



universität
wien

MASTERARBEIT

Titel der Masterarbeit

„Molekulardynamiksimulationen zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften sphärischer Polymerbürsten“

Verfasserin ODER Verfasser
Jonas Riest B.Sc.

angestrebter akademischer Grad
Master of Science (M.Sc.)

Wien, 2012

Studienkennzahl lt. Studienblatt: A 1008561
Studienrichtung lt. Studienblatt: Physik
Betreuerin / Betreuer: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Christos N. Likos

Danksagung

Ich möchte meinem Betreuer, Prof. Christos N. Likos, für die sehr gute Zusammenarbeit und Anleitung danken, die mich persönlich sehr voran gebracht hat. Des Weiteren gilt mein Dank Dr. Ronald Blaak, der immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatte und mir mit Rat und Tat zur Seite stand. Insgesamt ist mir durch sie der Eintritt in die wissenschaftliche Arbeitswelt leicht gemacht worden. Sie haben in mir das Interesse an wissenschaftlichem Denken und dem selbstständigen Suchen und Lösen von wissenschaftlichen Fragestellungen nachhaltig geweckt.

Auch meinen Bürokollegen, Daniela Marzi und Christian Koch, danke ich für die vielen interessanten Diskussionen, ihre Offenheit gegenüber Fragen sowie ihre Unterstützung, immer wenn dies nötig war. Dasselbe gilt für Dr. Barbara Capone und Dr. Arturo Narros González, die immer als Ansprechpartner zur Verfügung standen.

Weiterer Dank gilt meinen Eltern für Ihre Unterstützung während meiner gesamten Ausbildungszeit. Ich konnte mich immer auf sie verlassen, insbesondere auch bei der Realisierung meines Auslandsstudiums. Sie haben mir ermöglicht, dass ich mich meinen Interessen folgend frei entfalten konnte. Dafür bin ich ihnen sehr dankbar.

Abschließend möchte ich gerne meiner Verlobten, Carina Groos, danken, die mir den Freiraum zur persönlichen Entwicklung gegeben und mir auf dem gesamten Weg bedingungslos zur Seite gestanden hat.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Elastische Eigenschaften einzelner Moleküle	3
2.1. Lineare Elastizitätstheorie	3
2.1.1. Elastizitätsmodul (Youngsches Modul)	3
2.1.2. Poissonzahl	5
2.1.3. Schermodul	7
2.1.4. Zusammenhang der elastischen Moduln	7
2.2. Experimentelle Studien elastischer Eigenschaften von Einteilchensystemen	9
2.2.1. Experimentelle Methoden zur Bestimmung elastischer Moduln	10
2.2.2. <i>Atomic force microscopy</i> (AFM)	11
2.2.3. Ansaugung mit Mikropipette	12
2.2.4. Kompression zwischen parallelen Platten	12
2.2.5. Kompression durch osmotischen Druck	13
2.2.6. Kapillare Mikromechanik	14
2.2.7. Zusammenfassung	15
2.3. Sphärische Polymerbürsten	16
3. Molekulardynamik Simulationen	19
3.1. Computersimulationen in der Physik	19
3.2. Theoretische Grundlagen der Molekulardynamik	21
3.2.1. Klassische Mechanik	21
3.2.2. Integrator	22
3.2.3. Thermostat	24
3.2.4. Anfangsbedingungen	25
3.2.5. MD Schema	26
3.3. Modell sphärischer Polymerbürste	27
4. Ergebnisse	31
4.1. Simulation freier Polymerbürsten	32
4.1.1. Monomerdichte	32
4.1.2. Gyrationstensor	35
4.2. Bestimmung der Poissonzahl sphärischer Polymerbürsten	41
4.2.1. Definition der Poissonzahl mittels Gyrationstensor	42

4.2.2. Definition der Poissonzahl mittels 2. Moment der Dichteverteilung	47
4.2.3. Vergleich der beiden Definitionen	49
4.2.4. Poissonzahl in Abhängigkeit der Kettenlänge sowie -anzahl	51
4.3. Youngscher Modul	54
5. Fazit und Ausblick	59
Literaturverzeichnis	61
A. Zusammenfassung	71
B. Abstract	73

1. Einleitung

Das Fachgebiet *Soft Matter* (Weiche Materie) beschäftigt sich mit einer großen Klasse von Materialien, die aus der heutigen Welt nicht mehr wegzudenken sind. Dabei bestehen die untersuchten Systeme typischerweise aus *mesoskopischen* Teilchen (Kolloiden), deren Größe in einem Bereich von $[1\text{nm}, 1\mu\text{m}]$ liegt. Letztere sind in einem Lösungsmittel gelöst, dessen Moleküle sehr viel kleiner als die Kolloide selbst sind. Aus der mesoskopischen Größe der Kolloide ergibt sich ein wichtiger Unterschied zu Systemen aus der Festkörperforschung, nämlich die unterschiedliche Größenordnung von atomaren und kolloidalen Kristallen. Kolloidale Systeme weisen folgerichtig um 10^3 bis 10^4 größere Längenskalen auf, welches zu um 10^{-12} bis 10^{-19} kleineren Schermodulen im Vergleich zu atomaren Systemen führt [24]. Kleinere Schermodule führen zu leichter deformierbaren, „weicheren“ Systemen, welches namensgebend für das Gebiet der Weichen Materie ist. Die heutigen Anwendungsbereiche sind äußerst vielfältig. Viele aktuelle Nahrungsmittel, Farben, Schmiermittel, etc. sind kolloidale Systeme, um nur eine kleine Auswahl zu nennen.

Werden auf dem Fachgebiet der „weichen Materie“ Molekulardynamik Simulationen genutzt, so werden zumeist aus einer größeren Anzahl von Teilchen (Molekülen) bestehende Systeme betrachtet. Wir werden uns jedoch in dieser Arbeit auf nur ein einziges Molekül, nämlich eine sphärische Polymerbürste, beschränken und deren elastische Eigenschaften diskutieren. Die Erforschung der elastischen Eigenschaften von *Einteilchensystemen* soll unter anderem einem besseren Verständnis der makroskopischen Elastizitätseigenschaften von Stoffen dienen. Heutzutage sind zwar die elastischen Eigenschaften von Systemen, die aus harten Kugeln bestehen, gut verstanden, jedoch konnte dieser Verständnisgrad noch nicht bei Systemen aus „weichen“ Teilchen erreicht werden. Letztere zeigen bei geringen Konzentrationen Ähnlichkeiten zu Systemen bestehend aus harten Kugeln. Mit steigender Konzentration jedoch weisen die beiden Arten von Systemen stark voneinander abweichendes Verhalten auf [46]. Grundlegend hierfür ist, dass für hohe Konzentrationen die Deformation der das System bildenden Moleküle, bzw. ihre Möglichkeit dazu, eine immer wichtigere Rolle für die makroskopischen Eigenschaften des Gesamtsystems spielt. Bis jetzt ist der Zusammenhang zwischen den mikroskopi-

1. Einleitung

schen Elastizitätseigenschaften eines Teilchens und den makroskopischen eines ganzen Systems noch nicht vollständig verstanden und stellt daher ein sehr aktives Gebiet in der aktuellen naturwissenschaftlichen Forschung dar.

Darüber hinaus spielt die Elastizität einzelner Moleküle eine wichtige Rolle bei der Untersuchung biologischer Prozesse [27, 15]. Ein Beispiel hierfür ist der Verschluss von Wunden, der durch die elastischen Eigenschaften der Blutplättchen gesteuert wird [7]. Zum besseren Verständnis der im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandten Konzepte der Elastizität wird im zweiten Kapitel zunächst auf die Grundlagen der Elastizitätstheorie eingegangen und ihre Hauptaussagen zusammengefasst. Anschließend wird an Hand aktueller Paper ein Einblick in die Forschung auf dem Gebiet der Elastizität einzelner Moleküle/Teilchen sowie in die dafür vorhandenen experimentellen Untersuchungsmethoden gegeben. Unsere Arbeit beschränkt sich auf sphärische Polymerbürsten. Aus diesem Grund wird am Ende des zweiten Kapitels eine kurze Übersicht über Arbeiten, die sich mit letzteren beschäftigen, präsentiert.

Das dritte Kapitel beinhaltet eine kurze Übersicht über die allgemeine Verwendung von Computersimulationen auf dem Gebiet der weichen Materie. Computersimulationen haben sich seit ihrer ersten Verwendung 1953 in den *Los Alamos National Laboratories* und der Monte Carlo Simulation von harten Scheiben [30, 31] schnell weiterentwickelt und diversifiziert. Heutzutage bilden sie ein wichtiges Werkzeug in vielen Bereichen der Physik. Wir werden auf Ihre Bedeutung für die weiche Materie eingehen und mit der Molekulardynamik die von uns verwendete Form näher präsentieren.

Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse der von uns durchgeföhrten Untersuchungen der elastischen Eigenschaften von sphärischen Polymerbürsten vorgestellt und die verwendeten Modelle diskutiert. Wir konnten sowohl den Youngschen Modul als auch die Poissonzahl für ein mikroskopisches Objekt definieren und zeigen, dass ihre Werte im für makroskopische Materialien physikalisch sinnvollen Bereich liegen. Letzteres ist kein triviales Ergebnis, da sowohl die Isotropie als auch die Homogenität für viele mikroskopische Objekte nicht als gegeben angesehen werden kann.

2. Elastische Eigenschaften einzelner Moleküle

2.1. Lineare Elastizitätstheorie

Die lineare Elastizitätstheorie beschreibt die Stärke der Deformationen von makroskopischen Objekten, wenn auf diese Spannungen wirken. Es werden mehrere Arten von Deformationen unterschieden. Diese lassen sich in zwei Kategorien unterteilen [29]:

1. Volumenerhaltende Deformationen (nur Form des Körpers ändert sich)
 - Scherung
 - Drillung
 - Biegung
2. Potentiell volumenändernde Deformationen
 - Dilatation
 - Kompression

Zur Charakterisierung des elastischen Verhaltens eines Objekts bzw. eines Materials dienen elastische Moduln, von denen nun auf mehrere näher eingegangen werden soll. Dabei folgt der Gedankengang dem des folgenden Buchs der technischen Mechanik „Mechanics of Materials“[2], welches auch den makroskopischen Ursprung der vorgestellten Konzepte unterstreicht.

2.1.1. Elastizitätsmodul (Youngsches Modul)

Charakteristisch für die Eigenschaften eines makroskopischen Materials ist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Die Dehnung ϵ eines Körpers ist definiert durch das Verhältnis von Deformation ΔL zur absoluten Länge des undefinierten Körpers L_0 ($\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$). Die Spannung σ ist die Kraft F , die auf eine Fläche des Körpers wirkt, dividiert durch die Größe A dieser Fläche und entspricht damit der Kraft pro infinitesimalem Flächenelement

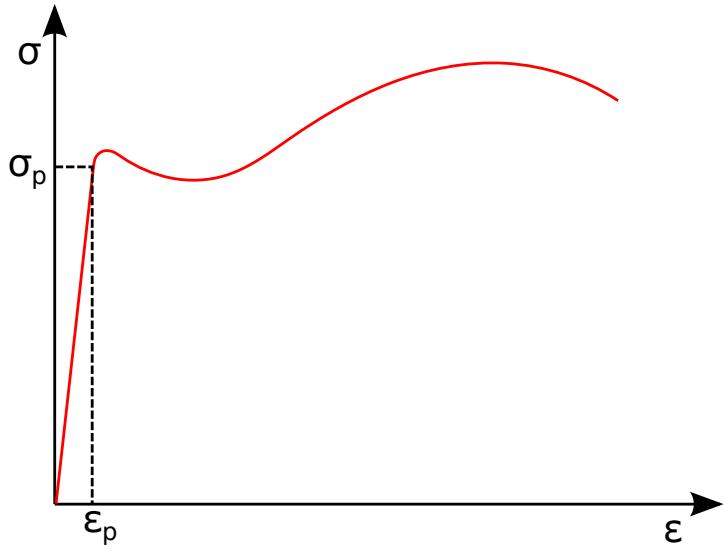


Abbildung 2.1.: Typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines dehnbaren Materials. Die Grenzwerte des Proportionalitätsbereichs der Spannung σ_p sowie der Dehnung ϵ_p sind eingezeichnet. Der Endpunkt der Kurve entspricht der Bruchspannung des Materials. (Skizze nach [2])

$(\sigma = \frac{F}{A})$. Anhand des Spannungs-Dehnungs-Diagramms lassen sich spröde und dehnbare Materialien unterscheiden. Wir werden uns im Folgenden auf dehnbare Materialien konzentrieren. Dazu ist ein typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Abbildung 2.1 gezeigt. Wie zu sehen ist, führen niedrige Spannungen zu einer linearen Dehnung des Materials. Wir wollen uns im Weiteren bei der Herleitung der einzelnen Moduln auf diesen Bereich unterhalb der Proportionalitätsgrenze beschränken. Die Geradengleichung für diesen Abschnitt entspricht dem Hookeschen Gesetz:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2.1)$$

Die Proportionalitätskonstante E wird als Elastizitätsmodul (Youngscher Modul) des Materials bezeichnet und ist damit ein Maß dafür, wie stark sich ein Material, auf das eine Kraft wirkt, entlang der Wirkrichtung der Kraft ausdehnt bzw. kontrahiert. Je größer der Wert des Youngschen Moduls, desto fester ist das betrachtete Material. Gemäß Gleichung 2.1 ergibt sich der Wert des Moduls wie folgt:

$$E \equiv \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\frac{F}{A_0}}{\frac{\Delta L}{L_0}} \quad (2.2)$$

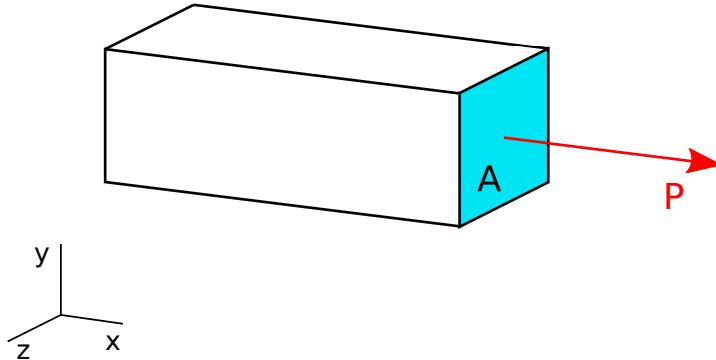


Abbildung 2.2.: Zylinder, auf dessen Stirnfläche der Größe A die Kraft P in \hat{x} -Richtung wirkt (Skizze nach [2]).

Das Subskript 0 bezeichnet an dieser Stelle, wie auch im Folgenden der Arbeit, eine Größe, die im undeformierten Zustand gemessen wurde.

2.1.2. Poissonzahl

Für die Herleitung der Poissons-Zahl betrachten wir aus Gründen der Einfachheit einen Quader, da dieser wohldefinierte Flächen hat, auf die Kräfte wirken können. Es wirke in x -Richtung die Spannung $\sigma_x = \frac{P}{A}$ auf die Stirnfläche parallel zur y - z -Ebene, wie in Abbildung 2.2 skizziert. Dies geht, wie im vorangegangenen Abschnitt 2.1.1 besprochen, mit einer Dehnung $\epsilon_x = \frac{\sigma_x}{E}$ einher. In y - bzw. z -Richtung wirke keine Spannung auf den Körper. Dies heißt jedoch nicht, dass keine Dehnungen in diesen Achsenrichtungen auftreten. Man denke an einen Radiergummi, auf dessen Oberfläche man mit dem Daumen drückt. Dies führt zu einer Kompression in der Wirkrichtung der Kraft und zu einer Ausdehnung des Radiergummis in die beiden zur angewandten Kraft senkrecht stehenden Raumrichtungen des Koordinatendreibeins. Damit gilt $\epsilon_y, \epsilon_z \geq 0$.

Zur Definition der Poissons-Zahl müssen nun zwei Annahmen getroffen werden [2]:

1. **Homogenität** des betrachteten Materials: Diese besagt, dass die elastischen Eigenschaften des Materials an jeder beliebigen Stelle exakt gleich sind. Letzteres haben wir bereits ohne nähere Erläuterung bei der Definition der Spannung implizit vorausgesetzt, da diese genau genommen in jedem Punkt der Fläche unabhängig definiert werden müsste. Die obige Definition $\sigma = \frac{P}{A}$ gilt demnach nur für homogene Materialien.

2. Elastische Eigenschaften einzelner Moleküle

2. Isotropie des Materials: Die mechanischen Eigenschaften des Materials sind unabhängig von der betrachteten Raumrichtung. Eine Kompression eines Radiergummis in x -Richtung führt demnach zu einer gleich großen Dehnung des Materials in y - und z -Richtung. Demnach gilt für die obige Betrachtung: $\epsilon_y = \epsilon_z \geq 0$.

Die Poissonzahl ν ist für homogene, isotrope Materialien definiert als das Verhältnis von lateraler zu axialer Dehnung und lässt sich somit für eine Kraft in x -Richtung schreiben als:

$$\nu = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_x} = -\frac{\epsilon_z}{\epsilon_x} \quad (2.3)$$

Verallgemeinert man die oben gezeigten Ideen und leitet im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie ein verallgemeinertes Hookesches Gesetz her, das gleichzeitige Spannungen an mehreren Achsen zulässt, so kann ein Ausdruck hergeleitet werden, der den Youngschen Modul E und die Poissonzahl ν mit dem Kompressionsmodul $K = -V \frac{d\sigma}{dV}$ eines Stoffes verknüpft:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (2.4)$$

Das Kompressionsmodul beschreibt die Volumenantwort eines Materials auf eine Veränderung des homogenen Drucks. Die detaillierte Herleitung von Gleichung 2.4 ist in [2] gezeigt. Dieses Ergebnis ist für uns interessant, da sich darin die Verknüpfung der elastischen Moduln untereinander zeigt und sich daraus der für homogene, isotrope Materialien gültige Wertebereich der Poissonzahl herleiten lässt. Ein stabiles Material, das einem zunehmendem hydrostatischem Druck ausgesetzt wird, verringert sein Volumen. Dies ist gleichbedeutend mit einem positiven Kompressionsmodul $K > 0$. Auch der Youngsche Modul ist im Gültigkeitsbereich des Hookeschen Gesetzes, in dem es definiert ist, eine positive Größe. Dementsprechend folgt aus:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad \text{und} \quad E \equiv \frac{\sigma}{\epsilon} > 0$$

$$\nu < \frac{1}{2} \quad (2.5)$$

Ihrer Definition entsprechend ist die Poissonzahl jedoch größer als Null. Demnach ist der physikalische Wertebereich der Poissonzahl eines makroskopischen homogenen und isotropen Objekts gegeben durch:

$$0 < \nu < \frac{1}{2}. \quad (2.6)$$

Dass dieser Wertebereich nicht alleine in der Makroskopie des Materials begründet liegt, kann man daran erkennen, dass makroskopische Materialien existieren, die einen Wert der Poissonzahl im Bereich $0 < \nu < 1$ aufweisen. Diese werden als auxetisch bezeichnet und weisen eine scharnierartige Struktur auf [22].

2.1.3. Schermodul

Ein weiteres elastisches Modul, welches vor allen Dingen auch häufig in Experimenten Betrachtung findet, ist das Schermodul G . Dieses spiegelt ähnlich wie der Youngsche Modul die Antwort auf eine uniaxial auf einen Körper wirkende Spannung wider. In diesem Fall steht die Spannung jedoch nicht senkrecht auf der Fläche an der sie angreift, sondern parallel zu dieser. Des Weiteren wirken immer Spannungspaare gleichen Betrags aber entgegengesetzter Richtung auf sich gegenüberliegende Flächen. Betrachten wir einen Kubus, so führt eine Scherspannung zum Übergang in ein Parallelepiped. Die Scherspannung τ_{yx} in \hat{x} -Richtung an eine Fläche mit Normale $\hat{n} = \hat{y}$ führt demnach zu einer Kippung aller zur Angriffsfläche senkrechten Kanten um den Winkel γ_{xy} [29]. Das Schermodul G ist wie das Youngsche Modul als Proportionalitätskonstante zwischen Scherspannung und Scherdehnung definiert:

$$\tau_{xy} = G\gamma_{xy} \quad \tau_{yz} = G\gamma_{yz} \quad \tau_{zx} = G\gamma_{zx} \quad (2.7)$$

(Es gilt nach Konstruktion immer $\tau_{ij} = (1 - \delta_{ij})\tau_{ji}$, mit dem Kronecker-Delta δ_{ij} und $i, j \in [x, y, z]$.)

2.1.4. Zusammenhang der elastischen Moduln

Die Ausführungen in den vorangegangenen Abschnitten könnten den Eindruck erwecken, dass zur vollständigen Beschreibung der elastischen Eigenschaften eines Materials drei Moduln von Nöten sind: Youngscher Modul, Poissonzahl und Schermodul. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie folgende Überlegungen zeigen. In Abbildung 2.3 ist die gleichzeitige Scherung eines Kubus in \hat{x} - sowie in \hat{y} -Richtung gezeigt. Die Scherkräfte lassen sich zu gleichen Beträgen in zwei Teile aufspalten und in die Eckpunkte (A,B,C,D) des Kubus verschieben. Die sich daraus durch Superposition ergebenden Kräfte sind Schub-

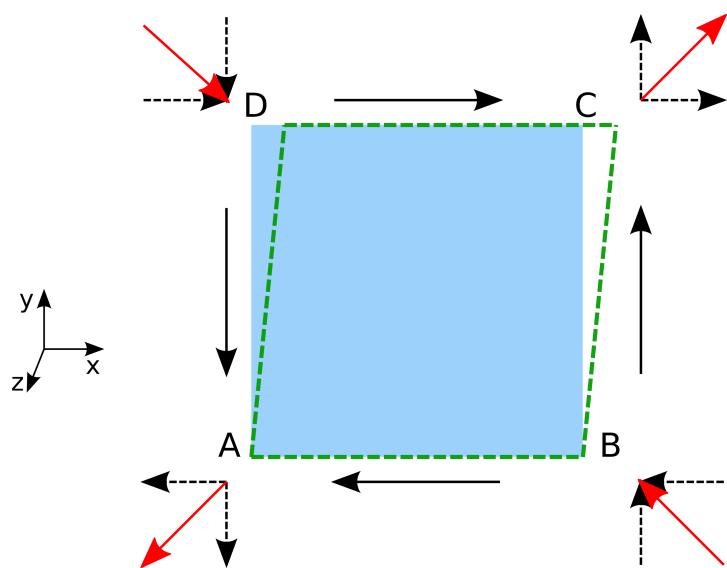


Abbildung 2.3.: Zusammenhang zwischen Scherkräften und Schub- bzw. Zugkräften. Jede Scherkraft (schwarz) wird auf die jeweiligen Ecken zu gleichen Beträgen aufgeteilt (schwarz gestrichelt). Die sich daraus ergebenden, an den vier Kanten (A,B,C,D) des Kubus angreifenden Schub-bzw. Zugkräfte führen zur selben Deformation des Kubus wie die Scherkräfte (Annahme: Die Deformationen sind klein im Vergleich zu den Seitenlängen des Kubus.). Das resultierende Parallelepiped ist strichliert in grün eingezeichnet. (Abbildung nach [29])

bzw. Zugkräfte, die an den in \hat{z} -Richtung liegenden Kanten des Kubus angreifen [29]. Im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie sind die durch Scherung bzw. durch Stauung/Streckung erzeugten Deformationen dieselben, solange letztere klein gegenüber den Seitenlängen des Kubus sind. Daraus lässt sich ein Zusammenhang zwischen Schermodul, Youngschem Modul und Poissonzahl herleiten [29]:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (2.8)$$

Damit ist es ausreichend zwei elastische Moduln eines homogenen, isotropen Materials zu bestimmen, um dessen gesamte elastische Informationen zu erhalten. Des Weiteren ergibt sich aus obiger Gleichung der Wertebereich des Schermoduls mit Hilfe des physikalischen Wertebereichs der Poissonzahl ν (Gleichung 2.6):

$$\frac{E}{3} < G < \frac{E}{2} \quad (2.9)$$

Am Ende dieses Abschnitts ist es wichtig zu betonen, dass alle hier vorgestellten Konzepte entworfen wurden für homogene, isotrope, makroskopische Materialien, die kleinen Deformationen unterworfen sind (Proportionalitätsbereich des Spannungs-Dehnungs-Diagramms). Daher ist es nicht selbstverständlich, dass sich diese Konzepte auch auf mikroskopische Objekte anwenden lassen. Diese Frage und mögliche Lösungsansätze werden im Laufe der Arbeit noch näher diskutiert.

2.2. Experimentelle Studien elastischer Eigenschaften von Einteilchensystemen

Wie bereits in der Einführung dieses Kapitels angesprochen wurde, zeigen aus „weichen“ Teilchen bestehende Systeme in bestimmten Parameterbereichen ein vollständig anderes elastisches Verhalten als Systeme „harter“ Teilchen. Ein Beispiel hierfür ist die Abhängigkeit der Viskosität eines Systems von der Konzentration. Ist die qualitative Abhängigkeit bei niedrigen Konzentrationen auf Grund der fehlenden dauerhaften Deformation der Teilchen noch vergleichbar, so divergiert die Viskosität von Systemen harter Kugeln bei der Annäherung an „random close packing“ (RCP). Weiche Materialien können in diesem Fall ein sehr viel komplexeres Verhalten zeigen, da sie sich

2. Elastische Eigenschaften einzelner Moleküle

aneinander deformieren und demnach auf die steigende Konzentration z.B. mit einer Volumensveränderung antworten können. Dies führt zu einer schrittweisen Antwort auf Konzentrationserhöhungen, die bedeutend von den elastischen Eigenschaften des jeweils betrachteten Materials abhängt [46]. Diese Verbindung zwischen den makroskopischen elastischen Eigenschaften eines Systems und den mikroskopischen elastischen Eigenschaften der einzelnen, das System bildenden Teilchen ist noch nicht vollständig verstanden. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren zahlreiche, vor allen Dingen experimentelle Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt, von denen im Folgenden eine kleine Auswahl präsentiert werden soll. Dabei ist das im Einzelfall betrachtete System für uns nicht von demselben Interesse wie die Konzepte, die mit dessen Studie verbunden sind. Wichtig anzumerken ist an dieser Stelle, dass wir als *Einteilchensystem* die kleinsten eigenständige Einheit eines Systems bezeichnen. Diese kann frei definiert werden und muss demnach nicht aus nur einem Monomer bestehen, wie im Folgenden an Beispielen diskutiert werden wird. Die Präsentation der Studien wird mit einer Vorstellung der dabei verwendeten experimentellen Untersuchungsmethoden kombiniert, da letztere für die theoretische Bestimmung elastischer Eigenschaften als Modell dienen können.

2.2.1. Experimentelle Methoden zur Bestimmung elastischer Moduln

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Techniken zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften von Einteilchensystemen (einzelnen Molekülen) entwickelt, wobei jede einzelne ihre Vor- und Nachteile hat. Problem, aber auch Aufgabe all dieser Techniken ist es, für die in der linearen Elastizitätstheorie makroskopisch definierten Größen Spannung und Dehnung, das passende mikroskopische Äquivalent zu finden. Außerdem sind die Isotropie sowie die Homogenität eines mikroskopischen Objekts keine Selbstverständlichkeit, sondern eher sogar ausgeschlossen. (An dieser Stelle ist zu bedenken, dass sowohl die Isotropie als auch die Homogenität eines Systems immer relativ zu den im System typischen Längenskalen betrachtet werden muss. Diese unterscheiden sich aber bei makroskopischen und mikroskopischen Systemen um mehrere Größenordnungen.) In [14] geben Guo und Wyss einen kurzen Überblick über die vorhandenen Methoden.

1. *Atomic Force Microscopy* (AFM) (2.2.2)
2. Ansaugung mit Mikropipette (2.2.3)

3. Kompression zwischen parallelen Platten (2.2.4)
4. Kompression durch osmotischen Druck (2.2.5)
5. Kapillare Mikromechanik (2.2.6)

In den nächsten Abschnitten werden die einzelnen Methoden näher vorgestellt. Dabei wird auf ihre Funktionsweise wie auch auf eine Auswahl von damit verbundenen Experimenten eingegangen.

2.2.2. Atomic force microscopy (AFM)

Bei dieser Methode wird ein Teilchen mit Hilfe der Spitze des Cantilevers eines AFM deformiert. Dies ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der auf die Spitze wirkenden Kraft sowie der axialen Deformation des Objekts. Bei alleiniger Verwendung eines AFMs fehlen jedoch jegliche Informationen über die longitudinale Veränderung des Objekts, welches Annahmen, z.B. für die Poissonzahl, zur Interpretation der Ergebnisse nötig macht [14]. Aus diesem Grund wird die AFM-Methode oft mit einem Mikroskop zur Bildgebung kombiniert. Beispielhaft hierfür ist ein aktuelles Experiment von Tan et al. [39]. Diese betrachten in ihrer Studie mit Lehm „gepanzerte“ Emulsions-Tröpfchen. Letztere finden in vielen industriellen Produkten Anwendung und dienen zur Stabilisierung von Emulsionen. Versteht man nun die elastischen Eigenschaften dieser speziellen Tröpfchen in Abhängigkeit von äußeren Faktoren (z.B. Temperatur, pH, etc), so ließe sich die Stabilität der Emulsion von außen steuern. Letzteres wäre für Anwendungen von Vorteil in denen z.B. Unterschiede zwischen Lagerung und Anwendung erwünscht sind, z.B. Cremes [39].

Die Autoren verwenden in ihrer Studie ein AFM in Kombination mit einem laserscannenden konfokalen Mikroskop. Dabei messen sie die elastischen Eigenschaften des Probeteilchens jedoch nicht direkt mit der Spitze des Cantilevers, sondern sie befestigen ein Kolloid an letzterer, welches sehr viel größer ist als das zu untersuchende Objekt. Dies ermöglicht es, die Kontaktfläche des AFM-Aufbaus mit dem Probeteilchen in guter Näherung als linear anzusehen. Mit dem Kolloid wird das Probeteilchen deformiert und über den Cantilever die Kraft sowie die axiale Deformation gemessen. Gleichzeitig erlaubt die konfokale Mikroskopie, die genaue dreidimensionale Form des deformierten Teilchens durch schichtweise, zweidimensionale Scans zu rekonstruieren. Dies ermöglicht die Bestimmung des Oberflächen-Youngschen Moduls.

2. Elastische Eigenschaften einzelner Moleküle

Mit Hilfe dieses Experiments konnten die Autoren zeigen, dass die lehmgepanzerten Emulsions-Tröpfchen über weite Parameterbereiche (Temperatur sowie pH -Wert) stabil sind und die Deformationen reversibel. Nur bei hohen Konzentrationen kationischer Tenside wird das Tröpfchen instabil, welches auf eine wichtige Rolle der Oberflächenspannung bei der Stabilisierung des Tröpfchens schließen lässt.

Ein AFM wurde auch im Experiment von Grant et al. zur Messung der elastischen Eigenschaften von lipidumhüllten Mikrogasblasen verwendet [11]. Die Autoren gehen dabei über eine Messung des Spannungs-Dehnungsdiagramms hinaus und versuchen ihre Ergebnisse mit einem simplen mechanischen Modell („*standard linear solid model*“) zu vergleichen und aus letzterem die passenden Modellparameter für das vorliegende System zu extrahieren. Dies ist ein Beispiel für den Versuch makroskopische, mechanische Modelle auf die mikroskopische Ebene zu übertragen.

2.2.3. Ansaugung mit Mikropipette

Eine relativ einfache Methode die elastischen Eigenschaften eines Teilchens zu bestimmen ist die Ansaugung eines Teilchens mit Hilfe einer Mikropipette. Die Abhängigkeit der Penetrationstiefe des Teilchens in der Pipette vom angelegten Unterdruck wird als Maß für die Elastizität der Substanz gesehen. Vorteile der Methode liegen in der einfachen Anwendbarkeit sowie der Verfügbarkeit der nötigen Hilfsmittel in quasi jedem Labor. Von Nachteil ist hingegen, dass mit dieser Methode eher die elastischen Eigenschaften der Oberfläche des Teilchens gemessen werden und nicht Bulkeigenschaften. Es kann eben nicht *a priori* angenommen werden, dass Oberflächeneffekte die allgemeine Elastizität dominieren. Demnach besteht keine Garantie, dass mit dieser Methode die von uns gewünschte Größe gemessen wird [14]. Die Methode wurde unter anderem zur Messung der viskoelastischen Eigenschaften von Zellnuklei eingesetzt [13].

2.2.4. Kompression zwischen parallelen Platten

Diese Methode bildet einen naiven Ansatz zur Bestimmung der elastischen Moduln. Ein Teilchen wird zwischen zwei parallelen Platten komprimiert und die dabei auf die Platten wirkenden Kräfte gemessen. Die Deformation des Teilchens kann mit Hilfe eines Mikroskops beobachtet werden, welches die Gewinnung von Informationen über die axiale sowie longitudinale Deformation erlaubt und daher die Bestimmung zweier elas-

tischer Moduln gleichzeitig ermöglicht. Eine mögliche konzeptuelle Umsetzung wurde von Thoumine et al. [40] realisiert. Die Autoren entwickelten ein Mikroinstrument zur Manipulation und mechanischen Behandlung von individuellen Zellen [40]. Dazu zogen sie Mikroplatten aus Glas, deren elastische Eigenschaften durch den Herstellungsprozess genau manipuliert werden können. Ein Vorteil der Methode liegt darin, dass durch chemische Behandlung der Platten die Adhäsion eines Stoffes auf ihnen gesteigert werden kann. Feste Mikroplatten werden im Messprozess zur Haltung des zu messenden Objekts verwendet, wohingegen durch die Deformation der flexiblen Mikroplatten am Testobjekt Kräfte in einem Bereich von $[1nN; 1\mu N]$ gemessen werden können. Einen etwas anderen Ansatz wählen Peeters et al. [34]. Sie haben ein Messinstrument entwickelt, bei dem die Probe zwischen zwei jeweils starren Platten mechanisch komprimiert wird. Die Kompression wird durch eine beweglich gelagerte Platte gesteuert. Der experimentelle Aufbau ist mit einem konfokalen Mikroskop kombiniert. Mit ihrer Methode untersuchen sie die elastischen Eigenschaften eines Myoblasts einer Maus und hoffen allgemein Erkenntnisse über druckinduzierte Zellschäden, wie zum Beispiel Dekubitus, zu erhalten.

2.2.5. Kompression durch osmotischen Druck

Die direkteste Messmethode für den Kompressionsmodul eines Objekts liefert die Verwendung osmotischen Drucks. Letzterer hat den Vorteil, dass er zu einer vollständig Isotropen Kompression der Probe führt und daher keine Scherkomponenten enthält [14]. Benutzt wird diese Methode unter anderem in zwei Arbeiten von Sierra- Martin et al. [37, 36]. In beiden werden jeweils die elastischen Eigenschaften von sphärischen Mikrogelel experimentell bestimmt. Mikrogele bestehen aus quervernetzten Polymerketten. Das Bemerkenswerte an Mikrogelel ist, dass während ihrer Synthese durch Kontrolle der Konzentration sowohl des verwendeten Polymers als auch des für die Quervernetzung zuständigen Stoffes ihre finalen elastischen Eigenschaften sehr gut kontrollierbar sind. Damit sind sie für viele Untersuchungen sehr interessant, da sie quasi als Modellteilchen mit skalierbarer Elastizität eine Brücke zwischen harten Kugeln und weichen Molekülen schlagen können. In den obigen Experimenten wird der osmotische Druck durch die Konzentration von Dextranlösungen kontrolliert. Die Dextransmoleküle können sich frei bewegen. Sie sind jedoch größer als die im Mikrogel vorhandenen Gitteröffnungen. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient zwischen dem Inneren des Mikrogels und seiner Umgebung, der zu einem osmotischen Druck auf das Teilchen führt. Die Größenänderung

des Teilchens kann anschließend mit DLS („*Dynamic Light Scattering*“) gemessen werden. Diese Methode zur Bestimmung der Teilchengröße hat gegenüber der Mikroskopie den Vorteil, nicht durch die Grenze der optischen Auflösbarkeit ($\gtrsim 2\mu\text{m}$) beschränkt zu sein [36]. Letzteres ermöglicht die Anwendbarkeit auf Teilchen mit Durchmessern unterhalb der Mikrometerskala. Auf die soeben vorgestellte Weise konnte in [37] das temperaturabhängige Kompressionsmodul von PNIPAM-PEG Mikrogelen gemessen werden ($K = 3.3 \pm 0.2\text{kPa}$; $T = 28^\circ\text{C}$ sowie $K = 3.8 \pm 0.2\text{kPa}$; $T = 38^\circ\text{C}$ [37]).

2.2.6. Kapillare Mikromechanik

Diese neuere Methode bestimmt die Moduln mit Hilfe eines sehr eleganten experimentellen Aufbaus, der die einfache Messung einer größeren Anzahl von Teilchen im selben Zeitraum wie bei den anderen Methoden ermöglicht. Sie wurde von Wyss et al. [46] entwickelt und erlaubt die gleichzeitige Bestimmung des Schermoduls G und des Kompressionsmoduls K eines Probeteilchens. Dazu wird eine stark verdünnte Lösung des zu untersuchenden Objekts durch eine Mikrokapillare geleitet, die an ihrem Ende verjüngt ist. Der Durchmesser der Kapillare an diesem Ende ist geringer als der eines einzelnen Teilchens. Wird nun ein Druck auf die Lösung innerhalb der Kapillare angelegt, so strömen die zu untersuchenden Teilchen der Verjüngung entgegen. Ab einem bestimmten Durchmesser wird ein Testteilchen die Kapillare blockieren und der angelegte Druck fällt dann vollständig über dem Teilchen ab. Durch Variation des Drucks und gleichzeitige Messung der Deformation des Teilchens mittels mikroskopischer Bilder lassen sich das Schermodul sowie das Kompressionsmodul mit Hilfe der Messdaten bestimmen. Dabei wird ausgenutzt, dass auf Grund der Verjüngung der Kapillare die Kontaktfläche von Probeteilchen und Wand nicht parallel zur Richtung der angelegten Spannung ist. Daraus resultiert zusätzlich zur Kompression des Probeteilchens eine Scherung. Die Messungen wurden für unterschiedliche Polymer-Konzentrationen bei der Synthese durchgeführt. Das Verhältnis der beiden Moduln blieb dabei über den gesamten untersuchten Parameterbereich annähernd konstant $\frac{K}{G} \approx 2 - 3$. Die Messdaten entsprechen Poissonzahlen im Bereich $\nu = 0.28 \pm 0.004$. Dies zeigt, dass die untersuchten Mikrogelen einen starken Unterschied zu harten und damit inkompressiblen Kugeln darstellen. Des Weiteren wurden die Youngschen Moduln der untersuchten Teilchenkonfigurationen berechnet und mit Messungen an makroskopischen Systemen verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die qualitative Abhängigkeit beider Messungen von der Konzentration dieselbe ist.

Die quantitativen Werte unterscheiden sich jedoch und die Kappilarmessungen liefern einen konsistent höheren Wert für den Youngschen Modul als die makroskopischen Messungen. Die Autoren nennen als mögliche Gründe hierfür eine nicht perfekte Isotropie der untersuchten Mikrogele sowie die Vernachlässigung statischer Reibung [46].

In einer Folgearbeit [14] wurde ein passenderer Test der Methode durchgeführt, in dem die kapillare Mikromechanik mit osmotischen Druck-Messungen verglichen wurde. Beide Ansätze lieferten für Volumensdeformationen unterhalb 25% des Ausgangsvolumens gute Übereinstimmung für das Kompressionsmodul ($K = 17.7 \text{ kPa}$, osmotische Messung; $K = 18.5 \text{ kPa}$ kapillare Mikromechanik). Dies zeigt, dass beide Methoden für die Messung der elastischen Eigenschaften von Einteilchensystemen geeignet sind. Die kapillare Mikromechanik ist jedoch in der Anwendung einfacher und erlaubt eine schnellere und gut wiederholbare Messung. Bei beiden Methoden liegen die Beschränkungen in der optischen Auflösbarkeit der betrachteten Deformationen.

2.2.7. Zusammenfassung

Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten experimentellen Methoden liefern unterschiedliche Möglichkeiten die elastischen Eigenschaften von Einteilchensystemen zu bestimmen. Dabei hat jede Methode ihre Vor- und Nachteile, wie z.B. hohe Genauigkeit, gute Wiederholbarkeit, Grenze der mikroskopischen Bildgebung, etc. Durch den Vergleich der Messdaten von Einteilchensystemen mit Messungen an makroskopischen Materialien wurde deutlich, dass die elastischen Eigenschaften in beiden Fällen nicht genau dieselben sind [46]. Dies lässt die Frage offen, welche Verbindung zwischen den mikroskopischen und den makroskopischen Elastizitätseigenschaften besteht. Für die theoretische Behandlung des Problems gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine besteht darin Modellannahmen wie z.B. die Isotropie des Systems mit Hilfe von finiten Elemente-Simulationen zu überprüfen, wie es z. B. von Guo et al. [14] vorgeschlagen wurde. Wir werden uns dem Thema hingegen mit Molekulardynamik-Simulationen nähern und dabei das experimentelle Schema der Kompression eines Teilchens zwischen zwei Platten aufgreifen. Der Vorteil von Computersimulationen liegt dabei in der einfachen Kontrollierbarkeit der verwendeten Modellparameter. Letzteres wird in Kapitel 3 noch näher diskutiert werden.

2.3. Sphärische Polymerbürsten

Wurden ebene Polymerbürsten, also Polymerketten, die mit einem Ende auf einer planaren Oberfläche fixiert sind, bereits gründlich untersucht, so besteht aktuell großes Interesse an der Studie sphärischer Polymerbürsten. Bei letzteren sind die Polymere auf einem sphärischen Kolloid mittels einer chemischen Bindung oder einer speziellen chemischen Endgruppe, die an das Kolloid adsorbiert, fixiert [32]. Den Verbindungspunkt von Polymerkette und Kolloid werden wir im Folgenden immer als Ankerpunkt bezeichnen. Je nach Verhältnis der Kettenlänge zum Radius des Kolloids werden vom ebenen Fall abweichende Phänomene erwartet. Falls die übrigen Monomere der fixierten Polymerketten nicht an das Kolloid adsorbieren [25] und die Dichte der Ankerpunkte auf dem Kolloid groß genug ist, so werden die einzelnen Ketten Konfigurationen aufweisen, die sich deutlich vom Fall freier Ketten unterscheiden. Die Struktur freier flexibler Polymerketten ähnelt einem Zufallsprozess (*Random Walk*) [32]. Im Fall hoher Dichte der Ankerpunkte und dementsprechender großer Monomerdichte in der Nähe des Kolloids werden die Ketten hingegen zu einer gestreckteren Konfiguration gezwungen. Dies verringert die strukturmäßige Entropie. Dem entgegen steht die Bevorzugung eines Kontakts mit den Elementen des Lösungsmittels, um die energetisch aufwendige Wechselwirkung mit anderen Monomeren zu vermeiden [32]. Die Gleichgewichtskonfiguration ergibt sich demnach aus dem Wechselspiel dieser beiden Beiträge (Entropiemaximierung durch *Random-Walk* ähnliche Konfiguration (kompakt) & Minimierung der Wechselwirkungsenergie durch Vermeidung von Monomer-Monomer- Wechselwirkungen (gestreckt)). Die Betrachtung sphärischer Polymerbürsten ist insbesondere interessant, da sich ihr Gebrauch in sehr vielen unterschiedlichen Anwendungsbereichen bereits als nützlich erwiesen hat oder große Hoffnung in ihre mögliche Verwendung gelegt wird. Durch das Aufbringen von kurzen Polymerketten auf Kolloide mit Größe im μm - Bereich [26] kann deren Stabilität verbessert und damit die Aggregation der Kolloide vermieden werden [19]. Auch auf kleineren Längenskalen (nm) gibt es viele Gebiete, in denen die Verwendung von sphärischen Polymerbürsten fruchtbar ist [25]. Ein Beispiel ist die Verminderung von Reibungskräften bei mit Polymerketten besetzten Oberflächen [19]. Letzteres kann unter anderem bei der Untersuchung der hohen Gleitfähigkeit von Knorpel im menschlichen Körper zum Verständnis beitragen [20]. Außerdem sind die Steuerung von Adhäsion [3], eine Verbesserung der Biokompatibilität von Medikamenten [38] sowie deren Transport und gesteuerte Abgabe [41] und die Nutzung als *Tracer* in der Bildgebung biologischer

Systeme [6] Forschungsgebiete, in denen Polymerbürsten Anwendung finden können. Es besteht des Weiteren die Erwartung, dass Forschungsergebnisse, die für sphärische Polymerbürsten erzielt wurden, sich auf sphärische Mizellen, die sich aus zwei asymmetrischen Blocks von Copolymeren zusammensetzen, übertragen lassen [25]. Bei diesen vermeidet der innere *A*-Block den Kontakt mit dem Lösungsmittel, welches zu einem sehr kompakten Bau der inneren Struktur der Mizelle führt. Dies ist vergleichbar mit dem im Modell verwendeten harten zentralen Kolloid. Der äußere *B*-Block bevorzugt die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und demnach eine eher gestreckte Konfiguration der äußeren Ketten. Dadurch kommt es zu einer Kern-Schale Struktur, wobei ersterer durch die dicht gedrängten *A*-Blöcke und letztere durch die flexiblen Ketten der *B*-Blöcke gebildet wird.

Eine ausführliche Diskussion der Eigenschaften von Polymerbürsten in guten Lösungsmittelbedingungen wurde von Lo Verso et al. mit Hilfe von Molekulardynamiksimulationen sowie Dichtefunktionaltheorie durchgeführt [25]. Dazu betrachten sie sphärische Polymerbürsten, bei denen die Länge der Ketten vergleichbare Größenordnung zu den Ausmaßen des zentralen Kolloids aufweist. Sie konnten zeigen, dass das radiale Dichteprofil einer Polymerbürste nach der ersten Schicht von Monomeren einen exponentiellen Abfall zeigt, der vergleichbar ist mit dem Verhalten von Sternpolymeren $\propto r^{-\frac{4}{3}}$ [25]. Die Übereinstimmung wurde mit zunehmender Kettenlänge besser. Dies ist auch zu erwarten, da für längere Ketten die ursprüngliche Form des als Ausgangspunkts dienenden Kolloids weniger Einfluss auf die äußeren Monomere besitzt. In dieser Untersuchung konnte der Sternpolymerengrenzfall auf Grund der dafür benötigten hohen Kettenlänge und des damit verbundenen Rechenaufwands der Simulationen jedoch nur mit Dichtefunktionaltheorie-Analysen erreicht werden. Liefern beide Methoden im direkten Vergleich gute Übereinstimmung, so überschätzt die Dichtefunktionaltheorie jedoch für hohe Kettenlängen die Ausdehnung der Ketten und führt demnach zu einem sich von Sternpolymeren unterscheidenden Skalierungs-Grenzfall [25]. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Dichtefunktionaltheorie-Untersuchungen ein von der Simulation abweichendes Modell verwendeten. Das von Lo Verso et al. in den Simulationen benutzte Modell ist dem von uns in Abschnitt 3.3 vorgestellten sehr ähnlich. Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie konnten die Autoren hingegen nur sich tangential berührende harte Kugeln betrachten [25].

Die Autoren konnten als weiteres Resultat zeigen, dass die Struktur der sich in einem *guten* Lösungsmittel befindenden Bürsten in der Abwesenheit externer Kräfte im Be-

2. Elastische Eigenschaften einzelner Moleküle

sonderen durch die ausgeschlossene Volumen-Wechselwirkung bestimmt wird [25]. Dies führt zu einer kompakteren Struktur als erwartet und entspricht dabei nicht dem von Daoud und Cotton entwickelten *Blob-Picture* [5]. Für benachbarte Ketten ist es demnach entropisch günstiger sich Raum nahe des Kolloids zu teilen, als ein Überlappen des Konfigurationenraums der einzelnen Ketten zu vermeiden.

In einer neueren Arbeit haben dieselben Autoren ihre Untersuchungen auf den Fall unterschiedlicher Lösungsmittelqualitäten erweitert [26]. Dies ist ganz allgemein interessant, um Polymerbürsten auf eine Weise designen zu können, die eine gezielte strukturelle Antwort auf Veränderungen in ihrer Umgebung, z.B. pH- Wert, Temperatur oder auch externe magnetische Felder [43, 1], ermöglicht.

Chremos et al. [4] hingegen untersuchen aus Polymerbürsten bestehende Systeme. Die dabei verwendeten Kettenlängen sind mit 5 – 10 Monomeren eher gering. Sie konnten zeigen, dass die Eigenschaften des Fluids stark durch die Geometrie (Größe der Teilchen sowie molekulares Gewicht der Monomere [4]) der betrachteten Bürsten beeinflusst wurde.

Aufbauend auf diese für sphärische Polymerbürsten bereits nachgewiesenen interessanten Phänomene und auf Grund der Aussicht auf eine große Zahl an Anwendungsmöglichkeiten werden wir in dieser Arbeit weitere Untersuchungen an diesem System durchführen. Diese werden zu einer weiteren Verbesserung des Verständnisses der Eigenschaften sphärischer Polymerbürsten beitragen.

3. Molekulardynamik Simulationen

3.1. Computersimulationen in der Physik

Computersimulationen sind aus der Physik der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken. Sie dienen als Verbindungsglied zwischen Theorie und Experiment und haben durch zahlreiche Erfolge ihre Nützlichkeit nachweisen können. Ihre Hauptaufgabe ist es, die Gültigkeit von theoretischen Modellen zu validieren. Analytische Berechnungen physikalischer Eigenschaften sind meist nur bis zu einem gewissen Punkt exakt möglich. Stellt die Lösung des Zweiteilchenproblems schon teilweise eine Herausforderung dar (Kepler [17, 18]), so wird spätestens ab drei Teilchen die exakte Beschreibung in den meisten Fällen quasi unmöglich. In vielen Bereichen der Physik und vor allen Dingen auch in der weichen Materie hat man es jedoch mit noch sehr viel größeren Teilchenzahlen zu tun. Die typische Größenordnung von Systemen liefert in diesem Fall die Avogadro-Konstante $N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23}$, die die Teilchenzahl in einem *Mol* eines jeden Stoffes angibt.

Die in einem realen Experiment an makroskopischen Objekten gemessenen Größen entsprechen Mittelwerten der statistischen Mechanik sowohl in der Zeit als auch über eine große Stichprobe von Teilchen, welche das System enthält. Um Theorien mit einem Experiment vergleichen zu können, ist es notwendig, dieselben Mittelwerte aus der Theorie berechnen zu können. An dieser Stelle kommen Computersimulationen ins Spiel. Sie benutzen theoretisch hergeleitete Modellpotentiale für einzelne Teilchen und erlauben durch die Simulation großer Systeme¹ die Bestimmung der makroskopischen Eigenschaften letzterer.

Es gibt unterschiedliche Herangehensweisen, um die zum Vergleich mit dem Experiment benötigten Mittelwerte zu erhalten. Bei der Molekulardynamik (MD) werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen eines jeden Teilchens des Systems gelöst und der Phasenraum demnach mit Hilfe von System-typischen Teilchentrajektorien *gesampelt*. MD-Simulationen liefern damit zeitliche Mittelwerte. Monte-Carlo Simulationen hingegen basieren auf einem gewichteten, stochastischem Samplen des Phasenraums, welches

¹Trotz allem sind auch in Simulationen die verwendeten Teilchenzahlen mit typischerweise $10^2 - 10^4$ Teilchen sehr viel kleiner als die Avogadro-Konstante. Effektiv größere Systeme können jedoch mit Hilfe von speziellen Methoden, wie zum Beispiel periodischen Randbedingungen, angenähert werden.

3. Molekulardynamik Simulationen

dem Ensemblemittelwert der Statistischen Mechanik entspricht. Ausschlaggebend für die Äquivalenz der durch unterschiedliche Mittelwertbildung erhaltenen Ergebnisse ist die Ergodenhypothese. Diese besagt, dass ein System ergodisch ist, falls in einer endlichen Zeit jeder Punkt des Phasenraums durch die Phasenraumtrajektorie beliebig nahe angenähert wird. Dies ist gleichbedeutend mit einer nicht verschwindenden Wahrscheinlichkeit für jedes infinitesimale Volumenelement des Phasenraums. Trifft diese Hypothese zu, so sind Ensemblemittelwert und zeitlicher Mittelwert äquivalent. Die Ergodizität der von uns betrachteten Systeme kann als gegeben angesehen werden. Für viele andere Systeme, wie z.B. Gläser oder metastabile Phasen, trifft dies jedoch nicht zu [9].

Neben der Molekulardynamik und den klassischen Monte-Carlo Simulationen gibt es noch weitere Simulationsmethoden. Zu nennen sind unter anderem: Pfadintegral-Monte Carlo, Molekulardynamik in Kombination mit Elektronen-Dichtefunktionaltheorie sowie auch diskrete Verfahren, wie z.B. zelluläre Automaten und *lattice-Boltzmann* Methoden [35]. Jede dieser Simulationstechniken hat ihre Vor- und Nachteile und spezielle Anwendungsbereiche, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll.

Da im Rahmen dieser Arbeit die Molekulardynamik als Simulationsmethode verwendet wird, soll diese im Folgenden umfangreicher präsentiert werden. Sie basiert auf den Newtonschen Gesetzen [33]. Die auf die Teilchen des Systems wirkenden Kräfte sind durch theoretisch hergeleitete Potentiale gegeben. Diese werden zum Beispiel mit Hilfe von quantenmechanischen Überlegungen abgeleitet (Lennard-Jones Potential [16]) oder aus elastischen Theorien (z.B. Hertz-Potential [23]) gewonnen. Im Gegensatz zur Theorie und dementsprechenden analytischen Rechnungen versucht die Simulation weitere Näherungen zu vermeiden. Auf der Basis des verwendeten Teilchenmodells werden Systeme simuliert, indem die Kräfte auf jedes Teilchen berechnet und diese in die entsprechenden Newtonschen Bewegungsgleichungen eingesetzt werden. Die Integration der Bewegungsgleichungen erfolgt in Zeitschritten Δt . Auf Grund der großen Analogie zu realen Experimenten stellt die MD eine Art „Umgebung für numerische Experimente“ dar [35]. Die Ergebnisse von Simulationen müssen folgerichtig mit denselben Methoden ausgewertet werden wie reale Experimente.

Einen großen Vorteil von Simulationen im Vergleich zu realen Experimenten stellt die gute Konrollierbarkeit der „Umgebungs“-Parameter dar. Im Experiment können nicht alle äußeren Einflüsse eliminiert werden, wohingegen im Computerexperiment die Umgebungsvariablen klar definiert sind. Dadurch fällt eine Fokussierung auf den zu untersuchenden Aspekt leichter. Des Weiteren können theoretisch hergeleitete Beiträge zum

Gesamtmodell zum Beispiel durch eine leichte Variation des Modells beliebig ein- und ausgeschaltet werden. Dadurch kann durch Vergleich mit realen Experimenten untersucht werden, wie wichtig die einzelnen Beiträge für die Erklärung des zu untersuchenden Phänomens sind. Ein weiterer Vorteil von MD-Simulationen ist, dass sich damit auch Nicht-Gleichgewichtssituationen untersuchen lassen, wohingegen die Statistische Mechanik zumeist Systeme im Gleichgewicht betrachtet [35]. Die Molekulardynamik ist demnach ein wichtiges Hilfsmittel für den theoretischen Physiker geworden. Insbesondere beim Transfer zwischen Theorie und Experiment spielt sie eine wichtige Rolle.

Die Nachteile der Untersuchung von Systemen mit Hilfe von Computersimulationen liegen vor allen Dingen in der Begrenztheit sowohl der Simulationszeit als auch der Systemgröße. So sind die Realzeit von Simulationen und die Anzahl der simulierten Teilchen oft um mehrere Größenordnungen kleiner als in realen Experimenten. Bei diesem Problem hilft zwar die Zunahme an verfügbarer Rechenleistung. Die Lücke ist jedoch so groß, dass sie auf absehbare Zeit nicht geschlossen werden kann.

3.2. Theoretische Grundlagen der Molekulardynamik

3.2.1. Klassische Mechanik

In MD-Simulationen werden klassische Systeme betrachtet und demzufolge quantenmechanische Effekte nicht explizit berücksichtigt. Des Weiteren wird die Informationsausbreitung im System als instantan angesehen und damit die Effekte der Relativitätstheorie vernachlässigt. Ersteres lässt sich rechtfertigen, wenn die betrachteten Teilchen nicht zu leicht sind bzw. sie keine Schwingungen mit einer Frequenz ν aufweisen, die klein ist gegenüber thermischen Fluktuationen (d. h. $h\nu < k_b T$). Die Vernachlässigung relativistischer Effekte erfordert implizit, dass das Gesamtsystem eine gewisse Größe nicht überschreitet.

Die für die Beschreibung klassischer Systeme grundlegende Größe ist der klassische Hamilton-Operator \mathcal{H} des Systems. Dieser ist gegeben durch:

$$\mathcal{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \mathcal{T}(\mathbf{P}) + \mathcal{V}(\mathbf{Q}) \quad (3.1)$$

\mathbf{Q} und \mathbf{P} bezeichnen dabei den $3N$ -dimensionalen Vektor der Teilchen-Koordinaten bzw. Impulse ($\mathbf{Q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$, $\mathbf{P} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$). Mit \mathcal{T} ist die kinetische und mit \mathcal{V}

3. Molekulardynamik Simulationen

die potentielle Energie benannt. Der Hamilton-Operator enthält alle für die Zeitentwicklung des Systems notwendigen Informationen. Die Herausforderung bei der Beschreibung eines System liegt darin, einen möglichst optimalen Ausdruck für die potentielle Energie eines Systems zu gewinnen. Hierbei ist man zumeist auf Näherungen angewiesen, die das in der Simulation verwendete Modell bestimmen.

Eine erste Näherung besteht darin, dass bei der Entwicklung der potentiellen Energie nur Terme bis einschließlich der Paarwechselwirkung berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned}\mathcal{V} &= \sum_{i=1}^N v^{(1)}(\mathbf{q}_i) + \sum_{i,j=1}^N v^{(2)}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) + \sum_{i,k,j=1}^N v^{(3)}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_k) + \dots \\ &\approx V_{\text{ext}}(\mathbf{Q}) + \sum_{i,j=1}^N v^{(2)}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)\end{aligned}$$

$V_{\text{ext}}(\mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^N v^{(1)}(\mathbf{q}_i)$ ist das auf die Teilchen wirkende externe Potential, wobei N jeweils die Gesamtteilchenzahl kennzeichnet. $v^{(2)}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$ bezeichnet die Paarwechselwirkung. Wechselwirkungen höherer Ordnung werden vernachlässigt. Die in dieser Arbeit verwendeten Potentiale werden im Rahmen der Modellbeschreibung 3.3 näher vorgestellt. Die kinetische Energie des System lautet:

$$\mathcal{T} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}.$$

Die Bewegungsgleichungen sind durch das zweite Newtonsche Gesetz gegeben:

$$\ddot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m} = -\frac{1}{m} \sum_{j \neq i} \nabla \mathcal{V}(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) \quad (3.2)$$

Ihre Lösung ermöglicht die Bestimmung der Teilchentrajektorien des Systems.

3.2.2. Integrator

Zur Lösung der Differentialgleichung zweiter Ordnung 3.2 muss ein passender Integrator gefunden werden. Dazu wird die kontinuierliche Zeit t in Intervalle der Länge Δt unterteilt und eine Taylorentwicklung der Teilchenkoordinaten ausgeführt. Daraus lässt sich eine diskrete Approximation der ersten Ableitung bis zu beliebiger Ordnung herleiten.

3.2. Theoretische Grundlagen der Molekulardynamik

ten. Des Weiteren wird, wie immer möglich, die obige Differentialgleichung 2. Ordnung 3.2 in ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem 1. Ordnung überführt, um unter anderem die explizite Verwendung von 2. Ableitungen zu umgehen. Durch Einsetzen der diskretisierten Ableitungen erhält man einen Integrator der Bewegungsgleichungen.

Für Molekulardynamiksimulationen sind keine Integratoren sehr hoher Ordnung von Nöten, wie dies etwa bei der numerischen Lösung von Differentialgleichungen in der Hydrodynamik der Fall ist. Ziel der MD ist es den Phasenraum mit für das System typischen Trajektorien zu samplen. Auf Grund des nicht verschwindenden Fehlers jeglichen Integrators ist es jedoch unmöglich die exakten „natürlichen“ Trajektorien des realen Systems zu berechnen. Die Trajektorien zeigen sensitive Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen. Dies bedeutet, dass zwei zum Zeitpunkt $t = 0$ infinitesimal benachbarte Trajektorien exponentielle Divergenz vorweisen. Dieses Verhalten wird auch als Lyapunov-Instabilität bezeichnet [9]. Aus diesem Grund wird ein Integrator beliebiger Ordnung nie in der Lage sein einer denselben Anfangsbedingungen entsprechenden „realen“ Trajektorie zu folgen. Dass die Molekulardynamik trotz allem die Eigenschaften des Systems richtig widerspiegelt und dementsprechend passende Stichproben liefert, begründet das „Shadowing“-Theorem. Dieses besagt, dass für jede Trajektorie in der Simulation eine „reale“ Trajektorie existiert, die der simulierten über Zeitskalen in engem Abstand folgt, die groß sind im Vergleich zu den Zeitskalen, in denen sich die Lyapunov-Instabilität entwickelt [9]. Somit beobachtet man in einer Molekulardynamiksimulation „reale“ Trajektorien des Systems, ohne genau sagen zu können, zu welchen Anfangsbedingungen diese Trajektorien gehören.

Trotz der für viele MD-Anwendungen nicht notwendigen hohen Genauigkeit gibt es Kriterien, die bei der Auswahl des Integrationsalgorithmus Beachtung finden sollten und unter anderem vom betrachteten Problem abhängen. Für Systeme mit stark abstößenden Potentialen reicht demnach ein Algorithmus niedriger Genauigkeit aus, wohingegen weiche Wechselwirkungen, die auf geringeren Längenskalen operieren, Algorithmen höherer Genauigkeit benötigen [35]. Andere wichtige Kriterien bei der Auswahl eines Algorithmus liegen in der mathematischen Form der Newtonschen Gleichung begründet. Die Differentialgleichung ist zeitumkehrbar, welches sich auch im Integrator widerspiegeln sollte. Des Weiteren sollte der Integrator das Phasenraumvolumen erhalten, damit ein akkurate Sampling des Phasenraums auch über größere Zeitskalen angenommen werden kann. In dieser Arbeit wird ein Velocity-Verlet Algorithmus verwendet, der von dritter Ordnung in Δt ist und sich besonders für Lennard-Jones-Systeme eignet [35].

3. Molekulardynamik Simulationen

Der Algorithmus ist zweischrittig und lautet wie folgt:

Schritt 1:

$$v_i^{(n+\frac{1}{2})} = v_i^{(n)} + \frac{\Delta t}{2m} f^{(n)} \quad (3.3)$$

$$x_i^{(n+1)} = x_i^{(n)} + \Delta t v_i^{(n+\frac{1}{2})} \quad (3.4)$$

Schritt 2:

$$v_i^{(n+1)} = v_i^{(n+\frac{1}{2})} + \frac{\Delta t}{2m} f^{(n+1)} \quad (3.5)$$

An dieser Stelle bezeichnen Superskripte den aktuellen Zeitschritt und Subskripte den Index des jeweiligen Teilchens.

3.2.3. Thermostat

Molekulardynamik Simulationen in ihrer einfachsten Formulierung werden im mikrokanonischen Ensemble (EVN) durchgeführt. Experimentell ist es jedoch oft einfacher die Temperatur sowie unter Umständen den Druck eines Systems zu kontrollieren. Wir werden daher in unseren Simulationen anstatt der Energie die mit ihr über eine Legendretransformation verbundene Größe Temperatur festsetzen. Dazu wird ein Thermostat eingeführt, welches die Dynamik des Systems auf solche Weise beeinflusst, dass die gewünschte Temperatur angenommen wird. Der damit verbundene Eingriff in die Bewegungsgleichungen induziert eine Abkehr von den rein Newtonschen Bewegungsgleichungen.

Die Temperatur T in einem System kann mit Hilfe des Äquipartitionstheorems über die gesamte kinetische Energie definiert werden:

$$k_B T(t) = \frac{2}{N_f} \sum_{i=1}^N m \frac{\dot{q}_i^2(t)}{2} \quad (3.6)$$

N_f bezeichnet die Anzahl der im System vorhandenen Freiheitsgrade. Ziel ist es nun den Mittelwert der Temperatur auf den gewünschten Wert zu fixieren. Dazu gibt es mehrere Möglichkeiten. Die Feedback-Methode zum Beispiel besteht darin, den Wert der Temperatur dynamisch so zu regeln, dass der gewünschte Mittelwert angenommen wird. Wir werden hingegen die „constraint“-Methode verwenden. Dabei wird die Temperatur und damit die gesamte kinetische Energie des Systems in jedem Schritt fixiert. Die

damit verbundene Anpassung der Newtonschen Bewegungsgleichungen lässt sich mit Hilfe des Gaußschen Prinzips des kleinsten Zwanges herleiten [8]. Die nicht-holome Zwangsbedingung hat die Form:

$$g(q, \dot{q}, t) = \sum_i \frac{m\dot{q}_i^2}{2} - \frac{N_f}{2} k_B T = 0 \quad (3.7)$$

Insgesamt ergibt sich eine um einen Korrekturterm erweiterte Bewegungsgleichung, welche die Zeitableitung der kinetischen Energie des Systems auf Null fixiert:

$$\ddot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m} + \alpha \dot{\mathbf{q}}_i \quad (3.8)$$

Der Lagrangemultiplikator α ist gegeben durch [35]:

$$\alpha = -\frac{\sum_i \dot{\mathbf{q}}_i \cdot \mathbf{F}_i}{m \sum_i \dot{\mathbf{q}}_i^2} \quad (3.9)$$

Da die obige Gleichung nur die erste Ableitung der kinetischen Energie auf Null fixiert, kann der Wert der kinetischen Energie auf Grund der beschränkten Genauigkeit der Integrationsroutine numerisch mit der Zeit driften. Daher wird die Temperatur des Systems in periodischen Abständen durch eine Reskalierung der Geschwindigkeiten auf den ursprünglichen Wert zurückgeführt.

3.2.4. Anfangsbedingungen

Die bei einer MD-Simulation zu verwendenden Anfangsbedingungen hängen stark von dem zu untersuchenden System ab. Da zum Beispiel für die spontane Bildung eines Kristalls aus einem ungeordneten System die Zeitskalen für eine MD-Simulation meist zu groß sind, startet man in diesem Fall mit einer perfekten Kristallstruktur und untersucht die Stabilität des Kristalls anstatt dessen Bildung. Bei der Simulation von Fluiden kann prinzipiell mit einer zufälligen Anfangsbedingung gestartet werden. Jedoch sollten Teilchenüberlappungen oder allgemeiner gefasst starke Kräfte zwischen den einzelnen Teilchen vermieden werden, damit die Simulation nicht numerisch zusammenbricht. Um eine (zu starke) Abhängigkeit der Messergebnisse von den Anfangsbedingungen ausschließen zu können, lässt man das System sich über einen ausreichend großen Zeitraum equilibrieren, bevor man mit den eigentlichen Messungen am System beginnt.

3. Molekulardynamik Simulationen

Die Anfangsgeschwindigkeiten der Teilchen können zufällig verteilt werden. Dabei gibt es wiederum mehrere Methoden. In dieser Arbeit wird jedem Teilchen ein zufälliger Einheitsvektor zugewiesen, der anschließend mit der sich aus der vorgegebenen Temperatur ergebenden mittleren Geschwindigkeit des Systems skaliert wird. Trotz dieser sehr unnatürlichen Anfangsbedingung stellt sich durch die Wechselwirkungen im System sehr schnell eine Maxwell-Boltzmannverteilung der Geschwindigkeiten ein. Das Erreichen dieses Gleichgewichtsfalls, kann mit Hilfe der Boltzmann H -Funktion überwacht werden [35]:

$$H(t) = \int f(\mathbf{v}, t) \ln [f(\mathbf{v}, t)] d\mathbf{v} \quad (3.10)$$

Es kann gezeigt werden, dass $\langle \frac{dH}{dt} \rangle \leq 0$ gilt und die Gleichheit nur gegeben ist, falls die Geschwindigkeitsverteilung $f(\mathbf{v})$ die Maxwell-Boltzmann-Verteilung ist. Die diskrete Version von Gleichung 3.10 liefert demzufolge einen Anhaltspunkt für den Abschluss der Equilibrierung eines Systems. Es ist wichtig bei der Festlegung der Anfangsgeschwindigkeiten zu beachten, dass die Teilchengeschwindigkeiten so modifiziert werden, dass die Schwerpunktsgeschwindigkeit des Systems verschwindet. Andernfalls würde ein effektiver Drift des Systems in der Simulationsbox entstehen, der z.B. Messungen der kinetischen Energie und damit der Temperatur mit einem systematischen Fehler versieht.

Anfangsbedingungen an die Beschleunigungen spielen eine vernachlässigbare Rolle und es stellt kein Problem dar, die Beschleunigungen am Anfang der Simulation Null zu setzen.

3.2.5. MD Schema

Basierend auf den vorgestellten theoretischen Grundlagen einer Molekulardynamiksimulation ist in Abbildung 3.1 ein typischer Ablauf schematisch dargestellt. Dabei wird ein Thermostat der „constraint“-Methode verwendet, wie es in Abschnitt 3.2.3 diskutiert wurde.

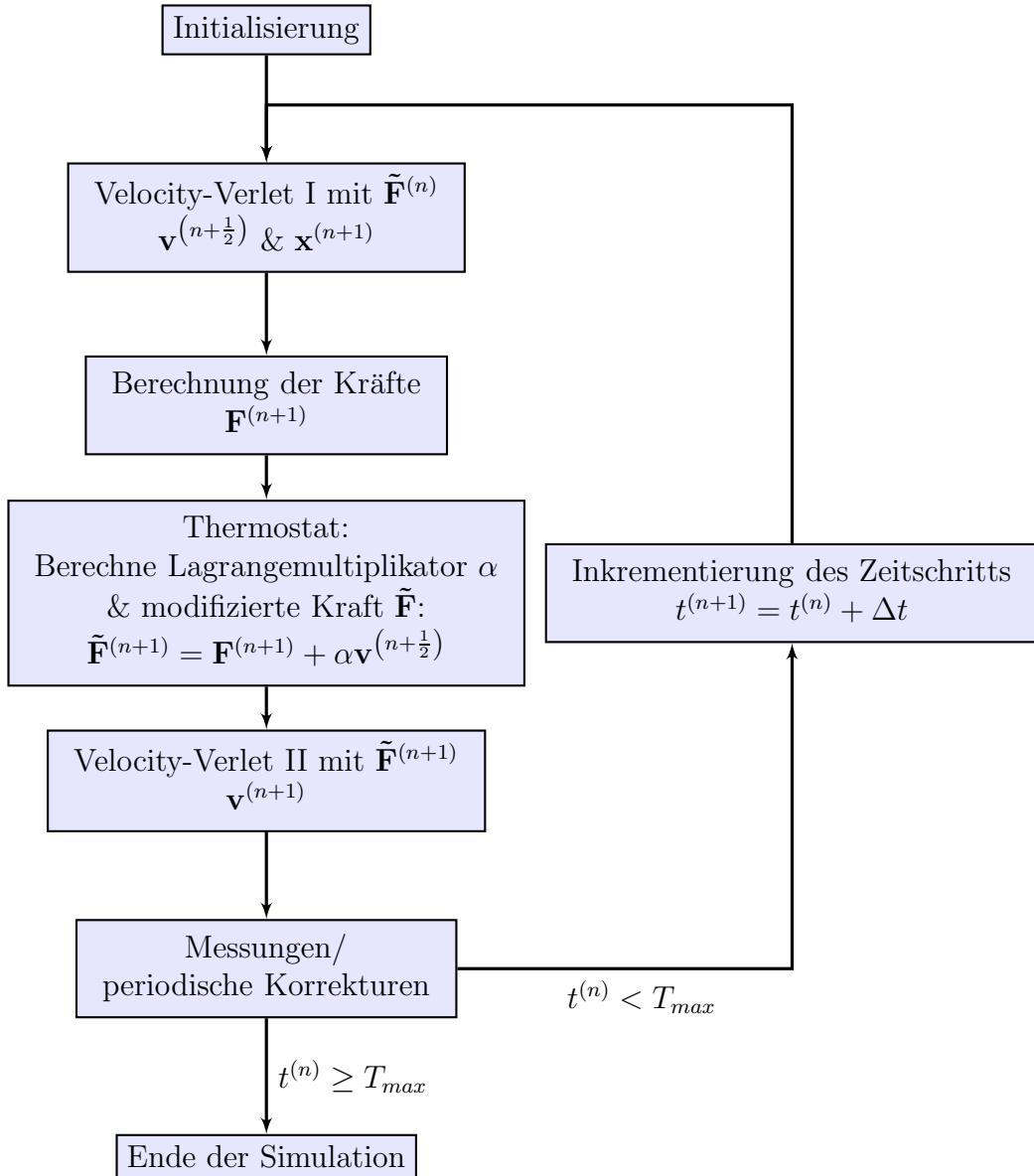


Abbildung 3.1.: Typisches Schema einer Molekulardynamiksimulation mit einem Thermostat gemäß der „constraint“-Methode.

3.3. Modell sphärischer Polymerbürste

In diesem Abschnitt soll das von uns im Rahmen dieser Arbeit zur Simulation einer sphärischen Polymerbürste eingeführte Modell erläutert werden. Der Kern der Bürste wird aus einem Kolloid mit Radius $R_c = 4\sigma_{LJ}$ gebildet, wobei σ_{LJ} den Durchmesser eines systemtypischen Monomers bezeichnet. Auf diesem sind annähernd homogen N_f

3. Molekulardynamik Simulationen

„Ankerpunkte“ verteilt, welche sich nicht bewegen können. Die approximative Gleichverteilung dieser Punkte wurde mit Hilfe einer MD-Simulation auf der Kugeloberfläche realisiert. Für letztere wurde ein stark abstoßendes Potential ($\propto r^{-6}$) verwendet. Über die Ankerpunkte ist jeweils das erste Monomer der N_f Polymerketten mit dem zentralen Kolloid verbunden. Jede der Ketten hat N_c Monomere mit Radius $R_m = 0.5\sigma_{\text{LJ}}$, welche als Punktteilchen angesehen werden und dementsprechend keine intrinsischen Rotationsfreiheitsgrade besitzen. Sowohl das Kolloid als auch alle Monomere haben trotz ihrer unterschiedlichen Ausdehnung die selbe Masse $m_{\text{mon}} = m_{\text{coll}} = m_0 = 1$. Die Anzahl der Ketten N_f sowie der Polymere je Kette N_c werden jeweils im Bereich [10; 70] bei einem Inkrement von 10 variiert. Damit wurden Bürsten sowohl mit einer eher starken Anisotropie ($N_f = 10$ sowie $N_c = 10$) als auch einer homogeneren Gestalt ($N_f = 70$, $N_c = 70$) untersucht.

Die sterischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Monomeren des Systems sowie der Monomere mit dem zentralen Kolloid werden mit Hilfe des rein repulsiven, beschränkten und verschobenen Lennard-Jones Potentials modelliert (Weeks-Chandler-Andersen Potential (WCA) [44]).

$$v_0(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{\text{LJ}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r-r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r-r_{\alpha\beta}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & ; r \leq 2^{1/6}\sigma_{\text{LJ}} + r_{\alpha\beta} \\ 0 & ; r > 2^{1/6}\sigma_{\text{LJ}} + r_{\alpha\beta} \end{cases} \quad (3.11)$$

An dieser Stelle wurde dem Ansatz von [45] folgend der reduzierte Abstand $r_{\alpha\beta} = (r_\alpha + r_\beta) - \sigma_{\text{LJ}}$ eingeführt. Hierbei sind mit r_α respektive r_β die Radien der beiden interagierenden Teilchen bezeichnet. Diese Notation ermöglicht die Anwendung des obigen Potentials auf Teilchenmischungen unterschiedlicher Radien. Die Stärke der sterischen Wechselwirkung wurde gleich $\epsilon_{\text{LJ}} = 1$ gesetzt. Eine Skizze des WCA-Potentials ist in Abbildung 3.2(a) gezeigt.

Die im System vorhandenen Bindungen (Kolloid - Monomer, Monomer-Monomer) werden durch das FENE-Potential (*finite extensible nonlinear elastic*) [12, 21] realisiert.

$$v_{ch}(r) = \begin{cases} -\frac{1}{2}k_{\text{FENE}} \left(\frac{R_0}{\sigma_{\text{LJ}}} \right)^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right] & ; r \leq R_0 \\ \infty & ; r > R_0 \end{cases} \quad (3.12)$$

Der Parameter R_0 bezeichnet die maximale Elongation der Bindung und die Federkon-

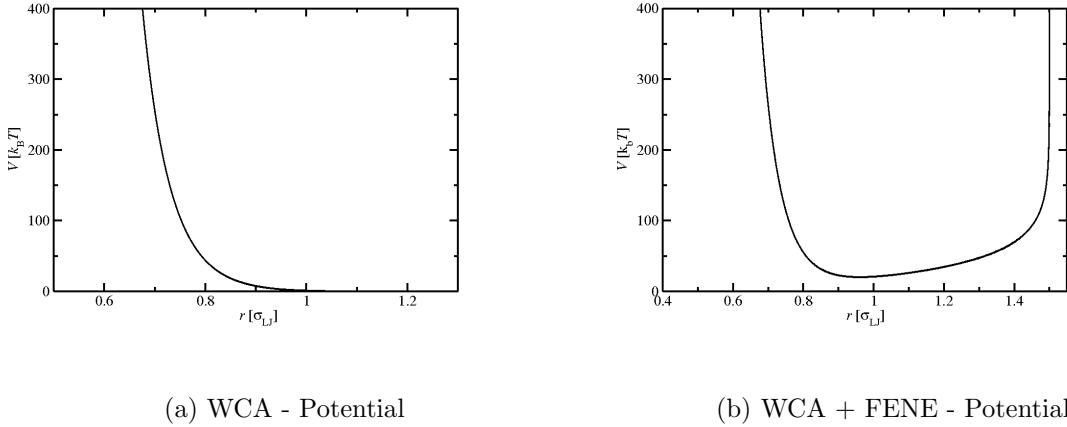


Abbildung 3.2.: Skizzen der im Modell einer sphärischen Polymerbürste verwendeten Wechselwirkungspotentiale.

stante k_{FENE} ihre Stärke. Für eine Parameterkonfiguration $R_0 = 1.5\sigma_{\text{LJ}}$ und $k_{\text{FENE}} = 30\epsilon$ konnte gezeigt werden, dass die Polymerketten auf Grund der Stärke der Monomerwechselwirkungen sich nicht gegenseitig und auch nicht sich selbst durchdringen können [21]. Die dieser Parameterkonfiguration entsprechende Gleichgewichtslänge der Bindung bei Berücksichtigung der Paarwechselwirkung sukzessiver Monomere ist $r \approx 0.97\sigma_{\text{LJ}}$. Die Gesamtwechselwirkung zwischen zwei Monomeren mit Radius $R_m = 0.5\sigma_{\text{LJ}}$ ist in Abbildung 3.2(b) gezeigt.

Es ist wichtig anzumerken, dass im Gegensatz zu den als Punktteilchen modellierten Monomeren das zentrale Kolloid drei intrinsische Rotationsfreiheitsgrade besitzt. Drehmomente auf das Kolloid werden ausschließlich durch die Bindungen zwischen den Ankerpunkten und dem jeweils ersten Monomer jeder Kette erzeugt. Dies ermöglicht der Polymerbürste bei einer sphärisch inhomogenen Kräfteverteilung durch Rotation die energetisch niedrigste Konfiguration anzunehmen. Dementsprechend wird die Implementation von Rotationen eher für niedrige Kettendichten unter Einwirkung inhomogener äußerer Kräfte leichte Unterschiede gegenüber einem Rotationen- vernachlässigenden Modell liefern. In Abbildung 3.3 ist zur Verdeutlichung des Modells eine sphärische Polymerbürste mit $N_f = 50$ Ketten und $N_c = 50$ Monomeren je Kette dargestellt.

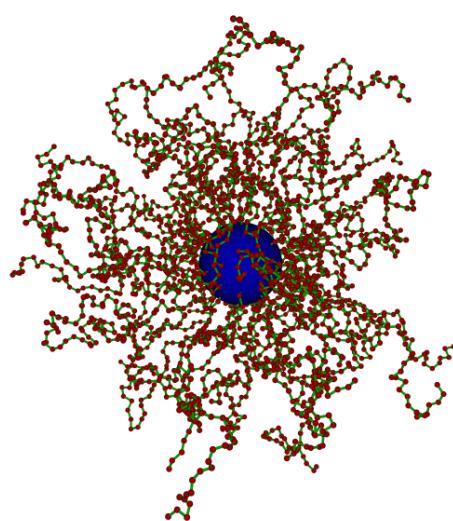


Abbildung 3.3.: Sphärische Polymerbürste mit $N_f = 50$ Polymerketten und $N_c = 50$ Monomeren je Kette. Die Monomere wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit mit einem reduzierten Radius $\tilde{R}_m = 0.25\sigma_{\text{LJ}}$ geplottet.

4. Ergebnisse

In diesem Abschnitt soll eine Auswahl der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse präsentiert werden. Dabei werden im Folgenden reduzierte Einheiten verwendet. Reduzierte Einheiten werden durch eine Reskalierung mit systemtypischen Größenordnungen gewonnen. Somit erhält man dimensionslose Größen, deren Zahlenwerte in der Größenordnung der Einheit liegen. Dies ist für die Genauigkeit der durchgeführten Berechnungen im Computer von Vorteil, da es die den Berechnungen zugrundeliegenden Gleichungen vereinfacht. Ein weiterer wichtiger Grund für die Verwendung von reduzierten Einheiten liegt in der Möglichkeit der Skalierbarkeit der Ergebnisse. Dementsprechend kann unter Umständen ein einzelnes Modell eine große Anzahl an Problemen akkurat beschreiben. Wir haben in unserer Arbeit die Einheiten der drei Größen Länge r , Masse m und Energie e wie folgt gewählt [35], wobei die reduzierten Einheiten in diesem Fall mit \tilde{x} gekennzeichnet sind:

- Länge: $\tilde{r} = \frac{r}{\sigma_{\text{LJ}}}$; σ_{LJ} Durchmesser eines Monomers
- Energie: $\tilde{e} = \frac{e}{\epsilon}$; ϵ systemtypische Energie
- Masse: $\tilde{m} = \frac{m}{m_0}$; m_0 Masse eines Monomers

Die Einheit der Temperatur ergibt sich zu $\frac{\epsilon}{k_B}$. Durch die Wahl $k_B = 1$ ist diese eindeutig bestimmt.

Mit Hilfe dieser Festlegungen lassen sich alle weiteren Einheiten ableiten. So ergibt sich zum Beispiel die folgende Skalierung der Zeit in unserem System:

$$\tilde{t} = t / \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}$$

Im weiteren Verlauf werden reduzierte Einheiten nicht mehr mit \tilde{x} gekennzeichnet, sondern ihre Verwendung vorausgesetzt.

Alle vorgestellten Ergebnisse wurden mit Hilfe eines in C++ programmierten Simulationsprogramms gewonnen. Dazu wurde das in Abschnitt 3.3 vorgestellte Modell für sphärische Polymerbürsten umgesetzt. In allen im Folgenden verwendeten Programmvarianten wurde vor der Durchführung von Messungen entweder die Equilibrierung des

4. Ergebnisse

vorliegenden Systems über mindestens $5 \cdot 10^6$ Simulationsschritte abgewartet oder ein bereits equilibriertes System eingelesen. Die Größe des verwendeten Zeitschritts betrug jeweils $\Delta t = 10^{-4}$. Dieser Wert lieferte einen guten Kompromiss zwischen der Geschwindigkeit der Simulation sowie der Erhaltung der Gesamtenergie. Alle weiteren für die durchgeführten Simulationen relevanten Informationen werden in den jeweiligen Abschnitten geliefert.

4.1. Simulation freier Polymerbürsten

In diesem Abschnitt werden wir eine Polymerbürste ohne externe Felder betrachten und ihre Eigenschaften bestimmen. Dies ist für den weiteren Verlauf der Arbeit notwendig, da die Deformation eines Objekts immer relativ zu seiner ursprünglichen Ausdehnung gesehen werden muss. In diesem Fall betrachten wir jedoch ein Objekt, dass keine klar definierten Grenzen besitzt, sondern auf Grund der Bewegung der einzelnen Monomere eine zeitlich stark variierende Form aufweist. Die nun präsentierten Ergebnisse dienen demnach weiterführenden Untersuchungen als Grundlage. Des Weiteren ermöglichen sie einen Vergleich zu Studien von Lo Verso et al. [25], die dieselben Untersuchungen an freien Polymerbürsten durchgeführt haben, und damit eine qualitative Überprüfung unserer Ergebnisse sowie unseres Modells.

Es werden insgesamt 49 Konfigurationen von Polymerbürsten untersucht. Die Anzahl N_f der Polymerketten sowie die Anzahl N_c der Monomere je Kette wird von 10 bis 70 in Zehnerschritten variiert. Als Ausgangskonfiguration dient jeweils eine Polymerbürste mit radial ausgestreckten Ketten, wobei die einzelnen Monomere jeder Kette zum Zeitpunkt $t = 0$ im Minimum des Wechselwirkungspotentials liegen. Im Folgenden werden die am System nach der Equilibrierung durchgeführten Messungen und ihre Ergebnisse vorgestellt.

4.1.1. Monomerdichte

Die radiale Monomerdichte $\rho(r)$ des Systems wird durch Zuordnung der einzelnen Monomere zu um den Mittelpunkt des Kolloids zentrierten Schalen der Breite Δr gemessen. Dabei wird die Anzahl $N[i]$ der Monomere in einer Schale i über eine Anzahl von Mes-

schritten N_{count} akkumuliert und anschließend normiert:

$$\rho(r + \frac{1}{2}\Delta r) = \frac{N[i]}{\underbrace{\frac{4}{3}\pi((r + \Delta r)^3 - r^3)}_{\Delta V_i} \cdot N_{count}} \quad (4.1)$$

Der erste Term im Nenner bezeichnet das Volumen ΔV_i der Schale i . Die Dichte wird über einen Zeitraum von $5 \cdot 10^7$ Simulationsschritten gemessen. Dies führt zu einer guten Messstatistik. Zusätzlich zur radialen Dichte aller Monomere wurde die Dichte der Endmonomere $\rho_e(r)$ bestimmt und auf die selbe Weise normiert.

In Abbildung 4.1 sind die radialen Monomerdichten sowie die Dichten der Endmonomere für ausgewählte Parameterkonfigurationen gezeigt. Der Abstand r wird im Verhältnis zum Mittelpunkt des Kolloids gemessen. Deutlich ist jeweils der Dichtepeak der an das Kolloid gebundenen ersten Monomere jeder Kette zu erkennen. Daran anschließend zeigt sich ein weiteres Dichtemaximum, welches den Schluss zulässt, dass die radialen Abstände zum Kolloid der ersten beiden Monomere jeder Kette nur leicht fluktuieren. Dieses Phänomen lässt sich mit der Bildung von Teilchenschichten in der Anwesenheit harter Wände vergleichen und konnte auch für ebene Bürsten beobachtet werden [25]. Ketten mit einer Länge von $N_c = 10$ Monomeren zeigen anschließend an die ersten beiden Peaks einen direkten Übergang zu einem exponentiellen Abfall der Dichte. Längere Ketten hingegen weisen eine mit steigender Kettenlänge größer werdende Übereinstimmung mit dem von Daoud und Cotton vohergesagten Dichteabfall bei Sternpolymeren ($\rho(r) \propto r^{-\frac{4}{3}}$) auf, bevor sie ebenfalls exponentiell auf Null abfallen.

Dieses Verhalten und vor allen Dingen die partielle Übereinstimmung mit dem Sternpolymer-Grenzfall in einem mittleren Raumbereich lässt sich wie folgt erklären. Die mittleren Monomere jeder Kette unterliegen mehreren Einflüssen. Zum einen wechselwirken sie mit den ersten Monomeren jeder Kette, die auf Grund der Bindungen relativ nah an das zentrale Kolloid gebunden sind. Dies führt zu einer Abstoßung der mittleren Monomere vom Kolloid weg, welches jedoch durch die Bindungen begrenzt wird. Darüber hinaus ist die radiale Monomerdichte in diesem Raumbereich noch relativ hoch, welches den Monomeren die freie Bewegung in tangentialer Richtung zum zentralen Kolloid erschwert, da dies zu Wechselwirkungen mit anderen Monomeren führt. Dementsprechend ist der Dichteabfall stark verbunden mit dem jedem Monomer zur Verfügung stehenden freien Volumen, welches in diesem Raumbereich stark beschränkt ist, aber mit zuneh-

4. Ergebnisse

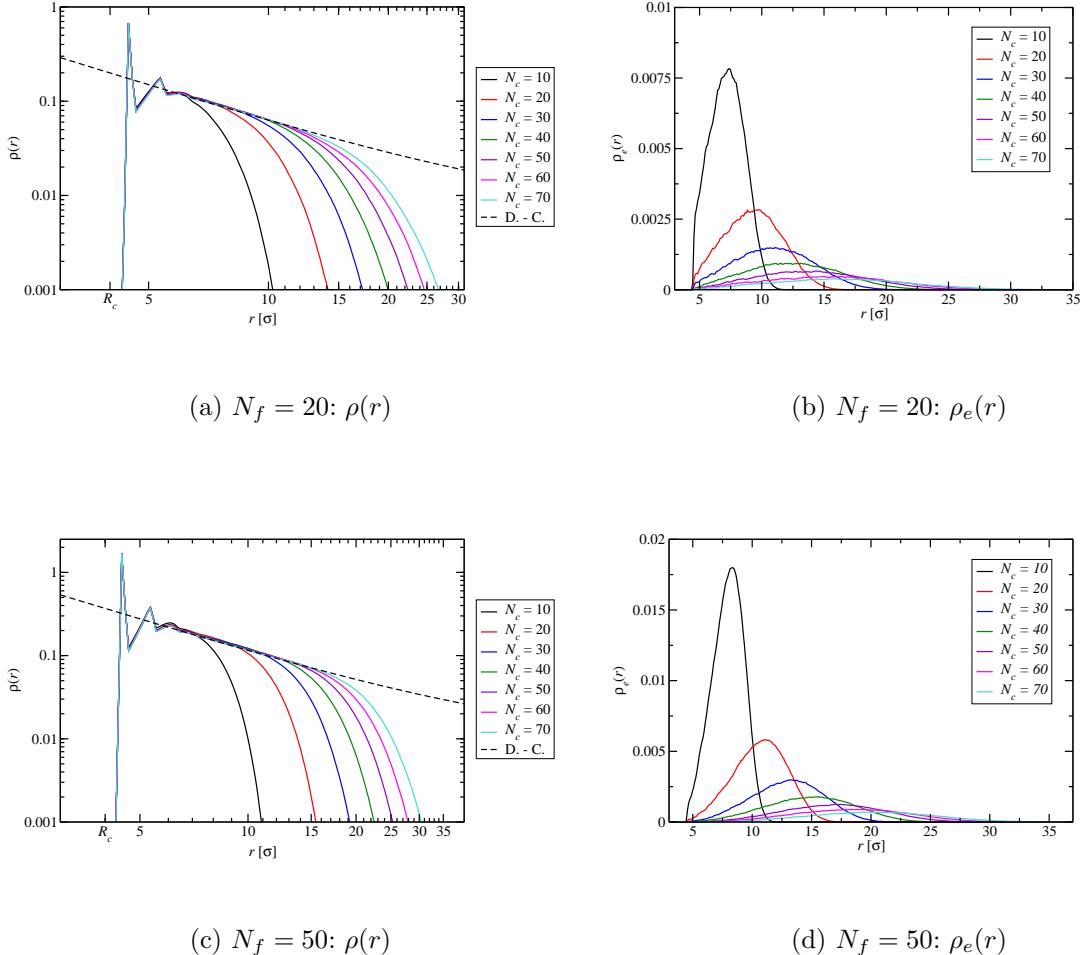


Abbildung 4.1.: Radiale Dichteverteilung der Monomere $\rho(r)$ sowie Endmonomere $\rho_e(r)$ einer sphärischen Polymerbürste mit $N_f = 20$ bzw. $N_f = 50$ Polymerketten in Abwesenheit externer Kräfte. Die Länge N_c der Polymerketten wird variiert. In 4.1(a) sowie 4.1(c) kennzeichnet die strichlierte Linie jeweils den Sternpolymergrenzfall $\rho(r) \propto r^{-\frac{4}{3}}$.

mendem Abstand wächst. Der sich daran anschließende exponentielle Abfall der Dichte liegt in Fluktuationen der äußeren Monomere der Ketten begründet. Dabei müssen die äußeren Monomere im Gegensatz zum von Daoud und Cotton entwickelten Modell nicht die Endmonomere der Ketten sein, wie die folgenden Untersuchungen zeigen werden. Diese werden durch das Wechselspiel zwischen der Minimierung der Monomerwechselwirkungen (ausgestreckte Konfiguration) und der Maximierung der Entropie (kompakte Struktur) hervorgerufen und sind nur in größerem Abstand vom Kolloid und folglich ausreichend großem freien Volumen für jedes Monomer möglich.

Vergleicht man die Dichten für unterschiedliche Kettenlängen, so kann man erkennen, dass die Ausdehnung jeder Polymerbürste zwar mit steigender Länge N_c wächst, dieses Wachstum aber nicht linear ist und sich für höhere Werte von N_c abschwächt. Dies wird im Folgenden bei der Betrachtung des Gyrationsradius der Bürsten noch näher untersucht werden. Der Vergleich von Polymerbürsten mit einer unterschiedlichen Anzahl an Ketten (Abbildung 4.1(a) $N_f = 20$ sowie Abbildung 4.1(c) $N_f = 50$) zeigt, dass die Ausdehnung der Ketten nur leicht mit steigender Kettenzahl wächst. Die Anzahl der Monomere in den entsprechenden Dichteschalen nimmt aber natürlich auf Grund der höheren Monomerzahl für eine größere Anzahl an Ketten zu.

Betrachtet man die Dichteverteilung der Endmonomere einer jeden Polymerkette in den Abbildungen 4.1(b) & 4.1(d) und vergleicht diese mit den Monomerdichten 4.1(a) & 4.1(c), so wird deutlich, dass die Endmonomere der Ketten sich nicht am Rand der Polymerbürste befinden. Die Ketten falten sich aus entropischen Gründen zurück. Dies wird durch eine höhere Monomerdichte und die damit verbundene stärkere Monomer-Monomer-Wechselwirkung in der Nähe des Kolloids kompensiert. Insgesamt führt dies zu einem Peak der Endmonomerdichte in ungefähr dem Bereich, in dem eine Abweichung vom Daoud - Cotton Verhalten und dementsprechend eine von kleinen freien Volumen dominierte Dynamik des Systems festgestellt werden kann.

4.1.2. Gyrationstensor

Der Gyrationsradius R_g ist eine weitere Größe, mit der die Ausdehnung eines Polymer-systems gemessen werden kann. Er ist definiert durch:

$$R_g = \left[\frac{1}{N_{Mon}} \sum_{i=1}^{N_{Mon}} (\mathbf{r}_i - \bar{\mathbf{r}})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

4. Ergebnisse

$N_{Mon} = N_f \cdot N_c$ ist die Gesamtzahl der Monomere im System und mit $\bar{\mathbf{r}} = \frac{1}{N_{Mon}} \sum_{i=1}^{N_{Mon}} \mathbf{r}_i$ wird der Schwerpunkt der Monomere bezeichnet. Die Definition 4.2 lässt sich in einen weiteren Ausdruck umformen, der eine Beziehung zwischen dem Gyrationsträgheitsradius und dem mittleren Monomerabstand herstellt [24].

$$R_g = \left[\frac{1}{N_{Mon}^2} \sum_{i=1}^{N_{Mon}} \sum_{j=i+1}^{N_{Mon}} (\mathbf{r}_i - \bar{\mathbf{r}})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

Der Gyrationsträgheitsradius stellt demnach eine für die Ausdehnung des Systems typische Größe dar, die sich auch gut mit experimentell bestimmten Größen, wie z.B. dem Strukturfaktor, in Verbindung setzen lässt.

Es kann des Weiteren gezeigt werden, dass sich letzterer aus dem Gyrationstensor G eines Systems berechnen lässt. Der Gyrationstensor G ist formal definiert durch:

$$G_{kl} = \sum_{i=1}^{N_{Mon}} r_k^{(i)} \cdot r_l^{(i)} \quad k, l \in \{x, y, z\} \quad (4.4)$$

und enthält somit über die paarweisen Produkte der Teilchenkoordinaten aller Raumrichtungen Informationen über die räumliche Ausdehnung des Systems. Eine Diagonalisierung des Tensors liefert sowohl die Eigenwerte λ als auch die zugehörigen Eigenvektoren \mathbf{v} . Die absolute Größe der Eigenwerte ist ein Maß für die Ausdehnung des Objekts in Richtung des zugehörigen Eigenvektors. Der Eigenvektor des maximalen Eigenwerts entspricht demnach der Raumrichtung mit der größten Ausdehnung des Objekts, der Eigenvektor des kleinsten Eigenwerts der geringsten. Sieht man die Eigenvektoren als die Richtungen der Halbachsen eines Ellipsoids und die Eigenwerte als deren Längen an, so kann man dem untersuchten Objekt eine ellipsoidale Form zuweisen, die seine Gestalt annähert. Dadurch lässt sich einem Objekt mit fluktuierender Gestalt zu jedem Zeitpunkt eine scharfe Grenzfläche zuordnen.

Der Gyrationsträgheitsradius R_g lässt sich aus den Eigenwerten des Gyrationstensors G wie folgt berechnen, wobei auf eine Herleitung an dieser Stelle verzichtet wurde:

$$R_g = \sqrt{\lambda_{\max}^2 + \lambda_{\text{mid}}^2 + \lambda_{\min}^2}. \quad (4.5)$$

λ_{\max} , λ_{mid} und λ_{\min} bezeichnen die drei nach der Größe geordneten Eigenwerte des Gyrationstensors.

Weitere Größen, die sich mit Hilfe der Eigenwerte berechnen lassen und der Charakterisierung der äußeren Gestalt des untersuchten Objekts dienen, sind die Aspherizität, die Azylindrizität sowie die *relative shape anisotropy*. Die Aspherizität \hat{b} ist definiert durch:

$$\hat{b} \equiv \lambda_{max}^2 - \frac{1}{2} (\lambda_{mid}^2 + \lambda_{min}^2) . \quad (4.6)$$

Sie verschwindet nur für eine perfekt sphärische Form des betrachteten Objekts. Letztere ist gleichbedeutend mit: $\lambda_{max} = \lambda_{mid} = \lambda_{min}$. Der Wert der Aspherizität wächst mit einer stärker von einer Sphäre abweichenden Konfiguration des Systems. Wir werden eine normierte Aspherizität $b \equiv \frac{\hat{b}}{R_g^2}$ verwenden, da uns dies den Vergleich von Systemen mit unterschiedlicher Ausgangsgröße ermöglicht.

Die Azylindrizität eines Systems beschreibt die Abweichung von einer zylindersymmetrischen Verteilung der Teilchenkoordinaten oder von einer homogenen Verteilung auf einem geraden Prisma. Wir werden wiederum eine normierte Form betrachten, welche wir wie folgt definieren:

$$c \equiv \frac{\lambda_z^2 - \lambda_y^2}{R_g^2} . \quad (4.7)$$

λ_z und λ_y bezeichnen zwei der drei Eigenwerte, wobei wir davon ausgegangen sind, dass der Eigenvektor \mathbf{v}_x des dritten Eigenwerts λ_x parallel zur Symmetriearchse des Systems ist. Für perfekte Zylindersymmetrie eines Objekts gilt dementsprechend $\lambda_z = \lambda_y$ und $c = 0$. Größere Werte der Azylindrizität sind wiederum gleichbedeutend mit einer stärkeren Abweichung von der Symmetrie bezüglich der beiden betrachteten Achsen.

Ein allgemeines Maß für die Isotropie des betrachteten Systems liefert die *relative shape anisotropy* κ :

$$\kappa \equiv \frac{b^2 + \frac{3}{4}c^2}{R_g^4} = \frac{\lambda_{max}^4 + \lambda_{mid}^4 + \lambda_{min}^4 - \lambda_{max}^2\lambda_{mid}^2 - \lambda_{mid}^2\lambda_{min}^2 - \lambda_{min}^2\lambda_{max}^2}{R_g^4} . \quad (4.8)$$

Ihr Wert liegt zwischen 0 und 1 und spiegelt die Isometrie des vorliegenden Objekts wieder. Dabei entspricht einer perfekt isometrischen Verteilung, wie z.B. einer Kugel mit $\lambda_{max} = \lambda_{mid} = \lambda_{min}$, ein Wert $\kappa = 0$.

Es lässt sich zusammenfassen, dass der Gyrationstensor eines Systems umfangreiche Informationen über dessen Struktur liefert. Dabei enthält er weit mehr Informationen als den Gyrationsradius allein und ermöglicht somit eine detaillierte Beschreibung der strukturellen Eigenschaften des betrachteten Objekts.

4. Ergebnisse

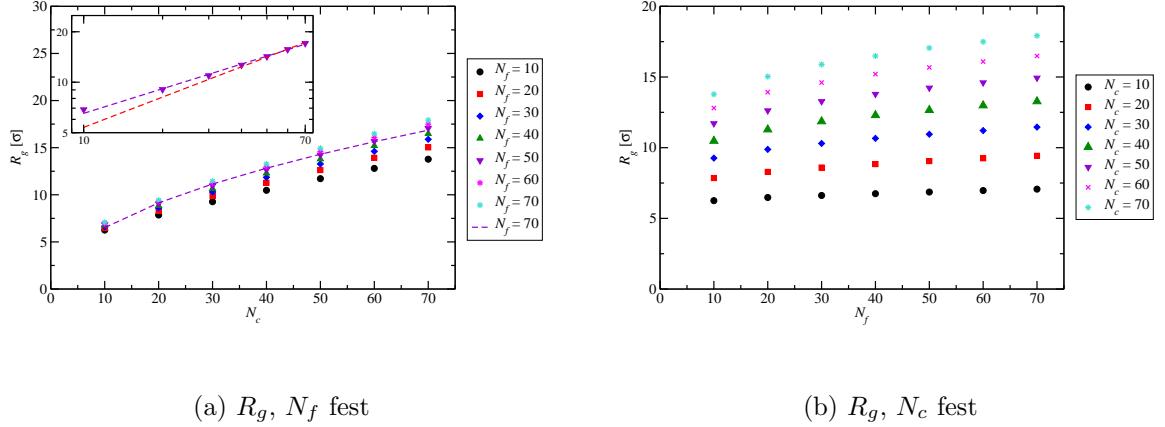


Abbildung 4.2.: Gyrationsradius für variierende Kettenlänge N_c und feste Kettenzahl N_f bzw. feste Kettenlänge N_c und variierende Anzahl der Ketten N_f . (Der statistische Fehler der Messdaten ist geringer als die Symbolgröße.)

N_f	10	20	30	40	50	60	70
ξ	0.701	0.712	0.702	0.684	0.685	0.674	0.672

Tabelle 4.1.: Durch Fit an die Messdaten in Abbildung 4.2(a) bestimmter Exponent ξ , der die Abhängigkeit des Gyrationsradius einer Polymerbürste von der Kettenlänge N_c beschreibt ($R_g \propto N_c^\xi$). Der Wert des von Daoud und Cotton für Sternpolymere bestimmten Exponenten liegt bei $\xi = \frac{3}{5}$.

N_c	10	20	30	40	50	60	70
ζ	0.440	0.381	0.360	0.302	0.341	0.262	0.461

Tabelle 4.2.: Durch Fit an die Messdaten in Abbildung 4.2(b) bestimmter Exponent ζ , der die Abhängigkeit des Gyurationsradius einer Polymerbürste von der Anzahl N_f der Polymerketten beschreibt ($R_g \propto N_f^\zeta$). Der Wert des von Daoud und Cotton für Sternpolymere bestimmten Exponenten liegt bei $\zeta = \frac{1}{2}$.

Gyurationsradius

In Abbildung 4.2(a) sind die Gyurationsradien von sphärischen Polymerbürsten in Abhängigkeit der Anzahl N_c der Monomere je Kette gezeigt. Für jeden Graphen ist die Anzahl der Polymerketten N_f fixiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Gyurationsradius mit steigender Kettenlänge wächst. Dabei ist das Wachstum jedoch nicht linear, sondern schwächt sich für größere Werte von N_c ab. Das Einsatzbild in Abbildung 4.2(a) zeigt für $N_f = 50$ einen Vergleich des Skalierungsverhaltens des Gyurationsradius mit der Kettenlänge N_c . Ein Fit der Form $R_g = a + b \cdot N_c^\xi$ liefert einen Exponenten $\xi \approx 0.7$, wie die Übersicht in Tabelle 4.1 zeigt. Dieser Wert weicht vom in rot gezeigten Sternpolymergrenzfall $R_g \propto N_c^{\frac{3}{5}}$ (Flory-Exponent) ab. Letzterer scheint aber die zu den drei größten untersuchten Kettenlängen $N_c = \{50, 60, 70\}$ gehörenden Werte gut anzunähern, welches nahe legt, dass der Sternpolymergrenzfall für hohe Kettenlängen angenommen wird. Dies stimmt mit der Annahme überein, dass für sehr große Kettenlängen, die Ausdehnung des zentralen Kolloids und damit der Unterschied zu einem Sternpolymer vernachlässigbar wird.

Abbildung 4.2(b) zeigt den Gyurationsradius in Abhängigkeit der Anzahl N_f der Polymerketten. Die Theorie von Daoud und Cotton sagt einen Exponenten $\zeta = \frac{1}{2}$ ($R_g \propto N_f^\zeta$) voraus. Nach den Werten in Tabelle 4.2 weichen die Exponenten für sphärische Polymerbürsten jedoch von diesem ab. Es ist dennoch wiederum zu erwarten, dass für längere Ketten der Sternpolymer-Grenzfall angenommen wird.

Aspherizität und relative shape anisotropy

In Abbildung 4.3(a) ist die normierte Aspherizität b gezeigt. Diese nimmt mit zunehmender Kettenzahl N_f ab. Eine höhere Zahl von Ketten ist gleichbedeutend mit einer höheren Dichte der Ankerpunkte und dementsprechend mit einer radial homogeneren

4. Ergebnisse

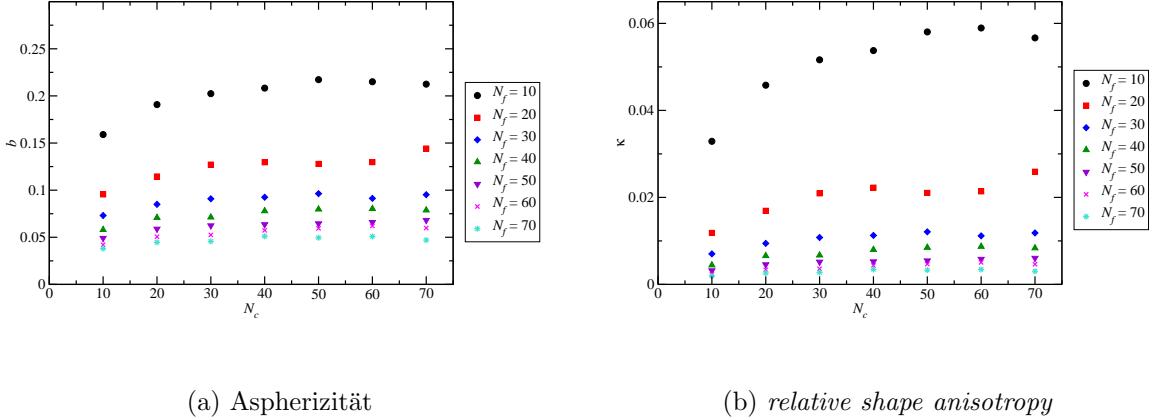


Abbildung 4.3.: Aspherizität sowie *relative shape anisotropy* einer Polymerbürste für unterschiedliche Anzahl an Polymerketten N_f sowie Kettenlängen N_c in Abwesenheit äußerer Kräfte

Verteilung der einzelnen Monomere. Mit steigender Kettenlänge wchsst die Aspherizität zunächst, fällt jedoch für $N_c \approx 60, 70$ wieder leicht ab. Eine mögliche Erklärung ist, dass mit steigendem Wert von N_c die radiale Ausdehnung der einzelnen Ketten zunimmt. Bei solch einer Konfiguration können wenige, sehr weit vom Kolloid entfernte Monomere auf Grund ihres großen Beitrags zum Gyrationstensor die Eigenwerte stark beeinflussen. Erst für höhere Monomeranzahlen fallen diese weniger ins Gewicht. Allgemein ist anzunehmen, dass sowohl eine höhere Zahl an Ketten als auch längere Ketten und damit insgesamt große Monomerzahlen zu einer stärkern sphärischen Konfiguration der Polymerbürste führen. Diese Aussage wird durch die in Abbildung 4.3(b) dargestellte *relative shape anisotropy* unterstützt. Einzig der Messwert $N_f = 20$, $N_c = 70$ widerspricht obiger Behauptung. Eine Wiederholung der Simulation für diese Parameterkonfiguration zur Festigung der präsentierten These ist demnach ratsam. Dies ist insbesondere der Fall, da bei Unterteilung der Messung in zehn Messintervalle einer Länge von jeweils $5 \cdot 10^6$ Simulationsschritten die Standardabweichung bis zu ca. 25% des gemittelten Messwerts betrug. Dies ändert jedoch nichts an dem beobachteten qualitativen Verhalten.

Es lässt sich in Übereinstimmung mit Lo Verso et al. [25] zusammenfassen, dass sich sphärische Polymerbürsten erst für sehr große Kettenlängen dem Sternpolymer-Grenzfall annähern. Des Weiteren haben die Polymerbürsten eine relativ kompakte Struktur, bei

der die einzelnen Enden der Polymerketten zurückgefaltet sind und demnach nicht die äußereren Enden der Bürste bilden. Außerdem konnte die Abhängigkeit des Gyrationsradius sowohl von der Kettenanzahl N_f als auch -länge N_c und die damit verbundenen Exponenten bestimmt werden. Die Aspherizität sowie die Anisotropie einer sphärischen Polymerbürste sinkt deutlich mit zunehmender Anzahl an Polymerketten.

Die in diesem Abschnitt erhaltenen Ergebnisse dienen zusätzlich zur Charakterisierung der Eigenschaften sphärischer Polymerbürsten in Abwesenheit externer Felder als Grundlage für die im Folgenden durchgeführten Untersuchungen zur Elastizität. Dort werden wir sie als Referenzwert bei der Betrachtung von Deformationen am System verwenden.

4.2. Bestimmung der Poissons-Zahl sphärischer Polymerbürsten

Zur Bestimmung der Poissons-Zahl, wie in Abschnitt 2.1.2 präsentiert, muss bei Anwendung einer Spannung auf ein Objekt dessen axiale sowie laterale Dehnung gemessen werden. In unseren Simulationen sphärischer Polymerbürsten folgen wir der experimentellen Idee ein Teilchen zwischen zwei parallelen Wänden zu deformieren. Dabei dienen letztere jedoch ausschließlich der Deformation des Teilchens und der Betrag der angelegten Spannung wird nicht näher betrachtet. Zur Implementierung der Wände wurde ein Yukawa-artiges Potential benutzt, wie es auch in anderen Studien zum Einsatz kam [42]. Es ist motiviert durch Untersuchungen der Wechselwirkung von athermischen Dendrimeren mit ebenen Wänden [10] und sollte auch in unserem Fall eine gute Näherung für die Wechselwirkung der Polymerketten mit den Wänden liefern.

$$V_{\text{wall}}(\mathbf{r}) = 10 \left[\frac{e^{-(\frac{L}{2}+z)}}{\left(\frac{L}{2}+z\right)} + \frac{e^{-(\frac{L}{2}-z)}}{\left(\frac{L}{2}-z\right)} \right]; \quad -\frac{L}{2} < z < \frac{L}{2} \quad (4.9)$$

Es wird angenommen, dass die Ausdehnung der Wände unendlich ist und sie senkrecht auf der \hat{z} -Achse des Systems stehen. L bezeichnet den Abstand der Wände, die sich somit symmetrisch zur \hat{x} - \hat{y} -Ebene in $\frac{-L}{2}$ sowie $\frac{L}{2}$ befinden.

Die Simulationen werden wie folgt realisiert. Als Startkonfiguration wird die aus den Simulationen freier Polymerbürsten vorhandenen Endkonfigurationen eingelesen. In Ausnahmefällen, in denen die Simulation freier Polymerbürsten noch nicht abgeschlossen ist, wird eine neue Anfangskonfiguration erstellt und dieser anschließend Zeit zur Equi-

4. Ergebnisse

librierung gelassen. In beiden Fällen wird die Ausdehnung der equilibrierten Bürste gemessen und als Startwert für den halben Wandabstand die Gaussklammer des Betrags der größten vorhandenen z -Koordinate eines Monomers plus einem Wert von 3σ gewählt ($\frac{L_{\text{start}}}{2} = \lfloor z_{\max} \rfloor + 3\sigma$). Letzteres soll garantieren, dass bei Einführung der Wände die Konfiguration der Bürste nur leicht gestört wird. Da die Poissonzahl die elastischen Gleichgewichtseigenschaften eines Objekts beschreibt, wird nach der Einführung der Wände bzw. Verringerung ihres Abstand dem System Zeit zur Equilibrierung gegeben, bevor die elastischen Eigenschaften durch Messung von Gyrationstensoren über einen längeren Zeitraum bestimmt werden. Anschließend wird der Wandabstand L um einen Wert $\Delta L = 0.4\sigma$ verringert und das obige Vorgehen wiederholt. Zur Veranschaulichung des experimentellen Setups ist in Abbildung 4.4 ein Schnappschuss der Simulation gezeigt.

4.2.1. Definition der Poissonzahl mittels Gyrationstensor

Um das Konzept einer Poissonzahl, welches für makroskopische Körper mit klar definierten Ausdehnungen formuliert ist, auf sphärische Polymerbürsten übertragen zu können, ist es, wie bereits angesprochen, von Nöten die Dehnung eines mikroskopischen Objekts ohne feste Grenzflächen zu definieren. Dazu haben wir zwei unterschiedliche Konzepte angewendet. In Abschnitt 4.1.2 wurde auf die vielfältigen Informationen eingegangen, die der Gyrationstensor eines Systems enthält. Insbesondere liefert er eine Verbindung zwischen den absoluten Größen der maximalen, mittleren und minimalen Ausdehnung des Systems und den damit verbundenen Raumrichtungen. Dadurch ermöglicht er die Erstellung eines die Struktur des Objekts annähernden Ellipsoids mit klar definierten Grenzflächen.

Für eine Polymerbürste mit nicht zu kleiner Kettenzahl sowie Kettenlänge und damit annähernd homogener Gestalt erwartet man in Abwesenheit externer Kräfte eine thermisch induzierte, ungestörte Fluktuation der einzelnen Monomere, welche allein durch die im Modell vorhandenen Wechselwirkungen begrenzt ist, und dementsprechend eine freie Fluktuation der drei Eigenvektoren des Gyrationstensors in einem Raumwinkel 4π . Dies ist angenähert für einen großen Wandabstand ($L = 58$) in Abbildung 4.6(a) gezeigt. Deutlich ist eine homogene Verteilung aller Eigenvektoren auf der Einheitskugel sichtbar. Die Homogenität der Konfiguration kann auch im Rahmen der drei Eigenwerte λ_{\max} , λ_{mid} & λ_{\min} , die in Abbildung 4.5 in Abhängigkeit des Wandabstands L gezeigt

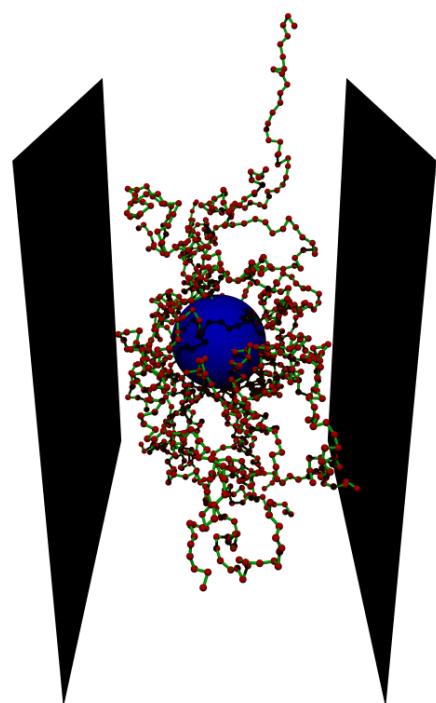


Abbildung 4.4.: Schnappschuss einer Simulation einer sphärischen Polymerbürste mit $N_f = 20$ Polymerketten und $N_c = 50$ Monomeren je Kette. Der Wandabstand beträgt $L = 23.6$. Die Monomere sind zur besseren Sichtbarkeit mit einem reduzierten Radius $\tilde{R}_m = 0.25\sigma_{\text{LJ}}$ dargestellt und die unendlich ausgedehnten Wände nur skizziert.

4. Ergebnisse

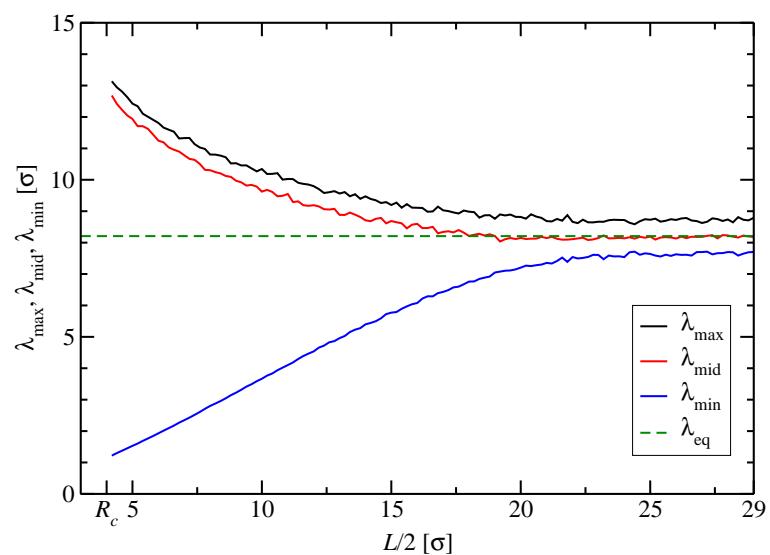


Abbildung 4.5.: Eigenwerte des Gyrationstensors einer sphärischen Polymerbürste in Abhängigkeit des Wandabstands L zweier Yukawa-Wände. Strichliert ist der einer Simulation ohne externe Felder entsprechende mittlere Eigenwert $\lambda_{\text{eq}} = \frac{1}{3}R_g^{(eq)}$ eingezeichnet.

sind, beobachtet werden. Für den größten Wandabstand $\frac{L}{2} = 29$ sind die drei Eigenwerte noch annähernd gleich. Der leichte Unterschied kommt nur durch die bei jeder Messung durchgeführte Sortierung der Eigenwerte zustande. Ihre Größenordnung ist deutlich vergleichbar mit dem einer Gleichgewichtssimulation entsprechenden Eigenwert $\lambda_{\text{eq}} = \frac{1}{3}R_g^{(eq)}$, welches für eine wenn überhaupt nur leichte Störung des Systems bei diesem Wandabstand spricht.

Dieses Verhalten ändert sich jedoch für kleiner werdenden Wandabstand und damit stärkere Kompression der Polymerbürste. Der Wert des kleinsten Eigenwerts verringert sich deutlich und fällt nach einer anfänglichen Übergangsphase annähernd linear ab. Die Übergangsphase kann mit der Deformation der äußeren Monomere der Bürste assoziiert werden. Die Werte der beiden anderen Eigenwerte steigen immer stärker mit abnehmendem Wandabstand an. Interessant ist die Verknüpfung dieser Informationen mit der räumlichen Verteilung der entsprechenden Eigenvektoren, wie sie in den Abbildungen 4.6 (a)-(f) gezeigt sind. Für geringer werdende Wandabstände tritt eine deutliche Beschränkung der Raumwinkel auf, in denen die einzelnen Vektoren fluktuieren. Wie zu erwarten ist, beschränkt sich der minimale Eigenvektor immer stärker auf die beiden Pole in \hat{z} -Richtung der Einheitskugel, da die Kompression durch die Wand in dieser Richtung auf die Bürste wirkt. Die Trajektorien, die die anderen beiden Eigenvektoren bilden, beschränken sich auf die dazu senkrechte Ebene und zeigen insgesamt nur leichte Schwankungen in der \hat{z} -Richtung, bis sie schließlich für sehr kleine Wandabstände perfekt auf einem Ring in der $\hat{x}\hat{y}$ -Ebene liegen.

Die Eigenvektoren spiegeln demnach die erwartete Dynamik der Kompression einer Polymerbürste sehr gut wieder. Aus diesem Grund kann man sie als Maß für die räumliche Ausdehnung des Systems verwenden und mit ihrer Hilfe eine äußere Grenzfläche in Form eines Ellipsoids für die Polymerbürste definieren. Letztere ist demnach der Oberfläche eines makroskopischen Objekts als äquivalent anzusehen. Dementsprechend haben wir als Maß für die axiale Deformation die Veränderung des kleinsten Eigenwerts λ_{\min} im Vergleich zum mittleren Eigenwert der freien Bürste $\lambda_{\text{eq}} = \frac{1}{3}R_g^{(eq)}$ verwendet. Die Abbildungen 4.6 (a)-(f) zeigen, dass diese Definition sich mit sinkendem Wandabstand immer besser rechtfertigen lässt, da dies gleichbedeutend ist mit einer steigenden Parallelität des Eigenvektors \mathbf{v}_{\min} mit der Wirkrichtung der Kraft \hat{z} . In Analogie dazu ist der Mittelwert der beiden anderen Eigenwerte λ_{mid} und λ_{\min} ein Maß für die longitudinale Deformation. Dabei ist bis jetzt die Sortierung der drei Eigenwerte in jedem Messschritt unberücksichtigt geblieben. Da die freie Polymerbürste theoretisch drei gleich große Ei-

4. Ergebnisse

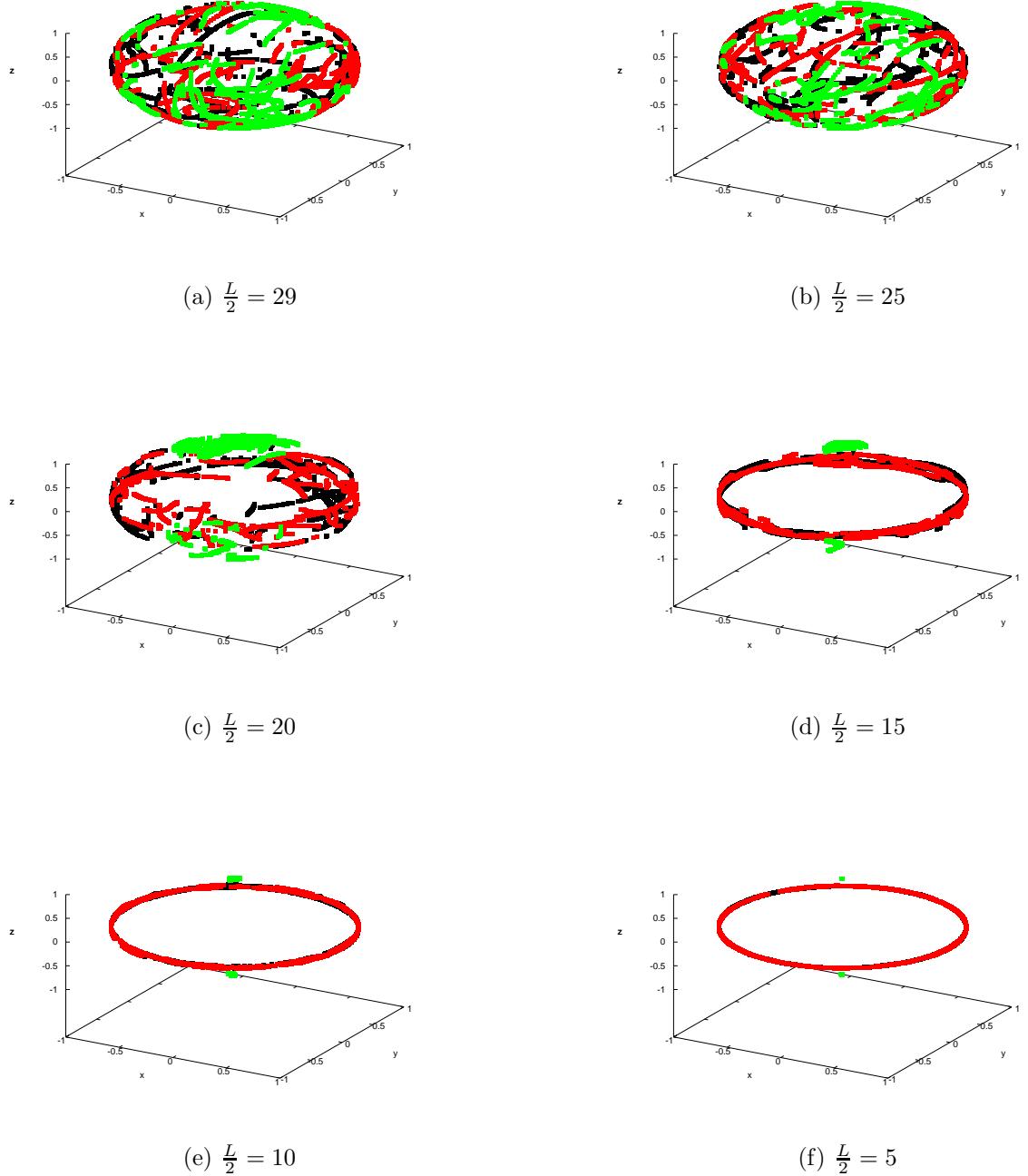


Abbildung 4.6.: Eigenvektoren des Gyrationstensors einer Polymerbürste mit $N_f = 50$ Ketten und jeweils einer Länge von $N_c = 50$ Monomeren für kleiner werdenden halben Wandabstand $\frac{L}{2}$. Die beiden Wände sind jeweils parallel zur $\hat{x}\hat{y}$ -Ebene und befinden sich in $z_{1,2} = \pm \frac{L}{2}$. Die Eigenvektoren des maximalen Eigenwerts sind in Schwarz, die des mittleren in Rot und die des minimalen in Grün gezeichnet.

genwerte haben sollte, setzen wir jeweils die beim größten Wandabstand gemessenen Eigenwerte mit dem Wert der freien Bürste in Beziehung und ziehen die Differenz als die Sortierung bereinigenden Shift von allen später gemessenen Eigenwerten ab. Demnach lässt sich die Poissonszahl mit Hilfe des Gyrationstensors nach folgendem Schema berechnen:

1. Bestimmung des jeweiligen Shifts für alle Eigenwerte durch Vergleich des Eigenwerts bei maximalem Wandabstand $\lambda_i(L_{\max})$ mit dem Eigenwert der freien Polymerbürste λ_{eq} :

$$\Delta\lambda_i = \lambda_i(L_{\max}) - \lambda_{\text{eq}} ; \quad i = \{\text{max, mid, min}\}$$

2. Bereinigen aller weiteren gemessenen Eigenwerte um den entsprechenden obigen Shift und Berechnung der Poissonszahl für jeden Wandabstand L :

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_i(L) &= \lambda_i(L) - \Delta\lambda_i ; \quad i = \{\text{max, mid, min}\} \\ \nu(L) &= -\frac{\tilde{\lambda}_{\min}(L) - \lambda_{\text{eq}}}{\frac{1}{2} \left(\tilde{\lambda}_{\max}(L) + \tilde{\lambda}_{\text{mid}}(L) \right) - \lambda_{\text{eq}}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

4.2.2. Definition der Poissonszahl mittels 2. Moment der Dichteverteilung

Im letzten Abschnitt wurde die Möglichkeit näher diskutiert die Form eines Objekts mit Hilfe des Gyrationstensors zu beschreiben. Dies bringt aber den Nachteil mit sich, dass er für eine gute Statistik sehr oft gemessen werden muss. Des Weiteren existiert, wie wir gesehen haben, erst für hohe Kompressionen eine annähernd perfekte Parallelität des minimalen Eigenvektors und der Kraftrichtung, welches zu leichten Fluktuationen in den Messwerten führen kann. Diese Probleme treten nicht auf, wenn man die auf die kartesischen Achsen projizierte Monomerdichte betrachtet. Diese garantiert eine perfekte Parallelität zur Kraftrichtung und weist darüber hinaus auf Grund der leichten und schnellen Messbarkeit eine sehr gute Statistik der Messwerte auf.

Wir haben als Maß für die Ausdehnung der Polymerbürste das zweite Moment der in den Abbildungen 4.7 (a)-(f) exemplarisch gezeigten auf die kartesischen Koordinatenachsen

4. Ergebnisse

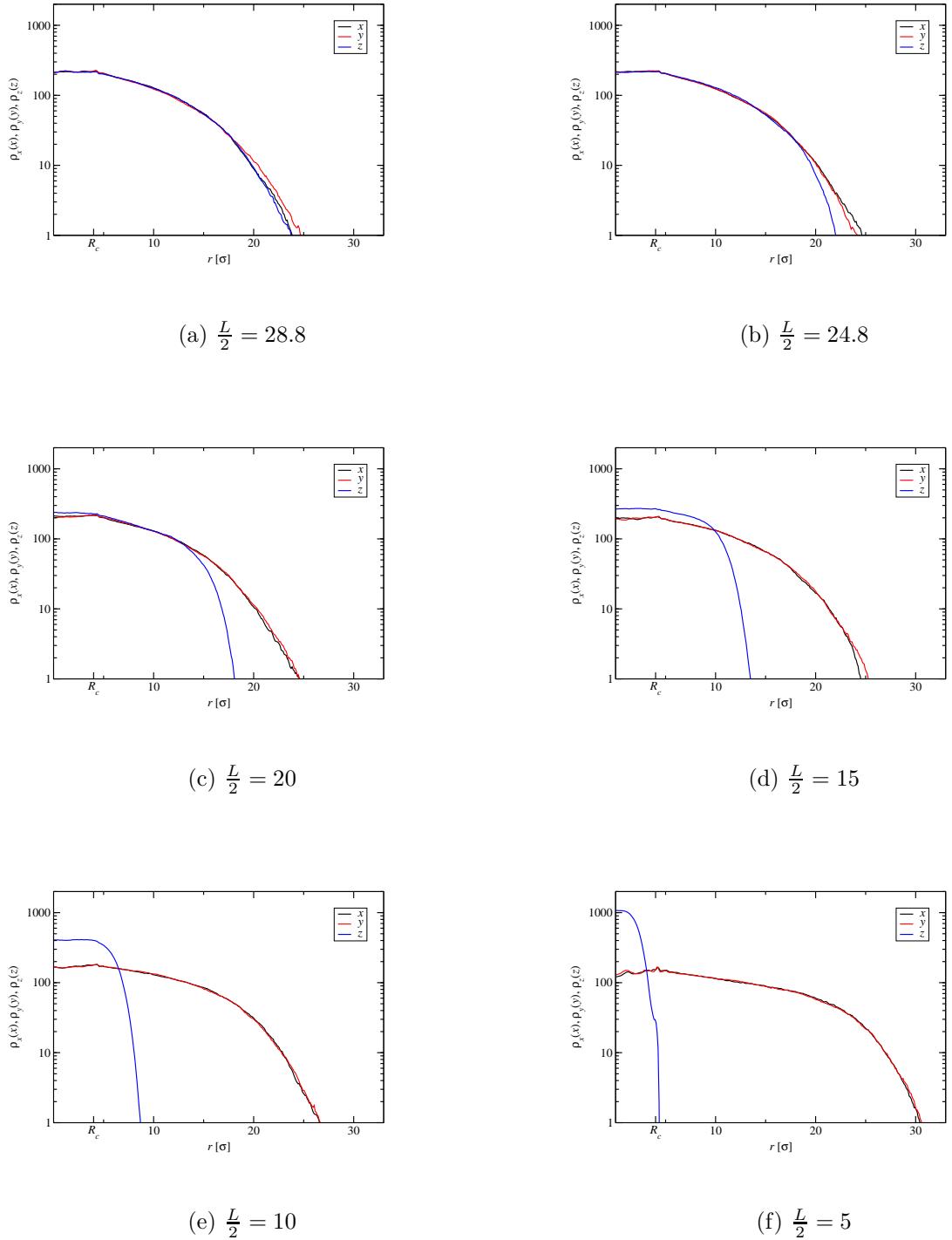


Abbildung 4.7.: \hat{x} , \hat{y} & \hat{z} Projektionen der Monomerdichte einer Polymerbürste mit $N_f = 50$ Ketten und einer Länge von $N_c = 50$ Monomeren für kleiner werdenden halben Wandabstand $\frac{L}{2}$. Die beiden Wände liegen jeweils parallel zur $\hat{x}\hat{y}$ -Ebene in $z_{1,2} = \pm\frac{L}{2}$.

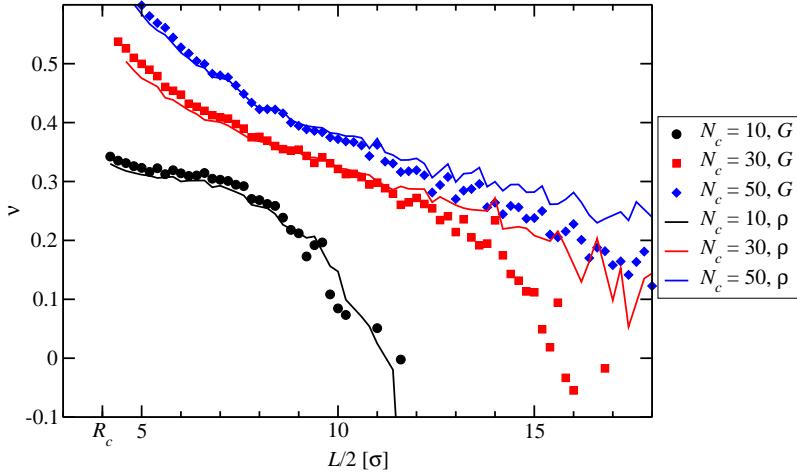


Abbildung 4.8.: Vergleich der mit Hilfe des Gyrationstensors G bzw. der Dichte ρ bestimmten Poissonzahlen ν . Die Anzahl der Polymerketten beträgt bei allen Graphen jeweils $N_f = 50$. Die Länge der Polymerketten N_c ist angegeben.

projizierten Monomerdichten verwendet:

$$l_k = \int k^2 \rho_k(k) dk ; \quad k = \{x, y, z\}. \quad (4.11)$$

Als Referenzwert $l^{(0)}$, der die Ausdehnung der freien Polymerbürste charakterisiert, dient das normierte zweite Moment der radialen Dichte der freien Polymerbürste:

$$l^{(0)} = \frac{4}{3}\pi \int r^2 \rho(r) r^2 dr. \quad (4.12)$$

Die angepasste Definition der Poissonzahl für eine Kompression in \hat{z} -Richtung lautet somit:

$$\nu = -\frac{l_z - l^{(0)}}{\frac{1}{2}(l_x + l_y) - l^{(0)}}. \quad (4.13)$$

4.2.3. Vergleich der beiden Definitionen

In Abbildung 4.8 ist ein Vergleich der gemäß der beiden obigen Konzepte bestimmten Poissonzahlen ν gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass die Ergebnisse für relativ starke

4. Ergebnisse

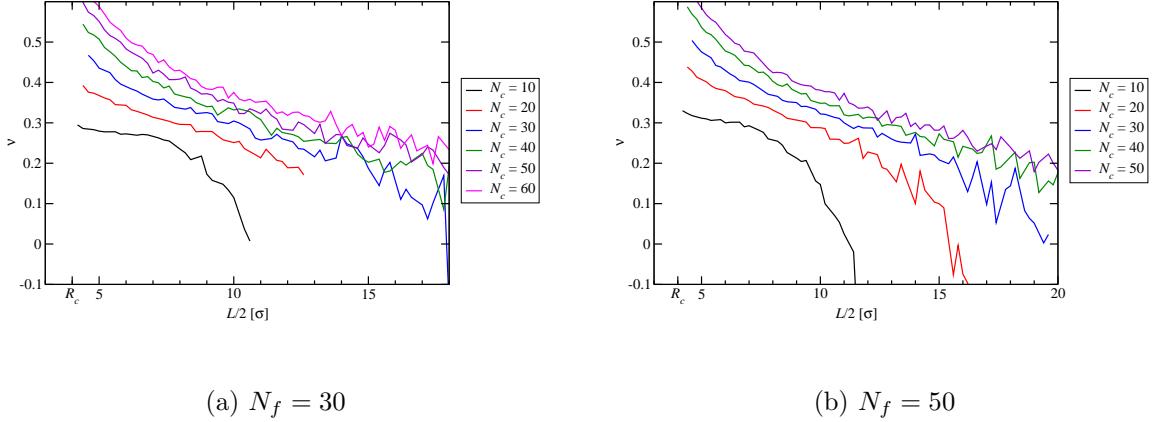


Abbildung 4.9.: Poissonzahl ν in Abhängigkeit des Wandabstands L . Die Anzahl der Ketten beträgt $N_f = 30$ bzw. $N_f = 50$ und die Länge N_c der Polymerketten wird wie angegeben variiert.

Kompressionen gut übereinstimmen. Dies entspricht auch dem Fall, in dem die beiden Methoden auf Grund der Parallelität von minimalem Eigenvektor und \hat{z} -Achse die exakt gleichen Größen messen sollten. Für geringe Deformationen ist die mit Hilfe des Gyrationstensors gemessene Poissonzahl betragsmäßig kleiner und entspricht damit einem weicheren Teilchen. Der Unterschied der beiden Methoden in diesem Bereich liegt darin begründet, dass die Eigenvektoren des Gyrationstensors für große Wandabstände fluktuieren und ihre Trajektorien nicht auf die kartesischen Koordinatenachsen beschränkt sind. Dadurch messen die beiden Methoden unterschiedliche Ausdehnungen des Objekts, wobei bei Verwendung des Gyrationstensors sowohl die Elongation des Objekts maximiert als auch die Kompression minimiert wird, unabhängig von ihren Raumrichtungen. Wie bereits besprochen, verschwindet dieser Effekt für höhere Kompressionen. Im physikalisch interessanten Bereich mittlerer Kompressionen ist die Übereinstimmung der beiden Methoden jedoch sehr gut. Wir werden in dem folgenden Abschnitt die Dichten zur Berechnung der Poissonzahl nutzen, da wir, wie diskutiert, von ihr erwarten in diesem Fall sowohl eine höhere Genauigkeit aufzuweisen als auch besser die von uns gesuchte Größe widerzuspiegeln.

4.2.4. Poissonzahl in Abhängigkeit der Kettenlänge sowie -anzahl

Nachdem wir die beiden Methoden zur Charakterisierung der Form einer sphärischen Polymerbürse oder ähnlicher Objekte verglichen haben, wollen wir in diesem Abschnitt nun näher auf die elastischen Eigenschaften eingehen. Dazu sind in den Abbildungen 4.9(a) und 4.9(b) die Poissonzahlen von Polymerbürsten mit $N_f = 30$ respektive $N_f = 50$ Armen für unterschiedliche Kettenlängen in Abhängigkeit des Wandabstandes gezeigt. In beiden Fällen beschränken wir uns bei der Diskussion der Ergebnisse auf einen mittleren Bereich der gezeigten Kurven, für die wir die eigentlichen elastischen Eigenschaften des Materials testen und die Teilchen weder unphysikalisch stark komprimiert wurden ($\frac{L}{2} \lesssim 7 - 8\sigma$) noch nur eine ganz leichte Kompression der äußersten Monomere vorlag.

Wie gut zu sehen ist, liegt die Poissonzahl in diesem Bereich in dem für makroskopische Materialien physikalisch sinnvollen $0 < \nu < \frac{1}{2}$ ¹. Dieses Ergebnis ist nicht selbstverständlich. Wir haben bei der Übertragung der Konzepte auf diese kleinen Längenskalen implizit angenommen, dass auch im mikroskopischen Fall von einem isotropen sowie homogenen Objekt gesprochen werden kann. Die für eine freie Polymerbürste vorgestellten Ergebnisse bezüglich der Aspherizität sowie *relative shape anisotropy* machen jedoch deutlich, dass dies nur eine Näherung sein kann, die für höhere Kettenzahlen sowie -längen immer besser zutrifft.

Die Poissonzahlen einer sphärischen Polymerbürste nehmen mit wachsender Kettenlänge zu. Letztere ist gleichbedeutend mit einer größeren Anzahl von Monomeren und damit einer höheren Monomerdichte in der Nähe des Kolloids. Dies führt dazu, dass die durch die Wände komprimierten Polymerketten die übrigen stärker in die \hat{x} sowie \hat{y} Richtung drücken. Dementsprechend führen höhere Kettenlängen zu einer unter Kompression kompakteren Struktur der Bürste in der Nähe des Kolloids und folglich zu inkompressibleren Polymerbürsten.

In den Abbildungen 4.10(a) und 4.10(b) ist die Abhängigkeit der Poissonzahl von der Anzahl N_f der Ketten zu beobachten. Wiederum wächst die Poissonzahl mit steigender Kettenzahl und der damit verbundenen höheren Anzahl an Monomeren im System. Dieser Effekt fällt jedoch deutlich geringer aus als für variierende Kettenlängen. Des Weiteren scheinen die einzelnen Kurven auf eine Grenzkurve hin zu konvergieren. Dieses Phänomen könnte sich dadurch erklären lassen, dass mit steigender Anzahl der Ketten

¹Manning [28] konnte zeigen, dass Polyelektrolyte, wie z.B. DNA, eine negative Poissonzahl aufweisen können. Dabei berücksichtigt er jedoch explizit die kondensierten Gegenionen als integralen Bestandteil des Polyelektrolyts.

4. Ergebnisse

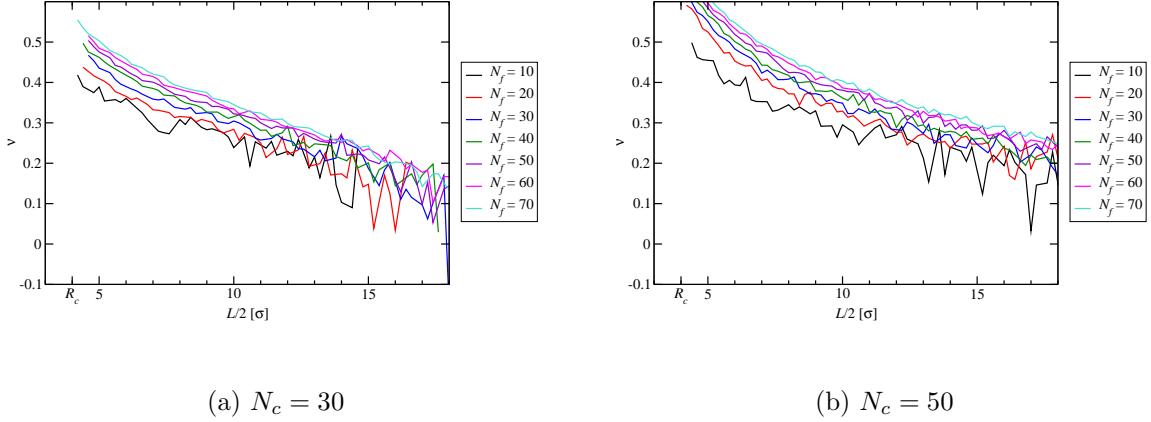


Abbildung 4.10.: Poissonzahl ν in Abhängigkeit des Wandabstands L . Die Anzahl der Monomere je Kette ist mit $N_f = 30$ bzw. $N_f = 50$ fixiert. Die Anzahl der Polymerketten wird im Intervall $N_f \in [10; 70]$ variiert.

die Monomerverteilung in der Nähe des Kolloids immer homogener wird und die sukzessiven Homogenitätsunterschiede mit wachsenden Kettenzahlen immer geringer werden. Die Zunahme der Monomererdichte in diesem Raumbereich wird durch das zur Verfügung stehende Volumen begrenzt, welches einen natürlichen Grenzfall bildet.

Abschließend bleibt zu untersuchen, ob die Poissonzahl einer sphärischen Polymerbürste ausschließlich durch die Gesamtzahl der Monomere $N_{\text{Mon}} = N_f N_c$ bestimmt wird. Dass dies nicht der Fall ist, ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Dort sind für feste Monomerzahl $N_{\text{Mon}} = 1200$ die vier diesem Wert entsprechenden von uns untersuchten Parameterkonfigurationen gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass die vier Graphen nicht miteinander übereinstimmen. Besteht zwar eine Ähnlichkeit für nur leichte Variation der beiden Parameter ($N_f = 30, N_c = 40$ zu $N_f = 40, N_c = 30$), so unterscheiden sich die Graphen der beiden anderen ($N_f = 20, N_c = 60$ zu $N_f = 60, N_c = 20$) deutlich. Dementsprechend scheint die Abhängigkeit der Poissonzahl von Kettenlänge sowie -anzahl nicht entkoppelt zu sein. Unseren Erwartungen entsprechend führt jedoch eine Erhöhung eines jeden der beiden Parameter zu einem größeren Wert der Poissonzahl und damit zu einem inkompressibleren Objekt.

Insgesamt haben wir in diesem Abschnitt zeigen können, dass sich das in der linearen Elastizitätstheorie für makroskopische Objekte definierte Konzept der Poissonzahl

4.2. Bestimmung der Poissonzahl sphärischer Polymerbürsten

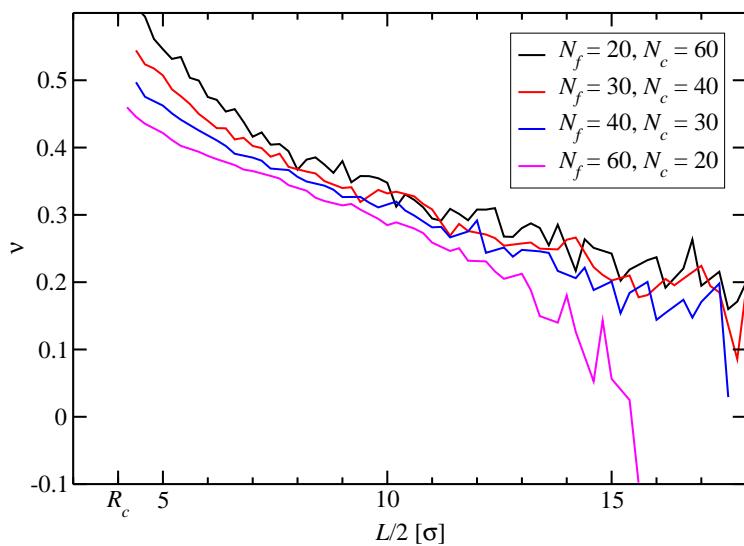


Abbildung 4.11.: Poissonzahl einer sphärischen Polymerbürste in Abhängigkeit des Wandabstands L für Systeme mit einer festen Monomeranzahl $N_{\text{Mon}} = N_f N_c = 1200$.

4. Ergebnisse

auch auf mikroskopische Objekte erweitern lässt. Auf Grund der fehlenden radialen Heterogenität erhält man jedoch keinen konstanten Wert für die Poissonzahl, so wie das für makroskopische Materialien der Fall ist, sondern ihr Wert hängt von der Stärke der Kompression ab. Eine höhere Kompression in axialer Richtung führt zu einer größer werdenden longitudinalen Elongation. Die für makroskopische Materialien als physikalisch sinnvoll festgelegten Grenzen für den Wert der Poissonzahl werden dabei über weite Bereiche eingehalten und nur bei unphysikalisch hohen Kompressionen überschritten.

4.3. Youngscher Modul

Nachdem wir im vorangegangenen Abschnitt zeigen konnten, dass die Übertragung von Konzepten der linearen Elastizitätstheorie auf mikroskopische Objekte möglich ist und physikalische Resultate liefert, wollen wir uns in diesem Abschnitt mit dem Youngschen Modul E beschäftigen. Um diesen zu bestimmen, werden nach seiner Definition in Gleichung 2.2 die auf das Objekt wirkende Spannung sowie Dehnung benötigt. Die Dehnung des Objekts ist der Quotient der Längenveränderung in Wirkrichtung der Kraft und der ursprünglichen Ausdehnung L_0 und lässt sich in unserer Simulation mit Hilfe der Eigenwerte des Gyrationstensors messen. Die Bestimmung der Spannung, welche als Kraft pro Fläche definiert ist, ist jedoch schwieriger als die Dehnung auf den mikroskopischen Fall zu übertragen. Des Weiteren existieren mehrere mögliche Realisierungen, um innerhalb einer Simulation eine Spannung auf ein mikroskopisches Objekt wirken zu lassen.

Wir haben uns für das folgende Verfahren zur Bestimmung des Youngschen Moduls entschieden. Zum Start einer Simulation lesen wir die Endkonfiguration einer freien Polymerbürste ein. Dadurch können wir sichergehen, eine vollständig equilibrierte Bürste zu betrachten. Anschließend definieren wir an zwei sich exakt gegenüberliegenden Punkten des zentralen Kolloids zwei Raumwinkel gleicher Größe unter der Bedingung, dass die beiden dieselbe Anzahl an Ankerpunkten von Polymerketten erhalten. Dabei ist es für uns nicht wichtig, ob sich auch die Endmonomere der entsprechenden Ketten zum Zeitpunkt $t = 0$ der Simulation in diesem Raumwinkel befinden. Anschließend translatieren und rotieren wir das Gesamtsystem auf solch eine Weise, dass das zentrale Kolloid sich im Ursprung des Koordinatensystems befindet und die Ursprungspunkte der Raumwinkel in $(0, 0, \pm R_c)$ liegen. An die $2 \cdot N_{\text{stretch}}$ Endmonomere der sich in den beiden Raumwinkeln befindenden Ketten lassen wir eine Kraft F angreifen, die jeweils radial

N_f	10	20	30	40	50	60	70
N_{stretch}	1	2	3	5	6	6	8
$\frac{2N_{\text{stretch}}}{N_f}$	0.2	0.2	0.2	0.24	0.25	0.2	0.22857

Tabelle 4.3.: Übersicht über die Anzahl N_{stretch} der Ketten, auf die eine Kraft F wirkt, in Abhängigkeit der Anzahl N_f der Gesamtketten. In der dritten Reihe ist gezeigt, dass über alle Parameterkonfigurationen ca. 20% der Ketten unter Spannung stehen.

nach außen wirkt und deren Stärke wir sukzessive erhöhen. Die auf das Objekt wirkende Spannung definieren wir infolgedessen als die Gesamtkraft F_{tot} auf alle Endmonomere in einem Raumwinkel ($F_{\text{tot}} = N_{\text{stretch}}F$) dividiert durch die dem Raumwinkel entsprechende Fläche A . Letztere wird im Abstand des Gyrationstensors gemessen. Demzufolge ist die Spannung in unserer Simulation definiert durch:

$$\sigma = \frac{F_{\text{tot}}}{4\pi R_g^2 \frac{N_{\text{stretch}}}{N_f}} \quad (4.14)$$

Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse für unterschiedliche Parameterkonfigurationen gewährleisten zu können und der unterschiedlichen Anzahl an Polymerketten Rechnung zu tragen, variiert die Anzahl der Ketten pro Raumwinkel N_{stretch} , auf deren Endmonomere jeweils die Kraft F wirkt. Dabei haben wir versucht den entsprechenden Raumwinkel annähernd konstant zu halten, wie in Tabelle 4.3 zu sehen ist.

In den Abbildungen 4.12(a) & 4.12(b) sind die in unseren Simulationen bestimmten Werte für den Youngschen Modul einer sphärischen Polymerbürste gezeigt. Die Ergebnisse lassen sich in zwei Bereiche unterteilen. Im ersten nichtlinearen Bereich werden die elastischen Eigenschaften der Polymerbürste getestet, da die Ketten, auf die eine Kraft wirkt, in diesem Fall noch nicht vollständig elongiert sind. Im zweiten Bereich und gleichbedeutend bei höheren Kräften sind die Ketten bereits vollständig linear und es werden ausschließlich die elastischen Eigenschaften der Bindungen untersucht. Die Steigungen der Graphen im zweiten linearen Bereich wachsen leicht mit abnehmender Kettenlänge. Der Grund hierfür liegt darin, dass für längere Ketten mehr Bindungen deformiert werden und demnach jede Bindung eine kleinere Auslenkung aus ihrer Gleichgewichtslage erfährt. Dies ist gleichbedeutend mit einer leichten Elongation längerer Ketten um dieselbe Wegstrecke.

Betrachtet man den nichtlinearen Bereich, in dem die Elastizität der Polymerbürste

4. Ergebnisse

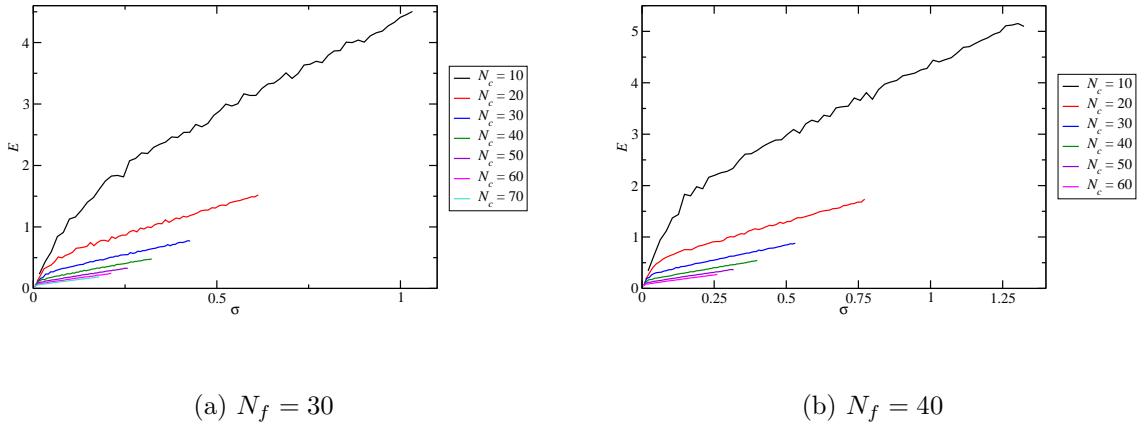


Abbildung 4.12.: Youngscher Modul E in Abhängigkeit der auf eine Polymerbürste wirkenden Spannung σ . Die Anzahl der Polymerketten ist mit $N_f = 30$ bzw. $N_f = 40$ fixiert. Die Anzahl der Polymere je Kette wird wie angegeben variiert.

an sich getestet wird, so erkennt man, dass kürzere Ketten einen höheren Wert des Youngschen Moduls induzieren und sie dementsprechend zu einer festeren Polymerbürste führen. Des Weiteren ist die ursprüngliche Steigung der Graphen sehr groß und flacht sich erst anschließend auf die Steigung des linearen Bereichs ab. Hier ist zu beachten, dass bei der Definition des Youngschen Moduls die Dehnung als zur Gleichgewichtskonfiguration relative Deformation betrachtet wird. Eine kurze Polymerkette, die auf Grund der Fixierung auf dem Kolloid und der benachbarten Ketten bereits ohne äußere Kraft eine im Vergleich zur freien Kette sehr gestreckte Konformation aufweist, kann demnach bei Anlegen einer äußeren Kraft nur wenig weiter gestreckt werden. Die äußeren Monomere einer längeren Kette hingegen können sich mit Hilfe der externen Kraft sehr weit vom Kolloid entfernen. Insbesondere ist zu bedenken, dass die Kraft auf die Endmonomere wirkt, welche in der Gleichgewichtskonfiguration der freien Polymerbürste zum Kolloid hin zurückgefaltet sind. Dadurch induzieren wir mit Hilfe der Zugkraft eine sehr starke Änderung der axialen Ausdehnung durch Auffalten der jeweiligen Ketten. Dementsprechend ist ihre relative Deformation bei gleicher Spannung sehr viel größer als bei Bürsten mit kürzeren Ketten. Dieses Verhalten lässt sich in den Abbildungen 4.12(a) & 4.12(b) sowohl für 30 als auch für 40 Polymerketten beobachten.

Die Abhängigkeit des Youngschen Moduls E von der Anzahl N_f der Polymerketten

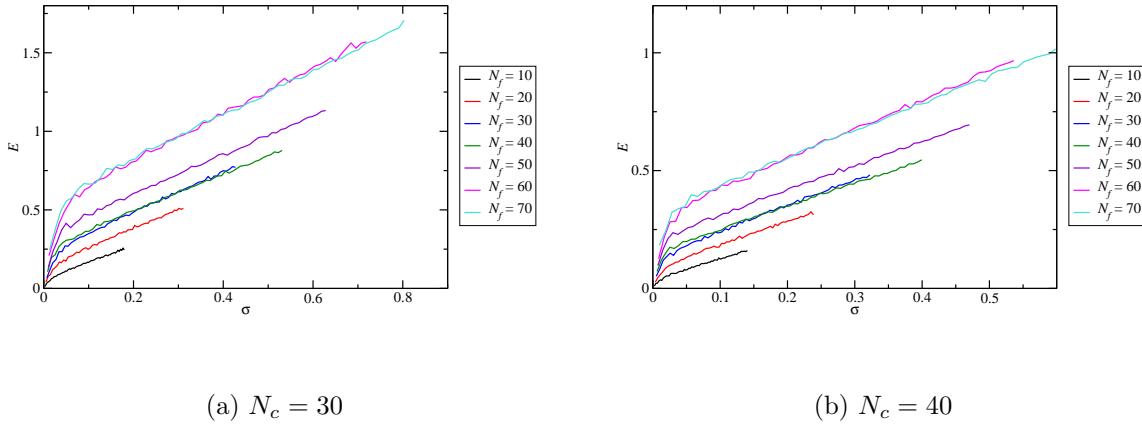


Abbildung 4.13.: Youngscher Modul E in Abhangigkeit der angelegten Spannung σ . Die Lange der Polymerketten ist mit $N_c = 30$ bzw. $N_c = 40$ fixiert. Die Anzahl der Polymerketten wird wie angegeben variiert.

wird in den Abbildungen 4.13(a) und 4.13(b) diskutiert. Eine Erhöhung der Kettenzahl N_f führt zu einem härteren Objekt. Aus Abschnitt 4.1 wissen wir bereits, dass die Ausdehnung einer freien Polymerbürste mit steigender Kettenanzahl N_f wächst. Aus diesem Grund ist bei der Anwendung einer Spannung derselben Größe auf zwei Bürsten unterschiedlicher Kettenlänge die relative Dehnung für die Polymerbürste niedriger Gleichgewichtsausdehnung größer. Dass sich die Graphen für $N_f = \{30, 40\}$ sowie $N_f = \{60, 70\}$ teilweise überlappen, ist wahrscheinlich Messgenauigkeiten geschuldet. Zu deren Untersuchung sollten die Simulationen mit längeren Messintervallen und neu erstellten Startkonfigurationen wiederholt werden.

Dieser Abschnitt hat gezeigt, dass es möglich ist, den Youngschen Modul eines mikroskopischen Objekts zu definieren und zu messen. Für eine bessere physikalische Interpretation der vorliegenden Daten und insbesondere eine detailliertere Diskussion der Dehnung/Kompression einer sphärischen Polymerbürste ist zu überlegen, weitere experimentelle Setups zu testen. Eine Möglichkeit besteht darin, nicht wie im vorliegenden Fall an einzelnen Monomeren zu ziehen, sondern ähnlich wie bei der Messung der Poissonzahl, die Bürste zwischen zwei Wänden zu komprimieren. Bei einer solchen Simulation müssen die zwischen den Monomeren und der Wand wirkenden Kräfte gemessen werden. Die des Weiteren zur Berechnung der Spannung benötigte Fläche ließe sich durch eine

4. Ergebnisse

ortsauflöste Beobachtung der Monomer-Wand-Wechselwirkungen definieren. Eine weitere Möglichkeit bestände in der Verwendung einer Wand mit einem stark begrenzten Rampenpotential, sodass die Wand Monomere in einem begrenzten Raum vor sich mit konstanter Kraft anzieht. Demnach würde eine Fixierung auf die Endmonomere entfallen. Dies sind nur zwei exemplarische experimentelle Setups deren Umsetzung weiteren Aufschluss über die elastischen Eigenschaften von Polymerbürsten liefern könnte.

5. Fazit und Ausblick

Wir haben in dieser Arbeit die Eigenschaften sphärischer Polymerbürsten diskutiert. Dabei sind wir zunächst auf freie Polymerbürsten in Abwesenheit externer Felder eingegangen und konnten in Übereinstimmung mit Lo Verso et al. [25] zeigen, dass ihr Dichteverlauf sich von für Sternpolymere beobachteten unterscheidet. Erst für sehr hohe Kettenlängen ist die Ausdehnung des zentralen Kolloids vernachlässigbar und es kann ein Übergang zum Sternpolymer-Grenzfall beobachtet werden. Des Weiteren nimmt die Anisotropie sowie die Aspherizität des Systems mit steigender Kettenlänge und insbesondere steigender Kettenzahl ab.

Versucht man die für makroskopische Materialien definierten elastischen Moduln auf mikroskopische Objekte zu übertragen, so konnten wir zeigen, dass dies möglich ist und physikalisch sinnvolle Resultate liefert. Dabei haben wir die Form einer sphärischen Polymerbürste sowohl mit Hilfe des zugehörigen Gyrationstensors als auch des zweiten Moments der Dichteverteilung angenähert und konnten präsentieren, dass beide Methoden gute Übereinstimmung liefern. Wir beobachteten Poissonzahlen, die im Gegensatz zu makroskopischen Materialien nicht konstant sind, sondern auf Grund der radialen Inhomogenität des mikroskopischen Objekts abhängig von der Stärke der Kompression sind. Trotz allem liegt ihr Wert über weite Parameterbereiche innerhalb des für makroskopische homogene und isotrope Materialien physikalisch sinnvollen Intervalls $0 < \nu < \frac{1}{2}$. Der absolute Wert der Poissonzahl einer sphärischen Polymerbürste wächst mit steigender Kettenlänge sowie Kettenzahl, wobei die Gesamtmonomerzahl nicht als alleiniger Grund dafür angesehen werden kann.

Motiviert durch diese Ergebnisse haben wir des Weiteren das Youngsche Modul sphärischer Polymerbürsten für unterschiedliche Parameterkonfigurationen bestimmt. Wir konnten durch Zug an einzelnen Ketten eine auf das Objekt wirkende Spannung definieren und gleichzeitig mit Hilfe der Eigenwerte des Gyrationstensors die zugehörige Dehnung messen. Es zeigt sich, dass der Wert des Youngschen Moduls mit steigender Kettenlänge wächst, jedoch mit steigender Kettenzahl abnimmt. Insgesamt hat sich das verwendete experimentelle Schema jedoch als verbesserungsbedürftig erwiesen, da nur über einen kleinen Bereich die elastischen Eigenschaften der Polymerbürste und nicht

5. Fazit und Ausblick

die der sie konstituierenden Ketten allein gemessen wurden.

Trotz allem bildet das Experiment einen guten Ausgangspunkt für weitere Studien zur Elastizität von mikroskopischen Objekten. Dabei sind die vorhandenen Simulationen auch leicht auf weitere mikroskopische Teilchen, wie z.B. Mikrogele oder sphärische Mizellen anzuwenden. Eine Verfeinerung insbesondere bei der Bestimmung des Youngschen Moduls könnten weitere Computerexperimente liefern. Ein Beispiel dafür wäre die Anpassung des experimentellen Setups zur Kompression eines mikroskopischen Objekts zwischen parallelen Platten für die Bestimmung des Youngschen Moduls. Ein weiteres sehr vielversprechendes Vorhaben ist die computertechnische Realisierung des Experiments von Wyss et al. [46], welches die gleichzeitige Bestimmung des Kompressionsmoduls sowie Schermoduls des untersuchten Objekts ermöglicht.

Die vorliegende Arbeit bildet die Basis für weitere Untersuchungen zu den elastischen Eigenschaften mikroskopischer Objekte. Diese könnten insbesondere wichtig sein für die Untersuchung von Kristallstrukturen auf Basis der Minimierung der elastischen Energie des Gesamtsystems. Weitere Anwendungsgebiete liegen in dem Verständnis biologischer Prozesse sowie der Erforschung gezielter Medikamentenzufuhr.

Literaturverzeichnis

- [1] Matthias Ballauff and Yan Lu. “Smart” nanoparticles: Preparation, characterization and applications. *Polymer*, 48(7):1815–1823, March 2007.
- [2] Ferdinand P. Beer and E. Jr. Russel Johnston. *Mechanics of Materials*. 1981.
- [3] Hugh R. Brown. Effects of chain pull-out on adhesion of elastomers. *Macromolecules*, 26(7):1666–1670, March 1993.
- [4] Alexandros Chremos, Athanassios Z Panagiotopoulos, Hsiu-Yu Yu, and Donald L Koch. Structure of solvent-free grafted nanoparticles: molecular dynamics and density-functional theory. *The Journal of chemical physics*, 135(11):114901, September 2011.
- [5] M. Daoud and J. P. Cotton. Star shaped polymers : a model for the conformation and its concentration dependence. *J. Phys. (Paris)*, 43(3):531–538, 1982.
- [6] Erik W Edwards, Munish Chanana, Dayang Wang, and Helmuth Möhwald. Stimuli-responsive reversible transport of nanoparticles across water/oil interfaces. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 47(2):320–3, January 2008.
- [7] Allen Ehrlicher and John H Hartwig. Cell mechanics: Contracting to stiffness. *Nature materials*, 10(1):12–3, January 2011.
- [8] Denis J Evans, William G Hoover, Bruce H Failor, Bill Moran, and Anthony J C Ladd. Nonequilibrium molecular dynamics via Gauss’s principle of least constraint. *Physical Review A*, 28(2):1016–1021, August 1983.
- [9] Daan Frenkel and B Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, November 2001.
- [10] I O Götze, A J Archer, and C N Likos. Structure, phase behavior, and inhomogeneous fluid properties of binary dendrimer mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 124(8):84901–84908, February 2006.

Literaturverzeichnis

- [11] Colin A. Grant, Jonathan E. McKendry, and Stephen D. Evans. Temperature dependent stiffness and visco-elastic behaviour of lipid coated microbubbles using atomic force microscopy. *Soft Matter*, pages 2–7, 2012.
- [12] Gary S. Grest and Kurt Kremer. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. *Physical Review A*, 33(5):3628–3631, 1986.
- [13] Farshid Guilak, John R Tedrow, and Rainer Burgkart. Viscoelastic Properties of the Cell Nucleus. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 269(3):781–786, March 2000.
- [14] Mingyu Guo and Hans M. Wyss. Micromechanics of Soft Particles. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(3-4):223–229, March 2011.
- [15] Byeongmoon Jeong and Anna Gutowska. Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications. *Trends in biotechnology*, 20(7):305–11, July 2002.
- [16] J. E. Jones. On the Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 106(738):441–462, October 1924.
- [17] Johannes Kepler. *Astronomia Nova*. 1609.
- [18] Johannes Kepler. *Harmonice mundi*. 1618.
- [19] Jacob Klein. Shear, Friction, and Lubrication Forces Between Polymer-Bearing Surfaces. *Annual Review of Materials Science*, 26(1):581–612, August 1996.
- [20] Jacob Klein. Chemistry: Repair or Replacement—A Joint Perspective. *Science*, 323(5910):47–48, January 2009.
- [21] Kurt Kremer and Gary S. Grest. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 92(8):5057, April 1990.
- [22] Roderic Lakes. Foam Structures with a Negative Poisson’s Ratio. *Science*, 235(4792):1038–1040, February 1987.

- [23] E. M. Lifschitz and L D Landau. *Experimentalphysik VII*. Lehrbuch der theoretischen Physik. 3 edition, 1970.
- [24] Christos N Likos. Effective interactions in soft condensed matter physics. *Physics Reports*, 348(4-5):267–439, July 2001.
- [25] Federica Lo Verso, Sergei A Egorov, Andrey Milchev, and Kurt Binder. Spherical polymer brushes under good solvent conditions: molecular dynamics results compared to density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 133(18):184901, November 2010.
- [26] Federica Lo Verso, Leonid Yelash, Sergei A. Egorov, and Kurt Binder. Effect of the solvent quality on the structural rearrangement of spherical brushes: coarse-grained models. *Soft Matter*, pages 28–37, 2012.
- [27] Martin Malmsten. Soft drug delivery systems. *Soft Matter*, 2(9):760, 2006.
- [28] Gerald S. Manning. Poisson’s ratio for a polyelectrolyte. *Soft Matter*, (3):2–5, 2012.
- [29] Dieter Meschede. *Gerthsen Physik (Springer-Lehrbuch) (German Edition)*. Springer, November 2010.
- [30] Nicholas Metropolis, Arianna W Rosenbluth, Marshall N Rosenbluth, Augusta H Teller, and Edward Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, June 1953.
- [31] Nicholas Metropolis and S Ulam. The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247):335–341, September 1949.
- [32] S. T. Milner. Polymer brushes. *Science*, 251:905+, July 1991.
- [33] Isaac Newton. *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*. 1686.
- [34] E A G Peeters, C V C Bouten, C W J Oomens, and F P T Baaijens. Monitoring the biomechanical response of individual cells under compression: a new compression device. *Medical & biological engineering & computing*, 41(4):498–503, July 2003.
- [35] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2004.

Literaturverzeichnis

- [36] B. Sierra-Martín, Y. Laporte, a. South, L. Lyon, and a. Fernández-Nieves. Bulk modulus of poly(N-isopropylacrylamide) microgels through the swelling transition. *Physical Review E*, 84(1):1–4, July 2011.
- [37] Benjamin Sierra-Martin, Justin A. Frederick, Yesenia Laporte, George Markou, Juan Jose Lietor-Santos, and Alberto Fernandez-Nieves. Determination of the bulk modulus of microgel particles. *Colloid and Polymer Science*, 289(5-6):721–728, December 2010.
- [38] Gert Storm, Sheila O Belliot, Toos Daemen, and Danilo D Lasic. Surface modification of nanoparticles to oppose uptake by the mononuclear phagocyte system. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 17(1):31–48, October 1995.
- [39] Sin-Ying Tan, Rico F. Tabor, Lydia Ong, Geoffrey W. Stevens, and Raymond R. Dagastine. Nano-mechanical properties of clay-armoured emulsion droplets. *Soft Matter*, 2012.
- [40] Olivier Thoumine, Albrecht Ott, Olivier Cardoso, and Jean-Jacques Meister. Microplates: a new tool for manipulation and mechanical perturbation of individual cells. *Journal of biochemical and biophysical methods*, 39(1-2):47–62, February 1999.
- [41] Pooja M. Tiwari, Komal Vig, Vida A. Dennis, and Shree R. Singh. Functionalized Gold Nanoparticles and Their Biomedical Applications. *Nanomaterials*, 1(1):31–63, June 2011.
- [42] Sven van Teeffelen, Angel J. Moreno, and Christos N. Likos. Cluster crystals in confinement. *Soft Matter*, 5(5):1024, 2009.
- [43] Shixing Wang, Yang Zhou, Wen Guan, and Bingjun Ding. Preparation and characterization of smart polymer brush-modified magnetic nanoparticles for biomedicine application. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(4):909–916, September 2008.
- [44] John D. Weeks, David Chandler, and Hans C. Andersen. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 54(12):5237, 1971.
- [45] Aaron Wynveen and Christos N. Likos. Interactions between planar polyelectrolyte brushes: effects of stiffness and salt. *Soft Matter*, 6(1):163, 2010.

- [46] Hans M. Wyss, Thomas Franke, Elisa Mele, and David A. Weitz. Capillary micromechanics: Measuring the elasticity of microscopic soft objects. *Soft Matter*, 6(18):4550, 2010.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines dehnbaren Materials. Die Grenzwerte des Proportionalitätsbereichs der Spannung σ_p sowie der Dehnung ϵ_p sind eingezeichnet. Der Endpunkt der Kurve entspricht der Bruchspannung des Materials. (Skizze nach [2])	4
2.2. Zylinder, auf dessen Stirnfläche der Größe A die Kraft P in \hat{x} -Richtung wirkt (Skizze nach [2]).	5
2.3. Zusammenhang zwischen Scherkräften und Schub- bzw. Zugkräften. Jede Scherkraft (schwarz) wird auf die jeweiligen Ecken zu gleichen Beträgen aufgeteilt (schwarz gestrichelt). Die sich daraus ergebenden, an den vier Kanten (A,B,C,D) des Kubus angreifenden Schub- bzw. Zugkräfte führen zur selben Deformation des Kubus wie die Scherkräfte (Annahme: Die Deformationen sind klein im Vergleich zu den Seitenlängen des Kubus.). Das resultierende Parallelepiped ist strichliert in grün eingezeichnet. (Abbildung nach [29])	8
3.1. Typisches Schema einer Molekulardynamiksimulation mit einem Thermostat gemäß der „constraint“-Methode.	27
3.2. Skizzen der im Modell einer sphärischen Polymerbürste verwendeten Wechselwirkungspotentiale.	29
3.3. Sphärische Polymerbürste mit $N_f = 50$ Polymerketten und $N_c = 50$ Monomeren je Kette. Die Monomere wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit mit einem reduzierten Radius $\tilde{R}_m = 0.25\sigma_{\text{LJ}}$ geplottet.	30
4.1. Radiale DichteVerteilung der Monomere $\rho(r)$ sowie Endmonomere $\rho_e(r)$ einer sphärischen Polymerbürste mit $N_f = 20$ bzw. $N_f = 50$ Polymerketten in Abwesenheit externer Kräfte. Die Länge N_c der Polymerketten wird variiert. In 4.1(a) sowie 4.1(c) kennzeichnet die strichlierte Linie jeweils den Sternpolymergrenzfall $\rho(r) \propto r^{-\frac{4}{3}}$	34

4.2. Gyrationsradius für variierende Kettenlänge N_c und feste Kettenzahl N_f bzw. feste Kettenlänge N_c und variierende Anzahl der Ketten N_f . (Der statistische Fehler der Messdaten ist geringer als die Symbolgröße.)	38
4.3. Aspherizität sowie <i>relative shape anisotropy</i> einer Polymerbürste für unterschiedliche Anzahl an Polymerketten N_f sowie Kettenlängen N_c in Abwesenheit äußerer Kräfte	40
4.4. Schnappschuss einer Simulation einer sphärischen Polymerbürste mit $N_f = 20$ Polymerketten und $N_c = 50$ Monomeren je Kette. Der Wandabstand beträgt $L = 23.6$. Die Monomere sind zur besseren Sichtbarkeit mit einem reduzierten Radius $\tilde{R}_m = 0.25\sigma_{\text{LJ}}$ dargestellt und die unendlich ausgedehnten Wände nur skizziert.	43
4.5. Eigenwerte des Gyrationstensors einer sphärischen Polymerbürste in Abhängigkeit des Wandabstands L zweier Yukawa-Wände. Strichliert ist der einer Simulation ohne externe Felder entsprechende mittlere Eigenwert $\lambda_{\text{eq}} = \frac{1}{3}R_g^{(eq)}$ eingezeichnet.	44
4.6. Eigenvektoren des Gyrationstensors einer Polymerbürste mit $N_f = 50$ Ketten und jeweils einer Länge von $N_c = 50$ Monomeren für kleiner werdenden halben Wandabstand $\frac{L}{2}$. Die beiden Wände sind jeweils parallel zur $\hat{x}\hat{y}$ -Ebene und befinden sich in $z_{1,2} = \pm\frac{L}{2}$. Die Eigenvektoren des maximalen Eigenwerts sind in Schwarz, die des mittleren in Rot und die des minimalen in Grün gezeichnet.	46
4.7. \hat{x} , \hat{y} & \hat{z} Projektionen der Monomerdichte einer Polymerbürste mit $N_f = 50$ Ketten und einer Länge von $N_c = 50$ Monomeren für kleiner werdenden halben Wandabstand $\frac{L}{2}$. Die beiden Wände liegen jeweils parallel zur $\hat{x}\hat{y}$ -Ebene in $z_{1,2} = \pm\frac{L}{2}$	48
4.8. Vergleich der mit Hilfe des Gyrationstensors G bzw. der Dichte ρ bestimmten Poissonzahlen ν . Die Anzahl der Polymerketten beträgt bei allen Graphen jeweils $N_f = 50$. Die Länge der Polymerketten N_c ist angegeben. . .	49
4.9. Poissonzahl ν in Abhängigkeit des Wandabstands L . Die Anzahl der Ketten beträgt $N_f = 30$ bzw. $N_f = 50$ und die Länge N_c der Polymerketten wird wie angegeben variiert.	50
4.10. Poissonzahl ν in Abhängigkeit des Wandabstands L . Die Anzahl der Monomere je Kette ist mit $N_f = 30$ bzw. $N_f = 50$ fixiert. Die Anzahl der Polymerketten wird im Intervall $N_f \in [10; 70]$ variiert.	52

4.11. Poissonzahl einer sphärischen Polymerbürste in Abhängigkeit des Wandabstands L für Systeme mit einer festen Monomeranzahl $N_{\text{Mon}} = N_f N_c = 1200$	53
4.12. Youngscher Modul E in Abhängigkeit der auf eine Polymerbürste wirkenden Spannung σ . Die Anzahl der Polymerketten ist mit $N_f = 30$ bzw. $N_f = 40$ fixiert. Die Anzahl der Polymere je Kette wird wie angegeben variiert.	56
4.13. Youngscher Modul E in Abhängigkeit der angelegten Spannung σ . Die Länge der Polymerketten ist mit $N_c = 30$ bzw. $N_c = 40$ fixiert. Die Anzahl der Polymerketten wird wie angegeben variiert.	57

A. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die elastischen Eigenschaften sphärischer Polymerbürsten mit Hilfe von Computersimulationen untersucht. Die Elastizität einzelner Moleküle stellt ein insbesonders experimentell zur Zeit viel untersuchtes Forschungsgebiet dar. Erkenntnisse hierüber sind für viele Themengebiete von Nutzen, wie dem näheren Verständnis biologischer Prozesse [7], dem zielgerichteten Transport von Medikamenten [27, 15] sowie der Untersuchung von Kristallisation auf Basis der Minimierung der elastischen Wechselwirkungen, um nur einige Beispiele zu nennen. Weiteres Interesse besteht an dem Verständnis des Zusammenhangs zwischen den makroskopischen Elastizitätseigenschaften eines Materials und den Eigenschaften der es konstituierenden Teilchen.

Sphärische Polymerbürsten bestehen aus Polymerketten, die mit einem Ende auf einem zentralen Kolloid verankert sind. Wir beschäftigen uns zunächst mit den Eigenschaften freier Polymerbürsten in Abwesenheit externer Kräfte und zeigen, dass diese einen im Vergleich zu Sternpolymeren unterschiedlichen Dichteverlauf aufweisen. Erst für sehr hohe Kettenlängen wird der Sternpolymer-Grenzfall angenommen. Des Weiteren nimmt die Anisotropie sowie die Aspherizität des Systems mit steigender Kettenlänge und insbesondere steigender Kettenzahl ab.

Die Eigenschaften der freien Polymerbürste dienen uns als approximative Charakterisierung ihrer äußeren Form. Letztere benötigen wir bei der Übertragung der makroskopischen Konzepte der linearen Elastizitätstheorie auf den mikroskopischen Fall. Wir zeigen, dass die Bestimmung elastischer Moduln bei mikroskopischen Objekten möglich ist und physikalisch sinnvolle Resultate aufweist. Dabei wird die Form einer sphärischen Polymerbürste sowohl mit Hilfe des zugehörigen Gyrationstensors als auch des zweiten Moments der DichteVerteilung angenähert und wir präsentieren, dass beide Methoden eine gute Übereinstimmung liefern. Wir beobachten Poissonzahlen, die im Gegensatz zu makroskopischen Materialien nicht konstant, sondern auf Grund der radialen Inhomogenität des mikroskopischen Objekts abhängig von der Stärke der Kompression sind. Trotz allem liegt ihr Wert über weite Parameterbereiche innerhalb des für makroskopische homogene und isotrope Materialien physikalisch sinnvollen Intervalls $0 < \nu < \frac{1}{2}$.

A. Zusammenfassung

Der absolute Wert der Poissonzahl einer sphärischen Polymerbürste wächst mit steigender Kettenlänge sowie Kettenzahl, wobei die Gesamtmonomerzahl nicht als alleiniger Grund dafür angesehen werden kann.

Motiviert durch diese Ergebnisse bestimmen wir des Weiteren das Youngsche Modul sphärischer Polymerbürsten für unterschiedliche Parameterkonfigurationen. Wir können durch Zug an einzelnen Ketten eine auf das Objekt wirkende Spannung definieren und gleichzeitig mit Hilfe der Eigenwerte des Gyrationstensors die zugehörige Dehnung messen. Es zeigt sich, dass der Wert des Youngschen Moduls mit steigender Kettenlänge wächst, jedoch mit steigender Kettenzahl abnimmt. Insgesamt erweist sich das verwendete experimentelle Schema jedoch als verbesserungswürdig, da nur über einen kleinen Bereich die elastischen Eigenschaften der Polymerbürste und nicht die der sie konstituierenden Ketten allein gemessen werden.

Die vorliegende Arbeit bildet die Basis für weitere Untersuchungen zu den elastischen Eigenschaften mikroskopischer Objekte. Die vorgestellten Ergebnisse liefern wichtige Informationen, die bei Design und Umsetzung neuer Computerexperimente auf diesem Gebiet helfen werden.

B. Abstract

We use computer simulations to discuss the elastic properties of a spherical polymer brush. There are several experimental studies of the elastic properties of single-particle-systems in the recent time. Knowledge about the latter is important for a variety of topics such as the understanding of biological processes [7], the design of target-oriented drugs [27, 15] as well as the study of crystallization on the basis of the minimization of the elastic interactions. Another topic of interest is the relation between the macroscopic properties of a material and the microscopic ones of the constituent particles.

We study the properties of spherical polymer brushes. They consist of polymer chains, which are fixed with one end to a central colloid. First we discuss the properties of polymer brushes in the absence of an external field and present that they show a density decay, which is different from the star-polymer case. Only for large chain lengths a crossover to the star-polymer-limit can be expected. Furthermore the anisotropy and the asphericity decrease with increasing length as well as increasing number of chains.

We use the properties of free brushes as a characterization of their outer shape. The latter we need as a reference, when we try to adapt the theory of linear elasticity from the macroscopic case, it is designed for, to the microscopic one. We show, that the determination of the elastic moduli of a microscopic object is possible and that it delivers physically reasonable results. We characterize the shape of the polymer brush with the help of the Gyration tensor of the system as well as the second moment of the density distribution. The results obtained with the two methods are in good agreement. We observe Poisson's ratios, which in contrast to the macroscopic case are not constant. Due to the radial inhomogeneity of the microscopic object they are dependent on the strength of the compression. Despite of this the Poisson's ratios of the polymer brushes studied have values in the interval $0 < \nu < \frac{1}{2}$ for a broad range of parameters. This interval is the physically reasonable one for macroscopic, isotropic and homogenous materials. The absolute value of the Poisson's ratio of a spherical polymer brush grows with increasing number of chains as well as increasing chain length. We are able to show, that the increase in the total number of monomers is not the only reason for this behavior.

B. Abstract

In addition we determine the Young's modulus of spherical polymer brushes for a broad configuration of parameters. For that purpose we define a tension acting on the brush by pulling some of the chains. At the same time we measure the deformation of the object with the help of the eigenvalues of the Gyration tensor. We show, that the value of the Young's modulus grows with increasing chain length and drops with increasing number of chains. The experimental setup used in our simulations need to be improved for further investigations since we measure the elastic properties of the polymer brushes only in a small regime.

This work is the basis for our upcoming studies of the elastic properties of one-particle systems. The presented results deliver lots of information, which will help to design and to implement future computer experiments in this field.

Zur Person

Name	Jonas Riest
Geburtsdatum und -ort	04.03.1987 in Freudenberg, Deutschland
Staatsangehörigkeit	deutsch

Studium

10/2010-09/2012	M.Sc.-Studium des Faches Physik an der Universität Wien Masterarbeit im Forschungsbereich Computational Physics bei Prof. Likos
04/2009-09/2010	B.Sc.-Studium des Faches Physik an der Universität Düsseldorf Abschluss: Bachelor of Science Bachelorarbeitsthema: „Dichtefunktionaltheorie deformierbarer Kugeln“
10/2007-03/2009	B.Sc.-Studium des Faches Medizinische Physik an der Universität Düsseldorf

Zivildienst

09/2006 – 05/2007	Zivildienst bei dem Verein Invema e.V. Betreuung von geistig behinderten Schulkindern im integrativen Unterricht und bei außerschulischen integrativen Tätigkeiten
-------------------	---

Schulbildung

08/1997-06/2006	Städtisches Gymnasium Kreuztal (ehem. Friedrich Flick Gymnasium) Abschluss: Abitur
08/1993-06/1997	Gemeinschaftsgrundschule Kreuztal

Tutorien

10/2010-02/2011	Tutorium: Theoretische Physik III: Elektrodynamik – Übungen
03/2011-07/2011	Tutorium: Theoretische Physik II: Quantenmechanik I – Vorlesung & Übungen
10/2011-02/2012	Tutorium: Theoretische Physik III: Elektrodynamik – Übungen

Stipendien

01/2008-09/2012	Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes
10/2008-09/2009	Stipendium der Herzog Erik von Arenberg-Stiftung

Veröffentlichungen

Riest, J., Mohanty, P., Schurtenberger, P., Likos, C. (2012). Coarse-Graining of Ionic Microgels: Theory and Experiment. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*.
doi:10.1524/zpch.2012.0258

Wien, den 27.08.2012