu den Koordinaten der eigenen Teilchen die Koordinaten der Teilchen in einer Schale der Dicke  $r_{c,\text{max}}$  um das Raumgebiet des Prozessors kennt. Dabei ist  $r_{c,\text{max}}$  die größte Wechselwirkungsreichweite im System. Für die in dieser Arbeit betrachteten geladenen Systeme ist dies entweder der Abschneideradius der elektrostatischen Wechselwirkung im Ortsraum  $r_c$ , oder die Reichweite der Ladungsverteilungsfunktion  $r_g$ . Die Koordinaten dieser sogenannten Geisterteilchen müssen bei jedem Integrationsschritt zwischen den Prozessoren ausgetauscht werden. Die Gebietszerlegung erfolgt deshalb so, daß der dadurch entstehende Kommunikationsaufwand minimiert wird. Dies bedeutet praktisch die Minimierung der Oberfläche der Raumgebiete, sowie die Minimierung der Anzahl angrenzender Gebiete. Die Gebietszerlegung, zusammen mit den Gebieten für die Geisterteilchen, sowie das Kommunikationsschema ist in Abbildung 2.3 für ein Beispiel mit vier Prozessoren in einer zweidimensionalen Projektion dargestellt.

Die Kommunikation für die drei Raumrichtungen x,y und z erfolgt nacheinander. Im Bild ist die Reihenfolge durch verschiedene Graustufen der Pfeile und die Nummerierung angedeutet. Dadurch wird sichergestellt, daß auch die Ecken und Kanten der Geisterschalen kommunizieren. In Abbildung 2.3 ist der Kommunikationsweg einer Ecke vom Prozessor links unten zum Prozessor rechts oben farbig markiert. Die Ecke, blau eingezeichnet, wird dabei zuerst nach rechts (roter Pfeil) kommuniziert und dann nach oben (grüner Pfeil). Dieses Kommunikationsschema minimiert die Anzahl nötiger Kommunikationsschritte. Bei der Berechnung der Wechselwirkungen ist zu beachten, daß jeder Prozessor nur die Wechselwirkungen seiner Teilchen untereinander, sowie

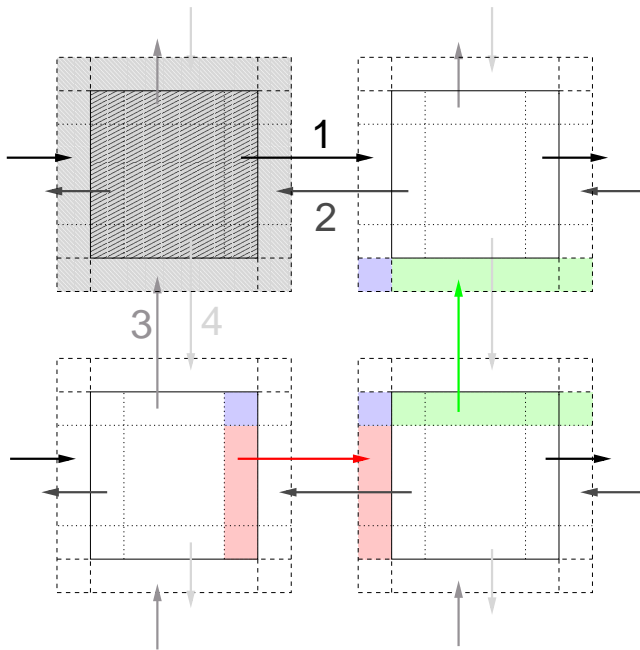


Abbildung 2.3: Gebietszerlegung und Kommunikationsschema: Dargestellt ist die Gebietszerlegung für vier Prozessoren. Die Simulationsbox ist in die vier Quadrate mit durchgezogener Umrandung zerlegt. Die Schichten für die Geisterteilchen sind durch gestrichelte Linien begrenzt. Links oben ist die Einteilung zwischen zugeordnetem Raumgebiet und Geisterschale zusätzlich durch unterschiedliche Schraffierung hervorgehoben. Die farbig markierten Gebiete enthalten physikalisch identische Teilchen.

die Wechselwirkungen seiner Teilchen mit seinen Geisterteilchen berechnen muß, nicht aber die Wechselwirkungen seiner Geisterteilchen untereinander.

### 2.3.2 Parallelisierung der langreichweitigen Wechselwirkung

Da die Parallelisierung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen schon in der Arbeit von M. Pütz ausführlich besprochen worden ist [68], beschränkt sich dieser Abschnitt auf die Behandlung von langreichweitigen Wechselwirkungen. Die Verwendung der gleichen Algorithmen bei der Parallelisierung der langreichweitigen Wechselwirkungen wird durch den P<sup>3</sup>M Algorithmus ermöglicht. Der Ortsraumanteil der elektrostatischen Wechselwirkung wird wie eine kurzreichweitige Wechselwirkung behandelt. Der Fourieranteil der elektrostatischen Wechselwirkung zerfällt in die schon erwähnten drei Teilprobleme: Teilchen-Gitter Wechselwirkung, FFT und Feldberechnung im reziproken Raum.

Wegen der endlichen Reichweite der Ladungsverteilungsfunktion (siehe Gl. 2.36), kann dieselbe geometrische Gebietszerlegung, wie für die Berechnung der kurzreichweitigen Kräfte verwendet werden. Jeder Prozessor bekommt die in seinem Raumgebiet liegenden Gitterpunkte zugewiesen und führt die Ladungsverteilung seiner Teilchen, sowie seiner Geisterteilchen, auf diese Gitterpunkte durch. Bei der im Programmablauf später folgenden Rückverteilung der Kräfte vom Gitter auf die Teilchen wird dasselbe Schema in umgekehrter Richtung angewendet.

Für die Fast Fouriertransformationen wird in der Implementation auf der CRAY-T3E eine dort vorhandene parallelisierte dreidimensionale FFT Routine aus dem SCI-LIB Paket verwendet [14]. Diese setzt eine zweidimensionale Raumzerlegung für das Gitter voraus. Um unnötige Kommunikationsschritte zu vermeiden und das Programm über-

sichtlich zu halten, wurde die geometrische Gebietszerlegung, die in Abschnitt 2.3.1 vorgestellt wurde, daran angepaßt. Das bedeutet bei Verwendung einer Prozessorzahl  $N_{\text{CPU}} = n \times m$ , mit  $n, m \in \mathbb{N}$ , Säulenförmige Gebiete der Länge  $L$  mit rechteckiger Grundfläche  $L/n \times L/m$ . Die insgesamt vier benötigten dreidimensionalen FFTs verbrauchen in der Regel einen großen Teil der Gesamtrechnzeit. Bei der gewählten Verteilung des Gitters auf die Prozessoren erhält jeder Prozessor die gleiche Anzahl Gitterpunkte. Somit liegt bei der Berechnung der Fast Fouriertransformationen eine ideale Lastverteilung vor. Das hat den erfreulichen Nebeneffekt, daß ungleiche Lastverteilungen in den anderen Rechenschritten, hervorgerufen durch die inhomogene, lokale Teilchendichte, sich nicht mehr so stark auswirken.

Da die Lösung der Poisson-Gleichung und die Feldberechnung im reziproken Raum lokal erfolgen (siehe Gl. 2.40 und 2.41), ist hierfür keine weitere Kommunikation zwischen den Prozessoren erforderlich. Die benötigte Rechenzeit skaliert auch für diese Teilschritte ideal mit der Prozessorzahl und ist ebenfalls unabhängig von Schwankungen der lokalen Teilchendichte.

## 2.4 Leistungsfähigkeit des parallelen Programms

In diesem Abschnitt soll anhand von Beispielsystemen die Leistungsfähigkeit des parallelen Programms gezeigt werden. Dabei werden auch die Grenzen der Parallelisierbarkeit mit dem hier gewählten Ansatz deutlich. Als Systeme wurden eine Salzlösung, bestehend aus monovalentem Salz, sowie eine Polyelektrolytlösung, ohne Salz, mit einer Kettenlänge  $N_m = 100$  gewählt. Als weitere Parameter wurde die Gesamtteilchenzahl  $N$ , sowie die Teilchendichte  $\rho$  variiert. Die wichtigsten Parameter der Testsysteme sind in Tabelle 2.3 angegeben.

System	$N$	$\rho$	$N_m$	$N_p$	$N_{\text{CPU}}$	$n_G$	$N_{\text{CPU}}^{\text{op}}$	$n_G^{\text{op}}$
1	$10^3$	$10^{-3}$	-	-	1-64	16,32	16	16
2	$10^4$	$10^{-3}$	-	-	1-256	16-128	64	32
3	$10^5$	$10^{-3}$	-	-	1-256	32-128	256	64
4	$10^4$	$10^{-4}$	-	-	1-256	16-128	144	32
5	$10^4$	$10^{-2}$	-	-	1-256	16-128	36	32
6	$10^3$	$10^{-3}$	100	5	1-16	16,32	4	16
7	$10^4$	$10^{-3}$	100	50	1-64	16-128	36	32
8	$10^5$	$10^{-3}$	100	500	1-256	32-128	256	64
9	$10^4$	$10^{-4}$	100	50	1-64	16-128	36	32
10	$10^4$	$10^{-2}$	100	50	1-64	16-128	36	32

Tabelle 2.3: Parameter für Testsysteme. In den letzten beiden Spalten sind die optimalen Parameter für  $N_{\text{CPU}}$  und  $n_G$ , die den Gesamtaufwand des Algorithmus minimieren, angegeben.

Bei den Polyelektrolytlösungen, Systeme 6-10, tragen alle Monomere eine monovalent Ladung. Das bedeutet, daß für jede Kette  $N_m$  monovalente Gegenionen im System

enthalten sind. Alle Teilchen wechselwirken über ein rein repulsives Lennard-Jones Potential, sowie über das Coulomb-Potential. Die Parameter für das FENE Potential sind  $k_{\text{FENE}} = 7\epsilon\sigma^{-2}$  und  $R_{\text{FENE}} = 2$ . Die Temperatur ist  $T = 1$  und die Bjerrumlänge beträgt  $\ell_B = 1\sigma$ . Die angegebenen Bereiche für die Prozessorzahl  $N_{\text{CPU}}$  und die Gittergröße  $n_G$  sind nicht unabhängig voneinander. Da der maximale Abschneideradius  $r_{c,\text{max}}$  mit steigender Gittergröße  $n_G$  fällt, sind große Prozessorzahlen nur mit großem  $n_G$  erreichbar.

### 2.4.1 Skalierung mit der Prozessorzahl

Die drei wesentlichen Komponenten des Programms, die für die Gesamtrechenzeit einer Simulation ausschlaggebend sind, sind die Berechnung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen im Ortsraum, die Berechnung der Wechselwirkung der Teilchen mit dem Gitter und die Berechnung der Fast Fouriertransformationen für die Behandlung der langreichweitigen Wechselwirkungen im reziproken Raum. Die anderen, weniger Rechenzeit benötigenden Teilschritte, werden wegen der geringen Auswirkung auf die Gesamtrechenzeit nicht näher betrachtet. Dies gilt auch für die Zeit, die zur Kommunikation zwischen den Prozessoren benötigt wird. Die Kommunikationszeit  $t_K$  ist, wie noch gezeigt wird, für den Anwendungsbereich des parallelen Programms klein gegenüber der Gesamtrechenzeit  $t_{\text{tot}}$ . Alle drei rechenintensiven Komponenten dienen der Kraftberechnung.

Zur Untersuchung der Skalierung der Gesamtrechenzeit mit der Prozessorzahl, wurde die Anzahl Prozessoren  $N_{\text{CPU}}$  jeweils um einen Faktor zwei von 1 bis maximal 256 verändert. Die Rechenzeit für die oben genannten drei Komponenten wurde in Abhängigkeit der Teilchenzahl  $N$ , der Teilchendichte  $\rho$ , der Gittergröße  $n_G$  und der Ordnung  $P$  der Ladungsverteilungsfunktion  $W^{(P)}$  (siehe Gleichung 2.36) ermittelt. Diese Größen bestimmen die anderen, für die Rechenzeit relevanten Größen. Dies sind insbesondere der maximale Abschneideradius der kurzreichweitigen Wechselwirkungen  $r_c$ , sowie die Reichweite der Teilchen-Gitter Wechselwirkungen  $r_g = h(P/2)$ .

Die Zeit zur Berechnung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen im Ortsraum  $t_R$  wird von der Teilchenzahl  $N$  und dem maximalen Abschneideradius dieser Wechselwirkungen  $r_c$  bestimmt. Bei Verwendung einer Verletliste[33, 3], ist die Anzahl der zu berechnenden Wechselwirkungen für ein Teilchen proportional zu  $\rho r_c^3$ . Unter der Annahme einer guten Lastverteilung zwischen den Prozessoren, gilt für  $t_R$ :

$$t_R \cong \frac{N}{N_{\text{CPU}}} \rho r_c^3 \quad (2.44)$$

Gute Lastverteilung ist in Polyelektrolytsystemen in der Regel gegeben, wenn im Raumgebiet von jedem Prozessor einige Polyelektrolytketten enthalten sind.

Die Anzahl Wechselwirkungen der Teilchen mit dem Gitter, also die Ladungsverteilung auf das Gitter, sowie die Rückverteilung der Kräfte vom Gitter auf die Teilchen, ist ebenfalls proportional zur Teilchenzahl  $N$ . Die Anzahl Gitterpunkte, mit denen ein Teilchen wechselwirkt ist durch die Ordnung  $P$  der Ladungsverteilungsfunktion  $W^{(P)}$  zu  $P^3$  gegeben. Für gute Lastverteilung skaliert die Zeit  $t_G$ , die für die Teilchen-Gitter Wechselwirkungen benötigt wird, folglich mit

$$t_G \cong \frac{N}{N_{\text{CPU}}} P^3. \quad (2.45)$$

Im Gegensatz zu den beiden bisher behandelten Komponenten hängt die Zeit  $t_F$ , die zur Berechnung der Fast Fouriertransformationen benötigt wird, nicht von der Teilchenzahl  $N$ , sondern von der Gittergröße  $n_G$  ab. Da für die insgesamt vier Fast Fouriertransformationen eine fertige Routine verwendet wurde, kann hier die Zeit für die Kommunikation zwischen den Prozessoren nur indirekt bestimmt werden. Sie ist aber für den praktischen Einsatz vernachlässigbar klein. Für  $t_F$  gilt

$$t_F \cong \frac{n_G^3}{N_{\text{CPU}}} (\ln n_G)^3. \quad (2.46)$$

Wegen der Regelmäßigkeit des Gitters, ist die Lastverteilung der Prozessoren hier in jedem Fall ideal und somit unabhängig von der lokalen Teilchendichte. Anzumerken ist noch, daß der FFT Algorithmus nur für Gittergrößen  $n_G$ , die gleich einer Potenz von zwei sind, optimal ist.

Für alle durchgeführten Testsimulationen blieb der Anteil der Kommunikationszeit unter 3% der Gesamtrechnzeit. Der Anteil der Rechenzeit für die Velocity-Verlet Integration beträgt sogar weniger als 1%. Gleiches gilt für die Berechnungen im reziproken Raum. Für die Salzlösungen ist die Lastverteilung auf die Prozessoren in allen untersuchten Fällen gut. Dies kann über die Zeit  $t_W$ , die die Prozessoren aufeinander warten müssen, gemessen werden. Sie ist für die Salzlösungen immer kleiner 3% der Gesamtrechnzeit. Anders ist dies bei den Polyelektrolytlösungen. Hier steigt  $t_W$  stark an, sobald die Prozessorzahl größer als die Anzahl Polyelektrolytketten  $N_p$  wird. Dies hängt damit zusammen, daß die Kantenlängen der Raumgebiete, die den Prozessoren zugewiesen werden, von derselben Größenordnung sind, wie die Längenskala auf der die größten Dichteschwankungen des Systems auftreten.

In Abbildung 2.4 ist in (a) die Skalierung der Gesamtrechnzeit pro Teilchen und Integrationsschritt  $t_1 = t_{\text{tot}}/N$  für die Salzlösungen bei einer Teilchendichte  $\rho = 10^{-3}$  angegeben. Dabei wurde für die Gittergröße  $n_G^{\text{op}}$  aus Tabelle 2.3 verwendet.

Alle Testsimulationen wurden bei einem konstanten Fehler der Größenordnung  $10^{-4}$  durchgeführt. Die Linien entsprechen einer idealen Skalierung mit der Prozessorzahl. Die Abweichungen von den Ideallinien werden mit steigender Prozessorzahl größer, bleiben aber für den zugänglichen Prozessorzahlbereich klein. Dies ist mit dem wachsenden Kommunikationsaufwand und den größer werdenden Ungleichheiten in der Lastverteilung zu erklären. In Abbildung 2.4 (b) ist die Abhängigkeit von  $t_1$  von der Gittergröße  $n_G$  dargestellt. Es ergibt sich erwartungsgemäß, daß die Wahl  $n_G^3 \simeq N$  optimal ist[19]. Die etwas größeren Werte von  $t_1$  für  $N = 10^4$  und  $N = 10^5$  im Vergleich zu  $N = 10^3$  sind damit zu erklären, daß für diese Teilchenzahlen die optimale Gittergröße zwischen den gewählten liegt<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>Es sei daran erinnert, daß die FFT nur für Gittergrößen  $n_G = 2^n$  optimal arbeitet.

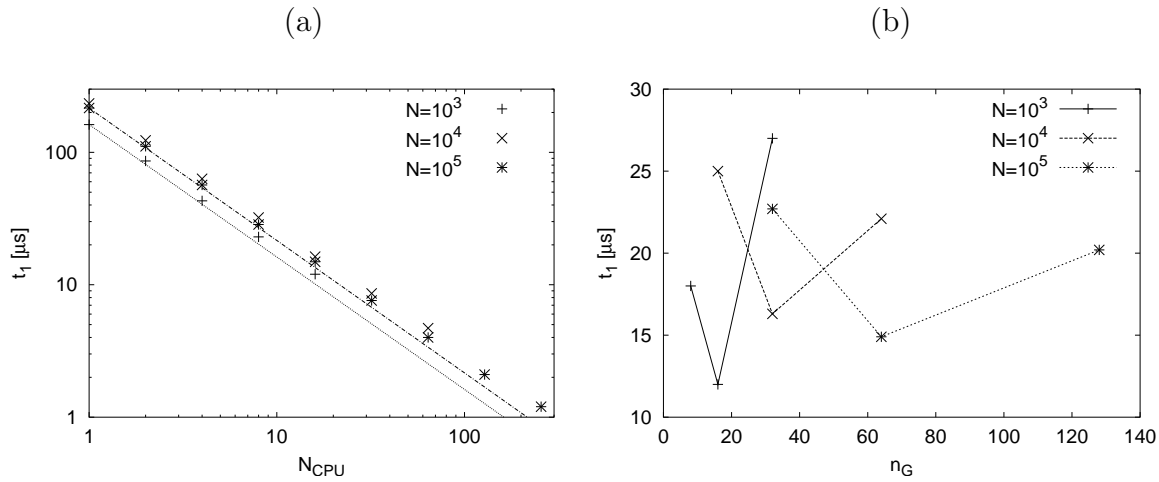


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Rechenzeit von (a)  $N_{\text{CPU}}$  und (b)  $n_G$ . Die Teilchendichte ist  $\rho = 10^{-3}$ , die Ordnung der Ladungsverteilungsfunktion ist  $P = 5$ . In (b) ist  $t_1$  für  $N_{\text{CPU}} = 16$  angegeben.

## 2.4.2 Anwendungsbereiche

Das Kommunikationsschema, setzt voraus, daß die maximale Reichweite aller Wechselwirkungen  $r_{c,\text{max}}$  nicht größer sein darf, als die kleinste Ausdehnung des Raumgebiets eines Prozessors. Für  $N_{\text{CPU}} = n^2$  Prozessoren und zweidimensionaler Gebietszerlegung bedeutet dies  $n \leq L/r_{c,\text{max}}$ , also  $N_{\text{CPU}} \leq (L/r_{c,\text{max}})^2$ . Dies beschränkt insbesondere für Systeme mit kleiner Teilchenzahl oder großer Teilchendichte, die maximal mögliche Prozessorzahl. Die maximale Reichweite aller Wechselwirkung kann z. B. durch die Erhöhung der Anzahl der Gitterpunkte für den im reziproken Raum berechneten Anteil der elektrostatischen Wechselwirkung gesenkt werden. Allerdings bedeutet dies, daß man den optimalen Parameterbereich des P<sup>3</sup>M-Algorithmus verläßt. Die Erhöhung der Prozessorzahl wird in diesem Fall mit einer Verschlechterung der Effizienz des Gesamtalgorithmus erkauft (siehe Abbildung 2.4). In der Praxis bedeutet dies, daß für dichte Systeme der Einsatz des parallelen Programms stärker begrenzt ist. Der Einsatzbereich des Programms liegt damit vor allem bei Systemen mit einer Teilchenzahl  $N \geq 10\,000$  und einer Teilchendichte  $\rho \leq 10^{-3}$ . Wichtig ist, zu erwähnen, daß dieser Bereich derzeit mit einem einzelnen Prozessor nicht sinnvoll bearbeitet werden kann. Für sehr große und stark verdünnte Systeme sind Molekulardynamiksimulationen derzeit durch ein anderes Problem begrenzt. Die großen Abstände in solchen Systemen zusammen mit den langreichweitigen Wechselwirkungen haben zur Folge, daß die Systeme sehr lange benötigen, bis das thermische Gleichgewicht erreicht wird. Die Simulationen in dieser Arbeit begrenzen sich daher auf Systeme mit maximal 10 000 Teilchen und einer minimalen Teilchendichte von  $\rho = 10^{-6}$ . Mit dem Programm können aber durchaus auch Simulationen mit 100 000 und mehr geladenen Teilchen durchgeführt werden. Dies ist z.B. bei der Untersuchung von salzhaltigen Systemen nötig.



## 2.5 Ausblick

Das parallele Programm in seiner gegenwärtigen Form ist auf die Problemstellungen dieser Arbeit zugeschnitten. Für andere Fragestellungen ist es aber nötig, den Algorithmus zur Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen weiter zu entwickeln. Im Laufe der Arbeit wurden noch einige Verbesserungsmöglichkeiten für das Programm angedacht, aber aus Zeitgründen, sowie wegen der Möglichkeit, die physikalischen Fragestellungen der Arbeit mit dem vorliegenden Programm zu lösen, nicht mehr implementiert.

Eine Möglichkeit den Algorithmus zu beschleunigen besteht darin, den langreichweitigen Anteil der elektrostatischen Wechselwirkung nicht bei jedem Integrationsschritt zu berechnen. Dies ist dadurch gerechtfertigt, daß die Abhängigkeit des langreichweitigen Teils von den Teilchenpositionen wesentlich kleiner ist, als bei den kurzreichweitigen Wechselwirkungen. Dies sollte so geschehen, daß der Fehler, der durch die Wiederverwendung der Kräfte aus dem langreichweitigen Teil entsteht, von der selben Größenordnung ist, wie der Fehler, der durch die Einführung der Abschneideradien verursacht wird. Dieser Ansatz, die sogenannte “multiple time step”-Methode, wurde schon für eine PME Methode durchgeführt[49].

Bei langen Ketten werden die Relaxationszeiten für die Kettenkonformation sehr groß. Diese Relaxationszeiten können durch die Verwendung von Monte-Carlo-Methoden erheblich verkürzt werden. Das Problem bei Polyelektrolyten besteht in diesem Fall in der Kopplung der Kettenkonformation mit der Gegenionenverteilung. Dies macht die Anwendung von sonst üblichen Monte-Carlo-Schritten, wie z.B. Pivot-Schritte, schwierig. Versuche einen Teil der Gegenionen mitzubewegen ist unter dem Namen “Partially Clothed Pivot” bekannt[36]. Eine vielversprechende Möglichkeit ist ein Reptationsschritt, bei dem ein Monomer vom einen Ende der Kette an das andere Ende der Kette bewegt wird. Allerdings muß man wahrscheinlich auch hier die in der Nähe befindlichen Gegenionen mitbewegen.

Für große und stark verdünnte Systeme weisen auch die Gegenionenverteilung, sowie die Ketten-Ketten-Abstände lange Relaxationszeiten auf. Für beides wären ebenfalls geeignete Monte-Carlo-Schritte wünschenswert. Dies ist vor allem bei einer Bewegung von ganzen Ketten schwierig, da nicht klar ist, inwieweit die um die Ketten befindlichen Gegenionen bei einer solchen Bewegung mitgenommen werden müssen. Vermutlich ist eine geeignete Kombination von Monte-Carlo-Schritten für ganze Ketten und ihre Gegenionenhülle und Monte-Carlo-Schritten für einzelne Gegenionen ein guter Weg.

Alle vorgeschlagenen möglichen Verbesserungen bedürfen einer ausführlichen Untersuchung ihrer Vor- und Nachteile, da a priori nicht klar ist, ob sie auch wirklich zu einer Effizienzsteigerung führen. Jedoch sind weiterführende algorithmische Verbesserungen zwingend notwendig, um z. B. Systeme mit längeren Ketten untersuchen zu können.



# Kapitel 3

## Gegenionenverteilung um Polyelektrolyte

In diesem Kapitel wird die Ionenverteilung um endliche, flexible, stark geladene Polyelektrolyte untersucht. Nach einer kurzen Einleitung werden das verwendete Modellsystem vorgestellt und theoretische Ansätze skizziert. Die komplizierte räumliche Struktur von flexiblen Kettenmolekülen macht zudem die Einführung eines Abstandskriteriums der Ionen nötig. Im weiteren Verlauf steht dann die Thematik der Endeffekte, d.h. die Inhomogenität der Ionenverteilung entlang der Kontur der Kette, im Mittelpunkt. Dies ist eine wesentliche Erweiterung im Vergleich zu bisherigen Studien.

### 3.1 Motivation

Die Untersuchung der Ionenverteilung um endliche Polyelektrolyte ist ein wesentlicher Bestandteil der Fragestellung dieser Doktorarbeit. Dabei geht es um folgende Fragestellungen: Welchen Einfluß hat die räumliche Ionenverteilung auf die Struktur von Polyelektrolyten? Welche Unterschiede ergeben sich gegenüber einer mittleren Feldtheorie, wie z.B. der Poisson-Boltzmann Theorie? Ergeben sich daraus Konsequenzen für die Wechselwirkungen von Polyelektrolyten untereinander? Nach der Untersuchung von geladenen, unendlich langen, steifen Stäben durch M. Deserno, ist die Beschäftigung mit endlichen, flexiblen Polyelektrolytketten eine logische Fortsetzung [22, 19]. Die genauere Untersuchung der Endeffekte ist zudem motiviert durch die Ähnlichkeit mit endlichen, schwach geladenen, titrierenden Polyelektrolyten. Dies ist deshalb interessant, weil hierfür ein theoretischer Ansatz im Rahmen einer Skalentheorie vorliegt [12].

Die Endeffekte in der Ladungsverteilung könnten bei der experimentell beobachtete Aggregatbildung von Polyparaphenylenen eine Rolle spielen. Für dieses Modellsystem konnte gezeigt werden, daß sowohl die Größe von sich selbst organisierenden Polyelektrolytaggregaten, als auch die Struktur der Polyelektrolytlösung von der Kettenlänge abhängt[9]. Diese Größenabhängigkeit findet sich auch bei der Aggregation von geladenen Mizellen[85].

Außerdem hoffen wir, durch die Ergebnisse der Simulationen Anregungen und Kon-

trollmöglichkeiten für die Entwicklung und Überprüfung von Theorien auf diesem Gebiet geben zu können.

## 3.2 Modell und Theorie

Zum Verständnis der später folgenden Ergebnisse ist es notwendig unser Modellsystem zu definieren und die Verbindung zu einigen theoretischen Ansätzen aufzuzeigen. Deshalb werden nach der jeweiligen Beschreibung einer Theorie Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu unserem Modellsystem diskutiert.

### 3.2.1 Beschreibung der simulierten Systeme

Die Simulierten Systeme unterscheiden sich in der Kettenlänge  $N_m$ , der Teilchendichte  $\rho$ , dem Ladungsparameter  $\xi$ , der Salzkonzentration und der Lösungsmittelqualität. Die Kettenlänge wurde dabei von  $N_m = 36$  bis  $N_m = 382$  variiert. Der Dichtebereich erstreckt sich von  $\rho = 1.0 \times 10^{-4}$  bis  $\rho = 1.0 \times 10^{-6}$ . Der Ladungsparameter wird von  $\xi = 0.25$  bis  $\xi = 1$  verändert. Außerdem wurde ein System mit Salz, sowie eine Simulation im schlechten Lösungsmittel, betrachtet. Alle Parameter, sowie einige grundlegende Observablen, wie  $R_E$ ,  $R_G$  und der Manningparameter  $\xi$ , sind im Anhang A angegeben. Die Systeme wurden zuerst bis zur thermischen Äquilibrierung simuliert. Die Äquilibrierung wurde anhand der Kettenausdehnung der Gegenionenverteilung sowie den Beiträgen der verschiedenen Potentiale zur Gesamtenergie des Systems überprüft. Der osmotische Druck ist für alle Systeme positiv (Daten nicht gezeigt). Danach wurde solange simuliert, bis eine ausreichende Anzahl statistisch unabhängiger Kettenkonformationen zur Verfügung stand. Da sich einige der untersuchten Effekte im 1%-Bereich befinden, wurden bis zu 10 000 statistisch unabhängige Kettenkonformationen erzeugt.

### 3.2.2 Das Zellmodell

Im Zellmodell wird das Vielteilchenproblem Polyelektrolytlösung auf ein effektives Einzelteilchenproblem reduziert[2, 34]. Das Zellmodell ist eines der wenigen, analytisch lösba- ren Probleme im Bereich der Elektrostatik. Dabei wird eine Polyelektrolytkette durch einen geladenen Stab der Dicke  $R_S$  mit derselben Linienladungsdichte  $\lambda$  ersetzt. Dies ist eine gute Annahme für steife Polyelektrolyte, kann aber auch für flexible Polyelektrolyte funktionieren, da sich diese unter dem Einfluß ihrer Ladung strecken. Dieser Stab befindet sich in einem zylindrischen Volumen mit Radius  $R_Z$ , welches dem Volumen pro Polyelektrolyt in der Lösung entspricht. Der so definierte Zylinder ist durch Zugabe einer entsprechenden Anzahl von Gegenionen elektrisch neutral. Bei einer zylindersymmetrischen Verteilung der Gegenionen entspricht dies der Annahme, daß die Polyelektrolyte wegen der Abschirmung durch ihre Gegenionen untereinander nicht wechselwirken. Die geometrische Situation des Zellmodells ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Das Zellmodell kann im Rahmen der Poisson-Boltzmann Theorie gelöst werden. Dazu kombiniert man die Poisson Gleichung für das elektrostatische Potential  $\phi(r)$ ,

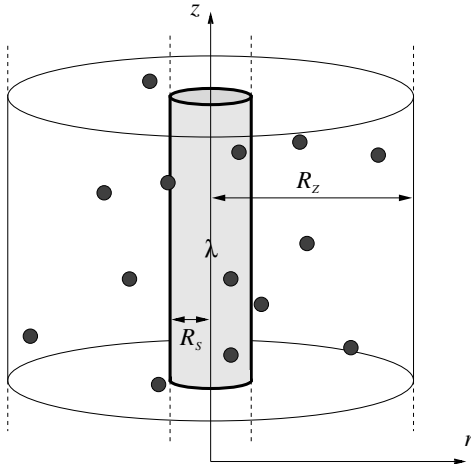


Abbildung 3.1: Die zylindersymmetrische Geometrie des Zellmodells. Ein unendlich langer geladener Stab mit Linienladungsdichte  $\lambda$  und Dicke  $R_S$  befindet sich in einem Zylinder mit Radius  $R_Z$ , der durch eine entsprechende Anzahl von Gegenionen ladungsneutral ist.

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) \phi(r) = \frac{e_0}{\epsilon} n(r), \quad (3.1)$$

mit der Boltzmann Gleichung für die Gegenionendichte  $n(r)$

$$n(r) = n(R_Z) e^{\beta e_0 \phi(r)}. \quad (3.2)$$

Dabei sind beide Gleichungen in Zylinderkoordinaten angegeben. Zusammen ergeben sie die Poisson-Boltzmann-Gleichung, die sich unter Verwendung des reduzierten elektrostatischen Potentials  $y(r) := \beta e_0 \phi(r)$  und der Abschirmkonstante  $\kappa := \sqrt{4\pi\ell_B n(R_Z)}$  folgendermaßen formuliert:

$$\frac{d^2 y(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dy(r)}{dr} = \kappa^2 e^{y(r)} \quad (3.3)$$

Die wesentliche Näherung der Poisson-Boltzmann Gleichung befindet sich auf der rechten Seite von Gl. 3.2. Anstelle des Potentials  $\Phi$  sollte in der Exponentialfunktion das Potential der mittleren Kraft stehen, welches als das effektive Zwei-Teilchen Potential definiert ist, was sich nach Ausintegration aller übrigen Freiheitsgrade ergibt. Die Verwendung von  $\Phi$  bedeutet, daß die Gegenionen nicht miteinander wechselwirken, sondern sich als wechselwirkungsfreie Teilchen im Feld der Stange verteilen. Die Randbedingungen für das elektrische Feld sind am Stabradius durch die Stabladung und am Zylinderradius durch die Neutralitätsbedingung gegeben:

$$\left. \frac{dy(r)}{dr} \right|_{r=R_S} = \frac{-4\lambda\ell_B}{e_0 R_S} \quad \text{und} \quad \left. \frac{dy(r)}{dr} \right|_{r=R_Z} = 0 \quad (3.4)$$

Unter den gegebenen Randbedingungen ergibt sich folgende Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung

$$y(r) = -2 \ln \left\{ \frac{r}{R_Z} \sqrt{1 + \gamma^{-2}} \cos \left( \gamma \ln \frac{r}{R_M} \right) \right\}. \quad (3.5)$$

Die zwei Integrationskonstanten  $\gamma$  und  $R_M$  können durch Einsetzen von Gl. 3.5 in die Randbedingungen (Gl. 3.4) numerisch eindeutig bestimmt werden.

Die drei freien Parameter des Zellmodells lassen sich wie folgt durch die Parameter einer Polyelektrolytlösung festlegen. Die Linienladungsdichte  $\lambda$  ergibt sich aus der Linienladungsdichte des Polyelektrolyten, der Stabradius  $R_S$  aus der Größe der Monomere, und der Zylinderradius  $R_Z$  ergibt sich aus der Polyelektrolytdichte.

Die großen Vereinfachungen des ursprünglichen Problems im Zellmodell führen dazu, daß das Zellmodell nur in bestimmten Grenzen gute Ergebnisse liefert. Eines der Probleme, die Vernachlässigung von Korrelationen zwischen den Gegenionen durch die Verwendung von  $\Phi$ , wurde schon erwähnt. Der dadurch hervorgerufene Fehler geht für unendliche Verdünnung, also im Limes  $R_Z \rightarrow \infty$ , gegen Null. Weitere Grenzen ergeben sich aus der geometrischen Vereinfachung. Das Ersetzen eines endlichen Polyelektrolyten durch eine unendliche Stange führt dazu, daß Endeffekte im Zellmodell prinzipiell nicht enthalten sind. Die Wahl einer zylindrischen Symmetrie ist nur dann eine sinnvolle Näherung, wenn sowohl eine ausreichende Streckung der Ketten gegeben ist, als auch die Bedingung  $R_E \gg R_Z$  erfüllt ist<sup>1</sup>. Die Wahl für den Stangenradius  $R_S$  ist wegen der Ausdehnung einer flexiblen Polyelektrolytkette transversal zur Streckrichtung ( $z$ -Achse) nicht eindeutig. Hier muß ein Kompromiß zwischen dem Kontaktpotential für die Gegenionen, welches dem weiter oben gewählten Ansatz für  $R_S$  entspricht, und der mittleren räumlichen Ausdehnung gemacht werden. Gleiches gilt auch für die Linienladungsdichte  $\lambda$ . Für Entfernungen  $r$  im Bereich  $R_S \ll r \ll R_E$  vom Polyelektrolyten entspricht das elektrostatische Potential dem einer geladenen Stange mit der effektiven Linienladungsdichte  $\lambda_{\text{eff}} = \frac{R_E}{R_M b} \lambda \leq \lambda$ . Das bedeutet, daß die von den Gegenionen "gesehene" Linienladungsdichte von ihrem Abstand zur Polyelektrolytkette abhängt. Auf diese Schwierigkeiten wird beim Vergleich mit Simulationsdaten noch näher eingegangen werden.

Für Vergleiche mit Simulationen interessiert vor allem die Verteilung der Gegenionen. Die integrierte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Gegenionen  $P(r)$  ist unter Verwendung der Gleichungen 3.3 - 3.5 durch

$$P(r) = \frac{e_0}{\lambda} \int_{R_S}^r dr' 2\pi r' n(r') = \left(1 - \frac{1}{\xi}\right) + \frac{\gamma}{\xi} \tan\left(\gamma \ln \frac{r}{R_M}\right) \quad (3.6)$$

gegeben. Setzt man in Gleichung 3.6  $r = R_M$ , dann erhält man

$$P(R_M) = 1 - \frac{1}{\xi} \quad \text{bzw.} \quad \xi = \frac{1}{1 - P(R_M)}. \quad (3.7)$$

Der Bruchteil  $P(R_M)$  der Gegenionen ist der sogenannte Manning Bruchteil. Die innerhalb des Radius  $R_M$ , dem Manningradius, befindlichen Gegenionen werden als Manning kondensiert bezeichnet[55, 63]. Wie man an Gleichung 3.7 sieht, hängt der Manning Bruchteil nur von  $\xi$  ab. Zusammen mit der Tatsache, daß für die Konzentrationsabhängigkeit von  $R_M \cong R_Z^{1/2} \cong c^{-1/4}$  gilt[19], bedeutet dies, daß sich der Manning Bruchteil an Gegenionen nicht vom Polyelektrolyten wegverdünnen läßt.

<sup>1</sup>Man beachte, daß die Forderungen  $R_Z \rightarrow \infty$  und  $R_E \gg R_Z$  einen gewissen Widerspruch in sich tragen.

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, daß  $P(r)$  im Rahmen der Poisson-Boltzmanntheorie aufgetragen gegen  $\ln(r)$  bei  $r = R_M$  einen Wendepunkt besitzt. Diese Eigenschaft der integrierten Gegenionenverteilung kann wiederum als Kriterium benutzt werden, um den Bruchteil an kondensierten Gegenionen zu bestimmen und ist als Wendepunkt-kriterium bekannt[19]. Es wird hier zu Vergleichen zwischen Simulationsdaten und Zellmodell verwendet.

### 3.2.3 Skalentheorie für schwach geladene Systeme

#### Skalentheorie für schwach geladene Polyelektrolyte

Die Skalentheorie für schwach geladene Polyelektrolyte beruht auf der Einführung einer Längenskala, ab der die elektrostatische Wechselwirkung eine Rolle spielt[17]. Schwach geladen bedeutet hier, daß die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Monomeren mit Ladungsbruchteil  $f$  kleiner als die thermische Energie ist, also

$$\frac{\ell_B f^2}{b} \ll 1 \quad . \quad (3.8)$$

Das bedeutet gleichzeitig, daß bei Betrachtung einer Kette bei großer Verdünnung (Einzelkettenproblem) der Einfluß der Gegenionen vernachlässigt werden kann. Die elektrostatische Wechselwirkung der Kette mit ihren Gegenionen ist klein im Vergleich zur Entropie der Gegenionen. Man vergleicht nun die elektrostatische Energie einer Unterkette, bestehend aus  $g_e$  Monomeren und einer Ausdehnung  $\xi_e$  mit der thermischen Energie  $k_B T$ :

$$\ell_B \frac{(f g_e)^2}{\xi_e} \cong k_B T \quad (3.9)$$

Mit  $\cong$  werden im Folgenden Skalenrelationen bezeichnet, daß heißt Beziehungen, die nur bis auf numerische Vorfaktoren gültig sind. Unterhalb der Länge  $\xi_e$  ist die elektrostatische Energie kleiner als  $k_B T$  und stört aus diesem Grund die Kettenstatistik nicht. Die Unterkette verhält sich wie eine neutrale Kette unter  $\Theta$ -Bedingungen gemäß Gaußscher Statistik:

$$\xi_e \cong b g_e^\nu \quad \text{mit} \quad \nu = \frac{1}{2} \quad (3.10)$$

Für Ketten im guten Lösungsmittel ist im Wesentlichen der Flory Exponent  $\nu = 0.5$  durch  $\nu = 0.558$  zu ersetzen. Eine genauere Behandlung dieses Falles findet sich in der Arbeit von Schiessel und Pincus [72]. Die Gleichungen 3.9 und 3.10 definieren den sogenannten elektrostatischen Blob. In Abhängigkeit vom Ladungsbruchteil  $f$  und der Bjerrumlänge  $\ell_B$  ergibt sich

$$\xi_e \cong b^{\frac{4}{3}} \ell_B^{-\frac{1}{3}} f^{-\frac{2}{3}} \quad \text{und} \quad (3.11)$$

$$g_e \cong b^{\frac{2}{3}} \ell_B^{-\frac{2}{3}} f^{-\frac{4}{3}} \quad . \quad (3.12)$$

Für Längen größer als  $\xi_e$  dominiert die elektrostatische Wechselwirkung, die Kette

wird gestreckt. Das geladene Polymer kann man sich, wie in Abb. 3.2 dargestellt, dann als Kette von aneinandergereihten elektrostatischen Blobs vorstellen[17].

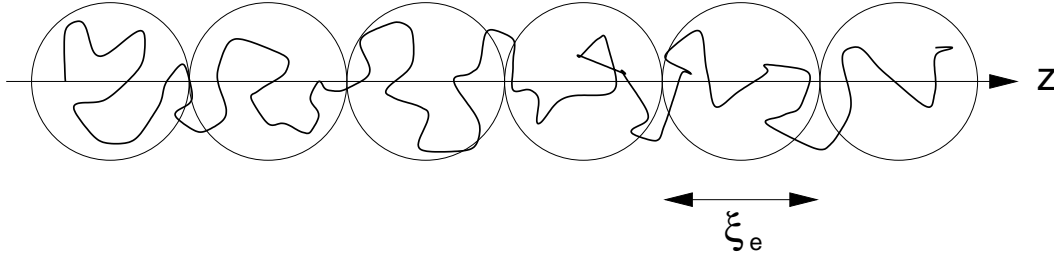


Abbildung 3.2: Polyelektrolyt als gestreckte Kette aus elektrostatischen Blobs.

Die Ausdehnung eines schwach geladenen Polyelektrolyten mit  $N_m$  Monomeren unter  $\Theta$ -Bedingungen ergibt sich dann zu

$$R_E \cong \left( \frac{N_m}{g_e} \right) \xi_e = N_m b \left( \frac{\ell_B f^2}{b} \right)^{\frac{1}{3}} . \quad (3.13)$$

Eine genauere Berechnung, unter Berücksichtigung von transversalen Fluktuationen auf größeren Längenskalen, ergibt lediglich logarithmische Korrekturen zu diesem Ergebnis[17, 48].

## Endeffekte

Castelnovo et al. haben den Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkung auf Endeffekte der Konformation und der Ladungsverteilung schwach geladener, titrierender Polyelektrolyte mit Hilfe der Skalentheorie untersucht[12]. Wie noch ausführlich dargestellt werden wird, verhalten sich stark geladene Polyelektrolyte mit fixierter Ladungsverteilung zusammen mit ihren Gegenionen bezüglich dieser Endeffekte ähnlich[53]. Deshalb wird im Folgenden Ansatz und Ergebnisse von Castelnovo et al. skizziert. Die Argumentation basiert auf dem Chain-under-tension-Modell[10].

### Endeffekte der Konformation

Die Polyelektrolytkette wird als kontinuierlicher Pfad  $\mathbf{r}(s)$  dargestellt. Dabei parametrisiert  $s$  die Konturlänge der Kette. Demnach wird von einem Kräftegleichgewicht für den klassischen Pfad (wahrscheinlichste Konformation) zwischen entropischer und elektrostatischer Kraft ausgegangen:

$$\frac{3k_B T}{b^2} \frac{d^2 \mathbf{r}(s)}{ds^2} = -ef \mathbf{E}(s) \quad (3.14)$$

Um eine selbstkonsistente Gleichung für  $\mathbf{r}(s)$  zu erhalten, wird noch das elektrostatische Feld benötigt, das von diesem Pfad erzeugt wird. Die Längenskala, ab der die



elektrostatische Wechselwirkung eine Rolle spielt, ist durch die Ausdehnung des lokalen elektrostatischen Blobs  $\xi_e(z(s))$  gegeben. Diese ist durch die lokale Spannung  $dz/ds$  gegeben:

$$\frac{dz}{ds} = \frac{\xi_e(z(s))}{g_e(z(s))} = \frac{b^2}{\xi_e(z(s))} \quad (3.15)$$

Hierbei wird  $z(s)$ , die Projektion des Polymerpfades auf die Richtung der Kettenstreckung, eingeführt. Aufgrund der Kettenstreckung und aus Symmetriegründen spielt nur diese Richtung eine Rolle. Der auf die  $z$ -Richtung projizierte Ladungsbruchteil  $f(z)$  kann aus Größe und Ladung des elektrostatischen Blobs berechnet werden:

$$f(z) = \frac{f g_e(z)}{\xi_e(z)} = \frac{f}{b^2} \xi_e(z) \quad (3.16)$$

Die  $z$ -Komponente des elektrostatischen Feldes, das durch die Polyelektrolytladung erzeugt wird, ist

$$E_z(z) = \frac{\ell_B k_B T}{e} \frac{f}{b^2} \left( \int_{-R_E/2}^{z-\xi_e(z)} dz' \frac{\xi_e(z')}{(z-z')^2} - \int_{z+\xi_e(z)}^{R_E/2} dz' \frac{\xi_e(z')}{(z-z')^2} \right) \quad (3.17)$$

Damit läßt sich nun aus Gleichung 3.14 eine Integralgleichung für die lokale Blobgröße berechnen, welche unter der Annahme, daß  $\xi_e(z)$  eine langsam variierende Funktion von  $z$  ist, gelöst werden kann.

$$\xi_e(z) = \xi_e^S \left( \ln \left( \frac{(R_E/2)^2 - z^2}{R_E \xi_e^M} \right) + 1 \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (3.18)$$

$\xi_e^S$  ist die in Gl. 3.11 gegebene Blobgröße eines schwach geladenen Polyelektrolyten.  $R_E$  und  $\xi_e^M$  können mit Hilfe der Massenerhaltung und durch Einsetzen von  $(R_E - \xi_e^M)$  bestimmt werden.

$$N_m = 2 \int_0^{R_E/2 - \xi_e^M} dz \xi_e(z) \quad (3.19)$$

$$\xi_e^M = \xi_e^S \left( \ln \left( \frac{R_E + \xi_e^M}{R_E} \right) + 1 \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (3.20)$$

Aus Gleichung 3.18 ergibt sich eine trompetenartige Form für den Polyelektrolyten. Diese Form ist in Abbildung 3.3 skizziert.

### Endeffekte der Ladungsverteilung:

Für titrierende Polyelektrolyte wird die Ladung durch den pH-Wert der Lösung eingestellt. Die Ladungen werden hier als eindimensionales Gas wechselwirkender Teilchen modelliert. Damit ergibt sich im Rahmen des Chain-under-tension-Modells folgende freie Energie für das System:

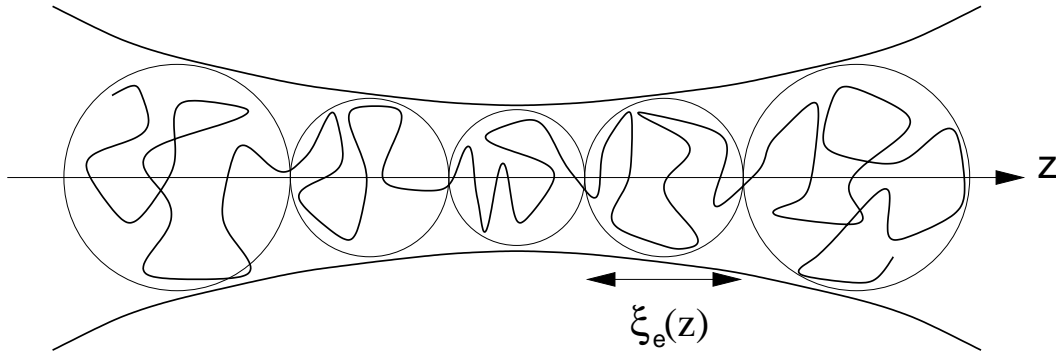


Abbildung 3.3: Trompetenartige Form eines endlichen Polyelektrolyten. Die Abhängigkeit der Blobgröße von  $z$  sind durch die eingezeichneten Kreise und die einhüllenden Linien skizziert.

$$F(z(s), f(s)) \cong \int_{-N_m/2}^{N_m/2} ds \left\{ \frac{3}{2b^2} \left( \frac{dz}{ds} \right)^2 + \frac{\ell_B}{2} \int_{-N_m/2}^{N_m/2} ds' f(s)f(s') \left\langle \frac{1}{|\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s')|} \right\rangle_t \right. \\ \left. + f(s)(\ln f(s) - 1) - \mu_{\text{ch}} f(s) \right\} \quad (3.21)$$

Hier ist  $f(s)$  die lokale Ladungsverteilung und  $\mu_{\text{ch}}$  das chemische Potential für die Ladungsdissoziation. Minimierung der freien Energie bezüglich  $f(s)$  liefert ein Boltzmann Gesetz für die Ladungsverteilung, welche vom reduzierten lokalen elektrostatischen Potential  $\Phi(s) = e\phi(s)/k_B T$  abhängt:

$$f(s) = f(0)e^{-(\Phi(s) - \Phi(0))} \quad (3.22)$$

Eine Gleichung für die Ausdehnung des lokalen elektrostatischen Blobs erhält man durch Minimierung der freien Energie bezüglich  $z(s)$ . Die selbstkonsistenten Gleichungen für das reduzierte elektrostatische Potential und die Blobgröße ergeben sich zu

$$\xi_e(z) \cong \xi_e^S \left[ 1 + \left( \frac{\xi_e^S f(s)}{b} \right)^2 (1 - e^{-\Phi(z) - \Phi(0)}) \right]^{-1/2} \quad \text{und} \quad (3.23)$$

$$\Phi(z) - \Phi(0) \cong \ell_B \frac{f(0)}{b^2} \int_{-R_E/2}^{R_E/2} dz' \xi_e(z') e^{-(\Phi(z) - \Phi(0))} \left( \frac{1}{z - z'} - \frac{1}{z'} \right). \quad (3.24)$$

Das reduzierte elektrostatische Potential kann in einer ersten Iteration, dies entspricht der Annahme einer homogenen Konformation, berechnet werden:

$$\Phi(z) - \Phi(0) = \ell_B \frac{f(0)\xi_e^S}{b^2} \ln \left( 1 - \left( \frac{2z}{R_E} \right)^2 \right) \quad (3.25)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.25 in die Lösung für die Ladungsverteilung, Gleichung 3.22, erhält man schließlich in erster Ordnung dieser Skalentheorie die Ladungsverteilung eines Polyelektrolyten.

$$f(z) = 1 - \ell_B \frac{\langle f \rangle^2 \xi_e^S}{b} \left\{ \ln \left( 1 - \left( \frac{2z}{R_E} \right)^2 \right) + 2(1 - \ln 2) \right\}. \quad (3.26)$$

Die relative Abweichung der Ladungsverteilung vom Mittelwert  $f(z)/\langle f \rangle$  ist in Abbildung 3.4 für verschiedene Werte von  $\langle f \rangle$  gezeigt.

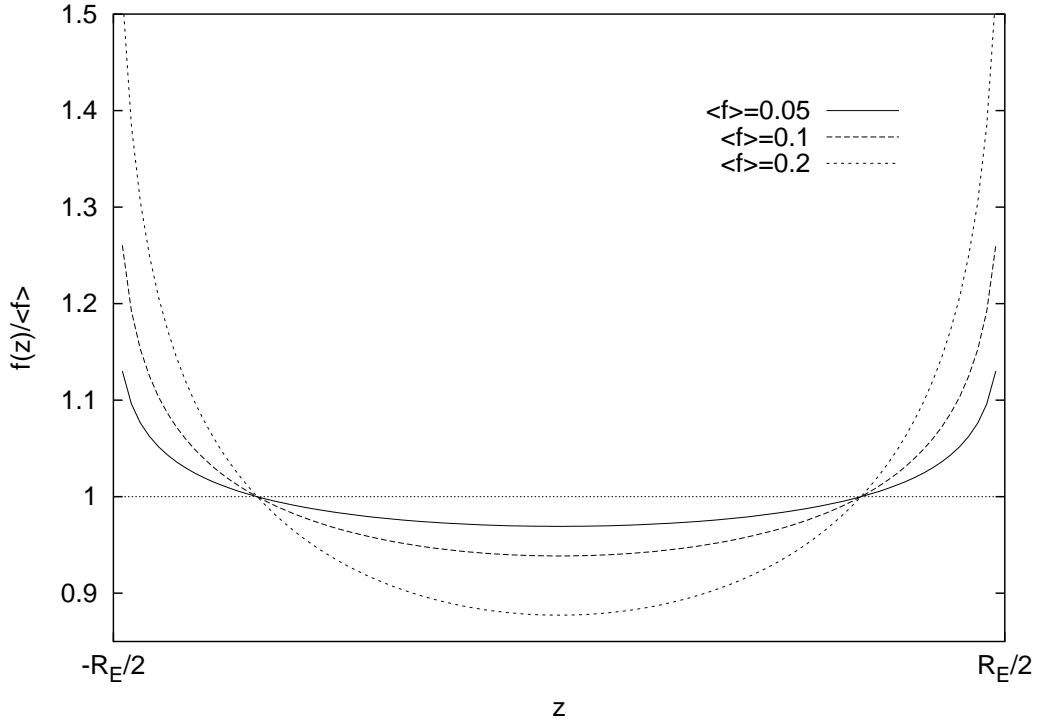


Abbildung 3.4: Inhomogenität der Ladungsverteilung entlang eines Polyelektrolyten gemäß Gl. 3.26.

Wenn man anstatt des vollen Coulomb Potentials das Debye-Hückel Potential verwendet ändert sich die funktionelle Form der Ladungsverteilung zu

$$f(z) = 1 - \ell_B \frac{\langle f \rangle^2 \xi_e^S}{b} \left\{ E_1((R_E/2 + z)\tilde{\lambda}_D) + E_1((R_E/2 - z)\tilde{\lambda}_D) - \frac{2}{N_m \tilde{\lambda}_D} \right\}. \quad (3.27)$$

Hier ist  $E_1(x) := \int_x^\infty dt e^{-t}/t$  und  $\tilde{\lambda}_D := b^2/(\lambda_D \xi_e^S)$  enthält die Debyesche Abschirmlänge  $\lambda_D$ . In dieser Formulierung reduziert sich der Endeffekt in der Ladungsverteilung auf einen Bereich der Länge  $\lambda_D$ , von den Enden aus gesehen.

### 3.3 Effektive Ladung

Um die effektive Ladung eines stark geladenen Polyelektrolyten zu definieren, muß die räumliche Verteilung der freien Gegenionen, i.A. Fall Gegenionen und Salzionen, berücksichtigt werden. Stark geladen heißt hier, daß der Ladungsparameter  $\xi$  (siehe Gl. 3.8) die Größnordnung 1 besitzt. Das hat zur Folge, daß sich ein signifikanter Teil der Gegenionen in der Nähe der Kette befindet<sup>2</sup>. Die wesentliche Idee bei der Einführung einer effektiven Ladung ist, daß die Ladungen auf der Polyelektrolytkette durch in der Nähe befindliche Ladungen von freien Ionen effektiv neutralisiert werden. Dies ist auch die Grundlage für das Konzept der Ladungsrenormalisierung [1]. Für flexible Polyelektrolyte ist es bisher nicht möglich, die effektive Ladung eindeutig zu definieren. Deshalb ist die, in diesem Abschnitt vorgestellte, Definition als pragmatischer Ansatz zu verstehen, um die Verteilung der Gegenionen um flexible Polyelektrolytketten herum, besser untersuchen zu können.

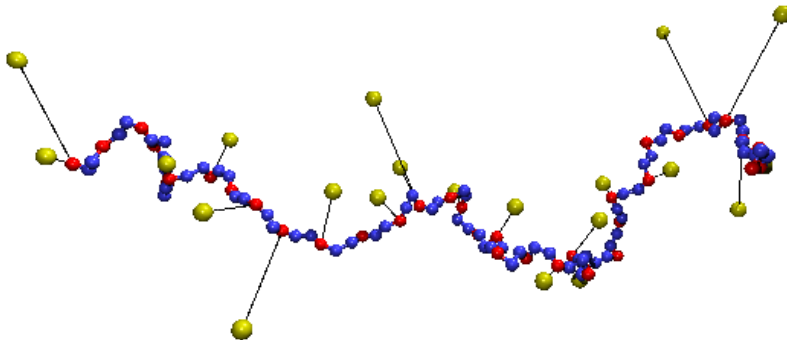


Abbildung 3.5: Abstandsdefinition für Gegenionen dargestellt anhand eines Schnappschusses einer Polyelektrolytkette (vgl. System 1 in Tabelle A.1). Für jedes Gegenion (gelb) ist der Abstand zum nächstgelegenen Monomer (rot, blau) durch einen schwarzen Strich eingezeichnet.

<sup>2</sup>Im Falle eines unendlich langen geladenen Stabes wären sie Manning kondensiert (siehe Abschnitt 3.2.2).

Der Abstand eines Gegenions  $i$  zur Polyelektrolytkette wird durch den Abstand  $d_i(j)$  zu dem ihm nächstgelegenen Monomer  $j$  definiert. Dadurch kann jedem Monomer  $j$  die Menge der Gegenionen  $\mathcal{C}_j$  zugeordnet werden, die ihm am nächsten liegen. Diese Abstandsdefinition ist in Abb. 3.5 durch eine Verbindung zwischen den Gegenionen zum jeweils nächstgelegenen Monomer graphisch dargestellt.

Die mittlere Gegenionenladung  $n_q(r, j)$  im Abstand  $r$  von Monomer  $j$  ist gegeben durch

$$n_q(r, j) = \left\langle \sum_{i \in \mathcal{C}_j} v_i \delta(r - d_i(j)) \right\rangle. \quad (3.28)$$

Die eckigen Klammern bedeuten die kanonische Mittelung über alle Ketten und Systemkonfigurationen.  $\delta(x)$  ist die Diracsche Deltafunktion. Durch Integration von  $n_q(r', j)$  über  $r'$  erhält man die lokale Gegenionenladung um das Monomer  $j$  bis zum Abstand  $r$ :

$$P(r, j) = \int_0^r dr' n_q(r', j) \quad (3.29)$$

Mit Hilfe dieser Größe wird die effektive Ladung des Monomers  $j$  als Funktion des Abschneideradius  $r_c$  definiert.

$$q_{\text{eff}}(r_c, j) = (q_j + P(r_c, j)) \quad (3.30)$$

Der Abschneideradius muß noch geeignet gewählt werden, was später diskutiert wird. Dieses Konzept für die effektive Ladung läßt sich auch auf einen Kettenabschnitt oder den gesamten Polyelektrolyten erweitern. Zu bemerken ist hier, daß für gestreckte Kettenkonformationen jedem Abschnitt die Gegenionen, welche sich in einem, den Kettenabschnitt umgebenden, zylinderförmigen Gebiet befinden, zugeordnet werden.

Summation über  $j$ , angewendet auf die Gleichungen 3.29 und 3.30, liefert die Gegenionenladung um einen Polyelektrolyten und dessen effektive Ladung:

$$P(r) = \sum_{j=0}^{N_m} P(r, j) \quad \text{und} \quad Q_{\text{eff}}(r) = \sum_{j=0}^{N_m} q_{\text{eff}}(r, j) \quad (3.31)$$

Später werden diese beiden Größen auch normiert auf die Kettenladung benötigt:

$$\langle P(r) \rangle = \frac{1}{Q_p} P(r) \quad \text{und} \quad \langle Q_{\text{eff}}(r) \rangle = \frac{1}{Q_p} Q_{\text{eff}}(r) \quad (3.32)$$

Da es keine eindeutige Wahl für den Abschneideradius  $r_c$  gibt, muß dieser auf die Problemstellung zugeschnitten gewählt werden. Dieselbe Schwierigkeit gilt auch für die effektive Ladung. Die Definition hängt sowohl im theoretischen als auch im experimentellen Bereich von der zu untersuchenden Eigenschaft ab [6, 74, 87]. In diesem Kapitel soll hauptsächlich die Abweichung der lokalen effektiven Ladung von deren Mittelwert entlang der Polyelektrolytkette betrachtet werden. Wie die Ergebnisse zeigen werden, ist die qualitative Form dieser Abweichungen nahezu unabhängig von der genauen Wahl

des Abschneideradius. Die Grenzen für die Wahl des Abschneideradius sind dabei durch die effektive Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung, die Kettenausdehnung und den mittleren Ketten-Ketten Abstand gegeben. Erstere kann durch die Debyesche Abschirmlänge abgeschätzt werden

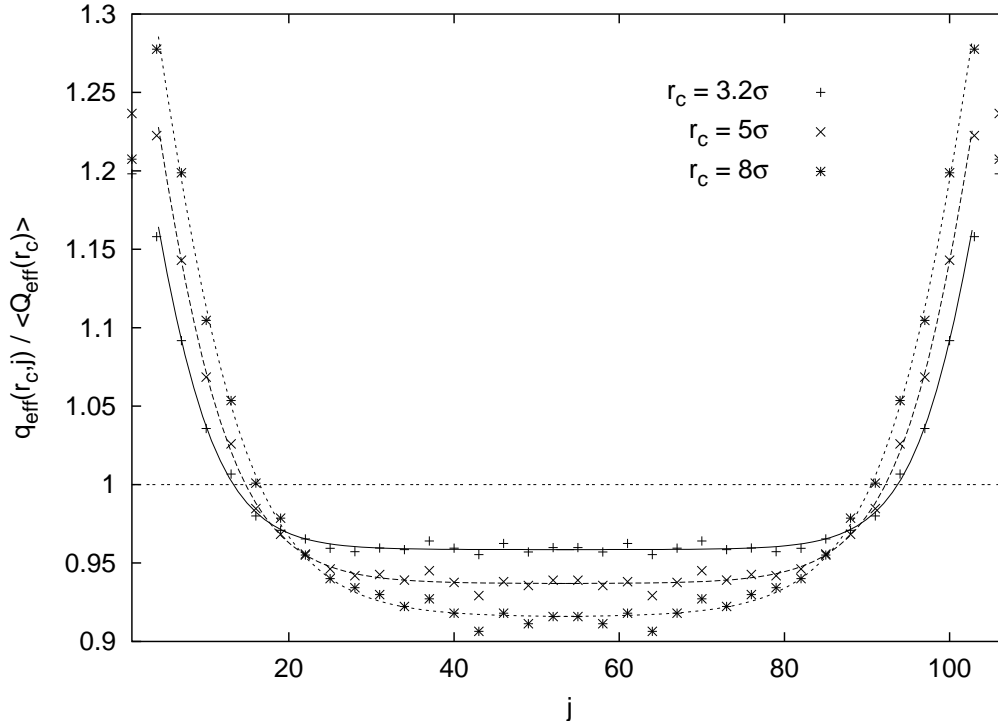


Abbildung 3.6: Inhomogenität der relativen effektiven Ladung  $q_{\text{eff}}(r_c, j) / \langle Q_{\text{eff}}(r_c) \rangle$  für verschiedene Abschneideradien  $r_c$ .

Zur Diskussion der Bedeutung des Abschneideradius zeigt Abb. 3.6 die relative effektive Ladung  $q_{\text{eff}}(r_c, j) / \langle Q_{\text{eff}}(r_c) \rangle$  für drei verschiedene Abschneideradien  $r_c = 3.2\sigma$ ,  $5.0\sigma$  und  $8.0\sigma$ . Hier zeigt sich, daß die qualitative Form von  $q_{\text{eff}}(r_c, j) / \langle Q_{\text{eff}}(r_c) \rangle$  unabhängig von der genauen Wahl des Abschneideradius ist. Dabei sinkt die effektive Ladung der Polyelektrolytkette  $\langle Q_{\text{eff}}(r_c) \rangle$  mit wachsendem  $r_c$  von 0.72 über 0.64 nach 0.57. Auch die Änderung des Abfalls von  $q_{\text{eff}}(r_c, j) / \langle Q_{\text{eff}}(r_c) \rangle$  an den äußersten Kettenenden fällt auf. Dies liegt an den größer werdenden Polkappen an den Kettenenden, ein geometrischer Artefakt der Gegenionenzuordnung, der allerdings nur die äußersten Kettenmonomere betrifft. Damit die in Betracht gezogenen Gegenionen eine näherungsweise stabförmige Kette "sehen", darf der Abschneideradius  $r_c$  nicht zu groß gewählt werden. Diese Grenze wird durch die Kettenausdehnung gegeben. Des weiteren sollte  $r_c$  nicht größer als die Debyesche Abschirmlänge  $\lambda_D$  sein:

$$\lambda_D = (4\pi\ell_B(\rho_c + 2\rho_s))^{-\frac{1}{2}} = (4\pi\ell_B I)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.33)$$

Für das in Abb. 3.6 dargestellte System ist  $\lambda_D = 23.0\sigma$ . Der Vorteil, einen möglichst

großen Abschneideradius zu wählen, ist statistischer Natur, weil bei größerem  $r_c$  mehr Gegenionen in die Auswertung einbezogen werden. Aus diesen Gründen ist für die meisten Auswertungen ein Abschneideradius  $r_c = 5.0\sigma$  gewählt worden. In diesen Fällen wird der Index  $r_c$  in der Notation weggelassen.

Zur Charakterisierung des Kurvenverlaufs von  $q_{\text{eff}}(j)/\langle Q_{\text{eff}} \rangle$  werden in den folgenden Untersuchungen zwei grundlegende Eigenschaften verwendet. Die erste, welche als Amplitude des Endeffekts bezeichnet den maximalen Unterschied von  $q_{\text{eff}}(j)/\langle Q_{\text{eff}} \rangle$  zwischen der Mitte und einem Ende der Polyelektrolytkette. Die Amplitude ist ein Maß für die Stärke des Endeffekts. Die zweite ist die Eindringtiefe des Endeffekts. Diese ist durch das Auftreten eines Plateaus in der Mitte der Polyelektrolytkette definiert. Zum Beispiel beträgt für die mittlere Kurve ( $r_c = 5\sigma$ ) in Abb. 3.6 die Amplitude 0.3 und das Plateau erstreckt sich ungefähr von  $j = 40$  nach  $j = 65$ . Der Wert der Amplitude entspricht einem Ladungsunterschied zwischen Mitte und Ende der Polyelektrolytkette von 30% bezogen auf die effektive Ladung  $\langle Q_{\text{eff}} \rangle$ . Die Eindringtiefe von 40 Monomeren läßt sich, unter Verwendung des End-zu-End-Abstandes  $R_E = 46\sigma$ , in eine Länge im Raum von  $17\sigma$  umrechnen. Dabei ist zu beachten, daß beide Größen von der Wahl des Abschneideradius  $r_c$  abhängen. Es wird deshalb bei Vergleichen zwischen verschiedenen Systemen ein konstanter Abschneideradius verwendet.

## 3.4 Ergebnisse

Zur besseren Einordnung der Simulationsergebnisse für die Endeffekte in der Ladungsverteilung wird zuerst die integrierte Gegenionenverteilung der gesamten Kette mit den Ergebnissen des Zellmodells verglichen. Es folgt ein qualitativer Vergleich der Simulationsergebnisse für die Ladungsverteilung mit den Vorhersagen aus der Skalentheorie. Danach werden die Abhängigkeit der Ladungsverteilung von verschiedenen Systemparametern dargestellt und diskutiert.

### 3.4.1 Vergleich mit dem Zellmodell

Um die Inhomogenität der Gegenionenverteilung um Polyelektrolyte besser einordnen zu können, beschäftigt sich dieser Abschnitt zuerst mit der integrierten Gegenionenladung  $\langle P(r) \rangle$ . Diese Größe läßt sich innerhalb der Poisson-Boltzmann Theorie für das Zellmodell eines unendlich langen, geladenen Stabes exakt berechnen [34, 2]. Die Lösung für  $\langle P(r) \rangle$  ist durch drei Parameter, nämlich den Ladungsparameter  $\xi_{\text{ZM}}$ , den Stabradius  $r_0$  und den Radius  $R_Z$  des umschließenden Zylinders, bestimmt. Siehe dazu auch Abschnitt 3.2.2, Gleichungen 3.4 bis 3.7. Dies dient auch zur Klärung der Frage, ob lokal ein stabförmiges, zylindersymmetrisches Modell für flexible Polyelektrolyte sinnvoll ist.

Im Falle einer salzfreien Lösung mit monovalenten Gegenionen hat  $|\langle P(r) \rangle|$  die Bedeutung einer integrierten Wahrscheinlichkeitsverteilung ein Gegenion im Abstand  $r$  vom Polyelektrolyten zu finden. Für System Nr. 1 aus Tabelle A.1 ist  $|\langle P(r) \rangle|$  in Abb. 3.7 zusammen mit  $\langle Q_{\text{eff}}(r) \rangle$  als Funktion von  $\log(r)$  dargestellt. Da nur die innere Region, nahe am Polyelektrolyten, mit  $r < R_G = 16.0$  eine näherungsweise zylindrische Sym-

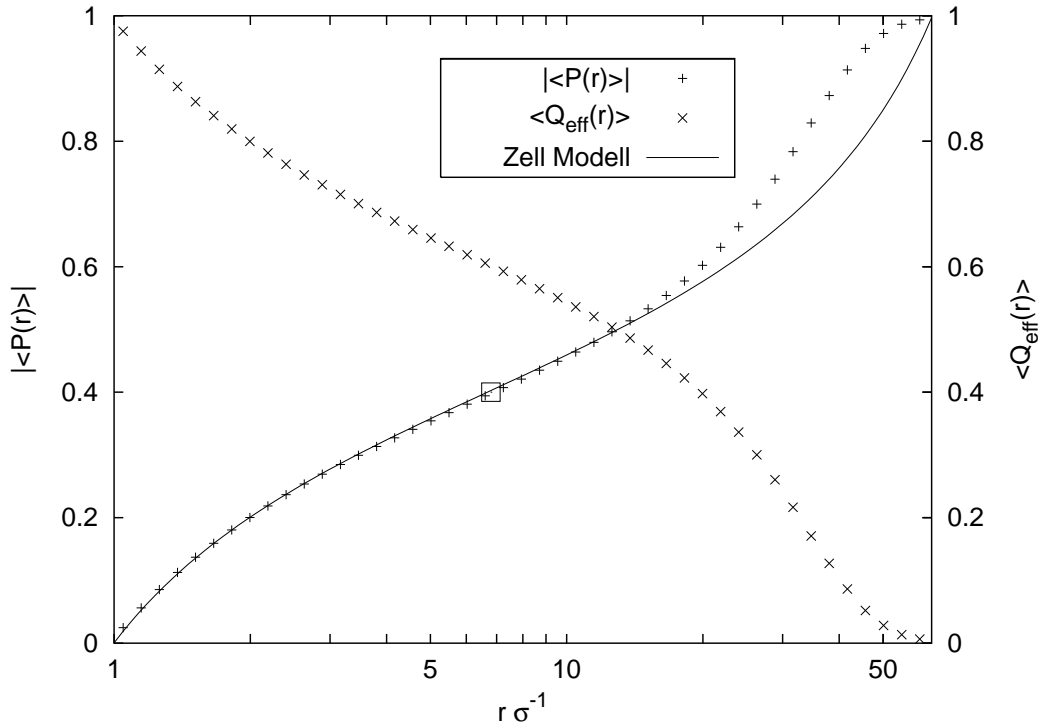


Abbildung 3.7: Integrierte Gegenionenverteilung  $|\langle P(r) \rangle|$  (+) und die Effektive Ladung  $\langle Q_{\text{eff}}(r) \rangle$  als Funktion von  $\log(r)$ . Die Linie ist die gefittete Lösung des Zellmodells mit  $\xi_{\text{ZM}} = 1.65$ . Das Quadrat markiert den ersten Wendepunkt  $W_1 = (6.9\sigma \pm 1.0\sigma, 0.39 \pm 0.03)$  von  $|\langle P(r) \rangle|$  (simuliert).

metrie aufweist, läßt sich nur dieser Bereich mit den Ergebnissen des Zellmodells vergleichen. In diesem Bereich besitzt  $|\langle P(r) \rangle|$  einen Wendepunkt  $W_1$ . Für den Vergleich ist in Abb. 3.7 auch die gefittete Lösung des Zellmodells für die integrierte Wahrscheinlichkeitsverteilung eingezeichnet. Dabei wurde der Ladungsparameter  $\xi_{\text{ZM}}$  als einziger Fitparameter verwendet. Der Wert für  $\xi_{\text{ZM}}$  wurde unter Verwendung von Gl. 3.7 durch die Höhe  $|\langle P(R_{\text{M}}) \rangle|$  des Wendepunktes  $W_1 = (R_{\text{M}}, |\langle P(R_{\text{M}}) \rangle|) = (6.9\sigma \pm 1.0\sigma, 0.39 \pm 0.03)$  bestimmt.  $R_{\text{M}}$  ist der sogenannte Manningradius [55]. Die beiden anderen Parameter, die für die Lösung des Zellmodells benötigt werden,  $r_0$  und  $R_{\text{Z}}$ , sind dann durch die Teilchengröße und die Teilchenkonzentration der Simulation festgelegt.

Die gute Übereinstimmung der beiden Kurven für  $r < R_{\text{G}}$  zeigt, daß die Gegenionenverteilung in diesem Bereich im Wesentlichen vom mittleren Teil der Polyelektrolytkette bestimmt ist, in dem die Annahme einer Zylindersymmetrie eine gute Näherung ist. Dies wird durch die Übereinstimmung des Wertes für den Manningradius, der sich in der gefitteten Lösung des Zellmodells zu  $R_{\text{M,ZM}} = 6.7\sigma$  ergibt, bestätigt. Der Unterschied zwischen dem Zellmodell und den simulierten Daten im Bereich  $r > R_{\text{G}}$  wird insbesondere durch das Auftreten eines zweiten Wendepunktes  $W_2$  für  $|\langle P(r) \rangle|$  deutlich. In diesem Bereich ist die verwendete Zuordnung der Gegenionen nicht mehr sinnvoll



und  $|\langle P(r) \rangle|$  verliert wegen der schwierigen geometrischen Situation seine Bedeutung. Ein zweiter Wendepunkt tritt in der Lösung des Zellmodells im salzfreien Fall nicht auf.

An dieser Stelle soll aber noch darauf hingewiesen werden, daß der gefittete Wert  $\xi_{\text{ZM}} = 1.65$  weder mit dem Ladungsparameter  $\xi = 0.98$  noch mit dem effektiven Ladungsparameter  $\xi_{\text{RE}} = 2.4$  erklärt werden kann, sondern vielmehr genau zwischen diesen beiden Extrema liegt. Für diese Diskrepanz können mehrere Gründe angeführt werden: Zum Einen entsprechen die Ausdehnung der Kette und der Zylinderradius  $R_{\text{M}}$  der selben Größenordnung. Dies ist im Grenzbereich der Gültigkeit des Zellmodells. Zum Anderen wurde die genaue Konformation der flexiblen Polyelektrolytkette nicht berücksichtigt. Und weiterhin vernachlässigt die Poisson-Boltzmann Theorie Korrelationen zwischen den Teilchen.

### 3.4.2 Endeffekte der Ionenverteilung

Die folgende Untersuchung der Inhomogenität der Ionenverteilung entlang der Kettenkontur, insbesondere der auftretenden Endeffekte, kann nicht mit den Ergebnissen des Zellmodells verglichen werden, da solche Inhomogenitäten im Zellmodell per Definition ausgeschlossen sind. Der einzige theoretische Ansatz diese Effekte zu erklären kommt aus dem Bereich der Skalentheorie.

#### Vergleich mit Skalentheorie

Zuerst mag es überraschend klingen, stark geladene Polyelektrolyte mit fixierter, homogener Ladungsverteilung mit schwach geladenen, titrierenden Polyelektrolyten zu vergleichen. Dies wird erst durch die Definition von effektiven Ladungen möglich, bei denen die Gegenionen den beweglichen Teil der Ladungsverteilung übernehmen. In diesem und den folgenden Abschnitten wird gezeigt werden, daß sich die Inhomogenität der effektiven Ladung von stark geladene Polyelektrolyten gemäß den Vorhersagen der Skalentheorie schwach geladener, titrierender Polyelektrolyte verhält [12]<sup>3</sup>.

Ein erster Blick auf den in Abb. 3.6 dargestellten Verlauf von  $q_{\text{eff}}(j)/\langle Q_{\text{eff}} \rangle$  zeigt den starken Anstieg der relativen effektiven Ladung zu den Enden hin, was gleichbedeutend mit einer Abnahme der Gegenionenkonzentration an den Enden ist. Dies ist auch die Hauptaussage der Skalentheorie. Die Ursache für dieses Verhalten ist in beiden Fällen das elektrostatische Potential, welches von den Kettenladungen hervorgerufen wird. Das elektrostatische Potential ist in der Mitte stärker als an den Enden. In vereinfachter Darstellung kann man sagen, daß ein Gegenion in der Nähe der Kettenmitte von mehr Kettenladungen angezogen wird als eines in der Nähe eines Kettenendes.

Abgesehen von diesem gemeinsamen Ursprung des Effektes gibt es einige Unterschiede zwischen den zwei Systemen. Erstens ist die Stärke des von der Polyelektrolytkette hervorgerufenen Feldes sehr unterschiedlich. Deshalb kann das der Skalentheorie für schwach geladene Polyelektrolyte zugrundeliegende Blobbild nicht auf die simulierten, stark geladenen Polyelektrolyte angewendet werden. Zweitens legt die Ladungsfraction  $f$  in der Skalentheorie sowohl die Stärke des elektrostatischen Feldes der Kette als auch

<sup>3</sup>In diesem Kapitel wird unter Skalentheorie immer auf diese Arbeit Bezug genommen

die Anzahl der Ladungen, die durch dieses Feld verschoben werden können, fest. Dies ist bei dem hier untersuchten System anders. Die Stärke des elektrostatischen Feldes der Kette ist ebenfalls durch  $f$  bestimmt. Dagegen ist die Anzahl der Ladungen, deren Ort durch dieses Feld beeinflußt wird, durch die Anzahl der Gegenionen bestimmt, die sich innerhalb des Abschneideradius  $r_c$  um die Kette befinden. Diese Anzahl hängt nicht allein vom elektrostatischen Feld der Kette ab, sondern auch von anderen Parametern, wie z.B. der Dichte. Auf den ersten Blick besteht auch ein Unterschied in der Vermittlung des elektrostatischen Feldes der Kette auf die Ladungsverteilung. Im Fall der titrierenden Polyelektrolyte entsteht die Inhomogenität wegen der Abstoßung der Kettenladungen untereinander, wobei im anderen Fall die Inhomogenität aufgrund der effektiven Anziehung der Gegenionen zu den Kettenladungen hervorgerufen wird. Dieser vermeintliche Unterschied verschwindet, wenn die Kettenladungen und die in der Nähe befindlichen Gegenionen als effektive Ladungen betrachtet werden.

Wegen der genannten Unterschiede ist die Vergleichbarkeit eingeschränkt. Es ist nur ein qualitativer Vergleich möglich. Obwohl die funktionelle Form der Inhomogenitäten der relativen effektiven Ladung in beiden Fällen sehr ähnlich ist, ist begründet durch die unterschiedlichen Bedeutung der Ladungsfraction  $f$ , ein quantitativer Vergleich mit der Skalentheorie oder ein Anpassen der Lösung an die Skalentheorie nicht sinnvoll. Dies ist auch der Grund dafür, daß alle an die Datenpunkte angefitzten Kurven in den Abbildungen dieses Kapitels lediglich als Hilfe für den Betrachter gedacht sind.

### Abhängigkeit von der Kettenlänge

Als erster Parameter wird die Kettenlängenabhängigkeit der relativen effektiven Ladung untersucht. Die Inhomogenität der relativen effektiven Ladung ist in Abb. 3.8 für verschiedene Kettenlängen  $N_m$  dargestellt. Die Kettenlängen variieren von  $N_m = 36$  bis  $N_m = 288$  (weitere Informationen zu den betrachteten Systemen 2, 3, 4 und 5 finden sich in Tabelle A.1 im Anhang). Die qualitative Form, also die Erhöhung der relativen effektiven Ladung zum Kettenende hin, ändert sich nicht mit der Kettenlänge. Allerdings wird die Amplitude etwas größer und steigt von 0.11 über 0.16, 0.17 bis 0.18 mit wachsender Kettenlänge an. Für die längeren Ketten mit  $N_m \geq 144$  kann man ein Plateau in der Kettenmitte sehen.

Mit der Kettenlänge nimmt die effektive Ladung  $\langle Q_{\text{eff}} \rangle$  von 0.87 über 0.83 und 0.80 auf 0.79 ab. Dies heißt, daß sich mehr Gegenionen in Kettennähe befinden. Damit läßt sich die größer werdende Amplitude erklären. Die Abnahme des Anstiegs deutet auf eine Sättigung hin. Wesentlich längere Ketten lassen sich mit unseren Methoden aufgrund der stark ansteigenden Relaxationszeiten leider nicht untersuchen.

Eine Abschätzung der Eindringtiefe für das System mit  $N_m = 288$  ergibt 65 Monomere entlang der Kontur der Kette. Dies entspricht einer Eindringtiefe von ungefähr  $45\sigma$ . Wenn man die Ausdehnung der kürzeren Ketten betrachtet wird klar, warum für diese Ketten kein Plateau sichtbar ist. Die relevante Größe, nämlich  $R_E/2$ , beträgt  $49.5\sigma$  für die Ketten mit  $N_m = 144$ . Die Eindringtiefe von  $45\sigma$  ist von derselben Größenordnung wie die Debyesche Abschirmlänge einer isotropen Elektrolytlösung derselben Konzentration, die sich zu  $\lambda_D = 39.9\sigma$  ergibt. Die geschätzte Eindringtiefe erlaubt hier keine weitergehende Diskussion über die Abschirmung in inhomogenen Systemen, deren

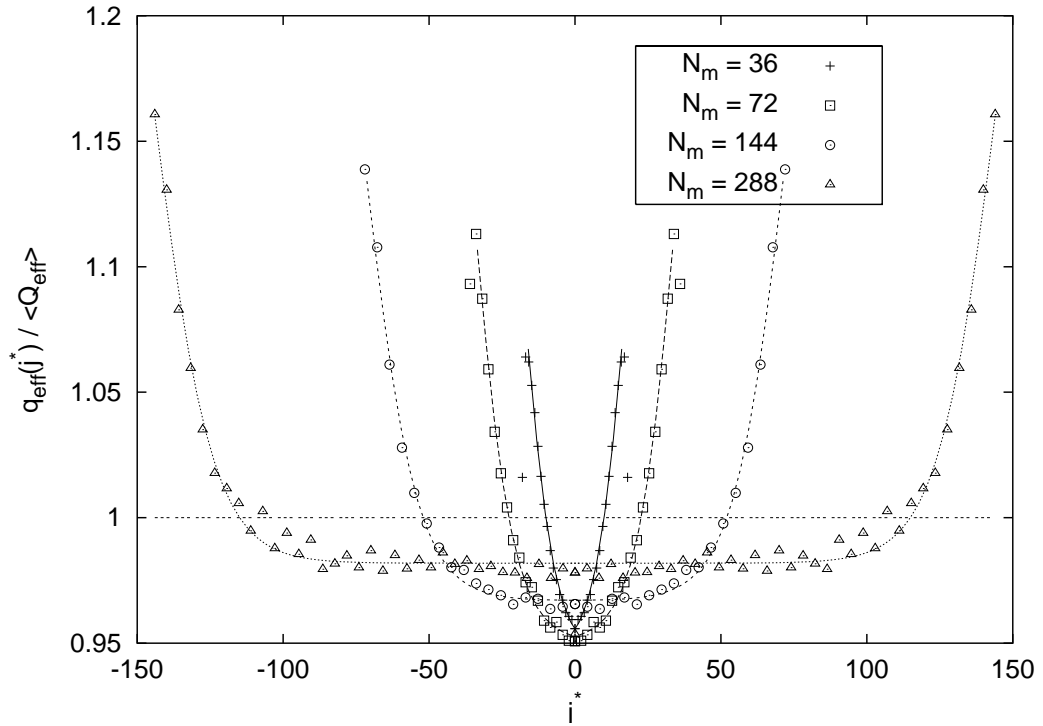


Abbildung 3.8: Relative effektive Ladung entlang der Konturlänge für verschiedene Kettenlängen  $N_m$ . Zum besseren Vergleich ist  $j$  verschoben:  $j^* = j - N_m/2$

Natur noch nicht endgültig geklärt werden konnte [1, 74].

Wir sind uns darüber bewußt, daß das System mit  $N_m = 288$  an der Grenze zum halbverdünnten Bereich ist. Allerdings ist der Einfluß auf die Kettenkonformation noch so gering, daß dies unsere Ergebnisse nicht signifikant beeinflußt und wir von Einzelkettenverhalten ausgehen können.

### Abhängigkeit vom Ladungsparameter

Bei den in diesem Abschnitt betrachteten Systemen (siehe Systeme 5, 6 und 7 in Tabelle A.1) variiert die Ladungsfraction  $f$  von 1 bis 0.25 bei annähernd gleicher Kettenlänge  $N_m \simeq 70$ . Gleichzeitig ändert sich damit der Ladungsparameter  $\xi$  von 0.98 über 0.49 nach 0.25. Diese Veränderung des Ladungsparameters hat eine drastische Abschwächung des Endeffekts zur Folge. Die Amplitude nimmt, wie in Abb. 3.9 zu sehen ist, mit abnehmendem  $\xi$  von 0.11 über 0.044 bis auf 0.016 ab. Dies stimmt mit den Vorhersagen der Skalentheorie überein<sup>4</sup>.

Der Grund für die Abnahme ist das schwächer werdende elektrostatische Feld der Polyelektrolytkette. Damit wird auch der Unterschied des elektrostatischen Potentials zwischen Mitte und Ende schwächer. Dies ermöglicht den Gegenionen sich entlang

<sup>4</sup>Vergleiche dazu Abbildung 2 in Referenz [12]

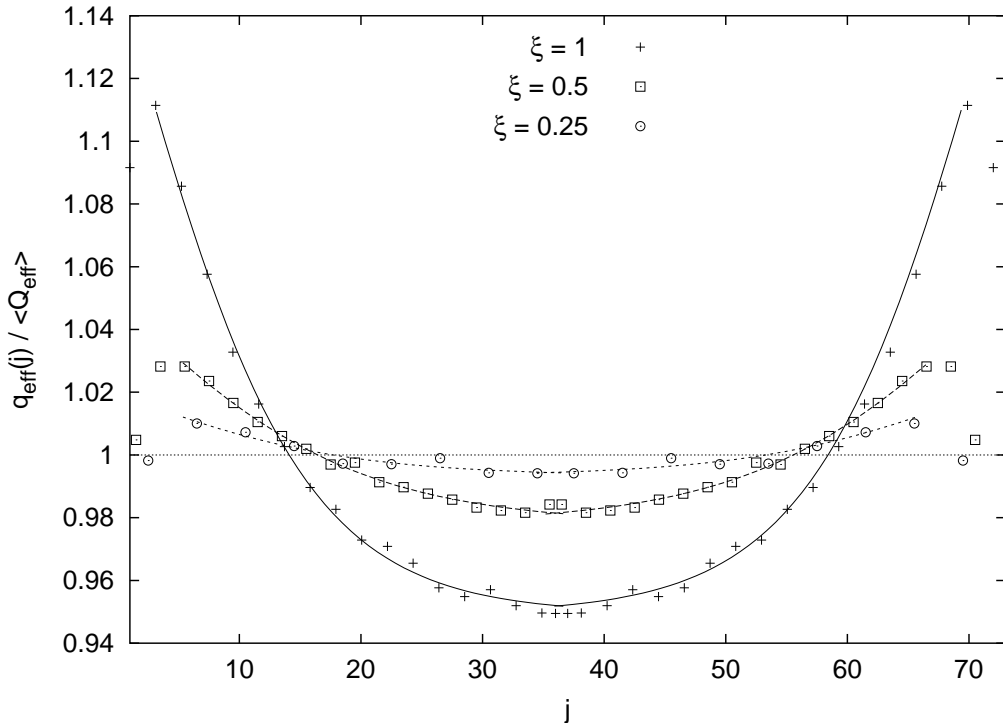


Abbildung 3.9: Relative effektive Ladung entlang der Konturlänge für verschiedene Ladungsparameter  $\xi$ .

der Kette homogen zu verteilen. Das schwächer werdende Feld zieht zudem weniger Gegenionen an die Kette heran. Das bedeutet, daß weniger Gegenionen den beweglichen Teil der effektiven Ladung darstellen können. Beide Effekte kooperieren und können die auftretende Abnahme der Amplitude erklären. Weiteres Senken des Ladungsparameters auf  $\xi \ll 1$  hat zur Folge, daß das Konzept einer effektiven Ladung so nicht mehr anwendbar ist. Der Anstieg von  $\langle Q_{\text{eff}} \rangle$  von  $0.83e$  über  $0.93e$  auf  $0.96e$ , also beinahe die chemische Kettenladung, unterstreicht dieses Argument.

Bekanntermaßen beeinflusst der Ladungsparameter auch die Kettenkonformation[56]. Mit sinkendem  $\xi$  schrumpft der End-zu-End-Abstand von  $R_E = 48\sigma$  über  $R_E = 34\sigma$  auf  $R_E = 23\sigma$ . Dies bedeutet aber, daß der effektive Ladungsparameter  $\xi_{R_E}$  nicht so schnell sinkt wie  $\xi$ . Für die untersuchten Systeme nimmt  $\xi_{R_E}$  von 1.5 über 1.0 auf 0.75 ab, also um einen Faktor 2, anstatt um einen Faktor 4 wie der nominelle Ladungsparameter. Dies kann allerdings den Trend, daß sich die Gegenionen von den Ketten entfernen, nur abschwächen, nicht aufhalten. Die starke Abhängigkeit der Amplitude vom effektiven Ladungsparameter wird deutlich, wenn man die Abnahme von  $\langle Q_{\text{eff}} \rangle$  um einen Faktor 2 mit der Abnahme der Amplitude um einen Faktor 7 vergleicht.

### Abhängigkeit von der Dichte und der Debyeschen Abschirmlänge

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit des Endeffekts von der Polymer- und Salzkonzentration untersucht. Der Verlauf von  $q_{\text{eff}}(j)/\langle Q_{\text{eff}} \rangle$  für den Dichtebereich<sup>5</sup> von  $\rho = 1 \times 10^{-6} \sigma^{-3}$  bis  $\rho = 1 \times 10^{-4} \sigma^{-3}$  ohne Salz, sowie ein System mit zugegebenem monovalentem Salz mit einer Dichte  $\rho = 6 \times 10^{-4} \sigma^{-3}$  sind in Abb. 3.10 dargestellt. Eigenschaften der simulierten Systeme 1, 8, 9 und 10 wieder in Tabelle A.1. Zu beachten ist, daß für die Daten in Abb. 3.10, aufgrund der auftretenden Debyeschen Abschirmlänge von  $6.9\sigma$ , der Abschneideradius  $r_c = 3\sigma$  für alle Systeme gewählt wurde.

Mit abnehmender Dichte verringert sich bei den salzfreien Systemen die Amplitude des Endeffekts von 0.25 über 0.19 auf 0.12, wobei die Eindringtiefe mit geringer werdender Dichte zunimmt. Letzteres läßt sich am Verschwinden des Plateaus in der Kettenmitte bei kleinen Dichten erkennen.

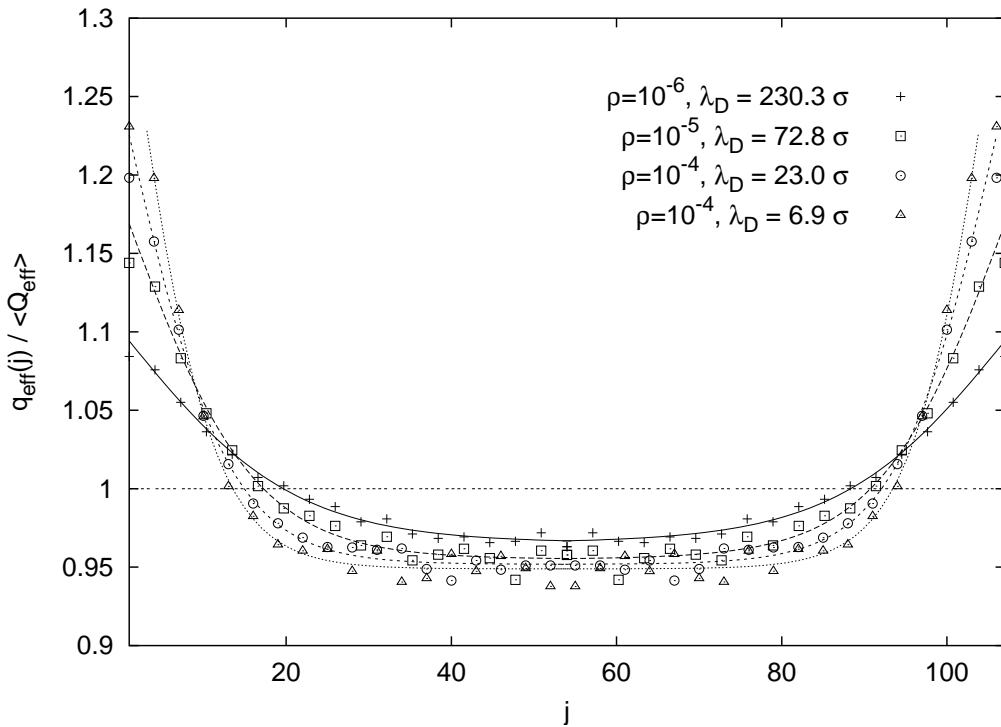


Abbildung 3.10: Relative effektive Ladung entlang der Konturlänge für verschiedene Dichten  $\rho$  und Ionenstärken  $I$ .

Die Abnahme der Amplitude läßt sich dadurch erklären, daß die Gegenionen das größere zur Verfügung stehende Volumen  $V \propto \rho^{-1}$  nutzen und sich somit weiter von den Polyelektrolytketten entfernen. Die Ursache liegt darin, daß sich die Translationsentropie der Gegenionen proportional zu  $\ln(V)$  bei gleichbleibender Anziehung durch die Polyelektrolytketten vergrößert. Dadurch spüren weniger Gegenionen die Inhomogenität des elektrostatischen Feldes der Polyelektrolytkette. Die Abnahme der Anzahl

<sup>5</sup>die angegebenen Dichten beziehen sich auf die Anzahl geladene Teilchen pro Volumen

der sich in der Nähe der Polyelektrolytketten befindlichen Gegenionen kann am Anstieg der effektiven Ladung von  $\langle Q_{\text{eff}} \rangle = 0.65e$ , für  $\rho = 1 \times 10^{-4} \sigma^{-3}$ , auf  $\langle Q_{\text{eff}} \rangle = 0.88e$ , für  $\rho = 1 \times 10^{-6} \sigma^{-3}$ , gesehen werden. Der Anstieg der effektiven Ladung hat außerdem eine größere Ausdehnung der Polyelektrolytketten zur Folge.  $R_E$  steigt von  $46\sigma$  auf  $56\sigma$ . Die damit verbundene Abnahme des effektiven Ladungsparameters auf  $\xi_{R_E}$  von 2.4 auf 1.9 unterstützt die Tendenz der Gegenionen, sich von den Polyelektrolytketten zu entfernen.

Bei abnehmender Polymerkonzentration nimmt auch die Dichte der Gegenionen und damit die Ionenstärke  $I$  ab. Dies vergrößert die Debyesche Abschirmlänge  $\lambda_D$ . Dadurch kann die Zunahme der Eindringtiefe erklärt werden.

Durch Zugabe von Salz zu System 1 ( $\rho = 1 \times 10^{-4} \sigma^{-3}$ ) erhöht sich die Dichte der geladenen Teilchen in System 10 weiter auf  $\rho = 6 \times 10^{-4} \sigma^{-3}$  bei gleichbleibender Polymerkonzentration. Für die Behandlung eines salzhaltigen Systems müssen die Definitionen in Abschnitt 3.3 verallgemeinert werden. Dies geschieht in der Art, daß in allen Berechnungen nicht nur die Gegenionen, sondern auch alle Salzionen und deren Ladung einbezogen werden. Die Debyesche Abschirmlänge  $\lambda_D$  sinkt durch die Salzzugabe von  $23\sigma$  auf  $6.9\sigma$ . Der beobachtete Effekt geht in die gleiche Richtung wie bei einer Erhöhung der Polymerdichte, nämlich ein Anstieg der Amplitude von 0.25 auf 0.29 und eine Abnahme der Eindringtiefe des Endeffekts.

Die in Abb. 3.10 dargestellte und das oben erklärte Verhalten der Amplitude scheint auf den ersten Blick hin überraschend. Bei abnehmender Debyescher Abschirmlänge, also stärkerer Abschirmung, würde man auch eine Abnahme der Amplitude des Endeffektes erwarten. Dies kann damit erklärt werden, daß die Gegenionen jeweils einen kleineren Kettenabschnitt "sehen" und deshalb auch der energetische Unterschied zwischen einem Ort in der Nähe der Kettenmitte und einem Ort in der Nähe eines Kettenendes kleiner wird.

### 3.4.3 Endeffekte der Kettenkonformation

Neben der Inhomogenität der Ladungsverteilung entlang der Kettenkontur gibt es auch Inhomogenitäten in der Konformation der Polyelektrolytkette. Inhomogenitäten der Konformation entlang der Konturlänge sind schon für neutrale Polymere bekannt. So sind bei neutralen Polymeren z.B. die transversalen Fluktuationen<sup>6</sup> an den Kettenenden größer als im Ketteninneren[47]. Demgegenüber sollen hier Inhomogenitäten der Kettenkonformation, die durch die elektrostatische Wechselwirkung hervorgerufen werden, untersucht werden. Wie schon in Abschnitt 3.2.3 beschrieben verändert das elektrostatische Feld der Polyelektrolytladungen die Kettenspannung entlang der Konturlänge. Dies führt zu einer Positionsabhängigkeit der Größe des elektrostatischen Blobs. Bei unseren stark geladenen Ketten ist das Blobbild allerdings nicht mehr gültig, was eine Messung der Kettenspannung über die Blobgröße ausschließt. Aufgrund der oben genannten Effekte bei neutralen Polymeren läßt sich die Kettenspannung auch nicht direkt über die transversalen Fluktuationen messen.

Aus diesen Gründen messen wir die Kettenspannung direkt über die in den Bindungen gespeicherte Energie. Das Ergebnis ist in Abb. 3.11 dargestellt. Dabei ist die Größe

<sup>6</sup>Mit transversal ist hier die Ebene senkrecht zur größten Hauptträgheitsachse gemeint.

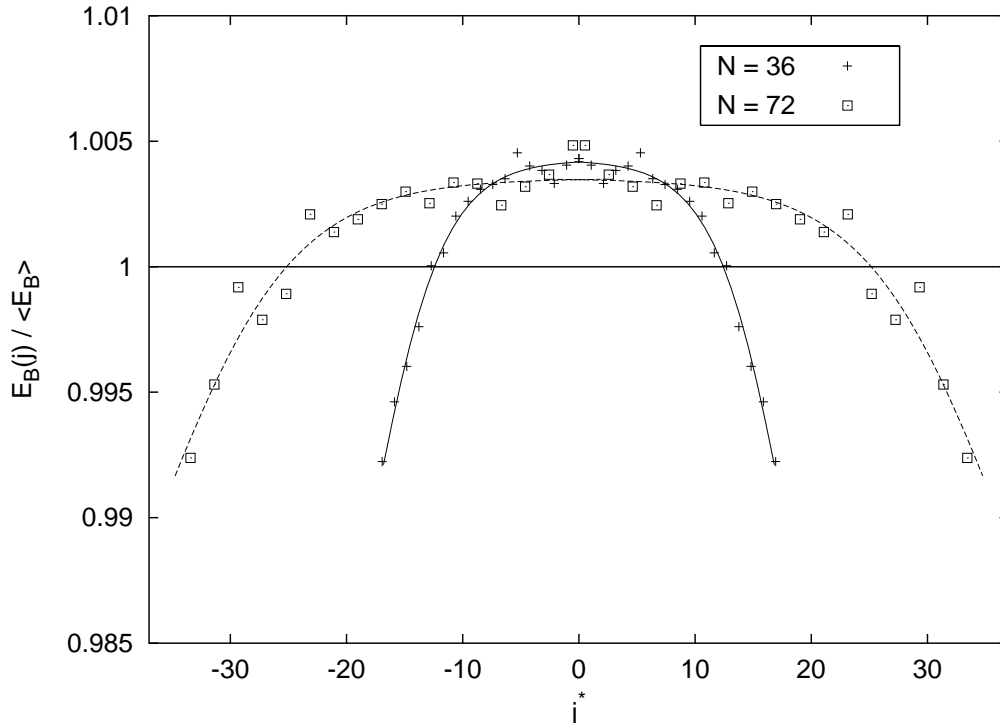


Abbildung 3.11: Relative Bindungsenergie  $E_B(j)/\langle E_B \rangle$  entlang der Kettenlänge für zwei Kettenlängen  $N_m$ .

auf der Abszisse,  $E_B(j)/\langle E_B \rangle$  wieder dimensionslos gewählt. Hier ist  $E_B(j)$  die in der Bindung zwischen Monomer  $j$  und  $(j + 1)$  gespeicherte Energie und

$$\langle E_B \rangle = 1/(N_m - 1) \sum_{j=1}^{N_m-1} E_B(j) \quad (3.34)$$

die mittlere Energie pro Bindung.

Es ist deutlich zu sehen, daß  $E_B(j)$  und damit auch die Kettenspannung an den Enden der Ketten niedriger sind. Allerdings ist die Größe des Effekts von der Größenordnung 1 % und ist somit sehr klein im Vergleich zu den Auswirkungen auf die Ladungsverteilung. Dies erklärt auch die große Streuung der Meßpunkte. Das Ergebnis bestätigt außerdem den Ansatz, der in der Skalentheorie zur Berechnung des elektrostatischen Feldes der Kette gemacht wird, nämlich eine homogene Konformation mit konstanter Größe des elektrostatischen Blobs anzunehmen (Vergleiche auch Gleichung 3.25). Die Kleinheit des Endeffektes der Konformation macht eine weitergehendere Untersuchung, z.B. die Abhängigkeit von anderen Parametern, schwierig und fragwürdig.

### 3.5 Zusammenfassung

Die räumliche Verteilung der Gegenionen um stark geladene Polyelektrolyte wurde mit Hilfe von Molekulardynamiksimulationen untersucht. Zuerst wurde dabei auf die Problematik, für flexible Polyelektrolyte eine effektive Ladung zu definieren, eingegangen. Zur Untersuchung der Endeffekte in der Gegenionenverteilung wurde die effektive Ladung über ein Abstandskriterium definiert. Dieses muß als pragmatischer Ansatz und nicht als klare Definition verstanden werden. Es wurde geprüft, daß die später festgestellten Ergebnisse nur wenig von der genauen Definition der effektiven Ladung abhängen. Dennoch besteht in dieser Frage auch weiterhin Klärungsbedarf.

Als allgemeine Form der Ladungsverteilung entlang der Kettenkontur zeigt sich ein Anstieg der effektiven Ladung an den Enden der Polyelektrolytketten. Dies stimmt mit Ergebnissen von Simulationen von schwach geladenen, titrierenden Polyelektrolyten mit Debye-Hückel Potential[84, 7], sowie mit Vorhersagen im Rahmen einer Skalentheorie[12] überein.

Darüber hinaus konnte im Vergleich mit der Skalentheorie für schwach geladenen titrierende Polyelektrolyte gezeigt werden, daß sich die qualitative Form, sowie die Abhängigkeit von verschiedenen Parametern, der Ladungsinhomogenität entsprechen. Die Analogie in diesem Punkt konnte auf einen gemeinsamen physikalischen Ursprung, nämlich das elektrostatische Feld der Kettenladungen zurückgeführt werden. Weitere Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den beiden Systemen wurden diskutiert. So weist die Dichteabhängigkeit der Amplitude der relativen effektiven Ladung Unterschiede auf. Hier zeigt sich, daß die Anzahl der in der Nähe der Ketten befindlichen Gegenionen, welche in den simulierten Systemen eine inhomogene Ladungsverteilung entlang der Kettenkontur erst ermöglicht, den Effekt dominiert. Dieser Parameter ist bei den schwach geladenen, titrierenden Polyelektrolyten nicht vorhanden. Durch Festhalten der mittleren effektiven Ladung der Ketten kann dieser Unterschied aufgelöst werden.

Die Endeffekte der Ladungsverteilung zeigen eine endliche Eindringtiefe, was zum Satturieren des Effektes für lange Ketten führt. Die Eindringtiefe läßt sich durch die Debye-Länge abschätzen. Für  $\xi \ll 1$ , also schwach geladene Ketten, entfernen sich die Gegenionen von der Kette, und das gewählte Konzept für die effektive Ladung läßt sich nicht mehr sinnvoll anwenden. Auch die Auswirkung der Ladungsverteilung auf Endeffekte in der Kettenkonformation wurde untersucht. Dabei konnte in der Mitte der Kette eine größere Spannung als an deren Enden gemessen werden. Die Ergebnisse dieses Kapitels finden sich auch in Referenz [53].



# Kapitel 4

## Perlenketten - Einzelketten im schlechten Lösungsmittel

*Perlenketten faszinieren vor allem aufgrund ihrer Schönheit*

Polyelektrolyte liegen im schlechten Lösungsmittel unter bestimmten Bedingungen als perlenkettenartige Strukturen vor. Zu verdanken ist diese Struktur den miteinander konkurrierenden attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen in Verbindung mit der Kettenkonnektivität. Die attraktiven Wechselwirkungen führen im Fall von Polymeren zu dichten, globularen Strukturen. Die repulsiven Wechselwirkungen bewirken

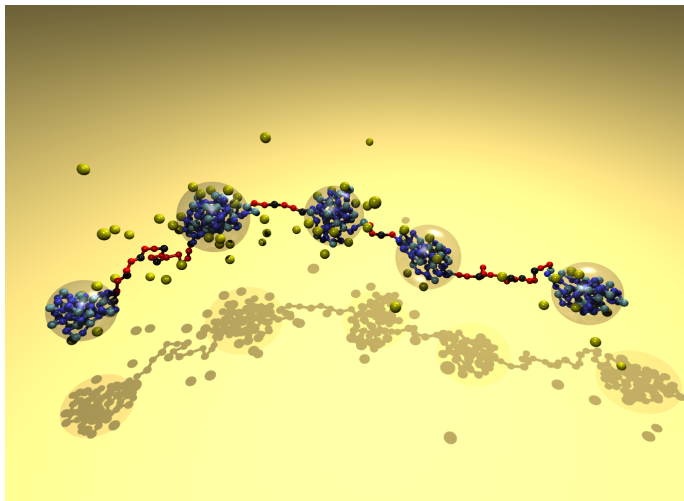


Abbildung 4.1: Schnappschuß einer Perlenkette

Streckung und Aufspaltung der Globule, also verdünnte, ausgehende Strukturen. Die Nebenbedingung der Kettenkonnektivität erzwingt den Zusammenhalt. Die nebenstehende Abbildung 4.1 zeigt eine typische Konformation. Ein ähnliches Problem ist schon im Jahr 1882, auf geladene Flüssigkeitstropfen angewendet, behandelt worden und ist unter dem Namen Rayleigh-Instabilität bekannt [70]. In diesem Kapitel werden Auftreten und Eigenschaften dieser Strukturen, den sogenannten Perlenketten, untersucht. Nach einer kurzen, motivierenden Einleitung (Abschnitt 4.1), falls es außer der Schönheit noch weiterer Motivation bedarf, wird der theoretische Hintergrund zum Auftreten der Perlenketten in Abschnitt 4.2 erläutert. Wegen der relativ komplexen inneren Struktur der Perlenketten reichen die in der Polymerphysik sonst üblichen Messgrößen wie  $R_E$ ,  $R_G$  und  $R_H$ , zur Charakterisierung nicht aus. Deshalb werden in Abschnitt 4.3 neue Analysemethoden vorgestellt. Es folgen die Ergebnisse der Simulationen zu freien Ketten (Abschnitt 4.4) und zu Ketten mit festem End-zu-End Abstand (Abschnitt 4.5).

## 4.1 Motivation

In vielen Anwendungsbereichen liegen Polyelektrolyte im schlechten Lösungsmittel vor. Dies liegt vor allem daran, daß das häufig auf Kohlenstoffchemie basierende Kettenrückrad im wichtigsten Lösungsmittel, dem Wasser, nur schlecht löslich ist. Polyelektrolyte, für die Wasser ein schlechtes Lösungsmittel ist, werden deshalb auch hydrophobe Polyelektrolyte genannt. Beispiele sind das sulfonierte Polystyrol (PSS), Polymethacrylsäure (PMA) und Polyvinylpyridin (PVP). Ihre chemischen Strukturformeln sind in Abbildung 4.2 zu sehen. Sie sind oft lediglich aufgrund der angehängten, geladenen Seitengruppen in Wasser löslich. Zum Beispiel ist PSS unterhalb eines Sulfonierungsgrades von 30% nicht wasserlöslich. Die drei gezeigten Beispiele besitzen alle das gleiche Kettenrückrad, unterscheiden sich aber z.B. bezüglich ihrer Dissoziationseigenschaften. PMA ist eine schwache Polysäure deren Ladungsbruchteil  $f$  über den pH Wert eingestellt werden kann. PSS ist eine starke Polysäure und liegt in Wasser vollständig dissoziiert vor. Beim PVP hängen dagegen die Eigenschaften stark von den verwendeten Gegenionen ab. Zusammen mit  $Cl^-$  ist es eine schwache Polybase, mit  $OH^-$  ist es dagegen eine starke Polybase.

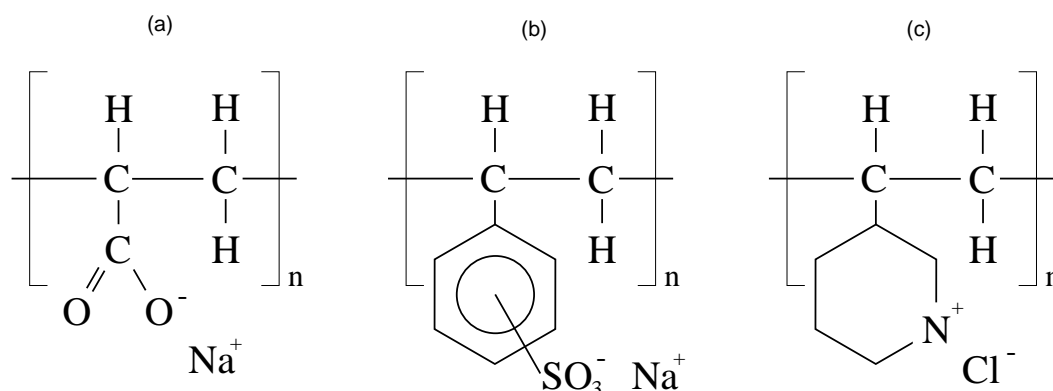


Abbildung 4.2: Chemische Strukturformel einiger hydrophober Polyelektrolyte mit ungefähren Größenangaben: (a) Polymethacrylsäure (PMA), (b) Sulfoniertes Polystyrol (PSS), (c) Polyvinylpyridin (PVP)

Auch in biologischen Systemen mit ihrem hohen Wasseranteil liegen die meisten Polymere im geladenen Zustand vor und enthalten gleichzeitig, in diesem Fall häufig sehr gezielt, hydrophobe Bestandteile. Dies trifft sowohl für die Desoxynukleinsäure (DNS, siehe auch Abbildung 4.3), als auch auf viele Proteine zu. Ob die in diesem Kapitel im Mittelpunkt stehenden Perlenketten in den genannten Bereichen eine wichtige Rolle spielen, ist bis heute offen, da eine direkte experimentelle Überprüfung ihrer Existenz bisher nicht gelungen ist. Dennoch kann die Beschäftigung damit zu einem besseren Verständnis der auftretenden experimentellen Befunde beitragen.

In theoretischen Betrachtungen führt das Tandem der attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zu einem weitaus komplexeren Phasendiagramm, als dies bei hydrophilen Polyelektrolyten der Fall ist[72, 71]. Beim Übergang von globularen zu ge-

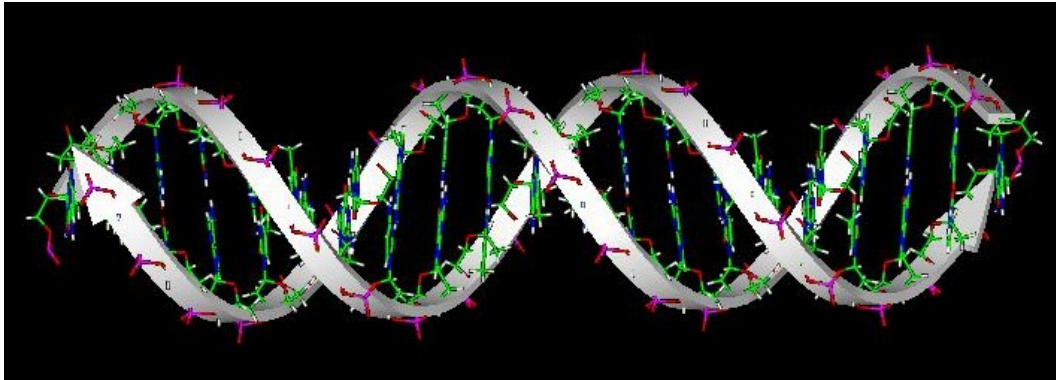


Abbildung 4.3: Struktur von B-DNS. Der Durchmesser der Doppelhelix beträgt  $20\text{\AA}$ , der Abstand zwischen zwei Basenpaaren  $2\text{\AA}$  und jedes Basenpaar trägt zwei Elementarladungen.

streckten Strukturen sind im Rahmen von Skalentheorien[48, 26] und mit Hilfe eines Variationsansatzes[75] Perlenkettenstrukturen vorhergesagt worden. Besonders in diesem Übergangsbereich, in dem Perlenketten auftreten, bestehen für analytische Theorien größere Schwierigkeiten. Dies hängt damit zusammen, daß hier verschiedene, die physikalischen Eigenschaften bestimmenden Längenskalen die gleiche Größenordnung besitzen und demnach eine für Skalentheorien und Renormalisierungsansätze schwer zu behandelnde Situation vorliegt[4]. Derzeit ist die Überprüfung der theoretischen Vorhersagen einzig und allein mit experimentellen Methoden nicht zu erreichen. Erste experimentelle Hinweise für die Existenz von Perlenketten sind in der Literatur[30, 40, 39] zu finden. Die Ergebnisse lassen jedoch einen weiten Interpretationsspielraum offen. Mit Hilfe von Simulationsergebnissen können die experimentellen Daten besser überprüft werden, als mit den relativ groben Ergebnissen der Skalentheorie. Aus diesem Grunde bieten sich Simulationen als Bindeglied zwischen analytischer Theorie und experimentellen Studien an.

## 4.2 Theorie

Die theoretische Untersuchung von Polyelektrolytlösungen unter Berücksichtigung der Wechselwirkung des Polyelektrolyten mit dem Lösungsmittel ist wegen des Auftretens einer weiteren charakteristischen Längenskala, der thermischen Korrelationslänge, komplizierter als der in Abschnitt 3.2.3 besprochene Fall.

Der Einfluß des Lösungsmittels kann zuerst anhand neutraler Polymere besprochen werden. Bei hohen Temperaturen ist diese Wechselwirkung attraktiv, was zu einer effektiven Abstoßung der Monomere untereinander führt. Dieser Fall, Polyelektrolyte im guten Lösungsmittel, wird hier nicht betrachtet. Bei einer Temperatur  $T = \Theta$ , dem Thetapunkt der Polymerlösung, hebt die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Monomeren gerade die Volumenausschlußwechselwirkung der Monomere untereinander auf, d.h der zweite Virialkoeffizient der effektiven Monomer-Monomer-Wechselwirkung

verschwindet. Dies führt für neutrale Polymere zu einer Gaußschen Kettenstatistik[16]. Für Temperaturen unterhalb des Thetapunktes,  $T < \Theta$ , wird die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Monomeren repulsiv. Im Lösungsmittel Wasser spricht man dann von hydrophoben Polymeren. Diese Bedingungen entsprechen einer starken effektiven Anziehung zwischen den Monomeren.

Im Fall geladener Polymere hängt die Gestalt der Polyelektrolytketten unter schlechten Lösungsmittelbedingungen von der Balance zwischen den attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen ab. Bei sehr starker elektrostatischer Wechselwirkung sind die Polyelektrolyte gestreckt, und das Lösungsmittel hat keinen Einfluß auf die Struktur. Sie verhalten sich dann wie Polyelektrolyte in gutem Lösungsmittel. In einem sehr schlechten Lösungsmittel hingegen spielt die elektrostatische Wechselwirkung keine Rolle, und die Polyelektrolyte liegen in kompakter, globularer Form vor. Dies ist vergleichbar mit der Situation neutraler Polymere im schlechten Lösungsmittel. Zwischen diesen beiden Extremen liegt der in diesem Kapitel behandelte Bereich. Die kompakte, globulare Form der Polyelektrolyte wird bei stärker werdender elektrostatischer Wechselwirkung in erster Näherung zu zigarrenförmigen Strukturen gestreckt. Dieses Zigarrenmodell von Khokhlov[50] ist allerdings instabil gegenüber Kapillarwellenfluktuationen. Dies führt in Analogie zur Rayleighinstabilität geladener Flüssigkeitstropfen[70] zur Aufspaltung der kompakten, zigarrenförmigen Polyelektrolytkonformation. Die Polyelektrolyte werden aufgrund der Kettenkonnektivität zusammengehalten und bilden perlenkettartige Strukturen aus. Derartige Strukturen wurden zuerst von Halperin[38] für neutrale Polymere unter einer äußeren Spannung vorgeschlagen. Später wurden sie von Kantor und Kardar für Polyampholyte[48] und von Dobrynin, Rubinstein und Obukhov für Polyelektrolyte[26] vorhergesagt. Eine gut verständliche Diskussion des Problems findet sich in der Arbeit von Lyulin, Dünweg et al.[54]. Die Behandlung von Polyelektrolytperlenketten unter dem Einfluß einer äußeren Kraft wurden zeitgleich von Tamashiro und Schiessel[83], sowie von Vilgis, Johner und Joanny[86] durchgeführt. Diese Arbeiten basieren auf Skalentheorien, welche in den beiden folgenden Abschnitten vorgestellt werden. Angemerkt sei noch, daß Solis und de la Cruz Perlenketten für Polyelektrolyte mit Hilfe eines Variationsansatzes hergeleitet haben[75].

### 4.2.1 Skalentheorie

Wie schon in Abschnitt 3.2.3 erwähnt, behandelt die hier besprochene Skalentheorie schwach geladene Polyelektrolyte. Das heißt, daß für die Ladungsfraction der Polyelektrolyte gemäß Gleichung 3.8 die Relation  $f^2 \ell_B / b \ll 1$  gelten muß<sup>1</sup>.

Um den Einfluß der Lösungsmittelqualität zu beschreiben, betrachtet man zuerst eine neutrale Polymerkette mit  $N_m$  Monomeren. Diese liegt im schlechten Lösungsmittel als kompakte Globule vor[16]. Die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Monomeren kann als effektive Anziehung der Monomere untereinander dargestellt werden. Die Stärke der Anziehung wird durch den zweiten Virialkoeffizienten charakterisiert und ist proportional zur reduzierten Temperatur

---

<sup>1</sup>In der Literatur findet sich häufig die Abkürzung  $u = \ell_B / b$ .

$$\tau = \frac{\Theta - T}{\Theta}. \quad (4.1)$$

Im schlechten Lösungsmittel liegen neutrale Polymere als Globule vor. Die Monomerdichte innerhalb dieser Globule  $\rho_g$  ergibt sich aus der Balance zwischen der Zweikörper-Anziehung  $-\tau b^3 \rho_g N_m$  und der Dreikörper-Abstoßung  $b^6 \rho_g^2 N_m$ . Durch Gleichsetzen dieser beiden Beiträge erhält man:

$$\rho_g \cong \frac{\tau}{b^3}. \quad (4.2)$$

Die Frage, ab welcher Länge die Zweikörper-Anziehung eine Rolle spielt, kann durch Vergleich mit der thermischen Energie beantwortet werden. Die Anzahl Monomere auf einer Längenskala  $\xi_t$  ist  $\rho_g \xi_t^3$ . Setzt man diese Monomeranzahl für  $N_m$  in der oben angegebenen Zweikörper-Anziehung ein, erhält man die thermischen Korrelationslänge bzw. der thermischen Blobgröße:

$$\text{Aus } -\tau b^3 \rho_g (\rho_g \xi_t^3) \cong 1 \quad \text{folgt} \quad \xi_t \cong \frac{b}{\tau}. \quad (4.3)$$

Oberhalb der thermischen Korrelationslänge sind thermische Dichtefluktuationen unterdrückt. Unterhalb dieser Längenskala spielt die attraktive Wechselwirkung keine Rolle, und die Kette gehorcht einer Gaußschen Statistik. Die Anzahl der Monomere in einem thermischen Blob ist also durch

$$g_t \cong \frac{\xi_t^2}{b^2} \cong \frac{1}{\tau^2} \quad (4.4)$$

gegeben. Die Globule besteht in diesem sogenannten Blobbild aus einer dichten Packung von thermischen Blobs. Die Ausdehnung der Kette  $D_G$  kann nun entweder über die Dichte aus Gleichung 4.2, oder über das Blobbild, gegeben in den Gleichungen 4.3 und 4.4 berechnet werden.

$$D_G \cong b \left( \frac{N_m}{\rho_g} \right)^{1/3} \cong \xi_t \left( \frac{N_m}{g_t} \right)^{1/3} \cong b N_m^{1/3} \tau^{-1/3} \quad (4.5)$$

Man befindet sich im schlechten Lösungsmittel, falls die Bedingung  $\tau N_m^{1/2} \gg 1$  erfüllt ist. Das bedeutet, das das Polymer nach Gleichung 4.4 aus mindestens einem thermischen Blob besteht.

Für schwach geladene Polyelektrolyte unter schlechten Lösungsmittelbedingungen ergibt sich damit ein anderes Bild als am  $\Theta$ -Punkt, dem in Abschnitt 3.2.3 besprochenen Fall. Im schlechten Lösungsmittel ist das dimensionslose Verhältnis  $\xi_e/\xi_t$  eine natürliche Skalenvariable [54]. Für  $\xi_e/\xi_t \ll 1$  dominiert die elektrostatische Wechselwirkung, und die Kette besteht aus aneinandergereihten elektrostatischen Blobs (siehe Abschnitt 3.2.3, Gleichung 3.13). Im anderen Fall  $\xi_e/\xi_t \gg 1$  spielen sowohl die Elektrostatik, als auch das schlechte Lösungsmittel eine Rolle. Die Größe des elektrostatischen Blobs ist durch die Balance der elektrostatischen Wechselwirkung innerhalb des Blobs und seiner Oberflächenspannung  $\gamma \cong (\tau/b)^2$  gegeben.

$$\ell_B \frac{(fg_e)^2}{\xi_e} \cong \gamma \xi_e^2 \quad (4.6)$$

Unterhalb der Länge  $\xi_e$  spielt die elektrostatische Wechselwirkung keine Rolle, und der elektrostatische Blob besteht demnach aus einer dichten Packung thermischer Blobs. Unter Verwendung der Gleichungen 4.3, 4.4 und 4.5 erhält man die Beziehung

$$\xi_e \cong \xi_t \left( \frac{g_e}{g_t} \right)^{1/3} \cong b \left( \frac{g_e}{\tau} \right)^{1/3}. \quad (4.7)$$

Durch Auflösen der Gleichungen 4.6 und 4.7 nach  $\xi_e$  bzw  $g_e$  folgen

$$\xi_e \cong b^{4/3} \ell_B^{-1/3} f^{-2/3} \quad \text{und} \quad (4.8)$$

$$g_e \cong b \ell_B^{-1} \tau f^{-2} \quad (4.9)$$

Der Durchmesser des elektrostatischen Blobs  $\xi_e$  ist also unabhängig von der Lösungs-mittelqualität, dies gilt hingegen nicht für die Anzahl der darin enthaltenen Monomere (Vergleiche dazu Gleichungen 3.11 und 3.12 in Abschnitt 3.2.3). Unter der Annahme, daß die Konformation der gesamten Kette, wieder eine Aneinanderreihung von elektro-statischen Blobs ist, erhält man für die Länge dieser zylinderförmigen Struktur[50]

$$L_{\text{zyl}} \cong \xi_e \frac{N_m}{g_e} \cong b^{1/3} N_m \ell_B^{2/3} f^{4/3} \tau^{-1} \quad (4.10)$$

Wie schon erwähnt, ist diese zylinderförmige Struktur instabil gegenüber Kapillarwellenfluktuationen und es kann gezeigt werden, daß die freie Energie einer perlenketten-artigen Struktur niedriger ist[26]. Eine Perlenkette besteht aus  $n_P$  Perlen, also dichten Globulen, die mit  $(n_P - 1)$  Stegen, also dünnen, gestreckten Teilstücken, verbunden sind. Schematisch ist eine Perlenkettenstruktur in Abbildung 4.4 dargestellt.

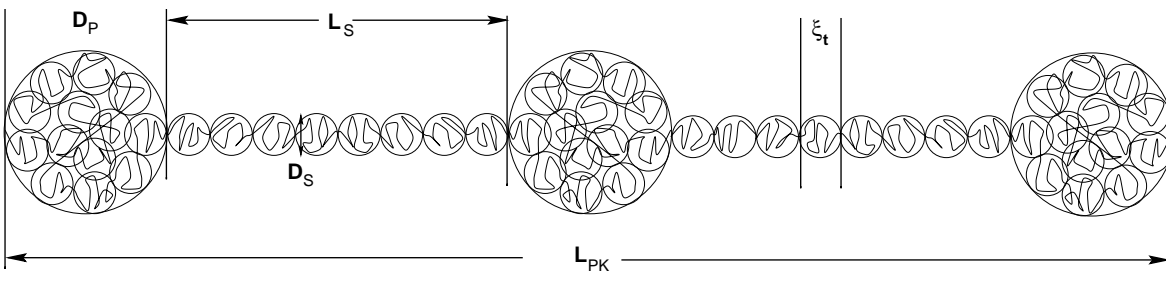


Abbildung 4.4: Schematische Perlenkettenstruktur zusammen mit den vorkommenden Längenskalen.

Die freie Energie  $\mathcal{F}_{\text{PK}}$  kann aus der freien Energie der Perlen  $\mathcal{F}_P$ , der Stege  $\mathcal{F}_S$  und einem Rest  $\mathcal{F}_R$  zusammengesetzt werden.

$$\mathcal{F}_{\text{PK}} \cong \mathcal{F}_P + \mathcal{F}_S + \mathcal{F}_R \quad (4.11)$$

Das Modell läßt drei Variationsparameter zu, z.B. die Ausdehnung der Perlen  $D_P$ , die Länge der Stege  $L_S$  und die Dicke der Stege  $D_S$ . Die anderen enthaltenen Größen, die Anzahl Perlen  $n_P$ , die Anzahl Monomere in einer Perle  $g_P$  und die Anzahl Monomere in einem Steg  $g_S$  sind dann aufgrund der Massenerhaltung und der vorgegebenen Monomerdichten festgelegt. Die freie Energie der Perlen setzt sich aus der elektrostatischen Energie der enthaltenen Ladungen und der Oberflächenenergie zusammen:

$$\frac{\mathcal{F}_P}{k_B T} \cong n_P \left( \ell_B \frac{(f g_P)^2}{D_P} + \frac{D_P^2}{\xi_t^2} \right) \quad (4.12)$$

Auch die freie Energie der Stege besteht aus diesen zwei Termen:

$$\frac{\mathcal{F}_S}{k_B T} \cong (n_P - 1) \left( \ell_B \frac{(f g_S)^2}{L_S} + \frac{L_S D_S}{\xi_t^2} \right) \quad (4.13)$$

Der in  $\mathcal{F}_R$  enthaltene Rest ist die elektrostatische Energie der Gesamtstruktur

$$\frac{\mathcal{F}_R}{k_B T} \cong \ell_B \frac{(f N_m)^2}{L_{PK}}, \quad (4.14)$$

wobei  $L_{PK}$  die Länge der Perlenkette ist. Minimierung der freien Energie bezüglich der drei Variationsparameter liefert  $D_P = \xi_e$ ,  $D_S = \xi_t$  und für die Länge der Stege

$$L_S \cong \xi_e \left( \frac{\xi_e}{\xi_t} \right)^{1/2} \cong b^{3/2} \ell_B^{-1/2} f^{-1} \tau^{1/2}. \quad (4.15)$$

Unter der Annahme, daß die Stege aus dichtgepackten thermischen Blobs bestehen, kann die Länge der Stege  $L_S$  mit der Anzahl an Monomeren pro Steg  $g_S$  verknüpft werden. Zur Berechnung zerlegt man den Steg, ein Zylinder der Länge  $L_S$  und Durchmesser  $D_S$  in Scheiben der Dicke  $\xi_t$ . Die Anzahl thermischer Blobs in einer Scheibe ist dann  $D_S^2/\xi_t^2$ . Die Anzahl Monomere in einer Scheibe also  $(D_S^2/\xi_t^2)g_t$ . Daraus folgt

$$L_S \cong \xi_t \frac{g_S}{\frac{D_S^2}{\xi_t^2} g_t} \cong \frac{b^3}{\tau D_S^2} g_S. \quad (4.16)$$

Also ergibt sich zusammen mit dem Ergebnis  $D_S = \xi_t$

$$L_S \cong \frac{\tau}{b} g_S \quad \text{und} \quad (4.17)$$

$$g_S \cong b^{5/2} \ell_B^{-1/2} f^{-1} \tau^{-1/2} \quad (4.18)$$

Die Skalierung für die Größe der Perlen und die darin enthaltene Anzahl Monomere sind schon in den Gleichungen 4.8 und 4.9 angegeben. In diesem Ergebnis ist enthalten, daß die Perlen wesentlich mehr Monomere enthalten als die Stege, und das die Steglänge wesentlich größer als die Perlengröße ist. Daraus ergibt sich die Anzahl der Perlen zu

$$n_P \cong \frac{N_m}{\rho_g \xi_e^3} \cong N_m b^{-1} \ell_B f^2 \tau^{-1} \quad (4.19)$$

und die Länge der Perlenkette zu

$$L_{\text{PK}} \cong n_{\text{P}} L_{\text{S}} \cong N_{\text{m}} b^{1/2} \ell_{\text{B}}^{1/2} f \tau^{-1/2}. \quad (4.20)$$

Hier findet man also, daß das Perlenkettenmodell eine andere Skalierung der Gesamtlänge gegenüber dem Zylindermodell liefert (vergleiche Gleichung 4.10). In beiden Modellen erhält man jedoch für die Skalierung der freien Energie im Gleichgewicht das selbe Ergebnis:

$$\frac{\mathcal{F}_{\text{GG}}}{k_{\text{B}} T} \cong N_{\text{m}} b^{-1/3} \ell_{\text{B}}^{1/3} f^{2/3} \tau \quad (4.21)$$

Bei genauerer Betrachtung ist allerdings der Vorfaktor für die Perlenketten kleiner<sup>2</sup>.

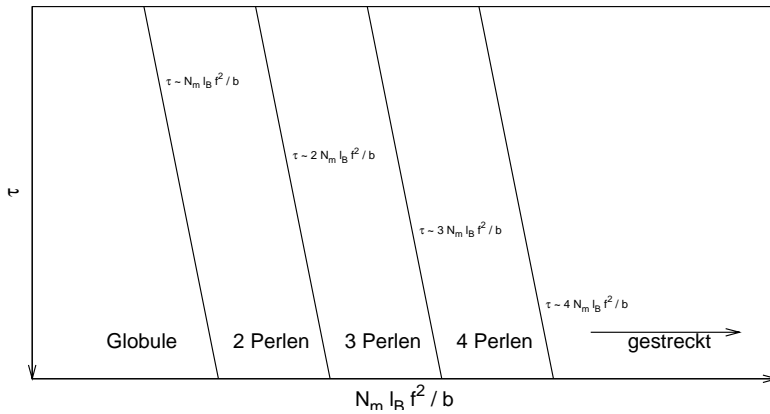


Abbildung 4.5:  
Phasendiagramm  
im schlechten  
Lösungsmittel

Für den Fall von Polyelektrolyten im schlechten Lösungsmittel ergibt sich Anhand der Skalenrelation für  $n_{\text{P}}$  (Gl. 4.19) das Phasendiagramm, daß in Abbildung 4.5 skizziert ist. Ausgehend von der globularen Phase für  $N_{\text{m}} \ell_{\text{B}} f^2 / b < \tau$  folgen bei größer werdendem  $N_{\text{m}} \ell_{\text{B}} f^2 / b$  thermodynamische Phasenübergänge. Die Grenzen zwischen den Phasen befinden sich an den Stellen, an denen sich die Perlenzahl  $n_{\text{P}}$  erhöht.

Zur genaueren Bestimmung der Art der Phasenübergänge betrachtet man die Größe, welche die Phasenübergänge treibt, also  $(N_{\text{m}} \ell_{\text{B}} f^2 / b)$  und die dazu thermodynamisch konjugierte intensive Variable

$$m = -N^{-2/3} \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{PK}}}{\partial (N_{\text{m}} \ell_{\text{B}} f^2 / b)}. \quad (4.22)$$

Die Normierung von  $m$  erschließt sich aus der Skalierung der freien Energie in Gleichung 4.21. Wenn man  $\mathcal{F}_{\text{PK}}$  mit Hilfe der folgenden Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}$  berechnet, kann  $m$  direkt angegeben werden:

<sup>2</sup>Siehe z.B. Anhang in Lyulin et al.[54].



$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + k_B T \ell_B f^2 \sum_{i < j}^{N_m} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.23)$$

$$\mathcal{F}_{\text{PK}} = -k_B T \ln \int d^3 \mathbf{r}_1 \dots \int d^3 \mathbf{r}_{N_m} e^{-\mathcal{H}/(k_B T)} \quad (4.24)$$

$$m = -k_B T \frac{b N^{1/3}}{2 R_H} \quad (4.25)$$

$\mathcal{H}_0$  ist dabei der Teil der Hamiltonfunktion, der die nicht elektrostatischen Terme enthält, und  $R_H$  ist der in Gleichung 2.16 definierte hydrodynamische Radius. Unter der Annahme von Perlenkettenstrukturen kann die Skalenrelation  $R_H \cong n_P \xi_e$  angegeben werden<sup>3</sup>. Unter Verwendung der Gleichungen 4.8 und 4.19 ergibt sich dann

$$m \cong -\tau^{1/3} n_P^{-2/3}. \quad (4.26)$$

Das bedeutet, daß  $m$  beim Übergang  $n_P \rightarrow (n_P + 1)$  einen Sprung aufweist, und daß es sich folglich um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt. Es sei nochmal daran erinnert, daß dies nur im thermodynamischen Limes, also  $N_m \rightarrow \infty$  und  $\ell_B f^2/b \rightarrow 0$ , sowie unter den Bedingungen  $\ell_B f^2/b \ll 1$  und  $\xi_e/\xi_t \gg 1$  gilt.

### 4.2.2 Perlenketten unter Zwangsbedingungen

Untersucht man Perlenketten, die einer äußeren Spannung ausgesetzt sind, muß man, um korrekte Ergebnisse zu erhalten, die im vorangegangenen Abschnitt behandelte Skalentheorie noch etwas verfeinern. Die nun folgende Herleitung ist an die Arbeit von Tamashiro und Schiessel[83] angelehnt, findet sich aber auch in etwas anderer Form in der Arbeit von Vilgis et al.[86]. Eine äußere Spannung läßt sich experimentell z.B. dadurch realisieren, daß ein Ende einer Polyelektrolytkette auf einer Oberfläche absorbiert, und das andere Ende an einer AFM<sup>4</sup>-Spitze befestigt wird. Durch Veränderung des Abstandes zwischen Oberfläche und AFM-Spitze läßt sich so die Kettenlänge  $L = L_{\text{PK}}$  vorgeben.

Da in diesem Fall auch die Vorfaktoren der Skalenrelationen eine Rolle spielen, können einige bisher gemachte Näherungen nicht mehr verwendet werden. Anstatt von Gleichung 4.20 für die Gesamtlänge einer Perlenkette, wird nun

$$L_{\text{PK}} \cong n_P D_P + (n_P - 1) L_S \cong \xi_t \left[ n_P^{2/3} (N_m - (n_P - 1) g_S)^{1/3} + (n_P - 1) \frac{b^2 g_S}{\xi_t D_S^2} \right] \quad (4.27)$$

verwendet. Das bedeutet, daß auch die Ausdehnung der Perlen mit einbezogen wird. Zusätzlich wird die Wechselwirkungsenergie der Perlenkettenstruktur zur Berechnung

<sup>3</sup>Die Herleitung dieser Relation sei kurz skizziert: Es gilt  $R_H^{-1} = N_m^{-2} \sum r_{ij}^{-1}$ . Für eine Perle kann die Summe zu  $\sum r_{ij}^{-1} \cong g_P^2 \xi_e^{-1}$  abgeschätzt werden. Das ergibt für eine Perlenkette mit  $n_P$  Perlen unter Vernachlässigung der Stege und der Interperlenbeiträge  $R_H^{-1} \cong N_m^{-2} n_P (g_P^2 \xi_e^{-1})$ . Unter Verwendung von  $N_m \cong n_P g_P$  folgt  $R_H \cong n_P \xi_e$ .

<sup>4</sup>Englisch: Atomic Force Microscopy

der freien Energie genauer behandelt.  $\mathcal{F}_R$  wird aus der elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Strukturelemente zusammengesetzt, und Gleichung 4.14 nicht mehr verwendet. Im Einzelnen ist das die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Perlen untereinander,  $\mathcal{F}_{PP}$ , die der Stege untereinander,  $\mathcal{F}_{SS}$  und ein Mischterm  $\mathcal{F}_{PS}$ :

$$\frac{\mathcal{F}_{PP}}{k_B T} \cong \ell_B \frac{(f g_P)^2}{(L_S + D_P)} \sum_{i=1}^{n_P} \sum_{j>i}^{n_P} \frac{1}{(j-i)} \quad (4.28)$$

$$\frac{\mathcal{F}_{SS}}{k_B T} \cong \ell_B \frac{(f g_S)^2}{(L_S + D_P)} \sum_{i=1}^{n_P-1} \sum_{j>i}^{n_P-1} \frac{1}{(j-i)} \quad (4.29)$$

$$\frac{\mathcal{F}_{PS}}{k_B T} \cong \ell_B \frac{f^2 g_P g_S}{\frac{1}{2}(L_S + D_P)} \sum_{i=1}^{n_P} \sum_{j=1}^{n_P-1} \frac{1}{|2i-1-2j|} \quad (4.30)$$

Wegen der zusätzlich vorgegebenen Länge (Gleichung 4.27) gibt es nun nur noch zwei Variationsparameter,  $n_P$  und  $D_S$ . Die freie Energie kann, bei festem  $\tau$ ,  $\ell_B$ ,  $f$  und  $N_m$ , für alle möglichen Strukturen  $n_P$  bezüglich  $D_S$  minimiert werden.

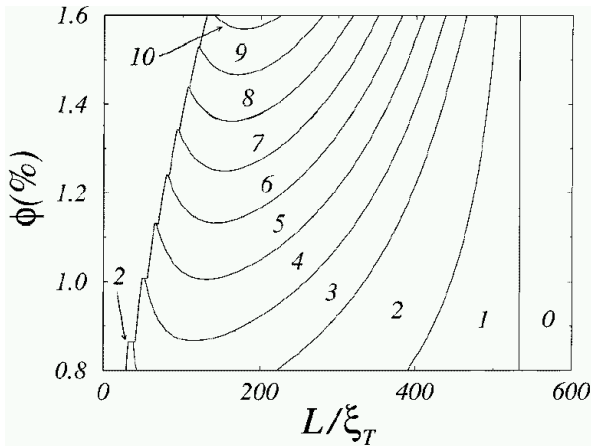


Abbildung 4.6: Phasendiagramm für Perlenketten unter Zwangsbedingung. Im Bild entspricht  $\Phi(\%) = f/100$ . Systemparameter sind  $N_m = 5000$ ,  $\ell_B/b = 2$  und  $\tau = 0.4$  (aus Ref.[83]).

Damit läßt sich das in Abbildung 4.6 dargestellte Phasendiagramm für Perlenketten unter äußerer Spannung in Abhängigkeit der Ladungsfraction  $f$  und der reskalierten Länge  $L/\xi_t$  berechnen. Die steile, stufenförmige Linie links entspricht der Gleichgewichtslänge  $L_0$  ohne eine äußere Kraft. Die Region links davon entspricht durch externe Kräfte gestauchten Ketten und wird nicht behandelt. Die Nummern geben die Perlenanzahl in den verschiedenen Bereichen an. Das Ziehen einer Perlenkette entspricht einer waagrechten Linie in dem Diagramm. Hier sieht man deutlich, daß für bestimmte Startwerte  $f$  die Anzahl der Perlen beim Ziehen zuerst zunimmt. Außerdem kann die Kraft  $F(L)$ , die benötigt wird, um die Polyelektrolytkette bei einer bestimmten Länge  $L$  zu halten, berechnet werden.  $F(L)$  ist die Ableitung der freien Energie  $\mathcal{F}$  nach der Länge  $L$  und ist vom Betrag gleich der Rückstellkraft  $F_R(L)$ .

$$F(L) = -F_R(L) = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} \quad (4.31)$$

Hier wird für  $\mathcal{F}$  die freie Energie der jeweiligen Gleichgewichtsstruktur eingesetzt.  $F(L)$  gibt die Kraft-Dehnungsrelation von Perlenketten unter der Zwangsbedingung einer vorgegebenen Länge  $L$  an. Sie besitzt ein sägezahnartiges Profil, das von den Strukturänderungen aufgrund der Längenänderung herrührt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.7 zu sehen.

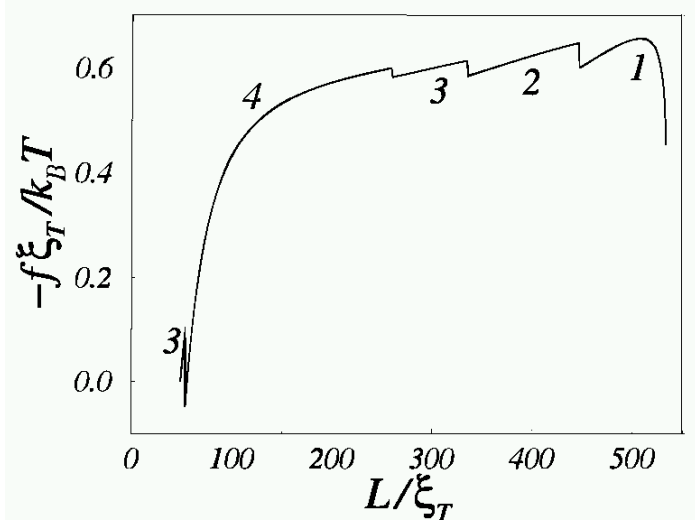


Abbildung 4.7: Kraft-Dehnungsrelation einer Perlenkette (aus Ref.[83]). Die Nummern geben die Perlenanzahl an. Die Sprünge in der Rückstellkraft beim Strukturübergang sind deutlich zu sehen. Parameter wie bei Abbildung 4.6.

Bemerkenswert ist das anfängliche Ansteigen der Perlenzahl. Dies widerspricht der Intuition und ist im größeren Skalenmodell des vorangegangenen Abschnitts nicht enthalten. Erst nach dem Überschreiten des Maximums in der Perlenzahl beginnt das schrittweise Abrollen der restlichen Perlen, wie man es erwarten würde. Dies läßt sich am leichtesten verstehen, wenn man bedenkt, daß die optimale Perlengröße im Skalenbild unabhängig von der Länge  $L$  ist. Beim Strecken werden Monomere aus den Perlen herausgezogen. An einem bestimmten Punkt ist es dann energetisch günstiger, die Monomere einer Perle auf alle anderen Perlen zu verteilen. Dieses Argument vernachlässigt aber die Perlen-Perlen Wechselwirkung. Diese erklärt in der folgenden Argumentation das tatsächlich beobachtete Verhalten. Betrachtet man eine Perlenkette aus  $n$  Perlen ohne äußere Kraft, gerade am Übergang von  $n$  nach  $n + 1$  Perlen, wird die anfängliche Aufspaltung der Perlen klarer. Bei dieser kritischen Länge  $L_k$  sind der Energieverlust durch Vergrößern der Oberfläche und der Energiegewinn durch zusätzliche Aufspaltung der Ladung gerade gleich groß, sprich die freie Energie für eine Struktur mit  $n$  Perlen ist hier gleich der freien Energie einer Struktur mit  $n + 1$  Perlen. Wird nun  $L_k$  ein kleines Stück vergrößert, ändern sich die Oberflächenterme nicht wesentlich. Bei der elektrostatischen Energie ist der wichtigste von der Länge abhängige Term die Perlen-Perlen Wechselwirkung (siehe Gleichung 4.28 für  $\mathcal{F}_{PP}$ ). Dieser Beitrag sinkt bei einer kleinen Vergrößerung der Länge für eine Struktur mit  $n + 1$  Perlen stärker, als für einer Struktur mit  $n$  Perlen<sup>5</sup>. Dadurch wird das Aufspalten der Perlen durch Streckung ermöglicht.

<sup>5</sup>Herleitung des Energieunterschieds: Siehe Anhang B

### 4.3 Analyse von Perlenketten

Während der Beschäftigung mit Perlenkettenstrukturen wurde deutlich, daß die in der Polymerphysik üblicherweise verwendeten Messgrößen zur Charakterisierung nicht ausreichen. So enthalten der End-zu-End-Abstand  $R_E$  und der Gyrationradius  $R_G$  nicht genügend Informationen über die lokale Struktur der Ketten, um zwischen Strukturen mit vier und fünf Perlen zu unterscheiden. Der hydrodynamische Radius  $R_H$  ist zwar aufgrund seiner Definition sensitiver gegenüber lokalen Strukturänderungen, aber insbesondere bei größerer Perlenzahl reicht auch diese Größe zur Charakterisierung nicht mehr aus. Zudem ist in vielen Fällen der energetische Unterschied zwischen verschiedenen Strukturen so klein, daß verschiedene Strukturen in Koexistenz vorliegen. Hier interessiert dann z.B. die Zusammensetzung des Gemisches aus verschiedenen Strukturen, sowie die zeitliche Strukturentwicklung einer einzelnen Kette. Darüber hinaus ist man an der Ausdehnung der einzelnen Strukturelemente und an Endeffekten interessiert. Man benötigt folglich Methoden, die für einzelne Konfigurationen die Anzahl an Perlen und Stegen, sowie deren Ausdehnung bestimmbar machen. Die genauere Analyse der Kettenkonformation ist später bei der Erklärung experimentell meßbarer Größen, wie z.B. der Strukturfaktor, hilfreich.

#### 4.3.1 Ansätze zur Charakterisierung

In erster Näherung bestehen Perlenketten aus zwei verschiedenen Strukturelementen. Dies ist zum einen ein globulares Strukturelement, die sogenannte Perle, zum anderen ein dünnes, gestrecktes Strukturelement, das im folgenden Steg genannt wird. Beim Betrachten einer Perlenkette, wie sie z.B. in Abbildung 4.1 gezeigt ist, fällt zuerst auf, daß sich die verschiedenen Strukturelemente durch ihre lokale Monomerkonzentration unterscheiden. Eine Aufgabe der Charakterisierung ist die Anzahl der Strukturelemente für eine einzelne Konformation zu bestimmen. Des Weiteren ist man an der Größe und Ausdehnung der Strukturelemente interessiert. Dabei besteht die Schwierigkeit darin, für jedes einzelne Monomer zu entscheiden, zu welchem Strukturelement es gehört. Im Folgenden werden verschiedene Kriterien vorgestellt, die es ermöglichen diese Entscheidung zu treffen.

##### Lokale Monomerkonzentration:

Die lokale Monomerkonzentration  $\rho_m(\mathbf{r})$  einer Polyelektrolytkette für einen bestimmten Zeitpunkt ist gegeben durch eine Summe von Deltafunktionen:  $\rho_m(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ . Allerdings variiert die Monomerkonzentration auf einer Längenskala, die der Ausdehnung der Strukturelemente entspricht. Zur Unterscheidung der Strukturelemente ist deshalb eine vergrößerte, lokale Monomerkonzentration besser geeignet. Die vergrößerte, lokale Monomerkonzentration  $\rho_l(\mathbf{r})$  ist durch den Mittelwert von  $\rho_m(\mathbf{r})$  in einem kugelförmigen Volumen  $V_C$  um den Ort  $\mathbf{r}$  gegeben

$$\rho_l(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_C} \int_{\mathbf{r}' \in V_C} d\mathbf{r}' \rho_m(\mathbf{r}'). \quad (4.32)$$

Diese Größe ist im Inneren einer Perle signifikant größer als in einem Steg. Für eine

optimale Unterscheidung zwischen den verschiedenen Strukturelementen sollte für den Radius  $r_c$  des Volumens  $V_C$  die Bedingungen  $b < r_c < \text{Min}\{D_P, L_S\}$  gelten.  $D_P$  und  $L_S$  sind dabei der Durchmesser einer typischen Perle, bzw. die Länge eines typischen Steges.

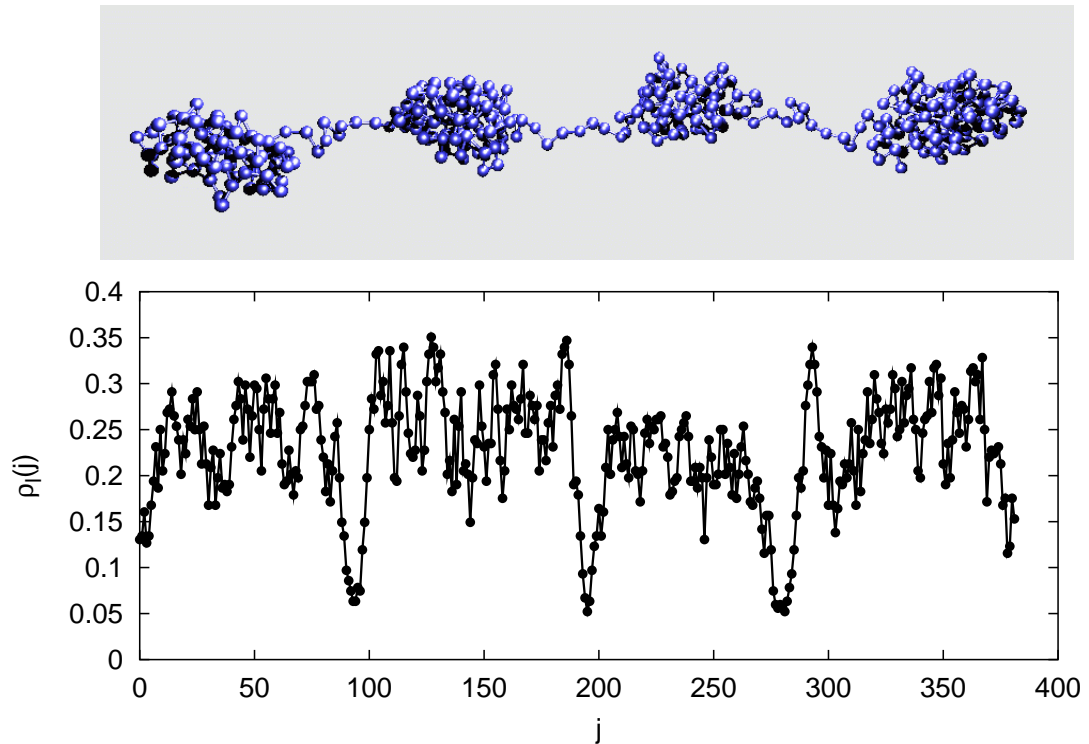


Abbildung 4.8: Vergrößerte, lokale Monomerdichte  $\rho_1(j)$  entlang einer Perlenkette. Basisdaten der Perlenkette:  $N_m = 382$ ,  $Q_p = 128$ ,  $\ell_B = 1.5$ ,  $\rho_m = 1.49 \times 10^{-5}$ .

Berechnet man die vergrößerte, lokale Monomerkonzentration entlang der Kettenkontur, jeweils an den Orten der Monomere  $\mathbf{r}_j$ , erhält man  $\rho_1$  als Funktion des Konturparameters  $j = 1, \dots, N_m$ . Dies liefert angewendet auf eine Perlenkettenstruktur eine modulierende Kurve. Ein Beispiel für die vergrößerte, lokale Monomerkonzentration  $\rho_1(j)$  ist in Abbildung 4.8 zusammen mit einem Schnappschuß der zugehörigen Kette zu sehen. Als Radius für  $V_C$  ist hier  $r_c = 4$  gewählt. Die Stege sind deutlich an den Minima von  $\rho_1(j)$  zu erkennen.

Dieses Kriterium ist relativ gut dazu geeignet, die Anzahl der Perlen und Stege zu bestimmen.  $\rho_1(j)$  ist daneben auch die Grundlage zur Berechnung der Monomerkonzentration im Inneren einer Perle. Diese Größe ist wichtig, um zu entscheiden, ob die Perlen im Inneren glasartig sind. Allerdings zeigt Abbildung 4.8 auch die Problematik des Kriteriums auf. Die Schwankungen von  $\rho_1(j)$  sind von der gleichen Größenordnung, wie der Unterschied zwischen dem Mittelwert von  $\rho_1(j)$  für Monomere in Perlen und Stegen. Dies macht eine direkte Zuordnung einzelner Monomere zu den Struktur-

elementen mit Hilfe eines Schwellenwertes  $\rho_1^S$  unmöglich. Ein weiteres Problem dieser Methode entsteht durch Fluktuationen der Kettenkonformation an der Perlenoberfläche. Die Monomerdichte in einer aus der Perlenoberfläche ragenden Schleife ist der Monomerdichte in einem Steg sehr ähnlich. Dadurch entstehen Fehler in der Bestimmung der Perlenanzahl. Die Methode wurde ebenfalls schon zur Charakterisierung von Polyampholytkonfigurationen verwendet (N. Lee, persönliche Mitteilung, 2001).

### Lokale Abstände:

Die Ausdehnung der kompakten Perlen  $D_P$  skaliert mit der Anzahl der Monomere in einer Perle  $g_P$  gemäß  $D_P \cong g_P^{1/3}$ , während für die Länge der Stege  $L_S$  bestehend aus  $g_S$  Monomeren  $L_S \cong g_S$  gilt.

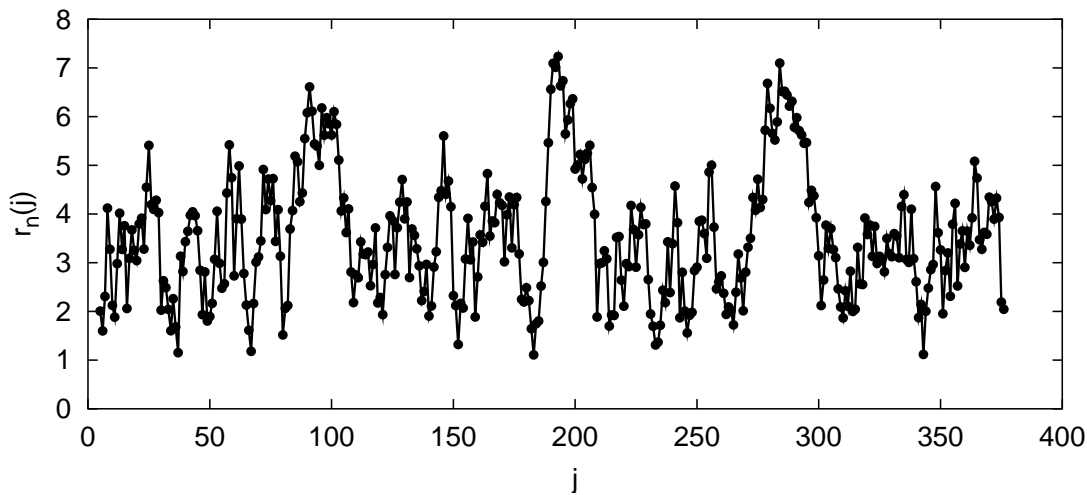


Abbildung 4.9: Lokale Abstände  $r_n(j)$  für  $n = 10$  entlang der in Abbildung 4.8 gezeigten Perlenkette.

Dieser Skalierungsunterschied spiegelt sich auch in den lokalen Abständen wieder und kann dementsprechend als Unterscheidungskriterium verwendet werden. Der lokale Abstand

$$r_n(j) := \sqrt{(\mathbf{r}_{j-n/2} - \mathbf{r}_{j+n/2})^2} \quad (4.33)$$

ist in Abbildung 4.9 für eine Perlenkettenkonfiguration (siehe Abbildung 4.8 oben) gezeigt. In diesem Fall sind die Stege an den Maxima von  $r_n(j)$  zu erkennen. Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis macht aber auch hier eine direkte Zuordnung der Monomere zu den Strukturelementen unmöglich. Ein zusätzliches Problem tritt bei dieser Methode durch gestreckte Kettenabschnitte im Inneren einer Perle auf. Dies führt zur Fehlinterpretation.

**Monomerliniendichte in Streckrichtung:**

Polyelektrolyte besitzen aufgrund der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung in jedem Moment eine bevorzugte Streckrichtung. Diese Streckrichtung ist durch die erste Hauptträgheitsachse  $\mathbf{H}_1$  des Gyrationstensors, im Folgenden auch  $z$ -Achse, vorgegeben. Die Monomerliniendichte  $\lambda_m(z)$  auf der Streckachse erhält man durch Projektion der Monomerkoordinaten  $\mathbf{r}_i$  auf  $\mathbf{H}_1$ . Jedem Monomer  $i$  wird dadurch ein Ort  $z_i$  entlang von  $\mathbf{H}_1$  zugeordnet:

$$z_i = (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_S) \cdot \mathbf{H}_1 \quad (4.34)$$

Dabei ist  $\mathbf{R}_S$  der Massenschwerpunkt der Polyelektrolytkette. Das dreidimensionale Problem wird dadurch auf ein eindimensionales reduziert.  $\lambda_m(z)$  ist dann folgendermaßen definiert:

$$\lambda_m(z) = \frac{1}{\sigma} \int_{z-\sigma/2}^{z+\sigma/2} dz' \sum_{i=1}^{N_m} \delta(z' - z_i) \quad (4.35)$$

In Abbildung 4.10 ist  $\lambda_m(z)$  für die Perlenkette aus Abbildung 4.8 zu sehen.

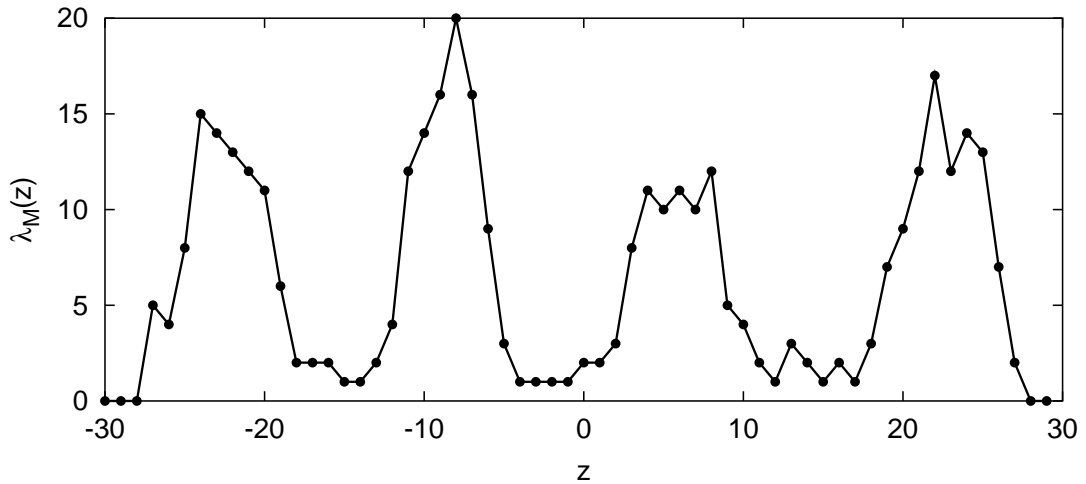


Abbildung 4.10: Monomerliniendichte  $\lambda_m(z)$  in Streckrichtung  $z$  für die in Abbildung 4.8 gezeigte Perlenkette.

Die Perlen sind an den Bereichen mit großem  $\lambda_m$ , die Stege an Bereichen mit kleinem  $\lambda_m$  zu erkennen. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist besser, als bei den bisher vorgestellten Methoden. Dieses Kriterium hat den Vorteil, daß es im Vergleich mit den beiden vorangegangenen relativ robust gegen Fluktuationen am Perlenrand und die genaue Konformation im Perleninneren ist. Es eignet sich allerdings nur für relative kurze Ketten, da es bei hufeisenförmigen Konformationen falsche Ergebnisse liefert. Verwendet man anstatt der Streckrichtung eine stark vergrößerte Kettenkonturlinie als Projektionsachse, kann diese Schwachstelle behoben werden.

### Hydrodynamischer Radius:

Der hydrodynamische Radius  $R_H$  wird wegen seiner Definition (siehe Gleichung 2.16) von kurzen Abständen dominiert und ist deshalb, im Vergleich zu  $R_E$  und  $R_G$ , sensibler gegenüber den hier untersuchten Strukturänderungen. Außerdem ist gemäß den Gleichungen 4.25 und 4.26  $R_H$  eine Funktion der Perlenanzahl  $n_P$ :

$$R_H \cong bN_m^{1/3}\tau^{-1/3}n_P^{2/3} \quad (4.36)$$

In wie weit der hydrodynamische Radius zur Charakterisierung geeignet ist, wird im Verlauf der Besprechung der Simulationsergebnisse in Abschnitt 4.4 geklärt.

### 4.3.2 Algorithmus zur Clustererkennung in Polymeren

Nach eingehenden Versuchen zur Charakterisierung von Perlenkettenstrukturen hat sich gezeigt, daß der im Folgenden vorgestellte Algorithmus zur Clustererkennung in Polymeren am besten zur Strukturanalyse geeignet ist. Clustererkennung spielt in vielen Bereichen eine wichtige Rolle, z.B. bei der Bildverarbeitung oder bei perkolierenden Systemen[77]. Um die Frage zu beantworten, ob mehrere Teilchen zusammen einen Cluster bilden, wird häufig ein Abstandskriterium verwendet. Was darunter zu verstehen ist, wird in der folgenden Definition eines Clusters deutlich:

$N$  Teilchen bilden einen Cluster, falls es in der Menge ihrer Abstände  $\{r_{ij}\}$  für jedes  $i$  mindestens einen Abstand  $r_{ij}|_{i \neq j}$  gibt, für den gilt,  $r_{ij} \leq r_c$ .  
Zwei Teilchen  $i$  und  $j$ , mit  $r_{ij} \leq r_c$ , heißen zueinander räumlich benachbart. (4.37)

Da in unserem Modell für Polymere der kleinste Abstand zwischen zwei Teilchen ungefähr der Bindungslänge entspricht, bildet ein Polymer, nach Definition 4.37, allein aufgrund der Kettenkonnektivität einen Cluster. Deshalb muß zur Erkennung von Perlen in einer Polymerkonfiguration die Definition eines Clusters geändert werden. Eine Möglichkeit dies zu tun, ist die Zugehörigkeitsbedingung eines Teilchens zu einem Cluster dahingehend zu ändern, daß es nicht nur zu einem, sondern zu mehreren Teilchen des Clusters räumlich benachbart ist. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, die Kettenkonnektivität dadurch zu berücksichtigen, daß bei der Betrachtung der Menge der Abstände  $\{r_{ij}\}$  Teilchenpaare  $ij$  ausgeschlossen werden, die entlang der Kettenkontur benachbart sind. Hier wurde die zweite Möglichkeit gewählt. Der Algorithmus ist iterativ und besteht aus den folgenden Teilschritten:

1. Zu Beginn bildet jedes Monomer einen Cluster, bestehend aus einem Teilchen.
2. Zwei Cluster  $C1$  und  $C2$  werden vereinigt, falls folgende Bedingungen erfüllt sind. Es gibt ein Monomerpaar  $ij$  mit  $i \in C1$ ,  $j \in C2$  und  $r_{ij} < r_c$ . Außerdem gilt für dieses Monomerpaar, daß zwischen  $i$  und  $j$  entlang der Kettenkontur mindestens  $n_c$  Bindungen liegen.
3. Schritt 2 wird solange wiederholt für alle verbliebenen Cluster ausgeführt, bis keine Vereinigung von Clustern mehr vorkommt.



4. Entfernung von Schleifen: Cluster, die, bezogen auf die Kettenkontur, vollständig oder teilweise innerhalb eines anderen Clusters liegen, werden mit diesem vereinigt.
5. Perlen: Alle Cluster, die mehr Monomere als eine Mindestgröße  $P_{\min}$  enthalten, sind Perlen. Entlang der Kettenkontur direkt zusammenhängende Perlen werden vereinigt.
6. Stege: Alle Cluster, die weniger Monomere als  $P_{\min}$  enthalten, sind Stege. Entlang der Kettenkontur direkt zusammenhängende Stege werden vereinigt.
7. Entfernung von losen Enden: Befinden sich an den Enden der Kette Stege, werden diese zu den jeweiligen Endperlen dazugeschlagen.

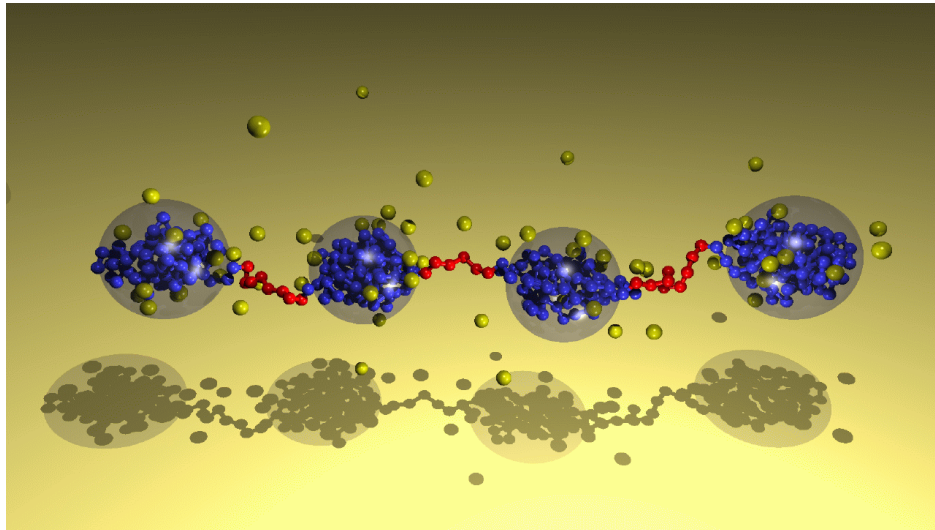


Abbildung 4.11: Perlenkettenkonfiguration, analysiert mit dem Algorithmus für Clustererkennung. Perlen: blaue Monomere, Stege: rote Monomere, Gegenionen: gelb. Die kugelförmige Gestalt der Perlen ist durch die transparent blauen Kugeln unterstrichen. Parameter für Clusteralgorithmus:  $r_c = 2.08$ ,  $P_{\min} = 6$  Monomere,  $n_c = 6$  Bindungen.

Für das aus Abbildung 4.8 bekannte Beispiel ergibt sich nach Anwendung des Algorithmus die in Abbildung 4.11 gezeigte Zuordnung. Man sieht, neben der korrekten Entscheidung über die Anzahl der Strukturelemente, daß auch die Zuordnung der einzelnen Monomere zu den Strukturelementen, sehr gut mit dem übereinstimmt, was man bei bloßem Hinschauen wählen würde. Die vier Perlen und drei Stege bestehen aus der folgenden Anzahl Monomere: 90 - 8 - 94 - 6 - 77 - 9 - 98. Die Genauigkeit für die Größe der Strukturelemente kann auf  $\pm 4$  Monomere abgeschätzt werden. Der Algorithmus ist allerdings beschränkt auf Systeme, bei denen die Perlen aus mehr als 20 Monomeren bestehen. Für kleinere Perlen versagt die Clustererkennung.

Alle genannten Methoden können bei Bedarf noch durch eine geeignete Zeitmittelung verbessert werden. Dabei muß für optimale Ergebnisse über eine Zeitskala gemittelt werden, auf der sich lokale Strukturen verändern, die relativ großen Strukturelemente der Perlenketten aber unverändert bleiben. Wegen der guten Ergebnisse des Algorithmus zur Clustererkennung wurde darauf verzichtet.

## 4.4 Ergebnisse der Simulationen

Die für diese Arbeit durchgeführten Simulationen von Polyelektrolyten im schlechten Lösungsmittel sind sowohl in ihrem Umfang, als auch in der Tiefe der Auswertung neu. Sie verstehen sich als Fortführung der Arbeiten von M. Stevens und K. Kremer über flexible Polyelektrolyte im guten Lösungsmittel[78, 79, 80, 81] und den Arbeiten von U. Micka, C. Holm und K. Kremer über flexible Polyelektrolyte im schlechten Lösungsmittel[57, 59]. Die Simulationen sind bei endlichen Konzentrationen durchgeführt, was die explizite Betrachtung der Gegenionen erforderlich macht. Die Betrachtung der vollen Coulombwechselwirkung unterscheidet die Simulationen von Arbeiten, die auf der Ebene der Debye-Hückel Näherung durchgeführt wurden. Hier ragen insbesondere die Simulationen von Lyulin et al.[54] und von Chodanowski und Stoll[13] heraus.

Nach einer kurzen Vorstellung der simulierten Systeme und der davon abgedeckten Parameterbereiche in Abschnitt 4.4.1 folgt die Bestimmung der Strukturen, also der Perlenanzahl in einer Kette, in Abschnitt 4.4.2. In einigen Bereichen treten verschiedenen Strukturen in Koexistenz auf, was für die weitere Untersuchung der Perlenkettenstrukturen von Bedeutung ist (Abschnitt 4.4.3). Danach werden die Strukturelemente, also Perlen und Stege, in Abschnitt 4.4.4, der Einzelketten-Strukturfaktor in Abschnitt 4.4.5, die Verteilung der Gegenionen in 4.4.6 und Endeffekte in Abschnitt 4.4.7 näher untersucht.

### 4.4.1 Simulationsdetails

Es wurde das in Kapitel 2 Abschnitt 2.1 beschriebene Simulationsmodell verwendet. Aus den Ergebnissen der Skalentheorie resultieren einige der Parameter, die Perlenkettenstrukturen bestimmen. Sie können z.B. in Gleichung 4.20 abgelesen werden. Dort findet sich der Polymerisationsgrad  $N_m$ , die Bindungslänge  $b$ , die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung  $\ell_B$ , die Qualität des Lösungsmittels  $\tau$  und der Ladungsbruchteil des Polyelektrolyten  $f$ . Dabei treten die drei Parameter  $b$ ,  $\ell_B$  und  $f$  gekoppelt in der Form  $(\ell_B f^2)/b$  auf, wobei  $b$  gleichzeitig als Längeneinheit dient und für die verwendeten Simulation  $b \approx 1\sigma$  gilt<sup>6</sup>. Die Lösungsmittelqualität  $\tau$  wird durch den Parameter  $\epsilon_{LJ}$  eingestellt (Vergleich dazu auch Gl. 2.7). Aus dem Zusammenhang mit dem zweiten Virialkoeffizienten heraus folgt ein linearer Zusammenhang zwischen  $\tau$  und  $\epsilon_{LJ}$ .

Es ist zu beachten, daß die Simulationen bei endlicher Konzentration durchgeführt wurden, wogegen die Skalentheorie für den Limes unendlicher Verdünnung gemacht worden

---

<sup>6</sup>Der Einfluß der Bindungslänge wurde genauer in der Arbeit von U. Micka untersucht[56]. Dort ergab sich  $b = 1.07 - 1.11\sigma$  unter Variation von  $\epsilon_{LJ}$  und  $\rho_m$ .

ist. Da das Verhalten der Gegenionen bezüglich der Parameter  $\ell_B$  und  $f$  unterschiedlich ist, müssen diese getrennt betrachtet werden. Es bleiben deshalb vier Parameter zur Variation:  $N_m$ ,  $\ell_B$ ,  $f^2$  und  $\epsilon_{LJ}$ . In Tabelle 4.1 sind die Parameter der simulierten Systeme angegeben. Die Systeme sind in Gruppen geordnet, für die jeweils nur ein Parameter geändert wurde. Die Dichteabhängigkeit der Ergebnisse wird in Kapitel 5 untersucht.

System	$N_m$	$\epsilon_{LJ}$	$\ell_B$	$Q_p$	$\ell_B f^2$	$N_p$	$\rho_m$	$R_E$	$\left(\frac{R_E}{R_G}\right)^2$	$\langle n_P \rangle$	$\Pi \times 10^5$
1	190	1.75	1.5	64	0.167	5	$1.48 \times 10^{-5}$	15.7	4.66	2.01	0.230
2	286	1.75	1.5	96	0.167	5	$1.48 \times 10^{-5}$	27.6	6.10	3.03	0.193
3	382	1.75	1.5	128	0.167	5	$1.48 \times 10^{-5}$	45.4	7.24	4.55	0.175
4	286	1.65	1.5	96	0.167	5	$1.48 \times 10^{-5}$	35.8	6.66	3.89	0.205
5	286	1.70	1.5	96	0.167	5	$1.48 \times 10^{-5}$	31.4	6.38	3.42	0.218
6	199	1.75	1.0	100	0.25	5	$1.0 \times 10^{-3}$	32.3	6.97	4.46	21.7
7	199	2.0	1.0	100	0.25	5	$1.0 \times 10^{-3}$	18.4	5.03	2.75	17.7
8	199	2.5	1.0	100	0.25	5	$1.0 \times 10^{-3}$	10.9	4.27	1.67	11.3
9	100	1.75	0.1	100	0.1	32	$6.67 \times 10^{-4}$	3.69	2.28	1.0	46.0
10	100	1.75	0.2	100	0.2	32	$6.67 \times 10^{-4}$	16.0	4.92	2.20	41.2
11	100	1.75	0.3	100	0.3	32	$6.67 \times 10^{-4}$	28.8	6.82	2.88	39.7
12	100	1.75	0.4	100	0.4	32	$6.67 \times 10^{-4}$	36.6	7.74	-	35.6
13	100	1.75	1.5	50	0.375	32	$6.67 \times 10^{-4}$	18.5	6.36	2.82	12.7
14	200	1.75	1.5	100	0.375	32	$6.67 \times 10^{-4}$	47.1	7.81	5.49	10.7
15	300	1.75	1.5	150	0.375	32	$6.67 \times 10^{-4}$	67.7	8.37	8.16	10.6
16	200	1.75	0.25	200	0.25	5	$1.0 \times 10^{-3}$	59.4	7.81	4.87	37.8
17	199	1.75	2.25	67	0.25	7	$1.0 \times 10^{-3}$	8.20	2.84	1.1	10.9
18	201	1.75	4.0	51	0.25	7	$1.0 \times 10^{-3}$	6.14	3.17	1	6.24

Tabelle 4.1: Parameter und Basisobservablen für Simulationen im schlechten Lösungsmittel. Die in den einzelnen Gruppen variierten Parameter sind gelb unterlegt. Die Simulationen bei konstantem  $\ell_B f^2$  sind grün markiert.

Alle Systeme wurden solange simuliert, bis das thermische Gleichgewicht erreicht wurde. Überprüft wurde die Äquilibration anhand der Änderung von den Kettenausdehnungen  $R_E$ ,  $R_G$  und  $R_H$ , der Gegenionenverteilung und der verschiedenen Energieformen, die von der Lennard-Jones Wechselwirkung, dem Fourieranteil der elektrostatischen Wechselwirkung und dem Ortsraumanteil der elektrostatischen Wechselwirkung herrühren. Zudem wurde die Äquilibration der Systeme überprüft, indem verschiedene Anfangskonfigurationen gewählt wurden. Die Anfangskonfigurationen wurden zwischen gestreckten Ketten und dichten Globulen variiert. Für globulare Anfangskonfigurationen wurde darüber hinaus die Gegenionenverteilung vor Simulationsbeginn ins Gleichgewicht gebracht. Die thermodynamische Stabilität der simulierten Systeme wurde zudem anhand des osmotischen Drucks  $\Pi$  überprüft. Dieser ist für alle Systeme positiv.

### 4.4.2 Perlenkettenstruktur

Für alle Systeme wurde versucht, den vorliegenden Strukturtyp, darunter versteht man die Anzahl Perlen  $n_P$ , zu bestimmen. Dabei liegen in vielen Fällen mehrere verschiedene Strukturtypen in Koexistenz vor. Deshalb kann der Strukturtyp in der Regel nur für jede einzelne Kette zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  ermittelt werden. Für das System läßt sich dann die mittlere Perlenzahl  $\langle n_P \rangle := 1/n \sum_i^n n_P^i$  angeben, wobei  $n$  die Anzahl untersuchter Kettenkonfigurationen ist.  $\langle n_P \rangle$  ist zusammen mit der Kettenausdehnung  $R_E$  und dem charakteristischen Verhältnis  $(R_E/R_G)^2$  in Tabelle 4.1 für alle Systeme zusammengestellt.

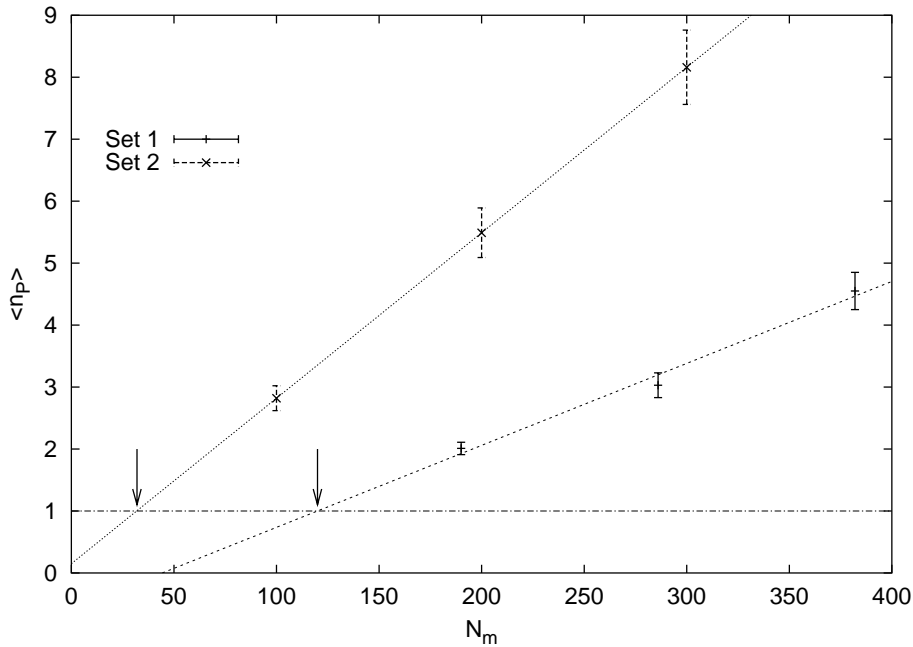


Abbildung 4.12:  $N_m$ -Abhängigkeit der Perlenanzahl  $\langle n_P \rangle$ . Die Pfeile markieren die maximale Größe einer einzelnen Globule. Für Set 1 ist  $N_m^c = 120 \pm 20$ , für Set 2 ist  $N_m^c = 32 \pm 7$ . Set 1: Systeme Nr. 1, 2 und 3. Set 2: Systeme Nr. 13, 14 und 15

Die Abhängigkeit der mittleren Perlenzahl vom Polymerisationsgrad  $N_m$  ist in Abbildung 4.12 dargestellt. In Übereinstimmung mit der Skalentheorie ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Am Schnittpunkt der angefitzten Geraden mit  $\langle n_P \rangle = 1$  läßt sich die maximale Größe  $N_m^c$  einer einzelnen Globule bestimmen, bei der die Rayleigh Instabilität einsetzt. Zum besseren Verständnis sind  $\langle n_P \rangle$  und  $R_E$  nochmals gemäß den Vorhersagen der Skalentheorie (siehe Gleichungen 4.19 und 4.20) in Abbildung 4.13 gezeigt.

Dabei ist zu beachten, daß es für die Kettenlänge zwei Skalenregime gibt. Für  $N_m < N_m^c$  liegt die Kette als eine Globule vor, und die Ausdehnung skaliert gemäß Gl. 4.5. Erst für  $N_m > N_m^c$  gilt die Skalierung für Perlenketten gemäß Gl. 4.20. Deshalb ist in Abbildung 4.13 (a)  $R_E/(\ell_B f^2)^{1/2}$  gegen  $(N_m - N_m^c)$  aufgetragen. In beiden Fällen können die

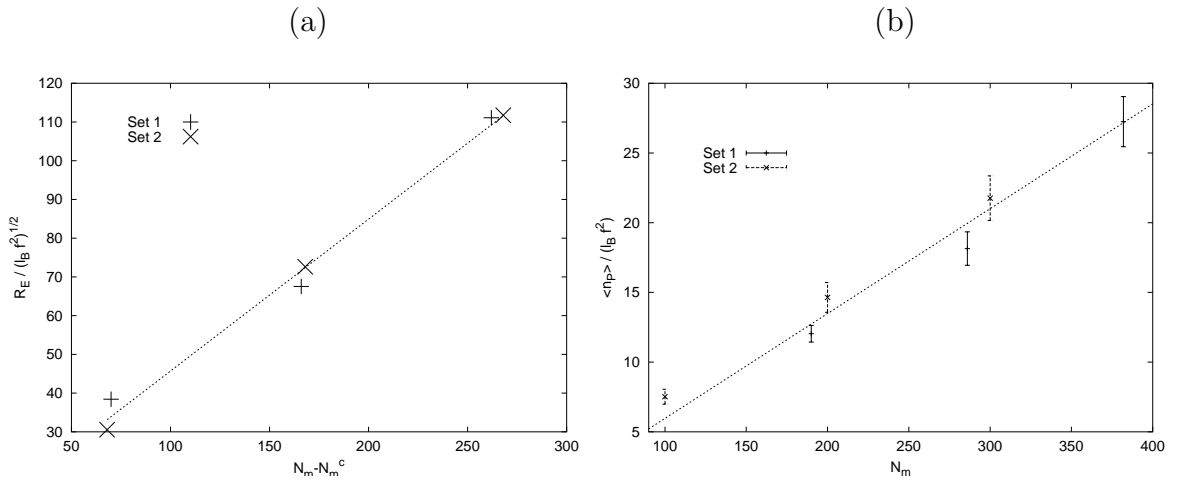


Abbildung 4.13: (a) Reduzierter End-zu-End Abstand und (b) reduzierte Perlenanzahl in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades  $N_m$  bzw.  $(N_m - N_m^c)$ . Die Normierung ist so gewählt, daß der lineare Zusammenhang mit  $N_m$  zu sehen ist. Set 1: Systeme Nr. 1, 2 und 3. Set 2: Systeme Nr. 13, 14 und 15

Vorhersagen der Skalentheorie bestätigt werden. Es ist noch anzumerken, daß in den hierfür verwendeten Systemen die Bjerrumlänge  $\ell_B$  konstant ist.

Für die beiden Parameter  $\ell_B$  und  $\epsilon_{LJ}$  ist der untersuchte Bereich relativ klein. Die Ergebnisse für die mittlere Perlenanzahl  $\langle n_P \rangle$  sind in Abbildung 4.14 (a) und (b) zu sehen. Bei der Abhängigkeit von  $\ell_B$  erwartet man aufgrund des Einflusses der Gegenionen Abweichungen von der Skalentheorie (Gl. 4.19). Die Abweichungen sind bei den hier betrachteten Systemen Nr. 9, 10, 11 und 12 klein, da für diese Systeme keine Gegenionen Kondensation auftritt. Mit steigendem  $\ell_B$  steigt die Konzentration der Gegenionen in der Nähe der Ketten. Dies erklärt die Abweichung für System Nr. 11 mit  $\ell_B = 0.3$ . Für System Nr. 12 ist die Anzahl Monomere pro Perle zu klein, um den Strukturtyp zu bestimmen. Die Vorhersage der Skalentheorie für die Abhängigkeit der mittlere Perlenanzahl von der Lösungsmittelqualität ist nur für kleine Abweichungen von der  $\Theta$ -Temperatur korrekt. Dies ist in Abbildung 4.14 (b) zu sehen.

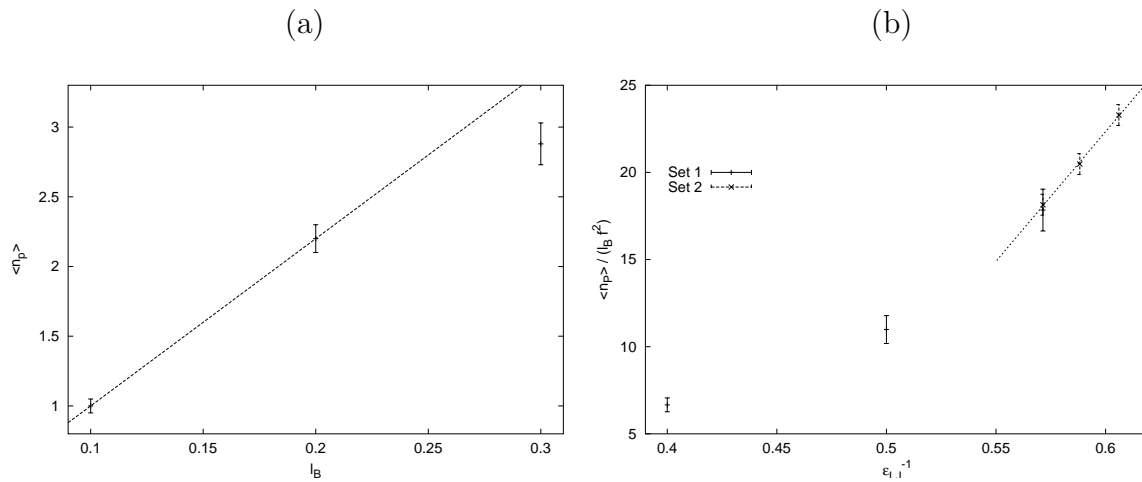


Abbildung 4.14: Perlenanzahl: (a)  $(\ell_B f^2)$ -Abhängigkeit, (b)  $\epsilon_{LJ}$ -Abhängigkeit. Für (a) wurden die Systeme Nr. 9, 10 und 11 verwendet, für (b) besteht Set 3 aus den Systemen Nr. 6, 7 und 8, sowie Set 4 aus den Systemen Nr. 2, 4 und 5

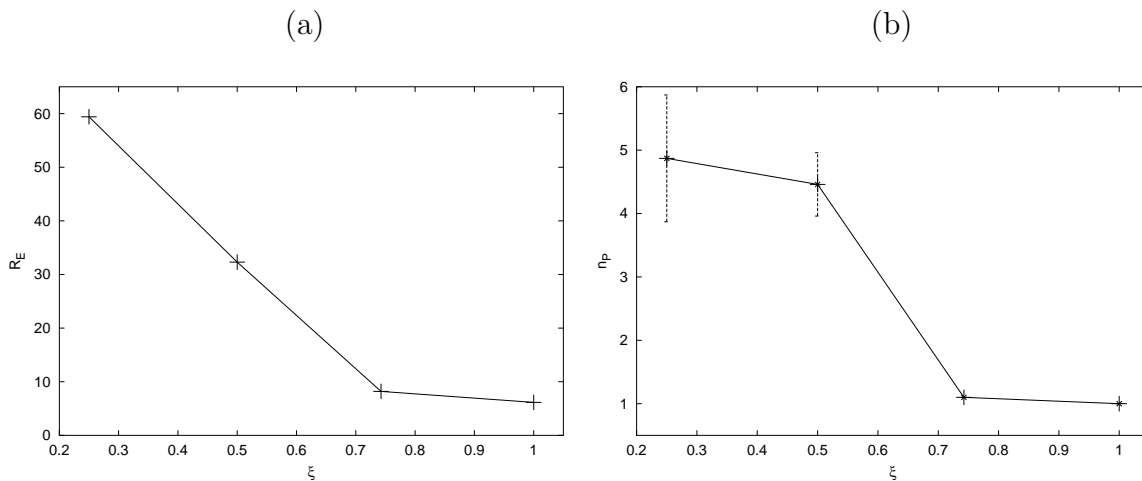


Abbildung 4.15: Abhängigkeit von (a)  $R_E$  und (b)  $\langle n_P \rangle$  vom Ladungsparameter  $\xi = \ell_B f / b$ . Mit steigendem  $\xi$  sind dies die Systeme Nr. 6, 16, 17 und 18.

Für  $\epsilon_{LJ} < 2$  kann die Skalenrelation aus Gleichung 4.19 bestätigt werden. Für  $\epsilon_{LJ} > 2$  ist dies nicht der Fall. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden deshalb nur Werte  $\epsilon_{LJ} < 2$  verwendet. Für die Betrachtung von Systemen bei endlicher Konzentration mit Gegenionen ist die Konformation der Polyelektrolyte bei konstantem  $\ell_B f^2$  stark abhängig vom Verhältnis  $\frac{\ell_B}{f}$ . Dies wird beim Betrachten der System Nr. 6, 16, 17 und 18 deutlich. Hier wurde bei konstantem  $\ell_B f^2 = 0.25$  der Ladungsbruchteil  $f$  von 1.0 nach 0.25 verringert und gleichzeitig  $\ell_B$  von 0.25 nach 4.0 erhöht. Dabei verändert sich

die Polymerkonformation von stark gestreckt bis zu einer dichten Globule. Dies ist bei Betrachtung des Manning Parameters  $\xi = \ell_B f / b$  nicht überraschend. Dieser ändert sich für die vier Systeme von 0.25 über 0.5, 0.75 nach 1. Die Gegenionen befinden sich demzufolge immer näher an der Kette und schirmen die Ladung des Polyelektrolyten ab. Dies erklärt den starken Kollaps der Ketten und die Abnahme der Perlenanzahl. Dieses Verhalten ist auch, wenn auch nicht ganz so stark, für Polyelektrolyte im guten Lösungsmittel bekannt[80]. Die Abhängigkeit von  $R_E$  und  $\langle n_P \rangle$  von  $\xi$  sind in Abbildung 4.15 (a) und (b) gezeigt.

### 4.4.3 Koexistenzbereiche

In den simulierten Systemen wurde in vielen Fällen Koexistenz von verschiedenen Strukturtypen beobachtet. Um diese Phasenkoexistenz quantitativ zu untersuchen wurden die in Abschnitt 4.3 entwickelten Methoden angewendet. Daß die beobachtete Koexistenz nicht durch das "Einfrieren" von Perlen entsteht, kann durch die Beobachtung einer einzelnen Kette über einen längeren Zeitraum ausgeschlossen werden. In Abbildung 4.16 ist die Entwicklung des Strukturtyps für eine Kette aus System Nr. 3 gezeigt.

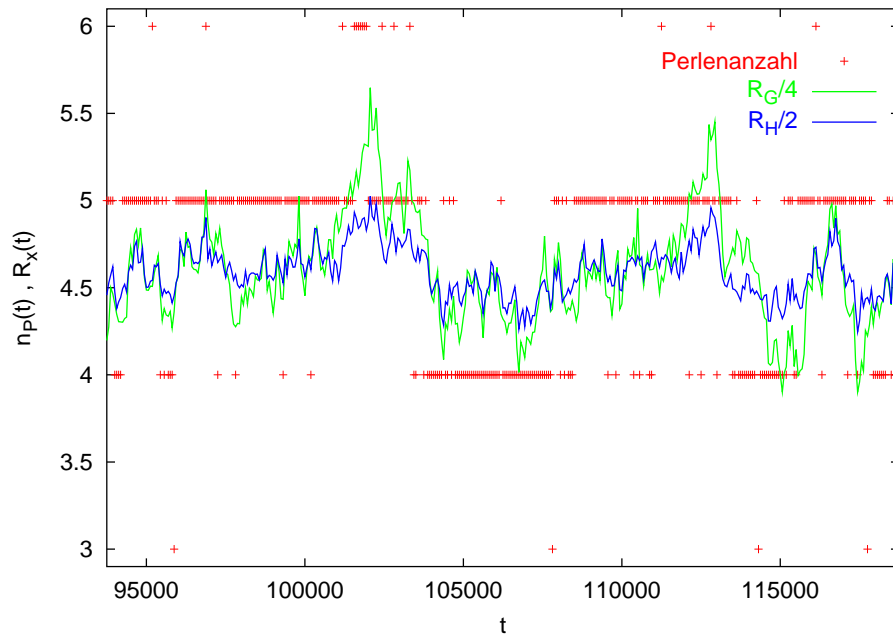


Abbildung 4.16: Entwicklung des Strukturtyps einer einzelnen Kette zusammen mit der Entwicklung der Kettenausdehnung anhand von  $R_G$  und  $R_H$ .

Im Wesentlichen fluktuiert die Kette zwischen einer Struktur mit 4 und einer mit 5 Perlen, nimmt aber auch Strukturen mit 3 und 6 Perlen an. In der Abbildung ist außerdem die Entwicklung der Ausdehnung der Kette anhand von  $R_G$  und  $R_H$  zu sehen. Beide Größen zeigen eine gewisse Korrelation mit dem Strukturtyp. Auch die Werte von

$R_G$  und  $R_H$  für die verschiedenen Strukturtypen sind unterschiedlich. Für Strukturen mit 4 Perlen gilt  $R_G^{(4)} = 16.1$  und  $R_H^{(4)} = 7.67$ , für Strukturen mit 5 Perlen ergibt sich  $R_G^{(5)} = 17.5$  und  $R_H^{(5)} = 8.46$ . Der obere Index  $(n)$  zeigt in diesem Kapitel immer Größen an, die für einen Strukturtyp mit  $n$  Perlen ermittelt wurden. Ein Vergleich der Fluktuationen von  $R_G$  und  $R_H$  mit der Differenz der Werte für unterschiedliche Strukturtypen macht deutlich, daß  $R_G$  und  $R_H$  in diesem Fall zur Strukturerkennung ungeeignet sind.

Eine Ursache für die Koexistenz ist der endliche Polymerisationsgrad  $N_m$ . Dadurch kann das Verhältnis  $N_m/g_P$  nicht immer ganzzahlige Werte annehmen. Dies kann die Koexistenz von zwei verschiedenen Strukturtypen ermöglichen. Die beobachtete Koexistenz von drei, vier und mehr verschiedenen Strukturtypen ist damit allein nicht erklärbar. Dies kann nur durch geringe Unterschiede in der freien Energie für verschiedene Strukturtypen verstanden werden. Dieser Unterschied kann mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p^{(n)}$  der Strukturtypen und dem Boltzmanngesetz berechnet werden:

$$\frac{\Delta \mathcal{F}^{nm}}{k_B T} = \frac{\mathcal{F}^{(n)} - \mathcal{F}^{(m)}}{k_B T} = \ln \frac{p^{(n)}}{p^{(m)}} \quad (4.38)$$

Er nimmt mit steigender Perlenanzahl ab. In Abbildung 4.17 ist dieser Zusammenhang für die Systeme 2 und 3 dargestellt. Für System Nr. 2 ist  $\langle n_P \rangle$  nahezu ganzzahlig, wogegen für System Nr. 3 ein Wert zwischen 4 und 5 ermittelt wurde. Die große Anzahl an Freiheitsgraden, gegeben durch die Gegenionen und die Kettenentropie, ermöglichen Fluktuationen in der ermittelten Größenordnung.

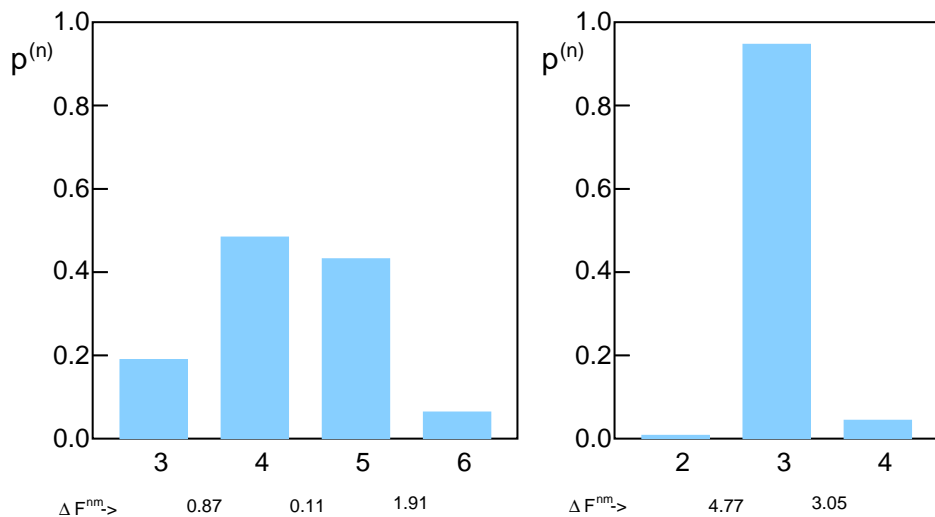


Abbildung 4.17: Strukturtypverteilung und Unterschiede in der freien Energie. Links für System Nr. 3 und rechts für System Nr. 2.



Dies ist kein Widerspruch zur Vorhersage eines Phasenüberganges zwischen den Strukturtypen im thermodynamischen Limes  $N_m \rightarrow \infty$  und  $\ell_B f^2 \rightarrow 0$ .

#### 4.4.4 Strukturelemente - Perlen und Stege

Dieser Abschnitt beschäftigt sich einerseits mit der Abhängigkeit der Ausdehnung, sowie der Größe (Anzahl enthaltene Monomere) in den Unterstrukturen, also Perlen und Stegen, als auch mit der Verteilung dieser Größen.

Für die Perlengröße  $g_P = g_e$  läßt sich die Skalenrelation aus Gleichung 4.9 ebenso bezüglich  $\ell_B$  wie auch bezüglich  $\epsilon_{LJ}$  (entspricht  $\tau$ ) bestätigen. Dies ist in Abbildung 4.18 gezeigt.

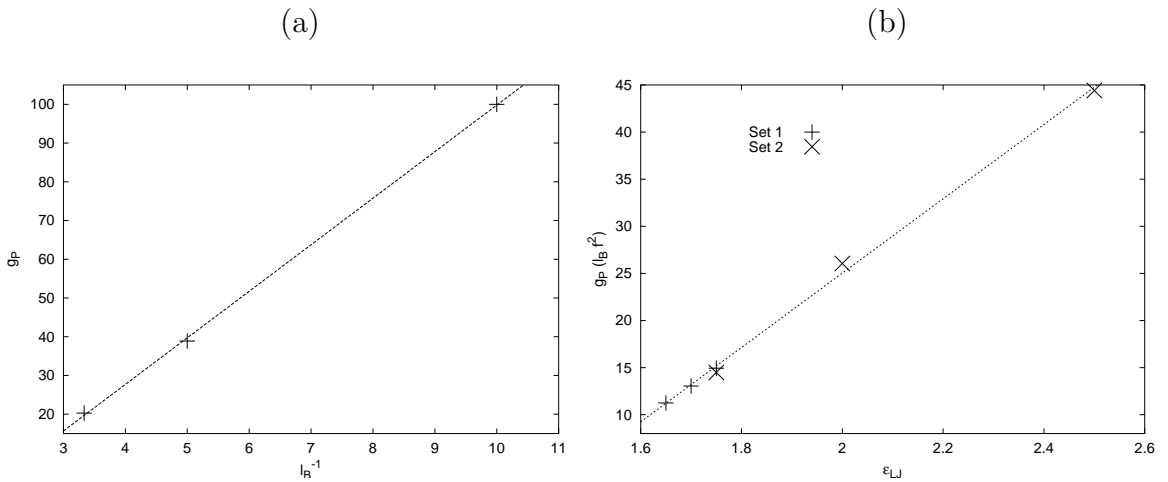


Abbildung 4.18: Anzahl Monomere pro Perle in Abhängigkeit von (a)  $\ell_B$  und (b)  $\epsilon_{LJ}$ .

Es tritt allerdings aufgrund von Endeffekten eine  $N_m$  Abhängigkeit von  $g_P$  auf. So sinkt die mittlere Perlengröße für die Systeme Nr. 1, 2, und 3 mit steigendem  $N_m$  von 89.1 auf 77.5 ab. Auf diesen Effekt wird in Abschnitt 4.4.7 eingegangen. Für die Länge der Stege ist eine genaue Untersuchung schwieriger, da diese Substrukturen recht klein sind und damit bei der Analyse relativ gesehen, große Fehler auftreten. Zudem ist die Skalierung der Länge der Stege schon über die Gesamtlänge der Perlenketten überprüft worden.

So wie der Strukturtyp thermischen Fluktuationen unterliegt, zeigen auch die Perlengröße  $g_P$  und der Perlen-Perlen Abstand  $r_{PP}$  eine breite Verteilung. Dies wurde für das im Abschnitt über Koexistenzbereiche verwendete System Nr. 3 näher untersucht. Beide Verteilungen sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Dabei gibt es verschiedene Ursachen, die zu den breiten Verteilungen führen. Die Koexistenz verschiedener Strukturtypen ist eine davon. Die Verteilungen sind deshalb zusätzlich nach Strukturtypen aufgeteilt in Abbildung 4.19 zu sehen. Ein weiterer Grund sind die noch zu besprechenden Endeffekte (Abschnitt 4.4.7).

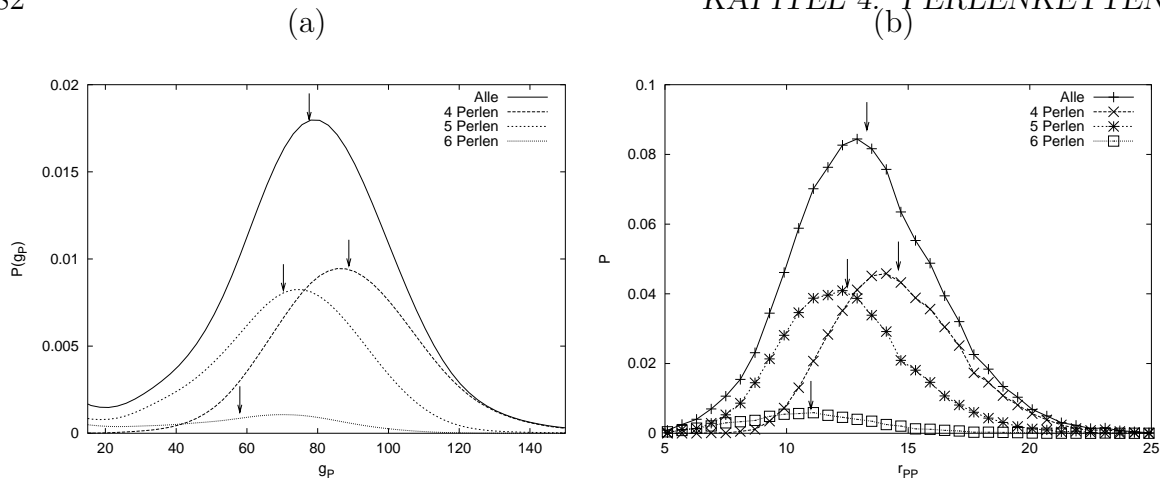


Abbildung 4.19: Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $P$  für (a) die Perlenlänge  $g_P$  und (b) den Perlen-Perlen Abstand  $r_{PP}$  für System Nr.3. Zusätzlich zur Gesamtverteilung (Alle) sind die Verteilungen nach den Strukturtypen aufgeteilt. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Mittelwert.

Die breiten Verteilungen sind aber auch darauf zurückzuführen, daß die Energieunterschiede, die  $g_P$  und  $r_{PP}$  zu ihren Gleichgewichtswerten treiben, von der Größenordnung  $k_B T$  sind.

Sowohl die Koexistenz der verschiedenen Strukturtypen, als auch die breiten Verteilungen der hier besprochenen Größen, erschweren den experimentellen Nachweis von Perlenkettenstrukturen. Dies wird z.B. im nächsten Abschnitt bei der Behandlung des Formfaktors deutlich.

### 4.4.5 Formfaktor von Perlenketten

Besonders gut sind die verschiedenen Längenskalen, die in einer Perlenkette auftreten, am Formfaktor<sup>7</sup>  $S_1(\mathbf{q})$  zu erkennen. Die Definition von  $S_1(\mathbf{q})$  und dem sphärisch gemittelten Formfaktor  $S_1(q)$  wurde schon in Kapitel 2 in den Gleichungen 2.20 und 2.21 angegeben. Für System Nr. 3 ist  $S_1(q)$  in Abbildung 4.20 dargestellt. Als Hilfe ist auch der Anteil der Intra-Perlen Streuung an  $S_1(q)$  eingezeichnet.

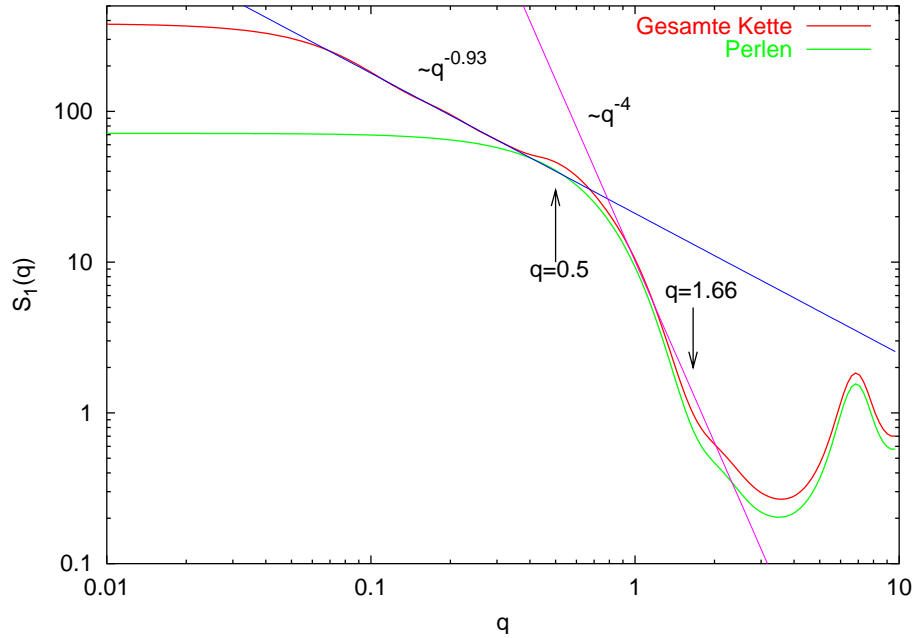


Abbildung 4.20: Sphärisch gemittelter Formfaktor  $S_1(q)$  für System Nr. 3. Dargestellt ist der Formfaktor der Einzelkette (rot) zusammen mit dem Anteil des Formfaktors, der von der Intra-Perlen Streuung herrührt (grün).

Das Maximum bei  $q = 6$  entspricht der Bindungslänge zwischen den Monomeren bzw. der Monomergröße. In dem recht schmalen Bereich  $1 < q < 2$  ist ein starker Abfall von  $S_1(q)$  zu sehen, der von der Streuung an den nahezu kugelförmigen Perlen herrührt. Er zeigt die für homogene Kugeln typische Porod-Streuung mit einer Abhängigkeit  $S_1(q) \cong q^{-4}$ [66]. Der Knick bei  $q = 1.66$  entspricht dabei dem erwarteten Minimum bei  $q = (4\pi)/D_P$  mit  $D_P = 7.4$ . Die im vorangegangenen Abschnitt gezeigte breite Verteilung der Perlengrößen erklärt, daß das Minimum breit ausgeschmiert ist und deshalb nur noch als leichte Delle zu sehen ist. Bei  $q \approx 0.5$  befindet sich eine Schulter, die eindeutig nicht mehr von der Intra-Perlen Streuung herrührt. Dies ist in Abbildung 4.20 daran zu sehen, daß im Bereich der Schulter die Intra-Perlen Streuung (grün) deutlich unter dem Formfaktor der gesamten Kette (rot) liegt. Sie läßt sich auf die Streuung der Perlen untereinander zurückführen. Dem mittleren Perlen-Perlen Abstand

<sup>7</sup>Mit Formfaktor ist immer der Strukturfaktor einer Einzelkette gemeint.

$\langle r_{\text{PP}} \rangle = 13.3$  entspricht ein  $q$ -Wert von  $q = 0.47$ . Die Breite der Schulter läßt sich wiederum durch die Breite der Verteilung für  $r_{\text{PP}}$  erklären. Zu einem großen Teil ist dies auf die Koexistenz verschiedener Strukturtypen zurückzuführen. In Abbildung 4.21 ist dieser Bereich nochmals vergrößert dargestellt, wobei auch das Zustandekommen aus den Formfaktoren der verschiedenen Strukturtypen gezeigt ist.

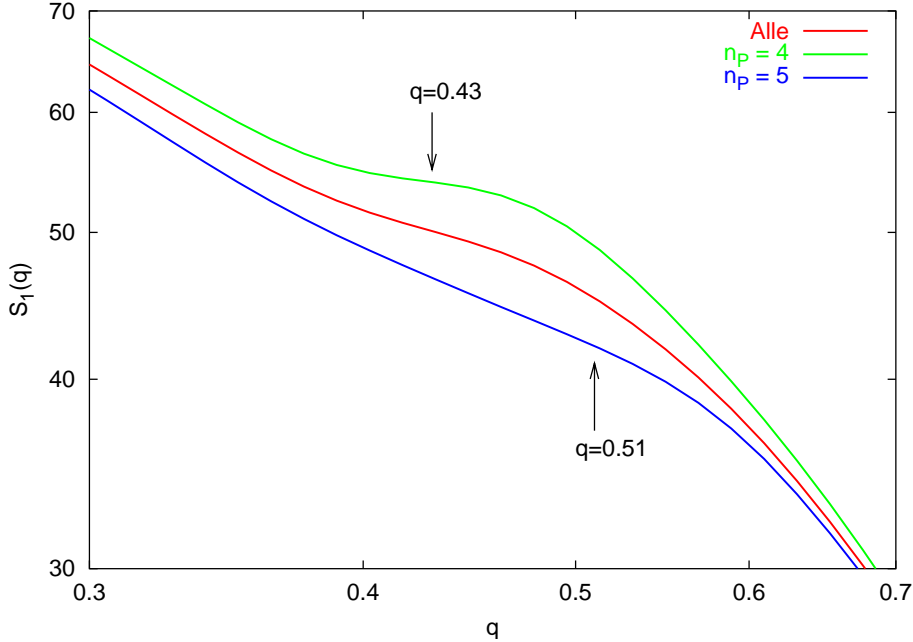


Abbildung 4.21: Ausschnitt aus dem Formfaktor der Einzelkette (Abb. 4.20). In dieser Darstellung ist der Beitrag der verschiedenen Strukturtypen zum Formfaktor zu erkennen. Während für Strukturen mit  $n_{\text{P}} = 4$  der mittlere Perlenabstand 14.6 beträgt, ist er für  $n_{\text{P}} = 5$  gleich 12.5. Dies entspricht  $q = 0.43$  und  $q = 0.51$  respektive.

Dabei ist auch zu sehen, daß für Strukturen mit 5 Perlen diese Schulter schon in den Bereich der Porod-Streuung übergeht und deshalb wenig ausgeprägt ist. Die Pfeile markieren die  $q$ -Werte, die den mittleren Perlen-Perlen Abständen  $\langle r_{\text{PP}}^{(4)} \rangle$  und  $\langle r_{\text{PP}}^{(5)} \rangle$  entsprechen. Das Auftreten einer solchen Schulter ist einer der wenigen experimentellen Hinweise auf die Existenz von Perlenketten[39]. Auf größeren Längenskalen ist die Kette nahezu gestreckt. Dies zeigt sich an der Proportionalität  $S_1(q) \cong q^{-0.93}$ .

Zum Vergleich ist der sphärisch gemittelte Formfaktor einer linearen Anordnung von  $n$  homogenen Kugeln mit einem Durchmesser  $d$  und einem Abstand  $r$  in Abbildung 4.22 gezeigt.

Dieser läßt sich analytisch berechnen zu

$$S_1(q) \cong \underbrace{\left( n + 2 \sum_{k=1}^{n-1} (n-k) \frac{\sin(qrk)}{qrk} \right)}_{\text{Inter-Perlen-Streuung}} \underbrace{\left( \frac{\sin(qd) - qd \cos(qd)}{qd^3} \right)}_{\text{Intra-Perlen-Streuung}}. \quad (4.39)$$

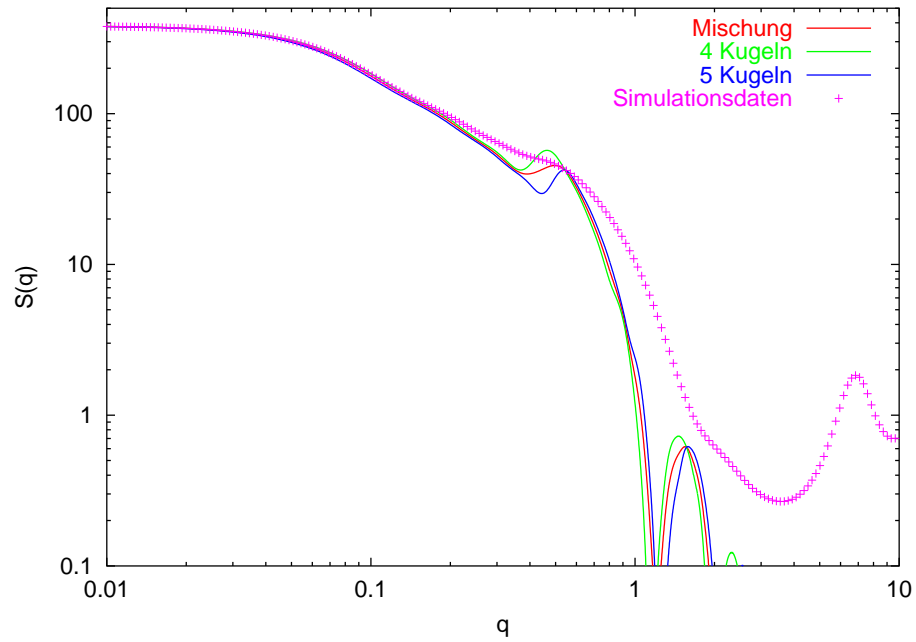


Abbildung 4.22: Formfaktor einer linearen Anordnung von Kugeln. Gezeigt ist  $S_1(q)$  für 4 Kugeln, 5 Kugeln und eine Mischung aus 4 und 5 Kugeln, entsprechend den Ergebnissen für System Nr. 3. Zum Vergleich ist der gemessene Formfaktor für System Nr. 3 ebenfalls eingezeichnet.

Im Bild sind jeweils die für System Nr. 3 ermittelten Werte eingesetzt. Der Vergleich zeigt insbesondere die Auswirkung der breiten Verteilungen von  $D_P$  und  $r_{PP}$  auf.

### 4.4.6 Gegenionenverteilung

Aufgrund der Struktur der Perlenketten erwartet man verschiedene Regime für die Gegenionenverteilung.

Wegen der attraktiven Wechselwirkung der Monomere untereinander und der relativ hohen Dichte in den Perlen befinden sich kaum Gegenionen innerhalb der Perlen. Das bedeutet, die Gegenionenverteilung beginnt auf der Oberfläche der Perlen. Der Einfluß von Gegenionen, die ins Innere von Perlen eindringen wurde bisher mit Hilfe von Simulationen nicht untersucht. Gleiches gilt auch für die Auswirkung einer veränderten Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  im Inneren der Perlen, verursacht durch die hohe Monomerkonzentration  $\rho_g$ .

Nahe an den Perlen kann das elektrostatische Feld durch das einer Punktladung am Mittelpunkt der Perle angenähert werden. Dabei vernachlässigt man den Einfluß der Ladungen auf den Stegen und den benachbarten Perlen. Dies ist gerechtfertigt, solange die Ladung der Perlen groß gegen die Ladung der Stege ist und die Entfernung zu den Nachbarperlen groß im Vergleich zum Perlenradius ist. Man erwartet dann, daß sich die Gegenionen genauso wie um eine geladene Kugel verteilen. Dies mit Hilfe der gegebenen Simulationsdaten zu überprüfen, scheitert daran, daß die Steglängen und damit auch der Perlen-Perlen-Abstand relativ klein sind.

Ab einer Entfernung der Gegenionen die größer ist als der Perlen-Perlen-Abstand, kann die Perlenkette als geladene Stange angenähert werden. Hier erwartet man eine Gegenionenverteilung, wie sie in Abschnitt 3.2.2 über das Zellmodell besprochen wurde. Für einen Ladungsparameter  $\xi > 1$  tritt in diesem Fall Gegenionen Kondensation auf. Für einige der untersuchten Systeme sind in Tabelle 4.2 der nominelle Ladungsparameter  $\xi := f\ell_B/b$ , der effektive Ladungsparameter  $\xi_{R_E} := Q_p\ell_B/R_E$ , sowie der zugehörige Manningbruchteil  $P_{R_E}(R_M)$  und der aus den Simulationsdaten ermittelte Manningbruchteil  $P_{\text{sim}}(R_M)$  angegeben.

System	$\xi$	$\xi_{R_E}$	$P_{R_E}(R_M)$	$P_{\text{sim}}(R_M)$
2	0.5	5.2	0.75	0.50
4	0.5	4.6	0.78	0.52
5	0.5	5.2	0.81	0.53
16	0.25	0.8	-	-
6	0.5	3.1	0.68	0.47
17 <sup>(*)</sup>	0.75	12.6	0.92	0.75

Tabelle 4.2: Ladungsparameter und Gegenionen Kondensation. Für weitere Systemparameter siehe Tabelle 4.1. Anmerkung zu <sup>(\*)</sup>: Hier sind nur Konformationen mit zwei Perlen berücksichtigt.

Man beachte, daß nach dem nominellen Ladungsparameter  $\xi$  keine Gegenionen Kondensation auftritt. Für System Nr. 17 sind nur Konformationen mit zwei Perlen berücksichtigt worden, weil der Vergleich mit dem Zellmodell für den globularen Zustand nicht sinnvoll ist. In Abbildung 4.23 (a) kann man sehen, daß die funktionelle Form, insbesondere das Auftreten eines Wendepunktes, in der Darstellung von  $P(r)$  gegen  $\log(r)$  den Erwartungen aus dem Zellmodell entspricht. Vergleiche dazu auch Abbildung 3.7 in Kapitel 3.

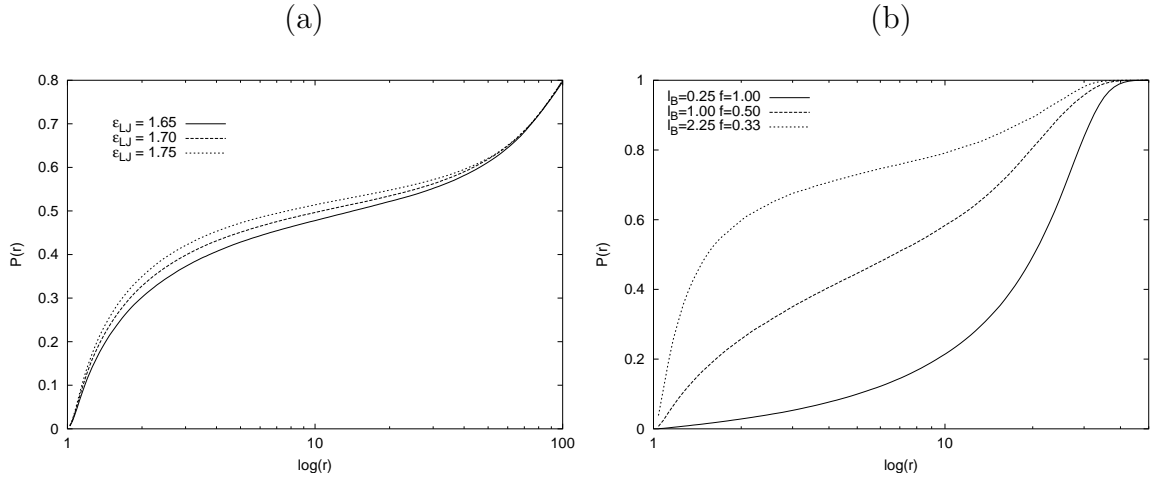


Abbildung 4.23: Gegenionenverteilungen um Perlenketten: (a) für verschiedene Lösungsmittelqualitäten (Systeme Nr. 2, 4 und 5), (b) für unterschiedliches  $\xi$  bei konstantem  $\ell_B f^2$  (Systeme Nr. 16, 6 und 17).

Abbildung 4.23 (a) zeigt die Abhängigkeit der Gegenionenverteilung von der Lösungsmittelqualität, gegeben durch  $\epsilon_{LJ}$ . Hier kann eine leichte Zunahme der Gegenionenkonzentration mit abnehmender Lösungsmittelqualität beobachtet werden. Dies kann durch die Abnahme von  $R_E$  von 35.8 über 31.4 auf 27.6 mit zunehmenden  $\epsilon_{LJ}$  erklärt werden. Es ist auch zu sehen, daß  $P(r)$  für  $r \gg R_E$  für alle drei Systeme zusammenläuft. Dies ist ein weiterer Bereich in der Gegenionenverteilung. Hier spielt die Konformation der Polyelektrolytkette keine Rolle mehr, und die Verteilung sollte dann wieder der eines geladenen Kolloids entsprechen. Allerdings ist dieser Bereich in den Simulationsdaten schwer zugänglich, da für große  $r$  die Gegenionenverteilung von mehreren Polyelektrolytketten beeinflusst wird, also keine Einzelkettenbetrachtung mehr möglich ist.

Der Übergang vom Fall ohne Gegenionenkonzentration zum Fall mit kann in Abbildung 4.23 (b) eingesehen werden. Für die unterste Kurve (System Nr. 16) ist kein Wendepunkt, und somit keine Gegenionenkonzentration vorhanden. Dies wird auch durch den Wert des effektiven Ladungsparameters  $\xi_{R_E} = 0.84$  nahegelegt. Die Tatsache, daß für Systeme bei endlicher Konzentration und expliziter Berücksichtigung der Gegenionen  $\ell_B f^2$  nicht mehr als SkalenvARIABLE verwendet werden kann, sondern vielmehr  $\ell_B$  und  $f$  getrennt betrachtet werden müssen, ist dadurch besonders deutlich zu sehen. Bei Zunahme von  $\xi$  erhöht sich die Gegenionenkonzentration in der Nähe der Kette. Dadurch nimmt die Abschirmung der Kettenladung zu und die Kette schrumpft. Dieses verstärkt wiederum die Anziehung der Gegenionen. Nach Ergebnissen der Skalentheorie bewirkt dies den vollständigen Kollaps der Kette bei beginnender Gegenionenkonzentration[26]. Die Ergebnisse der Simulation widersprechen dem. Vielmehr bilden sich in einem Bereich, in dem Gegenionenkonzentration stattfindet, stabile Perlenketten aus.

Das Wechselspiel zwischen Konformation und Gegenionenverteilung kann z.B. für Systeme, bei denen Koexistenz verschiedener Strukturtypen auftaucht, näher betrachtet werden. In Abbildung 4.24 sind die Gegenionenverteilungen der verschiedenen Struk-

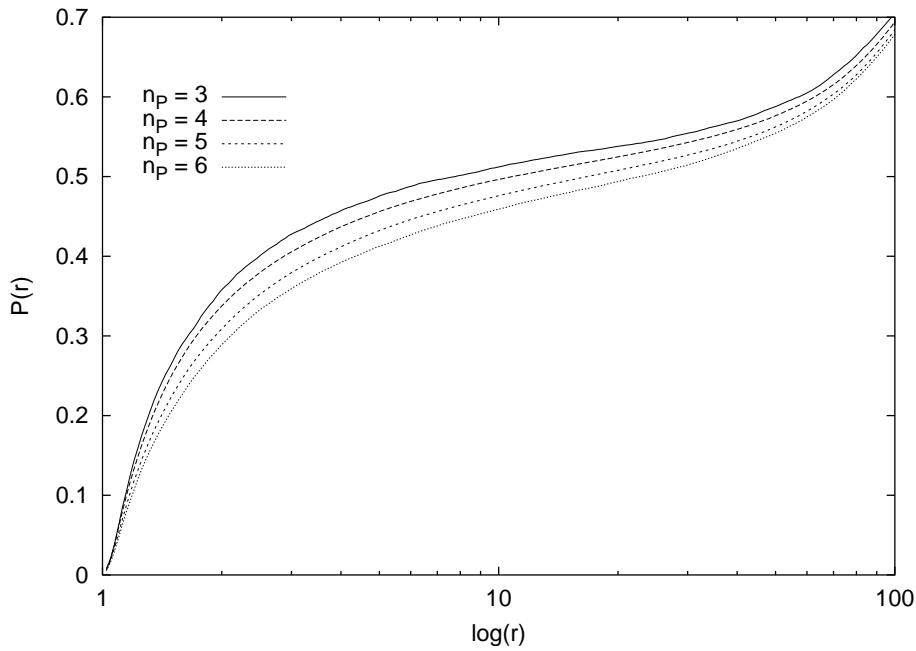


Abbildung 4.24: Gegenionenverteilung für verschiedene Strukturtypen (System Nr. 3).

turtypen aus System Nr. 3 zu sehen.

Dabei ist zu beobachten, daß sich die Gegenionen mit abnehmender Perlenanzahl  $\langle n_P \rangle$  immer näher an den Ketten befinden. Dies kann durch die Unterschiede im End-zu-End Abstand der verschiedenen Strukturtypen erklärt werden. Ausgehend von einer Perlenzahl  $n_P = 3$  mit  $R_E^{(3)} = 39.9$  dehnen sich die Ketten über  $R_E^{(4)} = 42.7$  und  $R_E^{(5)} = 47.5$  bis zu  $R_E^{(6)} = 52.1$  bei  $n_P = 6$  aus. Die Anpassung der Gegenionenverteilung auf den jeweils gegebenen Strukturtyp erleichtert die Koexistenz verschiedener Strukturtypen. Für  $n_P = 3$  wird die elektrostatische Wechselwirkung der Polyelektrolytladungen durch die Gegenionen stärker abgeschirmt als im Fall  $n_P = 6$ . Das hat zur Folge, daß die Perlen im Fall  $n_P = 3$  größer sein können als im Fall  $n_P = 6$ . Dies wird deutlich, wenn man in Gleichung 4.9 einen durch nahe Gegenionen renormierten Ladungsbruchteil  $f_{\text{eff}}$  einsetzt. Die Variation der Perlengröße  $g_P$  erleichtert die Koexistenz vieler Strukturtypen. Wegen der größeren Anzahl von Freiheitsgraden, die durch die Gegenionen gegeben sind, wird zudem der Übergang zwischen den verschiedenen Strukturtypen erleichtert.

#### 4.4.7 Endeffekte

Die Behandlung von Endeffekten für Polyelektrolyte im schlechten Lösungsmittel erfolgt erst an dieser Stelle, da in Kapitel 3 die notwendigen Voraussetzungen noch nicht gegeben waren.

Über die Größe der Perlen läßt sich die  $z$ -Abhängigkeit der elektrostatischen Blobgröße  $\xi_e(z)$  direkt messen. Dies ist in Abbildung 4.25 für die Systeme Nr. 3 ( $n_P = 4$ ) und



Nr. 17 ( $n_P = 6$ ) anhand der relativen Perlengrößen  $g_P(z)/\langle g_P \rangle$  gezeigt. Die Perlen sind dabei entlang der Kettenkontur durchnummeriert.

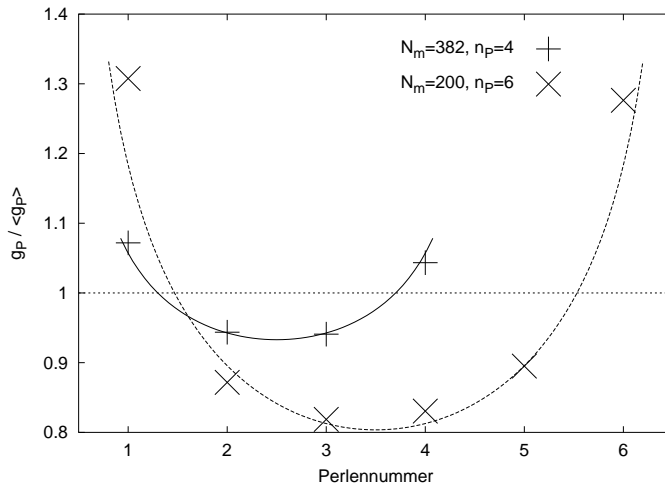


Abbildung 4.25: Endeffekte in der Konformation von Perlenketten. Aufgetragen ist die relative Perlengröße  $g_P(z)/\langle g_P \rangle$  für die durchnummerierten Perlen. Die Linien sind lediglich eine Hilfe für den Betrachter.

Hier zeigt sich, daß die Endeffekte die Konformation für Polyelektrolyte im schlechten Lösungsmittel stärker beeinflussen, als im guten Lösungsmittel. Der Effekt im Falle eines guten Lösungsmittels betrug nur wenige Prozent (siehe Abschnitt 3.4.3 Abbildung 3.11). Der Unterschied liegt in der wesentlich kompakteren Struktur der Perlenketten. Dadurch ist das elektrostatische Feld der Kettenladungen stärker, und damit auch dessen Unterschiede entlang der  $z$ -Achse. Der wesentliche Beitrag läßt sich dabei auf die Perlen-Perlen Wechselwirkung zurückführen. Die Endperlen haben jeweils eine Nachbarperle, wogegen die inneren Perlen von zwei Nachbarperlen eingeschlossen sind. Die dadurch hervorgerufene zusätzliche Spannung in der Kette führt dazu, daß die inneren Perlen kleiner sind als die äußeren.

Die Inhomogenität des elektrostatischen Feldes entlang der Kettenkontur läßt sich ebenfalls an der Gegenionenverteilung feststellen. Unter Zuhilfenahme der in Abschnitt 3.3 vorgestellten Methode läßt sich die effektive Ladung entlang der Kettenkontur berechnen. Diese ist in Abbildung 4.26 für Strukturen mit 5 Perlen aus System Nr. 3 dargestellt.

Die Beschränkung auf einen Strukturtyp ist notwendig, damit die Perlenkettenstruktur in den Daten zu sehen ist. Bei Betrachtung aller Strukturtypen sind nur die für alle Strukturtypen vorhandenen Endperlen zu erkennen. Ansonsten ergibt sich ein Bild, welches den Daten der Polyelektrolyte im guten Lösungsmittel entspricht. Die waagrecht markieren in der Abbildung die Mittelwerte der relativen effektiven Ladung der einzelnen Perlen. Der Unterschied zwischen Endperlen und inneren Perlen ist deutlich zu sehen.

Eine genauere Berechnung der effektiven Ladung für Perlen und Stege getrennt ist wegen der relativ kleinen Ausdehnung der Stege nicht möglich. Hier eignet sich die in Abschnitt 3.3 vorgestellte Abstandsdefinition für die Zuordnung der Gegenionen nicht. Das hier auftretende Problem wird deutlich, wenn man bedenkt, daß sich viele Gegenionen im Bereich zwischen zwei Perlen befinden. Aufgrund des minimalen Abstandes

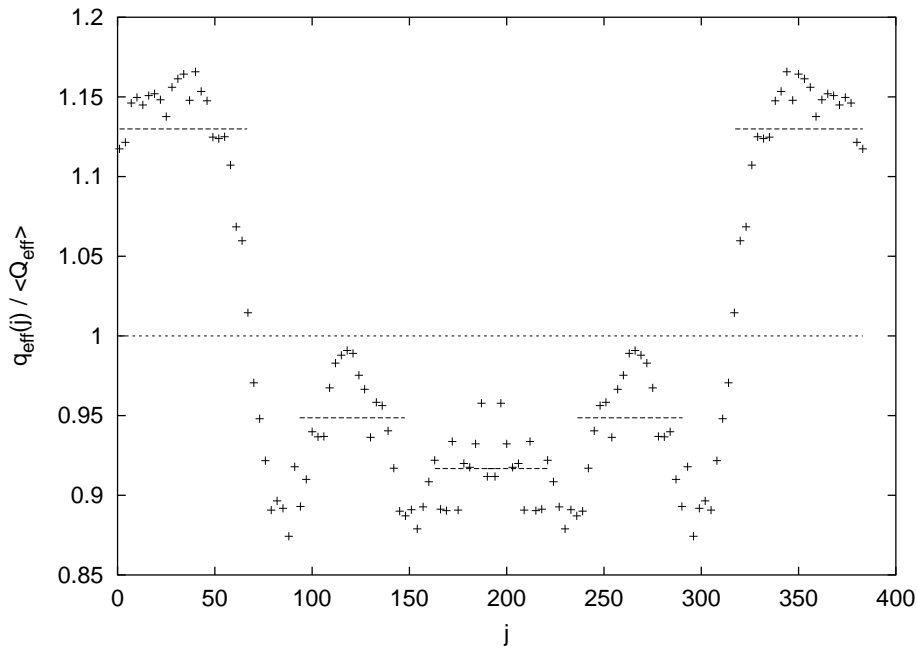


Abbildung 4.26: Endeffekte in der Gegenionenverteilung von Perlenketten. Aufgetragen ist die relative effektive Ladung  $q_{\text{eff}}(j)/\langle Q_{\text{eff}} \rangle$  entlang der Kettenkontur  $j$ . Abschneideradius für die Berechnung der effektiven Ladung ist wieder  $r_c = 5$ . Die Daten sind aus Strukturen mit 5 Perlen aus System Nr. 3 berechnet.

werden sie der effektiven Ladung der Stege zugerechnet. Diese Gegenionen befinden sich dort aber im wesentlichen wegen des elektrostatischen Feldes der in den Perlen befindlichen Ladungen. Der in Abbildung 4.26 zu sehende Abfall der relativen effektiven Ladung zwischen den Perlen, der einer hohen Gegenionenkonzentration an den Stegen entspricht, ist demnach ein Artefakt der Analyseverfahren.

## 4.5 Perlenketten mit vorgegebener Ausdehnung

In diesem Abschnitt werden, soweit dies dem Autor bekannt ist, die ersten Simulationen zu Polyelektrolyten unter der Zwangsbedingung eines fest vorgegeben End-zu-End Abstandes vorgestellt und analysiert.

Um die Vorhersagen der Skalentheorie aus Abschnitt 4.2.2 zu untersuchen, wurden Polyelektrolyte im schlechten Lösungsmittel bei unterschiedlichen, aber jeweils festen, End-zu-End Abständen betrachtet. Zur Ermittlung der Gleichgewichtsausdehnung  $L_0$  wurden die Polyelektrolyte zuerst ohne äußeren Zwang simuliert. Danach wurden Simulationen für eine Reihe von Werten  $R_E = L > L_0$  durchgeführt.

Technisch wird ein fester End-zu-End Abstand dadurch erreicht, daß die Endmonomere im Integrationsschritt der Molekulardynamiksimulation nicht berücksichtigt werden, also immer die Geschwindigkeit  $\mathbf{v} = \mathbf{0}$  besitzen. Allerdings werden sie in die Kraftberechnung mit einbezogen. Dies ermöglicht einen direkten Zugriff auf die Kraft, die vom Gesamtsystem auf die Endmonomere ausgeübt wird. Sie ist negativ gleich der Kraft, die zum Festhalten aufgebracht werden muß.

Es wurden zwei Systeme untersucht. Beim ersten, System Nr. 18, bestehen die Ketten aus  $N_m = 190$  Monomeren, besitzen eine Kettenladung von  $Q_p = 64$  und wurde bei einer endlichen Monomerkonzentration  $\rho_m = 1.48 \times 10^{-5}$  simuliert. Die Simulation des Systems ohne Zwangsbedingungen entspricht System Nr. 1 aus Tabelle 4.1 mit einem mittleren End-zu-End Abstand  $R_E = 15.7$  und besteht zu 95% aus Konfigurationen mit 2 Perlen. Zur Untersuchung mit festen End-zu-End Abständen wurde das System bei vorgegebenem  $R_E = 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80,$  und  $90$  simuliert.

Das zweite System, Nr. 19, mit  $N_m = 256$ ,  $Q_p = 256$  und  $\ell_B = 0.08$  wurde bei unendlicher Verdünnung, also ohne Gegenionen simuliert. Die Simulationen sind in diesem Fall echte Einzelkettensimulationen, d.h. es gibt auch periodische Randbedingungen. Die freie Kette besitzt hier einen End-zu-End Abstand  $R_E = 22$  und besteht ebenfalls aus Konformationen mit 2 Perlen. Das System befindet sich in der Nähe des Phasenübergangs hin zu Strukturen mit 3 Perlen. Dies wurde durch eine Reihe von Simulationen mit verschiedenen Werten für  $\ell_B$  ermittelt (Daten nicht gezeigt). Der End-zu-End Abstand wurde zur Untersuchung des Streckungsverhaltens in Schritten von  $1\sigma$  von  $R_E = 22$  bis  $R_E = 84$  verändert. In beiden Fällen beträgt der Parameter für die Lösungsmittelqualität  $\epsilon_{LJ} = 1.75$ .

Das Ensemble mit fest vorgegebenen End-zu-End Abstand muß vom Ensemble in dem eine konstante äußere Kraft auf die Endmonomere ausgeübt wird unterschieden werden. Die Wahl das Ensemble mit fest vorgegebenen End-zu-End Abstand zu verwenden, fiel aufgrund der von der Skalentheorie vorhergesagten Kraft-Dehnungsrelation. Die Bereiche der Strukturübergänge können nur in diesem Ensemble untersucht werden.

### 4.5.1 Rolle der Gegenionen

Bei Veränderung der Kettenausdehnung  $L$  verändert sich auch die Gegenionenverteilung. Qualitativ gesehen entfernen sich die Gegenionen mit wachsendem  $L$  von der Kette. Die dadurch verursachte schwächere Abschirmung der Kettenladungen hat zur Folge, daß die Perlengröße abnimmt. Bei Betrachtung von effektiven Ladungen ist das

Entfernen der Gegenionen von der Kette gleichbedeutend mit einer Zunahme des effektiven Ladungsbruchteils  $f_{\text{eff}}$ .

Quantitativ sind die Auswirkungen der Streckung einer Kette bei endlicher Konzentration in Abbildung 4.27 zu sehen. Hier sind in (a) die Gegenionenverteilungen  $P(r)$  für verschiedene Streckungen  $L$  dargestellt. In (b) ist die mittlere Perlengröße  $\langle g_P \rangle$  als Funktion von  $L$  gezeigt.

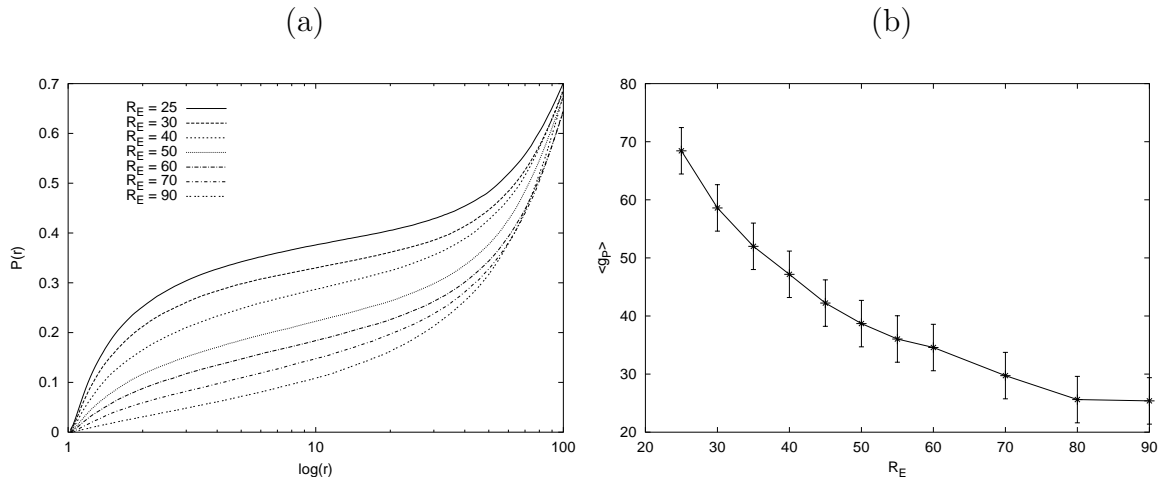


Abbildung 4.27: (a) Integrierte Gegenionenverteilungen  $P(r)$  und (b) mittlere Perlengröße  $\langle g_P \rangle$  in Abhängigkeit von  $R_E = L$ .

Damit unterscheidet sich der Fall einer Polyelektrolytkette bei endlicher Konzentration, d. h. mit expliziter Berücksichtigung der Gegenionen, qualitativ vom Fall bei unendlicher Verdünnung. Der Weg, der im Phasendiagramm bei Streckung der Ketten durchlaufen wird, ist für beide Fälle in Abbildung 4.28 gezeigt.

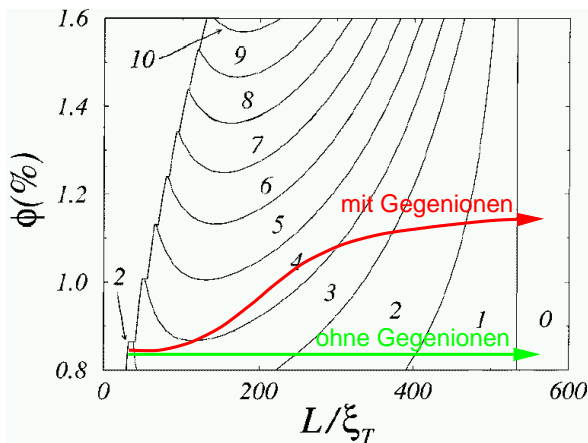


Abbildung 4.28: Verlauf im Phasendiagramm beim Strecken. Der Weg im Phasendiagramm, der beim Strecken durchlaufen wird, ist im Fall endlicher Konzentration (mit Gegenionen) und im Fall unendlicher Verdünnung (ohne Gegenionen) skizziert.

Zur Überprüfung der Vorhersagen der Skalentheorie wurde System Nr. 19 verwendet, also Simulationen bei unendlicher Verdünnung, ohne Gegenionen. Dies ist notwendig,

um die vorhergesagte anfängliche Erhöhung der Perlenzahl nachweisen zu können. Im Fall endlicher Konzentration könnte dieser Effekt auch von der schon behandelten Entfernung der Gegenionen beim Strecken folgen.

### 4.5.2 Strukturänderung bei Streckung

Aufgrund der Streckung der Polyelektrolytkette durch Vergrößern des End-zu-End Abstandes werden mehrere Strukturänderungen induziert. In diesem Abschnitt wird diese Strukturänderung anhand des Übergangs von Strukturen mit 2 Perlen hin zu Strukturen mit 3 Perlen näher untersucht. Dabei stammen die Daten von System Nr.19, welches bei unendlicher Verdünnung simuliert wurde. Dieser Übergang läßt sich aber ebenso anhand System Nr. 18 studieren.

Mit Hilfe des Algorithmus zur Clustererkennung läßt sich die Strukturtypverteilung für eine gegebene Länge bestimmen. Die Ergebnisse sind für eine Auswahl von End-zu-End Abständen in Abbildung 4.29 als Balkendiagramm dargestellt.

Die Strukturtypverteilung verändert sich ausgehend von Strukturen mit 2 Perlen bei  $R_E = 25$  kontinuierlich zu Strukturen mit 3 Perlen bei  $R_E = 43$ . Dabei kann wiederum mittels der Beobachtung der Entwicklung einer einzelnen Kette gezeigt werden, das die auftretenden Strukturen nicht eingefroren sind. Vielmehr wechselt eine Kette im Laufe der Zeit immer wieder den Strukturtyp. Die Entwicklung des Strukturtyps für eine Kette mit einem End-zu-End Abstand  $R_E = 31$  ist in Abbildung 4.30 gezeigt.

Zusammen mit der Entwicklung des Strukturtyps ist die Entwicklung des hydrodynamischen Radius  $R_H$  zu sehen. Anders als im Fall großer Perlenanzahl ist hier  $R_H$  durchaus geeignet, um die zwei vorkommenden Strukturtypen voneinander zu unterscheiden. Das zeigt sich auch in der Verteilung des hydrodynamischen Radius. In Bereichen in denen

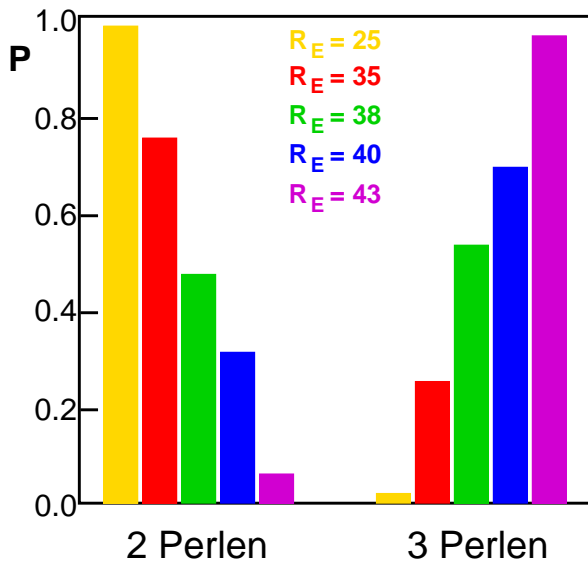


Abbildung 4.29: Strukturtypverteilung für System Nr. 19 bei verschiedenen Werten von  $R_E$ .

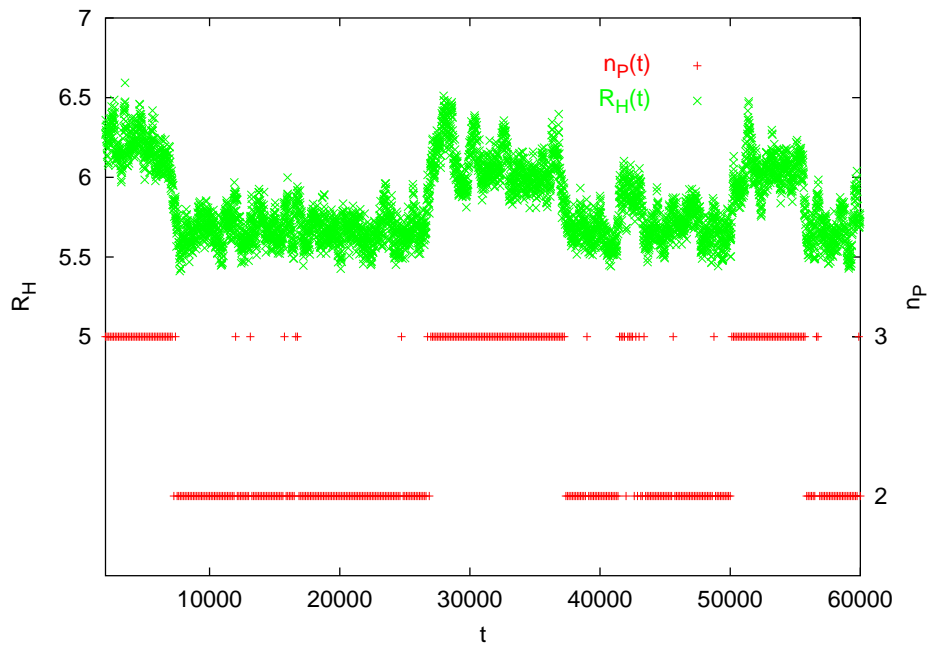


Abbildung 4.30: Entwicklung des Strukturtyps  $n_P(t)$  in rot, rechte Abszisse und des hydrodynamischen Radius  $R_H(t)$  in grün, linke Abszisse. Dargestellt für eine Kette aus System Nr. 19 bei einem End-zu-End Abstand  $R_E = 31$ .

ein Strukturtyp dominiert ist die Verteilung von  $R_H$  unimodal. Dagegen zeigt sich im Bereich der Koexistenz eine bimodale Verteilung. Die Verteilung von  $R_H$  ist in Abbildung 4.31 in Abhängigkeit der Kettenausdehnung  $R_E$  in Form eines farbcodierten Histogramms zu sehen. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit  $P$  einen bestimmten Wert für  $R_H$  bei gegebenem  $R_E$  dargestellt. Die Skala verläuft von schwarz für  $P = 0$ , über rot, gelb, grün und blau bis Magenta für große Werte von  $P$ .

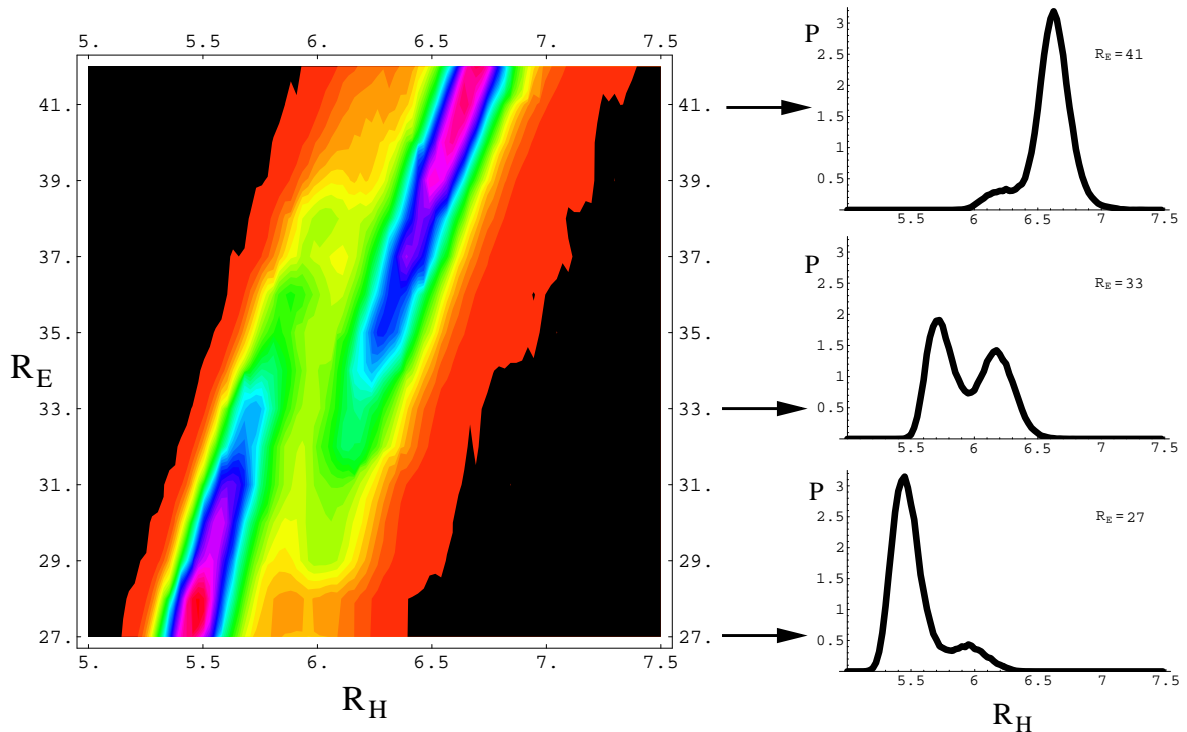


Abbildung 4.31: Verteilung des hydrodynamischen Radius  $R_H$  für verschiedene End-zu-End Abstände  $R_E$ . Die Skala des farbcodierten Histogramms verläuft von schwarz für  $P = 0$ , über rot, gelb, grün und blau bis Magenta für große Werte von  $P$ . Auf der rechten Seite sind zusätzlich für drei Werte von  $R_E$  Verteilungen von  $R_H$  gezeigt. Diese entsprechen waagrechten Schnitten durch das farbcodierte Histogramm.

Die bimodale Verteilung von  $R_H$  im Koexistenzbereich ist eine Bestätigung der Annahme, daß es sich bei den Übergängen zwischen den verschiedenen Strukturtypen um thermodynamische Phasenübergänge erster Ordnung handelt. Der hier gezeigte Sprung von  $R_H$  beim Strukturübergang ist ein Nachweis für den Sprung in  $m$  (vergleiche Gleichung 4.25). Die Ergebnisse bestätigen auch die vorhergesagte Zunahme der Perlenanzahl unter Streckung, wie sie in Abbildung 4.28 zu sehen ist. Die Theorie hierzu findet sich in Abschnitt 4.2.2 und in Anhang B.

### 4.5.3 Kraft-Dehnungs Relation

Aus den Simulationsdaten läßt sich auch die Kraft-Dehnungsrelation bestimmen. Nach den Vorhersagen der Skalentheorie weist sie ein sägezahnartiges Profil auf, welches von den Strukturänderungen hervorgerufen wird. Das Ergebnis für System Nr. 19 ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Die Kraft ist in Einheiten von  $k_B T / \sigma$  angegeben. Die schwarzen Punkte, sowie die schwarze Linie, zeigen die Kraft-Dehnungs Relation für alle Konformationen. Die durchgezogenen Linien beruhen auf einem Datensatz mit besserer Statistik. Die Ergebnisse zeigen keinerlei Struktur innerhalb der Fehlergrenzen von ca 7%.

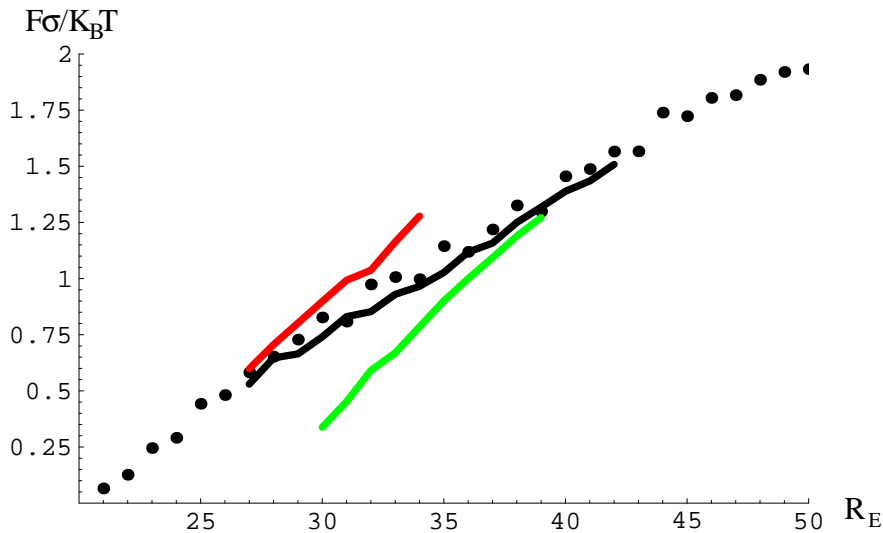


Abbildung 4.32: Kraft-Dehnungs Relation für den Übergang von einer Struktur mit zwei Perlen zu einer Struktur mit drei Perlen. Die verschiedenen Farben geben die mittlere Kraft berechnet aufgrund folgender Konformationen: Schwarz: Alle Konformationen. Rot: Strukturen mit zwei Perlen. Grün: Strukturen mit drei Perlen.

Erst wenn man die Kraft-Dehnungs Relation aufgespaltet auf die verschiedenen Strukturtypen betrachtet, im Bild rot für Konformationen mit zwei Perlen und grün für Konformationen mit drei Perlen, wird die Vorhersage der Skalentheorie sichtbar. Dies zeigt erneut, daß der geringe Energieunterschied zwischen verschiedenen Strukturtypen und die damit verbundene Strukturkoexistenz experimentelle Messungen erschweren. Der Koexistenzbereich kann durch Absenken der Temperatur und Betrachtung von Ketten mit größeren Perlen verkleinert werden, wodurch der Kraftunterschied zwischen verschiedenen Strukturtypen besser meßbar würde. Dies konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden.

Die Simulationen bestätigen die Vorhersagen der Skalentheorie[83, 86] sowohl bezüglich der Strukturentwicklung beim Strecken, als auch bezüglich der vorhergesagten Kraft-Dehnungs Relation. Dabei bleibt anzumerken, daß eine sägezahnförmige Kraft-Dehnungs



Relation nur in einem dynamischen Streckvorgang aufgrund metastabiler Zustände gemessen werden kann. Im thermischen Gleichgewicht wird immer ein Plateau erwartet. In diesem Sinn, können die theoretischen Vorhersagen nicht auf ein Experiment übertragen werden. Hier zeigt sich wieder, daß die großen Fluktuationen, die für die Kettenkonformationen auftreten, die Signatur der Perlenkettenstruktur in der Kraft-Dehnungs Relation überdecken können.

Abschließend ist auf der nachfolgenden Seite nocheinmal der Strukturübergang beim Strecken von Strukturen mit zwei Perlen zu Strukturen mit drei Perlen in Form von Schnappschüssen der Kettenkonformation dargestellt (Abbildung 4.33). Die Konformationen stammen von System Nr. 18. Die Konformation mit 2 Perlen (oben) hat einen End-zu-End Abstand  $R_E = 26.5$ , die Konformation mit 3 Perlen ist bei  $R_E = 27.2$  aufgenommen.

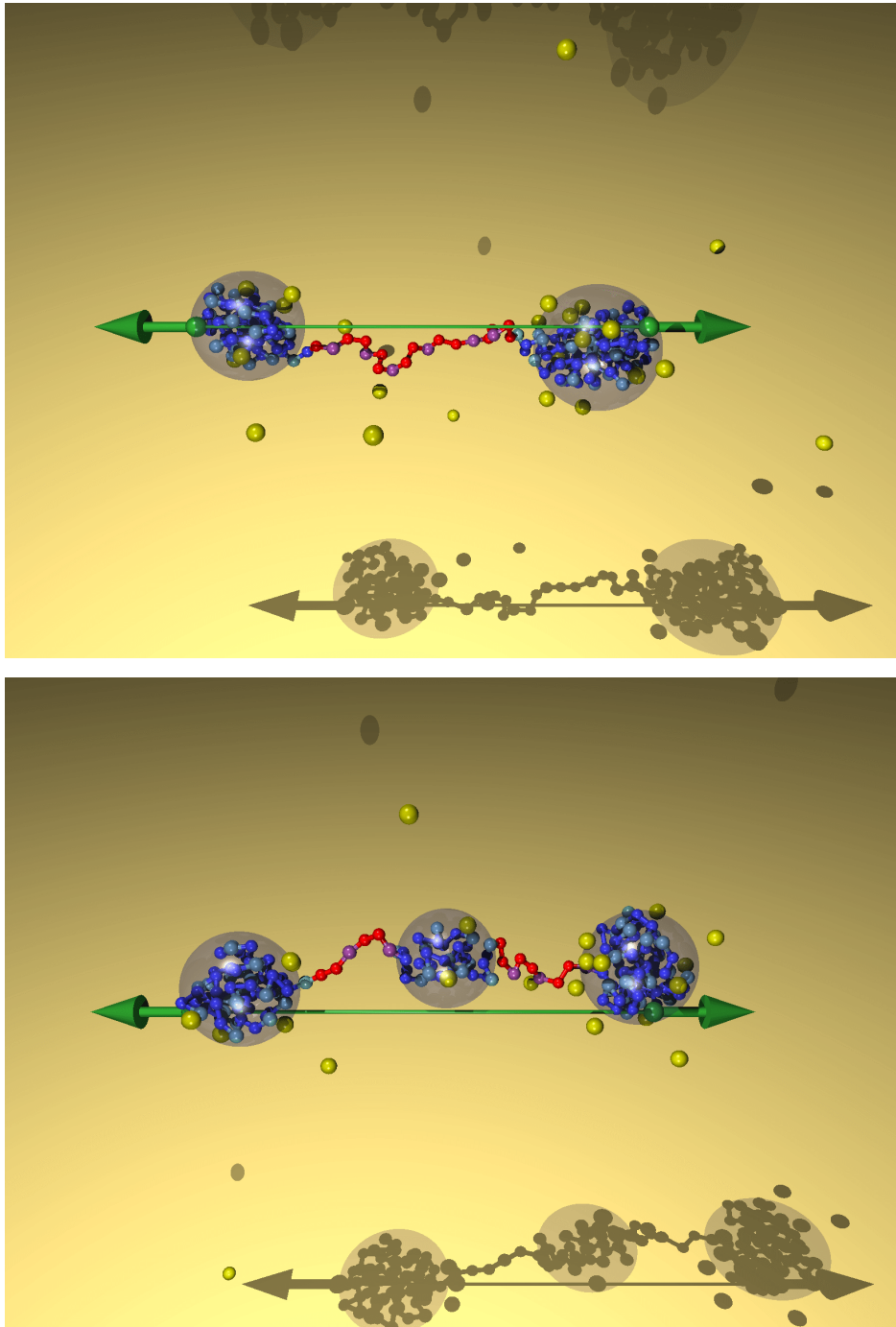


Abbildung 4.33: Konformationen mit 2 Perlen (oben) und 3 Perlen (unten) beim Strecken (System Nr.18). Erklärung: Gegenionen (gelb), Monomere in Perlen (blau/hellblau), Monomere in Stegen (rot/lila), geladene Monomere (hellblau, lila), Streckrichtung und Endmonomere (grün).

## 4.6 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß Polyelektrolyte im schlechten Lösungsmittel über einen weiten Parameterbereich perlenkettenartige Strukturen ausbilden. Dies gilt, im Gegensatz zu Vorhersagen aus der Skalentheorie, auch bei Vorhandensein von Gegenionen-kondensation.

Die Skalenrelationen, welche für den Fall unendlicher Verdünnung berechnet wurden, gelten, entsprechend modifiziert, in weiten Teilen auch bei endlicher Polymerkonzentration. Dies wurde für die Parameter  $N_m$ ,  $f^2$  und  $\epsilon_{LJ}$  gezeigt. Dabei bezieht sich dies sowohl auf die Kettenausdehnung, als auch auf Anzahl, Größe und Ausdehnung der Strukturelemente von Perlenketten. Letzteres wurde in dieser Arbeit erstmals mit Hilfe von Simulationen näher untersucht. Aufgrund des großen Einflusses der Bjerrum-Länge  $\ell_B$  auf die Gegenionenverteilung gelten die Skalenrelationen nur bei konstantem  $\ell_B$ . Insbesondere ist  $\ell_B f^2/b$  bei endlicher Polymerkonzentration kein Skalierungsparameter mehr.

Der geringe Energieunterschied zwischen verschiedenen Strukturtypen führt zu ausgedehnten Koexistenzbereichen im Phasendiagramm. Die Koexistenz verschiedener Strukturtypen wird durch die Anpassung der Gegenionenverteilung auf den jeweiligen Strukturtyp begünstigt. Beobachtet wurde die Koexistenz von bis zu vier verschiedenen Strukturtypen.

Für den Formfaktor konnte sowohl mit experimentellen Ergebnissen, als auch mit einem theoretischen Perlenkettenmodell Übereinstimmung gezeigt werden. Die Perlenkettenstruktur kann im Formfaktor anhand einer Schulter, im Bereich des Perlen-Perlen Abstandes, und anhand der Porod-Streuung der Perlen erkannt werden. Die Koexistenz verschiedener Strukturtypen sowie breite Verteilungen in der Größe und Ausdehnung der Strukturelemente verschmieren die Signatur der Perlenkettenstruktur im Formfaktor. Dies ist neben anderen Schwierigkeiten ein Grund dafür, daß es bisher noch keine eindeutigen experimentellen Ergebnisse hierzu gibt.

Die verschiedenen Bereiche der Gegenionenverteilung um eine Perlenkette wurden besprochen. Für Abstände  $\xi_e \ll r \ll R_E$  konnte die Annahme eines zylindersymmetrischen Zellmodells bestätigt werden. Für die anderen Bereiche besteht noch Untersuchungsbedarf. Die Gegenionenverteilung hat einen großen Einfluß auf die Struktur der Polyelektrolyte. Dies zeigt sich bei Variation des Manning-Parameters  $\xi = \ell_B f/b$ . Dabei durchlaufen die Ketten den gesamten Bereich von globularer zu gestreckter Konformation. Gegenionen-kondensation setzt dabei schon für Werte von  $\xi \ll 1$  ein. Dies liegt an der kompakten Struktur von Perlenketten, was eine im Vergleich mit  $\xi$  große effektive Linienladungsdichte zur Folge hat.

Endeffekte beeinflussen auch im Fall von schlechtem Lösungsmittel sowohl die Konformation als auch die Gegenionenverteilung von Polyelektrolyten. Dabei zeigt sich, daß der Einfluß von Endeffekten auf die Konformation der Perlenketten wesentlich größer als im guten Lösungsmittel ist. Dies zeigt auch wie leicht die delikate Balance zwischen attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen gestört werden kann.

Perlenkettenstrukturen wurden zudem unter der Zwangsbedingung eines fest vorgegebenen End-zu-End Abstands untersucht. Dies entspricht einer Streckung der Perlenketten durch eine äußere Kraft. Hier konnten die Vorhersagen der Skalentheorie ebenfalls

bestätigt werden. Sowohl das anfängliche Aufspalten der Perlen, als auch die nichtmonotone Kraft-Dehnungs Relation konnten nachgewiesen werden. Letzteres allerdings nur, wenn man die Zustände nach Strukturtypen aufspaltet. Auf theoretischer Ebene wurde hier der Mechanismus, der zum Aufspalten von Perlen unter Streckung führt, geklärt (Siehe Anhang B). In der Praxis führt die Koexistenz verschiedener Strukturtypen über einen weiten Bereich während des Streckens zu einer monotonen, strukturlosen Kraft-Dehnungs Relation. Selbst das erwartete Plateau beim Strukturtypübergang wird durch Fluktuationen ausgeschmiert. Dies stellt einen experimentellen Nachweis von Perlenkettenstrukturen mit Hilfe der Besonderheiten in der Kraft-Dehnungsrelation in Frage. Die Veränderung der Gegenionenverteilung beeinflusst die Strukturtypentwicklung beim Strecken bei endlicher Konzentration qualitativ. Sie führt zu weiterer Aufspaltung der Perlen.

# Kapitel 5

## Polyelektrolytlösungen

In diesem Kapitel werden Polyelektrolytlösungen in Abhängigkeit der Monomerkonzentration untersucht. Wie im vorangegangenen Kapitel befinden sich die Polyelektrolyte im schlechten Lösungsmittel. Die Betrachtung von Polyelektrolytlösungen in Ergänzung zur Untersuchung einzelner Ketten ist nötig, weil in vielen experimentellen Ansätzen in erster Linie die Eigenschaften von Lösungen untersucht werden. Sie liefern deshalb oft nur indirekt Ergebnisse über Einzelketten.

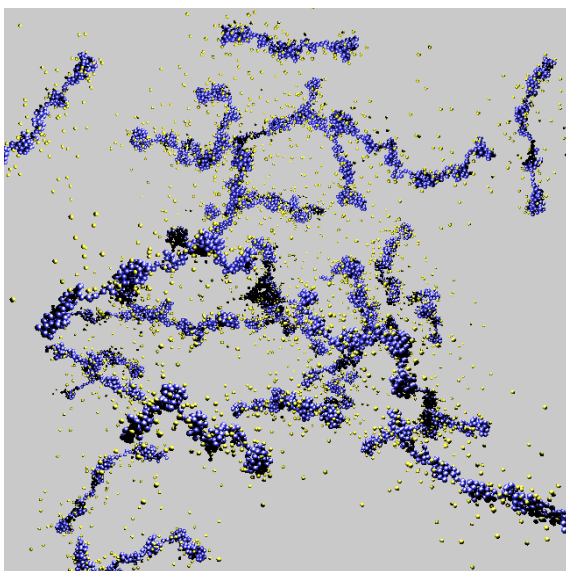


Abbildung 5.1: Polyelektrolytlösung  
( $N_m = 200$ ,  $\rho_m = 6.67 \times 10^{-3}$ )

Coulombwechselwirkung und ihre Gegenionenwolken beeinflussen. Dies ist schon von Polyelektrolyten im guten Lösungsmittel bekannt [80]. Abbildung 5.1 zeigt eine Systemkonfiguration beim Übergang zum halbverdünnten Bereich. Im dichten Bereich ist die Monomerkonzentration dann so groß, daß die Intrakettenwechselwirkungen weitgehend

Ausgehend vom verdünnten Bereich durchläuft die Polyelektrolytlösung den halbverdünnten Bereich bevor der dichte Bereich, bzw. die Polyelektrolytschmelze erreicht wird. Im verdünnten Bereich sind die Ketten soweit voneinander entfernt, daß die Wechselwirkung zwischen den Ketten keine signifikante Auswirkung auf die Konformation hat. Bei der Überlappkonzentration  $\rho_m^*$  ist der Abstand der Kettenschwerpunkte voneinander so groß wie die Kettenausdehnung. Hier beginnt der halbverdünnte Bereich<sup>1</sup>. Das System liegt in diesem Bereich noch als Lösung vor, es treten aber starke Ketten-Ketten Wechselwirkungen auf. Allerdings ist die Definition der Überlappkonzentration bei Polyelektrolyten schwieriger als bei neutralen Ketten, da sich die Ketten, schon weit bevor sie sich berühren, über die

<sup>1</sup>Mit halbverdünntem Bereich ist in der Arbeit immer der Dichtebereich oberhalb der Überlappkonzentration  $\rho_m^*$  gemeint.

von den Interkettenwechselwirkungen abgeschirmt werden. Auch die Coulombwechselwirkung wird hier aufgrund der hohen Ionenkonzentration stark abgeschirmt.

Die in diesem Kapitel betrachteten Fragestellungen ergeben sich aus dem Experiment. Es geht um die langreichweitige Ordnung der Ketten untereinander, die in Kleinwinkelstreuexperimenten an einem Maximum  $q^*$  im Strukturfaktor bei kleinen Streuvektoren zu erkennen ist. Die Abhängigkeit von  $q^*$  von der Dichte ist eine weitere Fragestellung. Außerdem interessiert man sich für die Struktur der Lösung im halbverdünnten Bereich. Hier tritt die Frage auf, ob die Ketten größere Aggregate bilden und wenn ja, wie diese strukturiert sind. Hinweise auf solche Aggregate finden sich in der dynamischen Lichtstreuung im Auftreten eines langsamen Relaxationsprozesses. Die experimentellen Ergebnisse, meist aus dem halbverdünnten Bereich stammend, sind oft nicht durch die theoretischen Modelle, die ursprünglich für den stark verdünnten Bereich entwickelt wurden, zu erklären. Mit Hilfe von Simulationen kann der gesamte Dichtebereich untersucht werden. Durch den hier möglichen direkten Zugang zur räumlichen Struktur ist eine bessere Interpretation der experimentellen Ergebnisse möglich. Hier zeigt sich wiederum die Bedeutung der Gegenionenverteilung auf die Struktur der Lösung sowie der Polyelektrolytketten. Die Gegenionenverteilung wird in den Ansätzen der Skalentheorie bisher nicht ausreichend berücksichtigt.

Das Kapitel beginnt mit einer Einführung über experimentelle Methoden an Polyelektrolytlösungen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Streumethoden und den verschiedenen meßbaren Strukturfaktoren. Im zweiten Abschnitt werden die simulierten Systeme vorgestellt. Die Ergebnisse über Eigenschaften und Struktur der simulierten Polyelektrolytlösungen finden sich im dritten Abschnitt.

## 5.1 Streumethoden

Da die Simulationen Informationen zu den statischen Eigenschaften der Polyelektrolytlösungen liefern, lassen sie sich am ehesten mit den Resultaten von statischen Streumethoden vergleichen. Deswegen beschränkt sich dieser Abschnitt weitgehend auf diese Methoden. Wie schon erwähnt liefern aber auch dynamische Meßmethoden, wie die dynamische Lichtstreuung, rheologische Experimente oder Elektrolysemethoden Hinweise auf die Struktur von Polyelektrolytlösungen. Zudem gibt es noch eine Reihe weiterer statischer Methoden. So liefert z.B. die Osmometrie eine Aussage über den osmotischen Druck und damit indirekt Hinweise auf die Gegenionenverteilung.

In der Polymerphysik verwendet man meist statische Lichtstreuung (SLS<sup>2</sup>), kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS<sup>3</sup>) und kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS<sup>4</sup>). Eine Einführung in die Streuung an Polyelektrolyten findet sich in den Referenzen [15, 73, 69, 89]. Für eine einfache Polymerlösung gilt für die Streuintensität  $I(\Theta)$ , gemessen als Funktion des Streuwinkels  $\Theta$ ,

$$I(\Theta) \propto K^2 S(q). \quad (5.1)$$

---

<sup>2</sup>Static Light Scattering

<sup>3</sup>Small Angle X-ray Scattering

<sup>4</sup>Small Angle Neutron Scattering

Dabei ist  $K$  die Kontrastfaktor und  $S(q)$  der Strukturfaktor der Lösung. Die Länge des Streuvektors  $q$  hängt bei einer Wellenlänge  $\lambda$  mit dem Streuwinkel durch  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\Theta/2)$  zusammen. Der Kontrastfaktor  $K$  hängt von der gewählten Methode ab und ist über die Streulänge  $\nu$  und das molare Volumen  $a$  der elementaren Streuzentren definiert:

$$K_i = a_i - a_s \frac{\nu_i}{\nu_s} \quad (5.2)$$

Der Index  $i$  steht für die Teilchensorte  $i$ , der Index  $s$  für das Lösungsmittel. Für Polyelektrolyte ist die Situation etwas komplizierter, da hier neben dem Lösungsmittel und der Polyelektrolytkette eine weitere Teilchensorte, die Gegenionen, vorhanden ist. Damit setzt sich die Streuintensität aus drei partiellen Strukturfaktoren  $S_{\alpha\beta}$  zusammen:

$$I(q) = K_m^2 S_{mm}(q) + K_g^2 S_{gg}(q) + 2K_m K_g S_{mg}(q) \quad (5.3)$$

Dabei ist  $S_{mm}$  der Monomer-Monomer Strukturfaktor,  $S_{gg}$  der Gegenionen-Gegenionen Strukturfaktor und  $S_{mg}$  der gemischte Monomer-Gegenionen Strukturfaktor. Die partiellen Strukturfaktoren  $S_{\alpha\beta}(q)$  sind durch die Korrelationsfunktion der fouriertransformierten Teilchendichten  $\tilde{\rho}_\alpha(q)$  gegeben:

$$S_{\alpha\beta}(q) = \langle \tilde{\rho}_\alpha(q) \tilde{\rho}_\beta(-q) \rangle. \quad (5.4)$$

Um die partiellen Strukturfaktoren einzeln untersuchen zu können, bedient man sich der Methode der Kontrastvariation. Dabei werden die Eigenschaften des Lösungsmittels so verändert, daß entweder  $K_g$  oder  $K_m$  Null wird.

Der Monomer-Monomer Strukturfaktor  $S_{mm}$  setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen. Zum Einen enthält er den Formfaktor  $S_1$ , der die Streuung der Monomere einer Polyelektrolytkette untereinander enthält. Zum Anderen enthält  $S_{mm}$  auch die Streuung der Monomere von verschiedenen Polyelektrolytketten, den Inter-Ketten Strukturfaktor  $S_2$ . Der Monomer-Monomer Strukturfaktor ist das Produkt aus beiden:

$$S_{mm}(q) = S_1(q) S_2(q) \quad (5.5)$$

Eine Möglichkeit beide Bestandteile getrennt voneinander zu messen, besteht bei großer Verdünnung. Dazu muß die Polymerdichte so gewählt werden, daß der Ketten-Ketten Abstand  $r_{KK}$  wesentlich größer als die Kettenausdehnung  $R_E$  ist. Dadurch ist die Streuung der beiden Bestandteile im reziproken Raum getrennt. Aufgrund der starken Streckung der Ketten ist dies in der Regel für Polyelektrolyte nicht möglich. Bei der notwendigen Verdünnung ist die Streuintensität zu gering, um brauchbare Resultate zu erhalten. Eine weitere Möglichkeit zur Trennung der Bestandteile besteht bei Verwendung von Neutronenstreuung. Hier läßt sich mit der Kontrastvariationsmethode auch die Interkettenstreuung von der Intrakettenstreuung trennen. Dies geschieht dadurch, daß ein Bruchteil  $x$  der Ketten deuteriert wird und deren Monomere damit eine andere Kontrastlänge besitzen, als die der übrigen Ketten. Die partiellen Strukturfaktoren der normalen Ketten, Index  $h$  und der deuterierten Ketten, Index  $d$ , lassen sich dann jeweils aus der Intrakettenstreuung  $S_1$  und der Interkettenstreuung  $S_2 = S/S_1$  zusammensetzen.

$$\begin{aligned}
S_{dd}(q) &= x\rho_p S_1(q) + (x\rho_p)^2 S_2(q) \\
S_{hh}(q) &= (1-x)\rho_p S_1(q) + ((1-x)\rho_p)^2 S_2(q) \\
S_{hd}(q) &= x(1-x)\rho_p^2 S_2(q)
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Für die Streuintensität erhält man dann gemäß Gleichung 5.1 unter Vernachlässigung des Beitrags der Gegenionen

$$I(q) = [xK_h^2 + (1-x)K_d^2] \rho_p S_1(q) + [xK_h + (1-x)K_d]^2 \rho_p^2 S_2(q). \tag{5.7}$$

Wählt man jetzt  $[xK_h + (1-x)K_d] = 0$ , kann die Intrakettenstreuung, also der Formfaktor, direkt gemessen werden. Dies kann durch eine geeignete Mischung von normalem mit deuteriertem Wasser erreicht werden. Die Methode ist in der Literatur unter dem Namen Zero-Average-Contrast-Methode (ZAC) bekannt[69].

Zu den Schwierigkeiten eines Multikomponentensystems kommen noch eine Reihe weiterer Schwierigkeiten hinzu. Um eine ausreichend hohe Streuintensität zu erhalten können nicht alle Dichtebereiche mit Streumethoden untersucht werden. Fast alle Messungen finden deshalb im halbverdünnten Bereich statt. Dies ist vorallem in sofern problematisch, weil die theoretischen Ansätze meist für den verdünnten Bereich entwickelt wurden. Ihre Gültigkeit bei größeren Dichten ist fraglich. Simulationen bieten sich also auch hier als Bindeglied an. Bei der Streuung an geladenen in Wasser gelösten Systemen besteht außerdem noch das Problem in wieweit die Hydratationsschale um die Ladungen den Kontrastfaktor beeinflusst. Bei den Gegenionen kann dies je nachdem, ob es sich um ein freies oder ein kondensiertes Gegenion handelt, zu einem ortsabhängigen Kontrastfaktor führen. Dies ist als Elektrostriktionseffekt bekannt[69].

## 5.2 Qualitative Form der Streuintensität bei Polyelektrolytlösungen

Aufgrund der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen ergeben sich in der Form der Streuintensität bei Polyelektrolytlösungen einige Besonderheiten. Die bekannteste Signatur ist dabei ein Maximum in der Streuintensität bei kleinen  $q$ -Werten. Dies ist zu verstehen, wenn man die Grenzfälle für  $q \rightarrow 0$  und  $q \rightarrow \infty$  betrachtet. Für  $q \rightarrow 0$  ist die Streuintensität proportional zur osmotischen Kompressibilität[16]:

$$I(q \rightarrow 0) \simeq k_B T \left( \frac{\partial \Pi}{\partial \rho} \right)^{-1} \tag{5.8}$$

Der große osmotische Druck einer salzfreien Polyelektrolytlösung bewirkt, daß  $I(q \rightarrow 0)$  extrem klein ist. Für  $q \rightarrow \infty$  nimmt die Streuintensität wie bei neutralen Polymerlösungen mit wachsendem  $q$  ab. Die Abnahme von  $I(q)$  beginnt bei  $q > 2\pi\xi_k^{-1}$ . Hier ist  $\xi_k$  die elektrostatische Korrelationslänge. Sie ist proportional zur Debyeschen Abschirmlänge  $\lambda_D$  und damit proportional zu  $\rho_m^{-1/2}$ [16]. Dies läßt die Vermutung zu, daß die Streuintensität bei  $q^* \simeq 2\pi\xi_k^{-1}$  ein Maximum aufweist. Die langreichweitige elektrostatische Wechselwirkung bewirkt, daß sich die Polyelektrolyte räumlich ordnen. Im Bereich



starker Verdünnung bestimmt die räumliche Ordnung der Massenschwerpunkte der Ketten die Position des Maximums. Unter der Annahme eines dreidimensionalen Gitters für die Struktur skaliert  $q^*$  mit  $\rho_m^{1/3}$ . Oberhalb der Überlappkonzentration ist die Situation unklarer. Sowohl unter der Annahme eines hexagonalen, also zweidimensionalen, Gitters für die Kettenschwerpunkte, als auch unter der Annahme daß die elektrostatische Korrelationslänge bestimmt, ergibt sich eine Skalierung von  $q^*$  gemäß  $q^* \cong \rho_m^{1/2}$ . Ersteres ist in der Literatur als Positionsordnungstheorie bekannt, letzteres als Korrelationslochtheorie [16, 44, 23]. Für Polyelektrolyte im guten Lösungsmittel ist der Übergang des Exponenten von  $1/3$  nach  $1/2$  sowohl experimentell[62], als auch mit Hilfe von Simulationen[80] nachgewiesen worden. Im Fall von Polyelektrolyten im schlechten Lösungsmittel ist die Situation wegen der inhomogenen Monomerdichte entlang der Kette komplizierter. Hier werden im halbverdünnten Bereich von Seiten der Skalentheorie zwei Regime erwartet[24]. Im sogenannte stegkontrollierten Bereich falls  $\xi_k > r_{PP}$ , spielt die Inhomogenität der Monomerdichte entlang der Ketten keine Rolle und man erwartet eine Skalierung wie im guten Lösungsmittel, also  $q^* \cong \rho_m^{1/2}$ . Für noch größere Dichten, wenn  $\xi_k < r_{PP}$  wird, dominiert der Perlen-Perlen Abstand die Streuung. Unter der Annahme konstanter Perlengröße skaliert der Perlen-Perlen Abstand mit  $r_{PP} \cong \rho_m^{-1/3}$ . In diesem perlenkontrollierten Bereich ergibt sich dann wieder  $q^* \cong \rho_m^{1/3}$ . Auf experimenteller Seite finden sich dazu widersprüchliche Ergebnisse. Experimente von Essafi et al. ergaben eine ungefähre Skalierung  $q^* \cong \rho_m^{0.4}$  im halbverdünnten Bereich[30, 29, 76]. Neue Experimente von Waigh et al. zeigen verschiedene Bereiche. Der Skalierungsexponent ändert sich mit steigender Dichte zuerst gemäß  $q^* \cong \rho_m^{0.45}$  gefolgt von einem Bereich in dem  $q^*$  nahezu unabhängig von der Dichte ist und nur schwach ansteigt. Diese Ergebnisse sind bisher nicht verstanden[89]. Weitere Streuexperiment an Polyelektrolyten im schlechten Lösungsmittel finden sich z.B. bei Heitz et al.[40] sowie Heinrich und Rawiso[39]. Hier werden allerdings Polyelektrolytsterne untersucht, was die Vergleichbarkeit mit den durchgeführten Simulationen stark einschränkt.

### 5.3 Simulationen

Zur Untersuchung von Polyelektrolytlösungen im schlechten Lösungsmittel wurden Systeme mit  $N_p = 32$  Ketten bei unterschiedlicher Monomerkonzentration  $\rho_m$  betrachtet. Insgesamt wurden drei Sets simuliert, die sich in der Kettenlänge unterscheiden. Die Kettenlängen betragen  $N_m = 100$ ,  $N_m = 200$  und  $N_m = 300$ . Die übrigen Parameter wurden aus Zeitgründen nicht variiert. Die Bjerrumlänge ist in allen Systemen  $\ell_B = 1.5$ , die Ladungsfraktion ist  $f = 0.5$ , die Gegenionenvalenz ist  $\nu_g = 1$  und der Lennard-Jones Parameter für die Lösungsmittelqualität beträgt  $\epsilon_{LJ} = 1.75$ . Damit ergibt sich der Ladungsparameter zu  $\xi = 0.75$ , und das Produkt  $\ell_B f^2 b^{-1}$  zu 0.375. In Tabelle 5.1 sind einige Observablen der Systeme angegeben.

$\rho_m$	Set 1: $N_m = 100$				Set 2: $N_m = 200$				Set 3: $N_m = 300$			
	$R_E$	$R_G$	$r$	$\langle n_P \rangle$	$R_E$	$R_G$	$r$	$\langle n_P \rangle$	$R_E$	$R_G$	$r$	$\langle n_P \rangle$
$2.10 \times 10^{-1}$	9.73	4.33	5.05	A	18.5	7.71	5.76	A	-	-	-	-
$6.67 \times 10^{-2}$	7.41	3.84	3.72	1.3	17.7	7.67	5.33	2.7	20.7	8.88	5.43	A
$2.10 \times 10^{-2}$	9.88	4.54	4.74	1.8	21.2	8.49	6.24	3.5	30.2	11.9	6.44	5.4
$6.67 \times 10^{-3}$	12.0	5.24	5.24	2.2	28.9	10.8	7.16	4.6	38.9	14.5	7.20	6.8
$2.10 \times 10^{-3}$	-	-	-	-	35.1	12.8	7.52	5.2	-	-	-	-
$6.67 \times 10^{-4}$	18.5	7.31	6.40	2.8	44.6	15.8	7.97	5.6	67.8	23.4	8.40	7.6
$2.10 \times 10^{-4}$	-	-	-	-	54.9	19.1	8.26	5.8	-	-	-	-
$6.67 \times 10^{-5}$	26.5	9.97	7.06	S	68.1	23.8	8.19	S	103	34.6	8.86	S
$6.67 \times 10^{-6}$	-	-	-	-	79.7	26.8	8.84	S	126	41.4	9.26	S
$6.67 \times 10^{-7}$	-	-	-	-	95.4	31.7	9.06	S	150	48.5	9.57	S
$0^{(*)}$	42.3	14.9	8.05	S	105	34.4	9.38	S	167	53.8	9.66	S

Tabelle 5.1: Basisobservablen für die Ketten der Polyelektrolytlösungen. In der Spalte für die mittlere Perlenanzahl  $\langle n_P \rangle$  steht A für Kettenaggregation und S für gestreckte Ketten.  $(*)$  bedeutet Einzelkettensimulation.

Die Dichte wurde zwischen  $\rho_m = 2.10 \times 10^{-1}$  und  $\rho_m = 6.67 \times 10^{-7}$  variiert<sup>5</sup>. Um zu sehen, in wie weit die Verdünnung auf  $\rho_m = 6.67 \times 10^{-7}$  schon dem wirklichen Einzelkettenverhalten entspricht, wurde für jede Kettenlänge eine Einzelkettensimulation bei unendlicher Verdünnung durchgeführt. Die Einzelkettensimulationen wurde ohne Gegenionen aber mit ansonsten gleichen Parametern gerechnet. Am End-zu-End Abstand kann man erkennen, daß sich die Ketten bei weiterer Verdünnung noch um ca. 10% ausdehnen. Auch an der Kettenkonformation kann nach weiterer Verdünnung über  $\rho_m = 6.67 \times 10^{-7}$  hinaus keine wesentlichen Änderungen mehr festgestellt werden. Die Systeme wurden zuerst äquilibriert. Dazu wurden sie solange simuliert, bis die Kettenausdehnung, gemessen an  $R_E$ ,  $R_G$  und  $R_H$ , und die von den verschiedenen

<sup>5</sup>An dieser Stelle sei nochmals an die, in Tabelle 2.1 eingeführte Einheitenkonvention erinnert. Insbesondere sind alle Längen in  $\sigma$ , Dichten in  $\sigma^{-3}$  und reziproke Längen, wie z.B.  $q$ -Werte, in  $\sigma^{-1}$  angegeben.

Potentialen stammenden Energien unverändert blieben. Insbesondere der Energiebeitrag der langreichweitigen Coulombwechselwirkung ist ein gutes Maß abzuschätzen, ob auch großräumige Teilchenabstände, wie die Gegenionenverteilung und Ketten-Ketten Abstände äquilibriert sind. Bei Systemen oberhalb der Überlappkonzentration  $\rho_m^*$  wurde zusätzlich solange simuliert, bis sich die Größenverteilung der sich ausbildenden Kettenaggregate nicht mehr veränderte. Dies wird bei der Besprechung der Aggregate in Abschnitt 5.4.3 noch weiter erläutert. Dazu waren für die dichteren Systeme je nach Kettenlänge zwischen 500.000 und  $1 \times 10^6$  MD-Schritte nötig. Für die verdünnten Systeme bei  $\rho_m = 6.67 \times 10^{-7}$  waren bis zu  $5 \times 10^6$  Schritte nötig. Der osmotische Druck  $\Pi$  ist für alle Systeme positiv. Für Set 2 wird in Abschnitt 5.4.2 im Zusammenhang mit der Gegenionenverteilung näher auf den osmotische Druck, sowie den osmotische Koeffizienten  $\Pi/p_{ig}$  eingegangen. Nach der Äquilibrierung wurden die Systeme so lange simuliert bis eine ausreichende Anzahl statistisch unabhängiger Konfigurationen zur Verfügung stand.

Die hier präsentierten Simulationen erweitern vorangegangene Studien sowohl quantitativ als auch qualitativ. So ist es erstmals gelungen, das Maximum des Strukturfaktors bei kleinen  $q$ -Werten zu bestimmen. Dies erforderte größere Systeme, wie auch längere Simulationszeiten, als es in bisherigen Simulationen möglich war. Zudem konnte erstmals die Existenz von Kettenaggregation im halbverdünnten Bereich zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die bisher einzigen Simulationen zu Polyelektrolytlösungen im schlechten Lösungsmittel mit expliziter Berücksichtigung der Gegenionen stammen von U. Micka et al. [56, 57, 59]. Allerdings waren die simulierten Systeme zu klein, um die Eigenschaften von Polyelektrolytlösungen zu analysieren. Andere Simulationen zu Polyelektrolyten im schlechten Lösungsmittel beschränken sich auf Einzelketteneigenschaften und wurden in Debye-Hückel Näherung durchgeführt [54, 13]. In einigen Punkten werden die Ergebnisse auch mit Simulationen von Polyelektrolytlösungen im guten Lösungsmittel verglichen [80, 81].

## 5.4 Strukturfaktoren

Entsprechend der Komplexität von Polyelektrolytlösungen und den in solchen Systemen auftretenden Strukturfaktoren, ist dieser Abschnitt in drei Teile eingeteilt. Der erste beschäftigt sich mit der Streuintensität und den partiellen Strukturfaktoren der Monomere und Gegenionen. Der zweite Teil befaßt sich mit der Dichteabhängigkeit des Formfaktors. Dabei wird auch auf die Polyelektrolytkonformation, sowie auf die Gegenionenverteilung und den osmotischen Druck näher eingegangen. Der letzte Teil beschäftigt sich mit den Ketten-Ketten Wechselwirkungen und behandelt den Inter-Ketten Strukturfaktor. Damit verbunden werden Veränderungen in der Struktur der Polyelektrolytlösung bei steigender Dichte besprochen.

### 5.4.1 Streuintensität $I(q)$ und partielle Strukturformfaktoren $S_{ii}(q)$

Am Beispiel von Set 2, also Ketten mit Länge  $N_m = 200$ , werden die Eigenschaften der Streuintensität  $I(q)$ , sowie der partiellen Strukturformfaktoren  $S_{mm}(q)$  und  $S_{gg}(q)$  der Lösung in Abhängigkeit der Monomerdichte vorgestellt. Hier wird sich die Wichtigkeit, beim Vergleich mit experimentellen Daten genau zu wissen, was gemessen wurde, zeigen. Zur Berechnung der sphärisch gemittelten partiellen Strukturformfaktoren wurde Gleichung 2.19 verwendet.

Nach der Definition von  $I(q)$  in Gleichung 5.3 hängt die Streuintensität von den Kontrastfaktoren der verschiedenen Teilchen ab. Hier ist der Fall  $K_m = K_g = 1$  gewählt. In Abbildung 5.2 ist  $I(q)$  für verschiedene Dichten dargestellt<sup>6</sup>. Dabei ist in (a) der gesamte  $q$ -Bereich dargestellt und in (b) der  $q$ -Bereich, in dem sich das erste Maximum von  $I(q)$  befindet. Qualitativ stimmt die Form der Streuintensität mit experimentellen Daten überein. Ausgehend von einer sehr kleinen Streuintensität für  $q \rightarrow 0$ , folgt ein Maximum  $I(q^*)$  bei kleinen  $q$ -Werten. Die Abhängigkeit der Position des Maximums  $q^*$  wird hier noch nicht behandelt, da sich die theoretischen Vorhersagen auf das Maximum im Inter-Ketten-Strukturformfaktor beziehen (Siehe Abschnitt 5.4.3).

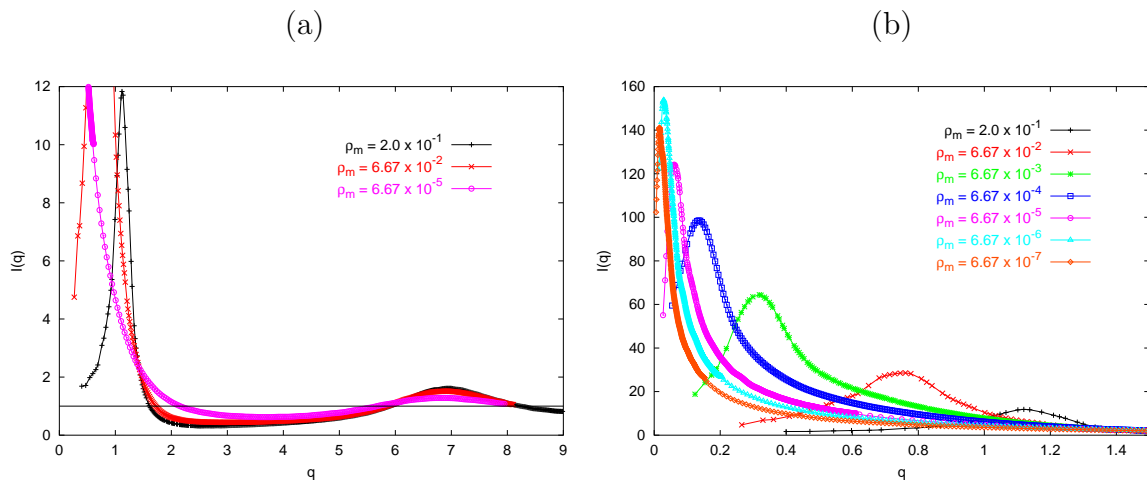


Abbildung 5.2: Dichteabhängigkeit der Streuintensität  $I(q)$ : In (a) ist der gesamte zugängliche  $q$  Bereich zu sehen. (b) zeigt den Ausschnitt  $q \in [0, 1.5]$ , in dem sich das Maximum der Streuintensität befindet.

Neben dem Maximum bei kleinen  $q$ -Werten befindet sich noch ein breites Maximum bei  $q \approx 7$ , daß der Bindungslänge bzw. der Teilchengröße zugeordnet werden kann. Das zweite Maximum nimmt mit zunehmender Dichte ab. Dies liegt daran, daß sich alle Teilchen bei abnehmender Dichte voneinander entfernen. Die verschiedenen Beiträge der Interkettenstreuung, der Intrakettenstreuung und der Gegenionen werden später

<sup>6</sup>Zur besseren Vergleichbarkeit der Abbildungen in diesem Kapitel ist den einzelnen Dichten jeweils eine Farbe zugeordnet. Siehe z.B. Legende in Abbildung 5.2 (b).

besprochen. Da die zur Verfügung stehenden Streuvektoren durch die Größe der Simulationsbox beschränkt sind, kann der Bereich  $q \rightarrow 0$  nicht weit genug untersucht werden, um den Grenzwert  $I(q \rightarrow 0)$  zu untersuchen.

Nach Gleichung 5.3 setzt sich die Streuintensität aus den partiellen Struktur Faktoren  $S_{mm}$ ,  $S_{mg}$  und  $S_{gg}$  zusammen. Die Monomer-Strukturfunktion  $S_{mm}$  ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Abbildung ist wieder geteilt, wobei in (a) der gesamte  $q$ -Bereich für ausgewählte Dichten dargestellt ist und in (b) der  $q$ -Bereich des ersten Maximums zu sehen ist. Für den untersuchten Dichtebereich nimmt die Intensität des ersten Maximums von  $S_{mm}$  mit abnehmender Monomerdichte zu. Dies ist in Übereinstimmung mit experimentellen Studien[61, 27, 46]. Der extrem verdünnte Bereich, in dem die langreichweitige Ordnung der Kettenschwerpunkte verloren gehen müßte, wurde in den Simulationen nicht erreicht. Simulation bei größerer Verdünnung als  $\rho_m = 1.0 \times 10^{-7}$  lassen sich wegen der langen dort auftretenden Relaxationszeiten zur Zeit nicht sinnvoll durchführen. Dieser Bereich ist aber auch experimentell nicht relevant, da er auch dort nicht erreichbar ist.

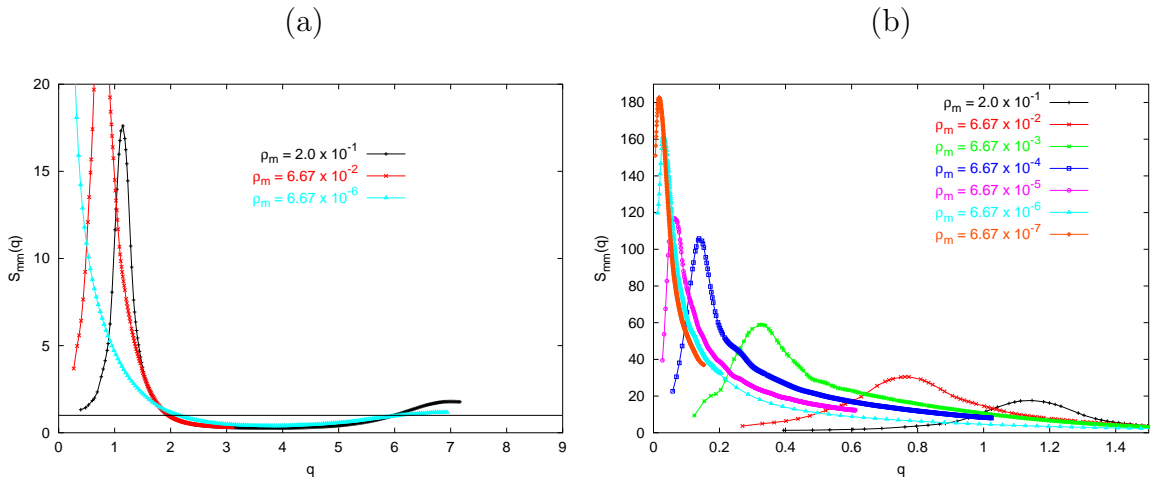


Abbildung 5.3: Dichteabhängigkeit der Monomer-Strukturfunktion  $S_{mm}(q)$ : In (a) ist der gesamte zugängliche  $q$  Bereich zu sehen. (b) zeigt den Ausschnitt  $q \in [0, 1.5]$  in dem sich das Maximum von  $S_{mm}(q)$  befindet.

Dagegen weißt der Verlauf des Gegenionen-Strukturfaktors  $S_{gg}$  andere Merkmale auf. Der Gegenionen-Strukturfaktors  $S_{gg}$  ist in Abbildung 5.4 dargestellt. In Abbildung 5.4 (a) ist der Bereich  $q > 0.5$  dargestellt. Das markanteste Merkmal von  $S_{gg}(q)$  in diesem Bereich ist das Minimum bei  $q = 1$ . Dies entspricht einer Länge von  $6.3\sigma$ . Die Herkunft ist noch nicht genau geklärt. Die Position des Minimums ist im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der Dichte. Das darauffolgende zweite Maximum bei  $q \simeq 1.7$  kann der Kettenausdehnung transversal zur Streckungsrichtung zugeordnet werden.

Diese Ausdehnung kann durch den zweiten Eigenwert des Gyrationstensors  $R_G^{(2)}$  charakterisiert werden. Er liegt für alle Systeme zwischen  $2.6\sigma$  und  $4\sigma$ . Diese Längenskala

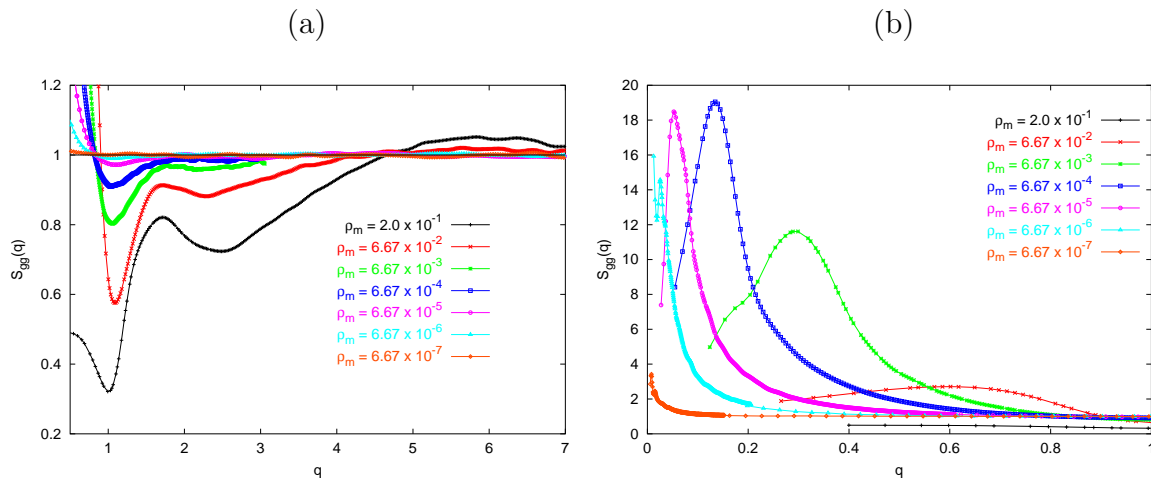


Abbildung 5.4: Dichteabhängigkeit der Gegenionen-Strukturfunktion  $S_{gg}(q)$ : In (a) ist der Bereich  $q > 0.5$ , nach dem ersten Maximum zu sehen. (b) zeigt den Ausschnitt  $q[0, 1]$ , in dem sich das erste Maximum von  $S_{gg}(q)$  befindet.

ist damit kaum abhängig von der Dichte. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der zu  $q = 1.7$  korrespondierenden Länge von  $3.6\sigma$ . Da sowohl die Position des ersten Minimums, wie auch die Position des darauf folgenden Maximums dichteunabhängig sind, liegt es nahe, daß sie eine gemeinsame Ursache besitzen. Bei großen Dichten folgt ein weiteres Minimum. Bei den sehr dichten Systemen wird zudem die Teilchengröße sichtbar. Dies zeigt sich in einem Maximum bei  $q \simeq 6$ . Der etwas größere Teilchenradius der Gegenionen im Vergleich zu den Monomeren ist auf das rein repulsive Lennard-Jones Potential der Gegenionen zurückzuführen.

Auch die Gegenionen-Strukturfunktion besitzt für kleine  $q$ -Werte ein Maximum  $q^*$ . Die Dichteabhängigkeit dieses Maximums ist in Abbildung 5.4 (b) zu sehen. Allerdings ergeben sich hier weitere Unterschiede im Vergleich mit der Monomer-Strukturfunktion. Bei sehr großen Dichten ist dieses Maximum nicht zu sehen. Im Gegensatz zur Monomer-Strukturfunktion hat die Intensität  $S_{gg}(q^*)$  ein Maximum bei mittleren Dichten. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß sich die Gegenionen mit zunehmender Verdünnung von den Polyelektrolytketten entfernen und nahezu homogen verteilen. Auf der anderen Seite wird die elektrostatische Wechselwirkung bei großen Dichten mehr und mehr abgeschirmt, so daß sich die Gegenionen hier ebenfalls homogener verteilen.

In dem hier gewählten Fall gleicher Kontrastfaktoren für Monomere und Gegenionen wird die Streuintensität von der Monomer-Strukturfunktion dominiert. Dies kann aber z.B. bei SAXS-Experimenten anders sein, da hier die Elektronendichte den Kontrastfaktor bestimmt. Die Elektronendichte der Gegenionen kann hier deutlich größer sein als die der Monomere. Die Streuintensität kann dann vom Gegenionen-Strukturfaktor dominiert sein.

### 5.4.2 Kettenkonformation - Formfaktor $S_1(q)$

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der Teilchendichte auf die Konformation der Polyelektrolytketten untersucht. Dies geschieht in erster Linie mit Hilfe des Formfaktors  $S_1(q)$ . Es werden aber auch andere, in den Simulationsdaten direkt zugängliche, Größen in die Diskussion mit einbezogen. Dazu gehören die Kettenausdehnung, die Gegenionenverteilung und der osmotische Druck. Es wird gezeigt werden, das insbesondere die Gegenionenverteilung eine entscheidende Rolle spielt, die bisher in theoretischen Ansätzen nicht ausreichend berücksichtigt wurde.

Für einzelne Perlenketten wurde der Formfaktor schon in Abschnitt 4.4.5 behandelt. Abbildung 5.5 zeigt die Formfaktoren für die Systeme aus Set 2, also  $N_m = 200$ , für verschiedene Monomerdichten  $\rho_m$  zusammen mit typischen Kettenkonformationen in den verschiedenen Dichtebereichen.

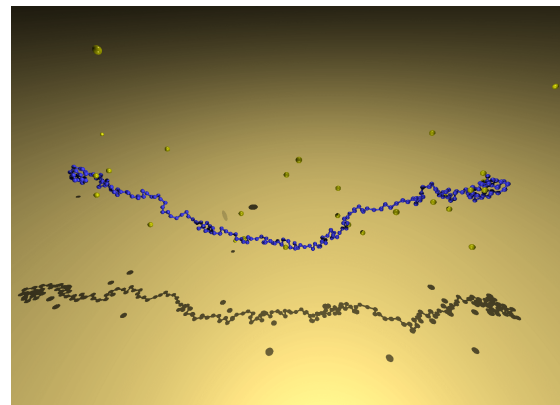
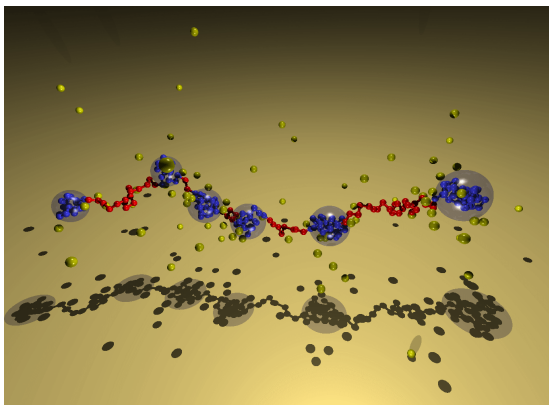
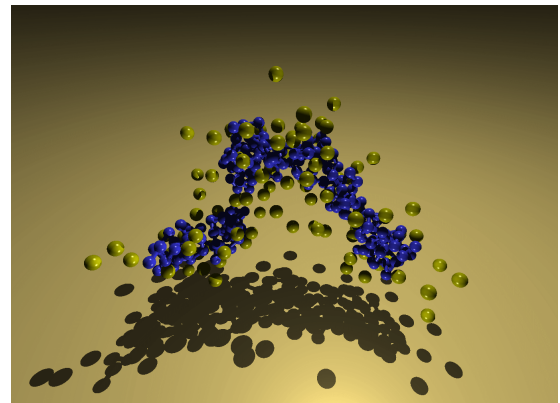
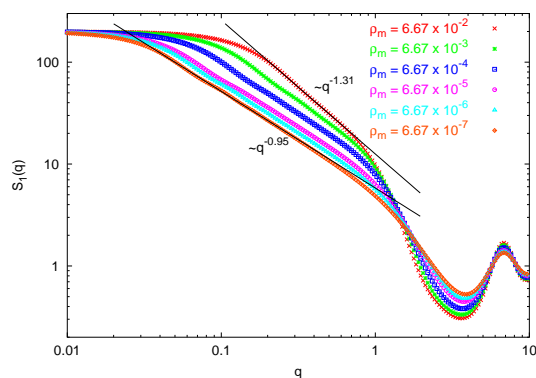


Abbildung 5.5: Dichteabhängigkeit des Formfaktors für die Systeme aus Set 2. Links oben: Formfaktor für verschiedene Dichten. Rechts oben und unten: Typische Kettenkonformation bei drei verschiedenen Dichten.

Dabei wird deutlich, daß die Ketten bei Dichteänderungen drastische Konformationsänderungen durchlaufen. Im stark verdünnten Bereich,  $\rho_m < 10^{-5}$ , sind die Ketten stark gestreckt und nur an den Enden ist die attraktive Wechselwirkung stark ge-

nug, um kleine Perlen zu bilden (Abbildung 5.5 unten rechts). Im verdünnten Bereich  $10^{-4} < \rho_m < \rho_m^* \simeq 10^{-2}$  liegen die Polyelektrolyte als Perlenketten vor (Abbildung 5.5 unten links). Im halbverdünnten Bereich  $\rho_m > \rho_m^*$  beginnen die Ketten räumlich zu überlappen. Es sind zwar noch deutliche Schwankungen in der Monomerdichte entlang der Kontur zu erkennen, aber die Konformationen sind nicht mehr eindeutig als Perlenketten zu erkennen. Die elektrostatische Wechselwirkung ist in diesem Bereich wegen der ebenfalls hohen Gegenionendichte stark abgeschirmt. Da die Perlenkettenstruktur im Vergleich zum Khoklovschen Zylinder im Wesentlichen durch die Perlen-Perlen Wechselwirkung stabilisiert wurde, verschwindet sie in diesem Dichtebereich. Die Folge der abnehmenden Perlen-Perlen Wechselwirkung ist, daß der Abstand zwischen den Perlen immer kleiner wird und die Perlen zu einer wurstförmigen Struktur verschmelzen (Abbildung 5.5 oben rechts). Dies kann als Random-Walk von aneinandergereihten Perlen angesehen werden.

Der Formfaktor  $S_1(q)$  selber weist verschiedene Bereiche auf. Ausgehend vom Guinier-Bereich bei kleinen  $q$ -Werten knickt  $S_1(q)$  im Bereich der Kettenausdehnung ab. Es folgt ein Bereich in dem  $S_1(q)$  mit  $q^{-\alpha}$  skaliert. Der Exponent  $\alpha$  ist dabei dichteabhängig und geht für starke Verdünnung gegen 1. Bei  $q \simeq 1$  besitzt  $S_1(q)$  einen weiteren Knick. Dieser liegt im Bereich des Perlen-Perlen Abstandes. Der starke Abfall von  $S_1(q)$  in diesem Bereich kann mit der Porrod-Streuung an den kompakten Perlen erklärt werden. Die Stärke des zweiten Knicks nimmt mit abnehmender Dichte ab. Dies stimmt mit der Abnahme der Perlengröße mit zunehmender Verdünnung überein. Bei großen  $q$ -Werten ist der Vollständigkeit halber das Maximum welches von der Bindungslänge bzw. dem Teilchendurchmesser herrührt gezeigt.

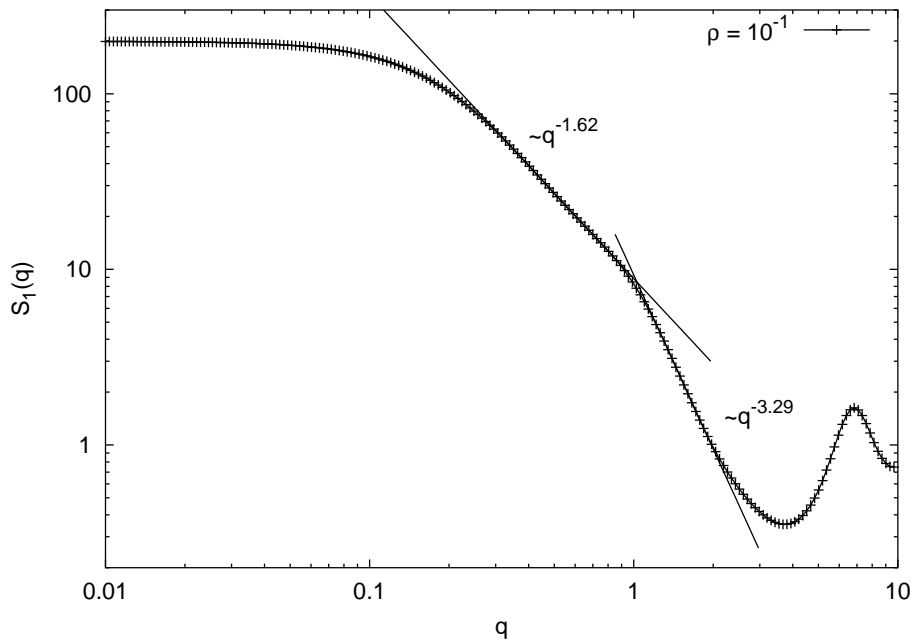


Abbildung 5.6: Formfaktor für  $\rho_m = 0.2$  und  $N_m = 200$  aus Set 2.



Für die größte simulierte Dichte  $\rho_m = 0.2$ , ist der Formfaktor separat in Abbildung 5.6 gezeigt. Der Exponent  $\alpha$  im Bereich  $0.2 < q < 0.8$  beträgt  $\alpha = 1.62$  und liegt damit schon nahe an  $\alpha = 1.67$ , dem Wert für eine neutrale Kette mit Volumenausschlußwechselwirkung. Die Konformationen sind ähnlich, wie die in Abbildung 5.5 (rechts oben) gezeigte. Dies bestätigt die oben gemachte Ansicht, daß die Konformation bei dieser Dichte als selbstvermeidender Random-Walk von Perlen aufgefaßt werden kann.

Wie schon am Formfaktor zu erkennen war, ändert sich die Kettenausdehnung mit der Dichte des Systems. Wenn man den End-zu-End Abstand betrachtet, fällt zuerst auf, daß es sich um eine sehr starke Änderung handelt (siehe Tabelle 4.1). Vom Extremfall unendlicher Verdünnung schrumpfen die Ketten dabei ungefähr um einen Faktor 6 im Fall von  $N_m = 100$  und  $N_m = 200$  und um einen Faktor 8 bei einer Kettenlänge von  $N_m = 300$ . Im Vergleich dazu schrumpfen Polyelektrolyte im guten Lösungsmittel im selben Dichtebereich nur um ungefähr einen Faktor 2.5[80]. Die Konformationsänderung kann auch am charakteristischen Verhältnis  $r = (R_E/R_G)^2$  gesehen werden, welches in Abbildung 5.7 (b) dargestellt ist. Im Fall  $N_m = 100$  kann dabei der Kollaps in eine einzelne Globule gesehen werden. Der Wert von  $r = 3.74$  bei  $\rho_m = 6.67 \times 10^{-2}$  ist nahe am theoretischen Wert  $r = 10/3$  für eine sphärische Kugel, bei der die Enden auf der Oberfläche liegen.

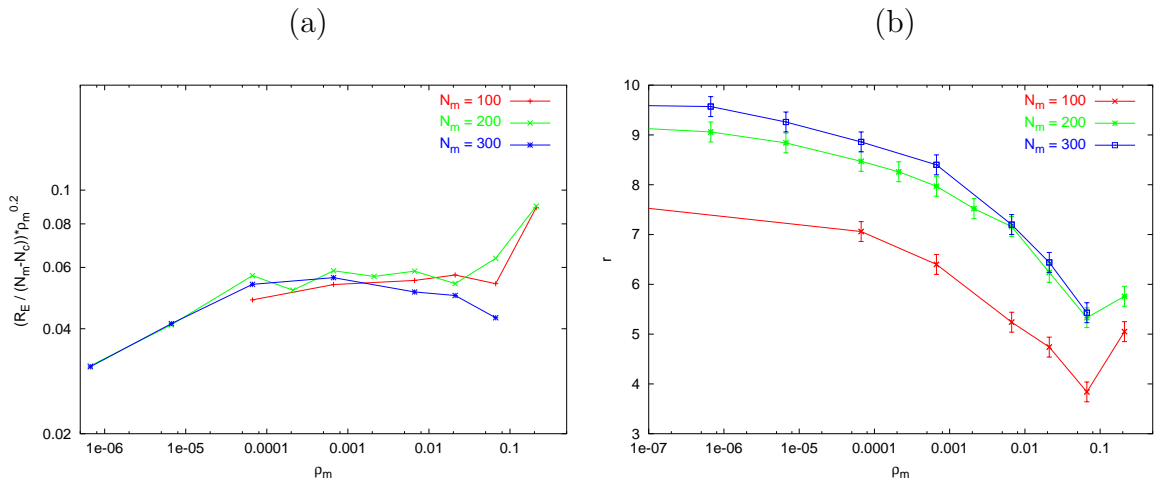


Abbildung 5.7: (a) Dichteabhängigkeit des reduzierten End-zu-End Abstandes  $R_E / (N_m - N_c)$ . Dabei ist die  $y$ -Achse mit  $\rho_m^{0.2}$  skaliert, um die verschiedenen Dichtebereiche besser zu erkennen. (b) Dichteabhängigkeit des charakteristischen Verhältnisses  $r$

Bei genauerer Betrachtung der Dichteabhängigkeit des End-zu-End Abstandes können drei Bereiche identifiziert werden. Diese sind in der Darstellung des reduzierten End-zu-End Abstandes  $R_E / (N_m - N_c)$  als Funktion der Monomerdichte in Abbildung 5.7 (a) besonders gut zu erkennen. Bei starker Verdünnung ist  $R_E$  nur schwach von der Monomerdichte abhängig. Im Bereich  $0.0001 < \rho_m < 0.05$  skaliert der End-zu-End Abstand ungefähr mit  $R_E \cong \rho_m^{-0.2}$ . Diese Skalierung ist in der Abbildung nur als Hilfe zur besseren Darstellung der Bereiche gewählt. Schon bei den längsten Ketten mit

$N_m = 300$  sind Abweichungen zu sehen, die auf einen größeren Exponenten als  $-0.2$  hindeuten. Für Dichten oberhalb der Überlappkonzentration  $\rho_m^*$  dehnen sich die Ketten wieder aus. Dies liegt an der starken Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkungen und der beginnenden Abschirmung der Intrakettenwechselwirkungen durch die Interkettenwechselwirkungen.

Die ausgeprägten Konformationsänderungen der Ketten von nahezu gestreckten Strukturen zu kompakten Perlenketten können durch die Veränderung der Gegenionenverteilung in Abhängigkeit der Dichte erklärt werden. Die Gegenionenverteilungen sind für verschiedene Dichten in Abbildung 5.8 zu sehen. Sie weisen für  $\rho_m < 1.0 \times 10^{-2}$  den aus Abschnitt 3.4.1 bekannten Verlauf für stark geladene Polyelektrolyte auf.

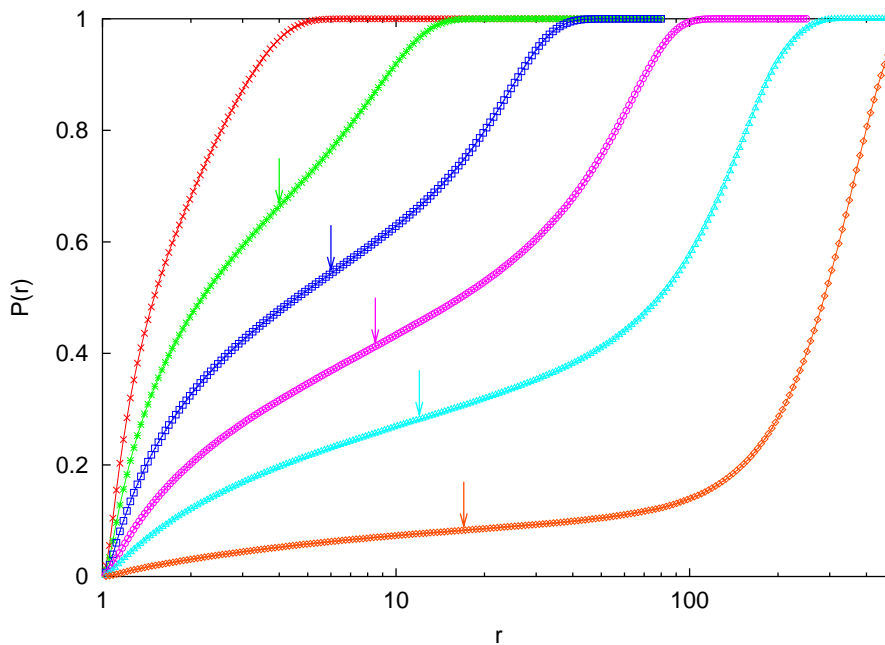


Abbildung 5.8: Dichteabhängigkeit der integrierten Gegenionenverteilung  $P(r)$ . Für die Farbcodierung der verschiedenen Dichten siehe z.B. die Legende in Abbildung 5.2 (b).

In Abbildung 5.8 ist zudem der Anteil kondensierter Gegenionen markiert, der sich unter Verwendung des Wendepunktkriteriums ergibt. Die mit steigender Dichte näher an die Ketten heranrückenden Gegenionen schirmen die Kettenladungen stärker ab. Dies bewirkt das beobachtete Schrumpfen der Kettenkonformationen. Dies zeigt auch, daß es keinen ausgezeichneten Wert für die Gegenionenkondensation gibt, der nur vom chemischen Ladungsparameter  $\xi$  abhängt. Bei der Behandlung von Gegenionen im Rahmen der Skalentheorie für stark geladene Polyelektrolyte, wird aber genau diese Annahme gemacht [23, 72]. In einer erst kürzlich erschienenen Arbeit von Dobrynin und Rubinstein[25] findet sich ein erster Ansatz zur Berücksichtigung einer dichteabhängigen Gegenionenkondensation. Diese ist allerdings nicht abhängig von der Kettenausdehnung und die Autoren kommen zudem zu dem Schluß einer Makrophasenseparation,

die mit den hier gemachten Simulationen wiederlegt werden konnte (siehe nachfolgende Betrachtung des osmotischen Drucks).

Da es experimentell bisher nicht möglich ist, die Gegenionenverteilung direkt zu messen, ist es sinnvoll die Simulationsdaten anhand des osmotischen Drucks  $\Pi$  bzw. besser noch anhand des osmotischen Koeffizienten  $\Pi/p_{ig}$  zu betrachten. Diese Größen wurden in Abschnitt 2.1.4 in den Gleichungen 2.22 und 2.23 definiert. Die Dichteabhängigkeiten von  $\Pi$  und  $\Pi/p_{ig}$  sind in Abbildung 5.9 gezeigt.

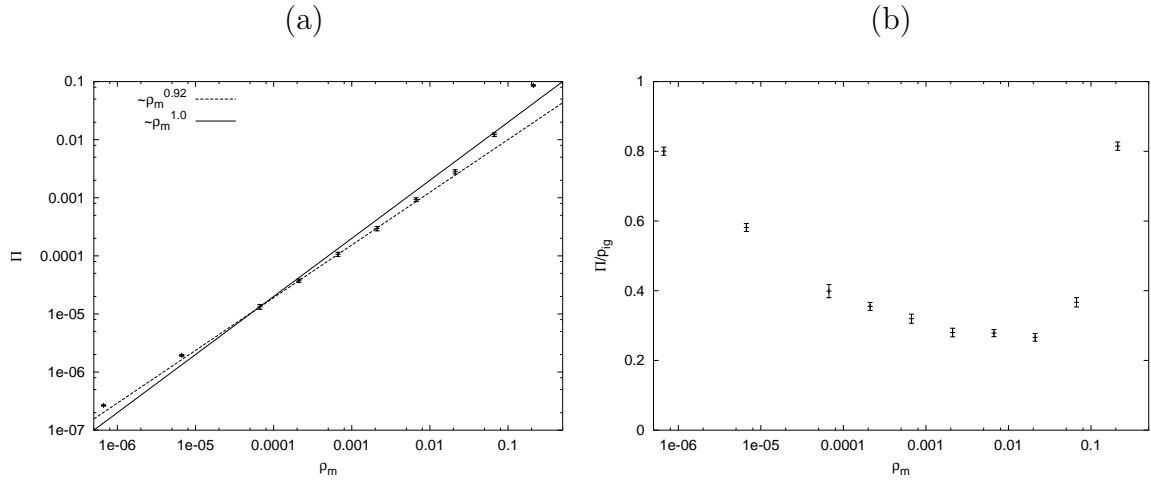


Abbildung 5.9: (a) Dichteabhängigkeit des osmotischen Drucks  $\Pi$  und (b) des osmotischen Koeffizienten  $\Pi/p_{ig}$

Die Ergebnisse für den osmotischen Druck stimmen im wesentlichen mit Simulationsdaten von Polyelektrolyten im guten Lösungsmittel überein[80]. Für den verdünnten Bereich  $\rho_m < 0.01$  ergibt sich eine Abhängigkeit  $\Pi \cong \rho_m^\alpha$ , mit  $\alpha \simeq 0.92$ , falls man ein Potenzgesetz annimmt. Der Verdünnungslimes  $\rho_m \rightarrow 0$ , in dem die Teilchen wechselwirkungsfrei sind und in dem demnach  $\Pi \cong \rho_m^{1.0}$  gilt, wird in den Simulationen nicht erreicht. Für größere Dichten steigt  $\Pi$  stark an, da hier Volumenausschlußwechselwirkungen eine Rolle spielen. Der theoretische Wert  $\alpha = 9/4$ , der für halbverdünnte neutrale Polymere gilt[16], wird ebenfalls nicht erreicht. Er müßte für Dichten oberhalb des Abschirmlimes  $\rho_{al}$ , mit  $\lambda_D \leq b$ , gelten. Der Abschirmlimes ist hier bei einer Monomerkonzentration  $\rho_m = 0.1$  erreicht. Eine eindeutige Aussage ist hier allerdings wegen der geringen Anzahl Datenpunkte in diesem Bereich nicht möglich. Dies zeigt erneut, daß in Polyelektrolytlösungen das Konzept der Debye-Hückel Näherung für die elektrostatische Wechselwirkung nur eingeschränkt anwendbar ist. Die gemessene Dichteabhängigkeit des osmotischen Drucks ist streng monoton und weist keinerlei Struktur auf, die auf ein Koexistenzgebiet zwischen einer dichten Phase mit kollabierten Polyelektrolytketten und einer verdünnten Phase mit gestreckten Polyelektrolytketten schließen läßt. Eine solche Phasentrennung wurde im Rahmen der Skalentheorie von Rubinstein et al. vorhergesagt[25].

Eine bessere Aussage über die Kettenstruktur und die Gegenionenverteilung liefert der osmotische Koeffizient in Abbildung 5.9 (b). Im Zellmodell (siehe Abschnitt 3.2.2) ist

der osmotische Koeffizient proportional zur Gegenionendichte am Zellrand. Er hängt damit mit dem Bruchteil kondensierter Gegenionen zusammen. In einem einfachen Bild argumentiert man, daß die kondensierten Gegenionen nicht zum osmotischen Druck beitragen. In Wirklichkeit bestimmt allerdings die gesamte Gegenionenverteilung den osmotischen Druck und damit auch den osmotischen Koeffizienten. Für endliche Kettenlängen sind bei unendlicher Verdünnung keine Gegenionen kondensiert. Die Gegenionen liegen dann als Gas wechselwirkungsfreier Teilchen vor. Der Grenzwert des osmotischen Koeffizienten für  $\rho_m \rightarrow 0$  ist deshalb 1. Dies wird in den Daten im Anstieg von  $\Pi/p_{ig}$  deutlich. Mit steigender Dichte nimmt der Bruchteil der Gegenionen, die sich in der Nähe der Ketten befinden, zu und der osmotische Koeffizient fällt. Nach dem Durchlaufen eines Minimums steigt der osmotische Koeffizient aufgrund der Volumenausschlußwechselwirkung wieder an. Beim Vergleich mit Daten von Polyelektrolyten im guten Lösungsmittel zeigt sich, daß der osmotische Koeffizient für die Simulationen im schlechten Lösungsmittel stärker fällt[43]. Dies spiegelt den stärker ausgeprägten Kettenkollaps wieder, welcher mit einer stärkeren Gegenionen Kondensation korrespondiert.

### 5.4.3 Inter-Ketten Strukturfaktor $S(q)/S_1(q)$

Um die Wechselwirkung der Ketten untereinander zu untersuchen wird bei Streuexperimenten der Inter-Ketten Strukturfaktor betrachtet. Der Inter-Ketten Strukturfaktor läßt sich nach Gleichung 5.5 als Quotient  $S(q)/S_1(q)$  aus dem Monomer-Monomer Strukturfaktor  $S(q)$  und dem Formfaktor  $S_1(q)$  schreiben. In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit des Inter-Ketten Strukturfaktors von der Monomerdichte untersucht. Dabei ist man vor allem an der Dichteabhängigkeit des ersten Maximums des Inter-Ketten Strukturfaktors, bei  $q^*(\rho_m)$ , interessiert. Zudem ist der Inter-Ketten Strukturfaktor direkt mit der Struktur der Polyelektrolytlösung verknüpft.

In Abbildung 5.10 ist der Inter-Ketten Strukturfaktor für die Systeme aus Set 2 (Vergleiche dazu die Daten in Tabelle 5.1) dargestellt. Abbildung 5.10 (a) zeigt  $S(q)/S_1(q)$  im Bereich des ersten Maximums für die verschiedenen Monomerdichten. Der gesamte  $q$ -Bereich ist in Abbildung 5.10 (b) gezeigt.

Die Intensität des ersten Maximums  $S(q^*(\rho_m))$  nimmt mit größer werdender Monomerdichte zu. Die Position des Maximums  $q^*(\rho_m)$  verschiebt sich dabei zu größeren  $q$ -Werten. Dies entspricht kleineren räumlichen Abständen. Das erste Maximum ist typisch für Polyelektrolytlösungen mit langreichweitiger Coulombwechselwirkung. Im stark verdünnten Bereich ist die Ursache für das Maximum die räumliche Ordnung der Ketten untereinander. Die Dichteabhängigkeit von  $q^*$  wird weiter unten ausführlicher behandelt. Bei Betrachtung des gesamten  $q$ -Bereiches in Abbildung 5.10 (b) fällt ein zweites Maximum bei  $q^{**}$  im Bereich zwischen  $q = 1$  und  $q = 2.5$  auf. Dieses Maximum ist nur im Bereich  $5 \times 10^{-3} < \rho_m < 0.1$  vorhanden. Es deutet auf eine räumliche Ordnung der kompakten Perlen hin, die bei dichter werdenden Systemen die räumliche Ordnung der Kettenschwerpunkte ersetzt. Auch die Position  $q^{**}$  des zweiten Maximums verschiebt sich mit steigender Dichte zu größeren  $q$ -Werten. Die Breite des Maximums, sowie der kleine  $\rho_m$ -Bereich lassen eine genauere Analyse der Dichteabhängigkeit dieses Maximums nicht zu.

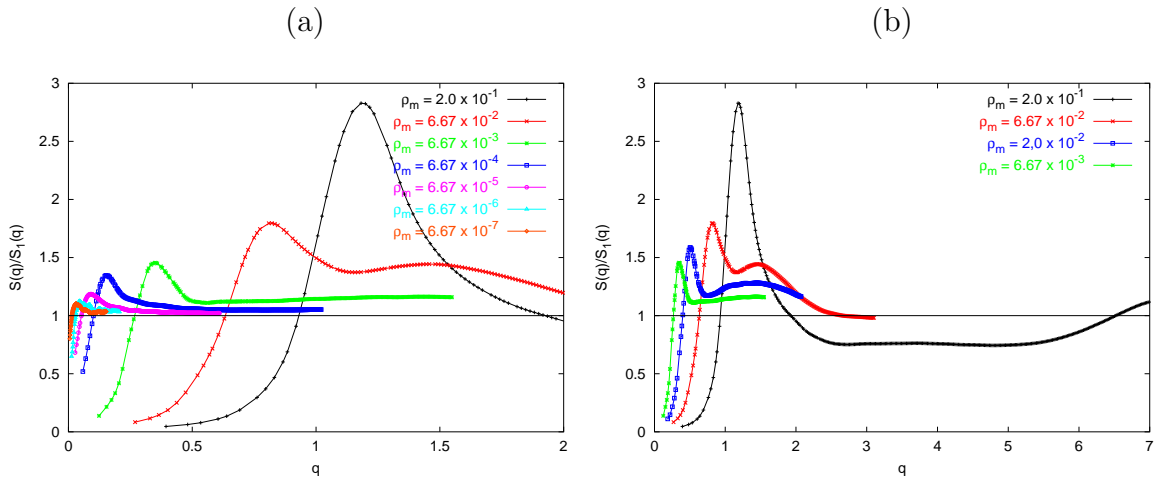


Abbildung 5.10: Dichteabhängigkeit des Inter-Ketten Strukturfaktors  $S(q)/S_1(q)$ . In (a) ist das erste Maximum von  $S(q)/S_1(q)$  über den gesamten Dichtebereich gezeigt. Für hohe Dichten ist in (b) der gesamte  $q$ -Bereich zu sehen. Die Daten stammen von Set 2 mit  $N_m = 200$ .

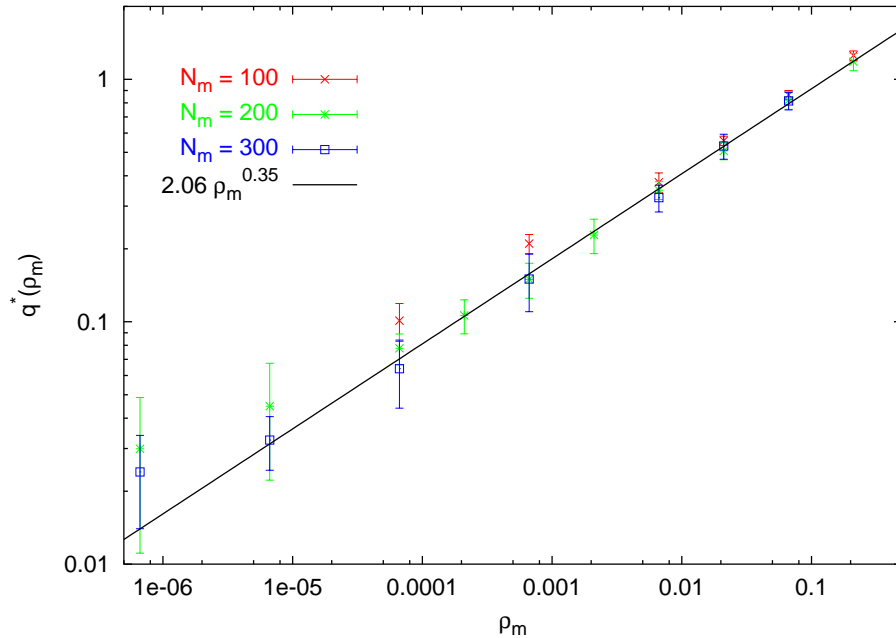


Abbildung 5.11: Dichteabhängigkeit von  $q^*$  für alle Systeme. Die schwarze Linie ist ein Fit an die Daten von Set 2 mit  $\rho_m > 10^{-4}$ .

In Abbildung 5.11 ist die Abhängigkeit der Position des ersten Maximums  $q^*$  als Funktion der Monomerdichte in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen. Für alle

hier untersuchten Systeme läßt sich keine Abweichung von einer Skalierung der Position des ersten Maximums von  $q^* \cong \rho_m^{1/3}$  feststellen. Ein Fit an die Daten von Set 2 für  $\rho_m > 10^{-4}$  ergab einen etwas größeren Exponenten  $\alpha = 0.35 \pm 0.3$ . Mit den Simulationsdaten läßt sich der vorhergesagte stegkontrollierte Bereich, mit einem Exponenten  $\alpha = 0.5$ , nicht nachweisen. Dies kann daran liegen, daß die verwendeten Ketten zu kurz sind. Für den stegkontrollierten Bereich ist eine größere Anzahl Perlen nötig, damit die Bedingung  $r_{PP} < \xi_k < R_E$  über einen größeren Dichtebereich gültig sein kann. Die längsten untersuchten Ketten mit  $N_m = 300$  weisen in diesem Bereich nur 5 – 6 Perlen auf. Im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen, die eine Skalierung von  $q^*$  mit einem Exponenten  $\alpha \simeq 0.4$  ergaben[30, 29, 76] ist der hier ermittelte Exponent kleiner. Die Diskrepanz wird kleiner, wenn man die Skalierung von  $q^*$  beim Gegenionen-Strukturfaktor betrachtet (Siehe Abbildung 5.4 (b)). Hier ergibt ein Fit an die Simulationsdaten einen Exponenten  $\alpha = 0.37$ . Dies ist eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Resultate. Bei starker Verdünnung kann  $q^*$  nicht mehr so genau bestimmt werden, so daß die in Abbildung 5.11 zu sehende Abweichung von der Skalierung mit  $\alpha = 0.35$  im Bereich der Fehlerbalken liegt. Die Ursache für die relativ großen Fehler ist die endliche Systemgröße.

Zur Bestimmung der Überlappkonzentration  $\rho_m^*$  ist in Abbildung 5.12 der End-zu-End Abstand, sowie der mittlere Ketten-Ketten Abstand  $r_{KK}$  in Abhängigkeit der Monomerdichte aufgetragen.

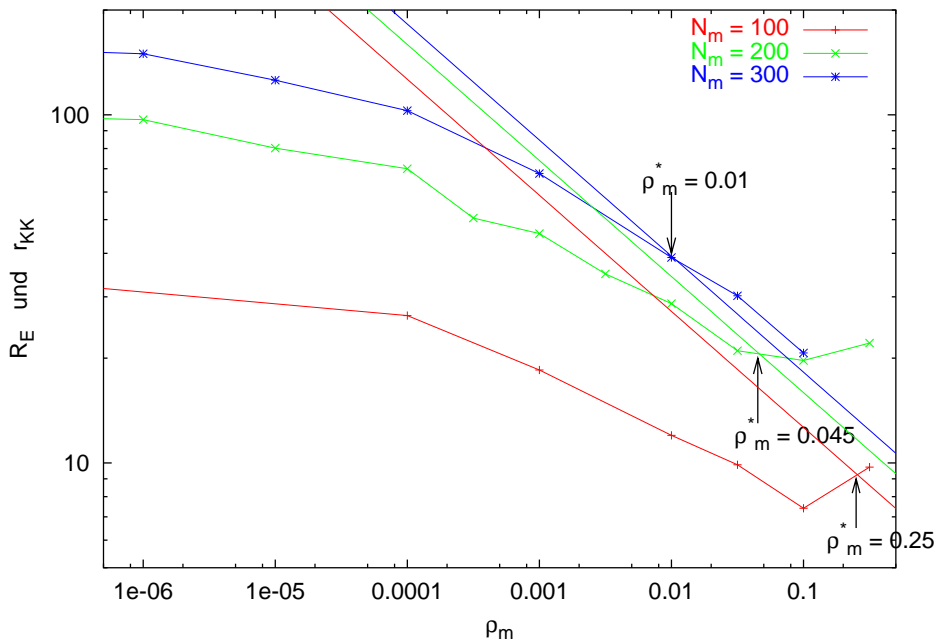


Abbildung 5.12: Dichteabhängigkeit von  $R_E$  (Linien mit Datenpunkten) und dem mittleren Ketten-Ketten Abstand  $r_{KK}$  (Linien mit Steigung  $-1/3$ ). Die Pfeile markieren die Überlappkonzentration  $\rho_m^*$ .

Der mittlere Ketten-Ketten Abstand wurde dabei unter der Annahme eines *fcc* Git-

ters berechnet. Der schon weit vor der Überlappkonzentration eintretende Effekt stark schrumpfender Ketten wird deutlich. Dies liegt daran, daß sich die Ketten über die langreichweite Coulomb Wechselwirkung und die Gegenionenverteilungen schon bevor sie räumlich überlappen beeinflussen (Vergleiche dazu auch Abbildung 5.7 (a)).

Die Bestimmung der Überlappkonzentration zeigt, daß die Simulationen für große Dichten den halbverdünnten Bereich abdecken. Die Ergebnisse für Polyelektrolytlösungen im schlechten Lösungsmittel zeigen damit einen deutlichen Unterschied zu solchen im guten Lösungsmittel [80, 81], bei denen  $q^*$  sowohl im Bereich beginnender Ketten-Ketten Wechselwirkung als auch im halbverdünnten Bereich mit  $\rho_m^{1/2}$  skaliert.

Auf den folgenden Seiten sind in den Abbildungen 5.13 und 5.14 Schnappschüsse der Systemkonfiguration bei verschiedenen Dichten  $\rho_m = 2.0 \times 10^{-1}$ ,  $6.67 \times 10^{-2}$ ,  $6.67 \times 10^{-3}$  und  $6.67 \times 10^{-4}$  gezeigt. An den Bildern wird die Veränderung in der Struktur der Lösung mit steigender Verdünnung deutlich. Im halbverdünnten Bereich  $\rho_m = 2.0 \times 10^{-1}$  bilden die Ketten ein transientes Netzwerk (Abbildung 5.13 (a)). Dieses löst sich mit abnehmender Monomerdichte auf. In Abbildung 5.13 (b) bilden die Ketten noch transiente Aggregate, die mit einzelnen Ketten in Koexistenz vorliegen. Die Ketten sind hier farbcodiert. In Abbildung 5.13 (a) besitzen alle Ketten zur besseren Unterscheidung verschiedene Farben. In Abbildung 5.13 (b) sind einzeln vorliegende Ketten in rot dargestellt. Die Ketten, die an Aggregaten beteiligt sind, haben wiederum eine unterschiedliche Farbgebung (Gelb-, Grün- und Blautöne). Die Gegenionen sind in diesen beiden Abbildungen nicht dargestellt, da man die Kettenstrukturen sonst nicht mehr erkennen könnte. Bei den beiden verdünnteren Systemen sind alle Kettenmonomere blau und alle gegenionen gelb dargestellt.

Für alle Darstellungen ganzer Systemkonfigurationen, wurden die Massenschwerpunkte der Ketten in die primäre Simulationsbox gefaltet. Die Ketten und die in der Nähe befindlichen Gegenionen sind dadurch ohne Bruch am Rand der primären Simulationsbox zu sehen. Dies hat den Vorteil, daß die Kettenkonformationen auch in den Lösungen mit hoher Monomerdichte gesehen werden können. Die Struktur der Lösung selber, ist jeweils in der Mitte der Bilder am besten zu sehen. Die Faltungsmethode hat den Nachteil, daß die Konfigurationen etwas verdünnter aussehen, als dies in Wirklichkeit der Fall ist.

In Abbildung 5.14 sind sowohl Polyelektrolyte, als auch die Gegenionen zu sehen. Die Perlenkettenstruktur der Polyelektrolyte ist deutlich zu erkennen. In den Fällen des transienten Netzwerkes, sowie der transienten Aggregate, wurde auch die Dynamik der Kettenkontakte untersucht. Die mittlere Lebensdauer der Verbindung zwischen zwei Ketten hat eine Größenordnung von  $1000\tau$ . Dies ist relativ lang, kann aber innerhalb der Simulationszeit noch aufgelöst werden. Dabei ist bei dem in Abbildung 5.13 (b) repräsentierten System ca. die Hälfte der Ketten an Aggregaten beteiligt. Die mittlere Größe der Aggregate beträgt ungefähr 3 Ketten.

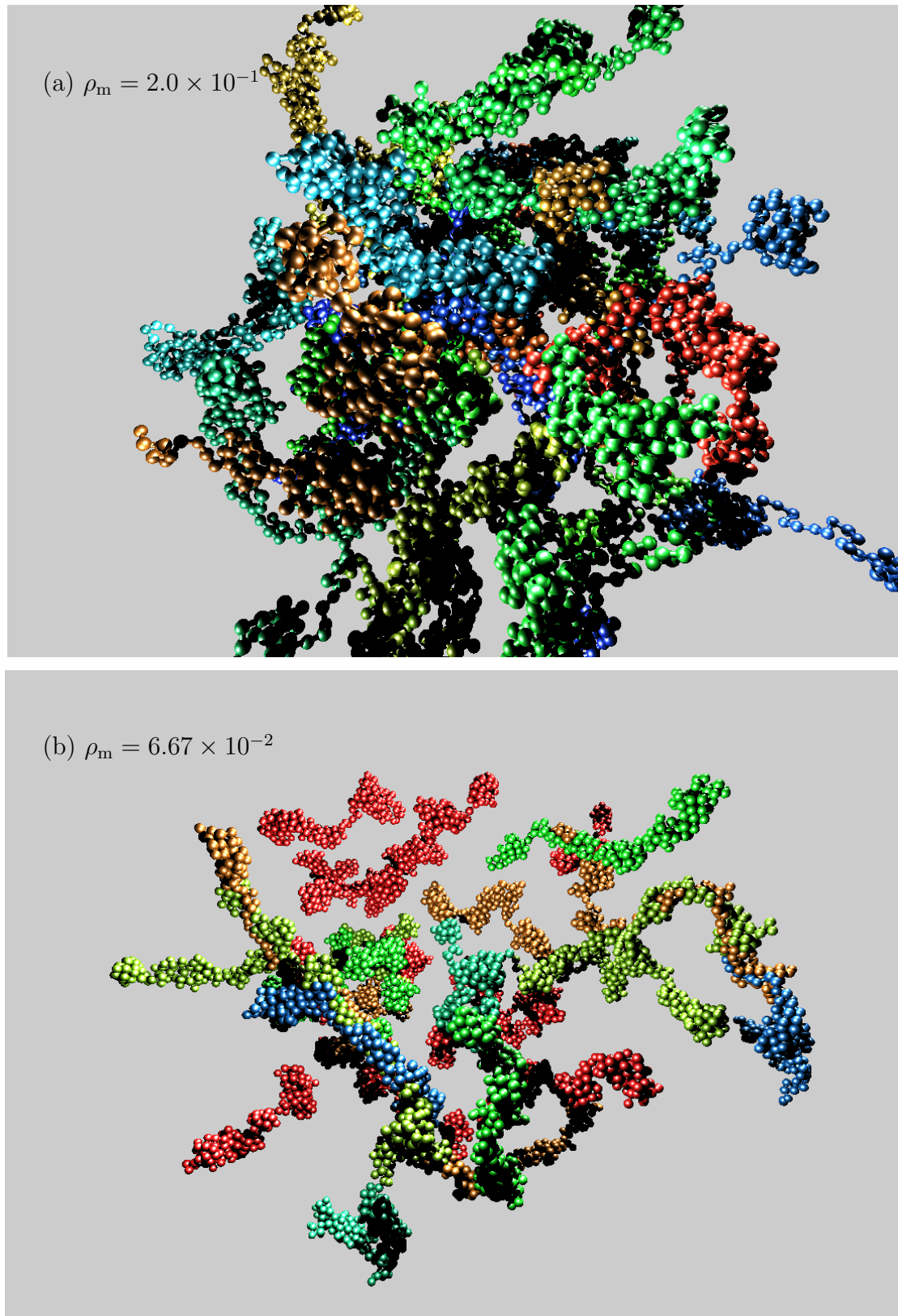


Abbildung 5.13: Systemkonfigurationen von Polyelektrolytlösungen



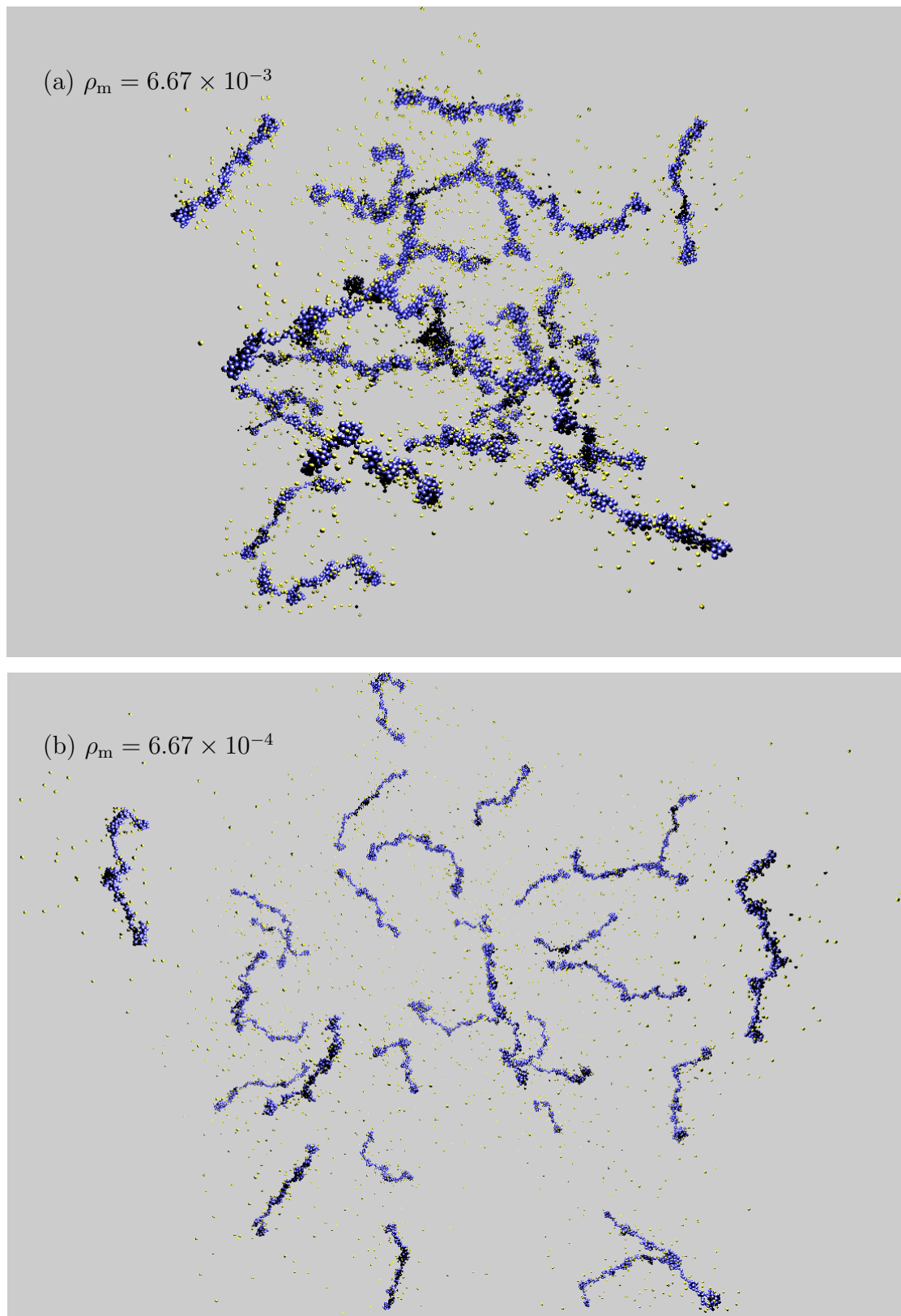


Abbildung 5.14: Systemkonfigurationen von Polyelektrolytlösungen

## 5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden umfangreiche Simulationen zur Bestimmung der Struktur von Polyelektrolytlösungen unter schlechten Löslichkeitsbedingungen vorgestellt. Die Monomerdichte  $\rho_m$  wurde dabei um beinahe 6 Dekaden variiert. Dies ist ein weit größerer Bereich, als zur Zeit experimentell zugänglich ist.

Die Streuintensität  $I$ , sowie die in dem Multikomponentensystem auftretenden partiellen Strukturfaktoren wurden besprochen. Dabei zeigten sich qualitative Unterschiede zwischen dem partiellen Strukturfaktor der Monomere  $S_{mm}$  und dem der Gegenionen  $S_{gg}$ . Auf die daraus folgende Schwierigkeit bei der Interpretation von Daten aus Streuexperimenten wurde eingegangen.

Bei der Untersuchung der Dichteabhängigkeit des Formfaktors zeigt sich eine große Veränderung der Kettenkonformation mit der Dichte. Der Formfaktor kann wegen des direkten Zugangs zu den Teilchenkoordinaten zuverlässig interpretiert werden. Die Signatur von Perlenkettenstrukturen im Formfaktor wurde bestimmt. Es zeigt sich dabei, daß Polyelektrolyte nur in einem bestimmten Dichtebereich als Perlenketten vorliegen. Bei größerer Verdünnung nehmen die Polyelektrolyte eine nahezu gestreckte Form ein, die eher an Polyelektrolyte im guten Lösungsmittel erinnert. Für dichte Systeme ist die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung soweit abgeschirmt, daß die Ladung die Struktur der Kette nur noch auf kleinen Längenskalen beeinflussen kann. Die Balance zwischen der abgeschirmten elektrostatischen Abstoßung und der Lösungsmittelinduzierten Anziehung der Monomere untereinander resultiert in einem Random-Walk aus aneinandergereihten Perlen. Die Steglänge geht hier gegen Null.

Im Verlauf der Strukturänderung schrumpft die Kettenausdehnung stark. Dabei zeigt sich, daß die Kettenausdehnung schon weit vor der Überlappkonzentration  $\rho_m^*$  stark dichteabhängig ist. Im Bereich der Überlappkonzentration besitzen die Ketten die geringste Ausdehnung. Es muß aber hier nicht zum Kollaps in eine Globule kommen, wie frühere Simulationen vermuten ließen[58], vielmehr ist die Struktur im Minimum ist parameterabhängig.

Die Änderung der Gegenionenverteilung mit der Dichte ist die wesentliche Ursache für die Strukturänderung. Die Anzahl der in der Nähe einer Kette befindlichen Gegenionen steigt mit zunehmender Dichte stark an. Dies führt zu einer stärkeren Abschirmung der Kettenladung und somit zum Schrumpfen der Konformation. Die Entwicklung einer Theorie, die das Verhalten der Gegenionen in Abhängigkeit der Dichte und der Kettenkonformation korrekt beschreibt wäre wünschenswert.

Für die Inter-Ketten Strukturfunktion wurde die Skalierung der Position  $q^*$  des ersten Maximums bestimmt. Dies ergab für den gesamten Dichtebereich eine Abhängigkeit  $q^* \cong \rho_m^{0.35 \pm 0.03}$ . Der Wert des Exponenten ist damit etwas kleiner als er in Streuexperimenten gemessen wurde. Die Ergebnisse stehen aber innerhalb der Fehlertoleranz von Simulation und Experimenten nicht im Widerspruch zueinander. Teilweise kann die Abweichung damit erklärt werden, daß die verschiedenen, die Streuintensität bestimmenden, Strukturfaktoren im Experiment nicht zu 100% getrennt werden können. Die gefundene Dichteabhängigkeit von  $q^*$  zeigt qualitative Unterschiede zu den Ergebnissen für Polyelektrolyte im guten Lösungsmittel. Der im Rahmen der Skalentheorie vorhergesagte stegkontrollierte Bereich mit einem Exponenten  $\alpha = 1/2$  konnte nicht

gefunden werden. Allerdings sind die hier verwendeten Ketten möglicherweise zu kurz, da die Perlen hier als effektive Monomere aufgefaßt werden können.

Oberhalb der Überlappkonzentration bilden die Polyelektrolytketten transiente Aggregate mit einer Lebensdauer von ca.  $10^3\tau$ . Die Größe der sich bildenden und wieder zerfallenden Aggregate ist stark dichteabhängig. Der Übergang zwischen einzelnen Ketten, über transiente Aggregate hin zu einem physikalischen Netzwerk der Ketten findet innerhalb einer Dichtedekade statt. Die Vernetzungspunkte des physikalischen Netzwerkes haben ebenfalls eine Lebensdauer von ca.  $10^3\tau$ .

Die ebenfalls im Rahmen der Skalentheorie vorhergesagte Phasentrennung im dichten Bereich[], ist nicht mit den Simulationsdaten verträglich. Dies konnte anhand die Dichteabhängigkeit des osmotischen Drucks gezeigt werden.



# Anhang A

## Observablen zu Simulationen im guten Lösungsmittel

In der folgenden Tabelle sind einige Parameter und grundlegende Observablen für die Simulationen im guten Lösungsmittel die in Kapitel 3 verwendet werden zusammengefaßt.

System	$N_p$	$N_m$	$Q_p$	$\rho$	$R_E$	$R_G$	$\ell_B$	$\xi$	$\xi_{R_E}$	$\langle Q_{\text{eff}} \rangle$
1	8	106	36	$10^{-4}$	46	16	3.0	0.98	2.4	0.65
2	7	36	36	$10^{-4}$	23	8	1.0	0.98	1.6	0.87
3	5	72	72	$10^{-4}$	48	16	1.0	0.98	1.5	0.83
4	3	144	144	$10^{-4}$	99	31	1.0	0.98	1.4	0.80
5	3	288	288	$10^{-4}$	195	62	1.0	0.98	1.5	0.79
6	5	71	36	$10^{-4}$	34	12	1.0	0.49	1.0	0.93
7	5	69	18	$10^{-4}$	23	8	1.0	0.25	0.75	0.96
8	8	106	36	$10^{-5}$	52	17	3.0	0.98	2.1	0.77
9	8	106	36	$10^{-6}$	56	18	3.0	0.98	1.9	0.88
10	4	106	36	$6 \cdot 10^{-4}$	35	13	3.0	0.98	3.1	0.42
11	5	382	128	$10^{-5}$	46	17	1.5	0.49	4.2	0.59

Tabelle A.1: Parameter und Observablen für Simulationen im guten Lösungsmittel. Erklärung siehe Text.

Erklärung für die einzelnen Spalten von Tabelle A.1:

- $N_p$  Anzahl Polyelektrolytketten im System.
- $N_m$  Polymerisationsgrad.
- $Q_p$  Polyelektrolyt Gesamtladung in Einheiten der Elementarladung  $e$ .
- $\rho$  Anzahldichte der geladenen Teilchen (geladene Monomere, Gegenionen und Salzionen) in  $\frac{1}{\sigma^3}$ .

- $R_E$  End-zu-End Abstand in  $\sigma$ .
- $R_G$  Gyrationradius in  $\sigma$ .
- $\ell_B$  Bjerrum-Länge in  $\sigma$ .
- $\xi$  nomineller Linienladungsparameter bezogen auf die Konturlänge  $L_C = (N_m - 1)\langle b \rangle$  wobei  $\langle b \rangle$  die mittlere Bindungslänge ist (dimensionslos, Anzahl Elementarladungen pro Bjerrum-Länge).
- $\xi_{R_E}$  effektiver Linienladungsparameter bezogen auf den End-zu-End Abstand (dimensionslos, Anzahl Elementarladungen pro Bjerrum-Länge).
- $\langle Q_{\text{eff}} \rangle = \langle Q_{\text{eff}}(5\sigma) \rangle$  Effektive Ladung eines geladenen Monomers.

Der statistische Fehler der Observablen ist kleiner als 3%.

## Anhang B

# Aufspaltung von Perlen beim Strecken

Dieser Anhang dient der Klärung des Mechanismus, der zur anfänglichen Erhöhung der Perlenanzahl bei der Streckung von Perlenkettenstrukturen führt. Man betrachtet dazu eine Perlenkette, die sich ohne äußere Kraft gerade am Übergang zwischen einer Struktur mit  $n$  und  $n + 1$  Perlen befindet. Dies entspricht im Phasendiagramm (siehe Abbildung 4.6) den Stufen in der Linie am linken Bildrand. An diesen Stufen ist die freie Energie  $\mathcal{F}_{\text{PK}}^{(n)}$  für eine Struktur mit  $n$  Perlen gleich der freien Energie  $\mathcal{F}_{\text{PK}}^{(n+1)}$  für eine Struktur mit  $n + 1$  Perlen. Wird die Kette nun von ihrer Gleichgewichtslänge  $L_0$  um ein kleines Stück  $dL$  auf  $L_0 + dL$  gestreckt, dann ändert sich bei festgehaltenem Strukturtyp die freie Energie wie folgt:

$$\mathcal{F}_{\text{PK}}^{(n)}(L_0 + dL) = \mathcal{F}_{\text{PK}}^{(n)}(L_0) + \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{PK}}^{(n)}(L_0)}{\partial L} dL \quad (\text{B.1})$$

Den wichtigsten Beitrag zu dieser Änderung in der freien Energie liefert die Perlen-Perlen Wechselwirkung (siehe auch Gleichung 4.28)

$$\frac{\mathcal{F}_{\text{PP}}^{(n)}}{k_{\text{B}}T} \cong \ell_{\text{B}} \frac{(fg_{\text{P}})^2}{(L_{\text{S}} + D_{\text{P}})} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{(j-i)}. \quad (\text{B.2})$$

Unter der Annahme, daß sich der Großteil der Ladung in den Perlen befindet, und die Ausdehnung der Stege wesentlich größer als die Ausdehnung der Perlen ist, gilt

$$fg_{\text{P}} = \frac{Q_{\text{P}}}{n} \quad \text{und} \quad L_{\text{S}} + D_{\text{P}} = \frac{L}{n-1} \quad (\text{B.3})$$

Zusätzlich läßt sich die Doppelsumme in Gleichung 4.28 in eine einfache Summe umwandeln. Damit erhält man für die freie Energie der Perlen-Perlen Wechselwirkung

$$\mathcal{F}_{\text{PP}}^{(n)}(L) \cong k_{\text{B}}T \ell_{\text{B}} \frac{Q_{\text{P}}^2}{L} \frac{(n-1)}{n^2} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{i}{(n-i)}. \quad (\text{B.4})$$

Die Ableitung von  $\mathcal{F}_{\text{PP}}^{(n)}$  nach  $L$  an der Stelle  $L_0$  ergibt sich zu

$$\frac{\partial \mathcal{F}_{\text{PP}}^{(n)}(L_0)}{\partial L} \cong -k_B T \ell_B \frac{Q_p^2}{L_0^2} \underbrace{\frac{(n-1)}{n^2} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{i}{(n-i)}}_{S(n)}. \quad (\text{B.5})$$

Um den Unterschied in der Änderung der freien Energie beim Strecken zwischen verschiedenen Strukturtypen zu berechnen, muß nur der  $n$ -Abhängige Teil  $S(n)$  von Gleichung B.5 betrachtet werden.  $S(n)$  kann in geschlossener Form geschrieben werden:

$$S(n) = \frac{(n-1)}{n^2} (1 + (\Psi(n) + \Gamma + 1)n) \quad (\text{B.6})$$

Hier ist  $\Gamma \simeq 0.577216$  die Euler Konstante und  $\Psi(n)$  die Digammafunktion<sup>1</sup>. Die Differenz  $\Delta S(n) = S(n+1) - S(n)$  ist in Abbildung B.1 in Abhängigkeit von  $n$  aufgetragen

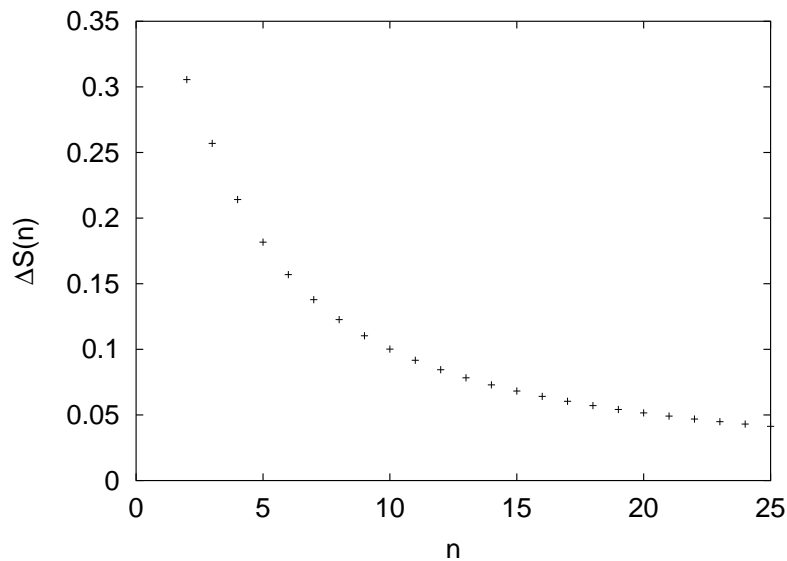


Abbildung B.1:  $n$ -Abhängigkeit von  $\Delta S(n)$ .

$\Delta S(n)$  ist für alle  $n$  positiv. Das bedeutet, daß die Absenkung der freien Energie beim Strecken für den betrachteten Fall für eine Struktur mit  $n + 1$  Perlen immer größer ist, als für eine Struktur mit  $n$  Perlen. Das Minimum der freien Energie verschiebt sich damit von einer Struktur mit  $n$  Perlen hin zu einer Struktur mit  $n + 1$  Perlen. Die mögliche Aufspaltung der Perlen zu Beginn des Streckvorgangs ist damit erklärt.

<sup>1</sup>Die Digammafunktion  $\Psi(x)$  ist definiert als die logarithmische Ableitung der Gammafunktion  $\Gamma(x)$



# Literaturverzeichnis

- [1] S. Alexander, P. M. Chaikin, P. Grant, G. J. Morales, P. Pincus, and D. Hone. Charge renormalization, osmotic-pressure, and bulk modulus of colloidal crystals - theory. *J. Chem. Phys.*, 80(11):5776–5781, 1984.
- [2] T. Alfrey, P. W. Berg, and H. J. Morawetz. The counterion distribution in solutions of rod-shaped polyelectrolytes. *J. Polym. Sci.*, 7:543, 1951.
- [3] Mike P. Allen and Dominik J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications. Clarendon Press, Oxford, 1 edition, 1987.
- [4] Jean-Louis Barrat and Jean-François Joanny. Theory of polyelectrolyte solutions. *Advances in Chemical Physics*, 94:1–66, 1996.
- [5] J.L. Barrat and D. Boyer. Numerical study of a charged bead-spring chain. *J. Phys. II France*, 3:343, 1993.
- [6] L. Belloni, M. Drifford, and P. Turq. Counterion diffusion in polyelectrolyte solutions. *Chem. Phys.*, 83:147, 1984.
- [7] G. Berghold, P. van der Schoot, and C. Seidel. Equilibrium charge distribution on weak polyelectrolytes. *J. Chem. Phys.*, 107(19):8083, 1997.
- [8] Jürgen Blaul, Matthias Wittemann, Matthias Ballauff, and Matthias Rehahn. The osmotic coefficient of a synthetic rodlike polyelectrolyte in salt-free solution as a test of the poisson-boltzmann cell-model. *J. Phys. Chem. B*, 104:7077–7081, 2000.
- [9] M. Bockstaller, W. Kohler, G. Wegner, D. Vlassopoulos, and G. Fytas. Hierarchical structures of a synthetic rodlike polyelectrolyte in water. *Macromolecules*, 33(11):3951–3953, 2000.
- [10] F. Brochard-Wyart. Deformations of one tethered chain in strong flows. *Europhys. Lett.*, 23:105, 1993.
- [11] Y. Burak and D. Andelman. Hydration interactions: aqueous solvent effects in electric double layers. *Phys. Rev. E*, 62(4):5296–5312, 2000.
- [12] M. Castelnovo, P. Sens, and J.-F. Joanny. Charge distribution on annealed polyelectrolytes. *Eur. Phys. J. E*, 1:115–125, 2000.

- [13] P. Chodanowski and S. Stoll. Monte carlo simulations of hydrophobic polyelectrolytes: Evidence of complex configurational transitions. *J. Chem. Phys.*, 111(13):6069–6081, 1999.
- [14] Cray-Research. *Scientific Libraries (SCI-LIB) Reference Manual*. Cray Research, Inc., Mendota, USA, 1989.
- [15] H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel, and D. Stscherbina. *Polyelectrolytes - Formation, Characterization and Application*. Hanser/Gardner Publications, Cincinnati, 1994.
- [16] P.G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979.
- [17] P.G. de Gennes, P. Pincus, and R.M. Velasco. Remarks on polyelectrolyte conformation. *J. Physique*, 37:1461, 1976.
- [18] P. Debye and E. Hückel. *Phys. Z.*, 24(9):185, 1923.
- [19] M. Deserno. *Counterion condensation for rigid linear polyelectrolytes*. PhD thesis, Universität Mainz, 2000.
- [20] Markus Deserno and Christian Holm. How to mesh up Ewald sums. i. a theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines. *J. Chem. Phys.*, 109:7678, 1998.
- [21] Markus Deserno and Christian Holm. How to mesh up Ewald sums. ii. an accurate error estimate for the p3m algorithm. *J. Chem. Phys.*, 109:7694, 1998.
- [22] Markus Deserno, Christian Holm, and Sylvio May. The fraction of condensed counterions around a charged rod: Comparison of Poisson-Boltzmann theory and computer simulations. *Macromolecules*, 33:199–206, 2000.
- [23] A. V. Dobrynin, R. H. Colby, and M. Rubinstein. Scaling theory of polyelectrolyte solutions. *Macromolecules*, 28:1859–1871, 1995.
- [24] A. V. Dobrynin and M. Rubinstein. Hydrophobic polyelectrolytes. *Macromolecules*, 32(3):915–922, 1999.
- [25] A. V. Dobrynin and M. Rubinstein. Counterion condensation and phase separation in solutions of hydrophobic polyelectrolytes. *Macromolecules*, 34(6):1964–1972, 2001.
- [26] A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, and S. P. Obukhov. Cascade of transitions of polyelectrolytes in poor solvents. *Macromolecules*, 29(8):2974, 1996.
- [27] M. Drifford and J.-P. Dalbiez. Light scattering by dilute solutions of salt-free polyelectrolytes. *J. Phys. Chem.*, 88:5368, 1984.

- [28] Burkhard Dünweg and Kurt Kremer. Microscopic verification of dynamic scaling in dilute polymer solutions: A molecular-dynamics simulation. *Phys. Rev. Lett.*, 66:2996, 1991.
- [29] W. Essafi. *Structure des polyelectrolytes fortement charges*. PhD thesis, Université Paris VI, 1996.
- [30] W. Essafi, F. Lafuma, and C. E. Williams. Effect of solvent quality on the behaviour of highly charged polyelectrolytes. *J. Phys. II*, 5:1269–1275, 1995.
- [31] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L. Pedersen. A smooth particle mesh ewald method. *J. Chem. Phys.*, 103:8577, 1995.
- [32] P.P. Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Phys.*, 64:253–287, 1921.
- [33] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [34] R. M. Fuoss, A. Katchalsky, and S. Lifson. The potential of an infinite rod-like molecule and the distribution of the counter ions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 37:579, 1951.
- [35] Enrique Gonzales-Tovar, Marcelo Lozada-Cassou, and Douglas Henderson. Hypernetted chain approximation for the distribution of ions around a cylindrical electrode. ii. numerical solution for a model cylindrical polyelectrolyte. *J. Chem. Phys.*, 83(1):361–72, 1985.
- [36] H. L. Gordon and J. P. Valleau. A partially clothed pivot algorithm for model polyelectrolyte solutions. *Molelcular Simulations*, 14(6):361–379, 1995.
- [37] Gary S. Grest and Kurt Kremer. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. *Phys. Rev. A*, 33(5):3628–31, 1986.
- [38] A. Halperin and E. B. Zhulina. Stretching polymer brushes in poor solvents. *Macromolecules*, 24(19):5393–5397, 1991.
- [39] M. Heinrich, M. Rawiso, J. G. Zilliox, P. Lesieur, and J. P. Simon. Small-angle x-ray scattering from salt-free solutions of star-branched polyelectrolytes. *European Physical Journal A*, 4(2):131–142, 2001.
- [40] C. Heitz, M. Rawiso, and J. François. X-ray scattering study of a poly(methacrylic acid) sample as a function of its neutralization degree. *Polymer*, 40(7):1637–1650, 1999.
- [41] D. M. Heyes. Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices. *J. Chem. Phys.*, 74(3):1924–1929, February 1981.
- [42] R. W. Hockney and J. W. Eastwood. *Computer Simulation Using Particles*. IOP, London, 1988.

- [43] Christian Holm, Patrick Kékicheff, and Rudi Podgornik, editors. *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*. Nato Science Series. Kluwer, Dordrecht, to be published.
- [44] J.F. Joanny and L. Leibler. Weakly charged polyelectrolytes in poor solvent. *J. Phys. France*, 51:51, 1990.
- [45] B. Jönsson, M. Ullner, C. Peterson, O. Sommelius, and B. Söderberg. Titrating polyelectrolytes - variational calculations and monte carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, 100(1):409–417, 1996.
- [46] K. Kaji, H. Urakawa, T. Kanaya, and R. Kitamaru. Phase-diagram of polyelectrolyte solutions. *J. Physique*, 49(6):993–1000, 1988.
- [47] Y. Kantor and M. Kardar. Transverse fluctuations of polyelectrolytes. *Phys. Rev. Lett.*, 83:745, 1999.
- [48] Y. Kantor, H. Li, and M. Kardar. Statistical mechanics of polyampholytes. *Phys. Rev.*, E49:5103, 1994.
- [49] M. Kawata and M. Mikami. Acceleration of the canonical molecular dynamics simulation by the particle mesh ewald method combined with the multiple time-step integrator algorithm. *Chem. Phys. Lett.*, 317(3-5):515–515, 2000.
- [50] A.R. Khokhlov. On the collapse of weakly charged polyelectrolytes. *J. Phys. A*, 13:979, 1980.
- [51] B. Kopf, A. andd Dünweg and G. S. Grest. Dynamics of polymer isotope mixtures: Molecular dynamics simulation and rouse model analysis. *J. Chem. Phys.*, 107(17):6945–6955, 1997.
- [52] K. Kremer. Computer simulations of polymers. In A. D. Tildesley and M. P. Allen, editors, *Computer Simulation in Chemical Physics*, pages 173–209. Kluwer Academic, Dodrecht, 1993.
- [53] H. L. Limbach and C. Holm. End-effects of strongly charged polyelectrolytes - a molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.*, 114(21):9674–9682, 2001.
- [54] A. V. Lyulin, B. Dünweg, O. V. Borisov, and A. A. Darinskii. Computer simulation studies of a single polyelectrolyte chain in poor solvent. *Macromolecules*, 32(10):3264–3278, 1999.
- [55] G. Manning. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions i. colligative properties. *J. Chem. Phys.*, 51:924–933, 1969.
- [56] U. Micka. *Computersimulation geladener Makromoleküle*. PhD thesis, Universität Bonn, 1997.
- [57] U. Micka, C. Holm, and K. Kremer. Strongly charged, flexible polyelectrolytes in poor solvents - a molecular dynamics study. *Langmuir*, 15:4033, 1999.

- [58] U. Micka and K. Kremer. Persistence length of weakly charged polyelectrolytes with variable intrinsic stiffness. *Europhys. Lett.*, 38(4):279–284, 1997.
- [59] U. Micka and K. Kremer. Strongly charged flexible polyelectrolytes in poor solvents—from stable spheres to necklace chains. *Europhysics Letter*, 49(2):189–195, 2000.
- [60] R.R. Netz and H. Orland. Variational theory for a single polyelectrolyte chain. *Eur. Phys. J. B.*, 8(1):81, 1999.
- [61] M. Nierlich, C. Williams, F. Boue, J. Cotton, M. Daoud, B. Garnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolff, M. Rinaudo, and P.G. de Gennes. Small-angle neutron-scattering by semi-dilute solutions of polyelectrolyte. *J. Physique*, 40:701, 1979.
- [62] M. Nierlich, C.E. Williams, and F. Boue. Small-angle neutron-scattering by semi-dilute solutions of polyelectrolyte. *J. Phys.-Paris*, 40(7):701–704, 1979.
- [63] F. Oosawa. *Polyelectrolytes*. Marcel Dekker, New York, 1971.
- [64] J. Perram, H. G. Petersen, and Simon de Leeuw. An algorithm for the simulation of condensed matter which grows as the  $3/2$  power of the number of particles. *Mol. Phys.*, 65:875, 1988.
- [65] P. Pfeuty, R. M. Velasco, and P.G. de Gennes. Conformation properties of one isolated polyelectrolyte chain in  $d$  dimensions. *J. Physique, Lett.*, 38:L–5, 1977.
- [66] G. Porod. Die röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloid-systemen. *Kolloid Z.*, 124(2):83–114, 1951.
- [67] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, 2 edition, 1992.
- [68] M. Pütz. *Dynamik von Polymerschmelzen und Quellverhalten ungeordneter Netzwerke*. PhD thesis, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 1999.
- [69] M. Rawiso. Scattering experiments on polyelectrolyte solutions. In Christian Holm, Patrick Kékicheff, and Rudi Podgornik, editors, *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*, Nato Science Series. Kluwer, Dordrecht, to be published.
- [70] L. Rayleigh. *Philos. Mag.*, 14:182, 1882.
- [71] H. Schiessel. Counterion condensation on flexible polyelectrolytes: Dependence on ionic strength and chain concentration. *Macromolecules*, 32:5673–5680, 1999.
- [72] H. Schiessel and P. Pincus. Counterion-condensation-induced collapse of highly charged polyelectrolytes. *Macromolecules*, 31:7953–7959, 1998.
- [73] M. Schmidt. *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Struktur und Dynamik semi-flexibler und starrer Moleküle*. PhD thesis, MPI f. Polymerforschung, Mainz, 1988.

- [74] K. S. Schmitz. *Macroions in solution and colloidal suspension*. VCH Publishers, New York, 1 edition, 1993.
- [75] F. J. Solis and M. O. de la Cruz. Variational approach to necklace formation in polyelectrolytes. *Macromolecules*, 31(16):5502–5506, 1998.
- [76] M. N. Spiteri, F. Boue, A. Lapp, and J. P. Cotton. Polyelectrolyte persistence length in semidilute solution as a function of the ionic strength. *Physica B*, 234:303–305, 1997.
- [77] D. Stauffer. *Introduction to percolation theory*. Taylor und Franci, London; Philadelphia, 1 edition, 1985.
- [78] M. J. Stevens and Kurt Kremer. Form factor of salt-free linear polyelectrolytes. *Macromolecules*, 26:4717, 1993.
- [79] M. J. Stevens and Kurt Kremer. Structure of of salt-free linear polyelectrolytes. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2228, 1993.
- [80] M. J. Stevens and Kurt Kremer. The nature of flexible linear polyelectrolytes in salt free solution: A molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.*, 103(4):1669–1690, 1995.
- [81] M. J. Stevens and Kurt Kremer. Structure of salt-free linear polyelectrolytes in the debey-hückel approximation. *J. Phys. II*, 6:1607–1613, 1996.
- [82] D. York T. Darden and L. Pedersen. Particle mesh ewald: An  $n \log(n)$  method for ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.*, 98:10089, 1993.
- [83] M. N. Tamashiro and H. Schiessel. Stepwise unwinding of polyelectrolytes under stretching. *Macromolecules*, 33(14):5263–5272, 2000.
- [84] M. Ullner, B. Jönsson, B. Soderberg, and C. Peterson. A monte carlo study of titrating polyelectrolytes. *J. Chem. Phys.*, 104(8):3048–3057, 1996.
- [85] P. van der Schoot. Growth of living polymers in a good solvent. *Langmuir*, 13:4926, 1997.
- [86] T. A. Vilgis, A. Johner, and J.-F. Joanny. Stretching necklaces. *Eur. Phys. Journal E*, 2(3):289–300, 2000.
- [87] J. L. Viovy. Electrophoresis of dna and other polyelectrolytes: Physical mechanisms. *Reviews of Modern Physics*, 72(3):813–872, 2000.
- [88] L. Wang and V.A. Bloomfield. Osmotic pressure of polyelectrolytes without added salt. *Macromolecules*, 23:804, 1990.
- [89] C. E. Williams. Scattering experiments on polyelectrolyte solutions. In Christian Holm, Patrick Kékicheff, and Rudi Podgornik, editors, *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*, Nato Science Series. Kluwer, Dordrecht, to be published.







# Danksagung