

Computer-Simulationen zum Adsorptionsverhalten polymerer Ketten auf rauen Oberflächen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Andreas Michel
aus Regensburg

Regensburg, 2003

Promotionsgesuch eingereicht am: 6. März 2003
Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 2003

Diese Arbeit wurde angeleitet von PD Dr. S. Kreitmeier

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. C. Strunk
erster Gutachter:	PD Dr. S. Kreitmeier
zweiter Gutachter:	Prof. Dr. I. Morgenstern
weiterer Prüfer:	Prof. Dr. D. Strauch

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theorie	8
2.1	Grundgrößen	8
2.2	Überblick zur Adsorption von Polymeren	10
2.3	Monte-Carlo Simulation eines Adsorptionsprozesses	12
2.4	Einzelketten-Konformationen	15
2.5	Sekundäre Dispersionsgebiete	18
2.6	Θ -Bedingungen	18
2.7	Energie und Entropie	19
2.8	Bound Rubber	21
3	Simulationsverfahren	23
4	Simulation zu Elektrospray-Experimenten	31
4.1	Modell und Simulationsablauf	31
4.2	Ergebnisse und Diskussion	33
4.3	Crossover-Verknüpfungspunkt-Effekt	34
4.4	Zusammenfassung	34
5	Eine stufenförmig-gewellte Oberfläche	35
5.1	Modell	35
5.2	Simulationsablauf	37
5.3	Betrachtungen zur Dynamik	38
5.4	Gyrationsradius	40
5.5	Adsorptionsenergie	42

5.6	Anzahl adsorbierter Kettenelemente	42
5.7	Entropie Betrachtungen	45
5.8	Diskussion	46
5.9	Zusammenfassung zu den stufenförmigen Oberflächen	48
6	Eine halbkugelförmige Oberfläche	49
6.1	Modell	49
6.2	Konzentration von trans- und gauche-Konformationen	51
6.3	Anzahl von trans-gauche Umlapp-Prozessen innerhalb von 100 ps . .	54
6.4	Anzahl der an Umlapp-Prozessen beteiligten Kettenelemente	57
6.5	Freies Volumen und erstes Adsorptions-Modell	63
6.6	Lokalisierung von Multi-Switch Prozessen	67
6.6.1	Geometrie-Typen – Auffächerung nach Containments	67
6.6.2	Zähl-Verfahren	71
6.6.3	Gesamte Switch-Anzahl in den Containments	71
6.6.4	Multi-Switch Prozesse – Lokalisierung	73
6.6.5	Diskussion	73
6.6.6	Multi-Switches bei moderaten Temperaturen	75
6.6.7	Verfeinertes Adsorptions-Szenario	78
6.6.8	Switch-Frequenzen	79
7	Schlussbemerkung	82
8	Anhang	85

1 Einleitung

Der fundamentale Unterschied zwischen einem kristallinen Festkörper und einem polymeren Festkörper besteht darin, dass in einem idealen Kristall die Bedeutung der Entropie einem Deformationsversuch zu widerstehen, wegen der festen Positionen der Atome ohne Bedeutung ist.

Deformierende Einwirkungen auf einen Kristall werden durch eine elastische Kraft beantwortet, die im Wesentlichen durch die *Innere Energie* bestimmt ist.

Anders verhält es sich bei einem polymeren Festkörper. Hier ist die *Entropie-Elastizität* entscheidend, sie prägt das physikalische Verhalten eines solchen Festkörpers. Dies ist eine Folge zusätzlicher *Freiheitsgrade* eines Polymers, das es vom klassischen Festkörper unterscheidet, nämlich bei gleicher Innerer Energie in sehr vielen Gestalten gleichberechtigt vorliegen zu können.

Aufgrund dieser zentralen Stellung der Entropie in statistischer und theoretischer Polymerphysik durchzieht sie alle Bereiche der einschlägigen Literatur [1]-[14].

Ein vor etwa 40 Jahren von *Payne* erstmals untersuchter Effekt [16] stellt noch heute eine aktuell umstrittene Frage in der Polymerphysik dar. Es handelt sich dabei um einen Deformations-Amplitudeneffekt, d.h. eine Abhängigkeit der Spannung von der Amplitude der Deformation mit der eine bestimmte Klasse polymerer Festkörper auf periodische mechanische Deformation reagiert. Er tritt ausgeprägt nur bei gefüllten Elastomeren auf, nicht aber bei linear-viskoelastischen polymeren Materialien wie Kunststoffen, polymeren Schmelzen oder ungefüllten Elastomeren, die lediglich Abhängigkeiten von der Temperatur und der Verformungsfrequenz aufweisen. Dieser Amplituden-Effekt hängt mit der zunehmenden Deagglomeration und anschließender Reagglomeration von Füllstoffclustern bei steigender Amplitude zusammen. Hier liegt nun eine aktuelle Kontroverse: Handelt es sich um ein Aufbrechen durch Desorption von Kettensegmenten mit erhöhter Energiedissipation durch Abgleitvorgänge [17] oder deformieren sich die Ketten zwischen den Primärteilchen [18]?

Dieser Effekt hat direkte Folgen für die Energiedissipation. Diese ist im Wesentlichen auf Hysterese-Verluste aufgrund der Polymer-Polymer-Reibung und auf Prozesse mit dem eben angesprochenen Bruch und der Reformation der Füllstoff-Cluster zurückzuführen. Diese Frage tangiert beispielsweise die komplette Reifenindustrie, die seit jeher große Anstrengungen unternimmt, ein hinsichtlich Energiedissipation möglichst optimales Parameterkennfeld für das Materialdesign zu erhalten. Einerseits soll der Rollwiderstand möglichst gering sein, andererseits soll die Energiedissipation beim Bremsvorgang aber besonders hoch ausfallen [19].

Die angesprochenen Füllstoff-Cluster bestehen selbst aus Ruß-Agglomeraten, diese wieder aus Ruß-Aggregaten und diese schließlich aus noch kleineren Primärteilchen. Ruß hat eine sehr raue Oberfläche. Die Primärpartikel selbst sind kugelförmig, bestehend aus quasigraphitischen zusammengebackenen Nanokristalliten. In neuerer Zeit

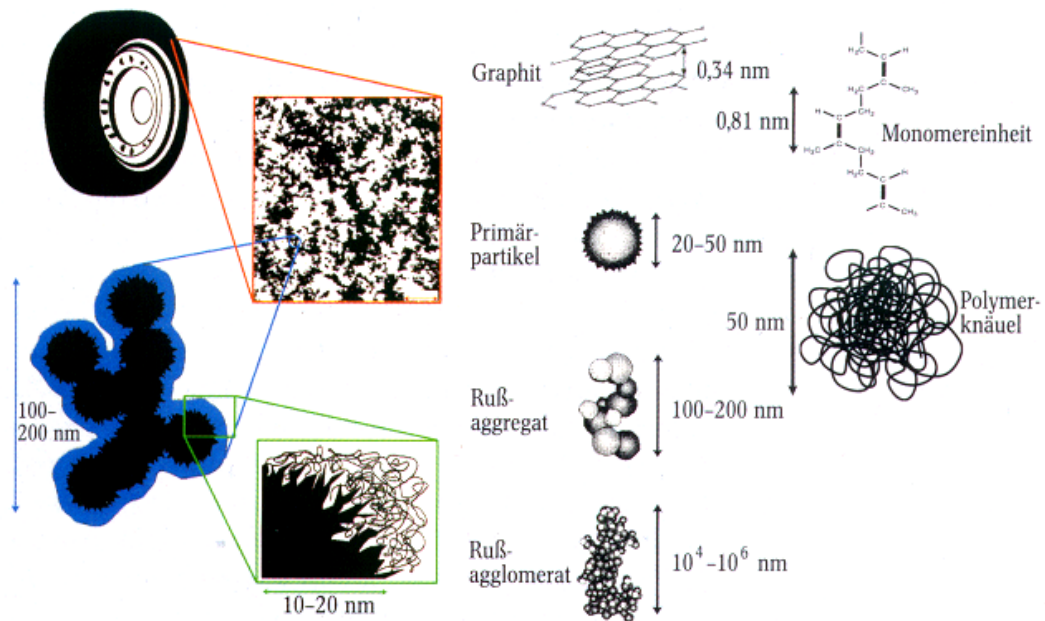


ABBILDUNG 1: Links die physikalisch relevanten Objekte, die zur Verstärkung beitragen. Rechts die mikro- und mesoskopischen Längenskalen im Vergleich [19].

ersetzt zunehmend nano-poröse Kieselsäure den Ruß als Füllstoff. Durch Zugabe solcher Füllstoffe in die elastische Polymermatrix wird diese verstärkt, d.h. sie erhöhen deutlich den Spannungs-Deformations-Modul. Verstärkung findet auf verschiedenen Längenskalen statt: auf makroskopischen Skalen der Größenordnung 10^6 nm , auf mittleren Skalen – 100 nm – dem sogenannten hydrodynamischen Bereich und auf der kleinsten Skala – etwa 1 nm – wo die Verstärkung auf der Wechselwirkung zwischen Monomer und Füllstoff beruht.

Die Füllstoffe verhalten sich der Matrix gegenüber nicht neutral, die van-der-Waals Wechselwirkung der Oberfläche mit den Monomeren muss berücksichtigt werden.

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich die Fragestellung der hier vorgelegten Arbeit: Wie verhält sich ein Polymer auf der Oberfläche eines Primärteilchens.

Zur genaueren Aufklärung dieses Adsorptions-Phänomens soll die Computer-Simulation helfen. Dazu ist es nötig, die Realität in ein vereinfachtes Modell der beteiligten Akteure – Polymer und Primärteilchen – zu übersetzen. Wechselwirkungen, im Sinne von van-der-Waals Kräften, treten im Simulations-Modell zwischen Poly-

mer und Oberfläche, und in Form intermolekularer Wechselwirkungen in der Kette auf. Als nicht-van-der-Waals Kräfte werden auch intramolekulare Wechselwirkungen ins Modell mit einbezogen. Die Untersuchungsmethode wird ein Molekulardynamik-Verfahren sein.

Ziel ist es, ein verbessertes Verständnis für die interne Dynamik eines adsorbierten Polymers nah der Primärteilchen-Modell-Oberfläche zu gewinnen.

Der Einfluss der energetischen und entropischen Komponenten bei der Adsorption und deren universellere Aspekte werden dabei im Blickpunkt stehen.

Untersucht werden sollen Temperaturabhängigkeiten, statische Größen wie die Dimension der Kette vor und nach der Adsorption und der Einfluss des Glasübergangs als einem kooperativen Prozess auf lokale Prozesse nah der Oberfläche.

Als Referenz soll immer ein freies nicht adsorbiertes Polymer-Globul im Auge behalten werden.

Was Polymer-Schmelzen, oder noch allgemeiner alle Arten von glasbildenden Flüssigkeiten betrifft, wurde in den vergangenen Jahren weitgehend ein Konsens darüber erzielt, dass im Sinne mittlerer Teilchen-Dynamik eine Immobilisierung – was einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur entspricht – in der Nähe von anziehenden Oberflächen festzustellen ist. Dieser Effekt tritt insbesondere dann in Erscheinung, wenn räumlich starke Einschränkungen bestehen, wie etwa Polymere in engen Poren oder als dünner Film zwischen zwei Schichten. Neutrale Oberflächen bewirken dagegen eine Mobilisierung. Zu diesem Konsens konnten Ergebnisse von Seiten der Theorie, der Computer-Simulation als auch NMR-Experimente beitragen [20]-[25]. Dies sind wichtige Hinweise für die Art und Weise der Einbettung eines Primärteilchens in die Matrix.

Die vorliegende Arbeit kapriziert sich besonders auf lokale dynamische Prozesse innerhalb einer insgesamt – also im Mittel – immobilisierten oberflächennahen Schicht, um die Adsorption weiter zu erhellen.

2 Theorie

Nach *H. Staudinger*, dem 1953 der Nobelpreis für Chemie zuerkannt wurde, ist ein Makromolekül dann ein Polymer, wenn das Entfernen bzw. Hinzufügen einer Grundeinheit wie etwa eine CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppe keine Änderung in seinen Eigenschaften hervorruft.

Ein aus CH_2 -Gruppen bestehendes Polymer der Länge 20000 – das entspricht einer Molmasse von $280 \frac{kg}{mol}$ – kann in 3^{20000} Konformationen vorliegen, wenn man die *gauche*-, *trans*, und *gauche*+ Lagen im Auge hat – vgl. Kapitel 2.4, Seite 17. Die Konformationsanzahl liegt in der Größenordnung von 10^{9500} – nur eine einzige ist voll gestreckt.

2.1 Grundgrößen

Zwei Basis-Größen, die im Zusammenhang mit der Ausdehnung einer Modell-Kette bestehend aus N Elementen häufig verwendet werden, sind der *Kettenendenabstand* R und der *Gyrationsradius* R_g . Der Kettenendenabstand gibt – wie der Name schon suggeriert – den Abstand zwischen den Enden der Kette an. Der Gyrationsradius errechnet sich aus den Abständen aller Kettenelemente zum Kettenschwerpunkt¹.

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_{CM})^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\vec{r}_i - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right)^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \quad (1)$$

Für eine konkret vorliegende Anordnung aller Kettenelemente – *Konformation* genannt – sind Kettenendenabstand bzw. Gyrationsradius konkrete Zahlenwerte. Betrachtet man die Kette allerdings als statistisches Objekt, das unendlich viele Möglichkeiten hat sich anzuordnen, so ergeben sich Verteilungsfunktionen für die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Abstandes r , beispielsweise für den Kettenendenabstand oder den Gyrationsradius – das trifft auch auf alle Teilketten zu. Im Fall einer *Random-Walk*-Kette ergibt sich ein Gaußscher Verlauf:

$$P(r) = \text{const} \cdot e^{-\frac{3}{2} \frac{r^2}{R_0^2}} \quad (2)$$

Dabei ergibt sich R_0 aus einem Skalen-Gesetz:

¹ In der Formel als *CM* (Center of Mass) angesprochen.

$$R_0 = a_0 N^{1/2} \quad (3)$$

mit dem Polymerisationsgrad bzw. der Kettenlänge N und

$$a_0 = a_b C_\infty^{1/2} \quad (4)$$

Der Parameter C_∞ wurde von Flory als “*characteristic ratio*” eingeführt.

a_b^2 steht dabei für die Summe der Quadrate der Länge der Bindungen entlang dem Kettenrückgrad einer Monomer-Einheit.

$$a_b^2 = \sum_i a_i^2 \quad (5)$$

Für kleine Polymerisationsgrade ist C_∞ kettenlängenabhängig. Erst für große Werte von N ergibt sich ein asymptotischer Wert: C_∞ . Im Fall von *Freely Jointed Segments* wie etwa dem *Random-Walk* ist C_∞ gleich 1. Für real existierende Polymere liegt der Wert zwischen 4 und 12. Mit Viskositäts-Messungen von Polymeren in Θ -Lösungen kann C_∞ bestimmt werden. Für Polyethylen beispielsweise kann so ein Wert von 6.7 für C_∞ gewonnen werden [2].

Aus Gl. (3) ist ersichtlich, wie R_0 mit N skaliert: Verdoppelt sich N , dann vergrößert sich R_0 um den Faktor $2^{1/2}$. Der Exponent der Potenz-Funktion ist der Skalierungsfaktor [14].

In Computersimulationen treten häufig zwei Typen der Kettendarstellung auf: der *Random-Walk* und der *Selfavoiding-Walk* mit *Excluded-Volume*-Eigenschaft. Kettenendenabstand R und Gyrationradius R_g skalieren in beiden Fällen unterschiedlich.

$$\langle R^2 \rangle \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 6 \langle R_g^2 \rangle = l^2 N^{2\nu} \quad (6)$$

Dabei ist N die Zahl der Bindungen bzw. Segmente in der Kette, l die mittlere Länge der Bindungen und ν der universelle Skalensexponent [8, 10].

Für einen *Random-Walk* ergibt sich im Grenzfall unendlich langer Ketten für ν ein Wert von 0.5, der *Selfavoiding-Walk* skaliert mit 0.59.

2.2 Überblick zur Adsorption von Polymeren

Aufgrund seiner großen Tragweite war das Phänomen der Adsorption in Polymersystemen in der Vergangenheit bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die Konformation eines adsorbierten Polymers wird im Wesentlichen durch vier Parameter charakterisiert: dem Grad der Oberflächenbedeckung durch das Polymer, der Dicke δ der adsorbierten Polymerschicht sowie dem mittleren Anteil p_{ad} adsorbierter Kettensegmente. Der letzte Parameter ist das Profil $\Phi(z)$ des polymeren Volumenteils senkrecht zur Oberfläche (z -Richtung). Aus seiner genauen Kenntnis lassen sich viele strukturelle Eigenschaften des adsorbierten Polymers ableiten.

Experimentell lässt sich $\Phi(z)$ mithilfe der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung [26] und Neutronen-Reflektometrie [27] bestimmen. Der Parameter δ ist experimentell über die Photon-Korrelationsspektroskopie [28], über elektrokinetische Methoden [29] oder die Ellipsometrie [30] zugänglich. Der Parameter p_{ad} kann mithilfe von magnetischer Resonanz oder mit FT-IR-Messungen bestimmt werden.

Für eine *theoretische* Beschreibung der Adsorption bei Polymeren wurden die verschiedensten Methoden der theoretischen Polymerphysik herangezogen. Dies sind exakte Abzählverfahren [33, 34, 35, 36], Mean-Field-Näherungen [37, 38, 39, 40], sowie skalentheoretische Methoden [8, 41] und Renormalisierungsrechnungen [42, 43].

Als dritte Möglichkeit, das Verhalten und die Eigenschaften polymerer Systeme zu untersuchen, hat sich die *Computersimulation* herausgebildet. Unter definierten Bedingungen stellen sie erst oft die Vergleichbarkeit zwischen Ergebnissen aus Theorie und Experiment her, die häufig Aussagen auf sehr unterschiedlichen Skalen machen. Als Methoden der Simulation kam die Molekulardynamik [31, 32, 44, 45], aber auch das Monte-Carlo-Verfahren [46, 47, 48, 49, 50] zum Einsatz.

Die Adsorption von idealen Irrflugketten oder Selbstvermeidungsketten auf glatten Oberflächen mit Kontaktpotential wurde mittlerweile ausführlich untersucht, z.B. deren Universalitätseigenschaften und zugehörige Skalierungsexponenten (siehe Literatur oben).

Die Untersuchungen konzentrierten sich des Weiteren auf das Verhalten einseitig gebundener Ketten oder Brushes im Bezug auf die Dichte der Aufpunkte, daraus resultierend auf den Übergang vom “Pancake” zum “Mushroom” Bereich und auf die Skaleneigenschaften der Strukturhöhe, z.B. [51, 52, 53, 54, 55].

Bei vielen Anwendungen, einschließlich Colloid-Stabilisation, sind die Polymere auf großen Partikeln verankert. Daher wurden mittlerweile ebenfalls Untersuchungen zu Brushes auf gekrümmten Flächen durchgeführt [44, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62]

Als Beispiel für Vielkettenuntersuchungen ohne Fixierung seien die Monte-Carlo Simulationen von Lai [50] etwas näher erläutert. Monodisperse polymere Ketten wurden unter guten Lösungsbedingungen auf eine kurzreichweitige attraktive undurchlässige Wand adsorbiert. Wie bei der Einzelkette bildet sich bei T_{ad} , der Adsorptions-Übergangstemperatur der Einzelkette, eine adsorbierte Schicht. Im Vielkettensystem wird der Phasenübergang bei T_{ad} jedoch unterdrückt, so verschwindet beispielsweise der Peak der spezifischen Wärme bei T_{ad} . Weiterhin zeigte sich, dass die Relaxationszeit ab einer Temperatur T_2 ($T_2 \ll T_{ad}$) dramatisch mit einem Vogel-Fulcher Verhalten anzusteigen beginnt. Sowohl statische wie dynamische Ergebnisse sprechen hier für einen Glasübergang bei T_2 .

Baumgärtner und Muthukumar [63] führten zum ersten Mal analytisch und mit Simulationen Untersuchungen an physikalisch und chemisch rauen Oberflächen im Hinblick auf ihre Auswirkung auf die Adsorptionscharakteristik durch. Dabei wurden Irrflugketten ohne innere Wechselwirkung in Beziehung zu einer schachbrettartigen Oberflächenstruktur untersucht. Adsorption an diesen Oberflächen findet bei tiefen Temperaturen durch Lokalisierung der Kette in einem der Täler statt. Zwischen lokalisiertem Bereich und ungebundenem Zustand besteht ein diffusiver Bereich, in dem sich die Kette über mehrere Potentialtäler erstreckt. Anders als im Fall glatter Oberflächen, ist der Übergangsbereich zum ungebundenen Zustand merklich schärfer, da die Kette in einem Tal fester verankert ist. Eine chemisch raue Oberfläche senkt die Adsorptionstemperatur proportional zur Verunreinigungskonzentration ab. Dies unterstreicht, was schon Ball [64] vorhersagte: Unter bestimmten Umständen wird eine kurvige oder gewellte oder raue Oberfläche ein Polymer adsorbieren, wohingegen eine vergleichbare glatte es nicht täte. Weitere theoretische Untersuchungen zur Adsorption auf statistischen Oberflächen wurden von Sebastian *et al.* [65, 66] durchgeführt.

Die Adsorption strukturierter Ketten wurde theoretisch von Sommer und Daoud [67] betrachtet. Sie rechneten die Adsorption eines Multiblock-Copolymers, das aus einer regelmäßigen Abfolge von zwei Monomersorten A und B besteht, an einer Grenzfläche zwischen zwei leicht unterschiedlich guten Lösungen. Eine A - B Diblock-Einheit wird zu einem effektiven Segment zusammengefasst. Die renormalisierten Segmente unterliegen einer effektiven Wechselwirkung mit einem Lösung-Lösung Interface. Die Berechnungen zeigten, dass die Anziehung eines einzelnen Diblocks ein Effekt zweiter Ordnung ist und mit $(\chi b)^2$ skaliert. Dabei ist χ die Differenz der beiden Lösungsmittelqualitäten und b die Länge der A - B Einheit.

Erst kürzlich durchgeführte MC-Untersuchungen zum Benetzungsverhalten dünner Polymer-Filme, die aus mehreren Ketten bestehen, liefern Aussagen über Bereiche unterschiedlicher Mobilität [68]. Die Mobilität der freien Oberfläche des Films übersteigt die der restlichen Bereiche des Films um grob zwei Größenordnungen. In

dieser Untersuchung wird die Mobilität als das mittlere Verschiebungsquadrat eines Monomers im Abstand z von der planen Oberfläche gemessen. Die Temperatur liegt unterhalb der Θ -Temperatur – siehe Kapitel 2.6.

Um den Verstärkungseffekt gefüllter Kautschuke besser zu verstehen, untersuchten Vilgis und Heinrich [69] dieses Verhalten theoretisch und führten ein neues Bild für die Wechselwirkung Kautschuk-Füllstoffe ein: Bound-Rubber umgibt ein Cluster aus fraktalen Füllstoff-Partikeln. Die Polymerketten sollen durch entropische Lokalisierungseffekte eine verbesserte Adsorption und Anbindung an die Füllstoffoberfläche erhalten.

Die physikalische Situation der ebenen Grenzfläche ist theoretisch gut verstanden. Die Ergebnisse werden sowohl durch Computersimulationen als auch durch Experimente gestützt. Das Verhalten rauer oder strukturierter Oberflächen, insbesondere die Dynamik der adsorbierten Phase bedarf jedoch noch weiterer Klärung.

2.3 Monte-Carlo Simulation eines Adsorptionsprozesses

Um den Adsorptionsvorgang an einem Beispiel deutlicher werden zu lassen, und um später zum Zweck eines Vergleichs auf diese Arbeit zurückkommen zu können, sei hier eine Untersuchung von Gottstein *et al.*, die in der Arbeitsgruppe durchgeführt wurde, vorgestellt [70, 71].

Es wurden Simulationen mit Einzelketten der Länge $N \leq 100$ (N =Anzahl der Monomere in der Kette) an vier periodisch aufgebauten Oberflächen unterschiedlicher Struktur durchgeführt – einer planen, einer Pyramiden- (Abb. 2a und b), einer Säulen- (Abb. 2c und d) und einer Quadratlöcheroberfläche (Abb. 2e und f). Die Kette selbst wurde als Selbstvermeidungskette ohne intramolekulare Wechselwirkung zwischen den Kettenelementen modelliert. Zu den Oberflächen bestand eine van-der-Waals Wechselwirkung.

Im Folgenden sollen einige Ergebnisse für Ketten der Länge $N = 50$ dargestellt werden. Die Ergebnisse für die anderen simulierten Kettenlängen unterscheiden sich lediglich in quantitativer Hinsicht.

• Energie im Potential der Oberfläche

Abb. 3 zeigt, dass für alle Oberflächenstrukturen die Adsorption bei nahezu der gleichen Temperatur, daher als Adsorptionstemperatur T_{ad} bezeichnet, einsetzt. Das Maximum des Energiegewinns und damit die Stärke der Adsorption hängt stark von der Oberflächenstruktur ab.

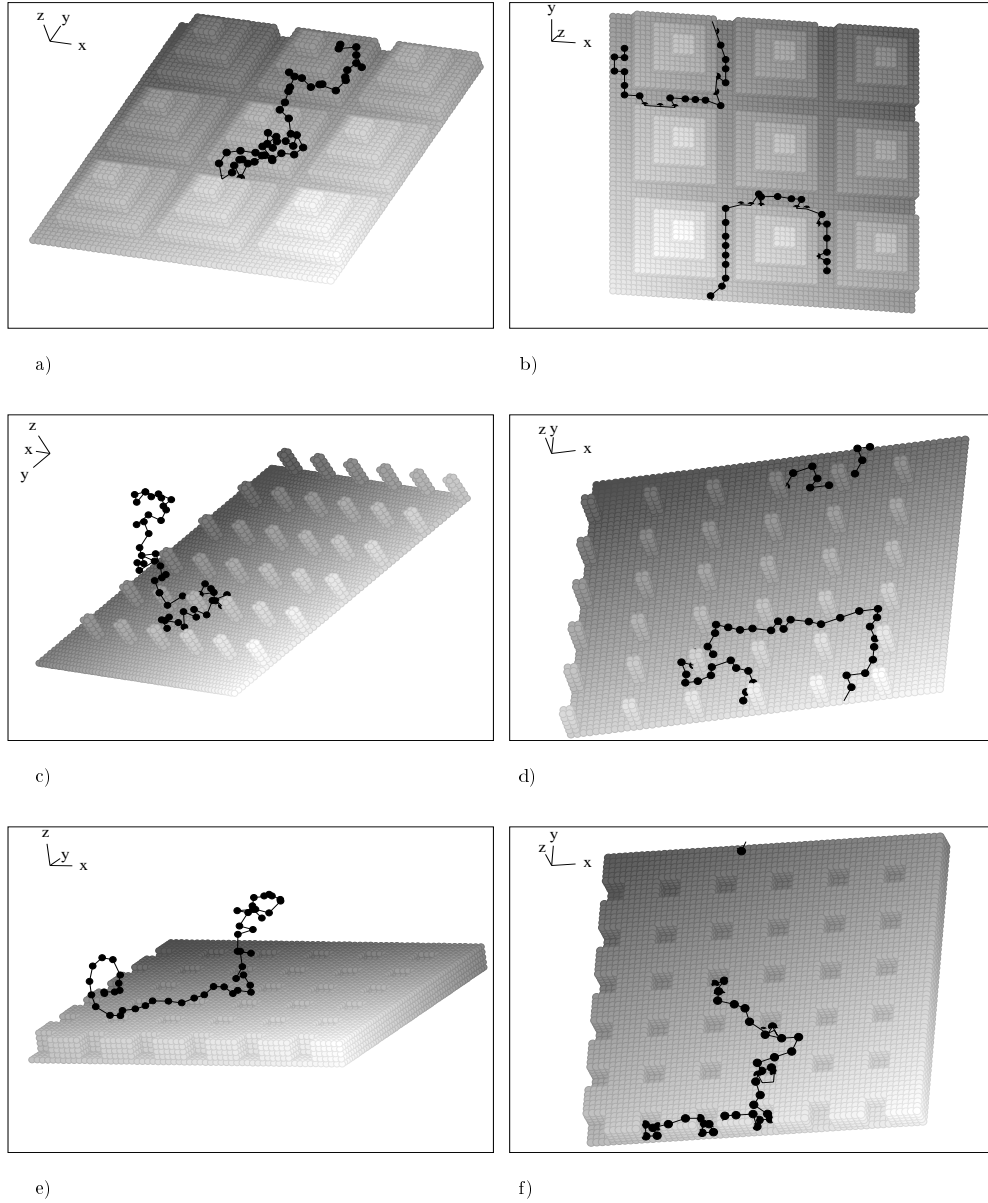


ABBILDUNG 2: Ausgewählte Endkonfigurationen an den verschiedenen Oberflächen, jeweils links für $\beta\varepsilon = 0.15$ (Bereich von T_{ad}) und rechts für $\beta\varepsilon = 0.60$ (starke Adsorption)

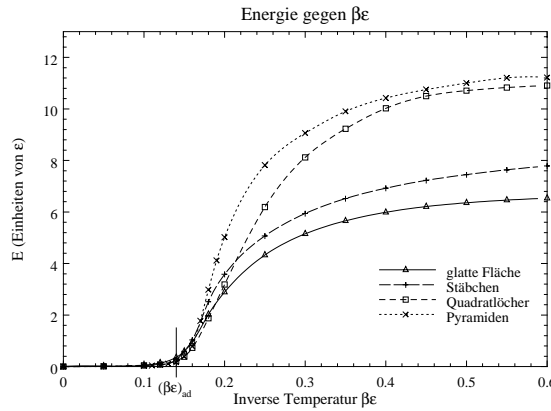


ABBILDUNG 3: Gewinn E an potentieller Energie der Kette mit $N = 50$ an den verschiedenen Oberflächen, aufgetragen gegen die inverse Temperatur $\beta\epsilon$

• Adsorptionsgrad

Abb. 4 zeigt, dass der Bruchteil adsorbierter Monomere in der Kette p_{ad} ebenfalls erst bei Unterschreitung der Adsorptionstemperatur T_{ad} deutlich ansteigt. Bei weiterer Abkühlung nimmt p_{ad} im Vergleich zur planen Oberfläche bei den Oberflächen mit aufgesetzten Strukturen wesentlich schneller zu. Als mögliche Erklärungen sind zu nennen: Die dreidimensionale Kette findet leichter Kontakt zu den Oberflächenstrukturen und muss eventuell ihre entropisch günstige Knäuelgestalt nicht aufgeben. Ein weiterer Grund liegt in der erhöhten potentiellen Energie der Monomere auf den energetisch besonders begünstigten Gitterplätzen dieser Oberflächen (Kanten und Ecken). Das sind erste Hinweise für die Annahme von Douglas [42] und Vilgis [69] zur verbesserten Adsorption auf rauen Oberflächen.

• Dimensionalität

Bei niedrigen Temperaturen nimmt die Kette an der planen Oberfläche annähernd das Verhalten einer 2-dimensionalen Selbstvermeidungskette an. Bei der Pyramidenoberfläche kommt es zur Anlagerung der Kette um die Füße der Pyramiden herum. Im Fall der Krateroberfläche lagern sich große Kettenteile bei tiefen Temperaturen in den Kratern an, was eine vollkommen 2-dimensionale Ausbreitung verhindert. Wenig unterhalb der Adsorptionstemperatur jedoch wird das Eindringen von Kettenteilen in die Krater durch die benachbarten Kettenteile stark behindert. Die Krater werden erst bei niedrigeren Temperaturen aufgefüllt

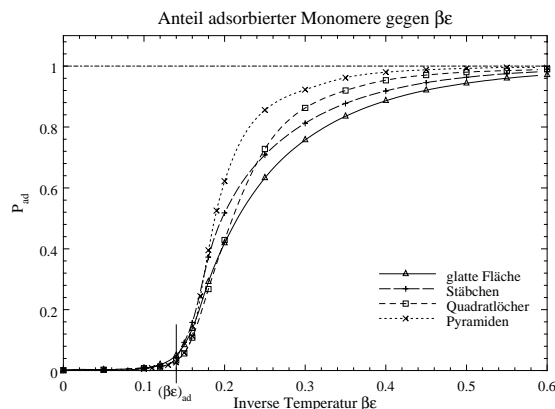


ABBILDUNG 4: Bruchteil adsorbierter Monomere p_{ad} für die Kette mit $N = 50$ an den verschiedenen Oberflächen, aufgetragen gegen die inverse Temperatur $\beta\epsilon$

2.4 Einzelketten-Konformationen

Ein Makromolekül besitzt eine große Anzahl interner Freiheitsgrade. Es gibt Eigenschaften, die im Wesentlichen durch intermolekulare Kräfte, also Kräfte zwischen Makromolekülen bestimmt werden, wie etwa Phasenübergänge in polymeren Mischungen, oder das Fließverhalten in Polymerschmelzen. Andere wichtige Phänomene, wie die Viskoelastizität, werden stark durch dynamische Eigenschaften des einzelnen Moleküls bestimmt [14]. Ein Molekül wie etwa Polyethylen – seine sterische Struktur ist in Abb. 5 dargestellt – hat grundsätzlich $3N$ Freiheitsgrade, wenn N die Anzahl der es bildenden Atome ist. Diese Freiheitsgrade lassen sich in zwei unterschiedliche Klassen aufspalten. Die erste Gruppe betrifft Änderungen in den Valenzwinkeln und den Bindungslängen, die bei Molekül-Vibrationen mit Frequenzen im Infrarot-Bereich auftreten. Diese Bewegungen sind räumlich begrenzt und betreffen nicht die Gesamt-Gestalt des Moleküls. Die zweite Klasse von Bewegungen sind von einer anderen Art, durch sie kann die Form des Polymers sich vollkommen ändern. Dabei handelt es sich um Rotationsbewegungen um $C-C$ Bindungen – auch Torsion genannt. Durch sie kann sich eine gestreckte Kette zu einem Knäuel verformen und es können Übergänge zwischen all den anderen Konformationszuständen stattfinden. Beschäftigt man sich mit Polymer-Dynamik durch Konformationsübergänge, wie das in dieser Arbeit der Fall ist, so ist nur die zweite Klasse der Freiheitsgrade von Bedeutung. Vordringlich ist also die Analyse des Bindungs-Rotations-Potentials, das auch *Torsions-Potential* genannt wird.

Geht man von Polyethylen zurück zu einer besonders kurzen Variante und betrach-

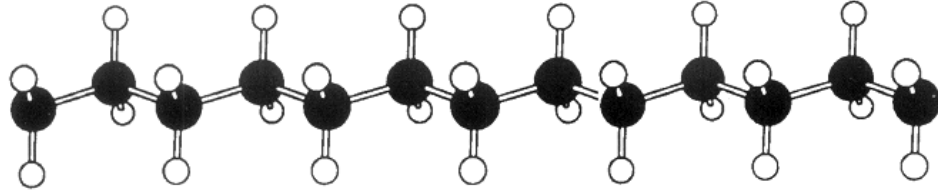


ABBILDUNG 5: Sterische Struktur von Polyethylen. Rotationen um die C-C Bindungen verursachen Konformationsänderungen [14].

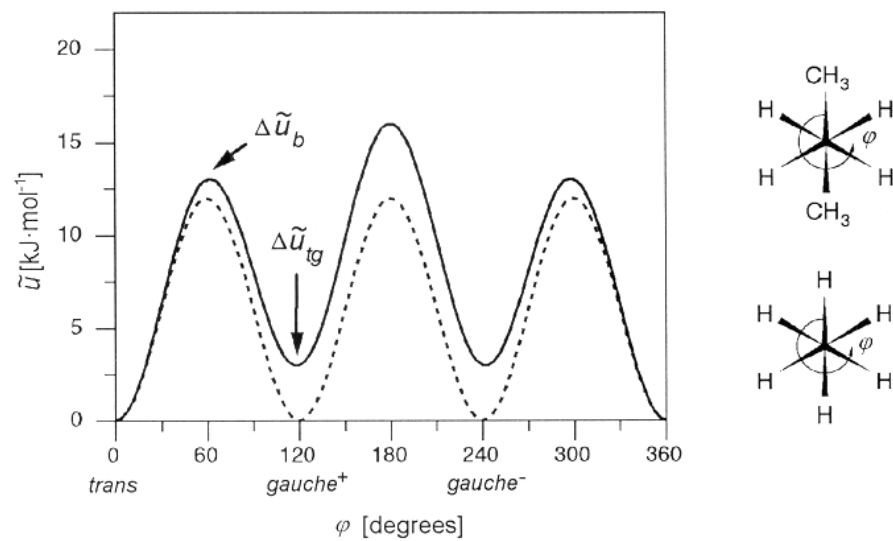


ABBILDUNG 6: Torsions-Potential: Potentielle Energien im Zusammenhang mit der Rotation der zentralen C-C Bindung in Ethan (gestrichelte Linie) und in Butan (durchgezogene Linie). Die Skizzen (rechts) zeigen die beiden Moleküle entlang der C-C Bindung [14].

tet das Rotationspotential von Ethan CH_3CH_3 (gestrichelte Linie in Abb.6), so ist der qualitative Verlauf verständlich, wenn man an die repulsive Wirkung der Wasserstoffatome denkt, die sich bei Ethan in Form zweier Methylgruppen CH_3 gegenüberstehen. So ergibt sich eine dreifache Symmetrie des Rotationspotentials $\tilde{u}(\phi)$ mit 120° Periodizität und den drei Energie-Minima bei Null.

Im Rotationspotential von Butan $CH_3CH_2CH_3$ (durchgezogene Linie in Abb.6) ist die Dreifach-Symmetrie entfallen, da ein Wasserstoff durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Das Minimum im Potential tritt bei einer "versetzten" Konformation auf, bei der die Methylgruppen maximalen Abstand voneinander haben. Die beiden anderen Minima existieren weiter bei denselben Winkeln, nun aber auf einem höheren Energieniveau als bei Ethan. Es ergibt sich auch ein Maximum in $\tilde{u}(\phi)$, wenn sich die beiden Methylgruppen besonders nah kommen. Der Konformationszustand mit der niedrigsten Energie wird als *trans*-Zustand, die beiden anderen werden als *gauche*- bzw. als *gauche*+-Zustand bezeichnet. In der *trans*-Konformation liegen die drei C-C Bindungen von Butan in einer Ebene, die *gauche*-Zustände sind nicht planar.

Die interne Dynamik von Butan hängt von der Energiedifferenz $\Delta\tilde{u}_{tg}$ zwischen dem *trans*- und dem *gauche*-Zustand und der Barriere-Höhe $\Delta\tilde{u}_b$ zwischen den lokalen Minima ab. Es gibt zwei Grenzfälle: Für $RT \gg \Delta\tilde{u}_b$ (R steht für die ideale Gaskonstante) ist die Rotation um die C-C Bindungen quasi-frei, und die Details von $\tilde{u}(\phi)$ mit seinen Maxima und Minima werden irrelevant. Im umgekehrten Fall, $RT \ll \Delta\tilde{u}_{tg}$, begibt sich das Molekül in den energetisch niedrigsten Zustand, d.h. in den *trans*-Zustand.

Ausgehend von Butan führt ein Ersetzen der Methyl-Endgruppen durch längere Ketten-Sequenzen zu Polyethylen. Dabei ändern sich nur Details im Verlauf von $\tilde{u}(\phi)$. Nach wie vor existiert ein Energie-Minimum – die *trans*-Konformation – und lokale Minima – die zwei *gauche*-Lagen. Auch die Werte für $\Delta\tilde{u}_{tg}$ und $\Delta\tilde{u}_b$ ändern sich nicht nennenswert. Eine Konformation von Polyethylen kann also in *Rotational Isomeric States (RIS)* beschrieben werden, von denen es drei pro Bindung gibt: *trans*, *gauche*+ und *gauche*-. Eine Polyethylenkette mit Polymerisationsgrad N besitzt also 3^N unterschiedliche Konformationszustände. Um eine konkrete Konformation zu beschreiben, müssen also die *Rotational Isomeric States* aller Bindungen gegeben sein. Das kann beispielsweise in der Form

$$(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N)$$

geschehen, mit $\varphi_i \in \{ \textit{gauche-}, \textit{trans}, \textit{gauche+} \}$.

Diese Darstellung eines Polymers korrespondiert exakt mit dem eindimensionalen *Ising-Modell*, einem bedeutenden Konzept der statistischen Mechanik. So eröffnen

sich für die Polymer-Kette die Rechenverfahren des Ising-Modells zur Bestimmung thermodynamischer Funktionen und bestimmter Struktur-Eigenschaften eines Polymers.

Eine gestreckte, nur frei verbundene Polymer-Modell-Kette führt allein aus Entropiegründen einen Verknäuelungsprozess aus – d.h. die gestreckte Konformation wird nach einer gewissen Zeit eine Knäuelgestalt angenommen haben. Kommt noch eine intramolekulare van-der-Waals Wechselwirkung hinzu, die zwischen räumlich benachbarten Kettenelementen wirkt, wird das Kettenverknäuelungsverhalten auch von diesem energetischen Einflussfaktor und der Kettensteifigkeit, die sich aus weiteren ketteninternen Potentialen – wie etwa dem Torsionspotential – ergibt, mitbestimmt [72, 73, 74, 75].

2.5 Sekundäre Dispersionsgebiete

Amorphe unvernetzte Polymere besitzen drei “Aggregatzustände” und zwei Übergangsbereiche die diese Aggregatzustände miteinander verbinden: Es sind dies der Glaszustand, ein gummi-elastischer Zustand und die visko-elastische Schmelze – ein gasförmiger Zustand existiert nicht, da oft schon ab 500 K eine Zersetzung der Polymerketten stattfindet.

Die Gummi-Elastizität kommt im Wesentlichen durch Verschlaufungen der Kettenzustände, die sich zur Schmelztemperatur hin zunehmend auflösen.

Im Glaszustand bewirken Wärmestöße keine globalen Konformationsänderungen. Angeregt werden lediglich Schwingungen der Polymere um ihre Gleichgewichtslagen, wie etwa Streckschwingungen im Potentialfeld der Hauptvalenzbindungen der Kette, Biegeschwingungen, Torsionsschwingungen und Schwingungen im Feld des van-der-Waals Potentials.

Beim Glasübergang hin zum elastischen Zustand treten – noch immer im Glaszustand – sogenannte *sekundäre Dispersionsgebiete* auf [76]. Dabei werden Seitengruppen oder kurze Teile der Hauptkette beweglich und können Konformationsänderungen ausführen. Je höher die Temperatur, desto größer ist im Allgemeinen der Teil des Moleküls, dessen Bewegungsmöglichkeit “auftaut” .

2.6 Θ -Bedingungen

Experimentell zeigt ein Polymer Abhängigkeiten in seiner Ausdehnung – wie etwa dem Kettenendenabstand – von der Temperatur und vom Lösungsmittel [4]. Es finden Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel statt.

In einem guten Lösungsmittel ist es bevorzugt in Kontakt mit dem Molekül. Das

Lösungsmittel bewirkt eine Vergrößerung des Kettenvolumens, da sich Lösungsmittel zwischen die Kettensegmente “drängt”.

Ein schlechtes Lösungsmittel wird von den Polymersegmenten abgestoßen, das Polymer-Knäuel – umgeben von Lösungsmittel – verliert an Ausdehnung.

Temperaturerhöhung verbessert das Lösungsvermögen eines Lösungsmittels. Es gibt eine Temperatur Θ , bei der die Ausdehnung der Kette aufgrund von Excluded-Volume Wechselwirkung gerade durch die Kontraktions-Tendenz des Polymer-Knäuels aufgrund des Lösungsmittels kompensiert wird.

Die Θ -Temperatur eines Polymer-Moleküls in Lösung ist vergleichbar der *Boyle-Temperatur* eines Gases, bei dem die Anziehung aufgrund der intermolekularen van-der-Waals Kräfte durch die hard-core Abstoßung der Gas-Moleküle kompensiert wird – ein ideales Gas liegt vor. Auf die selbe Weise ist das Polymer-Molekül bei der Θ -Temperatur in einem Referenz-Zustand, der thermodynamisch ausgezeichnet ist. Eine Lösung am Θ -Punkt wird quasi-ideal – Θ -Bedingungen liegen vor – Polymere zeigen das Verhalten einer *idealen Kette*.

Für das Eingangsbeispiel einer Kette der Länge $N = 20000$ und der mittleren Bindungslänge zwischen zwei CH_2 Gruppen von $l = 1.53 \text{ \AA}$ erhält man eine Konturlänge – das ist die Strecke entlang der Bindungen des Kettenrückgrats – dieses Moleküls von $30.6 \cdot 10^3 \text{ \AA}$. Im voll gestreckten all-trans Zustand errechnet sich ein Kettenendenabstand von $25.1 \cdot 10^3 \text{ \AA}$. Als wahrscheinlichster bzw. mittlerer Kettenendenabstand aller möglicher Konformationen ergibt sich nach Gl. (6) $R = 216 \text{ \AA}$, wenn man ein *Random-Walk*-Verhalten unterstellt. Experimentell wurde bei Θ -Bedingungen ein Wert von $R = 529 \text{ \AA}$ ermittelt [4].

2.7 Energie und Entropie

Eine zentrale Größe bei der Diskussion von Energie und Entropie ist die Freie Energie der Thermodynamik: $F = U - TS$, wobei U die Innere Energie, S die Entropie und T die Temperatur bedeuten.

Zur Deformation eines makroskopischen Körpers ist die Kraft $f = -(\partial F / \partial L)_{T,V}$ nötig, die als Reaktion auf die Längenänderung L auftritt [77, 69, 78, 79, 19, 80].

In einem *idealen Kristall* ist der Anteil der Entropie durch die Konfiguration der festen Anordnung der Atome weitgehend konstant, die elastische Kraft wird also im Wesentlichen durch die Innere Energie U bestimmt. Bei *polymeren Netzwerken* hingegen ist die Entropie-Elastizität entscheidend – sie prägt das physikalische Verhalten dieses Festkörpers.

Im Prinzip kann man das schon am elastischen Verhalten einer einzelnen Polymerkette erkennen, denn bei gegebener Temperatur besitzt eine ideale Polymerkette eine

große Anzahl von verschiedenen aber energetisch gleichen Konformationen. Dabei ist das statistische Verhalten einer Polymerkette durch Irrflugmodelle – *Random- und Selfavoiding-Walks* – gegeben [8], wie sie aus der Theorie der *Brownschen Bewegung* bekannt sind. Das Verhalten zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass viele verschiedene Konformationen möglich sind, die sich energetisch nicht unterscheiden lassen.

Für *Random-Walks*, also *ideale Polymerketten*, wären dies etwa z^N – vgl. Eingangsbemerkung zu diesem Kapitel – wobei z die Koordinationszahl eines Gitters und N die Anzahl der Polymerbausteine einer gewissen Länge l ist. Die Entropie einer Kette – nach Kontinuumsübergang – mit in einem Abstand R festgehaltenen Enden ist durch die Wahrscheinlichkeit eines *Random-Walk*

$$P(R, N) = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2} \frac{R^2}{Nl^2}} \quad (7)$$

gegeben – vgl. Gl. (2). Nach *Boltzmann* ergibt sich die Entropie zu $S = k_B \log P(R, N)$. Dabei ist die Skalengröße $\langle R^2 \rangle = Nl^2$ der mittlere quadratische Kettenendenabstand – vgl. Gl. (3).

Betrachtet man in einem Gedankenexperiment eine einzelne Kette, deren Enden in einem Abstand R gehalten werden, so benötigt man dazu die Kraft $f = -\partial(U - TS)/\partial R$. Da sich U nicht ändert, findet sich eine lineare Kraft $f = (k_B T / Nl^2) R$, deren Betrag mit steigender Temperatur zunimmt. Das ist anschaulich verständlich, denn mit höherer Temperatur nimmt die Unordnung zu, d.h. mehr Konformationen stehen zur Verfügung. Der festgehaltene Abstand schränkt diese jedoch ein und eine höhere Kraft ist die Folge. Im Gegensatz zur Energie-Elastizität bei klassischen Festkörpern ist der elastische Modul proportional zur Temperatur T .

Bei der Deformation eines *Festkörpers*, wie etwa Metall, müssen die Atome aus dem Minimum des Potentials bewegt werden – das erfordert Energie. Die Kraft ist dabei durch $f = -\partial U / \partial R$ gegeben. Bei Wärme-Zufuhr dehnt sich der Festkörper unter Last aus.

Das *ideale Gas* ist das elementarste Beispiel für Entropie-Elastizität. Der Druck p des Gases ist allein durch die Translations-Entropie $S = -k_B \log V$ der Teilchen in einem Volumen V bestimmt. Dehnt sich das Gas aus wird Wärme frei. Die Zustandsgleichung lautet $p = -T(\partial S / \partial V) = Nk_B T(1/V)$, mit N als Teilchenzahl. Unter Wärmezufuhr expandiert das Gas.

Das *ideale polymere Netzwerk* ist ebenfalls entropie-elastisch. Die Kraft, die zur Auslenkung der Ketten benötigt wird, ist nur durch die Anzahl der Konformationen der Kette gegeben. Bei Wärmezufuhr schrumpft das Netzwerk unter Last.

2.8 Bound Rubber

Experimentell ist bekannt, dass sich um Füllstoffteilchen eine stark gebundene Schicht von Polymeren bildet und dass diese *Bound-Rubber*-Schicht einen wesentlichen Beitrag zur Verstärkung liefert [77, 69, 78, 79, 19, 80]. Dazu kann man ein Polymer an einer rauen Oberfläche als Modellproblem betrachten.

In der Quanten-Mechanik gibt es dazu ein analoges Problem: Betrachtet man ein Elektron in einem Zufallspotential, so findet man, dass lokalisierte Zustände existieren – mit anderen Worten, die Wellenfunktion des Teilchens hat nur eine bestimmte Ausdehnung. In einer Dimension ist das Elektron stets lokalisiert, in drei Dimensionen findet man einen Lokalisierungsübergang, d.h. das Elektron lokalisiert ab einer bestimmten Unordnungsstärke. Beschreiben lässt sich diese Lokalisierung durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung mit einem Zufallspotential, das die Unordnungseigenschaften beschreibt [81]. Die zumindest formale Analogie der beiden Probleme lässt sich intuitiv daran erkennen, dass bei analytischer Fortsetzung der Zeit auf die imaginäre Achse – Wick-Rotation – die Schrödinger-Gleichung in eine Diffusionsgleichung übergeht. Wird das Potential Null gesetzt, erhält man aus der Schrödinger-Gleichung des freien Teilchens formal eine Diffusionsgleichung, die bei entsprechender Uminterpretation der Parameter und Naturkonstanten in die Gleichung für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Polymerkonformation übergeht. Beide Probleme, das des Elektrons und jenes des Polymers, lassen sich sehr elegant mit den Feynmanschen Pfadintegralen formulieren und behandeln und somit auch in entsprechenden Feldtheorien darstellen.

Die entscheidende Frage ist, ob die raue Oberfläche auf das Polymer bzw. seine Konformation ebensolche Auswirkungen hat, wie das Zufallspotential auf das Quantenteilchen. Die Antwort scheint ja zu sein. Es wurden theoretisch “lokalisierte” Zustände in dem Sinne gefunden, dass sich die Gestalt der Polymere deutlich verändert [77, 78]. Vor allem aber ließ sich daraus ableiten, dass sich die Adsorption an rauen Oberflächen verglichen mit glatten, deutlich verbessert.

Physikalisch macht dies Sinn, denn im Vergleich mit einer glatten Oberfläche verliert die Polymerkette an einer entsprechend rauen Oberfläche weit weniger an Entropie, da die Kette nicht stark gestreckt werden muss, sofern die Längenskalen “stimmen” (Abb. 7).

Andererseits wird die Adsorption auch dann verbessert, wenn man eine flache Oberfläche mit einer zufälligen Wechselwirkung – also eine rein energetische Unordnung – betrachtet. Es ist interessant, dass gerade dieser Fall sogar einen deutlich größeren Effekt verursacht, als eine rein räumliche Unordnung [78, 79].

Dies lässt sich auch intuitiv verstehen, denn bei räumlichen Unordnungen können bestimmte Konformationen aufgrund der geringen Rückkehrwahrscheinlichkeit der

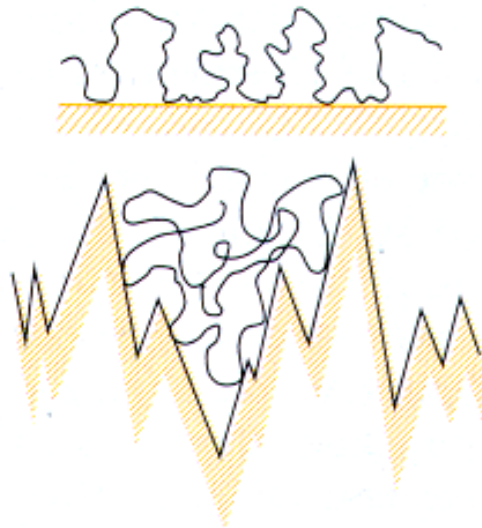


ABBILDUNG 7: *Polymere zeigen an rauen Oberflächen ein anderes Adsorptionsverhalten als auf glatten. Denn um die Anzahl an Kontaktpunkten möglichst groß werden zu lassen, muss die Polymerkette an einer glatten Oberfläche gestreckt werden – an einer rauen Oberfläche dagegen nicht, solange die typischen Längenskalen zwischen Polymer und Unordnung in bestimmten Bereichen übereinstimmen [19].*

Irrflüge nicht mehr eingenommen werden.

In gefüllten Elastomeren kommen beide Typen der Unordnung nebeneinander vor. Da beide für eine deutliche Erhöhung der attraktiven Wechselwirkung sorgen, kann die starke Anbindung an die Füllstoffe verstanden und quantifiziert werden [79].

3 Simulationsverfahren

Im Allgemeinen werden zur Simulation polymerer Systeme Verfahren herangezogen, die zwischen einer reinen Molekuldynamik-Simulation (MD) und einem reinen Monte-Carlo Verfahren (MC) angesiedelt sind [82, 83]. Dabei stellen diese beiden Verfahren die beiden Pole eines Kompromisses dar. Je nach Fragestellung muss zwischen Detailtreue der Systemwiedergabe – beispielsweise der chemischen Struktur eines Polymers – und andererseits dem Wunsch, möglichst lange Simulations-Zeiten innerhalb einer akzeptablen Rechenzeit und mit einem akzeptablen Speicherbedarf zu erzielen, entschieden werden. Der weitgehende Verzicht auf Struktur-Vergrößerung im Fall der MD-Simulation verursacht vor allem bei niedrigen Temperaturen einen hohen Rechenaufwand für Relaxations- und thermische Equilibrierungsprozesse.

So kann die Relaxationszeit der globalen Struktur eines Makromoleküls in einer dichten Schmelze, die gemäß der Reptationstheorie mit der dritten Potenz der Kettenlänge anwächst, im Bereich von 10^{-5} s liegen [84, 85].

Im Fall fester amorpher polymerer Gläser ist dieses Problem der globalen Equilibrierung jedoch vernachlässigbar, wenn man im Bereich kleiner Zeit- und Längenskalen Aussagen macht [86, 87, 88, 89, 90, 91]

Reine MD-Simulationen berechnen die Phasenraum-Trajektorien der das Polymer aufbauenden Teilchen durch Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen bzw. der dazu äquivalenten Lagrange-Gleichungen

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0 \quad i = 1, \dots, 3N \quad (8)$$

mit Lagrange Funktion \mathcal{L} und den generalisierten Koordinaten q_i . Die so errechnete Dynamik kann als rein deterministisch angesehen werden.

Wird zusätzlich ein Rauschen im Sinne einer diffusiven *Fokker-Planck*-Gleichung oder eine Brownsche Dynamik nach Art einer *Smoluchowski*-Gleichung hinzugefügt, kommt ein stochastisches Element ins Spiel.

Durch *coarse-graining*² Verfahren – in den 30-er Jahren von *Kuhn* [92] eingeführt – können ganze Substrukturen des Polymers, beispielsweise ganze Kettenteile zu unkorrelierten statistischen Kuhnschen Segmenten zusammengefasst werden, ohne dass die universellen Eigenschaften, die nur wenig von den lokalen Gegebenheiten des Polymers abhängen, verfälscht würden.

² (engl.) coarse-grained: grob-körnig

Die Bewegungen dieser Segmente können als von der Diffusion bestimmt betrachtet werden. Zusätzliche Bedingungen wie *self-avoiding* – unterschiedliche Kettenteile können nicht zur selben Zeit am selben Ort sein – *cut-avoiding* – Bindungen entlang der Kette können sich nicht durchdringen – oder eine entfernungsabhängige Wechselwirkung zwischen den Segmenten, bringen das Ketten-Modell der Realität noch näher.

Bei *Monte-Carlo* Verfahren werden nun diese unkorrelierten vergrößerten Polymersegmente – auch als effektive Monomere bezeichnet – entweder im Kontinuum (*off-lattice* Modelle) oder auf einem Gitter angeordnet und zur Generierung von Dynamik, im Sinne der Diffusion, zufälligen Bewegungsversuchen ausgesetzt. Zur Effizienzerhöhung werden durch das *importance sampling* Verfahren – wie es beispielsweise im *Metropolis*-Kriterium [93] vorliegt – bevorzugt dann Bewegungsversuche tatsächlich in eine Konformationsveränderung des Modell-Polymers umgesetzt, wenn eine energetisch günstigere Polymer-Konformation entsteht. Die so nacheinander entstehenden Konformationen oder Phasenraumpunkte sind korreliert. Die sich nach dem Prinzip des importance sampling ergebende Dynamik kann als Zeitentwicklung eines Zustandes im Sinne einer *Markov*-Mastergleichung gesehen werden [94]. Über einen Abgleich von realen Experimenten mit simulierten – z.B. Diffusionsprozessen – kann einem Sprungversuch, einem Monte-Carlo Step (MCS) der Simulation, eine reale Zeitspanne zugeordnet werden. Verglichen mit den MD-Simulationen können wegen der Vergrößerungen und des geringeren Aufwands Wechselwirkungskräfte zu ermitteln, weit größere Simulationszeiten bzw. größere Systeme simuliert werden.

Ein weitere Variante sind *molecular mechanics* Simulationen, die allerdings nicht geeignet sind, dynamische Prozesse zu erhellen. Diese von Theodorou und Suter [95, 96] eingeführte Technik beruht auf einer statischen Energieminimierung einer Einzelkette mit all ihren chemischen Strukturen in ein lokales Gleichgewicht – dabei sind allerdings keine großräumigen Kettenumlagerungen möglich. Die Temperatur wird indirekt über die Systemdichte und diese durch Rückfaltung der Kette mittels periodischer Randbedingungen der Simulationsbox eingestellt. Dieses Verfahren ist also besonders geeignet zur Simulation dichter Systeme amorpher Polymere [97]–[102]. Außerdem können mit ihm effektive Potentialstärken gewonnen werden, die dann dem Molekulardynamik-Verfahren zur Verfügung stehen.

Geht das Interesse zu Untersuchungen bei tiefen Temperaturen, sollten quantenmechanische Einflüsse nicht unberücksichtigt bleiben. Im Bereich der Raumtemperatur können sie noch außer Acht gelassen werden, wie ein Vergleich klassischer mit quantenmechanischen Rechnungen an Polymer-Systemen zeigt [103, 104, 105]. *Quanten-Monte-Carlo* Verfahren (QMC) tragen solchen Erfordernissen Rechnung.

In der hier vorliegenden Arbeit wird ein MD-Verfahren zur Simulation des Adsorptionsprozesses einer einzelnen Polymer-Kette, bestehend aus 1000 CH_2 -Gruppen,

auf eine Oberfläche genutzt.

Dabei wird die dem Polyethylen sehr ähnliche Kette im sogenannten *united-atom* Modell dargestellt. Das bedeutet, dass jede CH_2 -Gruppe – im Sinne des coarse-graining – zu einem fiktiven Atom der Masse $m = 14 \text{ amu}$ zusammengefasst wird. Durch ein solches coarse-graining gemeinsam mit leichten Verschiebungen in den Potentialstärken verglichen mit experimentellen Messungen wird versucht, die Vernachlässigung quantenmechanischer Effekte zu korrigieren.

Um das Polymer-Oberflächen-System realitätsnah zu gestalten, sind im Modell folgende Wechselwirkungen in Form von Potentialen wirksam. Berücksichtigt werden die Streckschwingung der Bindung $W_{stretch}$ zwischen direkt benachbarten *united-atom*-Teilchen entlang der Kette, die Biegeschwingung W_{bend} des Valenzwinkels, den je drei benachbarte Teilchen bilden, und die Rotation um die Bindung W_{tors} , die sich auf den Torsionswinkel, der von vier benachbarten Kettenelementen gebildet wird, bezieht. Als viertes wird noch eine van-der-Waals Wechselwirkung W_{nonb} – eine Zwei-Teilchen-Wechselwirkung zwischen nicht entlang des Kettenrückgrats benachbarten Kettenelementen – verwendet. Das van-der-Waals Potential wird auch als Lenard-Jones-(6,12) Potential bezeichnet und im Text oft als Nonbonded-Potential angesprochen. Die Wechselwirkung der Kettenelemente mit der Oberfläche erfolgt ebenfalls über ein van-der-Waals Potential W_{adso} .

Im Detail schreibt sich die Lagrangefunktion mit den verwendeten Potentialen wie folgt. Es wurde Wert darauf gelegt, dass diese Polyethylen sehr ähnlich sind.

$$\begin{aligned}
\mathcal{L} = & \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \\
& - \sum_{i=1}^{N-1} W_{stretch}(r_{i,i+1}) \\
& - \sum_{i=1}^{N-2} W_{bend}(\theta_{i,i+1,i+2}) \\
& - \sum_{i=1}^{N-3} W_{tors}(\tau_{i,i+1,i+2,i+3}) \\
& - \sum_{|i-j| \geq 4} W_{nonb}(r_{i,j}) \\
& - \sum_{i=1}^N W_{adso}(dist(r_i))
\end{aligned} \tag{9}$$

mit der Anzahl der Kettenelemente $N = 1000$ und

$$W_{stretch}(r) = W_{stretch,0}(r - r_0)^2 \quad (10)$$

$$W_{bend}(\theta) = W_{bend,0}(\theta - \theta_0)^2 \quad (11)$$

$$W_{tors}(\tau) = W_{tors,0} + W_{tors,1} \cdot \cos \tau + W_{tors,2} \cdot \cos^3 \tau \quad (12)$$

$$W_{nonb}(r) = \left(\frac{r_{nonb,0}}{r}\right)^6 [W_{nonb,12} \left(\frac{r_{nonb,0}}{r}\right)^6 - W_{nonb,6}] \quad (13)$$

$$W_{adso}(r) = 2.5 \cdot W_{nonb}(r) \quad (14)$$

$W_{stretch,0}$	$6.29 \cdot 10^4 \text{ kJmol}^{-1}$	r_0	1.53 \AA
$W_{bend,0}$	$1.52 \cdot 10^2 \text{ kJmol}^{-1}$	θ_0	1.95 rad
$W_{tors,0}$	8.35 kJmol^{-1}	$W_{tors,1}$	$-18.41 \text{ kJmol}^{-1}$
$W_{tors,2}$	26.78 kJmol^{-1}		
$W_{nonb,12}$	$8.04 \cdot 10^5 \text{ kJmol}^{-1}$	$W_{nonb,6}$	$2.32 \cdot 10^3 \text{ kJmol}^{-1}$
$r_{nonb,0}$	1.0 \AA		

TABELLE 1: *Potential Parameter für den Adsorptionsprozess*

Simulationen des Adsorptionsverhaltens von einzelnen Polymerketten an Oberflächen wurden mittels isothermer Molekulardynamik durch Ankopplung an ein Wärmebad [106] realisiert. Zur Temperaturstabilisierung wird die Kette an ein Wärmebad mit fester Referenz-Temperatur T_{Target} angekoppelt.

Zu diesem Zweck wird ein Verfahren von Berendsen *et al.* verwendet. Dabei wird nach jedem Integrationsschritt die aktuelle Temperatur T , die sich aus der kinetischen Energie und dem *Gleichverteilungssatz* ergibt,

$$\frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (15)$$

durch ein spezielles *velocity-rescaling* aller Partikel-Geschwindigkeiten mit der Kopplungskonstanten τ_T korrigiert:

$$v_{new} = v_{old} \cdot \sqrt{1.0 + \left(\frac{T_{Target}}{T} - 1.0 \right) \cdot \frac{\Delta t}{\tau_T}} \quad (16)$$

Hier sei die Ableitung kurz nachvollzogen.

Eine solche Ankopplung an ein Wärmebad kann durch Hinzufügen eines stochastischen und eines Reibungsterms zu den Bewegungsgleichungen geschehen, sodass sich die folgende *Langevin-Gleichung* ergibt:

$$m_i \dot{v}_i = F_i - m_i \gamma_i v_i + R(t), \quad (17)$$

wobei F_i die Kraft ist, die sich aus dem System, also der Polymerkette samt Oberfläche ergibt. R_i stellt eine Gaußsche stochastische Kraft mit einem Mittelwert von *Null* und einer Intensität von

$$\langle R_i(t) R_j(t + \tau) \rangle = 2m_i \gamma_i k_B T_{Target} \delta(\tau) \delta_{ij} \quad (18)$$

dar. Die Dämpfungskonstante γ_i bestimmt die Stärke der Kopplung an das Bad. Diese Gleichung entspricht – physikalisch interpretiert – der häufigen Kollision von Bestandteilen des Systems mit leichten Partikeln, die selbst ein ideales Gas bei der Temperatur T_{Target} darstellen. Diese Langevin-Gleichung koppelt das System nicht nur global ans Wärmebad, sondern es ist auch lokal einem *random noise* unterworfen.

Ist man an einer globalen Kopplung mit möglichst geringer lokaler Störung interessiert, kann Gl. (17) dahingehend verändert werden.

Zu diesem Zweck soll zunächst herausgefunden werden, wie sich die System-Temperatur T unter dem Einfluss der stochastischen Kopplung verhält. Zur Vereinfachung werden die Reibungs-Konstanten für alle Teilchen des Systems gleich groß gewählt: $\gamma_i = \gamma$. Es könnten grundsätzlich auch noch andere Freiheitsgrade in Form weiterer

Reibungs-Konstanten an das Bad angekoppelt werden. Die Zeit-Abhängigkeit von T ergibt sich aus der Ableitung der gesamten kinetischen Energie E_k :

$$\frac{dE_k}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m_i v_i^2(t + \Delta t) - \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m_i v_i^2(t)}{\Delta t}, \quad (19)$$

mit N als der System-Teilchen Anzahl und

$$\Delta v_i = v_i(t + \Delta t) - v_i(t) = \frac{1}{m_i} \int_t^{t+\Delta t} [F_i(t') - m_i \gamma v_i(t') + R_i(t')] dt'. \quad (20)$$

Unter Hinzuziehung der Tatsache, dass $R_i(t')$ mit $v_i(t)$ und $R_i(t)$ für $t' > t$ unkorreliert ist und unter Verwendung von Gl. (18)

$$\sum_{i=1}^{3N} \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' R_i(t') R_i(t'') = 6N m \gamma k_B T_{Target} \Delta t, \quad (21)$$

ergibt sich

$$\frac{dE_k}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} v_i F_i + 2\gamma \left(\frac{3N}{2} k_B T_{Target} - E_k \right) \quad (22)$$

Der erste Term der rechten Seite entspricht der negativen Zeit-Ableitung der potentiellen Energie. Der zweite Term ist ein Term, der die globale Kopplung an das Wärmebad beschreibt. Über die Temperatur ausgedrückt, hat dieser zweite Term die Form (siehe auch Gl. (15))

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{Bad} = 2\gamma (T_{Target} - T). \quad (23)$$

Die Zeitkonstante τ_T der Kopplung wird zu $(2\gamma)^{-1}$ gesetzt.

Ein Vergleich mit Gl. (17) lässt erkennen, dass eine globale Temperatur-Ankopplung wie in Gl. (23) durch die Gleichungen

$$m_i \dot{v}_i = F_i + m_i \gamma_i \left(\frac{T_{Target}}{T} - 1 \right) v_i \quad (24)$$

erhalten werden kann, denen keine lokalen stochastischen Terme hinzuzufügen sind, da aus Gl. (24) folgt, dass

$$\frac{dE_k}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} m_i v_i \dot{v}_i = \sum_{i=1}^{3N} v_i F_i + 3N \gamma k_B (T_{Target} - T), \quad (25)$$

und dies äquivalent zu Gl. (22) ist. Auf diese Weise ist mit Gl. (24) eine modifizierte Bewegungsgleichung entstanden. Sie repräsentiert eine Proportional-Skalierung der Geschwindigkeiten pro Zeit-Schritt im Algorithmus von v zu λv mit – in erster Näherung

$$\lambda = 1 + \frac{\Delta t}{2\tau_T} \left(\frac{T_{Target}}{T} - 1 \right). \quad (26)$$

Die Temperatur-Schwankung pro Zeit-Schritt kann auf exakt $\frac{(T_{Target}-T)\Delta t}{\tau_T}$ gebracht werden – vgl. Gl. (23) – wenn

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_{Target}}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (27)$$

gewählt wird.

Als Ausgangspunkt wurde das Programmpaket EGO [107] gewählt, ein nichtkommerzielles Molekulardynamik Programm, das von den Entwicklern ursprünglich zur Proteindynamiksimulation verwendet wurde. EGO ist den Molekulardynamik-Programmen CHARMM [108] und X-PLOR [109] verwandt.

Die Kräfte, die mit den chemischen Bindungen innerhalb des Polymers zu tun haben, können sehr effektiv bestimmt werden. Wegen der notwendigerweise linearen Anordnung von Polymeren können die dazugehörigen Berechnungen sauber in einer linearen Weise angeordnet werden, und aus diesem Grund liegt eine Strategie der parallelen Ausführung zur Kraftberechnung nahe.

Die Integrationsmethode der Newton-Bewegungsgleichungen, die von EGO verwendet wird, ist der *Verlet-Algorithmus* [110]. Diese Methode bestimmt die Positionen $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ gemäß des Verfahrens

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{F}_i(t)(\Delta t)^2/m_i \quad (28)$$

wobei $\vec{F}_i(t)$ für die Summe aller Kräfte steht, die auf das i -te Atom zur Zeit t wirken

$$\vec{F}_i(t) = -\nabla_i E(\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_N(t)). \quad (29)$$

Die Bestimmung von van-der-Waals Kräften ist die aufwendigste Berechnung im Molekulardynamik Verfahren. Für die langreichweitige van-der-Waals Wechselwirkung wird ein *Distanz-Klassen* Konzept verwendet.

Die dem Distanz-Klassen-Algorithmus zugrunde liegende Idee beruht auf der Feststellung, dass die zeitliche Veränderung von Paar-Wechselwirkungen, die zwischen zwei Partikeln existieren im allgemeinen um so kleiner ist, je weiter sie voneinander entfernt sind.

Eine Distanz-Klasse ist wie folgt definiert: $R_0 = 0, R_1, \dots, R_n$ sei eine Menge von Radien, mit $R_j < R_{j+1}$ für alle $j = 0, 1, \dots, n - 1$. Dann wird die Menge der Partikel k an den Orten \vec{r}_k , die die Bedingung $R_j \leq |\vec{r}_i - \vec{r}_k| < R_{j+1}$ erfüllen, die Distanz-Klasse j hinsichtlich Partikel i genannt.

Für jeden beliebigen Partikel kann man alle anderen Partikel in Distanz-Klassen anordnen. Die Kräfte, die sich aus Wechselwirkungen mit Partikeln aus der Distanz-Klasse j ergeben, werden einmal während 2^j Integrations-Schritten neu errechnet und aktualisiert. So werden also die Kräfte der äußeren Distanz-Klassen nicht während jeden Integrations-Schritts ermittelt, stattdessen wird immer die zuletzt errechnete Kraft als Extrapolation verwendet.

4 Simulation zu Elektrospray-Experimenten

Ausgangspunkt und Motivation zu Simulationen an planen Oberflächen sind Elektrospray-Experimente, die zur Aufklärung von Form und Größe isolierter Einzelketten auf Oberflächen beitragen konnten [111].

Dabei befinden sich zunächst polymere Einzelketten hochverdünnt in einem Lösungsmittel. Mit dieser Methode ist es möglich, geladene Tröpfchen dieses Gemisches herzustellen und sie in Richtung einer Gegenelektrode driften zu lassen. Noch bevor das Tröpfchen die als glatte Fläche gestaltete Elektrode erreicht, verdampft ein Teil des Lösungsmittels, wodurch die Ladungsdichte steigt und eine *Rayleigh*-Spaltung in kleinere Tröpfchen stattfinden kann. Manche der auftreffenden Tröpfchen enthalten nur eine Kette und haben die für amorphe Polymere zu erwartende runde Gestalt. Die Experimente ergaben, dass die Höhe fast immer dem Radius der auf der Oberfläche adsorbierten Einzelkette entspricht – die Kette also eine halbkugelförmige Gestalt aufweist.

4.1 Modell und Simulationsablauf

In der Simulation wird die Oberfläche, auf der die Polymer-Kette adsorbiert als glatt angenommen und deren Wechselwirkung durch ein Lenard-Jones Potential modelliert. Die Potentialstärke wird identisch mit dem *C-C* van-der-Waals Potential gewählt und die Kräfte zwischen den Kettenelementen und der Oberfläche errechnen sich über den senkrechten Abstand.

Die Kette besteht aus 500 Elementen, Simulationen werden mit Temperaturen zwischen 100 und 500 K durchgeführt. Zusätzlich zu den im vorhergehenden Kapitel angesprochenen ketteninternen Wechselwirkungen sind bei den Simulationen, die in diesem Kapitel beschrieben werden, noch eine Helix-Spiral-Struktur bewirkende Wechselwirkung beteiligt, wie sie etwa bei Teflon (Polytetrafluorethylen, PTFE) vorkommt. Teflon entspricht einem Polyethylen-Molekül, in dem sämtliche Wasserstoff-Atome durch Fluor-Atome ersetzt sind. Da Fluor-Atome einen größeren van-der-Waals Radius als Wasserstoff-Atome haben, bewirkt die stärkere Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn entlang der Kette eine Helix-Struktur.

Dies ist allerdings für die in diesem Kapitel untersuchten Effekte ohne Belang, da sie ebenso bei Simulationen ohne diese Spiral-Wechselwirkung auftreten, wie dies in allen folgenden Kapiteln der Fall sein wird.

Begonnen werden die Simulationen mit vollkommen gestreckten all-trans Konformationen, die bei verschiedenen Temperaturen einen Kettenverknäuelungsprozess zu einem Globul durchlaufen. Diese Globulen werden equilibriert und dann dem

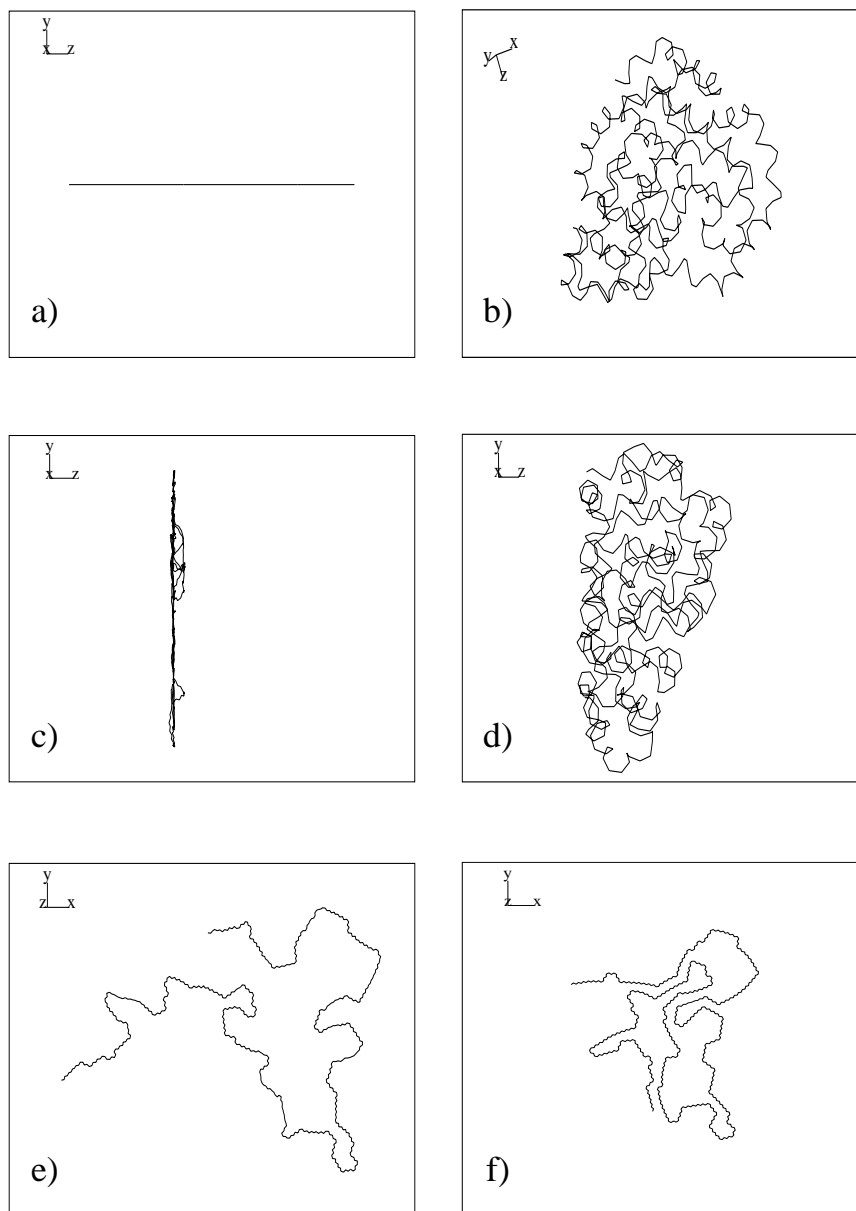


ABBILDUNG 8: a) gestreckte all-trans Konformation zu Beginn; b) Globul nach dem Kettenverknäuelungsprozess von 100ps bei 300 K; c) Pfannkuchen-Konformation nach einem Adsorptionsprozess von 150ps Dauer bei 300 K; d) Globul-Konformation nach einem Adsorptionsprozess von 150ps Dauer bei 300 K aber im Unterschied zu c) mit deutlich stärkerem ketteninternen van-der-Waals Potential; e) Crossoverfreie Konformation bei 1250 K nach 1100ps; f) Kristallartige Konformation in zwei Dimensionen bei 100 K

eigentlichen Adsorptionsprozess ausgesetzt, indem das Lenard-Jones Potential der Oberfläche in einem Abstand von 5 Å zum nächstgelegenen Kettenelement zu wirken beginnt.

Abb. 8 zeigt verschiedene Etappen der Simulation.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Abb. 8a und b zeigen die Kette vor und nach dem Kettenverknäuelungsprozess.

Abb. 8c und d sind Kettenkonformationen nach dem Adsorptionsvorgang bei unterschiedlich starkem van-der-Waals Potential der Kette.

Abb. 8c stellt eine sogenannte *Pfannkuchen*-Konformation dar. Sie entsteht bei üblicher Stärke des *C-C* van-der-Waals Potentials ungebundenen Kohlenstoffs. Wählt man diese Potentialstärke bedeutend höher – hier etwa um den Faktor 10 stärker – so entstehen Konformationen von weniger flacher und doch stabiler Gestalt (Abb. 8d), die denen aus den Elektrospray-Experimenten gleichen.

Ein Unterschied in der Konformationsgestalt wie in Abb. 8c und d dargestellt, ist nicht nur durch eine unterschiedliche Stärke des ketteninternen van-der-Waals Potentials zu erreichen, sondern auch durch unterschiedliche Stärke des Oberflächen Potentials. Simulationen zeigen, dass bei gleichen Eigenschaften der Kette durch Wahl einer Oberfläche mit hinreichend schwächerer Anziehung als in Abb. 8c nach Durchlaufen der Adsorption ebenfalls eine Konformation mit einer Gestalt wie in Abb. 8d entsteht.

Abb. 8e und f geben einen Annealing-Vorgang der adsorbierten Pfannkuchen-Konformation wieder, bei dem durch Temperaturerhöhung mehr Überkreuzungen der Kette abgebaut werden als neu hinzukommen, bis schließlich bei ausreichend hoher Temperatur – die aber für eine Ablösung der Kette von der Oberfläche noch zu klein ist – ein zweidimensionaler Selfavoiding-Walk auftritt. Nach anschließendem Abkühlen treten Parallelisierungstendenzen von Kettensequenzen auf, die bei tieferen Temperaturen zweidimensional kristallartige Konformationen entstehen lassen [112].

Gefunden wurde auch ein universeller, die Form eines adsorbierten Globuls stabilisierender Mechanismus, der an vielen Stellen der Arbeit eine Rolle spielt. Insbesondere kann verstanden werden, weshalb die Pfannkuchen-Konformation auf der ebenen Fläche stabil bleibt und die Konformationsdicke – trotz der Wirkung der Oberfläche – sich nicht weiter verringert.

4.3 Crossover-Verknüpfungspunkt-Effekt

Liegt eine Überkreuzung zweier Kettensequenzen direkt auf der Oberfläche vor, so wird die obere auf die untere gezogen – die obere “schwebt” wegen der abstoßenden Wirkung des van-der-Waals Potentials auf der unteren. Bei nicht zu hohen Temperaturen aber stark attraktivem Oberflächen-Potential wird eine $C-C$ -Bindung des oberen Kettenstücks auf eine andere $C-C$ -Bindung des unteren “gezogen”, dadurch wird ein Gleiten der Kettenteile gegeneinander erschwert. Das kommt daher, dass ein “Einrasten” in lokale Minima der repulsiven van-der-Waals Kräfte auftritt – die sich in der Mitte zwischen jeder $C-C$ -Bindung befinden – wenn sie übereinander liegen. Das bewirkt einen schwachen Vernetzungs- oder Verknüpfungspunkt der Kette an dieser Stelle des Crossovers.

Dieser Effekt kommt besonders in den oberflächennächsten Schichten der adsorbierten Phase zum Tragen und erklärt – neben Energie-Argumenten – das Auftreten von Pfannkuchen-Konformationen.

4.4 Zusammenfassung

Die im Elektrospray-Experiment gefundene Form adsorbierter Einzelketten konnte hier auf einer glatten Oberfläche ohne Rauigkeiten bei einer Oberflächenstärke deutlich schwächer als die ungebundenen Kohlenstoffs erhalten werden. Bei stärker attraktiver Oberfläche wird diese Konformation durch die Anziehung zu einer Pfannkuchen-Konformation auf der Oberfläche verteilt.

Der *Crossover-Verknüpfungspunkt-Effekt* stabilisiert bei ausgiebiger Equilibrierung und Relaxation die Pfannkuchen-Konformation. Erst durch Temperaturerhöhung kann dann die Konformationsdicke weiter verringert werden.

Dies geschieht beispielsweise in einem Annealingprozess. Dabei konnten Überkreuzungen von Kettensequenzen in der Pfannkuchen-Konformation aufgelöst und durch anschließendes Wiederabkühlen parallele Strukturen und Kristallisationseffekte der Einzelkette in 2 Dimensionen gefunden werden.

Aus den hier vorgestellten qualitativen Beschreibungen und Effekten an der planen Oberfläche drängt sich die Frage nach dem Einfluss von Rauigkeit bzw. Struktur einer Adsorptionsoberfläche auf. Kann Rauigkeit bewirken, dass die Kette bei Wahl “vernünftiger” Potentialstärken nicht zu einer Pfannkuchen-Konformation “zerfließt” sondern die halbkugelartige Gestalt einnimmt, die die Elektrospray-Experimente nahelegen? Im nächsten Kapitel soll deshalb das Adsorptionsverhalten auf glatten mit dem auf strukturierten Oberflächen verglichen werden.

5 Eine stufenförmig-gewellte Oberfläche

In der Vergangenheit wurde schon von verschiedenen Forschungsgruppen mit einer Reihe von Oberflächen-Designs experimentiert, die nicht nur zur Adsorption von Polymeren sondern auch von kleinen Molekülen, einzelnen Atomen oder Gasen herangezogen wurden [113]. Modelle, die geometrisch eine Oberflächen-Heterogenität induzieren sind beispielsweise *gestufte Oberflächen-Modelle* [114]-[121]. Solche Modelle wurden unter anderem verwendet, um die Adsorption auf Metall-Kristallen zu studieren. Insbesondere Phasenübergangsprobleme an geometrisch eingeschränkten Systemen und Benetzungs-Phänomene wurden damit im Rahmen von Monte-Carlo Simulationen behandelt.

Ein realitätsnäheres Modell, das *geknitterte Graphit-Basal-Ebenen Modell* baut eine gewellte Adsorptionsoberfläche aus Sechsecken auf. Diese Modellierung wurde aus experimentellen Beobachtungen an nicht-graphitisiertem Kohlenstoff entwickelt [122]-[125]. Es ergeben sich dabei allerdings Adsorptions-Energie-Verteilungen, die nicht gut mit einem anderen populären Modell, dem sogenannten *Parakristallinen Modell* [126] übereinstimmen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden im Wesentlichen mittels zweier Oberflächen-Modelle gewonnen. Diese werden im Folgenden nacheinander dargestellt. Zuerst wird die stufenförmig-gewellte Oberfläche diskutiert.

5.1 Modell

Die Oberflächenstruktur wird durch ein Lenard-Jones Potential gestaltet, dessen Stärke um den Faktor 2.5 größer ist als das ketteninterne Kohlenstoff-Kohlenstoff Nonbonded-Potential. Darin ist eine effektive Wechselwirkung mit hypothetischen, die Oberfläche aufbauenden Bestandteilen zu sehen. Als Oberfläche wird diejenige Fläche betrachtet, in der das Oberflächenpotential sein Minimum hat, sie wird immer senkrecht zur z -Achse angeordnet. Die Kräfte werden dabei über den direkten Abstand senkrecht zur Oberfläche ermittelt.

Als Oberflächenheterogenität wurde eine eindimensional stufenförmig gewellte Strukturierung (Abb.9) gewählt. Breite und Höhe der Stufen betragen 1 Å. Die Wellenform hat eine Periodizität von 10 Stufen und liegt damit im Bereich des Gyrationradius der Knäuel.

Zu Vergleichszwecken wurden Simulationen auch an Oberflächen planer Gestalt durchgeführt – sie sollen als Referenz für Simulationen an strukturierten Flächen dienen (Abb.10).

Abb.9 zeigt einige sich ergebende Anlagerungskonformationen einer Kette zu verschiedenen Zeiten des Adsorptionsprozesses gemeinsam dargestellt und – zur bes-

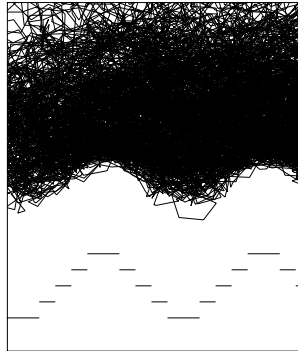


ABBILDUNG 9: Mehrere Ketten-Konformationen übereinandergeplottet, die im Laufe eines Anlagerungsprozesses an die Stufen-Oberfläche angenommen werden (oben), darunter – schematisch dargestellt – das Profil der Stufenoberfläche. Breite der Stufen: 1 \AA , Höhe der Stufen: 1 \AA , Periode: 10 Stufen. Der Abstand zwischen den Kettenkonformationen und der Darstellung des Stufen-Profiles hat keine Bedeutung, er dient in dieser Grafik zur besseren Unterscheidbarkeit – siehe Text.



ABBILDUNG 10: Beide Abbildungen zeigen übereinandergeplottet mehrere snapshots der Kette, die den Adsorptionsprozess zu verschiedenen Zeiten wiedergeben. In beiden Bildern ist jeweils oben eine Konformation des Globuls dargestellt, die noch unbeeinflusst von der Oberfläche ist – unten sind Konformationen abgebildet, die das Globul angelagert zeigen. Die Oberflächenprofile selbst sind nicht mit eingezeichnet, sie zeichnen sich aus dem Anlagerungsprofil der adsorbierten Kette ab. Links ist der Anlagerungsprozess auf einer glatten, rechts an einer Stufen-Oberfläche dargestellt; Temperatur 300 K .

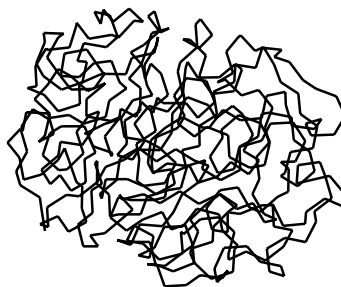


ABBILDUNG 11: *Beispiel einer Konformation nach dem Verknäuelungsprozess, hier für 300 K.*

seren Wahrnehmbarkeit grafisch willkürlich deutlich nach unten verschoben – das Profil der Stufenoberfläche. Der Abstand zwischen Stufenoberfläche und adsorbierten Ketten, wie die Abbildung ihn suggeriert, ist in Wirklichkeit ungefähr null, da – wenn die Oberfläche als das Potentialminimum der van-der-Waals Oberflächenwechselwirkung betrachtet wird – die oberflächennächsten Kettenteile solange angezogen werden, bis sie das Potentialminimum durchlaufen und dann vom repulsiven Anteil des van-der-Waals Potentials abgestoßen werden.

Als Kettenlänge wurden 500 Elemente gewählt, die Temperaturen liegen bei 200 bis 500 K in Schritten zu 100 K. Aus statistischen Gründen wurden dabei 5 verschiedene Simulationen bei gleicher Temperatur aber unterschiedlicher Anfangsgeschwindigkeitsverteilung durchgeführt.

In diesem Kapitel werden die in den Abbildungen gezeigten Mittelwerte ohne Fehlerbalken präsentiert – die Fehler sind bei tiefen Temperaturen höher aber nur selten über 15 Prozent.

5.2 Simulationsablauf

Die Simulationen verlaufen nach folgendem Schema: Begonnen wird mit einer perfekt gestreckten *all-trans* Konformation mit einer zufälligen Anfangsgeschwindigkeitsverteilung, die ihrer Stärke nach auf die entsprechende Temperatur abgestimmt ist. Die Kette unterliegt zu Beginn einem entropiedominierten Verknäuelungsprozess. Mit unterschiedlichen Temperaturen und Geschwindigkeitsverteilungen wurden zahlreiche Konformationen erzeugt (Abb. 11). Diese variieren je nach Temperatur von einem lockeren Knäuel bis zu einem dichten Globul. Einen reinen Selfavoiding-Walk würde man jedoch erst bei unphysikalisch hohen Temperaturen erreichen. Die gewonnenen Globulen haben eine Dichte von etwa 1.0 g cm^{-3} .

In einem nächsten Schritt werden den so entstandenen Konformationen erneut zufällige, temperaturangepasste Geschwindigkeitskomponenten hinzugefügt und weiter equilibriert.

Nach *A. Milchev* [127, 128] kann erst dann von einer sinnvollen Relaxation ausgegangen werden, wenn sich der Schwerpunkt³ um einen Gyrationradius bewegt hat. Daher wurde für die Dauer der Relaxation darauf geachtet, dass das Verschiebungsquadrat des Schwerpunkts g_3 sich in der Größenordnung des Gyrationradius bewegt.

$$g_3(t) = \langle [\vec{r}_{CM}(t) - \vec{r}_{CM}(0)]^2 \rangle \quad (30)$$

Der Relaxationsprozess geht in den Adsorptionsprozess über, wenn die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Kette einsetzt. Dies geschieht, indem die Oberfläche nach weiteren 50 ps der Relaxation in einem Abstand von 5 Å zum nächstgelegenen Kettenelement zu wirken beginnt.

5.3 Betrachtungen zur Dynamik

Zunächst sei die Aufmerksamkeit auf das mittlere Verschiebungsquadrat g_2 (Abb. 12 und 13) gerichtet.

$$g_2(t) = \frac{1}{5} \sum_{i=N/2-2}^{N/2+2} \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_{CM}(t) - (\vec{r}_i(0) - \vec{r}_{CM}(0))]^2 \rangle \quad (31)$$

Die Verläufe für die flache sowie für die stufige Oberfläche zeigen ein weitgehend *rouse-artiges* Verhalten. Eine Tatsache, die speziell betont werden soll, ist die Konstanz von g_2 , die das Erreichen der Gleichgewichtsbedingung anzeigt. Zu Beginn erhöht sich g_2 . Bei etwa 50 ps wird eine deutliche Abflachung sichtbar. Das zeigt das Erreichen eines Gleichgewichtszustands für das freie Globul an. Danach beginnt der Adsorptionsprozess und g_2 erhöht sich wieder. Schließlich setzt für alle Temperaturen wieder ein Abflachen ein. Das zeigt auf, dass wieder Gleichgewichtsbedingungen eingetreten sind. In diesem Zustand lassen sich die im Folgenden diskutierten gemittelten Resultate gewinnen.

³ In den Formeln als *CM* (Center of Mass) angesprochen.

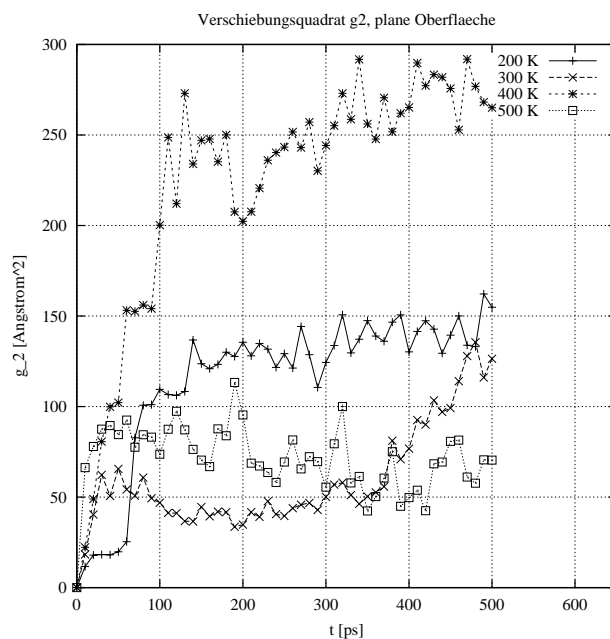


ABBILDUNG 12: Gemittelttes Verschiebungsquadrat g_2 für die plane Oberfläche.

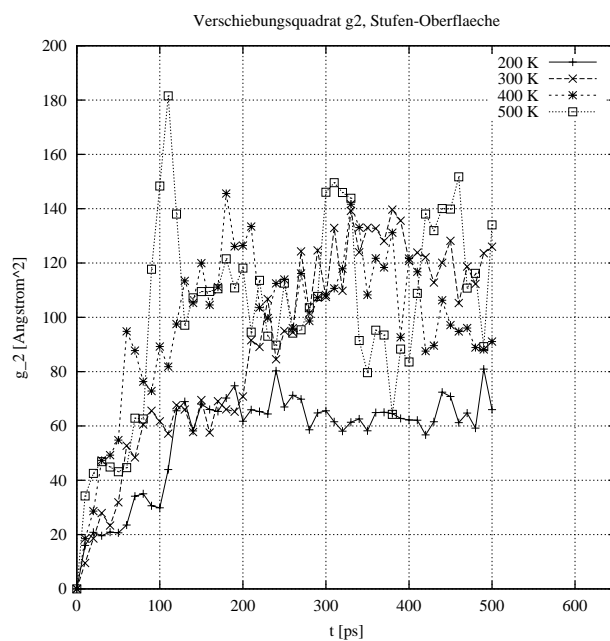


ABBILDUNG 13: Gemittelttes Verschiebungsquadrat g_2 für die stufenförmige Oberfläche.

5.4 Gyrationradius

Begonnen wird mit der statischen Eigenschaft des Gyrationradius (vgl. Abb. 14, 15 und Abb. 16 und 17). Wenn das Globul auf der flachen Oberfläche adsorbiert ist, ist die z -Komponente ebenso wie die xy -Komponente entsprechend der Temperatur geordnet. Bei höheren Temperaturen und im Fall der flachen Oberfläche breitet sich das Globul auf dieser aus, da sich aufgrund der höheren Temperatur und demzufolge höherer interner Dynamik Überkreuzungen und Verschlaufungen auflösen können [112]. Das führt dann auch zu den niedrigsten Werten für die z -Komponente. Die Anordnung folgt der Temperatur und tendiert zu extremeren Werten bei hohen Temperaturen. Geht man zur Stufen-Oberfläche über, so sind die Unterschiede bezüglich der Temperatur ähnlich, aber nicht so deutlich ausgeprägt. Mit zunehmender Temperatur dauert das Erreichen des Gleichgewichtsniveaus für die plane Oberfläche länger. Für die stufenförmige Oberfläche dagegen verwischt die Temperaturabhängigkeit bei höheren Temperaturen.

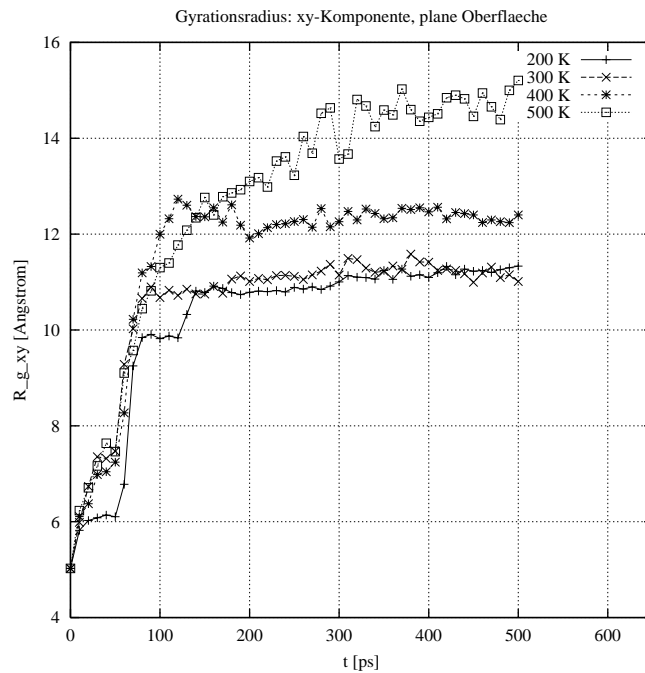


ABBILDUNG 14: *Gemittelte parallele Komponente des Gyrationradius für die plane Oberfläche.*

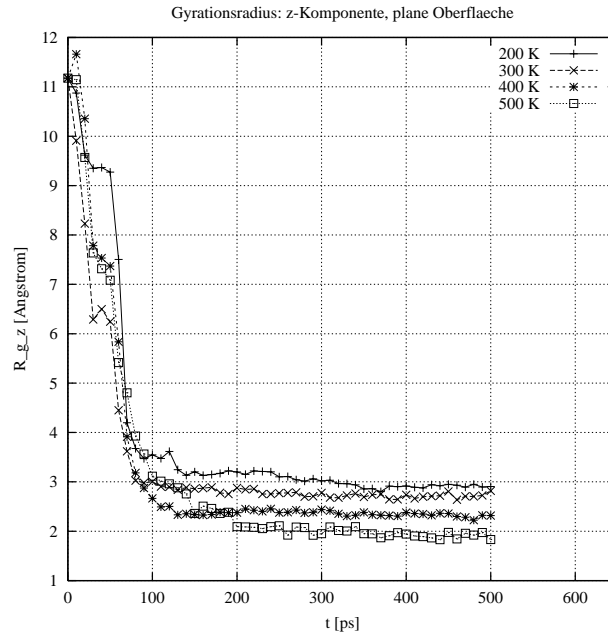


ABBILDUNG 15: *Gemittelte senkrechte Komponente des Gyrationsradius für die plane Oberfläche.*

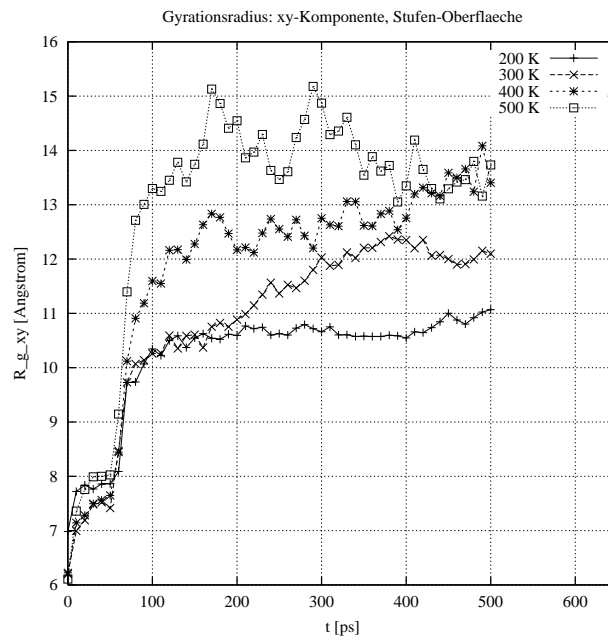


ABBILDUNG 16: *Gemittelte parallele Komponente des Gyrationsradius für die stufenförmige Oberfläche.*

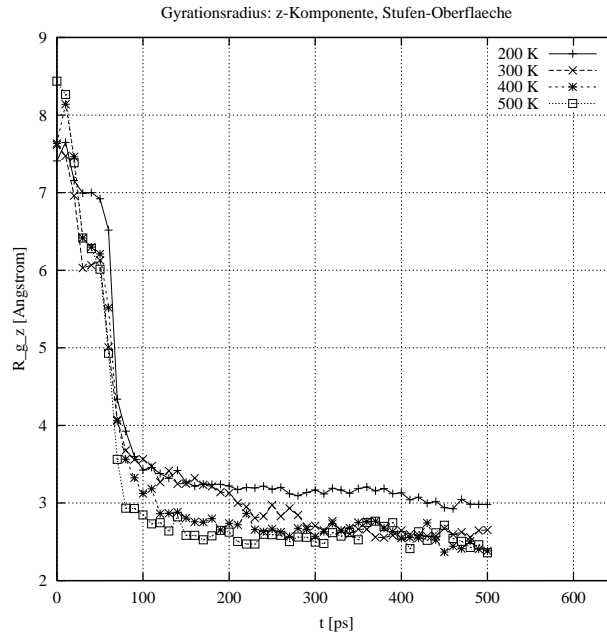


ABBILDUNG 17: *Gemittelte senkrechte Komponente des Gyrationsradius für die stufenförmige Oberfläche.*

5.5 Adsorptionsenergie

Dasselbe qualitative Bild erhält man für die Adsorptionsenergie (vgl. Abb. 18 und 19), die sich aus senkrechtem Abstand und dem Potential errechnet: je höher die untersuchte Temperatur, desto tiefer die Adsorptionsenergie – in Zahlen -600 kJ bei 200 K und -750 kJ bei 500 K. Im Fall der stufigen Oberfläche fluktuieren die Kurven stärker und sind weniger deutlich unterscheidbar. Das Adsorptionsniveau ist unterhalb -500 kJ für 200 K und unterhalb -550 kJ für die meisten anderen Temperaturen.

5.6 Anzahl adsorbierter Kettenelemente

Dieses Verhalten wird auch an der Anzahl adsorbierter Kettenelemente deutlich (vgl. Abb. 20 und 21): je höher die Temperatur, desto mehr Teilchen befinden sich in einer Schicht der Dicke 1 \AA , definiert als die Oberfläche. Bei 200 K sind nur etwas mehr als 150 der insgesamt 500 Kettenelemente in dieser Zone. Bei 500 K sind es fast 250 oder annähernd 50 Prozent.

Diese Zahlen ändern sich deutlich bei der Stufen-Oberfläche. Was die Anzahl der Teilchen in der 1 \AA -Schicht angeht, so befinden sich bei 200 K 120 Teilchen und bei 500 K 140 Teilchen “auf der Oberfläche”.

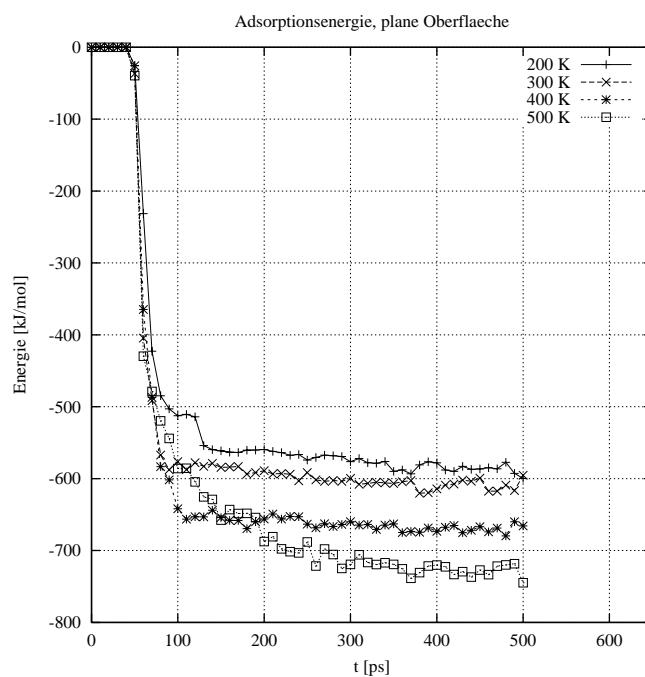


ABBILDUNG 18: *Gemittelte Adsorptionsenergie für die plane Oberfläche.*

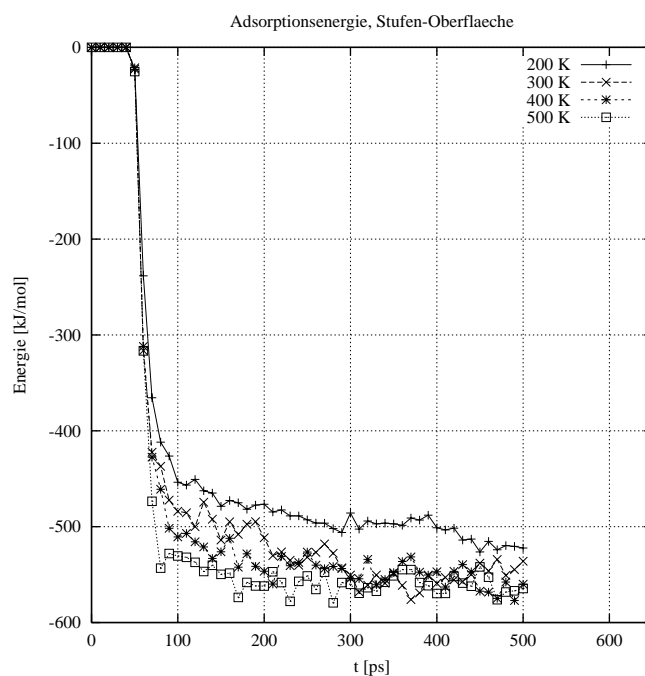


ABBILDUNG 19: *Gemittelte Adsorptionsenergie für die stufenförmige Oberfläche.*

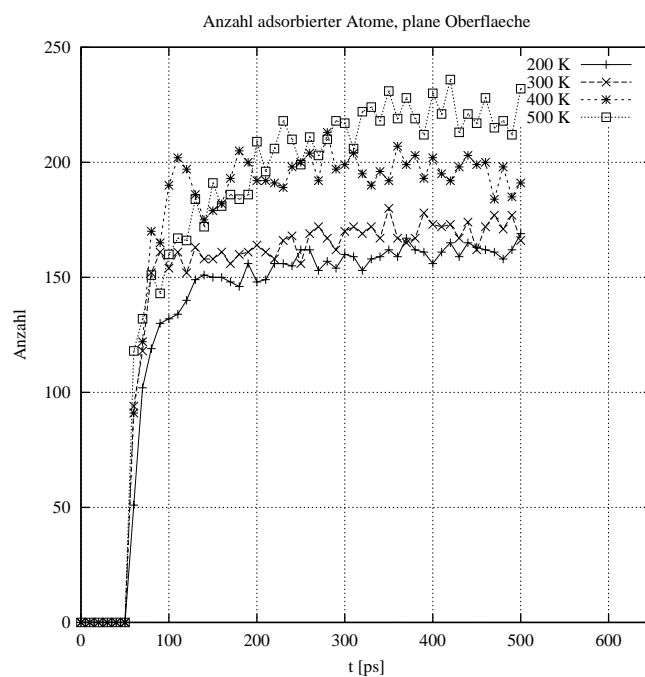


ABBILDUNG 20: Gemittelte Adsorptionsanzahl für die plane Oberfläche.

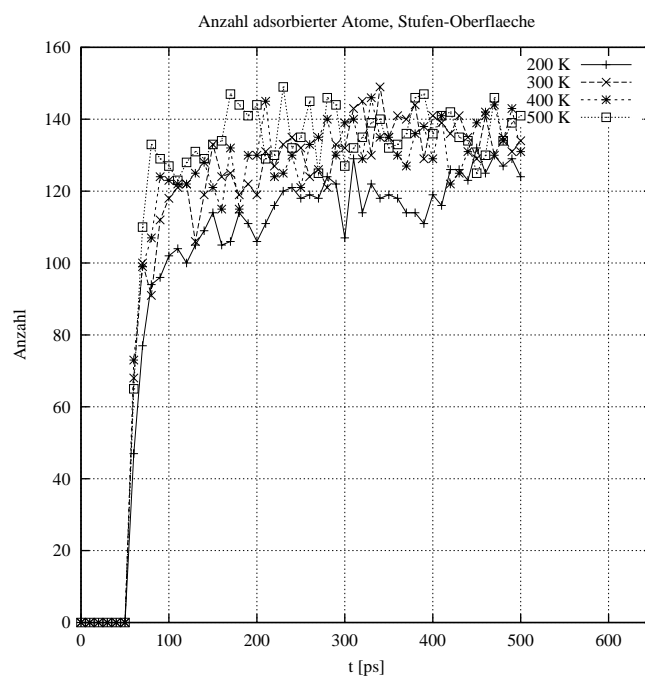


ABBILDUNG 21: Gemittelte Adsorptionsanzahl für die stufenförmige Oberfläche.

5.7 Entropie Betrachtungen

Die ketteninterne Dynamik, besonders aber die Entropieänderung beruhen im Wesentlichen auf Konformationsumlagerungen, also auf der Veränderung der Einstellungen der Torsionswinkel – vgl. Kapitel 2.4. Da die Kette aus 500 Elementen besteht, gibt es 497 Torsionswinkel entlang des Kettenrückgrats. In einem Zähl-Verfahren wird für jeden einzelnen Torsionswinkel überprüft, ob er innerhalb einer 20-Grad-Umgebung von einem der *gauche*–, *trans* oder *gauche*+ Winkel liegt, wie sie sich aus dem Torsions-Potential ergeben. Dieses Verfahren wird auf eine Serie von Konformationen angewandt, deren Reihenfolge einer zeitlichen Entwicklung mit immer gleichem Abstand entspricht. Eine Umlagerung – oder auch *Switch* genannt – wird als Umklapp-Prozess eines Torsionswinkels von einem Potentialminimum zu einem anderen definiert. Das Switch-Verhalten der Kette im Laufe des untersuchten Zeitraums kann in einem Histogramm dargestellt werden. Auf der x -Achse wird die Anzahl der Umklapp-Prozesse aufgetragen, die bei den einzelnen Torsionswinkeln aufgetreten sind – im Folgenden auch als *Switch-Häufigkeit* bezeichnet. Die y -Achse gibt die Anzahl an, wieviele der 497 Torsionswinkel tatsächlich so oft umgeklappt sind. Für die erwähnte Serie an Konformationen wird der Bereich von 400 bis 500 ps mit Schritten von 1 ps verwendet. Das Ergebnis für beide Oberflächen-Typen ist in Abb. 22 und 23 dargestellt. Ein großer Unterschied zeigt sich sowohl auf der x -Achse für die auftretenden Switch-Häufigkeiten, als auch für deren Anzahl auf der y -Achse.

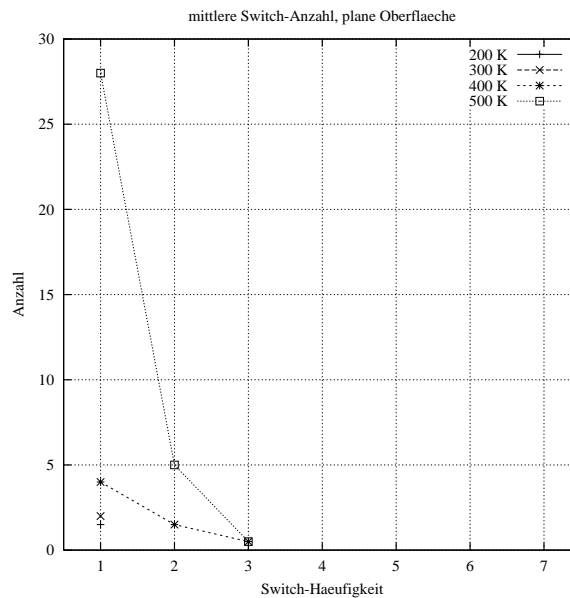


ABBILDUNG 22: Gemittelte Anzahl von *trans-gauche* Umklapp-Prozessen mit der auf der x -Achse aufgetragenen Häufigkeit für die plane Oberfläche. Es sind nur Anzahl-Werte größer als 0 dargestellt.

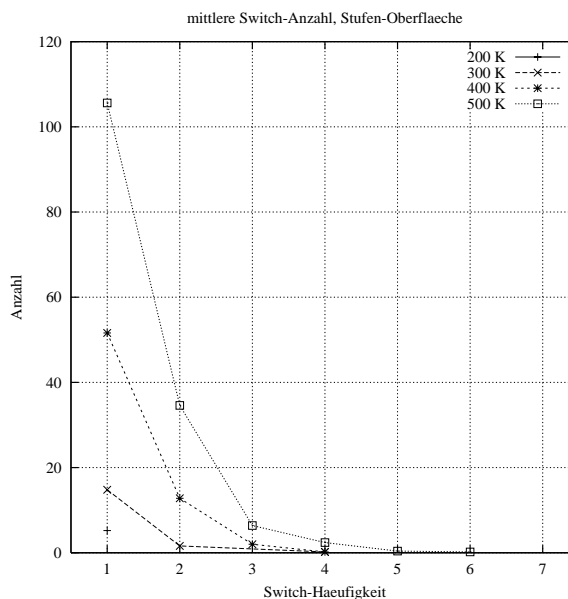


ABBILDUNG 23: Gemittelte Anzahl von *trans-gauche* Umklapp-Prozessen mit der auf der x -Achse aufgetragenen Häufigkeit für die stufenförmige Oberfläche. Es sind nur Anzahl-Werte größer als 0 aufgetragen.

5.8 Diskussion

Untersuchungen zum selben Thema wurden – wie schon weiter oben kurz erläutert – von unserer Gruppe (Gottstein *et al.* [70]) bereits früher, mittels Monte-Carlo Methoden auf einem Gitter durchgeführt. Jedoch wurde auf intramolekulare non-bonded Wechselwirkungen in der Kette verzichtet. Die Kette unterlag also bei allen Temperaturen den Bedingungen eines guten Lösungsmittels. Dies modelliert den Fall einer dominierenden Adsorptionswechselwirkung.

Grundsätzlich ergab diese zitierte Untersuchung, dass steigende Temperaturen eine Verringerung der Anzahl adsorbierter Monomere und auch des Betrags an Adsorptionsenergie verursachen. Außerdem fand sich eine Zunahme der senkrechten und eine Abnahme der parallelen Komponente des Gyrationsradius mit der Temperatur. Dies ergab sich sowohl für die glatte wie auch für verschieden strukturierte raue Oberflächen.

Dies ist offensichtlich das Gegenteil der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. Da der wesentliche Unterschied beider Untersuchungen die hinzukommenden ketteninternen Wechselwirkungen sind, müssen diese der Hauptgrund dafür sein. Die sogenannten

intramolekularen Wechselwirkungen stehen in Konkurrenz zum Adsorptionsprozess. Eine Globulbildung führt zu weniger Kontakten mit der Oberfläche, insbesondere bei geringer Temperatur. Die Möglichkeit für einen Energiegewinn durch Kontakte mit anderen Ketten-Elementen verringert die Notwendigkeit, zur Energie-Minimierung⁴ an die Oberfläche zu adsorbieren. Das Einfrieren in einen glasigen Zustand reduziert darüberhinaus die globul-interne Mobilität. Das alles läuft einer sehr flachen Adsorption der polymeren Kette entgegen.

Ohne intramolekulare Wechselwirkungen ist der Gewinn an Adsorptionsenergie der bestimmende Einfluss im System. Der einzige Gegenspieler ist die Entropie – ist irgendeine Änderung in der Kettenkonformation ohne Energieaufwand möglich, so wird sie stattfinden. Eine Erhöhung der Wärmeenergie führt zu einem praktisch unadsorbierten Zustand bei sehr hohen Temperaturen.

Die Stufen-Form scheint den Einfluss der Temperatur zu schmälern. Das könnte von den speziellen Abmessungen herrühren. Die gewählten Dimensionen liegen in der Größenordnung des Knäuels oder Globuls, so dass beide Objekte ziemlich gut in die durch die Oberflächen angebotenen Kavitäten passen. Das führt zu ähnlichen, weniger temperaturabhängigen Kontaktanzahlen und die Unterschiede, wie sie sich bei glatten Oberflächen zeigen, verringern sich.

Im Vergleich zur glatten Oberfläche geht die Adsorption an der rauen Oberfläche deutlich schneller vonstatten, wie die Plots der Adsorptionsenergie und Adsorptionsanzahl zeigen. Die in der rauen Oberfläche vorhandenen Berge und Täler scheinen eine leichtere und daher schnellere Anlagerung zu ermöglichen. Auf der ebenen Fläche muss sich das Globul erst ausbreiten [19, 78].

Simulationen mit variiertem Potentialstärke der Oberflächenwechselwirkung demonstrieren, dass eine größere Stärke auch zu einer schnelleren Anlagerung führt. Die Oberflächenstruktur scheint jedoch einen deutlich stärkeren Einfluss zu haben.

Nach der Anlagerung der Kette liegen also besonders bei tieferen Temperaturen immer mehrere Schichten aus sich überlagernden Kettenteilen vor. Der Crossover-Verknüpfungspunkt-Effekt stabilisiert die Struktur. Erst höhere Temperaturen bewirken innere Kettendynamik, die den Effekt überwiegt und die Kettenteile löst. Dieser Prozess beginnt bevorzugt an den Kettenenden.

Bei der Diskussion dynamischer Eigenschaften – insbesondere der oben definierten Umklapp-Prozesse – zeigt sich ein dramatischer Unterschied zwischen glatter und stufiger Oberfläche. Die statischen Eigenschaften geben auf einen solchen Unterschied in der Dynamik noch keine Hinweise. Diese Abweichung in Betrag und Häufigkeit der Umklapp-Prozesse deutet auf eine beträchtliche Verschiebung von

⁴ Beide Energie-Typen – Adsorptionsenergie und ketteninterne van-der-Waals Energie – werden negativ gezählt.

Glas- und Θ -Temperatur hin. Zumindest was trans-gauche Umklapp-Prozesse anbelangt, besteht ein vergleichbarer Verlauf von Kurven der Stufen-Oberfläche bei 300 K und der glatten Oberfläche bei 500 K, was auf eine Verschiebung von 200 K hindeutet.

5.9 Zusammenfassung zu den stufenförmigen Oberflächen

Das Adsorptionsverhalten eines Globuls an einer stufenförmigen verglichen mit dem an einer glatten Oberfläche steht im Einklang mit Aussagen von *Heinrich* und *Vilgis*. Die spezielle Abmessung der Stufen-Oberfläche beeinflusst dieses Verhalten drastisch.

Aus allen Simulationen, die zu den stufenförmigen Oberflächen durchgeführt worden sind, ergibt sich das Bild, dass das Globul umso eher seine Gestalt aufgibt, je höher seine Temperatur ist. Bei höheren Temperaturen adsorbiert das Globul näher und flacher an der Oberfläche. Das liegt am Wettbewerb zwischen Energiegewinn innerhalb der Kette und Energiegewinn durch Adsorption.

Dies alles steht in klarem Gegensatz zu früheren Untersuchungen ohne intramolekulare Wechselwirkungen. Aufgrund der unterschiedlichen Natur der Kette ist dieses unterschiedliche Adsorptionsverhalten zu erwarten – beide Untersuchungen ergänzen sich.

Ergebnisse bezüglich der Entropie im Sinne von Switch-Raten von Torsions-Umklapp-Prozessen zeigen einen starken Einfluss der Temperatur und der Oberflächen-Struktur. Dieser interessante dynamische Aspekt soll im nächsten Kapitel anhand neuer Simulationen mit einer anderen, dreidimensionalen Oberflächengestalt näher beleuchtet werden.

6 Eine halbkugelförmige Oberfläche

Wie sich im vorhergehenden Kapitel zeigte, lagert sich die Modell-Kette – aufgrund der intramolekularen Wechselwirkung – nicht in alle Ecken der gestuften Oberfläche an, wie auch aus den Anlagerungsprofilen zu erkennen ist. Diese Tatsache lässt eine erhöhte ketteninterne Dynamik – verglichen mit adsorbierten Ketten auf der glatten Oberfläche – nicht ganz so erstaunlich erscheinen.

Um diesen Typ von Dynamik genauer zu untersuchen, soll im Folgenden eine Oberfläche entworfen werden, die keine Ecken und keine für die Kette nur “schwer zugängliche” Bereiche hat, aber dennoch einen kleinen Ausschnitt der mikro- oder mesoskopischen Rauigkeit eines Füller-Partikels wie Ruß, eingebettet in ein Kautschuk-Netzwerk nachzubilden versucht [129].

Von großem Interesse ist auch ein Vergleich mit der Dynamik des unadsorbierten Ketten-Knäuels.

6.1 Modell

Wieder bildet ein (6,12)-Lenard-Jones Potential das effektive attraktive Potential der Oberfläche. Seine Stärke wurde wie zuvor 2.5 mal höher als das Nonbonded-Potential gewählt – nachfolgend im Text als Oberflächen- oder 2.5-er Potential bezeichnet. Der Hintergrund für den Wert 2.5 liegt wieder in der Annahme, dass jedes Ketten-element, das der aus Atomen bestehenden Oberfläche näher kommt, mit effektiv 4 oder 5 Atomen in nennenswerter Stärke wechselwirkt. Da die Krafrichtungen dieser 5 Atome nicht alle senkrecht auf der umgebenden Oberfläche stehen, wurde das effektive Potential als das 2.5fache des nonbonded Kohlenstoff-Kohlenstoff Potentials gewählt.

Als Kettenlänge wurden bei diesem Oberflächentyp 1000 Elemente gewählt, die Temperaturen bewegen sich zwischen 100 und 500 K wieder in Schritten von 100 K. Wie zuvor wurden dabei 5 verschiedene Simulationen bei gleicher Temperatur, aber unterschiedlicher Anfangsgeschwindigkeitsverteilung durchgeführt.

Die gewählte Gestalt der Oberfläche stellt eine halbkugelförmige dreidimensionale Kavität eingebettet in eine *flache Ebene* dar. Der *Rand* zwischen der *Halbkugel* und der umgebenden *flachen Ebene*, die sich in der *xy*-Ebene ausbreitet, ist in Form eines Viertelkreises abgerundet. In Abb. 24, die die Gestalt dieser Oberfläche darstellt, sind die Mittelpunkte der Viertelkreise und das Zentrum der *Halbkugel* markiert. *Halbkugel*, *Rand* und *flache Ebene* bilden also die – im Text unter diesen Namen oft angesprochenen – drei Bestandteile der Modell-Oberfläche.

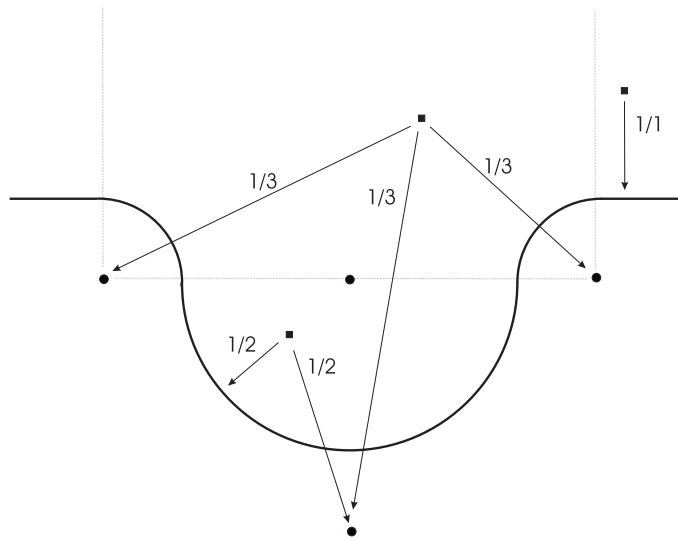


ABBILDUNG 24: Schematische Darstellung der Gestalt der Modell-Oberfläche im Profil. Ihre Bestandteile sind Halbkugel, Rand und flache Ebene – vgl. Text.

Um die Adsorptionsenergie bzw. -kraft für jedes Kettenelement auszurechnen, wird zwischen drei Gebieten oberhalb der Oberfläche unterschieden.

Zunächst die Region, in der ein Kettenelement die *flache Ebene* in z -Richtung unter sich hat. In diesem Fall ist die entscheidende Größe der senkrechte Abstand zwischen Ebene und Kettenelement.

Ist das Kettenelement oberhalb der *Halbkugel*-Region und auch oberhalb des *Halbkugel*-Mittelpunktes lokalisiert, werden drei Beiträge zur Kraft auf das Kettenelement berücksichtigt. Zwei Beiträge ziehen das Teilchen in Richtung zweier sich diametral gegenüberliegender Punkte, die erstens auf dem Kreis liegen der durch die *Rand*-Mittelpunkte gebildet wird und zweitens die größte und kleinste Entfernung zu ihm haben. Die zugehörige Stärke ergibt sich aus den Abständen zwischen *Rand* und Teilchen. Der dritte Beitrag zur Kraft ist in diesem Fall durch einen Punkt gegeben, der – relativ willkürlich in einem Abstand von einem *Rand*-Radius – unterhalb der tiefsten Stelle der *Halbkugel* liegt und alle Atome des Füllstoff-Partikels repräsentiert, die unterhalb der Oberfläche liegen. Aus diesem Punkt und der Lage des Kettenelements ergibt sich Richtung und Betrag des dritten Kraftbeitrags. Diese drei Beiträge zur Gesamtkraft auf das spezielle Teilchen werden mit $\frac{1}{3}$ gewichtet und dann aufsummiert.

Wenn ein Kettenelement den Raum innerhalb der *Halbkugel* unterhalb des Kugelmittelpunktes erreicht, schrumpft die Anzahl der Beiträge von drei auf zwei. In diesem

Fall werden nur der kürzeste senkrechte Abstand zur Oberfläche und der Abstand zum bereits beschriebenen, den Füllstoff-Partikel repräsentierenden Punkt, verwendet. Beide Beiträge werden mit $\frac{1}{2}$ gewichtet. Abb. 24 stellt die Gesamt-Situation im Profil dar.

Die Variation der Adsorptionsstärke der Oberfläche erfolgt in Vielfachen des oben motivierten Oberflächen-Potentials der Stärke 2.5. Es werden Simulationen mit der *doppelten*, *vierfachen* und *achtfachen* Stärke dieses Potentials bzw. dem 5-fachen, 10-fachen und 20-fachen des ketteninternen van-der-Waals Potentials ungebundenen Kohlenstoffs durchgeführt. Die Obergrenze ist sinnvoll, da sie sich der Stärke chemischer Bindungen nähert.

Bevor über Untersuchungen zur Dynamik der *trans-gauche* Umklapp-Prozesse berichtet wird, soll zunächst eine Vorstellung für das Zahlen-Verhältnis von *trans*- und *gauche*-Konformationen in der Kette vor und nach der Adsorption vermittelt werden.

Im Folgenden werden Ergebnisse aus Simulationen zu dieser Frage vorgestellt, in denen – sich orientierend an der Ausdehnung der freien Ketten-Globulen – ein *Halbkugel*-Radius von 25 Å vorliegt.

6.2 Konzentration von *trans*- und *gauche*-Konformationen

Für den Fall eines statistischen Zufalls-Knäuels würde man für Temperaturen weit über der Θ -Temperatur eine Gleichverteilung von *gauche*+, *gauche*- und *trans*-Konformationen erwarten. Bei tiefen Temperaturen würden *trans*-Konformationen des Torsions-Potentials wegen energetisch bevorzugt. Es würde also, beginnend bei niedrigen Temperaturen, der *gauche*-Anteil mit steigender Temperatur anwachsen, der *trans*-Anteil hingegen absinken. Durch die Hinzunahme der intramolekularen Nonbonded-Kräfte verändert sich allerdings die Situation sehr, da eine Rivalität zwischen Nonbonded- und Torsions-Potential entsteht. Bei tiefen Temperaturen entsteht ein kompaktes Globul, das einen hohen Anteil an *gauche*-Konformationen enthält. Man würde also ein anderes Verhalten als bei der Irrflugkette erwarten.

Um solche Überlegungen mit den Simulationen zu vergleichen, sollen Kettenkonformationen, die nach dem Adsorptionsprozess vorliegen auf ihre Torsions-Winkel Verteilung hin untersucht werden. Das dabei eingesetzte Zähl-Verfahren unterscheidet zwischen *gauche*-, *gauche*+, *trans* und *sonstigen* Winkeln. Ein Torsionswinkel trägt zu *gauche*-, *gauche*+ oder *trans* bei, wenn die Abweichung vom jeweiligen Potentialminimum weniger als 20 Grad beträgt, andernfalls trägt der Torsionswinkel zur Kategorie *sonstige* bei, die immer – wenn auch zu einem geringen Prozentsatz – vorhanden ist. *Gauche* ist die Summe aus *gauche*- und *gauche*+

Ohne den Einfluss irgendeiner Oberfläche hat das freie Globul bei 100 K eine *trans*-

Konzentration von fast 40 Prozent, während die *gauche*-Konzentration ein wenig über 60 Prozent liegt (Abb. 25 und 26). Da die *trans*-Konzentration mit der Temperatur zunimmt und dementsprechend die *gauche*-Konzentration fällt, ist bei etwa 450 K ein Crossover erreicht. Bei 500 K, also bei nur 50 K mehr, hat der Konzentrationsunterschied schon wieder etwa 10 % erreicht. Es scheint, dass die Steigung ihr Maximum am Crossover erreicht hat. Es ist daher zu vermuten, dass der Θ -Punkt im Bereich dieser Temperatur liegt. Die Erklärung für dieses Verhalten läuft analog zur obigen Erklärung über die Wirkung der Nonbonded-Wechselwirkung. Dies wird von der Tatsache gestützt, dass das Gesamtvolumen eines Globuls mit der Temperatur zunimmt (siehe später Abb. 39). Bei niedrigen Temperaturen bedeutet eine moderate Erhöhung des Volumens eine Expansion des Bulk-Materials. Bei hohen Temperaturen beschleunigt sich der Trend zur Volumenaufweitung aufgrund der Tendenz zu einem statistischen Knäuel.

Bei Anwesenheit einer Oberfläche gelten alle Tendenzen und Beschreibungen, die im Zusammenhang mit dem freien Globul getroffen wurden weiterhin, jedoch mit einer Verschiebung in der Stärke und einem steileren Anwachsen mit der Temperatur. Für ein Oberflächen-Potential der Stärke 20 ist die *trans*-Konzentration bei 100 K 5 % höher als bei einem freien Globul. Eine Stärke von 20 bedeutet eine attraktive Stärke von 20-mal der normalen intramolekularen Kohlenstoff-Kohlenstoff Wechselwirkung des Nonbonded-Potentials entlang der Kette. In der Hinsicht ist also fast die Stärke chemischer Adsorption erreicht. Der *trans*-Prozentsatz geht bis auf fast 65 % bei 500 K hoch. Der Crossover von *trans* und *gauche* liegt bei 300 K.

Für Potentialstärken zwischen 2.5 und 20 sind die *trans*- und *gauche*-Konzentrationen nach Potentialstärke geordnet. Sogar kleine Potentialstärke-Unterschiede, wie zwischen 2.5 und 5, werden durch die *trans*- und *gauche*-Verläufe bestätigt. Das zeigt eine hohe Sensitivität gegen Potentialstärken, wenigstens innerhalb der untersuchten Größenordnung.

Dies zeigt also, dass bei Anwesenheit attraktiver Oberflächen *gauche*- in *trans*-Konformationen wechseln. Niedrige Temperaturen unterhalb der Θ -Temperatur stellen aufgrund der niedrigeren ketteninternen Dynamik ein Hindernis für solche Prozesse dar, während stärkere Oberflächen-Potentiale solche Umlagerungen begünstigen.

In den Simulationen zur Dynamik wird der *Halbkugel*-Radius variiert – 15 bzw. 25 Å. Auf die Simulation von Systemen mit 5-er Potential wird verzichtet und die potentialstärkste Oberfläche nur auf Systeme mit großem *Halbkugel*-Radius angewendet.

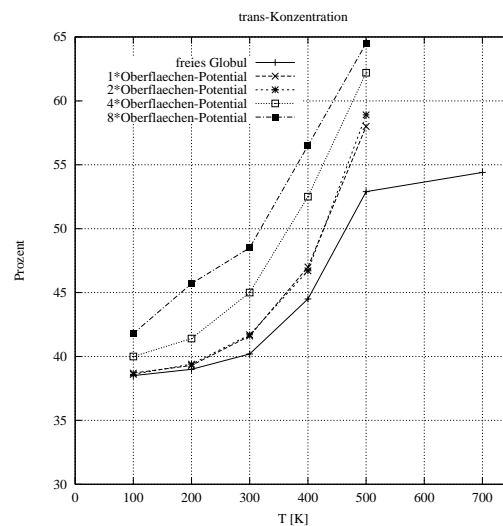


ABBILDUNG 25: *Gemittelte Konzentration an trans-Konformationen bei unterschiedlichen Potentialstärken, Halbkugel-Radius: 25 Å.*

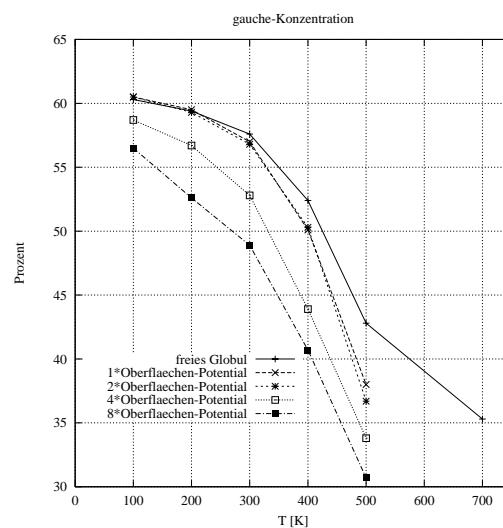


ABBILDUNG 26: *Gemittelte Konzentration an gauche-Konformationen bei unterschiedlichen Potentialstärken, Halbkugel-Radius: 25 Å.*

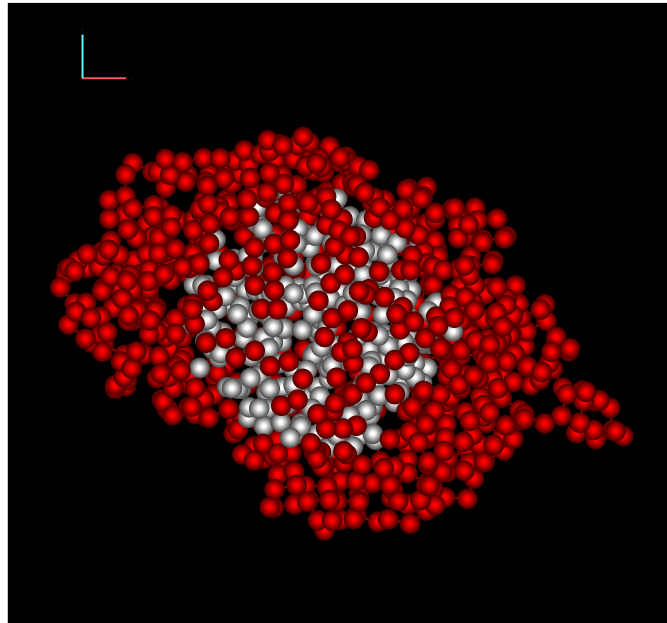


ABBILDUNG 27: *Freies Globul: hell markierte Kettenelemente befinden sich innerhalb des virtuellen Containments.*

6.3 Anzahl von trans-gauche Umklapp-Prozessen innerhalb von 100 ps

Um die Vergleichbarkeit der Umklapp-Prozess-Rate in einer freien und adsorbierten Kette zu verbessern, sollen alle Umklapp-Prozesse ausgeschlossen werden, die in der unmittelbaren Nähe des Vakuums stattfinden. Es sollen also nur Umklapp-Prozesse gezählt werden, die in Bereichen der Kette geschehen, die entweder vollkommen von anderen Kettenelementen umgeben sind oder in direktem Kontakt zur Oberfläche stehen. Aus diesem Grund wird ein *virtuelles Containment-Konzept* eingeführt. Im Fall des nicht adsorbierten Globuls bedeutet das, dass die 250 innersten, am nächsten am Schwerpunkt gelegenen Kettenelemente gewählt werden (vgl. Abb. 27). Im Fall des adsorbierten Globuls werden nur jene 250 Teilchen genommen, die dem Boden der *Halbkugel* am nächsten sind (vgl. Abb. 28). Ein Vorteil dieses Containment-Konzepts ist die Möglichkeit, das Volumen der 250 Teilchen in beiden Fällen zu bestimmen.

Umklapp-Prozesse werden im Text nachfolgend auch als *Switch-* oder *Flip-Prozesse* bezeichnet.

Das Zählen der Switch-Prozesse im Gesamt-Globul zeigt ein exponentielles Ansteigen mit der Temperatur, in beiden Fällen mehr oder weniger nach der Potenti-

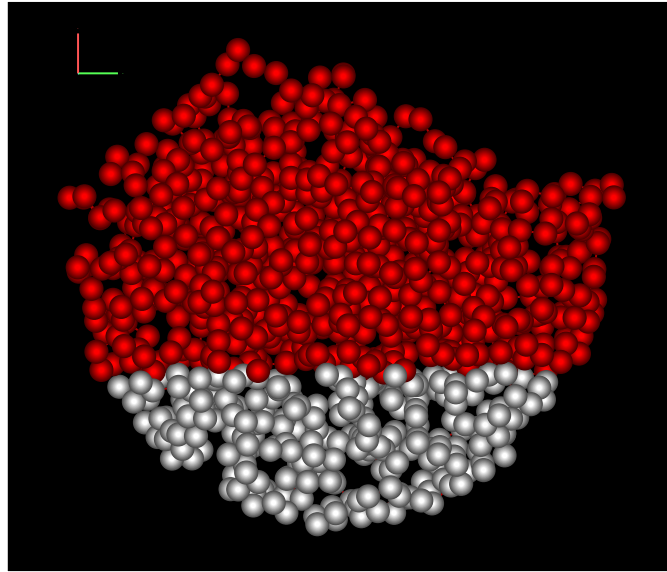


ABBILDUNG 28: *Adsorbiertes Globul: hell markierte Kettenelemente befinden sich innerhalb des virtuellen Containments.*

alstärke geordnet – vgl. Abb. 29. Sogar unterhalb T_{Θ} gibt es immer noch ein paar Umlapp-Prozesse innerhalb von 100 ps . Die experimentelle Glastemperatur für Polyethylen, die in der Literatur zwischen 143 K [130] und 153 K [131] angegeben wird, unterhalb derer also keine Umlagerungen auf hier zu Debatte stehenden Zeitskalen mehr erfolgen, ist deutlich zu erkennen.

Wendet man das Containment-Konzept auf das Zähl-Verfahren an, werden zwei Aussagen deutlich. Abb. 29 bezieht sich auf das Gesamt-Globul, Abb. 30 stellt die Einschränkung auf das Containment dar.

Besonders auffällig ist, dass in der Containment-Zone die Umlapp-Prozess-Anzahl des freien Globuls am kleinsten ist. Daraus lässt sich schließen, dass die Oberfläche im Containment-Bereich Umlapp-Prozesse begünstigt.

Wie sich später noch zeigen wird, spielen dabei in großem Ausmaß Vielfach-Umlapp-Prozesse einzelner Torsionswinkel eine Rolle – im Text nachfolgend auch als *Multi-Switch* oder *Multi-Flip Prozesse* angesprochen.

Das Verhältnis der Anzahl der insgesamt auftretenden Switch-Prozesse im Gesamt-Globul zur Umlapp-Prozess-Anzahl im Containment steigt beim freien Referenz-System und den adsorbierten Systemen mit der Temperatur an (vgl. Abb. 31). Nimmt man das $1000:250$ Verhältnis der Teilchenzahlen als Maßstab, finden bei hohen Temperaturen die Switch-Prozesse vorwiegend außerhalb des Containments

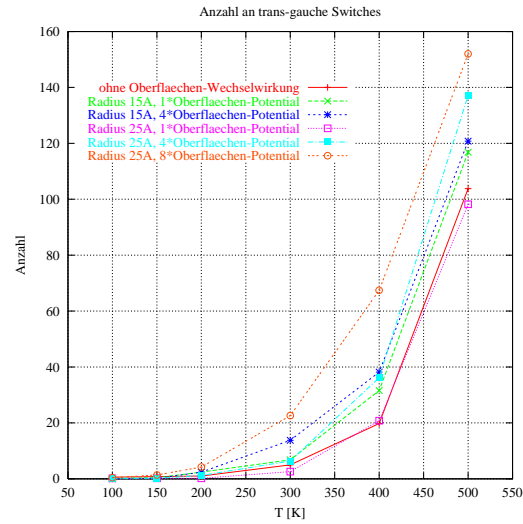


ABBILDUNG 29: *Gemittelte Anzahl an trans-gauche Flip-Prozessen im gesamten Globul.*

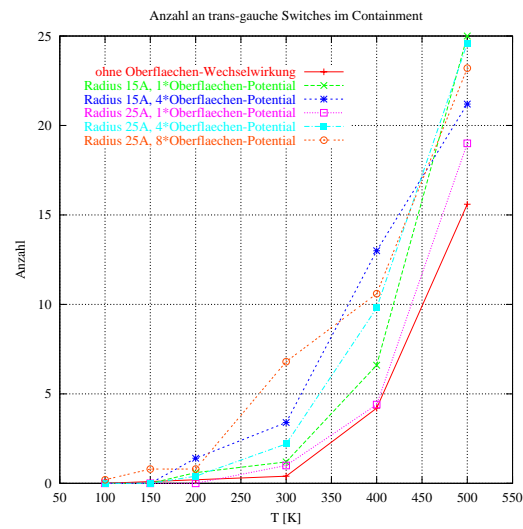


ABBILDUNG 30: *Gemittelte Anzahl an trans-gauche Flip-Prozessen innerhalb des Containments.*

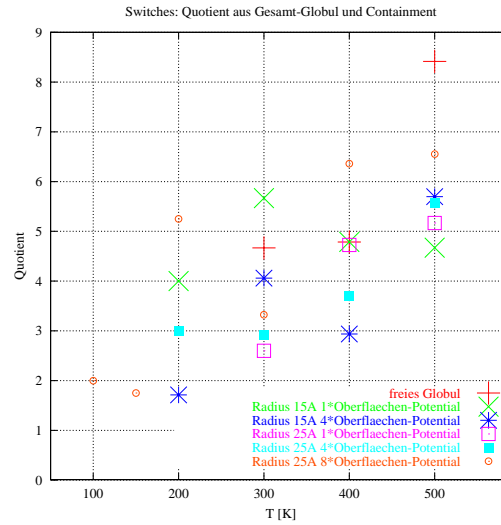


ABBILDUNG 31: Verhältnis der Anzahl an trans-gauche Flips von gesamtem Globul zu Containment-Bereich.

statt, bei tiefen Temperaturen bevorzugt im Containment-Bereich.

6.4 Anzahl der an Umlapp-Prozessen beteiligten Ketten-elemente

Um aufzuklären, in welchem Ausmaß solche Umlapp-Prozesse *kooperativ* stattfinden – also von entlang der Kette benachbarten Torsionswinkeln zur selben Zeit, d.h. in der selben Konformation – soll nun eine andere Zähl-Variante angewandt werden. Dabei sollen Zähl-Effekte vermieden werden, die mit der Tatsache zu tun haben, dass zwei direkt benachbarte Torsionswinkel sich in dem Sinne *überlappen*, als sie 3 Teilchen gemeinsam haben. Anders ausgedrückt, dass n Torsionswinkel aus zwischen $n + 3$ – bei maximaler Überlappung – und $4n$ Teilchen – wenn sie voneinander isoliert sind und kein Überlapp besteht – aufgebaut sein können. Dies kann geschehen, indem man diejenigen Teilchen bestimmt und zählt, die die “switchenden” Torsionswinkel in der jeweiligen – einem Zeitpunkt innerhalb des Beobachtungszeitraums zugeordneten – Konformation bilden.

Wendet man dieses Zähl-Verfahren auf die bisherigen Systeme – mit und ohne virtuelles Containment – an, so weicht das Ergebnis bei 500 K deutlich vom bisherigen ab (vgl. Abb. 32 und Abb. 33).

Es stellt sich heraus, dass bei 500 K das freie Globul nicht mehr die kleinsten Zahlen

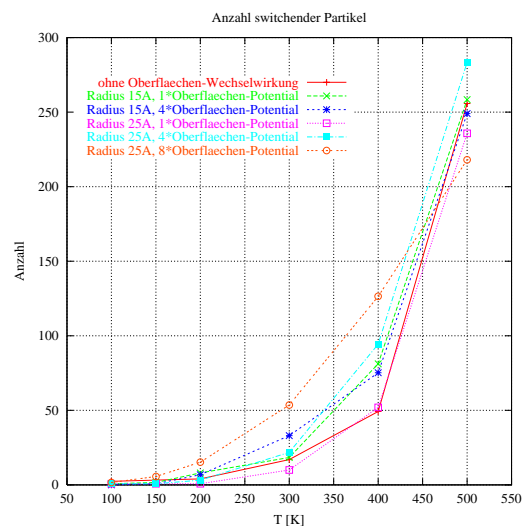


ABBILDUNG 32: *Gesamtes Globul: gemittelte Anzahl an Kettenelementen, die Teil von umklappenden Torsionswinkeln sind.*

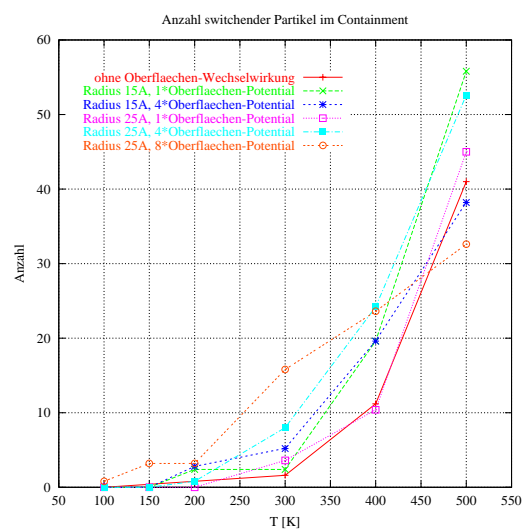


ABBILDUNG 33: *Containment-Zone des Globuls: gemittelte Anzahl an Kettenelementen, die Teil von umklappenden Torsionswinkeln sind.*

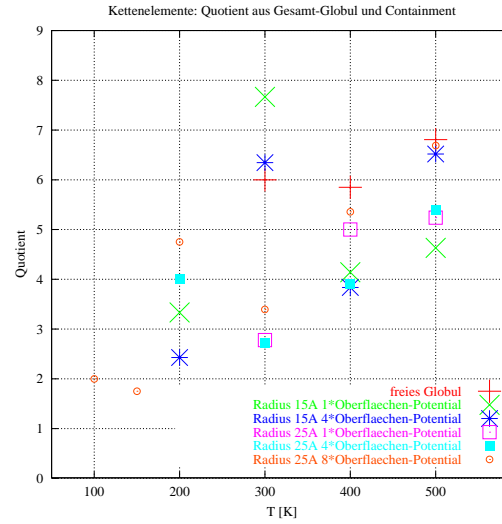


ABBILDUNG 34: Verhältnis der Anzahl von Kettenelementen, die Teil umklappender Torsionswinkel sind, von gesamtem Globul zu Containment-Bereich.

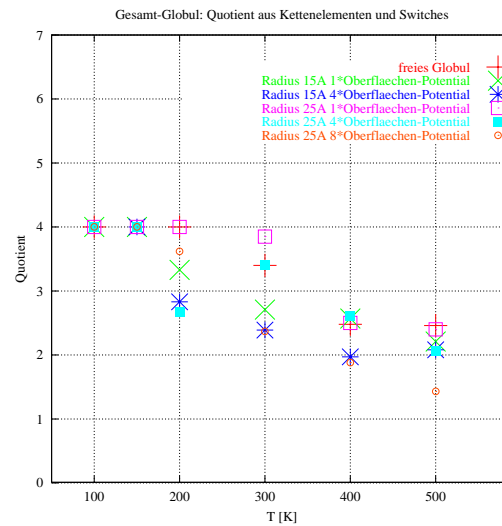


ABBILDUNG 35: Gesamtes Globul: Verhältnis der Anzahl von Kettenelementen, die Teil umklappender Torsionswinkel sind, zur Anzahl dieser Torsionswinkel.

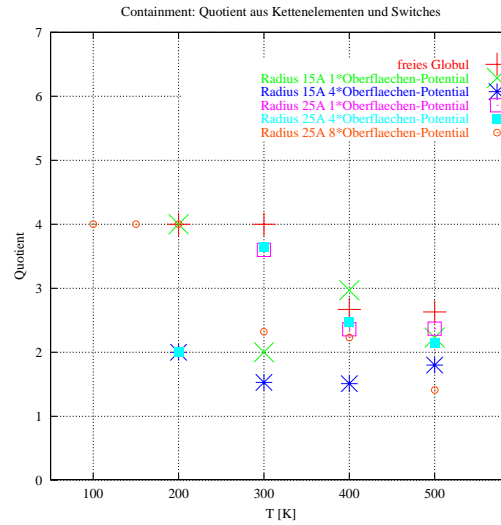


ABBILDUNG 36: *Containment-Zone: Verhältnis der Anzahl von Kettenelementen, die Teil umklappender Torsionswinkel sind, zur Anzahl dieser Torsionswinkel.*

aufweist. Stattdessen befindet es sich etwa in der Mitte der untersuchten Systeme (Abb. 32). Auch in der Containment-Zone gibt es nun welche, die eine kleinere Anzahl an aktiv beteiligten Kettenelementen aufweisen (Abb. 33).

Man kann also sagen, dass die Oberfläche die Anzahl an Umklapp-Prozessen beteiligter Teilchen in manchen Fällen erhöht, in anderen verringert. Sie also auf manche Systeme eine mobilisierende – mehr Kettenanteile führen trans-gauche Flips aus – auf andere eine immobilisierende Wirkung hat, sodass Umklapp-Aktivität *lokalisiert* stattfindet.

Es kann dabei ein *Lokalisierungs-Effekt* in dem Sinne auftreten, dass weniger Teilchen bzw. Torsionswinkel durch vermehrte Flip-Aktivität die Switch-Anzahl, wie sie im vorhergehenden Verfahren gemessen wurde, insgesamt unverändert lassen oder gar erhöhen.

Der Quotient aus der Anzahl beteiligter Teilchen und der Anzahl umklappender Torsionswinkel zeigt den *Grad kooperativer Umlagerungen* an. Finden Umlagerungen mehrerer Torsionswinkel relativ *isoliert* voneinander auf der Kette, ohne Überlapp der beteiligten Teilchen statt, liegt der Quotient bei 4. Finden Umlagerungen *kooperativ* statt, geht der Quotient hinunter zu Werten bis 1 – dies ergibt sich als Grenzwert des Quotienten $\frac{n+3}{n}$. Für beispielsweise *drei* sich überlappende Torsionswinkel liegt der Wert des Quotienten zwischen $\frac{4+3+3}{3} = 3.3$, wenn der Überlapp zwischen zwei Torsionswinkeln nur 1 Teilchen umfasst und $\frac{4+1+1}{3} = 2.0$, wenn zwei

Torsionswinkel 3 Teilchen gemeinsam haben.

Der Quotient aus der Anzahl beteiligter Teilchen und der Anzahl umklappender Torsionswinkel zeigt an, dass bei tiefen Temperaturen die nur sehr vereinzelt auftretenden Switches notwendigerweise auch isoliert voneinander sind. Bei höheren Temperaturen sinkt der Wert des Quotienten im Gesamt-Globul wie auch im Containment ab – das zeigt vermehrten Überlapp umklappender Torsionswinkel an. Insbesondere die potentialstarken Systeme zeigen einen kleineren Wert des Quotienten, was eine höhere Kooperativität der Switch-Aktivität auf der Kette bedeutet. Das Gegenteil trifft für das freie Globul zu – der Quotient bleibt auch bei hohen Temperaturen relativ groß. Umklapp-Prozesse finden weniger kooperativ statt, stattdessen sind sie vermehrt durch inaktive Torsionswinkel getrennt.

Analog dem Verhalten der Switch-Anzahl erhöht sich mit steigender Temperatur im Wesentlichen auch die Anzahl der beteiligten Teilchen im Gesamt-Globul im Verhältnis zur Anzahl im Containment (vgl. Abb. 34) – wie oben wieder mit einer leichten Unterproportionalität in der Nähe des Glaspunktes bei 200 K und stärkerer Teilchen-Partizipation an der Switch-Aktivität außerhalb des Containments bei 500 K. Genau wie beim vorherigen Verfahren gilt dies sowohl für das freie, wie für die adsorbierten Globule gleichermaßen.

Ein besonders starker Unterschied beim Wechsel des Zähl-Verfahrens ergibt sich für die Kette mit dem stärksten, dem 20-er Potential, das die zwanzigfache Stärke einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung besitzt, wie sie zwischen den Kettenelementen vorliegt. Dieses System verringert deutlich seinen Zugewinn an umklappenden Teilchen zwischen 400 und 500 K. Von der höchsten Rate bei 400 K zur geringsten bei 500 K kreuzt es dabei die Verläufe aller anderen Systeme. Besonders offensichtlich wird dies bei Einschränkung auf das Containment. Dies weist auf eine Art von Immobilisierung bzw. Lokalisierung hin. Die Erklärung hierfür ist das Zusammentreffen eines starken Potentials mit einem großen Radius der Kavität bei hinreichender interner Dynamik aufgrund hoher Temperatur. Das Zusammentreffen dieser Gegebenheiten ermöglicht es der Kette, in der adsorbierten Phase viele der Crossovers und Verschlaufungen aufzulösen. Dieser Prozess endet in einer fast zweidimensionalen, glasartigen Konformation, bei der – insbesondere bei hohen Temperaturen – fast nur noch eine Monomerlage übrig ist. Dies erinnert stark an Simulationen auf einer flachen Ebene [112], bei der filmartige Strukturen entstehen. Aufgrund der unrealistisch starken Anziehung – die an chemische Bindungsstärken heranreicht – fallen die entstehenden Konformationen verglichen mit realistischen Adsorptionskonformationen ebenfalls untypisch aus [111]⁵.

In diesem Fall erfüllt das virtuelle Containment nicht mehr seinen Zweck, nämlich nichts als Kettenelemente zu enthalten, und von nichts als anderen Kettenteilen oder der Oberfläche umgeben zu sein. Stattdessen befindet sich eine Menge leerer Raum

⁵ Als Grenzfall ist dies aber im Rahmen von Simulationen ebenfalls von Interesse.

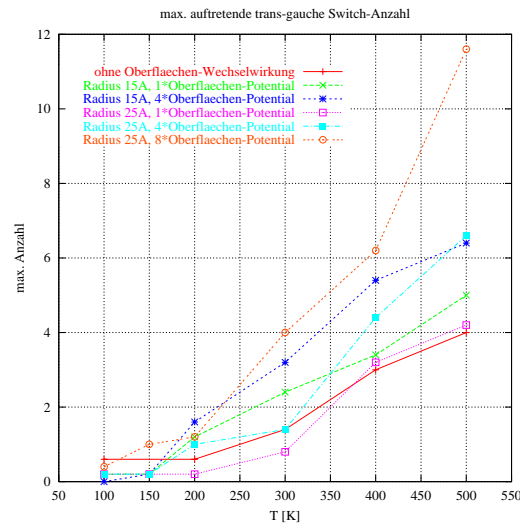


ABBILDUNG 37: Gesamt-Globul: maximal bei einem Torsionswinkel aufgetretene Umklapp-Rate.

von der Vakuum-Seite her im Containment, wie Visualisierungen solcher Konformationen zeigen – vgl. Abb. 45.

Obwohl nun andere Kettenteile in viel geringerem Maße ein Hindernis für trans-gauche Umklapp-Prozesse darstellen – da eben nur noch eine Schicht übrig ist – scheint das starke Oberflächen-Potential – das für einen besonders hohen Anteil an energiearmen, planaren *trans*-Konformationen sorgt – dies überzukompensieren, indem beträchtliche Teile der Kette immobilisiert werden. Dennoch ist die Anzahl der trans-gauche Umklapp-Prozesse für diesen speziellen Fall besonders hoch. Andererseits ist die geringste Zahl an Teilchen an trans-gauche Umklapp-Bewegungen beteiligt. Das deutet darauf hin, dass die Teile der Kette, die zu Bewegungen in der Lage sind, diese häufiger ausführen.

Diese Interpretation der vorliegenden Daten wird weiter gestützt durch eine zusätzliche Analyse, die nach der höchsten unter den 997 Torsionswinkeln auftretenden Umklapp-Prozess Anzahl fragt. Dieser Wert liegt für das starke Potential bei 500 K zwei- bis dreimal höher als für die anderen Systeme (Abb. 37). Das weist sehr auf einen Lokalisierungs-Effekt hin. Wie alle anderen zuvor angesprochenen Werte sind auch diese Mittelwerte aus fünf Vergleichssystemen hervorgegangen.

Wendet man das zuletzt beschriebene Analyse-Verfahren auf die anderen in Frage stehenden Systeme an, stellt sich heraus, dass deren maximal auftretende Umklapp-Raten – besonders für 400 und 500 K – ohne Ausnahme signifikant höher liegen als das Referenz-System “freies Globul”. Das trifft sowohl für das Gesamt-Globul,

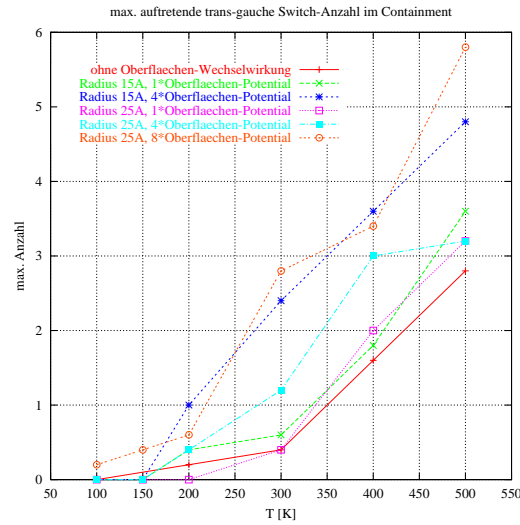


ABBILDUNG 38: *Containment: maximal bei einem Torsionswinkel aufgetretene Umlapp-Rate.*

wie auch für die Containment-Zone zu (vgl. Abb. 37 und Abb. 38). Da das auch für das Containment der Fall ist, könnte das bedeuten, dass der Adsorptionsprozess zumindest eine kleine Menge *freien Volumens* in die adsorbierte Phase einlagert, so dass es möglich ist, dass an einigen Torsionswinkeln – weniger behindert durch nächste Nachbarn – Umlapp-Bewegungen auftreten können.

6.5 Freies Volumen und erstes Adsorptions-Modell

Zur Einlagerung *freien Volumens* kann es aufgrund von Verspannungen und Verzerungen in der Früh-Phase des Adsorptionsprozesses kommen, wenn das Globul auf der Oberfläche auftrifft. Einige dieser leeren Räume werden während der Relaxation wieder verschwinden, aber einige nicht, da das System in einem glasartigen Zustand ist. Diese verbliebenen leeren Räume umgeben von Ketten-Teilen bieten nun Raum für eine oder mehrere von ihnen, sich relativ unbehindert zu bewegen.

Abb. 39 zeigt das Volumen-Verhalten eines freien Globuls, das im Bereich von 400 K nach 500 K einen Volumenausdehnungskoeffizienten β von $5.7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ aufweist.

$$\beta = \frac{\Delta V}{V \Delta T} \quad (32)$$

Der experimentelle Wert für Polyethylen beträgt $7.1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Kühlt man experimentell reale amorphe Polymere aus dem gummi-elastischen Zustand in den Glaszustand ab, so friert bei Erreichen der Glastemperatur T_g – bei raschem Abkühlen liegt T_g etwas höher – freies Volumen ein – es kann nicht mehr ausdiffundieren. Die Volumenabnahme verläuft unterhalb von T_g mit sinkender Temperatur langsamer – ein Knick im Verlauf des spezifischen Volumens liegt vor. In diesem Sinne ist der Glaszustand ein thermodynamischer Nichtgleichgewichtszustand – das spezifische Volumen ist in diesem Zustand höher, als es nach den Gesetzen der Thermodynamik sein sollte.

In den hier vorgestellten Simulationen sind die freien Globulen nicht durch einen kontrollierten Abkühlprozess, sondern in einem isotherm durchgeführten Kettenverknäuelungsprozess entstanden – in einer Balance von Energie und Entropie – bei dem grundsätzlich aber auch freies Volumen eingeschlossen werden kann.

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang, was sich aus dem Volumen-Verhalten unterschiedlich stark adsorbierter Systeme – Abb. 39 – über die Rolle des freien Volumens bei der Adsorption sagen lässt.

Auffallend ist zunächst der sehr unterschiedliche Volumenbedarf der Potential-2.5 Systeme bei 100 K – was sich in einem sehr großen Fehlerbalken ausdrückt. Bei den potentialstärkeren 10-er Systemen sind diese Abweichungen vom Mittelwert ebenfalls bei 100 K am stärksten – aber wesentlich geringer als bei den 2.5-er Systemen mit relativ geringer Anziehung durch die Oberfläche. Für beide Systeme verringert sich die Mittelwert-Abweichung mit der Temperatur.

Freie Globulen sind nicht immer kugelrund. Insbesondere bei 100 K behalten sie – besonders bei geringer Oberflächen-Anziehung – aufgrund ihrer glasigen Eigenschaft bei der Adsorption ihre Gestalt und lagern sich nicht immer in vollem Maße an die *Halbkugel* an. Im Containment können unausgefüllte Räume zwischen Globul und Regionen der *Halbkugel*-Fläche bleiben. Dies bedeutet, dass bei der Volumenbestimmung solche unausgefüllten Räume mitgezählt werden – diese sind nicht zu verwechseln mit dem freien Volumen, das durch Verformungen des Globuls beim Adsorbieren in dieses eingebaut wird. Trifft das freie Globul zufällig mit einer besonders geeignet geformten Stelle seiner “Außenhaut” auf die Halbkugel, kann trotz der glasigen Beschaffenheit die Anlagerung im Containment vollständig erfolgen. Auf diese Weise entstehen bei 100 K für potentialschwache Systeme relativ große Abweichungen vom Mittelwert.

150 K entspricht der Glastemperatur von Polyethylen, dort werden auch die ersten trans-gauche Switches registriert – die Globulen werden elastischer und können sich vollständig anlagern. Aufgrund dessen wäre ein Abfall des Volumen-Bedarfs von 100 K nach 150 K für beide adsorbierten Systeme zu erwarten. Der Verlauf der Mittelwerte deutet dies – besonders beim potentialschwachen 2.5-er System – an. Allerdings ist die Mittelwert-Abweichung bei diesem System – insbesondere bei 100 K

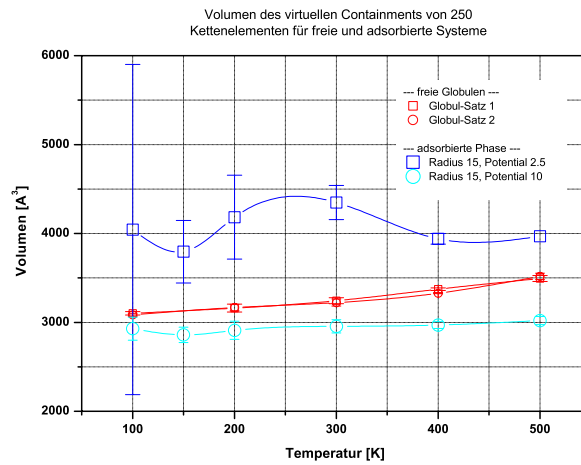


ABBILDUNG 39: Volumen, das vom Containment umgeben ist als Funktion der Temperatur – freie und adsorbierte Phase. Globul-Satz 1 und 2 unterscheiden sich zu Beginn der Simulation in der Verteilung der Start-Geschwindigkeiten auf die einzelnen Kettenelemente.

– so groß, dass dies nur als Indiz, aber nicht als signifikant gelten kann.

Die freien Systeme zeigen insgesamt einen im Wesentlichen linearen Verlauf – das lässt vermuten, dass beim Verknäuelungsprozess viel weniger freies Volumen als beim Adsorptionsprozess eingebaut wird.

Der Volumenausdehnungskoeffizient scheint bei tiefen Temperaturen geringfügig kleiner als bei hohen Temperaturen zu sein – das entspricht dem typischen Volumen-Verhalten amorpher Polymere.

Der Verlauf der beiden adsorbierten Systeme mit unterschiedlich starkem Oberflächenpotential zeigt diese nahezu lineare Volumen-Zunahme nicht, was im Folgenden durch das Zusammenspiel von freiem Volumen und der Anziehung durch die Oberfläche erklärt werden soll.

Überraschend ist die Tatsache, dass der Volumen-Unterschied zwischen dem 2.5-er und dem 10-er System derart deutlich ist – rund 25 %. Es findet also eine Verdichtung der Kettenelemente im Containment-Bereich durch die stärkere Anziehung der Oberfläche statt. Dabei ist der Volumenbedarf von 250 Kettenelementen im 2.5-er System aber deutlich höher als der des freien Referenzsystems – hier überwiegt also nicht die verdichtende Wirkung der Oberfläche, sondern das eingebaute freie Volumen.

Anhand des 10-er Systems bei 200 K und 300 K zeigt sich, dass freies Volumen durch die Verdichtung zum großen Teil herausgedrängt wird – das potentialschwache 2.5-er System leistet diese Verdrängung offenbar nicht, der Volumenbedarf ist in diesem Temperaturbereich besonders groß.

Bei höheren Temperaturen kann freies Volumen – wie am 2.5-er System zu erkennen ist – im Wesentlichen allein durch Kettenverschiebungen und Flip-Prozesse entkommen. Es ist allerdings anzunehmen, dass aufgrund der Kettenflexibilität bei 400 und 500 K auch schon weniger freies Volumen beim Anlagerungsprozess eingebaut wird als bei moderaten Temperaturen.

Bei 150 K wird beim Anlagerungsprozess – aufgrund des noch relativ glasartigen Verhaltens – weniger freies Volumen eingebaut als bei 200 bzw. 300 K – wie dem Verhalten beider adsorbierter Systeme zu entnehmen ist.

Aus all dem lässt sich folgendes *Adsorptions-Szenario* ableiten: Beim Anlagerungsprozess wird freies Volumen ins Globul eingebaut, doch nicht bei allen Temperaturen in gleichem Ausmaß. Vergleichsweise wenig gelangt im Bereich tiefer Temperaturen – 100 K und 150 K – ins Globul, da sich die Kette in einem glasig-starren Zustand befindet. Dasselbe gilt für hohe Temperaturen – 400 und 500 K – allerdings aus dem gegenteiligen Grund – die Kette ist relativ flexibel. Im Temperaturbereich dazwischen – 200 und 300 K – wird hingegen relativ viel freies Volumen in das Globul eingebaut.

Die anziehende Wirkung der Oberfläche verdichtet die adsorbierte Phase. Erhöhte Anziehung drängt vermehrt freies Volumen aus dieser heraus – insbesondere im Bereich der moderaten Temperaturen von 200 und 300 K. Bei hohen Temperaturen kann freies Volumen auch bei nur schwacher oder gar keiner Verdichtung durch Umklapp-Prozesse entkommen.

Wie aus den obigen Untersuchungen zur Anzahl von Flip-Prozessen abzulesen ist, bewirkt Verdichtung und das Herausdrängen von Anteilen freien Volumens – was in einer Größenordnung geschieht, dass es sehr nennenswerte Volumeneffekte verursacht – offenbar keine simple Dämpfung der Dynamik, stattdessen wird sie in der oben beschriebenen Weise verändert. Es ist anzunehmen, dass es sich beim herausgedrängten freien Volumen besonders um die großvolumigen Anteile handelt. Wie sich zeigen wird, spielen die kleinvolumigen Anteile bei der Erklärung der Veränderung der Dynamik eine wichtige Rolle.

Um den vorangegangenen Entwurf eines Adsorptions-Szenarios noch weiter zu verfeinern, steht die Frage im Raum, wo diese Umklapp-Prozesse auftreten und ob insbesondere jene mit hohen Switch-Raten in bevorzugten Regionen – *lokalisiert* also – anzutreffen sind. Bisher waren unter *Lokalisierung* bestimmte Elemente auf der Kette gemeint – jetzt sollen damit Bereiche im Raum bezogen auf ihre Lage zur Oberfläche angesprochen werden.

6.6 Lokalisierung von Multi-Switch Prozessen

Zur präziseren Beantwortung solcher Fragen wird nun versucht, mittels unterschiedlicher Containment-Geometrien eine verfeinerte Ortsbestimmung der Switch-Aktivität zu gewinnen. Dazu wird die Containment-Größe auf 100 Teilchen herabgesetzt. Gleichzeitig wird nicht mehr – wie oben – der Vergleich von Containment zu Gesamtkette hergestellt, sondern die Werte von zehn Containments zu je 100 Kettenelementen, die die Ketten in stets zehn getrennte, sich nicht überlappende, aneinandergrenzende, nicht notwendigerweise gleich große Raumbereiche unterteilen, nebeneinandergestellt.

Insbesondere ist von Interesse, ob eine unterschiedliche räumliche Verteilung auf die zehn Containments hinsichtlich der *Multiplizität* der Switch-Prozesse auftreten wird. Unter *Multiplizität* soll die Umklapp-Anzahl eines individuellen Torsionswinkels während des Beobachtungszeitraums verstanden werden⁶.

6.6.1 Geometrie-Typen – Auffächerung nach Containments

Als Geometrien zum Test der adsorbierten Globule wurden 3 Formen gewählt:

Zur Beschreibung der Geometrien sei noch einmal daran erinnert, dass die Modell-Oberfläche aus den drei Bestandteilen Halbkugel, Rand und flache Ebene besteht – auf diese Begriffe wird im Folgenden mehrfach Bezug genommen (vgl. Abb. 24).

- **Cap-Geometrie:** (Abb. 40)

Kettenelemente, die von dieser Containment-Form umschlossen werden, erfüllen zwei Bedingungen: Erstens befinden sie sich innerhalb der *Halbkugel* – reichen also nicht “hinauf” bis in die Region, die vom *Rand* umgeben ist. Zweitens befinden sie sich innerhalb eines bestimmten Abstandsintervalls von der *Halbkugel*.

Anders ausgedrückt ist diese Containment-Form also von drei Grenzflächen umgeben: Nach oben hin begrenzt von einer – in Abb. 40 und Abb. 24 horizontal verlaufenden – ebenen Deckfläche, in welcher u.a. das Zentrum der *Halbkugel* liegt⁷. Die beiden anderen Grenzflächen sind selbst Halbkugeln, beide konzentrisch-kleiner als die Oberflächen-*Halbkugel*. Die jeweils kleinere der beiden wird so gewählt, dass sich zwischen beiden 100 Kettenelemente befinden.

Das adsorbierte Globul kann also zu jedem Zeitpunkt von der *Halbkugel* her beginnend in Containments des *Cap*-Typs zwiebelschalenartig aufgeteilt werden. Im Text wird auf sie durch die Bezeichnungsweise 100-er Containment etc. Bezug genommen. Dabei ist das 100-er Containment immer das oberflächennächste.

⁶ Im vorhergehenden Kapitel zur Stufen-Oberfläche auch *Umklapp-Häufigkeit* genannt.

⁷ Der Kreis, als die Grenzlinie zwischen *Halbkugel* und *Rand*, ist auch Teil dieser Deckfläche.

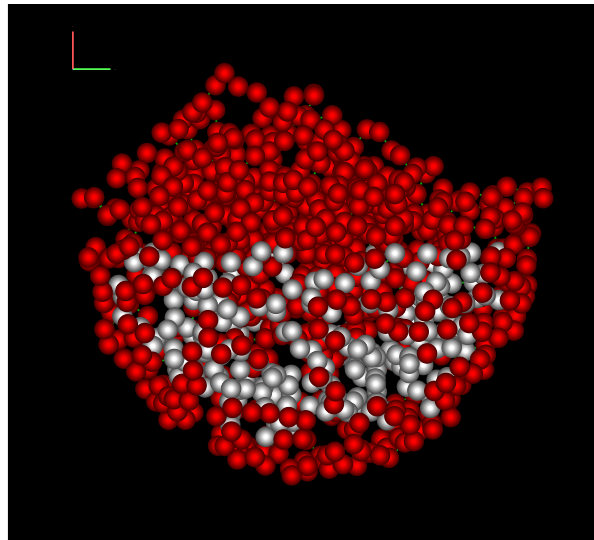


ABBILDUNG 40: *Beispiel für ein Containment der Cap-Geometrie. 100 hell markierte Kettenelemente befinden sich erstens innerhalb der Halbkugel – also nicht in der Höhe des Randes – und zweitens zugleich innerhalb eines bestimmten Abstandsintervalls von der Halbkugel.*

Tritt der Fall auf, dass das “innerste” – das Zentrum der *Halbkugel* einschließende Containment – nicht mehr mit 100 Kettenelementen aufgefüllt werden kann, weil alle weiteren Kettenelemente oberhalb der Deckfläche liegen, also die genannten Kriterien für diesen Geometrie-Typ nicht mehr erfüllen, wird für dieses und alle weiteren Containments *keine* Switch-Aktivität vermerkt.

Die Absicht ist, dass dieser Geometrie-Typ die Abstandsabhängigkeit zur *Halbkugel*-Oberfläche unter Vermeidung von Vakuum-Nähe-Effekten – die nach oben hin immer wahrscheinlicher werden – aufklären kann.

- **Layer-Geometrie:** (Abb. 41)

Diese Containment-Form leitet sich von der *Cap*-Geometrie ab. Es wird die Beschränkung, dass die Kettenelemente nur aus dem Raum innerhalb der *Halbkugel* stammen dürfen, aufgegeben, was Vakuum-Nähe-Effekte mit in die Zählung hineinbringt, so solche existieren. Das zweite Kriterium der *Cap*-Geometrie bleibt bestehen und wird nur insofern modifiziert, als sich das Abstandsintervalls nun nicht mehr nur auf den *Halbkugel*-Bereich, sondern auf die ganze Oberfläche – einschließlich *Rand* und jenseits davon auch auf die *flache Ebene* – bezieht. Die eingeschlossenen Kettenelemente beschreiben also eine Schicht, die äquidistant zur Oberfläche verläuft und deren Dicke sich durch 100 Kettenelemente ergibt.

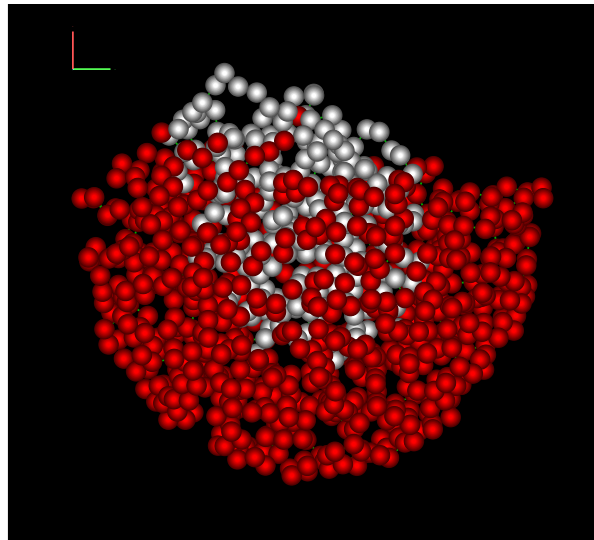


ABBILDUNG 41: *Beispiel für ein Containment der Layer-Geometrie. Die beiden Grenzflächen sind so gewählt, dass sich 100 helle Kettenelemente dazwischen befinden. Ihre Gestalt ist “parallel” – also äquidistant – zur Oberfläche.*

Diese Containment-Form ist also durch zwei Grenzflächen – einer Boden- und einer Deckfläche – gegeben: Wieder werden die Containments von der Oberfläche her gebildet und bezeichnet. Die Bodenfläche des ersten Containments ist identisch mit der Oberfläche, die Deckfläche liegt “parallel” zur Bodenfläche, und zwar soweit entfernt, dass genau 100 Kettenelemente im Containment und jedes beliebige andere schon außerhalb liegt.

Im Fall der *Layer*-Geometrie können also die 1000 Kettenelemente des adsorbierten Globuls vollständig in zehn schichtförmige Containments aufgeteilt werden. Mit diesem Geometrie-Typ soll abgefragt werden, ob *grundsätzlich* eine Abstandsabhängigkeit zur halbkugelförmigen Oberfläche besteht.

- **Horizon-Geometrie:** (Abb. 42)

Die *Horizon*-Geometrie soll klären, ob eine Tiefen- bzw. Höhenabhängigkeit der Switch-Raten vorliegt. Wie Abb. 42 schon nahelegt, soll unter *Höhe* dabei der senkrechte Abstand zum tiefstgelegenen Kettenelement⁸ verstanden werden. Mit *senkrecht* ist senkrecht zur *flachen Ebene* gemeint.

Die Bodenfläche des ersten, tiefstgelegenen Containments – dem 100-er Contain-

⁸ Ein Kettenelement kann tiefer liegen als die tiefstgelegene Stelle der Modell-Oberfläche, da die Oberfläche nicht durch ein starres Potential gegeben ist – Kettenelemente werden also auch jenseits des Potentialminimums auf der repulsiven Seite des Adsorptionspotentials liegen.

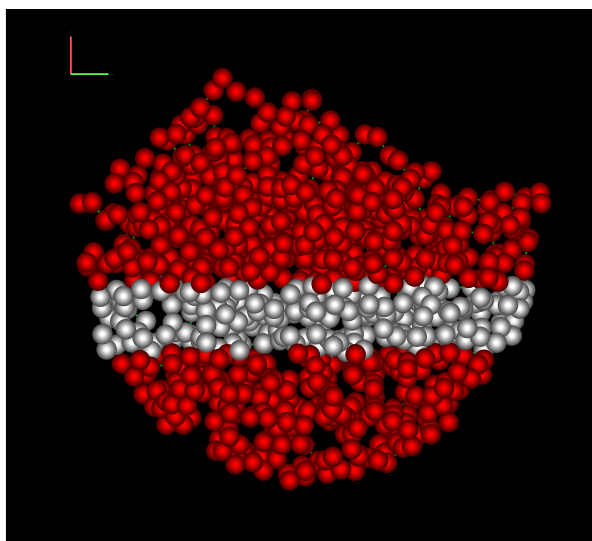


ABBILDUNG 42: *Beispiel für ein Containment der Horizon-Geometrie. Die beiden Grenzflächen sind so gewählt, dass sich 100 helle Kettenelemente dazwischen befinden. Sie verlaufen parallel zur flachen Ebene.*

ment – ist eine ebene Fläche, die zum einen parallel zur *flachen Ebene* und zum anderen die Position des tiefstgelegenen Kettenelements beinhaltet. Die Deckfläche liegt wieder parallel zur Bodenfläche und – ganz analog zum Konstruktions-Prinzip der vorhergehenden Containment-Geometrien – wieder soweit entfernt, dass genau 100 Kettenelemente eingeschlossen werden.

Die zehn Containments werden wieder ausgehend von unten gebildet und bezeichnet.

Horizon- wie zuvor die *Layer*-Geometrie ordnen also alle 1000 Kettenelemente vollständig und eindeutig einem der zehn Containments zu.

- **Kugel-Geometrie für des freie Globul:**

Auch für die freien Globulen wurde eine Containment-Geometrie gewählt, so dass auch für die unadsorbierten Referenz-Systeme eine Untersuchung hinsichtlich einer etwaigen *Lokalisierung* der Switch-Aktivität möglich wird. Dazu werden, ausgehend vom Schwerpunkt des Globuls, konzentrische Kugelschalen darumgelegt, sodass die äußerste, zehnte Schicht noch das vom Schwerpunkt entfernteste Kettenelement einschließt.

Die Dicke der Containments ergibt sich in allen Fällen, für die adsorbierten wie die freien Globule, aus den Positionen, also dem Platzbedarf, der Raumerfüllung der durch die verschiedenen Geometrien bzw. Kriterien spezifizierten 100 Kettenele-

mente.

6.6.2 Zähl-Verfahren

Für diese Untersuchung wird das Zähl-Verfahren noch einmal etwas verändert: Die Kette wird Torsionswinkel für Torsionswinkel, wie bei den vorausgegangenen Verfahren, während jeden Zeitschritts überprüft. Switch-Bewegungen eines jeden der 997 Torsionswinkel werden registriert. Da Kettenteile sich im Laufe des Beobachtungszeitraums bewegen, kommt es vor, dass sie Containment-Grenzen überqueren – je kleiner die Containments sind, desto wahrscheinlicher.

Bisher – solange nur eine große 250-Teilchen Containment-Zone betrachtet wurde – hat die Zählung und Ermittlung der Multiplizität eines Torsionswinkels in dieser Containment-Zone so erfolgt, dass ein Flip-Prozess nur dann gezählt wurde, wenn der betreffende Torsionswinkel zu diesem Zeitpunkt innerhalb des Containment-Bereichs war. Die *Containment-Multiplizität* für diesen Winkel konnte also kleiner sein als die uneingeschränkte – ermittelt aus der gesamten Konformation.

Nun – im Fall von 10 kleinen, dünnen 100-Teilchen Containment-Zonen – wird die Multiplizität erst für die gesamte Konformation, also alle Torsionswinkel über den gesamten Zeitraum, bestimmt. Zusätzlich wird dann registriert, wie häufig dies in den jeweiligen Zonen geschehen ist. Liegen die, eine Rotationsbindung bildenden Teilchen in zwei verschiedenen Containments, so geht dies je zur Hälfte in die Zählung beider beteiligter Containments ein. *Gewichtet* mit der Multiplizität ergibt sich daraus die zugehörige *Switch-Anzahl* für dieses Containment.

Führt ein Torsionswinkel beispielsweise insgesamt 9 trans-gauche Umlagerungen im Laufe des Beobachtungszeitraums aus, wovon sich 3 in einem bestimmten Containment ereignen und der Rotationsbond einer weiteren Umlagerung von diesem in ein benachbartes Containment reicht, so beträgt die *Multiplizität* 9, und die *Switch-Anzahl* für diesen 9-er Switch in diesem konkreten Containment $\frac{3 \cdot 5}{9}$.

6.6.3 Gesamte Switch-Anzahl in den Containments

Interessiert man sich – aufgefächert nach den Containments und den Geometrie-Typen – für die Verteilung der *gesamten Switch-Anzahl*, entsteht nachfolgendes Bild. Unter *gesamter Switch-Anzahl* ist dabei die Anzahl aller im Beobachtungszeitraum und im jeweiligen Containment stattfindenden Flip-Prozesse gemeint, die sich als Summe über alle nicht-gewichteten Switch-Anzahlen errechnet.

Im Fall des freien Globuls entsteht dabei ein über die zehn Containment-Zonen hin insgesamt ausgeglichenes Bild (vgl. Abb. 48 des Anhangs). Es gibt keine Anzeichen

für eine ruhige, verdichtete Zentrums-Zone bzw. eine sehr viel beweglichere vakuumnahe, wie man vielleicht intuitiv erwarten könnte.

Eine ähnliche Verteilung in den Containments findet man für die *Horizon*-Geometrie der adsorbierten Phase (Abb. 49, Anhang). Auch hier ist die Summe aller Switches insgesamt ausgeglichen. Auch hier finden sich keine Anzeichen einer immobilisierten, bodennahen Zone bzw. einer sehr viel beweglicheren vakuumnahen – es gibt zwar dafür Beispiel-Systeme aber auch Gegenbeispiele.

Deutlichere Aussagen erhält man aus der *Layer*-Geometrie (Abb. 50, Anhang). Für höhere Temperaturen wie 400 K und 500 K sowie stärkere Potentiale – 10, 20 – ist oberflächennah ein relativ hoher Wert abzulesen. Dieser fällt dann bis in den Bereich der 300-er und 400-er Containments ab. Weiter außerhalb zeigt sich unterschiedliches Verhalten. Im Fall des schwächeren Potentials – 2.5 – sind die Switch-Raten relativ gleichverteilt.

Noch differenzierter gibt die *Cap*-Geometrie Auskunft (Abb. 51 und 52, Anhang). Bei 300 K und 400 K fällt die Switch-Dynamik von den oberflächennahen Schichten zu denen nah dem *Halbkugel*-Zentrum ab – für die Potentialstärke 10 deutlicher als für 2.5. Bei 500 K liegt die deutlichste Switch-Dynamik in den oberflächennahen und den Regionen nah dem *Halbkugel*-Zentrum. Der zentrumsnahe Bereich ist bei 500 K schon vakuumnah, da das Vakuum bei hohen Temperaturen bis in die *Halbkugel* hineinreichen kann. Der Bereich dazwischen verhält sich deutlich ruhiger.

Minimale Aktivität herrscht für den großen Kugel-Radius 25 im Bereich des 300-er Containments – für Potential-10 Systeme deutlicher als für 2.5-er.

Im Fall des kleinen Radius 15 zeigt sich die niedrigste Aktivität in der Region um das 200-er Containment, was – wie sich später zeigen wird – aus dem geringen Beitrag der hochfrequenten Switches resultiert, die in dieser Region ebenfalls die geringste Aktivität zeigen.

Nachdem aus der Verteilung aller auftretenden Switches Lokalisierungstendenzen zu erkennen sind, stellt sich die Frage, ob durch eine weitere Ausdifferenzierung der Untersuchung, beispielsweise durch eine separate Betrachtung der auftretenden Multiplizitäten, eine Präzisierung möglich wird.

Im Folgenden werden Torsionswinkel, die eine Multiplizität von 1 bzw. 2 besitzen, als 1-er bzw. 2-er Switches bezeichnet.

Für solche niederfrequenten Switches der Multiplizität 1 und 2 lässt sich für die meisten Systeme generell feststellen, dass sie entweder relativ gleich oder relativ unsystematisch über die Containments verteilt sind. Auffallend gleichmäßig sind die 1-er und 2-er Switches in den freien Globulen über die Zonen verteilt. Die *Layer*-Geometrie deutet eine leicht aktivere innerste Schicht bezüglich 2-er Switches an. Die Belegung der *Cap*-Containments kann ein Indiz dafür sein, dass 1-er und 2-er Switches einem leichten Anstieg bei Potentialstärke 10 verglichen mit 2.5 unterliegen.

Darüber hinausgehende Aussagen für solche niederfrequenten Switches bewegen sich dann schon deutlich außerhalb des Signifikanz-Niveaus und werden spekulativ.

6.6.4 Multi-Switch Prozesse – Lokalisierung

Wendet man sich den *Multi-Switch Prozessen*, also den Switches mit höherer Multiplizität – etwa 3 und mehr, kurz auch als *3plus-Switches* oder *3plus-Flips* bezeichnet – zu, so zeichnet sich ein weniger ausgeglichenes Bild ab. Aus der Analyse zahlreicher Systeme – auszugsweise sind sie im Anhang angegeben – zeigen sich folgende Tendenzen:

Im freien Globul finden sich solche 3plus-Switches bei 400 K vor allem zentrumsnah, vereinzelt aber auch vakuumnah (Abb. 53, Anhang). Mit steigender Temperatur – 500 K – treten höherfrequente Switches auch in den mittleren Zonen – 500-er bis 800-er Containment – auf, doch deutlich stärker im globulzentralen und im vakuumnahen Bereich.

Bei einer Aufteilung der Kette nach Containments vom *Horizon*-Typ finden höhere Switches tendenziell tief unten, d.h. bodennah aber auch vakuumnah statt (vgl. Abb. 54 – Abb. 57 des Anhangs).

Sucht man die höheren Switches mit der *Layer*-Geometrie, lassen sie sich oberflächennah oder besonders oberflächenfern orten (vgl. Abb. 58 – Abb. 61 des Anhangs).

Beim *Cap*-Typ findet man höhere Switches dort, wo auch die Gesamt-Switch-Anzahl besonders hoch war: nah der Oberfläche und nah dem *Halbkugel*-Zentrum, also vakuumnah (vgl. Abb. 62 – Abb. 65 des Anhangs).

6.6.5 Diskussion

Insgesamt zeigt sich also für das adsorbierte und das freie Globul eine Tendenz, dass Multi-Flip Prozesse bevorzugt in gewissen ausgezeichneten Regionen des Globuls auftreten, die mit der Entfernung zur Oberfläche zusammenhängen.

Die erhöhte Aktivität der Vielfach-Switches, also der Kettenstellen, deren Torsionswinkel, während der Beobachtungsdauer von 100 ps mehrmals trans-gauche Umklapp-Prozessen unterliegen, tritt bevorzugt in den *oberflächennahen* bzw. in den besonders *oberflächenfernen* und damit zugleich *vakuumnahen* Regionen der Kette auf. Abb. 43 zeigt ein typisches Beispiel.

Die oberflächennahen Effekte lassen sich mit dem oben entworfenen Adsorptions-Szenario gut erklären.

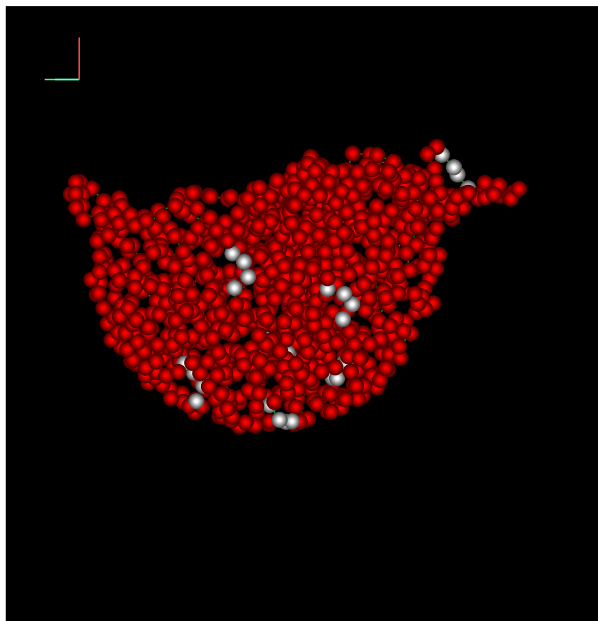


ABBILDUNG 43: *3plus-Switches: Hell markiert sind die häufiger als dreimal umklappenden Torsionswinkel dieses Systems (Radius 15 Å, Potential 10, 500 K) – die höchste Switch-Rate ist sechs, alle Switch-Raten dazwischen sind vertreten. Dies ist ein typisches Beispiel bei dem mehrere oberflächennah stattfindende Multi-Switch Prozesse auftreten.*

Die höheren Umklapp-Raten zum Vakuum hin sind gut zu verstehen, da Kettenbewegungen, die durch Wärmebewegung und Stöße benachbarter Kettenteile verursacht werden, zum Vakuum hin zwar noch durch die anziehende, aber nicht mehr durch die abstoßende Wirkung des van-der-Waals Potentials benachbarter Kettenteile behindert werden, da sie im Wesentlichen nur noch einseitig, zur restlichen Kette hin, benachbart sind.

Im Fall des unadsorbierten freien Referenz-Globuls zeigt sich eine Lokalisierung erhöhter Switch-Raten für solche höherfrequenten Switches ebenfalls in der Übergangszone hin zum Vakuum, auf der “Außenhaut” also.

Ein zweiter Lokalisierungsbereich für Multi-Flips ist auch das Zentrum des Globuls. Bei diesem System – bei dem keine Oberfläche im Spiel ist – treten solche Multi-Flips allerdings erst oberhalb von 300 K auf.

Hauptargument bei der Aufklärung des Auftretens von Multi-Flip Effekten bei höheren Temperaturen im Zentrum eines ungestörten, relaxierten, unadsorbierten, freien Globuls ist das Kräftegleichgewicht der van-der-Waals Kräfte in der Mitte des

Globuls.

Der Grenzbereich zum Vakuum stellt die gegenteilige Situation dar – direkt benachbarte Kettensequenzen und die Restkette verursachen im Wesentlichen eine Anziehung in Richtung des Kettenschwerpunktes.

Die Situation von Kettensegmenten im zentrumsnahen Bereich ist also im Prinzip zu vergleichen mit der eines frei aufgehängten Magneten, der im Einflussbereich dreier oder mehrerer anderspoliger fixierter Magneten über diesen schwingt. Die hohe Temperatur der Kette korrespondiert mit der kinetischen Energie des schwingenden Magneten, die hoch genug sein muss, damit der Magnet nicht von einem der anderen “eingefangen” wird.

Ist die Temperatur zu gering, reicht die Wärmebewegung nicht aus, die Kettensegmente im Zentrum hinreichend dynamisch zu halten. Die van-der-Waals Wechselwirkung mit direkt benachbarten Abschnitten der Kette ist dann stark genug, trans-gauche Übergänge zu verhindern, auch wenn das Kräftegleichgewicht im Hinblick auf den Rest der Kette besteht.

6.6.6 Multi-Switches bei moderaten Temperaturen

Die unterschiedlichen Geometrien liefern speziell für nicht zu hohe Temperaturen – unterhalb 400 K – Indizien für Tendenzen, die den Anschein der Widersprüchlichkeit oder Unvereinbarkeit aufkommen lassen. Dies soll in diesem Abschnitt geklärt und zu einem in sich *konsistenten Bild* zusammengeführt werden.

Im Fall des freien Globuls treten keine Multi-Flips für tiefe und mittlere Temperaturen einschließlich 300 K auf – weder im Zentrum noch zum Vakuum hin.

In den Kugelschalen mit Radius 15 und Temperaturen bis einschließlich 300 K treten ebenfalls so gut wie keine Flips im Grenzbereich zum Vakuum auf. Allerdings lassen sich welche innerhalb der *Halbkugel* nachweisen. Dort sind sie bevorzugt oberflächennah lokalisiert.

Bei den hier diskutierten niedrigen und moderaten Temperaturen und bei nicht zu starkem Oberflächen-Potential – 2.5 oder 10 – ist das Verhalten von 3plus-Flips in der *Halbkugel* mit Radius 25 dasselbe wie im freien Globul – es sind keine höheren Switches festzustellen.

Dies wird verständlicher, wenn man folgende Überlegung anstellt: Die Ketten sind bei der *Halbkugel* mit Radius 25 nicht in der selben Weise eingebettet wie im Fall des Radius 15, sie füllen die *Halbkugel* nicht bis zum *Rand* auf, Bewegungen der Kettenelemente sind deshalb weniger behindert. Freies Volumen kann durch Relaxation leichter verschwinden. Auf einer Skala, die den Grad an Zwangsbedingung oder äußerer räumlicher Einschränkung anzeigt, läge das in eine große *Halbkugel* adsorbierte Globul zwischen den beiden – in diesem Sinne extremeren Systemen –

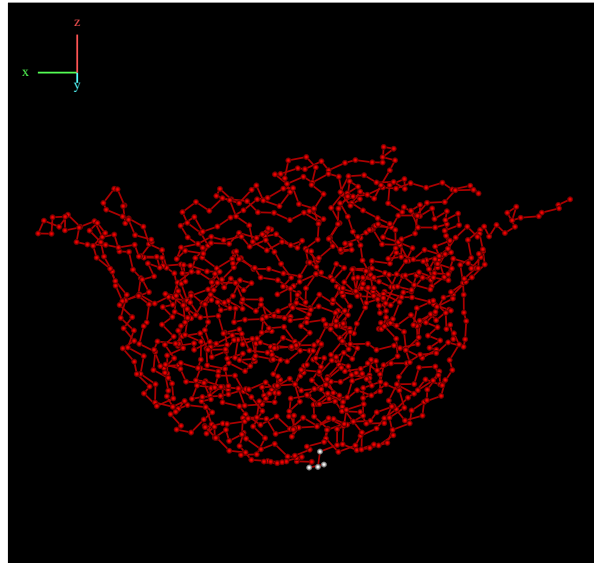


ABBILDUNG 44: *Multi-Switch Prozess in einem typischen System: Hell markiert ist der am häufigsten umklappende Torsionswinkel dieses Systems (Radius 15 Å, Potential 10, 500 K) – im Laufe von 100ps kommt es zu sechs trans-gauche Flips. Dies ist ein typisches Beispiel eines oberflächennah stattfindenden Multi-Switch Prozesses. Ausreichend freies Volumen erlaubt Bewegungen auf der Oberfläche.*

nämlich dem freien Globul und der in die *Halbkugel* mit kleinem Radius adsorbierten Phase.

Im Fall von Potential-20 Radius-25 Systemen existieren bei 300 K typischerweise Bereiche mit einigen wenigen Lagen auf einer ausgedehnten ersten unteren Schicht. Höhere Switches treten bevorzugt oberflächennah und innerhalb der *Halbkugel* auf. Zusätzlich und anders als bei Systemen mit geringerer Potentialstärke bei vergleichbarer Temperatur, treten im Fall von Radius-25 Systemen 3plus-Switches auch im Grenzbereich zum Vakuum auf.

Dieser deutliche Unterschied ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass die Containment-Dicken bei Systemen mit Potential 20 und Radius 25 geringer sind als bei allen anderen Systemen. So können sich die vier Kettenelemente, die einen Torsionswinkel bilden, über fast alle Containments erstecken. Beispielsweise reicht der hochfrequenteste, bei 300 K auftretende, 3plus-Switch aus den Potential-20 Systemen – ein 5-er Switch – über den ganzen Beobachtungszeitraum hinweg von der Containment-Region 100/200/300 bis in den Bereich 700/800 der *Layer*-Geometrie. Das lässt sich auch sehr gut mit Hilfe von Visualisierung “beobachten”, indem die entsprechenden vier Kettenelemente markiert werden und die zeitlich aufeinander-

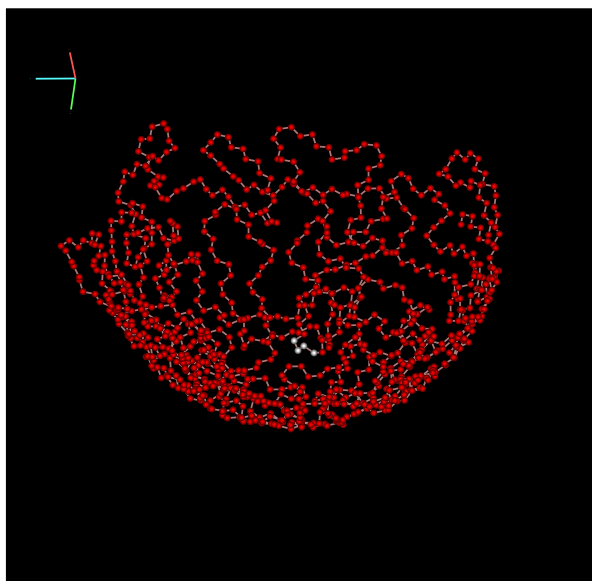


ABBILDUNG 45: *Multi-Switch Prozess in einem wegen der hohen Potentialstärke 20 sehr flach angelagerten System bei großem Kugel-Radius 25 und 300 K. Hell markiert sind die Teilchen, deren Torsionswinkel mit einer Switch-Rate von fünf am häufigsten umklappt. Es besteht ausreichend Raum für Bewegungen auf der Oberfläche. Vgl. Abb. 46.*

folgenden Konformationen, nach Art eines Films, abgespielt werden. Stets reichen die vier Kettenelemente von den oberflächennahen bis in die vakuumnahe Region dieses Potential-20 Systems.

Der Beobachtung solcher Visualisierungen ist die Erkenntnis zu verdanken, dass äquipotentiale Verschiebungen von Kettenteilen, vor allem in der untersten, oberflächennächsten Schicht trans-gauche Umlagerungen bewirken. Ganz besonders bei den – lokal durch den *Crossover-Verknüpfungspunkt Effekt* immobilisierten – Potential-20 Systemen bei moderaten Temperaturen, ist das der vorherrschende Mechanismus bei Vielfach-Switches (vgl. Abb. 44 – 46).

Analog zu Unterschieden zwischen 2.5-er und 10-er Systemen des kleinen Kugelradius 15 bestätigt sich auch an diesen 20-er Systemen: Ein stärkeres Oberflächen-Potential bewirkt das Auftreten größerer Multiplizitäten und erhöht die Anzahl der auftretenden kleineren.

Bei dieser Untersuchung von Multi-Flip Prozessen bei niedrigeren Temperaturen konnten Bedingungen und Umstände für ihr Auftreten bzw. für ihr Ausbleiben deutlich zutage treten. Dabei konnten Ursachen und Elementar-Prozesse mit aufgeklärt werden.

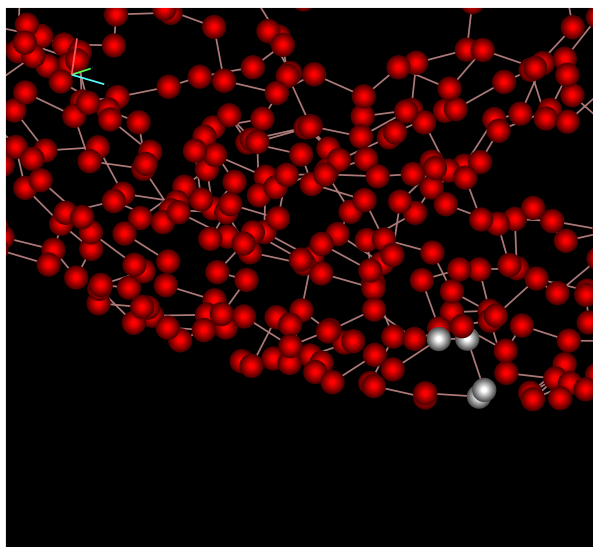


ABBILDUNG 46: *Multi-Switch Prozess: Torsionswinkel aus Abb.45 – vergrößert und aus anderer Perspektive. Der Rotationsbond reicht von der ersten in die zweite Adsorptionsschicht. Typische Konstellation für das mehrfache Auftreten von transgauche Flips nah der Oberfläche: Die beiden oberen, hell markierten Teilchen sind mit anderen, rot gefärbten Teilen der Kette verbunden, für die zwei unteren hell markierten Teilchen ist Raum, sich auf der Oberfläche zu bewegen – das kann zu Drehbewegungen um die Rotationsbindung führen.*

Bei höheren Temperaturen erzwingt die Wärmebewegung eine allgemeine Dynamik der Kette bei der sich die Sensitivität der Switch-Abhängigkeit von den diskutierten Parametern nicht mehr so deutlich zeigt.

In einem allgemeineren Sinn sind die Betrachtungen bei Temperaturen, bei denen die Switch-Aktivität erst einzusetzen beginnt, Randbedingungen, die von einem Modell miterfüllt werden müssen, das die Kettendynamik vor und nach dem Adsorptionsprozess erklären will.

6.6.7 Verfeinertes Adsorptions-Szenario

Tritt das Globul mit der Oberfläche in Kontakt – erreichen also die ersten Kettenelemente das Potentialminimum der Oberfläche – kommt es im ganzen Globul zu Verspannungen und Verschiebungen von Kettenteilen. Je nach Potentialstärke führt dies zu einer mehr oder weniger starken Verformung des Globuls. Benachbarte Kettenteile, die der Oberfläche besonders nah kommen, können je nach lokaler Konstellation durch rückwärtige, der Oberfläche fernere Kettenteile, die aber auch noch

einer hinreichenden, effektiven Beeinflussung durch das anziehende Oberflächenpotential unterliegen, entweder aufeinandergeschoben oder auseinandergedrängt werden. Ein Aufeinanderschieben wird, wenn der Abstand zwischen den Kettenteilen entsprechend klein wird, durch die van-der-Waals Abstoßung zum Stoppen gebracht. Durch ein Auseinanderdrängen kann zusätzliches *freies Volumen* entstehen. Beide Möglichkeiten treten typischerweise an Stellen der Außenhaut des freien Globuls auf, wo die Lamellenstruktur sich rückfaltender Kettenabschnitte ebensolche benachbarten Kettenteile bietet.

Durch Relaxation können solche entstandenen Räume wieder gefüllt werden, doch passiert das nicht in allen Fällen. Das Entstehen und Fortbestehen solch freien Volumens im oberflächennahen Bereich, verglichen mit dem zentral im Innern der adsorbierten Phase liegenden Bereich, wird sicher durch die Tatsache begünstigt, dass keine Wärmebewegung der Oberfläche selbst stattfindet, der Untergrund also unflexibel ist und nicht nachgibt, sodass hier der Crossover-Verknüpfungspunkt-Effekt eher zu erwarten ist. Durch diese Gegebenheiten und durch die Kettensteifigkeit selbst kann freies Volumen bestehen bleiben. Die Potentialstärke der Oberfläche und die Temperatur haben ebenfalls einen Einfluss auf die Anzahl und die Größe der Einschlüsse freien Volumens. So bewirkt eine höhere Temperatur ein leichteres Gleiten der Ketten aneinander, sodass die Kettenbeweglichkeit steigt, freies Volumen schließt sich eher. Dies erinnert an die Modelle virtueller Röhren der Netzwerk-Theorien. Bei schwächerem Potential wird groß- aber auch kleinvolumiges freies Volumen weit weniger stark herausgedrängt, zusätzlich tritt der Crossover-Verknüpfungspunkt-Effekt seltener auf – beides erhöht die Beweglichkeit und Flexibilität.

Wärmebewegung adsorbierter Kettenteile direkt auf der Oberfläche ist durch freie Räume begünstigt und kann trans-gauche Umklapp-Bewegungen mit sich bringen. Schließt sich der Raum auch weiterhin nicht, können an solchen Stellen Multi-Switch Prozesse auftreten.

6.6.8 Switch-Frequenzen

Das Auftreten von Multi-Flip Prozessen ist, wie bereits angesprochen, mit einer Frequenz verbunden. So entspricht etwa das Auftreten von 10 Switches innerhalb von 100 *ps* einer Frequenz von 100 *Ghz*. In filmartigen Konformationen der 20-*er* Systeme wurden bei hohen Temperaturen vereinzelt bis zu 19 Flips – 190 *GHz* – registriert. Im freien Globul treten im Bereich von 400 bzw. 500 K Frequenzen nicht über 60 *GHz* auf. In 2.5-*er* Systemen liegen die höchsten Frequenzen zwischen 50 und 80 *GHz* und 10-*er* Systeme liefern Spitzen-Frequenzen im Bereich von 80 bis 150 *GHz*. In diesen Zahlen zeigt sich wieder besonders deutlich die Potential-Abhängigkeit. Doch auch die Abhängigkeit vom *Halbkugel*-Radius ist sichtbar, denn in den für die 2.5-*er* und 10-*er* Systemen angegebenen Frequenz-Bereichen liefern immer die Radius-15

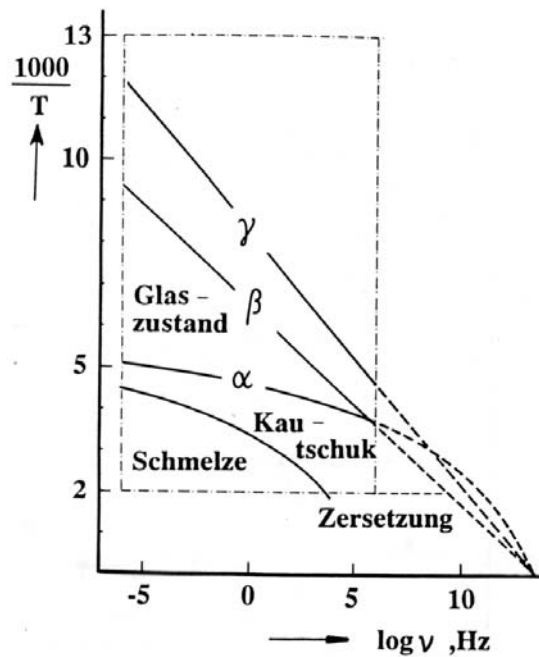


ABBILDUNG 47: Lage der Aggregatzustände eines amorphen unvernetzten Polymers in einem Arrhenius-Plot. Reziproke Temperatur – multipliziert mit einem Faktor – aufgetragen gegen den Logarithmus der Frequenz. Das im Allgemeinen für mechanische Messungen zugängliche experimentelle Fenster ist durch eine strichpunktierte Linie angedeutet. 500 K entsprechen hier dem Wert 2 auf der Temperatur-Achse, 200 K dem Wert 5. Die maximale Frequenz des α -Prozesses bei 500 K liegt in der Größenordnung von 100 GHz. [132]

Systeme die Obergrenze, Radius-25-er die untere.

Ein Vergleich mit in der Literatur [132], [133], [134] bekanntem Frequenz-Verhalten von amorphen unvernetzten Polymeren lässt sich an Hand von Abb. 47 herstellen.

Sekundäre Relaxationserscheinungen – als β und γ angedeutet – erscheinen in diesem Bild als Gerade, die sich auf der Abszisse etwa im Punkt 13.5 schneiden. Heijboer [134] analysierte sekundäre Relaxationen für viele Polymere und entwickelte eine universell gültige Korrelation. Im Grenzfall unendlich hoher Temperaturen ergibt sich daraus eine universelle Maximal-Frequenz von $\nu_{max} = 10^{13.0(\pm 1.0)} \text{ Hz}$ für eine Vielzahl von Polymeren [133].

Bei amorphen Polymeren bezeichnet man den Glasübergang im Allgemeinen als α -

Prozess. Bei β -Relaxationen handelt es sich meistens um molekulare Bewegungen von Seitengruppen, γ -Relaxationen beruhen häufig auf dem Umklappen chemischer Ringstrukturen oder kurzer Segmente in Seitengruppen.

Der Glasübergang – als α bezeichnet – wurde in Abb. 47 in Form einer *WLF-Gleichung* angenommen. Dabei ergibt sich eine horizontale Asymptote bei sehr niedrigen Frequenzen und eine vertikale Asymptote für sehr hohe Frequenzen und Temperaturen.

Bestimmt man aus Abb. 47 die Maximal-Frequenz bei 500 K – den in dieser Arbeit verwendeten höchsten Temperaturen – so kommt man für die α -Relaxation auf Frequenzen in der Größenordnung von 10^{11} Hz – also rund 100 GHz .

Das ist genau die Größenordnung der in dieser Arbeit gefundenen Spitzen-Frequenzen.

Aus dem Verlauf des α -Prozesses kann – andersherum – geschlossen werden, dass eine lokale Absenkung der Glastemperatur in der adsorbierten Phase stattfindet, dies um so stärker je höher die lokal auftretenden Spitzen-Frequenzen ausfallen⁹.

Tatsächlich findet sich die Bestätigung im Auftreten von 3plus-Switches. Keines der untersuchten Potential-2.5 Systeme zeigt Multi-Flip Aktivität bei weniger als 300 K. Bei 300 K zeigt sich im Fall der Radius-15 Systeme nur geringe Aktivität die sich bei Potentialerhöhung auf 10 deutlich verstärkt und sich auf die kältere 200 K Umgebung ausweitet. Dies ist ein klarer Beleg für die lokale Glaspunktabsenkung bei höherer Spitzen-Frequenz. Dieselbe Erscheinung tritt bei den Radius-25 Systemen auf: Keine 3plus-Flips sind im Fall der Potential-2.5 und 10 Systeme bei Temperaturen unter 400 K zu verzeichnen, während das 20-er Potential deutliche Aktivität bei 300 K zeigt.

Die Glastemperaturabsenkung durch stark attraktive Oberflächen ist auch aus Abb. 51 abzulesen, die die Summe aller auftretenden Switches – auch der mit kleinen Multiplizitäten von 1 und 2 – darstellt. Unterhalb der Glastemperatur von Polyethylen von etwa 150 K – vgl. oben – zeigen nur noch potentialstarke Systeme Konformationsumlagerungen.

⁹ Die α -Prozess-Linie muss für ein System, dass eine höhere Maximal-Frequenz – beispielsweise auf der 500 K-Isotherme – besitzt als das eingezeichnete, nach oben – d.h. zu niedrigeren Temperaturen – verschoben werden, wenn die Maximal-Frequenz auf der Isothermen und der 13.5-Wert auf der Ordinate Punkte der Glasübergangskurve sind.

7 Schlussbemerkung

In dieser Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von Polymeren mit Hilfe der Computersimulation untersucht.

Bei Arbeiten mit Annealing-Verfahren im Zusammenhang mit temperaturabhängigem Ablöse-Verhalten von Ketten von der glatten Oberfläche und zunehmend entropiedominierter Dynamik zur Lösung von Kettenüberkreuzungen bei höheren Temperaturen, fiel ein Stabilisierungs-Effekt oberflächennaher Kettensequenzen auf – der *Crossover-Verknüpfungspunkt Effekt*. Im Anziehungsbereich der Oberfläche stellen Kettenüberkreuzungen schwache Verknüpfungs- oder Netzwerkpunkte dar, da aufeinandergedrückte Kettensequenzen nicht mehr ungehindert aneinander abgleiten können. Dieser Effekt wird deutlicher mit zunehmender Adsorptionsstärke.

Im Unterschied zu Untersuchungen mit einer Modell-Kette ohne intramolekulare van-der-Waals Wechselwirkung, kann die in dieser Arbeit verwendete – realistischere – Kette eine Energie-Minimierung auch durch Kontakte mit anderen Kettenteilen erfahren – dies begünstigt den *Crossover-Verknüpfungspunkt Effekt*. Darüberhinaus macht es eines der beiden zentralen Ergebnisse aus Simulationen an Stufen-Oberflächen verständlich: Aus einem Vergleich des Adsorptionsverhaltens an glatten und Stufen-Oberflächen ergibt sich eine Bestätigung für das von *Heinrich* und *Vilgis* beschriebene Anlagerungsverhalten. Zusätzlich zur Energie-Minimierung tritt das Entropie-Argument bei der Erklärung eines zweiten wesentlichen Ergebnisses hinzu: Mit steigender Temperatur lagert sich die Kette näher und flacher an beide Oberflächen-Typen an, doch füllt sie nicht alle Ecken der Stufenoberfläche aus.

Ein erstaunlicher Kontrast zwischen glatter und gestufter Oberfläche zeigt sich im Verhalten von *trans-gauche* Umklapp-Prozessen – einer dynamischen Größe, die eng mit der Entropie in Zusammenhang steht.

Um diese Dynamik genauer zu untersuchen, wurde die Halbkugel-Oberfläche modelliert. Vor allem soll für den vorliegenden Kettentyp an allen Stellen des Modells Anlagerung möglich sein, um die Dynamik auf der strukturierten Oberfläche – ohne Sonderdynamiken aus beispielsweise frei über Ecken schwebenden Kettenteilen berücksichtigen zu müssen – messen zu können. Zum anderen soll nach wie vor eine Ähnlichkeit zur Rauigkeit eines Füller-Partikels bestehen.

Die Ergebnisse zeigen, dass unterhalb der experimentellen Glastemperatur von Polyethylen keine nennenswerten *trans-gauche*-Umlagerungen in den untersuchten Systemen mehr auftreten. Oberhalb der Glastemperatur kam der Volumenausdehnungskoeffizient dem experimentellen von Polyethylen sehr nahe. Die adsorbierten Systeme wichen davon stärker ab, da die Auswirkung von *Verdichtung* durch die Nähe der Oberfläche – vor allem im Hinblick auf *freies Volumen* – ein lineares Verhalten

wie im bulk-Material nicht erwarten lassen. Vereinzelte Flip-Prozesse unterhalb der experimentellen Glastemperatur wurden als Dynamik identifiziert, die durch eine *Glaspunkt-Absenkung* aufgrund stark attraktiver Potentiale zustande kommt.

Untersuchungen zum Volumen-Verhalten können so interpretiert werden, dass sich folgendes *Adsorptions-Szenario* ergibt: Beim Anlagerungsprozess wird *freies Volumen* eingebaut – vergleichsweise wenig bei tiefen Temperaturen bis 150 K, da die Kette in einem glasig-starren Zustand ist. Dasselbe gilt für hohe Temperaturen – 400 K und darüber – die Kette ist relativ flexibel. Im Temperaturbereich dazwischen – 200 und 300 K – wird hingegen relativ viel freies Volumen eingebaut.

Die anziehende Wirkung der Oberfläche verdichtet die adsorbierte Phase. Erhöhte Anziehung drängt bevorzugt den großvolumigen Anteil des freien Volumens heraus – insbesondere im Bereich der moderaten Temperaturen von 200 und 300 K. Bei hohen Temperaturen kann freies Volumen auch bei nur schwacher oder gar keiner Verdichtung durch Umlagerungsprozesse entkommen. Trotz Verdichtung und Verlust von freiem Volumen bleibt immer noch genug Raum für Kettendynamik.

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit ist die verfeinerte Untersuchung der ketten-internen Dynamik eines Polymers beim Adsorptionsvorgang. Neben kooperativen Prozessen ist dabei auch die Mikro-Dynamik der Ketten ein zweiter wesentlicher Einflussfaktor beim Anlagerungsverhalten. Dazu erscheint es sinnvoll, bei Konformationsumlagerungen speziell auf das Verhalten des Torsionswinkels zu achten – insbesondere auf Übergänge von einer bevorzugten in eine andere bevorzugte Lage im Torsionswinkel-Potential.

Die Gesamt-Switch-Aktivität zeigt eine Verstärkung in der Nähe der Oberfläche – diese Tendenz ist ausgeprägter für höhere Temperaturen und stärkere Oberflächen-potentiale. Dies ist kein Widerspruch zum Konsensus, der darüber besteht, dass die mittlere Teilchen-Dynamik – wie etwa gemittelte Displacements oder die Autokorrelation der Kettenelemente – eine Immobilisierung in Oberflächennähe anzeigen.

Besonders markant ist die Feststellung, dass *Multi-Switch Prozesse* nicht gleichverteilt im ganzen Globul auftreten, sondern stattdessen in bestimmten Regionen *lokalisiert* vorkommen. Es konnte gezeigt werden, dass in einem adsorbierten Globul Multi-Switch Prozesse bevorzugt *oberflächen-* und *vakuumnah* auftreten. Dabei bewirkt ein stärkeres Oberflächen-Potential das Auftreten größerer Multiplizitäten und erhöht die Anzahl der auftretenden kleineren. Höhere Multiplizitäten treten auch bei Systemen mit kleinerem *Halbkugel*-Radius – also stärker gekrümmter Oberfläche – auf.

Zur Erklärung jener Lokalisierungserscheinung wurde in dieser Arbeit ein *verfeinertes Adsorptionsszenario* entworfen, dass sich besonders auf den Einbau freien Volumens stützt und dabei in sich auch das Verhalten bei hohen und niedrigen Temperaturen integriert.

Allgemein gesprochen ist zu erwarten, dass wenn die Rauigkeit auf einer geeigneten Längenskala liegt, sodass die entropisch bevorzugteste Konformation des Polymers bzw. eines ganzen Polymernetzwerks unbeeinträchtigt bleibt, kein zusätzliches freies Volumen entsteht.

Zurückkommend auf die in der Einleitung dargelegte Fragestellung dieser Arbeit, konnten in der Tat lokale, von der Entfernung zur Oberfläche abhängige Effekte gefunden werden, die für die interne Dynamik des adsorbierten Polymers überraschend und nicht ohne Weiteres zu erwarten waren.

Fragen nach Effekten der hier behandelten Art, also der Mikro-Dynamik auf Längenskalen weit unterhalb von Kuhnschen Segmentlängen – die also mit MC-Methoden nicht zu klären sind – sind für ein wahrhaft mikroskopisches Verständnis der Anlagerung einer Polymerkette entscheidend.

Kooperative Prozesse im Sinne einer mittleren Absenkung der Teilchen-Dynamik, spielen für den in der Einleitung beschriebenen Verstärkungseffekt in Form einer “Rundumverglasung” der Primärteilchen sicher eine wesentliche Rolle. Kommt es aber zu starker Beanspruchung des Materials, wie das bei den dort ebenso angesprochenen amplitudenabhängigen Experimenten zum Payne-Effekt der Fall ist, und steht also die Frage im Raum, ob Bound Rubber vom Primärteilchen abgeleiten kann, kommt es auf die *lokale Mikro-Dynamik* zwischen Bound-Rubber und Primärteilchen an. Diese lokale Mikro-Dynamik beruht auf Konformationsumlagerungen, also auf Rotationen um *C-C* Bindungen bzw. Veränderungen im Torsionswinkel. Diese Arbeit konnte also zur detaillierteren Aufklärung dieser Mikro-Dynamik Beiträge leisten.

8 Anhang

Im Anhang sind aus Übersichtlichkeitsgründen Messergebnisse zusammengefasst. Um das Vergleichen zu erleichtern, werden auch “quasi-leere” Graphen dargestellt.

In den vorgestellten Abbildungen treten in den Legenden Bezeichnungen wie etwa *200 K 15-W2.5 04* auf. Das ist eine abkürzende Schreibweise für einen Switch der Multiplizität 4 in einem Radius-15 Potential-2.5 System bei einer Temperatur von 200 K.

Auf der x -Achse werden die Containments aufgetragen. Dabei bedeutet beispielsweise der Wert 500 das 500-er Containment der entsprechenden Geometrie.

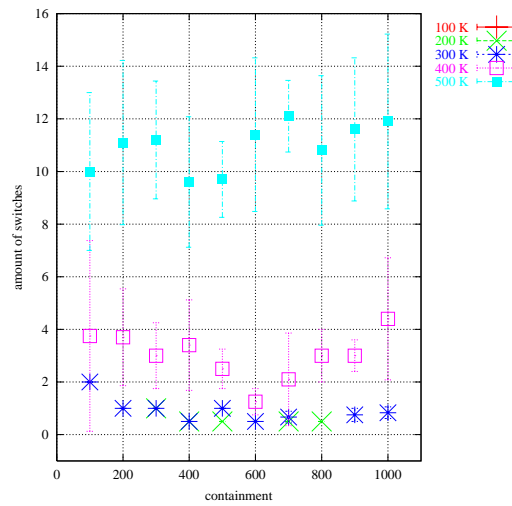


ABBILDUNG 48: *freies Golbul, Summe aller Switches*

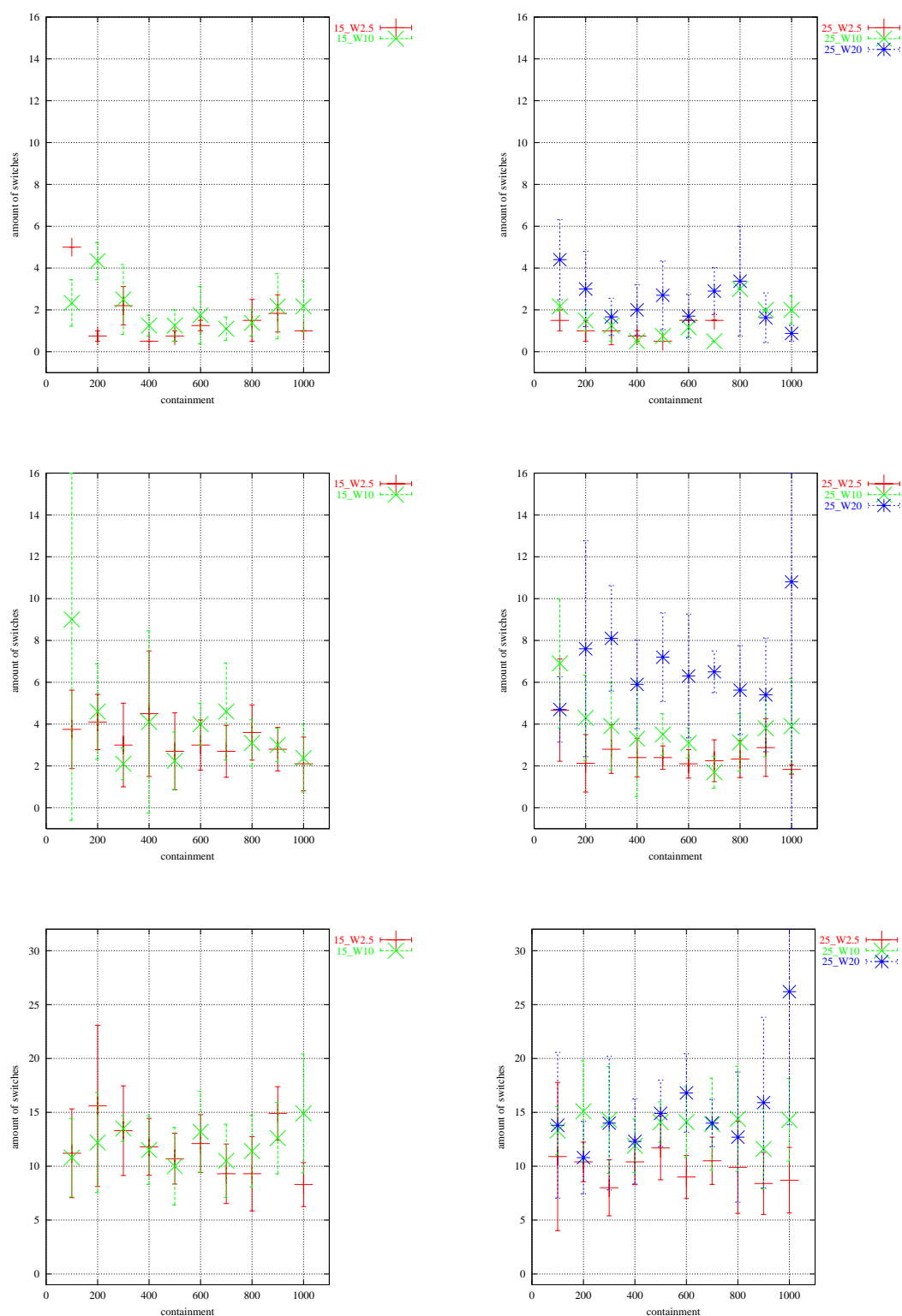


ABBILDUNG 49: *Horizon-Geometrie, Summe aller Switches*
 oben: 300 K, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 mitte: 400 K, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 unten: 500 K, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

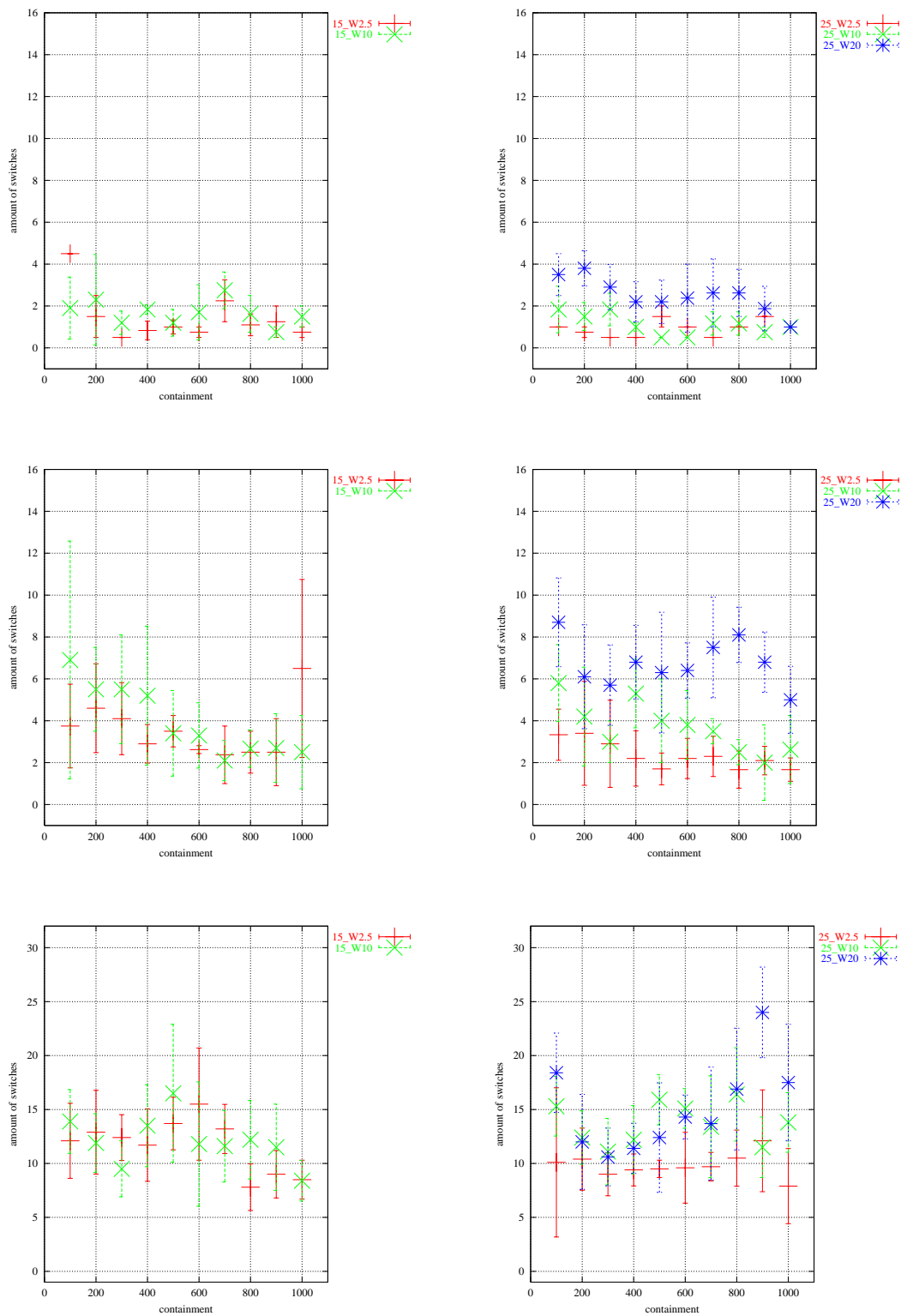


ABBILDUNG 50: *Layer-Geometrie, Summe aller Switches*
 oben: 300 K, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 mitte: 400 K, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 unten: 500 K, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

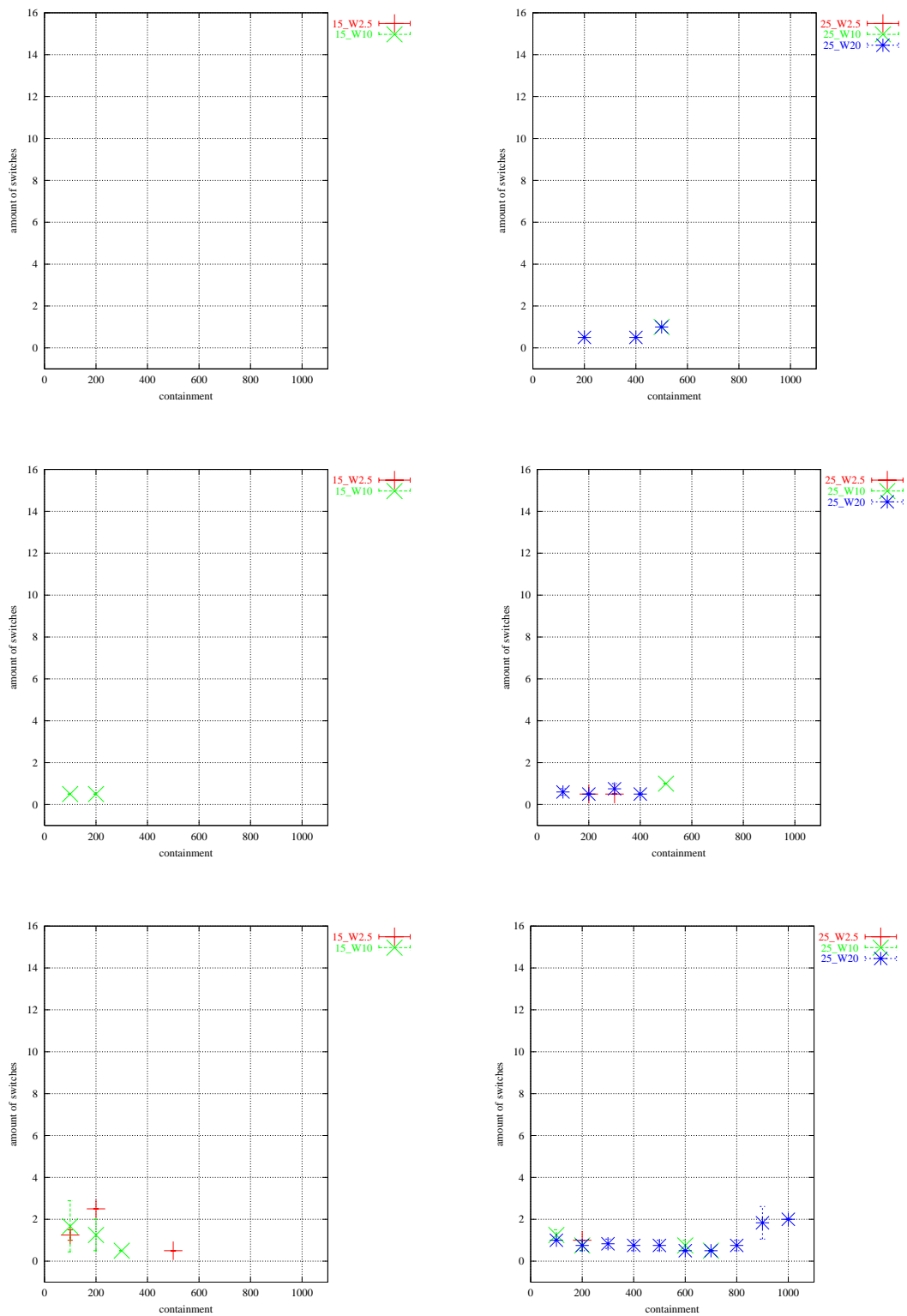


ABBILDUNG 51: *Cap-Geometrie, Summe aller Switches, tiefe Temperaturen*
oben: 100 K, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
mitte: 150 K, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
unten: 200 K, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
(Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

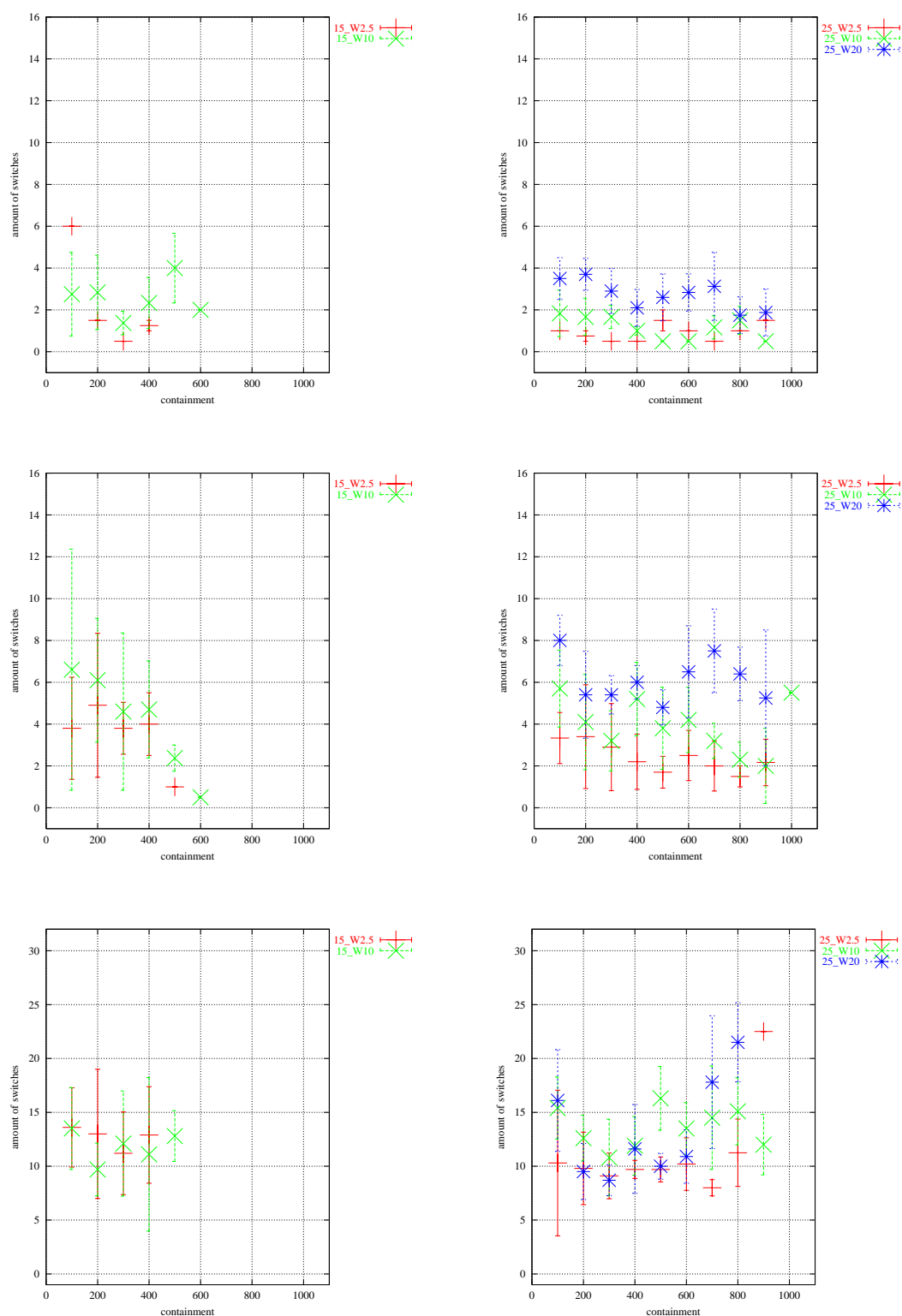


ABBILDUNG 52: *Cap-Geometrie, Summe aller Switches, hohe Temperaturen*
 oben: 300 K, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 mitte: 400 K, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 unten: 500 K, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

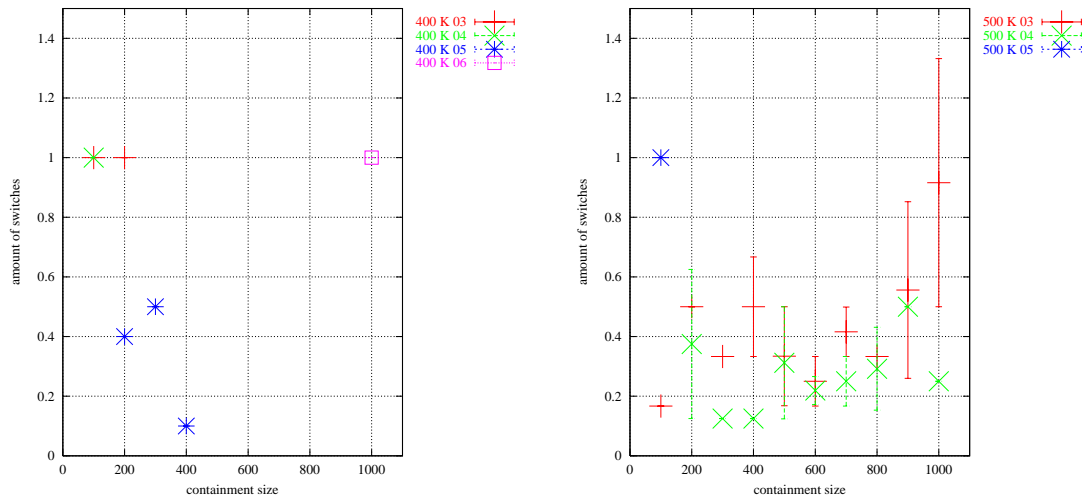


ABBILDUNG 53: *freies Globul, 3plus-Switches*
 400 K (links) – 500 K (rechts)
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

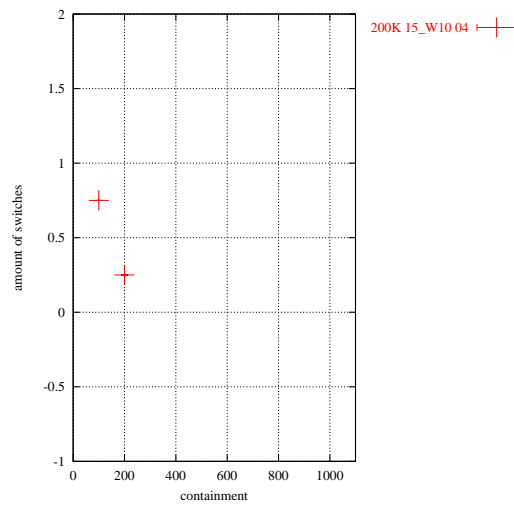


ABBILDUNG 54: *Horizon-Geometrie, 3plus-Switches bei tiefen Temperaturen unterhalb 300 K*
 Nur bei einem Radius-15 Potential-10 System tritt bei 200 K ein Multi-Switch auf.
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

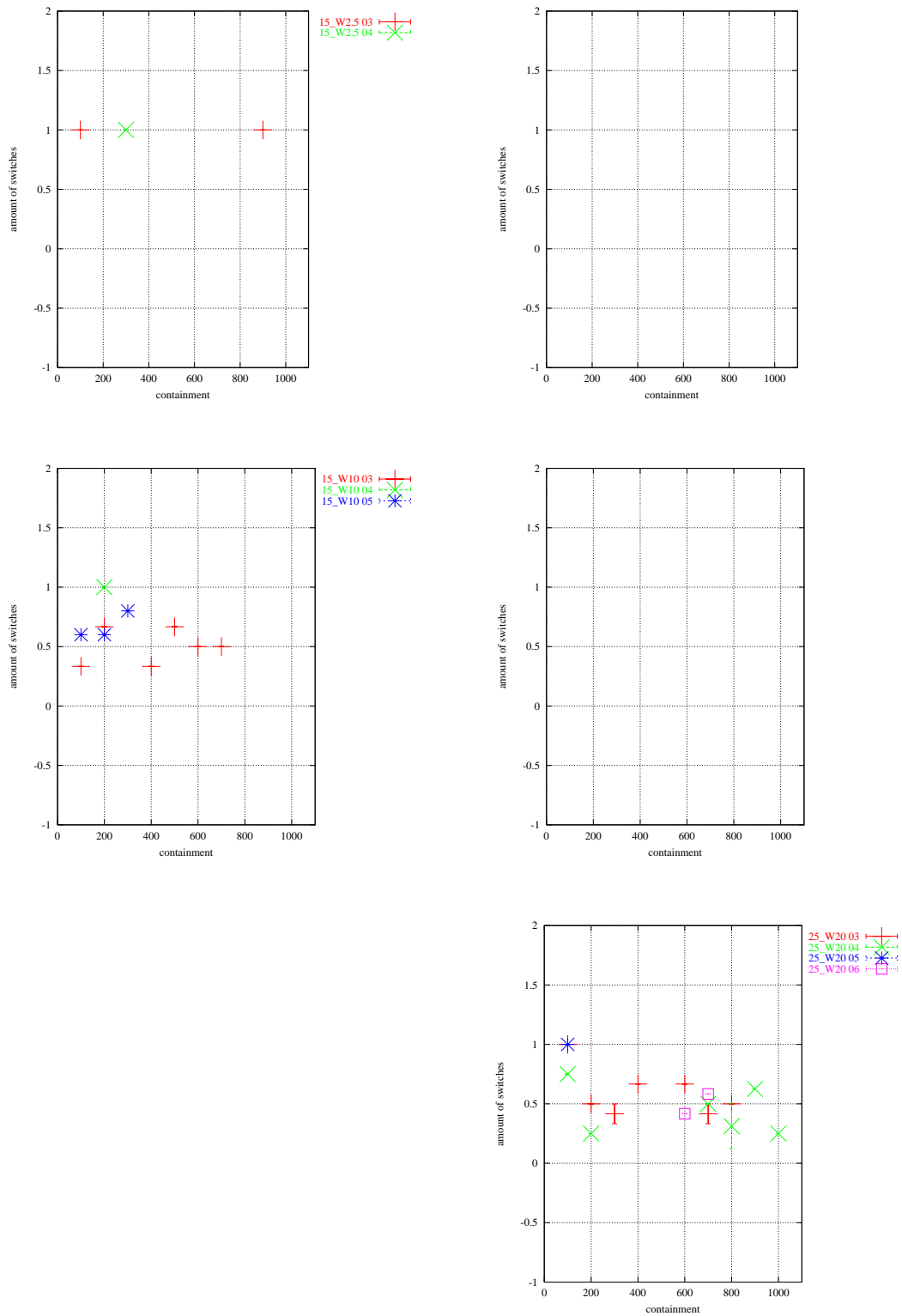


ABBILDUNG 55: *Horizon-Geometrie, 3plus-Switches, 300 K*
 oben: *Potential 2.5, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)*
 mitte: *Potential 10, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)*
 unten: *Potential 20, Radius 25 (rechts)*
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

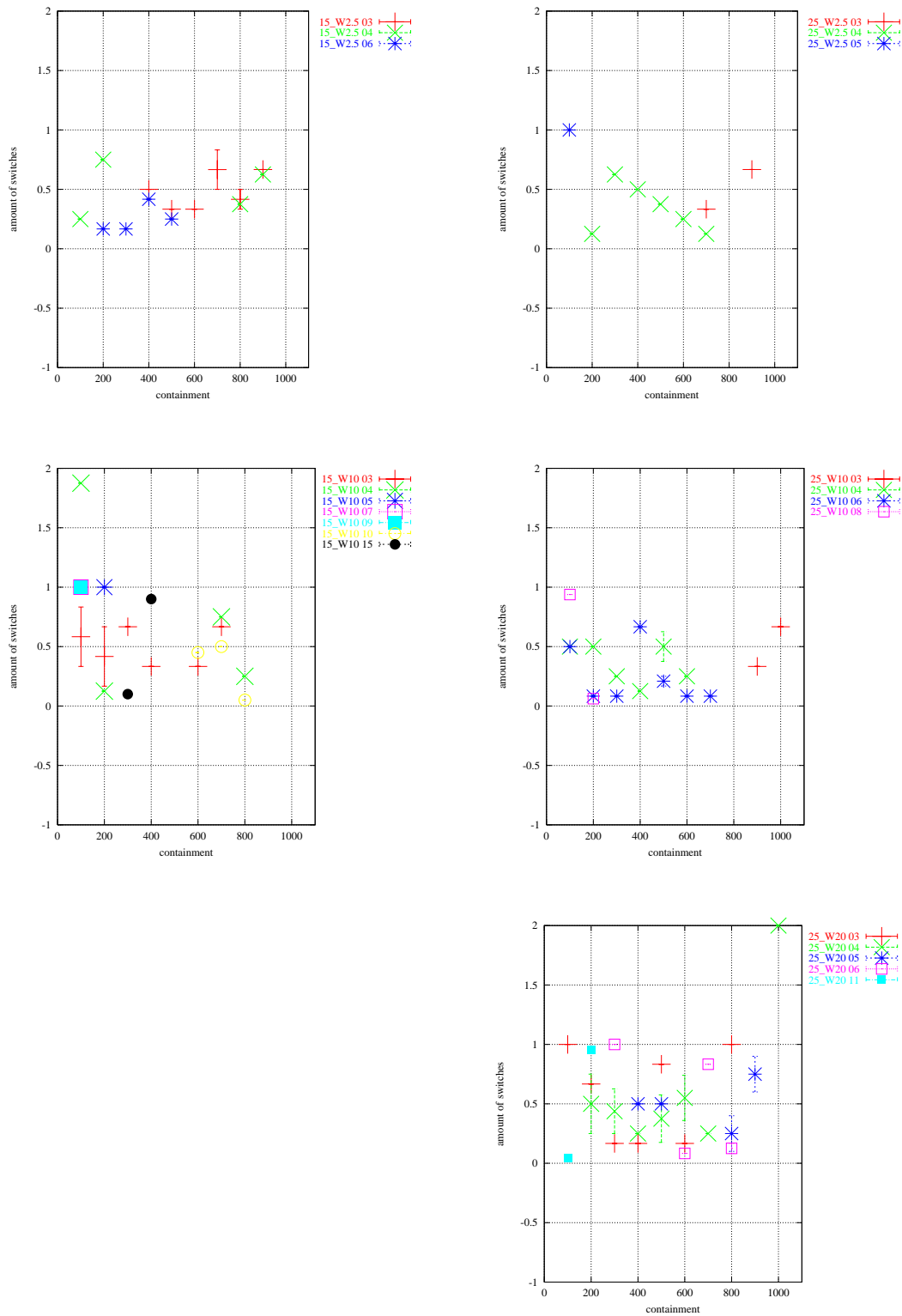


ABBILDUNG 56: *Horizon-Geometrie, 3plus-Switches, 400 K*
 oben: *Potential2.5, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)*
 mitte: *Potential10, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)*
 unten: *Potential20, Radius 25 (rechts)*
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

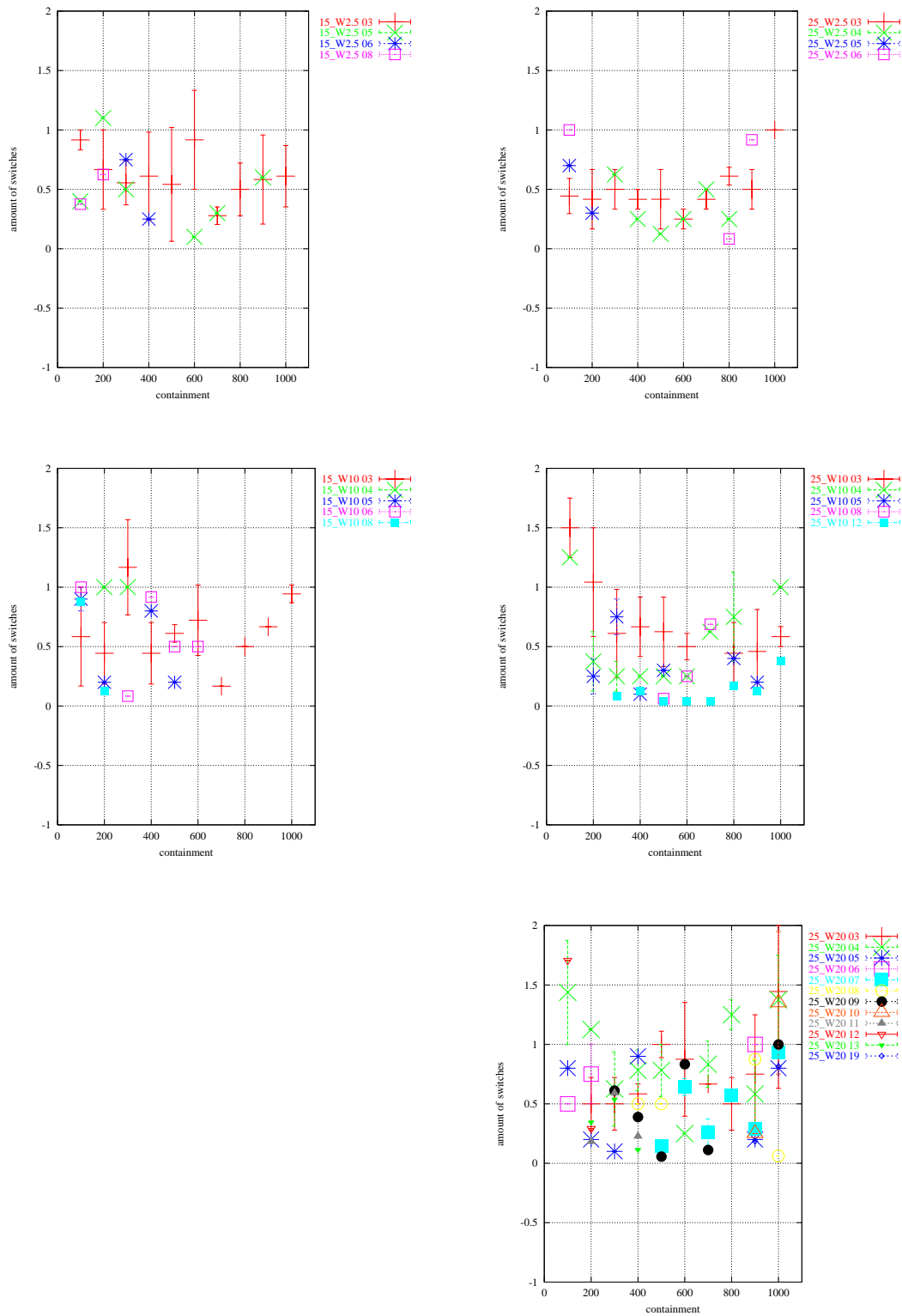


ABBILDUNG 57: *Horizon-Geometrie, 3plus-Switches, 500 K*
 oben: Potential 2.5, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 mitte: Potential 10, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 unten: Potential 20, Radius 25 (rechts)
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

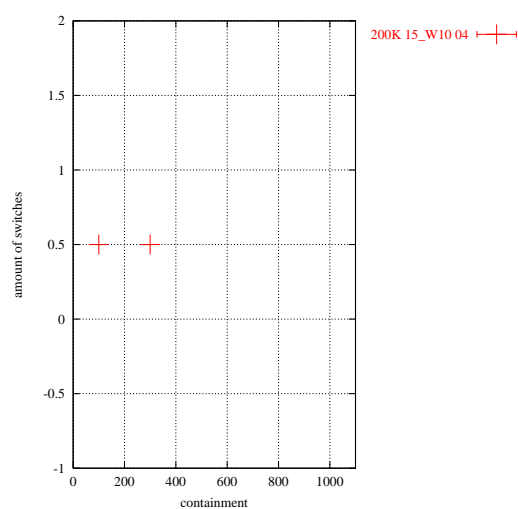


ABBILDUNG 58: *Layer-Geometrie, 3plus-Switches bei tiefen Temperaturen unterhalb 300 K*
Nur bei einem Radius-15 Potential-10 System tritt bei 200 K ein Multi-Switch auf.
(Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

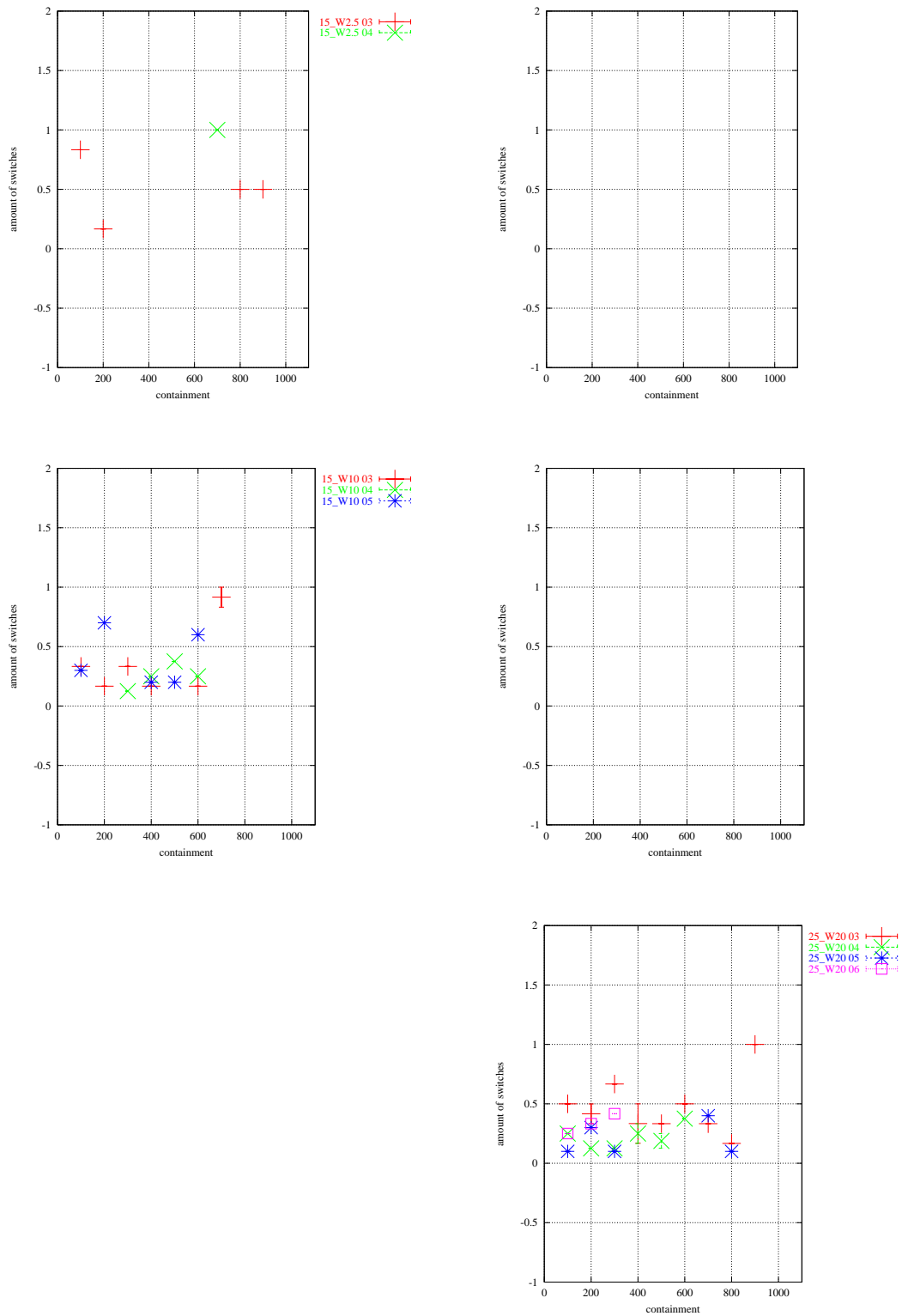


ABBILDUNG 59: *Layer-Geometrie, 3plus-Switches, 300 K*
 oben: *Potential 2.5, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)*
 mitte: *Potential 10, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)*
 unten: *Potential 20, Radius 25 (rechts)*
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

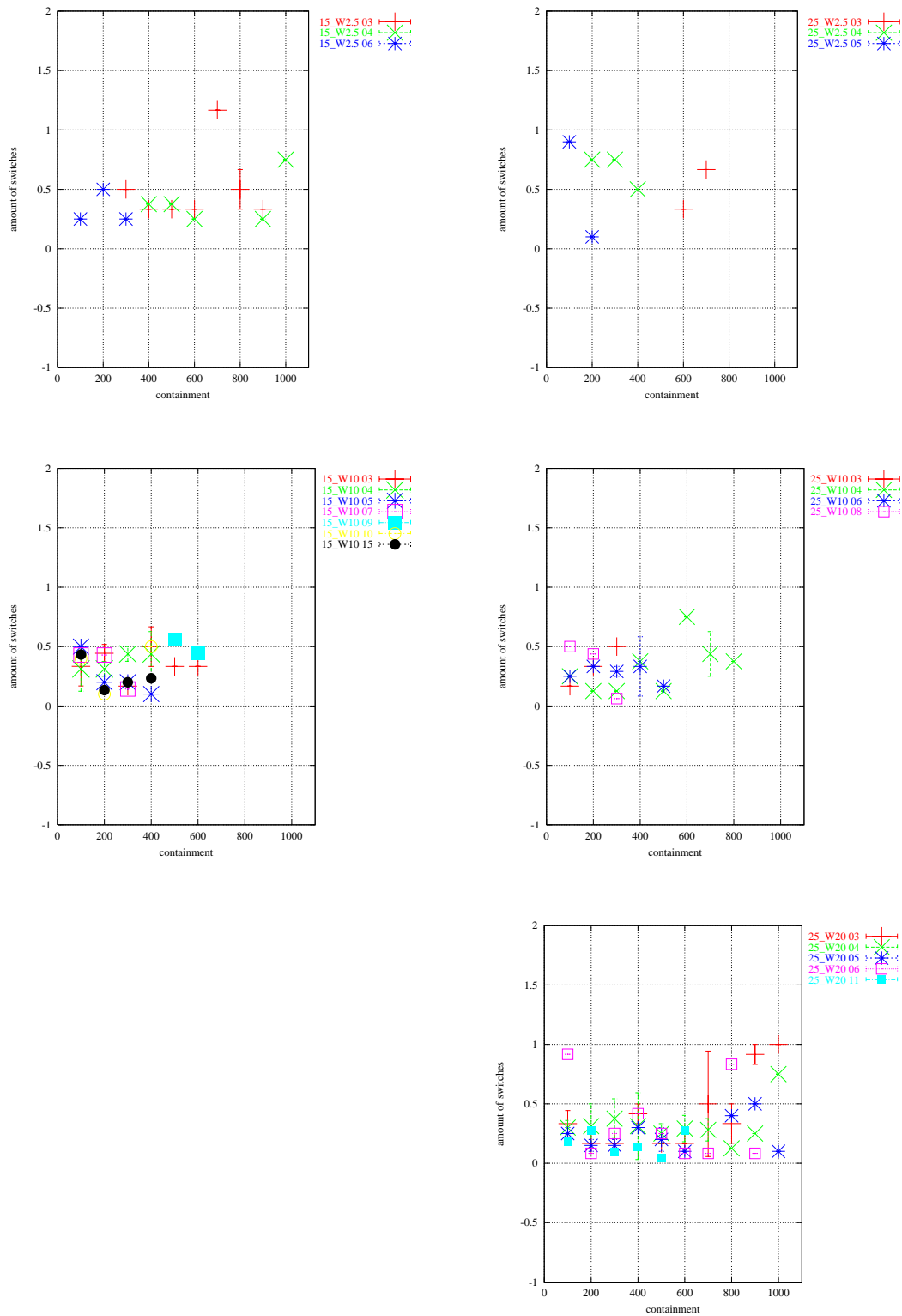


ABBILDUNG 60: *Layer-Geometrie, 3plus-Switches, 400 K*
 oben: Potential 2.5, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 mitte: Potential 10, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 unten: Potential 20, Radius 25 (rechts)
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

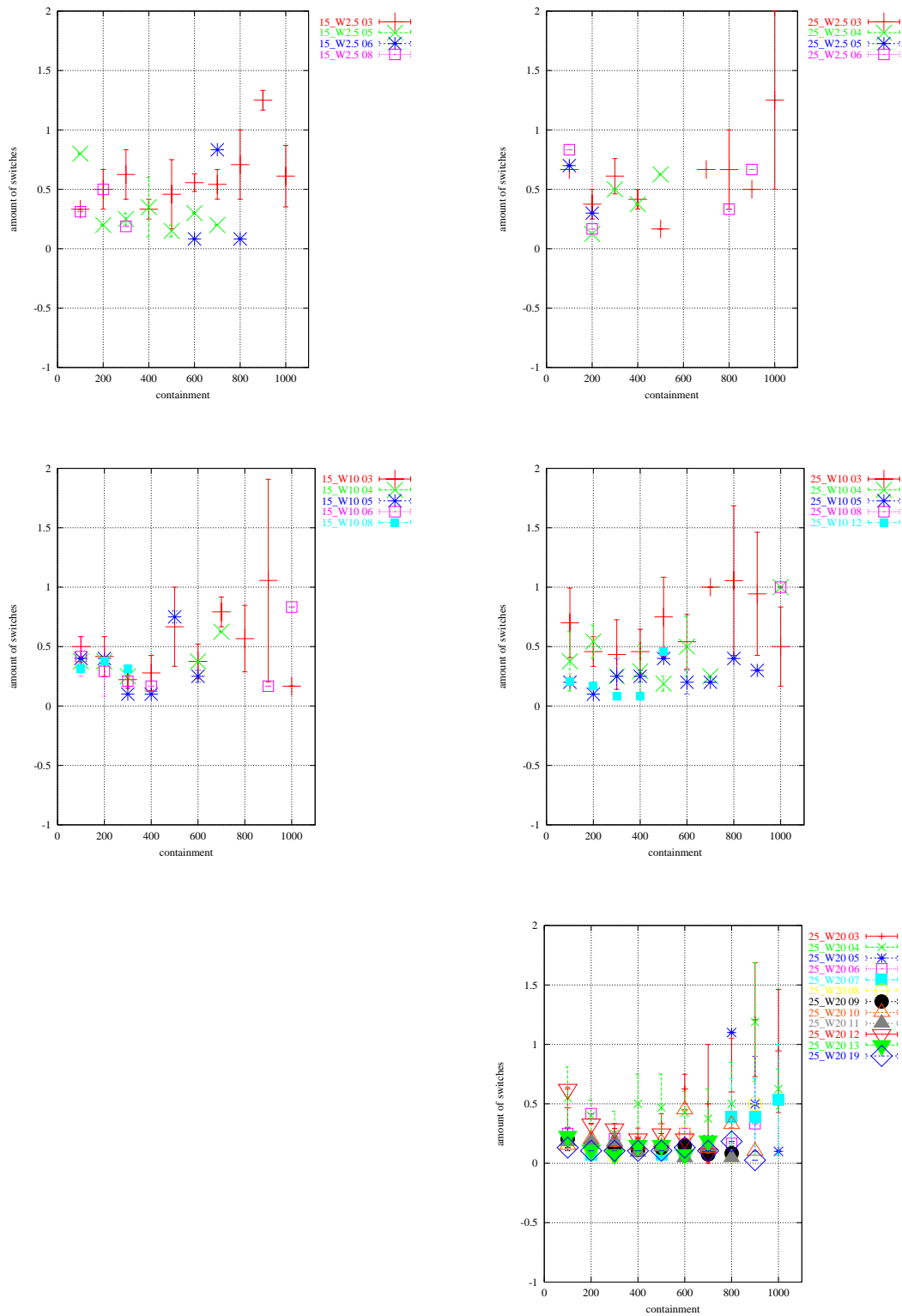


ABBILDUNG 61: Layer-Geometrie, 3plus-Switches, 500 K
 oben: Potential 2.5, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 mitte: Potential 10, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 unten: Potential 20, Radius 25 (rechts)
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

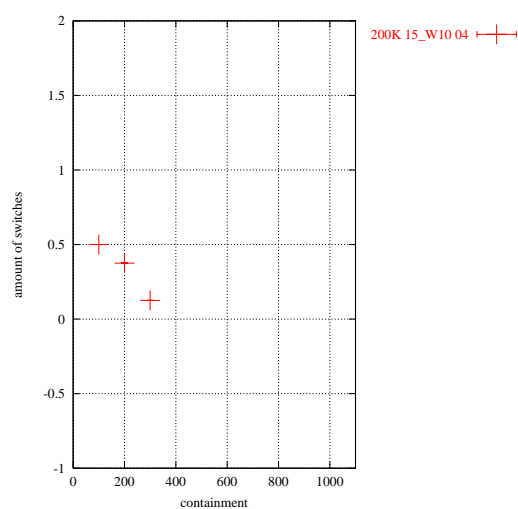


ABBILDUNG 62: *Cap-Geometrie, 3plus-Switches bei tiefen Temperaturen unterhalb 300 K*
Nur bei einem Radius-15 Potential-10 System tritt bei 200 K ein Multi-Switch auf.
(Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

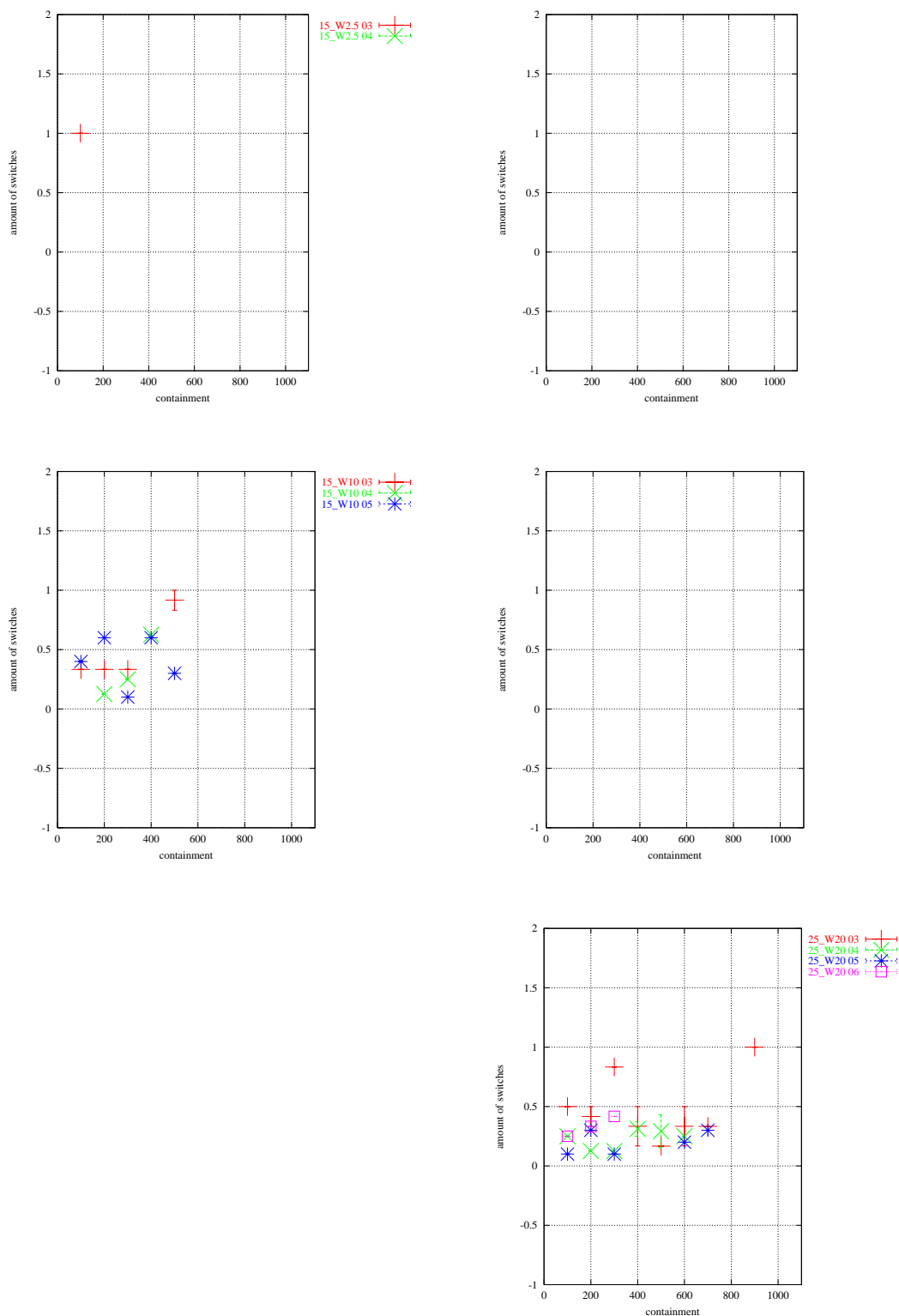


ABBILDUNG 63: *Cap-Geometrie, 3plus-Switches, 300 K*
 oben: *Potential 2.5, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)*
 mitte: *Potential 10, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)*
 unten: *Potential 20, Radius 25 (rechts)*
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

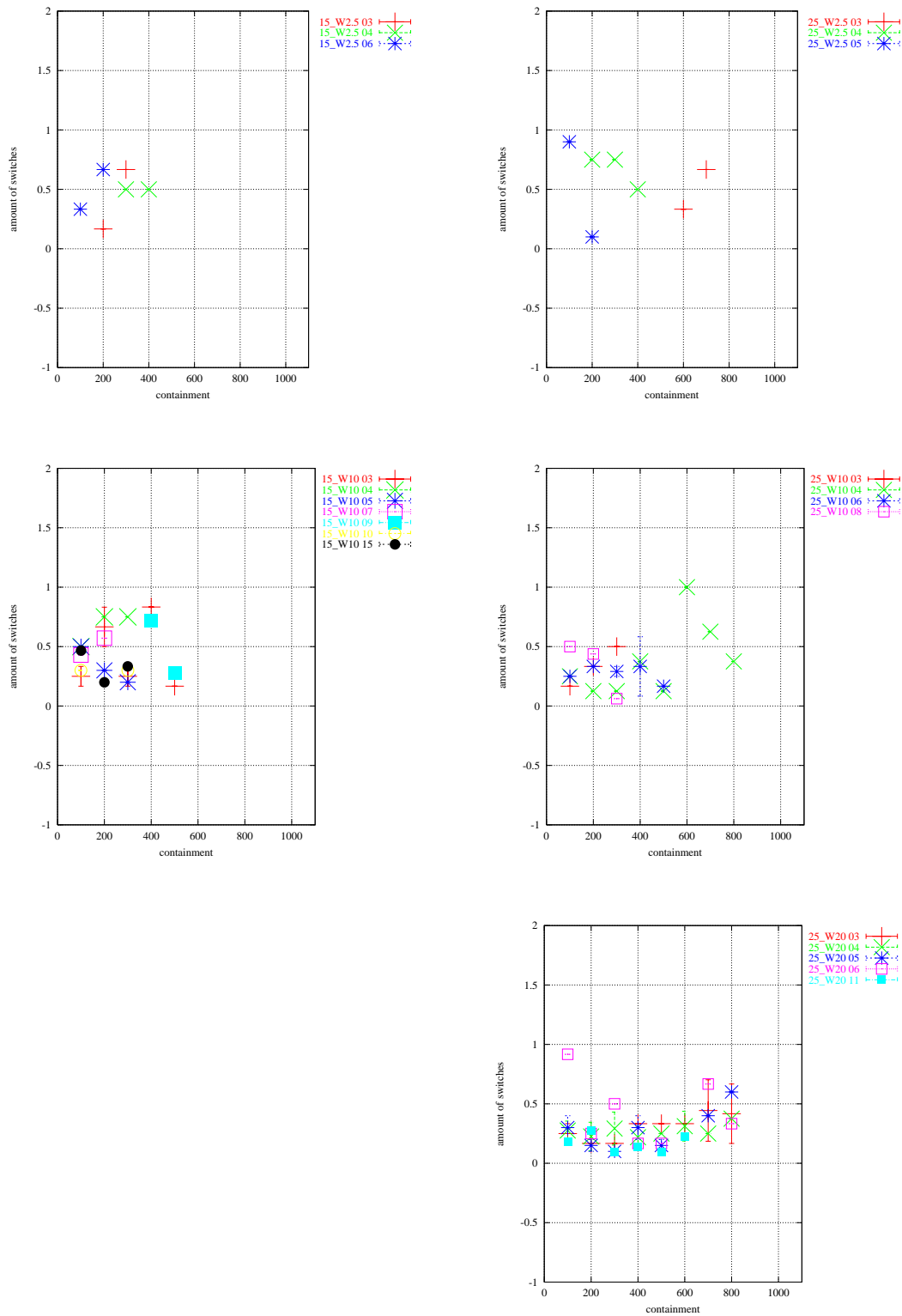


ABBILDUNG 64: *Cap-Geometrie, 3plus-Switches, 400 K*
 oben: *Potential2.5, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)*
 mitte: *Potential10, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)*
 unten: *Potential20, Radius 25 (rechts)*
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

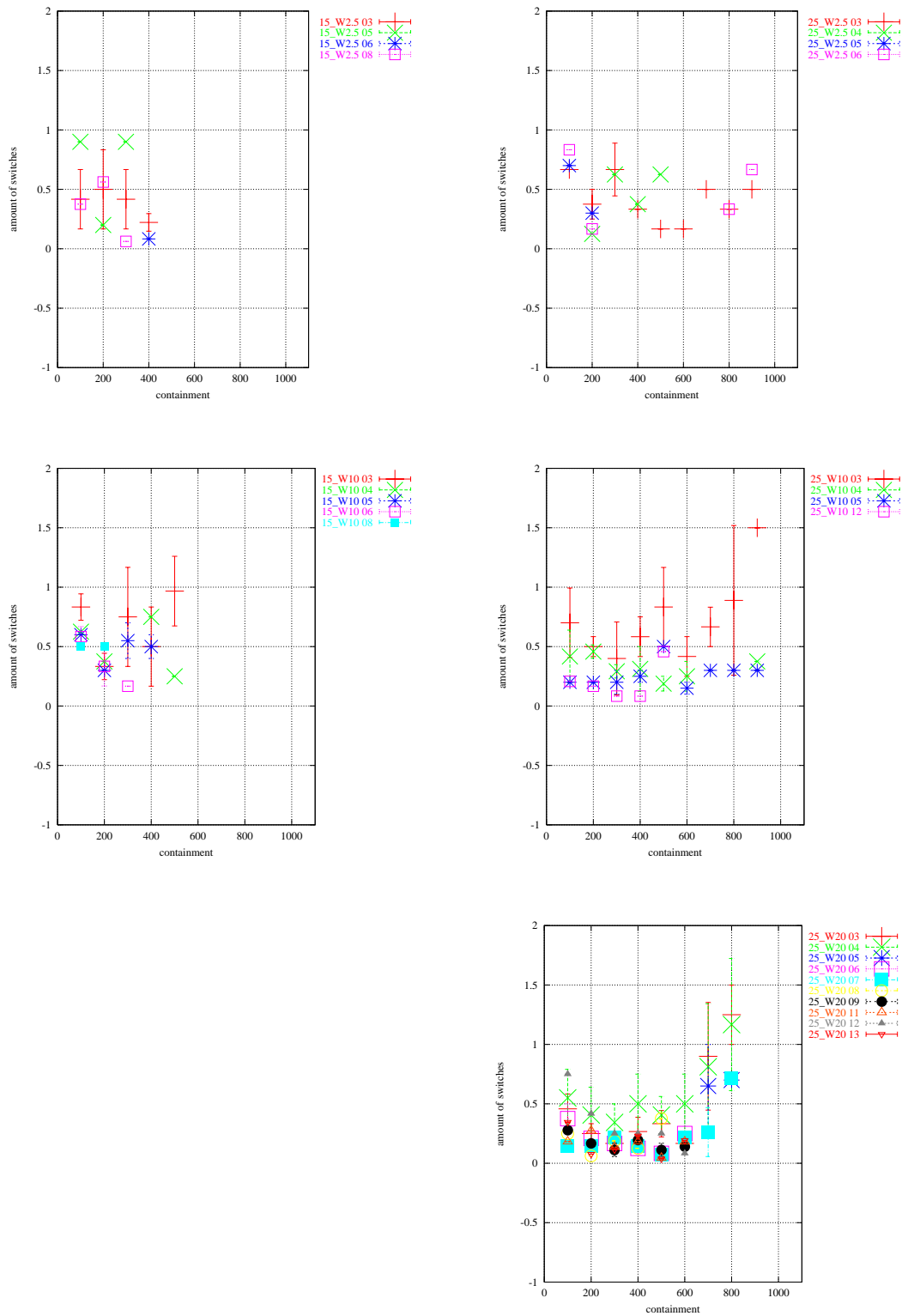


ABBILDUNG 65: *Cap-Geometrie, 3plus-Switches, 500 K*
 oben: Potential 2.5, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 mitte: Potential 10, Radius 15 (links) – Radius 25 (rechts)
 unten: Potential 20, Radius 25 (rechts)
 (Legenden-Erklärung siehe Seite 85)

Literatur

- [1] P.J.Flory, PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY, Cornell University Press, Ithaca (1967)
- [2] P.J.Flory, STATISTICAL MECHANICS OF CHAIN MOLECULES, Wiley-Interscience, New York (1969)
- [3] I.M.Ward, MECHANICAL PROPERTIES OF SOLID POLYMERS, Wiley & Sons, London (1971)
- [4] B.Wunderlich, MACROMOLECULAR PHYSICS 1 CRYSTAL STRUCTURE, MORPHOLOGY, DEFECTS, Academic Press, New York London (1973)
- [5] B.Wunderlich, MACROMOLECULAR PHYSICS 2 CRYSTAL NUCLEATION, GROWTH, ANNEALING, Academic Press, New York London (1973)
- [6] B.Wunderlich, MACROMOLECULAR PHYSICS 3 CRYSTAL MELTING, Academic Press, New York London (1973)
- [7] L.R.G.Treloar, THE PHYSICS OF RUBBER ELASTICITY, Clarendon Press, Oxford (1975)
- [8] P.-G.de Gennes, SCALING CONCEPTS IN POLYMER PHYSICS, Cornell University Press, Ithaca (1979)
- [9] W.C.Forsman, POLYMERS IN SOLUTION, Plenum Press, New York, London (1986)
- [10] M.Doï, S.F.Edwards THE THEORY OF POLYMER DYNAMICS, Clarendon Press, Oxford New York (1988)
- [11] E.-J.Donth, RELAXATION AND THERMODYNAMICS IN POLYMERS - GLASS TRANSITION, Akademie Verlag, Berlin (1992)
- [12] L.H.Sperling, INTRODUCTION TO PHYSICAL POLYMER SCIENCE, Wiley-Interscience, New York (1992)
- [13] A.Y.Grosberg, A.R.Khokhlov, STATISTICAL PHYSICS OF MACROMOLECULES, AIP Press, New York (1994)

-
- [14] G. Strobl, *THE PHYSICS OF POLYMERS*, Springer, Berlin (1996)
- [15] J. J. Bezelius, Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, **12**, 63 (1833)
- [16] A. R. Payne, in *REINFORCEMENT OF ELASTOMERS*, G. Kraus (Editor), Interscience, New York (1965)
- [17] V. A. Coveney, D. E. Johnson, Rubber Chem. Tech., **73**, 565 (2000)
- [18] S. S. Sternstein, A.-J. Zhu, Macromolecules, **35**, 7262 (2002)
- [19] T. A. Vilgis, G. Heinrich, *Die Physik des Autoreifens*, Physikalische Blätter, **57** (6), 67 (2001)
- [20] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory, Faraday Discuss., **98**, 219 (1994)
- [21] A. Huwe, M. Arndt, F. Kremer, C. Haggemüller, C. Behrens, J. Chem. Phys., **107**, 9699 (1997)
- [22] M. Arndt, R. Stannarius, H. Groothues, E. Hempel, F. Kremer, Phys. Rev. Lett., **79**, 2077 (1997)
- [23] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Dutcher, Phys. Rev. E, **56**, 5705 (1997)
- [24] J. A. Forrest, R. A. L. Jones, *The Glass Transition and Relaxation Dynamics in Thin Polymer Films*, in *POLYMER SURFACES, INTERFACES AND THIN FILMS*, A. Karim und S. Kumar (Editoren), World Scientific, Singapore (2001)
- [25] J. Baschnagel, C. Mischler, K. Binder, *Dynamics of confined polymer melts: Recent Monte Carlo simulation results*, International Workshop on Dynamics in Confinement, Grenoble, Jan. 2000
- [26] T. Cosgrove, T. L. Crowley, B. Vincent et al., Faraday Symposia of the Chemical Society No. 16, Royal Society of Chemistry, London (1982)
- [27] A. R. Rennie, R. J. Crawford, E. M. Lee et al., Macromolecules, **22**, 3466 (1989)
- [28] E. Killmann, H. Maier, J. A. Baker, Colloids Surf., **31**, 51 (1988)
- [29] M. A. Cohen-Stuart, H. Tamai, Macromolecules, **21**, 1863 (1963)
- [30] A. Takahashi, M. Kawaguchi, K. Kayashi et al., ACS Symp. Ser., **240**, 39 (1984)

-
- [31] P.-G. de Gennes, Rep. Prog. Phys., **32**, 187 (1969)
- [32] Y. L. Pin, A. Caill, Can. J. Phys., **56**, 403 (1978)
- [33] M. Lax, J. Chem. Phys., **61**, 4133 (1974)
- [34] M. Lax, Macromolecules, **22**, 3466 (1989)
- [35] S. G. Whittington, J. Chem. Phys., **64**, 4684 (1976)
- [36] C. A. Croxton, J. Phys. A, **19**, 987 (1986)
- [37] C. A. Hoeve, E. A. di Marzio, P. Peyer, J. Chem. Phys., **42**, 2558 (1965)
- [38] J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer, J. Phys. Chem., **83**, 1619 (1979)
- [39] J. B. Avalos, J. F. Joanny, A. Johner and A. N. Semenov, Europhys. Lett., **35**, 97 (1996)
- [40] I. Szleifer, M. A. Carignano, in ADVANCES IN CHEMICAL PHYSICS, VOL. XCIV I. Prigogine und S. A. Rice (Editoren) John Wiley & Sons (1996), S. 165
- [41] P.-G. De Gennes, Adv. Coll. Interf. Sci., **27**, 189 (1987)
- [42] J. F. Douglas, A. M. Nemirovsky, K. F. Freed, Macromolecules, **19**, 2041 (1985)
- [43] E. Eisenriegler, K. Kremer, K. Binder, J. Chem. Phys., **77**, 6296 (1982)
- [44] M. Murat and G. S. Grest, Macromolecules, **24**, 704 (1991)
- [45] E. Y. Kramarenko, R. G. Winkler, P. G. Khalatur, A. R. Khokhlov and P. Reineker, J. Chem. Phys., **104**, 4806 (1996)
- [46] K. Kremer, J. Chem. Phys., **83**, 5882 (1985)
- [47] T. Cosgrove, C. A. Prestige, S. M. King and B. Vincent, Langmuir, **8**, 2206 (1992)
- [48] J. S. Schaffer, Macromolecules, **27**, 2987 (1994)
- [49] P. Y. Lai, Physical Review E, **49**, 5420 (1994)
- [50] P. Y. Lai, J. Chem. Phys., **103**, 5742 (1995)

-
- [51] S. Alexander, J. Phys. (France), **38**, 977 (1977)
- [52] P.-G. de Gennes, J. Phys. (France), **37**, 1445 (1976)
- [53] G. S. Grest and M. Murat, in MONTE CARLO AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS IN POLYMER SCIENCES, K. Binder (Editor), Oxford University Press Inc. (1995), S. 476
- [54] A. Chakrabarti, J. Chem Phys., **100**, 631 (1994)
- [55] T. Hölzl, M. Wittkop, S. Kreitmeier, D. Göritz, J. Chem. Phys., **106**, 7792 (1997)
- [56] R. Toral and A. Chakrabarti, Phys. Rev. E, **47**, 4240 (1993)
- [57] C. M. Wijmans, and E. B. Zhulina, Macromolecules, **26**, 7214 (1993)
- [58] N. Dan, M. Tirell, Macromolecules, **25**, 2890 (1992)
- [59] R. C. Ball, J. F. Marko, S. T. Milner and T. A. Witten, Macromolecules, **24**, 693 (1991)
- [60] M. A. Carignano, I. Szleifer, J. Chem. Phys., **98**, 5006 (1993)
- [61] M. A. Carignano, I. Szleifer, J. Chem. Phys., **100**, 3210 (1994)
- [62] M. A. Carignano, I. Szleifer, Macromolecules, **27**, 702 (1994)
- [63] A. Baumgärtner and M. Muthukumar, J. Chem. Phys., **94**, 4062 (1991)
- [64] R. C. Ball, M. Blunt and W. Barford, J. Phys. A: Math. Gen., **22**, 2587 (1989)
- [65] K. L. Sebastian, K. Sumithra, Phys. Rev. E, **47**, R32, (1993)
- [66] K. Sumithra, K. L. Sebastian, J. Phys. Chem., **98**, 9312 (1994)
- [67] J.-U. Sommer, M. Daoud, Phys. Rev. E, **53**, 905 (1996)
- [68] A. Milchev, K. Binder, *Polymer melt droplets adsorbed on a solid wall: A Monte Carlo Simulation*, J. Chem. Phys., **114**, 8610 (2001)
- [69] T. A. Vilgis, G. Heinrich, Macromolecules, **27**, 7846 (1994)
- [70] W. Gottstein, S. Kreitmeier, M. Wittkop, D. Göritz, Polymer, **38**, 1607 (1997)

-
- [71] Wolfram Gottstein, Diplomarbeit, Regensburg (1994)
- [72] A. Michel, S. Kreitmeier, Computational and Theoretical Polymer Science, **7** (2), 113 (1997)
- [73] Andreas Michel, Diplomarbeit, Regensburg (1996)
- [74] Y. A. Kuznetsov, E. G. Timoshenko and K. A. Dawson, J. Chem. Phys., **104**, 3338 (1996)
- [75] Y. A. Kuznetsov, E. G. Timoshenko and K. A. Dawson, J. Chem. Phys., **103**, 4807 (1995)
- [76] F.-R. Schwarzl, POLYMER-MECHANIK, Springer Verlag, Berlin (1990), S. 87
- [77] G. Heinrich, T. A. Vilgis, Macromolecules, **26**, 1109 (1993)
- [78] G. Huber, T. A. Vilgis, Eur. Phys. J. B, **3**, 217 (1998)
- [79] G. Huber, T. A. Vilgis, Kautschuk Gummi Kunststoffe, **52**, 102 (1999)
- [80] T. A. Vilgis, Phys. Reports, **336**, 16 (2000)
- [81] R. P. Feynman, A. R. Hibbs, QUANTUM MECHANICS AND PATH INTEGRALS, MacGraw-Hill, New York (1965)
- [82] D. C. Rapaport, THE ART OF MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION, Cambridge University Press, Cambridge (1995)
- [83] K. Binder, in MONTE CARLO AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS IN POLYMER SCIENCE, K. Binder (Editor), Oxford University Press, New York, (1995)
- [84] W. Paul, K. Binder, D. W. Heermann, K. Kremer, J. Phys. II, **1**, 37 (1991)
- [85] W. Paul, K. Binder, D. W. Heermann, K. Kremer, J. Non-Cryst. Solids, **131**, 650 (1991)
- [86] D. Rigby, R.-J. Roe, J. Chem. Phys., **87**, 7285 (1987)
- [87] D. Rigby, R.-J. Roe, J. Chem. Phys., **89**, 5280 (1988)
- [88] D. Rigby, R.-J. Roe, Macromolecules, **22**, 2259 (1989)

-
- [89] R.-J. Roe, J. Chem. Phys., **100**, 1610 (1994)
- [90] H. Takeuchi, R.-J. Roe, J. Chem. Phys., **94**, 7446 (1991)
- [91] H. Takeuchi, R.-J. Roe, J. Chem. Phys., **94**, 7458 (1991)
- [92] W. Kuhn, Kolloid-Z., **68**, 2 (1934)
- [93] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys., **21**, 1087 (1953)
- [94] K. Binder, D. W. Heermann, MONTE CARLO SIMULATION IN STATISTICAL PHYSICS: AN INTRODUCTION, Springer Verlag, Heidelberg (1988)
- [95] D. N. Theodorou, U. W. Suter, Macromolecules, **18**, 1467 (1985)
- [96] D. N. Theodorou, U. W. Suter, Macromolecules, **19**, 139 (1986)
- [97] M. Hutnik, A. S. Argon, U. W. Suter, Macromolecules, **24**, 5956 (1991)
- [98] M. Hutnik, F. T. Gentile, P. J. Ludovice, U. W. Suter, A. S. Argon, Macromolecules, **24**, 5962 (1991)
- [99] M. Hutnik, A. S. Argon, U. W. Suter, Macromolecules, **24**, 5970 (1991)
- [100] C. F. Fan, S. L. Hsu, Macromolecules, **24**, 6244 (1991)
- [101] C. F. Fan, S. L. Hsu, Macromolecules, **25**, 266 (1992)
- [102] C. F. Fan, T. Cagin, Z. M. Chen, K. A. Smith, Macromolecules, **27**, 2383 (1994)
- [103] N. Go, H. A. Scheraga, Macromolecules, **9**, 535 (1976)
- [104] D. J. Lacks, G. C. Rutledge, J. Chem. Phys., **98**, 1222 (1994)
- [105] S. N. Kreitmeier, D. W. Noid, B. G. Sumpter, Macromol. Theory Simul., **5**, 365 (1996)
- [106] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *Molecular dynamics with coupling to an external bath*, J. Chem. Phys., **81**, 3684 (1984)

-
- [107] M. Eichinger, H. Grubmüller, H. Heller, P. Tavan, *FAMUSAMM: An Algorithm for Rapid Evaluation of Electrostatic Interactions in Molecular Dynamics Simulations*, J. Comp. Chem., **18**, 1729 (1997)
- [108] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan and M. Karplus, *CHARMM: A Program for Macromolecular Energy Minimization and Dynamics Calculation*, J. Comp. Chem, **4** (2), 187 (1983)
- [109] A. T. Brünger, *X-PLOR Version 2.1*, Howard Hughes Medical Institute and Departments of Molecular and Cellular Physiology, Neurology and Neurological Sciences and Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford University, 1201 Welch Road, Stanford CA
- [110] L. Verlet, *Computer Experiments on Classical Fluids I. Thermodynamical Properties of Lenard-Jones Molecules*, Physical Review, **159** (1), 98 (1967)
- [111] R. Festag, S. D. Alexandratos, K. D. Cook, D. C. Joy, B. Annis, B. Wunderlich, *Single- and Few-Chain Polystyrene Particles by Electrospray*, Macromolecules, **30**, 6238 (1997)
- [112] A. Michel, S. Kreitmeier, B. Wunderlich, *Molecular Dynamics Simulations of the Adsorption of Single Chains on Surfaces* in COMPUTER SIMULATION STUDIES IN CONDENSED-MATTER PHYSICS, VOL. XII, D. P. Landau, S. P. Lewis, H.-B. Schüttler (Editoren), Springer Proceedings in Physics, **85**, 228 (2000)
- [113] A. Patrykiewicz, M. Borowko, *Computer Simulations and Theory of Adsorption on Energetically and Geometrically Heterogeneous Surfaces*, in COMPUTATIONAL METHODS IN SURFACE AND COLLOID SCIENCE, M. Borowko (Editor), Marcel Dekker (2000)
- [114] E. V. Albano, K. Binder, D. W. Heermann, W. Paul, Z. Phys. B, **77**, 445 (1989)
- [115] E. V. Albano, K. Binder, D. W. Heermann, W. Paul, Surf. Sci., **223**, 151 (1989)
- [116] E. V. Albano, K. Binder, D. W. Heermann, W. Paul, J. Chem. Phys., **91**, 3700 (1989)
- [117] K. Christmann, G. Ertl, Surf. Sci., **60**, 365 (1976)
- [118] R. Miranda, S. Daiser, K. Wandelt, G. Ertl, Surf. Sci., **131**, 61 (1983)
- [119] R. Miranda, E. V. Albano, S. Daiser, K. Wandelt, G. Ertl, J. Chem. Phys., **80**, 2931 (1984)

- [120] J. Merikoski, J. Timonen, K. Kaski, Phys. Rev. B, **50**, 7925 (1994)
- [121] J. Merikoski, S. C. Jing, Surf. Sci., **38**, 623 (1997)
- [122] V. Bakaev, J. Chem. Phys., **102**, 1398 (1995)
- [123] W. M. Hess, C. R. Herd, in CARBON BLACK, 2ND ED., J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang (Editoren), Marcel Dekker, New York (1993)
- [124] J. B. Donnet, E. Custadero, in CARBON BLACK, 2ND ED., J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang (Editoren), Marcel Dekker, New York (1993)
- [125] M. J. Wang, S. Wolff, in CARBON BLACK, 2ND ED., J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang (Editoren), Marcel Dekker, New York (1993)
- [126] S. Ergun, Carbon, **6**, 141 (1968)
- [127] A. Milchev, K. Binder, *Static and Dynamic Properties of Adsorbed Chains at Surfaces: Monte Carlo Simulation of a Bead-Spring Model*, Macromolecules, **29**, 343 (1996)
- [128] A. Milchev, *private communication*, 12th Annual Workshop, Center for Simulational Physics, University of Georgia, Athens GA (1999)
- [129] W. Xu, T. W. Zerba, H. Raab, D. Göritz, Carbon, **35**, 471 (1997)
- [130] M. L. Dannis, J. Appl. Polym. Sci., **1**, 121 (1959)
- [131] P. R. Swan, J. Polym. Sci., **42**, 525 (1960)
- [132] F.-R. Schwarzl, POLYMER-MECHANIK, Springer Verlag, Berlin (1990), S. 222
- [133] E.-J. Donth, RELAXATION AND THERMODYNAMICS IN POLYMERS - GLASS TRANSITION, Akademie Verlag, Berlin (1992), S. 107, 205
- [134] J. Heijboer, in STATIC AND DYNAMIC PROPERTIES OF THE POLYMERIC SOLID STATE, R. A. Pethrick, R. W. Richards (Editoren), Reidel, London (1982), S. 197

Publikationsliste

Poster-Präsentationen

A. Michel, S. Kreitmeier, *Molekulardynamik-Simulationen zu Einzelketten*, DPG Tagung, Marburg (1996)

A. Michel, S. Kreitmeier, *MD Simulationen zur Adsorption von Einzelketten an Oberflächen*, DPG Tagung, Potsdam (2000)

Vorträge

A. Michel, S. Kreitmeier, *Molecular Dynamics Simulations of the Adsorption of a Single Chain on a Plain Surface*, Chemistry and Analytical Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge TN, 1998

A. Michel, S. Kreitmeier, B. Wunderlich, *Molecular Dynamics Simulations of the Adsorption of Single Chains on Surfaces*, 12th Annual Workshop, Center for Simulation Physics, University of Georgia, Athens GA, 1999

A. Michel, S. Kreitmeier, *MD Simulations of the Adsorption of a Single Polymer Chain on a Rough Surface*, Vortrag innerhalb der Forschungsgruppe von Prof. Dr. B. Wunderlich, Chemistry Department, The University of Tennessee Knoxville (UTK), Knoxville TN, 1999

A. Michel, S. Kreitmeier, *Molecular Dynamics Simulations of the Adsorption of a Single Chain on Corrugated Surfaces*, Chemistry and Analytical Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge TN, 1999

A. Michel, S. Kreitmeier, *Adsorption of Single Polymer Chain on Surface – A MD Study*, American Physical Society: APS 2001 March Meeting, Seattle WA

A. Michel, D. Göritz, S. Kreitmeier, *Adsorption of Single Polymer Chain on Surface – A MD Study*, American Chemical Society: ACS – Rubber Division – 159th Spring Technical Meeting, Providence RI, 2001

Veröffentlichungen

A. Michel, S. Kreitmeier, *Molecular dynamics simulation of the collapse of a single polymer chain*, Computational and Theoretical Polymer Science, **7** (2), 113-120, (1997)

A. Michel, S. Kreitmeier, B. Wunderlich, *Molecular Dynamics Simulations of the Adsorption of Single Chains on Surfaces* in COMPUTER SIMULATION STUDIES IN CONDENSED-MATTER PHYSICS, VOL. XII , D. P. Landau, S. P. Lewis, H.-B. Schüttler (Editoren), Springer Proceedings in Physics, **85**, 228-231 (2000)

A. Michel, S. Kreitmeier, *Adsorption of a Single Polymer Chain on a Surface: A Molecular Dynamics Simulation Study*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **39**, 2333-2339, (2001)

A. Michel, D. Göritz, S. Kreitmeier, *Molecular Dynamics Simulation Study – Localization and Multi-Flip Effects in a Single Polymer Chain on a Surface*, Kautschuk Gummi Kunststoffe, **55** (9), 447-453, (2002)

Dank

Meinem Chef PD Dr. Stefan Kreitmeier, der mich als seinen ersten Doktoranden akzeptierte und mir das Vertrauen entgegenbrachte, mich zu einem einjährigen Aufenthalt an die University of Tennessee zu entsenden. Dank auch für Wochenend-Zusammenkünfte, wenn Vortragsfolien erst in letzter Minute fertig wurden – es war nie anders.

Herzlichen Dank an Prof. Dr. B. Wunderlich der mich in seinem Lab für ein Jahr aufnahm und sich auch finanziell beteiligte. An Dr. Marek Pyda, Dr. Rene Androsch, Dr. Wei Chen, Dr. Kwon, Dr. Moon und Dr. Jeongihm Pak – mit ihnen allen verbinden mich unzählige intensive Erinnerungen.

Prof. Dr. D. Göritz, der mich besonders nach meiner Rückkehr in Gesprächen zu meiner Arbeit immer wieder mit Motivation und Optimismus versorgte und mich beauftragte, seinen Providence-Vortrag zu übernehmen.

Michael Lang (Dipl. Phys.), dem ich mich in einigen Phasen als Co-Nacharbeiter hinzugesellte, für Unterstützung, Vorschläge und gute Ideen – von denen einige als wesentlich in die Arbeit eingeflossen sind.

Mit Ratschlägen, Hinweisen und aufmunternden Unterhaltungen auch nach seiner Promotion und seinem Wechsel ins Berufsleben hat mir Dr. Thomas Hölzl geholfen.

Dank auch nochmal an Dr. Markus Wittkop, dessen Grafik-Programm für meine Arbeit sehr wertvoll gewesen ist.

Gleichfalls meinen Dank an die Entwickler von EGO für die freundliche Zur-Verfügung-Stellung.

An Judith, die mich auf der letzten Etappe dieser Arbeit in ihrem Büro aufnahm, meine Devotionaliensammlung ertrug und durch Ermunterung zum Fortschreiten der Arbeit beitrug.

Mein Dank gilt auch allen anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die durch ihre Hilfs- und Gesprächsbereitschaft zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Finanziell unterstützt wurde die Arbeit durch die DFG (Kr 1272), die US-amerikanische National Science Foundation, Polymers Program, Grant Number DMR-9703692 sowie durch die Division of Material Sciences des U.S. Department of Energy, Contract Number DE-AC05-96OR22464.