

SIMULATIONEN ZUR DEFORMATION VON VERSCHLAUFTEN POLYMER  
SYSTEMEN UNTER VARIATION DER TEMPERATUR

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Physik

der Universität Regensburg

vorgelegt von

Marcus Wacha

aus

Regensburg

Regensburg 2005

Promotionsgesuch eingereicht am: 25.10.2005

Tag der mündlichen Prüfung: 10.1.2006

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. S. Kreitmeier.

## **Prüfungsausschuss:**

Vorsitzender: Prof. Dr. K. Renk

Erstgutachter: Prof. Dr. S. Kreitmeier

Zweitgutachter: Prof. Dr. I. Morgenstern

weitere Prüfer: Prof. Dr. A. Schäfer

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Prinzipien und Grundlagen von Computersimulationen</b>	<b>8</b>
2.1	Simulationsverfahren . . . . .	8
2.1.1	Die Molekulardynamik . . . . .	9
2.1.2	Das Monte-Carlo Verfahren . . . . .	10
2.1.3	Das Importance Sampling . . . . .	11
2.2	Simulationsmodelle . . . . .	14
2.2.1	Gittermodelle . . . . .	14
2.2.2	Kontinuumsmodelle . . . . .	16
2.2.3	Das Bond-Fluktuations-Modell . . . . .	16
2.3	Das kontinuierliche Bondfluktuationsmodell (CBFM) . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Die Deformation von CSAW's</b>	<b>22</b>
<b>4</b>	<b>Untersuchte Systeme</b>	<b>27</b>
4.1	Vorstellung der Basis- und der Referenzsysteme . . . . .	27
4.2	Abkühlvorgang und Bestimmung der $\theta$ -Temperatur . . . . .	31
4.3	Überblick/Zusammenfassung . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>37</b>
5.1	Statische Untersuchungen . . . . .	37
5.1.1	Strukturelle Änderungen mit der Deformation . . . . .	37
5.1.2	Änderung der Energie mit der Deformation . . . . .	44
5.1.3	Lokale Verteilung der inneren Energie . . . . .	53
5.1.4	Änderung der Kraft mit der Deformation . . . . .	63
5.1.4.1	Die Gesamtkraft $f$ . . . . .	65

---

5.1.4.2	Der energetische Anteil $f_e$ und der entropische Anteil $f_s$ . . .	71
5.1.5	Zusammenfassung . . . . .	74
5.2	Dynamische Untersuchungen . . . . .	75
5.2.1	Dynamisches Verhalten von Einzelketten und Sternsystemen . . . . .	77
5.2.2	Dynamisches Verhalten der Basissysteme . . . . .	85
5.2.3	Zusammenfassung . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>95</b>



# 1 Einleitung

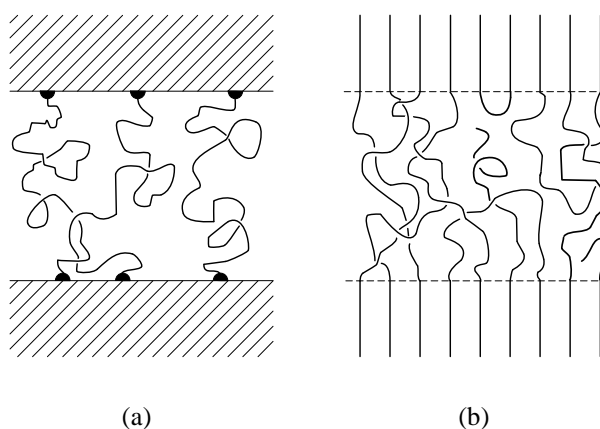
In der Polymerphysik spielen sowohl Verschlaufungen, sog. *entanglements*, zwischen einzelnen Polymerketten, wie auch Knoten innerhalb einzelner Ketten eine große Rolle. Daher ist es wichtig, mehr über die Wirkungsweise und den Einfluss von Verschlaufungen auf die physikalischen Eigenschaften zu erfahren. Dabei kommen Verschlaufungen nicht nur in ein paar ganz speziellen Situationen vor, sondern sind Gegenstand der Forschung in vielen unterschiedlichen Gebieten.

Eine sehr große Gruppe stellen die so genannten biologischen Systeme mit ihrem bedeutendsten Vertreter, der DNA, dar. So ist es zum Beispiel möglich, ringförmige DNA Moleküle bestimmter Bakterien mittels spezieller Arten von Enzymen zur Bildung nicht trivialer Knoten anzuregen [1, 2, 3]. Dabei ist offensichtlich, dass die physikalischen Eigenschaften solcher biologischen Moleküle sehr stark von ihrer Topologie beeinflusst werden. Dieser Einfluss wurde bereits in theoretischen Arbeiten zu den elastischen Eigenschaften von linearer DNA bezüglich des Doppelstrangs und der Helixstruktur [4, 5, 6] und auch im Hinblick auf die topologische Verknüpfungszahl [7] untersucht.

Experimentell ist es durch den Einsatz von optischen Tweezern möglich, DNA und Proteinmoleküle kontrolliert zu verändern und somit sogar künstliche Knoten aus solchen Molekülen zu formen [8]. Man hat dadurch die Möglichkeit, viele physikalische und vielleicht sogar mathematische Eigenschaften von Knoten experimentell zu untersuchen und diese mit Vorhersagen der Theorie und aus Computersimulationen zu vergleichen. Computersimulationen zur Deformation polymerer Ringe wurden zum Beispiel von Sheng *et al.* [9] durchgeführt.

Eine weitere Gruppe stellen die polymeren Netzwerke dar. Bei diesen ist der Einfluss von Verschlaufungen auf den Deformationsprozess noch nicht völlig verstanden, wobei allerdings akzeptiert ist, dass diese als zusätzliche Behinderungen zu den externen Kräften angesehen werden können. Je länger die Subketten zwischen zwei chemischen Netzknoten eines Netzwerks sind, desto gravierender wirkt sich der Einfluss der Verschlaufungen aus. Sie werden als so genannte physikalische Netzknoten zusätzlich zu den chemischen Netzknoten eingefügt und diskutiert [10, 11, 12, 13].

Des Weiteren wären die so genannten Brückensysteme zu erwähnen. Diese bestehen aus zwei einander gegenüberliegenden Grenzflächen, die durch Polymerketten miteinander verbunden sind. Ein Beispiel wären die telechelischen Polymere, Abb. 1.1 (a). Diese besitzen stark absorbierende funktionelle Endgruppen und sind dadurch in der Lage, die beiden Grenzflächen miteinander zu verbinden [14, 15, 16]. Ein anderes Beispiel wären die *tie-chains*, Abb. 1.1 (b).



*Abbildung 1.1:* Beispiele für polymere Brückensysteme: die telechelischen Ketten (a) und die *tie-chains* (b).

Diese Ketten überbrücken die amorphe Phase zwischen den Kristalllamellen und haben somit signifikanten Einfluss auf das Deformationsverhalten teilkristalliner Polymere [17, 18]. In beiden Fällen kommt es zu Verschlaufungen zwischen den einzelnen Ketten, die einen zusätzlichen Zwang zu den äußeren Kräften verursachen [19].

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher das Deformationsverhalten polymerer Modellsysteme aus definiert verschlaufenen Polymerketten untersucht werden. Ein besonderer Augenmerk gilt dabei dem Verschlaufungsgrad, sowie der Topologie der Verschlaufung. Die Untersuchungen sollen zum Verständnis der lokalen Dehnung von einzelnen Verschlaufungen und Maschen eines Netzwerkes dienen. Durch den Einbau einer Van-der-Waals Wechselwirkung soll zusätzlich der Übergang von entropiedominierter Deformation zu energiedominierter Deformation während des Glasübergangs betrachtet werden.

Zuerst werden im folgenden Kapitel die Prinzipien und die Grundlagen von Computersimulationen von Polymeren besprochen, wobei insbesondere auf das in dieser Arbeit verwendete kontinuierliche Bondfluktuationsmodell (CBFM) eingegangen wird.

Im dritten Kapitel erfolgt die Darstellung der Deformationsmethode anhand von confined self avoiding walks (CSAW's).

Anschließend werden im vierten Kapitel die verschiedenen Modellsysteme und die verwendeten Simulationsparameter erläutert, wobei ein besonderer Augenmerk dem Parameter der Temperatur gilt.

Die Vorstellung und die Diskussion der Ergebnisse der statischen und der dynamischen Simulationen sind Gegenstand des fünften Kapitels.

## 2 Prinzipien und Grundlagen von Computersimulationen

Neben dem Experiment und der Theorie nehmen Computersimulationen in der Polymerphysik einen immer größeren Stellenwert ein. Dies liegt daran, dass sich mit ihnen viele Einschränkungen der klassischen Untersuchungsmethoden beheben lassen.

Während beim Experiment einzelne Größen durch direkte Messung nicht zugänglich sind, lässt sich mittels Simulationen jeder Parameter einzeln variieren, und man kann dessen Einfluss auf das Gesamtsystem untersuchen.

Theoretische Modelle wiederum haben den Nachteil, dass sie Fluktuationen meist nur schwer beschreiben und in der Regel nur in Grenzbereichen exakte Ergebnisse liefern. Dagegen lassen sich mit Simulationen alle Bereiche - nicht nur spezielle Grenzfälle - abdecken. Zusätzlich stellen sie ein hervorragendes Instrument dar, die Gültigkeit theoretischer Modelle zu überprüfen.

Allerdings sind auch dem Einsatz von Simulationen gewisse Grenzen gesetzt, da man aufgrund der beschränkten Computerleistung meist nur viel kleinere als die experimentell möglichen Systeme simulieren kann, oder aber sehr lange Simulationszeiten in Kauf nehmen muss.

In diesem Kapitel werden nun die Prinzipien und Grundlagen von Computersimulationen besprochen. Dafür werden zuerst verschiedene Simulationsverfahren und Simulationsmodelle vorgestellt. Anschließend wird das im Rahmen dieser Arbeit verwendete kontinuierliche Bondfluktuationsmodell beschrieben.

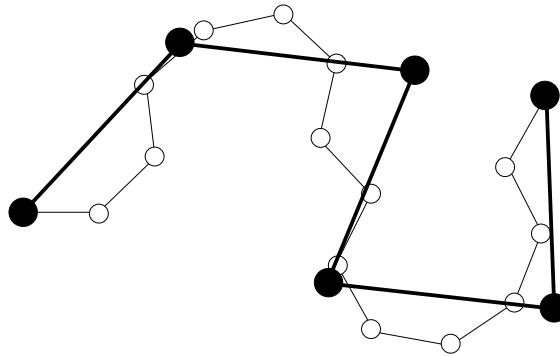
### 2.1 Simulationsverfahren

Makromoleküle sind komplexe, hochmolekulare Systeme, die aus einer großen Zahl vielfach miteinander verbundener Ketten bestehen. Aufgrund verschiedenster Wechselwirkungen, wie z. B. Valenzwinkel und Rotationsbarrieren, kommt es innerhalb der einzelnen Ketten zu Korrelationen der chemischen Monomere, die allerdings mit wachsendem Abstand der beteiligten Monomere zueinander abnehmen.

Um solche realen Systeme in Simulationen beschreiben zu können, werden diese mittels verschiedenster Vergrößerungsprozesse, dem so genannten *coarse graining*, soweit abstrahiert, bis nur noch die zu untersuchenden Eigenschaften in Erscheinung treten.

Dies geschieht unter anderem durch die Einführung der so genannten Kuhnschen Segmente [20]. Dabei werden Kettenteile des chemisch realistischen Polymers zu statistischen Segmenten zusammengefasst, die nun nur noch den topologischen Zusammenhang der Kette repräsen-

tieren. Alle anderen Eigenschaften, wie z.B. Masse und Volumen, der chemischen Monomere, werden in den Verbindungspunkten, den effektiven Monomeren, vereint (vgl. Abb. 2.1).



*Abbildung 2.1:* Schematische Darstellung der Kuhnschen Segmente. Die dünnen Linien zeigen die chemischen Monomere mit den Bindungen und die dicken Linien die Kuhn-schen Segmente.

Solche vergrößerten Systeme werden nun mit Hilfe von unterschiedlichen Methoden auf dem Computer simuliert. Die in der Polymerphysik gebräuchlichsten Verfahren sind die Molekulardynamik und das Monte-Carlo Verfahren.

### 2.1.1 Die Molekulardynamik

Ein in der Polymerphysik häufig eingesetztes Verfahren ist die Molekulardynamik. Ausgehend von einer sehr detaillierten mikroskopischen Systembeschreibung werden dabei die Phasenraumtrajektorien aller im System vorhandenen  $N$  Teilchen durch Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen bzw. der dazu äquivalenten Lagrange Gleichungen berechnet.

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (2.1)$$

$\mathcal{L}$  bezeichnet die Lagrange Funktion und  $q_i$  die generalisierten Koordinaten.

Für die Systembeschreibung kommen sowohl intramolekulare Potentiale, wie z. B. Bindungslängen-, Bindungswinkel- und Torsionspotentiale als auch intermolekulare Potentiale, wie z. B. eine Van-der-Waals Wechselwirkung zum Einsatz.

Die für die Integration erforderlichen Zeitschritte liegen dabei in der Größenordnung von  $\Delta\tau \approx 10^{-15}$  s. Dies ist notwendig, um numerische Instabilitäten während der Integration zu vermeiden

und um sehr schnelle Bewegungen, wie die Oszillationen einer C-C-Bindung,  $\tau = 10^{-13}$  s, noch simulieren zu können.

Allerdings bleibt die Molekulardynamik aufgrund der kleinen Integrationsschritte und der relativ detaillierten Systembeschreibung auf kurze Zeitskalen und/oder Systeme mit einer geringen Teilchenzahl  $N$  beschränkt.

### 2.1.2 Das Monte-Carlo Verfahren

Eine effektive und häufig verwendete Alternative stellt das Monte-Carlo Verfahren dar, welches thermodynamische Systeme mit Hilfe von stochastischen Computersimulationen untersucht. Prinzipiell wird bei diesem Verfahren für eine beliebige Messgröße  $A(\vec{x})$  ihr Erwartungswert  $\langle A \rangle$  bestimmt.  $\vec{x}$  ist ein Vektor bzw. Zustand im Phasenraum. Betrachtet man als Ausgangspunkt das kanonische Ensemble, so ergibt sich der Erwartungswert wie folgt:

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \frac{1}{Z} \int A(\vec{x}) e^{-\beta E(\vec{x})} dx \\ Z &= \int e^{-\beta E(\vec{x})} dx \\ \beta &= \frac{1}{k_B T}\end{aligned}\tag{2.2}$$

$Z$  bezeichnet die Zustandssumme,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $E$  die Energie des Zustands  $\vec{x}$  und  $T$  die Temperatur.

Aufgrund der großen Anzahl von möglichen Zuständen ist es im Allgemeinen unmöglich, diese Integration wirklich durchzuführen. Man beschränkt sich daher auf eine statistische Auswahl von Zuständen  $\vec{x}_i$  ( $i = 1, \dots, M$ ) und berechnet statt des Erwartungswerts  $\langle A \rangle$  den Mittelwert  $\bar{A}$ .

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^M A(\vec{x}_i) e^{-\beta E(\vec{x}_i)} \\ Z &= \sum_{i=1}^M e^{-\beta E(\vec{x}_i)}\end{aligned}\tag{2.3}$$

Dabei ist es unwichtig, ob bestimmte Zustände  $\vec{x}_i$  mehrfach vorkommen, solange nur der Phasenraum gleichmäßig abgetastet wird.

Ein einfaches Verfahren, eine Auswahl von Zuständen zu erhalten ist das *simple sampling*. Die einzelnen Zustände  $\vec{x}_i$  werden dabei mit Hilfe von Zufallszahlen statistisch unabhängig voneinander erzeugt. Da keine Gewichtung der erzeugten Zustände erfolgt, sind diese - je nach Güte des verwendeten Zufallszahlengenerators - gleichmäßig im Phasenraum verteilt. Man erhält somit viele Zustände mit relativ kleinem Boltzmannfaktor  $e^{-\beta E(\vec{x}_i)}$ , die wenig zur Mittelwertbildung beitragen [21].

Um den Mittelwert genau genug zu bestimmen, ist es daher nötig,  $M$  sehr groß zu wählen, was allerdings speziell bei großen Systemen die Simulationszeiten beträchtlich erhöht.

### 2.1.3 Das Importance Sampling

Dieser Rechenzeitnachteil wird beim *importance sampling* behoben, da hier die einzelnen Zustände nicht mehr unabhängig voneinander erzeugt werden. Stattdessen werden gezielt relevante Bereiche des Phasenraums aufgesucht, um Zustände mit relativ großem Boltzmannfaktor  $e^{-\beta E(\vec{x}_i)}$  zu erhalten [21].

Die einzelnen Zustände werden dazu gemäß einer Wahrscheinlichkeit  $P(\vec{x}_i)$  gewählt und Gleichung 2.3 geht in folgende modifizierte Gleichung über:

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^M \frac{A(\vec{x}_i)}{P(\vec{x}_i)} e^{-\beta E(\vec{x}_i)}}{\sum_{i=1}^M \frac{1}{P(\vec{x}_i)} e^{-\beta E(\vec{x}_i)}} \quad (2.4)$$

Eine logische und effektive Methode für die Wahl von  $P(\vec{x}_i)$  ist  $P(\vec{x}_i) \propto e^{-\beta E(\vec{x}_i)}$ , womit sich Gleichung 2.4 auf eine einfache Berechnung des arithmetischen Mittels

$$\overline{A(\vec{x})} = \frac{1}{M} \sum_{I=1}^M A(\vec{x}_i) \quad (2.5)$$

reduziert.

Ein Verfahren dies zu realisieren stammt von Metropolis *et al.* [22]. Dabei werden aufeinander folgende Zustände  $\vec{x}_i$  nicht mehr unabhängig voneinander gewählt, sondern gehen, im Sinne einer *Markov-Kette*, mit einer Wahrscheinlichkeit  $W_{n \rightarrow m}$  ineinander über, wobei die Übergangswahrscheinlichkeit  $W$  vom Energieunterschied des Anfangs- und des Endzustands ab-

hängt.

Eine solche Folge von Zuständen verläuft entlang eines zeitlich geordneten Pfades, womit sich diese Abfolge von Zuständen mit einer Zeit  $t$ , die als Monte-Carlo-Zeit<sup>1</sup> bezeichnet wird, identifizieren lässt. Die Zeitabhängigkeit wird mit folgender Master-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = - \sum_{n \neq m} [P_n(t) W_{n \rightarrow m} - P_m(t) W_{m \rightarrow n}] \quad (2.6)$$

$P_n(t)$  stellt die Wahrscheinlichkeit dar, mit der sich das System im Zustand  $n$  zur Zeit  $t$  befindet und  $W_{n \rightarrow m}$  ist die Übergangsrate vom Zustand  $n$  in den Zustand  $m$ . Befindet man sich im Gleichgewicht, so gilt:

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = 0 \quad (2.7)$$

und zusammen mit Gleichung 2.6 ergibt sich das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts:

$$P_n(t) W_{n \rightarrow m} = P_m(t) W_{m \rightarrow n} \quad (2.8)$$

Als Übergangsrate  $W_{n \rightarrow m}$  ist dabei alles akzeptabel, was dieses Prinzip des detaillierten Gleichgewichts erfüllt, wobei Gleichung 2.9 bei der Simulation von Polymeren am häufigsten angewendet wird.

$$W_{n \rightarrow m} = \begin{cases} e^{-\beta \Delta E} & \text{falls } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.9)$$

Hierbei bezeichnet  $\Delta E = E(\vec{x}_m) - E(\vec{x}_n)$  die Energiedifferenz der beiden Zustände  $\vec{x}_m$  und  $\vec{x}_n$ . Ist der Energieunterschied  $\Delta E$  eines Übergangs kleiner Null, so findet der Übergang auf jeden Fall statt. Bei einer Energiezunahme ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang umso geringer, je größer  $\Delta E$  ist. Findet kein Übergang statt, so ist der nachfolgende Zustand  $\vec{x}_m$  gleich dem jetzigen Zustand  $\vec{x}_n$ .

Neben der hohen Effektivität bei der Berechnung von Erwartungswerten bzw. Mittelwerten ist ein weiterer Vorteil des *importance sampling* Verfahrens, dass es dynamisch interpretiert werden kann. Gleichung 2.5 kann somit als Zeitmittel entlang der stochastischen Trajektorie im

---

<sup>1</sup>Die Angaben der Zeit erfolgt in Monte-Carlo-Steps (MCS). 1 MCS ist dabei die Zeiteinheit, in der jedes Teilchen im Mittel einen Bewegungsversuch unternommen hat.



Phasenraum identifiziert werden:

$$\overline{A} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(t_i) \quad (2.10)$$

Neben der Ensemblemittelung über  $S$  unabhängige Simulationsläufe hat man bei der Berechnung statischer Größen jetzt die Möglichkeit, während des Simulationslaufs das Zeitmittel zu bestimmen und kann durch die Kombination von Ensemblemittel und Zeitmittel nicht nur die Rechengenauigkeit erhöhen, sondern auch Ergodizitätsprobleme vermeiden.

## 2.2 Simulationsmodelle

Auch die Wahl eines geeigneten Simulationsmodells hat einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz und auch auf die Gültigkeit von Simulationsalgorithmen. Je nachdem, wie detailliert die Systeme modelliert werden sollen, kommen dabei Gittermodelle oder Kontinuumsmodelle zum Einsatz. Aber auch die Natur der zu untersuchenden Größen - dynamische oder statische - ist für die Wahl entscheidend.

### 2.2.1 Gittermodelle

Bei den einfachsten Gittermodellen werden die Polymerketten als Wege entlang der Gitterlinien dargestellt. Die Monomere sitzen dabei auf den Gitterpunkten und sind durch Bindungen, die entlang der Gitterlinien verlaufen, miteinander verbunden. Als Beispiele sind in Abb. 2.2 das einfach kubische Gitter [23, 24, 25, 26, 27] und das Diamantgitter [28] dargestellt.

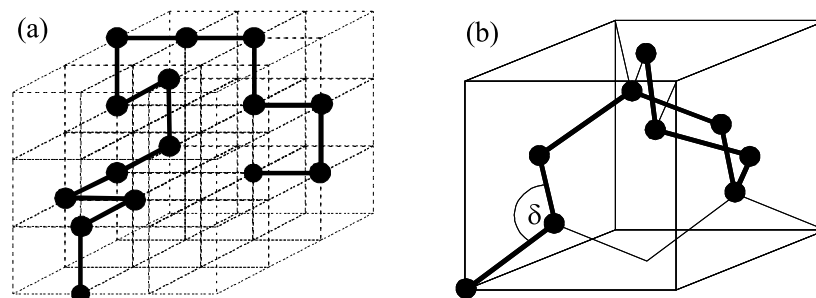


Abbildung 2.2: Beispiele für zwei Gittermodelle: das einfach kubische Gitter (a) und das Diamantgitter (b).

Um eine korrekte Polymerdynamik zu realisieren, werden aufeinander folgende Konformationen durch geeignete Elementarbewegungen - im Sinne eines *Markov-Prozesses* - ineinander übergeführt.

Abb. 2.3 zeigt den erweiterten Verdier-Stockmayer Bewegungsmechanismus [29]. Dieser setzt sich aus drei verschiedenen Elementarbewegungen zusammen: die *end-bond-motion* (Rotation eines Endsegments), der *kink-jump* (Umklappen von 2 Segmenten) und die *crankshaft-motion* (Umklappen von drei Segmenten). Dabei ist das Zusammenspiel von diesen drei Elementarbewegungen für eine korrekte Dynamik von entscheidender Bedeutung.

Im Gegensatz zur erweiterten Verdier-Stockmayer Methode zeigen der Reptationsalgorithmus [27, 30, 31], Abb. 2.4 (a), und der Pivot-Algorithmus [25, 32, 33, 34], Abb. 2.4 (b), keine

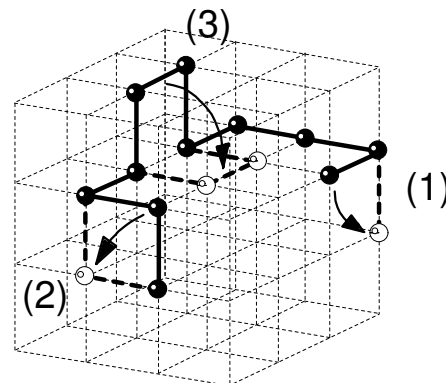


Abbildung 2.3: Elementarbewegungen des erweiterten Verdier-Stockmayer Bewegungsmechanismus: end-bond-motion (1), kink-jump (2) und crankshaft motion (3).

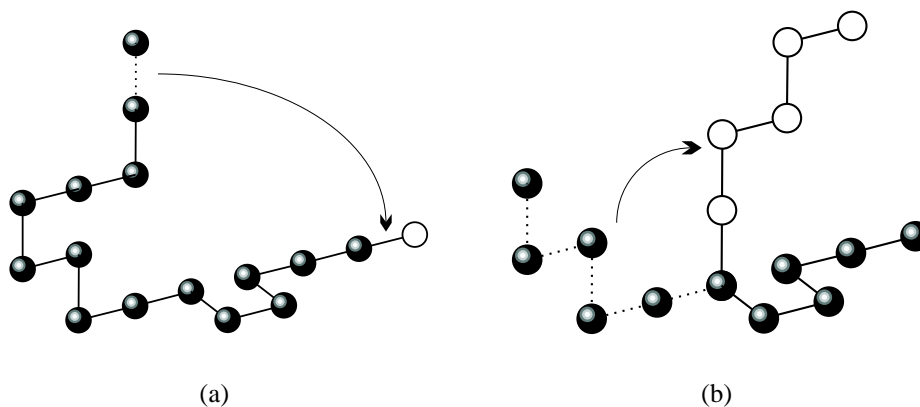


Abbildung 2.4: Darstellung des Reptations- (a) und des Pivot-Algorithmus (b).

korrekte Dynamik.

Sie eignen sich jedoch zur Untersuchung statischer Größen, da sich mit ihnen relativ schnell statistisch unabhängige Konformationen erzeugen lassen.

Neben den ergodischen Problemen sind die geringe Zahl verschiedener Bindungswinkel und die oft relativ künstlichen Bewegungsregeln der entscheidende Nachteil der Gittermodelle. Auf der anderen Seite ist bei diesen der Anteil an rechenzeitaufwendiger Fließkomma-Arithmetik relativ gering, und sie lassen sich somit wesentlich effizienter auf dem Computer implementieren als die detaillierten Kontinuumsmodelle.

### 2.2.2 Kontinuumsmodelle

Bei den Kontinuumsmodellen sitzen die Monomere nicht auf festen Gitterpunkten, sondern nehmen ihre Positionen frei im Raum ein. Zudem unterliegen sie bezüglich der Bindungsvektoren und der Bindungswinkel keinen künstlichen Einschränkungen.

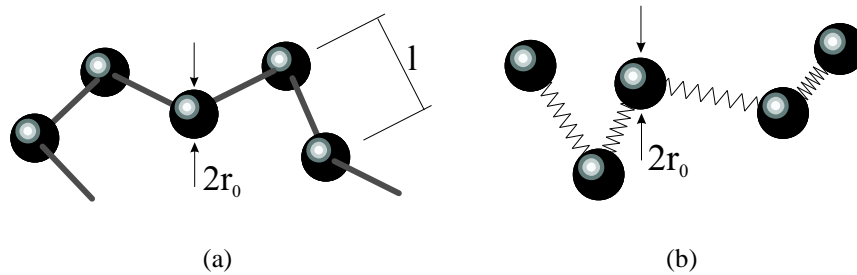


Abbildung 2.5: Darstellung des Perlenkettenmodells (a) und des Federkettenmodells (b).

Zwei häufig verwendete Modelle sind das Perlenkettenmodell (*pearl necklace model*), Abb. 2.5 (a), und das Federkettenmodell (*bead spring model*), Abb. 2.5 (b). Bei beiden Modellen werden die Monomere durch Kugeln mit einem Durchmesser von  $2r_0$  dargestellt, und die Bindungslängen und Bindungswinkel können sich frei einstellen, solange sie nicht durch zusätzliche Potentiale daran gehindert werden.

Im Falle des Federkettenmodells, zum Beispiel, sind die Bindungen zwischen zwei Monomeren durch ein harmonisches Potential realisiert, wodurch die freie Wahl der Bindungsvektoren eingeschränkt wird. Zugleich ist es das populärste und effizienteste Kontinuumsmodell und kommt sowohl bei Monte-Carlo als auch bei Molekulardynamik-Simulationen zum Einsatz.

### 2.2.3 Das Bond-Fluktuations-Modell

Das Bond-Fluktuations-Modell (BFM) ist ein Hybridmodell zwischen den Gitter- und den Kontinuumsmodellen und vereinigt die Vorteile beider Modellarten in sich. Eine erste zweidimensionale Version wurde 1988 von Carmesin und Kremer [35, 36] entwickelt, und 1990 von Deutsch und Binder auf drei Dimensionen erweitert [37, 38, 39].

Die effektiven Monomere werden beim BFM als Elementarzellen des einfach kubischen Gitters dargestellt, und die Bindungen zwischen den Monomeren durch einen Satz  $B$  von 108 Bindungsvektoren repräsentiert:

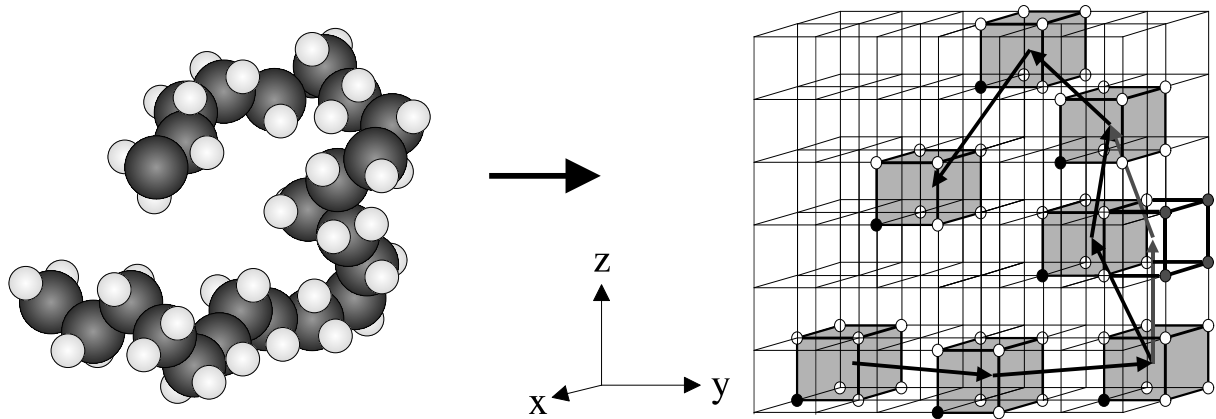


Abbildung 2.6: Darstellung eines realen Polymers und dessen Modellierung mittels des Bond-Fluktuations-Modells und eines Bewegungsversuchs.

$$\mathcal{B} = \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

$\mathcal{P}_{\pm}$  bezeichnet die Menge aller Permutationen der Vektoren einschließlich einem Vorzeichenwechsel. Für diese 108 Bindungsvektoren der Menge  $\mathcal{B}$  gilt, dass bei Beachtung der *excluded volume* Bedingung automatisch *cut-avoiding* garantiert ist [40]. Zusätzlich erlaubt der angegebene Vektorsatz 87 verschiedene Winkeleinstellungen zwischen zwei benachbarten Segmenten, und die Länge der Bindungsvektoren kann zwischen 2 und  $\sqrt{10}$  Gittereinheiten fluktuieren.

Diese fluktuierenden Bindungslängen zeigen sich nicht nur für den Namen dieses Modells verantwortlich, sondern beheben auch den entscheidenden Nachteil der Gittermodelle: die geringe Zahl von möglichen Bindungswinkeln und Bindungslängen. Aufgrund der diskreten Monomerpositionen lässt sich das BFM dennoch sehr effektiv auf dem Computer implementieren.

Allerdings stellen gerade die diskreten Positionen der Monomere auf dem Gitter und die diskreten Sprungweiten unter bestimmten Bedingungen ein Problem dar. Bei tiefen Temperaturen führen die Monomere nur noch kleine Positionsänderungen durch, was beim BFM aufgrund der minimalen Sprungweite von zwei Einheiten eventuell zu artefaktischen Einfriervorgängen führen kann [41].

Um solche Effekte ausschließen zu können, wird im Rahmen dieser Arbeit ein kontinuierliches

Bondfluktuationsmodell verwendet und im Folgenden besprochen.

### 2.3 Das kontinuierliche Bondfluktuationsmodell (CBFM)

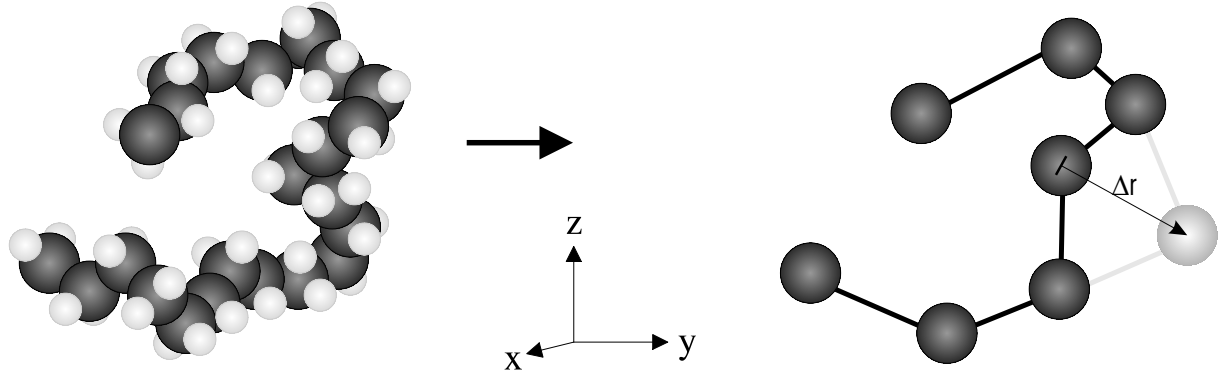


Abbildung 2.7: Darstellung eines realen Polymers und dessen Modellierung mittels des CBFM und eines Bewegungsversuchs.

Beim CBFM werden die effektiven Monomere als Kugel mit einem Durchmesser von  $2r_0$  modelliert und können ihre Positionen frei im dreidimensionalen Raum einnehmen. Um den Zusammenhalt innerhalb einer einzelnen Polymerkette zu bewerkstelligen, wird eine temperaturunabhängige intramolekulare Wechselwirkung  $U_{bond}$  verwendet:

$$U_{bond}/\beta = \begin{cases} 0 & 2r_0 < l < l_{max} \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.12)$$

$l$  entspricht dabei der Bindungslänge zwischen zwei benachbarten Monomeren und  $l_{max}$  dem größten erlaubten Bindungsvektor.

Um möglichst realistische Systeme zu simulieren, muss zum Einen die *excluded volume* Bedingung erfüllt sein, zum Anderen darf es als Folge einer Monomerbewegung zu keinem Durchdringen von Bindungen (*cut-avoiding*) kommen. Um dies zu bewerkstelligen, wird die *excluded volume* Bedingung bei jedem Sprungversuch explizit getestet, während die Einhaltung der *cut-avoiding* Bedingung durch die Einführung eines maximalen Sprungvektors  $\Delta r_{max}(l_{max})$ , Gl. 2.13, und den Bedingungen 2.14 und 2.15 garantiert wird [42, 43].

$$\Delta r_{max} = 2\sqrt{2}l_{max} \sqrt{\frac{8r_0^2 - l_{max}^2}{16r_0^2 - l_{max}^2}} \quad (2.13)$$

$$0 < \Delta r < \Delta r_{max} \quad (2.14)$$

$$2r_0 < l < l_{max} \quad (2.15)$$

Um Systeme bei endlichen Temperaturen zu simulieren, wirkt zwischen allen nicht direkt miteinander verbundenen Monomeren eine Van-der-Waals Wechselwirkung, wofür folgendes energetisches Potential  $U_{non}(d)$  verwendet wird:

$$U_{non}(d) = \begin{cases} \infty & d < 2r_0 \\ 0 & d \geq 3 \\ M(d) & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.16)$$

$d$  entspricht dem Abstand zwischen zwei wechselwirkenden Monomeren. Das erste Intervall repräsentiert die *excluded volume* Bedingung, indem die Potentialbarriere für Abstände  $d < 2r_0$  auf Unendlich gesetzt wird. Im zweiten Abschnitt wird das Potential für Abstände  $d \geq 3$  auf Null gesetzt, um Rechenzeit zu sparen. Zwischen den beiden Grenzen wird ein angepasstes Morsepotential  $M(d)$  verwendet.

$$M(d) = ae^{-2s(d-d_0)} - 2ae^{-s(d-d_0)} \quad (2.17)$$

$a$  beschreibt die Stärke des Morsepotentials,  $s$  ist der Reichweitenfaktor und  $d_0$  gibt die Position des Potentialminimums an (vgl. Tab. 2.1). Anstatt des normalerweise üblichen Lennard-Jones-Potentials wurde in diesem Fall ein Morsepotential gewählt, da es sich besser an die Randbedingungen anpassen lässt und somit die Unstetigkeiten an den Übergänge der Intervallgrenzen klein bleiben. Der Verlauf des energetischen Potentials  $U_{non}$  ist in Abb. 2.8 dargestellt<sup>2</sup>.

$a = 1$	Stärke des Morsepotentials
$s = 5$	Reichweitenfaktor
$l_{max} = 2.4$	Maximale Bindungslänge
$r_0 = \frac{\sqrt{3}}{2}$	Effektiver Monomerradius
$d_0 = 2r_0 + \frac{\ln 2}{s}$	Position des Potentialminimums

Tabelle 2.1: Übersicht über die verwendeten Parameter und Konstanten.

<sup>2</sup>Im Rahmen dieser Arbeit werden alle Konstanten, Parameter und untersuchten Größen in willkürlichen Einheiten (arbitrary units [a.u.]) angegeben.



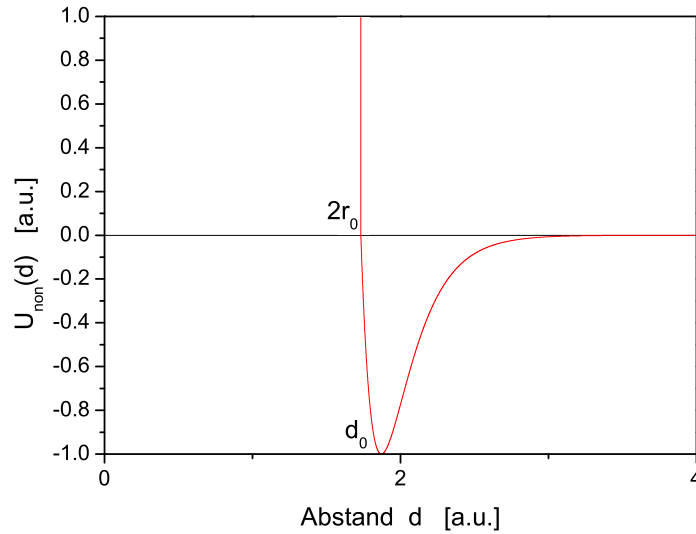


Abbildung 2.8: Verlauf des energetischen Potentials  $U_{non}(d)$  mit den Konstanten nach Tab. 2.1.

Jeder Sprungversuch eines Monomers führt zu einer Energieänderung

$$\Delta E = U_{bond}(d) + U_{non}(d) \quad (2.18)$$

und wird entsprechend dem Metropolis Kriterium [22] mit einer reduzierten Wahrscheinlichkeit

$$p = \begin{cases} e^{-\beta \Delta E} & \Delta E > 0 \\ 1 & \Delta E < 0 \end{cases} \quad (2.19)$$

durchgeführt.  $\beta$  wird auch als inverse Temperatur bezeichnet.

Dieses kontinuierliche Bondfluktuationsmodell wird nun verwendet, um mittels statistischer, dynamischer Monte-Carlo Simulationen das Deformationsverhalten von verschlachten Polymersystemen zu untersuchen. Die dafür verwendete Deformationsmethode ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

### 3 Die Deformation von CSAW's

Ein möglicher Ausgangspunkt, die Deformation einer polymeren Einzelkette zu beschreiben, ist die freie Energie [44]

$$F = U - TS. \quad (3.1)$$

Nimmt man für den idealen Fall an, dass keine energetischen Wechselwirkungen vorliegen ( $U = 0$ ), so berechnet sich die Kraft  $f$ , die nötig ist, einen vorgegebenen Kettenendenabstand  $r$  aufrechtzuerhalten, wie folgt:

$$f = \frac{\partial F}{\partial r} = -T \frac{\partial S}{\partial r} \quad (3.2)$$

Da die Entropie  $S(r)$  einer Einzelkette mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(r)$  der Kettenenden gemäß

$$S(r) = k_B \ln P(r) + \text{const} \quad (3.3)$$

verknüpft ist, ergibt sich für die Kraft  $f$  folgende Relation:

$$\frac{f}{k_B T} = -\frac{\partial}{\partial r} \ln P(r) \quad (3.4)$$

Gleichung 3.4 macht deutlich, dass eine sehr gute Kenntnis der Verteilungsfunktion des Kettenendenabstands  $P(r)$  von entscheidender Bedeutung für die Berechnung der Kraft ist. Allerdings hat dies mit zunehmender Kettenlänge  $N$  lange Simulationszeiten zur Folge; oder aber es werden die zugänglichen Kompressions- bzw. Dehnbereiche stark eingeschränkt. Abbildung 3.1 zeigt die von Hölzl [40] aus den simulierten Wahrscheinlichkeitsverteilungen abgeleiteten Kraftkurven. Dabei ist die Kraft  $f$  gegen die relative Dehnung  $\frac{r}{r_{max}}$  aufgetragen. Die Enden der statistisch relevanten Bereiche sind durch gestrichelte senkrechte Linien gekennzeichnet. Wie man sieht ist es nur für sehr kurze Ketten ( $N = 13$ ) möglich, wirklich hohe Dehngrade von  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.8$  zu erreichen. Will man den zugänglichen Bereich z.B. für Ketten der Länge  $N = 100$  auf  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.8$  erweitern, so würde sich die Rechenzeit für BFM-Simulationen um einen Faktor im Bereich von  $10^{14}$  erhöhen [40].

Um diese Probleme zu umgehen, wird in dieser Arbeit die Deformation mit Hilfe des Potential-Ensembles von Cook [45] durchgeführt. Dabei werden die zu untersuchenden Systeme durch die Applikation externer Potentiale, d.h. durch die Ankopplung der Kettenenden an z.B. harmo-

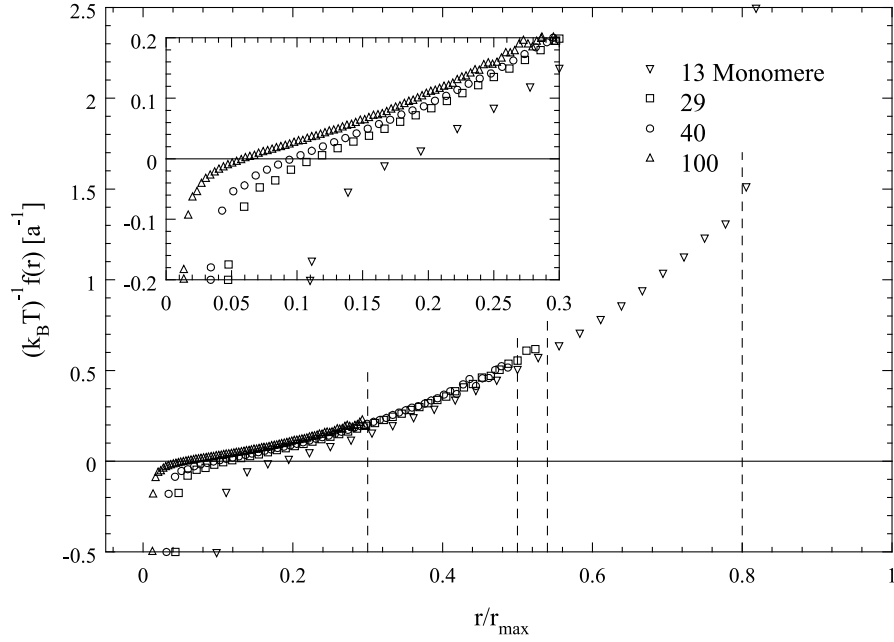


Abbildung 3.1: Aus den simulierten Wahrscheinlichkeitsverteilungen abgeleitete Kraft-Dehnungs-Relationen mittels eines BFM Algorithmus für SAW's [40].

nische Federn, deformiert. Für einen *confined self avoiding walk* (CSAW), bestehend aus zwei miteinander verschlauteten Ketten, ist dies in Abb. 3.2 dargestellt.

Die Positionen der Anfangsmonomere,  $\vec{r}_{11}$  und  $\vec{r}_{21}$ , der beiden Ketten sind im Abstand  $a$  zueinander auf der Grenzfläche  $F_1$  fixiert. Durch diese Monomere verläuft je eine zur  $z$ -Achse parallele Deformationsachse, auf welche die beiden Endmonomere  $\vec{r}_{1N}$  und  $\vec{r}_{2N}$  in ihrer Bewegung beschränkt sind<sup>3</sup>. Alle übrigen Monomere der Ketten befinden sich zwischen den beiden Grenzflächen  $F_1$  und  $F_2$ .

Um die Monomere zwischen den beiden Flächen zu lokalisieren und gleichzeitig den Druck der Monomere gegen die Wände messen zu können, ist die Fläche  $F_1$  (o.B.d.A.) für alle Monomere undurchdringbar, während die Fläche  $F_2$  durch folgendes repulsives kubisches Potential realisiert wird:

$$\frac{K(z_{im})_n}{k_B T} = \begin{cases} k(z_{im} - z_n) & z_{im} > z_n \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.5)$$

<sup>3</sup>Im Weiteren wird von einer Deformationsachse gesprochen, da es nur darauf ankommt, dass die beiden Endmonomere keine Bewegungen senkrecht zur Deformationsachse ausführen können.

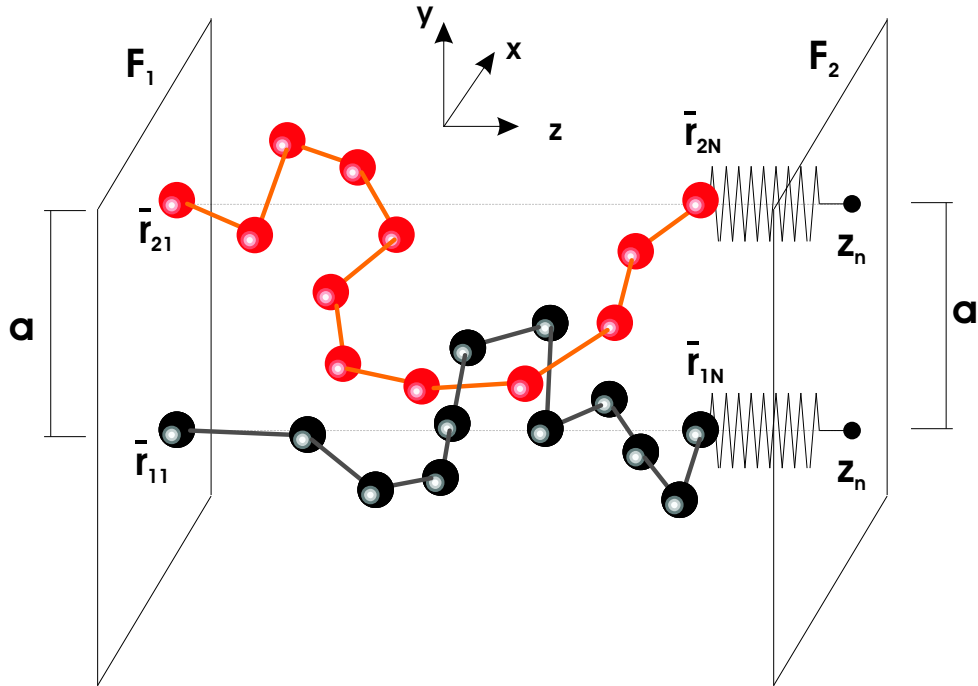


Abbildung 3.2: Prinzip der Deformation von CSAW's mit dem Potential-Ensemble am Beispiel von zwei miteinander verschlauten Ketten.

$(z_{im} - z_n)$  symbolisiert hierbei die Eindringtiefe des  $m$ -ten Monomers der  $i$ -ten Ketten in das Wand-Potential und  $z_n$  die aktuelle Position des Potentials beim  $n$ -ten Dehnschritt.

Zusätzlich zum Wandpotential wirkt auf die beiden Endmonomere  $\vec{r}_{1N}$  und  $\vec{r}_{2N}$  ein harmonisches Dehnpotential

$$\frac{Q(z_{iN})_n}{k_B T} = q(z_{iN} - z_n)^2. \quad (3.6)$$

Die Beträge der entsprechenden Potentialkonstanten zeigt Tab. 3.1.

$k = 5.0$	Konstante kubisches Potential
$q = 5.0$	Konstante quadratisches Potential

Tabelle 3.1: Konstanten des Wandpotentials und des Dehnpotentials.

Jeder topologisch erlaubte Sprungversuch eines Monomers führt nun zu folgender Energieän-

derung

$$\Delta E = \Delta U_{non} + \Delta U_{bond} + \Delta K + \Delta Q, \quad (3.7)$$

wobei jeder Sprung, gemäß dem Metropolis-Kriterium [22], mit einer reduzierten Wahrscheinlichkeit

$$p = \begin{cases} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} & \Delta E > 0 \\ 1 & \Delta E < 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

durchgeführt wird. Der gesamte Deformationsprozess läuft, beginnend bei kleinen Abständen  $z_n$ , nun nach folgendem Schema ab:

1. Relaxation des Systems in den Gleichgewichtszustand für die Dauer von  $\tau_{relax}$ .
2. Berechnung der Zeitmittelwerte der Observablen für die Dauer von  $\tau_{mess}$ .
3. Verschiebung der Potentiale um  $\Delta z$  an die neue Position  $z_{n+1} = z_n + \Delta z$ .
4. Gehe zu Punkt 1.

Um den Verlauf der Kraft eines solchen Deformationsprozess zu verdeutlichen, sind in Abb. 3.3 die Kräfte  $f$ ,  $f_k$  und  $f_q$  gegen die relative Dehnung  $\frac{r}{r_{max}}$  aufgetragen. Dabei gibt  $f$  den Verlauf der Gesamtkraft wieder,  $f_k$  bezeichnet den Anteil der Kraft, der aus dem osmotischen Druck, und  $f_q$  den Anteil, der aus dem harmonischen Potential, resultiert.

Betrachtet man zuerst den Verlauf der gesamten Kraft  $f$ , so ist diese im Bereich kleiner Dehngrade ( $\frac{r}{r_{max}} \preceq 0.1$ ) vom Betrag her stets negativ, was als Kennzeichen für den Kompressionsbereich gilt. Als Folge der repulsiven *excluded volume* Wechselwirkung kommt es hier zu einer Abstoßung der einzelnen Monomere untereinander und somit zu einem resultierenden Druck aller Monomere gegen das Wandpotential.

An den Kompressionsbereich schließt sich der Hook'sche Übergangsbereich ( $0.2 \preceq \frac{r}{r_{max}} \preceq 0.4$ ), gekennzeichnet durch einen linearen Anstieg der Kraft mit zunehmender Dehnung, an. Bei noch größeren Dehngraden  $\frac{r}{r_{max}} \succeq 0.6$  kommt es schließlich zu einem extremen Anstieg der Kraft, was ein Kennzeichen für die Divergenz bei maximaler Dehnung  $\frac{r}{r_{max}} = 1$  ist.

Der kubische Kraftanteil  $f_k$  ist über den gesamten Deformationsbereich hinweg kleiner gleich Null. Bei kleinen Dehngraden, also im Kompressionsbereich, ist die kubische Kraft  $f_k$  der dominierende Anteil. Für große Dehnungen nimmt der Einfluss des kubischen Anteils stetig ab und geht für  $\frac{r}{r_{max}} \rightarrow 1$  gegen Null, da hier die Kette in axialer Richtung orientiert und somit die Wahrscheinlichkeit, dass Monomere in die Grenzfläche eindringen, stark reduziert ist.

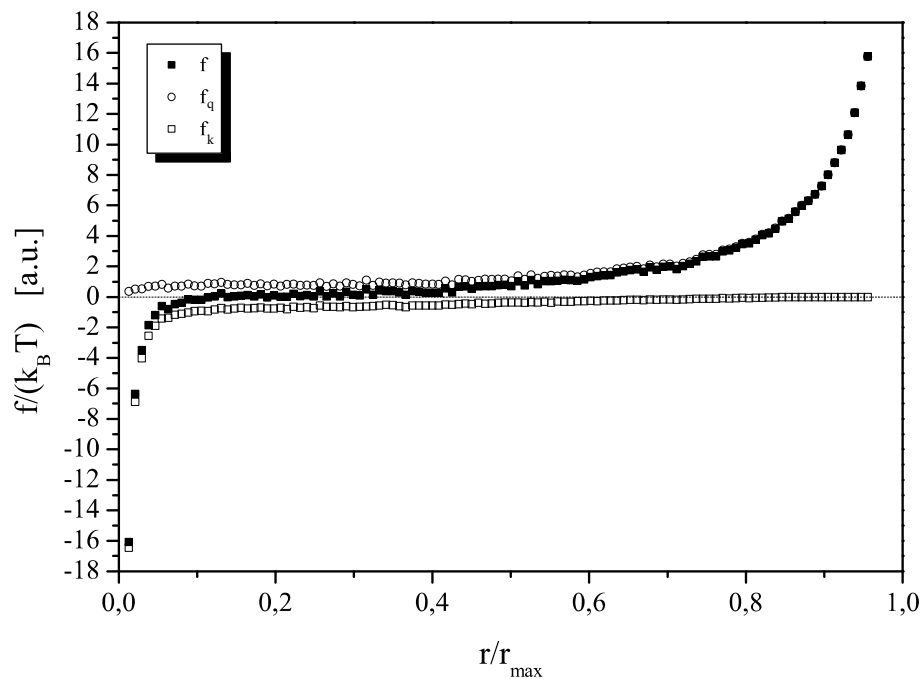


Abbildung 3.3: Änderung der Kraft mit der Dehnung für eine unverschlaufte Einzelkette des Polymerisationsgrads  $N = 100$  im athermischen Grenzfall. Dargestellt sind sowohl die gesamte Kraft  $f$ , sowie die zwei Anteile  $f_k$  und  $f_q$  der beiden Potentiale.

Das eben beschriebene Kraft-Dehnungs-Verhalten, insbesondere die Aufspaltung in die drei unterschiedlichen Bereiche, ist charakteristisch für das Deformationsverhalten polymerer Systeme. Unterschiede machen sich u.a. in der Ausprägung und der Größe der Bereiche bemerkbar.

## 4 Untersuchte Systeme

Um den Einfluss von Verschlaufungen auf den Deformationsprozess polymerer Systeme zu untersuchen, werden bezüglich der Verschlaufung definierte Modellsysteme betrachtet. Dabei wird insbesondere auf den Verschlaufungsgrad und die Topologie der Verschlaufung eingegangen.

Da die Untersuchungen zum Verständnis der lokalen Dehnung von einzelnen Verschlaufungen und Maschen eines Netzwerks dienen sollen, wurden neben drei unterschiedlichen Basissystemen auch Einzelketten und Sternsysteme als Vergleichs- und Referenzsysteme betrachtet.

Ziel dieses Kapitel ist es, die Merkmale und Eigenschaften der verschiedenen Systeme vorzustellen. Zusätzlich gibt dieses Kapitel einen Überblick über die verwendeten Parameter und ihrer Größen, wobei besonders auf den Einfluss und die Bestimmung der Temperatur bei thermischen Simulationen eingegangen wird.

### 4.1 Vorstellung der Basis- und der Referenzsysteme

Alle drei polymeren Basissysteme bestehen jeweils aus zwei untereinander verschlaufte Ketten, wobei jede dieser beiden Ketten einen Polymerisationsgrad von  $N = 100$  besitzt. Der Unterschied der Systeme zueinander ergibt sich aus der Orientierung der Verschlaufung bezüglich der Deformationsachse. Dem entsprechend werden die Systeme als Quer, Längs und Schräg bezeichnet. Konformationen der entsprechenden Systeme sind in den Abb. 4.1, 4.2 und 4.3 dargestellt. Die jeweiligen Abbildungen zeigen sechsmal verschlaufte Systeme bei einem Abstand  $a = 100$ , einem Dehngrad  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.42$  und einer inversen Temperatur von  $\beta = 1.0$ .

Im Quersystem, Abb. 4.1, ist der Verschlaufungsbereich quer zur Deformationsachse<sup>4</sup> orientiert. Die Endmonomere der schwarzen Kette befinden sich im Abstand  $a$  zueinander auf der Fläche  $F_1$  und die Endmonomere der zweiten roten Kette auf der Fläche  $F_2$ , ebenfalls im Abstand  $a$ .

Im Gegensatz zum Quersystem verläuft der Verschlaufungsbereich bei den beiden anderen Basissystemen, Abb. 4.2 und 4.3, parallel zur Deformationsachse. Diese beiden Systeme unterscheiden sich untereinander lediglich in der Position der Endmonomere.

Im Längssystem, Abb. 4.2, befinden sich die Endmonomere einer Kette an den gleichen  $x$ - und  $y$ -Positionen, einander gegenüberliegend, auf den Flächen  $F_1$  und  $F_2$ . Die beiden Ketten verlaufen in diesem Fall parallel zur Deformationsachse. Dagegen liegen sich bei dem Schrägsystem,

<sup>4</sup>Die Deformationsachse entspricht o.B.d.A. immer der  $z$ -Achse.

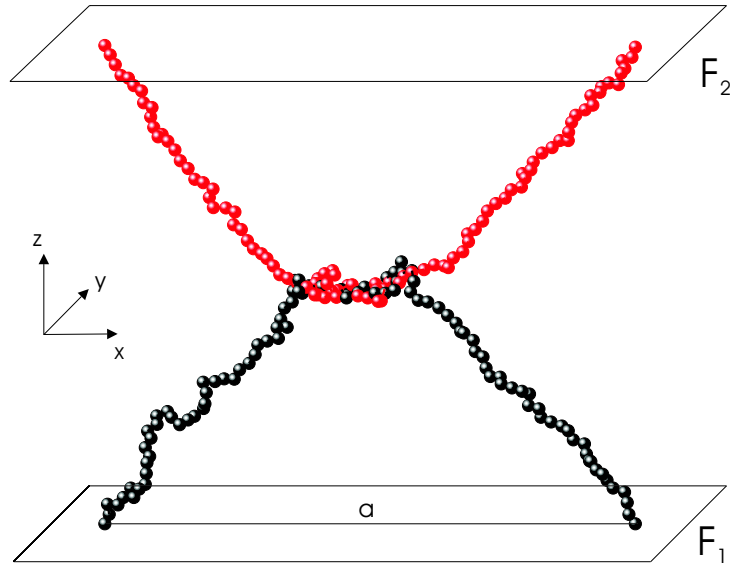


Abbildung 4.1: Visualisierung eines sechsmal verschlauften Quersystems mit Abstand  $a = 100$ , einem Dehngrad  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.42$  und  $\beta = 1.0$ .

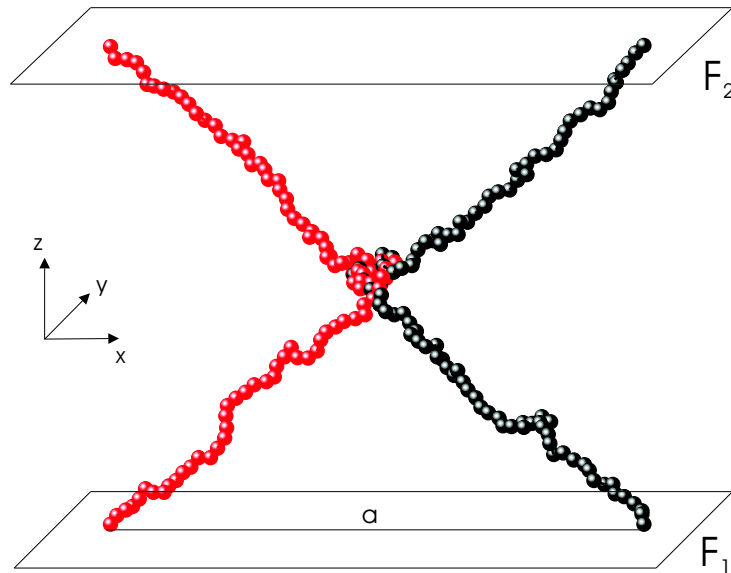


Abbildung 4.2: Visualisierung eines sechsmal verschlauften Längssystems mit Abstand  $a = 100$ , einem Dehngrad  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.42$  und  $\beta = 1.0$ .



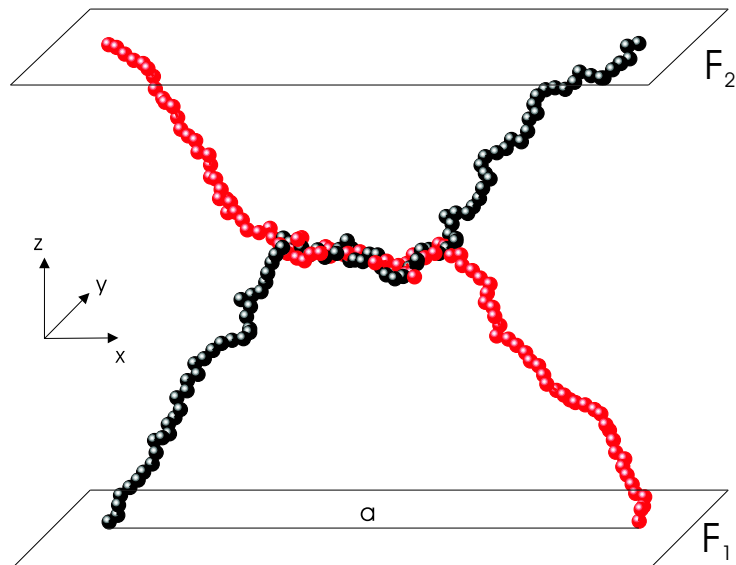


Abbildung 4.3: Visualisierung eines sechsmal verschlachten Schrägsystems mit Abstand  $a = 100$ , einem Dehngrad  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.42$  und  $\beta = 1.0$ .

Abb. 4.3, die Endmonomere der jeweils anderen Kette gegenüber.

Die beiden Referenzsysteme, das Einzelkettensystem und das Sternsystem, sind in den Abbildungen 4.4 und 4.5 ebenfalls beim Abstand  $a = 100$ , dem Dehngrad  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.42$  und der inversen Temperatur  $\beta = 1.0$  dargestellt. Das Einzelkettensystem besteht aus einer unverschlachten Kette mit einem Polymerisationsgrad von  $N = 100$ . Um den Vergleich mit den Basissystemen zu ermöglichen, befinden sich die Endmonomere auf den beiden Flächen  $F_1$  und  $F_2$  zwar an der selben  $y$ -Position, sind in  $x$ -Richtung aber um den Abstand  $a$  versetzt.

Das Sternsystem dagegen besteht aus vier Ketten mit einem Polymerisationsgrad von jeweils  $N = 50$ , die alle über einen vierfunktionalen chemischen Netzknoten miteinander verknüpft sind. Je zwei Endmonomere befinden sich im Abstand  $a$  auf den beiden Flächen  $F_1$  und  $F_2$ . Die Monomere auf der Fläche  $F_1$  liegen dabei wieder an denselben  $x$ - und  $y$ -Positionen wie die entsprechenden Monomere auf der Fläche  $F_2$ .

Für die Simulationen wurde bei allen fünf Systemen der Abstand  $a$  der entsprechenden Monomere auf den Flächen  $F_1$  und  $F_2$  variiert. Bei den drei Basissystemen wurden zudem verschiedene Verschlaufungszahlen  $l$  betrachtet. Für diese Arbeit wurden Simulationen bei verschiedenen inversen Temperaturen  $\beta$  durchgeführt, worauf im Folgenden genauer eingegangen wird.

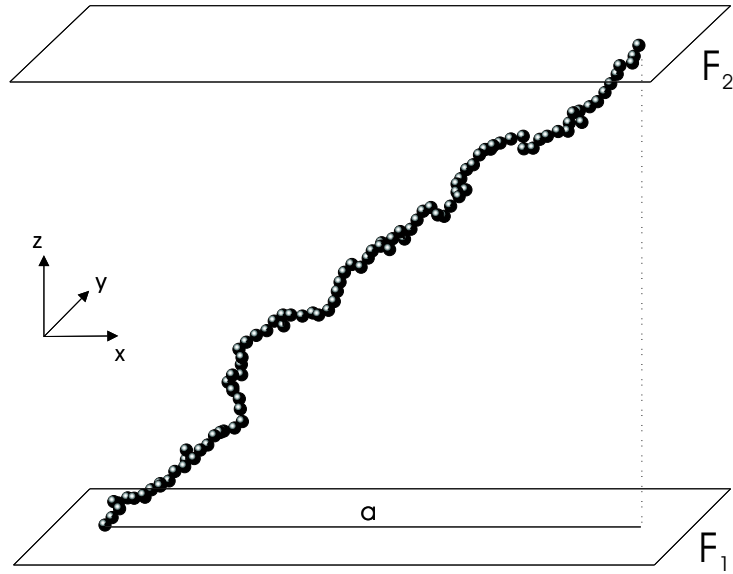


Abbildung 4.4: Visualisierung einer Einzelkette mit Abstand  $a = 100$ , einem Dehngrad  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.42$  und  $\beta = 1.0$ .

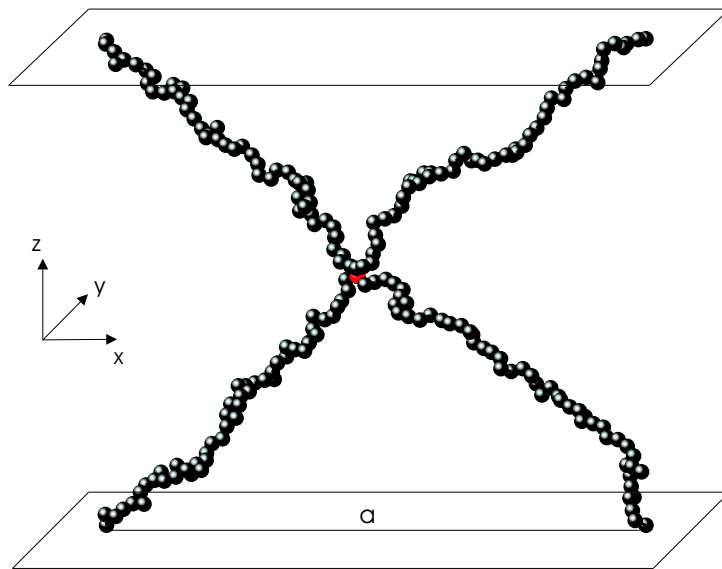


Abbildung 4.5: Visualisierung eines Sternsystems mit Abstand  $a = 100$ , einem Dehngrad  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.42$  und  $\beta = 1.0$ .

## 4.2 Abkühlvorgang und Bestimmung der $\theta$ -Temperatur

Um Konformationen bei den unterschiedlichen Temperaturen zu erzeugen, werden alle Systeme zuerst einem Relaxationsprozess im athermischen Fall für die Dauer von  $2 * 10^6$  MCS unterzogen. Daran schließt sich ein kontinuierlicher Abkühlvorgang an, während dessen Verlauf die inverse Temperatur  $\beta$  linear mit der Zeit  $t$  erhöht wird:

$$\beta(t) = \Gamma_K t \quad (4.1)$$

Für die Kühlrate  $\Gamma_K$  wird  $\Gamma_K = 4 * 10^{-7} \frac{1}{\text{MCS}}$  verwendet. Während des Kühlvorgangs werden im Intervall von  $\Delta\beta = 0.1$  Konformationen der einzelnen Systeme extrahiert und gespeichert.

$N$	10	25	50	100	200
$\tau_{relax}$	$10^6$	$10^6$	$10^6$	$10^6$	$10^6$
$\tau_{mess}$	$10^6$	$10^6$	$10^6$	$10^6$	$10^6$
$\Delta\tau$	$10^3$	$10^3$	$10^3$	$10^3$	$10^3$
$S$	10	10	10	15	25

*Tabelle 4.1:* Übersicht über die Systeme für den Test der thermischen Simulationen.  $N$  entspricht dem Polymerisationsgrad und  $S$  der Zahl der unterschiedlichen Systeme für das Ensemblemittel.

Um den Abkühlvorgang und die thermischen Simulationen zu überprüfen, wurde für die in Tab. 4.1 aufgeführten freien Ketten der quadratische Gyrationradius

$$\langle G_N^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm})^2 \quad (4.2)$$

für alle Temperaturen  $\beta \in [0; 4]$  im Intervall von  $\Delta\beta = 0.1$  bestimmt. Hierbei bezeichnet  $\vec{r}_i$  die Ortsvektoren der Monomere und  $\vec{r}_{cm}$  die Position des Kettenschwerpunkts.

Für die Berechnungen wurden die Systeme zuerst für die Dauer von  $\tau_{relax} = 10^6$  MCS relaxiert und anschließend für die Dauer von  $\tau_{mess} = 10^6$  MCS dynamisch fortentwickelt. Dabei wurden im Intervall von jeweils  $\Delta\tau = 10^3$  MCS die Gyrationradien berechnet.

Der Gyrationradius  $G_N$  stellt bekanntlich ein Maß für die räumliche Ausdehnung eines Polymers dar und sollte daher für hohe und tiefe Temperaturen den entsprechenden Skalengesetzen

gehorchen. Um dies zu überprüfen ist in Abb. 4.6  $\frac{\langle G_N^2 \rangle}{N}$  doppeltlogarithmisch gegen die Kettenlänge  $N$  für unterschiedliche Temperaturen  $\beta$  aufgetragen.

Im athermischen Grenzfall sind keinerlei energetische Einflüsse vorhanden und es dominiert die repulsive *excluded volume* Wechselwirkung, was zu einer Quellung der Ketten führt.  $\langle G_N^2 \rangle$  sollte in diesem Fall dem Skalengesetz  $\langle G_N^2 \rangle \sim N^{2\nu}$ , mit  $\nu = 0.588$  im dreidimensionalen Fall [46], folgen. Dagegen kommt es bei sehr tiefen Temperaturen zum Kollaps der Ketten. Es bilden sich dichte Globule, deren Ausdehnung folgendem Skalengesetz folgt [47, 48, 49]:

$$\langle G_N^2 \rangle \sim N^{2\nu_c} \text{ mit } \nu_c = \frac{1}{d} \quad (4.3)$$

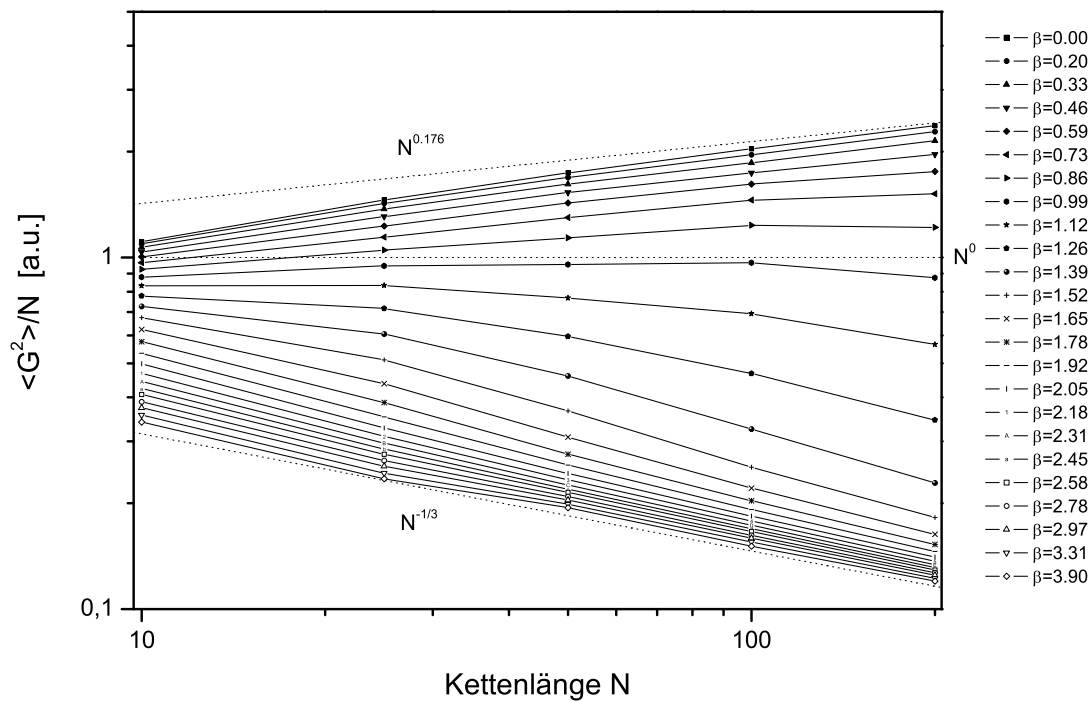


Abbildung 4.6: Doppeltlogarithmischer Plot von  $\frac{\langle G_N^2 \rangle}{N}$  in Abhängigkeit von  $N$  für unterschiedliche inverse Temperaturen  $\beta$ .

Dieses Verhalten lässt sich in Abb. 4.6 gut beobachten. Man sieht, dass die Ketten mit steigendem  $\beta$  kontrahieren und somit die Kurven für die einzelnen Temperaturen immer flacher werden, was gleichzeitig eine Annäherung an den  $\theta$ -Punkt bedeutet. Bei dieser speziellen Tem-

peratur, der  $\theta$ -Temperatur, heben sich die repulsiven und die attraktiven Anteile der Wechselwirkungen gegenseitig auf. Schließlich sind die Ketten bei sehr tiefen Temperaturen vollkommen kollabiert und man erkennt schön den Verlauf mit dem Exponenten  $\nu_c = \frac{1}{d}$ .

Um die  $\theta$ -Temperatur zu bestimmen, kommt eine Methode von Rubio *et al.* [50, 51] zum Einsatz, der die Annahme zu Grunde liegt, dass kurze und lange Ketten für eine Temperatur  $\beta \neq \beta_\theta$  mit einem unterschiedlichen Exponenten  $\nu_N$  skalieren. Bei  $\beta = \beta_\theta$  sollte  $\nu_N$  dann unabhängig von  $N$  werden und seinen kritischen Wert  $\nu_\theta$  annehmen. In drei Dimensionen beträgt dieser Wert  $\nu_\theta = \frac{1}{2}$  [52, 53, 54]. Dazu ist in Abb. 4.7  $\frac{\langle G_N^2 \rangle}{N}$  gegen die inverse Temperatur  $\beta$  aufge-

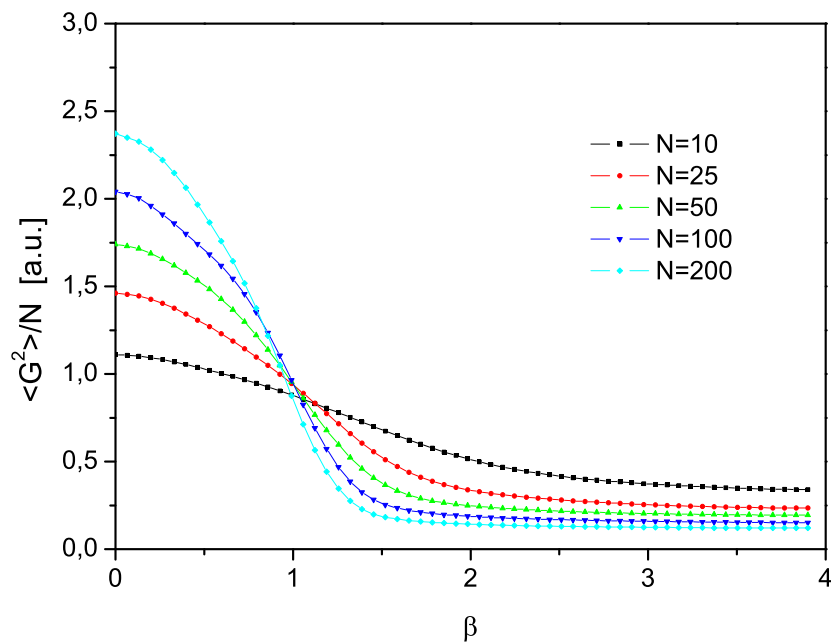


Abbildung 4.7: Plot von  $\frac{\langle G_N^2 \rangle}{N}$  gegen die inverse Temperatur  $\beta$ , für unterschiedliche Kettenlängen  $N = 10, 25, 50, 100$  und  $200$ .

tragen. Man erkennt, dass sich die Kurven der unterschiedlichen Kettenlängen bei  $\beta_\theta = 1.0$  schneiden, d.h. in diesem Bereich findet der  $\theta$ -Übergang statt.

Zur Bestimmung der  $\theta$ -Temperatur wurden die Simulationen bei 40 unterschiedlichen Werten von  $\beta$  durchgeführt. Im Allgemeinen ist eine so detaillierte Aufspaltung des Temperaturbereichs, aus Rechenzeitgründen nicht möglich. Daher werden alle weiteren Untersuchungen bei fünf speziell ausgewählten Temperaturen durchgeführt. Zum Einen der athermische Grenzfall mit  $\beta = 0$ , der  $\theta$ -Übergang bei  $\beta = 1.0$  und der Bereich tiefer Temperaturen bei  $\beta = 1.6$ . Zusätzlich wurden Simulationen bei Temperaturen kurz vor,  $\beta = 0.7$ , und kurz nach dem  $\theta$ -

Übergang,  $\beta = 1.3$ , durchgeführt, um die Veränderungen während des Übergangs besser beurteilen zu können.

### 4.3 Überblick/Zusammenfassung

#### STATISCHE DEFORMATIONSMESSUNG:

Die statischen Deformationsmessungen wurden entsprechend der in Kap. 3 beschriebenen Methode durchgeführt. Dabei wurden die Systeme bei jedem einzelnen Dehnschritt zuerst für die Dauer von  $\tau_{relax} = 5 * 10^5$  MCS dynamisch fortentwickelt. Anschließend wurden für die Dauer von  $\tau_{mess} = 5 * 10^5$  MCS im Intervall von  $\Delta\tau = 1000$  die jeweils aktuellen Systemkonfigurationen gesichert. Diese Methode hat den Vorteil, dass sich im Nachhinein die unterschiedlichsten

	Basissysteme			Referenzsysteme	
	Quer	Längs	Schräg	Sternsystem	Einzelkette
$S$	10				
$a$	10, 100, 180				
$\beta$	0.0, 0.7, 1.0, 1.3, 1.6				
$l$	1, 3, 6				

*Tabelle 4.3:* Übersicht über die simulierten Systeme.  $S$  ist die Zahl der Systeme für das Ensembelmittel,  $a$  der Abstand der Endmonomere auf den Flächen  $F_1$  und  $F_2$ ,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  die inverse Temperatur und  $l$  die Zahl der Verschlaufungen.

Größen berechnen lassen, ohne einen neuen Simulationslauf durchführen zu müssen. Tab. 4.3 gibt einen Überblick über alle simulierten Systeme und die unterschiedlichen Parameter.

#### DYNAMISCHE UNTERSUCHUNGEN:

Die dynamischen Untersuchungen wurden an zwei ausgewählten Kraftbereichen (vgl. Abb. 4.8) durchgeführt. Für den einen Fall wurde ein Bereich mit moderater Kraft<sup>5</sup> ( $f \approx 2$ ) gewählt und für den anderen Fall der Bereich großer Dehnung von  $f \approx 8$ .

Die dynamischen Untersuchungen wurden wiederum für alle in Tab. 4.3 aufgeführten Systeme durchgeführt. Wobei die Relaxationszeit hier  $\tau_{relax} = 10^6$  MCS und die Messzeit  $\tau_{mess} = 8 * 10^6$  MCS beträgt. Analog zu den dynamischen Untersuchungen wurden die Konformationen alle  $\Delta\tau = 1000$  MCS gesichert und die einzelnen Messgrößen im Nachhinein berechnet.

<sup>5</sup>Als Kraft wird dabei die auf die inverse Temperatur und eine Monomernzahl von 200 normierte Kraft  $f \equiv \frac{f}{k_B T} \frac{200}{M}$  bezeichnet.

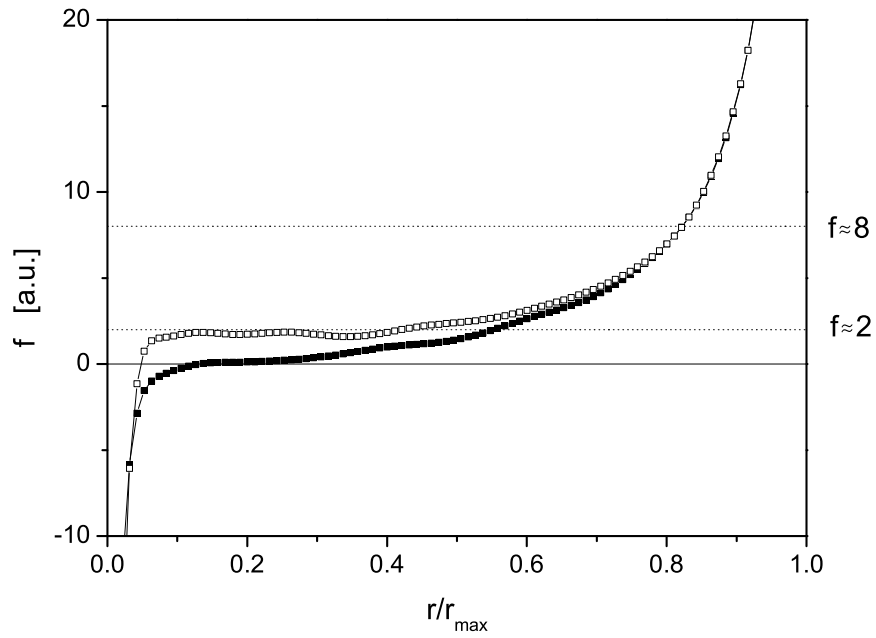


Abbildung 4.8: Erläuterung der zwei Kraftbereiche für die dynamischen Untersuchungen am Beispiel einer Einzelkette bei  $a = 10$  für  $\beta = 0.0$  (volle Symbole) und  $\beta = 1.6$  (hohle Symbole).



## 5 Diskussion der Ergebnisse

Das Flory'sche Postulat, dass die Van-der-Waals Wechselwirkung keinen Einfluss auf die Deformation polymerer Systeme hat, konnte schon anhand mehrerer Arbeiten widerlegt werden. So haben Simulationen zur Deformation eines Polymernetzwerks gezeigt, dass der energetische Anteil der Kraft bei kleinen Dehngraden sogar den dominierenden Beitrag zur Gesamtkraft darstellt [55].

In welchem Rahmen sich die energetische Wechselwirkung auf das Deformationsverhalten auswirkt und wie weit dabei die Art des Basissystems im Allgemeinen und die Verschlaufung im Speziellen eine Rolle spielen ist Gegenstand dieses Kapitels. Dazu werden sowohl statische Größen, wie die Änderung der Energie und der Kraft mit der Dehnung, als auch die dynamischen Vorgänge im Inneren der Systeme, speziell im verschlauften Bereich, diskutiert.

### 5.1 Statische Untersuchungen

#### 5.1.1 Strukturelle Änderungen mit der Deformation

Aufgrund des Einflusses der Van-der-Waals Wechselwirkung ist bei tiefen Temperaturen zu erwarten, dass die Deformation durch inhomogene Anteile dominiert wird [56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67]. Um einen ersten Eindruck der auftretenden strukturellen Änderungen zu geben, zeigen die Abbildungen 5.1 - 5.5 Konformationen der Basissysteme beim Abstand  $a = 10$  und der Verschlaufungszahl  $l = 1$ , sowie der zwei Vergleichssysteme beim Abstand  $a = 10$ , im athermischen Fall ( $\beta = 0.0$ ) und bei sehr tiefen Temperaturen ( $\beta = 1.6$ ) für jeweils sechs unterschiedliche Dehngrade.

Die Einzelkette weist im athermischen Fall, Abb. 5.1 (a), das typischerweise zu erwartende Verhalten auf. Bei einem sehr kleinen Dehngrad von  $\frac{r}{r_{max}} = 0.02$  erkennt man die extreme Kompression, welche eine laterale Ausrichtung der Monomere bzgl. der Dehnachse erzwingt. Mit steigendem Dehngrad,  $\frac{r}{r_{max}} = 0.13$ , verschwindet die laterale Orientierung und die Polymerkette nimmt die Form eines sphärischen Knäuels ein, welcher mit weiter steigender Dehnung,  $\frac{r}{r_{max}} = 0.21$  und  $0.46$ , homogen deformiert wird. Bei noch größeren Dehngraden nimmt die Deformation der Kette immer weiter zu, bis diese in einer fast vollkommen linearen Konformation vorliegt.

Im anderen Grenzfall, bei Temperaturen weit unterhalb der  $\theta$ -Temperatur,  $\beta = 1.6$ , ändert sich die Situation. Aufgrund der attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkung kommt es zum

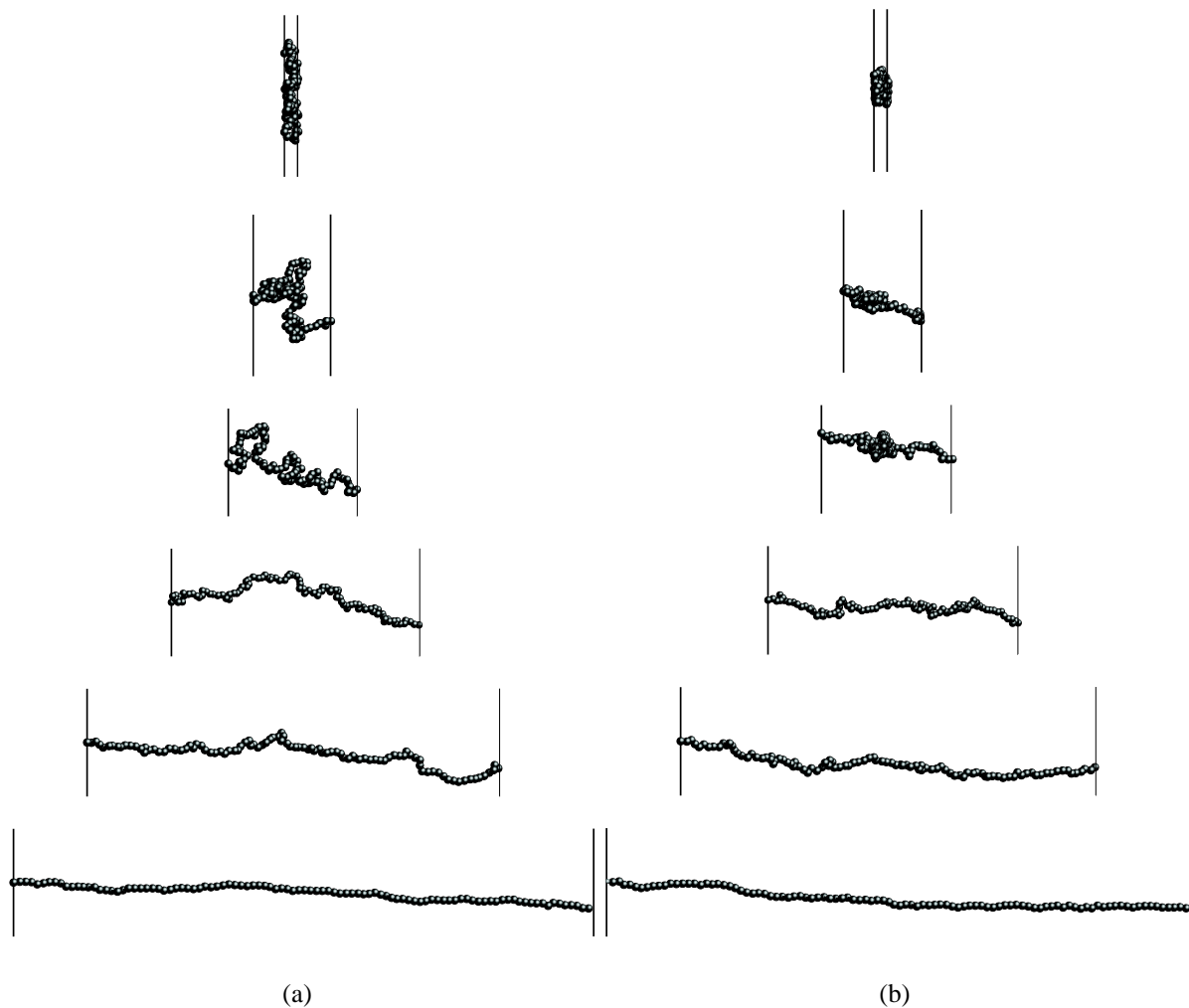


Abbildung 5.1: Konformationen einer Einzelkette mit  $a = 10$  bei  $\beta = 0.0$  (a) und  $\beta = 1.6$  (b) und verschiedenen Dehngraden  $\frac{r}{r_{max}}$ . Von oben nach unten  $\frac{r}{r_{max}} = 0.02, 0.13, 0.21, 0.46, 0.67$  und  $0.95$ .

Kollaps der Kette und im Falle der Kompression zur Bildung eines einzigen dicht gepackten Globuls. Dieses Globul wird mit steigender Dehnung,  $\frac{r}{r_{max}} = 0.13$  und  $\frac{r}{r_{max}} = 0.21$ , inhomogen deformiert, was sich in der Ausbildung eines Knäuel-Strang Systems erkennen lässt. Bei noch größeren Deformationen verschwinden die Inhomogenitäten schließlich und die gesamte Kette wird, wie im athermischen Fall, zu einer linearen Konformation verstreckt.

Das zweite Referenzsystem, das Sternsystem, Abb. 5.2, zeigt im athermischen Fall im Prinzip das gleiche Verhalten wie die Einzelkette: eine laterale Orientierung im Fall der Kompression

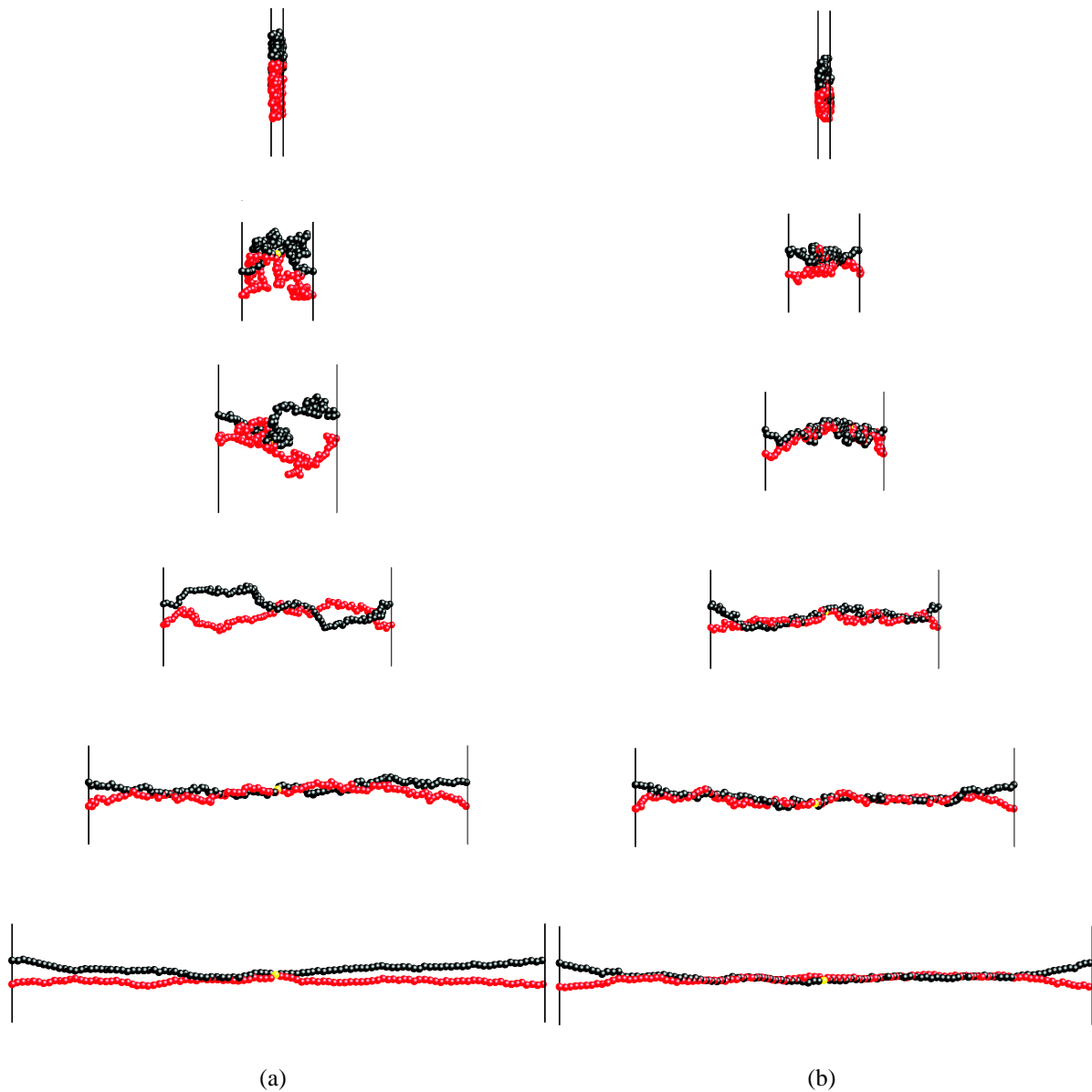


Abbildung 5.2: Konformationen eines Sternsystems mit  $a = 10$ , bei  $\beta = 0.0$  (a) und  $\beta = 1.6$  (b) und verschiedenen Dehngraden  $\frac{r}{r_{max}}$ . Von oben nach unten  $\frac{r}{r_{max}} = 0.02, 0.13, 0.21, 0.46, 0.67$  und  $0.95$ .

und eine homogene Deformation bei mittleren Dehngraden, welche wieder zu einer fast vollkommen gestreckten Konformation führt.

Die Analogie zur Einzelkette gilt auch für den Fall sehr tiefer Temperaturen. Wiederum kommt

es bei der Kompression zur Bildung eines kollabierten Knäuels, welches dann mit steigender Dehnung,  $\frac{r}{r_{max}} = 0.13$  und  $\frac{r}{r_{max}} = 0.21$ , inhomogen deformiert wird. Allerdings ist der Knäuel-Strang Bereich nicht so scharf abgegrenzt wie im Fall der Einzelkette, sondern er erstreckt sich vielmehr über die gesamte  $z$ -Richtung.

Dieser Effekt nimmt mit steigender Dehnung,  $\frac{r}{r_{max}} = 0.46$ ,  $0.67$  und  $\frac{r}{r_{max}} = 0.95$ , noch weiter zu. Zudem kommt es aufgrund des kleinen Abstands  $a = 10$  und der stark attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkung zur Bildung einer Reißverschlussförmigen Konformation. Die einzelnen Kettenteile sind parallel zueinander bzw. zur Deformationsachse angeordnet, mit einer starken Anziehung zwischen den parallelen Teilketten.

Auch die drei Basissysteme, das Quer-, das Längs-, und das Schrägsystem, Abb. 5.3 - 5.5, verhalten sich im athermischen Fall wie das Sternsystem bzw. die Einzelkette: die laterale Orientierung im Fall der Kompression, die homogene Deformation bei mittleren Dehngraden und die lang gestreckte, annähernd lineare Konformation bei sehr großen Dehngraden.

Im Fall tiefer Temperaturen entspricht deren Verhalten dem des Sternsystems. So zeigt sich bei kleinen und mittleren Dehngraden wieder die Knäuel-Strang-Koexistenz, wobei die Ausprägung bzw. die Orientierung auch von der Art des Basissystems beeinflusst wird. Beim Quer- und beim Schrägsystem ist die Ausprägung des Knäuel-Strang-Bereichs ähnlich stark wie bei der Einzelkette. Dagegen zeigt das Längssystem ein eher homogen deformiertes Globul, das über die gesamte  $z$ - Richtung ausgedehnt ist.

Bei den drei größten Dehngraden,  $\frac{r}{r_{max}} = 0.46$ ,  $0.67$  und  $0.93$ , verhalten sich die drei Basissysteme identisch und es kommt zur Bildung der bekannten Reißverschlusskonformation.

Prinzipiell werden die strukturellen Änderungen während der Deformation sehr stark von den thermischen Gegebenheiten beeinflusst. So kommt es bei tiefen Temperaturen zur Bildung einer Knäuel-Strang Konformation, deren Ausprägung zusätzlich vom Typ des Basissystems abhängig ist. Mit steigender Dehnung bildet sich dann eine Art Reißverschlusskonformation, die sehr deutlich den attraktiven Einfluss der Van-der-Waals Wechselwirkung zum Vorschein bringt.

Dagegen verläuft die Deformation bei hohen Temperaturen homogen und es bilden sich bei großen Dehngraden fast vollkommen langgestreckte, lineare Konformationen aus.

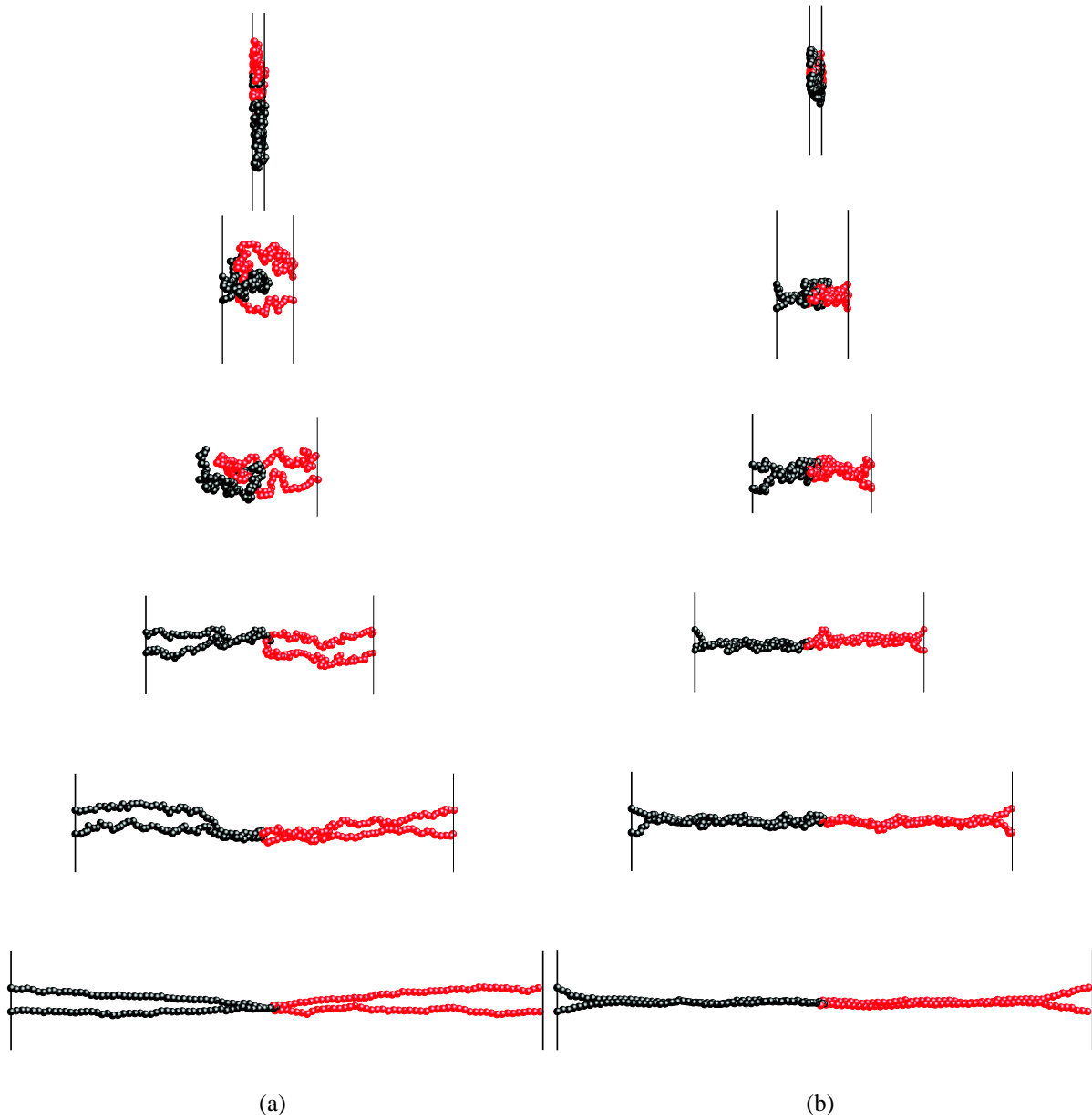


Abbildung 5.3: Konformationen eines Quersystems mit  $l = 1$  und  $a = 10$ , bei  $\beta = 0.0$  (a) und  $\beta = 1.6$  (b) und verschiedenen Dehngraden  $\frac{r}{r_{max}}$ . Von oben nach unten  $\frac{r}{r_{max}} = 0.02, 0.13, 0.21, 0.46, 0.67$  und  $0.95$ .

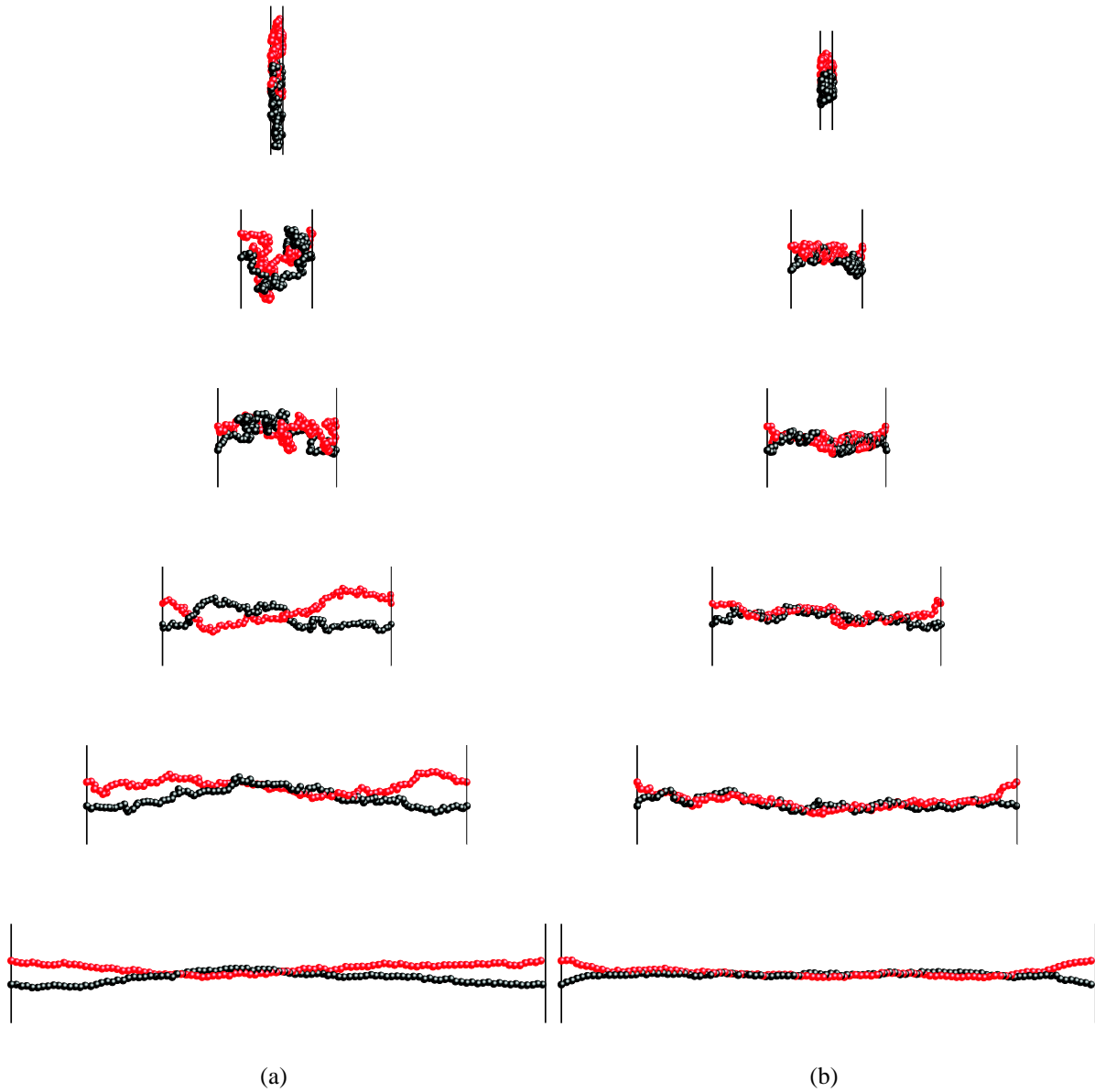


Abbildung 5.4: Konformationen eines Längssystems mit  $l = 1$  und  $a = 10$ , bei  $\beta = 0.0$  (a) und  $\beta = 1.6$  (b) und verschiedenen Dehngraden  $\frac{r}{r_{max}}$ . Von oben nach unten  $\frac{r}{r_{max}} = 0.02, 0.13, 0.21, 0.46, 0.67$  und  $0.95$ .

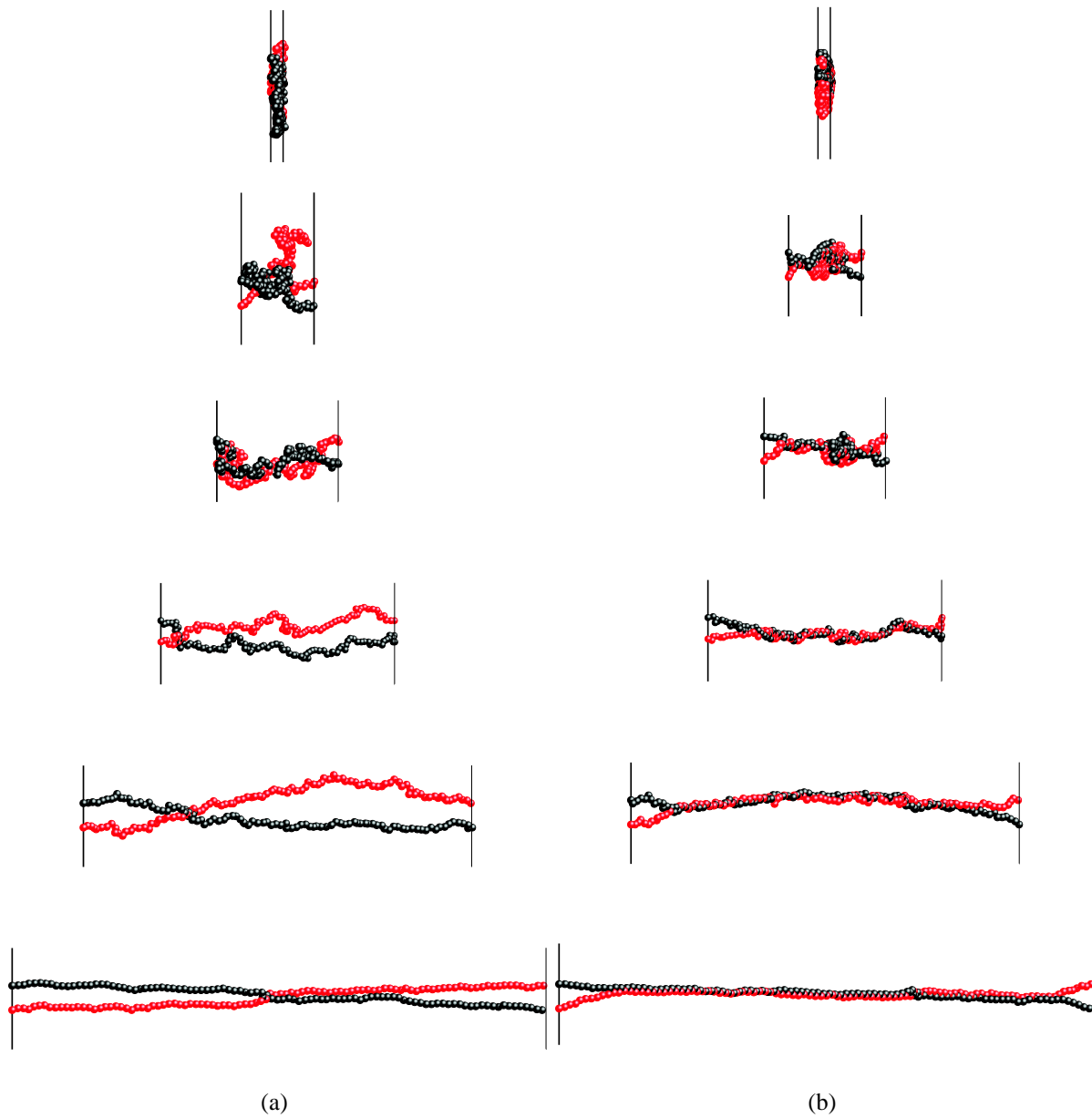


Abbildung 5.5: Konformationen eines Schrägsystems mit  $l = 1$  und  $a = 10$ , bei  $\beta = 0.0$  (a) und  $\beta = 1.6$  (b) und verschiedenen Dehngraden  $\frac{r}{r_{max}}$ . Von oben nach unten  $\frac{r}{r_{max}} = 0.02, 0.13, 0.21, 0.46, 0.67$  und  $0.93$ .

### 5.1.2 Änderung der Energie mit der Deformation

In diesem Kapitel wird die Änderung der inneren Energie während der Deformation untersucht. Um sowohl die unterschiedlichen Temperaturen als auch die verschiedenen Modellsysteme miteinander vergleichen zu können, wird im Folgenden immer die auf die inverse Temperatur  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  und auf eine Monomerzahl von 200 normierte Energie

$$E \equiv \frac{E}{k_B T} \frac{200}{M} \quad (5.1)$$

betrachtet.  $M$  entspricht dabei der Zahl der in dem entsprechenden System vorhandenen Monomere.

In Abb. 5.6 ist die Änderung der inneren Energie  $E$  mit dem Dehngrad  $\frac{r}{r_{max}}$  für die einmal verschlauten Basissysteme bei den verschiedenen inversen Temperaturen  $\beta = 0.7, 1.0, 1.3$  und  $1.6$  dargestellt. Der Abstand  $a$  der Endmonomere nimmt von oben nach unten von 10.0 über 100.0 auf 180.0 zu. Das Quer-, das Längs- und das Schrägsystem sind in den Farben schwarz, rot und grün gehalten.

Anhand der Aufspaltung entsprechend der unterschiedlichen Temperaturbereiche lässt sich sehr gut beobachten, wie der Einfluss der attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkung mit steigendem  $\beta$  zunimmt. Dies zeigt sich in einer - zum Teil drastischen - Verringerung der inneren Energie.

Dabei ist auffallend, dass die Energieänderung mit der Dehnung bei allen drei Basissystemen stets den gleichen Verlauf aufweist. Dies ist bei allen untersuchten Temperaturen und bei allen Abständen  $a$  der Fall. Die Menge an innerer Energie ist somit nicht vom Typ des Basissystems abhängig.

Schaut man sich nun den Einfluss unterschiedlicher Abstände an, so fällt bei kleinen Abständen  $a = 10$  auf, dass die Energieänderung durch ein Minimum bei Dehngraden von  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.05$ , also im Kompressionsbereich, gekennzeichnet ist.

Die Ursache dafür liegt in Umlagerungsprozessen. Zu Beginn des Deformationsprozesses liegen die Monomere in dicht gepackten Konformationen vor, wodurch der Abstand  $d$  vieler wechselwirkender Monomere zueinander kleiner als der Gleichgewichtsabstand  $d_0$  des Van-der-Waals Potentials ist. Wird die Dehnung nun geringfügig erhöht, so können die Monomere eine energetisch günstigere Position einnehmen, was sich in der Abnahme an innerer Energie zeigt.

Mit weiter steigender Dehnung werden die Systeme immer stärker deformiert, wodurch sich zum Einen der Abstand  $d$  der miteinander wechselwirkenden Monomere vergrößert und zum



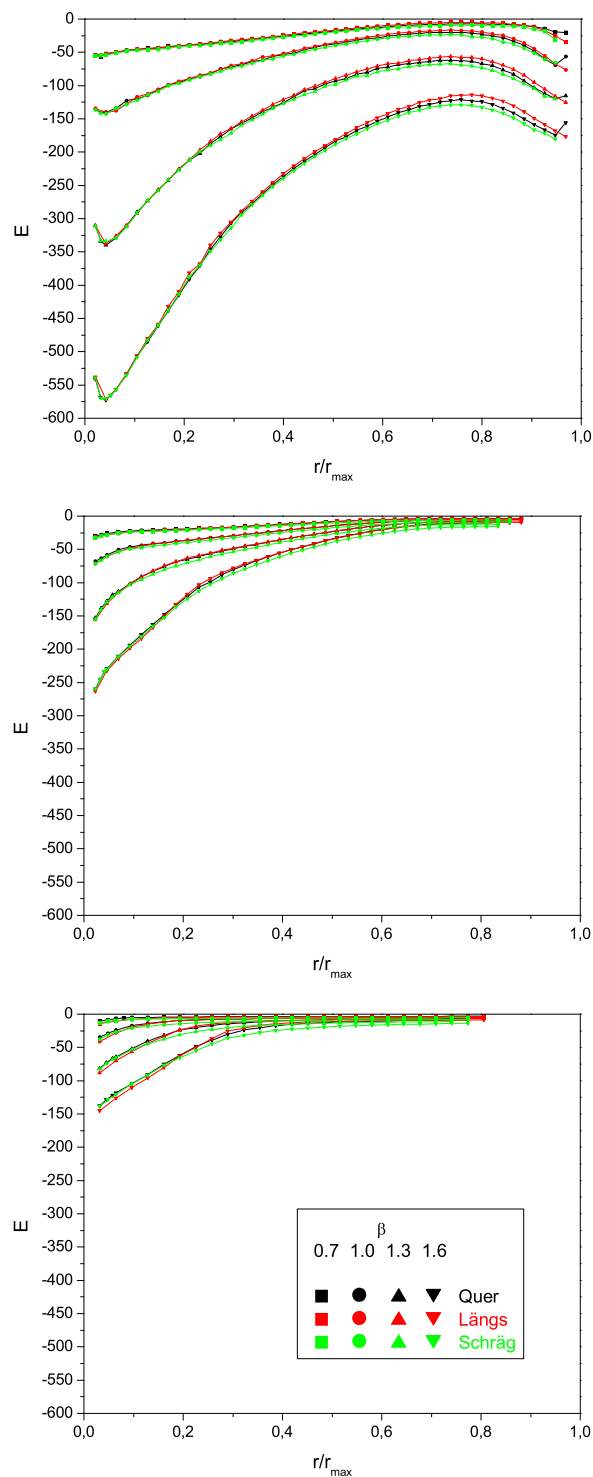


Abbildung 5.6: Änderung der inneren Energie  $E$  mit der Dehnung  $\frac{r}{r_{\max}}$  für die drei Basissysteme Quer (schwarz), Längs (rot) und Schräg (grün) bei  $l = 1$  und  $\beta = 0.7, 1.0, 1.3$  und  $1.6$ . Von oben nach unten Abstand  $a = 10, a = 100$  und  $a = 180$ .

Anderen die Zahl der wechselwirkenden Monomere abnimmt. Dies führt zu einem abnehmenden Einfluss der Van-der-Waals Wechselwirkung und somit zu einer Zunahme an innerer Energie. Der Anstieg setzt sich bis zu einem Maximum bei Dehngraden von  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.8$  hin fort.

Bei noch größeren Dehngraden kommt es dann zu einer parallelen Orientierung der beiden Ketten, beim Längs- und beim Schrägsystem, bzw. von Kettenteilen beim Quersystem, und zur Bildung der in Kap. 5.1.1 beschriebenen Reißverschlusskonformation. Diese führt nun wieder zu einer stärkeren Van-der-Waals Wechselwirkung und somit zu einer Abnahme der inneren Energie.

Die beiden eben beschriebenen Effekte treten für  $a = 100$  und  $a = 180$  nicht auf. Die großen Abstände bedingen selbst bei kleinen Dehngraden eine starke strukturelle Orientierung, wodurch sich - notwendigerweise - größere Abstände der einzelnen Monomere zueinander ergeben. Dadurch wird die bei  $a = 10$  beobachtete Absenkung der Energie bei kleinen Dehngraden unterbunden.

Auch bei großen Dehnungen liegt die Ursache in der strukturellen Orientierung. Hier verhindern die großen Abstände  $a$  die Bildung der Reißverschlusskonformation, wie bei  $a = 10$ , und es kommt somit nicht zu einer Abnahme an innerer Energie. Stattdessen nähert sich diese einem Sättigungswert, als direkte Folge der unlösbaren Verschlaufung.

Insgesamt wird die strukturelle Orientierung mit steigendem Abstand  $a$  immer stärker und wirkt dem attraktiven Einfluss der Van-der-Waals Wechselwirkung entgegen, was sich sehr gut an dem zugänglichen Wertebereich für die Energie erkennen lässt.

Da alle bisher beschriebenen Eigenschaften auch für das Sternsystem, Abb. 5.7, zutreffen, wird auf dieses nicht weiter eingegangen und gleich die Einzelkettensysteme, Abb. 5.8, betrachtet.

Analog zu den anderen Modellsystemen kommt es hier bei einem Abstand von  $a = 10$  ebenfalls zu einer Abnahme an innerer Energie im Kompressionsbereich. Dagegen tritt die Energieverringerung bei hohen Dehngraden im Fall der Einzelkette nicht auf. Diese Abnahme ist - wie schon beschrieben - eine Folge der Bildung einer Reißverschlusskonformation, die sich bei einer Einzelkette notwendigerweise nicht ausbilden kann. Stattdessen geht die innere Energie mit steigender Dehnung monoton gegen Null.

Schaut man sich den Wertebereich der Energie an, so liegt dieser bei kleinen Abständen in etwa in der gleichen Größenordnung wie bei den übrigen Modellsystemen. Mit steigendem Abstand  $a$  ändert sich dies.

So ist der zugängliche Wertebereich der Energie einer Einzelkette bei  $a = 100$  nur noch ca. halb so groß wie bei den übrigen Systemen und bei  $a = 180$  annähernd gleich Null.

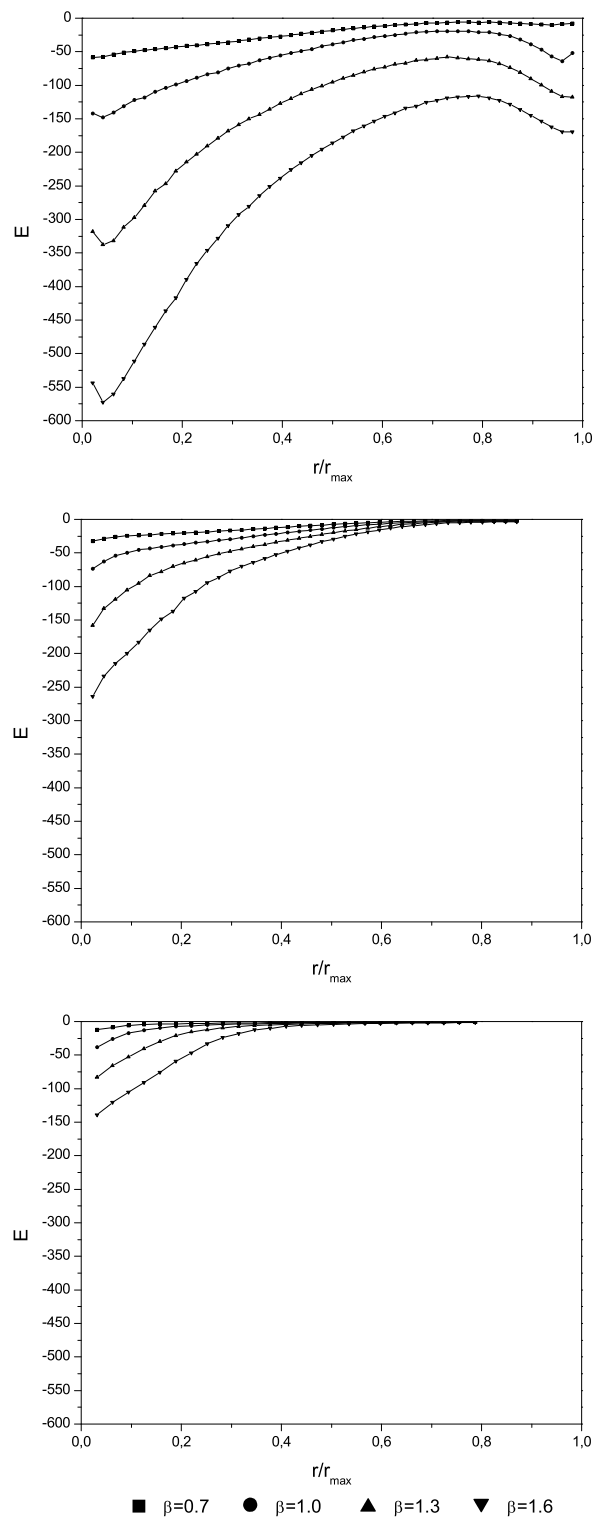


Abbildung 5.7: Änderung der inneren Energie  $E$  mit der Dehnung  $\frac{r}{r_{\max}}$  für das Sternsystem bei  $\beta = 0.7, 1.0, 1.3$  und  $1.6$ . Von oben nach unten Abstand  $a = 10$ ,  $a = 100$  und  $a = 180$ .

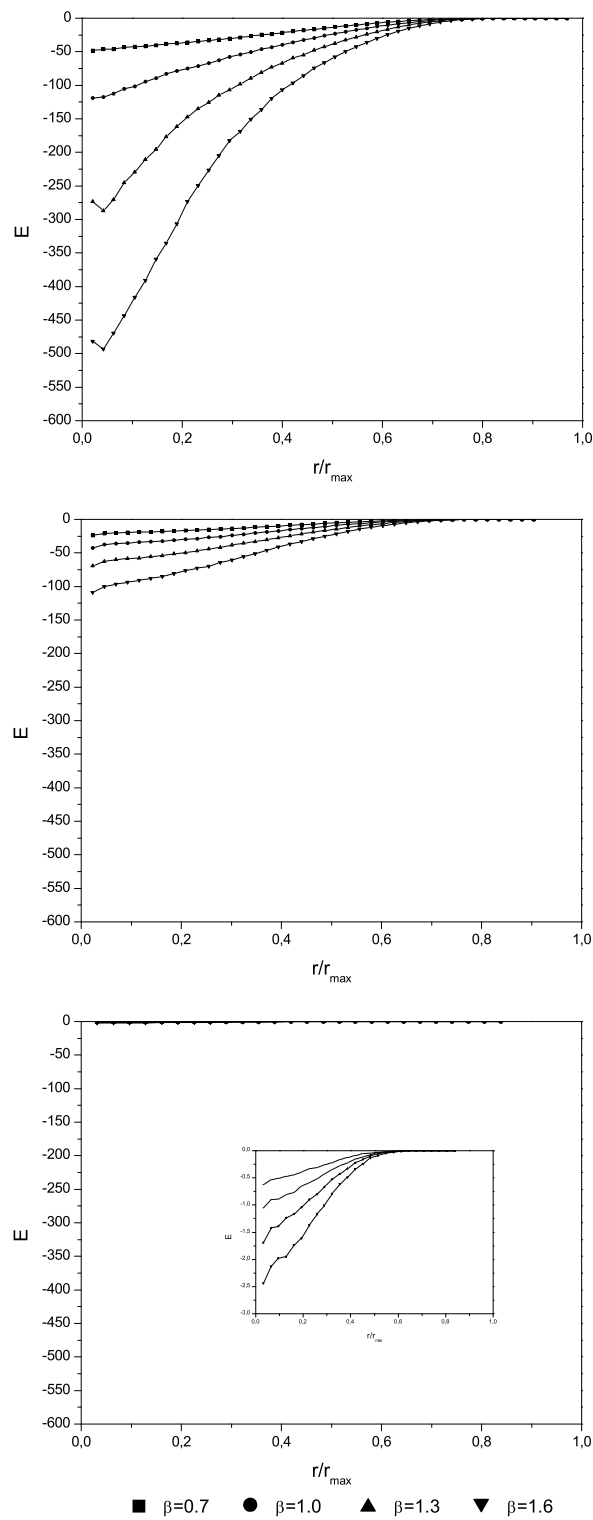


Abbildung 5.8: Änderung der inneren Energie  $E$  mit der Dehnung  $\frac{r}{r_{\max}}$  für das Einzelketten-system bei  $\beta = 0.7, 1.0, 1.3$  und  $1.6$ . Von oben nach unten Abstand  $a = 10$ ,  $a = 100$  und  $a = 180$ .

Die Ursache dafür liegt in der Verschlaufung bzw. dem chemischen Netzpunkt. Bei großen Abständen liegt die Einzelkette in einer nahezu linearen Konformation vor und die Abstände der Monomere zueinander sind zu groß um einen attraktiven Beitrag zu liefern. Wohingegen die energetischen Beiträge bei den übrigen Modellsystemen aus benachbarten Monomeren in der Nähe der Verschlaufung bzw. des chemischen Netzpunktes resultieren.

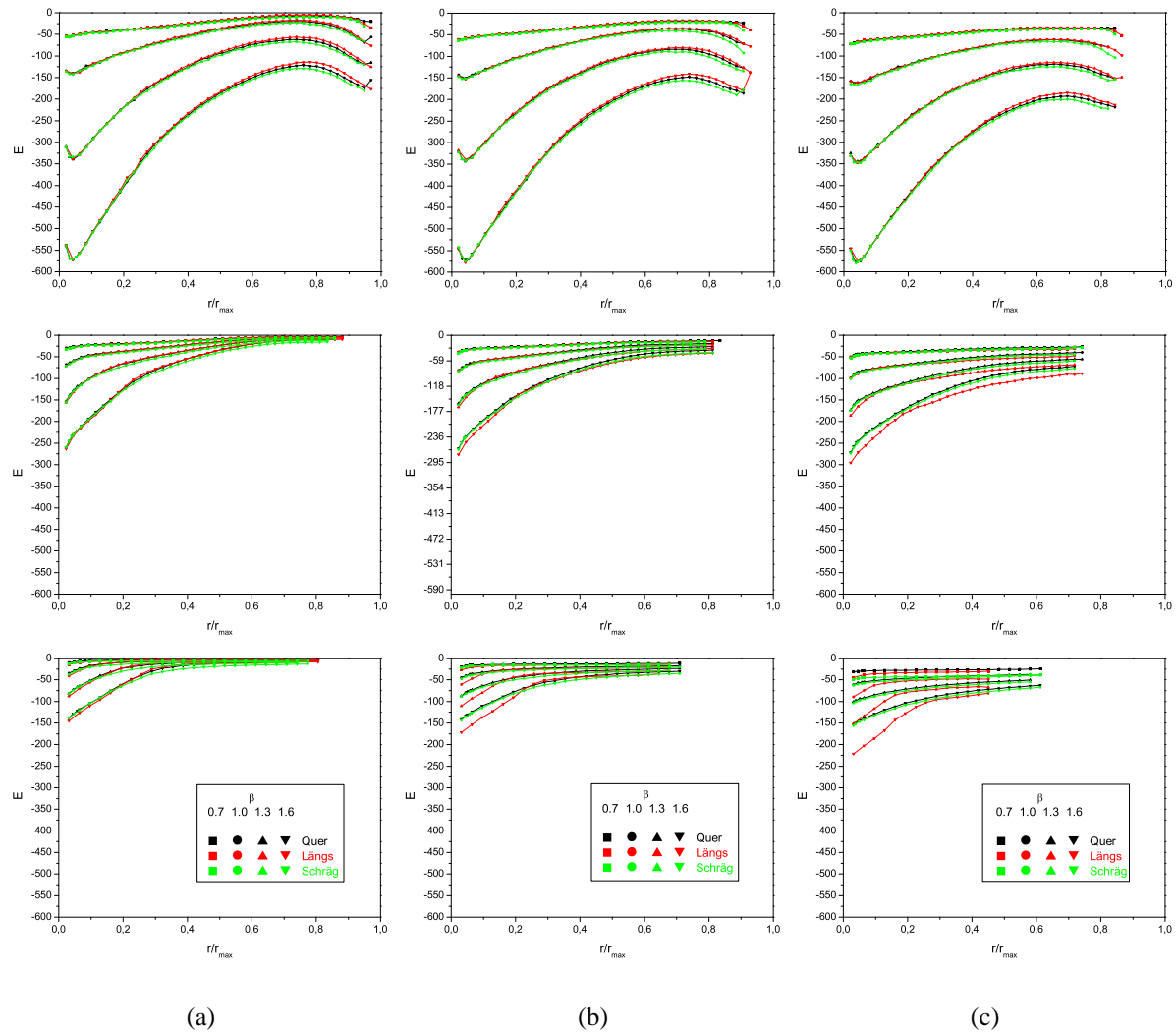


Abbildung 5.9: Änderung der inneren Energie  $E$  mit der Dehnung  $\frac{r}{r_{\max}}$  für die drei Basissysteme bei  $l = 1$  (a),  $l = 3$  (b) und  $l = 6$  (c) für  $\beta = 0.7, 1.0, 1.3$  und  $1.6$ . Von oben nach unten Abstand  $a = 10$ ,  $a = 100$  und  $a = 180$ .

Um den Einfluss der Verschlaufungszahl auf die Energie zu untersuchen sind in Abb. 5.9 ne-

beneinander die einfach, dreifach und sechsfach verschlaufte Basissysteme für  $\beta = 0.7, 1.0, 1.3$  und  $1.6$  dargestellt. Von oben nach unten nimmt der Abstand von  $a = 10$ , über  $a = 100$  auf  $a = 180$  zu.

Dabei ist klar ersichtlich, dass eine größere Verschlaufungszahl nicht den Verlauf der Energieänderung mit der Dehnung beeinflusst. Für kleine und für große Abstände  $a$  zeigt sich stets das jeweils typische Verhalten: die zwei durch Energieabnahme gekennzeichneten Bereiche für  $a = 10$  und der Übergang in ein konstantes Plateau bei  $a = 100$  und  $a = 180$ .

Allerdings führt die spezielle Grundstruktur des Längssystems im Fall der drei- und sechsfach verschlaufte Systeme bei  $a = 180$  zu einer geringeren inneren Energie als bei den anderen beiden Basissystemen. In dieser speziellen Situation bildet sich im Längssystem ein Knäuel (vgl. Abb. 5.22) in der Systemmitte aus. Innerhalb dieses Knäuels ist die Zahl der Monomere, mit denen ein ausgewähltes Monomer in Wechselwirkung treten kann, erhöht. Dieser Effekt führt zu einer dichten Packung einhergehend mit einer starken attraktiven Wechselwirkung innerhalb des Knäuels und somit zu der geringeren inneren Energie.

Zudem führen zusätzliche Verschlaufungen zu einer Absenkung des Maximalwerts der Energie ( $a = 10$ ) bzw. des Plateaus bei hohen Dehngraden. Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen ist dieses Energiemaximum  $E_{max}$  in Abb. 5.10 gegen die Verschlaufungszahl  $l$  aufgetragen. Die drei Teilabbildungen zeigen das Quer- (a), das Längs- (b) und das Schrägsystem (c) bei den verschiedenen Temperaturen mit steigendem Abstand  $a$  von oben nach unten. Die hohlen Symbole geben zusätzlich die maximale Energie des Sternsystems wieder.

Für alle abgebildeten Systeme ergibt sich ein direkt proportionaler Zusammenhang des Energiemaximums  $E_{max}$  mit der Verschlaufungszahl  $l$ . Dabei zeigt  $E_{max}$  nur eine sehr geringfügige Abhängigkeit vom Typ des Basissystems. So werden beim Längssystem für große Abstände kleinere Beträge von  $E_{max}$  erreicht, was energetisch günstigeren Konformationen entspricht.

Dagegen macht es einen großen Unterschied, ob es sich bei dem Maximalwert um ein echtes Maximum ( $a = 10$ ) oder um einen Plateauwert ( $a = 100$  und  $a = 180$ ) handelt. Im Fall kleiner Abstände  $a = 10$  verlaufen die Geraden der unterschiedlichen Temperaturen nahezu parallel zueinander, während diese bei  $a = 100$  und  $a = 180$  fächerförmig angeordnet sind.

Die Ursache dafür liegt wieder in der unterschiedlichen strukturellen Orientierung. Diese verdrängt für  $a = 100$  und  $a = 180$  den Einfluss der Temperatur bei den einmal verschlaufte Systemen fast vollkommen und macht sich im Zusammenfallen der Werte von  $E_{max}$  bei  $l = 1$  bemerkbar.

Dagegen ist bei  $a = 10$  der Einfluss der Temperatur dominierend und es ergibt sich bereits bei

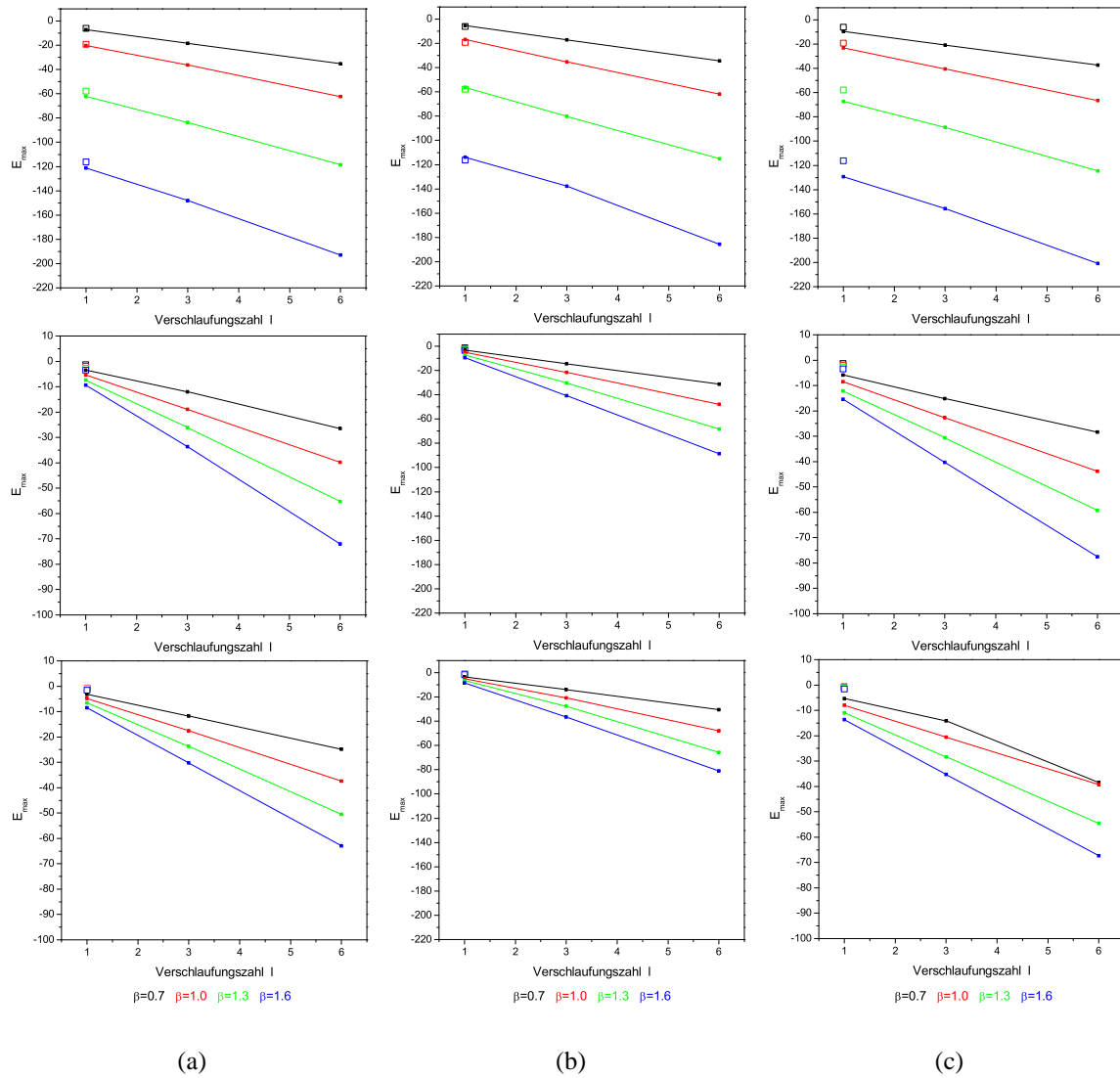


Abbildung 5.10: Darstellung des maximalen Energiegehalts  $E_{max}$  in Abhängigkeit von der Verschlaufungszahl  $l$  bei unterschiedlichen inversen Temperaturen  $\beta$  für das Quer- (a), das Längs- (b) und das Schrägsystem (c). Die hohlen Symbole zeigen die Maximalenergie des Sternsystems. Von oben nach unten  $a = 10, 100$  und  $180$ .

den einmal verschlaufenen Systemen eine Temperaturaufspaltung für  $E_{max}$ , die mit größerem  $l$  noch geringfügig zunimmt.

Zudem stimmen die Beträge für  $E_{max}$  im Fall des Sternsystems sehr gut mit den Werten für

einmal verschlaufte Systeme überein, und zwar unabhängig von der Art des Basissystems.



### 5.1.3 Lokale Verteilung der inneren Energie

Dieses Kapitel untersucht die lokale Verteilung der inneren Energie und deren Änderung mit der Deformation. Dafür ist in den Abbildungen 5.12 - 5.18 der Energiegehalt  $E_i$  der einzelnen Monomere farblich kodiert gegen die Monomerzahl und gegen die relative Dehnung  $\frac{r}{r_{max}}$  aufgetragen. Die verwendete Farbskala ist für alle Abbildungen die Gleiche und somit einmalig in Abb. 5.11 wiedergegeben. Dabei ist zu beachten, dass der kodierte Minimalwert der Energie (Rot) mit steigendem  $\beta$  abnimmt.

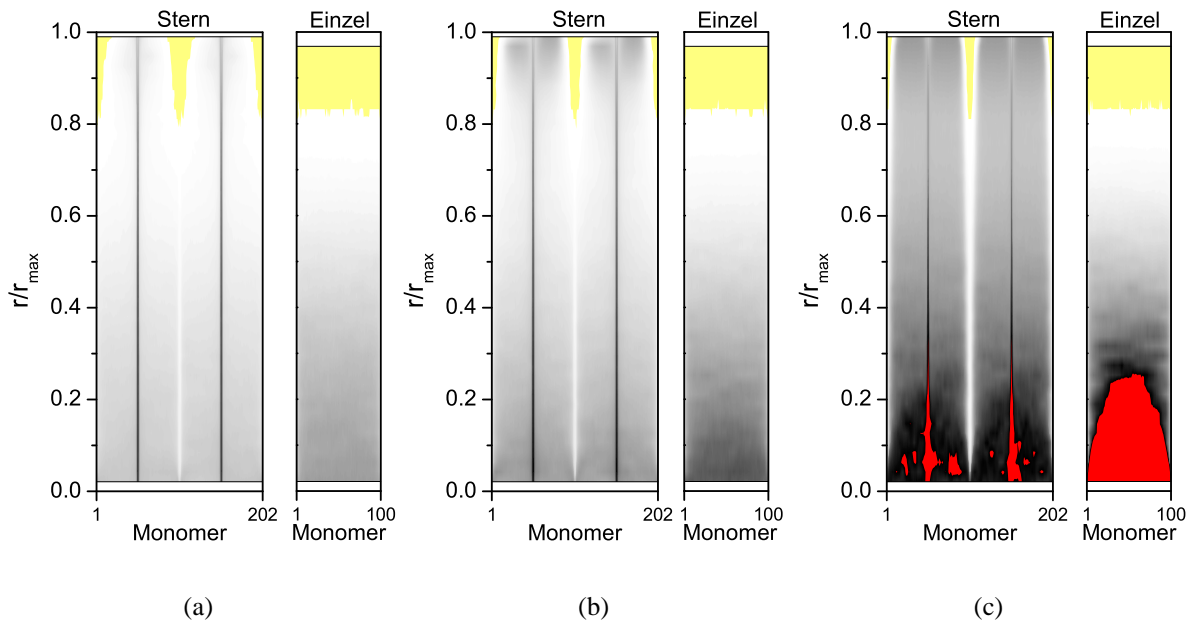
Um die unterschiedlichen Systeme miteinander vergleichen zu können, ist die Energie eines Monomers  $E_i$ , auf die inverse Temperatur  $\beta$  und auf eine Monomerzahl von 200 normiert:

$$E_i \equiv \frac{E_i}{k_B T} \frac{200}{M} \quad (5.2)$$



Abbildung 5.11: Darstellung der verwendeten Farbskala. Mit steigendem  $\beta$  nimmt der Minimalwert der Energie (Rot) ab.

Die lokale Energieverteilung des Sternsystems und der Einzelkette ist in den Abb. 5.12, 5.13 und 5.14 für die Abstände  $a = 10$ ,  $a = 100$  und  $a = 180$  dargestellt. Die einzelnen Teilabbildungen zeigen jeweils die beiden Systeme bei den inversen Temperaturen  $\beta = 0.7$  (a),  $\beta = 1.0$  (b) und  $\beta = 1.6$  (c). Um die Symmetrie der Sternsysteme zu verdeutlichen, wurde bei diesen der chemische Netzpunkt an den Monomerpositionen 51 und 152 eingefügt. Die vier Teilketten des Sternsystems belegen somit die Monomerpositionen 1 – 50, 51 – 101, 102 – 151 und 153 – 202.



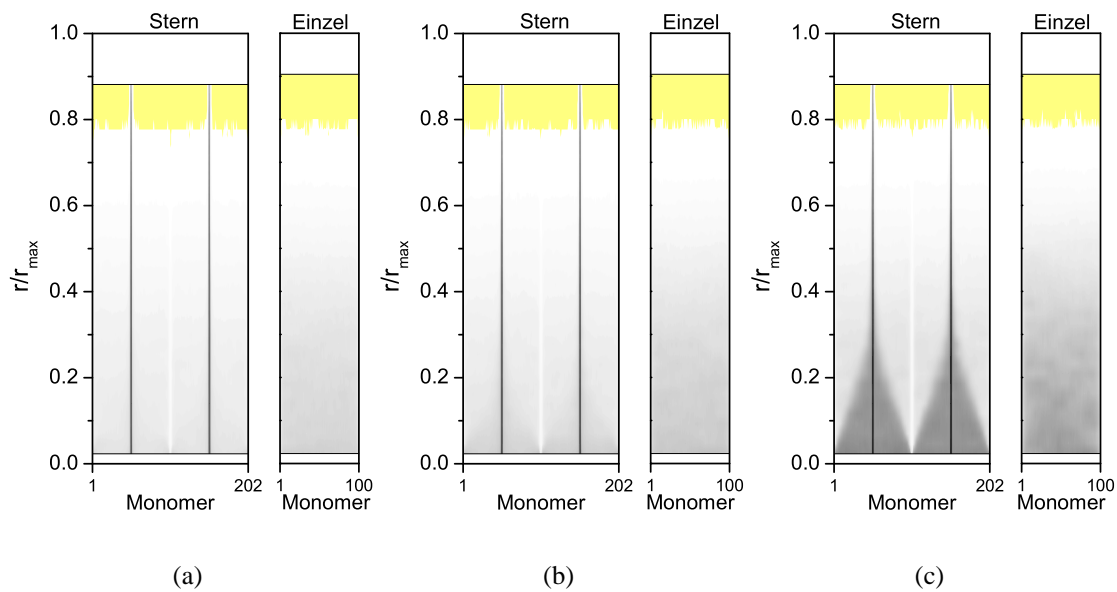
*Abbildung 5.12:* Darstellung des Energiegehalts  $E_i$  gegen die Monomerzahl und gegen die relative Dehnung  $\frac{r}{r_{\max}}$  für das Sternsystem und die Einzelkette bei  $a = 10$  für  $\beta = 0.7$  (a),  $\beta = 1.0$  (b) und  $\beta = 1.6$  (c).

Dabei fällt auf, dass sich im Fall des Sternsystems um den chemischen Netzpunkt ein schmaler Bereich mit einer - im Vergleich zu den restlichen Monomeren - stärkeren attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkung bildet. Dies lässt sich bei allen drei Abständen  $a$  und bei allen inversen Temperaturen  $\beta$  beobachten. Zudem ist dieser Effekt während des gesamten Deformationsprozesses präsent, was sich deutlich an dem senkrechten scharfen Peak erkennen lässt und charakteristisch für die lokale Energieverteilung bei den Sternsystemen ist.

Deutlich sichtbar ist auch der zunehmende Einfluss der Van-der-Waals Wechselwirkung mit steigendem  $\beta$ . Dies führt zu einer lokalen Verringerung an innerer Energie und macht sich an den vermehrt auftretenden dunklen bzw. roten Bereichen bemerkbar.

Zudem kommt es bei  $a = 10$ , wie bereits in Kap. 5.1.1 beschrieben, bei tiefen Temperaturen zum Kollaps des Systems und zur Bildung eines dicht gepackten Globuls (vgl. Abb. 5.2). Dies führt bei kleinen Dehngraden ( $\frac{r}{r_{max}} \lesssim 0.2$ ) zur Bildung eines ausgedehnten Bereichs mit stark attraktiver Wechselwirkung (vgl. Abb. 5.12 (c)). Mit steigender Deformation nimmt diese Ausdehnung dann kontinuierlich ab und ist ab Dehngraden von  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.3$  wieder auf einen schmalen Bereich um den chemischen Netzpunkt begrenzt.

Weiter lässt sich bei  $a = 10$  auch die Bildung der in Kap. 5.1.1 beschriebenen Reißverschlusskonformation erkennen. So ist der Einfluss der Van-der-Waals Wechselwirkung bei hohen Dehngraden nicht auf einen schmalen Bereich um den chemischen Netzpunkt beschränkt, sondern erstreckt sich fast über das gesamte System. Genau dieses Verhalten tritt bei den großen Abständen  $a = 100$  und  $a = 180$  nicht auf. Hier verhindert die starke strukturelle Orientierung infolge der großen Abstände  $a$  die Ausbildung einer Reißverschlusskonformation und der Ein-



**Abbildung 5.13:** Darstellung des Energiegehalts  $E_i$  gegen die Monomerzahl und gegen die relative Dehnung  $\frac{r}{r_{max}}$  für das Sternsystem und die Einzelkette bei  $a = 100$  für  $\beta = 0.7$  (a),  $\beta = 1.0$  (b) und  $\beta = 1.6$  (c).

fluss der Van-der-Waals Wechselwirkung beschränkt sich in beiden Fällen auf den Bereich um den chemischen Netzpunkt.

Zudem verliert die attraktive Van-der-Waals Wechselwirkung mit steigendem Abstand  $a$  insgesamt an Wirkung. Dies lässt sich deutlich an der Größe des Bereichs ohne jeglicher attraktiven

Wechselwirkung (gelbe Farbe) beobachten. Bei  $a = 10$  ist dieser Bereich auf die Kettenen-

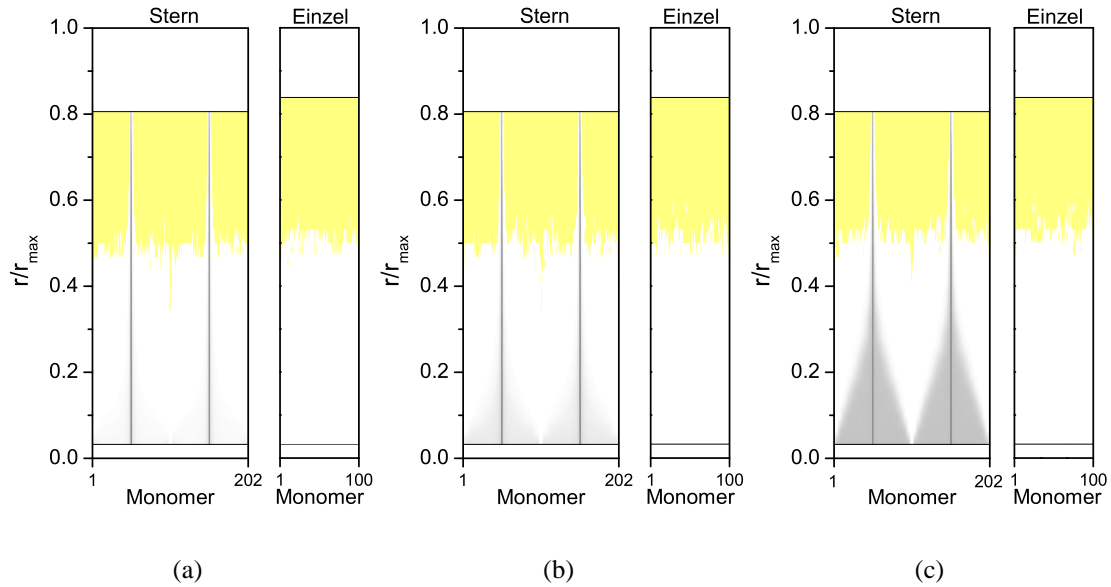


Abbildung 5.14: Darstellung des Energiegehalts  $E_i$  gegen die Monomerzahl und gegen die relative Dehnung  $\frac{r}{r_{\max}}$  für das Sternsystem und die Einzelkette bei  $a = 180$  für  $\beta = 0.7$  (a),  $\beta = 1.0$  (b) und  $\beta = 1.6$  (c).

den bei großen Dehngraden beschränkt. Dagegen ist bei  $a = 180$  bereits bei Dehngraden von  $\frac{r}{r_{\max}} \approx 0.5$  keine attraktive Wechselwirkung mehr vorhanden.

Bei den Einzelkettensystemen führt die fehlende Verschlaufung bzw. der fehlende Netzknoten zu einer vollkommen unterschiedlichen Energieverteilung. Am auffälligsten ist dabei die Abwesenheit des charakteristischen Peaks, und es kommt zudem zu einer gleichmäßigen Verteilung der inneren Energie über die gesamte Kette. Lediglich bei  $a = 10$  und tiefen Temperaturen (vgl. Abb. 5.12) bildet sich aufgrund des Kettenkollaps - wie beim Sternsystem - ein Bereich mit stark attraktiver Wechselwirkung aus, der sich zu Beginn der Deformation über die gesamte Kette erstreckt. Mit steigender Dehnung wird dieser Bereich immer schmaler und verschwindet schließlich bei einem Dehngrad von  $\frac{r}{r_{\max}} \approx 0.4$  vollständig.

Analog zu den Sternsystemen nimmt auch bei der Einzelkette die strukturelle Orientierung mit steigendem Abstand  $a$  zu, wodurch der Einfluss der attraktiven Wechselwirkung immer geringer wird und bei  $a = 180$  fast vollkommen verschwindet (vgl. Abb. 5.8).

Die lokale Verteilung der inneren Energie der drei Basissysteme zeigt die Abb. 5.15 bzw. 5.16

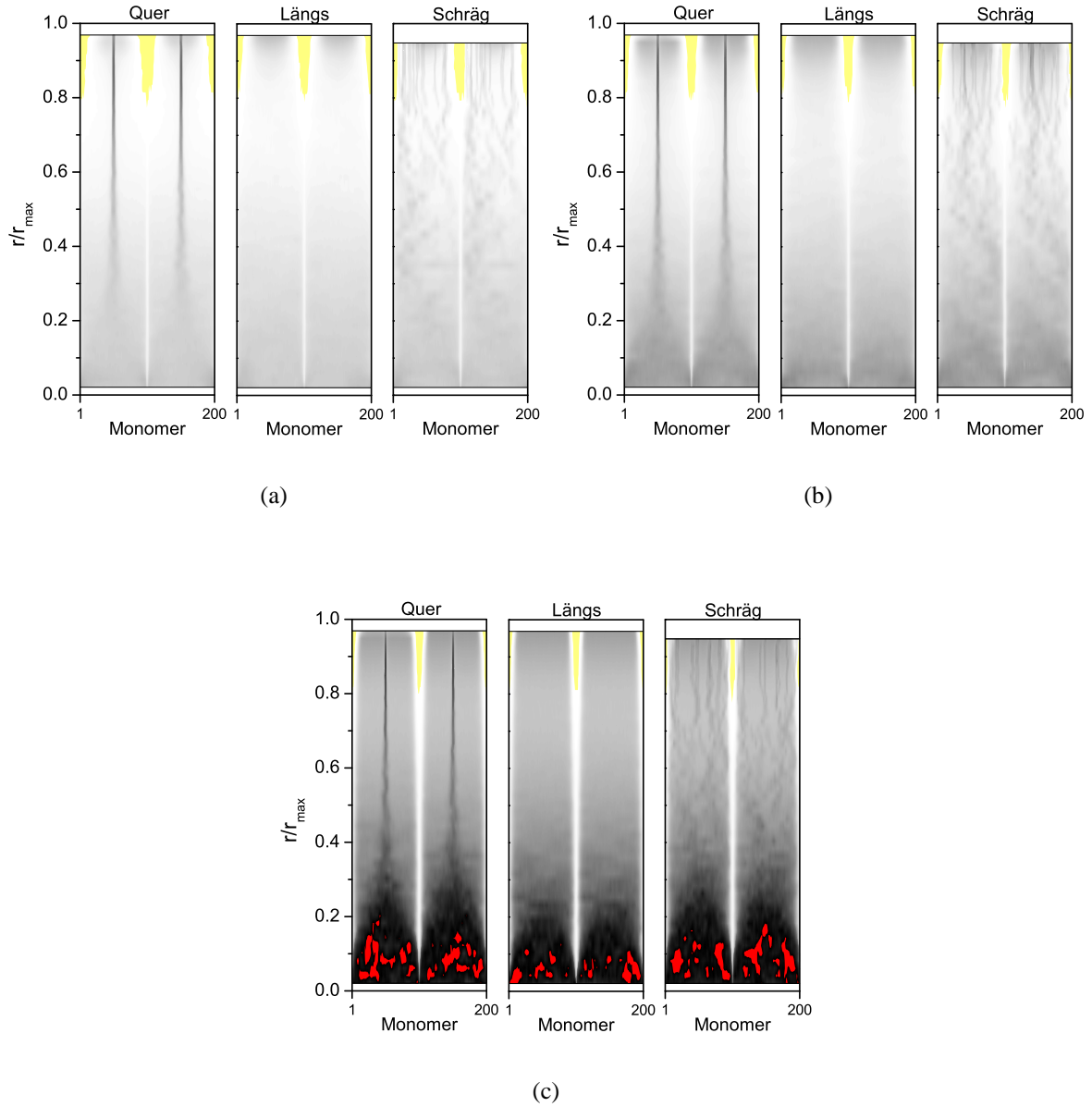


Abbildung 5.15: Darstellung des Energiegehalts  $E_i$  gegen die Monomerzahl und gegen die relative Dehnung  $\frac{r}{r_{\max}}$  für die einmal verschlauten Basissysteme bei  $a = 10$  für  $\beta = 0.7$  (a),  $\beta = 1.0$  (b) und  $\beta = 1.6$  (c).

für die einmal verschlaufte Systeme bei  $a = 10$  bzw.  $a = 180$  und die Abb. 5.17 bzw. 5.18 für die sechsmal verschlaufte Systeme bei  $a = 10$  bzw.  $a = 180$ . Die einzelnen Teilabbildungen zeigen wiederum die Systeme bei den Temperaturen  $\beta = 0.7$  (a),  $\beta = 1.0$  (b) und  $\beta = 1.6$  (c).

Bei den einmal verschlaufte Basissystemen fällt bei  $a = 10$  (Abb. 5.15) auf, dass die Quersysteme die gleiche lokale Energieverteilung zeigen wie die entsprechenden Sternsysteme, wohingegen die Längs- und Schrägsystemen die Energieverteilung einer Einzelkette aufweisen.

Die Ursache dafür liegt in der je nach System unterschiedlichen Orientierung der Verschlaufung bezüglich der Dehnachse (vgl. Kap. 4.1). So führt dies im Fall des Quersystems bereits bei  $a = 10$  zu einer Lokalisierung der Verschlaufung und somit zu einer erhöhten attraktiven Wechselwirkung in diesem Bereich, was sich an der Bildung des senkrechten Peaks beobachten lässt. Im Gegensatz zum Sternsystem tritt dieser Effekt allerdings erst bei Dehngraden von  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.25$  auf. Bei kleineren Dehngraden weist das Quersystem die gleichmäßige Energieverteilung einer Einzelkette auf.

Im Fall des Längs- und des Schrägsystems begünstigt die parallele Orientierung der Verschlaufung ein Abgleiten der beiden Ketten aneinander. Dadurch wird die Lokalisierung des verschlaufte Bereichs verhindert und es zeigt sich die gleichmäßige Energieverteilung eines Einzelkettensystems. Die auftretenden Fluktuationen im Fall des Schrägsystems belegen, obwohl sie wohl auch Folgen einer nicht optimalen Statistik sind, diesen Effekt.

Wie beim Sternsystem lässt sich bei allen drei Basissystemen bei hohen Dehngraden und kleinen Abständen  $a$  das Auftreten der Reißverschlusskonformationen erkennen.

Ein Absenken der Temperatur bewirkt, wie schon beim Sternsystem und bei der Einzelkette, die Bildung eines dicht gepackten Globuls. Insgesamt gesehen führt dies zu einer stärkeren attraktiven Wechselwirkung mit steigendem  $\beta$ , wobei sich das Verteilungsmuster der Energie auch durch den Einfluss der Temperatur nicht ändert. Das Quersystem zeigt stets ein Verhalten entsprechend dem Sternsystem, während die beiden anderen Systeme ein Einzelkettenverhalten zeigen.

Die Verteilung der inneren Energie der einmal verschlaufte Basissysteme bei  $a = 180$  ist in Abb. 5.16 dargestellt. Die strukturelle Orientierung infolge des großen Abstands  $a$  bewirkt nun auch im Längs- und im Schrägsystem eine Lokalisierung des Verschlaufungsbereichs. Bei hohen Dehngraden kommt es jetzt bei allen drei Basissystemen zu einer Verteilung der Energie wie im Fall des Sternsystems. Dabei zeigt gerade das Längssystem eine besonders signifikante Übereinstimmung (vgl. Abb. 5.14). Wie beim Sternsystem bildet sich hier der gleiche scharfe Peak in der Systemmitte aus und bleibt während des gesamten Deformationsprozesses existent.

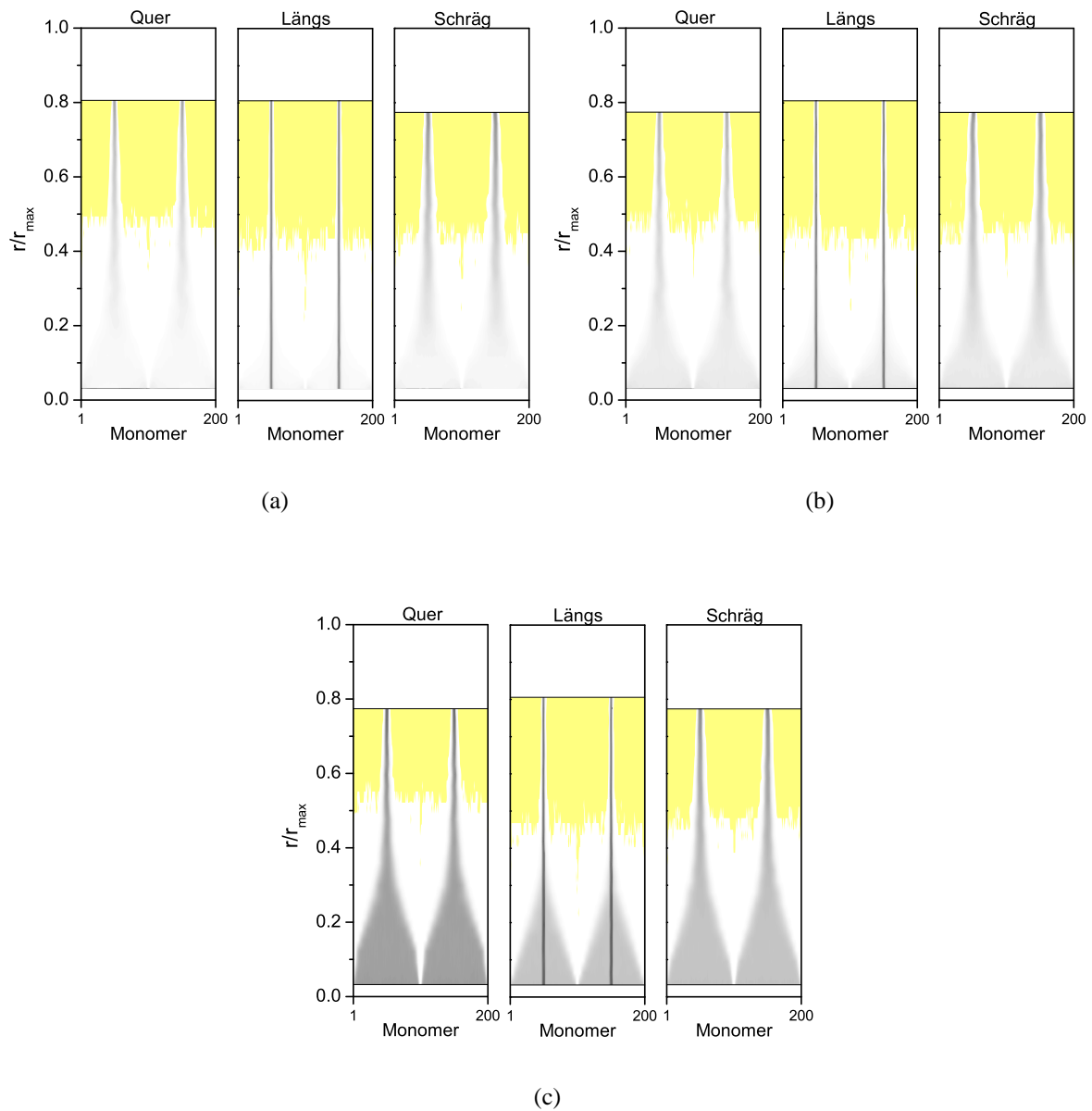


Abbildung 5.16: Darstellung des Energiegehalts  $E_i$  gegen die Monomerzahl und gegen die relative Dehnung  $\frac{x}{r_{\max}}$  für die einmal verschlachten Basissysteme bei  $a = 180$  für  $\beta = 0.7$  (a),  $\beta = 1.0$  (b) und  $\beta = 1.6$  (c).

Der Grund dafür liegt wieder in der speziellen Konformation dieses Systems. Im Fall des großen Abstands  $a = 180$  führt diese zur Bildung eines lokalisierten Knotens in der Systemmitte (vgl. Abb. 5.22), welcher wie ein chemischer Netzpunkt wirkt.

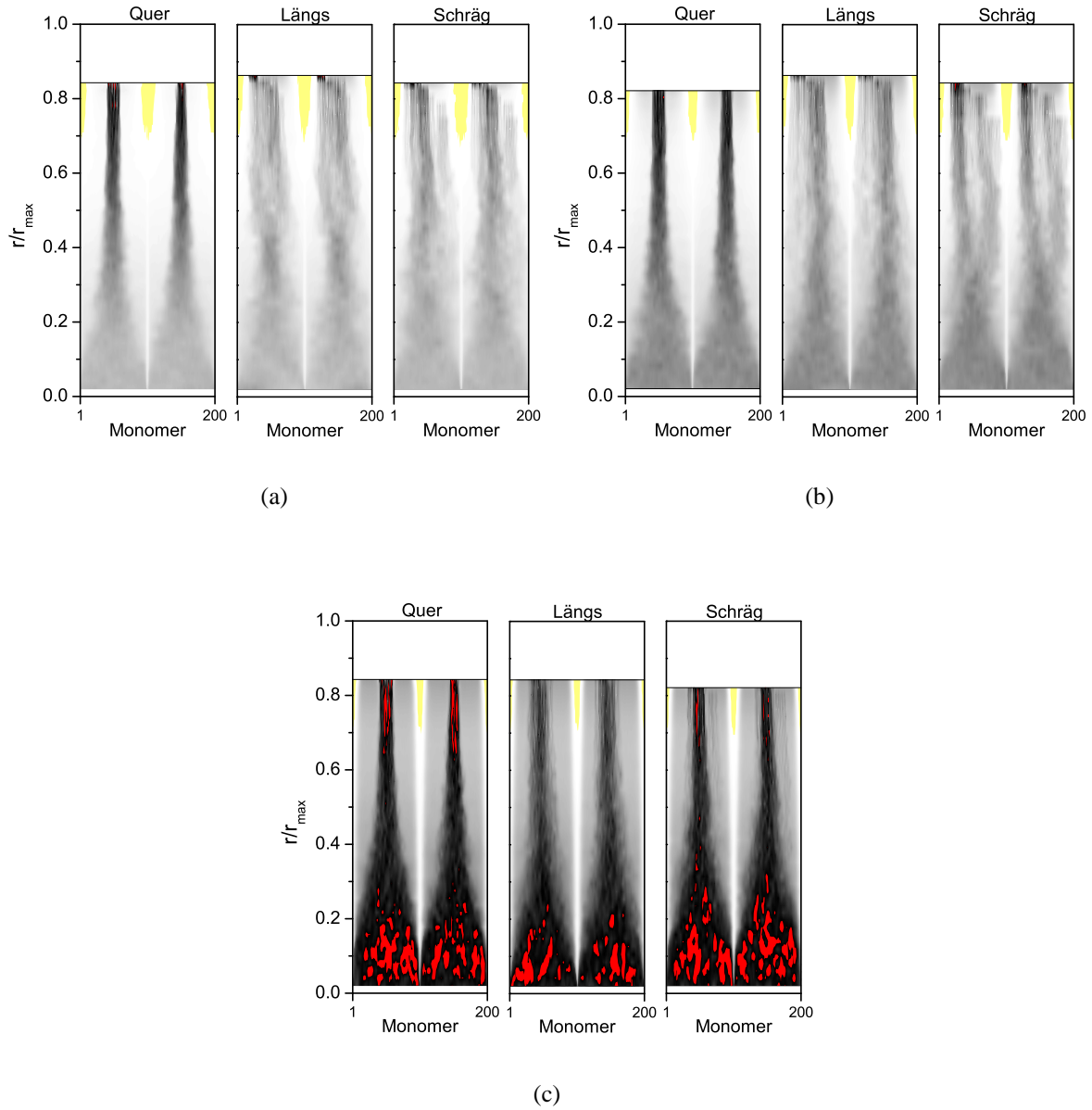


Abbildung 5.17: Darstellung des Energiegehalts  $E_i$  gegen die Monomerzahl und gegen die relative Dehnung  $\frac{r}{r_{\max}}$  für die sechsmal verschlauften Basissysteme bei  $a = 10$  für  $\beta = 0.7$  (a),  $\beta = 1.0$  (b) und  $\beta = 1.6$  (c).



Die sechsmal verschlauften Basissysteme bei  $a = 10$  bzw.  $a = 180$  sind in den Abb. 5.17 bzw. 5.18 dargestellt. Während die einmal verschlauften Längs- und Schrägsysteme bei  $a = 10$  noch die Energieverteilung einer Einzelkette aufweisen und sich somit deutlich vom Quersystem unterscheiden (vgl. Abb. 5.15), ist dies bei den sechsmal verschlauften Systemen nicht mehr der Fall. Hier zeigen alle drei Basissysteme bereits bei  $a = 10$  eine gleiche Energieverteilung, und es bildet sich stets ein Peak mit erhöhter attraktiver Wechselwirkung in der Systemmitte aus. Aufgrund der großen Verschlaufungszahl  $l$  ist dieser Peak allerdings wesentlich breiter als bei den einmal verschlauften Systemen.

Beim großen Abstand  $a = 180$  ist dann der Unterschied zwischen den einmal und sechsmal verschlauften Systemen nicht mehr so signifikant. Eine größere Verschlaufungszahl führt dabei lediglich zu einem breiteren Peak und zu einer stärkeren attraktiven Wechselwirkung innerhalb des Peaks im Fall des Längssystems. Eine Erhöhung der Verschlaufungszahl  $l$  hat somit den gleichen lokalisierenden Effekt wie eine Vergrößerung des Abstands  $a$ .

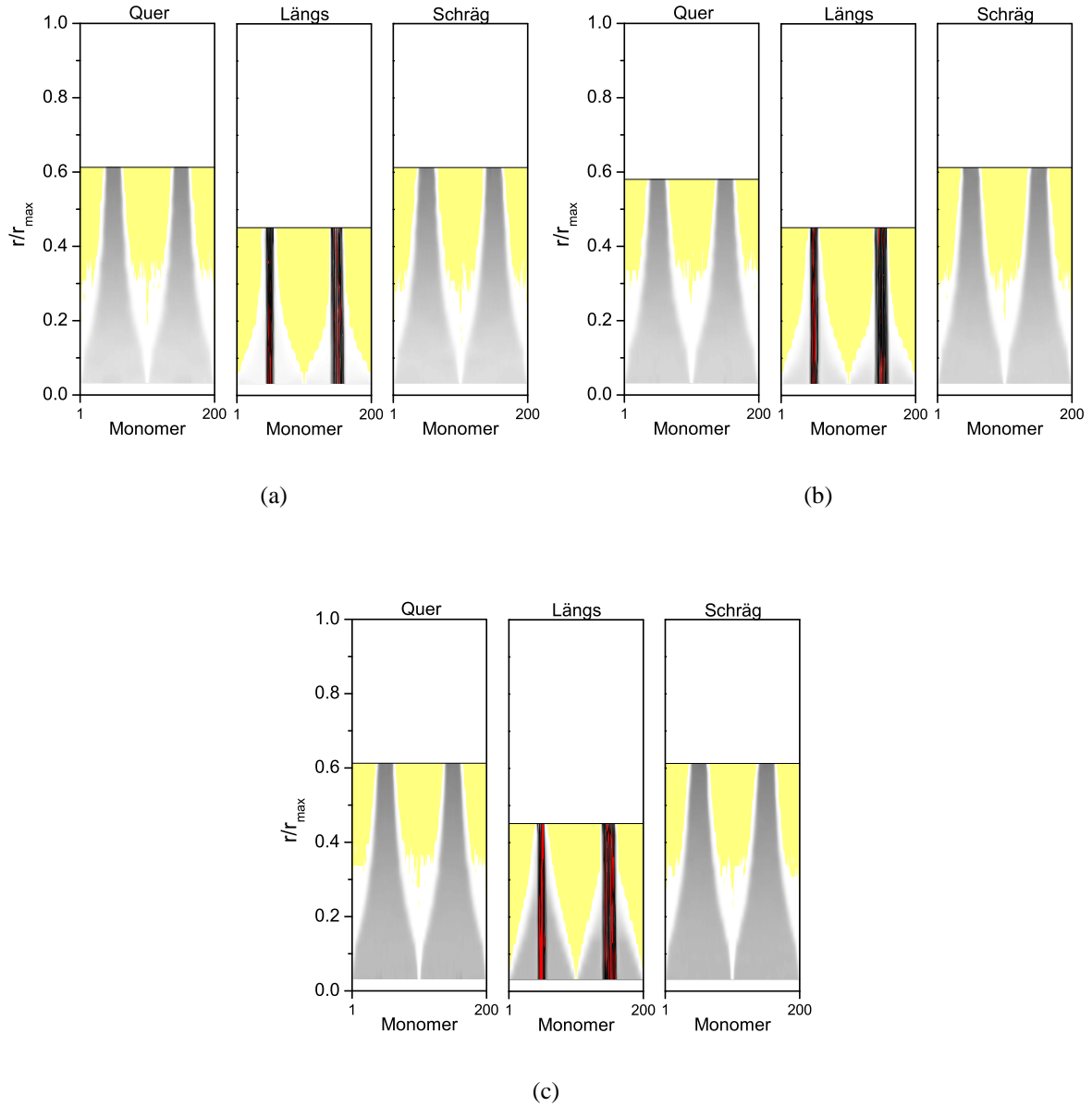


Abbildung 5.18: Darstellung des Energiegehalts  $E_i$  gegen die Monomerzahl und gegen die relative Dehnung  $\frac{r}{r_{\max}}$  für die sechsmal verschlachten Basissysteme bei  $a = 180$  für  $\beta = 0.7$  (a),  $\beta = 1.0$  (b) und  $\beta = 1.6$  (c).

#### 5.1.4 Änderung der Kraft mit der Deformation

Die Änderung der Kraft mit der Dehnung lässt sich, wie in Kap. 3 beschrieben, in drei charakteristische Bereiche unterteilen: der Kompressionsbereich bei kleinen Dehngraden, gekennzeichnet durch eine negative Kraft, der lineare Übergangsbereich bei mittleren Dehngraden und der Bereich großer Dehnung.

Den Ausgangspunkt für eine thermodynamische Beschreibung einer uniaxialen Deformation stellen der 1. Hauptsatz

$$dU = \partial Q + \partial W \quad (5.3)$$

und der 2. Hauptsatz

$$\partial Q = TdS \quad (5.4)$$

für einen reversiblen Prozess dar [44]. Kombiniert man die beiden miteinander, so ergibt sich die Änderung der inneren Energie zu

$$dU = TdS + \partial W. \quad (5.5)$$

Da für die Änderung der freien Energie  $F$  bei konstanter Temperatur gilt,

$$dF = dU - TdS \quad (5.6)$$

erhält man in Kombination mit Gl. 5.5 die Beziehung

$$dF = \partial W. \quad (5.7)$$

Wobei für die Änderung der Arbeit gilt:

$$\partial W = fdl - pdV \quad (5.8)$$

$l$  ist die Länge der Probe in Deformationsrichtung. Aufgrund der im gegebenen Fall vorliegenden Volumenkonstanz während der Deformation, reduziert sich die Änderung der Arbeit zu

$$\partial W = f dl. \quad (5.9)$$

Die Änderung der freien Energie in einem isothermen reversiblen Prozess ist somit gleich der Arbeit, die am System geleistet wird

$$dF = \partial W, \quad (5.10)$$

womit für die Kraft  $f$  gilt:

$$f = \left( \frac{\partial W}{\partial l} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T,V} \quad (5.11)$$

Zusammen mit Gleichung 5.6 lässt sich die Gesamtkraft  $f$  in folgende Anteile aufspalten:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T,V} = \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V}}_{f_e} \underbrace{-T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}}_{f_s} \quad (5.12)$$

Die Gesamtkraft setzt sich somit aus einem energetischen Anteil  $f_e$  und einem entropischen Anteil  $f_s$  zusammen. Da sich sowohl die Gesamtkraft als auch der energetische Anteil direkt berechnen lassen, ist es möglich aus diesen beiden den entropischen Anteil der Kraft  $f_s$  zu bestimmen.

Dazu ist es notwendig die statistischen Schwankungen der Werte für die inneren Energie und der Werte für die Gesamtkraft  $f$  zu entfernen. Um dies zu bewerkstelligen wurden für beide Größen zuerst die Koeffizienten der Chebyshev-Polynome bestimmt, wobei die NAG [68] Routinen E02ADC und E02AEC zum Einsatz kamen.

Durch die so erhaltenen Daten wurden dann mittels der Routinen E02BAC und E02BBC kubische Splines gelegt und die Kurven geglättet. Im Fall der inneren Energie wurde zusätzlich mit der Routine E02BCC die erste Ableitung und somit der energetische Kraftanteil  $f_e$  bestimmt.

Analog zur Energie in Kap. 5.1.2 werden sowohl die Gesamtkraft  $f$ , wie auch die beiden Anteile  $f_e$  und  $f_s$ , stets auf die Temperatur und eine Monomerzahl von 200 normiert:

$$f \equiv \frac{f}{k_B T} \frac{200}{M} \quad (5.13)$$

#### 5.1.4.1 Die Gesamtkraft $f$

In Abb. 5.19 ist die Änderung der Gesamtkraft  $f$  gegen die Dehnung bei unterschiedlichen Temperaturen für das Sternsystem (a) und die Einzelkette (b) aufgetragen. Der Abstand  $a$  nimmt von oben nach unten von  $a = 10$  über  $a = 100$  auf  $a = 180$  zu. Die Inletts in den einzelnen Graphen zeigen jeweils den Bereich der Dehnung von 0.0 bis 0.4 in einem vergrößerten Ausschnitt. Dabei fällt auf, dass es beim Sternsystem, 5.19 (a), im linearen Bereich zu einer Aufspaltung entsprechend der Temperatur kommt. Je weiter das System abgekühlt wird, desto stärker ist die attraktive Van-der-Waals Wechselwirkung, woraus eine größere rückstellende Kraft  $f$  resultiert. Dieser Effekt lässt sich bei allen drei Abständen  $a$  beobachten.

Bei Temperaturen unterhalb der  $\theta$ -Temperatur ( $\beta = 1.0$ ) nimmt die Steigung des linearen Bereichs immer weiter ab, bis sich bei  $\beta = 1.6$  ein konstantes Plateau ausbildet. Die Deformation verläuft nun vollkommen inhomogen und ist durch die Koexistenz eines Knäuel-Strang-Bereichs gekennzeichnet. Dieses Verhalten stimmt mit den Vorhersagen von Halperin und Zhulina [60, 61] und dem KS-Modell [64] überein.

Bei kleinen Abständen  $a = 10$  zeigt die Einzelkette den gleichen Kraft-Dehnungsverlauf wie das Sternsystem. Dagegen führt die strukturelle Orientierung bei  $a = 100$  und  $a = 180$  zu einer gestreckten linearen Konformation mit einer sehr geringen Van-der-Waals Wechselwirkung. Dies lässt sich sehr gut daran erkennen, dass es zu keiner Temperaturaufspaltung kommt. Der Kraft-Dehnungsverlauf ist in diesem Fall bei allen Temperaturen identisch.

Für die drei Basissysteme ist die Änderung der Gesamtkraft  $f$  mit der Dehnung in Abb. 5.20 für die einmal verschlauten Systeme abgebildet. Die Darstellung ist dabei analog zu den beiden Referenzsystemen.

Auf den ersten Blick fällt der nahezu identische Verlauf der Kraft  $f$  für einander entsprechende Abstände und Temperaturen, bei allen drei Basissystemen auf. Dieses Verhalten erstreckt sich dabei über den gesamten Dehnbereich, angefangen bei der Kompression bis hin zu großen Dehngraden.

Vergleicht man den Verlauf der Kraft  $f$  der Basissysteme mit dem der entsprechenden Sternsysteme (vgl. Abb. 5.19 (a)), so erkennt man, dass das identische Verhalten auch die Sternsysteme mit einschließt.

Die Wirkungsweise einer einzelnen Verschlaufung auf das Deformationsverhalten ist somit dem eines chemischen Netzpunktes gleich. Wobei der Einfluss der Verschlaufung bzw. des Netzpunktes bei kleinen Abständen verschwindend gering ist, was sich am identischen Verhalten zu

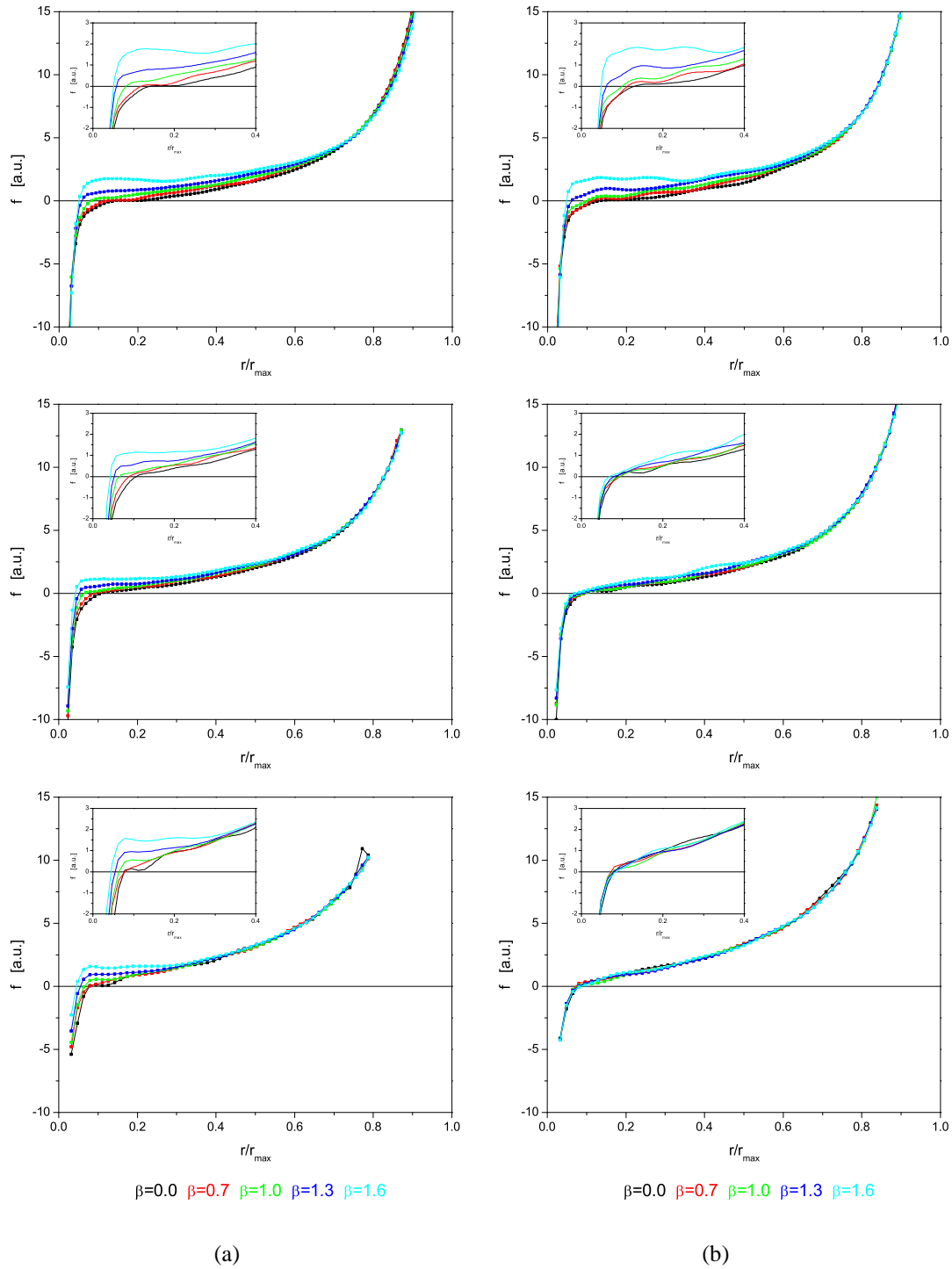


Abbildung 5.19: Auftragung der Gesamtkraft  $f$  gegen die relative Dehnung  $\frac{r}{r_{max}}$  für das Sternsystem (a) und die Einzelkette (b) bei unterschiedlichen Temperaturen  $\beta$ . Von oben nach unten Abstand  $a = 10$ ,  $a = 100$  und  $a = 180$ .

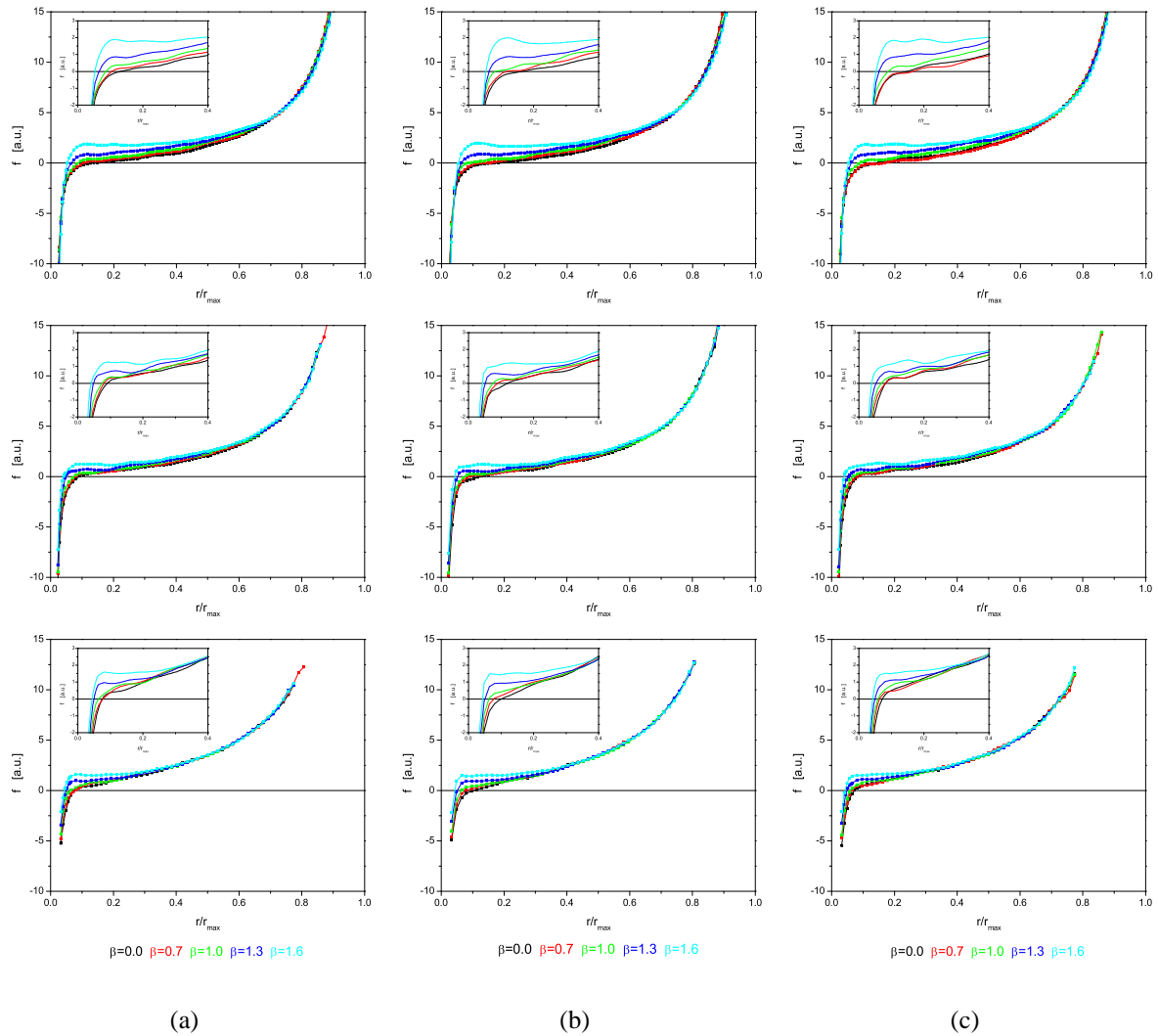


Abbildung 5.20: Auftragung der Gesamtkraft  $f$  gegen die relative Dehnung  $\frac{r}{r_{\max}}$  für das einmal verschlaufte Quer- (a), Längs- (b) und Schrägsystem (c) bei unterschiedlichen Temperaturen  $\beta$ . Von oben nach unten Abstand  $a = 10$ ,  $a = 100$  und  $a = 180$ .

einer unverschlaufte Einzelkette zeigt. Erst bei den größeren Abständen gewinnt dieser Einfluss an Gewicht und führt zu einem veränderten Deformationsverhalten.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss eine größere Zahl von Verschlaufungen auf den Kraftverlauf hat, sind in Abb. 5.21 die unterschiedlich oft verschlaufte Basissysteme bei  $\beta = 0.7$ , Abb. 5.21 (a), und bei  $\beta = 1.6$ , Abb. 5.21 (b), dargestellt. Der Abstand  $a$  nimmt dabei von oben nach unten zu. Die Systeme mit der Verschlaufungszahl  $l = 1$  sind schwarz, mit  $l = 3$  rot und mit

$l = 6$  grün gefärbt.

Betrachtet man zuerst die Systeme beim Abstand  $a = 10$ , so fallen die Kurven der unterschiedlichen Systeme im Kompressionsbereich zusammen und zeigen unabhängig von der Verschlaufungszahl  $l$  denselben Verlauf. Mit beginnender Dehnung bilden sich dann drei unterschiedliche Zweige heraus.

Eine zunehmende Zahl von Verschlaufungen führt dabei zu einem immer früheren Beginn des Dehnbereichs, sowie zu einem kleineren maximal erreichbaren Dehngrad. Wobei das Längssystem stets den spätesten Anstieg sowie den größten maximalen Dehngrad, verglichen mit den beiden anderen Basissystemen, zeigt. Der Grund dafür liegt in der parallelen Orientierung der Verschlaufung zur Dehnachse wodurch die Monomere günstigere Positionen einnehmen können.

Ein analoges Verhalten lässt sich auch bei dem mittleren Abstand  $a = 100$  beobachten. Aufgrund der strukturellen Orientierung quer zur Deformationsrichtung sind die maximal erreichbaren Dehngrade allerdings kleiner als bei  $a = 10$ .

Noch stärker tritt dieser Effekt beim größten Abstand von  $a = 180$  in Erscheinung, wo nur noch maximale Dehngrade von  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.8$  im Fall der einmal verschlaufte Systeme erreicht werden. Außerdem kommt es hier zu einer zusätzlichen Aufspaltung der sechsfach verschlaufte Systeme. Während beim Quer- und beim Schrägsystem noch maximale Dehngrade von ca.  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.6$  erreicht werden, ist dieselbe Kraft beim Längssystem schon bei Dehngraden von  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.4$  erreicht. Die Ursache dafür liegt in der unterschiedlichen Grundstruktur der drei Basissysteme.

Aufgrund des großen Abstands  $a = 180$  kommt es zu einer starken strukturellen Orientierung quer zur Deformationsachse. Dabei begünstigt gerade die Bauart des Quer- und des Schrägsystems die Ausbildung einer solchen Konformation. Wie man in Abb. 5.22 (a) und (c) sieht, bildet sich bei diesen beiden Systemen ein langgestreckter Verschlaufungsbereich, der quer zur Deformationsachse orientiert ist.

Dagegen bildet sich beim Längssystem, Abb. 5.22 (b), ein dichtes verschlaufte Knäuel in der Systemmitte, was effektiv einer Verringerung des Polymerisationsgrades gleich kommt und somit zu der viel größeren Kraft bei gleichem Dehngrad führt.



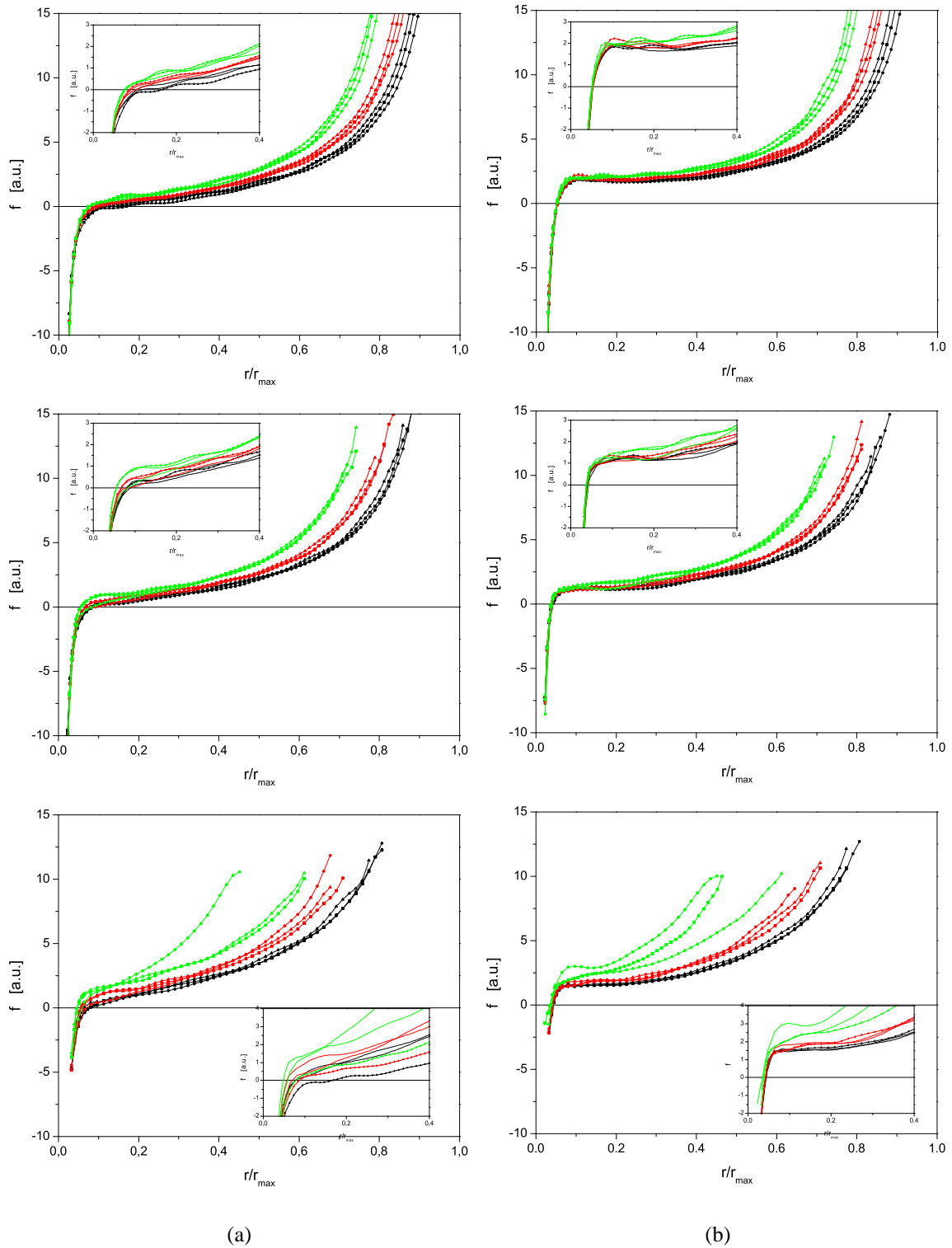


Abbildung 5.21: Auftragung der Gesamtkraft  $f$  gegen die relative Dehnung  $\frac{r}{r_{max}}$  bei  $\beta = 0.7$  (a) und  $\beta = 1.6$  (b) für die drei Basissysteme und die Verschlaufungszahlen  $l = 1$  (schwarz),  $l = 3$  (rot) und  $l = 6$  (grün). Von oben nach unten Abstand  $a = 10$ ,  $a = 100$  und  $a = 180$ .

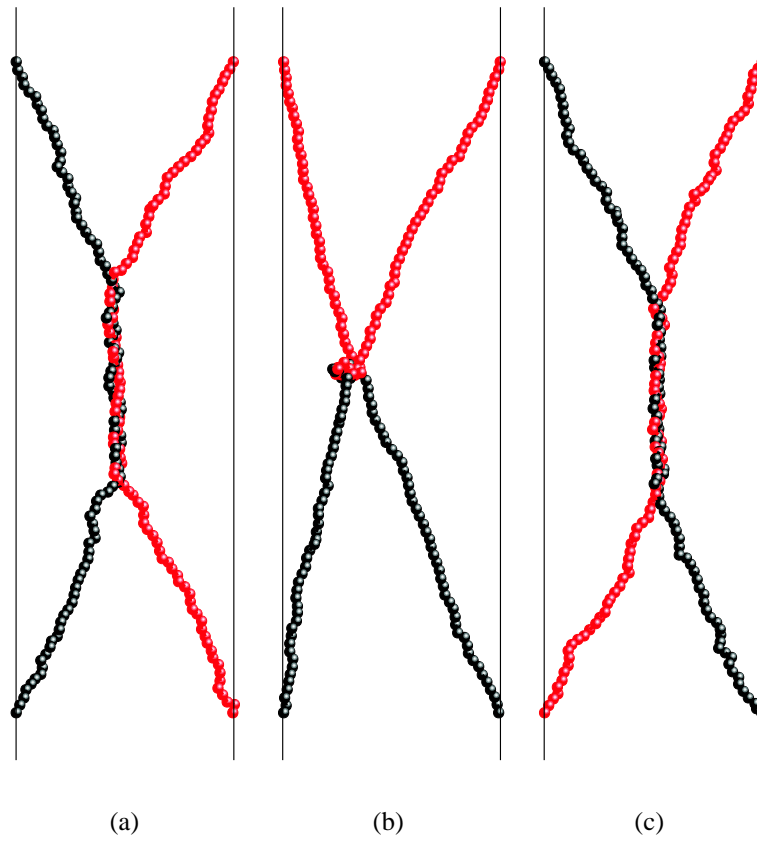


Abbildung 5.22: Visualisierung eines sechsmal verschlauften Quer- (a), Längs- (b) und Schräg- systems (c) bei Abstand  $a = 180$  und bei  $\beta = 0.7$ . Der Dehngrad beträgt  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.39$ .

### 5.1.4.2 Der energetische Anteil $f_e$ und der entropische Anteil $f_s$

In Abbildung 5.23 sind jeweils der energetische Anteil  $f_e$  und der entropische Anteil  $f_s$  an der Gesamtkraft für das Sternsystem (a) und die Einzelkette (b) gegen die Dehnung aufgetragen.

Bei hohen Temperaturen und hohen Dehngraden dominiert, wie zu erwarten, die Entropie und der energetische Beitrag ist in etwa gleich Null. Mit fallender Temperatur wird dann der Einfluss der attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkung immer größer und das Deformationsverhalten wird bei kleinen bis mittleren Dehngraden von der Energie dominiert. Dabei wird die Ausdehnung des energiedominierten Bereichs mit steigendem Abstand  $a$  immer kleiner. Schaut man sich den Schnittpunkt der beiden Anteile an, so endet der energiedominierte Bereich bei  $a = 10$  bei einem Dehngrad von ca.  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.50$ . Beim großen Abstand  $a = 180$  ist das Ende dagegen schon bei Dehngraden von  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.20$  bis  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.30$  erreicht.

Zusätzlich kommt es bei Abständen von  $a = 10$  zu speziellen strukturbedingten Effekten, die schon bei den energetischen Betrachtungen eine Rolle spielten. So nimmt der energetische Anteil bei Dehngraden von ca.  $\frac{r}{r_{max}} \approx 0.90$  negative Werte an, da hier die einzelnen Monomere energetisch günstigere Positionen einnehmen können. Aufgrund des stark dominierenden entropischen Anteils bei solch hohen Dehngraden macht sich dies bei der Gesamtkraft  $f$  allerdings nicht bemerkbar. Im Falle von sehr kleinen Dehngraden, also im Bereich extremer Kompression, nehmen beide Anteile negative Werte an und unterstützen somit das expandierende Verhalten des Systems aufgrund des Einflusses der *excluded volume* Wechselwirkung.

Beide Effekte treten bei den größeren Abständen nicht auf, da hier die strukturelle Orientierung dominierend ist.

Das Einzelkettensystem, Abb. 5.23 (b) zeigt bei dem kleinen Abstand  $a = 10$  dasselbe Verhalten. Allerdings nimmt der energetische Anteil hier bei großen Dehngraden keine negativen Werte an, da keine Umlagerung der Monomere in energetisch günstigere Positionen erfolgt.

Zudem sinkt der Einfluss des energetischen Anteils mit steigendem Abstand und verschwindet spätestens bei  $a = 180$ , aufgrund der fehlenden Verschlaufung und großen strukturellen Orientierung vollständig (vgl. Kap. 5.1.2).

Die energetischen und entropischen Anteile der einmal verschlaufenen Basissysteme zeigt Abb. 5.24. Die einzelnen Teilabbildungen zeigen das Quer- (a), das Längs- (b) und das Schrägsystem (c) bei unterschiedlichen Temperaturen. Vergleicht man den Verlauf der beiden Kraftkomponenten der Basissysteme mit denen des Sternsystems, so erkennt man wie schon im Fall der Gesamtkraft  $f$  einen nahezu identischen Verlauf, entsprechend dem Abstand und der Tem-

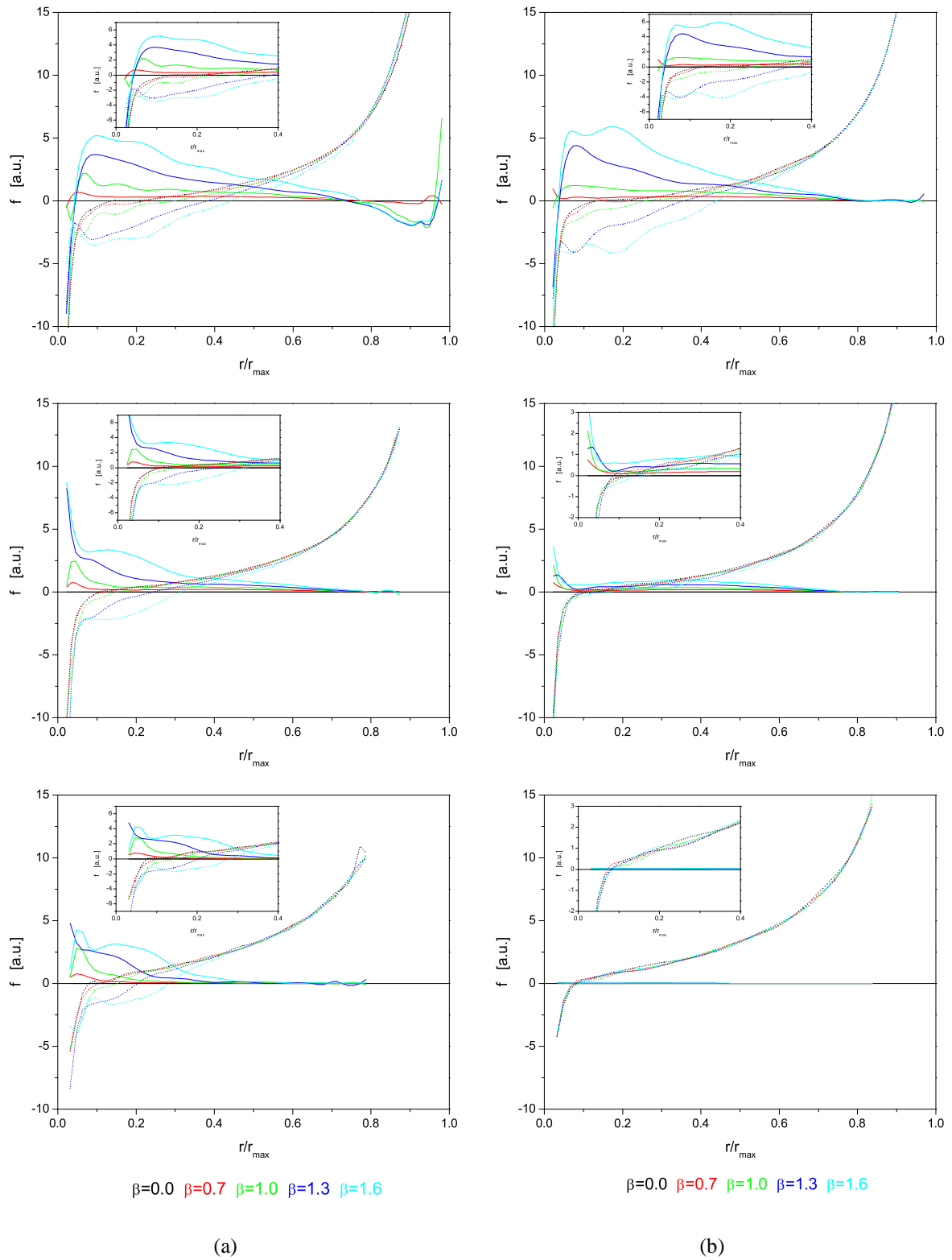
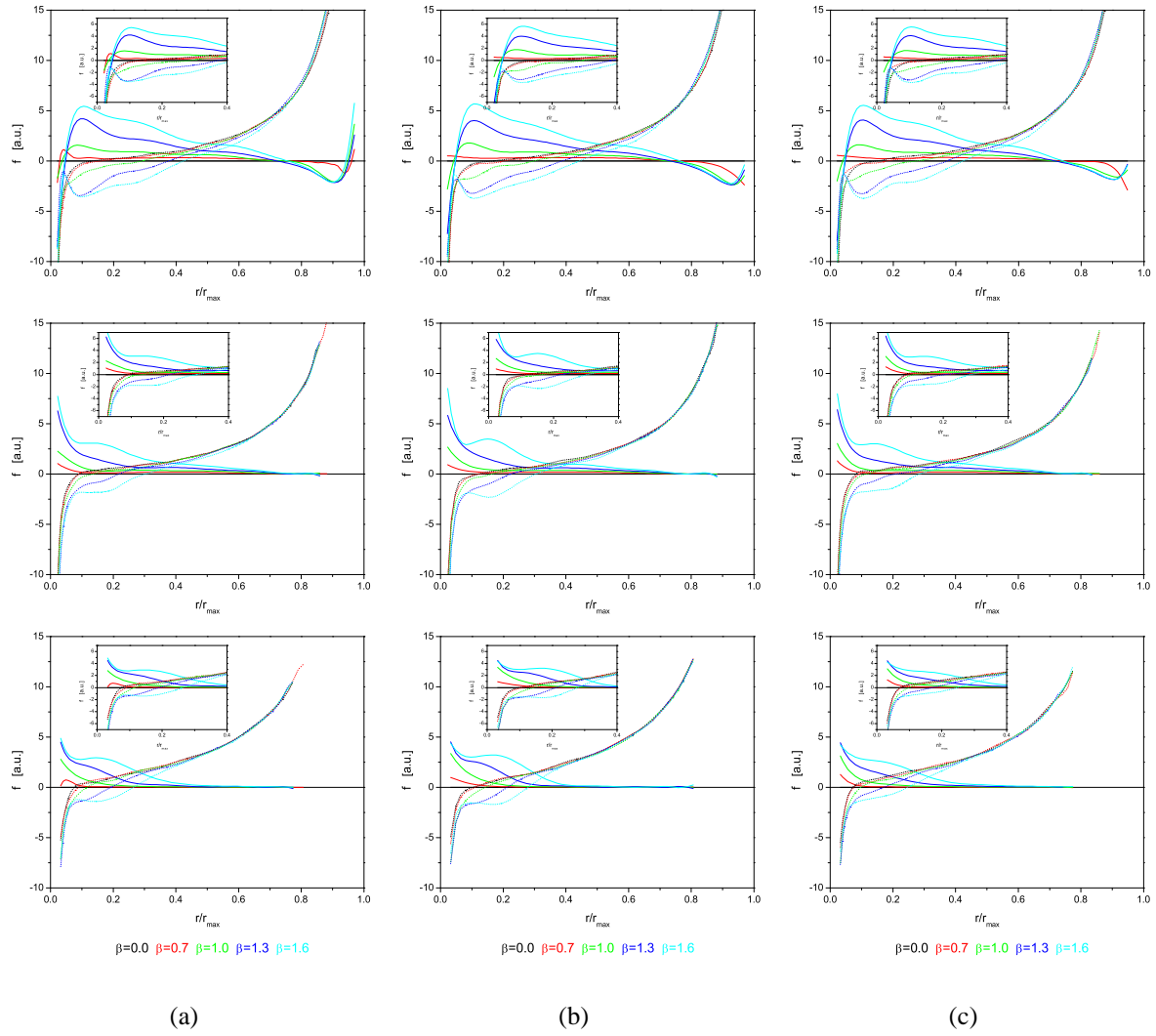


Abbildung 5.23: Darstellung des energetischen Anteils  $f_e$  (durchgezogene Linie) und des entropischen Anteils  $f_s$  (gepunktete Linie) gegen den Dehngrad  $\frac{r}{r_{max}}$  für das Sternsystem (a) und die Einzelkette (b) bei unterschiedlichen inversen Temperaturen  $\beta$ . Von oben nach unten  $a = 10, 100$  und  $180$ .

peratur. Da alle charakteristischen Eigenschaften des Verlaufs bereits bei den Sternsystemen beschrieben wurden, wird im Fall der Basissysteme auf eine nochmalige Diskussion verzichtet.



**Abbildung 5.24:** Darstellung des energetischen Anteils  $f_e$  (durchgezogene Linie) und des entropischen Anteils  $f_s$  (gepunktete Linie) gegen den Dehngrad  $\frac{r}{r_{max}}$  für das einmal verschlaufte Quer- (a), Längs- (b) und Schrägsystem (c) bei unterschiedlichen inversen Temperaturen  $\beta$ . Von oben nach unten  $a = 10, 100$  und  $180$ .

### 5.1.5 Zusammenfassung

Infolge der attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkung kommt es je nach Temperatur zu einem unterschiedlichen Deformationsverhalten. So ist im athermischen Grenzfall keinerlei attraktive Wechselwirkung vorhanden, und die Deformation verläuft vollkommen homogen. Mit fallender Temperatur nimmt der Einfluss der attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkung zu und hält sich bei der  $\theta$ -Temperatur mit der repulsiven *excluded volume* Wechselwirkung die Waage. Bei sehr tiefen Temperaturen stellt schließlich die attraktive Wechselwirkung den dominierenden Anteil dar. Dies führt zum Systemkollaps und zur Bildung eines dicht gepackten Globuls. Die Deformation verläuft nun inhomogen und ist durch die Existenz eines Knäuel-Strang Systems gekennzeichnet.

Aufgrund der unterschiedlichen Struktur der einzelnen Systeme kommt es bei diesen zu teilweise deutlichen Unterschieden in der lokalen Energieverteilung. Dabei treten diese Effekte wirklich nur lokal im Inneren der Systeme auf, und machen sich nicht in der Änderung der gesamten inneren Energie und in der Änderung der Kraft mit der Deformation bemerkbar. So zeigen die einmal verschlaufte Basissysteme und des Sternsystems qualitativ und quantitativ bis auf wenige strukturell bedingte Ausnahmen in etwa den gleichen Verlauf.

Somit ist die Wirkungsweise einer Verschlaufung mit der eines chemischen Netzpunkts identisch. Allerdings ist der Einfluss einer Verschlaufung bzw. eines Netzpunktes bei  $a = 10$  nur im Bereich großer Dehngrade vorhanden. Die übrigen Deformationsbereiche zeigen sich als von der Verschlaufung unbeeinflusst, was sich in dem identischen Verlauf zu einer unverschlaufte Einzelkette zeigt. Erst bei größeren Abständen  $a$  beginnt der Einfluss der Verschlaufung zu wirken.

## 5.2 Dynamische Untersuchungen

Im Allgemeinen werden die dynamischen Vorgänge polymerer Systeme anhand der mittleren Verschiebungsquadrate  $g_1(t)$ ,  $g_2(t)$  und  $g_3(t)$  untersucht.

$$g_1(t) = \frac{1}{5} \sum_{i=\frac{N}{2}-2}^{\frac{N}{2}+2} \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \rangle \quad (5.14)$$

$$g_2(t) = \frac{1}{5} \sum_{i=\frac{N}{2}-2}^{\frac{N}{2}+2} \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_{cm}(t) - (\vec{r}_i(0) - \vec{r}_{cm}(0))]^2 \rangle \quad (5.15)$$

$$g_3(t) = \langle [\vec{r}_{cm}(t) - \vec{r}_{cm}(0)]^2 \rangle \quad (5.16)$$

Hierbei ist  $\vec{r}_i(t)$  die Position des Monomers  $i$  und  $\vec{r}_{cm}(t)$  die Position des Schwerpunkts der Kette zur Zeit  $t$ .  $g_1(t)$  ist das mittlere Verschiebungsquadrat der mittleren Kettenmonomere,  $g_2(t)$  das mittlere Verschiebungsquadrat dieser Monomere im Schwerpunktssystem und  $g_3(t)$  das mittlere Verschiebungsquadrat des Schwerpunkts selbst. Um mögliche störende Effekte der Kettenenden vernachlässigen [35, 13] zu können, wurde in Gleichung 5.14 und 5.15 die Mittelung nur über die innersten fünf Monomere durchgeführt.

Wie in Kap. 4.3 beschrieben, wurden die dynamischen Untersuchungen an zwei unterschiedlichen Dehnbereichen durchgeführt. Der erste Bereich ist gekennzeichnet durch eine moderate Kraft von  $f \approx 2$ , während im zweiten Fall große Dehnungen bei  $f \approx 8$  betrachtet werden.

Exemplarisch für alle untersuchten Systeme sind in Abb. 5.25 die mittleren Verschiebungsquadrate für das einmal (a) und das sechsmal (b) verschlaufte Quersystem bei Abstand  $a = 100$  und für  $f \approx 8$  bei unterschiedlichen inversen Temperaturen  $\beta$  dargestellt.

Im Gegensatz zu einer freien Einzelkette, die eine Rouse-Dynamik [69, 70] zeigen würde, kommt es hier aufgrund der fixierten Kettenenden zu einer Behinderung in der Beweglichkeit. Daher gehen die mittleren Verschiebungsquadrate  $g_1(t)$ ,  $g_2(t)$  und  $g_3(t)$  stets in ein konstantes Plateau über und die Diffusion kommt zum Erliegen. Auch sind mögliche temperaturspezifische Einflüsse im Falle der mittleren Verschiebungsquadrate nicht zu erkennen.

Der entscheidende Nachteil liegt allerdings in der Tatsache, dass die Verschiebungsquadrate nur die dynamische Zeitentwicklung des Systems als Ganzes widerspiegeln und keinen Einblick in die dynamischen Prozesse im Ketteninneren zulassen.

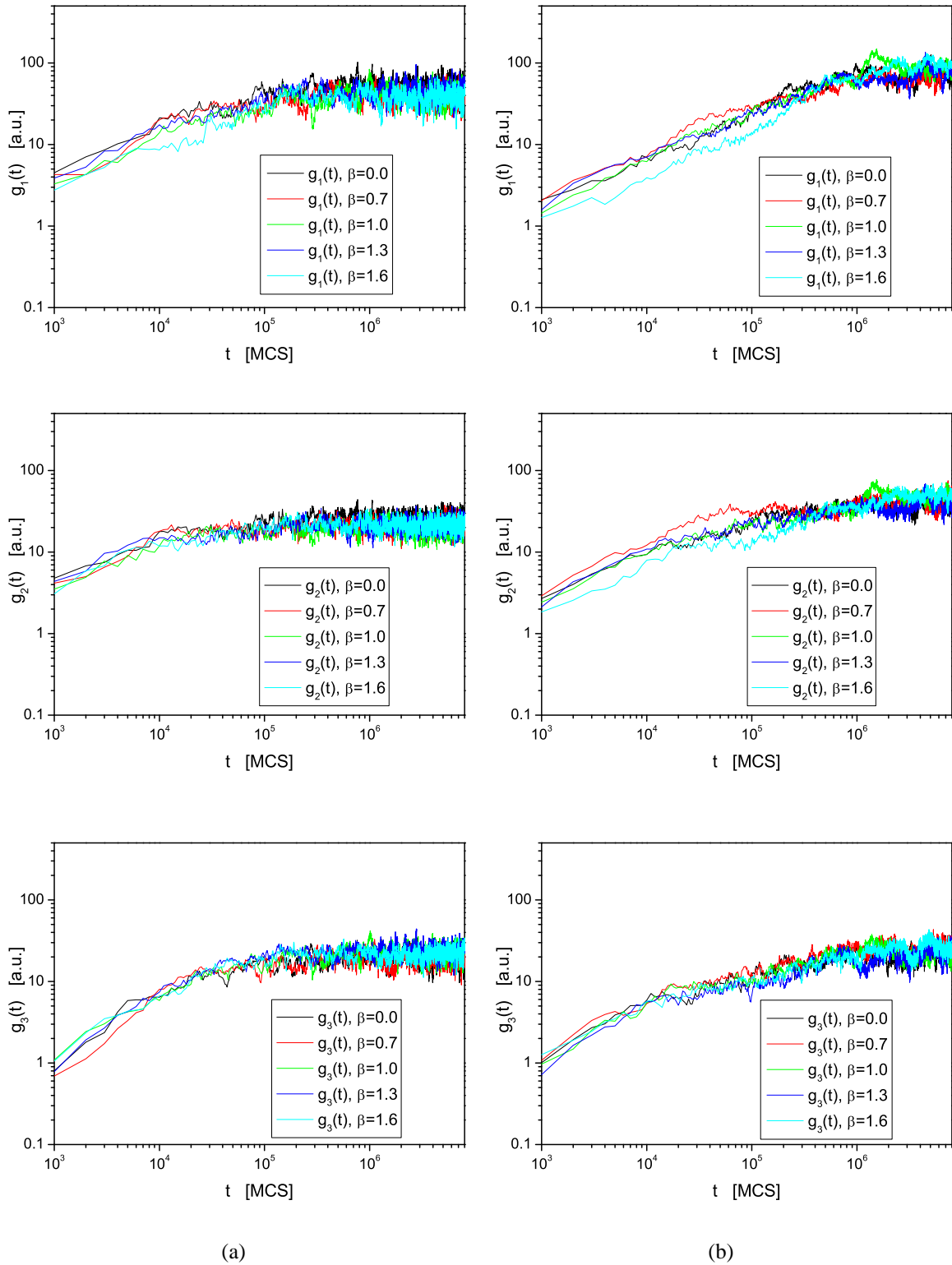


Abbildung 5.25: Doppeltlogarithmischer Plot der mittleren Verschiebungsquadrate gegen die Zeit  $t$  für ein Quersystem im Bereich großer Dehngrade ( $f \approx 8$ ) und beim Abstand  $a = 100$  für unterschiedliche inverse Temperaturen  $\beta$ . Von oben nach unten  $g_1(t)$ ,  $g_2(t)$  und  $g_3(t)$ . Teilabbildung (a) zeigt dabei die einfach verschlaufen und Teilabbildung (b) die sechsfach verschlaufen Systeme.



Dies lässt sich vermeiden, wenn man alternativ die mittleren Standardabweichung  $s_m$  der einzelnen Monomere bzgl. ihrer örtlichen Position betrachtet.

$$s_m = \sqrt{\frac{1}{I} \sum_{i=1}^I (\vec{r}_{mi} - \langle \vec{r}_{mi} \rangle)^2} \quad (5.17)$$

$\vec{r}_{mi}$  ist die Position des  $m$ -ten Monomers beim  $i$ -ten Messpunkt. Im Gegensatz zu den mittleren Verschiebungsquadraten liefert die mittlere Standardabweichung  $s_m$  Aussagen über die Beweglichkeit im Innern der Ketten und ist daher Gegenstand dieses Kapitels.

### 5.2.1 Dynamisches Verhalten von Einzelketten und Sternsystemen

In Abb. 5.26 sind die Standardabweichungen  $s_m$  der Monomere der Einzelketten gegen die Monomerzahl  $m$  aufgetragen. Die linke Spalte, Abb. 5.26 (a), zeigt die Systeme bei der Kraft  $f \approx 2$  und die rechte Spalte, Abb. 5.26 (b), die Systeme für den Bereich großer Dehngrade ( $f \approx 8$ ). In beiden Teilabbildungen nimmt von oben nach unten der Abstand  $a$  von  $a = 10$  über  $a = 100$  auf  $a = 180$  zu. Es sind jeweils die Standardabweichungen für die unterschiedlichen inversen Temperaturen  $\beta$  abgebildet.

Charakteristisch für alle Einzelketten ist der empirisch hergeleitete halbellipsenförmige Verlauf der Beweglichkeit. Diese geht an den Kettenenden als direkte Folge der Randbedingungen von CSAW's gegen Null. Mit zunehmender Entfernung von den Enden nimmt deren restriktiver Einfluss dann ab und die Beweglichkeit der Monomere zu. Die höchste Beweglichkeit wird dabei in der Kettenmitte erreicht und entspricht einer Hauptachse der Ellipse  $d$ . Die andere Hauptachse wird durch die Zahl der Monomere bestimmt und beträgt  $b = (N - 1) / 2$ .

Ausgehend von der allgemeinen Ellipsengleichung

$$\frac{(x - x_0)^2}{b^2} + \frac{(y - y_0)^2}{d^2} = 1 \quad (5.18)$$

lässt sich der Verlauf der Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Monomerzahl wie folgt bestimmen:

$$y(x) = d \sqrt{1 - \frac{(x - x_0)^2}{b^2}} + y_0 \quad (5.19)$$

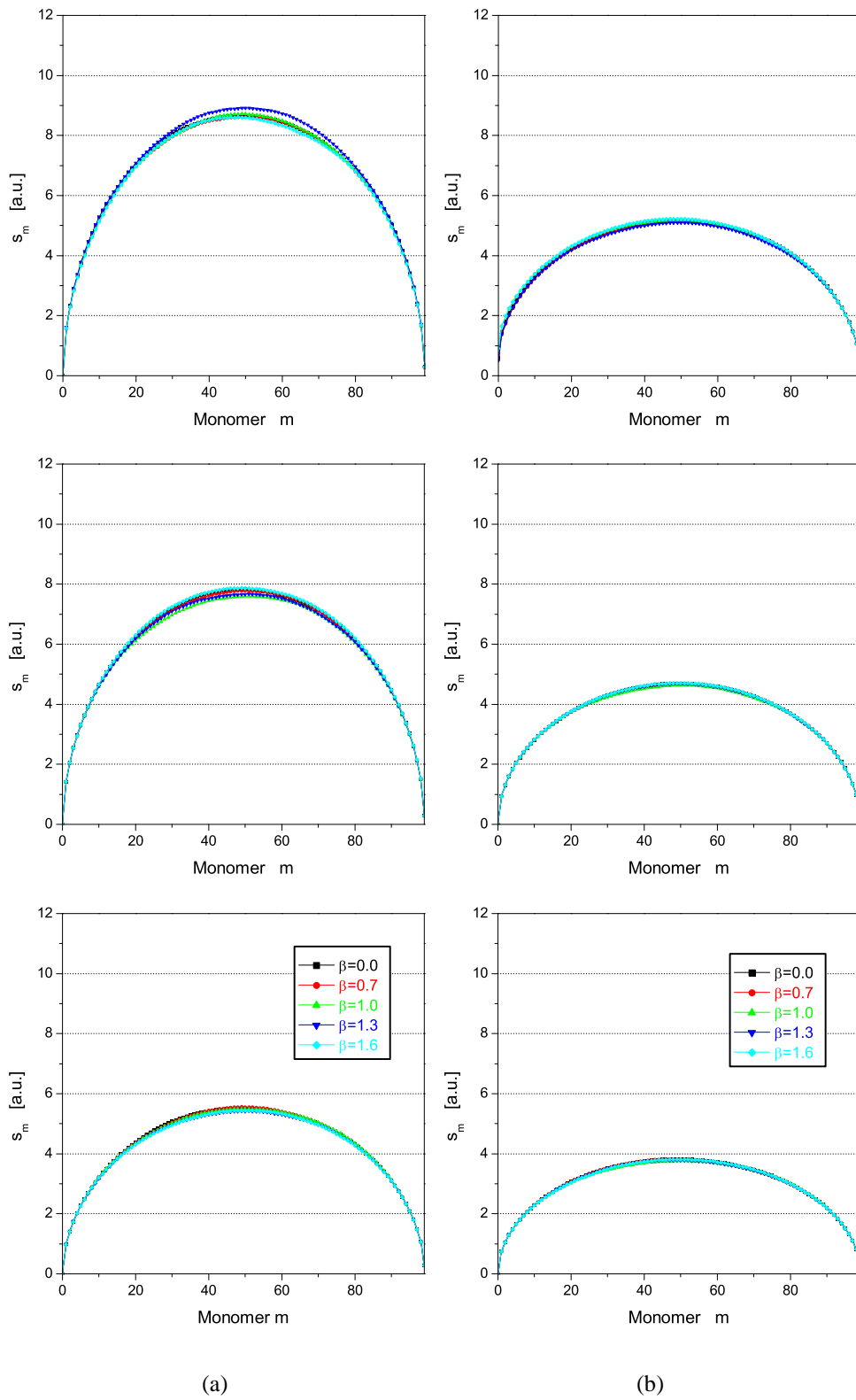


Abbildung 5.26: Darstellung der mittleren Standardabweichung  $s_m$  gegen die Monomerzahl  $m$  für eine Einzelkette bei den unterschiedlichen inversen Temperaturen  $\beta$ . Die linke Spalte zeigt die Systeme bei der Kraft  $f \approx 2$  (a) und die rechte Spalte bei der Kraft  $f \approx 8$  (b). Der Abstand  $a$  nimmt von oben nach unten von  $a = 10$  über  $a = 100$  auf  $a = 180$  zu.

Mit dieser Funktion wurden alle in Abb. 5.26 beschriebenen Einzelketten angefitet und das Maximum der Beweglichkeit bzw. die Länge  $d$  der Hauptachse in  $y$ -Richtung bestimmt.

Diese Maximalbeweglichkeit ist in Abb. 5.27 gegen die inverse Temperatur  $\beta$  aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass die Beweglichkeit stets temperaturunabhängig ist, sowohl für Einzelketten mit geringer struktureller Orientierung, z.B.  $f \approx 2$  und  $a = 10$ , als auch für strukturell stark orientierte Systeme, z.B.  $f \approx 8$  und  $a = 180$ .

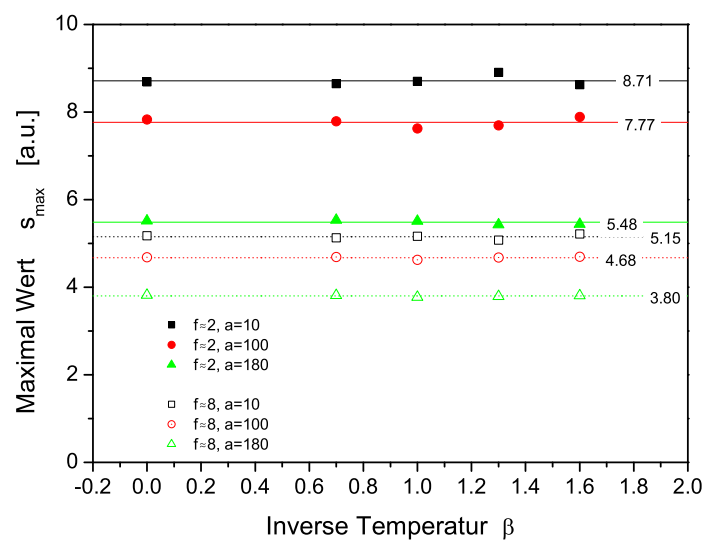


Abbildung 5.27: Darstellung der maximalen Beweglichkeit  $s_{max}$  gegen die inverse Temperatur  $\beta$  für die Einzelketten. Die einzelnen Linien entsprechen jeweils den Mittelwerten der verschiedenen Temperaturen.

Im Gegensatz dazu führen größere Abstände  $a$  zu einer stärkeren strukturellen Orientierung und damit zu einer geringeren Maximalbeweglichkeit. Dafür ist in Abb. 5.28 der Mittelwert für verschiedene Temperaturen gegen den Abstand  $a$  für beide Kraftbereiche aufgetragen.

Mit steigendem Abstand  $a$  nimmt die maximale Beweglichkeit aufgrund der immer stärker werdenden Orientierung der Kette ab. Analog dazu ist die maximale Beweglichkeit für mittlere Kräfte ( $f \approx 2$ ) stets größer als im Fall hoher Dehngrade ( $f \approx 8$ ).

Wie bereits beschrieben bestehen die Sternsysteme aus vier Ketten des Polymerisationsgrads  $N = 50$  und sind über einen vierfunktionalen chemischen Netzpunkt miteinander verknüpft. In Abb. 5.29 (a) ist der chemische Netzpunkt gelb und die vier Polymerketten sind rot, schwarz, grün und blau gefärbt. Den Verlauf der Standardabweichung für dieses System zeigt Abb. 5.29 (b), wobei die vier Teilketten in den entsprechenden Farben dargestellt sind und der chemische Netzpunkt - zur besseren Übersicht - in beide Hälften eingefügt wurde. Aufgrund der symmetri-

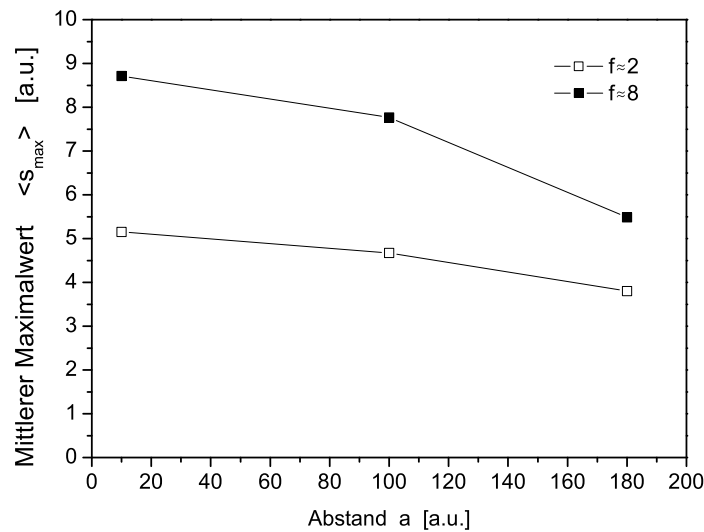


Abbildung 5.28: Darstellung der mittleren Maximalbeweglichkeit von Einzelketten gegen den Abstand  $a$  für  $f \approx 2$  und  $f \approx 8$ .

schen Konformation der Sternsysteme setzt sich der Verlauf der Standardabweichung aus zwei identischen Teilsystemen zusammen und es wird im Folgenden immer der Mittelwert aus beiden Anteilen betrachtet. Das Ergebnis dieser Mittelung zeigt Abb. 5.30, wobei zusätzlich die Standardabweichung eines entsprechenden Einzelkettensystems abgebildet ist.

Offensichtlich hat die Existenz eines chemischen Netzpunktes entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Beweglichkeit, was sich im vollkommen unterschiedlichen Verhalten im Vergleich zu dem einer Einzelkette zeigt.

Über einen Bereich von ca. 60 Monomeren ist die Beweglichkeit des Sternsystems stets geringer als die der entsprechenden Einzelkette. Zudem bildet sich in der Systemmitte ein Beweglichkeitsminimum aus, welches von zwei charakteristischen Maxima umschlossen ist. Der Einfluss aufgrund der vier Bindungen ist somit nicht lokal auf die direkte Umgebung des chemischen Netzpunkts beschränkt, sondern beeinflusst über einen weiten Bereich die Mobilität der Monomere.

In Abb. 5.31 sind die Standardabweichungen  $s_m$  der Monomere der Sternsysteme gegen die Monomerzahl  $m$  aufgetragen. Die linke Spalte, Abb. 5.31 (a), zeigt die Systeme bei der Kraft  $f \approx 2$  und die rechte Spalte, Abb. 5.31 (b), die Systeme für den Bereich großer Dehngrade ( $f \approx 8$ ). In beiden Teilabbildungen nimmt von oben nach unten der Abstand  $a$  von  $a = 10$  über  $a = 100$  auf  $a = 180$  zu und es sind jeweils die Standardabweichungen für die unterschiedlichen inversen Temperaturen  $\beta$  abgebildet.

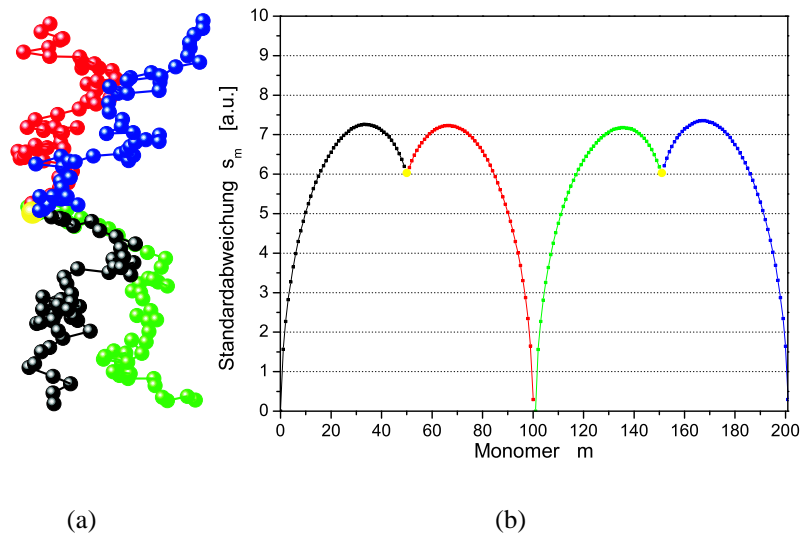


Abbildung 5.29: Visualisierung eines Sternsystems ( $a = 10$ ,  $\beta = 0.0$  und  $f \approx 2$ ) (a) und Darstellung der Standardabweichung  $s_m$  dieses Systems gegen die Monomerzahl  $m$  (b). Die einzelnen Teilketten sind dabei in beiden Teilabbildungen in den entsprechenden Farben gehalten.

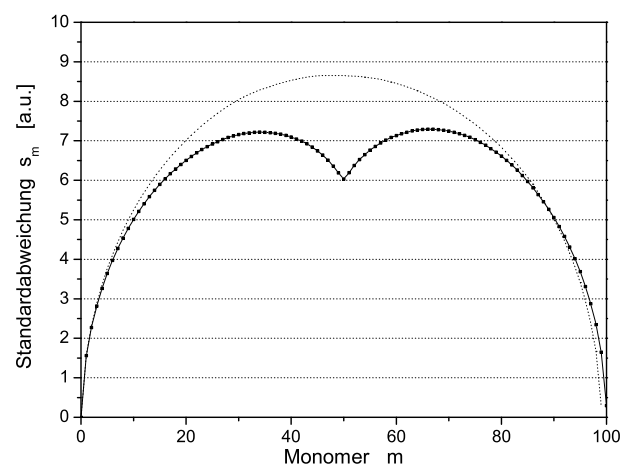


Abbildung 5.30: Darstellung der kombinierten Standardabweichung aus den beiden Teilketten aus Abb. 5.29, sowie der Standardabweichung einer entsprechenden Einzelkette.

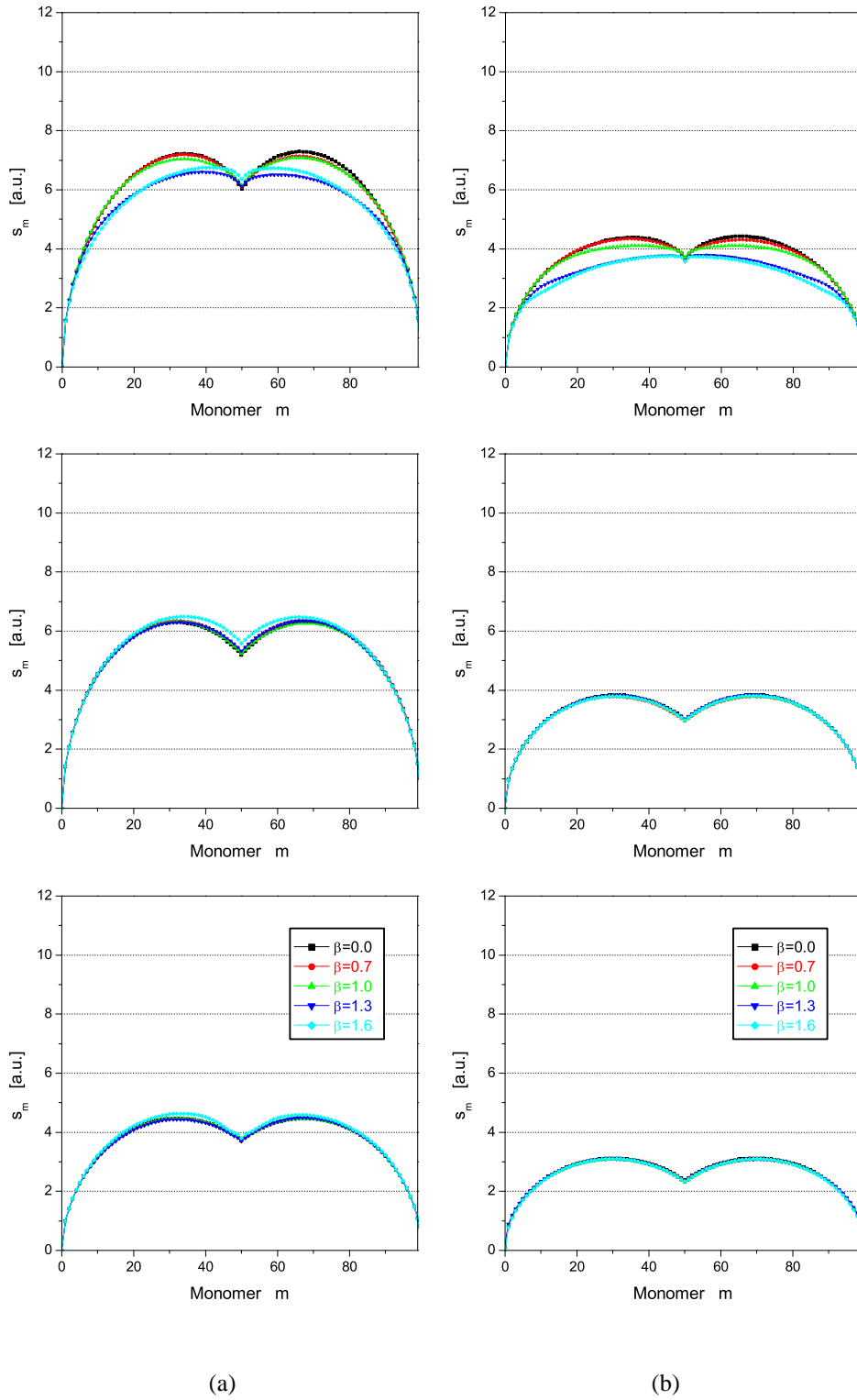


Abbildung 5.31: Darstellung der Standardabweichungen der Sternsysteme für moderate Kräfte  $f \approx 2$  (a) und für den Bereich großer Dehnung  $f \approx 8$  (b) bei den unterschiedlichen Temperaturen  $\beta$ . Von oben nach unten  $a = 10, 100$  und  $180$ .

Bei all diesen Systemen lassen sich das lokale Beweglichkeitsminimum, sowie die beiden charakteristischen Maxima beobachten. Zur genauen Bestimmung der Monomerpositionen des Minimums und der beiden Maxima wurde der Verlauf der Beweglichkeit geglättet, die erste Ableitung berechnet und dann deren Nullstellen bestimmt [71].

Abb. 5.32 zeigt die Positionsänderung der Extrema mit der Temperatur für beide Kraftbereiche und alle Abstände  $a$ . Die blauen Sterne geben die Position des lokalen Minimums wieder. Wie

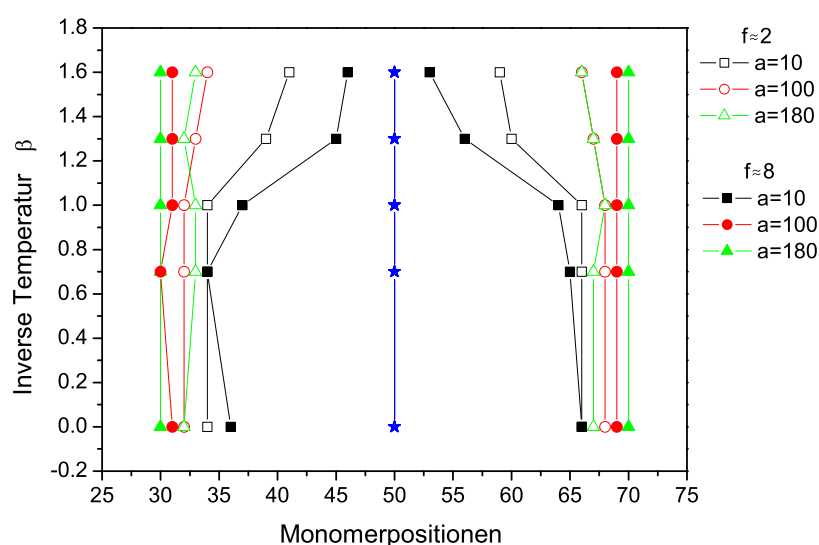


Abbildung 5.32: Darstellung der Positionsänderungen der Extrema mit der Temperatur für beide Kraftbereiche und für alle Abstände  $a$ .

zu erwarten, entspricht dessen Position stets der des chemischen Netzpunktes bei der Monomerzahl von 50. Zu beiden Seiten befinden sich, symmetrisch angeordnet, die beiden Maxima. Die hohlen Symbole zeigen die Systeme für den moderaten Kraftbereich und die ausgefüllten die Systeme für den Bereich großer Dehngrade.

Dabei fällt auf, dass die Positionen der beiden Maxima im Falle der großen Abstände  $a = 100$  und  $a = 180$  bei beiden Dehngraden nahezu unbeeinflusst von der Temperatur bleiben. Die beiden Maxima liegen in diesem Fall bei der Monomerposition 30 – 33 bzw. 67 – 70. Aufgrund der starken strukturellen Orientierung infolge der großen Abstände ist der Einfluss der Temperatur gering. Lediglich für  $f \approx 2$  lässt sich bei sehr tiefen Temperaturen eine Positionsverschiebung hin zur Mittenposition beobachten.

Bei Abstand von  $a = 10$  ist dieser Effekt sehr stark ausgeprägt. Mit abnehmender Tempera-

tur wird der Einfluss der attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkung immer stärker, wodurch sich die Positionen der beiden Maxima aufgrund der hohen Monomerdichte in der Systemmitte immer mehr der Minimumsposition annähern.

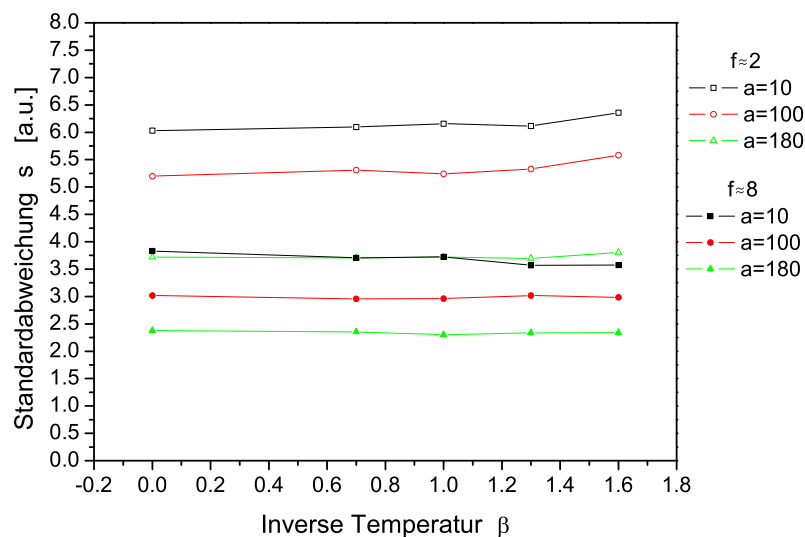


Abbildung 5.33: Darstellung der Standardabweichung  $s$  des Minimums gegen die inverse Temperatur  $\beta$  für beide Kraftbereiche und alle Abstände  $a$ .

Die Werte der Standardabweichung des Minimums des Sternsystems sind in Abb. 5.33 gegen die Temperatur  $\beta$  aufgetragen.

Dabei zeigt sich, dass die Beweglichkeit des Minimums nahezu konstant ist. Mögliche restriktive Effekte aufgrund des Abkühlvorgangs sind somit nicht gegeben. Die beiden verschiedenen Kraftbereiche und die unterschiedlichen Abstände  $a$  zeigen sich dagegen separiert voneinander. Je größer die strukturelle Orientierung aufgrund äußerer Einflüsse ist, umso geringer fällt die Beweglichkeit des Minimums aus.

Die Beweglichkeit des Maximums (o.B.d.A. des rechten Maximums) ist analog in Abb. 5.34 dargestellt. Für beide Kraftbereiche zeigt sich bei großen Abständen wieder das temperaturunabhängige Verhalten infolge der strukturellen Orientierung.

Dagegen nimmt die Beweglichkeit im Fall kleiner Abstände  $a = 10$  kontinuierlich ab und nähert sich dem Wertebereich der Beweglichkeit des Minimums. Bei kleinen Abständen nimmt somit der restriktive Einfluss des chemischen Netzpunktes mit steigendem  $\beta$  zu und der Verlauf der Standardabweichung entspricht immer mehr dem einer Einzelkette.



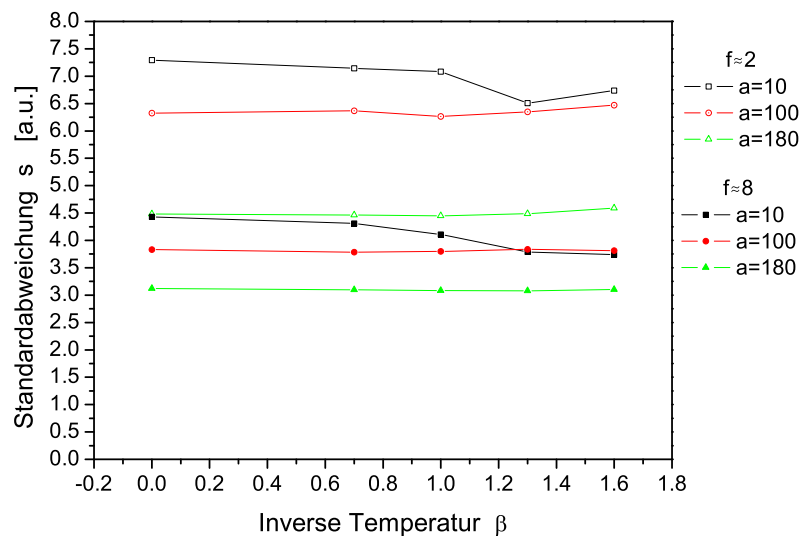


Abbildung 5.34: Darstellung der Standardabweichung  $s$  des rechten Maximums gegen die inverse Temperatur  $\beta$  für beide Kraftbereiche und alle Abstände  $a$ .

### 5.2.2 Dynamisches Verhalten der Basissysteme

Im diesem Abschnitt soll nun die Standardabweichung der drei Basissysteme untersucht werden. Dafür sind in allen Abbildungen die Standardabweichungen des Quer-, des Längs- und des Schrägsystems nebeneinander bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt<sup>6</sup>. Die Abbildungen 5.35, 5.36 und 5.37 zeigen die ein-, drei- und sechsmal verschlaufte Systeme für den Bereich moderater Kraft ( $f \approx 2$ ) und die Abbildungen 5.38, 5.39 und 5.40 die analogen Systeme für den Bereich großer Dehnung ( $f \approx 8$ ). Von oben nach unten nimmt dabei der Abstand  $a$  von  $a = 10$  über  $a = 100$  auf  $a = 180$  zu.

Während die Standardabweichung bei der Einzelkette und beim Sternsystem durch einen charakteristischen Verlauf gekennzeichnet ist - die Ellipsenform (Einzelkette) und das lokale Minimum in der Systemmitte (Sternsystem) - lassen sich die drei Basissysteme nicht so ohne weiteres einer dieser beiden Klassen zuordnen.

So zeigen zwar das Längs- und das Schrägsystem bei kleinen Abständen  $a = 10$  den ellipsenförmigen Verlauf, unabhängig von der Zahl der Verschlaufungen und vom Kraftbereich, bei

<sup>6</sup>Analog zu den Sternsystemen wird auch bei den Basissystemen die Kombination der Standardabweichung aus beiden Teilketten betrachtet.

den größeren Abständen aber schon nicht mehr<sup>7</sup>. Auch bei allen anderen Systemen führt die Anwesenheit von Verschlaufungen zu einer signifikanten Änderung des Verlaufs der Standardabweichung.

Wie sich schon bei den statischen Untersuchungen gezeigt hat, entsprechen die einmal verschlaufenen Systeme in ihrem Verhalten stets dem des Sternsystems. Dies bedeutet, dass eine Verschlaufung wie ein chemischer Netzpunkt wirkt und man einen lokalisierenden Effekt im verschlaufenen Bereich und damit eine reduzierte Beweglichkeit erwarten würde. Mit dieser Annahme wird nun versucht, den Einfluss der Verschlaufungszahl auf den Verlauf der Beweglichkeit zu erklären.

Betrachtet man die einmal verschlaufenen Systeme, so erweist sich diese Annahme für das Quersystem als korrekt. Dieses zeigt - für beide Kraftbereiche  $f$  und alle Abstände  $a$  - stets den gleichen Verlauf wie das Sternsystem.

Allerdings gilt dies nicht für das Längs- und das Schrägsystem, die bei  $a = 10$  den ellipsenförmigen Verlauf einer unverschlaufenen Einzelkette zeigen.

Der Ursache dafür liegt in der Konformation dieser Systeme. In beiden Fällen verläuft die Verschlaufung parallel zur Deformationsachse und somit auch zur Orientierung der Kette und hat keinen restriktiven Einfluss auf die Beweglichkeit der Monomere. Die Existenz einer Verschlaufung zeigt sich lediglich in der vorhandenen Temperaturspaltung, die bei einer Einzelkette nicht auftritt.

Bei  $a = 100$  wird auch beim Längssystem der Einfluss der Verschlaufung sichtbar und die Standardabweichung nimmt den gleichen Verlauf wie bei dem entsprechenden Quer- bzw. Sternsystem an.

Dies gilt nicht für das Schrägsystem. Hier kommt es bei  $a = 100$  zu einer erhöhten Beweglichkeit in der Systemmitte verglichen mit dem Rest der Kette. Für den Fall moderater Kräfte ( $f \approx 2$ ) verschwindet dieser Effekt bei  $a = 180$  wieder, während er für  $f \approx 8$  existent bleibt.

Betrachtet man nun die höher verschlaufenen Systeme, so ändert sich der Verlauf der Standardabweichung grundlegend. Da mit steigender Verschlaufungszahl  $l$  mehr Monomere nötig sind die Verschlaufungen zu bilden, dehnt sich der Verschlaufungsbereich stetig aus. Zudem bildet sich im Inneren des Verschlaufungsbereichs ein lokales, für kleine und mittlere Abstände sogar ein absolutes Beweglichkeitsmaximum aus. Dies gilt für alle drei Basissysteme und für beide Dehngrade bis auf die vorher diskutierten Ausnahmen, das Schräg- und das Längssystem bei

---

<sup>7</sup>Die auftretenden Fluktuationen bei größeren Verschlaufungszahlen sind Folgen einer nicht optimalen Statistik, die im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr behoben werden konnte.

Abstand  $a = 10$ .

Prinzipiell entsprechen die beiden Kraftbereiche zwei verschiedenen Dehngraden, wobei eine größere Deformation notwendigerweise zu einer stärkeren strukturellen Orientierung und somit zu einer geringeren Beweglichkeit der Monomere führt.

Dies zeigt sich am besten im maximal erreichten Wert der Standardabweichung. Für den Fall moderater Kräfte ( $f \approx 2$ ) ergeben sich je nach System Werte von bis zu 10 a.u.. Zusätzlich machen sich in diesem Kraftbereich auch noch die unterschiedlichen Abstände  $a$  bemerkbar. So sinken die Maximalwerte der Standardabweichung auf Werte von 4 bis 5 a.u. bei  $a = 180$  ab. Dagegen liegt die maximale Beweglichkeit für  $f \approx 8$  stets im Bereich von 3 a.u. bis 5 a.u. und wird auch nicht durch den Abstand  $a$  beeinflusst.

Die Temperatur sollte sich bei der Standardabweichung insofern bemerkbar machen, als dass die Beweglichkeit der Monomere mit steigendem  $\beta$  abnimmt.

Dieses Verhalten lässt sich für den Fall kleiner Abstände  $a = 10$  auch bei allen Systemen beobachten. Sogar im Bereich großer Dehnung ist die daraus resultierende Orientierung nicht stark genug, die Temperaturaufspaltung zu unterdrücken. Erst bei den größeren Abständen  $a = 100$  und  $a = 180$  dominiert deren Einfluss und die Temperaturaufspaltung verschwindet fast vollständig.

Infolge der großen Abstände sind diese Systeme sehr stark orientiert, wodurch die Beweglichkeit schon so weit verringert ist, dass zusätzliches Abkühlen sich nicht mehr bemerkbar macht.

Allerdings zeigen die mehrfach verschlauften Systeme einen zusätzlichen Effekt. Hier bildet sich bei  $a = 100$  eine temperaturabhängige Aufspaltung im verschlauften Bereich aus, die bei noch größeren Abständen  $a = 180$  wieder verschwindet.

Diese Temperaturaufspaltung sowie die Ausbildungen von Beweglichkeitsmaxima bei höher verschlauften Systemen lässt den Schluss zu, dass es mit steigender Zahl an Verschlaufungen zu einer Aufspaltung der Systeme in zwei unterschiedliche Bereiche kommt. Es bilden sich ein unorientierter verschlaurter Bereich sowie ein orientiertes Restsystem aus. Dabei führt eine größere Verschlaufungszahl nicht zu einem stärkeren Knoten mit geringerer Beweglichkeit. Vielmehr begünstigt diese die Abspaltung einzelner Teile vom Restsystem.

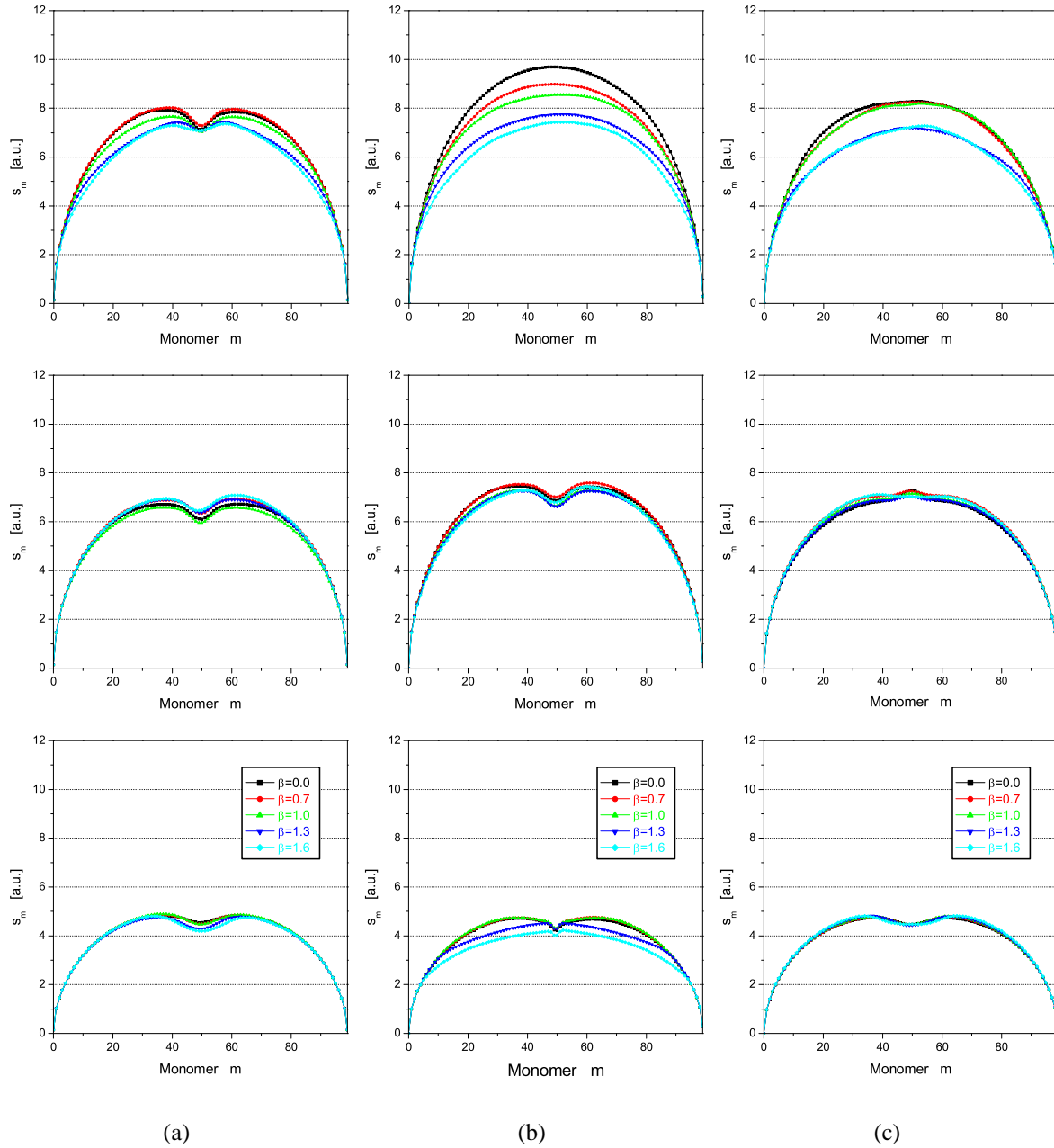


Abbildung 5.35: Darstellung der Standardabweichung  $s_m$  gegen die Monomerzahl  $m$  für das einmal verschlaufte Quer- (a), Längs- (b) und Schrägsystem (c) bei unterschiedlichen Temperaturen  $\beta$  für den Bereich moderater Kraft  $f \approx 2$ . Von oben nach unten Abstand  $a = 10, 100$  und  $180$ .

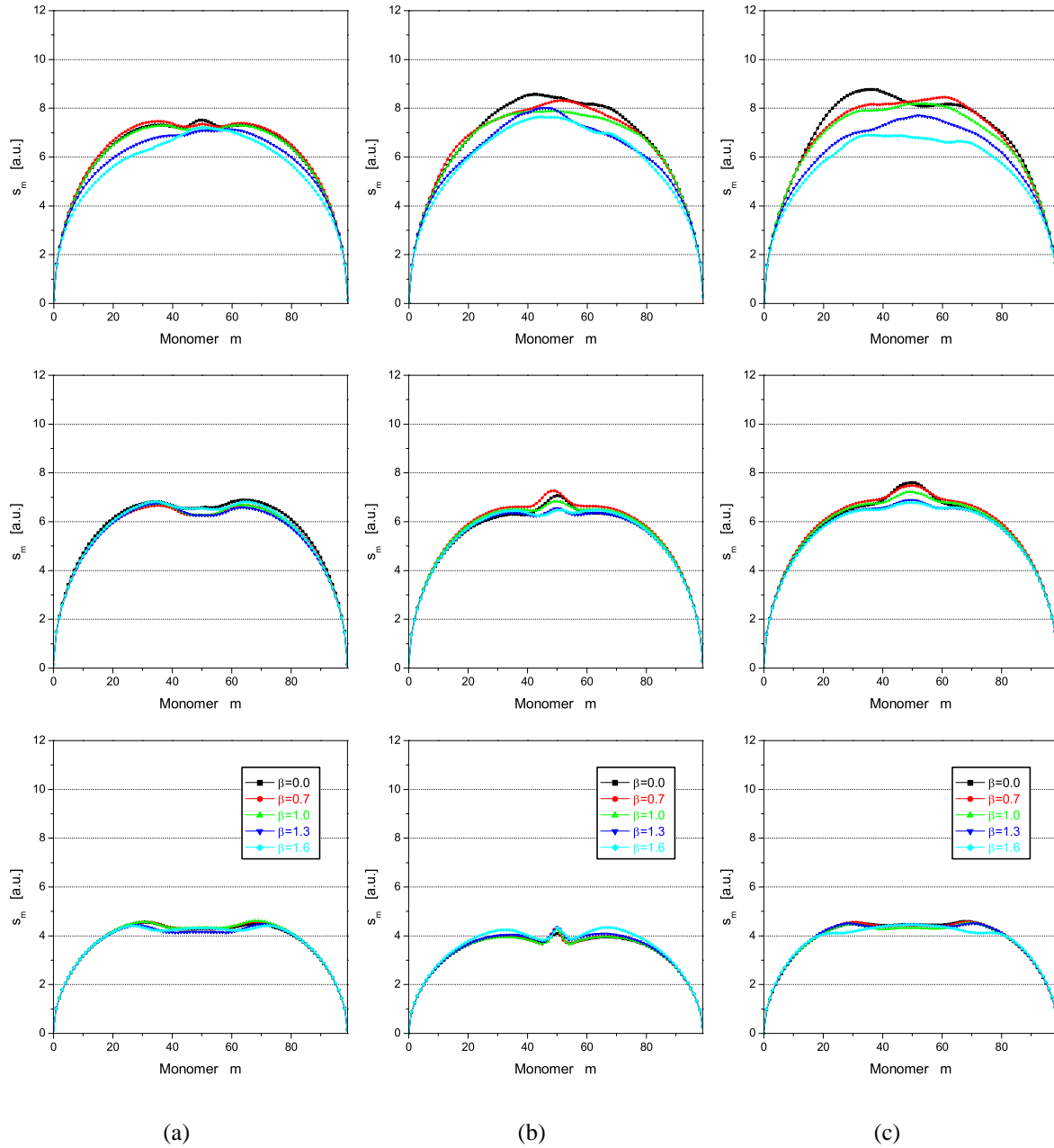


Abbildung 5.36: Darstellung der Standardabweichung  $s_m$  gegen die Monomerzahl  $m$  für das dreimal verschlaufte Quer- (a), Längs- (b) und Schrägsystem (c) bei unterschiedlichen Temperaturen  $\beta$  für den Bereich moderater Kraft  $f \approx 2$ . Von oben nach unten Abstand  $a = 10, 100$  und  $180$ .

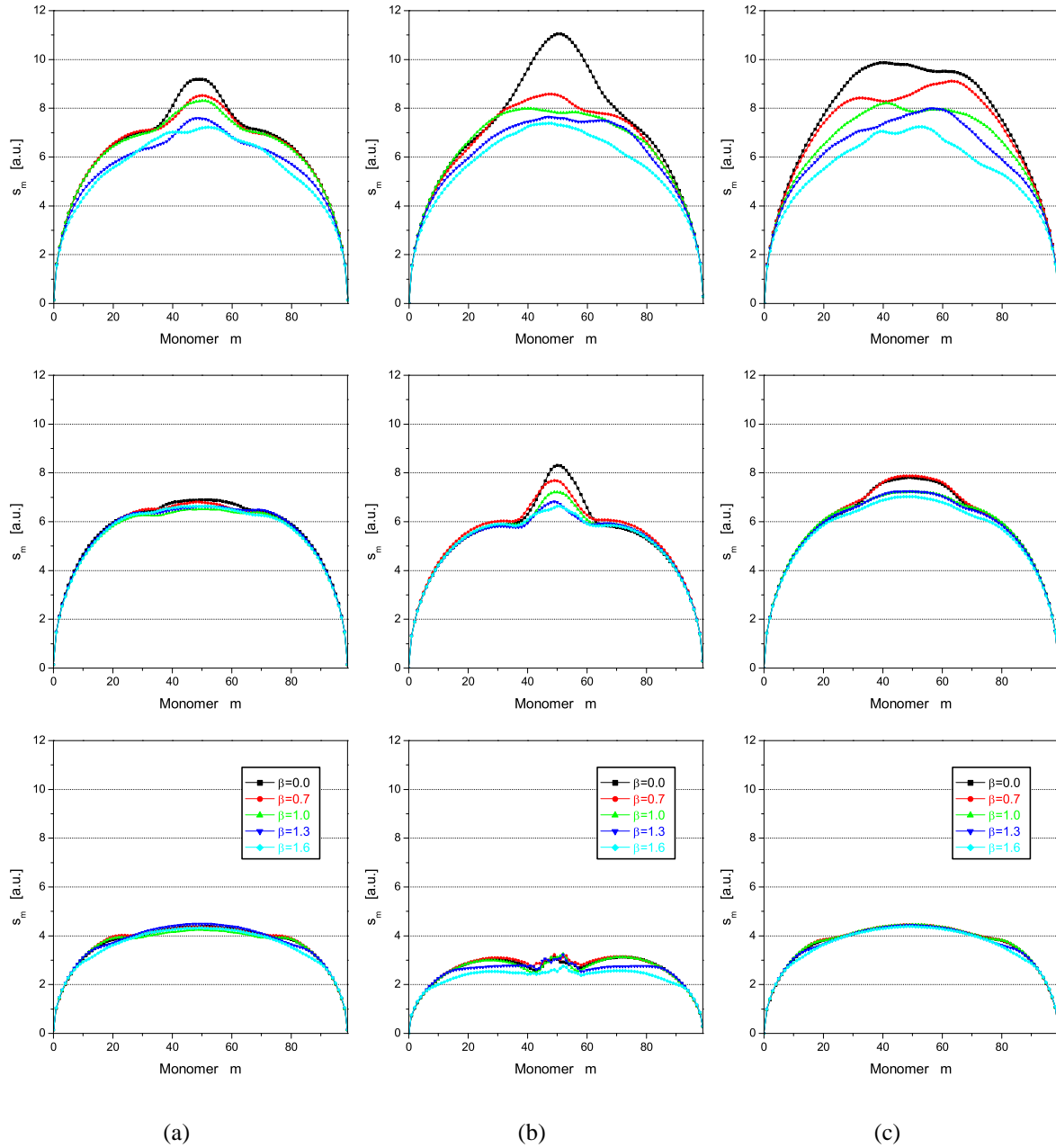


Abbildung 5.37: Darstellung der Standardabweichung  $s_m$  gegen die Monomerzahl  $m$  für das sechsmal verschlaufte Quer- (a), Längs- (b) und Schrägsystems (c) bei unterschiedlichen Temperaturen  $\beta$  für den Bereich moderater Kraft  $f \approx 2$ . Von oben nach unten Abstand  $a = 10, 100$  und  $180$ .

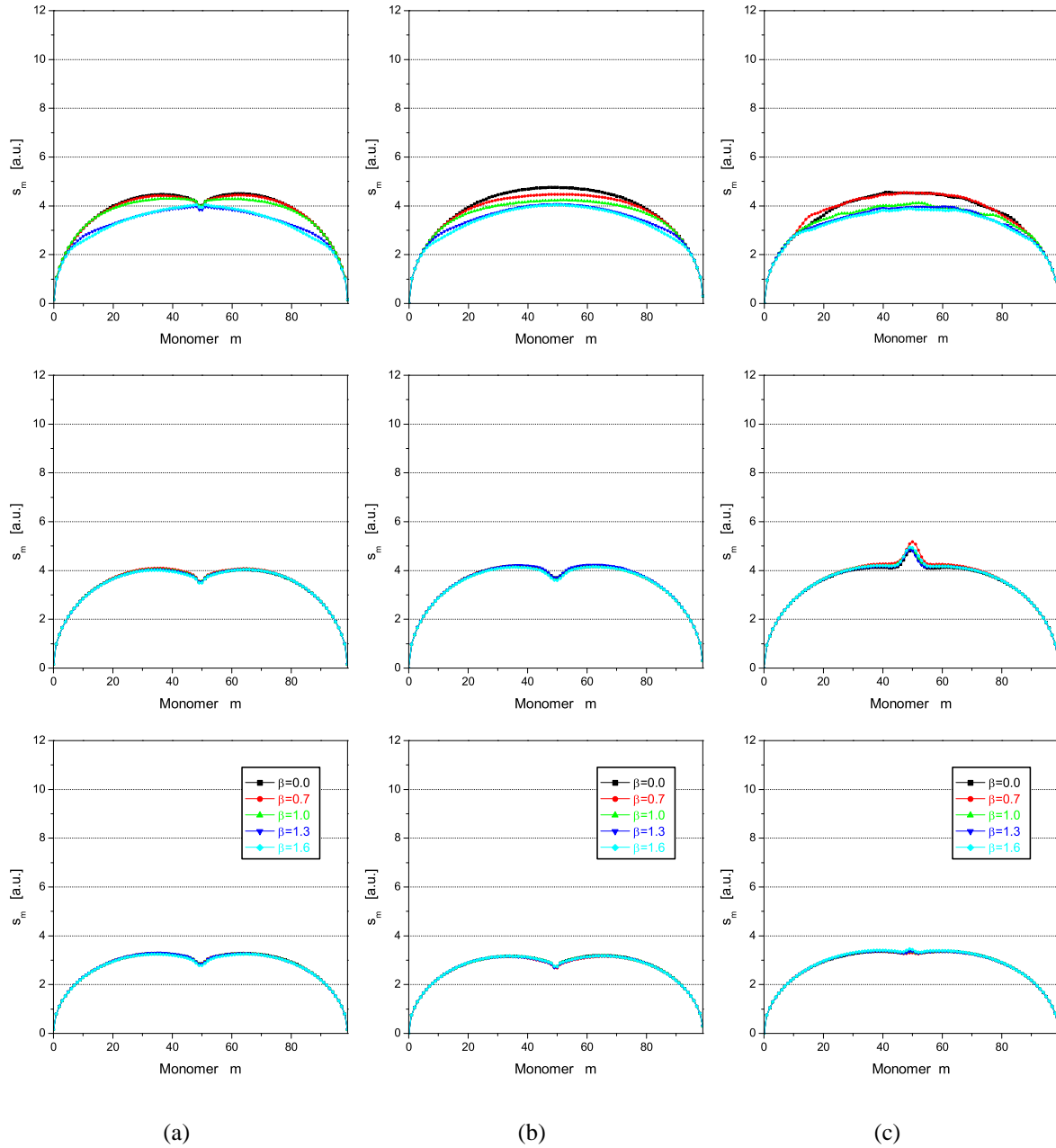


Abbildung 5.38: Darstellung der Standardabweichung  $s_m$  gegen die Monomerzahl  $m$  für das einmal verschlaufte Quer- (a), Längs- (b) und Schrägsystem (c) bei unterschiedlichen Temperaturen  $\beta$  für den Bereich großer Dehnung ( $f \approx 8$ ). Von oben nach unten Abstand  $a = 10, 100$  und  $180$ .

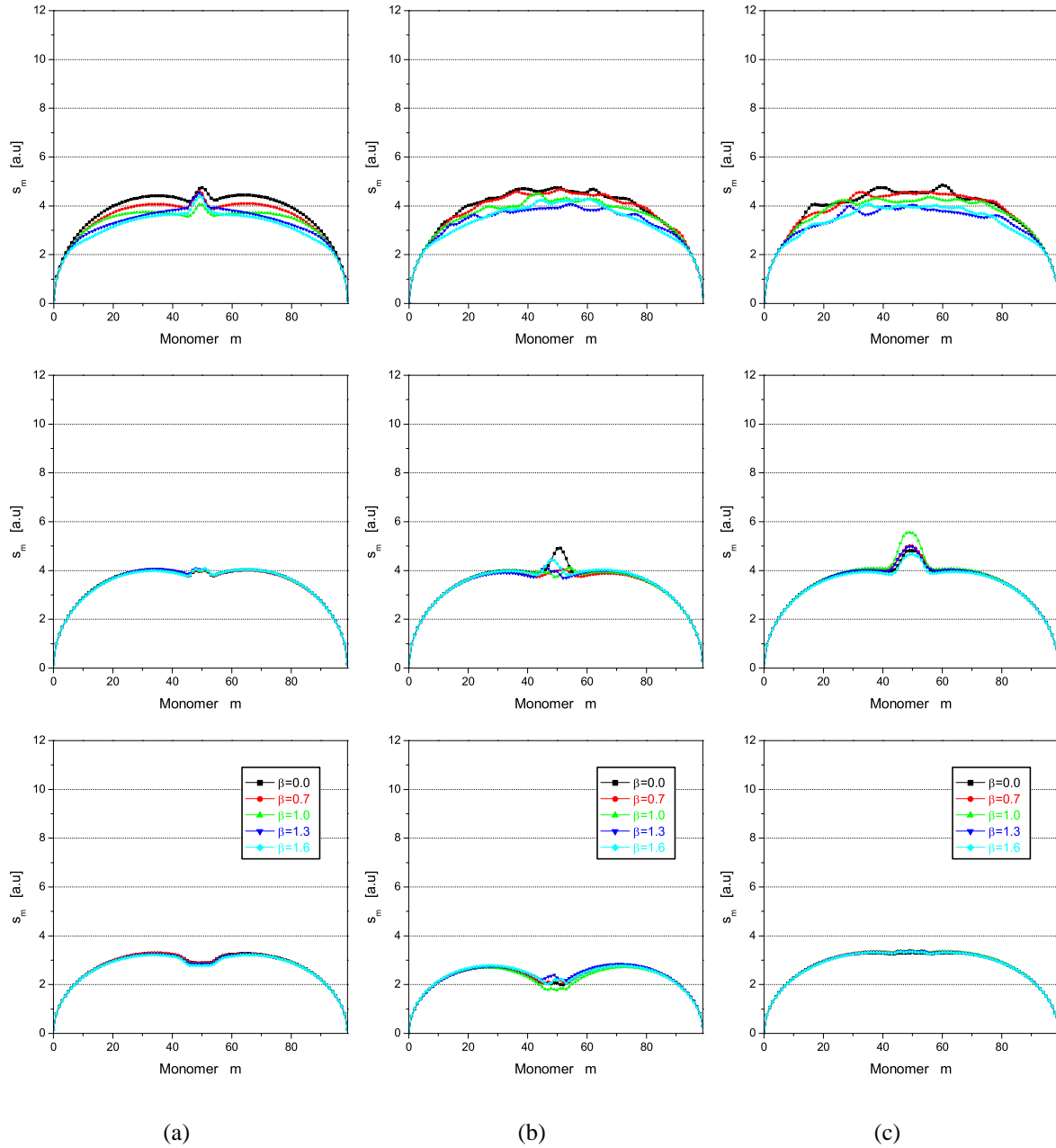


Abbildung 5.39: Darstellung der Standardabweichung  $s_m$  gegen die Monomerzahl  $m$  für das dreimal verschlaufte Quer- (a), Längs- (b) und Schrägsystem (c) bei unterschiedlichen Temperaturen  $\beta$  für den Bereich großer Dehnung ( $f \approx 8$ ). Von oben nach unten Abstand  $a = 10, 100$  und  $180$ .



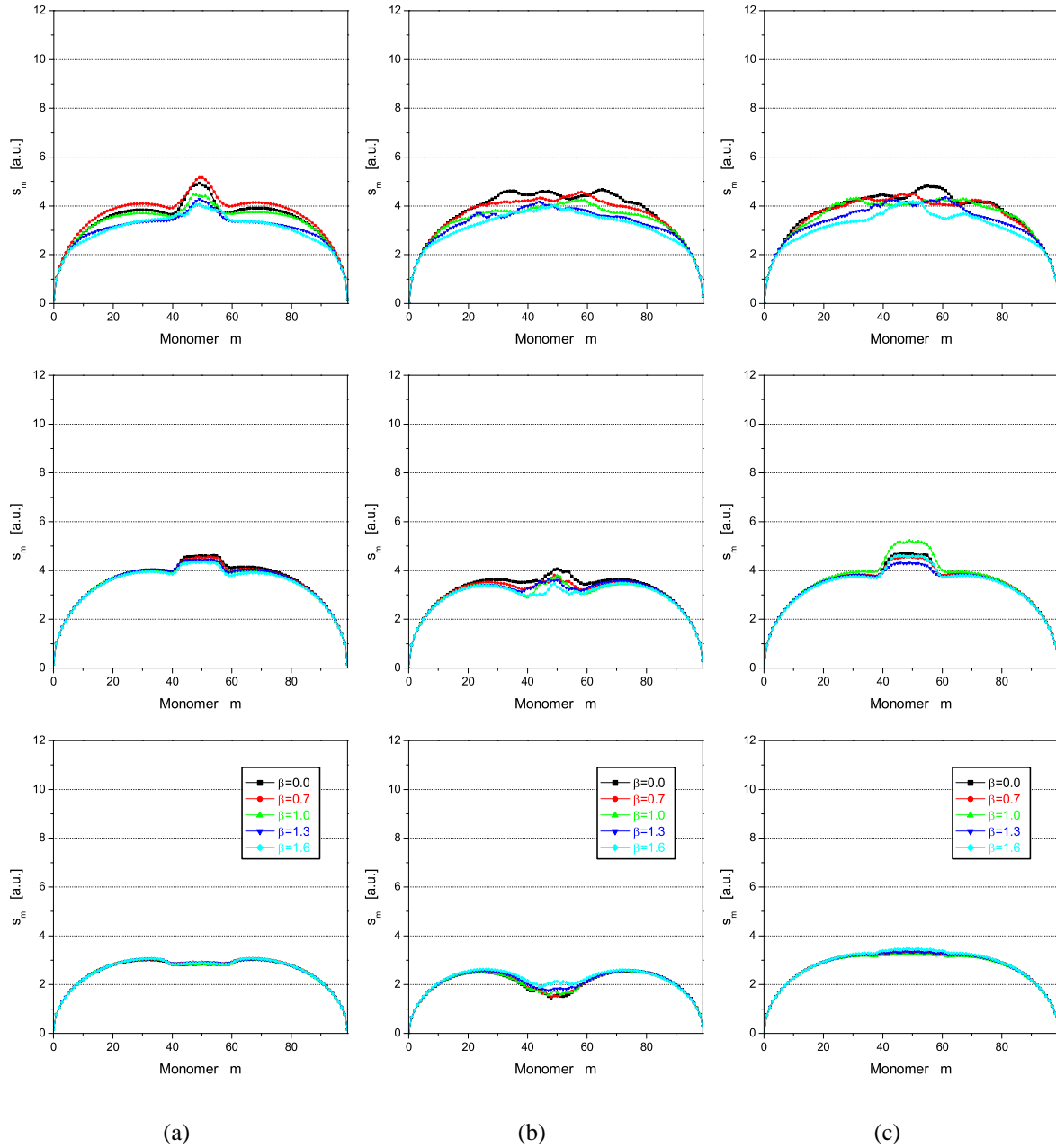


Abbildung 5.40: Darstellung der Standardabweichung  $s_m$  gegen die Monomerzahl  $m$  für das sechsmal verschlaufte Quer- (a), Längs- (b) und Schrägsystem (c) bei unterschiedlichen Temperaturen  $\beta$  für den Bereich großer Dehnung ( $f \approx 8$ ). Von oben nach unten Abstand  $a = 10, 100$  und  $180$ .

### 5.2.3 Zusammenfassung

Es hat sich gezeigt, dass das Verhalten der Standardabweichung von vier unterschiedlichen Parametern abhängig ist. Dabei haben der Typ des Basissystems, also wie die Verschlaufung bezüglich der beiden Ketten und der Deformationsachse angeordnet ist, und die unterschiedlich starke strukturelle Orientierung, infolge der Abstände  $a$  und der zwei verschiedenen Dehnbereiche, einen großen Einfluss auf die lokalen Beweglichkeit. Wohingegen der Einfluss der Temperatur nicht sehr stark ausgeprägt ist.

Mit der Annahme, dass sich eine Verschlaufung wie ein chemischer Netzpunkt verhält, lässt sich der Verlauf der Standardabweichung für die einmal verschlaufte Systeme sehr gut erklären. Bei den mehrfach verschlaufenen Systemen allerdings versagt dieses Modell. Hier bildet sich im Inneren des verschlaufenen Bereichs ein lokales bzw. absolutes Beweglichkeitsmaximum aus. Zudem ist die strukturelle Orientierung im Inneren so gering, dass es hier zu einer merklichen Temperaturabhängigkeit kommt. Es hat sich gezeigt, dass es mit steigender Verschlaufungszahl zu einer Aufspaltung der Systeme in zwei Bereiche kommt. Dabei bildet sich ein unorientierter verschlaufter Bereich und ein orientiertes Restsystem aus.

## 6 Zusammenfassung

Der Vorteil von Computersimulationen gegenüber den beiden klassischen Untersuchungsmethoden - Experiment und Theorie - liegt darin, dass einzelne Größen explizit zugänglich sind, und durch die gezielte Variation einzelner Parameter direkt Einfluss auf das zu untersuchende System genommen werden kann.

Dabei stellt das dreidimensionale kontinuierliche Bond-Fluktuations-Modell (CBFM) in Kombination mit dem statistischen Monte-Carlo Verfahren eine hervorragende Wahl dar. Zwar wird hier bewusst auf eine detaillierte chemische Strukturbeschreibung wie bei der Molekulardynamik verzichtet, aber dennoch eine sehr hohe Detailtreue erreicht, da die kontinuierlichen Monomerpositionen eine realistische Modellierung der Systeme ermöglichen.

Durch die Einführung einer attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen den Monomeren können zudem Systeme bei unterschiedlichen Temperaturen simuliert, und der Einfluss der Temperatur auf den Deformationsprozess untersucht werden. Die Deformation der Systeme erfolgt dabei durch die Ankopplung externer Potentiale an die Systemgrenzen.

Um den Einfluss von Verschlaufungen (engl. *entanglements*) auf das Deformationsverhalten polymerer Zweikettensysteme zu untersuchen, wurden Simulationen an drei unterschiedlichen Basissystemen sowie an zwei Referenzsystemen, dem Sternsystem und der Einzelkette, bei verschiedenen inversen Temperaturen durchgeführt. Die Basissysteme unterscheiden sich dabei lediglich in der Orientierung der Verschlaufung bezüglich der Deformationsachse. Neben der Temperatur wurden auch der Einfluss der Verschlaufungszahl sowie als struktureller Parameter der Einfluss des Aufpunktabstands auf das Deformationsverhalten untersucht.

Dabei zeigen die globalen statischen Größen der einmal verschlaufenen Basissysteme stets das gleiche Dehnungsverhalten wie die entsprechenden Sternsysteme. Dieses Verhalten lässt sich sowohl bei der inneren Energie als auch bei der Gesamtkraft und deren entropischen und energetischen Anteilen beobachten. Folglich ist die Wirkungsweise einer einzelnen Verschlaufung mit der eines chemischen Netzpunktes identisch. Allerdings zeigt die Ähnlichkeit zu einem unverschlaufenen Einzelkettensystem bei kleinen Abständen auch, dass sich die Existenz der Verschlaufung erst in extremen Situationen - seien es große Abstände oder große Dehngrade - bemerkbar macht.

Zusätzliche Verschlaufungen wirken sich auf die statischen Größen nur marginal aus und entsprechen in ihrer Wirkung eher einer Verringerung des Polymerisationsgrades.

Aufgrund der attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkung wird das gesamte Deformationsver-

halten sehr stark von der Temperatur beeinflusst. Während im athermischen Grenzfall noch keinerlei attraktive Van-der-Waals Wechselwirkung vorhanden ist, nimmt deren Einfluss mit fallender Temperatur kontinuierlich zu und hält sich bei der  $\theta$ -Temperatur mit der repulsiven *excluded volume* Wechselwirkung die Waage. Bei noch tieferen Temperaturen stellt die attraktive Wechselwirkung dann den dominierenden Anteil dar, was zum Kollaps des Systems und der Bildung eines dicht gepackten Globuls führt.

Dementsprechend zeigt die Änderung der Gesamtkraft im linearen Deformationsbereich eine sichtliche Temperaturabhängigkeit. Je weiter das System abgekühlt wird, desto geringer fällt im linearen Bereich die Zunahme der Kraft mit der Dehnung aus und desto größer wird zugleich die rückstellende Kraft. Bei Temperaturen weit unterhalb der  $\theta$ -Temperatur verläuft die Deformation schließlich inhomogen. Es kommt, wie auch die strukturellen Untersuchungen zeigen, zu einer Knäuel-Strang Koexistenz, was sich in einem über einen weiten Dehnbereich hinweg konstanten Kraftverlauf äußert.

Durch die Bestimmung des energetischen und des entropischen Anteils an der gesamten rückstellenden Kraft konnte gezeigt werden, dass die Deformation bei kleinen Dehngraden energie-dominiert ist. Erst für den Fall großer Dehngrade nimmt der Einfluss der Energie ab, und man kommt in den von der Entropie dominierten Bereich.

Im Gegensatz zu den globalen statischen Größen zeigen sich in der lokalen Energieverteilung deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Systemen. Da dies eine direkte Konsequenz der unterschiedlichen Struktur der einzelnen Systeme ist, treten diese Effekte nur lokal im Inneren auf, und machen sich nicht in der Änderung der gesamten inneren Energie und in der Änderung der Kraft mit der Deformation bemerkbar.

Ähnliches lässt sich auch bei den dynamischen Vorgängen im Inneren beobachten, womit die Annahme, eine Verschlaufung wirke stets wie ein chemischer Netzknoten, dessen Stärke durch die Zahl der Verschlaufungen gesteuert werde, in dieser Art nicht ganz richtig ist.

Zwar verhält sich ein einmal verschlaufte System im Großen und Ganzen wie ein System mit einem chemischen Netzknoten - insbesondere wenn man die statischen Größen betrachtet - die dynamischen Vorgänge im Inneren dagegen sind sehr stark vom Typ des Basissystems sowie von den gesamten strukturellen Gegebenheiten beeinflusst. So zeigt zum Beispiel das einmal verschlaufte Quersystem dasselbe dynamische Verhalten wie ein Sternsystem. Im Längs- und im Schrägsystem dagegen ist die Verschlaufung parallel zur Deformationsachse orientiert, wodurch die beiden Ketten aneinander abgleiten können und sich das dynamische Verhalten einer Einzelkette ergibt.

Zudem führen zusätzliche Verschlaufungen bei den drei Basissystemen zur Ausbildung von Beweglichkeitsmaxima im lokalen Bereich der Verschlaufung, und es kommt zu einer Aufspaltung der Systeme in zwei unterschiedliche Gebiete. Es bildet sich ein unorientiertes verschlaufte Knäuel und ein orientiertes Restsystem aus, wobei die Unterschiede zwischen den beiden bei extremen Bedingungen wieder verschwinden.

Fazit: Wenn man sich auf die Betrachtung globaler Systemgrößen beschränkt, zeigt eine einzelne Verschlaufung prinzipiell das gleiche Deformationsverhalten wie ein chemischer Netzknoten. Dagegen spielen für die lokalen Größen die strukturellen Gegebenheiten eine entscheidende Rolle und es ist somit nicht möglich, Aussagen von chemischen Netzknoten eins zu eins auf Verschlaufungen zu übertragen.

## Literatur

- [1] W. R. Bauer, F. H. C. Crick, J. H. White, *Sci. Am.*, **243**, 118 (1980)
- [2] N. R. Cozzarelli, S. J. Spengler, A. Stasiak, *Cell*, **42**, 325 (1985)
- [3] S. A. Wassermann, N. R. Cozzarelli, *Science*, **232**, 951 (1986)
- [4] J.F. Marko, E. D. Siggia, *Macromolecules*, **28**, 8759 (1995)
- [5] J. F. Marko, E. D. Siggia, *Science*, **256**, 506 (1994) ; *Phys. Rev. E*, **52**, 2912 (1995)
- [6] H. Zhou, Y. Zhang, Z.-C. Ou-Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4560 (1999)
- [7] J. F. Marko, *Phys. Rev. E*, **52**, 900 (1999)
- [8] Y. Arai, R. Yasuda, K.-L. Akashi, Y. Harada, H. Miyata, K. Kinoshita Jr., H. Itoh, *Nature* (London), **399**, 446 (1999)
- [9] Y.-J. Sheng, P.-Y. Lai, H.-K. Tsao, *Phys. Rev. E*, **61**, 2895 (2000)
- [10] M. Lang, W. Michalke, S. Kreitmeier, *J. Comp. Phys.*, **185**, 549 (2003)
- [11] W. Michalke, M. Lang, S. Kreitmeier, D. Göritz, *Phys. Rev. E*, **64**, 12801 (2001)
- [12] G.S. Grest, M. Putz, R. Everaers, K. Kremer, *J. of Non-Crystalline Solids*, **274** , 139 (2000)
- [13] K. Kremer, G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **92**, 5057 (1990)
- [14] S.T. Milner, T. A. Witten, *Macromolecules*, **21**, 2610 (1992)
- [15] S. Misra, W. L. Mattice, *Macromolecules*, **27**, 2058 (1994)
- [16] S. Misra, M. Nguyen-Misra, W. L. Mattice, *Macromolecules*, **27**, 5037 (1994)
- [17] E. A. DiMarzio, R. J. Rubin, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4318 (1971)
- [18] U. W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London (1995)
- [19] T. Hözl, M. Wittkop, S. Kreitmeier, D. Göritz, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7792 (1997)
- [20] W. Kuhn, *Kolloid-Z.*, **68** , 2 (1934)
- [21] K. Binder, D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1997)
- [22] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. M. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953)
- [23] H. J. Boots, J. M. Deutsch, *J. Chem. Phys.*, **67**, 4608 (1977)

- [24] H. J. Hilhorst, J. M. Deutsch, *J. Chem. Phys.*, **63**, 5153 (1975)
- [25] B. MacDonald, N. Jan, D. L. Hunter, M. O. Steinitz, *J. Phys. A*, **18**, 2627 (1985)
- [26] P. H. Verdier, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **36**, 227 (1962)
- [27] F. T. Wall, F. Mandel, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4592 (1975)
- [28] F. Geny, L. Monnerie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **17**, 131 (1979)
- [29] K. Binder, *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Oxford University Press, New York (1995)
- [30] A.K. Kron, *Polym. Sci. USSR* **7**, 1361 (1965)
- [31] A.K. Kron, O.B. Ptitsyn, *Polym. Sci. USSR* **9**, 847 (1967)
- [32] M. Lal, *Molec. Phys.* **17**, 57 (1969)
- [33] O.F. Olaj, K.H. Pelinka, *Makromol. Chem.* **177**, 3413 (1976)
- [34] N. Madras, A.D. Sokal, *J. Stat. Phys.* **50**, 109 (1988)
- [35] I. Carmesin, K. Kremer, *Macromolecules*, **21**, 2819 (1988)
- [36] I. Carmesin, K. Kremer, *J. Phys. France*, **51**, 915 (1990)
- [37] H.P. Deutsch, K. Binder, *J. Chem. Phys.* **93**, 8983 (1990)
- [38] H.P. Deutsch, K. Binder, *J. Chem. Phys.* **94**, 2294 (1991)
- [39] H.P. Deutsch, *Dissertation*, Universität Mainz, Mainz (1991)
- [40] T. Hölzl, *Dissertation*, Universität Regensburg, Regensburg (1997)
- [41] T. Hölzl, M. Wittkop, S. Kreitmeier, H. L. Trautenberg, D. Göritz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (12), 2185 (1997)
- [42] M. Rosche, *Doktorarbeit*, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg (1995)
- [43] M. Wacha, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, Regensburg (1999)
- [44] L. R. G Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, Oxford (1975)
- [45] R. Cook, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **26**, 1337 (1988)
- [46] J. C. Le Guillou, J. Zimm-Justin, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 95 (1977)
- [47] P. G. DeGennes, *J. Physique Lett.* **36**, L55 (1975)
- [48] P. G. DeGennes, *J. Physique Lett.* **39**, L299 (1978)
- [49] C. Williams, F. Brochard, H. L. Frisch, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 433 (1981)

- [50] A. M. Rubio, J. J. Freire, M. Bishop, J. H. R. Clarke, *Macromolecules* **28**, 2240 (1995)
- [51] A. M. Torres, A. M. Rubio, J. J. Freire, M. Bishop, J. H. Clarke, *J. Chem. Phys.* **100**, 7754 (1994)
- [52] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (1967)
- [53] B. Duplantier, *J. Chem. Phys.* **86**, 4233 (1987)
- [54] A. Y. Grosberg, D. V. Kuznetsov, *Macromolecules* **25**, 1970 (1992); **25**, 1980 (1992); **25**, 1991 (1992); **25**, 1996 (1992)
- [55] W. Michalke, *Doktorarbeit*, Universität Regensburg (2002)
- [56] T. Bleha, J. Gajdos, *Coll. & Polym. Sci.*, **266**, 405 (1988)
- [57] T. Bleha, J. Gajdos, F. E. Karasz, *Macromolecules*, **23**, 4076 (1990)
- [58] M. Wittkop, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg (1991)
- [59] S. Kreitmeier, D. Göritz, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **41**, 254 (1991)
- [60] A. Halperin, E. B. Zhulina, *Europhys. Lett.*, **15**, 417 (1991)
- [61] A. Halperin, E. B. Zhulina, *Macromolecules*, **24**, 5393 (1991)
- [62] S. Kreitmeier, *Dissertation*, Universität Regensburg (1990)
- [63] M. Wittkop, S. Kreitmeier, D. Göritz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** (8), 1375 (1996)
- [64] S. Kreitmeier, M. Wittkop, D. Göritz, *J. Comput. Phys.*, **112**, 367 (1994)
- [65] P. Cifra, T. Bleha, *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 405 (1995)
- [66] P. Cifra, T. Bleha, *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 233 (1995)
- [67] P. Cifra, T. Bleha, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2465 (1995)
- [68] The NAG C Library Manual, Mark 7, The Numerical Algorithms Group, Oxford (2005)
- [69] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* **21**, 1272 (1953)
- [70] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford (1988)
- [71] Origin 7 SR4 v7.0552 (B552)
- [72] P. G. DeGennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, Ithaca (1979)



## Publikationsliste

### Veröffentlichungen

1. M.Wacha, S. Kreitmeier, *Monte Carlo Studies on the Deformation Behavior of Entangled Polymer Chains*, Macromol. Theory Simul., **11**, 438 (2002)
2. M.Wacha, S. Kreitmeier, *Dynamical behavior of entanglements by means of the mean standard deviation*, J. Chem. Phys., **123**, 024901 (2005)

### Tagungsbeiträge (Poster) und Vorträge

1. M.Wacha, S. Kreitmeier, *Uniaxiale Deformation von verschlachten Ketten*, DPG Tagung Potsdam (2000)
2. M.Wacha, S. Kreitmeier, *Deformation von verschlachten Polymerketten*, DPG Tagung Regensburg (2002)
3. M.Wacha, S. Kreitmeier, *Deformationsverhalten von Polymerketten*, DPG Tagung Dresden (2003)
4. M.Wacha, S. Kreitmeier, *Simulation of the deformation and the dynamical behaviour of entangled polymer chains*, Vortrag bei der APS Tagung Montreal (2004)