FACHBEREICH PHYSIK
JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT MAINZ

Computersimulationen zur Dynamik und Statik von Polybutadienschmelzen

DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES GRADES
"DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN"
DER JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT MAINZ

vorgelegt von
Stephan Krushev
aus Sofia

Mainz
2002

Tag der mündlichen Prüfung: 13.06.2002

Inhaltsverzeichnis

1 Dichte Polymerschmelzen **1**
- 1.1 Polymere . . . 1
- 1.2 Polymerschmelzen . . . 2
- 1.3 Polybutadien . . . 5
- 1.4 Plan dieser Arbeit . . . 8

2 Modell und Simulationstechniken **9**
- 2.1 Chemische Struktur von Polybutadien . . . 9
- 2.2 Atomistische Modelle für Polybutadien . . . 9
- 2.3 United Atom Modell für Polybutadien . . . 10
  - 2.3.1 Zweiteilchen-Wechselwirkungen . . . 11
  - 2.3.2 Dreiteilchen-Wechselwirkungen . . . 12
  - 2.3.3 Vierteilchen-Wechselwirkungen . . . 13
- 2.4 Simulationsmethode . . . 16
  - 2.4.1 Molekulardynamik Algorithmen . . . 17
- 2.5 Zusammenfassung . . . 21

3 Thermodynamik des Modellsystems **23**
- 3.1 Zustandsgleichungen für Polymerschmelzen . . . 23
- 3.2 Gleichung von Cho-Sanchez . . . 24
- 3.3 Anwendung auf Polybutadien . . . 26
  - 3.3.1 Isothermen . . . 26
  - 3.3.2 Isobaren . . . 27
  - 3.3.3 Isochoren . . . 29
- 3.4 Vergleich zwischen dem CRC und dem FRC Modell . . . 30
- 3.5 Zusammenfassung . . . 31

4 Statik der Einzelkette **33**
- 4.1 Einige einfache Observablen . . . 33
  - 4.1.1 R_e und R_g . . . 33
  - 4.1.2 Torsionswinkelverteilungen . . . 35
  - 4.1.3 Steifigkeit . . . 38
- 4.2 Rousemodenanalyse . . . 52

4.3 Kettenstrukturfaktor 60
4.4 Zusammenfassung 67

5 Statische Eigenschaften der Schmelze 69
5.1 Statischer Strukturfaktor 69
5.2 Statische Orientierungskorrelation 79
5.3 Zusammenfassung 84

6 Dynamische Eigenschaften der Einzelkette 85
6.1 Rouseanalyse 85
6.2 Paarkorrelationsfunktion 92
6.3 Einzelkettenstrukturfaktor 96
6.4 Winkelkorrelationen 100
6.5 Torsionssprünge 103
6.6 Zusammenfassung 105

7 Dynamik der Schmelze 107
7.1 Monomerdynamik 107
7.1.1 Mittlere quadratische Verschiebungen 108
7.1.2 Nichtgaußsche Parameter 114
7.1.3 Van Hove Autokorrelationsfunktion 117
7.1.4 Distinkte van Hove Funktion 126
7.2 Polymerdynamik 134
7.2.1 Mittlere quadratische Verschiebungen 136
7.3 Universelle Dynamik in dichten Polymerschmelzen 136
7.4 Zusammenfassung 138

8 Zeitabhängige Streufunktionen 139
8.1 Inkohärente Streufunktion 139
8.2 Kohärente Streufunktion 145
8.3 Zusammenfassung 150

9 Zusammenfassung 151

Kapitel 1

Dichte Polymerschmelzen

1.1 Polymere

Polymere sind Stoffe, die aus Molekülen bestehen, die aus vielen Monomeren (Atomgruppen) aufgebaut sind. Im täglichen Leben wird man ständig mit ihnen konfrontiert, schließlich sind wir als Lebewesen aus (Bio-) Polymeren aufgebaut. Polymere spielen eine enorme Rolle auch in der heutigen Technologie, daher sind sie Untersuchungsstoff für Physiker, Chemiker, Biologen und Materialwissenschaftler.

Die Vorstellung, daß Polymere aus mehreren Atomgruppen bestehen, die durch kovalente Bindungen miteinander verbunden sind, hat sich erst nach 1930 durchgesetzt. Früher war auch die Modellvorstellung verbreitet, daß Polymere aus Molekülen bestehen, die durch (mysteriöse) intermolekulare Kräfte aneinander haften (Flory, 1953), es gab die Vorstellung eines anderen Aggregatzustandes, in dem sich Moleküle befinden, um Polymere zu bilden. Eigenschaften wie Elastizität und Viskosität sind eine Folge der kovalenten Struktur. Diese Vorstellung setzte sich durch nach den Arbeiten von Staudinger (Staudinger, 1920). Den Anfang der statistischen Beschreibung von Polymeren legte Kuhn (Kuhn, 1930). Mark, einer der ersten Verfechter der Vorstellung der langen Kette, war auch einer der ersten, die ausführlich die statische Struktur von $1,4$ Polybutadien (PBD), studierten (Mark, 1967),(Mark, 1966), dessen Studium auch diese Arbeit gewidmet ist.

Meilensteine in der physikalischen Modellierung von Polymeren sind die Beschreibung der Statik durch einen Random Walk (Kuhn, 1930), die Abbildung dieses Random Walks auf einen quantenmechanischen Propagator (Doi und Edwards, 1994), die Abbildung von Polymeren auf das N - Vektor Modell im Limes $N \to 0$ in der Nähe des kritischen Punktes (de Gennes, 1979). Insbesondere wurde das Skalenverhalten von Polymeren, auch mittels Computersimulationen, erfolgreich studiert. Die Verbindung zu der Theorie kritischer Phänomene wurde ergiebig bei der Untersuchung dieser Stoffe angewandt.

Interessante neue Richtungen in der Polymerforschung sind Untersuchungen zur Proteinfaltung (Kussell und Shakhnovich, 1999), Experimente mit einzelnen Molekülen oder biologischen Zellen (Zhuang et al., 2000), (Käs, 2000). Auch traditionelle Gebiete wie die Erforschung von dichten Schmelzen sind wieder interessant, speziell in Verbindung mit Untersuchungen des Glasübergangs z.B. von einfachen Flüssigkeiten im bulk (Kob und Ander-

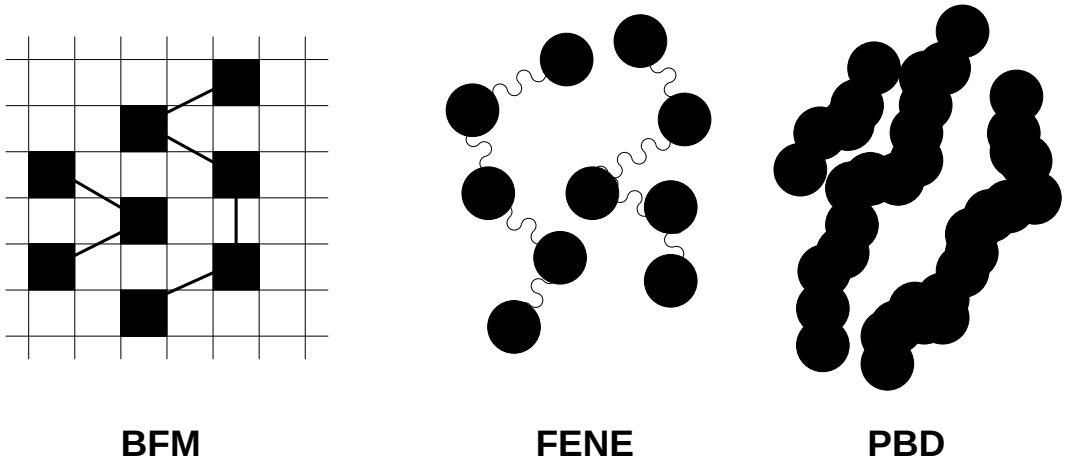


Abbildung 1.1: Vergleich zwischen Computermodellen für Polymerschmelzen: Bondfluktuationsmodell (BFM) auf dem Gitter (links), kontinuierliches FENE Modell (Mitte) und ein realistisches United Atom Modell (siehe Kapitel 2) für Polybutadien.

sen, 1995a), (Kob und Andersen, 1995b) und in beschränkten Geometrien (Scheidler, 2001) oder von Polymeren im bulk (Bennemann, 1998) oder in beschränkten Geometrien (Varnik, 2000). Ferner hat in den letzten Jahren auch die Untersuchung von realistischen Modellen (Paul et al., 1995), (Paul et al., 1997), (Paul et al., 1998) Aufschwung genommen. Dabei steht die Erforschung von mikroskopischen Bewegungsprozessen und der Vergleich mit dem Experiment im Vordergrund.

1.2 Polymerschmelzen

Polymere existieren in allen Aggregatzuständen, wegen ihrer chemischen Instabilität bei hohen Temperaturen sind sie jedoch selten im Gaszustand zu beobachten. Im flüssigen Zustand sind sie viskoelastisch, im Unterschied zu einfachen Flüssigkeiten. Die Elastizität beruht auf entropischen Kräften, die durch die Verbundenheit der Monomere entstehen. Beim Abkühlen bilden Polymere bevorzugt Gläser. Man kann auch Kristalle, z.B. aus Polyethylen bilden, generell sind aber Polymerkristalle viel schwieriger zu bekommen als Kristalle aus einfachen Flüssigkeiten. Polymere bilden eher eine polykristalline Struktur als Monokristalle.

Experimentell sind Polymerschmelzen gut erforscht, im wesentlichen werden Techniken wie Neutronenstreuung, Kernspinspektroskopie, Viskositätsmessungen, Dielektrizitätsmessungen und Röntgenstreuung angewandt.

Computersimulationen in den letzten Jahren konzentrierten sich zunächst auf das Verhalten auf großen Längenskalen und für lange Zeiten. Dafür waren einfache Modelle ausreichend, so z.B. das erfolgreiche Bondfluktuationsmodell (BFM) auf dem Gitter (Carmesin und Kremer, 1988), (Carmesin und Kremer, 1990), (Deutsch und Binder, 1991), siehe Abbil-

dung 1.1 für ein Vergleich zwischen den Modellen. Das Verhalten auf kleineren Längenskalen und für kurze Zeiten wurde später durch das FENE Kontinuumsmodell studiert (Kremer und Grest, 1990), (Bennemann, 1998). Darin werden jedoch meistens die Biegesteifigkeit und die Torsionssteifigkeit nicht berücksichtigt. Dies sind langreichweitigere Wechselwirkungen (Dreiteilchenwechselwirkungen und Vierteilchenwechselwirkungen, siehe Kapitel 2) entlang der Kette als die Konnektivität (Zweiteilchenwechselwirkung) und bestimmen die Kurzzeitdynamik und die Statik auf mittleren und kurzen Längenskalen. Um diesen Bereich zu studieren, sind Modelle notwendig, die alle Wechselwirkungen einschließen, wie in (Paul et al., 1998) und (van Zon und de Leeuw, 1998). Schwierigkeiten bei den Computersimulationen sind die exponentiell mit der Abnahme der Temperatur wachsenden Zeitskalen (empirisches Vogel-Fulcher Gesetz, (Strobl, 1996)), speziell in der Nähe des Glasübergangs:

$$\tau(T) = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \tag{1.1}$$

(dabei wird keine Divergenz beobachtet, bei der Glasübergangstemperatur beobachtet man ein Crossover zu einem Arrhenius Verhalten, siehe Gleichung (1.2)).

Statik

Die Statik von Schmelzen wird einerseits stark von der Einzelkettenstatik beeinflußt und andererseits durch Packungseffekte. Eine Kette in der Lösung zeigt ein Self Awoiding Random Walk (SAW) Verhalten, die selbe Kette in der Schmelze ein Random Walk Verhalten (de Gennes, 1979), (de Cloizeaux und Jannink, 1990). Der Grund dafür ist, daß die Excluded Volume Wechselwirkung (die verhindert, daß zwei Monomere aufeinander liegen) stark in der Schmelze abgeschirmt wird. Intuitiv gesprochen, kann man eine Kette leicht aus der Lösung "herausziehen", um sie aus der Schmelze herauszuziehen muß man mehr Arbeit leisten. Die Einzelkettenstatik ist experimentell gut bekannt und theoretisch wohl verstanden für einfache Modelle.

Die Statik in der Schmelze ist theoretisch nur ansatzweise verstanden. Im wesentlichen sind Skalengesetze bekannt. Die Schwierigkeiten kommen von den Pack-ungseffekten, die durch die komplexe Geometrie, bestimmt durch die lokalen Wechselwirkungen, schwer zu beschreiben sind.

An dieser Stelle können Simulationen einen guten Dienst erweisen, wenn sie mit realistischen Potentialen, wie in dieser Arbeit, durchgeführt werden.

Dynamik

Für lange Zeiten wird die Dynamik im wesentlichen durch die Konnektivität (Verbundenheit) der Monomere bestimmt, für kurze Zeiten spielen jedoch langreichweitigere Wechselwirkungen entlang der Kette eine Rolle.

Für lange Zeiten erwartet man Ficksches Verhalten in der Schmelze: Polymere und Monomere bewegen sich diffusiv. Für kürzere Zeiten beobachtet man Rouse Verhalten: die Polymere (Kettenschwerpunkte) bewegen sich diffusiv, die Bewegung der Monomere wird durch

die Konnektivität (Verbundenheit) bestimmt. Man unterscheidet zwischen einem entangled Regime ($N > N_e$) (de Gennes, 1979), (Kremer und Grest, 1990), und einem nicht-entangled Regime für kleinere N (N ist der Polymerisationsgrad). Ferner wird die Monomerdynamik von den lokalen intramolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Man beobachtet Abweichungen von dem Rouseschen Verhalten in der Monomerdynamik (Paul et al., 1998), die teilweise durch die Biegesteifigkeit bestimmt werden (Harnau, 1998), (Harnau und Reineker, 1999), (Guenza, 2002). Abweichungen werden auch in der Polymerdynamik beobachtet (Paul et al., 1991), (Kopf et al., 1997), (Paul et al., 1998). Ein Polymer nimmt ein Volumen proportional zum Gyrationsradius $V \approx R_g^3$ ein mit $R_g = \sqrt{N}l/\sqrt{6}$, l ist die statistische Segmentlänge. Innerhalb dieses Volumens wechselwirken etwa $\sqrt{N}$ Ketten miteinander durch ein effektives Potential (Hansen und McDonald, 1986). Die Reichweite des Potentials ist von der Größenordnung des Korrelationsloches (de Gennes, 1979) in der Paarkorrelationsfunktion und von der Größenordnung von R_g (Schweizer und Curro, 1997). So verursachen intermolekulare Wechselwirkungen eine Abweichung von dem Rouseschen Verhalten der Polymere. Diese Abweichungen können durch eine Betrachtung mit Langevingleichungen beschrieben werden, die durch effektive soft-core intermolekulare Gaußsche Potentiale ergänzt werden. Die Potentiale werden berechnet, in dem man die Dynamik der Flüssigkeit auf die langsamen Observablen projiziert. Dies sind in (Guenza, 1999) die Koordinaten der $n = \rho R_g l^2$ Polymere, die im Korrelationsloch miteinander wechselwirken.

Geht man zu noch kürzeren Zeiten, so kann man bei tiefen Temperaturen einen Plateaubereich in $\Delta R^2(t)$ beobachten (Bennemann, 1998). Dieser Plateaubereich ist vom Verhalten einfacher Flüssigkeiten aus dem Glasübergangsbereich bekannt (Kob und Andersen, 1995a). Im letzten Fall wird das Verhalten gut durch die Modenkopplungstheorie beschrieben (Götze, 1998). Diese Theorie wird im Moment auch auf Polymere übertragen (Chong, 2001). Einige Aussagen dieser Theorie wurden positiv auch für einfache Polymere überprüft (Bennemann, 1998), (Aichele, 2000), und für Polymere mit Biegesteifigkeit und Torsionssteifigkeit (van Zon und de Leeuw, 1998). Für noch kürzere Zeiten beobachtet man einen ballistischen Bereich, in dem die Monomere sich frei bewegen. Dieses Verhalten ist auch in der Polymerdynamik zu beobachten (Paul et al., 1998).

Heterogenitäten spielen in der Statik von dichten Flüssigkeiten eine Rolle (Adam und Gibbs, 1965), aber auch in der Dynamik von einfachen Fluiden (Kob et al., 1997) und von Polymeren (Bennemann et al., 1999), insbesondere im Glasübergangsbereich B (siehe Abbildung 1.2). Es ist interessant zu untersuchen, ob die Heterogenitäten auch bei hohen Temperaturen im ergodischen Bereich A zu beobachten sind.

Allgemein wird der physikalisch relevante Bereich auf Abbildung 1.2 dargestellt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem ergodischen Bereich A und der Grenze zum Bereich B. Mit abnehmender Temperatur erhöht sich die Dichte der Schmelze, die Glasübergangstemperatur wird durch den Schnittpunkt der Tangenten zu der $V(T)$ Kurve definiert. Arbeiten mit dem BFM können den Hochtemperaturbereich von A studieren, die Arbeit (Bennemann, 1998) beschäftigt sich mit dem Bereich B. Die Glasübergangstemperatur für Polybutadien liegt bei $180K$, die Grenze zwischen den Bereichen A und B bei etwa $220K$.

Das Verhalten von dichten Flüssigkeiten ist nicht universell, die lokalen Wechselwirkungen spielen eine wichtige Rolle für die Dynamik. Durch Anwendung von realistischen Po-

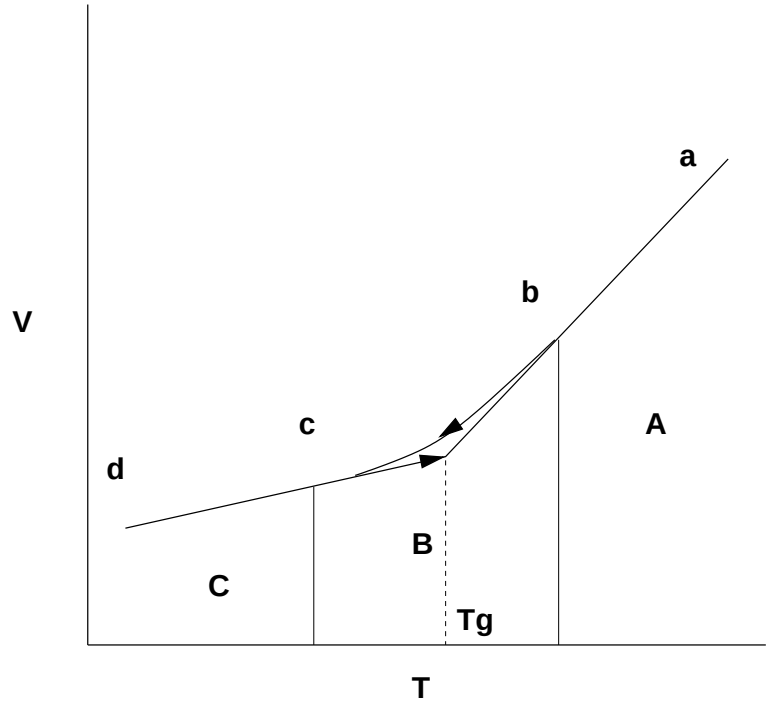


Abbildung 1.2: Verhalten des Volumens mit abnehmender Temperatur am Glasübergang. Die Glastemperatur T_g ist eingetragen. Der thermodynamische Prozeß verläuft im Kreis vom flüssigen Zustand in den Glaszustand und zurück (Angell et al., 2000). Im Bereich A ist das System ergodisch und im Gleichgewicht. Im Bereich C ist das System gefroren im Glaszustand. Die Eigenschaften des Systems in diesem Bereich sind stark von dem Weg $a-b-c-d$ abhängig. Im Bereich B findet die Relaxation statt.

tentialen kann damit die Frage beantwortet werden: *Was passiert für kurze Zeiten auf kleinen Längenskalen in der dichten Schmelze?*

1.3 Polybutadien

Polybutadien gehört zu den am weitesten verbreiteten Polymeren und hat eine enorme technologische Bedeutung. Vor allem werden seine guten Tieftemperatureigenschaften geschätzt, es bleibt elastisch bei tiefen Temperaturen. Dieser Effekt wird durch die tiefe Glasübergangstemperatur quantifiziert, $T_g \approx 180K$. Es war das erste künstlich synthesierte Elastomer, synthetischer Kautschuk (natürlicher Kautschuk ist Polyisopren). Es wird in Autoreifen verwendet, in Antriebsriemen, in Strukturpolymeren (Kopolymeren) wie ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene, für Kühlschränke und medizinische Geräte), Golfbällen (TheGolfballOutlet.com, 1999), Schuhsohlen, als Komponente für festen Raketentreibstoff (Bedard, 2001), (Department of State, 1993), als Isolationsmaterial in elektronischen Elementen und Schaltungen, wenn hohe Flexibilität erforderlich ist (Bardoliwalla, 1997), als Lackgrundlage in der Autoproduktion (Story, 2001), als Ausgangsstoff bei der Erforschung von Polymeren Leitern und Halbleitern (Dai et al., 1994). Der Weltverbrauch betrug im Jahr $1999\ 2 \times 10^6$

Tonnen (bei Gesamtproduktion von Polymeren von etwa 180×10^6 Tonnen), bei einem jährlichen Wachstum von etwa 2.8% (Lacson, 2000). Im "European White Book on Fundamental Research in Materials Science" (MPI für Metallforschung, 2000) wurde die Rolle von Materialien als entscheidend für die wirtschaftliche Leistung und die Lebensqualität bezeichnet, speziell in den folgenden Bereichen:

- Umwelt
- Gesundheit
- Kommunikation
- Konsumgüter
- Transport

Aus den oben genannten Anwendungen von Polybutadien wird ersichtlich, welche Bedeutung dieser Stoff für die meisten Bereiche der Materialanwendung hat. In dem "White Book" wird ferner verlangt, daß der Grundlagenforschung von Werkstoffen eine größere Bedeutung beigemessen werden soll, speziell soll das fundamentale Verständnis für Prozesse auf allen Skalen durch Anwendung analytischer Techniken und Computermodellierung weiter verbessert werden.

Polybutadien gehört aber auch zu den am besten experimentell erforschten Polymeren. Vor allem ist sein dynamisches Verhalten in der Schmelze weitgehend untersucht worden. Grund dafür sind die niedrigen Anschaffungskosten für die Proben, die einfache Handhabung, da interessante Effekte in Temperaturbereichen beobachtet werden können, die keine hochspezialisierten Anlagen erfordern. Wesentliche Untersuchungsmethoden dabei sind Neutronenstreuung (Richter et al., 1988), (Frick et al., 1989), (Frick et al., 1990), (Kanaya et al., 1991), (Frick et al., 1991), (Richter et al., 1992), (Arbe et al., 1996), (Zorn et al., 1993), (Buchenau et al., 1994), (Zorn et al., 1995b), (Arbe et al., 1996), (Zorn et al., 1996), (Arbe et al., 1997), (Richter et al., 1997), (Richter, 1997), (Kanaya et al., 1999), (Schmidt und Buchenau, 2000), (Richter et al., 2001), (Kanaya und Kaji, 2001), (Richter et al., 1999), (Frick und Alba-Simionesco, 1999), (Alba-Simionesco et al., 1998), (Richter, 2000), Kernspinresonanz (NMR) (Dejean de la Batie et al., 1989), (Guillermo et al., 1990), (Rössler et al., 1993), (Fleischer und Appel, 1995), (Guillermo und Addad, 2002), (Vogel und Rössler, 2001), Dielektrizitätsmessungen (Arbe et al., 1996), (Deegan und Nagel, 1995), (Zorn et al., 1997), (Hofmann et al., 1996), (Robertson und Roland, 2000), (Kudlik et al., 1999), (Kudlik et al., 1998), (Gomez et al., 2001), dynamisch-mechanische Spektroskopie (Zorn et al., 1997), (Zorn et al., 1995b), (Poshyachinda et al., 1996), Ultraschallexperimente (Wartewig et al., 1989), (Alig et al., 1991) und Fluoroscence Anisotropy Decay (Viovy et al., 1989).

Experimentelle Ergebnisse zeigen, daß zwei Relaxationsprozesse in der Schmelze stattfinden, ein α und ein β Prozeß (siehe Abbildung 1.3) . Der α Prozeß der strukturellen Relaxation weist ein Verhalten der Relaxationszeiten nach (1.1), wobei bei tiefen Temperaturen ein Übergang zum Arrheniusverhalten (typisch für aktivierte Prozesse) beobachtet wird:

$$\tau \sim \exp\left(\frac{E}{T}\right) \tag{1.2}$$

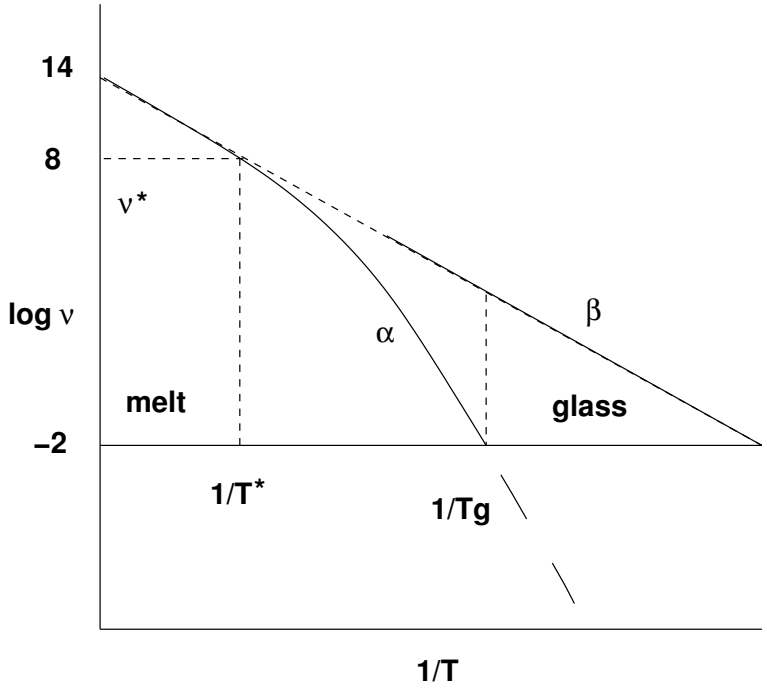


Abbildung 1.3: Typische Frequenzen in der dichten Schmelze von Polybutadien. Das Schema ist typisch für die meisten Glasbildner. Bei der Temperatur T^*, die der Modenkopplungs $T_c \approx 1.2T_g \approx 220K$ entspricht, beobachtet man eine Bifurkation in den Relaxationsfrequenzen. Der α Prozeß, der für hohe Temperaturen ein Arrhenius Verhalten zeigt, geht über in einen Prozeß mit Vogel-Fulcher Verhalten. Der β Prozeß zeigt ein Arrhenius Verhalten auch für tiefe Temperaturen. Nach (Rault, 2000).

mit einer typischen Energieskala E, die z.B. durch Energiebarrieren festgelegt wird. Im Experiment wird dieser Prozeß im Zerfall des ersten Maximums im dynamischen Strukturfaktor beobachtet und wird daher mit Prozessen, die durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen dominiert werden, in Verbindung gebracht. Eine solche Veränderung ist im β Prozeß hingegen nicht zu beobachten. Ein Arrhenius-artiges Verhalten wurde in der Neutronenstreuung für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit für einen Impulsübertrag beobachtet, der dem zweiten Maximum im Strukturfaktor entspricht. Da dieses Maximum (statisch) temperaturunabhängig ist, wird es mit intramolekularen Wechselwirkungen in Verbindung gebracht, die bei einer relativ kleinen Änderung der Temperatur um einige Duzend K wenig Sensibilität zeigen (Frick et al., 1989). Experimentelle Techniken lassen bisher keine eindeutige Zuordnung von mikroskopischen Prozessen zu den beobachteten Effekten zu. An dieser Stelle kann die Stärke der hier angewandten Methode benutzt werden, um einerseits *explizite mikroskopische Bewegungsprozesse festzumachen und andererseits Größen zu liefern, die direkt mit experimentell beobachteten Größen verglichen werden.* Bisherige Molekulardynamiksimulationen (Li und Mattice, 1992), (Kim et al., 1993), (Han et al., 1994), (Gee und Boyd, 1994), (Gee und Boyd, 1995) konnten nicht die genannten Probleme lösen, weder qualitativ noch quantitativ. Probleme dieser Arbeiten waren nicht äquilibrierte

Schmelzen und Kraftfelder, die quantitativen Vergleich mit dem Experiment nicht standhielten. Um diese Probleme zu umgehen, wird in dieser Arbeit ein neuartiges Kraftfeld benutzt, das eigens für das Projekt entwickelt wurde (Smith und Paul, 1998). Dieses Kraftfeld wurde schon mehrfach und ausgiebig getestet und mit verschiedenen Experimenten verglichen: mit Neutronenstreuexperimenten (Smith et al., 2000), (Smith et al., 2001b), NMR (Smith et al., 1999), (Smith et al., 2001a). Um die Schmelze zu äquilibrieren, wurde eine neue Methode entwickelt, die Äquilibrierung bis $240K$ erlaubt. Durch diese Methode können statische und dynamische Eigenschaften von Polybutadien mit guter Genauigkeit reproduziert werden. Ausgehend von dieser Basis werden Größen studiert, die komplementäre und weiterreichende Information zu den experimentellen Verfahren liefern. Potentiale werden gezielt modifiziert, um speziell den Einfluß der Torsionspotentiale auf die Statik und die Dynamik der Schmelze zu studieren. Durch eine ausführliche Betrachtung von dynamischen Zweipunktkorrelationsfunktionen werden Effekte festgestellt, die entscheidend die Dynamik der Schmelze prägen. Die Fouriertransformierten dieser Funktionen werden direkt mit experimentellen Größen verglichen, um so experimentelle Ergebnisse zu interpretieren.

1.4 Plan dieser Arbeit

Es ergeben sich zwei wesentliche Fragen, die diese Arbeit aufklären soll:

- Wodurch wird die Kurzzeitdynamik bestimmt?
- Welche mikroskopische Prozesse bestimmen die Dynamik und wie übersetzen sie sich in experimentell beobachtbare Größen?

Die Struktur der Arbeit ist wie folgt aufgebaut. Zuerst werden Modell und Methode vorgestellt. Ferner wird die Thermodynamik des Modellsystems untersucht im Rahmen der Simulationsmethode. In den darauf folgenden Kapiteln wird die Statik der Kette und der Schmelze untersucht. Besonderer Wert wird auf die Rolle der Torsionssteifigkeit gelegt, ihre Quantifizierung und auf ihre Auswirkung auf die Statik der Kette und der Schmelze. Die Untersuchung überdeckt einen Temperaturbereich von $240K$ bis $353K$.

Den Kern der Untersuchung bilden die Kapitel über die Dynamik. Wieder steht die Rolle der Torsionssteifigkeit im Fokus der Untersuchungen. Speziell wird ihre Auswirkung auf die Verlangsamung der Dynamik untersucht und ein Vergleich mit anderen Systemen angestrebt, die ein ähnliches Verhalten zeigen. Die wesentlichen Größen werden wieder in einem breiten Temperaturintervall studiert.

Eine Zusammenfassung schließt die Arbeit ab.

Kapitel 2

Modell und Simulationstechniken

In diesem Kapitel werden die betrachteten Molekülmodelle und die in der Simulation verwendeten Methoden vorgestellt.

2.1 Chemische Struktur von Polybutadien

$1,4$ Polybutadien hat eine relativ einfache Struktur. Es ist ein *lineares Kopolymer*, das aus zwei verschiedenen Typen, *trans* und *cis* $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ Wiederholeinheiten (mit CH_3 Gruppen an den Kettenenden) besteht (siehe Abbildungen 2.1, 2.2). Jede Wiederholeinheit besteht aus vier Kohlenstoffatomen und sechs Wasserstoffatomen. Bei der Synthese von Polybutadien erhält man auch Wiederholeinheiten mit Vinylgruppen, diese werden aber hier nicht berücksichtigt und nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Außer durch die chemische Zusammensetzung wird die Kette durch ihre Geometrie gekennzeichnet. Dafür gibt man die Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel bei $T = 0$ an. Die Bindungswinkel θ werden durch das Skalarprodukt aufeinanderfolgender Bindungsvektoren definiert. Die Torsionswinkel ϕ geben den Winkel an, der zwischen den Ebenen entsteht, die durch die Bindungsvektoren $i, i+1$ und $i+1, i+2$ gebildet werden. Der Winkel $\phi = 0$ entspricht dem *cis* Zustand, der Winkel $\phi = \pi$ dem *trans* Zustand. Die Besonderheit bei Polybutadien ist, daß Rotationen um die Doppelbindung durch hohe Energiebarrieren verhindert werden. Das ist der Grund, warum eine *cis* Einheit nicht in eine *trans* Einheit übergehen kann bei den betrachteten Temperaturen, und obwohl die chemische Struktur dieselbe ist, die Geometrie zu einer Unterscheidung der Bausteine zwingt. Damit wird in der Kette eine zufällige Unordnung erzeugt, die der Grund dafür ist, daß Polybutadien beim Abkühlen ein Glas bildet.

2.2 Atomistische Modelle für Polybutadien

Ein realistisches Modell für ein Polymer schließt alle Atome und deren Wechselwirkungen ein. Solche Simulationen können wegen des großen Rechenaufwandes nur für sehr kurze

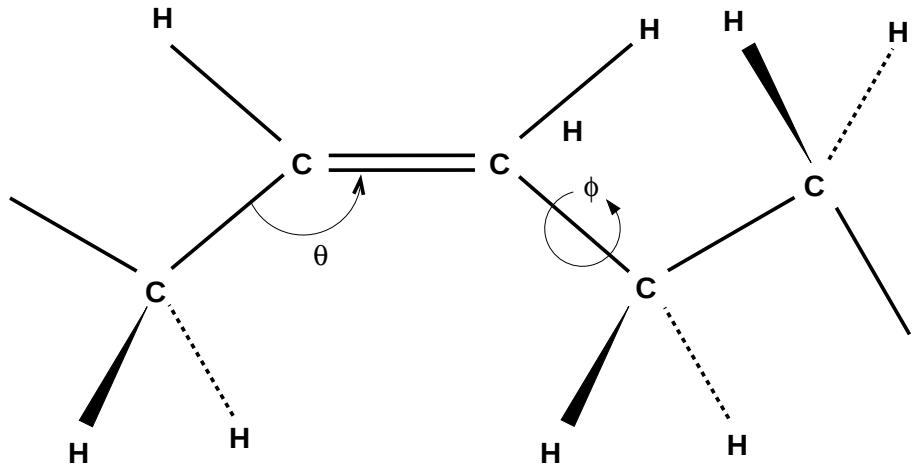


Abbildung 2.1: Struktur von cis PBD.

Zeiten oder kleine Systeme durchgeführt werden. Im ersten Fall können die Tieftemperatureigenschaften wegen exponentiell anwachsender Zeiten nicht studiert werden, im zweiten Fall sind die Daten wegen der schlechten Statistik nicht genug aussagefähig.

Wir interessieren uns hier für Effekte, die auf einer Längenskala stattfinden, die größer ist als die thermische Wellenlänge des Systems. Daher kann das System klassisch behandelt werden. Außerdem werden einige Freiheitsgrade als irrelevant betrachtet und effektive Potentiale werden für die Wechselwirkungen der Teilchen benutzt, die nach einem Vergröberungsschritt bleiben. So kommt man zu einem *United Atom Modell*.

2.3 United Atom Modell für Polybutadien

Die Freiheitsgrade der Wasserstoffatome und die Schwingungen der Atomabstände entlang der Kette (Bindungslängen) werden als irrelevant betrachtet, da sie hochfrequent sind, und entsprechend eliminiert. Es bleiben die neuen Teilchen, die die Positionen der Kohlenstoffatome einnehmen, die Masse der jeweiligen (CH_x) Gruppe haben und durch effektive Potentiale wechselwirken (Smith und Paul, 1998),(Smith et al., 1999). In der Simulation wurde ein Modell mit 45% *cis* und 55% *trans* Anteilen benutzt. Die Ketten wurden so generiert, daß dieses Verhältnis auch innerhalb jeder Kette möglichst gut nachgebildet wird (13 *cis* und 16 *trans* Einheiten pro Kette, insgesamt 29 Wiederholeinheiten, 116 Atome pro Kette in 40 Ketten). Allerdings sind die Kettenlängen nach einer Synthese im Labor nicht gleich, sie folgen einer Verteilung. Die im Computer generierten Kettenlängen haben eine feste Länge gleich dem Mittelwert der Kettenlängen, die in einer speziellen Synthese einer experimentellen Probe erzeugt wurden. Der Grund für die Wahl der Kettenlänge ist, daß einerseits die Ketten unentangled bleiben sollen, andererseits sollen die Ergebnisse direkt mit vorhandenen experimentellen Daten verglichen werden (Smith et al., 1999).

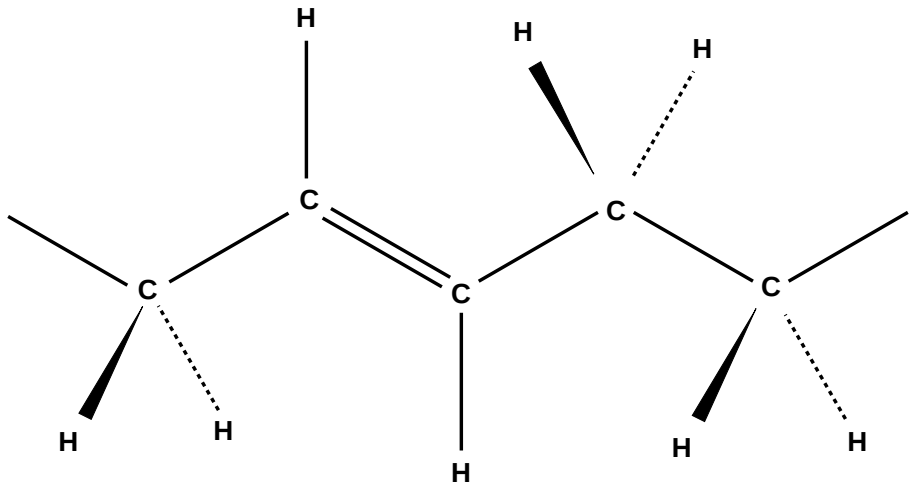


Abbildung 2.2: Struktur von trans Polybutadien.

Die drei Typen von United Atom Einheiten (siehe Abbildung 2.3), weiter Teilchen oder Atome genannt, wechselwirken durch drei verschiedene Wechselwirkungsklassen: Zweiteilchen, Dreiteilchen und Vierteilchenwechselwirkungen. Die Teilchentypen werden numeriert: CH_3 ist vom Typ 1, CH_2 vom Typ 2, CH vom Typ 3.

2.3.1 Zweiteilchen-Wechselwirkungen

Die Potentiale, die die Verbindungslängen definieren, sind δ Funktionen:

$$E_{bind}(r_{ij}) = \delta(r_{ij} - b_{ij}) \tag{2.1}$$

Die entsprechenden Bindungslängen sind in Tabelle 2.5 aufgeführt. Die Oszillationen, die die Bindungslängen ausführen, sind sehr schnell mit einer Frequenz von $10^{15}s^{-1}$ und können und sollen nicht klassisch behandelt werden, wie schon erwähnt.

Für die Zweiteilchenwechselwirkung nichtverbundener Teilchen wird das phänomenologische Lennard-Jones Potential benutzt. Der attraktive Anteil entspricht einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung, der abstoßende Anteil wird phänomenologisch eingeführt.

Tabelle 2.1: Bindungslängen für Polybutadien.

Typ Nr.	Typ	b[Å]
1	$CH_2 - CH_2(\beta)$	1.53
2	$CH_2 - CH(\alpha)$	1.50
3	$CH = CH$ cis	1.34
4	$CH = CH$ trans	1.34

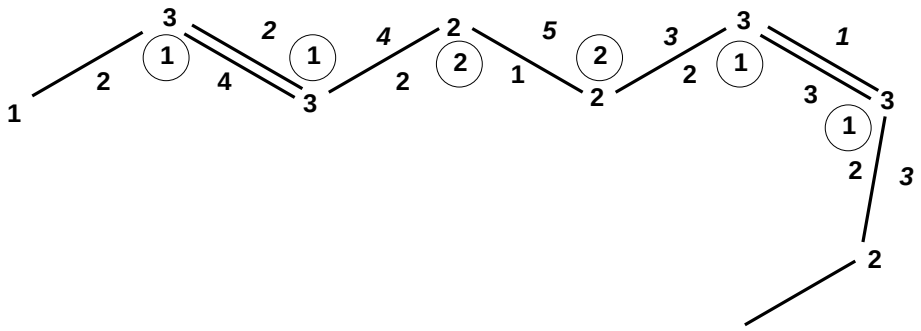


Abbildung 2.3: Struktur des United Atom Modells für Polybutadien: Atomtypen sind in den Vertizes, Bindungstypen unterhalb/links von den Verbindungen, Torsionstypen oberhalb/rechts, Bindunkswinkeltypen in Kreisen angegeben.

$$E_{LJ}(r_{ij}) = \epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right]. \tag{2.2}$$

Die Position des Minimums σ_{ij} und die Energie ϵ_{ij} hängt vom Atomtyp ab. Wechselwirkungen finden statt nur zwischen Atomen verschiedener Ketten und zwischen Atomen, die mehr als vier Bindungslängen entlang der Kette entfernt sind, wenn sie zur selben Kette gehören. Die Parameter werden in Tabelle 2.2 aufgeführt.

2.3.2 Dreiteilchen-Wechselwirkungen

Die Dreiteilchenwechselwirkungen definieren die Biegesteifigkeit der Kette. Die Bindungswinkel schwingen harmonisch mit hoher Frequenz um ihre Gleichgewichtslagen. Das Potential hat die Form (Smith und Paul, 1998)

$$E_{bend} = \frac{1}{2}k(\theta - \theta_0)^2. \tag{2.3}$$

Dies ist äquivalent zu

$$E_{bend} = \frac{1}{2}\frac{k}{\sin^2\theta_0}(\cos\theta - \cos\theta_0)^2 + \mathcal{O}((\theta - \theta_0)^2). \tag{2.4}$$

Tabelle 2.2: Lennard-Jones-Potential für Polybutadien.

Typ Nr.	Typ	ϵ[K]	σ[Å]
1	$CH_2 \leftrightarrow CH_2$	47.125	4.5
2	$CH_2 \leftrightarrow CH$	51.102	4.257
3	$CH \leftrightarrow CH$	50.347	3.8

In der Simulation werden die Skalarprodukte der Verbindungsvektoren $\cos\theta$ berechnet, daher ist es einfacher, die Variante (2.4) im Programm zu implementieren. Die Parameter werden in Tabelle 2.3 aufgelistet.

Tabelle 2.3: Bindungswinkel-Potential für Polybutadien.

Typ Nr.	Typ	k[K]	θ[rad]
1	$CH_2 - CH = CH$	45010.218	2.1973
2	$CH_2 - CH_2 - CH$	57899.05	1.9487

2.3.3 Vierteilchen-Wechselwirkungen

Entscheidend für die Torsionssteifigkeit und auch für die Kettendynamik bei tiefen Temperaturen ist die Vierteilchenwechselwirkung, d.h. die Torsionspotentiale. Die Parametrisierung dieser Wechselwirkungen bereitet auch die größten Schwierigkeiten bei den quantenmechanischen Berechnungen (Smith und Paul, 1998). Speziell ist die Auswirkung der Potentialbarrieren so stark, daß feine Korrekturen notwendig sind (Smith et al., 1999).

Es werden vier verschiedene Potentiale benutzt, die aber auf fünf im Programm abgebildet werden, da die *cis* und die *trans* Zustände nicht ineinander übergehen können. Das Potential hat die Form

$$E_{tor}(\phi) = \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{6} k_n \left(1 - \cos n\phi\right). \tag{2.5}$$

Man kann dieses Potential auch als eine Reihenentwicklung in $\cos\phi$ schreiben und diese Entwicklung als eine Approximation einer analytischen Funktion sehen:

$$\begin{aligned} E_{tor}(\phi) \;=\; & -16\,k_6\left(\cos(\phi)\right)^6 - 8\,k_5\left(\cos(\phi)\right)^5 + \left(-4\,k_4 + 24\,k_6\right)\left(\cos(\phi)\right)^4 \\ & + \left(10\,k_5 - 2\,k_3\right)\left(\cos(\phi)\right)^3 + \left(-k_2 + 4\,k_4 - 9\,k_6\right)\left(\cos(\phi)\right)^2 \\ & + \left(-5/2\,k_5 + 3/2\,k_3 - 1/2\,k_1\right)\cos(\phi) \\ & + 1/2\,k_1 + k_6 + k_2 + 1/2\,k_3 + 1/2\,k_5 \end{aligned} \tag{2.6}$$

In dieser Form wird dieses Potential auch programmiert. Die Parameter werden in Tabelle 2.5 aufgelistet.

Tabelle 2.4: Torsions-Potentialtype für Polybutadien.

Nr.	Typ
1	$CH_2 - CH = CH - CH_2$ (cis)
2	$CH_2 - CH = CH - CH_2$ (trans)
3	$CH = CH - CH_2 - CH_2$ (α-cis)
4	$CH = CH - CH_2 - CH_2$ (α-trans)
5	$CH - CH_2 - CH_2 - CH$ (β)

Tabelle 2.5: Torsions-Potentialparameter für Polybutadien

Nr.	k_1[K]	k_2[K]	k_3[K]	k_4[K]	k_5[K]	k_6[K]
1	0.0	12083.3	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	12083.3	0.0	0.0	0.0	0.0
3	432.984	−20.1388	584.025	80.5552	191.319	−60.4164
4	−120.833	−367.533	1198.26	40.2776	45.3123	−30.2082
5	−498.435	−312.151	−2034.02	−35.2429	−125.868	−95.6593

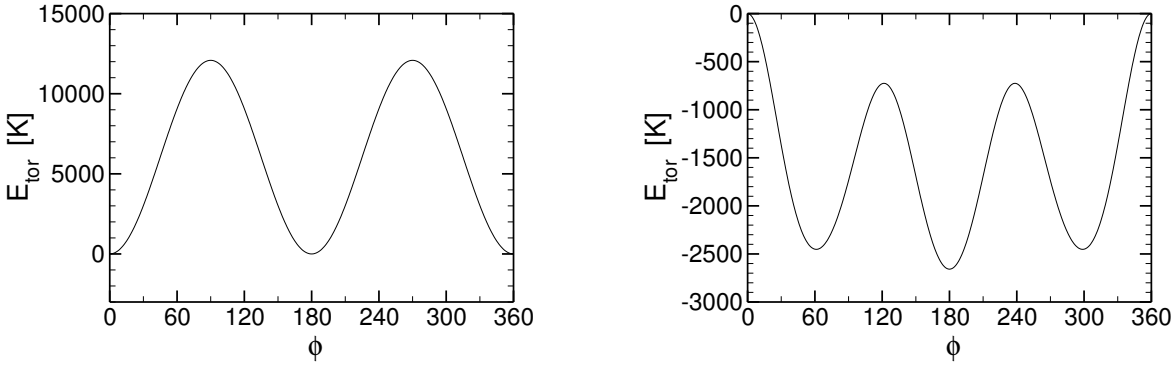


Abbildung 2.4: Torsionspotentiale: $trans$ und cis Doppelbindung links, β Bindung rechts mit $trans$, $gauche^+$ und $gauche^-$ Zuständen ($180°, \pm 60°$).

Die Barrieren bei der Doppelbindung sind von der Größenordnung von $10000K$ und können während der Simulation nicht überwunden werden (in Abbildung 2.4 wird das Potential dargestellt, auf Abbildung 2.6 die dazugehörenden Boltzmanngewichte $\exp(-\beta E_{tor}(\phi))$).

Das Potential für die Rotationen um die β Bindungen und die dazugehörenden Boltzmanngewichte sind entsprechend auf Abbildungen 2.4 und 2.8 dargestellt. Die Barrieren bei der β Bindung sind ungefähr $1500K$ hoch zwischen den $trans$ und $gauche^+$ und $gauche^-$ Zuständen und etwa $2500K$ über die cis Barriere. Diese Barrieren, insbesondere die erste, werden im Simulationslauf überschritten.

Bei der α Bindung (siehe Abbildung 2.5 für die Potentiale, Abbildung 2.7 für die Boltzmanngewichte) bildet das Torsionspotential nur einen Teil der effektiven Wechselwirkung, die durch die gleichzeitige Zusammenwirkung des Torsionspotentials und der Lennard-Jones Wechselwirkung entlang der Kette (so genannte $1-5$- Wechselwirkung zwischen Atomen, die vier Bindungen entlang der Kette voneinander entfernt liegen) zustande kommt. Hier wird nur die explizite Torsionswechselwirkung betrachtet, für die Betrachtung der effektiven Wechselwirkung siehe Kapitel 4. Dabei sind die Barrieren bei α $trans$ etwa $1000K$ hoch. Anders ist der Fall bei den α cis Bindungen, bei denen die Barriere von cis nach $skew$ etwa $800K$ beträgt und von $skew$ nach cis sogar nur etwa $300K$. Allerdings sind diese Übergänge aus dem Grund nicht möglich, daß der Zustand cis nicht besetzt werden kann wegen den

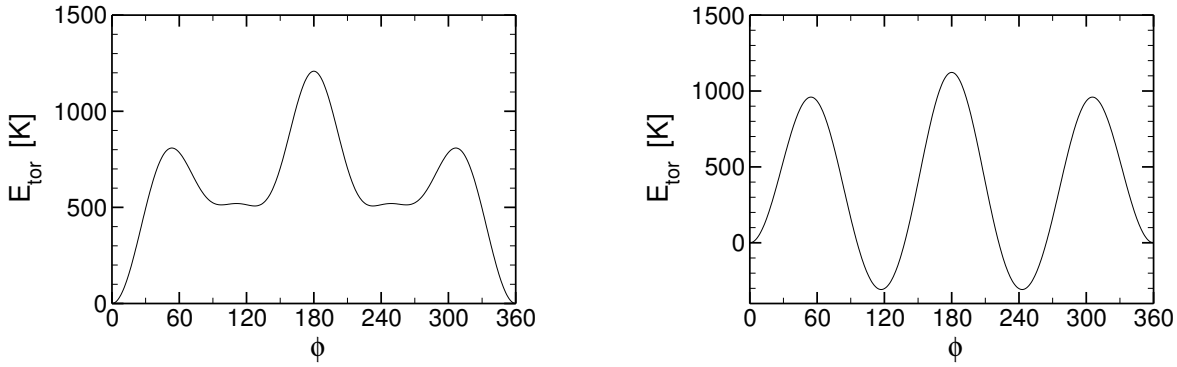


Abbildung 2.5: Torsionspotentiale für Rotationen um die α Bindung: um α cis links und α $trans$ rechts mit den Zuständen cis, $skew^+$ und $skew^-$ $(0°, 115°, -115°)$.

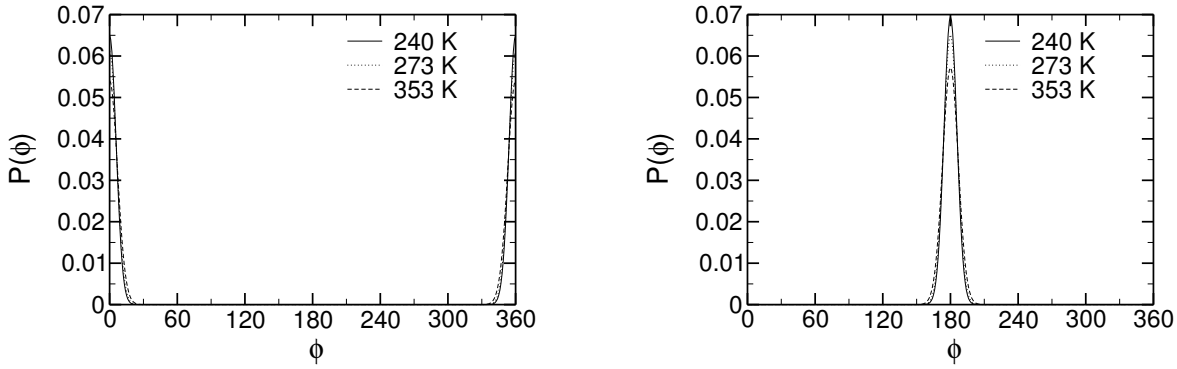


Abbildung 2.6: Boltzmanngewichte für die Torsionswinkel der Doppelbindung, cis links, $trans$ rechts, abgeleitet aus den Potentialen.

Lennard-Jones Wechselwirkungen (siehe Kapitel 4). Übergänge zwischen diesen Zuständen wären während der Simulation bei den studierten Temperaturen möglich. Die Barriere zwischen den Zuständen $skew^+$ und $skew^-$ ist etwa $700K$ und spielt eine wichtige Rolle für die Dynamik der Kette.

Die Winkelverteilungen, die sich aus diesen Potentialen ergeben, entsprechen mit Ausnahme der α cis Potentiale den gemessenen Verteilungen, siehe dazu Abschnitt 4.1.2.

Damit ist das chemisch realistische Modell, daß weiterhin CRC (Chemically Realistic Chain) Modell genannt wird, vollständig beschrieben. Zusätzlich zu diesem Modell wird ein Modell betrachtet, bei dem die Vierteilchenwechselwirkungen ausgeschaltet sind, das so genannte FRC (Freely Rotating Chain) Modell. So wird speziell die Rolle dieser Wechselwirkungen auf Statik und Dynamik des Systems untersucht.

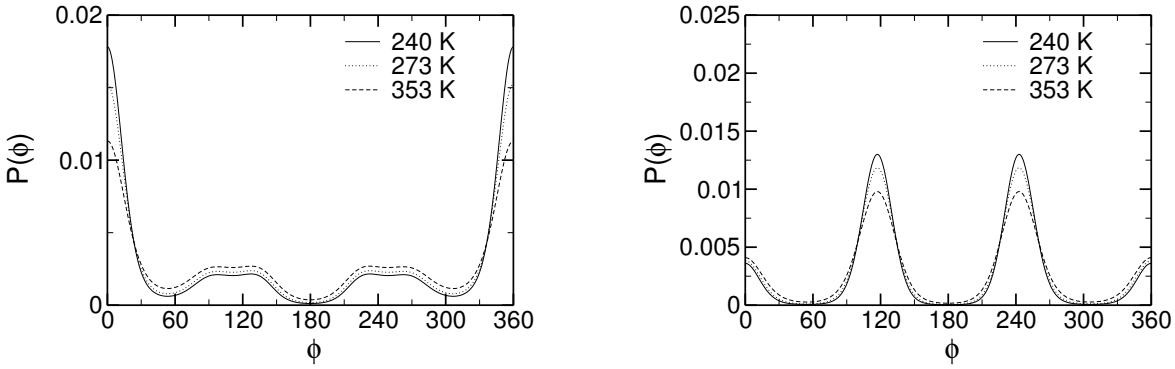


Abbildung 2.7: Boltzmanngewichte für die Torsionswinkel der α Bindung, cis links, $trans$ rechts.

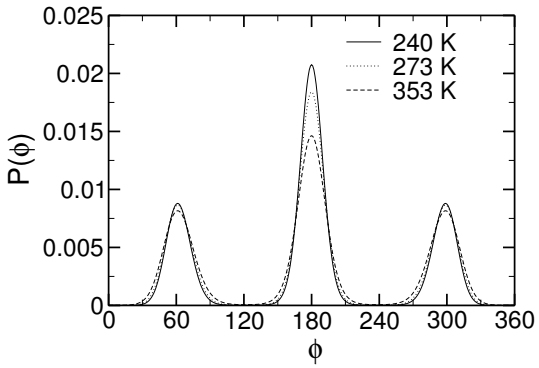


Abbildung 2.8: Boltzmanngewichte für die Torsionswinkel der β Bindung.

2.4 Simulationsmethode

Im wesentlichen existieren zwei Gruppen von Simulationsmethoden, um klassische Systeme zu untersuchen: Molekulardynamik und Monte Carlo. Beide Methodengruppen können im Kontinuum angewendet werden, Monte Carlo Methoden auch auf einem Gitter. Im letzten Fall sind die Äquilibrierungszeiten viel kürzer als im Kontinuum, da die Anzahl der Zustände kleiner ist. Damit kann sehr erfolgreich das Langzeitverhalten von Polymeren studiert werden. Auch das Skalenverhalten wird durch solche Simulationen erfolgreich studiert. Ein elementarer Schritt dabei ist z.B. ein Sprung auf einen benachbarten Gitterplatz. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, findet die wesentliche Physik in der dichten Schmelze von Polybutadien aber auf einer Zeitskala statt, die klein ist im Vergleich zu der Sprungzeit. Damit erweisen sich Gittermethoden als ungeeignet, um die Kurzzeitphysik zu studieren. Der ballistische Be-

reich und der Plateaubereich bleiben damit für eine Monte Carlo Simulation auf dem Gitter versteckt. Man ist hingegen schnell im subdiffusiven und diffusiven Bereich (siehe Kapitel 7). Damit kann man Monte Carlo Methoden erfolgreich für die Äquilibrierung der Schmelze einsetzen. Gittermethoden sind hierfür ungeeignet für reelle Polymere, da sie nur einfache Potentiale zulassen - z.B. das erfolgreiche Bond Fluktuationsmodell (Carmesin und Kremer, 1988), (Carmesin und Kremer, 1990), (Deutsch und Binder, 1991), läßt excluded Volume Wechselwirkung und Biegesteifigkeit zu, aber keine Torsionssteifigkeit. Es macht auch wenig Sinn, Torsionssteifigkeit in diesem Modell zu implementieren, da es die Polymere auf einer vergröberten Skala beschreibt, auf der die Torsionskorrelationen schon zerfallen sind. Erfolgreiche Algorithmen würden also alle Wechselwirkungen im Kontinuum berücksichtigen, aber eine Durchquerung der Ketten zulassen, da durch gegenseitige Behinderung die Dynamik sehr langsam wird. Damit wird der Einfluß von Packungseffekten in der Schmelze abgeschwächt. Für die tatsächliche Aufnahme der physikalischen Trajektorie sollten dann Molekulardynamik Methoden angewendet werden, da sie eine physikalische Dynamik liefern. Die Monte Carlo Dynamik ist nicht immer physikalisch, da man oft unphysikalische elementare Bewegungsschritte benutzt.

2.4.1 Molekulardynamik Algorithmen

In dieser Arbeit wurde ein anderer Weg beschritten, der sich als erfolgreich für dieses spezielle Polymer erwies. Als erstes wurden die Ketten in einer Box zufällig erzeugt und die Lennard-Jones Wechselwirkungen wurden langsam in einer Molekulardynamik Simulation eingeschaltet. Dann wurde die Schmelze bei der erwünschten Temperatur *ohne* Vierteilchenwechselwirkungen äquilibriert (typischerweise $10ns$ Lauf), danach wurden die Vierteilchenwechselwirkungen langsam (linear in $100000ps$) eingeschaltet und die Schmelze nocheinmal nachäquilibriert (noch $10ns$).

Verlet Algorithmus

Allgemein löst man bei einer Molekulardynamiksimulation die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i \tag{2.7}$$

für Teilchen der Masse m_i mit den Orten $\vec{r}_i$ und den darauf wirkenden Kräften $\vec{F}_i$. Eine solche Simulation würde bei konservativen Kräften zu einer Energieerhaltung führen, man würde damit mikrokanonische Mittelwerte durch den Simulationslauf erzeugen. Ein Algorithmus zur Integration dieser Gleichungen sollte daher das Phasenvolumen erhalten und die Struktur der klassischen Mechanik, die symplektische Form, invariant lassen (Arnold, 1988). Sei

$$\Gamma = (\vec{r}^N, \vec{p}^N) = (\vec{r}_1, ..., \vec{r}_N; \vec{p}_1, .., \vec{p}_N) \tag{2.8}$$

ein Punkt im Phasenraum und sei H die Hamiltonfunktion des Systems. Die zeitliche Entwicklung einer Variable $A(\Gamma(t))$, die nicht explizit von der Zeit abhängt, wird dann gegeben

durch die Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \sum_i \left\{ \dot{\vec{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} + \dot{\vec{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right\} A \\ &=: i\mathcal{L}\, A. \end{aligned} \tag{2.9}$$

Damit wird der Liouville Operator definiert. Die formale Lösung der Bewegungsgleichung lautet damit

$$A(\Gamma(t)) = \exp(i\mathcal{L}t) A(\Gamma(0)) \; . \tag{2.10}$$

Der Operator $\mathcal{L}$ ist hermitesch, damit ist der Propagator

$$U(t) := \exp(i\mathcal{L}t) \tag{2.11}$$

unitär

$$U^{-1}(t) = U^{\dagger}(t) \tag{2.12}$$

und erhält das Phasenvolumen. Die folgende Ableitung der diskreten Bewegungsgleichungen basiert auf (Frenkel und Smith, 1996). Man zerlegt nun den Liouvilleoperator in Raumanteil und Impulsanteil:

$$i\mathcal{L}_1 := \sum_i \dot{\vec{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \tag{2.13}$$

$$i\mathcal{L}_2 := \sum_i \dot{\vec{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \tag{2.14}$$

und benutzt die Trotterformel für eine Approximation, wobei nichtkommutierende Anteile vernachlässigt werden:

$$e^{i(\mathcal{L}_1+\mathcal{L}_2)t} = \left[e^{i\mathcal{L}_1\Delta/2} e^{i\mathcal{L}_2\Delta} e^{i\mathcal{L}_1\Delta/2} \right]^P + \mathcal{O}(t\Delta^2). \tag{2.15}$$

Hier wurde mit $\Delta = t/P$ die Integrationsschrittweite bezeichnet. Ein Integrationsschritt wird damit mit $P = 1$ durchgeführt. Wendet man diesen infinitesimalen Zeitentwicklungsoperator auf den Zustand $\Gamma(t)$, so erhält man die diskretisierten Bewegungsgleichungen in der Form

$$\vec{r}_i(t+\Delta) = \vec{r}_i(t) + \frac{\vec{p}_i(t)}{m_i}\Delta + \vec{F}_i(t)\frac{\Delta^2}{2m_i} \tag{2.16}$$

$$\vec{p}_i(t+\Delta) = \vec{p}_i(t) + \frac{\Delta}{2}\left[\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t+\Delta) \right]. \tag{2.17}$$

Diese Form wird in der Literatur Velocity Verlet Algorithmus (Allen und Tildesley, 1989) genannt. Wichtige Merkmale sind die Zeitumkehrinvarianz, die Erhaltung des Phasenvolumens, Genauigkeit bis Ordnung Δ^2 und, last but not least, die Einfachheit des Algorithmus. In einer Simulation mit vielen tausend Teilchen ist das ein wichtiges Kriterium für die Tauglichkeit eines Algorithmus.

NVT Ensemble

Typische Experimente werden bei konstantem Druck und konstanter Temperatur durchgeführt. Der Simulationslauf bei dieser Arbeit wurde bei konstanter Temperatur durchgeführt, d.h. ein anderes Ensemble war hierfür notwendig. Arbeiten von Nosé liefern den Schlüssel (Nosé und Klein, 1983), (Nosé, 1984a), (Nosé, 1984b): man koppelt das System an ein externes Bad. Die Lagrangefunktion, die eine isotherme Verteilung erzeugt ist

$$L_{Nose} = s^2 \sum_i \frac{m_i \dot{\vec{r}}_i^2}{2} - U(\vec{r}^N) + \frac{Q}{2}\dot{s}^2 - \frac{g}{\beta}\ln(s)\,, \tag{2.18}$$

die zugehörige Hamiltonfunktion lautet damit

$$H_{Nose} = \frac{1}{s^2}\sum_i \frac{\vec{\pi}_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}^N) + \frac{1}{2Q}{\pi_s}^2 + \frac{g}{\beta}\ln(s)\,, \tag{2.19}$$

mit den entsprechenden verallgemeinerten Impulsen

$$\vec{\pi_i} = \frac{\partial L_{Nose}}{\partial \dot{\vec{r}}_i} = m_i\, s^2\, \dot{\vec{r}}_i \tag{2.20}$$

$$\pi_s = \frac{\partial L_{Nose}}{\partial \dot{s}} = Q\,\dot{s} \tag{2.21}$$

und den zugehörigen Bewegungsgleichungen

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{\pi}_i}{m_i s^2} \tag{2.22}$$

$$\dot{\vec{\pi}}_i = \vec{F}_i \tag{2.23}$$

$$\dot{s} = \frac{\pi_s}{Q} \tag{2.24}$$

$$\dot{\pi}_s = \frac{1}{s}\left\{\sum_i \frac{\vec{\pi}_i^2}{m_i s^2} - g k_B T_{ext}\right\}. \tag{2.25}$$

Hier hat s die Bedeutung eines Skalenparameters für die Zeit. Die Schrittweite ist in t zeitabhängig. Führt man jedoch die Realzeit $t' = t/s$ ein, so wird die Schrittweite konstant. In dieser Darstellung nach Hoover (Hoover, 1985), (Hoover, 1986) lauten dann die Bewegungsgleichungen

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \tag{2.26}$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - \xi\,\vec{p}_i \tag{2.27}$$

$$\dot{s}/s = \xi \tag{2.28}$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q}\left\{\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - g k_B T_{ext}\right\}. \tag{2.29}$$

Eine Invariante der Dynamik, die zur Überprüfung der Implementation dient, ist die Größe

$$H^* = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}^N) + \frac{1}{2Q}\xi^2 + \frac{g}{\beta}\int \xi(t')dt' . \tag{2.30}$$

Der Parameter g wird durch die Forderung nach Gleichheit der Ensemblemittelwerte im kanonischen und mikrokanonischen Ensemble durch die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems bestimmt, $g = 3N$. Der "Massenterm" Q (eigentlich mit der Dimension eines inversen Drehimpulses) wird so bestimmt, daß die Temperaturverteilung Gaußsch ist. Ein anderes Kriterium ist, daß die typische Frequenz von ξ einer typischen Frequenz des Systems entspricht, z.B. der Frequenz der harmonischen Schwingungen im Lennard-Jones Potential. Man erhält die Abschätzung

$$\omega_\xi^2 \approx \frac{2dNk_BT_{ext}}{Q} \tag{2.31}$$

und setzt sie gleich der Lennard-Jones Frequenz im fcc Gitter:

$$\omega_\xi = \frac{2U''_{LJ}(r = 2^{1/6}\sigma)}{m} = 114.3\frac{\epsilon}{m\sigma^2} . \tag{2.32}$$

Der so ermittelte Wert kann als Orientierung dienen, in der Praxis entscheidet man sich für einen Wert, der eine Gaußsche Verteilung liefert.

Zwangsbedingungen

Die Längen der Verbindungen zwischen den Monomeren sind in den betrachteten Modellen fest gewählt. Damit ist das Potential unendlich, daß diese Bedingungen garantiert. Eine direkte Implementation in den Bewegungsgleichungen ist damit nicht möglich. Einen Ausweg bietet die Berücksichtigung der Nebenbedingungen durch Lagrangesche Parameter, durch die Zwangskräfte bestimmt werden, die die Bindungslängen fixieren. Die Zwangskräfte lassen sich aus der Zwangsbedingung

$$(\vec{x}_{j+1} - \vec{x}_j)^2 - b_j^2 = 0 \tag{2.33}$$

als

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{x_i}\sum_j \lambda_j((\vec{x}_{j+1} - \vec{x}_j)^2 - b_j^2) = -2\sum \lambda_j(\delta_{i,j+1} - \delta_{i,j})(\vec{x}_{j+1} - \vec{x}_j) \tag{2.34}$$

berechnen. Die Implementation der Zwangsbedingungen erfolgt nach dem SHAKE Algorithmus (Van Gunsteren und Berendsen, 1977),(Van Gunsteren, 1980), die eine iterative Lösung für die Lagrangeparameter entlang der Kette vorschreibt. Im Velocity Verlet Algorithmus geht man noch einen Schritt weiter und fordert, daß eine Bedingung für die Ableitung der Zwangsbedingung erfüllt ist, d.h.

$$\frac{d}{dt}(\vec{x}_{j+1} - \vec{x}_j)^2 = 0 = 2(\vec{v}_{j+1} - \vec{v}_j)\cdot(\vec{x}_{j+1} - \vec{x}_j) \tag{2.35}$$

gilt. Die algorithmische Implementation ist dem SHAKE Algorithmus ähnlich, wurde von Andersen vorgeschlagen (Andersen, 1983), und wird RATTLE genannt, siehe auch (Allen und Tildesley, 1989).

Nachbarlisten

Die Berechnung der Lennard-Jones Kräfte kostet am meisten Zeit während des Laufes. Da aber die Wechselwirkungen nicht langreichweitig sind (im Unterschied zu Coulomb Wechselwirkungen) kann man eine Partitionierung des Volumens durchführen (in diesem Fall in 64 Zellen). Man berücksichtigt nur die Teilchen, die sich in den Zellen befinden, welche die Zelle umranden, in dem sich ein Bezugsteilchen befindet. Die nichtgebundene Wechselwirkung wird bei 9 Å abgeschnitten. Ein geeigneter Algorithmus dafür benutzt Nachbarschaftslisten, die an die Zellen gebunden sind (Quentrec und Brot, 1975), (Allen und Tildesley, 1989).

Die Implementation des Algorithmus wurde in FORTRAN durchgeführt, wobei ein vorhandenes Programm, mit dem schon Polyethylen erfolgreich studiert wurde (Paul et al., 1998), mit entsprechenden Datenstrukturen erweitert wurde, um kompliziertere Modelle simulieren zu können.

2.5 Zusammenfassung

Die wesentlichen Probleme bei der Aufstellung der Simulation liegen in der Bestimmung der Potentialparameter für ein realistisches Modell. Speziell die Parametrisierung der Torsionspotentiale bereitet Schwierigkeiten. Schwierigkeiten treten auch beim Äquilibrieren des Systems auf. Hier wurde ein einfacher, jedoch effizienter Weg gefunden, um das System ins Gleichgewicht zu bringen. Die Ergebnisse für die Statik zeigen überzeugend, daß das System gut äquilibriert ist.

Kapitel 3

Thermodynamik des Modellsystems

Die Bestimmung von makroskopischen Eigenschaften eines Systems aus den mikroskopischen Größen ist eine der zentralen Aufgaben der statistischen Thermodynamik. Die makroskopischen Größen sind durch Gleichungen verbunden, die den makroskopischen Zustand des Systems bestimmen, die Zustandsgleichungen. Für einfache Flüssigkeiten existiert eine Reihe von Zustandsgleichungen, die qualitativ (van der Waals Gleichung) und quantitativ (Gleichungen für Lennard-Jones Fluide) ihr Verhalten beschreiben. Wichtige Forderungen an diese Gleichungen sind die Beschreibung des Flüssigkeit-Gas Übergangs und des quantitativen Verhaltens. Für Polymere existieren Gleichungen, die qualitativ Phasenübergänge gut beschreiben können, allerdings sind sie für die quantitative Beschreibung von reellen Polymeren nicht geeignet. Andererseits gibt es empirische Gleichungen, die gut quantitativ in einem kleinen Parameterbereich das Verhalten von realen Polymeren beschreiben, global scheitern sie aber, z.B. für hohen Druck oder am kritischen Punkt. Hier wurde die Zustandsgleichung aus rein praktischen Gründen untersucht: um die Dichten zu bestimmen, bei denen der Druck dem Normaldruck gleich ist bei den verschiedenen Temperaturen.

3.1 Zustandsgleichungen für Polymerschmelzen

Am Anfang der 80er Jahre stellte Wertheim die Theorie der Zustandsgleichungen für Makromoleküle auf eine solide Basis, er entwickelte die so genannte thermodynamische Störungstheorie erster Ordnung (TPT1) (Wertheim, 1984). Die Hauptidee dieser Theorie ist, die freie Energie des Polymersystems (S Ketten, N Monomere pro Kette) durch die freie Energie einer Schmelze von *ungebundenen* Monomeren auszudrucken und daraus die Zustandsgleichung zu gewinnen:

$$\begin{aligned}\frac{F-F_{LJ}}{k_BT} &= -\ln\frac{\frac{1}{S!}\int\mathcal{D}[r]\exp\left(-\frac{E_{LJ}[r]+E_{pair}[r]}{k_BT}\right)}{\frac{1}{(SN)!}\int\mathcal{D}[r]\exp\left(-\frac{E_{LJ}[r]}{k_BT}\right)} \\ &= -\ln\frac{(SN)!}{S!}-\ln\left\langle\exp\left(-\frac{E_{pair}[r]}{k_BT}\right)\right\rangle_{LJ}. \end{aligned} \tag{3.1}$$

Dabei hält das Paarpotential E_{pair} die Monomere im Makromolekül zusammen. Die TPT1 Näherung besteht nun in der Faktorisierung der Vielteilchenkorrelationsfunktionen für das Lennard-Jones Fluid:

$$\begin{aligned}\rho(r_1,\ldots,r_{NS}) &= \frac{e^{-\beta E_{LJ}[r]}}{\int \mathcal{D}[r] e^{-\beta E_{LJ}[r]}} \\ &= \rho^{SN}(r_1,\ldots,r_{SN}) g^{SN}(r_{12},\ldots,r_{NS-1,NS}) \\ &\approx \rho^{NS} g^{(2)^{(N-1)S}}(r_{12}). \end{aligned} \tag{3.2}$$

Daraus ergibt sich

$$\left\langle \exp\left(-\frac{E_{pair}[r]}{k_B T}\right)\right\rangle_{LJ} \approx \frac{1}{V}\int d^3 r_{12} g_{LJ}(r_{12}) \exp\left(-\frac{E_{pair}}{k_B T}\right) = \frac{\delta}{V}. \tag{3.3}$$

Die Zustandsgleichung ergibt sich daraus (ΔP ist die Druckdifferenz zum LJ System) zu (MacDowell et al., 2000)

$$\frac{\Delta P}{k_B T \tilde{\rho}} = (N-1)(1+\tilde{\rho}\frac{d\ln\delta}{d\tilde{\rho}}) \tag{3.4}$$

mit der Polymerdichte $\tilde{\rho}$.

Diese Gleichung wurde erfolgreich für harte Kugeln (anstatt Lennard Jones) und für delta- und FENE Paarpotentiale angewendet. Das Phasendiagram von FENE Polymeren wird richtig beschrieben. Allerdings versagt die Näherung bei der Beschreibung von realistischen Molekülen: Dreiteilchen- und Vierteilchenwechselwirkungen können nicht berücksichtigt werden. Man kann realistische Polymere nur auf einer vergröberten Skala beschreiben. Dazu müßte die realistische Schmelze z.B. auf ein FENE Modell abgebildet werden. Dieses Problem ist systematisch noch nicht gelöst worden.

3.2 Gleichung von Cho-Sanchez

Ein anderer Ansatz führt weiter in dem Fall realistischer Polymere (Sanchez und Lacombe, 1976), (Sanchez et al., 1993), (Sanchez und Cho, 1995). Dieser Ansatz kommt aus der experimentellen Praxis, basiert jedoch auf grundlegenden Eigenschaften der Polymerschmelzen. Thermodynamische Untersuchungen haben zu der Ansicht geführt, daß Zustandsdaten für Polymere ein Gesetz der korrespondierenden Zustände erfüllen. Dadurch wird jedes Polymer durch für es charakteristische Parameter: Temperatur T^*, Druck P^* und Dichte ρ^* gekennzeichnet.

Als erstes betrachtet man den Kompressionsmodul als Funktion von Druck und Temperatur:

$$\epsilon = \int_{V_0}^{V} \frac{dV'}{V'} = \int_{P_0}^{P} \frac{\partial \ln V}{\partial P} dP = -\int_{P_0}^{P} \frac{1}{B} dP. \tag{3.5}$$

Nun kann B in eine Reihe um einen Referenzdruck P_0 entwickelt werden:

$$B = B_0 + B_1(P-P_0) + \frac{1}{2}B_2(P-P_0)^2 + \ldots \tag{3.6}$$

Führt man den reduzierten Druck

$$\Delta P = \frac{P - P_0}{B_0} \tag{3.7}$$

ein und entwickelt $1/B$ nach ΔP und plottet $\epsilon(\Delta P)$, so stellt sich heraus, daß die Kurven für alle Temperaturen aufeinander liegen, d.h. die Temperaturabhängigkeit von B liegt in B_0 (Nulldruck-Modul).

Eine weitere Annahme ist der algebraische Zerfall der Kompressibilität $\chi = 1/B$ für hohen Druck:

$$\chi \sim \frac{1}{P^\omega}. \tag{3.8}$$

Diese Annahme ist erfüllt für einfache Flüssigkeiten, eine einfache Rechnung liefert im mean field $\omega = 2$, für harte Kugeln ergibt sich in der Carnahan-Starling Näherung (Hansen und McDonald, 1986) $\omega = 4/3$. Die Annahme hier ist, daß $\omega = 9/10$ für Polymere gilt, eine Annahme, die auf Vergleich mit experimentellen Daten beruht (eine Überprüfung dieser Annahme durch TPT1 wäre eine lohnende Aufgabe). Daraus ergibt sich

$$\lim_{P\to\infty} \frac{\partial B}{\partial \ln P} = \omega. \tag{3.9}$$

Setzt man hier die Reihenentwicklung von B in $p = P/B_0$ bis zu zweiter Ordnung ein, approximiert sie durch eine $[1, 1]$ Padeapproximation (Bender und Orszag, 1978) und integriert die Gleichung (3.9), so ergibt sich

$$B = B_0 \left(1 + \frac{B_1 p}{\omega}\right)^\omega. \tag{3.10}$$

Setzt man in (3.5) ein, so ergibt sich die isotherme Zustandsgleichung:

$$\ln \frac{V(T,P)}{V(T,P_0)} = \frac{1}{B_1} \frac{\omega}{1-\omega} \left(1 - \left(1 + \frac{B_1 P}{\omega B_0}\right)^{1-\omega}\right). \tag{3.11}$$

$V(T, P_0)$ und B_0 sind unbekannte Funktionen der Temperatur, daher wird die Gleichung auch isotherme Gleichung genannt.

Beachtet man, daß die Dichte bei Druck Null eine lineare Funktion der Temperatur ist und der Logarithmus von B_0 auch, so kann man die Gleichung für variable Temperaturen erweitern. Für die Dichte gilt mit den Fitparametern a und m:

$$\rho(P = 0) = a - mT = 1/V(T, P = 0). \tag{3.12}$$

Skaliert man

$$\rho^* = a, T^* = a/m \tag{3.13}$$

und führt man die reduzierten Größen $\tilde{\rho} = \rho/\rho^*$ und $\tilde{T} = T/T^*$, so ergibt sich die Gleichung

$$\tilde{\rho}(\tilde{T}, P = 0) = 1 - \tilde{T}, \tag{3.14}$$

wobei die Dichtekurven für alle Polymere auf eine Gerade zusammenfallen, ein weiteres Gesetz korrespondierender Zustände.

Die Beobachtung, daß bei Druck Null $B_0 \sim \exp(-bT)$ gilt, führt zu einer anderen Skalierung: $B_0 \sim \exp(-\tilde{b}\tilde{T})$. Für $T \to 0$ erhält man einen charakteristischen Druck P^*. Zusammen mit der Beobachtung $\tilde{b} \approx 9$ erhält man

$$B_0 = P^* \exp(-9\tilde{T}). \tag{3.15}$$

Die Zustandsgleichung folgt daraus zu

$$\ln \frac{V(T,P)}{V(T,P_0)} = \frac{1}{B_1} \frac{\omega}{1-\omega} \left(1 - \left(1 + \frac{B_1 \tilde{P} e^{9\tilde{T}}}{\omega} \right)^{1-\omega} \right). \tag{3.16}$$

B_1 ist eine temperaturunabhängige Größe, $B_1 \approx 10.2$. Daraus ergibt sich die Zustandsgleichung

$$\frac{V(\tilde{T},\tilde{P})}{V(\tilde{T},0)} = \frac{\tilde{\rho}(\tilde{T},P=0)}{\tilde{\rho}(\tilde{T},\tilde{P})} = \exp(0.882(1-(1+11.3\tilde{P}e^{9\tilde{T}})^{\frac{1}{10}})). \tag{3.17}$$

Die physikalische Bedeutung der reduzierten Parameter ist die folgende: $1/\rho*$ ist das spezifische Volumen bei Druck Null und Temperatur Null,

$$\tilde{T} = 1 - \rho_0 = 1 - \rho/\rho^* = \frac{v - v^*}{v}, \tag{3.18}$$

wobei die letzte Größe das relative freie Volumen gibt. P^* ergibt die inverse Kompressibilität bei Druck Null und Temperatur Null.

3.3 Anwendung auf Polybutadien

In (Sanchez und Cho, 1995) werden konkrete Daten für 60 verschiedene Polymere angegeben. Für Polybutadien lauten die Daten: $\rho^* = 1.0971 g/cm^3$, $T^* = 1633.8K$, $P^* = 9443.2MPa$ im Bereich $277 - 328K$. Leider kann die Gleichung nicht direkt zum Bestimmen der Dichten $\rho(T, P = 0)$ benutzt werden. Einerseits liegt das an den Parametern, die für eine spezielle chemische Zusammensetzung von Polybutadien bestimmt worden sind, für unser System erhält man einen anderen Parametersatz. Aber auch mit den richtigen Parametern reicht die Genauigkeit nicht aus, um die Dichten bei Normaldruck zu bestimmen, man braucht eine Genauigkeit von vier Stellen. Deshalb müssen diese Dichten aus den Simulationsläufen bestimmt werden.

3.3.1 Isothermen

Die Isothermen wurden studiert, um das Volumen der Schmelze bei Normaldruck ($1at$) zu bestimmen. Die Dichte wurde dabei mit vier Stellen Genauigkeit bestimmt. Die Druckbestimmung ist hingegen nicht genau: der Normaldruck liegt bei $1 \pm 5at$, daher werden hier

die Begriffe Normaldruck und Druck Null als äquivalent benutzt. Die Isothermen sind nichtlinear und wurden mit einem Polynom zweiten Grades in der Dichte approximiert (siehe Abbildung 3.1) und daraus die gesuchte Dichte bestimmt:

$$P = a_0 + a_1\rho + a_2\rho^2. \tag{3.19}$$

Die sich daraus ergebenden Dichten werden in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Temperaturen, Dichten und Boxlängen, die sich aus den Isothermen ergeben.

$T[K]$	240	260	273	293	323	353
$\rho[g/cm^3]$	0.9652	0.9487	0.9393	0.9193	0.8929	0.8676
L[Å]	47.665	47.940	48.098	48.387	48.860	49.330

3.3.2 Isobaren

Die Isobare wird auf Grund der Daten in Tabelle 3.1 gezeichnet. Sie zeigt im betrachteten Bereich wie erwartet ein lineares Verhalten und ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Daraus werden die Parameter bestimmt, die für die Cho-Sanchez Gleichung notwendig sind. Die Regressionsgerade ergibt sich zu

$$\rho_0 = 1.1759 - 0.00087387T. \tag{3.20}$$

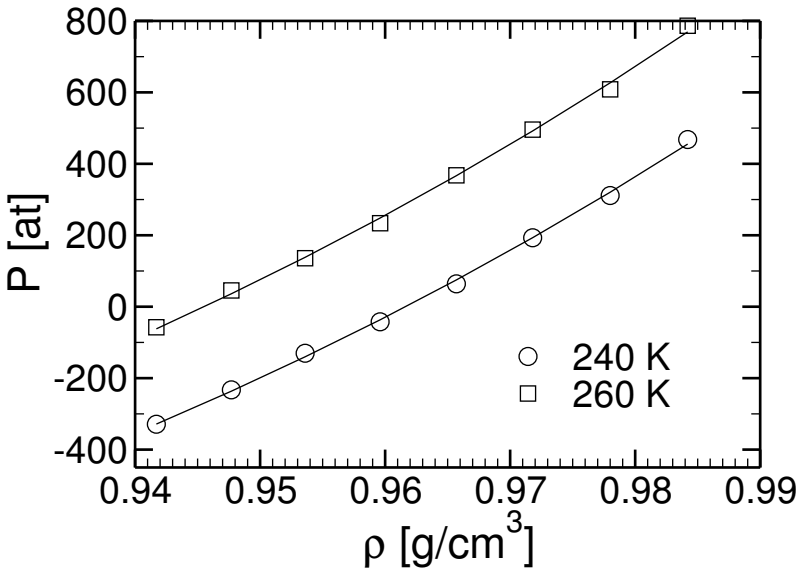
Daraus ergeben sich $\rho^* = 1.1759 g/cm^3$, $T^* = 1345.6K$. P^* wird aus einem Fit der Isothermen bestimmt. Man erhält

$$\tilde{P} = \frac{1}{11.3}\left(\left(\frac{1}{0.882}\ln\frac{\rho(\tilde{P},\tilde{T})}{\rho(\tilde{P}=0,\tilde{T})}+1\right)^{10}-1\right)e^{-9\tilde{T}}. \tag{3.21}$$

Die Größe von P^* variiert mit der Temperatur um etwa 6%.

Tabelle 3.2: Reduzierte Parameter, Vergleich zwischen Sanchez-Cho Parameter und Simulation. Die Werte für ρ^* und T^* wurden aus der Isobare bestimmt. Die Werte für P^* für verschiedene Temperaturen wurden aus den Isothermen bestimmt. Der Wert für "alle T" wurde aus der Isochore bestimmt. Die Nulldruckdichten wurden aus den Isothermen durch den Fit der Cho-Sanchez Isotherme bestimmt.

$T[K]$	alle T	240	260	293	Cho-Sanchez
$\rho^*[g/cm^3]$	1.1759				1.0971
$T^*[MPa]$	1345.6				1633.8
$P^*[K]$	7681.5	8486.9	8676.9	8832.4	9443.2
$\rho_0[g/cm^3]$		0.9616	0.9455	0.9194	



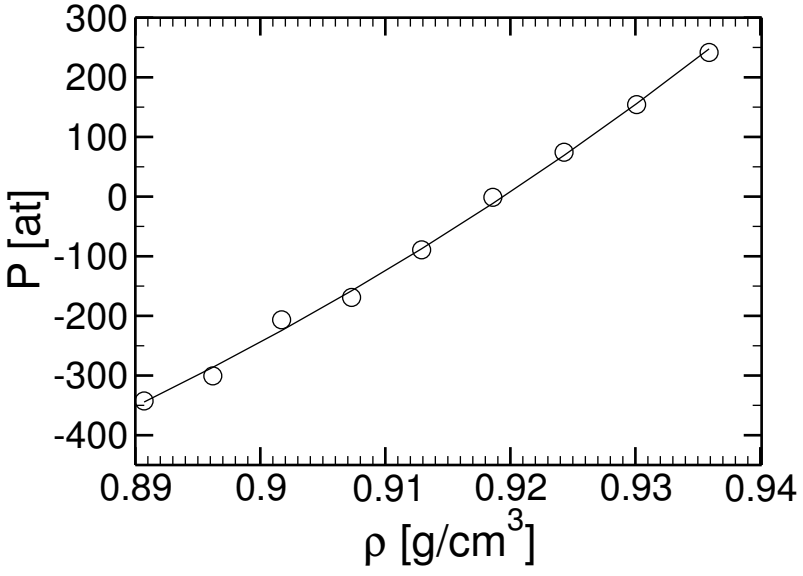


Abbildung 3.1: **oben:** *Isothermen für $T = 240K$ und $T = 260K$ und die Cho-Sanchez Kurven. P^* und ρ_0 wurden aus dem Fit bestimmt.*
unten: *Isotherme für $T = 293K$ und Cho-Sanchez Kurve. Nur P^* mußte gefitet werden.*

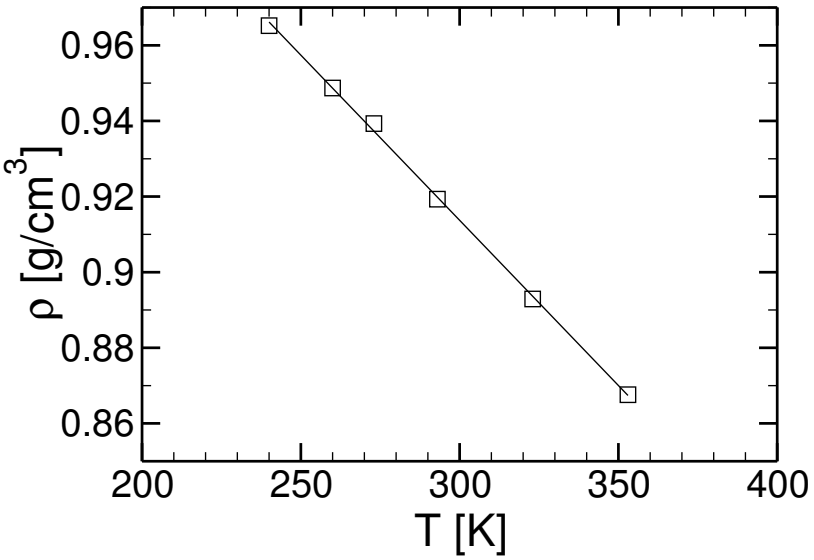


Abbildung 3.2: Eine Isobare bei $P \approx 0$ und Regressionsgerade. Lineares Verhalten stimmt mit den Erwartungen der Theorie von Cho-Sanchez überein.

3.3.3 Isochoren

Eine Isochore wurde für $\rho = 0.9193 g/cm^3$ aufgenommen, das ist die Nulldruckdichte bei $T = 293K$, siehe Abbildung 3.3. Die Gleichung der Isochore lautet

$$\tilde{P} = \frac{1}{11.3}\left(\left(\frac{1}{0.882}\ln\frac{0.9193/1.1729}{1-\tilde{T}}+1\right)^{10}-1\right)e^{-9\tilde{T}}. \tag{3.22}$$

Dabei wurde die Dichte $\rho^* = 1.1729$ neu bestimmt, genauso $P^* = 7681.6MPa = 78275at$. Der Wert von P^* ist somit temperaturunabhängig, unterscheidet sich allerdings von den temperaturabhängigen Werten substantiell. Die Dichte ρ^* unterscheidet sich nur wenig von der aus der Isobare bestimmten Dichte, die Bestimmung hier ist viel sensitiver, da der Druck von der 10-ten Potenz der Dichte abhängt. Im allgemeinen ist es am genauesten, P^* und ρ^* aus der Isochore zu bestimmen. Damit kann man die Dichten ρ_0 aus den Isothermen bestimmen. Allerdings ist die Approximation nicht mehr so gut. Es gibt also keinen eindeutigen Satz von Parametern (P^*, ρ^*, T^*) und Nulldruckdichten $\rho_0(T)$, die alle Simulationsdaten fittet. Einerseits liegt das an der Druckbestimmung, da die Fehler dabei sehr groß sind. Andererseits kann es an der Cho-Sanchez Gleichung liegen bzw. an dem Bereich der Anwendbarkeit dieser Gleichung. Eine andere Möglichkeit ist, daß der Wert von den Konstanten ω und B_1 nicht exakt ist. Es ist nicht undenkbar, daß diese Konstanten aus first principles für einfache Polymere bestimmt werden können (TPT1). Eine numerische Bestimmung kann sogar ohne großen Aufwand vollzogen werden.

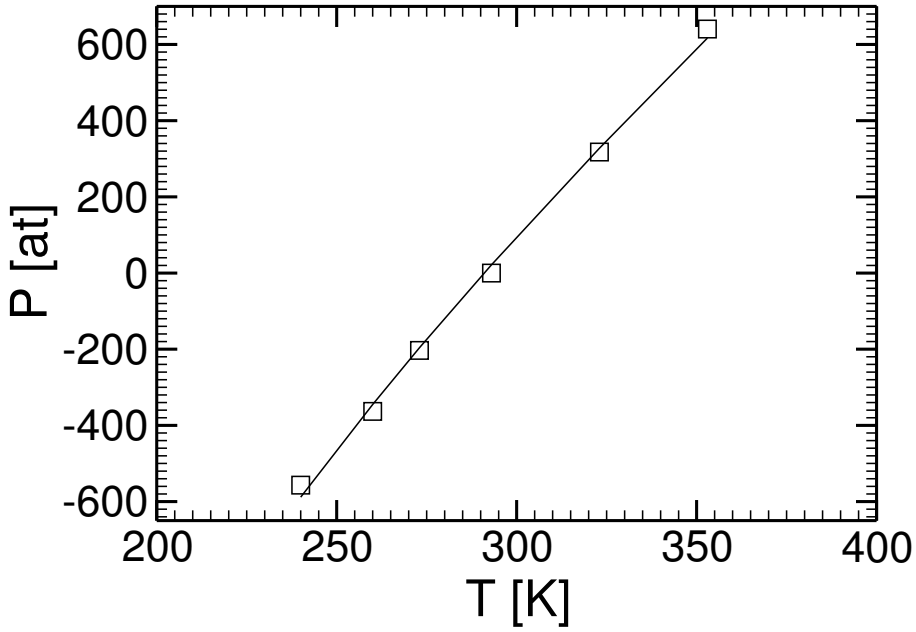


Abbildung 3.3: Eine Isochore bei $\rho = 0.9193 g/cm^3$ und die Cho-Sanchez Kurve. ρ^* und P^* wurden aus der Fitkurve bestimmt.

3.4 Vergleich zwischen dem CRC und dem FRC Modell

Der Druck in den beiden Systemen ist sehr unterschiedlich. Die Bestimmung erfolgt aus der Virialgleichung:

$$PV = N_{at} k_B T + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N_{at}} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i \tag{3.23}$$

mit den Zwischenatomaren Kräften $\vec{f}_i$. Die Kräfte der Lennard-Jones Wechselwirkungen werden nur für kurze Abstände während des Simulationslaufes berechnet, um Zeit zu sparen. Deshalb ist eine Korrektur für große Abstände zwingend. Man besorgt sich die Korrektur aus einer anderen Formulierung der Virialgleichung. Die Virialgleichung kann auch durch die Paarkorrelationsfunktion $g_m(r)$ umgeschrieben werden (Hansen und McDonald, 1986), siehe auch Kapitel 5 für Definition von g_m:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{2}{3} \pi \beta \rho \int_0^\infty v'(r) g_m(r) r^3 dr. \tag{3.24}$$

Eine Druckkorrektur für die Lennard-Jones Wechselwirkung wird für große $r > 9\mathring{A}$ berechnet, wo für den Wert von $g_m(r) \approx 1$ gilt.

Tabelle 3.3: Druckkomponenten, Vergleich CRC-FRC Modell.

$T[K]$	P_{tot}	P_{cor}	P_{id}	P_{vir}	P_{nonb}	P_{tor}	P_{bend}	P_{constr}
240CRC	790.10	-823.59	937.33	-621.48	-621.48	10^{-16}	10^{-19}	474.25
240FRC	820.80	-823.59	937.37	-591.27	-591.27	0	-10^{-19}	474.70
273CRC	753.15	-784.5	1037.73	-621.49	-621.49	10^{-16}	-10^{-19}	336.91
273FRC	789.20	-784.5	1038.18	-582.70	-582.70	10^{-17}	-10^{-18}	333.72
323CRC	666.50	-709.88	1171.16	-629.97	-629.97	10^{-16}	-10^{-17}	125.31
323FRC	707.16	-709.88	1171.35	-582.62	-582.62	0	10^{-16}	118.43
353CRC	650.98	-670.26	1243.71	-607.29	-607.29	-10^{-16}	10^{-17}	14.56
353FRC	690.66	-670.26	1243.99	-558.73	-558.73	0	10^{-18}	5.40

Daraus ergeben sich die verschiedenen Druckkomponenten, die in Tabelle 3.3 aufgeführt sind. Für sie gelten die Relationen

$$\begin{aligned} P &= P_{cor} + P_{id} + P_{vir} + P_{constr} \\ P_{tot} &= P_{id} + P_{vir} + P_{constr} \\ P_{vir} &= P_{nonb} + P_{tor} + P_{bend}. \end{aligned} \tag{3.25}$$

Der Wert des Druckunterschiedes bei gleicher Temperatur und gleichem Volumen ist abhängig von den Torsionswechselwirkungen. Das ist nicht durch die Torsionskräfte zu erklären, deren Virial Null ist.

Bei konstanten Volumen und Temperatur, wenn man die Torsionswechselwirkungen einschaltet, wird der Druck niedriger. Dafür ist die Druckkomponente zuständig, die sich aus den nichtgebundenen Wechselwirkungen ergibt. Im FRC Modell bewegen sich die Monomere schneller (siehe Kapitel 5), es kommt zu mehr Stößen zwischen den Atomen. Die Teilchen haben mehr Bewegungsfreiheit, um in den abstoßenden Teil des Lennard-Jones Potentials einzutreten. Damit ist der etwas höhere Druck im FRC Modell zu erklären.

Der Druck der Zwangskräfte wird hingegen nur durch die Statik bestimmt, einen Unterschied zwischen dem FRC und dem CRC Modell gibt es im Rahmen der Genauigkeit nicht.

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Zustandsgleichung des Systems untersucht, um die Nulldruckdichte als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Bei unserer Prozedur wird sie aus den Isothermen bestimmt. Ein Vergleich mit der phänomenologischen Gleichung von Cho-Sanchez zeigt, daß ein vollständig konsistenter Satz von Parametern nicht bestimmt werden kann, der gleichzeitig Isothermen, Isobaren und Isochoren beschreibt. Trotzdem ist die Gleichung nützlich, um genaue Nulldruckdichten zu bestimmen. Die Parameter, die aus der Betrachtung bestimmt wurden, sind den Parametern aus der Literatur sehr ähnlich, was noch eine thermodynamische Verifikation des Modells darstellt.

Kapitel 4

Statik der Einzelkette

In diesem Kapitel wird die Statik des Systems unter dem Gesichtspunkt der Verbundenheit der Monomere untersucht. Betrachtet wird die statistische Kette, deren Parameter man erhält, indem man über alle Ketten für verschiedene Zeitpunkte mittelt. Die gegenseitige Position von unterschiedlichen Ketten wird keine Rolle spielen. Andere Ketten werden als Hintergrund betrachtet, der im wesentlichen eine Abschirmung für die ketteninternen Potentiale darstellt. Zuerst werden modellunabhängige Größen betrachtet - Kettenenden (End-zu-End) Abstand, Gyrationsradius, Steifigkeit. Man kann eine Polymerkette einerseits als eine Saite betrachten und deren Eigenschwingungen analysieren. Diesen Weg der Untersuchung gehen wir im nächsten Unterkapitel, wobei wir uns auf das Rouse Modell stützten. Andererseits kann man die Kette als bestehend aus diskreten Teilchen betrachten, diese Betrachtungsweise wird dann im dritten Unterkapitel angewendet. Korrelationsfunktionen für die entsprechenden Variablen werden diskutiert und die Ähnlichkeiten und die Unterschiede zwischen dem FRC und dem CRC Modell untersucht.

4.1 Einige einfache Observablen

4.1.1 R_e und R_g

Die Statik einer Polymerkette läßt sich unter anderem charakterisieren durch ihren End-zu-End Abstand, das ist der Abstand zwischen den beiden Endmonomeren. Aus Symmetriegründen (Isotropie der Schmelze) verschwindet der Mittelwert von $\vec{R}_e$, daher bildet man den Mittelwert des Quadrats von $\vec{R}_e$:

$$\langle R_e^2 \rangle = \langle (\vec{R}_N - \vec{R}_1)^2 \rangle. \tag{4.1}$$

Die Mittelung erfolgt hier über alle Ketten und verschiedene zeitliche Konfigurationen des Systems. Bei $T = 0$, im Grundzustand, hätte eine FRC Kette den maximalen Kettenendenabstand, die Kette wäre gestreckt, da der $trans$ - Zustand bevorzugt wird (siehe dazu Abschnitt 4.1.2). Bei der CRC Kette ist hingegen das temperaturabhängige Verhalten wegen der zufälligen Folge von $trans$ und cis Abschnitten nicht klar. Bei $T > 0$ spielen Energie und Entropie

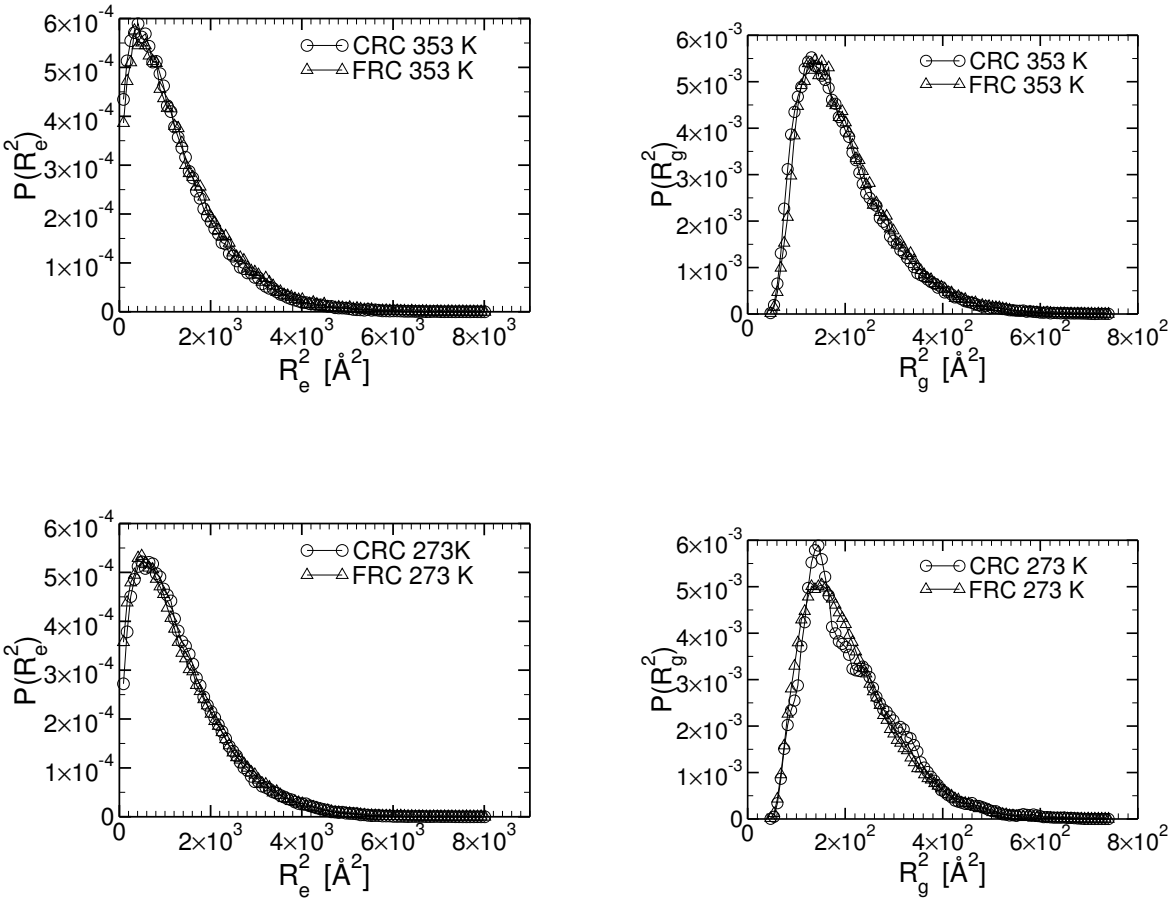


Abbildung 4.1: Wahrscheinlichkeitsverteilungen für R_g^2 und R_e^2 bei $T = 353\,K$ und $T = 273\,K$. Das System ist gut äquilibriert, Verteilungen für Ketten mit und ohne Torsionspotential liegen aufeinander.

eine Rolle dafür, welchen Kettenendenabstand das System im Mittel einnimmt. Die Kette in der Schmelze ist für Abstände größer als die statistische Segmentlänge Gaußsch, daher ist die Verteilung von R_e eine Gaußfunktion in drei Dimensionen (Strobl, 1996).

Aus den Abbildungen 4.1 und 4.2 sieht man, daß die Schmelze für $T = 353K$ und $T = 273K$ gut äquilibriert ist, für $T = 240K$ dagegen die Verteilung nicht der Gleichgewichtsverteilung entspricht. Die entsprechenden zweiten und vierten Momente der Verteilungen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Eine andere Größe, die in Random Walk Modellen direkt mit R_e zusammenhängt, ist der Gyrationsradius R_g, der definiert ist durch

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(\vec{R}_{CM} - \vec{R}_i \right)^2 \rangle, \tag{4.2}$$

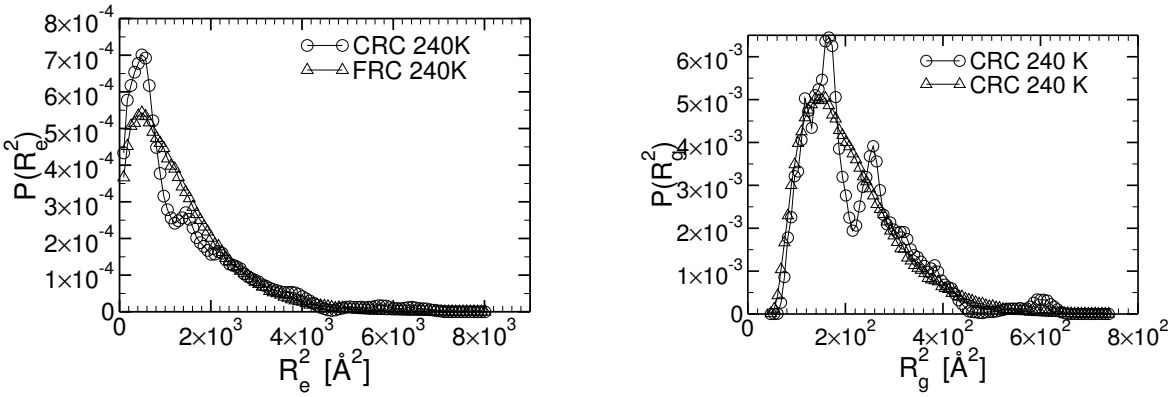


Abbildung 4.2: Wahrscheinlichkeitsverteilungen für R_g^2 und R_e^2 bei $T = 240$ K. Verteilungen weichen von den Gleichgewichtsverteilungen ab.

wobei $\vec{R}_{CM}$ das Massenzentrum der Kette bezeichnet. Der Gyrationsradius ist durch Streuexperimente meßbar mit Kleinwinkelstreuung (Strobl, 1996).

Über die Temperaturabhängigkeit im betrachteten Temperaturbereich kann man sagen, daß der Gyrationsradius mit zunehmender Temperatur geringfügig abnimmt. Bei dem End-zu-End Abstand kann man auf so eine Tendenz nicht schließen.

Tabelle 4.1: Zweites und viertes Moment des Gyrationsradius und des Kettenenden Abstand.

$T[K]$	$R_e^2[\text{Å}^2]$	$R_e^4[\text{Å}^4]$	$R_g^2[\text{Å}^2]$	$R_g^4[\text{Å}^4]$
$353\,FRC$	1291.35	2.6879×10^6	205.224	50631.7
$353\,CRC$	1233.54	2.45792×10^6	200.155	48890.6
$273\,FRC$	1326.18	2.7360×10^6	210.982	53254.1
$273\,CRC$	1348.94	2.77645×10^6	217.574	56849.1
$240\,FRC$	1324.55	2.7751×10^6	211.343	53895.5
$240\,CRC$	1348.35	3.31436×10^6	220.498	59188.8

4.1.2 Torsionswinkelverteilungen

In diesem Abschnitt werden die Torsionswinkelverteilungen untersucht und mit den aus den Potentialfunktionen erwarteten verglichen. Die Verteilung für die Doppelbindungen entspricht der aus dem Potential berechneten Verteilung (vergleiche Abbildung 2.6, Abbildung 4.3) genauso wie für die $\alpha\, trans$ Bindung (vergleiche Abbildung 2.7, Abbildung 4.4, rechte Seite) und die β Bindung (vergleiche Abbildung 2.8, Abbildung 4.5 links). Anders ist der Fall bei der $\alpha\, cis$ Bindung: hier spielen Zweiteilchenwechselwirkungen so eine starke Rolle, daß der cis Zustand gar nicht besetzt werden kann, was man aus dem Potential erwarten

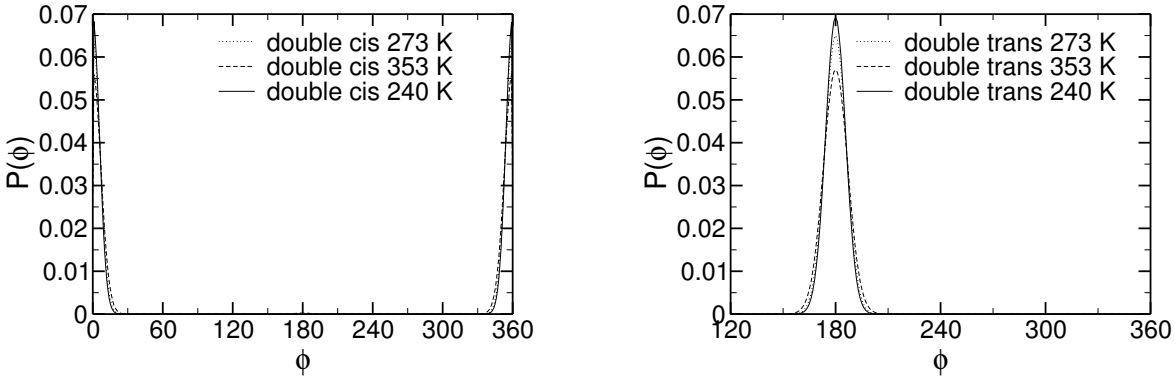


Abbildung 4.3: Winkelverteilung für die Doppelbindungstorsionspotential: links der cis Zustand, rechts der $trans$ Zustand.

würde (vergleiche Abbildung 2.7, Abbildung 4.4, linke Seite). Es macht Sinn, hier ein effektives Potential für die Drehungen um die α cis Bindung aus der Verteilung abzuleiten. Aus

$$P(\phi) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{eff}(\phi,T)} \tag{4.3}$$

(mit der Annahme einer Unabhängigkeit der Verteilung von anderen Wechselwirkungen) erhält man

$$-\beta E_{eff}(\phi, T) = \ln P(\phi) + \text{const.} \tag{4.4}$$

Daraus (Abbildung 4.5) kann man die relevanten Energieskalen ablesen: die Potentialbarriere zwischen den beiden $skew$ Zuständen beträgt etwa $650K$ und kann durch thermische Aktivierung überwunden werden. Das System dieses Torsionspotentials ist ein klassisches Beispiel für ein Zweizustandssystem. Wesentlich ist, daß das Potential sehr schwach von der Temperatur abhängt. Eine stärkere Besetzung des cis Zustandes bei $T = 353K$ ist auf die kürzere Dauer des Simulationslaufes für diese Temperatur zurückzuführen.

Die Torsionswinkelverteilungen für die FRC Kette liefern eine Winkelverteilung, die sehr schwach von der Temperatur abhängt (Abbildungen 4.6, 4.7, 4.8). Daraus ergibt sich ein stark temperaturabhängiges Torsionspotential. Es wird generiert, ähnlich wie im Falle der α cis Bindung beim CRC, von der $1-5$ Lennard-Jones Wechselwirkung. Die Erhöhung der Energiebarrieren mit zunehmender Temperatur kann man sich qualitativ dadurch erklären, daß die Anzahl der $1-5$ Stöße mit zunehmender Temperatur zunimmt. Die Anzahl der zulässigen Zustände im Konfigurationsraum nimmt dadurch ab, das Teilchen spürt eine effektiv höhere Barriere. Diese Überlegung gilt nur in einem engen Temperaturbereich (bei $T = 0$ würde das Teilchen ein δ Potential spüren). Bei der Erhöhung der Temperatur wird die Dichte des Systems reduziert. Das Phasenvolumen, das einem Teilchen zur Verfügung steht, wird einerseits erhöht durch die reduzierte Dichte, andererseits aber reduziert durch die erhöhte Anzahl

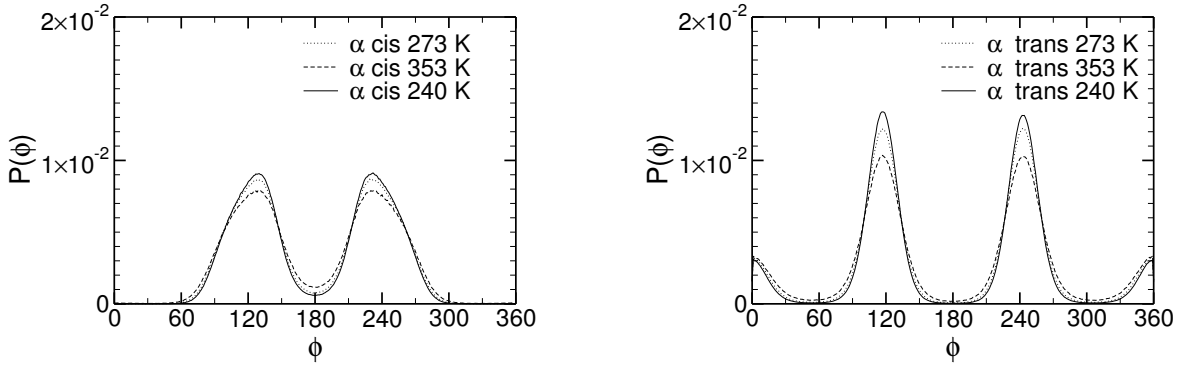


Abbildung 4.4: Winkelverteilung für die α Bindung Torsionspotential: links der cis Zustand, rechts der $trans$ Zustand.

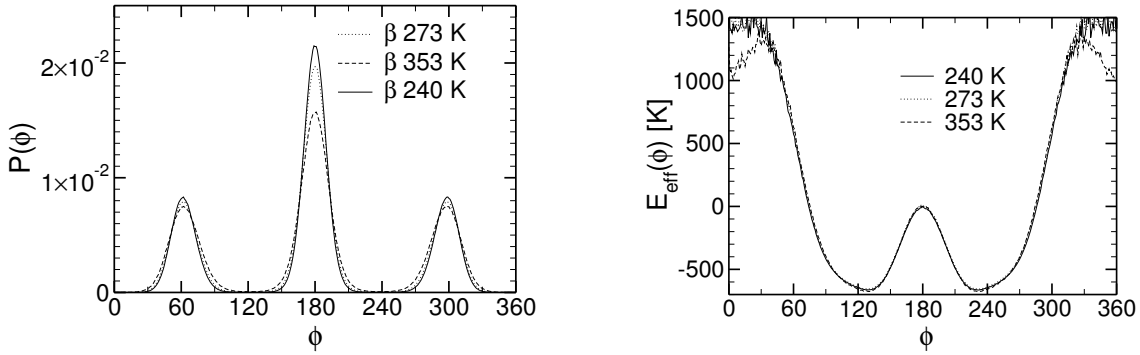


Abbildung 4.5: Winkelverteilung für die β Bindung Torsionspotential (links); effektives Potential für Rotationen um die α cis Bindung (rechts).

der Stöße mit anderen Teilchen. Der zweite Effekt dominiert im untersuchten Temperaturbereich. Die Torsionsbarrieren haben eine Höhe zwischen $200K$ und $400K$ und können bei den beobachteten Temperaturen überwunden werden. Die Verteilung wird generiert durch

$$G = -TS(\phi). \tag{4.5}$$

Die Verteilung ist damit

$$P(\phi) = \frac{1}{Z} e^{-\beta G} \tag{4.6}$$

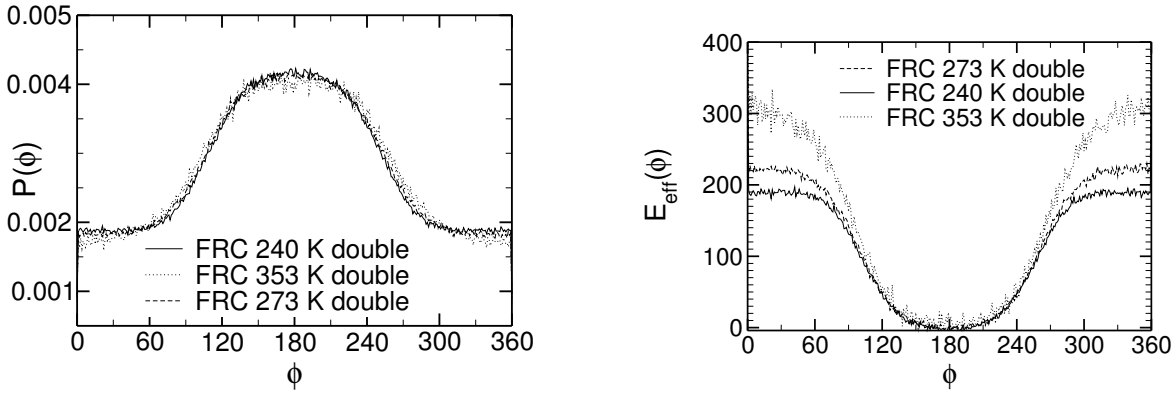


Abbildung 4.6: Torsionswinkelverteilung (links) und das entsprechende effektive Potential (rechts) für die Doppelbindung.

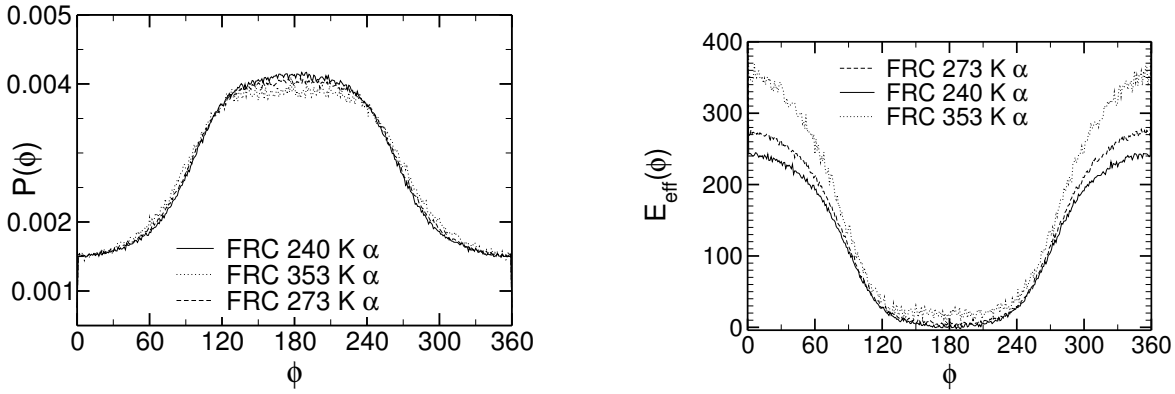


Abbildung 4.7: Torsionswinkelverteilung (links) und das entsprechende effektive Potential (rechts) für die α Bindung.

und ist temperaturunabhängig.

4.1.3 Steifigkeit

Kontinuierliche Modelle

Die Steifigkeit ist eine Eigenschaft, die aus der Verbundenheit der Monomere herrührt. Verbindet man drei Atome miteinander, so kann man eine Biegesteifigkeit definieren. Verbindet man allerdings vier Atome hintereinander, so kann man zusätzlich das Modell mit einer Torsionssteifigkeit versehen. Somit werden die Biegesteifigkeit und die Torsionssteifigkeit bei diskreten Modellen durch Drei- beziehungsweise Vierteilchenwechselwirkungen definiert.

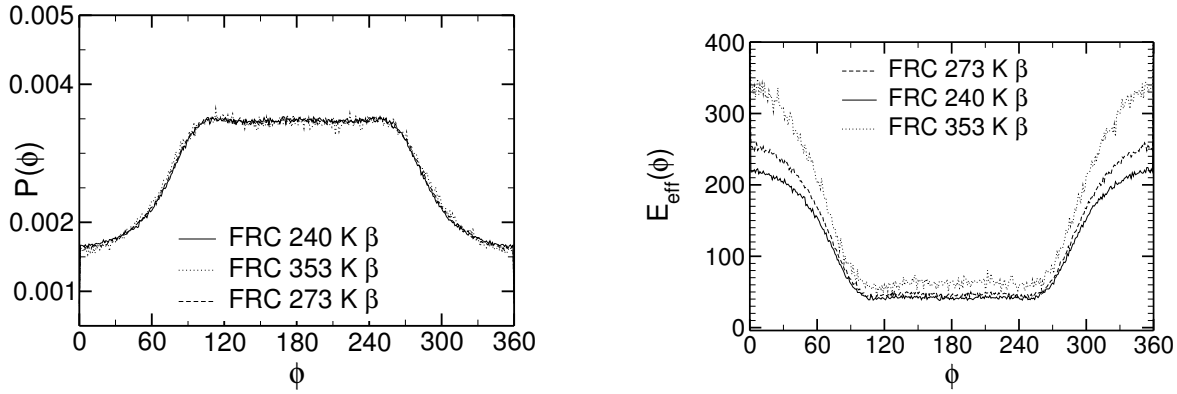


Abbildung 4.8: Torsionswinkelverteilung (links) und das entsprechende effektive Potential (rechts) für die β Bindung.

Bei kontinuierlichen Modellen wird die Biegesteifigkeit durch eine Wechselwirkung zwischen den Tangenten zur Kurve an zwei naheliegende Orte definiert. Die Torsionssteifigkeit wird für solche Systeme durch das Quadrat der "Rotationsgeschwindigkeit" $\Omega = d\phi/ds$ um die Tangente definiert (Landau und Lifshitz, 1975). Für eine Stange der Länge L definiert man die Biegeenergie damit als

$$\frac{E_{biege}}{k_B T} = \frac{A}{2} \int_0^L \left(\frac{d\vec{\tau}}{ds} \right)^2 ds \tag{4.7}$$

mit der Steifigkeit A , der Tangente τ und dem Kurvenparameter s, und die Torsionsenergie durch

$$\frac{E_{tors}}{k_B T} = \frac{C}{2} \int_0^L \Omega^2 ds \tag{4.8}$$

mit der Torsionssteifigkeit C und der Rotationsrate ("Geschwindigkeit") um die Tangente Ω. Kontinuierliche Modelle sind analytisch einfacher zu behandeln, da man mit differenzierbaren Kurven zu tun hat und entsprechende Differentialgleichungen aufstellen kann (Doi und Edwards, 1994), (Harnau, 1998). Früher hat man hauptsächlich der Biegesteifigkeit Aufmerksamkeit geschenkt. Seit wenigen Jahren hat sich das Interesse für die Torsionssteifigkeit intensiviert, vor allem verbunden mit Experimenten mit einzelnen DNS, an deren Enden einzelne Teilchen befestigt werden, durch die die DNS Moleküle dann verdreht werden (Smith et al., 1992), für theoretische Untersuchungen siehe (Marko und Siggia, 1995), (Kamien et al., 1997), (Bouchiat und Mézard, 2000).

Diskrete Simulationsergebnisse

In der Simulation hat man ein diskretes Modell, deshalb muß man die Definition etwas modifizieren. Man kann in jedem Atom entlang des Polymers ein lokales orthogonales Koordinatensystem definieren und die Korrelationsfunktionen der Einheitsvektoren untersuchen

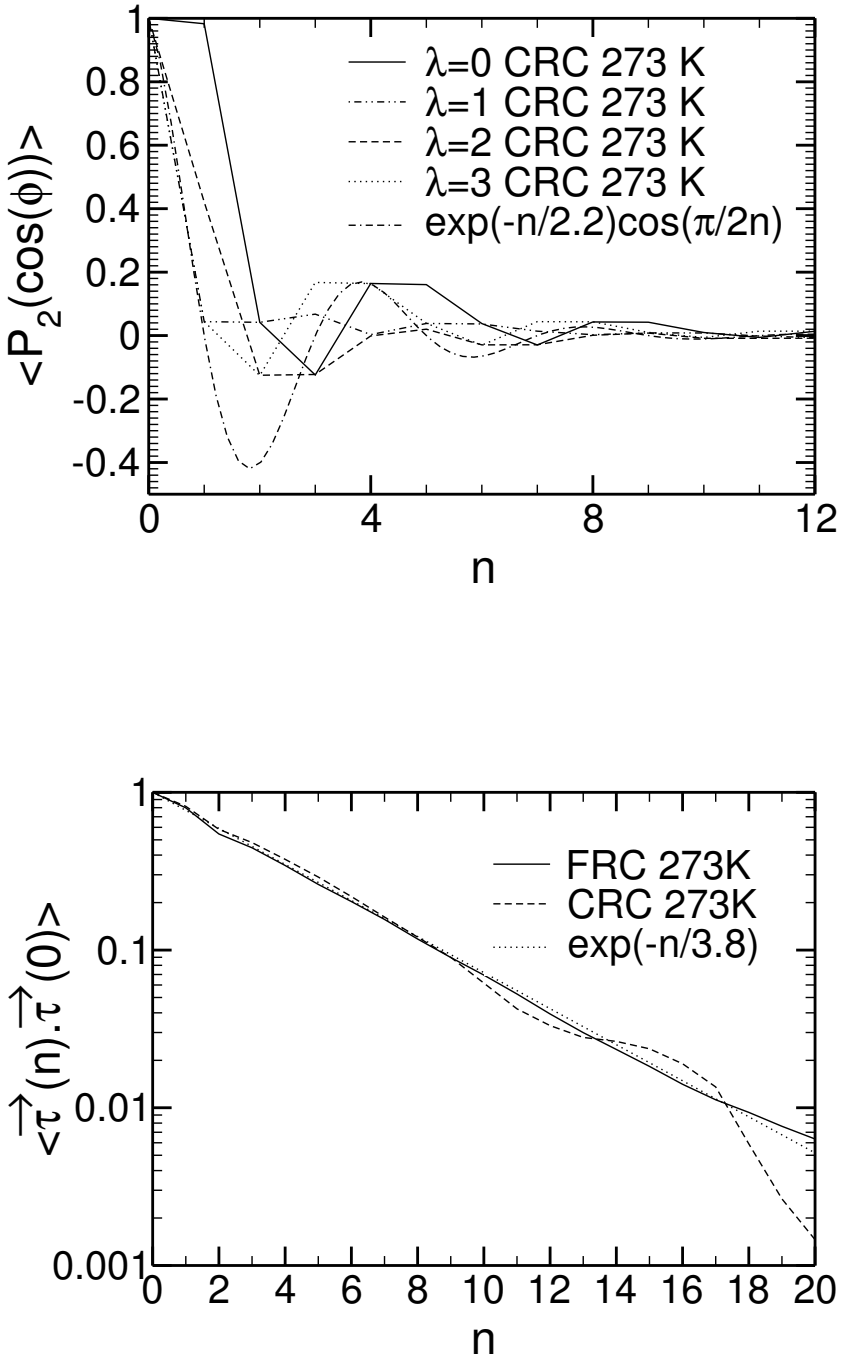


Abbildung 4.9: Torsionssteifigkeit, $T = 273K$, CRC Modell, verschiedene λ (oben) und Biegesteifigkeit, $T = 273K$ (unten).

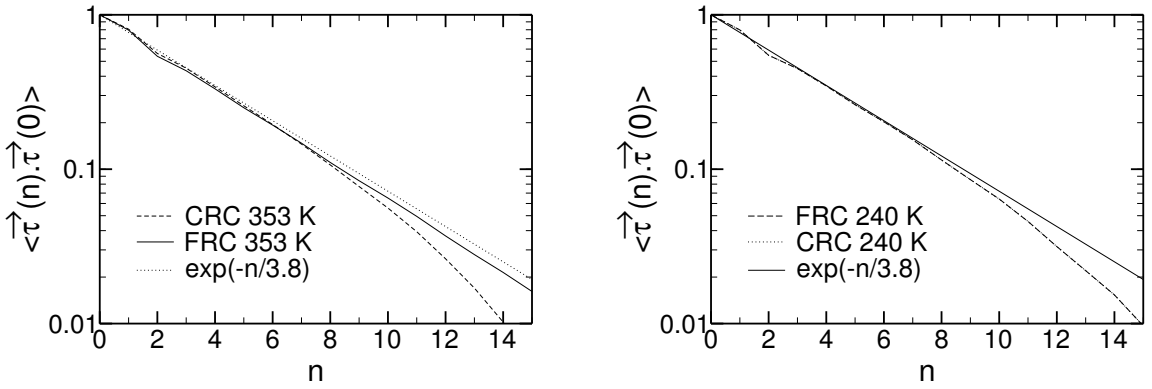


Abbildung 4.10: Biegesteifigkeit $T = 353K$ (links) und $T = 240K$ (rechts).

(genaue Definition des Systems siehe später). Nimmt man die Tangentialvektoren, so erhält man Information über die Biegesteifigkeit. Betrachtet man die Normalvektoren, so erhält man Erkenntnis über die Torsionssteifigkeit des Moleküls:

$$\begin{aligned} C_t(|i-j|) &= \langle \vec{\tau}_i \cdot \vec{\tau}_j \rangle, |i-j| = n \\ C_n(|i-j|) &= \langle \vec{\nu}_i \cdot \vec{\nu}_j \rangle. \end{aligned} \tag{4.9}$$

Es soll darauf hingewiesen werden, daß im Modell gerade die Tangenten τ die Dreiteilchenwechselwirkung definieren, und die Normalen ν die Vierteilchenwechselwirkung.

Mit beiden Korrelationsfunktionen kann man jeweils eine Längenskala verbinden, auf der die Funktionen auf $1/e$ abgefallen sind und sie als Korrelationslänge definieren. Für alle Temperaturen erhält man so aus der Simulation eine Biegesteifigkeit von 3.8 Bindungslängen (Abbildungen 4.9 unten. 4.10).

Die Torsionssteifigkeit ist hingegen temperaturabhängig. Es ist hier sinnvoll, den Mittelwert des zweiten Legendre Polynoms zu betrachten, da es für unabhängige Vektoren verschwindet:

$$\frac{\int_{-1}^{1} P_2(\cos\phi_{ij}) d\cos\phi_{ij}}{\int_{-1}^{1} d\cos\phi_{ij}} = \frac{1}{2}\int_{-1}^{1} \left(\frac{3}{2}\cos^2\phi_{ij} - \frac{1}{2}\right) d\cos\phi_{ij} = 0, \tag{4.10}$$

wobei hier der Winkel zwischen der Normale am Ort i und am Ort j betrachtet wird. Der Grund, daß man nicht einfach $\langle \cos\phi_{ij} \rangle$ betrachtet ist, daß auf kurzen Längenskalen der Winkel stark variiert (anders als bei der Biegesteifigkeit) und man auch keinen Unterschied zwischen 0 und π machen will. Eine andere Möglichkeit wäre, $\langle \cos^2\phi_{ij} \rangle$ zu betrachten, dessen Mittelwert für unabhängige Vektoren $\frac{1}{3}$ ist. Für eine logarithmische Auftragung und genauere Auswertung ist allerdings das zweite Legendre Polynom geeigneter.

Bei der Torsionssteifigkeit ist es sinnvoll, die Steifigkeit in Abhängigkeit von der Position λ relativ zu der Doppelbindung aufzunehmen. Ein Atom, das am Anfang der Doppelbindung

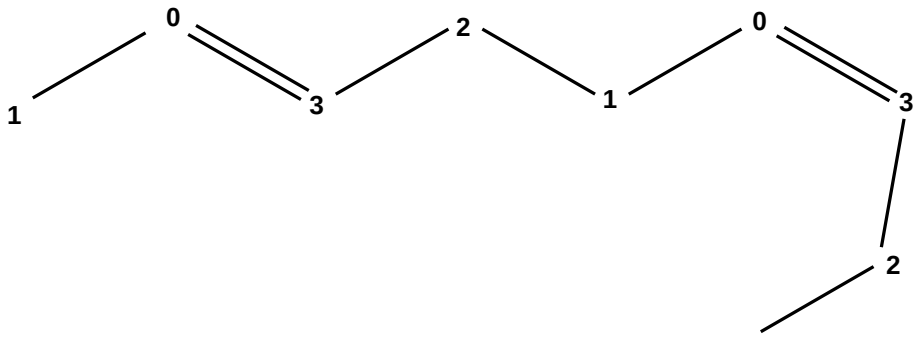


Abbildung 4.11: Definition des Parameters λ in Abhängigkeit von dem Abstand zur Doppelbindung.

Tabelle 4.2: Momente des Torsionswinkels der α Bindung ($\lambda = 1, n = 1$) in Abhängigkeit von der Temperatur.

$T[K]$	$\langle \cos \phi \rangle$	$\langle \cos^2 \phi \rangle$	$\phi[^\circ]$
353	-0.301	0.378	107.51
273	-0.326	0.360	109.02
240	-0.339	0.353	109.8

liegt, besitzt so ein $\lambda = 0$ (siehe Abbildung 4.11). Die eine Bindungslänge langen flachen Bereiche auf Abbildung 4.9 markieren die Position der Doppelbindung, die bei $\lambda + 2k$ liegt, k eine natürliche Zahl (die Normalen an den beiden Enden der Doppelbindung sind fast parallel bzw. antiparallel). Betrachten wir den Fall $\lambda = 1$. Die Werte von P_2 bei $n = 1, 2$ sind temperaturabhängig (vergleiche Abbildung 4.12, unten), man sieht hier die Temperaturabhängigkeit des mittleren Kosinus und des mittleren Winkels der α-Bindung, dessen Torsionspotential relativ weich ist (siehe auch Tabelle 4.2). Die thermische Abhängigkeit der β-Bindung ist hingegen sehr schwach und kann nicht eindeutig ermittelt werden. Für $\lambda = 0$ erhält man qualitativ gute Daten, aus denen man eine Korrelationslänge bestimmen kann. Man geht folgendermaßen vor (siehe Abbildung 4.12, oben): der positive Teil von P_2 wird logarithmisch aufgetragen. Man sieht eine Periode von 4, die der Sequenz der Polymerkette entspricht. Der Abfall der Peaks wird durch eine exponentiell abfallende Kurve approximiert. Der Nenner im Exponenten ist ein Maß für die Torsionssteifigkeit. Somit ergibt sich für $T = 353K$ eine Torsionssteifigkeit von 2.2, für $T = 273K$ und $T = 240K$ eine von 2.8.

Beim FRC Modell kann man keinen guten Fit mit der angegebenen Funktion machen (Abbildung 4.13). Allerdings ist klar aus dem Bild, daß die Korrelationslänge viel kleiner ist, etwa 0.8 für alle Temperaturen. Die Periode der P_2 Funktion ist hier 2, was der Struktur des Modells entspricht.

Die Torsionspersistenzlänge wächst mit abnehmender Temperatur, da sich die Normalen tiefer in den Potentialminima aufhalten. Die Torsionskorrelationsfunktion fällt exponenti-

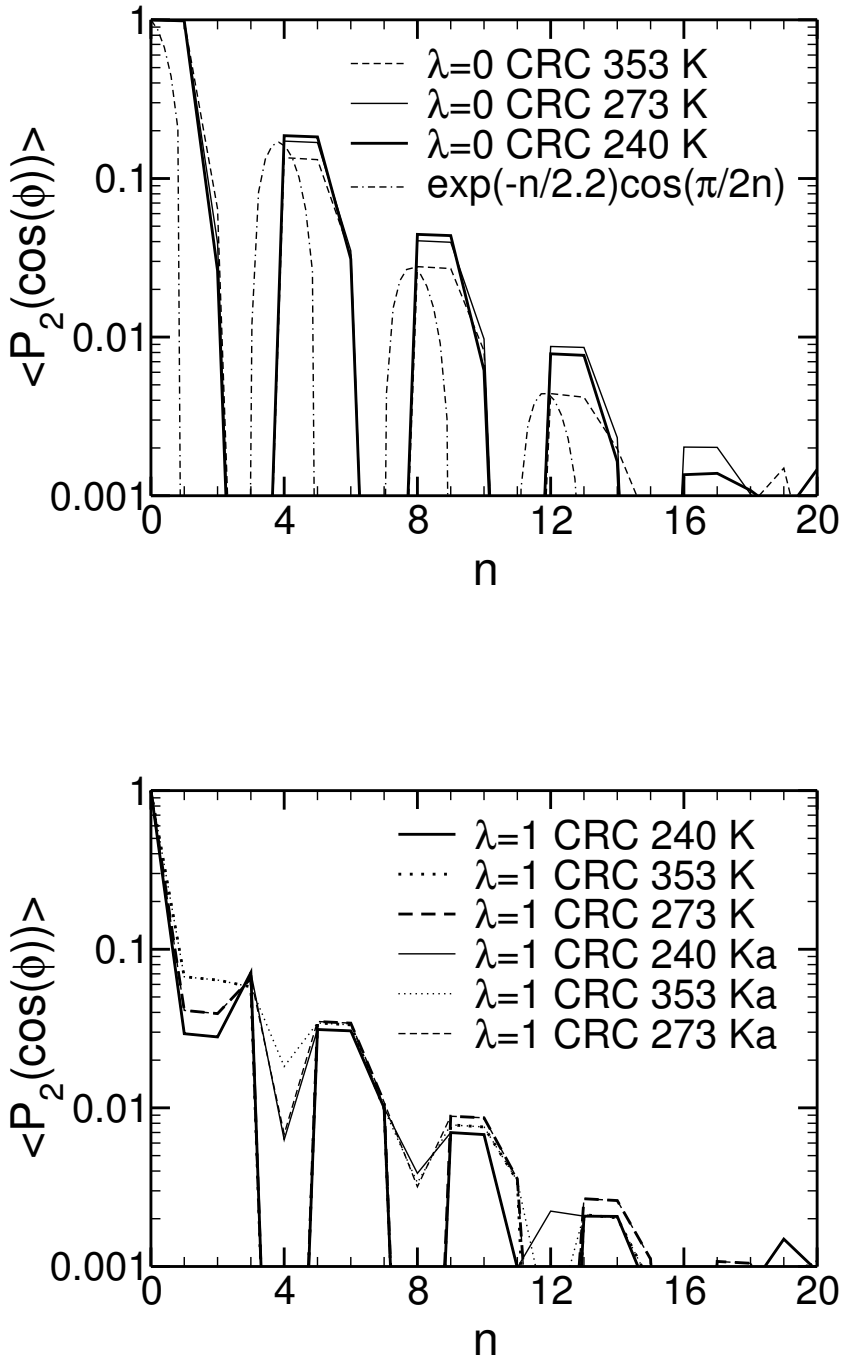


Abbildung 4.12: Torsionssteifigkeit, CRC Modell, Fit mit einer abfallenden periodischen Funktion, $\lambda = 0$ (oben), $\lambda = 1$ (unten) mit absoluten Werten der Funktionen (KA-Kurven).

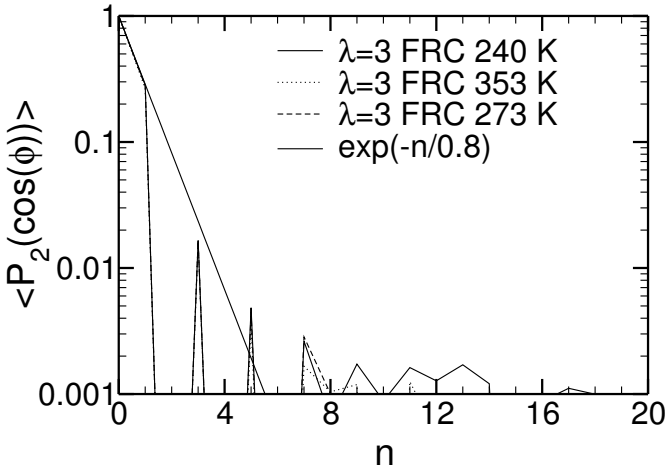


Abbildung 4.13: Torsionssteifigkeit des FRC Modells, für verschiedene Temperaturen, $\lambda = 3$.

ell mit n ab, da die Anzahl der möglichen Zustände exponentiell wächst (wenn man sich vorstellt, daß die Torsionszusände diskret sind).

Ähnlich zerfällt auch die Biegekorrelation exponentiell. Einen Unterschied zwischen dem CRC und dem FRC Modell kann man hier nicht feststellen, da für die Biegesteifigkeit *in diesem Modell* die Vierteilchenwechselwirkungen keine Rolle spielen.

Modell für die Biegesteifigkeit

Betrachten wir zuerst ein einfaches Modell für die Biegesteifigkeit (Grosberg und Khokhlov, 1994). Sei $\cos\theta(s)$ der Winkel zwischen zwei Punkten, die im Abstand s voneinander liegen. Der exponentielle Zerfall der Korrelationsfunktion basiert auf die Multiplizität dieser Funktion. Wenn die kontinuierliche Kette zwei benachbarte Segmente der Länge s und s' hat, dann erhält man die Relation

$$\langle\cos\theta(s+s')\rangle = \langle\cos\theta(s)\rangle\langle\cos\theta(s')\rangle, \tag{4.11}$$

die auf kurzen Skalen für frei rotierende Ketten gilt, auf große Skalen auch für Ketten mit Torsionssteifigkeit (Grosberg und Khokhlov, 1994). Daraus ergibt sich:

$$\langle\cos\theta(s)\rangle = \exp(-s/\tilde{l}). \tag{4.12}$$

Für ein diskretes Modell ohne Torsionssteifigkeit erhält man

$$\langle\cos\theta_{i,i+n}\rangle = (\langle\cos\theta\rangle)^n. \tag{4.13}$$

Zusammen mit (4.12) und $s/n = b$, wobei b die Bindungslänge ist, ergibt das

$$\tilde{l} = \frac{b}{|\ln\langle\cos\theta\rangle|}. \tag{4.14}$$

Betrachten wir nun die Beziehung zwischen der mikroskopischen Steifigkeit und der Persistenzlänge. Nehmen wir an, daß das Potential die Form

$$E_{biege} = \frac{1}{2}s\kappa\left(\frac{\theta}{s}\right)^2 = \frac{\kappa\theta^2}{2s}, \tag{4.15}$$

wobei θ/s die Krümmung und κ das Elastizitätsmodul ist. Für kleine Winkel erhält man aus (4.12)

$$\langle\cos\theta(s)\rangle \approx 1 - \frac{s}{\tilde{l}} \tag{4.16}$$

und man kann auch den Kosinus entwickeln und man erhält

$$\langle\theta^2(s)\rangle \approx 2\frac{s}{\tilde{l}} = 2sT/\kappa, \tag{4.17}$$

wobei die letzte Gleichheit aus dem expliziten Energieausdruck gewonnen wurde:

$$\langle\theta^2(s)\rangle = 2\frac{\int\exp(-E/T)\theta^2 d\theta}{\int\exp(-E/Td\theta)} = 2sT/\kappa. \tag{4.18}$$

Daraus ergibt sich die Persistenzlänge zu

$$\tilde{l} = \frac{\kappa}{T}. \tag{4.19}$$

Damit hat man eine Beziehung zwischen der mikroskopisch definierten Steifigkeit und der makroskopischen Persistenzlänge.

Modell für die Torsionssteifigkeit

Betrachten wir nun einige Modellfälle für die Torsionssteifigkeit. Als erstes soll ein Modell für eine Helix (Abbildung 4.14) im Grundzustand betrachtet werden. Die Helix, die die Periode b hat, bei $\phi = 0$ anfängt und entlang der z Achse liegt, kann in kartesischen Koordinaten folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{aligned} x &= r\cos\phi \\ y &= r\sin\phi \\ z &= \frac{b\phi}{2\pi}. \end{aligned} \tag{4.20}$$

Sei der Normalvektor bei Winkel ϕ der Helix:

$$\vec{\nu}(\phi) = \begin{bmatrix} \cos\phi \\ \sin\phi \\ 0 \end{bmatrix}. \tag{4.21}$$

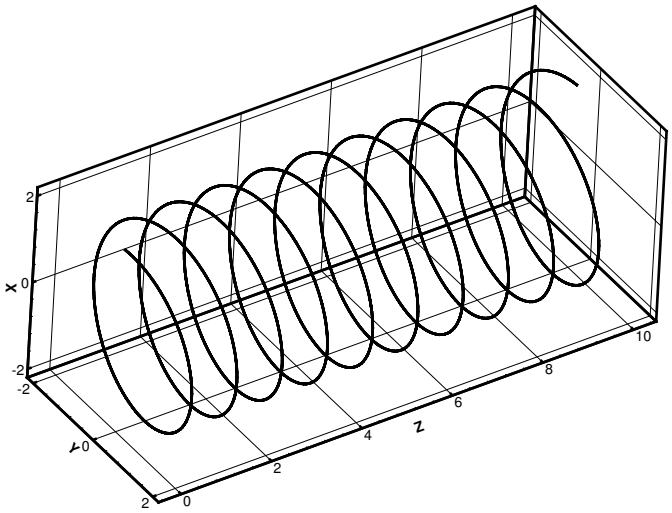


Abbildung 4.14: Eine Spirale als ein einfaches System mit Torsionssteifigkeit

Damit ergibt sich für die Korrelationsfunktion

$$\vec{\nu}(\phi_1) \cdot \vec{\nu}(\phi_2) = \cos(\phi_2 - \phi_1) = \cos\left(\frac{2\pi(z_2 - z_1)}{b}\right) \tag{4.22}$$

- eine periodische Funktion in z mit Periode b. Sei $n/n_w = (z_2 - z_1)/b$, wobei n_w die Anzahl der Atome pro Windung ist und n ist der Abstand, gerechnet in Anzahl Bindungslängen. Das zweite Legendre Polynom ergibt sich daraus zu

$$P_2\left(\cos\frac{2\pi n}{n_w}\right) = \frac{3}{2}\cos^2\frac{2\pi n}{n_w} - \frac{1}{2}. \tag{4.23}$$

Damit kann man die Abhängigkeit der Korrelationsfunktion von n, insbesondere die Periodizität, für ein "Toymodel" verstehen.

Um den Zerfall der Torsionskorrelationsfunktion zu modellieren, betrachten wir ein Modell für ein Polymer, bei dem man eine Biegesteifigkeit und ein Torsionspotential annimmt. Bei diesem Modell läßt sich die Korrelationsfunktion auch explizit berechnen, wobei man den exponentiellen Zerfall der Korrelationsfunktion versteht. Man führt an jedem Atom ein lokales Koordinatensystem ein, wobei man die x_i Achse entlang der i-ten Bindung legt (Tangente), die y_i Achse (orthogonal zu x_i) in der Ebene der i-ten und $i-1$ Bindung, so daß der Winkel zur $i-1$-ten Bindung kleiner $\pi/2$ ist, und die z Achse (Normale) so, daß das Koordinatensystem rechtshändig ist (Flory, 1988). Dann kann man den Übergang von einem lokalen Koordinatensystem zum nächsten durch Drehmatrizen definieren. Durch multiplizieren von den Matrizen (auch Transfermatrizen genannt) kann man die Projektion eines Vektors am

Ort i auf einen Vektor am Ort j ausrechnen. Die Koordinaten der Basisvektoren von $i+1$ System in dem System i sind gegeben durch

$$\begin{aligned}
(\vec{e}_x)_{i+1} &= \begin{bmatrix} \cos(\theta_i) \\ \sin(\theta_i)\cos(\phi_i) \\ \sin(\theta_i)\sin(\phi_i) \end{bmatrix} \\
(\vec{e}_y)_{i+1} &= \begin{bmatrix} \sin(\theta_i) \\ -\cos(\theta_i)\cos(\phi_i) \\ -\cos(\theta_i)\sin(\phi_i) \end{bmatrix} \\
(\vec{e}_z)_{i+1} &= \begin{bmatrix} 0 \\ \sin(\phi_i) \\ -\cos(\phi_i) \end{bmatrix} .
\end{aligned} \tag{4.24}$$

Ein beliebiger Vektor hat dann die Koordinaten

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} \tag{4.25}$$

und die Transformation von dem $i+1$-ten zum i-ten System erfolgt nach der Gleichung

$$\vec{v}' = T_i \vec{v} \tag{4.26}$$

durch die orthogonale Transfermatrix

$$T_i = \begin{bmatrix} \cos(\theta_i) & \sin(\theta_i) & 0 \\ \sin(\theta_i)\cos(\phi_i) & -\cos(\theta_i)\cos(\phi_i) & \sin(\phi_i) \\ \sin(\theta_i)\sin(\phi_i) & -\cos(\theta_i)\sin(\phi_i) & -\cos(\phi_i) \end{bmatrix} \tag{4.27}$$

und $T_{i-1} = 1$. Uns interessiert nun die Korrelationsfunktion (k wird hier anstatt des natürlichen n benutzt und reell gemacht)

$$\langle\langle \vec{\nu}_i \cdot \vec{\nu}_{i+k} \rangle\rangle_T = \langle\langle 3|T_i T_{i+1} \cdots T_{i+k-1}|3\rangle\rangle_T \,, \tag{4.28}$$

wobei die inneren Klammer ein Skalarprodukt bezeichnen und die äußeren ein thermisches Mittel bzw. die Funktion

$$\left\langle \left(\langle \vec{\nu}_i \cdot \vec{\nu}_{i+k} \rangle \right)^2 \right\rangle_T = \langle\langle 3|T_i T_{i+1} \cdots T_{i+k-1}|3\rangle\langle 3|T_i T_{i+1} \cdots T_{i+k-1}|3\rangle\rangle_T \,. \tag{4.29}$$

Da nicht die Spur, sondern ein Matrixelement berechnet werden muß, kann man die Matrizen bei der zweiten Rechnung nicht rotieren und nicht permutieren. Die Berechnung der

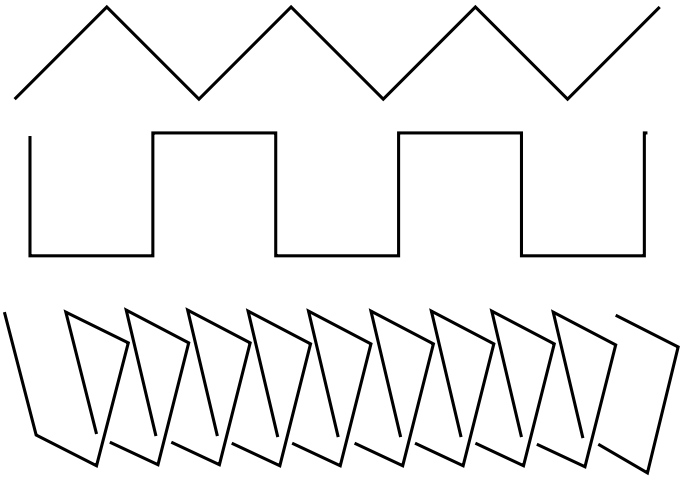


Abbildung 4.15: Darstellung von verschiedenen Varianten des Modells mit $theta = \frac{\pi}{2}$: ein trans- Modell, ein cis-trans Modell und eine α Helix, alle im Grundzustand

ersten Funktion ist hingegen einfach. Mit der Annahme, daß die Kovarianz der Matrizen verschwindet, erhält man

$$\langle\langle 3|T_i T_{i+1} \cdots T_{i+k-1}|3\rangle\rangle_T = \langle 3|\langle T\rangle_T^k|3\rangle. \tag{4.30}$$

Betrachten wir ein Potential, für das $U(\phi) = U(-\phi)$ gilt, dann ist $\langle \sin\phi\rangle = 0$. Daraus ergibt sich

$$\langle\langle \vec{\nu}_i \cdot \vec{\nu}_{i+k}\rangle\rangle_T = (-1)^k \langle\cos\phi\rangle_T^k. \tag{4.31}$$

Die Korrelationsfunktion oszilliert um den Wert 0 und nimmt exponentiell ab, da sie ein Produkt von Termen ist, die betragsmäßig kleiner als 1 sind. Nimmt man den Betrag der Funktion, so erhält man:

$$|\,\langle\langle \vec{\nu}_i \cdot \vec{\nu}_{i+k}\rangle\rangle_T\,| = \exp(k \ln|\langle\cos\phi\rangle_T|). \tag{4.32}$$

Man kann hier eine Korrelationslänge definieren:

$$\chi = -\frac{1}{\ln|\langle\cos\phi\rangle_T|}. \tag{4.33}$$

Die beiden interessanten Grenzfälle sind $U(\phi) = 0, \langle\cos\phi\rangle = 0$, und $\langle\cos\phi\rangle = 1$. Im ersten Fall ist die Kette frei rotierend, die Torsionskorrelationslänge ist 0. Im zweiten Fall besteht die Kette aus einer Folge von *trans* und *cis* Zuständen, die Korrelationslänge ist unendlich.

Die Berechnung der Funktion (4.29) kann näherungsweise erfolgen, indem man eine Rekursionbeziehung ableitet, die die Matrix U erzeugt:

$$U^{k+1} = \prod_{1}^{k+1} T_i = U^k T_{k+1}. \tag{4.34}$$

Betrachten wir der Einfachheit halber ein Modell, bei dem für die Bindungswinkel $\theta = \pi/2$ gilt. Aus der Abbildung 4.15 kann man sehen, daß dieses Modell allgemein genug ist, um z.B. eine Polyethylen-ähnliche Kette aufzubauen oder ein β Blatt oder eine α Helix. Uns interessiert das Element $(U_{33})^2$, das (4.29) angibt. Es stellt sich nun heraus, daß man ein geschlossenes System von Rekursionsgleichungen bilden kann:

$$\begin{aligned}
(U_{33}^{k+1})^2 &= (U_{32}^k)^2 \sin^2\phi_{k+1} + (U_{33}^k)^2 \cos^2\phi_{k+1} - 2U_{33}^k U_{32}^k \sin\phi_{k+1}\cos\phi_{k+1} \\
(U_{32}^{k+1})^2 &= (U_{31}^k)^2 \\
(U_{31}^{k+1})^2 &= (U_{32}^k)^2 \cos^2\phi_{k+1} + (U_{33}^k)^2 \sin^2\phi_{k+1} + 2U_{32}^k U_{33}^k \sin\phi_{k+1}\cos\phi_{k+1} \\
U_{33}^{k+1}U_{32}^{k+1} &= U_{31}^k U_{32}^k \sin\phi_{k+1} - U_{31}^k U_{33}^k \cos\phi_{k+1} \\
U_{31}^{k+1}U_{32}^{k+1} &= U_{31}^k U_{32}^k \cos\phi_{k+1} + U_{31}^k U_{33}^k \sin\phi_{k+1} \\
U_{31}^{k+1}U_{33}^{k+1} &= (U_{32}^{k+1})^2 \cos\phi_{k+1}\sin\phi_{k+1} + U_{32}^k U_{33}^k(\sin^2\phi_{k+1} - \cos^2\phi_{k+1}) \\
&\quad -(U_{33}^k)^2 \sin\phi_{k+1}\cos\phi_{k+1}.
\end{aligned} \tag{4.35}$$

(Im folgenden betrachten wir die Gleichungen für die Quadrate der Matrixelemente. Eine andere, allgemeinere Variante wäre, die Rekursionsgleichungen für die Matrixelemente von U zu lösen, die linear sind, und dort einzusetzen, wo Produkte von verschiedenen Elementen in den ersten drei Gleichungen auftreten. Dann erhält man ein System aus drei Gleichungen mit variablen Koeffizienten. Der einfachere, aber nicht allgemeine Weg ist der folgend beschriebene).

Betrachten wir wieder ein symmetrisches Potential $U(\phi) = U(-\phi)$, dann gilt auch $\langle \sin 2\phi \rangle = 0$. Damit verschwindet der letzte Term in der ersten Gleichung von (4.35) und die ersten drei Gleichungen (für die Quadrate der Matrixelemente) entkoppeln von dem Rest. Schreibt man nun die Transformation infinitesimal, so erhält man ein lineares Differentialgleichungssystem:

$$\frac{d\vec{U}(k)}{dk} = \begin{pmatrix} -\langle\sin^2\phi\rangle & \langle\sin^2\phi\rangle & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ \langle\sin^2\phi\rangle & 1-\langle\sin^2\phi\rangle & -1 \end{pmatrix} \vec{U}(k), \tag{4.36}$$

wobei die ersten drei Variablen von (4.35) zu einem Vektor $\vec{U}$ zusammengefaßt wurden mit der Anfangsbedingung

$$\vec{U}(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{4.37}$$

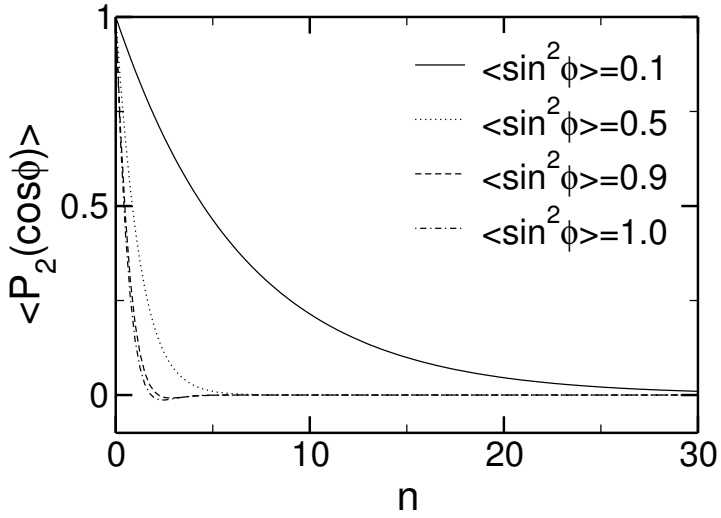


Abbildung 4.16: Die P_2 Funktion, berechnet nach (4.38)

Die Summe $\sum_{i=1}^{3} \vec{U}_i = 1$ ist eine Invariante der Differentialgleichung. Die Lösung lautet:

$$
\begin{aligned}
U_1(k) &= \frac{1}{3} - \frac{e^{-\frac{1}{2}k\left(2+\langle s^2\rangle\right)}\left(\left(-4+\langle s^2\rangle^2 - V\right)\sinh(\tfrac{1}{2}k\sqrt{V}) - 4\sqrt{V}\cosh(\tfrac{1}{2}k\sqrt{V})\right)}{6\sqrt{V}} \\
U_2(k) &= \frac{1}{3} - \frac{e^{-\frac{1}{2}k\left(2+\langle s^2\rangle\right)}\left(\sqrt{V}\cosh(\tfrac{1}{2}k\sqrt{V}) + (2+\langle s^2\rangle)\sinh(\tfrac{1}{2}k\sqrt{V})\right)}{3\sqrt{V}} \qquad (4.38) \\
U_3(k) &= \frac{1}{3} - \frac{e^{-\frac{1}{2}k\left(2+\langle s^2\rangle\right)}\left(2\sqrt{V}\cosh(\tfrac{1}{2}k\sqrt{V}) - \left(2\langle s^2\rangle + \langle s^2\rangle^2 - V\right)\sinh(\tfrac{1}{2}k\sqrt{V})\right)}{6\sqrt{V}},
\end{aligned}
$$

wobei $s = \sin\phi$ gesetzt wurde und $V = 4 - 8\langle\sin^2\phi\rangle + \langle\sin^2\phi\rangle^2$. Im Limes großer k geht das uns interessierende U_1 wie erwartet gegen $\frac{1}{3}$, für $k = 0$ ist es 1. Für einen Wert von $\langle\sin^2\phi\rangle = 4-2\sqrt{3}$, was einem Winkel von ungefähr $47°$ entspricht, ändert V das Vorzeichen, $\sqrt{V}$ wird imaginär. Dadurch oszilliert die Korrelationfunktion für Winkel aus dem Intervall $[47°, \pi - 47°] \cup [\pi + 47°, -47°]$ und fällt exponentiell ab, was dem Verhalten entspricht, das auch in der Simulation beobachtet wird. Diese Oszillation sagt nur, daß wenn der Winkel z.B. aus dem Intervall $[47°, \pi/2]$ ist, der Winkel zwischen der Normale ν_i und ν_{i+2} in der Nähe von $\pi/2$ liegt, was anschaulich aus geometrischen Überlegungen klar ist (siehe Abbildung 4.15). Für einen Wert von $\langle\sin^2\phi\rangle = 0$ ist die Korrelationsfunktion konstant gleich 1. Die Persistenzlänge, die aus der Formel folgt (vorausgesetzt $\sqrt{V}$ reell), ist

$$
\tilde{\chi} = \frac{2}{2 + \langle\sin^2\phi\rangle - \sqrt{4 - 8\langle\sin^2\phi\rangle + \langle\sin^2\phi\rangle^2}} \qquad (4.39)
$$

Für kleine $\langle \sin^2 \phi \rangle$ (cis oder trans Zustände) liefert diese Formel

$$\tilde{\chi} \approx \frac{2}{3\langle \sin^2 \phi \rangle}. \tag{4.40}$$

Ein Wert von $\langle \sin^2 \phi \rangle = 0$ liefert eine unendliche Persistenzlänge. Die hierzu aus der Simulation bestimmten Werte sind $\tilde{\chi} = 2.2, \tilde{\chi} = 2.8$. Es ist nicht möglich, mit diesem einfachen Modell diese Werte zu berechnen. Man kann jedoch qualitativ die Torsionssteifigkeit damit analysieren. Diese Betrachtungen kann man als eine Ergänzung zu den quantitativen Untersuchungen sehen, die wesentliche Unterschiede zwischen dem CRC und dem FRC Modell feststellten.

Zusammenhang zwischen Biege- und Torsionssteifigkeit

Als nächstes wollen wir der Frage nachgehen, in wieweit die Biegesteifigkeit von der Torsionssteifigkeit abhängt. Aus der Simulation kann man keine Abhängigkeit ableiten. Mit dem vorgeschlagenen Modell läßt sich die Frage nicht eindeutig beantworten, es gibt Parameterbereiche, in denen eine Abhängigkeit deutlich ist, in anderen ist keine vorhanden. Wir brauchen eine Rekursionsrelation für U_{11}. Diese ist den folgenden Gleichungen zu entnehmen:

$$\begin{aligned} U_{11}^{k+1} &= U_{11}^k \cos\theta_{k+1} + U_{12}^k \sin\theta_{k+1} \cos\phi_{k+1} + U_{13} \sin\theta \sin\phi \\ U_{12}^{k+1} &= U_{11}^k \sin\theta_{k+1} - U_{12}^k \cos\theta_{k+1} \cos\phi_{k+1} - U_{13} \cos\theta \sin\phi \\ U_{13}^{k+1} &= U_{12}^k \sin\phi_{k+1} - U_{13} \cos\phi. \end{aligned} \tag{4.41}$$

Mit der Annahme eines symmetrischen Torsionspotentials reduziert sich das System auf die folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d\vec{V}(k)}{dk} = \begin{pmatrix} \langle\cos\theta\rangle - 1 & \langle\sin\theta\rangle\langle\cos\phi\rangle \\ \langle\sin\theta\rangle & -(1 + \langle\cos\phi\rangle\langle\cos\theta\rangle) \end{pmatrix} \vec{V}(k) \tag{4.42}$$

und die Anfangsbedingung

$$\vec{V}(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{4.43}$$

Die Lösung lautet:

$$\begin{aligned} U_{11}(k) &= \frac{\exp(-\frac{1}{2}k(\langle\cos\theta\rangle\langle\cos\phi\rangle + 2 - \langle\cos\theta\rangle))}{\sqrt{W}} \\ &\quad \times \left(\sqrt{W} \cosh\frac{1}{2}k\sqrt{W} + (\langle\cos\theta\rangle\langle\cos\phi\rangle + \langle\cos\theta\rangle) \sinh\frac{1}{2}k\sqrt{W} \right), \end{aligned} \tag{4.44}$$

und W wurde definiert als

$$W = \langle\cos\theta\rangle^2(1 + \langle\cos\phi\rangle)^2 + 4\langle\sin\theta\rangle^2\langle\cos\phi\rangle. \tag{4.45}$$

Der Exponent, der den Zerfall der Korrelationsfunktion bestimmt, ist damit

$$\frac{1}{2}k\left(\langle\cos\theta\rangle\langle\cos\phi\rangle + 2 - \langle\cos\theta\rangle - \sqrt{\langle\cos\theta\rangle^2(1+\langle\cos\phi\rangle)^2 + 4\langle\sin\theta\rangle^2\langle\cos\phi\rangle}\right). \quad (4.46)$$

Im allgemeinen hängt also die Biegesteifigkeit ab von dem Torsionspotential. In dem Falle $\langle\cos\theta\rangle = 0$ und $\langle\cos\phi\rangle < 0$ ist diese Abhängigkeit nicht vorhanden, das Torsionspotential verursacht eine Oszillation der Korrelationsfunktion, jedoch keine Änderung der Zerfallskonstante.

4.2 Rousemodenanalyse

Bei der Rouse Analyse behandelt man die Kette als quasikontinuierlich. Die Idee für die Betrachtung kommt aus der Kontinuumsmechanik schwingender Saiten, in der man Fourieranalyse der Schwingungen untersucht. Bei der Betrachtung von polymeren Ketten allerdings wird meistens ein Weg begangen, in dem man die Kette als diskret mit einer diskreten Menge von Fouriermoden behandelt. Seien die Atome an den Orten $\vec{R}_n, n = 1...N$ und b die effektive Bindungslänge aus $\langle R_e^2\rangle = Nb^2$. Das Modell wurde von Rouse zuerst vorgeschlagen für die Behandlung von polymeren Lösungen (Rouse, 1953), für Erweiterungen siehe (Allegra und Ganazzoli, 1981a), (Allegra und Ganazzoli, 1981b), (Harnau, 1998). Eine stochastische Differentialgleichung, die ein Teilchen in einer Lösung beschreibt, ist die Langevin Gleichung:

$$\zeta\frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} + f(t) \quad (4.47)$$

mit der Reibungskonstante ζ aus $\vec{v} = \vec{F}/\zeta$. Ein Massenterm fehlt hier, da die Bewegung überdämpft ist. Die stochastische Kraft $f(t)$ faßt die Kräfte zusammen, die das Fluid durch die Stöße mit anderen Teilchen in der Umgebung auf das Teilchen ausübt. Eine Volumenausschlußwechselwirkung wird nicht betrachtet (Doi und Edwards, 1994), nur der Zusammenhalt durch ein harmonisches Potential:

$$U = \frac{k}{2}\sum_{n=2}^{N}(\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2, \quad (4.48)$$

wobei gilt

$$k = \frac{3k_BT}{b^2}. \quad (4.49)$$

Für die Innenatome ergibt sich daraus die Gleichung

$$\zeta\frac{d\vec{R}_n}{dt} = -k(2\vec{R}_n - \vec{R}_{n+1} - \vec{R}_{n-1}) + \vec{f}_n(t) \quad (4.50)$$

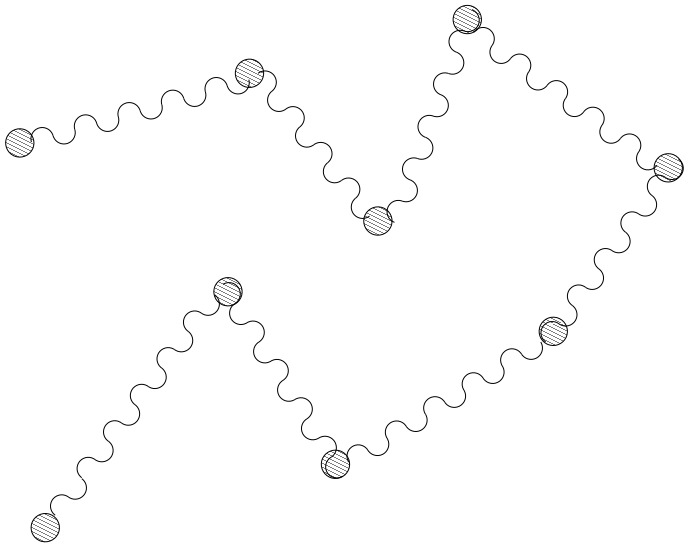


Abbildung 4.17: Rousemodell einer Polymerkette-Atome sind gebunden durch elastische Bindungen, deren Länge im Mittel b ist.

und für die Endatome

$$\begin{aligned} \zeta\frac{d\vec{R}_1}{dt} &= -k(\vec{R}_1 - \vec{R}_2) + \vec{f}_1(t) \\ \zeta\frac{d\vec{R}_N}{dt} &= -k(\vec{R}_N - \vec{R}_{N-1}) + \vec{f}_N(t). \end{aligned} \tag{4.51}$$

Im Kontinuumslimes wird n eine reelle Variable, man erhält

$$\zeta\frac{\partial\vec{R}_n}{\partial t} = k\frac{\partial^2\vec{R}_n}{\partial n^2} + \vec{f}_n(t). \tag{4.52}$$

Man muß noch zwei hypothetische Atome hinzufügen, damit die Differentialgleichung den Differenzengleichungen entspricht:

$$\vec{R}_0 = \vec{R}_1, \qquad \vec{R}_{N+1} = \vec{R}_N, \tag{4.53}$$

die dann zu Randbedingungen im Kontinuumslimes werden:

$$\left.\frac{\partial\vec{R}_n}{\partial n}\right|_{n=0} = 0, \qquad \left.\frac{\partial\vec{R}_n}{\partial n}\right|_{n=N} = 0. \tag{4.54}$$

Die Momente der Zufallskräfte werden gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle\vec{f}_n(t)\rangle &= 0 \\ \langle f_{n\alpha}(t) f_{m\beta}(t')\rangle &= 2\zeta k_B T\delta(n-m)\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t'). \end{aligned} \tag{4.55}$$

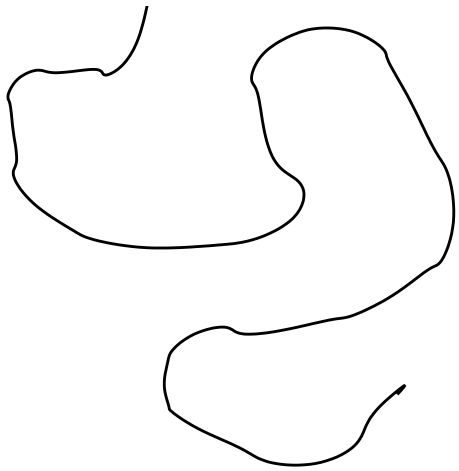


Abbildung 4.18: Kontinuierliches Modell einer Polymerkette.

Die Hauptannahme des Rousemodells ist, daß Wechselwirkungen entlang der Kette lokalisiert sind. Eine allgemeine Rousegleichung in diesem Sinne lautet

$$\frac{d\vec{R}_n(t)}{dt} = \sum_m A_{nm}\vec{R}_m + \vec{g}_n(t) \tag{4.56}$$

mit den stochastischen Kräften $\vec{g}_n(t)$ und der Wechselwirkungsmatrix entlang der Kette A_{nm}, die nur von $|n-m|$ abhängt. Die Gleichung läßt sich dann schreiben als

$$\frac{d\vec{R}_n(t)}{dt} = \sum_m A_m\vec{R}_{n+m} + \vec{g}_n(t) \tag{4.57}$$

mit $A_m := A_{n,n+m}$. Entwickelt man nun $\vec{R}_n$

$$\vec{R}_{n+m} = \vec{R}_n + m\frac{\partial\vec{R}_n}{\partial n} + \frac{1}{2}m^2\frac{\partial^2\vec{R}_n}{\partial n^2} + \dots \tag{4.58}$$

und benutzt, daß aus Symmetriegründen

$$\sum A_m = 0, \qquad \sum mA_m = 0 \tag{4.59}$$

gilt, so erhält man asymptotisch die Gleichung

$$\frac{\partial\vec{R}_n}{\partial t} = \frac{1}{2}\sum_m m^2 A_m\frac{\partial^2\vec{R}_n}{\partial n^2} + \vec{g}_n(t), \tag{4.60}$$

die der Rousegleichung äquivalent ist. Diese Äquivalenz gilt nur für kleine m und die Gleichung beschreibt nur die Zweiteilchenwechselwirkung. Nimmt man nun die nächsthöhere Ordnung, so wird auch die Dreiteilchenwechselwirkung mitgerechnet und die Kette erhält

so eine Steifigkeit und die Beschreibung auf kurzen Skalen wird besser. Die Entwicklung für *kleine* m beschreibt die Statik der Polymere auf *großen* Skalen, für eine Beschreibung auch bei *kleinen* Skalen muß man die nächsten, *höheren* Ordnungen in m berücksichtigen. Die kurzreichweitige Zweiteilchenwechselwirkung bestimmt somit das langskalige Verhalten der Kette, das kurzskalige Verhalten wird hingegen von der im Vergleich dazu langreichweitigeren Dreiteilchenwechselwirkungen bestimmt. (Bei der Volumenausschlußwechselwirkung, die aber nicht entlang der Kette ist, sieht man den entgegengesetzten Effekt: eine langreichweitige Wechselwirkung bestimmt das langskalige Verhalten der Kette).

Durch die Einführung von Normalkoordinaten läßt sich das Differentialgleichungssystem diagonalisieren:

$$\vec{X}_p := \frac{1}{N}\int_0^N dn \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right)\vec{R}_n(t),\ p = 0, 1, 2, \ldots \tag{4.61}$$

Die Mode X_p stellt die Bewegung eines Segmentes der Länge N/p dar. In Normalkoordinaten lautet nun die Rousegleichung:

$$\zeta_p \frac{\partial}{\partial t}\vec{X}_p = k_p \vec{X}_p + \vec{f}_p(t) \tag{4.62}$$

mit

$$\zeta_0 = N\zeta, \zeta_p = 2N\zeta,\ p = 1, 2 \ldots \tag{4.63}$$

$$k_p = 2\pi^2 k p^2/N = \frac{6\pi^2 k_B T}{Nb^2} p^2, p = 0, 1, 2, \ldots \tag{4.64}$$

und den stochastischen Kräften

$$\begin{aligned} \langle \vec{f}_p(t)\rangle &= 0 \\ \langle f_{p\alpha}(t) f_{q\beta}(t')\rangle &= 2\zeta k_B T \delta(p-q)\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t'). \end{aligned} \tag{4.65}$$

Die Korrelationsfunktion zwischen den Moden ergibt sich nun zu

$$\langle X_{p\alpha}(t) X_{q\beta}(0)\rangle = \delta_{pq}\delta_{\alpha\beta}\frac{k_B T}{k_p}\exp(-t/\tau_p) \tag{4.66}$$

mit

$$\tau_p = \tau_1/p^2, \qquad \tau_1 = \frac{\zeta_1}{k_1} = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T}. \tag{4.67}$$

Für die statischen Amplituden ergibt sich daraus

$$\langle \vec{X}_p^2(0)\rangle = \frac{Nb^2}{2\pi^2 p^2}. \tag{4.68}$$

Das Modell sagt eine $1/p^2$ Abhängigkeit der statischen Amplituden voraus. Die Rousemoden wurden bei der Auswertung diskret berechnet. Für analytische Berechnungen ist

dagegen das kontinuierliche Modell einfacher zu handhaben. Betrachten wir zuerst die statischen Amplituden der Korrelationsfunktionen aus (4.66).

Uns interessieren hier die statischen Eigenschaften der Korrelationsfunktion. Wie in Abbildung 4.19 dargestellt hängen sie nicht von der Temperatur ab. Noch überraschender ist es, daß sie auch nicht von der Torsionssteifigkeit abhängen. Bei einem $p = 5$, was einer Länge von 23 entlang der Kette entspricht, beobachtet man ein Crossover zu einem Bereich, in dem die statische Amplitude wie $1/p^3$ zerfällt. Wie ist das zu erklären? Leider ist hier eine Skalenanalyse nicht möglich, da N und p beide dimensionslos sind. Für kurze Abstände ist die Polymerkette nicht mehr Gauß'sch, Biegesteifigkeit und Torsionssteifigkeit spielen eine Rolle. Insbesondere spielt die Biegesteifigkeit hier eine wichtige Rolle (Harnau, 1998).

Kontinuierliches Modell mit Steifigkeit

Eine vereinfachte Betrachtung soll hier die Hauptideen darstellen. Die Biegesteifigkeit wurde zuerst bei Polymeren in (Kratky und Porod, 1949) betrachtet als Wechselwirkung zwischen den Tangenten an benachbarten Orten entlang der Kette $(\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1}) \cdot (\vec{R}_{n+1} - \vec{R}_n)$. Im kontinuierlichen Modell nimmt die Gleichung (4.52) mit diesem zusätzlichen Term die Form (Harnau, 1998) (siehe auch (Winkler et al., 1994), (Winkler et al., 1997), (Harnau et al., 1995),(Harnau et al., 1996), (Harnau et al., 1997),(Harnau und Reineker, 1999),(Harnau et al., 1999))

$$\zeta \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \vec{R}_n}{\partial n^2} - \gamma \frac{\partial^4 \vec{R}_n}{\partial n^4} + \vec{f}_n(t). \tag{4.69}$$

Die Randbedingungen für kurze Zeiten werden so approximiert, daß (4.53) gilt und auch die dritten Ableitungen verschwinden:

$$\left.\frac{\partial^3 \vec{R}_n}{\partial n^3}\right|_{n=0} = 0, \qquad \left.\frac{\partial^3 \vec{R}_n}{\partial n^3}\right|_{n=N} = 0. \tag{4.70}$$

Exakt gerechnet (mit den richtigen Randbedingungen) sind die Eigenmoden unterschiedlich von den Rousemoden, es sind sogenannte Biegemoden. In unserer Näherung diagonalisieren allerdings die Rousemoden den Differentialoperator von (4.69), man erhält für die k_p folgenden Ausdruck:

$$k_p = \frac{2\pi^2}{N}\left(kp^2 + \frac{\pi^2 \gamma p^4}{N^2}\right), p = 0, 1, 2, \ldots \tag{4.71}$$

Damit kann man den Exponenten in $1/p^3$ als einen Crossoverexponenten verstehen zu $1/p^4$, den man nur für sehr steife Ketten erwarten würde.

Diskretes Modell mit Steifigkeit

Rechnet man mit diskreten Moden ohne Steifigkeit (was auch einer freely jointed chain entspricht), so erhält man für die Korrelationsfunktion den Ausdruck

$$\langle X_{p\alpha}(t) X_{q\beta}(0)\rangle = \delta_{pq}\delta_{\alpha\beta} \frac{\langle R_e^2\rangle}{24N(N-1)\sin^2 \frac{p\pi}{2N}} \exp(-t/\tau_p). \tag{4.72}$$

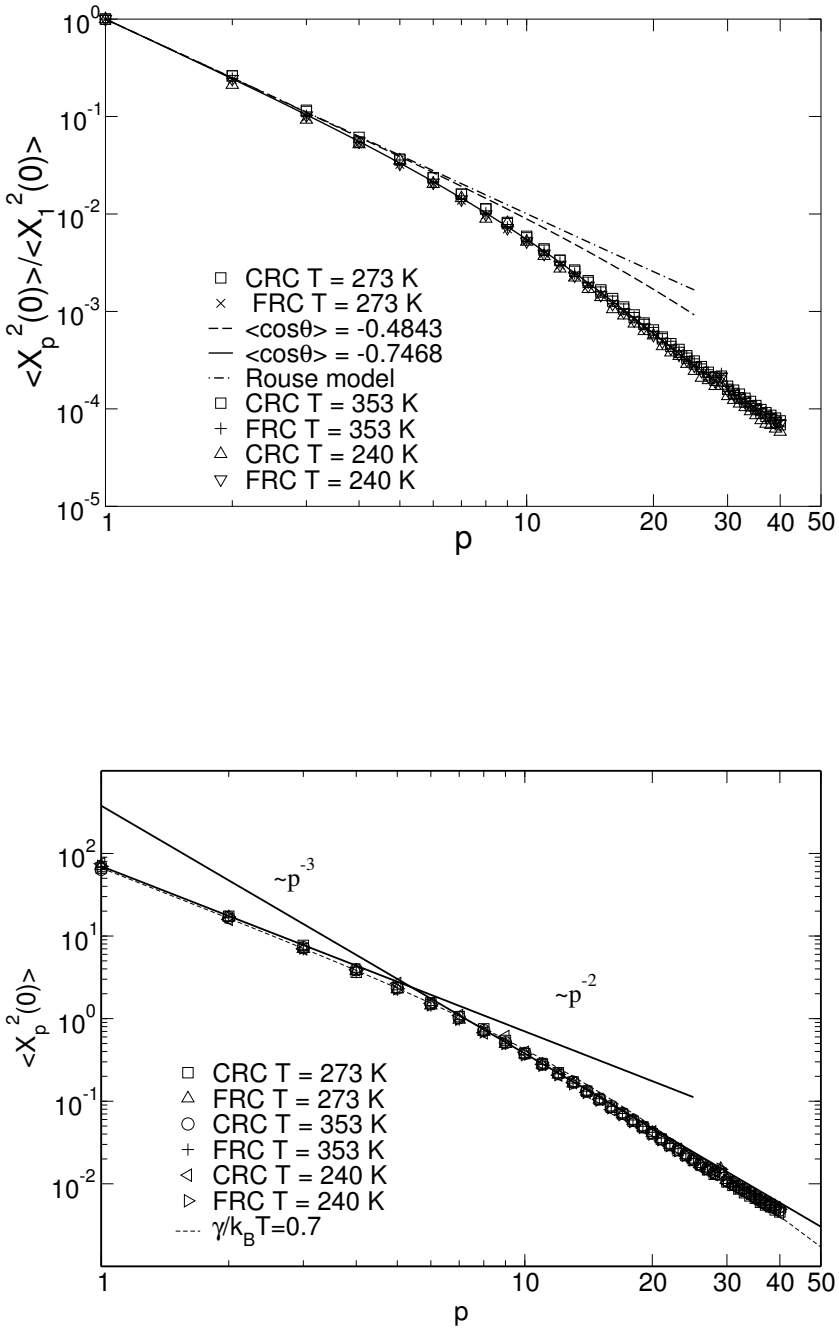


Abbildung 4.19: Normierte statische Amplituden der Rousemoden (oben) und die selben Amplituden unnormiert (unten).

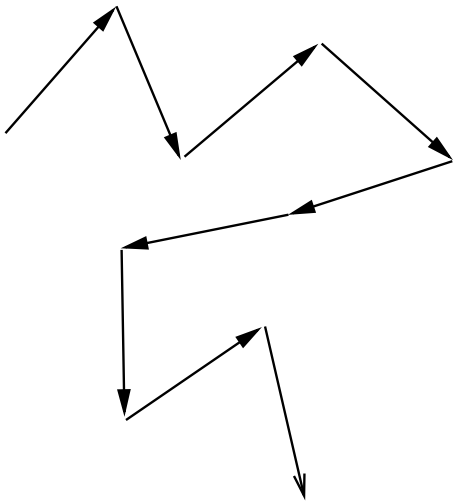


Abbildung 4.20: Frei gebundene Kette-Modell eines Polymers.

Für kleine p/N und große N erhält man wieder die entsprechende Gleichung zu (4.66).

Die effektive Bindungslänge erhält man durch die Konvention, daß für alle Modelle Konturlänge und Kettenendenabstand übereinstimmen sollen:

$$\begin{aligned} \langle R_e^2 \rangle &= \bar{l}^2 C_N N = b^2 N_{eff} \\ L &= \bar{l} N = b N_{eff} \end{aligned} \tag{4.73}$$

mit dem charakteristischen Verhältnis

$$C_N := \frac{\langle R_e^2 \rangle}{N \bar{l}^2} \tag{4.74}$$

und der mittleren Bindungslänge $\bar{l}$. Also gilt damit

$$b = C_N \bar{l}. \tag{4.75}$$

Die effektive Bindungslänge berechnet sich aus einem $C_N = 5.2$ aus der Simulation zu $b = 7.74$, die Kettenlänge zu $N_{eff} = 22$. Aus dem Verlauf der Kurve für große p erhält man eine Biegesteifigkeit $\gamma/k_B T = 0.7$. Betrachten wir nun ein diskretes Molekülmodell ohne Torsionsbarrieren (Kreer et al., 2001). Die Korrelationsfunktion dafür lautet:

$$\begin{aligned} \langle \vec{X}_p^2(0) \rangle &= \frac{\langle R_e^2 \rangle}{8N(N-1)} \left[\frac{1}{\sin^2\left(\frac{p\pi}{2N}\right)} - \frac{1}{\tilde{\gamma}^2 + \sin^2\left(\frac{p\pi}{2N}\right)} \left(1 + \mathcal{O}(N^{-1})\right) \right] \\ &\approx \frac{\langle R_e^2 \rangle}{8N(N-1)} \left[\frac{1}{\sin^2\left(\frac{p\pi}{2N}\right) + \frac{1}{\tilde{\gamma}^2} \sin^4\left(\frac{p\pi}{2N}\right)} \right] \end{aligned} \tag{4.76}$$

mit

$$\tilde{\gamma}^2 = \frac{(1 - |\langle \cos\theta \rangle|)^2}{4 |\langle \cos\theta \rangle|}. \tag{4.77}$$

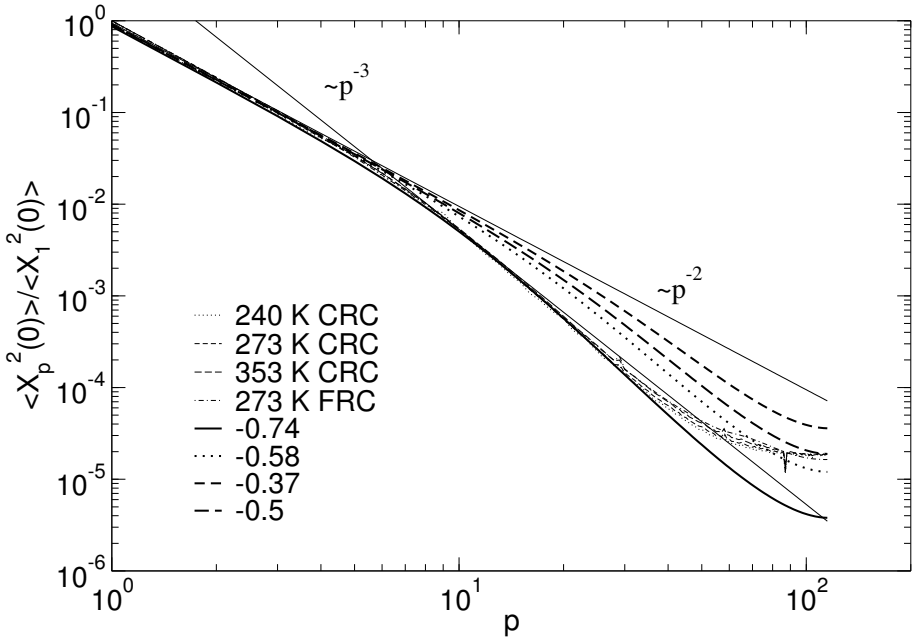


Abbildung 4.21: Alle Moden der betrachteten Modelle verglichen mit den theoretischen Vorhersagen. Die Zahlen geben den mittleren Kosinus des Bindungswinkels an.

Diese letzte Gleichung gilt für $\langle\cos\theta\rangle \leq 0$. Für $\langle\cos\theta\rangle = 0$ reduziert sich (4.76) auf die entsprechende Variante von (4.72)(freely jointed chain). Mit diesem Modell kann man einen mittleren effektiven Winkel ausrechnen. Der mittlere Kosinus des Winkels zwischen zwei Bindungen ergibt sich zu $\langle\cos\theta\rangle = -0.74$. Damit kann man also zwei Abbildungen von Polybutadien auf andere Modelle konstruieren: einerseits auf ein Kontinuumsmodell mit Steifigkeit, andererseits auf eine diskrete freirotierende Kette.

Kritischer Vergleich mit dem Freely Rotating Chain Modell von (Kreer et al., 2001)

Die Rousemodenamplituden eines Freely Rotating Chain - Modells wurden in (Kreer et al., 2001) angegeben als

$$\frac{8N(N-1)}{R_e^2}\langle\vec{X}_p^2(0)\rangle = \left[\frac{1}{\sin(p\pi/2N)}\right]^2 - \frac{4(-\alpha)}{1-2(-\alpha)\cos(p\pi/N)+(-\alpha)^2} \times \left[1+\frac{1}{N}\frac{2\alpha(1+\alpha)}{1-\alpha}\frac{1-(-1)^p(-\alpha)^N}{1+2\alpha\cos(p\pi/N)+\alpha^2}\frac{\sin(p\pi/N)}{\tan(p\pi/2N)}\right]. \quad (4.78)$$

Dabei steht α für den mittleren Kosinus $\langle\cos\theta\rangle$. Wie schon bei den vorherigen Betrachtungen approximiert eine Kurve mit $\langle\cos\theta\rangle = -0.74$ am besten den Crossoverbereich und den $1/p^3$ Bereich bis Mode $p = 30$. Für größere p beobachtet man Abweichungen, die am Ende des Bereichs von einer Größenordnung sind. Die weiteren eingezeichneten Werte entsprechen den mittleren Winkeln, die im Modell vorgegeben wurden (siehe Abbildung 4.21).

Woher kommen diese großen Abweichungen? Eine mögliche Antwort wird nun dargestellt. Man könnte behaupten, daß das theoretische Modell gut das Verhalten für kleine und sehr große p beschreibt mit dem "mittleren" mikroskopischen Parameter $\langle \cos\theta \rangle = -0.58$. Der Crossoverbereich wird dann schlecht beschrieben. Der Grund dafür ist nicht in der Torsionssteifigkeit zu finden, da das FRC und das CRC Modell das gleiche Verhalten, auch für verschiedene Temperaturen, zeigen. Er ist viel mehr in den Vielteilchenwechsewirkungen in der Schmelze zu suchen, die im theoretischen Modell nicht berücksichtigt wurden. Speziell sind in der Schmelze Kreuzungen der Ketten nicht erlaubt. Dadurch entstehen lokal Scherkräfte, die die Statik modifizieren könnten und die Steifigkeit im Bereich $6 < p < 100$ renormieren. Durch die zusätzlichen Spannungen in der Schmelze beobachtet man eine effektive Steifigkeit, die größer ist als die Steifigkeit der einzelnen Kette.

Solche Abweichungen wurden in (Kreer et al., 2001) nicht beobachtet. Ein möglicher Grund dafür ist, daß in Monte Carlo Modellen die Non-Crossing Bedingung "mathematischer" Natur ist und nicht physikalischer Natur: man verbietet gewisse Diagonalsprünge, dadurch ändert sich die Statik des Modells jedoch nicht. In einer Molekulardynamiksimulation sind es jedoch Potentiale, die das Queren der Ketten nicht erlauben und diese Potentiale können durchaus die Statik der Kette modifizieren. Auch in (Bennemann, 1998) wurden Abweichungen vom Rouseverhalten beobachtet, die in diese Richtung gehen.

4.3 Kettenstrukturfaktor

Betrachten wir die Dichte der Kette, bestehend aus N Atomen in einem mittleren Feld der anderen Moleküle:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \tag{4.79}$$

Die Korrelation zwischen den Dichten ist gegeben nun durch

$$\begin{aligned} G(\vec{r}) &= \frac{1}{N} \int \langle \rho(\vec{r}' + \vec{r}) \rho(\vec{r}') \rangle d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j \neq i}^{N} \delta(\vec{r} + \vec{r}_j - \vec{r}_i) \rangle + \delta(\vec{r}) \\ &= (N-1) g(\vec{r}) + \delta(\vec{r}) =: G_d + G_s. \end{aligned} \tag{4.80}$$

Hiermit werden G_d und G_s auch definiert. Die Definition für $g(\vec{r})$ ist damit

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N(N-1)} \langle \sum_{i,j \neq i}^{N} \delta(\vec{r} + \vec{r}_j - \vec{r}_i) \rangle = \frac{2}{N(N-1)} \langle \sum_{i,j > i}^{N} \delta(\vec{r} + \vec{r}_j - \vec{r}_i) \rangle \tag{4.81}$$

und ihre Normierung ist

$$\int_V g(\vec{r}) d^3 r = 1. \tag{4.82}$$

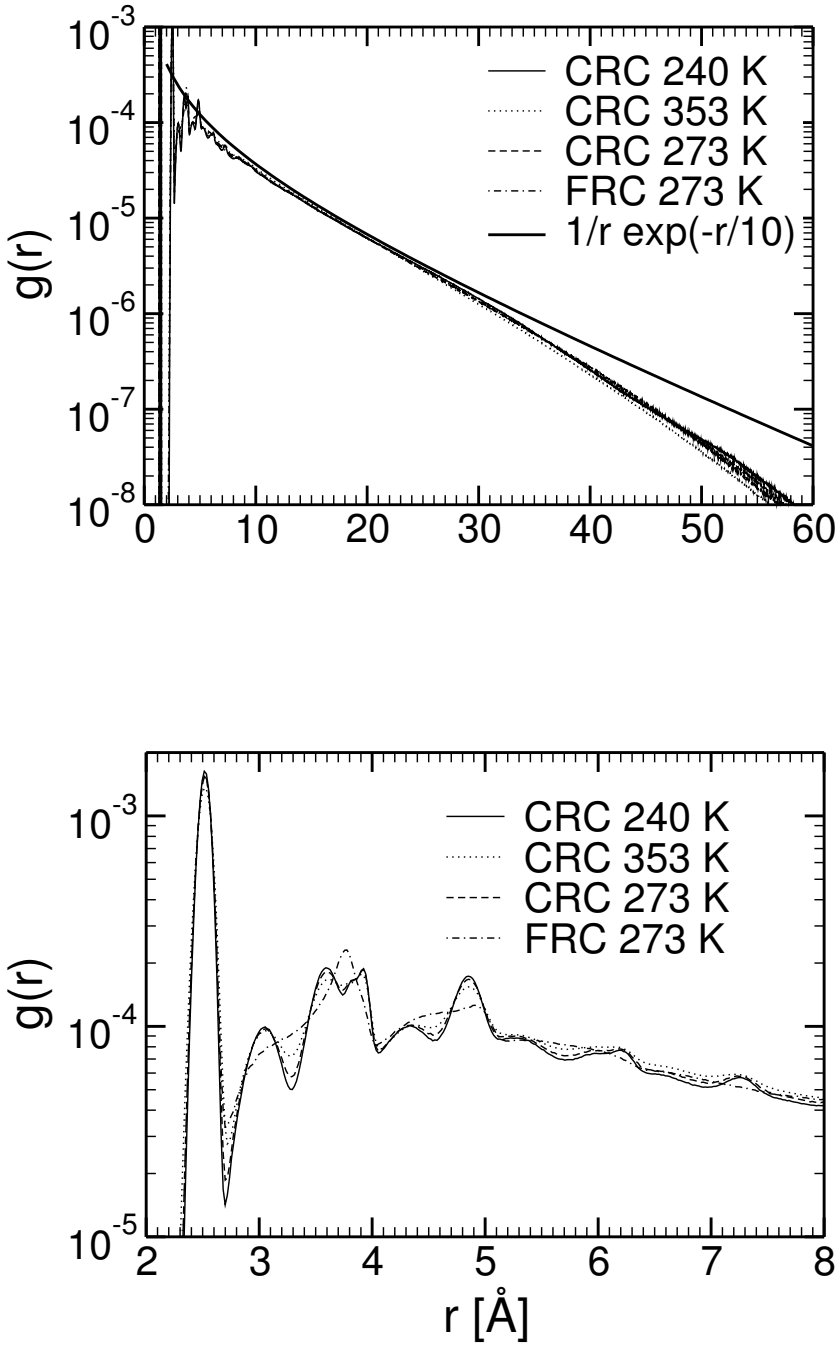


Abbildung 4.22: $g(r)$ bei allen Temperaturen, oben das großskalige Verhalten, unten Verhalten für kleine r.

Damit ist G auf N normiert:

$$\int_V G(r) d^3r = N. \tag{4.83}$$

Für große r verschwindet g wegen der endlichen Kettenlänge:

$$\lim_{r\to\infty} g(r) = 0. \tag{4.84}$$

Die Fourierkomponenten der Dichte sind

$$\rho_{\vec{k}} = \int \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} = \sum_{i=1}^{N} \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i), \tag{4.85}$$

und die Selbstkorrelationsfunktion der Kette, auch Strukturfaktor genannt, ist definiert durch

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N^2}\langle\rho_{\vec{k}}\rho_{-\vec{k}}\rangle. \tag{4.86}$$

Der Strukturfaktor ist experimentell zugänglich durch Streuung von Neutronen oder Röntgenstrahlen unter verschiedenen Winkeln. Andererseits ist er leicht aus der Simulation durch Fouriertransformation zu berechnen. Es gelten folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} S(\vec{k}) &= \frac{1}{N}\left(1 + (N-1)\int \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r})g(\vec{r})d\vec{r}\right) \\ (N-1)g(\vec{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3}\int \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})\left(NS(\vec{k}) - 1\right)d\vec{k}. \end{aligned} \tag{4.87}$$

Für ein isotropes System ist der Strukturfaktor nur von $q = |\vec{k}|$ abhängig, man erhält

$$S(q) = \frac{1}{N}\left(1 + 4\pi(N-1)\int r^2 g(r)\frac{\sin qr}{qr}dr\right). \tag{4.88}$$

Aus der Simulation wird direkt $g(r)$ bestimmt, und daraus wird $S(q)$ durch eine Fouriertransformation berechnet. Es wird ein Histogram der Atome aufgezeichnet, die sich im Abstand r_k von einem Atom befinden:

$$g(r_k) = \frac{Hist(r_k)}{V_k N(N-1)}. \tag{4.89}$$

Die Normierung ergibt sich damit zu

$$\int g(r)d^3r = \sum_k \frac{Hist(r_k)}{V_k N(N-1)} 4\pi r_k^2 \Delta r_k = 1. \tag{4.90}$$

Die so gewählten Normierungen basieren auf den Definitionen für einfache Flüssigkeiten. Die Normierung des Kettenstrukturfaktors ist so gewählt, daß

$$S(q=0) = 1 \tag{4.91}$$

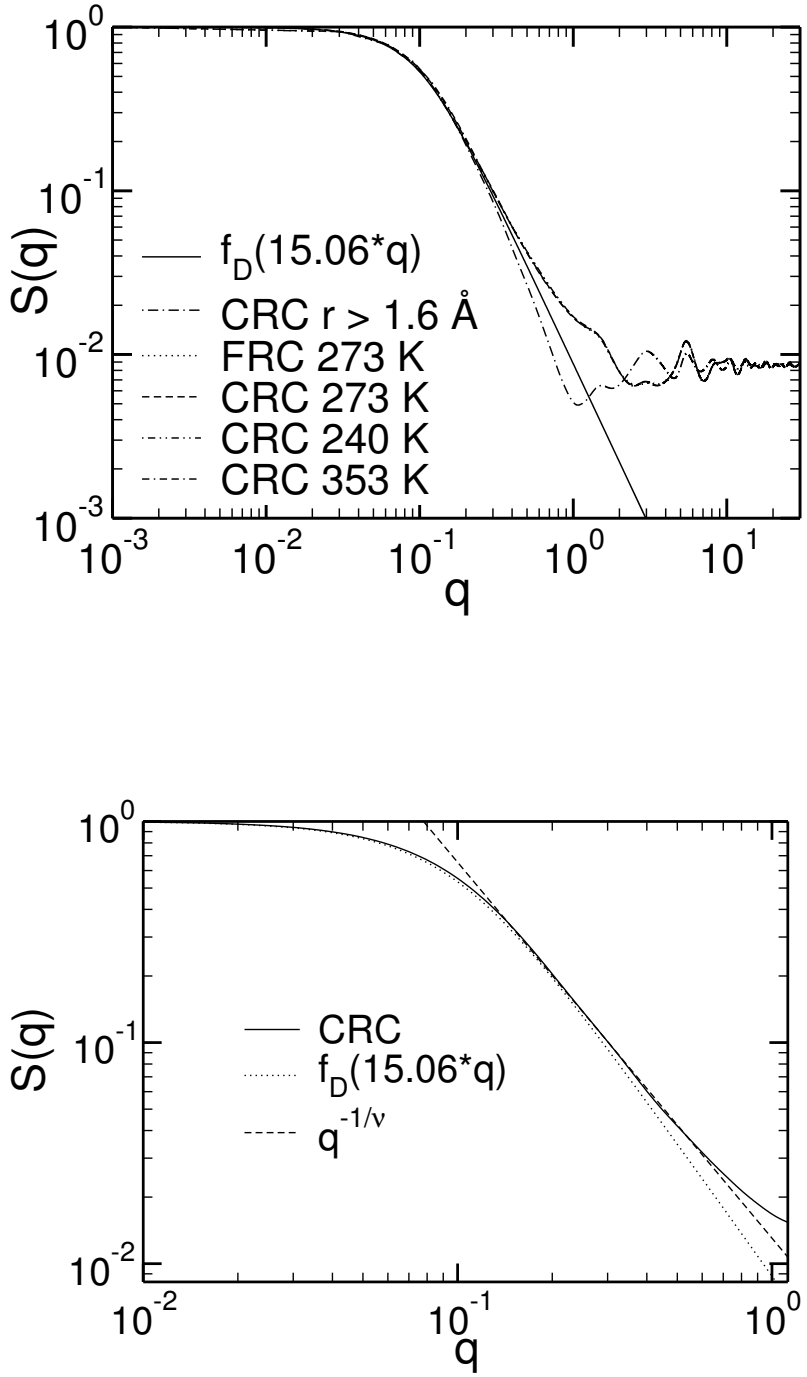


Abbildung 4.23: $S(q)$ bei allen Temperaturen (oben), Vergleich mit SAW (unten).

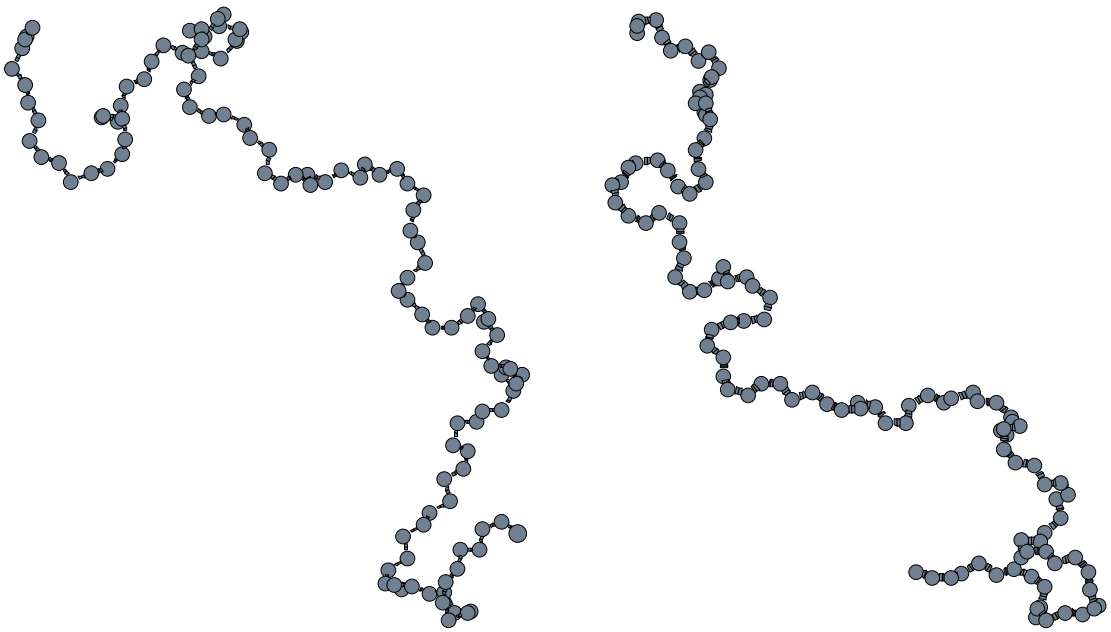


Abbildung 4.24: Großskaliges Portrait bei $T = 273K$: CRC (links) und FRC (rechts). Unterschiede auf dieser Skala zwischen den Modellen sind kaum zu sehen.

gilt. Der Beitrag dieses Terms wird dann N-fach verstärkt, wenn man den totalen Strukturfaktor der Schmelze bildet:

$$S_t(\vec{k}) = NS(\vec{k}) + \rho_s h_{sd}(\vec{k}) + (2\pi)^3 \rho_s \delta(\vec{k}), \tag{4.92}$$

wobei die (absolut integrierbare) totale Korrelationsfunktion für unterschiedliche (distinkte) Moleküle eingeführt wurde:

$$h_{sd}(\vec{r}) = \frac{1}{NS\rho_s} \sum_{\substack{\alpha,\gamma=1 \\ \alpha\neq\gamma}}^{S} \sum_{n,l=1}^{N} \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_n^{\,\alpha} + \vec{r}_l^{\,\gamma}) \rangle - 1 = g_{sd}(\vec{r}) - 1. \tag{4.93}$$

Betrachten wir einige Eigenschaften des Einzelkettenstrukturfaktors. Für $q = 0$ streut die Kette als ganzes. Für kleine q kann man die Exponentialfunktion entwickeln, man erhält

$$S(\vec{k}) \approx 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3}. \tag{4.94}$$

Damit kann man experimentell den Gyrationsradius durch Kleinwinkelstreuung bestimmen. Für große q oszillieren die Exponentialfunktionen stark in 4.86, nur die Terme mit $n = l$ liefern einen Beitrag. Damit ergibt sich

$$S(q \to \infty) = \frac{1}{N}. \tag{4.95}$$

Für ein diskretes Molekülmodell mit großer Steifigkeit ergibt sich die Proportionalität im intermediären Streubereich (Harnau, 1998)

$$S(q) \sim \frac{1}{q}. \tag{4.96}$$

Für das gleiche Modell mit kleiner Steifigkeit ergibt sich

$$S(q) \sim \frac{1}{q^2} \tag{4.97}$$

wie beim Rouse Modell. Betrachten wir das kontinuierliche Rouse Modell. Hier ist der Strukturfaktor exakt auszurechnen, man erhält die so genannte Debye Funktion (Doi und Edwards, 1994)

$$S(q) = \frac{2}{x^4}\left(e^{-x^2} + x^2 - 1\right) \tag{4.98}$$

mit

$$x^2 = q^2 R_g^2. \tag{4.99}$$

Für kleine q erhält man damit (4.94), für große qR_g

$$S(q) \approx \frac{2}{q^2 R_g^2}. \tag{4.100}$$

Approximiert wird die Funktion durch die Ornstein-Zernike Korrelation

$$S(q) = \frac{1}{1 + \frac{qR_g^2}{2}}. \tag{4.101}$$

Die Fouriertransformierte davon

$$g(r) = \frac{8\pi N}{(2\pi)^3 (N-1) R_g^2} \frac{e^{-\frac{r\sqrt{2}}{R_g}}}{r} \tag{4.102}$$

beschreibt für mittlere r das Verhalten von der Korrelationsfunktion gut. Im Falle von Self Avoiding Walk Ketten erhält man durch ein Skalenargument das Verhalten des Strukturfaktors. Die Annahme ist, daß

$$R_g \sim bN^{\nu} \tag{4.103}$$

gilt. $S(q)$ ist eine Funktion der dimensionslosen Kombination qR_g. Die Argumentation geht wie in (4.95). Betrachten wir den Fall $qR_g \gg 1$. Dann sind die streuenden Paare aus Bereichen innerhalb Blobs der Größe $n_q \sim q^{-1/\nu}$, es gilt

$$S(q) \sim \frac{1}{N_{Blobs}} \sim \frac{1}{N}. \tag{4.104}$$

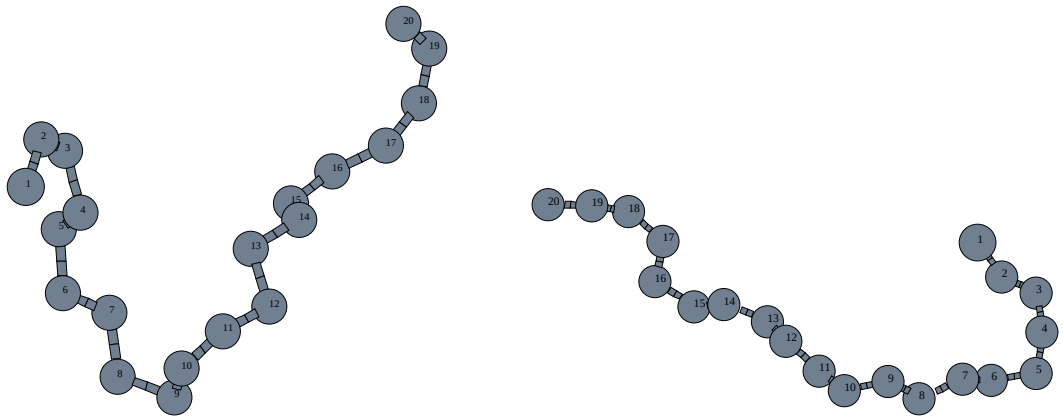


Abbildung 4.25: Vergrößerte Ausschnitte von dem CRC Molekül (links) und dem FRC Molekül (rechts). Unterschiede in der lokalen Statik werden deutlich.

Weiter gilt, daß

$$S(q) = F(qR_g) = F(qN^\nu) = (qN^\nu)^\alpha. \tag{4.105}$$

Durch Vergleich erhält man $\alpha = -1/\nu$ und

$$S(q) \sim \frac{1}{q^{\frac{1}{\nu}}}. \tag{4.106}$$

Was ist ν? Lange Zeit wurde der mean field Wert $3/5$ angegeben, durch Monte Carlo Simulationen erhielt man den Wert 0.588. Auch durch eine $4-\epsilon$ Entwicklung ist der Wert mit kleinerer Genauigkeit als mit MC zu berechnen (Schäfer, 1999). Erst vor kurzem konnte man das Problem des SAW analytisch lösen (Hueter, 2001a), (Hueter, 2001b), der Exponent hat demnach den Wert

$$\nu(d) := \begin{cases} 1 & : \quad d = 1 \\ \max\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4} + \frac{1}{d}\right) & : \quad d \geq 2 \end{cases} . \tag{4.107}$$

In drei Dimensionen ergibt sich damit ein Wert von $\nu = 7/12$. Damit ist der Wert des Exponenten ähnlich wie für eine steife Kette, Steifigkeit und langreichweitige SAW Wechselwirkung haben einen ähnlichen Effekt auf die Asymptotik von $S(q)$. Der Strukturfaktor ist auch exakt für ein kontinuierliches Molekülmodell mit Steifigkeit auszurechnen, siehe dazu (Harnau, 1998).

Betrachten wir nun genauer die Unterschiede in der lokalen Struktur zwischen dem FRC und dem CRC Modell (Abbildung 4.22). Der Peak bei 2.53 Å entspricht in beiden Modellen der Position des zweitnächsten Atoms entlang der Kette und wird durch die Dreiteilchenwechselwirkung bestimmt. Die nächsten drei Peaks entsprechen Torsionszuständen im

Tabelle 4.3: Aufschlüsselung der Peaks von $g(r)$ nach den Torsionszuständen.

	3.03 Å	3.58 Å	3.93 Å
$\alpha cis\, skew^{\pm}$		X	
$\alpha trans\, skew^{\pm}$		X	
$\alpha trans\, trans$			X
$\beta\, gauche^{\pm}$	X		
$\beta\, trans$			X
$doppel\, trans$			X
$doppel\, cis$	X		

CRC, bei FRC überlappen die Peaks auf einen einzelnen Peak und stehen für Abstände zu drittnächsten Atomen entlang der Kette. Bei dem FRC Modell wird der $trans$ Zustand bevorzugt, daher rührt auch der Peak bei 3.77 Å. Eine genaue Aufschlüsselung findet man in Tabelle 4.3. Die nächsten zwei Peaks entsprechen im CRC $1-5$ Korrelationen. Diese Korrelationen liefern auch einen Beitrag für frühere Peaks. Einen kleinen Beitrag liefern auch $1-6$ Korrelationen. Der Peak bei 4.90 Å kommt von der $1-5$ und der $1-6$ Korrelation.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die statischen Eigenschaften der beiden betrachteten Modelle bei verschiedenen Temperaturen verglichen. Auf großen Skalen sind die beiden Modelle identisch. Auf mittleren Skalen ergeben sich Unterschiede durch die Torsionssteifigkeit, die durch eine Analyse quantifiziert werden konnten. Einerseits wurden die effektiven Potentiale ermittelt, andererseits wurde die makroskopische Torsionssteifigkeit der Kette eingeführt und quantifiziert. Die Unterschiede zwischen dem CRC und dem FRC Modell sind jedoch in einer Rouse Analyse nicht zu sehen. Eine Betrachtung der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ gibt Aufschluß über die Unterschiede auf kleinen Skalen. Die Unterschiede, die sich daraus für die experimentell beobachteten statischen Streufunktionen ergeben, werden am Ende des nächsten Kapitels besprochen.

Kapitel 5

Statische Eigenschaften der Schmelze

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der Schmelze, bestehend aus $S = 40$ Polybutadien Ketten, untersucht. Im Mittelpunkt steht der Vergleich zwischen dem FRC und dem CRC Modell und das Verhalten von CRC mit Änderung der Temperatur. Es werden Größen untersucht, die einerseits den Eigenkettenanteil mit einbeziehen, andererseits auch Größen, die nur Fremdkettenanteile einschließen, um festzustellen, in welchem Maße die Struktur der beobachteten Größen von Konformationen innerhalb der Ketten und Strukturen außerhalb der Ketten abhängt (siehe Abbildung 5.1). Eine solche Trennung ist im Experiment sehr schwierig, hier kommen besonders die Stärken der Simulationsmethode hervor. Ein Vergleich mit experimentellen Arbeiten wird vorgenommen.

5.1 Statischer Strukturfaktor

Betrachten wir die Dichte $\rho_m(\vec{r})$ der Schmelze, bestehend aus NS Atomen:

$$\rho_m(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{NS} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \tag{5.1}$$

Die mittlere Dichte ist dann

$$\langle \rho_m(\vec{r}) \rangle =: \rho_m. \tag{5.2}$$

Die Korrelation zwischen den Dichten ist gegeben durch

$$\begin{aligned} G_m(\vec{r}) &= \frac{1}{NS} \int \langle \rho_m(\vec{r}' + \vec{r}) \rho_m(\vec{r}') \rangle d\vec{r} \\ &= \frac{1}{NS} \langle \sum_{i,j \neq i}^{NS} \delta(\vec{r} + \vec{r}_j - \vec{r}_i) \rangle + \delta(\vec{r}) \\ &= \rho_m g_m(\vec{r}) + \delta(\vec{r}). \end{aligned} \tag{5.3}$$

Die Definition für $g_m(\vec{r})$ ist damit

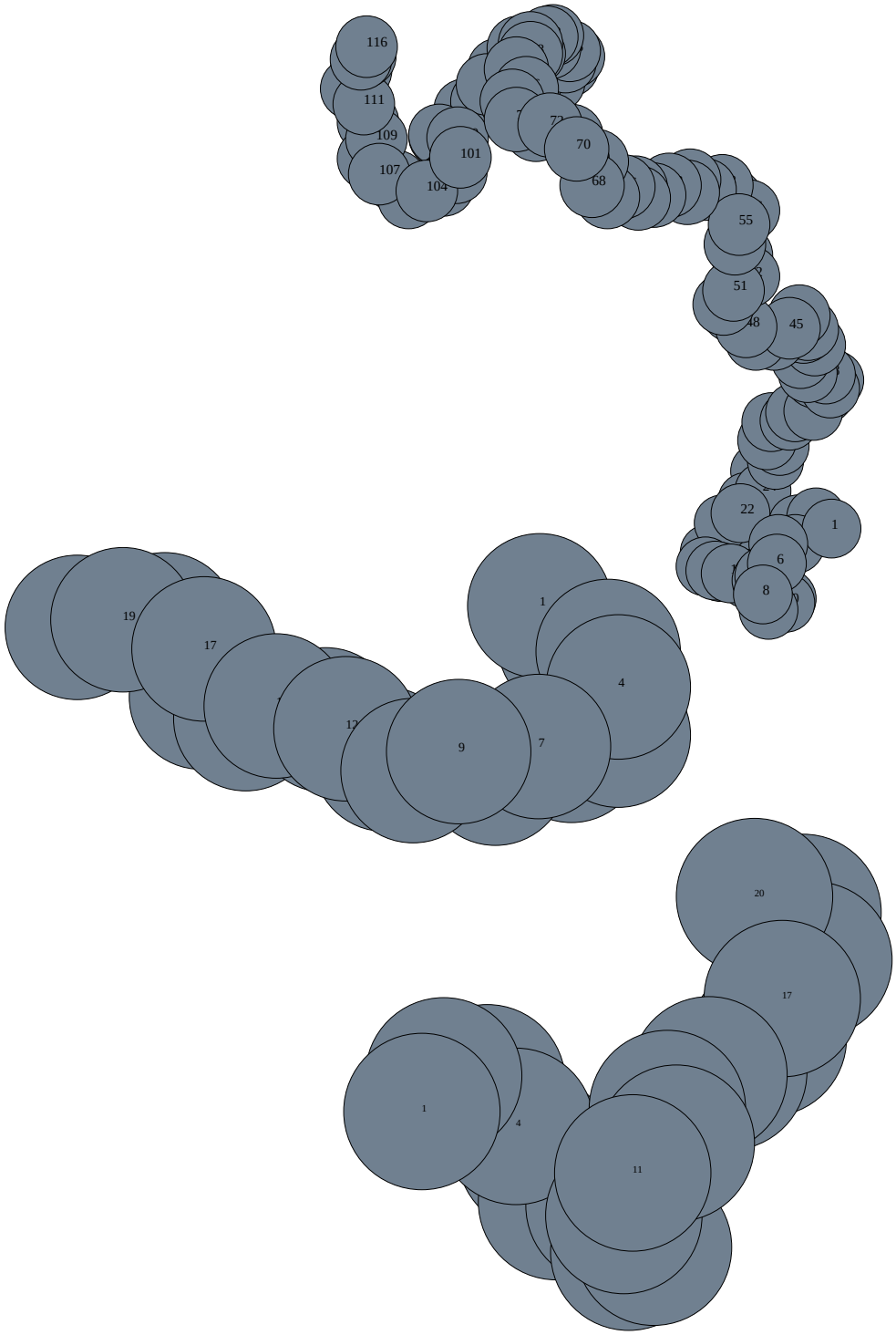


Abbildung 5.1: **oben:** *So wird die Kette von der Schmelze wahrgenommen: der Radius der Atome entspricht einer harten Kugel, die ein Lennard-Jones Teilchen approximiert, $R \approx 2.25$Å. Das Bild ist genau wie auf Abbildung 4.24, nur die Radii sind skaliert. Die lokale Struktur wird dabei von den großen Radien überlagert.*
Mitte: *FRC Kette und*
unten: *Bild wie in 4.25, CRC Kette, lokale Struktur wird völlig verdeckt durch die Größe der effektiven harten Kugeln. Wesentlich dafür ist das Verhältnis Bindungslänge/Kugelradius $\approx 1.5/4.5 = 1/3$.*

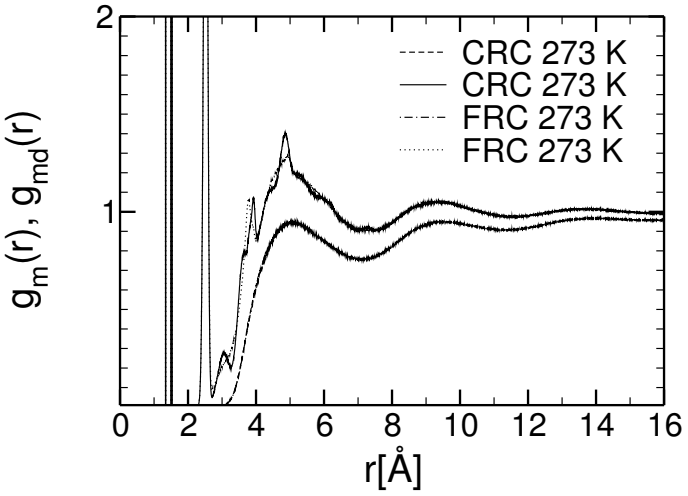


Abbildung 5.2: $g_m(r)$ und $g_{md}(r)$ der Schmelze für $T = 273K$, CRC und FRC Modell. Die Anteile aus verschiedenen Ketten liegen praktisch aufeinender. Wenn man den Eigenkettenanteil berücksichtigt, so ergeben sich Unterschiede, die in der Nahstruktur durch Torsionswechselwirkungen verursacht werden, siehe Kapitel 4. Mit einem Gyrationsradius $R_g \approx 15\,\AA$ liegt der größte Teil der Kette innerhalb einer Kugel mit diesem Radius.

$$g_m(\vec{r}) = \frac{1}{NS\rho_m}\langle\sum_{i,j\neq i}^{NS}\delta(\vec{r}+\vec{r}_j-\vec{r}_i)\rangle = \frac{2}{NS\rho_m}\langle\sum_{i,j>i}^{NS}\delta(\vec{r}+\vec{r}_j-\vec{r}_i)\rangle \tag{5.4}$$

und ihre Normierung ist

$$\int_V g_m(\vec{r})d^3r = \frac{NS-1}{\rho_m} = V\left(1-\frac{1}{NS}\right). \tag{5.5}$$

Diese Funktion wird in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Peaks für kleine r entsprechen den Bindungen, Bindungswinkeln, und Torsionswinkelverteilungen. Die darunter liegende Grundstruktur wird von den Nachbarn in der Schmelze bestimmt. Aus der Normierung von g_m folgt die Normierung für G_m:

$$\int_V G_m(r)d^3r = NS. \tag{5.6}$$

Für große r und ein homogenes System hat G_m den Grenzwert

$$\begin{aligned}\lim_{r\to\infty} G_m(r) &= \frac{1}{NS}\int\langle\rho_m(\vec{r}'+\vec{r})\rho_m(\vec{r}')\rangle d\vec{r} \\ &= \frac{1}{NS}\rho_m^2 V = \rho_m.\end{aligned} \tag{5.7}$$

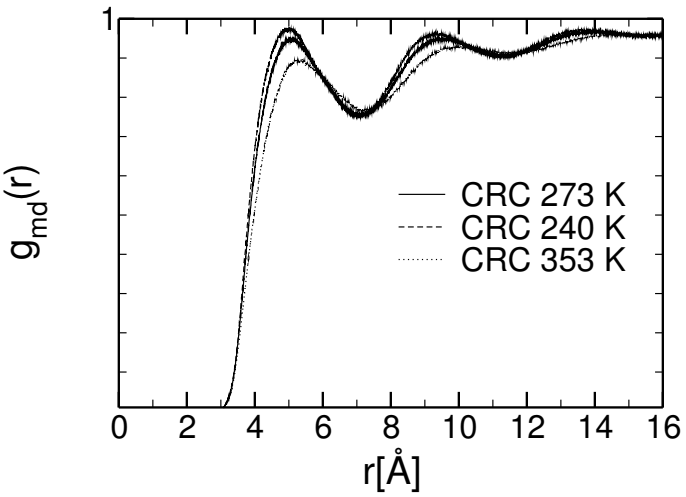


Abbildung 5.3: $g_{md}(r)$ der Schmelze für verschiedene Temperaturen. Man sieht drei Peaks, die zu drei Nachbarschalen gehören, bei 5, 9 und 14 Å. Durch Erhöhung der Temperatur verschieben sich die Peaks zu größeren Abständen r und die Höhe der Peaks nimmt ab. Teilchen wandern aus den inneren in die nächsten Nachbarschalen und die Nachbarschalen verschieben sich gleichzeitig zu größeren r, man beobachtet thermische Ausdehnung.

Ähnlich gilt für $g_m(\vec{r})$

$$\lim_{r\to\infty} g_m(r) \;=\; 1 - \frac{1}{NS} \approx 1. \tag{5.8}$$

In einem Abstand von etwa $r = 15$ Å (der dem Gyrationsradius entspricht) wird dieser Grenzwert etwa erreicht, für die Simulationspraxis bedeutet das, daß die "teure" Auswertung der Korrelationsfunktionen sich auf eine Sphäre mit diesem Abschneideradius beschränken kann. Die Auswertung funktioniert in einer ähnlichen Art wie die Berechnung der Lennard-Jones Kräfte. Dabei muß der Abschneideradius kleiner als die Kantenlänge der Unterboxen sein. Bei der Auswertung hier wurden 3 Unterboxen und ein Abschneideradius von 16 Å benutzt.

Eine nützliche Unterscheidung, die man machen kann, ist eine weitere Korrelationsfunktion zwischen Teilchen unterschiedlicher Ketten zu definieren:

$$g_{md}(\vec{r}) = \frac{1}{NS\rho_m} \sum_{\substack{\alpha,\gamma=1 \\ \alpha\neq\gamma}}^{S} \sum_{n,l=1}^{N} \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_n^{\,\alpha} + \vec{r}_l^{\,\gamma}) \rangle. \tag{5.9}$$

Damit läßt sich schreiben

$$g_m(\vec{r}) = g_{md}(\vec{r}) + \frac{N-1}{\rho_m} g(\vec{r}). \tag{5.10}$$

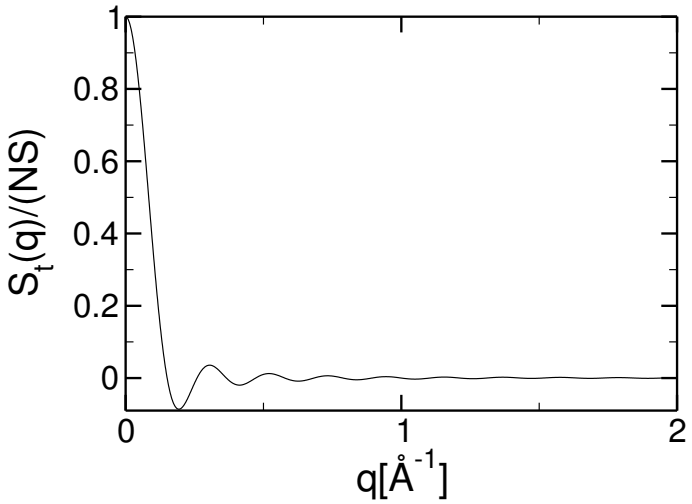


Abbildung 5.4: $S_t(q)$ der Schmelze für $T = 273K$, CRC Modell. Diese Sicht ist nicht sehr informativ, da durch das endliche Volumen die δ-Funktion, die den Anteil der direkten Streuung darstellt, die Information für $q > 0$ überlagert. Man sieht daraus die Richtigkeit der Normierung, die Integration wurde bis zu einem r_V durchgeführt, das dem Volumen der Simulationsbox entspricht.

Diese Beziehung gilt allerdings nicht exakt für die Simulationsdaten. Die Funktionen g_m und g_{md} werden mit den Boxkoordinaten berechnet, die Funktion g hingegen mit den tatsächlichen Koordinaten. Der Unterschied, der sich daraus ergibt, ist allerdings für die Berechnung der Streufunktionen vernachlässigbar. Bei der Betrachtung im Ortsraum jedoch muß man die $g(r)$ wie im Kapitel 4 aus den wahren Koordinaten berechnen und den Anteil der fremden Ketten wie hier mit den Boxkoordinaten.

Die Darstellung von g_{md} für verschiedene Temperaturen ist in Abbildung 5.3 zu sehen, der Vergleich mit g_m in Abbildung 5.2. Die Funktion ist stark temperaturabhängig und charakterisiert die thermische Ausdehnung der Schmelze. Eine Differenz zwischen dem FRC und dem CRC Modell kann man in g_{md} nicht feststellen. Die Torsionssteifigkeit spielt damit für die Packung in der Schmelze keine große Rolle. Betrachtet man jedoch g_m, so stellt man dieselben Differenzen fest, die auch in $g(r)$ auftreten im Bereich $2 - 8$Å und durch die Torsionszustände bestimmt werden (siehe Abbildungen 5.1, 5.2 und 4.22). Damit stellen wir fest, daß die Struktur der Schmelze hauptsächlich von den nichtgebundenen Wechselwirkungen beeinflußt wird. Eine Größe, die die Packungseigenschaften charakterisiert, ist das Bindungs-zu-Kugelradius Verhältnis

$$B \approx 1.5/4.5 = 1/3. \tag{5.11}$$

Diese Größe ist dafür verantwortlich, daß keine Unterschiede in g_{md} zwischen dem CRC Modell und dem FRC Modell zu sehen sind. Wie wir später bei der Betrachtung der Dynamik

von Polybutadien feststellen werden, spielt dieses kleine Verhältnis auch eine wichtige Rolle für ihren Charakter.

Die Fourierkomponenten der Dichte sind

$$\rho_{s\vec{k}} = \int \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r})\rho_m(\vec{r})d\vec{r} = \sum_{i=1}^{NS} \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i) \tag{5.12}$$

und die Selbstkorrelationsfunktion der Dichtefluktuationen, auch Strukturfaktor genannt, ist definiert durch

$$S_t(\vec{k}) = \frac{1}{NS}\langle\rho_{s\vec{k}}\rho_{s-\vec{k}}\rangle. \tag{5.13}$$

Der Strukturfaktor ist experimentell zugänglich durch Streuung von Neutronen oder Röntgenstrahlen unter verschiedenen Winkeln. Andererseits ist er leicht aus der Simulation durch Fouriertransformation zu berechnen. Es gelten folgende Beziehungen (Hansen und McDonald, 1986):

$$\begin{aligned} S_t(\vec{k}) &= 1 + \rho_m \int \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r})g_m(\vec{r})d\vec{r} \\ \rho_m g_m(\vec{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3}\int \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})\left(S(\vec{k})-1\right)d\vec{k}. \end{aligned} \tag{5.14}$$

Für ein isotropes System ist der Strukturfaktor nur von $q = |\vec{k}|$ abhängig, man erhält

$$S_t(q) = 1 + 4\pi\rho_m \int r^2 g_m(r)\frac{\sin qr}{qr}dr. \tag{5.15}$$

Setzt man nun in (5.14) den Ausdruck (5.10) ein und ersetzt die in L^2 nicht integrierbare Funktion $g_{md}(\vec{r}) = 1 + h_{md}(\vec{r})$, so kann man den statischen Strukturfaktor als zusammengesetzt aus drei Anteilen ausdrucken:

$$S_t(\vec{k}) = 1 + (N-1)\int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}g(\vec{r})d\vec{r} + \rho_m h_{md}(\vec{k}) + (2\pi)^3\rho_m\delta(\vec{k}). \tag{5.16}$$

Diese Funktion, normiert auf die Anzahl der Streuer, wird in Abbildung 5.4 dargestellt. Die ersten zwei Terme rühren von Streuung an Zentren, die der selben Kette gehören, dieser Anteil wurde im Abschnitt 4.3 behandelt. Der dritte Term wird verursacht durch Streuung an Zentren, die zu unterschiedlichen Molekülen gehören. Der letzte Term beschreibt direkt durchgehende Wellen, deren Intensität durch die Dichte reduziert wird, andere Information ist darin nicht enthalten. Die Funktion, die in Abbildung 5.5 dargestellt wird, besteht aus dem regulären Teil von $S_t(q)$, also ist

$$S_m(q) = 1 + 4\pi(N-1)\int \frac{\sin qr}{qr}g(r)r^2dr + \rho_m h_{md}(q). \tag{5.17}$$

Aus der Simulation werden direkt $g_m(r)$ und $g_{md}(r)$ bestimmt, und daraus wird $S_d(q)$ durch eine Fouriertransformation berechnet. Es wird ein Histogram der Atome aufgezeichnet, die sich im Abstand r_k von einem Atom befinden:

$$g_m(r_k) = \frac{Hist(r_k)}{V_k\rho_m NS}. \tag{5.18}$$

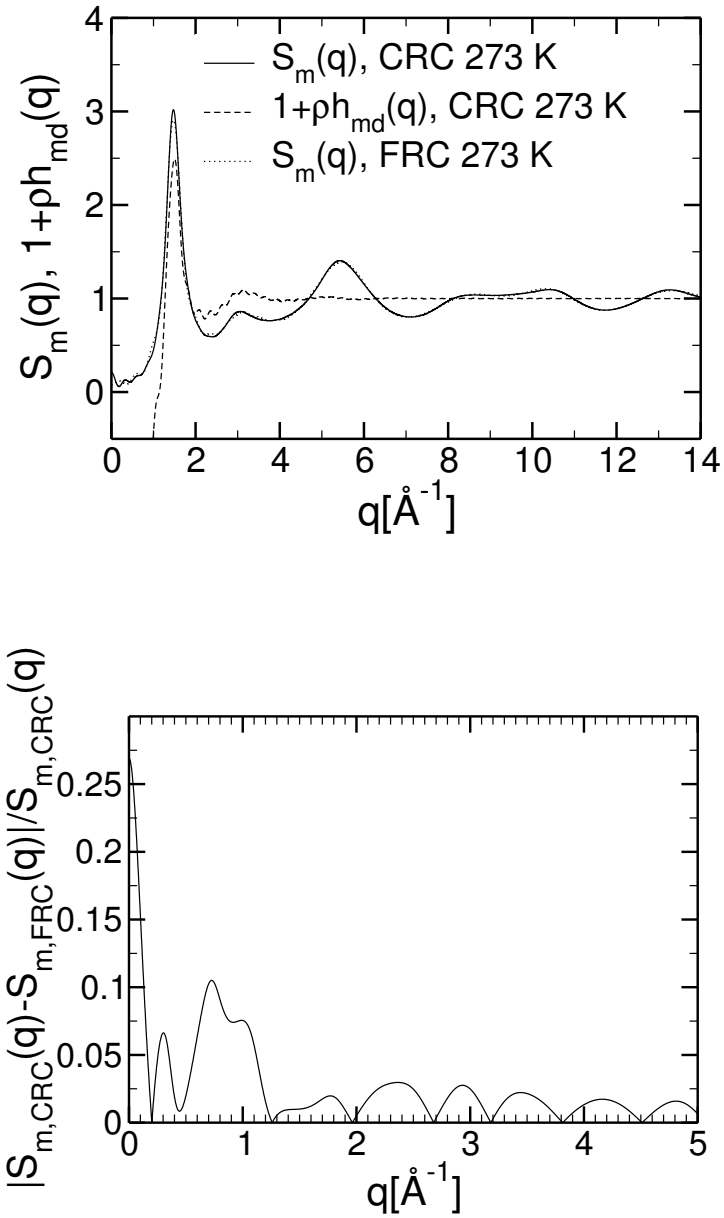


Abbildung 5.5: **oben:***$S_m(q)$ der Schmelze für $T = 273K$, CRC und FRC Modell. Der Anteil der direkten Streuung wurde nicht berücksichtigt. Das FRC und das CRC Modell sind auf dieser Skala nicht zu unterscheiden. Ein Vergleich zwischen der kompletten Streufunktion und dem Anteil der fremden Ketten läßt schließen, daß die beiden ersten Peaks von $S_m(q)$ Korrelationen mit Nachbarn von fremden Ketten enthalten. Der erste Peak ist klar der ersten Nachbarschale zuzuordnen, da er ein ausgeprägtes Maximum bildet, dagegen ist die Zuordnung des zweiten Peaks unklar.*

unten:*Relative Differenz $S_m(q)$ der Schmelze für $T = 273K$, für das CRC und FRC Modell. Für $q < 0.25$ spielen finite size Effekte eine starke Rolle, eine genaue Auswertung ist nicht möglich. Für große q liegt der Unterschied unter 2.5%. In der Nähe des ersten Peaks ergibt sich eine Differenz von 10%, die nicht auf Differenzen in $g_m(r)$ in dem ersten Peak zurückzuführen ist.*

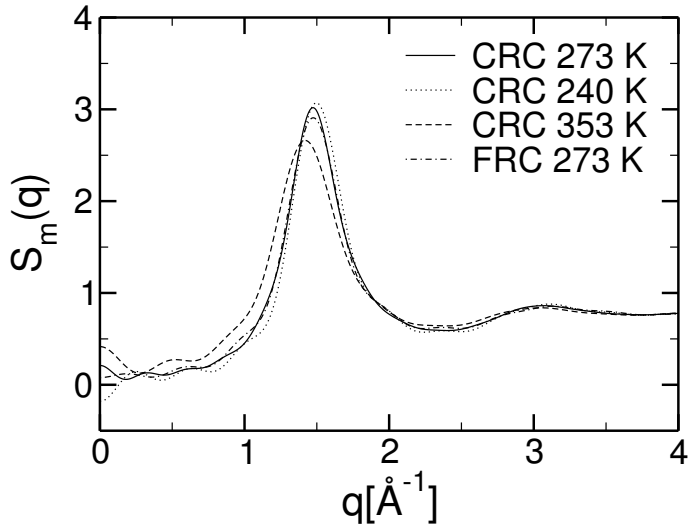


Abbildung 5.6: $S_m(s)$ der Schmelze für verschiedene Temperaturen. Der Hauptpeak bei $q \approx 1.5$ Å^{-1} verschiebt sich zu kleineren q Werten mit Erhöhung der Temperatur (Volumenausdehnung) und flacht ab. Der Wert bei q_{min}, der die Kompressibilität angibt, ist nicht zuverlässig hieraus zu ermitteln, die Tendenz ist jedoch, daß die Kompressibilität mit der Temperatur wächst. Der zweite Peak, ist hingegen von den Temperaturänderungen nicht betroffen.

Die Normierung ergibt sich damit zu

$$\int g_m(r) d^3r = \sum_k \frac{Hist(r_k)}{V_k N S \rho_m} 4\pi r_k^2 \Delta r_k = V\left(1 - \frac{1}{NS}\right). \tag{5.19}$$

Ähnlich geht man bei g_{md} vor, nur betrachtet man da Atome, die zu verschiedenen Molekülen gehören. Mit dieser Methode ist es möglich, Korrelationsfunktionen auf Abständen zu bestimmen, die kleiner als die halbe Boxgröße sind. Somit kann der Grenzfall aus Gleichung (5.7) für die Funktion G_m in der Simulation nicht erreicht werden, sie gilt für diese Funktion für $r > L_p$, wobei L_p die Konturlänge des Polymers ist. Die Funktion nähert sich jedoch exponentiell diesem Wert an.

Die hier gewählten Normierungen basieren auf den Definitionen für einfache Flüssigkeiten (Hansen und McDonald, 1986). Die Normierung des Gesamtstrukturfaktors ist so gewählt, daß

$$S_t(q = 0) = NS, \tag{5.20}$$

also die Anzahl der Streuer liefert. Im Limes $q \to 0$ erhält man die Kompressibilität der Schmelze aus dem Fluktuations-Dissipations Theorem

$$S_m(0) = \rho_m k_b T \chi_T = \frac{\chi_T}{\chi_T^0}, \tag{5.21}$$

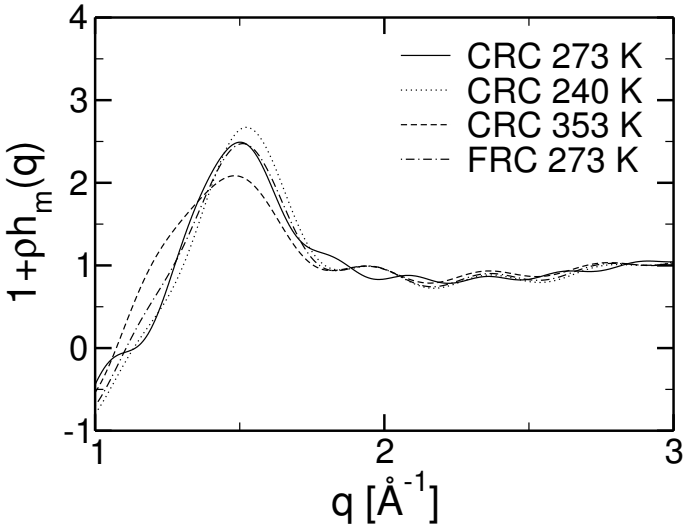


Abbildung 5.7: $h_{md}(q)$ der Schmelze für verschiedene Temperaturen. Der Hauptpeak bei $q \approx 1.5\,\text{Å}^{-1}$ verschiebt sich zu kleineren q Werten mit Erhöhung der Temperatur und flacht ab.

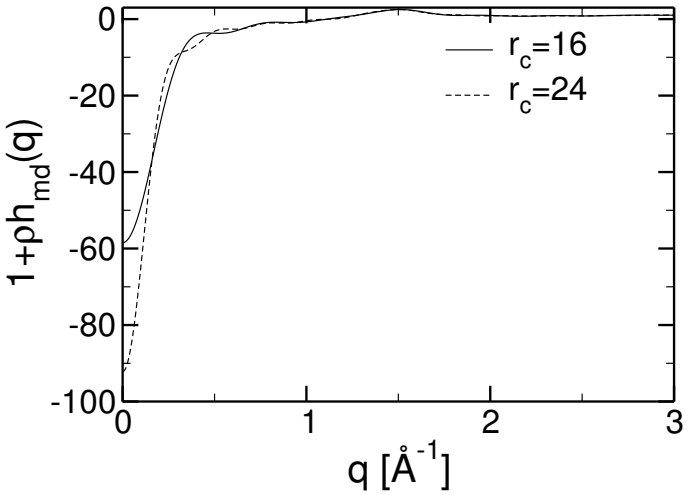


Abbildung 5.8: Finite size Effekte bei $h_{md}(q \to 0)$. Der minimale zuverlässige Wert für q ist $q = 4\pi/L_B$. Durch eine Variation der Integrationsgrenze bei der Fouriertransformation (r_c) sieht man, daß die Fouriertransformierte nur für sehr kleine q Werte darauf sensitiv reagiert.

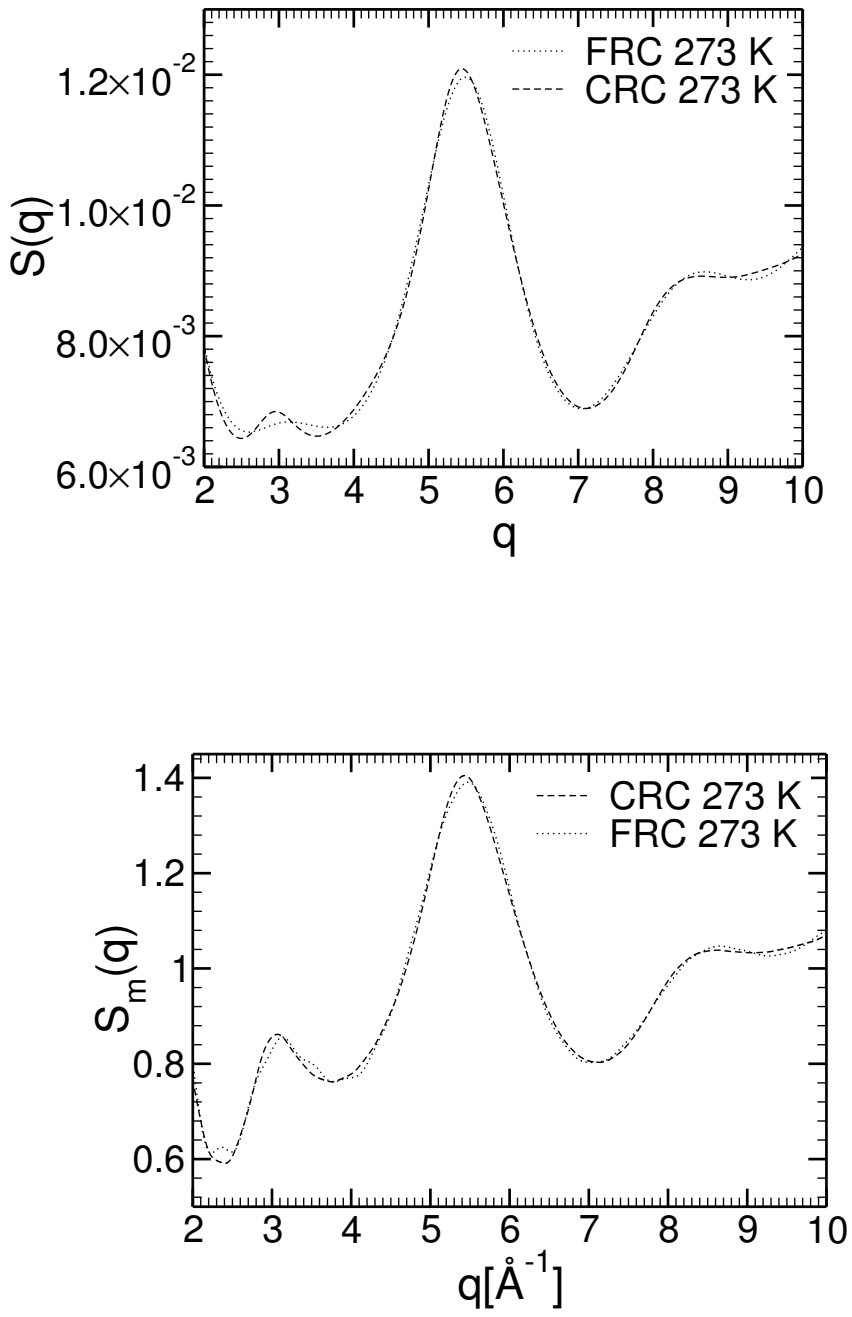


Abbildung 5.9: Vergleich zwischen dem Kettenstrukturfaktor (oben) und dem Schmelzenstrukturfaktor (unten). Der Peak bei etwa 3Å ist deutlich mit den Torsionspotentialen in Zusammenhang zu bringen (oben). Die relative Höhe dieses Peaks ist größer im Schmelzenstrukturfaktor (unten). Dadurch hat die Packung auch einen Anteil daran.

wobei $\chi_T^0 = \beta/\rho$ die Kompressibilität des idealen Gases ist. Der Wert für große q wird durch schnelle Oszillationen bestimmt, die sich gegenseitig löschen, einen Beitrag liefern nur die Terme von denselben Streuzentren, man erhält

$$S(q \to \infty) = 1. \tag{5.22}$$

Ein Vergleich zwischen h_{md} und S_m (Abbildung 5.5) erlaubt die Feststellung, daß der zweite Peak in $S(q)$ teilweise durch Korrelationen in der Schmelze mit Atomen, die nicht zu der eigenen Kette gehören, entsteht. Durch ein Experiment ist die Funktion h_{md} nicht bestimmbar. Die relativen Unterschiede zwischen dem FRC und dem CRC Modell sind klein. Der erste Peak von S_m ist temperaturabhängig, seine Lage entspricht dem ersten Peak in g_m (Abbildung 5.6). Der zweite Peak ist hingegen temperaturunabhängig. Dieses Verhalten entspricht dem im Experiment beobachteten in (Richter et al., 1988) und (Frick et al., 1989).

Eine entsprechende Darstellung von h_{md} findet man auf Abbildung 5.7. Für kleine q ist diese Funktion stark abhängig von der Größe der Kugel, über die integriert wird. Der theoretisch erwartete Wert ist

$$1 + \rho h_{md}(0) = 1 - 2N + \frac{N}{S} = -228.1. \tag{5.23}$$

Die Funktion kann aber aus der Simulation nur bis zu einem $q_{min} \approx \frac{4\pi}{L_B}$ berechnet werden. Wertet man die Fouriertransformation für verschiedene Volumina r_c (Cutoffradius), so variiert der Wert der Funktion bei q_{min} stark von dem Abschneideradius r_c. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Funktion ist allerdings für große q Werte nicht durch diese Ungenauigkeit betroffen.

Für die Dynamik der Kette stellt sich die Frage, woher der zweite Peak in dem Strukturfaktor der Schmelze herrührt. Um diese Frage zu beantworten, muß man im Vergleich den Kettenstrukturfaktor und den Strukturfaktor der Schmelze betrachten. Auf Abbildung 5.9 ist der Unterschied zwischen dem CRC Modell und dem FRC Modell deutlich zu sehen. Daraus kann man schließen, daß *der zweite Peak im Strukturfaktor (bei $3Å$) im wesentlichen von der internen Kettenstruktur bestimmt wird und mit den Torsionen in Verbindung gebracht werden kann*. Der Peak bei 5.5 Å ist auch klar der ketteninternen Struktur zuzuordnen. Unterschiede zwischen den Kurven in den beiden Bildern ergeben sich dadurch, daß der Strukturfaktor der Schmelze mit den Boxkoordinaten berechnet wird (dabei werden Ketten in Stücke zerschnitten und Intrakettenkorrelationen nicht exakt berücksichtigt, eine quantitative Berechnung des Schmelzenstrukturfaktors würde eine getrennte Berechnung des Fremdkettenanteils und des Intrakettenanteils und ihre Summenbildung erfordern) und der Kettenstrukturfaktor mit den tatsächlichen Koordinaten.

5.2 Statische Orientierungskorrelation

Orientierungskorrelationen spielen eine wichtige Rolle bei Flüssigkristallen (Frenkel, 1991). Dabei entsteht unter bestimmten Bedingungen eine langreichweitige Ordnung zwischen den Teilchen, die steif sind und eine längliche Form haben.

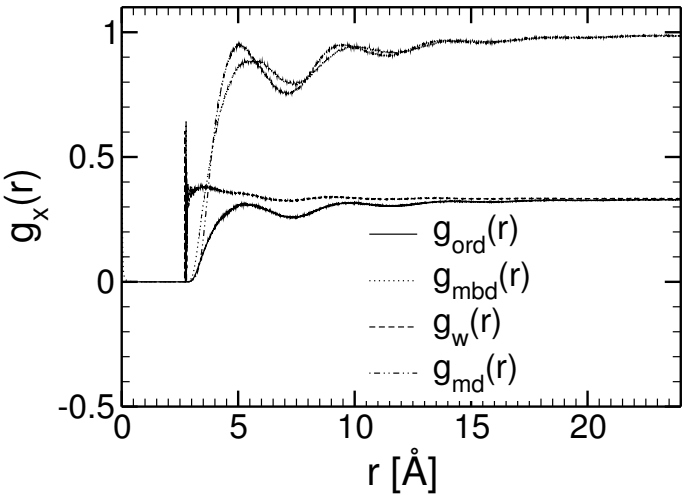


Abbildung 5.10: Darstellung der Orientierungs- und Dichte-Dichte- Korrelationsfunktionen für die Doppelbindungen: die unterste Kurve stellt die Korrelation der Dichte-Winkel- Korrelationsfunktion dar und zerfällt auf $1/3$. Ihre Maxima und Minima stimmen überein mit denen von g_{mbd}, deshalb wird der Quotient g_w gebildet. Die Extrema von g_{mbd} sind verschoben im Vergleich zu denen von g_{md} zu größeren r. Der Peak von g_w für kleine $r \approx 2.7$ ist mit schlechter Statistik in diesem Bereich zu erklären.

Polybutadien wird durch die besondere Torsionssteifigkeit der Doppelbindungen ausgezeichnet. Deshalb ist es interessant zu untersuchen, ob sie zu einer Orientierungsordnung in der Schmelze führt. Eine Orientierungskorrelationsfunktion wird oft als Funktion des Kosinus des Winkels zwischen zwei Vektoren (hier also zwei Doppelbindungsvektoren) definiert und ist eine Funktion auf dem Intervall $[-1, 1]$. Dabei gilt wegen der Kopf-Schwanz-Symmetrie der Bindungsvektoren

$$f(\cos\theta_{or}) = f(-\cos\theta_{or}). \tag{5.24}$$

Hiermit kann man diese Funktion in der Basis der Legendre-Polynome darstellen:

$$f(\cos\theta_{or}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{2\ell+1}{4\pi} S_{\ell m} P_\ell(\cos\theta_{or}),\ (\ell\ \mathsf{g}erade). \tag{5.25}$$

In einer isotropen Schmelze verschwinden alle Koeffizienten S_ℓ mit $\ell > 0$. Andererseits sind sie unterschiedlich von Null bei vorhandenen Orientierungsordnung:

$$S_{\ell m} = \int\int d\cos\theta_{or} d\phi f(\cos\theta) P_\ell(\cos\theta_{or}) = \langle P_\ell(\cos\theta_{or})\rangle \tag{5.26}$$

Die Größe S_{2m} wird oft als der nematische Ordnungsparameter definiert.

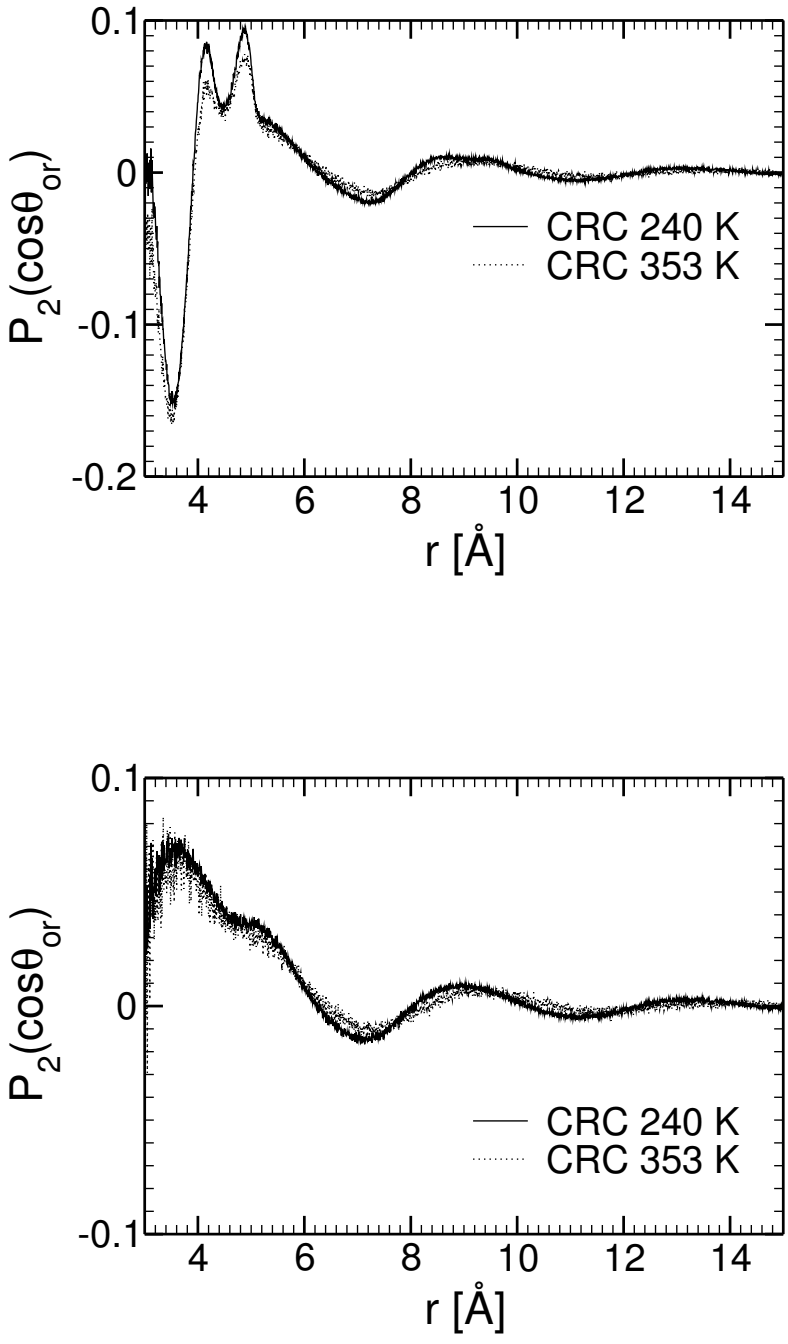


Abbildung 5.11: Temperaturabhängigkeit der Orientierungskorrelation (P_2 von g_w).
oben: *Komplette Funktion, für kleine r wird die Temperaturabhängigkeit durch die Torsionssteifigkeit bestimmt, für große r durch die thermische Ausdehnung. Die Funktion wird glatter mit steigender Temperatur.*
unten: *Fremdkettenanteil, die Temperaturabhängigkeit wird durch die thermische Ausdehnung bestimmt. Die Stufe zwischen 4.5 und 5 Å entspricht einer Stufe in der Dichte-Dichte- Korrelationsfunktion der Doppelbindungen im Korrelationsmaximum (siehe Abbildung 5.10).*

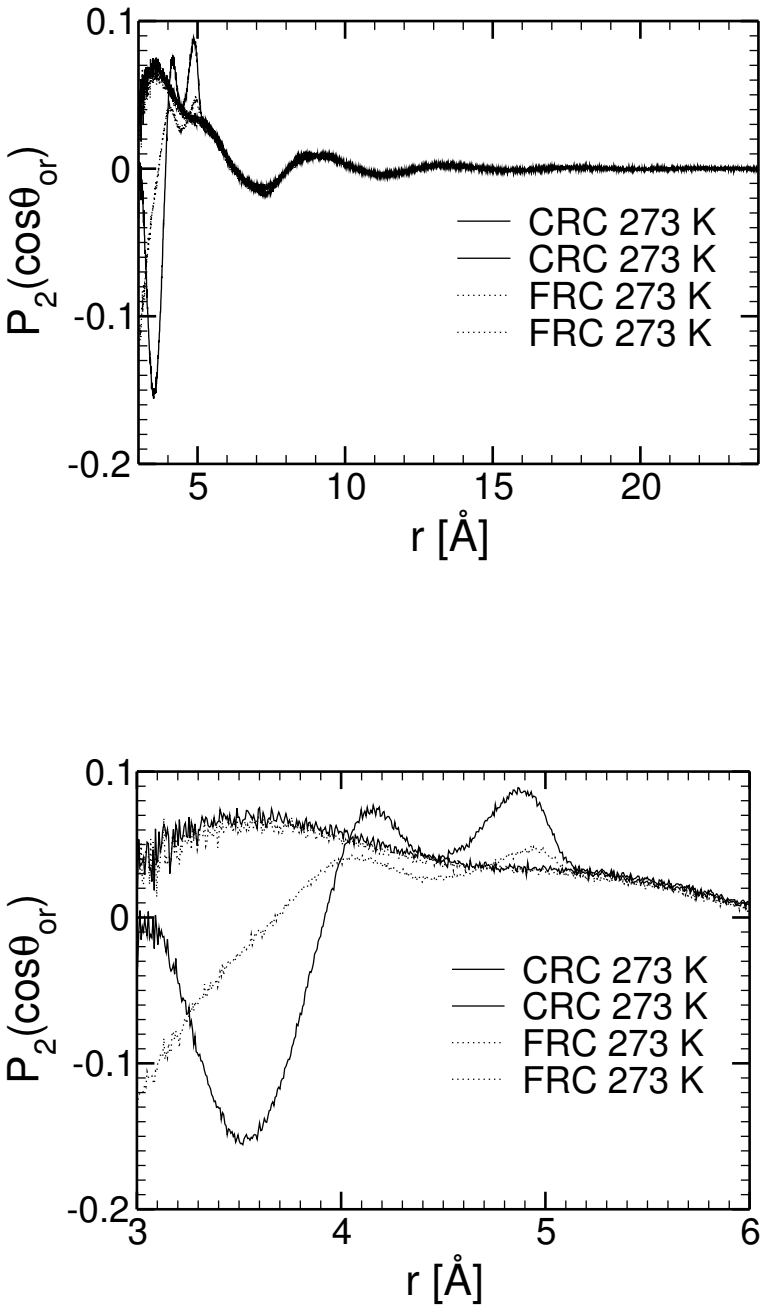


Abbildung 5.12: Orientierungskorrelationsfunktion (P_2 von g_w).
oben: *Vergleich zwischen dem FRC und dem CRC Modell für große r: der Unterschied liegt bei $r < 7$Å. Die Extrema entsprechen den Dichte-Dichte- Korrelationen, die nicht vollständig faktorisiert werden können. Kurven mit mehreren Peaks für kleine r enthalten den Eigenkettenanteil und unterscheiden sich zwischen dem FRC und dem CRC Modell, die Kurven des Fremdkettenanteils liegen aufeinander.*
unten: *Vergleich zwischen dem FRC und dem CRC Modell für kleine r, im Fremdkettenanteil sind keine Unterschiede zu beobachten (Kurven liegen aufeinander). In der kompletten Korrelationsfunktion spielt die Lage in den β und α Torsionspotentialen eine Rolle für die beobachteten Oszillationen, Kurven unterscheiden sich zwischen dem FRC und dem CRC Modell.*

Bei Polybutadien interessiert man sich für die örtliche Abhängigkeit der Korrelationsfunktion. Daher ist es sinnvoller, eine Korrelationsfunktion in Anlehnung an die Dichte-Dichte- Korrelationsfunktion zu definieren:

$$g_{or}(r) = \frac{1}{\tilde{N}S\rho_m}\langle\sum_{i,j\neq i}^{\tilde{N}S}\cos^2\theta_{or}\delta(r-|\vec{r}_j-\vec{r}_i|)\rangle, \tag{5.27}$$

wobei $\vec{r}$ die Orte der Doppelbindungen sind und $\tilde{N}$ deren Anzahl pro Kette, und die Funktion

$$g_{mb}(r) = \frac{1}{\tilde{N}S\rho_m}\langle\sum_{i,j\neq i}^{\tilde{N}S}\delta(r-|\vec{r}_j-\vec{r}_i|)\rangle, \tag{5.28}$$

die Dichtekorrelationsfunktion der Doppelbindungen darstellt. Ähnlich wie bei der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion der Schmelze kann man hier Funktionen für den Eigenkettenanteil und den Fremdkettenanteil definieren. Interessant ist vor allem der Fremdkettenanteil der Orientierungskorrelationsfunktion:

$$g_{ord}(r) = \frac{1}{\tilde{N}S\rho_m}\langle\sum_{\substack{\alpha,\gamma=1\\ \alpha\neq\gamma}}^{S}\sum_{i,j}^{\tilde{N}S}\cos^2\theta_{or}\delta(r-|\vec{r}_j^{\,\alpha}-\vec{r}_i^{\,\gamma}|)\rangle, \tag{5.29}$$

und der Fremdkettenanteil der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion der Doppelbindungen:

$$g_{mbd}(r) = \frac{1}{\tilde{N}S\rho_m}\langle\sum_{\substack{\alpha,\gamma=1\\ \alpha\neq\gamma}}^{S}\sum_{i,j}^{\tilde{N}S}\delta(r-|\vec{r}_j^{\,\alpha}-\vec{r}_i^{\,\gamma}|)\rangle. \tag{5.30}$$

Die Funktion g_{ord} hängt von der Orientierung und von der Dichte ab. Um den Dichteanteil herauszudividieren, kann man die Annahme machen, daß die Funktion in zwei Anteilen faktorisiert:

$$g_{ord}(r) \approx g_w(r)g_{mbd}(r). \tag{5.31}$$

Mit g_w wird dann das zweite Legendrepolynom gebildet, daß in den Abbildungen 5.12 und 5.11 gezeigt wird. Beim Vergleich zwischen dem CRC und dem FRC Modell stellt sich heraus, daß die Unterschiede im Eigenkettenanteil liegen. Das kurzskalige Verhalten wird von den Torsionswechselwirkungen dominiert. Sie wurden ausführlich an anderer Stelle in der Arbeit diskutiert. Hier ist man vor allem an dem Fremdkettenanteil interessiert. Die Funktion hat einen maximalen Wert unter 0.1 im Bereich um 3 Å. Im Bereich um 4.5 Å bildet sich eine Stufe, die einem Maximum in g_{mbd} entspricht. Die Orientierungsordnung in der Schmelze ist schwach und ihre Reichweite wird von der Reichweite der Dichte-Dichte- Korrelationsfunktion bestimmt.

5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die statischen Eigenschaften der Schmelze betrachtet, wobei der Schwerpunkt auf Größen gelegt wurde, die durch fremde Ketten bestimmt werden. So wurden Vielteilcheneffekte berücksichtigt. Die thermische Ausdehnung der Schmelze manifestiert sich in der Dichte-Dichte- Korrelationsfunktion und in dem ersten Maximum des Strukturfaktors. Der zweite Peak wird hingegen von Veränderungen der Temperatur im betrachteten Bereich nicht betroffen. Er wird teilweise von Intrakettenwechselwirkungen (Torsionspotentialen) bestimmt, teilweise durch intermolekularen Korrelationen. In der Schmelze ist keine starke Orientierungsordnung vorhanden. Unterschiede zwischen dem FRC und dem CRC Modell machen sich bei allen beobachteten Größen im Fremdkettenateil nicht bemerkbar, der durch die nichtgebundenen Wechselwirkungen bestimmt wird.

Kapitel 6

Dynamische Eigenschaften der Einzelkette

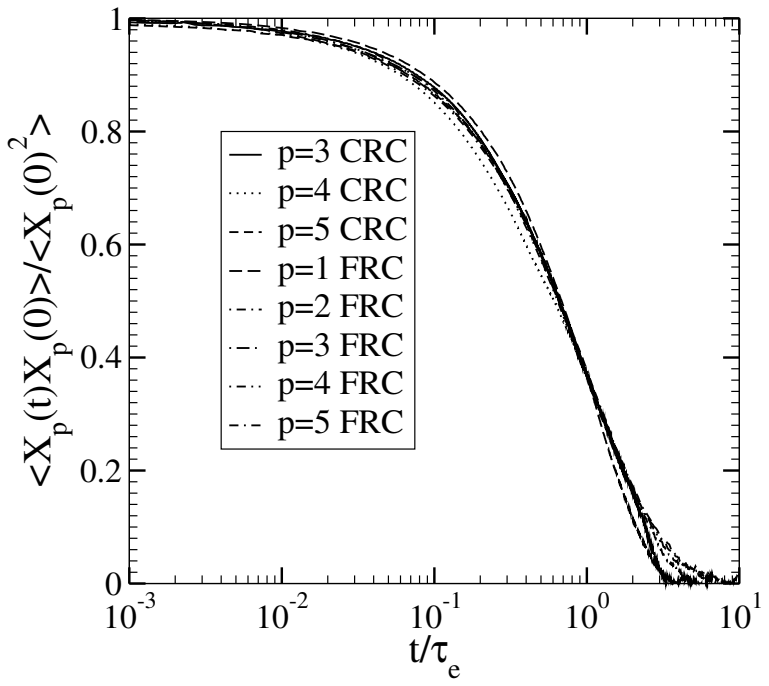
Die Einzelkettendynamik in der dichten Schmelze wird in diesem Kapitel anhand der zeitlichen Entwicklung der in Kapitel 4 definierten Größen betrachtet: der Rouse-Autokorrelationsfunktionen, der Orts-Orts-Korrelationsfunktionen entlang der Kette und des Kettenstrukturfaktors. Zusätzlich werden noch Torsionssprünge untersucht, die eine entscheidende Rolle in der Dynamik von Polybutadien in der dichten Schmelze spielen, und der Zerfall von Orientierungskorrelationsfunktionen.

6.1 Rouseanalyse

Typischerweise betrachtet man den Zerfall der Rouse-Autokorrelationsfunktionen aus Gleichung (4.72). Die Korrelationsfunktionen für das CRC Modell zerfallen langsamer als die für das FRC Modell (siehe Abbildung 6.1, unten). Für kleine p zerfallen die Korrelationsfunktionen exponentiell (siehe Abbildung 6.2). Für große p beobachtet man eine Abweichung vom exponentiellen Verhalten. Damit möchte man im wesentlichen zwei Merkmale quantifizieren, die Zerfallsdauer und die Abweichung vom Exponentialverhalten. Für kurze Zeiten bilden die Autokorrelationsfunktionen der Rousemoden ein Plateau beim CRC Modell, das typisch für die Glasdynamik ist (siehe Abbildungen 6.1 und 6.2). Die Dynamik der Moden wird hier bis $p = 40$ untersucht.

Zeitliches Verhalten

Die Zerfallszeit wird bestimmt, indem für die abgedruckten Kurven die Zeit bestimmt wird, bei der sie auf $1/e$ abgefallen sind. Die Zeiteinheit wird dann mit dieser Zeit τ_e skaliert. Die entsprechenden Zeiten, normiert durch die Zerfallszeit der dritten Mode (da diejenigen mit kleinerem p im CRC Modell während des Simulationslaufes nicht zerfallen sind), werden auf Abbildung 6.3 dargestellt. Für das FRC Modell erhält man eine Abhängigkeit, die dem $1/p^4$ Gesetz ähnlich ist, das man für biegesteife Ketten erhält (Harnau, 1998). Eine biegesteife Kette relaxiert schneller als eine Rousekette, da entlang der Kette Wechselwirkungen



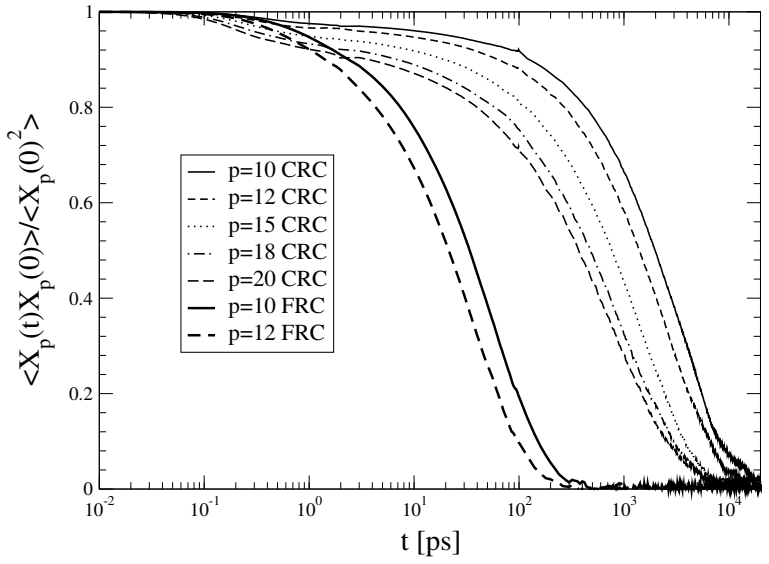


Abbildung 6.1: Zeitskalierte Moden für CRC und FRC für kleine p (oben). Höhere Moden, unskaliert, Vergleich CRC-FRC (unten).

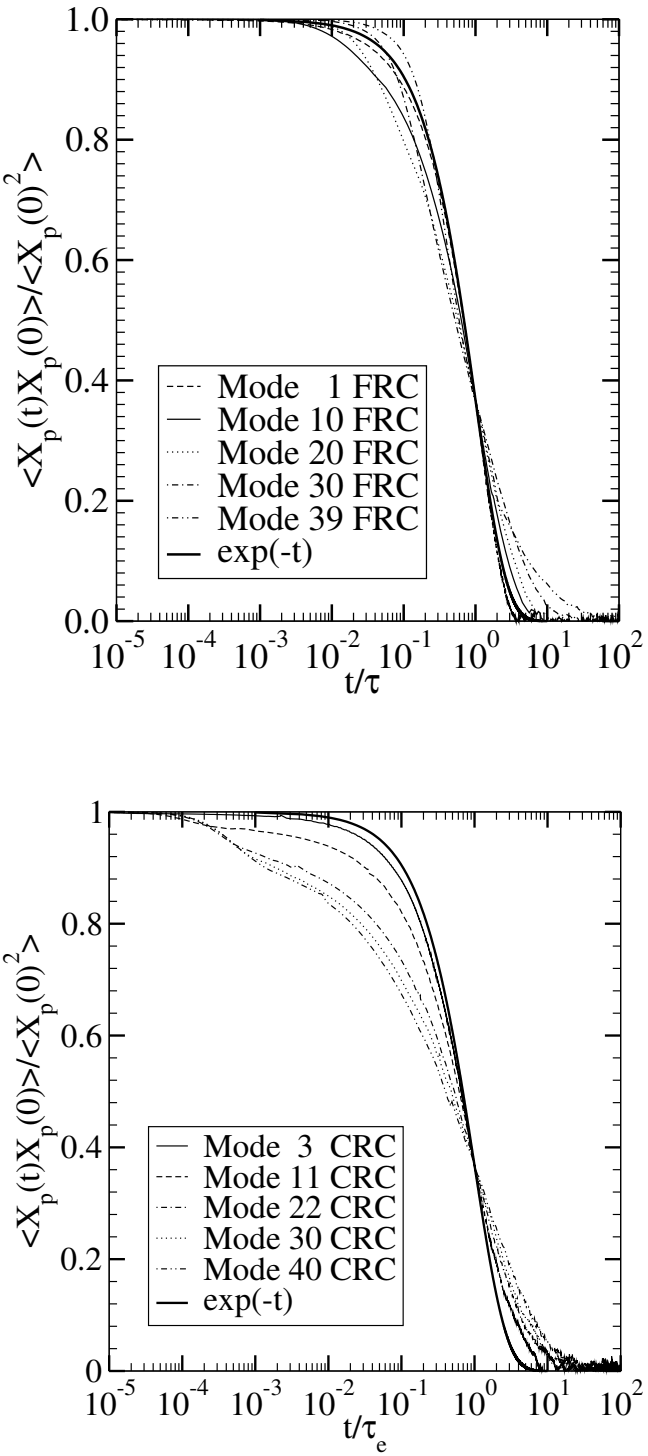


Abbildung 6.2: Zeitskalierte Moden, hohe p, FRC (oben) und CRC (unten).

vorhanden sind, die mehrere Monomere miteinander korrelieren.

Überraschend ist hingegen das Verhalten der Zeiten für das CRC Modell - es ist dem Rouse-Modell ($1/p^2$) ähnlicher. Durch die zusätzliche Torsionssteifigkeit wird die Kette langsamer als die FRC Kette. Dies drückt sich jedoch auch in einem qualitativen Unterschied zu der biegesteifen FRC Kette aus. Die FRC Kette relaxiert schneller auf kurzen Längenskalen als eine Rousekette, die torsionssteife Kette relaxiert ähnlich langsam wie die Rousekette. Mikroskopisch sind die Torsionsbarrieren dafür verantwortlich, eine Relaxation ist nur durch Torsionssprünge möglich. Die Kette wird dadurch langsamer, und es kommt zu einer Zeitverzögerung. In dem Fall der Schmelze kommt es zu der Verzögerung durch ein Wechselspiel zwischen der Dynamik der Torsionssprünge und der Schmelzendynamik.

Strukturelle Relaxation

Wie man auf Abbildung 6.2 beobachten kann, zerfallen die Kurven der Autokorrelationsfunktionen flacher als eine Exponentialfunktion. Dieses Verhalten ist typisch für den α Zerfall bei der strukturellen Relaxation bei dichten Polymerschmelzen (Bennemann, 1998), (Aichele und Baschnagel, 2001a), aber auch generell in Flüssigkeiten (Sillescu, 1999), (Rault, 2000). Man kann diese Abweichung durch eine Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion quantifizieren:

$$\langle X_{p\alpha}(t) X_{p\alpha}(0)\rangle \sim \exp(-(t/\tau_p)^{\beta}). \tag{6.1}$$

Dabei bestimmt der Parameter β die Steilheit für lange Zeiten. Ein $\beta > 1$ entspricht einer steileren Kurve als die Exponentialfunktion, ein $\beta < 1$ einer flacheren. Bei der Relaxation werden Werte $\beta \leq 1$ beobachtet. Dieses Gesetz wurde ursprünglich phänomenologisch eingeführt. Es gibt zwei mögliche Begründungen: ein homogenes und ein heterogenes Szenario. Beim heterogenen Szenario nimmt man an, daß viele exponentielle Zerfälle stattfinden (auf verschiedenen Zeitskalen) und durch eine Mittelung über die Zerfälle effektiv eine nichtexponentielle Funktion beobachtet wird. Im homogenen Szenario wird angenommen, daß nichtexponentielle Zerfälle mikroskopisch stattfinden, die durch kooperative Bewegungen bedingt sind. So z.B. sind die Monomere in einer Polymerkette stark korreliert miteinander, und damit ist ein nichtexponentieller Zerfall erwartet, bedingt durch eine subdiffusive Bewegung (Arbe et al., 1998).

Die Werte für β und τ_p werden auf Abbildung 6.3 dargestellt. Die Zeiten τ_p müssen etwa gleich 1 sein, da eine Skalierung der Zeiteinheit schon durchgeführt wurde. Interessant ist hier, daß die Werte von β in beiden Modellen sehr ähnlich sind. Sie fallen monoton ab mit zunehmendem p. Damit wird die strukturelle Relaxation der Rousemoden zeitlich durch die Torsionssteifigkeit beeinflußt, die Steilheit der Kurven der Rouseschen Autokorrelationsfunktionen bleiben jedoch davon unberührt. Da in der Bewegung der Monomere (siehe Kapitel 7) dynamische Heterogenitäten im CRC Modell festgestellt werden, sie aber offensichtlich den β Exponenten von t nicht beeinflussen (wahrscheinlich weil sie nur auf sehr kurze Zeitskalen zu beobachten sind), kann man bestätigen, daß in Polybutadien, wie in (Arbe et al., 1998) behauptet, das homogene Szenario erfüllt ist.

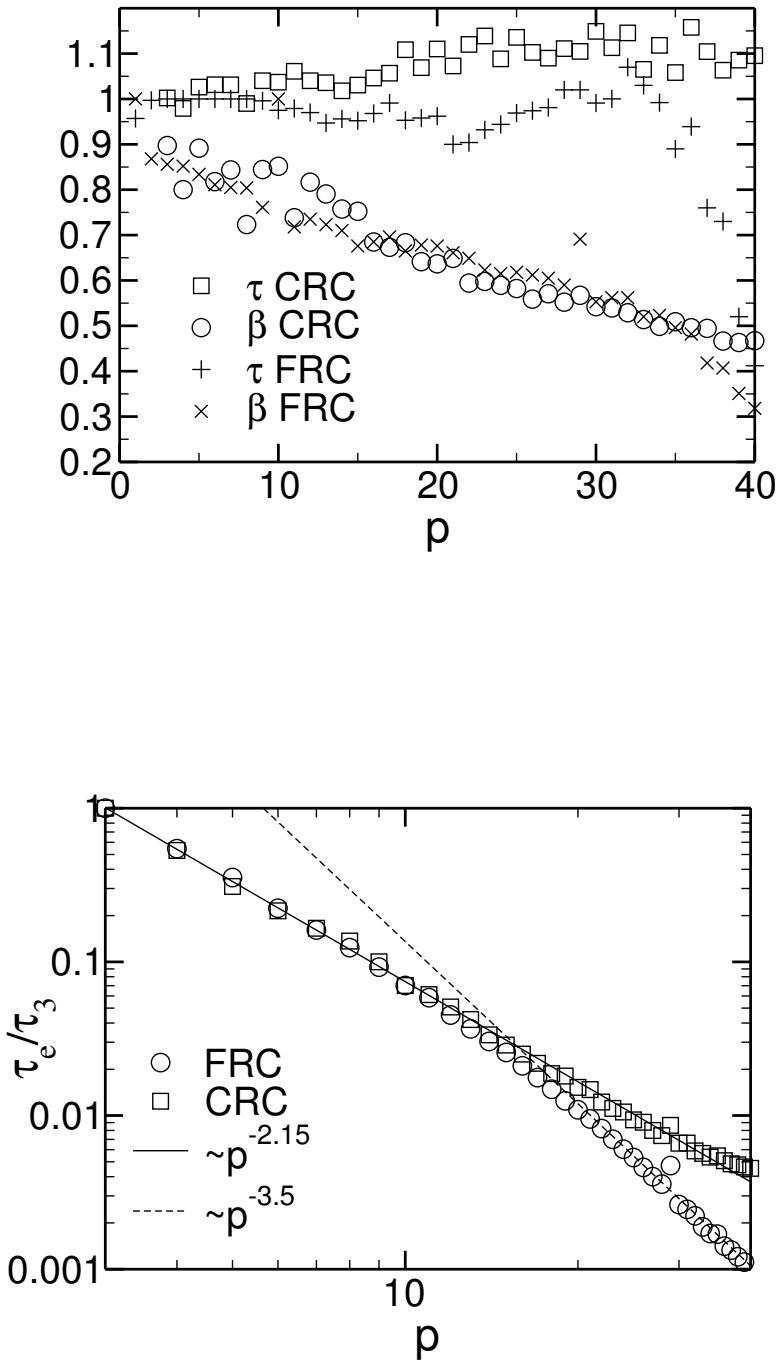


Abbildung 6.3: τ und β für die skalierten Moden von CRC (oben). τ_e für beide Modelle, unten. Normierung: CRC: $\tau_3 \approx 44752ps$; FRC: $\tau_3 \approx 759ps$.

Plateaubereich

Für höhere Moden bilden die Korrelationsfunktionen für das CRC Modell ein Plateau (Abbildung 6.1 unten). Der Zerfall ist weder exponentiell noch vom KWW Typ und findet in zwei Stufen statt. Zuerst zerfallen die Kurven vibratorisch, in der zweiten Stufe relaxatorisch. Eine Plateaubildung bei den Rousemoden wurde im Bereich des Glasübergangs für das FENE Modell beobachtet (Bennemann, 1998). Auch die Modenkopplungstheorie sieht so ein Verhalten voraus (Chong, 2001). In beiden Fällen spielen die Packung und die Konnektivität eine Rolle. In unserem Fall ist jedoch die Vierteilchenwechselwirkung entscheidend, die zu einer Verzögerung der Dynamik führt.

In der Modenkopplungstheorie wird die Plateaubildung durch zusätzliche effektive Kopplung begründet, die als Gedächtnis Term auftritt (ein Integralkern in den Bewegungsgleichungen) (Chong, 2001), den man durch Herausprojizieren der schnellen Freiheitsgrade erhält. Die Modenkopplungstheorie macht Vorhersagen für das Verhalten der Korrelationsfunktionen, insbesondere soll das so genannte Faktorisierungstheorem (siehe auch Abschnitt 8.1) gelten. Das Theorem behauptet, daß alle Korrelationsfunktionen im Plateaubereich sich schreiben lassen als

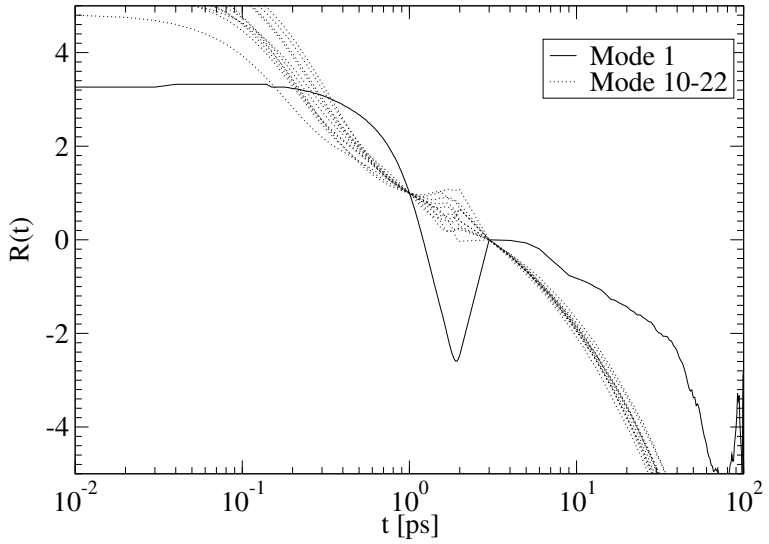
$$\phi_A(t) = f_A^c + h_A G(t). \tag{6.2}$$

Diese Form kann man mit der Hilfsfunktion

$$R(t) := \frac{\phi_A(t) - \phi_A(t')}{\phi_A(t'') - \phi_A(t')} \tag{6.3}$$

überprüfen, wobei $\phi_p(t) = \langle X_{p\alpha}(t) X_{p\alpha}(0)\rangle / \langle X_{p\alpha}(0)^2\rangle$ mit $A = p$ gesetzt wird. Wenn man diese Funktion, die nicht mehr p abhängig sein sollte, plottet, so müßten die Kurven für alle p aufeinander liegen im Plateaubereich. Das Theorem wurde überprüft für die inkohärente Streufunktion von einfachen Flüssigkeiten (Gleim und Kob, 2000) und für die Rouse Autokorrelationsfunktionen von Polymeren im FENE Modell in der Simulation (Aichele, 2000), (Aichele und Baschnagel, 2001b). Im Fall des Plateaubereichs, den wir hier für Polybutadien weit oberhalb der Glasübergangstemperatur sehen, gilt das Theorem jedoch nicht, wie eine kritische Überprüfung auf Abbildung 6.4 zeigt. Die gewählten Zeiten für die Aufpunkte sind auf beiden Seiten des Wendepunktes der Korrelationsfunktionen einmal weiter auseinander, einmal näher zusammen. In beiden Fällen gehen jedoch die Kurven für verschiedene p auseinander, was den Erwartungen des Faktorisierungstheorems widerspricht[1]. Damit ist das Faktorisierungstheorem für die Rousemoden nicht erfüllt. Eine mögliche Ursache dafür ist, daß bei der Modenkopplungstheorie Packungeffekte eine Rolle für die Verlangsamung der Dynamik spielen, im Fall von Polybutadien jedoch die Torsionsbarrieren die Dynamik verlangsamen. Die Modenkopplungstheorie berücksichtigt Zweipunktkorrelationsfunktionen. Die Torsionswechselwirkungen verursachen jedoch direkte Vierteilchenkorrelationen, die

[1]Sicherlich ist eine Aussage hier nur mit einer gewissen Genauigkeit zu treffen, die numerisch ist. Ein Vergleich mit (Aichele, 2000) zeigt jedoch, daß hier das Theorem nicht als erfüllt gelten kann, vor allem wegen der starken Abweichungen für die niedrigen Moden. Man kann erwarten, daß mit abnehmender Temperatur auch diese Moden das Theorem erfüllen werden.



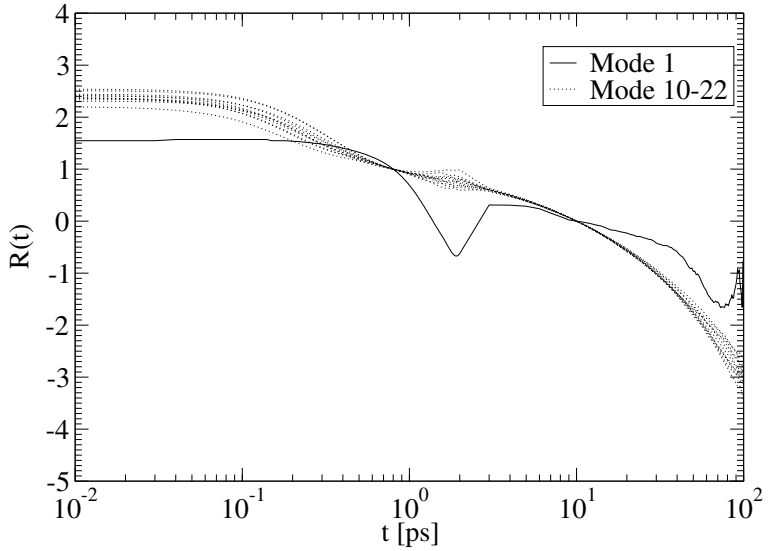


Abbildung 6.4: Faktorisierungstheorem: entfernte und nahegelegene Zeitpunkte, $t' = 0.8ps$, $t'' = 10ps$ (unten), $t' = 1ps$, $t'' = 3ps$ (oben) um den Wendepunkt, der etwa bei $2ps$ liegt.

vier Punkte im Raum korrelieren. Es ist hier anzunehmen, daß diese Vierpunktfunktionen nicht einfach durch Zweipunktfunktionen auszudrücken sind. Damit die Modenkopplungstheorie das Verhalten von Polybutadien bei hohen Temperaturen beschreiben kann, muß sie also erweitert werden.

Damit zeigt die Rouseanalyse einige interessante Aspekte. Zuerst zeigt sich im CRC Modell eine Plateaubildung, die jedoch nicht dem typischen β Regime der Glasdynamik entspricht - das Faktorisierungstheorem wird nicht erfüllt. Weiter zeigt das Verhalten der CRC Kette eine rouseähnliche Abhängigkeit der τ_e Relaxationszeiten - eine Abweichung von den Erwartungen für biegungsssteife Ketten. Damit ist die CRC Kette "rouseartiger" als die FRC Kette in diesem Aspekt. Man hat in diesem Fall eine rein dynamische Beeinflussung des Verhaltens der Rousekorrelationsfunktionen, da das statische Verhalten der Korrelationsfunktionen für die beiden betrachteten Modelle sehr ähnlich ist (siehe Abschnitt 4.2). Die strukturelle Relaxation, auch wenn sie auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfindet, zeigt qualitativ ein ähnliches Verhalten, die Steigung der Autokorrelationsfunktionen, quantifiziert durch den β Parameter, ist etwa gleich für die beiden Modelle.

6.2 Paarkorrelationsfunktion

Die zeitliche Verallgemeinerung der Paarkorrelationsfunktion ist die Ketten- van Hove Funktion. Zeitabhängige Korrelationsfunktionen spielen eine wichtige Rolle in der Theorie der Flüssigkeiten (Hansen und McDonald, 1986) und werden hier benutzt, um die Kettendynamik zu charakterisieren. Dabei stellt sich heraus, daß sie für kurze Zeiten die relative Bewegung der Monomere charakterisieren, während sie für lange Zeiten im wesentlichen Information über die Bewegung der Kette als ganzes enthalten.

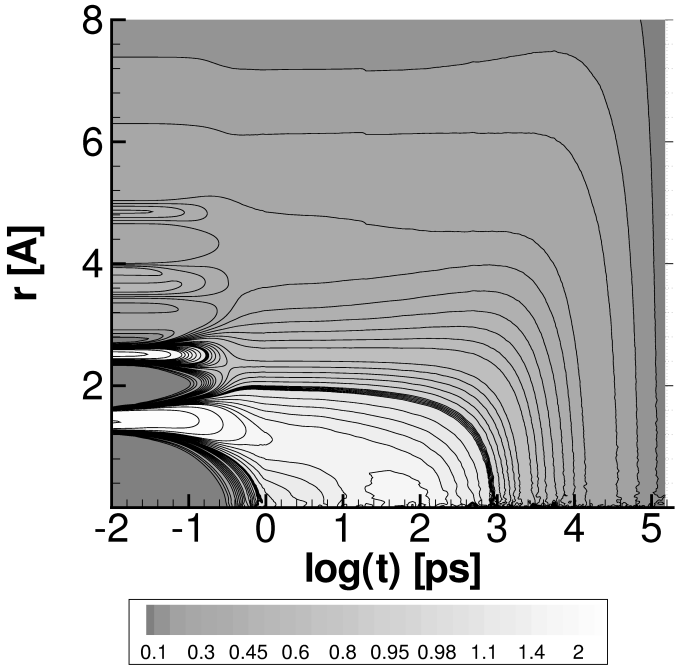
Bei den Paarkorrelationsfunktionen, im Unterschied zu den Rousemoden, wurden wesentlichere Unterschiede in der Statik vom CRC und vom FRC Modell ausgemacht auf bestimmten Längenskalen, die mit den Torsionswechselwirkungen in Zusammenhang gebracht werden konnten. Daher sind Unterschiede in der Dynamik zu erwarten. Die Definition der zeitabhängigen Paarkorrelationsfunktionen ist eine Verallgemeinerung der Definition aus Abschnitt 4.3:

$$g(\vec{r},t) = \frac{1}{N(N-1)}\langle\sum_{i,j\neq i}^{N}\delta(\vec{r}+\vec{r}_j(t)-\vec{r}_i(0))\rangle = \frac{2}{N(N-1)}\langle\sum_{i,j>i}^{N}\delta(\vec{r}+\vec{r}_j(t)-\vec{r}_i(0))\rangle. \quad (6.4)$$

Im Limes langer Zeiten gilt

$$\lim_{t\to\infty} g(r,t) \;=\; \frac{1}{V} \quad (6.5)$$

(siehe auch Abschnitt 7.1). Die Analyse der Paarkorrelationsfunktion beruht im wesentlichen auf einer Betrachtung der Niveaulinien von gleichem g in Abhängigkeit von t und r (Abbildung 6.5).



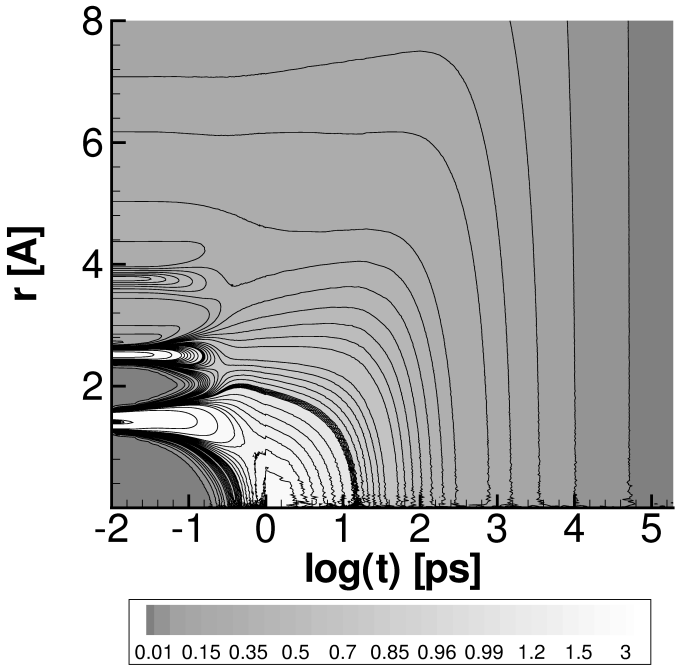
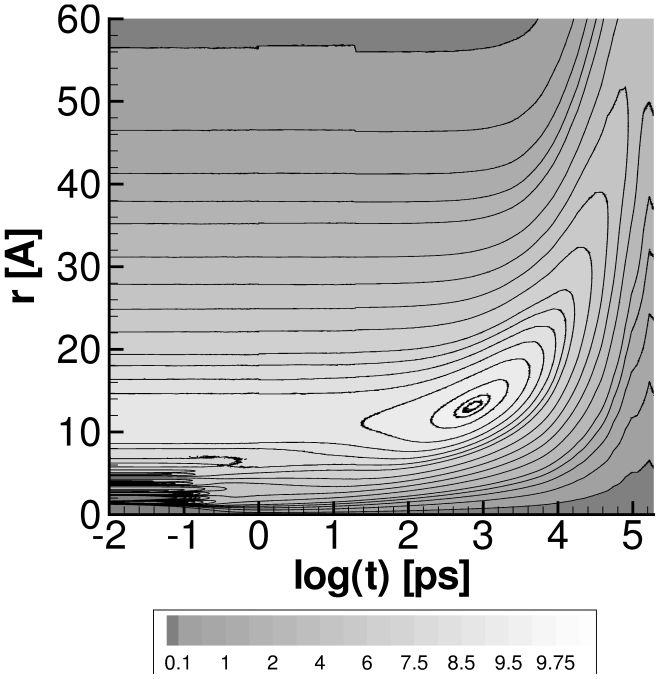


Abbildung 6.5: Paarkorrelationsfunktion: Niveaulinien mit gleichem g für CRC (oben) und FRC (unten).



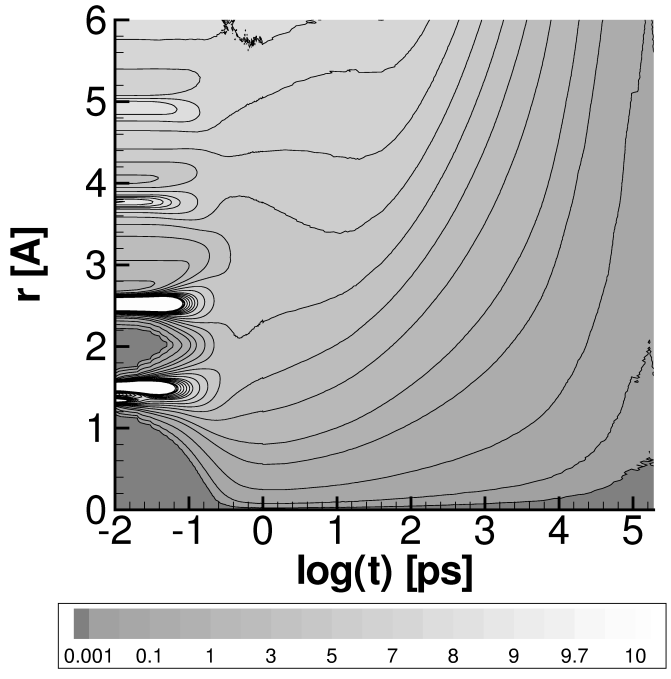


Abbildung 6.6: $r^2 g(r,t)$ für FRC, kleine Skalen (unten) und große Skalen (oben).

Lokale Bewegungen

Für kurze Zeiten (bis $t \approx 0.1ps$ für beide Modelle) verbreitern sich die Peaks der nächsten Nachbarn nur unwesentlich. Damit kann man die Schlußfolgerung ziehen, daß die vibratorische Bewegung im wesentlichen transversal stattfindet (siehe dazu auch Abschnitt 7.1). Die innere Kettenstruktur zerfällt in einer Zeit von etwa $\log t \approx -0.5ps$ bei beiden Modellen. Wo sich allerdings Unterschiede zeigen, ist die Ausbildung eines Peaks für kleine $r \approx 0$: bei FRC liegt das Maximum bei etwa $\log t \approx 0.1$, bei CRC bei etwa $\log t \approx 1.8$. Dieser Peak entspricht einer Bewegung entlang des Kettenkonturs. Der Prozeß braucht besonders beim CRC Modell eine lange Zeit. Wir bezeichnen ihn als Rutschprozeß oder Slideprozeß. Wie im Kapitel 7 ersichtlich wird, spielt dieser Prozeß eine entscheidende Rolle in der Dynamik von der Polybutadienschmelze. Im FRC Modell schließt er direkt an den vibratorischen Zerfall der ketteninternen Korrelationsfunktion an, im CRC Modell findet er erst viel später statt. Im Kapitel 7 wird gezeigt, daß der Slidingprozeß den Anfang des subdiffusiven Bereiches kennzeichnet in beiden Modellen, wobei er im FRC Modell am ballistischen Bereich anschließt und im CRC Modell den Ausbruch aus dem Käfig markiert.

Betrachten wir nun die tatsächliche Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Teilchen im Intervall dr um r befindet, wenn seine Position bei $t = 0$ durch $g(r)$ gegeben ist. Sie ist durch $4\pi r^2 g(r,t)dr$ gegeben und nicht von $g(r,t)dr$ selbst - die Funktion ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung in drei Dimensionen mit dem Maß $d\mu = dr^3 = 4\pi r^2 dr$, ein physikalisches Bild ensteht erst bei der Darstellung von $r^2 g(r,t)$. Allerdings wird durch die Multiplikation mit r die (numerische) Analyse für kleine r schwierig (Abbildung 6.6 unten). Der Rutschprozeß ist noch zu sehen, nur nicht so deutlich wie vorher auf Abbildung 6.5.

Polymerbewegungen

Für große r erleichtert hingegen die Multiplikation mit r^2 die Analyse: man beobachtet die Bewegung der Kette als ganzes (Polymerbewegung, siehe auch Abschnitt 7.2), nicht so sehr die relative Bewegung der Monomere. Bei einer Zeit von etwa $t \approx 1000ps$ und in einem Abstand von 13 Å bildet sich in $r^2 g(r,t)$ ein Peak, der dem Ende des subdiffusiven Bereiches entspricht (siehe Abschnitt 7.2). Die Raumskala wird dabei durch den Gyrationsradius festgelegt. Ab diesen Zeitpunkt bewegt sich die Kette diffusiv wie ein Brownsches Teilchen. Damit beschreibt $g(r,t)$ für lange Zeiten die Bewegung der Polymere. Eine Ähnlichkeit besteht auch zu der Monomerbewegung (siehe Abschnitt 7.1 über die van Hove Autokorrelationsfunktion), insbesondere zum Ausbruch aus dem Käfig. Der Unterschied liegt allerdings darin, daß bei den Monomeren dieses qualitative Verhalten (Peakbildung und Ausbruch) am Anfang des subdiffusiven Bereiches liegt, bei den Polymeren jedoch an dessen Ende.

Eine genauere Betrachtung des Peaks wird auf Abbildung 6.7 dargestellt. Wie es zu der Peakbildung kommt, sieht man qualitativ auf den Schnitten mit den (g,t) und (g,r) Koordinatenebenen. Dabei nimmt die Dispersion von $r^2 g(r,t)$ als Funktion von r für festes t ab bis $t \approx 10^{2.8} ps$ und später wieder zu. Als Funktion von t für festes r zeigt $r^2 g$ für kleine r keine Peakstruktur, Teilchen erreichen r zu unterschiedlichen Zeiten. Für große r jedoch erreichen viele Teilchen diesen Abstand zu einer ähnlichen Zeit, es bildet sich ein Peak. Die Peaks in r und in t laufen zusammen und es bildet sich der Peak in der Abbildung 6.6 oben.

Damit kann man aus der Betrachtung von $g(r,t)$ wichtige Schlüsse über die Dynamik in der Schmelze ziehen. Rutschprozeße spielen eine entscheidende Rolle bei der Monomerdynamik. Auch die Polymerdynamik kann anhand der Betrachtung von $g(r,t)$ beobachtet werden - der Übergang in den diffusiven Bereich wird durch einen Peak markiert.

6.3 Einzelkettenstrukturfaktor

Um einen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen vorzunehmen, muß die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion betrachtet werden. Die dabei entstehende Größe - der dynamische Kettenstrukturfaktor - ist eine Verallgemeinerung des statischen Kettenstrukturfaktors aus Abschnitt 4.3. Eine Berechnung kann nach der Formel

$$S(\vec{q},t) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i,j=1}^{N} \exp\left[i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i(t)-\vec{r}_j(0))\right] \right\rangle \tag{6.6}$$

durchgeführt werden bzw. nach der eindimensionalen Variante für homogene Flüssigkeiten. Eine Fouriertransformation von $g(r,t)$ verbietet sich allerdings, da für große Zeiten $r^2 g(r,t)$ nur langsam verschwindet.

Großskaliges Verhalten

Speziell ist hier das Verhalten für kleine Impulsüberträge q interessant. In diesem Limes verhält sich die Funktion wie (Doi und Edwards, 1994)

$$S(q,t) \sim \exp(-Dq^2 t) \tag{6.7}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten der Schwerpunktbewegung D (Abbildung 6.8) (Krushev et al., 2002). Dabei wurden die Diffusionskoeffizienten für kleine q bestimmt ($q = 0.05$), und die Zeitskala wurde damit transformiert. Durch diese Transformation liegen die Kurven vom CRC und vom FRC Modell auch für größere q bis $0.3\mathring{A}^{-1}$ aufeinender. Die Dynamik auf großen Längenskalen wird damit nicht qualitativ von den Torsionen beeinflußt.

Ein Vergleich mit dem Rousemodell auf Abbildung 6.8 zeigt Abweichungen für die größeren q Werte. Speziell machen sich da Unterschiede auf einer Längenskala von der Größenordnung von R_g bemerkbar. Diese Unterschiede sind jedoch unabhängig von der Torsionssteifigkeit, da man die Kurven für beide Modelle aufeinander skalieren kann in diesem q Bereich. Für den kleinsten q Wert liegen jedoch die Rouse Streufunktionen und die FRC Funktionen aufeinander, da beide einen exponentiellen Zerfall im diffusiven Bereich zeigen. Die Unterschiede für große q Werte werden in (Harnau, 1998) durch die Biegesteifigkeit begründet.

Lokale Relaxation

Damit haben wir gezeigt, daß auf den großen Skalen, auf denen die Kettenstruktur identisch ist, keine qualitativen Unterschiede zwischen dem CRC und dem FRC Modell im dynamischen Strukturfaktor auftreten. Auf kleineren Längenskalen kann man jedoch Unterschiede

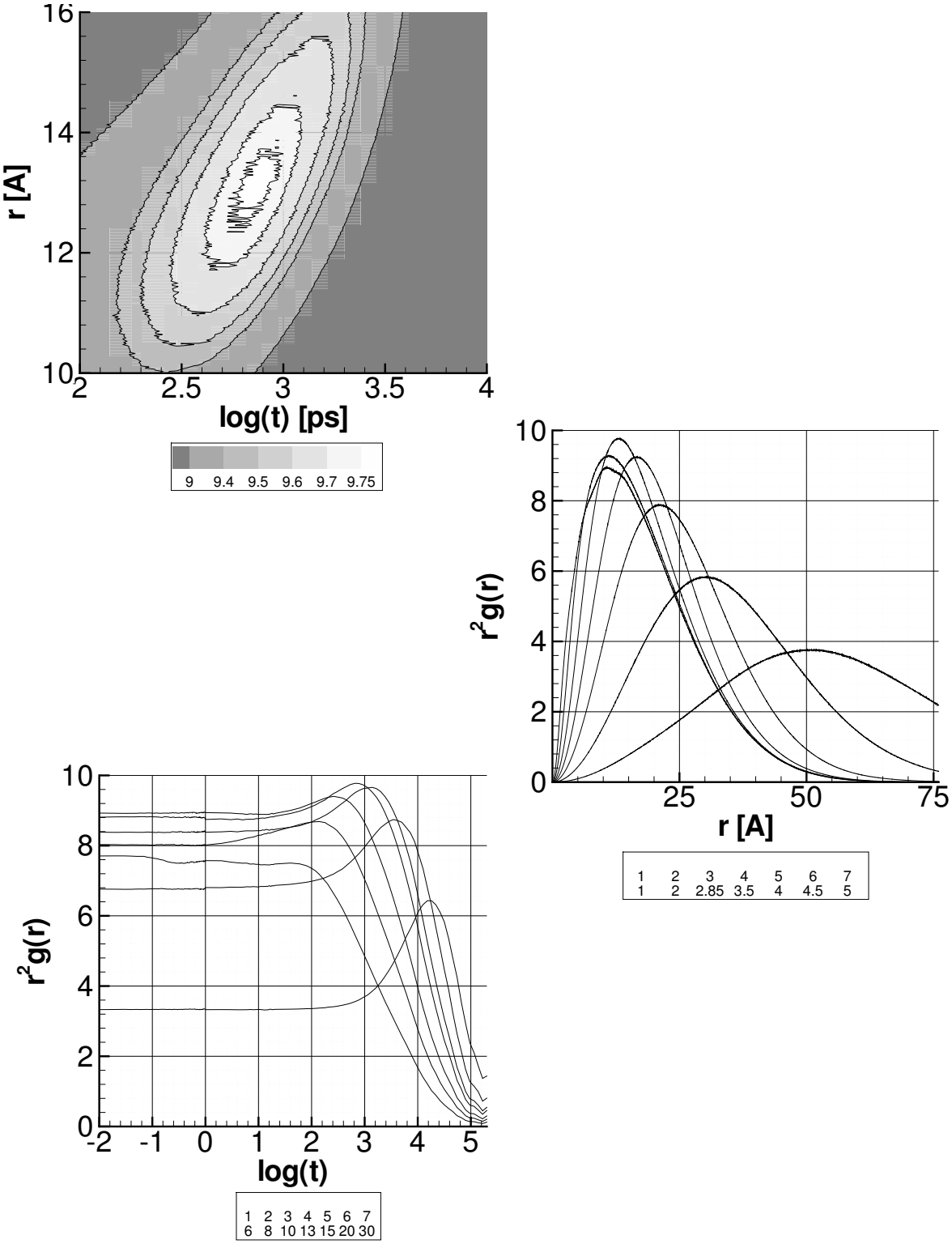


Abbildung 6.7: $r^2g(r,t)$ für CRC, Peakstruktur. Linien mit gleichem r^2g (oben), gleichem t (Mitte) und gleichem r (unten).

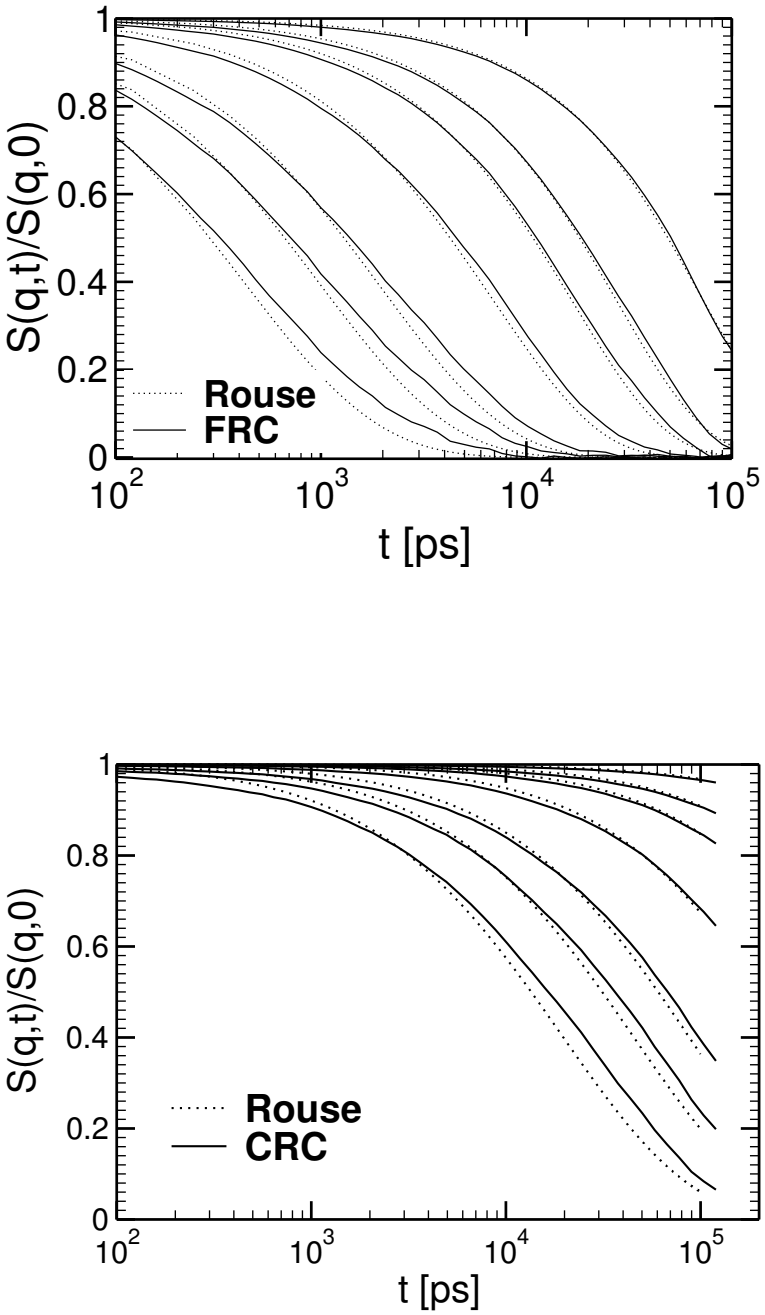


Abbildung 6.8: **oben:** *Vergleich zwischen FRC und Rousemodell.*
unten:*Vergleich zwischen CRC und Rousemodell.*
$q = 0.05, 0.08, 0.1, 0.14, 0.2, 0.24, 0.3 \mathring{A}^{-1}$ *(von rechts nach links).*

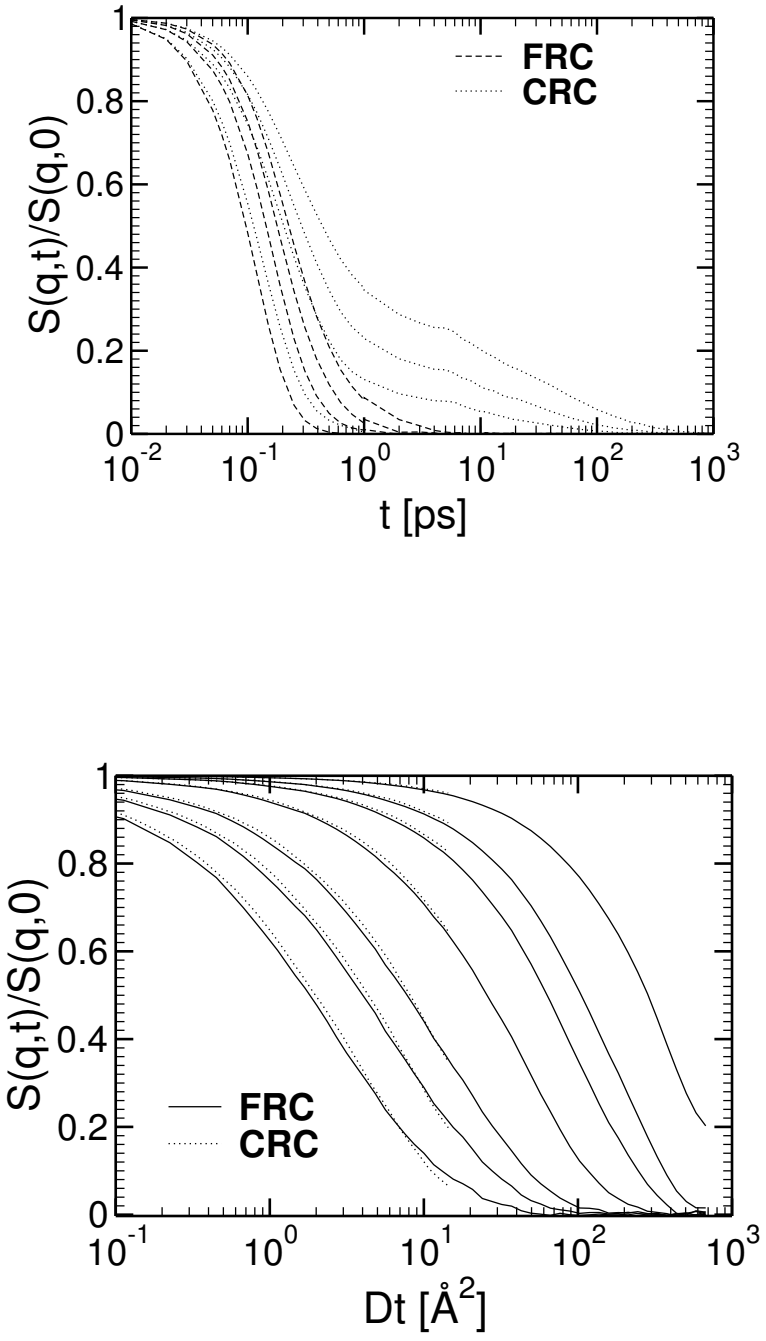


Abbildung 6.9: **oben:** *Vergleich CRC-FRC für Werte* $q = 2.5, 3, 3.5, 5.5$ *(von rechts nach links)* **unten:** *Vergleich CRC-FRC für* $q = 0.05, 0.08, 0.1, 0.14, 0.2, 0.24, 0.3$ *(von rechts nach links) in skalierter Zeit, FRC um* $D = 5.623\mathring{A}^2/ns$*, CRC um* $D = 0.12\mathring{A}^2/ns$*. Die* q *Werte sind* $q = 0.05, 0.08, 0.1, 0.14, 0.2, 0.24, 0.3$ *(von rechts nach links).*

erwarten. Speziell ist da der Zerfall des Peaks bei $3\mathring{A}^{-1}$ interessant, den wir mit Torsionszuständen in Verbindung gebracht haben, und des Peaks bei $5.5\mathring{A}^{-1}$ (Abbildung 6.9) (siehe auch Abschnitt 5.1). Die Peaks zerfallen im FRC Modell zu 90% und mehr vibratorisch, während die ersten drei Peaks (Torsionspeaks um $3\mathring{A}^{-1}$) im CRC Modell relaxatorisch auf größeren Zeitskalen ($100ps$) zerfallen, die üblicherweise mit der Schmelzendynamik in Verbindung gebracht werden, und die wir hier mit Torsionssprüngen in Verbindung setzen. Der Peak bei $q = 5.5$ zerfällt in beiden Modellen vibratorisch. Dies ist noch eine Bestätigung dafür, daß die drei Peaks mit den Torsionen zusammenhängen und die Torsionen die Schmelzendynamik mitbestimmen.

Damit kann man auch in der Dynamik eine Verbindung zwischen der Torsionssteifigkeit und dem zweiten Peak im Strukturfaktor beobachten, in dem experimentell der β Prozeß beobachtet wird. Die hier beobachteten Effekte sind mikroskopisch nicht so aufschlußreich wie die aus der Betrachtung von $g(r,t)$ gewonnenen Erkenntnisse, ihr Wert liegt jedoch in ihrer Relevanz für das Experiment.

6.4 Winkelkorrelationen

In diesem Abschnitt werden die Autokorrelationsfunktionen von Größen beobachtet, die die Statik der Kette bestimmen: der Normalen und der Tangenten, die im Kapitel 4 eingeführt wurden und in der Hamiltonfunktion entsprechend die Torsionswechselwirkung und die Biegewechselwirkung definieren.

Normale Vektoren

Die Torsionssteifigkeit spielt eine wichtige Rolle für die Kettendynamik. Diese Rolle kann durch die Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Autokorrelationsfunktion von Vektoren untersucht werden, die durch Torsionspotentiale wechselwirken - das sind die in Kapitel 4 eingeführten normalen Vektoren. In diesem Fall wird das zweite Legendre Polynom des Winkels betrachtet, den die Normale zum Zeitpunkt t mit der Normale zum Zeitpunkt 0 bildet, $P_2(\vec{\nu}(t) \cdot \vec{\nu}(0))$. Es gibt drei Unterschiede in dem Zerfall dieser Funktion zwischen dem CRC und dem FRC Modell (Abbildung 6.10, oben): einen quantitativen und zwei qualitative. Im CRC Modell zerfällt die Funktion auf einer Skala von etwa $100ps$, bei FRC bei $0.3ps$ (auf einen Wert von $1/e$). Der Zerfall im CRC Modell ist jedoch im wesentlichen relaxatorisch (durch Sprünge über die Barrieren), während der Zerfall im FRC Modell im wesentlichen vibratorisch ist. Der Zerfall im CRC Modell ist ferner unabhängig von der Lage der Normale entlang der Kette (λ - Nomenklatur wie in Kapitel 4). Im FRC Modell hingegen sieht man eine Abhängigkeit in dem vibratorischen Zerfall, keinen Unterschied jedoch in dem relaxatorischen Anteil, der in beiden Modellen Rouseartig geschieht ($\sim t^{-1}$). Dieses Resultat ist etwas überraschend, da im NMR Experiment lokale chemische Strukturen gerade im Zerfall von Winkelkorrelationsfunktionen aufgeschlüsselt werden. Hier jedoch konnte im CRC Modell ein Vektor gefunden werden, dessen Autokorrelationsfunktion unabhängig von dieser Struktur stattfindet. Die Kette wird damit stabilisiert durch die Torsionssteifigkeit, die Eigenschaften werden homogenisiert entlang der Kette. Damit können die Normalen als lokale

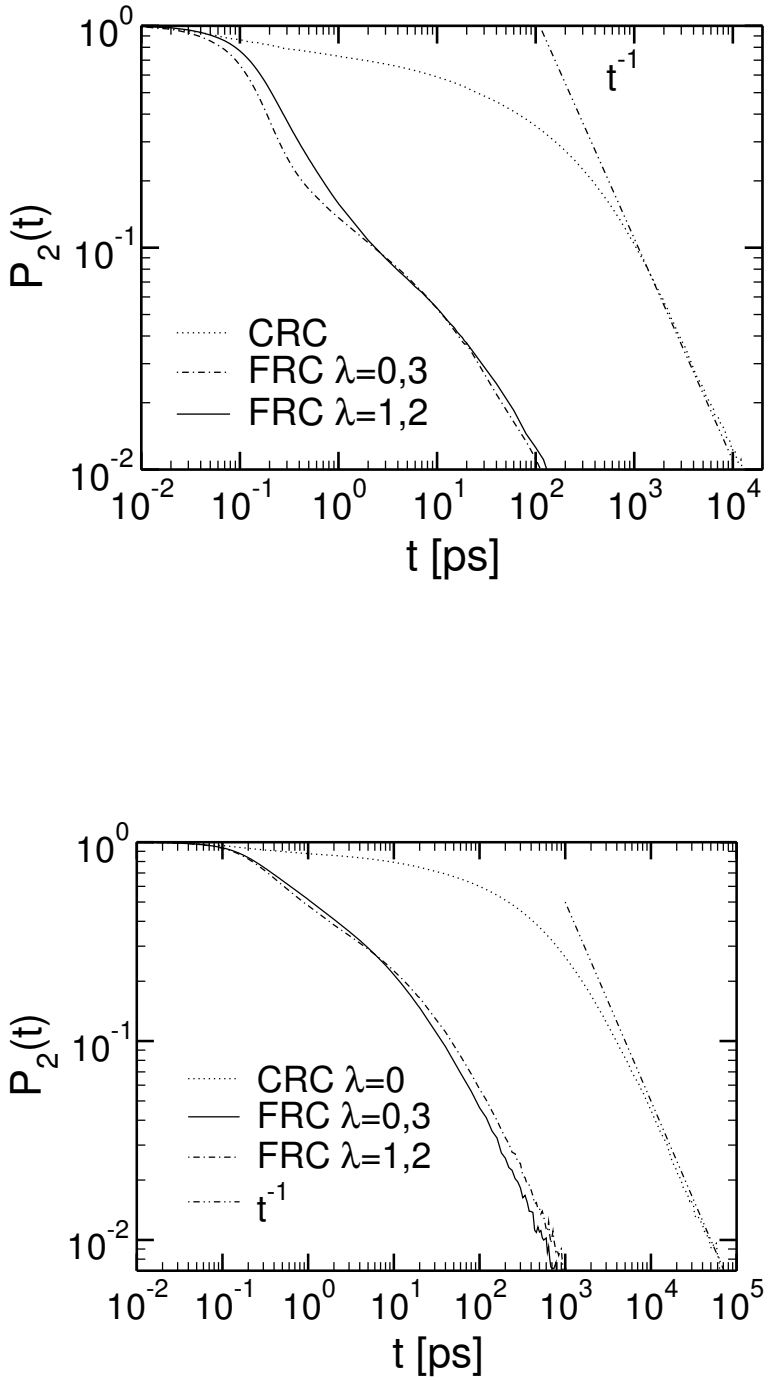


Abbildung 6.10: P_2 Orientierungskorrelationsfunktionen für die Normalen (oben) und die Tangenten (unten). Zeiten: CRCt: 450ps; FRCt:2.5ps; CRCn:100ps;FRC:0.3 bzw. 0.2ps. Das t^{-1} Gesetz zeigt einen Rouseartigen Bereich an.

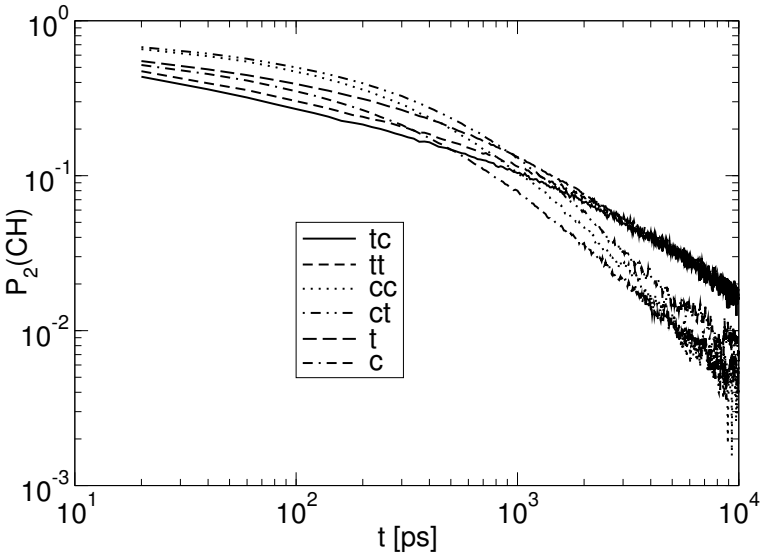


Abbildung 6.11: P_2- Funktionen für die CH - Reorientierung von CRC, abhängig von der lokalen Struktur, t steht für eine trans, c für eine cis Gruppe.

Vektoren genommen werden im CRC Modell, mit deren Bewegung man typische Zeitskalen verbinden kann. Sie würden sich als Basisvektoren für eine lokale bewegliche Basis anbieten, in der man andere lokale Vektoren auch dynamisch darstellen kann.

Tangenten

Eine ähnliche Betrachtung läßt sich auch für die Tangentialvektoren durchführen (Abbildung 6.10, unten), die die Biegesteifigkeit definieren. Qualitativ gilt für die Tangentialvektoren das gleiche wie für die Normalvektoren: der vibratorische Zerfall im FRC Modell ist von der lokalen Struktur abhängig, der relaxatorische nicht, genauso wie der komplette Zerfall im CRC Modell. Die Zerfallszeiten sind jedoch viel größer, da die Kette viel länger braucht, um sich in Längsrichtung umzuorientieren - $450ps$ für CRC, $2.ps$ für FRC. Im Fall von CRC kann die Tangente auch als ein bewegter Basisvektor genommen werden.

Als ein dritter solcher Vektor würde sich die Binormale anbieten. Wenn man die gemischten Korrelationsfunktionen der drei Basisvektoren aufnehmen würde, könnte man den Zerfall der Autokorrelationsfunktion eines beliebigen Vektors betrachten, um einen Vergleich mit dem Experiment durchzuführen. Dabei würde man die Zeitskalen mit geometrischen Bewegungen in Verbindung bringen.

Experiment

Interessant sind diese Betrachtungen, um mit experimentellen NMR Daten einen Vergleich durchzuführen. Bei einem NMR Experiment wird ein Spin durch einen Puls ausgerichtet, und sein Zerfall wird in einem Magnetfeld betrachtet. Für den Vergleich mit so einem Experiment erzeugt man die Wasserstoffkoordinaten von dem United Atom Modell von Polybutadien (Smith et al., 1999), (Smith et al., 2001b) und beobachtet den Zerfall der Orientierungsvektoren dieser Atome (Abbildung 6.11). Für das hier untersuchte CRC Modell wurde in diesen Arbeiten gezeigt, daß die aus der Simulation gewonnenen Zeitskalen quantitativ mit dem Experiment übereinstimmen. Dabei wird ersichtlich, daß die lokale Struktur eine wichtige Rolle für die Zerfallszeiten spielt. Die Wasserstoffatome liegen weder auf der Normale, noch auf der Tangente oder Binormale, d.h. in der Dynamik hier spielen auch die gemischten Korrelationsfunktionen der Basisvektoren eine Rolle. Man kann im Experiment nur eine Superposition von einzelnen Bewegungen beobachten, da die Vektoren der CH Bindungen sowohl auf die Torsionssteifigkeit als auch auf die Biegesteifigkeit sensitiv sind. Bei der Simulation hat man den Vorteil, daß man die Grundbewegungen feststellen kann und diesen Grundbewegungen Zeitskalen zuordnen kann.

Durch diese Betrachtung wurden folgende wichtige Merkmale der Kettendynamik festgestellt. Zuerst spielt die Torsionssteifigkeit eine wichtige Rolle für die Festlegung der Zeitskalen in der Dynamik. Dabei zerfällt die normale Autokorrelationsfunktion auf einer ähnlichen Skala, auf der auch die Rutschprozesse bei CRC stattfinden, etwa $100ps$. Dann spielt die Torsionssteifigkeit eine stabilisierende Rolle, da durch die Torsionssteifigkeit die Relaxation der Normalen und der Tangenten unabhängig von der lokalen chemischen Struktur stattfindet.

6.5 Torsionssprünge

Der Grund für die verlangsamte Dynamik im Zerfall der normalen Autokorrelationsfunktion sind die Torsionsbarrieren. Sie werden durch Sprünge überwunden. Damit ist die Orientierungsrelaxation durch diese Sprünge bedingt.

Für kurze Zeiten vibrieren die Normalen um die Potentialminima. Für längere Zeiten beobachtet man Sprünge über die Torsionsenergiebarrieren (siehe Abbildung 6.12), wobei es sich um thermisch aktivierte Prozesse handelt. Die Sprünge sind auf kurze Zeitskalen korreliert, für lange Zeiten werden sie jedoch unabhängig. Eine Analyse der Wartezeitverteilung auf der $100ps$ Skala wird auf Abbildung 6.13 dargestellt. Dabei wurden Zustände in den Potentialminima definiert und die Zeiten zwischen den Sprüngen zwischen zwei Zuständen aufgenommen. Die Verteilung zeigt ein Maximum für kurze Zeiten, das den korrelierten Sprüngen entspricht. Durch solche Sprünge können sich größere Abschnitte von den Ketten reorientieren. Für lange Zeiten werden die Sprünge unkorreliert, die Verteilung hat einen exponentiellen Charakter. Insbesondere wird dann sichtbar, daß die mittlere Wartezeit im Fall der β Potentiale größer ist als die für die α-trans und α-cis. Aus einem exponentiellen Fit

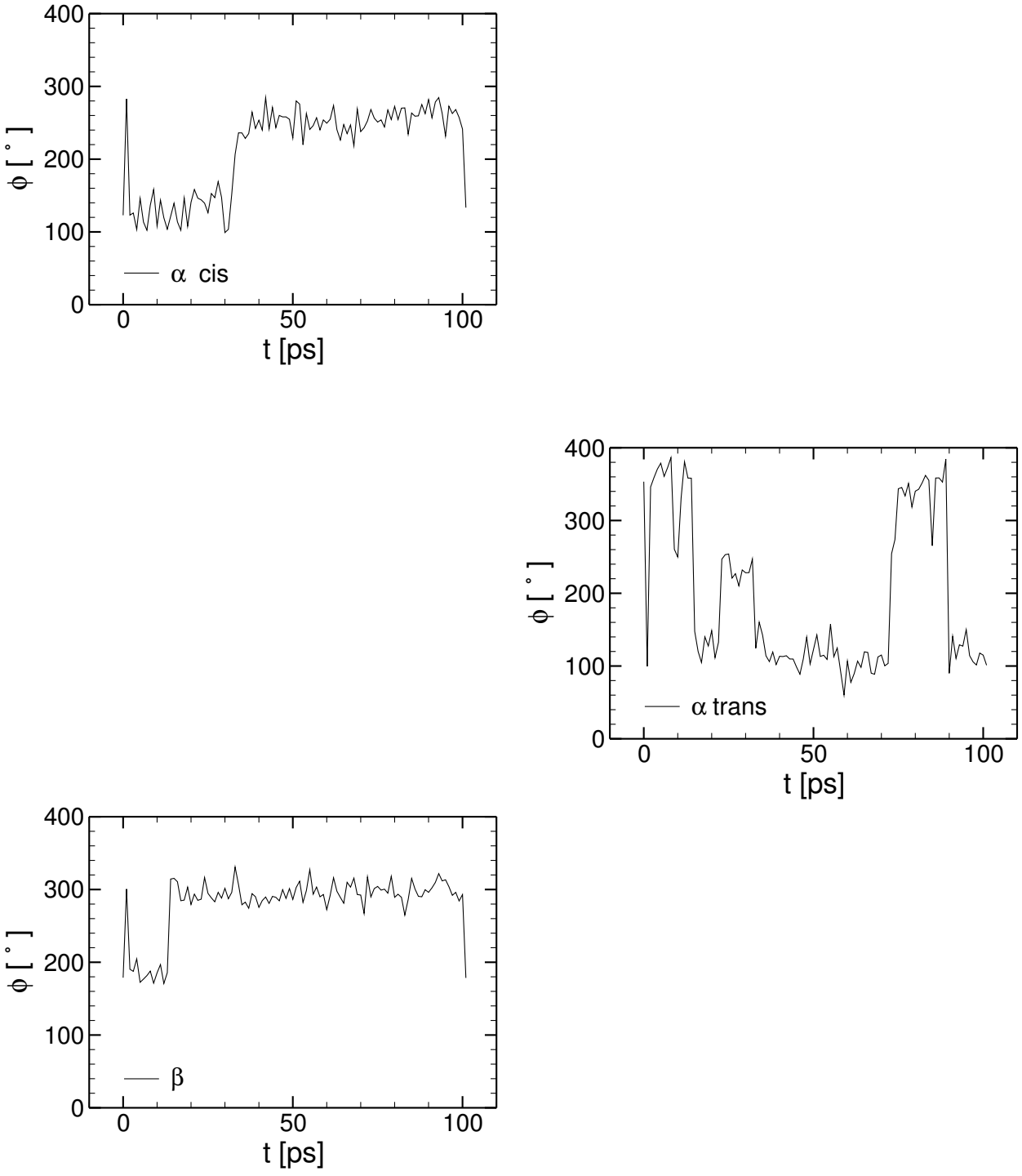


Abbildung 6.12: Trajektorien von Normalen für das CRC Modell.

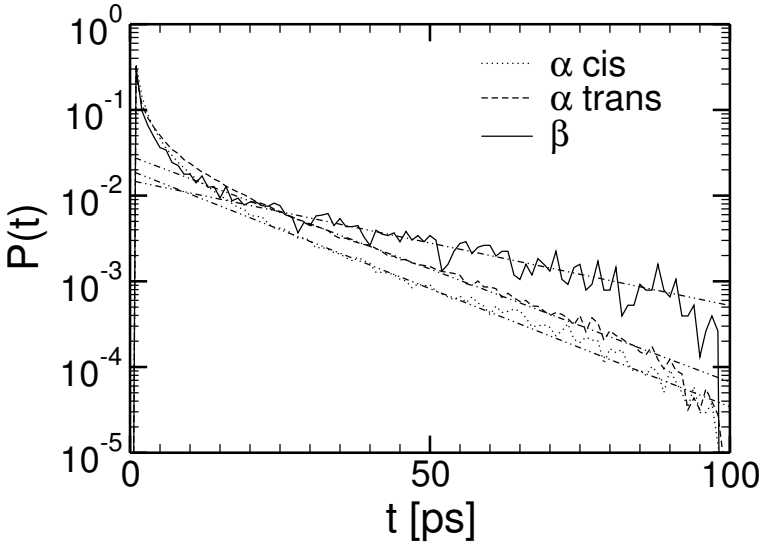


Abbildung 6.13: Wartezeitverteilung der Torsionssprünge. Exponentielle Approximation für lange Zeiten. $0.0196\exp(-0.0635t)$ *α cis;* $0.0289\exp(-0.0607t)$ *α trans;* $0.0150\exp(-0.0336t)$ *β.*

kann man den Anteil der korrelierten Sprünge ermitteln:

$$\Psi(t) = a\exp(-bt). \tag{6.8}$$

Die Parameter sind in Abbildung 6.13 angegeben. Der Anteil der unkorrelierten Sprünge wird aus dem Integral dieser Funktion berechnet. Damit ergibt sich ein unkorrelierter Anteil bei den α cis von 0.31, bei den α trans von 0.48 und bei den β von 0.43. Damit sind die Sprünge um die α cis Bindungen am stärksten korreliert. Die mittlere Wartezeit wird bestimmt aus der Anzahl der Sprünge pro Torsion im Intervall von $100ps$. Daraus ergibt sich ein Sprung im Mittel bei der α cis Bindung alle $20ps$, bei der α trans Bindung alle $24ps$, bei der β Bindung alle $725ps$ und gemittelt über alle Torsionen alle $33ps$.

6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Dynamik aus der Sicht der Einzelkette analysiert. Ein glasähnlicher Zerfall der Rousemoden wurde beobachtet, der jedoch das Faktorisierungstheorem nicht erfüllt. Die Zerfallszeiten der Rousemoden erfüllen im FRC Modell etwa ein durch die Steifigkeit erwartetes $1/p^4$ Gesetz. Im CRC Modell skalieren dieselben Zeiten unerwartet wie im Rousemodell, bedingt durch dynamische Effekte. Die strukturelle Relaxation findet in beiden Modellen mit einem ähnlichen β Parameter statt. Bei der Betrachtung der Paar-

korrelationsfunktion wurde ein Slidingprozeß beobachtet, der durch das kleine Bindung-zu-Radius Verhältnis in der Statik bedingt ist. Dabei tritt dieser Prozeß im FRC Modell im Anschluß an dem vibratorischen Zerfall auf, im CRC Modell viel später, bedingt durch die Torsionsbarrieren. Ein Peak in $r^2 g(r,t)$ für lange Zeiten markiert den Anfang der Diffusion der Polymere. Der dynamische Strukturfaktor kann durch eine Skalentransformation zwischen dem FRC und dem CRC Modell skaliert werden im Bereich des Gyrationsradius. Die Torsionssteifigkeit ist in diesem Bereich für die Dynamik nicht konstituierend, vermutlich jedoch die Biegesteifigkeit, was durch einen Vergleich mit dem Rousemodell gezeigt wurde. Im Bereich des zweiten Peaks im Strukturfaktor wurden wesentliche Unterschiede zwischen dem CRC und dem FRC Modell festgestellt, wobei im ersten Fall der Zerfall relaxatorisch stattfindet, bedingt durch Torsionssprünge, und im zweiten vibratorisch. Eine Betrachtung der an den Torsionswechselwirkungen teilnehmenden Normalen zeigte, daß die Torsionssteifigkeit die Anzahl der unabhängigen Bewegungen reduziert und so die Kette stabilisiert. Ähnliches wurde auch für die Tangenten beobachtet. Dabei findet der Zerfall der Orientierungskorrelationsfunktionen im CRC Modell im wesentlichen relaxatorisch und im FRC Modell vibratorisch statt. Der Zerfall im CRC Modell geschieht durch Sprünge, wobei die mittlere Zeit zwischen zwei Sprüngen etwa $33ps$ ist.

Kapitel 7

Dynamik der Schmelze

In diesem Kapitel wird die Dynamik des Systems unter dem Gesichtspunkt betrachtet, daß es aus wechselwirkenden Teilchen besteht, die sich in effektiven Potentialen bewegen. Zuerst wird die Bewegung eines Monomers im effektiven Potential untersucht, das durch die Kettennachbarn und die Monomere, die zu anderen Ketten gehören, gebildet wird. Später werden selbst die Polymere als einzelne Teilchen betrachtet, die durch effektive Potentiale wechselwirken, die aus der Verbundenheit der Monomere und der Zweiteilchenwechselwirkungen in der Schmelze herrühren. Die Basis für die Betrachtungen bilden zeitabhängige Zweipunktkorrelationsfunktionen und ihre Momente.

7.1 Monomerdynamik

Die zentrale Größe, die bei der Monomerdynamik eine Rolle spielt, ist die zeitliche Verallgemeinerung der Zweiteilchenkorrelationsfunktion, die van Hove Funktion (Hansen und McDonald, 1986). Ihre Momente und ihre Fouriertransformierten geben den Stoff für diesen Abschnitt. Die zeitliche Korrelation zwischen den Dichten ist gegeben durch

$$\begin{aligned} G_m(\vec{r},t) &= \frac{1}{NS}\int \langle \rho_m(\vec{r}'+\vec{r},t)\rho_m(\vec{r}',0)\rangle d\vec{r} \\ &= \frac{1}{NS}\langle \sum_{i,j\neq i}^{NS} \delta(\vec{r}+\vec{r}_j(t)-\vec{r}_i(0))\rangle + \frac{1}{NS}\langle \sum_{i=1}^{NS} \delta(\vec{r}+\vec{r}_i(t)-\vec{r}_i(0))\rangle \\ &= \rho_m g_m(\vec{r},t) + g_s(\vec{r},t). \end{aligned} \tag{7.1}$$

Die Definition für $g_m(\vec{r},t)$ ist damit

$$g_m(\vec{r},t) = \frac{1}{NS\rho_m}\langle \sum_{i,j\neq i}^{NS} \delta(\vec{r}+\vec{r}_j(t)-\vec{r}_i(0))\rangle = \frac{2}{NS\rho_m}\langle \sum_{i,j>i}^{NS} \delta(\vec{r}+\vec{r}_j(t)-\vec{r}_i(0))\rangle \tag{7.2}$$

und für g_s

$$g_s(\vec{r},t) = \frac{1}{NS}\langle \sum_{i=1}^{NS} \delta(\vec{r}+\vec{r}_i(t)-\vec{r}_i(0))\rangle. \tag{7.3}$$

Die Anfangsbedingung für g_s ist

$$g_s(r,0) = \delta(r) \tag{7.4}$$

und für g_m

$$g_m(r,0) = g_m(r). \tag{7.5}$$

Eine zum Verständnis von Polymerschmelzen nützliche Unterscheidung, die man machen kann, ist eine weitere Korrelationsfunktion zwischen Teilchen unterschiedlicher Ketten zu definieren

$$g_{md}(\vec{r},t) = \frac{1}{NS\rho_m} \sum_{\substack{\alpha,\gamma=1 \\ \alpha\neq\gamma}}^{S} \sum_{n,l=1}^{N} \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_n^{\alpha}(t) + \vec{r}_l^{\gamma}(0)) \rangle. \tag{7.6}$$

Damit läßt sich schreiben

$$g_m(\vec{r},t) = g_{md}(\vec{r},t) + \frac{N-1}{\rho_m} g(\vec{r},t). \tag{7.7}$$

Im Langzeitlimes erhält man den über die Box gemittelten Wert

$$\lim_{t\to\infty} G_m(r,t) \;=\; \frac{1}{NS}\rho_m^2 V = \rho. \tag{7.8}$$

Ähnlich gilt für $g_m(\vec{r},t)$

$$\lim_{t\to\infty} g_m(r,t) \;=\; 1 - \frac{1}{NS} \approx 1 \tag{7.9}$$

und für g_s und g

$$\lim_{t\to\infty} g_s(r,t) \;=\; \frac{1}{V} = \lim_{t\to\infty} g(r,t). \tag{7.10}$$

Für lange Zeiten wird ein Gleichgewichtswert erreicht, d.h. der Mittelwert über das Volumen entspricht diesem Gleichgewichtswert. Deshalb kann man beide Seiten der Gleichung (7.7) über das Volumen integrieren, und man erhält für den Fall langer Zeiten

$$\lim_{t\to\infty} g_{md}(r,t) \;=\; 1 - \frac{1}{S}. \tag{7.11}$$

7.1.1 Mittlere quadratische Verschiebungen

Eine einfach zu beobachtende Größe ist das mittlere Verschiebungsquadrat der Monomere. Diese Größe wird für die drei verschiedenen Typen von Monomeren beobachtet. Dabei stellt sich heraus, daß die Typen sich in zwei Klassen ordnen lassen: Endmonomere von Ketten und innere Monomere, die voneinander unterscheidbar sind. Die geraden Momente der Koordinatendifferenzen eines Teilchens sind

$$\Delta r^{2k}(t) = \left\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^{2k} \right\rangle = \int_V \left[\vec{r}(t) - \vec{r}(0)\right]^{2k} g_{\mathrm{s}}(\vec{r},t)\mathrm{d}\vec{r}, \tag{7.12}$$

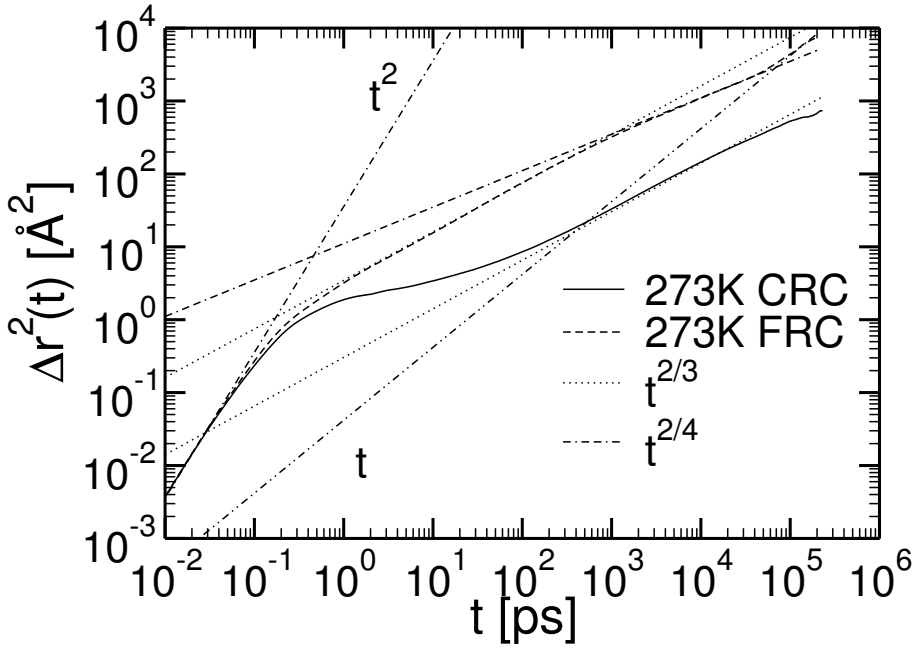


Abbildung 7.1: Mittlere quadratische Verschiebung der Endmonomere bei FRC und CRC im Vergleich.
FRC*: für kleine t ballistischer Bereich ($t < 10^{-1}ps$, $\Delta r^2 < 2\times10^{-1}\mathring{A}^2$); Übergang zum subdiffusiven Verhalten (bis $t < 10^0ps$, $\Delta r^2 < 2\times10^0\mathring{A}^2$), subdiffusiver Bereich (bis $t < 10^3ps$, $\Delta r^2 < R_g^2$), Übergangsbereich; subdiffusiver Bereich (bis $t < 8\times10^4ps$, $\Delta r^2 < R_e^2$); in diesem Bereich zeigt sich als einzigem der Rouseexponent $2/4$; diffusiver Bereich (ab $t > 10^5$).*
CRC*: Der erste Übergangsbereich zeigt ein qualitativ anderes Verhalten, es bildet sich der Anfang eines Plateaus. Dies erstreckt sich bis ($t < 2\times10^2ps$, $\Delta^2 < 2\times10^1\mathring{A}^2$). Der subdiffusive Bereich endet bei $t \approx 8\times10^4ps$, der diffusive Bereich wird nicht erreicht.*

wobei die ungeraden Momente aus Symetriebetrachtungen verschwinden und das zweite Moment für $k = 1$ das mittlere Verschiebungsquadrat ergibt.

Für Zeiten, die viel kleiner sind als die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen, bewegen sich die Teilchen näherungsweise ballistisch in einer einfachen Flüssigkeit:

$$\vec{r}_j(t) = \vec{r}_j(0) + \vec{v}_j(0)t \ , \ j = 1, \ldots, NS\,. \tag{7.13}$$

Die Geschwindigkeiten sind dabei, abhängig von der Temperatur, Maxwellverteilt:

$$f_M(\vec{v}) = \left(\frac{2\pi \mathrm{k_B}T}{m}\right)^{-\frac{d}{2}} \exp\left[-\frac{m}{2\mathrm{k_B}T}\vec{v}^2\right]. \tag{7.14}$$

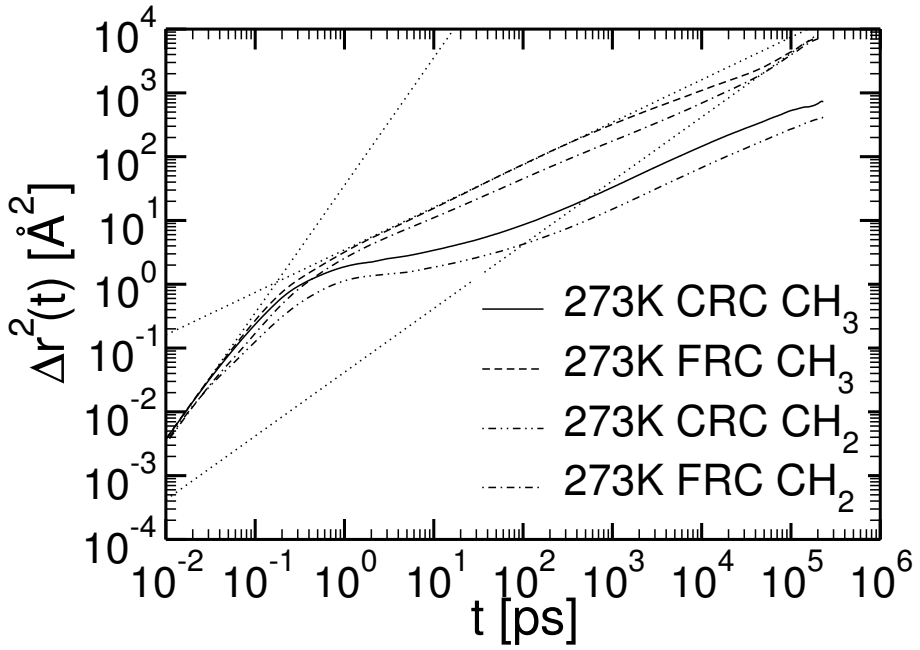


Abbildung 7.2: Mittlere quadratische Verschiebung der Monomere bei FRC und CRC: Vergleich zwischen Endmonomeren und inneren Monomeren.
FRC*: Die Kurve für die Innenmonomere liegt unterhalb der Kurve für die Endmonomere; der ballistische Bereich endet früher für die inneren Monomere. Eine Trennung zwischen Rousebereich (Exponent $1/2$) und subdiffusivem Bereich (Exponent $2/3$) gibt es für die Innenmonomere nicht, der effektive Exponent ist 0.6. Wahrscheinlich spielt die Steifigkeit eine Rolle, die die Endmonomere nicht spüren. Der Übergang in den diffusiven Bereich findet etwa gleichzeitig statt für die End- und Innenmonomere, ab dann liegen beide Kurven aufeinander.*
CRC*: ähnlich wie FRC; das Plateau wird ausgeprägter bei den Innenmonomeren, die an mehr Wechselwirkungen als die Endmonomere teilnehmen und mehr Einschränkungen in der Bewegung haben.*

Damit ergibt sich für die Autokorrelationsfunktion

$$\begin{aligned} g_{\mathrm{s}}^{\mathrm{bal}}(\vec{r},t) &= \langle\, (\vec{r} - [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)])\,\rangle_j = \langle \delta\,(\vec{r} - \vec{v}\,t)\,\rangle_{\vec{v}} \\ &= \int \mathrm{d}\vec{v}\; f_M(\vec{v})\,\delta\,(\vec{r} - \vec{v}\,t) \\ &= t^{-d}\left(\frac{2\pi \mathrm{k_B} T}{m}\right)^{-\frac{d}{2}} \exp\left[-\frac{m}{2\mathrm{k_B}T}\frac{\vec{r}^2}{t^2}\right]. \end{aligned} \tag{7.15}$$

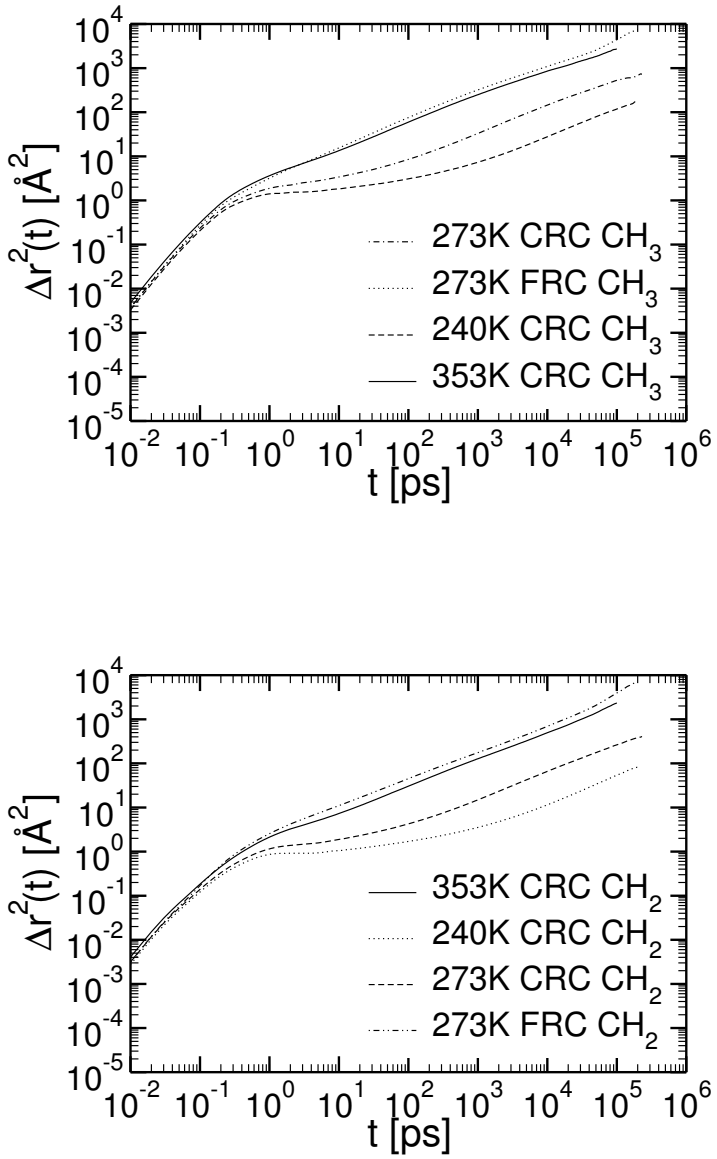


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats:
oben: *Endmonomere. Im ballistischen Bereich überholen die Monomere bei* $353K$ *alle anderen, im subdiffusiven Bereich stört allerdings die Torsionssteifigkeit die Dynamik, und die FRC Kette wird schneller. Mit abnehmender Temperatur bildet sich ein Plateau, das bei* $240K$ *einen horizontalen Bereich aufweist (bei* $10^0 ps$*). Der Übergang in den subdiffusiven Bereich erfolgt bei allen bei etwa* $10\mathring{A}$*.*
unten: *Innenmonomere. Die FRC Kette überholt schon im ersten Übergangsbereich alle anderen. Der Übergang in den subdiffusiven Bereich erfolgt auch bei* $10\mathring{A}$*.*

Benutzt man nun den Gleichverteilungssatz für die kinetische Energie

$$E_{\mathrm{kin}} = \frac{1}{2} m \left\langle \vec{v}^2 \right\rangle = \frac{d}{2} \mathrm{k_B} T \,, \tag{7.16}$$

so erhält man für das mittlere Verschiebungsquadrat

$$\Delta r^2(t) = \left\langle \vec{v}^2(t) \right\rangle t^2 = \frac{d \mathrm{k_B} T}{m} t^2. \tag{7.17}$$

Damit läßt sich die Autokorrelationsfunktion im ballistischen Regime schreiben als

$$g_{\mathrm{s}}^{\mathrm{bal}}(\vec{r}, t) = \left(\frac{2\pi \, \Delta r^2(t)}{d} \right)^{-\frac{d}{2}} \exp\left[-\frac{d}{2} \frac{\vec{r}^2}{\Delta r^2(t)} \right] \qquad \text{mit} \quad d = 1, 2, 3 \,. \tag{7.18}$$

Im Langzeitlimes erfahren die Teilchen viele Zufallsstöße, man kann die Dynamik durch einen Zufallsprozeß modellieren. Für einen Random Walk in kontinuierlicher Zeit in d Raumdimensionen erhält man (Paul und Baschnagel, 2000)

$$g_{\mathrm{s}}^{RW}(\vec{r}, t) = (4\pi D \, t)^{-\frac{d}{2}} \, \exp\left(-\frac{\vec{r}^2}{4D \, t} \right), \tag{7.19}$$

D ist dabei die Diffusionskonstante, und sie entspricht bei einem gaußschen Prozeß dem zweiten Moment der Verteilung, hier

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{\Delta r^2(t)}{2 \, d \, t}. \tag{7.20}$$

Somit kann man in diesen zwei Bereichen, für kurze und für lange Zeiten, den allgemeinen gaußschen Ansatz für die Autokorrelationsfunktion machen:

$$g_{\mathrm{s}}^{\mathrm{Gauß}}(\vec{r}, t) = \left(\frac{2\pi \, \Delta r^2(t)}{d} \right)^{-\frac{d}{2}} \exp\left[-\frac{d}{2} \frac{\vec{r}^2}{\Delta r^2(t)} \right]. \tag{7.21}$$

Was in der Mitte, zwischen diesen Bereichen passiert, ist das Zentralthema der folgenden Untersuchungen. Einerseits spielt die Verbundenheit der Monomere eine Rolle, man erwartet ein $t^{1/2}$ Verhalten der mittleren Verschiebungsquadrate im sogenannten Rouse Bereich (Doi und Edwards, 1994). Zusätzlich spielt die Steifigkeit eine Rolle (Harnau und Reineker, 1999). Andererseits beeinflussen die Wechselwirkungen mit anderen Ketten und topologische Einschränkungen (Verbot der Durchquerung von anderen Ketten) die Dynamik (Shaffer, 1994). Dadurch erhält man wahrscheinlich das subdiffusive Verhalten mit dem Exponenten $\approx 2/3$. Im CRC Modell spielt sich eine Verlangsamung der Dynamik durch Verschränkungen ab: einerseits durch Verbundenheit zwischen den Monomeren und die Torsionssteifigkeit entlang der Kette, andererseits durch die Packung in der Schmelze, wobei die Verschränkungen durch Monomere verursacht werden, die zu Fremdpolymeren gehören.

Betrachten wir den Vergleich zwischen dem FRC und dem CRC Modell. Während des Simulationslaufs durchläuft das FRC Modell alle besprochenen Bereiche. Das CRC Modell hingegen erreicht nicht den Diffusionsbereich, da die Dynamik durch Torsionsbarrieren wesentlich langsamer ist. Das FRC Monomer durchläuft fünf Bereiche (Abbildung 7.1): einen

ballistischen Bereich, einen Übergangsbereich, einen subdiffusiven Bereich, einen zweiten Übergangsbereich und endet im diffusiven Bereich. Interessant ist insbesondere der subdiffusive Bereich. In anderen Arbeiten wurde schon der Exponent

$$\Delta r^2(t) \sim t^\alpha \tag{7.22}$$

$\alpha \approx 0.6$ angegeben (Paul et al., 1991), (Paul et al., 1998). Diese Zahl liegt sehr in der Nähe eines rationalen Exponenten $\alpha = 2/3$. In der Rousetheorie kann man die mittleren Verschiebungsquadrate durch die Rousemoden ausdrücken (für $t < \tau_1$) (Grosberg und Khokhlov, 1994), (Granek, 1997):

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle \sim \int_0^N \frac{dp}{p^n} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{tp^n}{\tau_1} \right) \right\} \sim t^{1-\frac{1}{n}}. \tag{7.23}$$

Für das Rousemodell erhält man mit $n = 2$ einen Exponenten von $1/2$, für steife Ketten mit $n = 4$ einen Exponenten von $3/4$. Interessant ist, daß ein $n = 3$ wie bei der Statik von Polybutadien betrachtet einen Exponenten von $2/3$ liefert. Es ist allerdings nicht klar, was genau den Exponenten hier verursacht, ob das Effekte sind, die man in der Statik beobachten kann (durch Interkettenwechselwirkungen) oder dynamische Effekte wie topologische Einschränkungen (Entanglements). Ein Einzelkettenmodell kann keine ungeraden Exponenten n aufweisen, da damit die Head-Tail Symmetrie verletzt sein würde (man würde dann dritte Ableitungen in der Langevingleichung für die Monomere erhalten)[1].

Ein Monomer im CRC Modell läuft nach dem ballistischen Bereich und dem Übergangsbereich in einen Plateaubereich ein (Abbildung 7.1). Dieser glasähnliche Bereich ist bei einfachen Flüssigkeiten und Polymeren in der Nähe des Glasübergangs bekannt. Nach dem Plateaubereich beobachtet man einen Übergang in den subdiffusiven Bereich, der Diffusionsbereich wird nicht erreicht.

Betrachten wir nun die Temperaturabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats (Abbildung 7.3). Einerseits nimmt die mittlere Geschwindigkeit mit abnehmender Temperatur ab. Daher liegen die Kurven für niedrigere Temperaturen unter den Kurven für hohe Temperaturen. Mit abnehmender Temperatur bildet sich ein Plateau aus, das einen für den Glasübergangsbereich typischen flachen Bereich bei $240K$ aufweist. Das Plateau, dessen Höhe mit abnehmender Temperatur abnimmt, wird mit einem modifizierten Käfigeffekt erklärt, das durch die Packung *und* die Torsionssteifigkeit verursacht wird: das Monomer bleibt in der näheren Umgebung gefangen genommen von Nachbarmonomeren, und es dauert eine Weile, bis es entkommen kann. In einem Kristall würde die Kurve dort enden, da die Teilchen ihre Kristallzelle normalerweise nicht verlassen können. Im Glas und in der Schmelze sind solche Übergänge wahrscheinlicher. Dabei spielen bei Polybutadien Torsionssteifigkeit und Packungsdichte eine konstituierende Rolle für die Plateaubildung und seine Dimensionen.

[1] Ein Vielkettenmodell könnte allerdings solche Effekte berücksichtigen. Es ist bekannt, daß ein Teilchen, daß an einer flexiblen Membrane befestigt ist, einen Exponenten in den Verschiebungen von $2/3$ aufweist (Granek, 1997). Ob allerdings dieser Exponent mit dem hier beobachteten in Verbindung gebracht werden kann, ist unklar. Es ist denkbar, daß für kurze Zeiten tatsächlich durch Kreuzungen von den Ketten eine zweidimensionale Elastizität aufgebaut wird, die dann zu einem effektiven Exponenten von $2/3$ führt.

Als nächstes betrachten wir den Unterschied zwischen dem Verhalten von Endmonomeren und inneren Monomeren (Abbildung 7.2). Die Kurven für die Innenmonomere werden von den Kurven der Endmonomere majoriert. Das ist anschaulich klar, da die Endmonomere wenigere Zwangsbedingungen erfüllen müssen. Im Diffusionsbereich gibt es dann keinen Unterschied zwischen beiden Typen, die Schmelze verhält sich wie eine einfache Flüssigkeit.

7.1.2 Nichtgaußsche Parameter

Betrachten wir die Fourietransformierte der van Hove Funktion, die so genannte intermediäre Streufunktion

$$S_m(\vec{q},t) = \int \mathrm{d}\vec{r}\; G_m(\vec{r},t)\; \exp\left[i\vec{q}\cdot\vec{r}\right] = \frac{1}{NS}\left\langle \sum_{j=1}^{NS}\sum_{k=1}^{NS} \exp\left[i\vec{q}\cdot\left(\vec{r}_j(t)-\vec{r}_k(0)\right)\right] \right\rangle . \quad (7.24)$$

Wie bei der Ortsfunktion unterscheidet man hier den Selbstanteil (in der experimentellen Literatur inkohärent genannt) und den Distinktanteil (in der experimentellen Literatur kohärent genannt). In diesem Abschnitt interessiert uns der Selbstanteil

$$S_{\mathrm{s}}(\vec{q},t) = \frac{1}{NS}\left\langle \sum_{j=1}^{NS} \exp\left[i\vec{q}\cdot\left(\vec{r}_j(t)-\vec{r}_j(0)\right)\right] \right\rangle . \quad (7.25)$$

Als Fouriertransformierte muß diese Funktion im ballistischen und im Diffusionsbereich gaußsch sein:

$$S_{\mathrm{s}}(\vec{q},t) \sim \exp\left[-\frac{\Delta^2(t)}{2\,d}\vec{q}^2\right]. \quad (7.26)$$

Da die Funktion in zwei Grenzbereichen gaußsch ist, könnte man einen gaußschen Ansatz für den ganzen Definitionsbereich annehmen und Korrekturen dazu einführen. Die Prozedur wird in (Rahman, 1964) und in (Boon und Yip, 1980) beschrieben. Im wesentlichen ist es eine Kumulantenentwicklung um die Gaußfunktion, die zum Ergebnis in drei Dimensionen führt:

$$\begin{aligned} S_{\mathrm{s}}(q,t) &= \exp\left[-\frac{q^2}{6}\Delta^2(t)\right] \quad (7.27)\\ &\quad\times\left\{1+\frac{1}{2!}\alpha_2(t)\left[\frac{q^2}{6}\Delta^2(t)\right]^2-\frac{1}{3!}\left[\alpha_3(t)-3\alpha_2(t)\right]\left[\frac{q^2}{6}\Delta^2(t)\right]^3+\ldots\right\} \end{aligned}$$

Die nichtgaußschen Parameter α_n sind durch die geraden Momente angegeben:

$$\alpha_n(t) = \frac{\Delta^{2n}(t)}{c_n\left[\Delta^2(t)\right]^n}-1\,, \quad (7.28)$$

$$c_n = \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2n+1)}{3^n}\,. \quad (7.29)$$

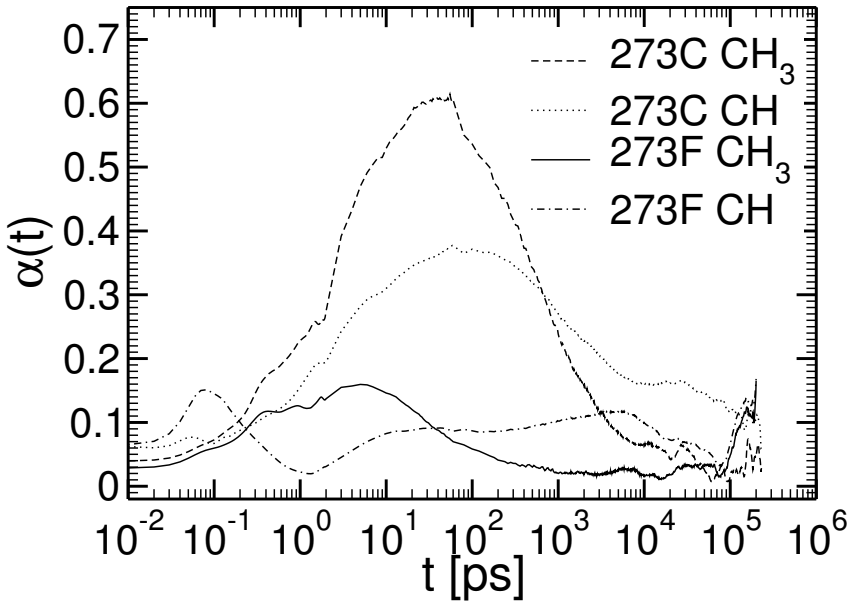


Abbildung 7.4: Nichtgaußscher Parameter bei CRC und FRC: Vergleich zwischen Endmonomeren und inneren Monomeren.
FRC*: Beide Kurven erreichen einen maximalen Wert von etwa* 0.15*. Die Anfangswerte liegen bei* 0.03 *für die Endmonomere und* 0.07 *für die Mittelmonomere. Der erste Peak der Innenmonomere (Hauptpeak) liegt bei* $0.05ps$*, für die Endmonomere ist da nur ein leichter Anstieg zu sehen. Zwei weitere Peaks der Innenmonomere liegen bei* $30ps$ *und bei* $6000ps$*. Bei den Endmonomeren liegt der Hauptpeak bei* $5ps$*, kleinere Vorpeaks bei* $0.07ps$ *und* $0.3ps$*.*
CRC*: Das Maximum für die Endmonomere erreicht einen Wert von* 0.6 *bei* $30ps$*, für die Innenmonomere* 0.35 *bei* $100ps$*. Die Anfangswerte liegen bei* 0.04 *bzw.* 0.06*. Die Kurve für die Endmonomere zeigt im wesentlichen einen Peak mit einem Vorpeak, der an der Stelle des ersten Vorpeaks für FRC liegt. Die Kurve für die Innenmonomere zeigt einen Hauptpeak und zwei kleine Peaks, der erste mit Wert* 0.08 *bei* $0.05ps$ *wie bei FRC, der zweite mit Wert* 0.17 *bei* $30000ps$*.*

Bei Computersimulationen wurde oft schon *der* Nichtgaußsche Parameter $\alpha_2(t)$ untersucht, deshalb ist es sinnvoll, zum Vergleich hier diese Größe zu diskutieren:

$$\alpha(t) := \alpha_2(t) = \frac{3}{5}\frac{\Delta^4(t)}{\left[\Delta^2(t)\right]^2} - 1. \tag{7.30}$$

Für gaußsche Funktionen verschwindet dieser Ausdruck. Für kurze und für lange Zeiten erwartet man, daß diese Funktion verschwindet, während sich im Zwischenbereich ein Peak ausbildet.

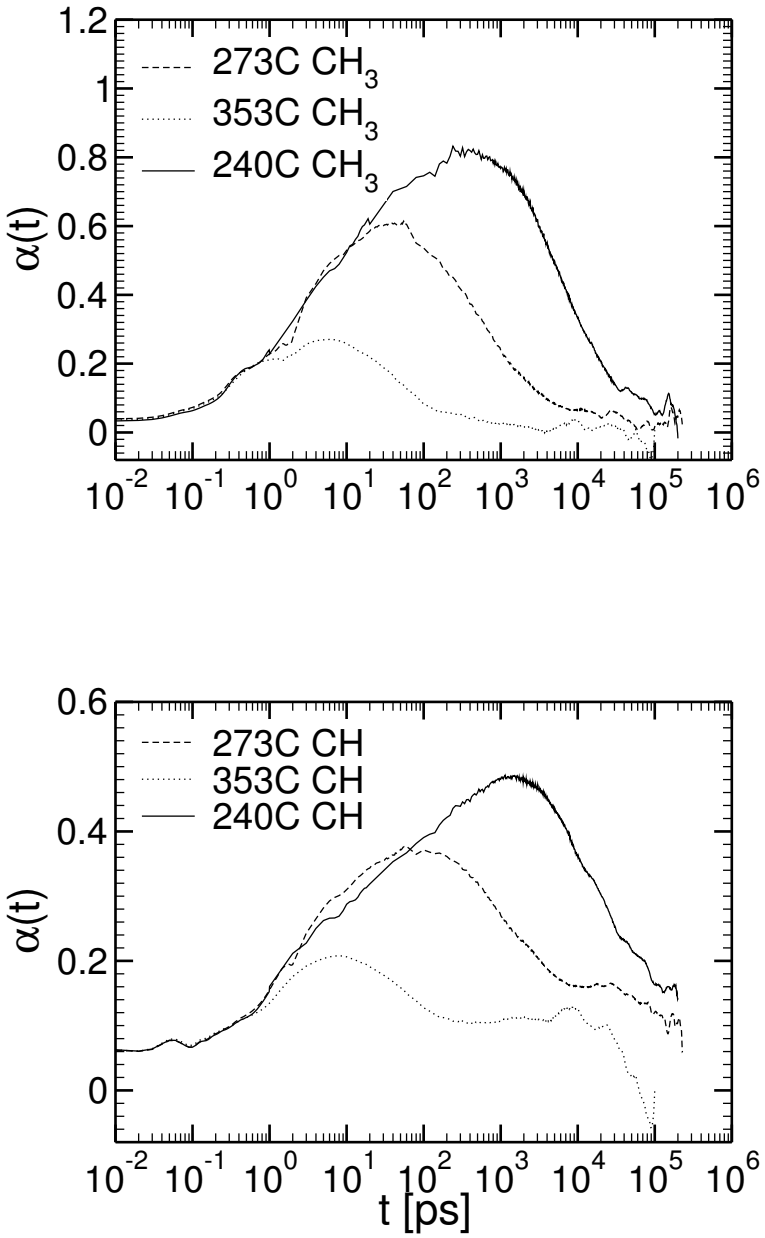


Abbildung 7.5: Temperaturabhängigkeit des nichtgaußschen Parameters:
oben: *Endmonomere. Der erste Peak (bei* $0.5ps$*) ist temperaturunabhängig. Der zweite verschiebt sich von* 5 *zu* 40 *nach* $400ps$ *mit abnehmender Temperatur, der Wert wächst von* 0.25 *zu* 0.6 *nach* 0.8*. Während die aufsteigende Flanke die Steigung behält, wird die abfallende Flanke steiler.*
unten: *Innenmonomere. Erster Peak wie oben. Zweiter Peak verschiebt sich von* $(8, 0.2)$*, zu* $(80, 0.37)$ *nach* $(1600, 0.48)$ *mit absteigender Temperatur.*

Betrachten wir zuerst den Vergleich zwischen dem FRC und dem CRC Modell und parallel dazu den Vergleich zwischen Endmonomeren und Mittelmonomeren. (Abbildung 7.4). Bei CRC erreicht der Wert des nichtgaußschen Parameters einen Wert von 0.6 für die Endmonomere bzw. 0.35 für die Innenmonomere, während bei FRC der maximale Wert bei 0.15 liegt. Der Wert für CRC ist ähnlich hoch wie bei Gläsern (Scheidler, 2001), (Horbach, 1998), besonders für die Endmonomere. Die Anfangswerte für die Innenmonomere von FRC liegen nahe bei den entsprechenden Werten von CRC, ähnliches gilt auch für die Endmonomere. Die Werte sind verschieden von Null. Der Grund dafür ist, daß die Monomere durch feste Verbindungen miteinander verbunden sind und sich für kurze Zeiten auf eine Mannigfaltigkeit der "mittleren" Dimension $d = (3N - (N-1))/N = 2 + 1/N$ bewegen. Dabei stehen den Innenmonomeren nur 2 Freiheitsgrade zur Verfügung, dafür den Endmonomeren im Mittel aber 2.5 pro Monomer (vergleiche dazu etwa eine Ringkette, bei der 2 Freiheitsgrade pro Monomer vorhanden sind). Dadurch ist auch die größere mittlere quadratische Verschiebung der Endmonomere für kleine Zeiten zu erklären, sie besitzen eine höhere kinetische Energie. Die Formel für die nichtgaußschen Parameter gilt aber nur für $d = 3$. Andererseits besteht kein linearer Zusammenhang zwischen den Koordinaten in $3d$ und den verallgemeinerten Koordinaten, daher kann man nicht erwarten, daß die hier beobachtete Verteilung gaußsch sein wird, sie ist nur gaußsch (im ballistischen Bereich) in den entsprechenden verallgemeinerten Koordinaten.

Bei den Endmonomeren (Abbildung 7.4) spielt die Torsionssteifigkeit in soweit eine Rolle, als daß es quantitative Unterschiede zwischen dem FRC und dem CRC Modell gibt. Bei den Mittelmonomeren hingegen sind die Unterschiede qualitativer Natur.

Die Temperaturabhängigkeit wird in Abbildung 7.5 dargestellt. Die Maxima verschieben sich zu längeren Zeiten mit abnehmender Temperatur, die Höhe nimmt zu, wie auch in einfachen Flüssigkeiten beobachtet (Scheidler, 2001), (Horbach, 1998).

7.1.3 Van Hove Autokorrelationsfunktion

Die natürliche Beschreibung der Dynamik im Einteilchenbild bei einer Computersimulation ist in der Sprache der van Hove Autokorrelationsfunktion. Im Experiment und auch bei theoretischen Untersuchungen wird ihre Fouriertransformierte untersucht. Die Information in beiden Fällen ist natürlich dieselbe. Die van Hove Autokorrelationsfunktion hat allerdings eine anschaulichere Bedeutung als ihre Fouriertransformierte, multipliziert mit r^2 gibt sie die Wahrscheinlichkeit an, daß sich das Teilchen im Abstand r vom Startpunkt zum Zeitpunkt t befindet, wenn es am Anfang bei $r = 0, t = 0$ war. Meistens werden in der Literatur nur die Momente (zweites und viertes) dieser Funktion angegeben, in dieser Arbeit wird die Funktion selbst untersucht.

Betrachten wir zuerst wieder den Vergleich zwischen dem CRC und dem FRC Modell. Zuerst wird die dreidimensionale Struktur der van Hove Funktion untersucht, später die Schnitte der Fläche mit den Koordinatenebenen und Ebenen, die parallel dazu sind. Die Daten erstrecken sich in beiden Fällen bis $10^5 ps$ in der Zeit (sieben Größenordnungen), bis 80Å bei FRC und 30Å bei CRC im Raum (siehe Abbildung 7.6). g_s wurde logarithmisch aufgetragen und erstreckt sich über 10 Größenordnungen. Für kurze ($< 1ps$) und lange Zei-

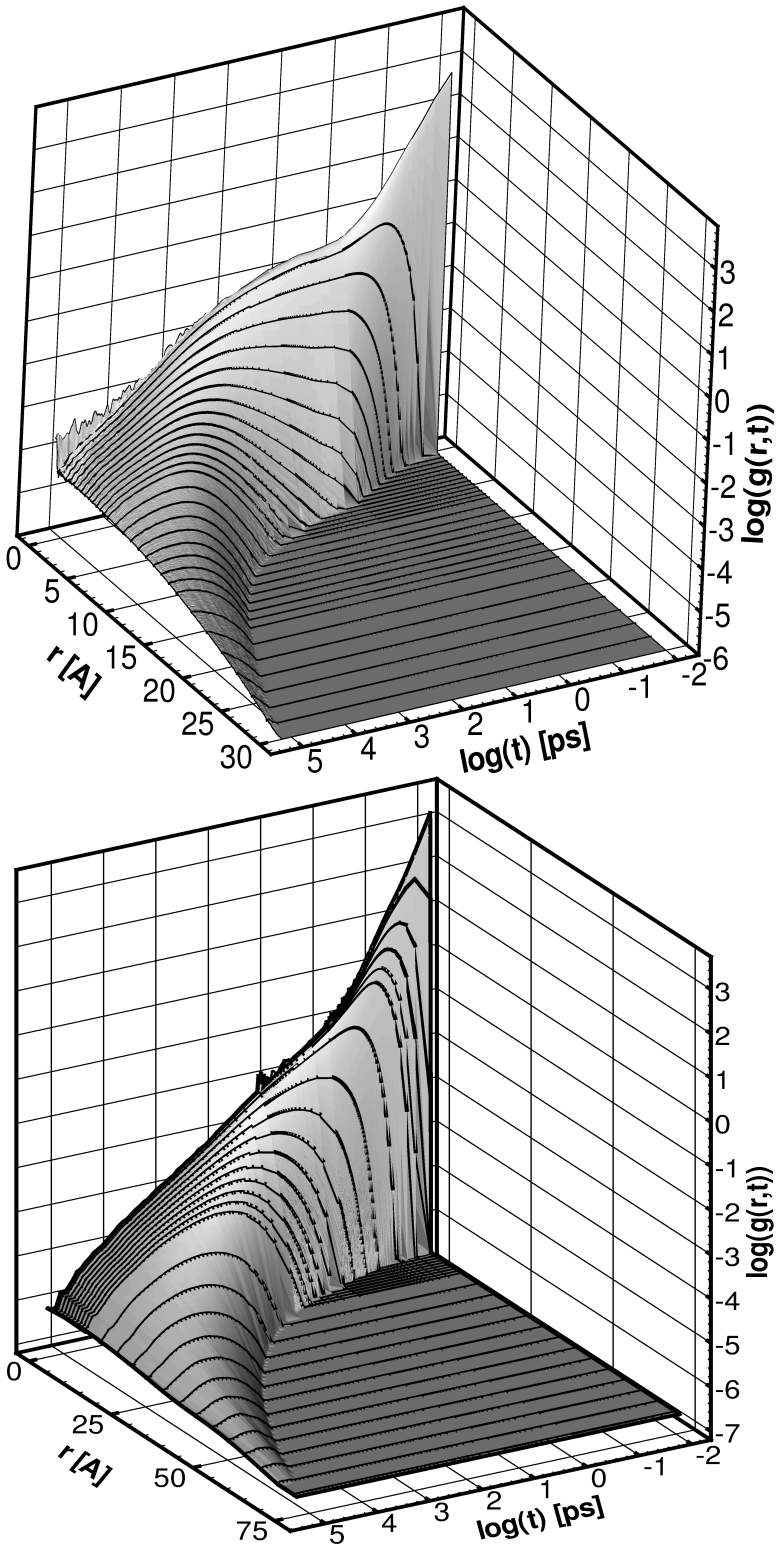


Abbildung 7.6: Van Hove Autokorrelationsfunktion $g_s(r,t)$ mit Niveaulinien gleiches r für CRC bei $273K$ (oben) und FRC (unten). Spezifisch beim CRC Modell ist die Plateaubildung, die beim FRC Modell fehlt.

ten ($> 10^3 ps$) gibt es nur quantitative Unterschiede in der Flächenstruktur. In dem Zwischenbereich und für $r < 5$Å bildet sich bei dem CRC Modell eine Zwischenstufe, die die Verzögerung der Dynamik darstellt. Die Daten für die langen Zeiten ($> 100 ps$) wurden durch Splines approximiert, um die Funktion für kleine r zu erhalten, wo durch wenige Ereignisse die Daten besonders verrauscht sind. Auffällig ist das algebraische Verhalten von $g_s(r = 0, t)$ und die Plateaus in den Niveaukurven im CRC Modell. Diese Merkmale werden nun ausführlicher studiert anhand der Schnitte der Fläche mit verschiedenen Ebenen.

Betrachten wir den Schnitt mit der (g_s, t) Ebene und Parallelen dazu beim CRC Modell (Abbildung 7.7 oben). Für kleine r und t zerfällt die Funktion algebraisch mit einem Exponenten von -2. Dieser Bereich entspricht der ballistischen Bewegung der Teilchen auf einer Mannigfaltigkeit der Dimension 2 (siehe 7.18). Reduktion auf eine zweidimensionale Mannigfaltigkeit bei kurzen Zeiten ensteht durch die konstant gehaltenen Bindungslängen. Bei etwa $1ps$ bildet sich ein Plateau aus, die erste Ableitung $\partial \log g_s(r = 0, t)/\partial \log t \approx 0$. Dabei wird die zweite Ableitung von g_s positiv im Übergangsbereich. Der Plateau Bereich entspricht einem Käfig, in dem das Teilchen gefangen bleibt. Bei einem Kristall wäre hier das Ende der Funktionsänderung, sie würde nicht weiter zerfallen. Bei einem Glas beobachtet man ein ähnliches Verhalten wie hier. Bei etwa $10^3 ps$ findet ein anderer Crossover statt zu einem Bereich mit einem Exponenten von etwa -1, die zweite Ableitung wird negativ im Übergangsbereich. Wenn man für diesen Bereich die Skalenannahme macht, daß es nur eine relevante Längenskala in diesem Bereich gibt

$$g_s(r, t) \sim f\left(\frac{r}{\sqrt{\Delta r^2}}, t\right) \tag{7.31}$$

und benutzt, daß

$$\int f\left(\frac{r}{\sqrt{\Delta r^2}}\right) dr^d \tag{7.32}$$

dimensionslos ist, so erhält man durch gleichzeitiges skalieren von r und Δr^2 (was einem anderen Maßstab entspricht)

$$g_s(r, t) = (\Delta r^2)^{-d/2} f\left(\frac{r}{\sqrt{\Delta r^2}}\right). \tag{7.33}$$

Ein Zerfall wie t^{-2} in zwei Dimensionen entspricht einem ballistischen Verhalten $\Delta r^2 \sim t^2$, ein Zerfall von $g_s(r = 0, t)$ wie t^{-1} einem Verhalten des zweiten Moments wie

$$\Delta r^2 \sim t^{\frac{2}{3}}. \tag{7.34}$$

Dieses Verhalten ist nicht exakt erfüllt für das zweite Moment, außer für die Endmonomere für mehrere Größenordnungen in der Zeit und im Ort. Es ist allerdings ein Hinweis dafür, daß hier möglicherweise ein stabiles Regime vorliegt. Die Funktion $g_s(r = 0, t)$ beschreibt, wie das Teilchen seinen ursprünglichen Ort verläßt: das passiert nach algebraischen Gesetzen mit einem Plateaubereich und Crossover Bereichen dazwischen.

Betrachtet man die Kurve für ein $r > 0$, so beschreibt sie, wie ein Teilchen zu diesem Ort kommt (steigendes g_s, positive erste Ableitung) und wie es wieder diesen Ort verläßt

(abfallendes g_s, negative erste Ableitung). Für $r = 1.2$ verweilt das Teilchen etwa $50ps$ in der Nähe dieses Ortes, es ist gefangen in einem Käfig. Bei $r = 1.5$ bleibt die zweite Ableitung positiv im Übergangsbereich, bei $r = 2$ ändert sich jedoch die Krümmung, die zweite Ableitung wird positiv und wieder negativ. Wenn man bedenkt, daß die Funktion durch Mittelung über viele Teilchentrajektorien entsteht, kann man sagen, daß ein Teil der Monomere den Ort $r = 2$ relativ schnell erreicht, der größere Teil jedoch viel länger dafür braucht (so genannte dynamische Heterogenität auf dieser Ortsskala). Für $r > 7$ existiert dieser Übergangsbereich nicht mehr, die zweite Ableitung ist negativ im ganzen Verlauf der Kurve.

Der Unterschied zwischen dem CRC und dem FRC Modell ist in dem Plateaubereich; dieser Bereich fehlt völlig bei dem FRC Modell, man beobachtet keine Heterogenitäten. Statt dessen mündet der erste stabile Bereich direkt in den zweiten stabilen Bereich. Damit haben die Vierteilchenwechselwirkungen (Torsionen) einen dramatischen Einfluß auf das Verhalten der Autokorrelationsfunktion im mesoskopischen Bereich.

Eine Temperaturänderung hat auch einen ähnlich starken Einfluß auf das qualitative Verhalten der Autokorrelationsfunktion, wie man schon bei der Betrachtung der Momente dieser Funktion feststellen konnte. Bei $T = 240K$ ist die Plateaubildung noch ausgeprägter als bei $T = 273K$ (Abbildung 7.8). Bei etwa $r \approx 2$ ist der Knick in dem Funktionsablauf nach dem Plateau besonders deutlich zu beobachten. Für größere r nimmt die Korrelationsfunktion algebraisch zu ($r \approx 5$), ein Verhalten, das man beim FRC Modell oder bei höheren Temperaturen nicht beobachten kann.

Bei $T = 353K$ (Abbildung 7.8 unten) kann man keinen qualitativen Unterschied zum FRC Modell feststellen, damit hat eine Temperaturerhöhung von $80K$ in diesem Fall eine ähnliche Auswirkung auf die Autokorrelationsfunktion wie das Abschalten der Vierteilchenwechselwirkungen (Torsionspotentiale).

Betrachtet man die Schnitte der Fläche mit Flächen gleicher Zeit, so kann man nur kleine qualitative Unterschiede im Verhalten feststellen. Diese Unterschiede wurden schon durch die Momente der Autokorrelationsfunktion quantifiziert, und diese Momente liefern eine klarere Beschreibung der Verteilungsfunktionen gleicher Zeit. Sie sind in der Regel nichtgaußsch. Exemplarisch werden hier die Funktionen für das FRC und das CRC Modell bei $T = 273K$ betrachtet. Die Unterschiede sind in der mesoskopischen Dynamik, wobei die Kurven für CRC exponentiellen Zerfall zeigen (Geraden für $\log t = 2$) und die für FRC eine Krümmung aufweisen.

Als letzter Punkt in der Beschreibung werden die Schnitte der Fläche der Autokorrelationsfunktion mit der $(r, \log t)$ Ebene betrachtet. Man erhält diese Kurven aus der Gleichung

$$\log g_s(r, \log t) = const. \tag{7.35}$$

Aus den Bildern sieht man (Abbildung 7.10), daß man r als Funktion von $\log t$ schreiben kann:

$$r = f(\log t). \tag{7.36}$$

Man beobachtet drei verschiedene Bereiche bei den äußeren Kurven: im ersten Bereich wächst diese Funktion mit positiver Krümmung (bis $\log t \approx 1ps$). Im zweiten Bereich ist die

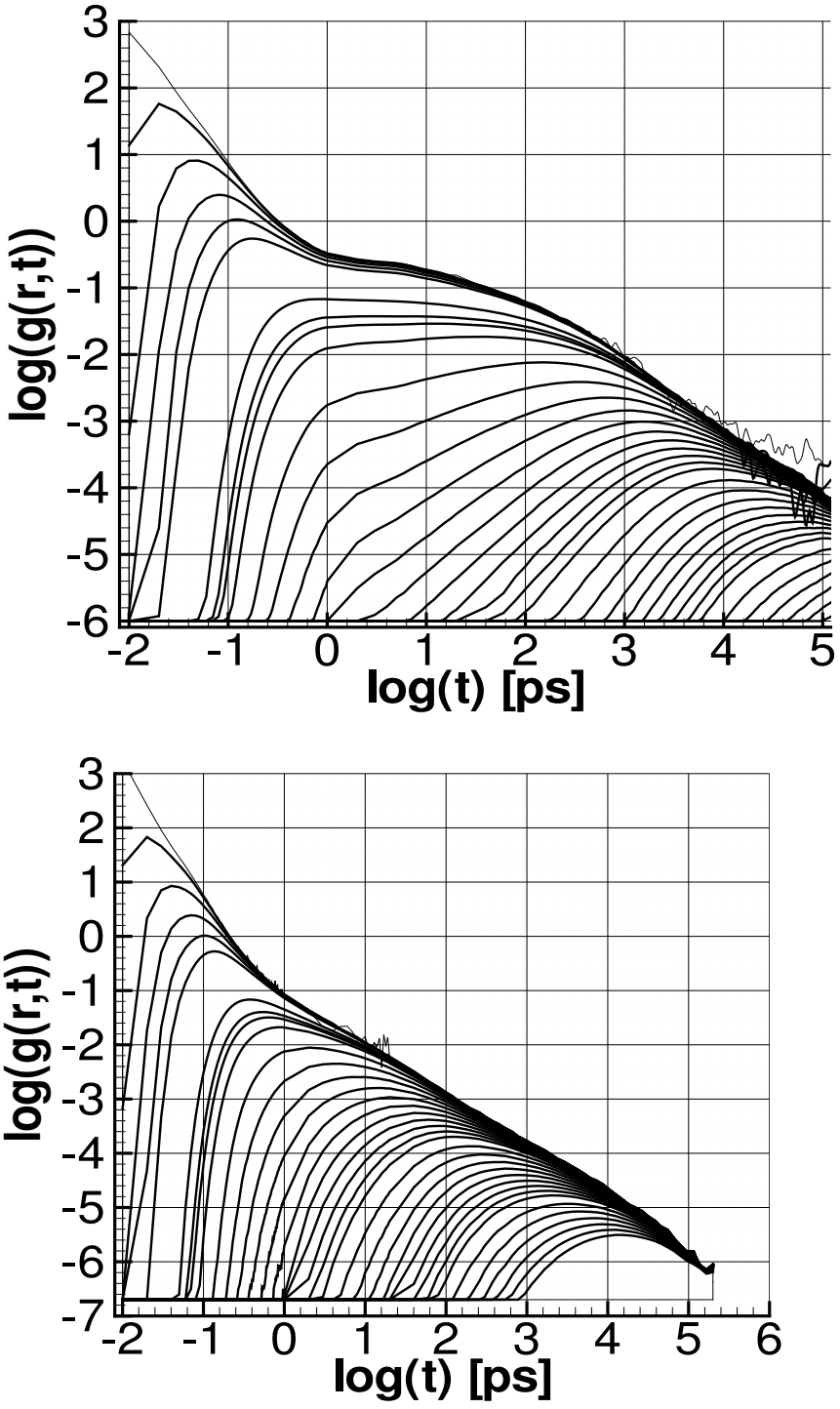


Abbildung 7.7: **oben:** $g_s(r,t)$ *mit Niveaulinien für gleiches* r *für CRC bei* $273K$ *mit* $r = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 1.2, 1.3, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 8 \ldots$. *Plateaubildung ist deutlich zu sehen.*
unten: *FRC mit den gleichen Niveauwerten von* r. *Eine Plateaubildung ist nicht zu beobachten.*

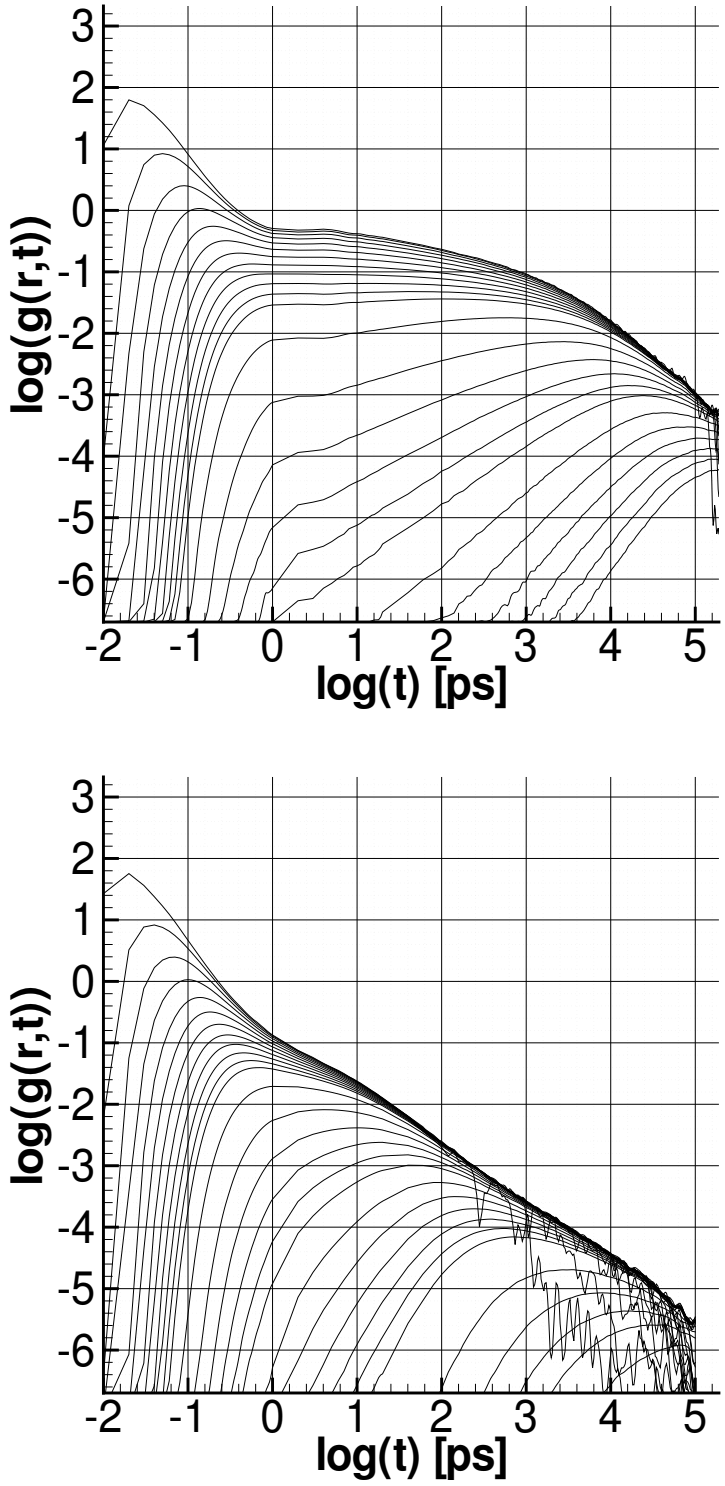


Abbildung 7.8: **oben:** *$g_s(r,t)$ mit Niveaulinien für gleiches r für CRC bei $240K$ mit $r = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.2, 1.2, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$. Das Plateau ist stark ausgeprägt.*
unten: *CRC bei $353K$ mit den gleichen Niveaulinien für kleine r wie oben. Keine Plateaubildung.*

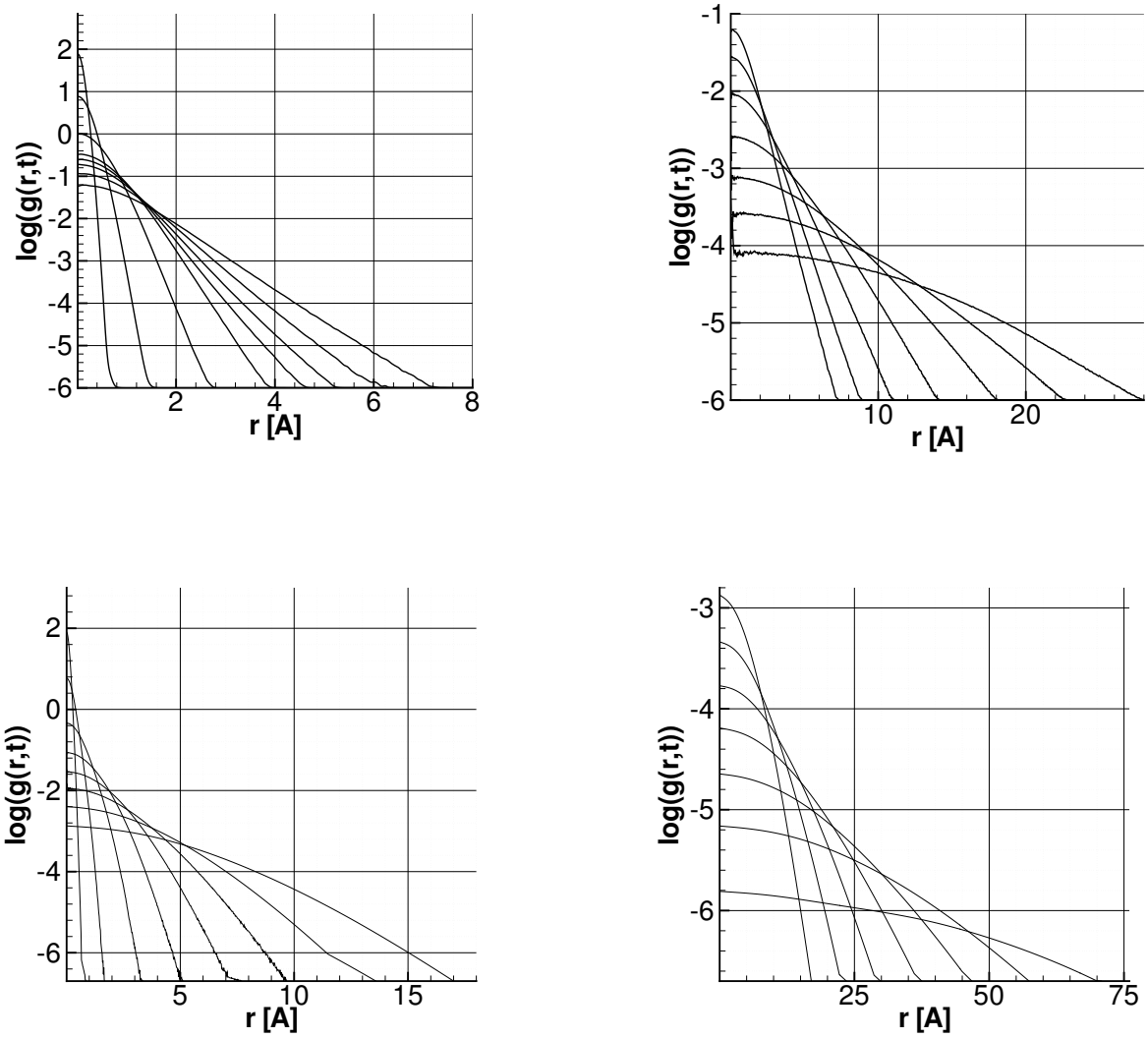


Abbildung 7.9: **oben** *CRC $T = 273K$: links : $g_s(r,t)$ mit Niveaulinien für gleiches t mit $\log t = -2, -1.5, -1, -0.5, 0, 0.5, 1, 1.5, 2$; rechts mit $\log t = 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5$. Interessant ist der exponentielle Zerfall bei $\log t = 2$.*
unten *FRC $T = 273K$: links : $g_s(r,t)$ mit Niveaulinien für gleiches t mit $\log t = -2, -1.5, -1, -0.5, 0, 0.5, 1, 1.5, 2$; rechts mit $\log t = 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5$.*

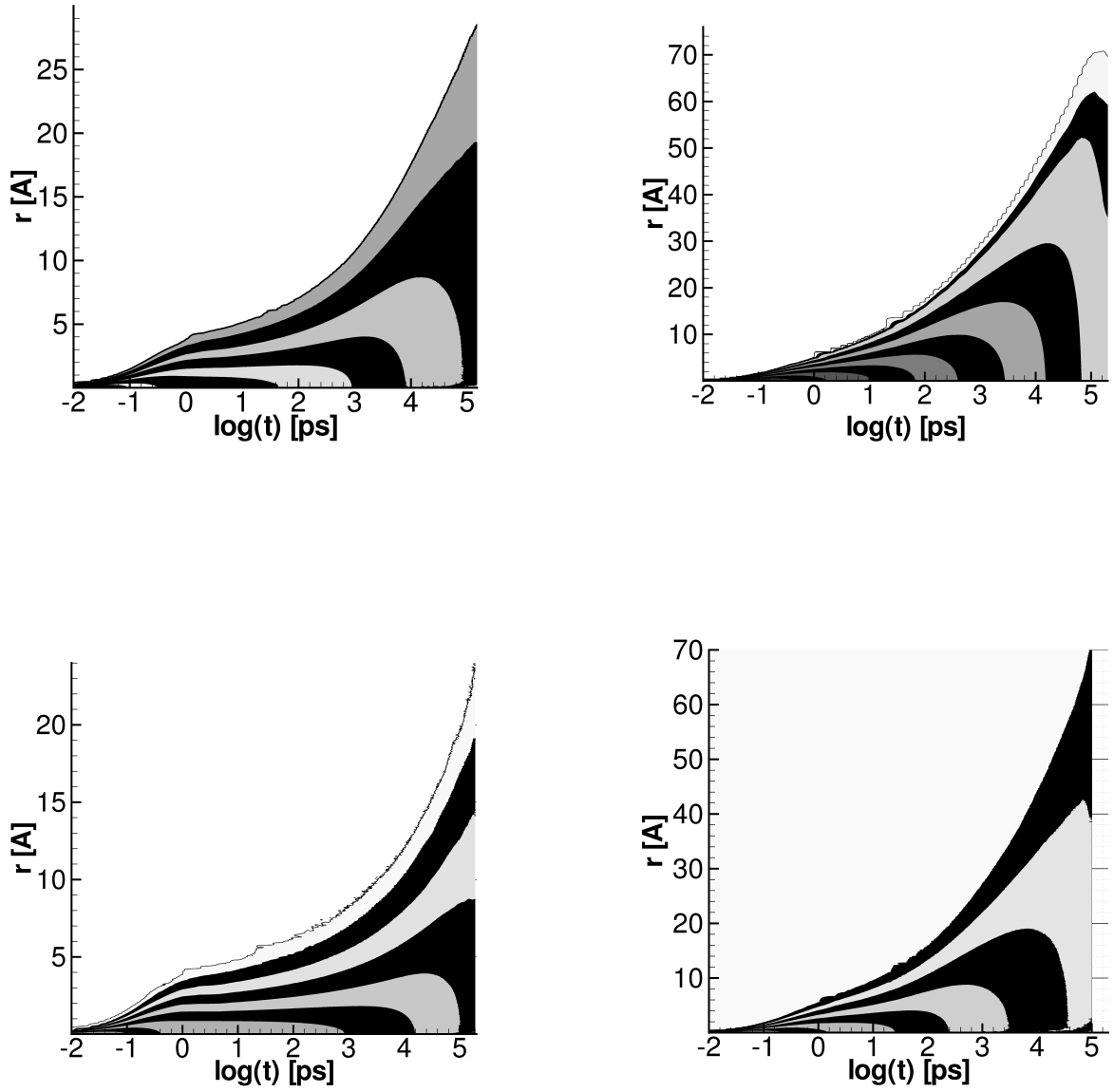


Abbildung 7.10: $g_s(r,t)$ *mit Niveaulinien für gleiches* g*, äußere Kurven mit* $\log g \approx -7$*, innere mit* $\log g \approx 1$.
oben $T = 273K$*: links : CRC, rechts: FRC. Auch hier beobachtet man die Plateaubildung bei CRC als Änderung der Krümmung.*
unten *links: CRC* $T = 240K$*: rechts CRC* $T = 353K$.

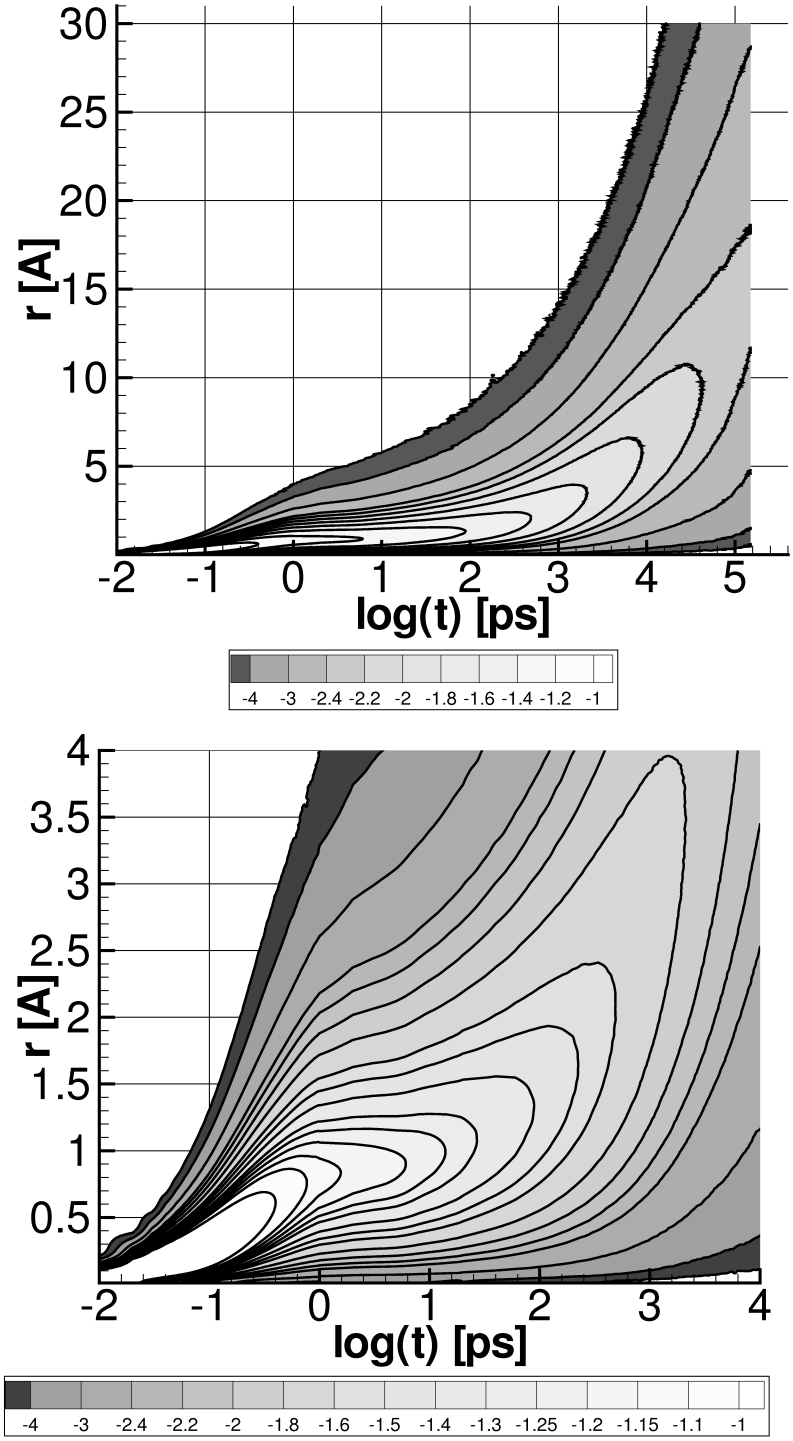


Abbildung 7.11: $\log r^2 g_s(r,t)$ *mit Niveaulinien für gleiches* g *für CRC bei* $273K$ *. Die Struktur zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens. Auf dem unteren Bild ist deutlich das Einlaufen des Teilchens in den "Käfig" (bis* $\log t = 0$*) und das Auslaufen (nach* $\log t = 1.5$*).*

Steigung positiv, die Krümmung hat jedoch einen (absolut) kleineren Wert. Beim CRC Modell ist ein Übergangsbereich deutlich, bei FRC ist der Übergang nahtlos. Im dritten Bereich biegt die Kurve zu $r = 0$, die Krümmung wird negativ, die Steigung negativ. Bei den inneren Kurven fehlt der zweite Bereich. Der dritte Bereich beschränkt das Teilchenpacket für große Zeiten. In dieser Auftragung ist deutlich, wie die ursprüngliche δ-Funktion zerfließt. Der Übergangsbereich zwischen dem ersten und zweiten Bereich ist stärker ausgeprägt mit abnehmender Temperatur.

Für die physikalische Interpretation ist es günstiger, wenn man die Niveaukurven der Funktion $\log r^2 g(r,t)$ betrachtet (Abbildung 7.11). In dieser Auftragung ist r keine Funktion mehr von $\log t$. Man beobachtet den ballistischen Bereich für kurze Zeiten, den Plateaubereich, in dem das Teilchen gefangengenommen wird und den Ausbruch aus dem Käfig, der zeitlich mit dem Slidingprozeß übereinstimmt. Damit kann man vermuten, daß der Ausbruch aus dem Käfig durch den Slidingprozeß geschieht.

7.1.4 Distinkte van Hove Funktion

Die Teilchen, die die Umgebung für ein Teilchen bilden, werden durch die distinkten van Hove Funktionen g_{md} und g_m beschrieben. Zuerst wird g_{md} betrachtet. Interessant ist dabei das Auffüllen des Excluded Volume Loches und der Zerfall der Peaks der nächsten Nachbarschalen. Im $3d$ Bild fallen zunächst quantitative Unterschiede zwischen dem CRC und dem FRC Modell auf (Abbildung 7.12)-die Funktion g_{md} zerfällt vollständig auf dem betrachteten Zeitintervall für FRC, für CRC nicht. Qualitative Unterschiede stellt man fest, wenn man die aufsteigende Flanke des ersten Peaks betrachtet: beim CRC Modell bildet sich ein Plateau aus im Bereich $\log t \approx 0$ im Unterschied zu FRC. Dieses Verhalten ist besser zu untersuchen im $2d$ Schnitt mit der $(g, \log t)$ Koordinatenebene (Abbildung 7.13). Für kleine $r < 3.6$ beobachtet man bei CRC eine Funktion $g_{md}(r = const, \log t)$ mit positiver erster Ableitung, bei der sich ein Plateau für $r > 2.5$ und $\log t > -1$ bildet. Physikalisch sieht man hier das Auffüllen des Excluded Volume Loches. Für $r > 3.6$ beobachtet man den Zerfall des ersten Peaks, das in ein Auffüllen des Loches für lange Zeiten übergeht. Je größer r, desto später findet dieser Übergang statt. So beobachtet man den Zerfall bei $r = 4.5$ auf ein Plateau und weiter auf eine Mulde, von der die Funktion zu ihrem Langzeitlimes aufsteigt. Dabei gibt es Kurven, die im ganzen Zeitintervall relativ konstanten Wert haben. Ihre Bedeutung wird später klarer, wenn man die Fläche "von oben" betrachtet. Die Kurven sind bei ihrer Mündung im letzten Kurvenverlauf zum Limeswert nach ihrem r Wert geordnet, d.h. je kleiner r, desto später wird der Limeswert erreicht. Der qualitative Unterschied zum FRC Modell liegt darin, daß sich bei FRC kein Plateau bildet.

Betrachtet man den räumlichen Verlauf der Kurven für gleiche Zeiten (Abbildung 7.14), so stellt man keine qualitativen Unterschiede zwischen beiden Modellen fest. Die Peakstruktur ist beim CRC Modell nach $\log t \approx 2.5$ zerfallen, bei FRC nach $\log t \approx 1$.

Die Schnitte mit den $g_{md} = const$ Ebenen (Abbildung 7.16) zeigen noch einmal den Zerfall der Peaks wie eben erwähnt. Die Plateubildung stellt man fest an der ersten Niveaulinie (0.1) bei CRC (und deutet auf eine verstärkte Transversalbewegung wegen der Verzögerung in der Dynamik, siehe Abbildung 7.19) sowie an den verlängerten Peaks (z.B 0.75). Inter-

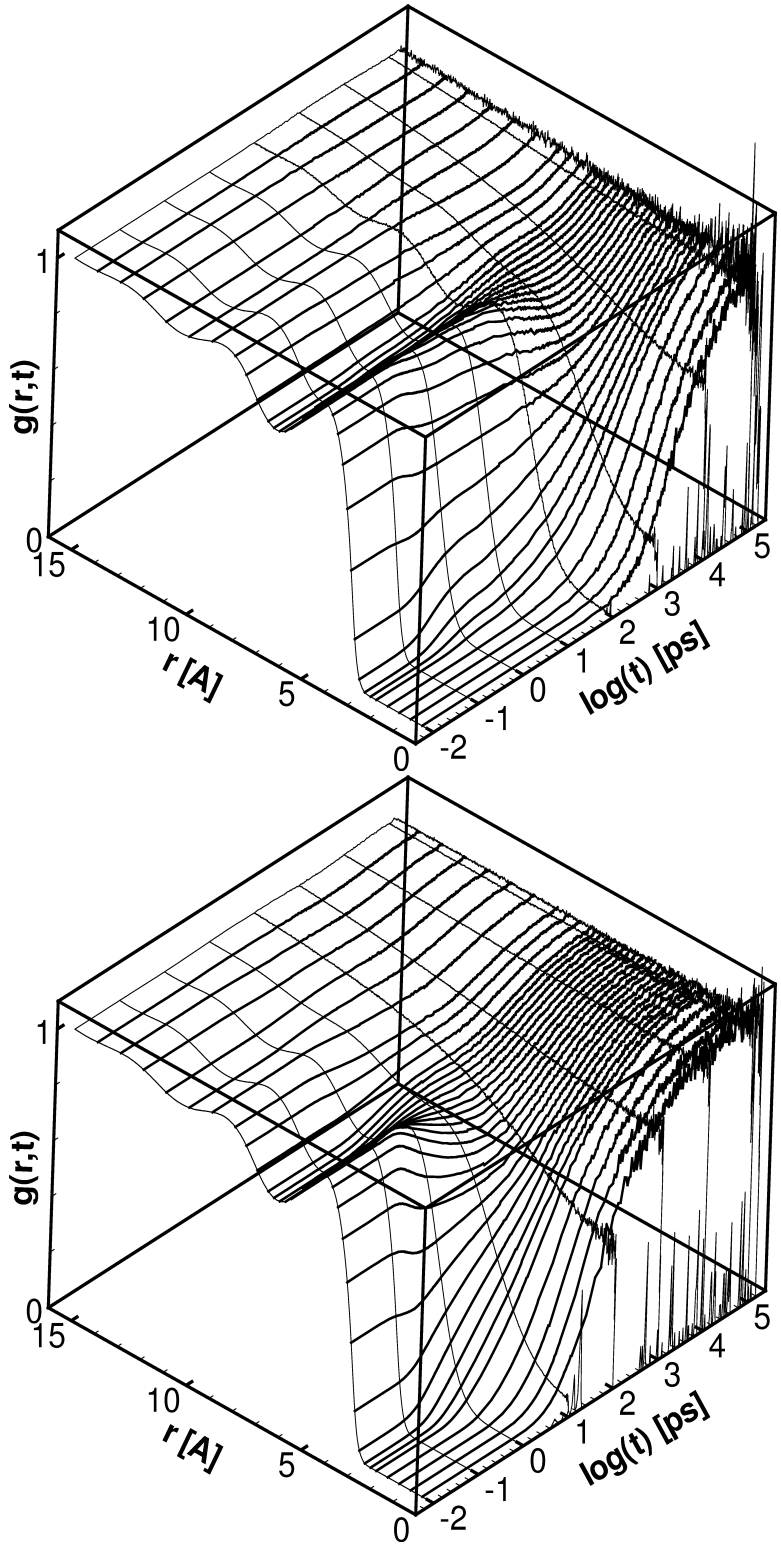


Abbildung 7.12: $g_{md}(r,t)$ mit Niveaulinien für gleiches r für CRC (oben) und FRC Modell (unten) bei $T = 273K$. Der asymptotische Wert wird nur beim FRC Modell erreicht. Unterschiede sind an der Frontseite des ersten Maximums zu sehen, wobei sich beim CRC Modell Plateaus bilden.

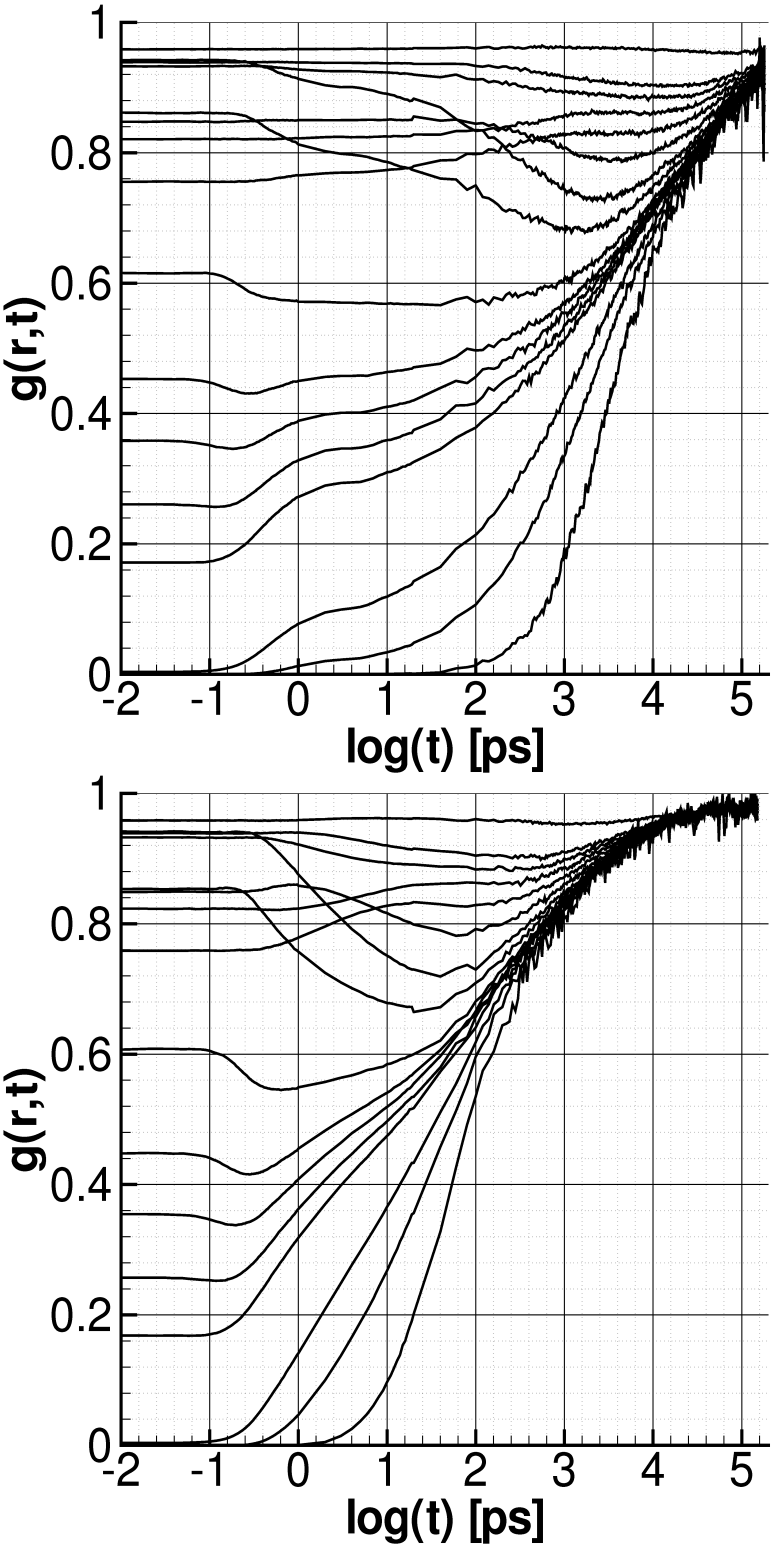


Abbildung 7.13: $g_{md}(r = const, t)$ *für CRC* $T = 273K$ *(oben) und FRC (unten),* $r = 1, 2.5, 3, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 4, 4.5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15$*, von unten nach oben, gezählt bei großen Zeiten. Die Plateaubildung im CRC Modell deutet auf transversale Bewegung hin, die durch die verlangsamte Dynamik in longitudinaler Richtung im CRC Modell gefördert wird (siehe Text).*

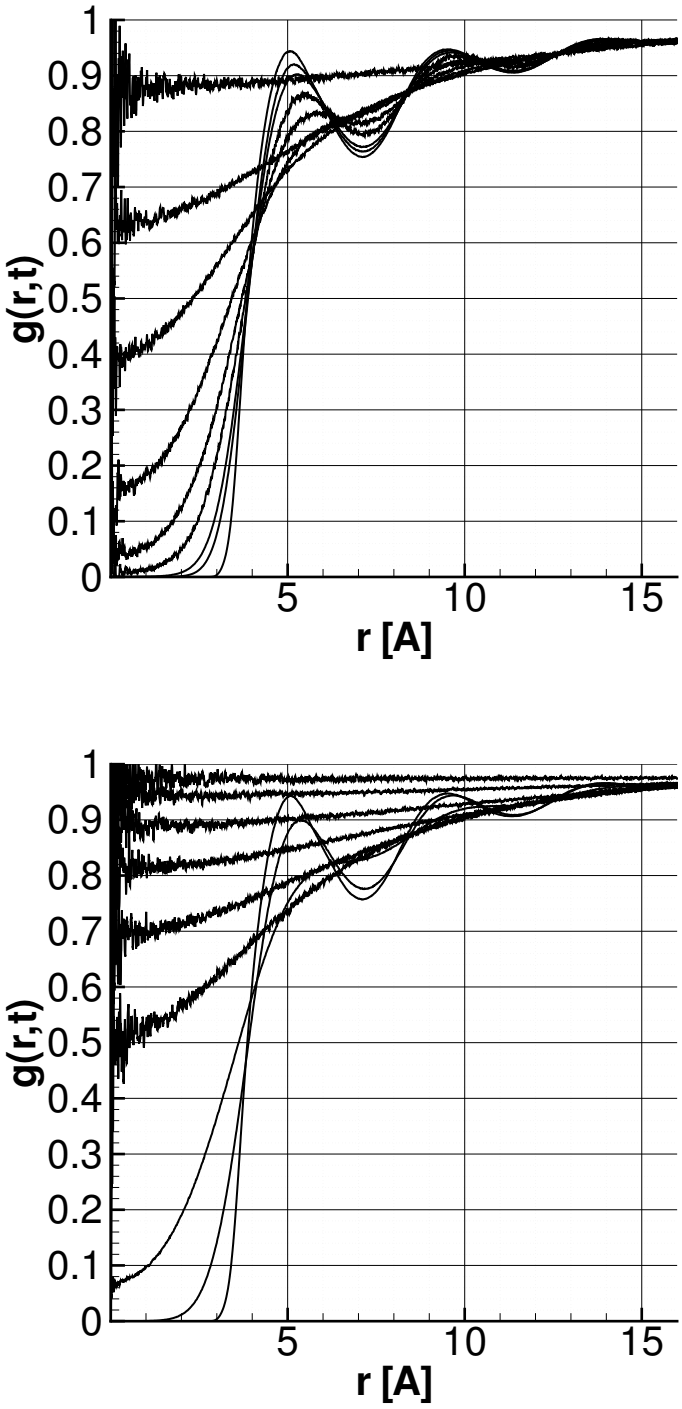


Abbildung 7.14: Auffüllen des excluded Volume Loches und des Korrelationsloches. Darstellung von $g_{md}(r, t = const)$ für $T = 273K$, $t = -2, 0, 1, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5$, CRC (oben) und FRC (unten). Stabile Punkte bei $r \approx 8.4$ sind deutlich zu sehen.

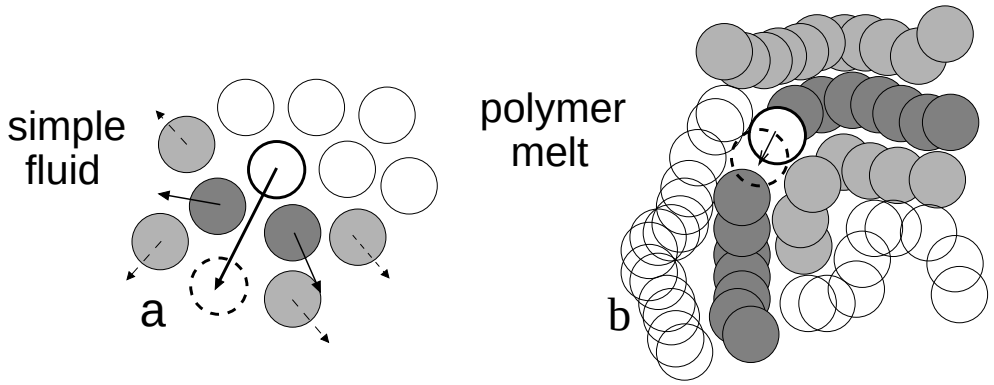


Abbildung 7.15: "Käfig" Effekt in einfachen Flüssigkeiten (aus (Scheidler, 2001)) und in dichten Polymerschmelzen. Im ersten Fall erfolgt die Bewegung in zufälliger Richtung, bei Polymeren bevorzugt entlang der Kette.

essant ist das Stück der Fläche, das eine Höhe von etwa 0.87 aufweist ($r \approx 8.4$). Dieser Streifen bleibt stabil auf sehr lange Zeitskalen (bis $\log t \approx 4.5$), bevor er nach unten zu kleinen r abbiegt. Sogar in diesem Bereich ist seine Breite größer als von den Nebenbereichen. Dieser Streifen bildet eine Separatrix zwischen der ersten und zweiten Koordinationsschale, die sehr stabil ist - d.h. die Schalenanordnung bleibt auf langen Zeitskalen erhalten (dieser Streifen erscheint als ein Punkt in den Schnitten mit den Ebenen gleicher Zeit, in dem viele der Kurven sich schneiden, Abbildung 7.14). Von unten nach oben beobachtet man zuerst das Excluded Volume Loch für kurze Zeiten, den ersten Peak, die dazugehörende Mulde, den zweiten Peak und Mulde und den dritten Peak. Offensichtlich anihiliert der erste Peak mit der ersten Mulde, während auch das Excluded Volume Loch aufgefüllt wird. Der zweite Peak mischt sich nur mit der zweiten Mulde, nicht jedoch mit der ersten. Nachdem diese Peakstruktur sich aufgelöst hat, biegen die Kurven nach unten und füllen das Excluded Volume Loch auf. Die Schalentrennung scheint immer noch präsent in diesem Bereich. Bei einer Temperatur von $240K$ (Abbildung 7.17) erfolgt die Auflösung der Schalenstruktur erst bei $10^{4.2}$ ps.

Die Funktion g_d, in der auch der Intrakettenanteil mitberücksichtigt wird, wird auf Abbildung 7.17 für das CRC Modell gezeigt. Dabei wird deutlich, daß eine Skalentrennung in der Zeit stattfindet. Das Excluded Volume Loch wird durch Kettennachbarn bei kurzen Zeiten besetzt, es findet eine longitudinale Bewegung statt (Slidingprozeß, siehe Kapitel 6). Dabei wird die Isotropie der Bewegung in der Schmelze verletzt. Erst für lange Zeiten, wenn sich die Monomere auf einen Abstand von einem Lennard-Jones Radius bewegt haben, wird die Symmetrie wieder hergestellt. Für kurze Zeiten werden Längenskalen durch die interne Kettenstruktur und durch die Lennard-Jones Wechselwirkung festgelegt, für lange Zeiten nur durch die Lennard-Jones Wechselwirkung. Dieser Zusammenhang wird in einem eindimensionalen "Schalenmodell" bildlich dargestellt (Abbildung 7.18). Dabei wird die Lage der ersten Schale auch durch die Kettennachbarn mitbestimmt.

Durch diese Betrachtung kann man die elementaren Prozesse beschreiben, die die Kettendynamik beeinflussen. Auf kurzen Zeitskalen wird ein Monomer in seiner Bewegung durch ketteninterne Einschränkungen (Konnektivität und insbesondere beim CRC Torsionspoten-

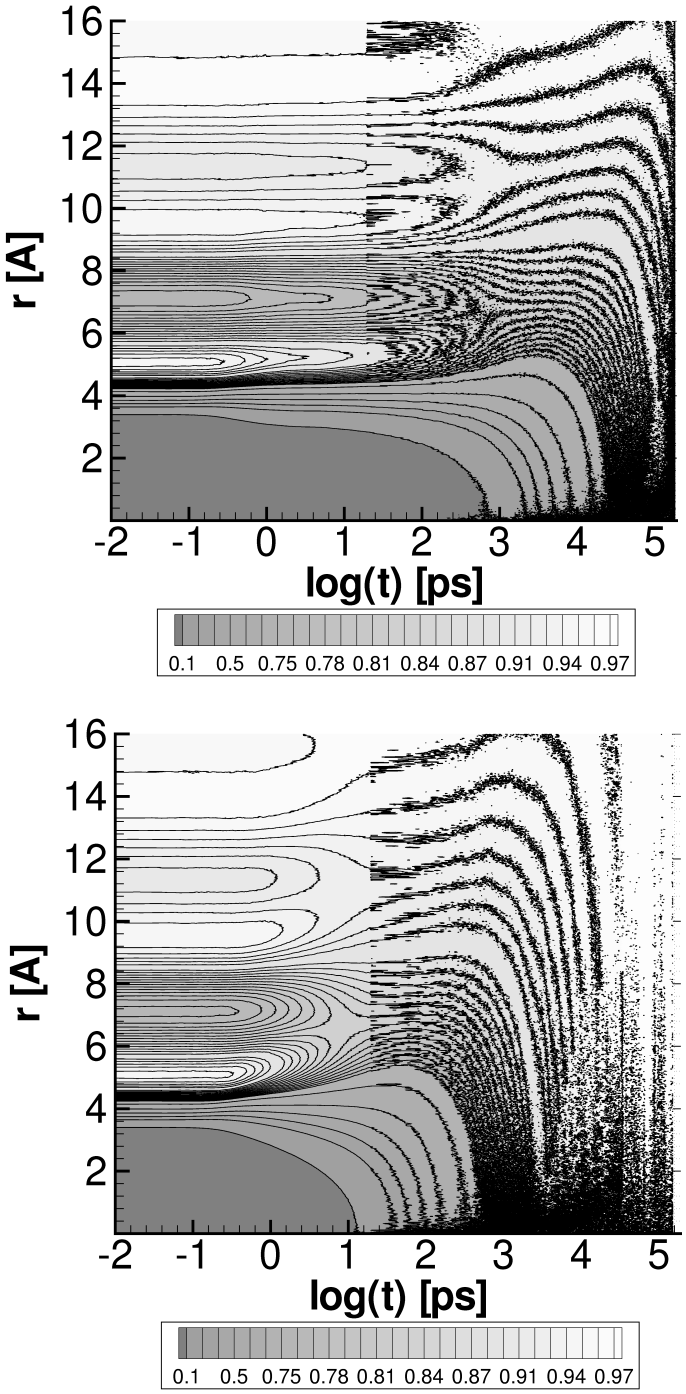


Abbildung 7.16: Niveaulinien für gleiches $g_{md}(r,t)$ für CRC/FRC $T = 273K$ (oben/unten). Plateaubereiche im CRC Modell sind deutlich zu sehen in der niedrigsten Linie und in den Bereichen, in denen die Peaks zerfallen ($\log t \approx 0.5$), im FRC Modell nicht. Dem excluded Volume Loch folgt die 1. Schale, Loch, 2. Schale, Loch, 3.Schale. Die innere Schalenstruktur zerfällt nach $10^3 ps/10^1 ps$. Die Schalentrennung besteht weiter durch eine stabile Niveaulinie bei 8.4Å. Die 1.Schale bleibt gleich weit entfernt bis $t = 10^4 ps/t = 10^{2.5} ps$ und fließt in das Excluded Volume Loch ein. Die 2. Schale fließt zu größeren r bis $\log t \approx 4.5/\log t \approx 3$ und fließt danach in Richtung Excluded Volume Loch. Die Separatrix existiert bis $t = 10^{3.5}$ im FRC Modell.

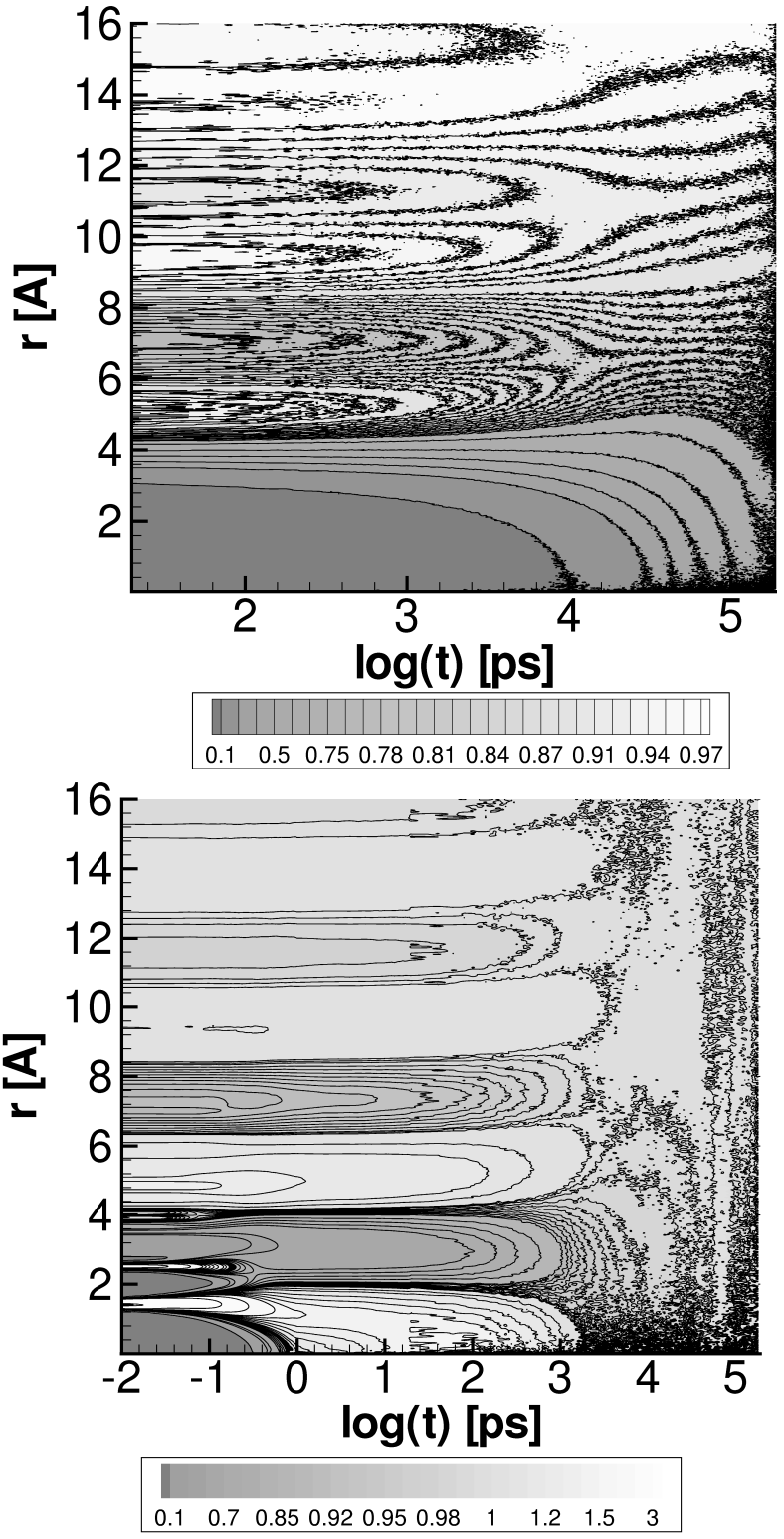


Abbildung 7.17: Niveaulinien für gleiches $g_{md}(r,t)$ für CRC bei $T = 240K$ (oben). Innere Schalenstruktur zerfällt nach $10^{4.2}ps$.
Niveaulinien für gleiches $g_m(r,t)$ für CRC bei $T = 273K$ (unten). Der Slidingprozeß ist deutlich zu sehen und eine Skalentrennung in der Bewegung der Kette und der Schmelze (siehe Text).

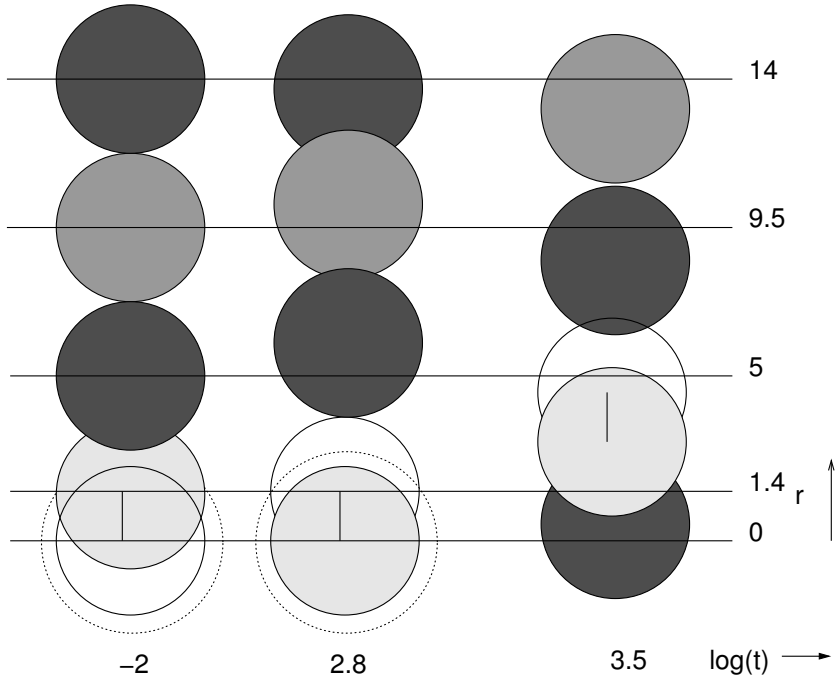


Abbildung 7.18: Eindimensionales Schalenmodell, um Längenskalen zu verdeutlichen. Abstände zwischen 1., 2., 3. Schale werden durch die Lennard-Jones Wechselwirkung bestimmt, "Kern"-Struktur durch die Bindungslänge. Da im "Kern" zwei Teilchen beherbergt werden, entspricht der Abstand zur ersten Schale einem effektiven Lennard-Jones Radius von $5.5\AA$ (erste Schale liegt bei 5 statt bei $4.5\AA$). Bewegung entlang der Kette entspricht in diesem Bild ein Vertauschen der Plätze der Teilchen im "Kern" (mittleres Bild). Das Verschwinden der Schalenstruktur geschieht, wenn sich die Teilchen auf einen Abstand von einem Lennard-Jones Radius bewegt haben (Bild rechts).

tiale) und Teilchen aus der Schmelze behindert. In diesem Punkt gibt es einen Unterschied zu einfachen Fluiden, bei denen die Einschränkungen nur durch die Schmelze hervorgerufen werden (siehe Abbildung 7.15). Die Schwankungen innerhalb der Torsionsminima machen weniger als 1 Å aus, siehe dazu die Intrakettenpaarkorrelationsfunktion in Kapitel 4. Die Segmente verschaffen sich also zusätzlich Platz durch Vibrationen im Lennard-Jones Potential. Damit ist die Käfiglängenskala durch die Wechselwirkung von zwei Effekten bestimmt: Einschränkung durch Torsionen und durch die Schmelze. Beide Effekte sind temperaturabhängig, daher sinkt das Plateau bei der mittleren quadratischen Verschiebung mit abnehmender Temperatur (siehe dazu Abbildung 7.19). Bei dem CRC Modell bei $T = 273K$ wird das Teilchen auf der Zeitskala $t = 1ps$, $r \approx 1$Å gehindert (Abbildungen 7.2 und 7.11). Da die Peaks der Kettennachbarn sich bis zu diesem Zeitpunkt nicht wesentlich verbreitert haben (Abbildung 7.17), erfolgt die Bewegung bis dahin hauptsächlich transversal. Die Schmelze rückt transversal ein im CRC Modell (Abbildung 7.16, oben). Die Bewegung zum

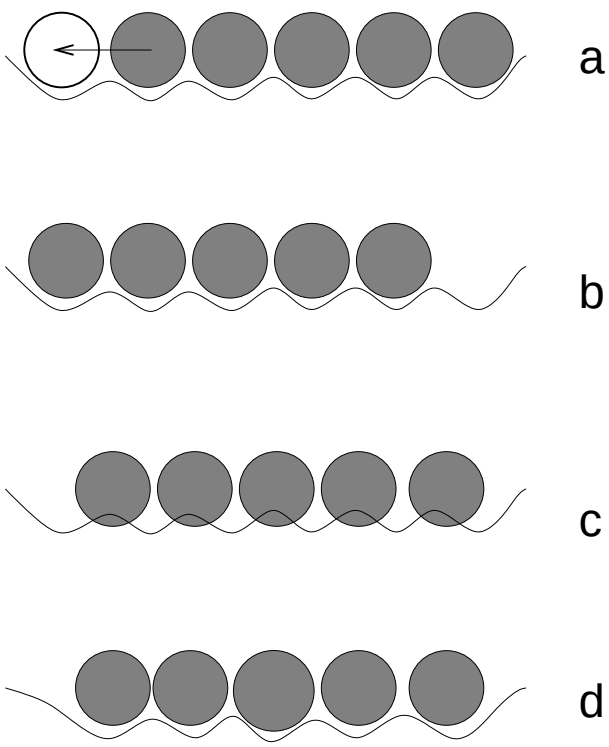
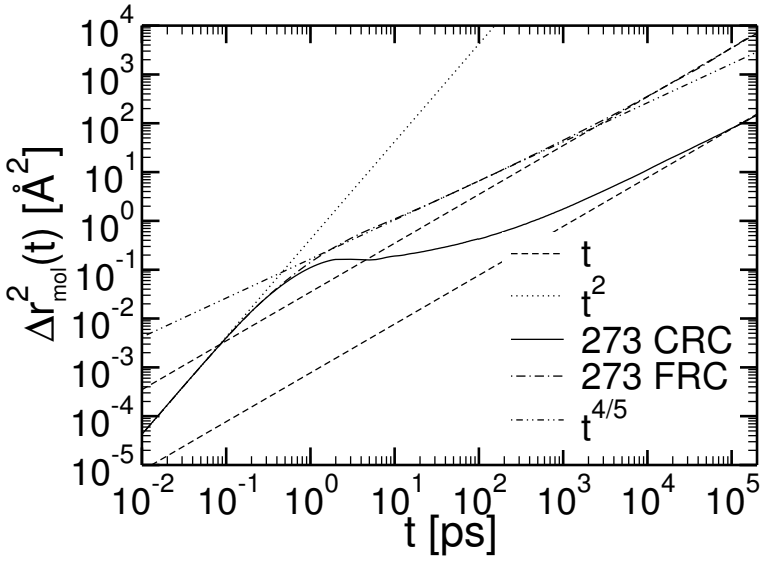


Abbildung 7.19: Darstellung der Längenskala des "Käfigs". Sie wird durch zwei Faktoren bestimmt: Dichte der Schmelze und Einschränkungen durch interne Kettenstruktur (hier Torsionen). Im Bild a und b wird die Bewegung einer Kette dargestellt, wenn die Umgebung sich nicht anpassen kann während des Übergangs entlang der Kette. Dann entspricht die Übergangsweite der Bindungslänge. Dauert der Übergang sehr lange (wegen interner Einschränkungen, hier Torsionen), so hat die Umgebung Zeit, um sich anzupassen, die Übergangsweite wird kleiner als ohne Torsionspotentiale (c und d). Je dichter die Schmelze und je niedriger die Temperatur, desto steifer werden die Torsionspotentiale und die Einschränkung durch die Schmelze, der "Käfig" wird enger.

nächsten Nachbarplatz fängt an und wird bei $t \approx 10^{1.8}$ beendet (longitudinale Bewegung). Zu diesem Zeitpunkt erfolgt der Übergang zur subdiffusiven Bewegung (Abbildung 7.2). Damit kann die Kurzzeitdynamik einer realistischen Polymerschmelze vollständig qualitativ und zum Teil quantitativ beschrieben werden.

7.2 Polymerdynamik

Die Bewegung der Schwerpunkte der Polymere erfolgt in einem effektiven Potential, das durch die Monomerwechselwirkungen entsteht. Dieses Potential wurde ausführlich für Sternpolymere in Lösungen studiert (Watzlawek et al., 1999), für Schmelzen wurden bis jetzt Ap-



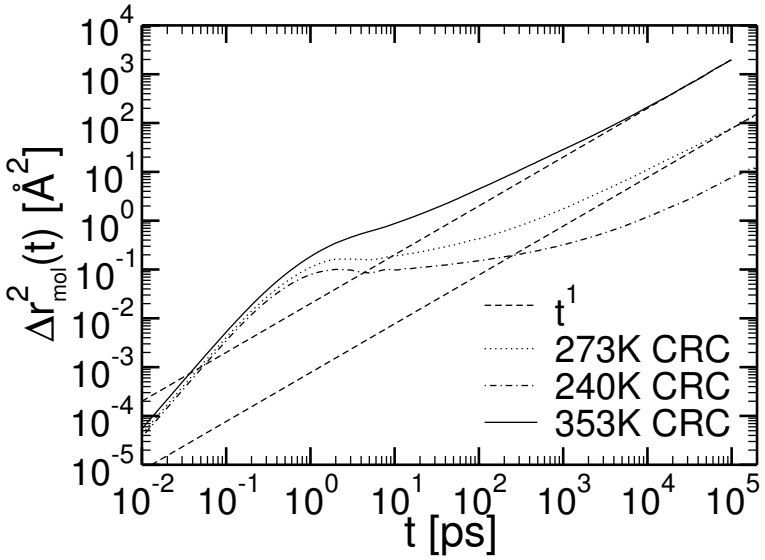


Abbildung 7.20: Mittlere quadratische Verschiebung der Massenzentren der Polymere. Der ballistischen Bewegung folgt ein subdiffusiver Bereich $\Delta r^2 \sim t^{4/5}$, $t > 1ps$ für FRC, Bild oben, und der Diffusionsbereich $t > 10^3 ps$ für FRC; ein Plateaubereich, ein subdiffusiver Bereich und ein diffusiver Bereich beim CRC Modell hingegen. Auf dem unteren Bild wird das Verhalten für verschiedene Temperaturen dargestellt.

proximationen durch Gaußsche Potentiale durchgeführt (Guenza, 2002). Bekannt ist, daß vor dem Eintreten des diffusiven Regimes ein subdiffusives Verhalten zu beobachten ist. Dieses Verhalten wird auch in einem langen Zeitbereich bei dem FRC Modell beobachtet. Im Einzelkettenbild kann man die Bewegung mit dem Rousemodell beschreiben (Doi und Edwards, 1994).

7.2.1 Mittlere quadratische Verschiebungen

Die Statistik erlaubt keine so genaue Analyse der van Hove Funktionen wie bei den Monomeren. Die mittleren quadratischen Verschiebungen geben einen Hinweis über die relevanten Zeit- und Ortsskalen, ohne aber einen genauen Aufschluß über die darunterliegenden Prozesse zu geben (siehe Abbildung 7.20). Das Ende des ballistischen Bereichs und der Übergang in den subdiffusiven Bereich mit einem Exponenten von $4/5$ erfolgt bei etwa $1ps$. Ein Rouseverhalten wird im ganzen Zeitbereich von einem Exponenten von 1 gekennzeichnet. Die Ursache für die Abweichungen vom Rousemodell können in zwischenmolekularen Wechselwirkungen liegen und werden so modelliert (Guenza, 2002). Die Einschränkung auf die Monomerbewegung spiegelt sich auch in der Polymerbewegung wieder, es bildet sich ein Plateau bei dem CRC Modell. Der Übergangsbereich in den diffusiven Bereich findet bei 10^3ps statt. Damit gibt es eine Korrespondenz der Zeitskalen zwischen der Monomerdynamik und der Schwerpunktsdynamik.

Bei den Längenskalen kann man eine untere Schranke für die mittlere quadratische Verschiebung der Polymere bestimmen:

$$\langle (r_{mol}(t) - r_{mol}(0))^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \langle (\sum_{i=1}^{N} (r_i(t) - r_i(0)))^2 \rangle \geq \frac{1}{N} \langle \Delta r(t)^2 \rangle. \tag{7.37}$$

Diese Schranke entspricht dem tatsächlichen Wert für unabhängige Monomerverschiebungen mit einer Skalierung wie $1/N$. Der tatsächliche Skalenfaktor ist $1/\sqrt{N}$ und ist nicht einfach zu rechtfertigen, er wird jedoch durch die Korrelation zwischen den Monomeren verursacht.

7.3 Universelle Dynamik in dichten Polymerschmelzen

Exponenten

Der ballistische Bereich ist universell für alle Flüssigkeiten. Bei Polymeren ist die Konektivität die konstituierende Eigenschaft, daher erwartet man einen Rousebereich mit einem Exponenten beim mittleren Verschiebungsquadrat von $1/2$ in der Schmelze. Allerdings spielen dort auch andere Effekte eine Rolle. Bei langen Ketten bilden sich Entanglements, man erwartet einen Exponenten von $1/4$ (Doi und Edwards, 1994). Durch erhöhte Steifigkeit modifiziert sich der Rouse Wert zu $3/4$ (Harnau und Reineker, 1999), (Amblard et al., 1996), (Granek, 1997). Durch die Steifigkeit wird die Kette dadurch weniger subdiffusiv (“schneller”) als die Rousekette. Hierfür ist eine erhebliche Dominanz der Steifigkeit über

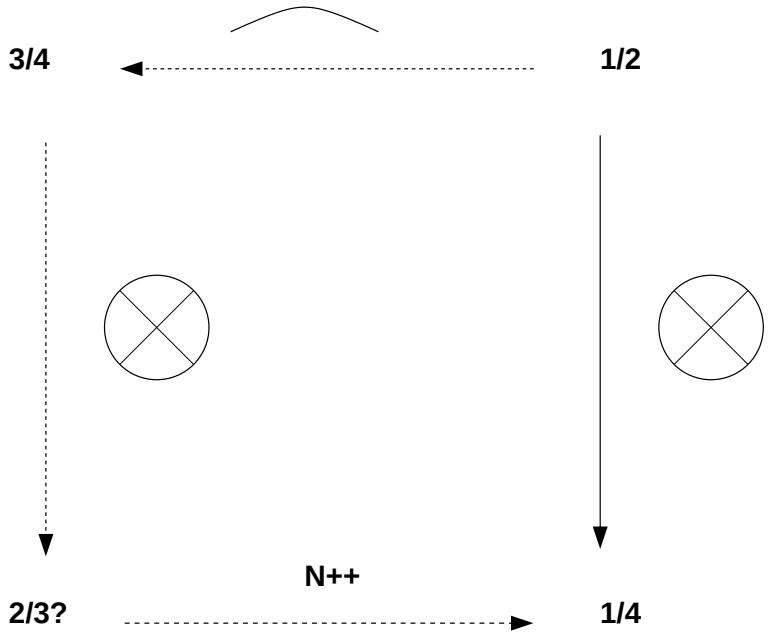


Abbildung 7.21: Universelle Exponenten im mittleren Verschiebungsquadrat. Rechts oben wird der Rouse Exponent in der Schmelze mit erlaubten Querungen der Ketten dargestellt. Links oben wird der Exponent für steife Filamente dargestellt, der in der Lösung beobachtet wurde. In einer Schmelze wurde er noch nicht beobachtet. Unten rechts wird der Exponent von entangled - Ketten dargestellt, der durch Verbot der Querungen von langen Ketten erzeugt wird (Shaffer, 1994). Der Exponent unten links wurde in dichten Schmelzen beobachtet, allerdings wird er meistens als ein Crossover Exponent betrachtet. Gestrichelte Linien zeigen mögliche Übergänge, durchgehende Linien bekannte Übergänge.

die Dehnungssteifigkeit auf mittleren Längenskalen notwendig. Topologische Einschränkungen führen hier auch zu einer Verminderung des effektiven Exponenten (Padding und Briels, 2001). Eine genaue Analyse liegt bis heute jedoch nach meinem Wissen nicht vor. Es ist verlockend zu vermuten, daß dieser Exponent $2/3$ ist, es gibt allerdings nicht viele Argumente dafür, weitere Studien in diese Richtung sind notwendig. Erhöht man die Länge einer steifen Kette, sollte sie auch das Reptationsverhalten zeigen. Diese Überlegungen sind auf Abbildung 7.21 dargestellt.

Symmetrien

Die mikroskopische Dynamik im Fall der betrachteten Modelle ist sehr spezifisch, trotzdem weist sie einige universelle Eigenschaften auf. Für kurze Zeiten findet die ballistische Bewegung transversal und zweidimensional statt, was durch die festen Bindungslängen gegeben ist. Das kleine Verhältnis der Bindungslänge zum Lennard-Jones Radius bestimmt eine bevorzugt longitudinale Bewegung am Anfang des subdiffusiven Bereichs. Damit ist die Isotropie der Schmelze für kurze Zeiten verletzt. Man kann erwarten, daß diese Effekte

allgemein für reelle Polymere gelten.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Teil wurde die mikroskopische Dynamik in der Schmelze untersucht. Zuerst wurden erzeugte Größen wie das zweite Moment und der nichtgaußsche Parameter der van Hove Autokorrelationsfunktion untersucht. Im mittleren Verschiebungsquadrat vom CRC Modell (im Unterschied zum FRC Modell) wird ein glasähnlicher Plateaubereich beobachtet, der auf eine Verlangsamung der Dynamik aufgrund der Torsionsbarrieren hindeutet. Die Höhe des Plateaus nimmt ab mit abnehmender Temperatur durch Packungseffekte in der Schmelze und kleinere Oszillationen in den Torsionsminima. Bei den Endmonomeren wird ein subdiffusives Verhalten mit einem Exponenten von $2/3$ beobachtet, bei den Innenmonomeren mit einem Exponenten von 0.6.

Beim nichtgaußschen Parameter werden quantitative Unterschiede zwischen dem FRC und dem CRC Modell bei den Endmonomeren beobachtet und qualitative Unterschiede bei den Innenmonomeren, die auf die Torsionssteifigkeit zurückzuführen sind. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit ist ähnlich wie im Glasübergangsbereich von einfachen Flüssigkeiten.

Zusätzlich zu den Momenten wurden auch die generierenden Verteilungsfunktionen betrachtet. Der Plateaubereich kann damit direkt in verschiedenen Projektionen untersucht werden. Dynamische Heterogenitäten wurden beobachtet im CRC Modell im Plateaubereich, die temperaturabhängig sind. Ein algebraischer Zerfall für kleine r deutet auf eine zweidimensionale ballistische Bewegung für kurze Zeiten und läßt einen stabilen subdiffusiven Bereich vermuten. Eine Betrachtung der physikalischen Wahrscheinlichkeit zeigt den Verlauf der Bewegung im Käfig und den Ausbruch daraus, vermutlich durch den Slidingprozeß.

Eine Betrachtung der distinkten van Hove Funktion zeigt das Auffüllen des excluded Volume Loches und des Korrelationsloches. Dabei stellt sich heraus, daß das Excluded Volume Loch bevorzugt durch Teilchen der selben Kette aufgefüllt wird, wodurch es zu einer Symmetriebrechung der Isotropie der Schmelze für kurze Zeiten und zu einer Skalentrennung in dem zeitlichen Verlauf der Dynamik kommt. Dabei wird das Ende des Slidingprozesses mit dem Anfang des subdiffusiven Bereiches in Verbindung gebracht. Eine Verzögerung dieses Prozesses durch die Torsionsbarrieren führt zu der Plateaubildung im CRC Modell. Durch die Verzögerung der longitudinalen Bewegung im CRC Modell kommt es zu einer verstärkten Transversalbewegung der Schmelze.

Die Verzögerung der Monomerdynamik beim CRC Modell führt auch zu einer Plateaubildung in den mittleren Verschiebungsquadraten der Polymerschwerpunkte. Darüber hinaus werden Abweichungen vom Rouseverhalten festgestellt, die typisch für dichte Schmelzen sind.

Kapitel 8

Zeitabhängige Streufunktionen

In diesem Kapitel wird eine Analyse der Fouriertransformierten der Paarkorrelationsfunktionen aus dem vorherigen Kapitel durchgeführt. Im Prinzip enthalten sie dieselbe Information, allerdings ist diese Information schwieriger zu interpretieren. Wegen des Vergleichs mit dem Experiment ist jedoch eine solche Betrachtung zwingend, da experimentell durch Neutronenstreuung nur diese fouriertransformierte Größen zu beobachten sind.

8.1 Inkohärente Streufunktion

Betrachten wir zuerst die Selbststreufunktion oder inkohärente Streufunktion. Sie ist definiert durch

$$S_{\mathrm{s}}(\vec{q},t) = \frac{1}{NS}\left\langle \sum_{j=1}^{NS} \exp\left[i\vec{q}\cdot(\vec{r}_j(t)-\vec{r}_j(0))\right] \right\rangle . \tag{8.1}$$

Eine Bestimmung durch diese Gleichung bei einer festen Boxgröße kann allerdings nur auf einem Gitter erfolgen für endlich viele q Werte (ähnlich wie bei den zulässigen $\vec{q}$ Vektoren zu einer Elementarzelle im Kristall). Daher ist es anschaulicher, wenn diese Funktion aus der van Hove Autokorrelationsfunktion durch eine Fouriertransformation berechnet wird. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist ferner, daß man leicht den kompletten funktionalen Zusammenhang $S(q,t)$ betrachten kann. Dabei ergeben sich allerdings numerische Schwierigkeiten für kurze Zeiten, da die van Hove Autokorrelationsfunktion eine δ- Funktion bei $t=0$ ist. Die Streufunktion ist wegen des endlichen Intervalls in r keine Konstante, sondern variiert schwach. Für Zeiten größer als $\log t > -1.5$ kann man der numerischen Berechnung vertrauen, das ergibt sich aus dem Wert von $S(q=0,t) \approx 1$ für diese Zeiten. Ein weiteres Problem kann die Länge des Integrationsintervalls sein: man muß sicher sein, daß die Funktion $r^2 g_s(r,t)$ klein genug für große r ist, damit die Norm erhalten bleibt. Die Vorschrift für die Fouriertransformation lautet

$$S_s(q,t) = 4\pi \int r^2 g_s(r,t) \frac{\sin qr}{qr} dr. \tag{8.2}$$

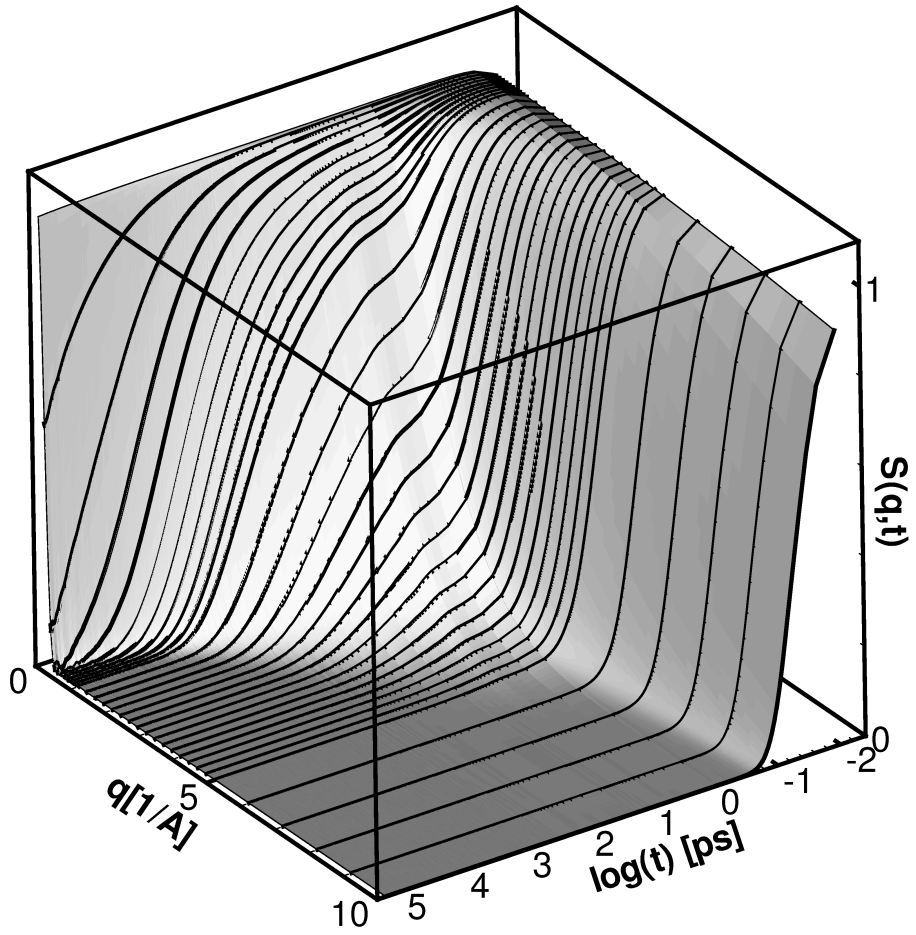


Abbildung 8.1: Intermediäre Streufunktion $S_s(q,t)$ für das CRC Modell bei $T = 273K$. Deutlich sind die Plateaus für mittlere q zu sehen.

Betrachtet man den Vergleich zwischen dem FRC und dem CRC Modell, so fällt auf, daß durch ein beim CRC vorhandenen Plateau ein qualitativer Unterschied vorhanden ist (Abbildungen 8.1 und 8.2). Dieses Plateau entspricht dem Plateau in der van Hove Autokorrelationsfunktion beim CRC Modell. Betrachtet man näher die zeitliche Entwicklung für verschiedene q, so stellt man fest, daß der Plateauwert mit steigendem q abfällt. Hier sieht man, daß die vibratorischen Freiheitsgrade stärker zur Dekorrelation kurzwelliger als langwelliger Moden beitragen. Eine typische q-Skala kann hier nicht bestimmt werden, jedoch eine Zeitskala, bei der der Umkehrpunkt der Kurve liegt, etwa bei $\log t \approx 0.5$ (Abbildung 8.3). Diese Zeit entspricht dem Wendepunkt in $g_s(r = 0, t)$. Der weitere zeitliche Verlauf beschreibt damit das Entweichen aus dem “Käfig”.

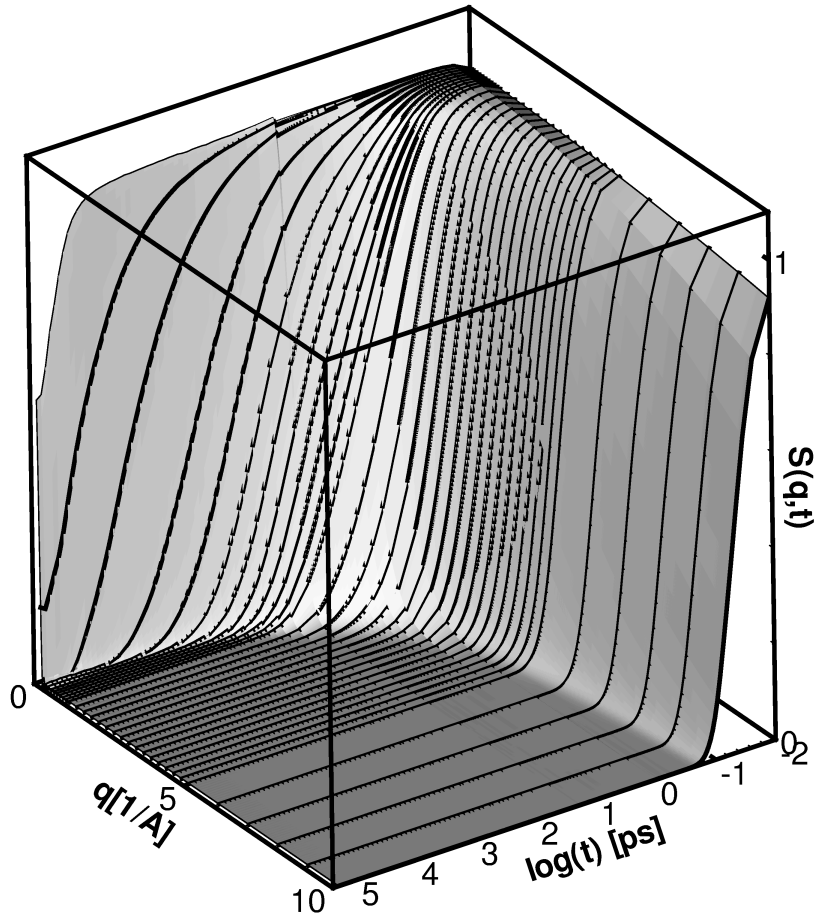


Abbildung 8.2: Intermediäre Streufunktion $S_s(q,t)$ für das FRC Modell bei $T = 273K$. Zerfall erfolgt ohne Plateaus.

Das hier beobachtete Plateau erinnert an das Verhalten von glasbildenden Materialien in der Nähe der kritischen Temperatur der Modenkopplungstheorie ($T_c \approx 220K$ für PBD). Ein wesentlicher Punkt in der Modenkopplungstheorie der Gläser in der Nähe von T_c ist das Faktorisierungstheorem. Dieses Theorem behauptet, daß im Plateau Bereich zeitliche Korrelationsfunktionen in der Form

$$\phi_A(t) = f_A^c + h_A G(t) \tag{8.3}$$

geschrieben werden können. Der additive Term und der multiplikative Anteil können durch folgende Konstruktion herausgefiltert werden:

$$R(t) := \frac{\phi_A(t) - \phi_A(t')}{\phi_A(t'') - \phi_A(t')}. \tag{8.4}$$

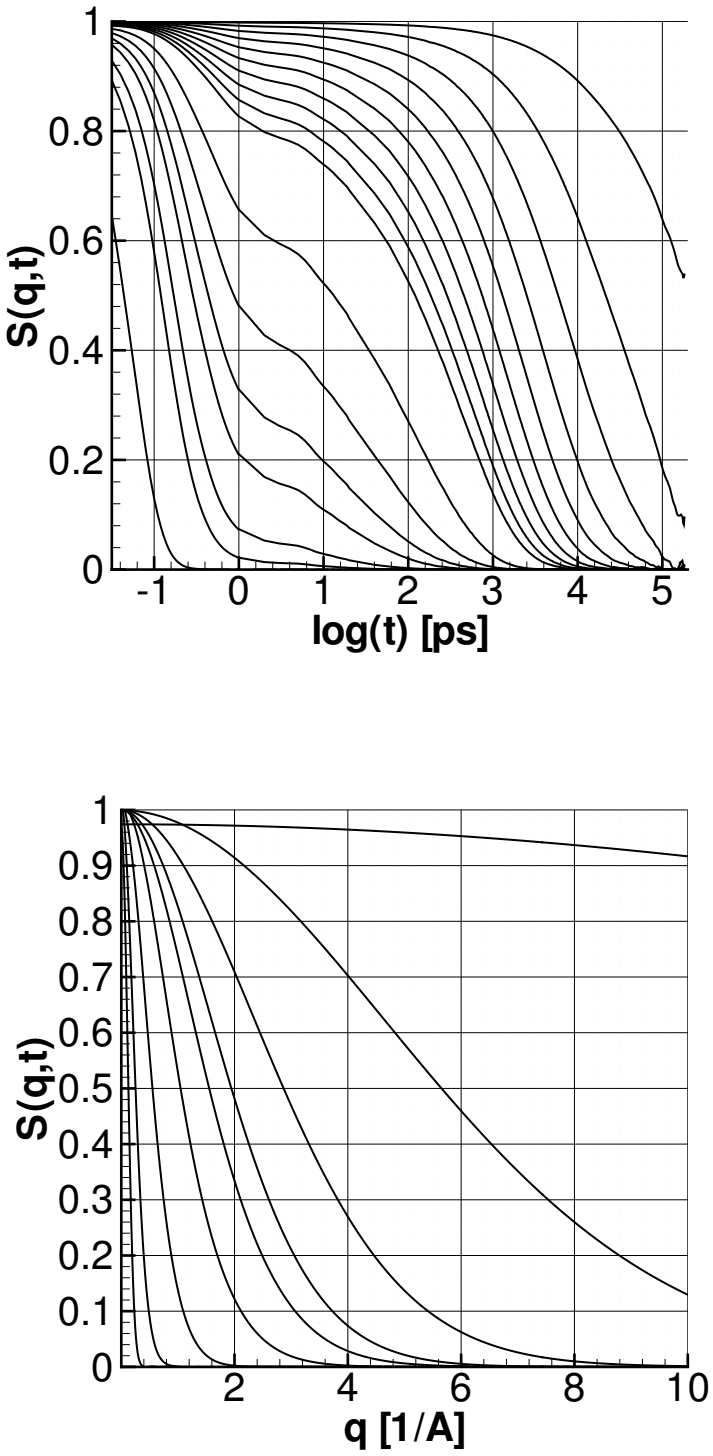


Abbildung 8.3: Intermediäre Streufunktion $S_s(q,t)$ für das CRC Modell bei $T = 273K$, t-Abhängigkeit oben und q-Abhängigkeit unten.

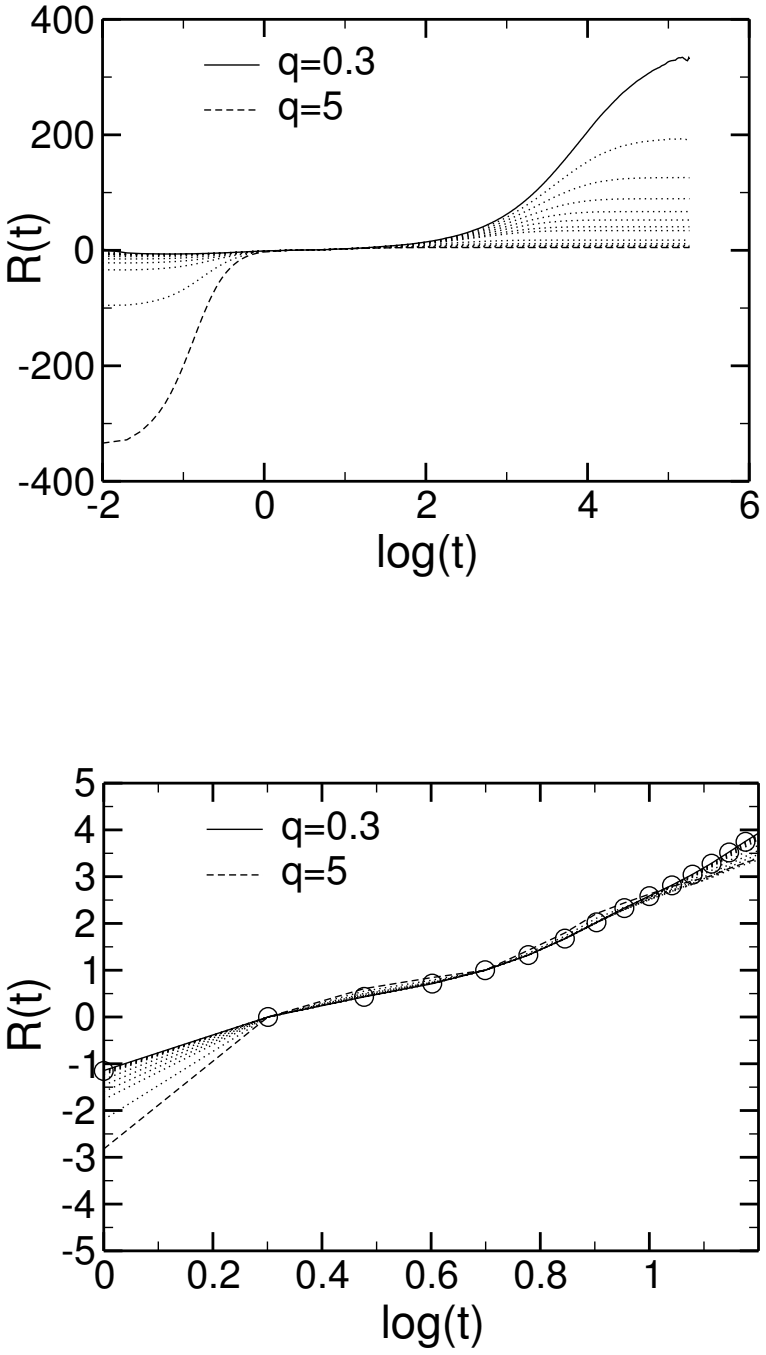


Abbildung 8.4: Test des Faktorisisierungstheorems der Modenkopplungstheorie für zwei Punkte am Ende des Plateaubereichs: Faktorisierung scheint zu funktionieren.

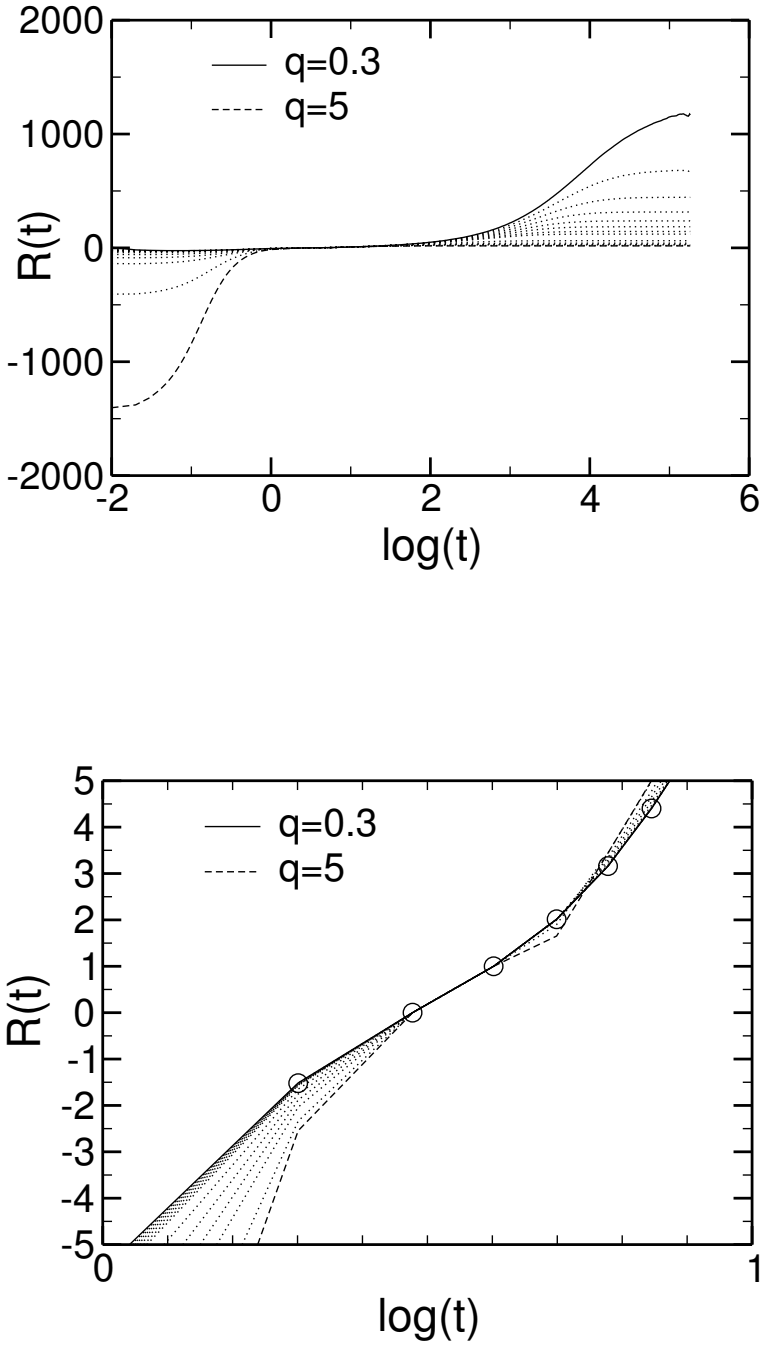


Abbildung 8.5: Kritischer Test des Faktorisisierungstheorems der Modenkopplungstheorie für zwei Punkte im Zentrum des Plateaubereichs: Faktorisierung funktioniert nicht. Man beobachtet eine Auffächerung der Kurven für $t < t'$ und $t > t''$.

Dabei steht A für eine Größe, die an die Dichtefluktuationen koppelt. Dabei ist wichtig, daß G nicht von A abhängt. Für ϕ_A setzen wir hier $S_s(q,t)$ ein. Es wird erwartet, daß die q-Abhängigkeit damit rausfaktorisiert wird. Es wurden zwei verschiedene Paare von (t', t'') Werten um den Wendepunkt betrachtet. Damit wurde sichergestellt, daß die Faktorisierungseigenschaft nicht von der speziellen Wahl der Parameter abhängig ist. Die Auswertung wird in Abbildung 8.4 und 8.5 dargestellt. Nach dem Faktorisierungstheorem müssen alle Kurven im sogenannten β Bereich (der dem Plateaubereich hier entsprechen würde) auf eine Masterkurve zusammenfallen, die nur von der Zeit abhängt. Nimmt man die Zeiten weiter auseinender ($\log t' = 0.301$, $\log t'' = 0.698$), so fallen die Kurven im üblichen Maße aufeinender (siehe z.B. (Aichele, 2000)). Nimmt man jedoch die zwei Punkte näher aneinander ($\log t' = 0.477$, $\log t'' = 0.602$) , so driften die Kurven stark auseinander, vor allem außerhalb des Bereiches (t', t''), was bei einem erfüllten Faktorisierungstheorem nicht zu erwarten ist. Somit hält das Theorem einen kritischen Test im betrachteten Bereich nicht durch. Dies deutet auf ein anderes Verhalten der Dynamik als von der Modenkopplungstheorie angenommenen. Einfache Flüssigkeiten und auch Polymere mit einfachen Potentialen (FENE) erfüllen die Erwartungen der Modenkopplungstheorie (siehe (Bennemann, 1998), (Kob und Andersen, 1995a), (Götze, 1999)). Im wesentlichen basiert diese Theorie auf Zweipunktfunktionen. Bei realistischen Polymermodellen spielen jedoch Vierteilchenkorrelationen eine entscheidende Rolle, wie der Vergleich zwischen dem FRC und dem CRC Modell deutlich macht. Diese Mehrteilchenkorrelationsfunktionen wurden bis jetzt bei der Modenkopplungstheorie nicht berücksichtigt. Eine Erweiterung der Theorie wird hier notwendig.

8.2 Kohärente Streufunktion

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung des totalen Strukturfaktors, erhält man die kohärente Streufunktion. Sie ist definiert als

$$S_{\mathrm{t}}(\vec{q},t) = \frac{1}{NS}\left\langle \sum_{i,j=1}^{NS} \exp\left[i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i(t)-\vec{r}_j(0))\right] \right\rangle . \tag{8.5}$$

Wieder ist eine Berechnung durch eine Fouriertransformation vorteilhaft nach der Vorschrift

$$S_t(q,t) = S_s(q,t) + 4\pi \int r^2 g_m(r,t)\frac{\sin qr}{qr}dr. \tag{8.6}$$

Die dreidimensionale Struktur der Streufläche wird auf Abbildung 8.6 dargestellt. Es sind vier Maxima zu beobachten. Das erste Maximum zerfällt am langsamsten, gefolgt von dem zweiten und den beiden letzten, die durch die intramolekulare Struktur der Kette bestimmt werden. Insbesondere sind die ersten zwei Peaks interessant. Die Lage des ersten wird durch die etwa periodische Anordnung der Nachbarschalen in der Schmelze bestimmt. Sein Zerfall erfolgt in zwei Phasen. Die erste Phase wird durch die Vibrationsrelaxation der intramolekularen Schwingungsfreiheitsgrade bestimmt bis $t \approx 1ps$. Die zweite Phase entspricht der strukturellen Relaxation der Schmelze bis $t \approx 10^{3.5}$, wie schon im Kapitel 7 diskutiert.

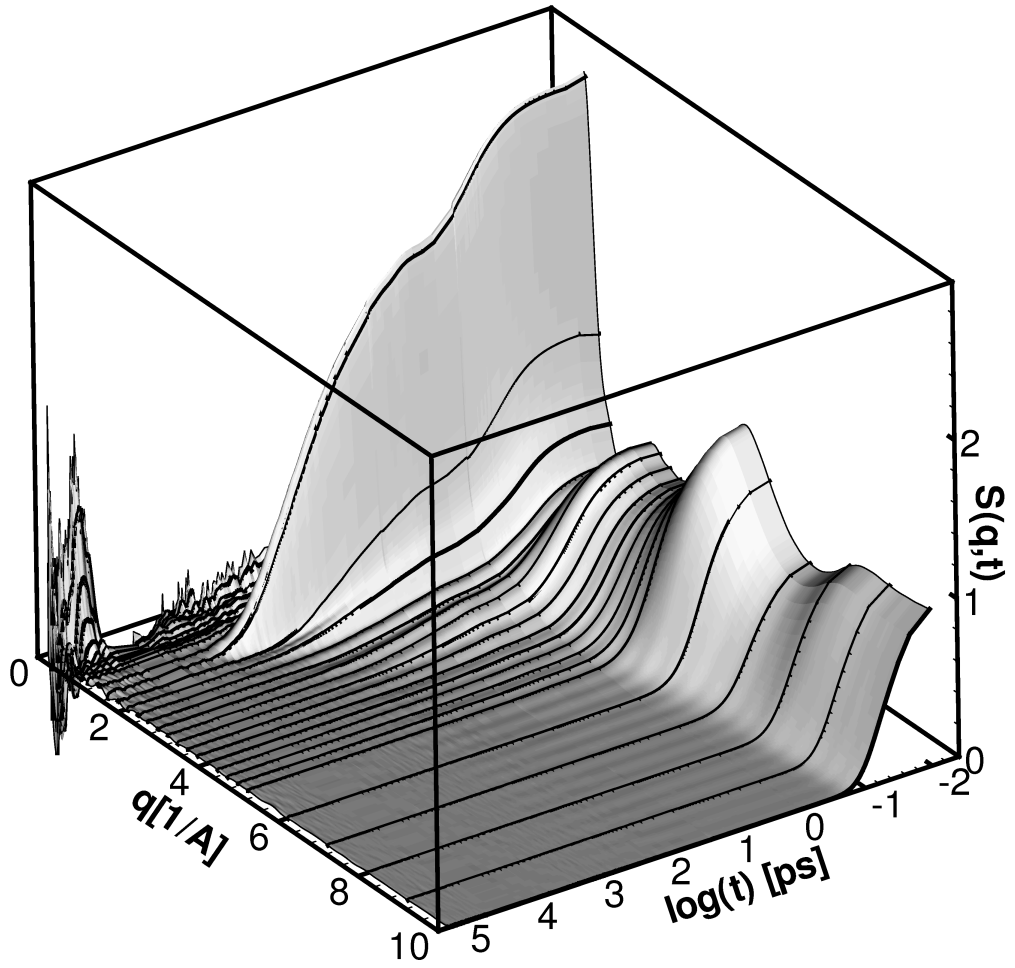


Abbildung 8.6: Totaler dynamischer Strukturfaktor der Schmelze $S_t(q,t)$ für das CRC Modell bei $T = 273K$.

Dieser Zerfall ist am besten auf der Abbildung 8.8 zu verfolgen, in der die zeitliche Abhängigkeit dargestellt ist für verschiedene q. Interessant ist dabei, daß Peaks zu großen $q > 4$ alle schnell vibratorisch zerfallen, während der Peak bei $q \approx 3$ in zwei Prozesse zerfällt: vibratorisch auf der kurzen Zeitskala, relaxatorisch auf einer längeren Zeitskala (bis $t \approx 10^2 ps$). Dieser Peak in dem statischen Strukturfaktor der Schmelze, da temperaturunabhängig, wurde mit der intramolekularen Struktur in Verbindung gebracht (Frick et al., 1989). Der Zusammenhang mit den Torsionsbarrieren wurde im Kapitel 5 über die Statik der Schmelze ausgearbeitet. Die Zerfallszeit stimmt auch mit der überein, die bei dem Zerfall der normalen Orientierungskorrelationsfunktion festgestellt wurde - etwa $10^2 ps$. Der erste Teil des Zerfalls ist vibratorisch in den Potentialminima der Torsionspotentiale, der zweite Teil ist verbunden mit einer Umorientierung der Normalen zu den Ketten, die durch Torsions-

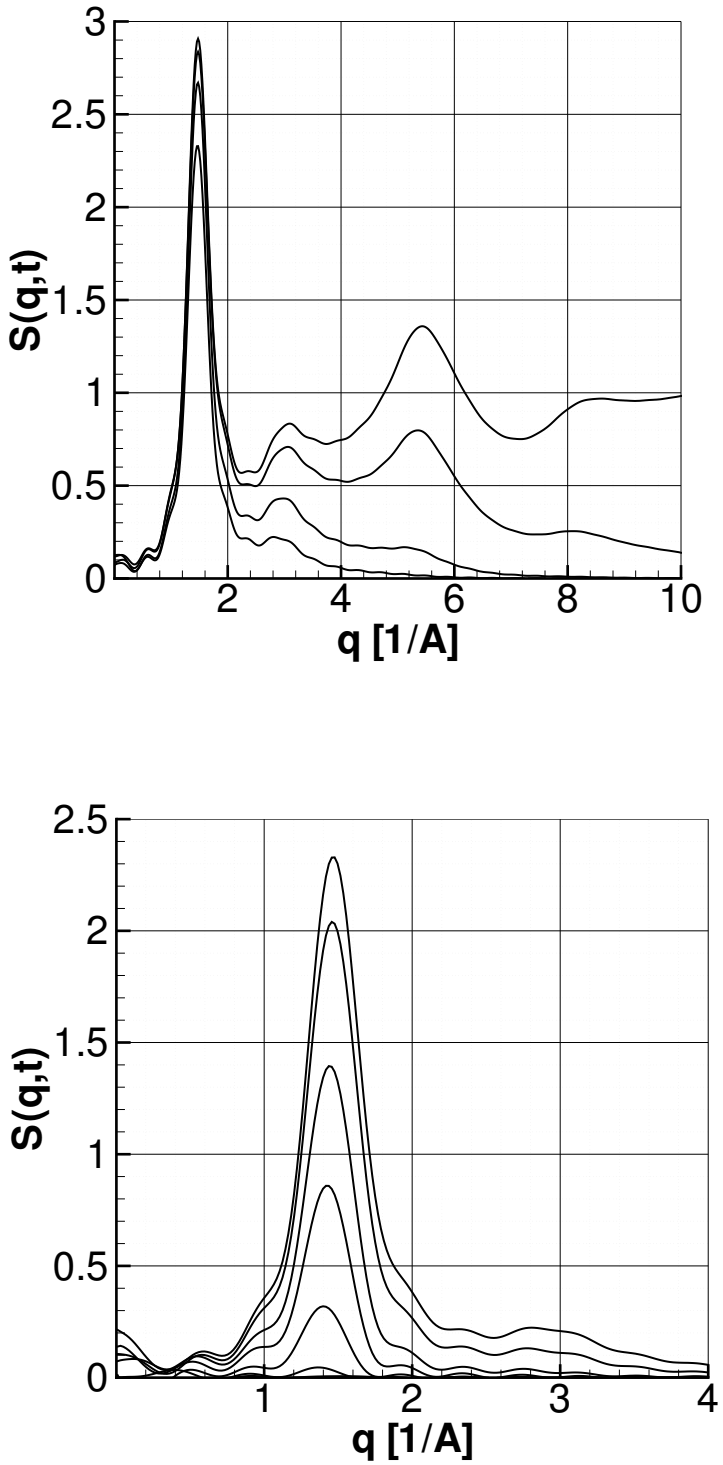


Abbildung 8.7: Totaler dynamischer Strukturfaktor der Schmelze $S_t(q,t)$ für das CRC Modell bei $T = 273K$ als Funktion von q für kurze Zeiten (oben: $\log t = -2, -1, -0.5, 0$) und für lange Zeiten (unten: $\log t = 0, 1, 2, 2.5, 3, 3.5, 4$).

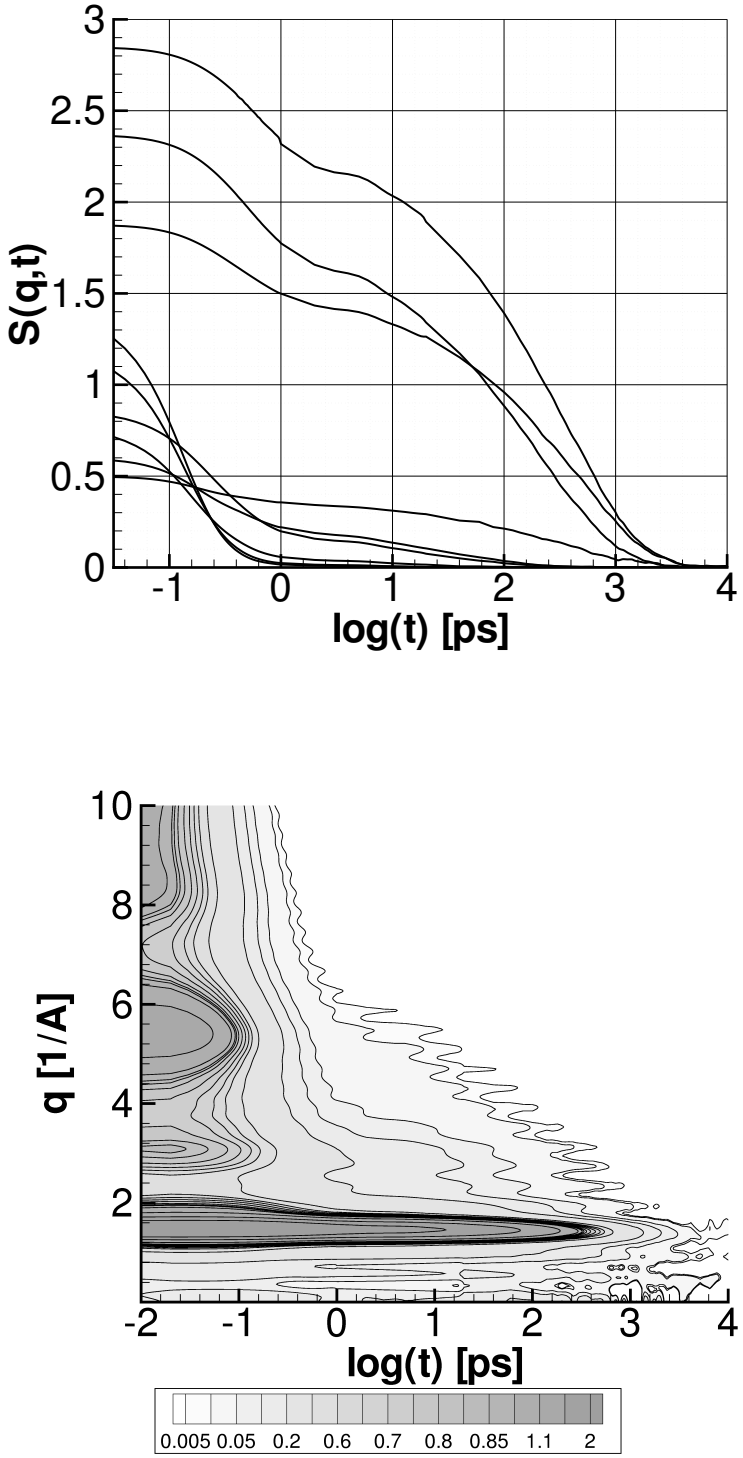


Abbildung 8.8: Totaler dynamischer Strukturfaktor der Schmelze $S_t(q,t)$ für das CRC Modell bei $T = 273K$ als Funktion der Zeit (oben: Werte von q von oben nach unten: $q = 1.45, 1.6, 1.3, 5.4, 5, 3.1, 4, 2.2, 1$) und Niveaulinien gleiches S_t (unten).

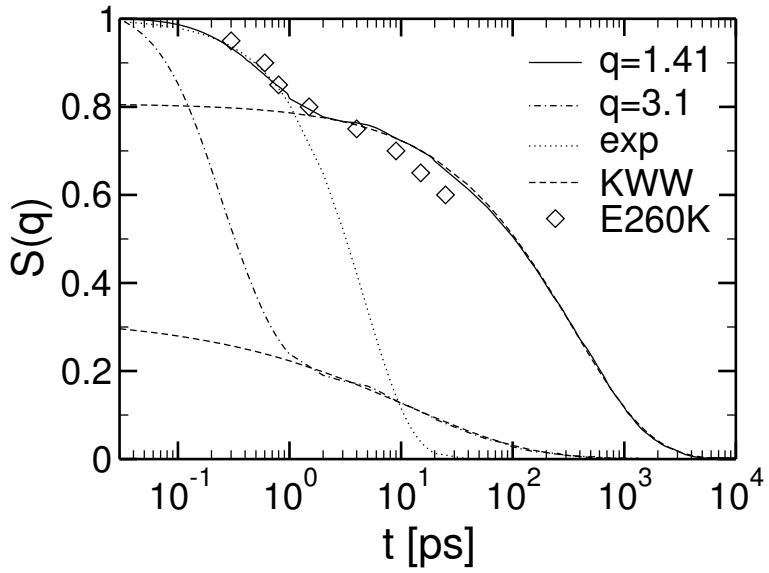


Abbildung 8.9: Fit des Zerfalls der ersten beiden Peaks des Strukturfaktors. Für kurze Zeiten wird der Zerfall des ersten Peaks mit einer Exponentialfunktion mit $\tau = 4.63$ gefitet. Für lange Zeiten wird ein KWW Fit mit $\tau = 348.4$, Plateauwert $f = 0.81$ und $\beta = 0.62$ durchgeführt. Für den zweiten Peak lauten die KWW Parameter $f = 0.324$, $\tau = 11.73$, $\beta = 0.4$. Experimentelle Daten bei einer Temperatur von 260K sind mit Rhombus dargestellt (Zorn et al., 1995a).

sprünge stattfindet. Damit kann dieser Peak mit ziemlicher Sicherheit mit Korrelationen in Zusammenhang gebracht werden, die durch Vierteilchenwechselwirkungen entlang der Kette entstehen. Die relative Langlebigkeit der ersten beiden Peaks ist nocheinmal im unteren Teil von Abbildung 8.8 zu sehen. Auf Abbildung 8.7 wird die q Abhängigkeit des Strukturfaktors dargestellt. Daraus ist in einer anderen Projektion zu sehen, wie die Strukturen der Peaks zerfallen.

Eine quantitative Analyse des Zerfallsprozeßes bietet sich an für den ersten und den zweiten Peak. Der schnelle Zerfall des ersten Peaks kann durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden (Debye-ähnlich, siehe (Zorn et al., 1995a)):

$$S_t(q,t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right). \tag{8.7}$$

Für lange Zeiten nimmt man eine KWW Funktion an:

$$S_t(q,t) = f\exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta}\right). \tag{8.8}$$

Auffallend ist, daß der Parameter β von dem aus dem Experiment bekannten Wert $\beta \approx 0.3$ bei $T = 260K$ in (Zorn et al., 1995a) abweicht (Abbildung 8.9). Der Unterschied ist dadurch zu erklären, daß der Zerfall der Korrelationsfunktion im Experiment nur bis zu einem Wert von 0.6 beobachtet wurde. Die Zeitskalen stimmen jedoch gut überein.

8.3 Zusammenfassung

Die Inkohärente Streufunktion zeigt ähnlich wie die van Hove Autokorrelationsfunktion einen glasähnlichen Plateaubereich. Einen Test des Faktorisierungstheorems erfüllt diese Funktion jedoch nicht, was möglicherweise eine Erweiterung der Modenkopplungstheorie des Glasübergangs notwendig macht.

Bei der kohärenten Streufunktion sind die Zerfälle des ersten und des zweiten Peaks im statischen Strukturfaktor interessant. Insbesondere zerfällt der zweite Peak relaxatorisch, wie schon bei dem Strukturfaktor der Kette beobachtet. Ein Vergleich des (auch relaxatorischen) Zerfalls des ersten Peaks mit experimentellen Daten zeigt eine quantitative Übereinstimmung der Zeitskalen.

Kapitel 9

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine dichte Schmelze von Polybutadien durch Molekulardynamik Simulationen untersucht. Dafür wurde ein realistisches Modell angewendet, das durch quantenmechanische Berechnungen bestimmt wurde. Durch Vergleich zwischen einem Modell mit (CRC) und einem ohne Torsionssteifigkeit (FRC) wurde speziell ihre Rolle für die Statik und die Dynamik untersucht. Dabei wurde eine neue Methode zur Äquilibrierung des Systems angewandt.

Zuerst wurde eine thermodynamische Untersuchung des Modells durchgeführt, um den adäquaten Dichtebereich festzulegen. Dabei wurde die Tauglichkeit des Modells nocheinmal auf eine andere Art als bisher verifiziert.

Die Unterschiede in der Statik zwischen den beiden betrachteten Modellen sind klein im ganzen Temperaturbereich und quantitativer Natur und machen sich vor allem in der Einzelkettenpaarkorrelationsfunktion bemerkbar. Durch Vergleich mit experimentellen Daten konnte der zweite Peak im Strukturfaktor mit der Torsionssteifigkeit in Verbindung gebracht werden. Ein neues Modell für die Quantifizierung der Torsionssteifigkeit wurde vorgeschlagen. Die Statik der Rousemoden hat einen ähnlichen Charakter in beiden Modellen gezeigt und wurde damit nicht wesentlich von den Torsionspotentialen beeinflußt.

Die Modifikationen der Hamiltonfunktion haben zu kleinen Unterschieden in der Statik geführt, haben jedoch eine dramatische Auswirkung auf die Dynamik gezeigt. Ein glasähnliches Verhalten in der Kettendynamik (Rousemoden) und den mittleren quadratischen Verschiebungen konnte festgestellt werden. Das Faktorisierungstheorem, das ein Test für die Modenkopplungstheorie in der Nähe des Glasübergangs darstellt, wird jedoch nicht erfüllt. Dabei verhalten sich die Rouserelaxationszeiten durch die Verlangsamung Rouseartig im CRC Modell, während sie sich im FRC Modell ähnlich wie für steife Ketten auf kurzen Längenskalen verhalten. Die Kurven des dynamischen Kettenstrukturfaktors für kleine q Werte konnten durch eine Zeitskalentransformation für beide Modelle aufeinander gebracht werden. Dadurch wurde gezeigt, daß die Torsionssteifigkeit in diesem Bereich keine qualitativ bestimmende Rolle in der Dynamik spielt. Für größere q hingegen wurde speziell der Zerfall des zweiten Maximums im Strukturfaktor untersucht, in dem experimentell der β Prozeß beobachtet wurde, und es wurde festgestellt, daß hierfür die Torsionssteifigkeit eine entscheidende Rolle spielt. Damit wurde eine mögliche Verbindung zwischen der mikro-

skopischen Bewegung (Reorientierung der Normalen, die an der Torsionswechselwirkung teilnehmen) und dem experimentell beobachteten Effekt aufgezeichnet.

In der Kettendynamik wurden durch eine neuartige Analyse Sliding-Prozesse entlang der Kette festgestellt, die den subdiffusiven Bereich einläuten. Eine Verzögerung des Sliding-Prozesses wurde für die Plateaubildung im CRC Modell verantwortlich gemacht. Durch den Vergleich zwischen dem CRC und dem FRC Modell konnte festgestellt werden, daß die Torsionssteifigkeit eine wichtige Rolle in der Verzögerung spielt - Torsionssprünge finden auf einer Zeitskala statt, auf der auch Sliding-Prozesse stattfinden. Es wurde festgestellt, daß vor dem Anfang des Sliding-Prozesses die Dynamik im wesentlichen transversal zu den Verbindungen stattfindet.

Durch Betrachten von Paarkorrelationsfunktionen in der Schmelze wurden die Vorstellungen über diese Effekte weiter ausgearbeitet. Die Struktur der van Hove Autokorrelationsfunktion für kleine Abstände zeigt, daß die ballistische Bewegung für kurze Zeiten auf einer zweidimensionalen Mannigfaltigkeit stattfindet, zu der lokal die Verbindungen im wesentlichen auf der Normale liegen. Am Ende des ballistischen Bereiches zeigt die FRC Kette einen Übergang in einen subdiffusiven Bereich, die CRC Kette in einen plateauförmigen, glasähnlichen Bereich, der durch einen Käfig bestimmt wird. Die Dimensionen des Käfigs werden im wesentlichen durch die Packung und durch die Torsionspotentiale bestimmt. Das Ausbrechen aus dem Käfig im CRC Modell geschieht durch den Sliding-Prozeß. In der Bewegung der Monomere wurden im CRC Modell dynamische Heterogenitäten festgestellt, die mit der Verzögerung des Sliding-Prozesses in Verbindung gebracht werden können, und die für lange Zeiten verschwinden. Weiterhin wurde beobachtet, daß die Isotropie der Schmelze für kurze und mesoskopische Zeiten verletzt wird und für lange Zeiten wiederhergestellt. Eine Skalentrennung in der Bewegung der Schmelze und der Kette wurde für beide Modelle festgestellt. Durch die verzögerte Dynamik im CRC Modell wurde eine Verstärkung der transversalen Bewegung der Schmelze beobachtet.

Die meisten dieser Effekte konnten in experimentell relevanten Größen nicht nachgewiesen werden. Der Grund dafür ist, daß Streuexperimente an Dichtefluktuationen koppeln, während die dynamischen Heterogenitäten und die Isotropieverletzung, die in der Polymerschmelze beobachtet wurden, keine Dichtefluktuationen hervorrufen. Die Orientierungskorrelationen jedoch sind durch NMR beobachtbar, und die dort beobachteten Zeiten entsprechen den in dieser Arbeit ermittelten. Auch konnten typische Relaxationszeiten des Strukturfaktors mit experimentellen Daten verglichen werden.

Die wesentlichen Erkenntnisse, die diese Arbeit liefert, sind so durch die Stärke der Simulationsmethode gegeben: man kann gezielt Modelle konstruieren, Wechselwirkungen modifizieren, und man kann Effekte mikroskopisch beobachten, die noch nicht experimentell beobachtet werden können. Durch eine Verifikation des Modells durch Vergleich mit experimentell zu ermittelnden Größen kann man aber sicher sein, daß die dadurch erarbeiteten Vorstellungen physikalisch richtig sind.

Literaturverzeichnis

Adam, G. und Gibbs, J. (1965). *J. Chem. Phys.*, 43:139.

Aichele, M. (2000). *Untersuchung der Dynamik von glasartigen Polymerschmelzen*. Diplomarbeit, Universität Mainz.

Aichele, M. und Baschnagel, J. (2001a). *Eur. Phys. J. E*, 5:245.

Aichele, M. und Baschnagel, J. (2001b). *Eur. Phys. J. E*, 5:229.

Alba-Simionesco, C., Morineau, D., Frick, B., Higonenq, N., und Fujimori, H. (1998). *J. Non-Cryst. Solids*, 235:367.

Alig, I., Stieber, F., und Wartewig, S. (1991). *J. Non-Cryst. Solids*, 131:808.

Allegra, G. und Ganazzoli, F. (1981a). *J. Chem. Phys.*, 74:1310.

Allegra, G. und Ganazzoli, F. (1981b). *Macromolecules*, 14:1110.

Allen, M. P. und Tildesley, D. J. (1989). *Computer Simulations of Liquids*. Clarendon Press, Oxford.

Amblard, F., Maggs, A. C., Yurke, B., Pargellis, A. N., und Leibler, S. (1996). *Phys. Rev. Lett.*, 77:4470.

Andersen, H. (1983). *J. Comput. Phys.*, 52:2384.

Angell, C., Ngai, K., McKenna, G., McMillan, P., und Martin, S. (2000). *Appl. Phys. Rev.*, 88:3113.

Arbe, A., Colmenero, J., Monkenbusch, M., und Richter, D. (1998). *Phys. Rev. Lett.*, 81:590.

Arbe, A., Richter, D., Colmenero, J., und Farago, B. (1996). *Phys. Rev. E*, 54:3853.

Arbe, A., Richter, D., Colmenero, J., und Farago, B. (1997). *Physica A*, 234:437.

Arnold, V. (1988). *Mathematische Methoden der klassischen Mechanik*. Birkhäuser, Basel.

Bardoliwalla, D. (1997). Flexible polybutadiene compounds based on mdi. Dolph Tech Tips,WWW. http://www.dolphs.com/junetip.html.

Bedard, A. (2001). Composite solid propellants. Encyclopedia Astronautica,WWW. http://www.astronautix.com/articles/comlants.htm.

Bender, C. und Orszag, S. (1978). *Advanced mathematical methods for scientists and engineers*. McGraw-Hill.

Bennemann, C. (1998). *Untersuchung des thermischen Glasübergangs von Polymerschmelzen mittels Molekular Dynamik Simulationen*. Dissertation, Universität Mainz.

Bennemann, C., Donati, C., Baschnagel, J., und Glotzer, S. (1999). *Nature*, 399:246.

Boon, J. P. und Yip, S. (1980). *Molekular Hydrodynamics*. McGraw-Hill, New York.

Bouchiat, C. und Mézard, M. (2000). *cond-mat/9904118*.

Buchenau, U., Schonfeld, C., Richter, D., Kanaya, T., Kaji, K., und Wehrmann, R. (1994). *Phys. Rev. Lett.*, 73:2344.

Carmesin, I. und Kremer, K. (1988). *Macromolecules*, 21:2819.

Carmesin, I. und Kremer, K. (1990). *J. Phys. (France)*, 51:915.

Chong, S. (2001). Vortrag im Seminar KOMET, Universität Mainz.

Dai, L., Mau, A., Griesser, H., und Winkler, D. (1994). *Macromolecules*, 27:6728.

de Cloizeaux, J. und Jannink, G. (1990). *Polymers in Solutions*. Clarendon, Oxford.

de Gennes, P.-G. (1979). *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca.

Deegan, R. D. und Nagel, S. (1995). *Phys. Rev. B*, 52:5653.

Dejean de la Batie, R., Laupretre, F., und Monnerie, L. (1989). *Macromolecules*, 22:122.

Department of State (1993). Missile technology control regime. WWW. http://www.state.gov/www/global/arms/treaties/mtcr_anx.html.

Deutsch, H. und Binder, K. (1991). *J. Chem. Phys.*, 94:2294.

Doi, M. und Edwards, S. (1994). *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, New York.

Fleischer, G. und Appel, M. (1995). *Macromolecules*, 28:7281.

Flory, P. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca.

Flory, P. (1988). *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Hanser Publishers, Munich.

Frenkel, D. (1991). Statistical mechanics of liquid christals. In Hansen, J. P., Levesque, D., und Zinn-Justin, J., editors, *Proceedings of the Les Houches Summer School of Theoretical Physics, Les Houches 1989, Session LI*, pages 689–762. North-Holland, Amsterdam.

Frenkel, D. und Smith, B. (1996). *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego.

Frick, B. und Alba-Simionesco, C. (1999). *Physica A*.

Frick, B., Farago, B., und Richter, D. (1990). *Phys. Rev. Lett.*, 64:2921.

Frick, B., Richter, D., und Ritter, C. (1989). *Europhys. Lett*, 9:557.

Frick, B., Zorn, R., Richter, D., und Farago, B. (1991). *J. Non-Cryst. Solids*, 131:169.

Gee, R. H. und Boyd, R. H. (1994). *J. Chem. Phys.*, 101:8028.

Gee, R. H. und Boyd, R. H. (1995). *Polymer*, 36:1435.

Gleim, T. und Kob, W. (2000). *Eur. Phys. J. B*, 13:83.

Gomez, D., Alegria, A., Arbe, K., und Colmenero, J. (2001). *Macromolecules*, 34:513.

Götze, W. (1998). The essentials of the mode-coupling theory for glassy dynamics. *Matter Physics*.

Götze, W. (1999). *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:A1–A45.

Granek, R. (1997). *J. Phys. II France*, 7:1761.

Grosberg, A. und Khokhlov, A. (1994). *Statistical Physics of Macromolecules*. AIP Press, New York.

Guenza, M. (1999). *J. Chem. Phys.*, 110:7574.

Guenza, M. (2002). *Phys. Rev. Lett.*, 88:25901.

Guillermo, A. und Addad, J. (2002). *J. Chem. Phys.*, 116(7):3141.

Guillermo, A., Dupeyre, R., und Cohen-Addad, J. (1990). *Macromolecules*, 23:1291.

Han, J., Gee, R., und Boyd, R. H. (1994). *Macromolecules*, 27:7781.

Hansen, J.-P. und McDonald, I. R. (1986). *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London.

Harnau, L. (1998). *Zur Theorie dynamischer und statischer Strukturfaktoren von Makromolekülen unterschiedlicher Molekülstefigkeit.* Doktorarbeit, Universität Ulm.

Harnau, L. und Reineker, P. (1999). *Phys. Rev. E*, 60:4671.

Harnau, L., Winkler, R. G., und Reineker, P. (1995). *J. Chem. Phys.*, 102:7750.

Harnau, L., Winkler, R. G., und Reineker, P. (1996). *J. Chem. Phys.*, 104:6355.

Harnau, L., Winkler, R. G., und Reineker, P. (1997). *J. Chem. Phys.*, 106:2469.

Harnau, L., Winkler, R. G., und Reineker, P. (1999). *Europhys. Lett.*, 45:488.

Hofmann, A., Alegria, A., Colmenero, J., Willner, L., Buscaglia, E., und Hadjichristidis, N. (1996). *Macromolecules*, 29:129.

Hoover, W. (1985). *Phys. Rev. A*, 31:1695.

Hoover, W. (1986). *Phys. Rev. A*, 34:2499.

Horbach, J. (1998). *Molekulardynamiksimulationen zum Glasübergang von Silikatschmelzen*. Dissertation, Universität Mainz.

Hueter, I. (2001a). math.PR/0108120.

Hueter, I. (2001b). math.PR/0108077.

Kamien, R., Lubensky, T., und andC.S. O'Hern, P. N. (1997). *Europhys. Lett.*, 38:237.

Kanaya, T. und Kaji, K. (2001). *Adv. in Polym. Sci.*, 154:87.

Kanaya, T., Kaji, K., und K.Inoue (1991). *Macromolecules*, 24:1826.

Kanaya, T., Kawaguchi, T., und Kaji, K. (1999). *Macromolecules*.

Käs, J. (2000). *Phys. Rev. Lett.*, 84:5451.

Kim, E., Misra, S., und Mattice, W. (1993). *Macromolecules*, 26:3424.

Kob, W. und Andersen, H. C. (1995a). *Phys. Rev. E*, 51:4626.

Kob, W. und Andersen, H. C. (1995b). *Phys. Rev. E*, 52:4134.

Kob, W., Donati, C., Plimpton, S. J., Poole, P. H., und Glotzer, S. (1997). *Phys. Rev. Lett.*, 79:2827.

Kopf, A., Dünweg, B., und Paul, W. (1997). *J. Chem. Phys.*, 107:6945.

Kratky, O. und Porod, G. (1949). *Rec. Trav. Chim*, 68:1106.

Kreer, T., Baschnagel, J., Müller, M., und Binder, K. (2001). *Macromolecules*, 34:1105.

Kremer, K. und Grest, G. (1990). *J. Chem. Phys.*, 92:5057.

Krushev, S., Paul, W., und Smith, G. D. (2002). *Macromolecules*. accepted.

Kudlik, A., Benkhof, S., Blochowicz, T., Tschirwitz, C., und Rössler, E. (1999). *J. of Molec. Struct.*

Kudlik, A., Tschirwitz, C., Blochowicz, T., Benkhof, S., und Rössler, E. (1998). *J. Non-Cryst. Solids*.

Kuhn, W. (1930). *Ber.*, 63:1503.

Kussell, E. L. und Shakhnovich, E. (1999). *Phys. Rev. Lett.*, 83:4437.

Lacson, J. (2000). Polybutadiene elastomers. Chemical Economics Handbook Report, WWW. http://ceh.sric.sri.com/Public/Reports/525.3000/.

Landau, L. und Lifshitz, E. (1975). *Elastizitätstheorie*. Akademie-Verlag, Berlin.

Li, Y. und Mattice, W. (1992). *Macromolecules*, 25:4942.

MacDowell, L. G., Müller, M., Vega, C., und Binder, K. (2000). *J. Chem. Phys.*, 113:419.

Mark, J. E. (1966). *J. Am. Chem. Soc.*, 88:4354.

Mark, J. E. (1967). *J. Am. Chem. Soc.*, 89:6829.

Marko, J. P. und Siggia, E. (1995). *Phys. Rev. E*, 52:2912.

MPI für Metallforschung (2000). European white book on fundamental research in materials science. Technical report, MPG, http://www.mpg.de/doku/wb_materials/.

Nosé, S. (1984a). *J. Chem. Phys.*, 81:511.

Nosé, S. (1984b). *Mol. Phys.*, 52:255.

Nosé, S. und Klein, M. (1983). *Mol. Phys.*, 50:1055.

Padding, J. und Briels, W. (2001). *J. Chem. Phys.*, 115:2846.

Paul, W. und Baschnagel, J. (2000). *Stochastic Processes: From Physics to Finance*. Springer, Berlin.

Paul, W., Binder, K., Heermann, D., und Kremer, K. (1991). *J. Chem. Phys.*, 95:7726.

Paul, W., Smith, G. D., und Yoon, D. Y. (1997). *Macromolecules*, 30:7772.

Paul, W., Smith, G. D., Yoon, D. Y., Farago, B., Rathgeber, S., Zirkel, A., Willner, L., und Richter, D. (1998). *Phys. Rev. Lett.*, 80:2346.

Paul, W., Yoon, D. Y., und Smith, G. D. (1995). *J. Chem. Phys*, 103:1702.

Poshyachinda, S., Edwards, H., und Johnson, A. F. (1996). *Polymer*, 37:5171.

Quentrec, B. und Brot, C. (1975). *J. Comput. Phys.*, 13:430.

Rahman, A. (1964). *Phys. Rev.*, 136:A405.

Rault, J. (2000). *J. Non-Cryst. Solids*, 271:177.

Richter, D. (1997). *Macromol. Symp.*, 121:147.

Richter, D. (2000). *Physica B*, 276:22.

Richter, D., Frick, B., und Farago, B. (1988). *Phys. Rev. Lett.*, 61:2465.

Richter, D., Monkenbusch, M., Arbe, A., und Colmenero, J. (2001). *J. Non-Cryst. Solids*, 287:286.

Richter, D., Monkenbusch, M., Arbe, A., Colmenero, J., und Farago, B. (1997). *Physica B.*

Richter, D., Monkenbusch, M., Arbe, A., Colmenero, J., Farago, B., und Faust, R. (1999). *J. Phys. Cond. Matt.*

Richter, D., Zorn, R., Farago, B., Frick, B., und Fetters, L. J. (1992). *Phys. Rev. Lett.*, 68:71.

Robertson, C. und Roland, C. (2000). *Macromolecules*, 34:1262.

Rössler, E., Sokolov, A., Eiermann, P., und Warschewske, U. (1993). *Physica A*, 201:237.

Rouse, P. (1953). *J. Chem. Phys.*, 21:1272.

Sanchez, I., Cho, J., und Chen, W.-J. (1993). *Macromolecules*, 26(16):4234.

Sanchez, I. und Lacombe, R. (1976). *J. Phys. Chem.*, 80:2352 und 2568.

Sanchez, I. C. und Cho, J. (1995). *Polymer*, 36(15):2929.

Schäfer, L. (1999). *Excluded Volume Effects in Polymer Solutions*. Springer.

Scheidler, P. (2001). *Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten in Filmen und Röhren*. Doktorarbeit, Universität Mainz.

Schmidt, W. und Buchenau, U. (2000). *Physica B*, 276:394.

Schweizer, K. und Curro, J. (1997). *Adv. Chem. Phys.*, 97:1.

Shaffer, J. S. (1994). *J. Chem. Phys.*, 101:4205.

Sillescu, H. (1999). *J. Non-Christ. Solids*, 243:81.

Smith, G. D., Borodin, O., Bedrov, D., Paul, W., Qiu, X. H., und Ediger, M. D. (2001a). *Macromolecules*, 34:5192.

Smith, G. D. und Paul, W. (1998). *J. Phys. Chem. A*, 102:1200.

Smith, G. D., Paul, W., Monkenbusch, M., und Richter, D. (2000). *Chem. Phys.*, 261:61.

Smith, G. D., Paul, W., Monkenbusch, M., und Richter, D. (2001b). *J. Chem. Phys*, 114:4285.

Smith, G. D., Paul, W., Monkenbusch, M., Willner, L., Richter, D., Qiu, X. H., und Ediger, M. D. (1999). *Macromolecules*, 32:8857.

Smith, S., Finzi, L., und Bustamante, C. (1992). *Science*, 258:1122.

Staudinger, H. (1920). *Ber.*, 53:1073.

Story, B. (2001). Automotive paint frequently – asked questions. http://members.tripod.com/ bobstory/faq.html.

Strobl, G. (1996). *The Physics of Polymers*. Springer, Berlin.

TheGolfballOutlet.com (1999). What makes a ball a golfball? WWW. http://thegolfballoutlet.com/whatmakesaball.htm.

Van Gunsteren, W. (1980). *Mol. Phys.*, 40:1015.

Van Gunsteren, W. und Berendsen, H. (1977). *Mol. Phys.*, 34:637.

van Zon, A. und de Leeuw, S. (1998). *Phys. Rev. E*, 58:R4100.

Varnik, F. (2000). *Molekulardynamik Simulationen zum Glasübergang in Makromolekularen Filmen*. Doktorarbeit, Universität Mainz.

Viovy, J. L., Monnerie, L., und Merola, F. (1989). *Macromolecules*, 18:1130.

Vogel, M. und Rössler, E. (2001). *J. Chem. Phys*, 114(13):5802.

Wartewig, S., Alig, I., Stieber, F., und Fytas, G. (1989). *Progr. Colloid and Polym. Sci.*, 80:172.

Watzlawek, M., Likos, C., und Löwen, H. (1999). *Phys. Rev. Lett.*, 82:5289.

Wertheim, M. (1984). *J. Stat. Phys.*, 35:19.

Winkler, R. G., Harnau, L., und Reineker, P. (1997). *Macromol. Theory Simul*, 6:1007.

Winkler, R. G., Reineker, P., und Harnau, L. (1994). *J. Chem. Phys.*, 101:8119.

Zhuang, X., Bartley, L., Babcock, H., Russell, R., Ha, T., Herschlag, D., und Chu, S. (2000). *Science*, 288:2048.

Zorn, R., Arbe, A., Colmenero, J., Frick, B., Richter, D., und Buchenau, U. (1995a). *Phys. Rev. E*, 52:781.

Zorn, R., Kanaya, T., Kawaguchi, T., Richter, D., und Kaji, K. (1996). *J. Chem. Phys*, 105:1189.

Zorn, R., McKenna, G. B., Willner, L., und Richter, D. (1995b). *Macromolecules*, 28:8552.

Zorn, R., Mopsik, F., McKenna, G., Willner, L., und Richter, D. (1997). *J. Chem. Phys.*, 107:3645.

Zorn, R., Richter, D., Frick, B., und Farago, B. (1993). *Physica A*, 201:52.