

TOBIAS ALEXANDER KAMPMANN

POLYMER-
UND KOLLOID-
SIMULATIONEN

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

An der Fakultät Physik der Technischen Universität Dortmund vorgelegt von Tobias Alexander Kampmann

Datum der Verteidigung: 19. September 2016

Abstract:

Polymer and Colloid Simulations

This thesis focuses on basic polymer physics and numerical applications of the event chain Monte Carlo algorithm to various colloid and polymer systems.

An important phase transition of an ideal semi-flexible polymer is the adsorption of a polymer to a hard substrate. In this thesis, the dependence of the bending stiffness and substrate curvature on the critical potential strength and how these parameters can be used to control the adsorption transition is investigated. On a planar substrate there is a maximum in the critical adsorption strength if the persistence length of the polymer is of the same order as the range of the attractive adsorption potential. Appropriate curvatures of the substrate can introduce more extrema, which also may be used to control the transition. Phase diagrams and scaling arguments for the critical potential strength of four substrate geometries (planar, sphere and two types of washboard-like substrates) are given.

The event chain algorithm for hard spheres is shortly introduced and general optimizing strategies like cluster moves and parallelisation methods are discussed. An event chain consists of a line-like cluster of spheres, which are displaced in a coherent manner. This algorithm reduces the autocorrelation time, so that large systems can be simulated. A parallelisation scheme for the event chain algorithm is proposed. This scheme is tested on the two dimensional hard sphere gas by comparison of the phase diagram obtained with different algorithms. The efficiency can be measured via the autocorrelation function of the hexatic order parameter. Simple arguments are given for the free simulation parameters to minimize the autocorrelation time and confirmed by simulations. The cluster-like nature of the event chain algorithm restricts the parallelisation to a moderate degree, i.e., a massively parallelized version would lead to an effective efficiency loss and the event chain algorithm is most suited for multi core CPUs rather than GPUs.

With the lifting formalism as a framework for the event chain algorithm, the algorithm can easily be extended to any kind of pair potential. This extended algorithm is applied to a dense polymer melt consisting of hard spheres connected by harmonic springs, which can be simulated efficiently and without rejections. Polymer melts show a complex dynamic and rheological behaviour, for instance slow reptation dynamics, which hinders the equilibration of such a melt. Despite the non-local character of the event chain reptation can be observed. By introduction of an event chain specific swap move the reptation can be effectively switched off, to accelerate the simulation such that the efficiency of a highly optimized MD simulation can be achieved.

In the end, results on quasi two dimensional polymer networks are briefly discussed. The network consists of semi-flexible hard sphere harmonic chains with an attractive short ranged potential. These networks can be described quite well as a two dimensional foam, where common empirical laws for froths can be applied. The motivation for simulating such a system is to gain insight into the cytoskeleton consisting of several different classes of semi-flexible polymers, e.g. in an animal cell.

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung und Überblick</i>	7
2	<i>Monte-Carlo-Simulation</i>	11
2.1	<i>Computerentwicklung</i>	11
2.2	<i>MC-Simulationen mit Markow-Ketten</i>	12
2.2.1	<i>Markow-Kette</i>	12
2.2.2	<i>Markow-Dynamik</i>	14
2.3	<i>Optimierungsstrategien bei MC-Simulationen</i>	15
2.3.1	<i>Cluster-Moves</i>	15
2.3.2	<i>Parallelisierung</i>	16
2.3.3	<i>Parallelisierte Cluster-Moves</i>	20
3	<i>Polymeradsorption</i>	21
3.1	<i>Polymere</i>	21
3.1.1	<i>Semiflexible Polymere</i>	22
3.1.2	<i>Der Adsorptionsübergang</i>	23
3.2	<i>Polymer-Modelle</i>	26
3.2.1	<i>Die semiflexible Kette - Das Worm-Like-Chain-Modell</i>	26
3.2.2	<i>Die semiflexible harmonische Kette</i>	27
3.3	<i>Adsorption an einem ebenen Substrat</i>	29
3.3.1	<i>Die kritische Potentialstärke</i>	29
3.3.2	<i>Numerische Bestimmung der kritischen Potentialstärke</i>	32
3.3.3	<i>Phasendiagramm</i>	34
3.4	<i>Adsorption an einem Wellblech</i>	38
3.4.1	<i>Adsorption an einem Kreis</i>	38
3.4.2	<i>Unvollständige Adsorption</i>	39
3.4.3	<i>Phasendiagramm</i>	40
3.4.4	<i>Kissenförmiges Substrat</i>	41
3.5	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	43
3.5.1	<i>Vergleich zu Experimenten</i>	44
3.5.2	<i>Polymere mit Selbstvermeidung</i>	45

4	<i>Das Hartkugelgas</i>	47
4.1	<i>Harte Scheiben in zwei Dimensionen</i>	47
4.1.1	<i>Experimentelle Realisation</i>	48
4.1.2	<i>Der Schmelzübergang in zwei Dimensionen</i>	48
4.1.3	<i>Der hexatische Ordnungsparameter</i>	51
4.1.4	<i>Parallelisierte Event Chain</i>	53
4.1.5	<i>Phasendiagramm des Hartscheibengases</i>	55
4.1.6	<i>Effizienzanalyse der Parallelisierung</i>	57
4.1.7	<i>Zusammenfassung für das Hartscheibengas</i>	59
4.2	<i>Harte Kugeln in drei Dimensionen</i>	60
4.2.1	<i>Schmelzübergang in drei Dimensionen</i>	61
4.2.2	<i>Zustandsgleichung</i>	62
4.2.3	<i>Ordnungsparameter</i>	63
4.2.4	<i>Phasenkoexistenz</i>	66
4.2.5	<i>Zusammenfassung für das Hartkugelgas</i>	69
5	<i>Dichte Polymerschmelzen</i>	71
5.1	<i>Einleitung</i>	72
5.1.1	<i>Einfrieren der Schmelze</i>	72
5.1.2	<i>Algorithmische Dynamik</i>	73
5.2	<i>Erweiterung des Event-Chain-Moves</i>	74
5.2.1	<i>Parallellisierung des erweiterten Event-Chain-Algorithmus</i>	75
5.2.2	<i>Der optionale Swap-Move</i>	75
5.2.3	<i>Anfangsbedingungen</i>	76
5.3	<i>Polymereigenschaften in einer Schmelze</i>	79
5.3.1	<i>Typische Form - Trägheitstensor</i>	79
5.3.2	<i>Verteilung des End-zu-End-Vektors</i>	81
5.4	<i>Performanz des EC-Algorithmus bei Polymerschmelzen</i>	81
5.4.1	<i>Diffusive Dynamik and relativer Speed-Up</i>	82
5.4.2	<i>Physikalische Dynamik - Reptation</i>	84
5.5	<i>Solidifikation – Einfrieren der Schmelze</i>	86
5.5.1	<i>Phasenkoexistenz</i>	88
5.6	<i>Zusammenfassung</i>	90
5.6.1	<i>Ausblick: Event-Chain für harte Linien</i>	91
6	<i>Polymernetzwerke</i>	93
6.1	<i>Freie Polymerbündel</i>	95
6.2	<i>Polymerschäume</i>	96
6.2.1	<i>Topologie eines zweidimensionalen Schaums</i>	97
6.2.2	<i>Abstrahiertes Netzwerk</i>	98
6.3	<i>Ausblick</i>	102
6.4	<i>Pseudo-Quelltext</i>	105
6.5	<i>Zusammenfassung</i>	107
	<i>Literaturverzeichnis</i>	108

1 Einleitung und Überblick

„The first principle is that you must not fool yourself, and you are the easiest person to fool.“

aus „Surely You’re Joking, Mr. Feynman!“
von Richard Phillips Feynman

Die Schwerpunkte der Dissertation liegen auf grundlegender Polymerphysik und der Anwendung des Event-Chain-Algorithmus auf Kolloid- und Polymersysteme. Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die einzelnen Kapitel und auf welchen Veröffentlichungen diese beruhen. Ausführlichere Einleitungen und Zusammenfassungen sind am Anfang und Ende jedes Kapitel zu finden.

Das nächste Kapitel über Monte-Carlo-Simulationen[1, 2] ist ein einleitendes Kapitel und umreißt die Grundlagen und Historie von Computer-Simulationen. Der Lifting-Formalismus[3] und der Event-Chain-Algorithmus[4–7] werden vorgestellt und allgemeine Optimierungsstrategien, wie Cluster-Moves¹ oder Parallelisierung[10–13] einer Simulation diskutiert.

Das Kapitel über Polymeradsorption führt das Modell der semiflexiblen harmonischen Kette[14] ein, mit dem ein biegesteifes Polymer beschrieben werden kann und fasst kurz dessen Eigenschaften zusammen.[15, 16] Ein wichtiger Phasenübergang eines solchen Polymers mit einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten ist die Adsorption[16–20], wobei hier das Hauptaugenmerk auf dem Einfluss der Semiflexibilität und der Substratkrümmung liegt und wie man mit diesen Größen die kritische Stärke des Adsorptionspotentials einstellen beziehungsweise kontrollieren kann. Bei einem planaren Substrat gibt es ein Maximum in der kritischen Potentialstärke, wenn die Persistenzlänge des Polymers in der selben Größenordnung liegt wie die Reichweite des attraktiven Adsorptionspotentials. Durch eine geeignete Krümmung² des Substrats können weitere Maxima (und dadurch auch Minima) entstehen.

Grundzüge des Kapitels sind schon in meiner Diplomarbeit *Adsorption semiflexibler Polymere* zu finden. In dem Artikel *Controlling Adsorption of Semiflexible Polymers on Planar and Curved Substrates*[30] ist dieses Thema deutlich ausgearbeitet worden. Die in der Diplomarbeit verwendete Kumulantenmethode zur Bestimmung des Adsorptionsübergangs ist durch einen Finite-Size-Scaling-Ansatz ergänzt worden.³ Weiterhin konnten Skalenargumente für die kritische Potentialstärke einer Kette an wellblechförmigen Substraten gefunden und numerisch bestätigt werden. In dieser Arbeit ist dieses Thema noch um ein paar Aspekte erweitert worden. So lassen sich nahezu alle Ergebnisse kon-

¹ Cluster-Moves sind Zustandsänderungen, bei denen große Bereiche des Systems in einem Schritt verändert werden.[8, 9]

² Für Polyelektrolyte sind verschiedene Geometrien untersucht worden, so zum Beispiel kugelförmige[21–28] oder zylinderförmige Geometrien [26, 27] und Poren [27, 29].

³ Allerdings enthielt der Abschnitt über das Finite-Size-Scaling einen Fehler. Die Adsorptionsenergie ist für die ganze Kette gezählt worden, während die Biege- und Federenergie pro Bead gemessen wurde, so dass die Summe aus diesen Energien weder die Gesamtenergie der Kette noch per Bead ist. Da jedoch aufgrund des fehlenden Faktors N die potentielle Energie dominant ist und die entsprechenden Effekte gerade von diesem Energiebeitrag stammen, funktionierte das Finite-Size-Scaling trotzdem relativ gut, weshalb dieser Fehler erst so spät entdeckt wurde.

sistenter darstellen, wenn die Persistenzlänge einer diskreten Kette statt eines kontinuierlichen Fadens verwendet wird. Zusätzlich wird der Einfluss endlicher Kettenlängen auf die Adsorption behandelt.

In dem Kapitel zur Polymeradsorption sind Effekte durch Selbstvermeidung ignoriert worden, was eine gute Näherung ist, solange nur eine Kette simuliert wird, die hinreichend steif und kurz ist. Oft wird Selbstvermeidung modelliert, indem jedes Bead durch eine harte Kugel ersetzt wird. Das dritte Kapitel fasst die Physik harter Kugeln kurz zusammen, wobei der diskontinuierliche Kristallisationsübergang eine zentrale Stellung einnimmt.

Für das zweidimensionale Hartscheibengas wird ein kurzer historischer Überblick[31] präsentiert, der von den ersten Simulationen[2, 32], über die Entwicklung der KTHNY-Theorie [33–35] für das defektvermittelte, kontinuierliche Schmelzen in zwei Dimensionen[36], bis zu aktuellen Simulationen[37–40] und Experimenten[41, 42], die einen diskontinuierlichen Schmelzübergang zeigen, reicht. Es wird eine Parallelisierung-Vorschrift des EC-Algorithmus vorgeschlagen und mittels der Zustandsgleichung im Phasenkoexistenzbereich verifiziert.⁴ Die Effizienz der Parallelisierung wird mit Hilfe der Autokorrelationszeit des hexatischen Ordnungsparameters[43] evaluiert und nach den freien Parameter der Simulation optimiert.⁵

Der Schmelzübergang des dreidimensionalen Hartkugelgas[44–50] wird als Vergleich zu dem Übergang einer dichten Polymerschmelze diskutiert. Es werden Selektoren[51–56] vorgestellt, anhand derer man flüssiger von fester Phase und unterschiedliche Kristallstrukturen unterscheiden kann. Diese Größen werden verwendet, um die flüssig-fest Phasenkoexistenz des Hartkugelgases[57–60] zu visualisieren und verschiedene Phänomene und Effekte[45, 61–64] zu zeigen.

Große Teile der Behandlung des zweidimensionalen Hartscheibengases beruhen auf der Veröffentlichung *Parallelized Event Chain Algorithm for Dense Hard Sphere and Polymer Systems*[65], wobei Teile aus diesem Artikel auch in dem einleitenden Kapitel über Monte-Carlo-Simulationen und dem letzten Kapitel über Polymernetzwerke verwendet werden, wobei auch diese Abschnitte mehr oder weniger stark überarbeitet und ergänzt wurden.

Das fünfte Kapitel handelt von dichten Schmelzen aus Hartkugelfederketten[66–71], die durch eine Erweiterung des EC-Algorithmus[6, 72] effizient simuliert werden können. Die erste Hälfte des Kapitels über Polymerschmelzen ist aus dem Artikel *Monte Carlo Simulation of Dense Polymer Melts using Event Chain Algorithms*[73] entstanden und um einige Details⁶ erweitert worden.

Polymerschmelzen zeigen ein komplexes dynamisches und rheologisches Verhalten[76, 77], welches maßgeblich durch Verschlaufungen verursacht wird, die die langsame Reptationsdynamik bewirken.[17, 77–81] Schmelzen sind besonders bei der Verarbeitung und Herstellung von polymerischen Materialien ein bedeutender Aggregatzustand.[82] Obwohl die EC-Dynamik nicht explizit auf der realistischen, mikroskopischen Dynamik beruht[83–85], zeigt der EC-Algorithmus Anzeichen von Reptation.

⁴Die Auswahl der EC-Startscheiben ist entscheidend für die Fehlerfreiheit des Algorithmus. Diese müssen *mit Zurücklegen* gezogen werden, so dass pro Sweep auch zwei Event-Chains an einer Scheibe starten können.

⁵Auf Grund der *limien-artigen* Natur des EC-Moves ist eine massive Parallelisierung nicht ratsam und der parallelisierte EC-Algorithmus eignet sich am besten für Mehrkern-CPUs mit Shared-Memory-Architektur.

⁶So ist die Idealitätshypothese von Flory nach neueren theoretischen Betrachtungen nur eine Näherung.[74, 75]

Die Simulation und Äquilibration von Polymerschmelzen ist gerade wegen der langsamen Reptationsdynamik ein herausforderndes Problem.[86] Daher ist die Erzeugung geeigneter Anfangskonfigurationen[87, 88] eine Möglichkeit die Äquilibration zu beschleunigen. Der EC-Algorithmus eignet sich hervorragend, um valide, das heißt überlappungsfreie, Anfangskonfigurationen effizient zu erzeugen.⁷

Zur weiteren Beschleunigung der Äquilibration von Schmelzen wird ein Swap-Move vorgeschlagen, der spezifische Eigenschaften des EC-Algorithmus ausnutzt und effektiv die Topologie von Verschlaufungen in einem Schritt ändern kann und so Reptation unterdrückt.

Die Schmelze und das System aus harten Kugeln zeigen (nahezu) denselben Kristallisationsübergang[89, 90], wenn harmonische Federn (mit hinreichend kleiner Konstante) oder Fäden mit einer festen, hinreichend großen Länge verwendet werden.

Das Kapitel über Polymernetzwerke verknüpft nun in gewisser Weise die vorhergehenden Kapitel und es werden alle bis dahin diskutierten Systeme relevant. Dort werden erste Ergebnisse präsentiert und es hat daher eher beschreibenden Charakter. Es wird ein quasi-zweidimensionales System ($L_z \ll L_x, L_y$ und periodische Randbedingungen in $e_{x,y}$ - und harte Wand in e_z -Richtung) mit semiflexiblen Hartkugel-Federketten simuliert, die über ein kurzreichweitiges, attraktives Kastenpotential wechselwirken, so dass dicht gepackte Bündel[91, 92] entstehen, bei der die Nutzung des EC-Algorithmus vorteilhaft erscheint. MC-Simulationen[93, 94] ähnlicher Systeme und Experimente mit F-Aktin in Mikrofluidikkammern[95, 96] zeigen Indizien für kinetisch gehemmte Zustände, die aus arretierten Sub-Bündeln oder zellulären Bündel-Netzwerken bestehen. Eine mögliche, biologische Realisation dieses Modells sind Bündel aus vielen semiflexiblen Aktin-Filamenten, welche durch geeignete Proteine aneinander gebunden sind und auf vielfältige Weise zur Struktur einer Zelle beitragen.[97, 98]

Die Entwicklung⁸ eines solchen zellulären, schaumartigen Netzwerks⁹ lässt sich mit zwei Topologie-erhaltenden Transformationen beschreiben,[107, 108] wobei der zentrale Mechanismus, der zu diesen Transformationen führt, bei den Polymernetzwerken vermutlich das *Zippering*[109] von einzelnen oder Bündeln von Polymeren ist.

Während meiner Promotion war Horst-Holger Boltz stets in alle Diskussionen involviert und hat wichtige Beiträge zu nahezu allen Themen geleistet. Aus diesem Grund ist er als Zweitautor der oben genannten Veröffentlichungen gelistet und Teile aus diesen Themenbereichen finden sich auch in seiner Dissertation.[110]

⁷ Ein Implementationsfehler bei der Erzeugung der Anfangszustände führte dazu, dass der gesamte Abschnitt umgeschrieben werden musste, da die ursprüngliche Aussage nichtig wurde. In der ursprünglichen Version sollte der so genannte *slow push-off* benutzt werden, um zunächst wechselwirkungsfreie Ketten schrittweise selbstvermeidend zu machen. Es stellte sich jedoch heraus, dass nicht die langsame Prozedur für die qualitativ guten Anfangskonfigurationen verantwortlich sind, sondern ein Fehler im Programm, bei dem unter anderem die Ketten für $\sigma < 0.7$ wechselwirkungsfrei blieben, was letztendlich die Qualität der Startkonfigurationen bewirkt hat. Die neue Version nutzt genau dies aus, indem Ketten zunächst für wenige Sweeps wechselwirkungsfrei simuliert werden und dann in einem Schritt Überlappungen aufgelöst werden. Dabei ist hervorzuheben, dass auch die fehlerhafte Version valide und qualitativ hochwertige Anfangskonfigurationen erzeugt hat, so dass sich der Fehler nicht auf die Richtigkeit der übrigen Ergebnisse des Artikels auswirkt.

⁸ Nach einer Übergangsphase erreicht ein Schaum den sogenannten *Scaling-State*, in dem die Struktur skaleninvariant ist.[99–101], während die mittlere Maschengröße linear in der Zeit zunimmt.[102, 103]

⁹ Ein zelluläres, schaumartiges Netzwerk ist eine auf allen Skalen und in der Natur häufig zu findende Form.[104–106]

2 Monte-Carlo-Simulation

„There is, however, one feature that I would like to suggest should be incorporated in the machines, and that is a 'random element.' Each machine should be supplied with a tape bearing a random series of figures, e.g., 0 and 1 in equal quantities, and this series of figures should be used in the choices made by the machine. This would result in the behaviour of the machine not being by any means completely determined by the experiences to which it was subjected, and would have some valuable uses when one was experimenting with it.“

aus: „Intelligent Machinery, A Heretical Theory“
von Alan Mathison Turing

Die Entwicklung elektronischer Turingmaschinen (engl. Computer) hat nahezu jeden Lebensbereich mehr oder weniger stark verändert. Für die Physik sind Computersimulationen in den letzten Jahrzehnten neben der Theorie und dem Experiment zu einem dritten gleichwertigen Standbein geworden.

2.1 Computerentwicklung

Der Erfolg der Computer-Physik ist eng verknüpft mit der rasanten Entwicklung der verfügbaren *Rechenleistung* bzw. *Rechenkapazität* der letzten 70 Jahre. Dies wird durch die Mooresche Regel beschrieben, deren populäre Form besagt, dass die Rechenleistung von Computern exponentiell in der Zeit wächst. Für eine quantitative Beschreibung kommt es allerdings auf die genaue Definition von Rechenleistung an. Die ursprüngliche Regel ist von Gordon Moore 1965 formuliert worden[112], um eine Vorhersage bis 1975 zu treffen und besagte, dass sich die Anzahl der Komponenten – also Transistoren, Dioden, Kondensatoren usw. – per Chip jedes Jahr verdoppeln (Abb. 2.1). Dabei extrapolierte Moore einfach die Entwicklung seit 1959 von einem Transistor bis 1965, als ca. 60 Komponenten auf einen Chip passten.

Die zugrunde liegende Beobachtung beruht auf einer Abschätzung der relativen Kosten einer Komponente in Abhängigkeit von der gesamten Anzahl der verbauten Komponenten in einem integrierten Schaltkreis. Durch effizientere Platznutzung sinken die relativen Kosten für weitere Komponenten, wenn erst wenige Komponenten verbaut sind und steigen wiederum bei komplexeren Schaltungen. Dies ergibt eine kostenoptimale Anzahl von Bauteilen pro Chip. Moore sagte nun voraus, dass sich dieses Optimum mit der Zeit zu günstigeren und größeren integrierten Schaltkreisen verschiebe und illustrierte dies mit der schematischen Abbildung 2.2.

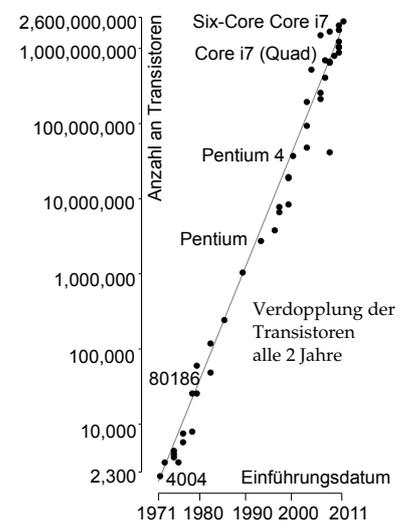


Abbildung 2.1: Mooresche Regel.[111]

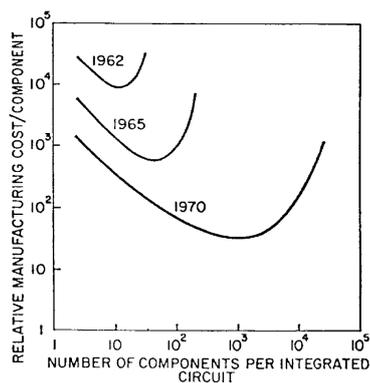


Abbildung 2.2: Schema der zeitlichen Entwicklung des Kostenoptimums aus der Originalarbeit von Moore[112]. Diese kühne Vorhersage ist zu einem Taktgeber der gesamten Computerindustrie geworden und erhält sich als selbst erfüllende Prophezeiung, indem sich die Entwicklungsvorgaben an der Mooreschen Regel orientieren.

¹ Als Stichwort sei hier die von-Neumann-Architektur genannt.[113]

² Markow-Ketten haben einen großen Anwendungsbereich. So arbeitet zum Beispiel der Page-Rank-Algorithmus, der Kern der Google-Suchmaschine, mit einer Markow-Kette.[116] Zur Auswertung von einem Ensemble von kürzeren MD-Simulationen kann man ein Markow-Zustand-Modell konstruieren, das die stochastische Dynamik des Systems als Markow-Prozess auf einem endlichen Zustandsraum beschreibt. Ein Markow-Zustand-Modell erlaubt die Beschreibung von Phänomenen, die auf Zeitskalen passieren, die mehrere Ordnungen größer sind als die Länge der einzelnen MD-Simulationstrajektorien.[117]

³ Es gilt $0 \leq M_{i \rightarrow j} \leq 1$ und $\sum_j M_{i \rightarrow j} = 1$.

⁴ Ist der Übergang von n vorherigen Zuständen abhängig, nennt man die Markow-Kette auch Markow-Kette n ter Ordnung.

⁵ Die Knoten stellen dabei Konfigurationen des Systems und die Kanten die möglichen Übergänge in andere Konfigurationen dar.

⁶ Ein Schritt des Walkers ist dabei die elementare Zeiteinheit.

⁷ Schaut man sich nur einen Mikrozustand statt eines Gebiets an, das heißt $S = 0$, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit proportional zum wohlbekanntem Boltzmann-Gewicht:

$$p_x = \exp(-\beta E_x).$$

Man kann allerdings nicht annehmen, dass die Rechenleistung eines Chips und damit die Beschleunigung von Simulationen linear mit der Anzahl der Transistoren wächst. Ein Computer besteht traditionell¹ aus einer zentralen Recheneinheit (engl. CPU) und einem angeschlossenen Speicher. Bei modernen CPUs wird eine immer größere Anzahl an Transistoren für integrierten Speicher – sogenannten Cache – verwendet, um den Speicherzugriff zu beschleunigen. Dies führt nur indirekt zur Erhöhung der Rechenleistung und ist im hohem Maße abhängig von dem auszuführenden Code. Diese Entwicklung ist gerade im wissenschaftlichen Bereich notwendig geworden, da die Performanz einer Simulation gar nicht so sehr von der reinen Rechenleistung der CPU abhängt, sondern auch von der Geschwindigkeit des Speichers.[114] Für dieses Phänomen wurde Anfang der 1990er Jahre der Begriff *Memory Wall* geprägt.[115] Da die Geschwindigkeit von CPUs wesentlich schneller wuchs als die Geschwindigkeit des Speichers, war abzusehen, dass der Speicher Anfang der 2000er Jahre der limitierende Faktor werden würde.

2.2 MC-Simulationen mit Markow-Ketten

Unter dem Begriff Monte-Carlo-Simulationen[1] (MC-Simulationen) werden eine ganze Reihe unterschiedlicher Algorithmen gezählt, die Zufall als elementaren Baustein verwenden. Seit der ersten Anwendung auf das System harter Scheiben[2], kommen MC-Simulationen bei praktisch allen Modellen und Systemen in der statistischen Physik zum Einsatz. Das Hartscheiben-System markiert den Beginn der MC-Simulationen und stellt damit den Ausgangspunkt der Computerphysik als Ganzes dar.

2.2.1 Markow-Kette

Eine Markow-Kette² beschreibt eine Reihe von Übergängen zwischen jeweils zwei verschiedenen Zuständen i und j mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit³ $M_{i \rightarrow j}$. Weiterhin wird gefordert, dass die Übergangswahrscheinlichkeit nicht von der Zeit und nur von den beteiligten Zuständen abhängt. Man kann sagen, dass die Markow-Kette kein Gedächtnis hat.⁴

Dazu kann man sich die Markow-Kette als einen *Walker* vorstellen, der auf einem Graphen⁵ wandert. Für eine physikalische Simulation ist dieser Graph in eine Energielandschaft U eingebettet, wobei Übergänge zu höheren Energien seltener gewählt werden als solche zu niedrigeren Energien. Generell wird sich der Walker *lange*⁶ in einem Gebiet X aufhalten, in dem die Anzahl der Knoten $W_X \sim \exp(-k_B S(W))$, also die Entropie S hoch und die Energie U niedrig ist. Die Wahrscheinlichkeit p_X den Walker zu einem Zeitpunkt t in einem gewissen Gebiet⁷ X zu finden ist somit eine Funktion der freien Energie F

$$p_X = \exp(-\beta F_X)$$

mit $F_X = U_X - \underbrace{k_B T \ln(W_X)}_{=TS}$. (2.1)

Die Gesamtheit aller *besuchten* Zustände entspricht der approximierten Zustandssumme, so dass Gleichgewichtsgrößen über einfache Zeitmittelungen bestimmt werden können. Man generiert also zufällige, nach ihrem Boltzmann-Gewicht verteilte Mikrozustände des gesuchten Systems und erzeugt damit eine Annäherung an seine Zustandssumme.⁸

Für eine etwas genauere Betrachtungsweise lässt sich die Zeitentwicklung dieser Wahrscheinlichkeit mit Hilfe einer Mastergleichung ausdrücken

$$p_i(t + \Delta t) = \sum_j M_{j \rightarrow i} p_j(t) \equiv \sum_j J_{j \rightarrow i} \Delta t.$$

Diese Gleichung beschreibt mit Hilfe des Wahrscheinlichkeitsstroms $J_{j \rightarrow i}$, wie viel Wahrscheinlichkeit vom Zustand j in einem Zeitschritt Δt nach i fließt. Aus der Forderung der Erhaltung der Wahrscheinlichkeit ergibt sich direkt eine Kontinuitätsgleichung⁹

$$\frac{p_i(t + \Delta t) - p_i(t)}{\Delta t} = \sum_j (J_{j \rightarrow i} - J_{i \rightarrow j}) \left(\begin{array}{l} = 0 \\ \text{stationärer Fall} \end{array} \right). \quad (2.2)$$

Globales Gleichgewicht

Eine hinreichende Bedingung für eine stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung p_i ist die Forderung nach *globalem Gleichgewicht*. Bezeichnet Ω den gesamten Konfigurationsraum, ist das globale Gleichgewicht definiert als

$$J_{\Omega \rightarrow i} = J_{i \rightarrow \Omega}. \quad (2.3)$$

Der Strom $J_{i \rightarrow i}$, der direkt wieder zum gleichen Zustand fließt, wird abgelehnte Zustandsänderung genannt (engl. rejection). Für den Markow-Walker beziehungsweise die genäherte Zustandssumme heißt das, dass dieser Zustand doppelt gezählt wird.

Lokales Gleichgewicht

Die striktere Forderung nach dem Verschwinden jeder Differenz $J_{i \rightarrow j} - J_{j \rightarrow i} = 0$ führt dazu, dass sich die jeweiligen Ströme zwischen allen Zuständen paarweise aufheben $J_{j \rightarrow i} = J_{i \rightarrow j}$, ist ebenfalls eine stationäre Lösung von Gleichung (2.2). Man nennt diese Forderung *detailliertes Gleichgewicht*¹⁰

$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{M_{j \rightarrow i}}{M_{i \rightarrow j}}. \quad (2.4)$$

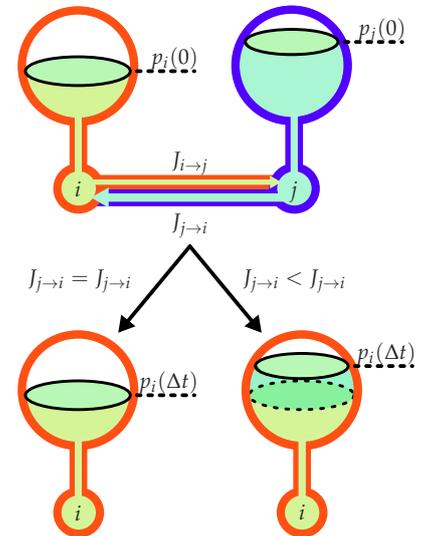
Üblicherweise teilt man die Übergangswahrscheinlichkeit $M_{i \rightarrow j} = V_{i \rightarrow j} A_{i \rightarrow j}$ in die voneinander unabhängigen Vorschlagswahrscheinlich-

⁸ Die Energieskala wird dabei von der Temperatur bestimmt. Erhöht man die Temperatur, wird die Energielandschaft glatter. Im Grenzfall unendlicher Temperatur wird sie flach. Dann beschreibt der Walker die wohl berühmteste Markow-Kette, einen Random-Walk. Die Dynamik eines Random-Walker ist diffusiv; Sei $R(t)$ die Position und $R(0) = 0$, heißt das

$$\langle R^2 \rangle \sim t.$$

Wird die Temperatur hingegen schrittweise abgesenkt, lässt sich die Markow-Kette als heuristisches Optimierungsverfahren nutzen. Die Temperatur gibt die Rate an, mit der zwischenzeitlich ein schlechteres Ergebnis angenommen wird. Das Optimum wird dann angenähert, indem die Temperatur abgesenkt wird. Diese simulierte Abkühlung (engl. simulated annealing) kommt zum Einsatz, wenn herkömmliche Optimierungsverfahren nicht oder nur noch schlecht funktionieren.

⁹ Die Änderung der Wahrscheinlichkeit in einem Zeitintervall Δt eines Zustands muss gleich der Wahrscheinlichkeit sein, die von anderen Zuständen hineinfließt abzüglich der Wahrscheinlichkeit die zu anderen Zuständen abfließt.



¹⁰ Manchmal wird diese Forderung auch etwas kohärenter *lokales Gleichgewicht* genannt.

keit $V_{i \rightarrow j}$ und Akzeptanzwahrscheinlichkeit $A_{i \rightarrow j}$ auf. Vorgeschlagene Zustandsänderungen werden auch Moves genannt.

Der Metropolis-Filter[2] für die Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$A_{i \rightarrow j} = \min \left[1, \frac{p_j}{p_i} \right] \quad (2.5)$$

ist dann eine Lösung die das detaillierte Gleichgewicht erfüllt, solange eine Zustandsänderung $j \rightarrow i$ genauso häufig vorgeschlagen wird wie die umgekehrte Zustandsänderung $i \rightarrow j$, das heißt $V_{i \rightarrow j} = V_{j \rightarrow i}$.¹¹ Eine Markow-Kette, die das detaillierte Gleichgewicht erfüllt, ist (statisch) reversibel und somit invariant unter Zeitumkehr. Um Ergodizität zu gewährleisten muss die Markow-Kette irreduzibel sein. Startet man bei einem beliebigen Zustand i , darf die Wahrscheinlichkeit einen beliebigen anderen Zustand j in endlich vielen Schritten zu erreichen nicht verschwinden.

¹¹ Wird diese Bedingung verletzt, dann kann im Allgemeinen keine Aussage mehr über die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände gemacht werden und insbesondere sind die Wahrscheinlichkeiten $p_i(t)$ nicht ohne Weiteres stationär.

2.2.2 Markow-Dynamik

Ist die Stationarität der Markow Kette durch (2.3) oder (2.4) gegeben, wird die Effizienz eines Algorithmus durch die Phasenraumdynamik der vorgeschlagenen Zustandsänderung bestimmt. Wird der Phasenraum schnell abgetastet¹², können schneller thermische Mittelwerte gebildet werden.[118]

¹² Der Walker sollte *fast* jeden Zustand i oder jedes wohldefinierte Gebiet X mindestens einmal besucht haben.

¹³ Am Beispiel des Ising-Modells: Wird ein Spin zufällig ausgewählt und bezüglich Gleichung (2.5) mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit umgedreht oder nicht, ist die Zustandsänderung lokal. Eine Möglichkeit das System nicht-lokal zu ändern ist der Wolff-Algorithmus. Dabei werden größere Bereiche, i.e. *Cluster* von Spins in einem Schritt gedreht.

Dabei lassen sich mögliche Moves in zwei Kategorien einteilen: lokale und nicht lokale Zustandsänderungen.¹³ Lokale Moves orientieren sich oft stark an der tatsächlichen physikalischen Dynamik des Systems. Daher kann die Simulation mit lokalen Moves sehr ineffizient werden, da gewisse Eigenschaften der algorithmischen Markow-Dynamik mit denen der physikalischen Dynamik übereinstimmen.¹⁴

¹⁴ Lokale Moves werden gerade langsam, wenn die physikalische Dynamik des Systems selbst sehr langsam wird, also zum Beispiel in der Nähe eines Phasenübergangs, wo große Bereiche korreliert sind oder in dichten Systemen, bei denen im Sinne von Gleichung (2.5) akzeptable Moves selten werden.

Ein Maß für die Effizienz ist die *Autokorrelationszeit* τ_O , welche die Anzahl an Moves angibt, die zwischen zwei Messungen einer (sinnvollen) Observable O durchgeführt werden müssen, damit einzelne Messungen hinreichend dekorreliert sind.¹⁵ Die Korrelationslänge ξ des Systems charakterisiert die Größe korrelierter Bereiche, welche geändert werden müssen, damit zwei Zustände unabhängig voneinander sind.

¹⁵ Dabei soll Zeit im Kontext einer MC-Simulation einfach die Anzahl der vorgeschlagenen Zustandsänderungen sein.

¹⁶ Die Äquilibrationszeit kann je nach Anfangsbedingungen kürzer sein als die Autokorrelationszeit.

¹⁷ Hier ist es von Interesse, dass die Anfangszustandsverteilung, die aus dem Prozess der Erzeugung von Anfangszuständen generiert wird, möglichst großen Überlapp mit der Gleichgewichtsverteilung von Zuständen hat.

In der Nähe eines kontinuierlichen Phasenübergangs divergiert die Korrelationslänge ξ . Genügend nah am Übergang gilt daher $\xi > L$ und ein endliches System (zum Beispiel in einem Würfel der Kantenlänge L) ist immer vollständig korreliert. Der dynamische Exponent z gibt dann an, wie die Autokorrelationszeit $\tau_O \sim L^z$ mit der Systemgröße skaliert. Bei der Simulation mit lokalen Moves pflanzt sich die Änderung diffusiv fort, was zu einem dynamischen Exponenten $z \gtrsim 2$ führt. Dieses Phänomen heißt *kritische Verlangsamung* (engl. critical slowing down).

Eine weitere Zeitskala mit praktischer Relevanz ist die *Äquilibrationszeit*¹⁶, welche charakterisiert wie lange ein System zum Beginn simuliert werden muss, bis sich das Gleichgewicht einstellt.¹⁷

2.3 Optimierungsstrategien bei MC-Simulationen

Die Optimierung eines Algorithmus kann mehr zur Beschleunigung einer Simulation beitragen, als die Verbesserung der Hardware nach der Mooreschen Regel.¹⁸ Für die Beschleunigung von MC-Simulationen mit lokalen Moves werden im Folgenden zwei Strategien verfolgt. Zum einen die schon angesprochenen nicht-lokalen *Cluster-Moves* und zum anderen die Parallelisierung des Algorithmus.

2.3.1 Cluster-Moves

Cluster-Moves sind Zustandsänderungen, bei denen große Bereiche des Systems in einem Schritt verändert werden. Im Idealfall wird so ein Cluster erzeugt, der immer akzeptiert wird, das heißt Ablehnungen werden vermieden. Ist der Cluster genügend groß und seine Konstruktion genügend schnell, kann die Effizienz des Algorithmus signifikant gesteigert werden.¹⁹

Für wechselwirkende Teilchen im kontinuierlichen Raum sind verschiedene Cluster-Algorithmen entwickelt worden. Für harte Scheiben haben Dress und Krauth[120] einen Cluster-Move vorgeschlagen, bei dem das System um einen Pivot-Punkt gedreht wird und überlappende Scheiben vor und nach der Rotation zu Clustern zusammengefasst werden. Durch geschicktes Austauschen von Clustern lässt sich so eine nicht-lokale Zustandsänderung durchführen. Dieser Algorithmus ist auf verschiedene Hartkugelsysteme[121, 122] und in einer abgewandelten Form auf Systeme mit weichen Kugeln angewandt worden.[123]

Event Chain Move

Bernard *et al.*[4] haben zur Äquilibration eines Systems harter Scheiben in zwei Dimensionen den Event-Chain-Move vorgeschlagen. Dieser generiert kettenartige Cluster von Scheiben, im Folgenden Event-Chain genannt, welche simultan und ablehnungsfrei bewegt werden. Dabei wird eine Scheibe ausgewählt und in eine zufällige Richtung quasi-kontinuierlich bewegt bis sie eine andere Scheibe stößt. Statt eines physikalisch korrekten zentralen Stoßes überträgt die initiale Scheibe ihren *Impuls* vollständig auf die neue Kugel, so dass sich diese nun in genau die gleiche Richtung bewegt, während die erste Kugel stehen bleibt, was als *Event* bezeichnet wird. Nachdem die kombinierte Länge aller Trajektorien eine frei einstellbare Länge ℓ erreicht, wird die Event-Chain abgebrochen und eine neue gestartet. Die Gesamtverschiebungslänge ℓ bestimmt damit maßgeblich die Effizienz des Algorithmus (Abb. 2.3). Bei sehr dichten Systemen werden die Event-Chains sehr lang, was zu einer deutlichen Reduktion der Autokorrelationszeiten führt.

Durch den Lifting-Formalismus[3] lässt sich eine Event-Chain in einem allgemeineren Rahmen verstehen. Dazu wird die Lifting-Koordinate eingeführt, die zum Beispiel im Hartscheibensystem angibt, welche Scheibe bewegt wird, wobei bei einem Event dann die Lifting-Koordinate gewechselt wird (Abb. 2.4). Für die Erweiterung des EC-

¹⁸ Siehe zum Beispiel der Artikel unter Referenz [119], der darauf hinweist, dass der Geschwindigkeitszuwachs bei numerischer, linearer Algebra zum großen Teil durch Optimierung und nicht durch den reinen Zuwachs an Rechenleistung verursacht wurde.

¹⁹ Cluster-Algorithmen für Spin-Systeme auf einem Gitter sind zum Beispiel der Swendsen-Wang-[8] und Wolff-Algorithmus[9], die eine enorme Steigerung in der Performanz für Systeme nahe eines kritischen Punkts zeigen. So lässt sich der algorithmenabhängige, dynamische Exponent bei Verwendung des Wolff-Algorithmus auf $z \approx 0$ reduzieren.

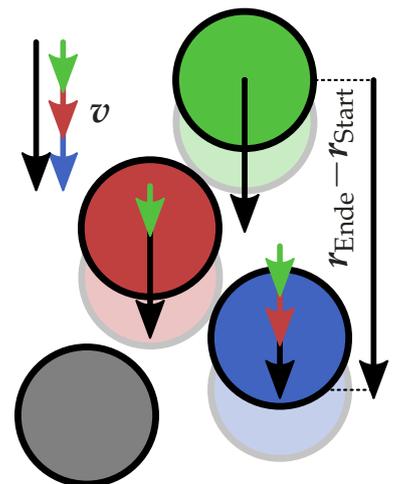
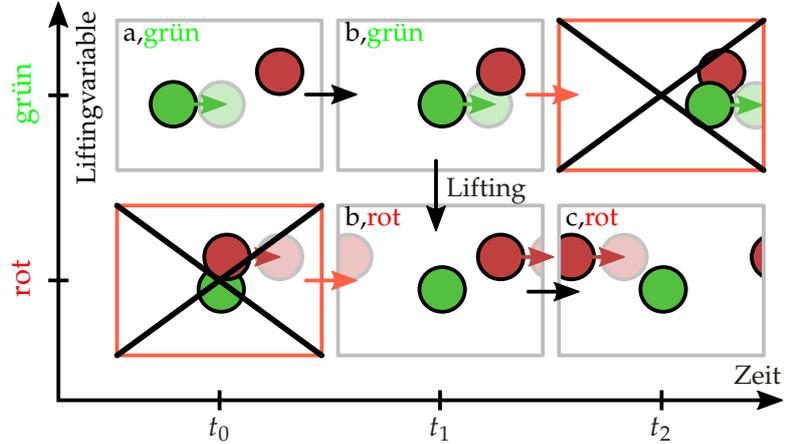


Abbildung 2.3: Konstruktion einer Event-Chain in einem System harter Scheiben. Die farbigen Scheiben werden gleichzeitig in Richtung von v verschoben, wobei die Verschiebungsweite von der freien Weglänge bis zur nächsten Kollision bestimmt wird. Die helleren Scheiben stellen die Positionen nach dem Ausführen der Event-Chain dar. Nach Gleichung (2.6) beträgt der momentane Druck $\beta P \rho \approx 2$.

Algorithmus auf kompliziertere Wechselwirkungen als harte Kugeln, lassen sich auf diese Weise Bedingungen formulieren, damit das globale Gleichgewicht (2.3) erfüllt ist. Eine ausführliche Diskussion dieses Problems für ein klassisches, kontinuierliches Spinsystem ist bei Michel *et al.*[124] zu finden.

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Lifting-Formalismus (Idee nach [6]). Der aktuelle Zustand der Simulation wird durch eine Konfiguration (hier a, b, c) und einer Liftingvariable (hier rot oder grün) bestimmt. Wird eine Zustandsänderung abgelehnt, wird die Liftingvariable geändert. Die Stationarität wird durch das maximal globale Gleichgewicht gewährleistet; Zum Beispiel ist der Zustand (b, rot) nur über $(b, \text{grün})$ erreichbar und kann nur nach (c, rot) verlassen werden, daher gilt $J_{b, \text{grün} \rightarrow b, \text{rot}} = J_{b, \text{rot} \rightarrow c, \text{rot}}$. Über die periodischen Randbedingungen fließt die Wahrscheinlichkeit wieder in die Konfiguration $(a, \text{grün})$. Der EC-Algorithmus ergibt sich für infinitesimale Zeitschritte.



Jede Konfiguration, die während des (quasi-)kontinuierlichen Verschiebens der Scheiben virtuell erzeugt wird, ist eine valide Konfiguration. Dadurch lässt sich mit dem Event-Chain-Algorithmus (EC-Algorithmus) für harte Scheiben eine effektive Bestimmung des Drucks durchführen, indem die Beziehung zwischen Kollisionswahrscheinlichkeiten und dem Druck ausgenutzt wird. Der effektive, dimensionslose Druck ist über die Differenz der Ortsvektoren der Scheiben gegeben, an denen eine Event-Chain startet bzw. endet[6]

$$\beta P \rho = \left\langle \frac{|\mathbf{r}_{\text{Ende}} - \mathbf{r}_{\text{Start}}|}{\ell} \right\rangle_{\text{ECs}}. \quad (2.6)$$

²⁰ Gibt es eine Übergangswahrscheinlichkeit $M_{i \rightarrow j} > 0$, dann verschwindet die Wahrscheinlichkeit zurück zu gehen $M_{j \rightarrow i} = 0$. Diese Bedingung impliziert ins Besondere auch das Verbot von Ablehnungen eines Übergangs $M_{i \rightarrow i} \equiv 0$, da dieser Übergang sein eigener Rück-Move ist (Abb. 2.4).

²¹ Für Simulationen mit Teilchen ist die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit über die periodischen Randbedingungen gegeben.

²² Diffusiv ist hier im Sinne eines Random-Walks zu verstehen, bei dem die zeitliche Entwicklung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit durch die Diffusionsgleichung gegeben ist.

²³ Die naivste Form der Parallelisierung ist das unabhängige Ausführen mehrerer Instanzen einer Simulation. Ist aber beispielsweise die Äquilibrationszeit einer Simulation sehr lang, kann es von Vorteil sein, eine Simulation an sich zu parallelisieren und die hier beschriebenen Nachteile in Kauf zu nehmen.

Maximal-Globales Gleichgewicht

Die Performanz des EC-Algorithmus lässt sich durch Verletzung des detaillierten Gleichgewichts erhöhen, indem nur unidirektionale Zustandsänderungen²⁰ erlaubt werden. Die sogenannte xy - oder irreversible Version erlaubt nur Verschiebungen entlang der positiven Richtungen der Koordinatenachsen, wobei Ergodizität und Stationarität durch das maximal²¹-globale Gleichgewicht erfüllt sind.

Das diffusive Verhalten²² der Markow-Kette wird unterdrückt, indem sich zwei aufeinanderfolgende Event-Chains nicht aufheben können (Abb. 2.4). Für das ferromagnetische Heisenbergssystem lässt sich so der dynamische Exponent von $z \gtrsim 2$ auf $z \simeq 1$ reduzieren.[7]

2.3.2 Parallelisierung

Neben der Verbesserung der Algorithmen an sich ist die Parallelisierung der Algorithmen notwendig²³, um die Leistungssteigerungen in der Computerentwicklung auszunutzen. Denn moderne CPUs besitzen mehrere Rechenkerne auf einem Chip, die sich einen gemeinsamen

Hauptspeicher und/oder Cache teilen. Zwar lässt sich so die gesamte Rechenleistung einer CPU steigern, aber dies geht auf Kosten von zusätzlicher Koordination²⁴ der einzelnen Kerne. Das Ziel ist es also diesen zusätzlichen Aufwand zu minimieren.

Skalierbarkeit

Skalierbarkeit bezeichnet die Beschleunigung eines Algorithmus in Abhängigkeit der benutzten Kerne. Das Verhältnis von serieller zu paralleler Laufzeit wird dabei als Speed-Up bezeichnet. Eine Betrachtungsweise stellt nun die Aufteilung des Codes in einen strikt sequentiellen Teil mit Laufzeit τ_S – beispielsweise für Speicherallokationen und Initialisierungen – und einen parallelen Teil mit Laufzeit τ_P dar. Auf einem Kern ausgeführt, hat das Programm also eine Gesamtlaufzeit von $T = \tau_S + \tau_P$. Da nur der parallele Teil von einer größeren Prozessoranzahl n_P profitiert, bleibt selbst bei unendlich vielen CPUs mit $\tau_P \rightarrow 0$ die Gesamtlaufzeit $T \rightarrow \tau_S$ endlich und man erhält eine theoretische obere Abschätzung für den Speed-Up von $\eta_S \leq \frac{T}{\tau_S}$. Berücksichtigt man nun noch die aufgewandte Zeit $\tau_M(n_P)$ für den Mehraufwand durch die Parallellisierung, wie zum Beispiel Synchronisation, erhält man die Regel von Amdahl[10] für den Speed-Up

$$\eta_S(n_P) = \frac{T}{\tau_S + \tau_M(n_P) + \frac{\tau_P}{n_P}}.$$

Da anzunehmen ist, dass die Zeit $\tau_M(n_P)$ eine in n_P monoton steigende Funktion ist, ergibt sich sogar eine optimale, endliche Prozessoranzahl (Abb. 2.5) und eine Schranke für die Effektivität der Parallelisierung.

Hierbei wurde aber implizit von einer festen Problemgröße ausgegangen. Gibt man diese Forderung auf, führt das auf die Regel von Gustafson-Barsis[11]. Bei dieser Betrachtungsweise hält man die Laufzeit pro Rechenkern τ_P konstant, was eine linear steigende Problemgröße mit steigender Prozessorzahl impliziert *und* eine lineare Komplexität des Algorithmus²⁶ voraussetzt. Die Laufzeit auf einem Kern ist dann $T = \tau_S + n_P \tau_P$ und der Speed-Up ergibt sich wieder aus dem Verhältnis der seriellen und parallelen Laufzeit

$$\eta_S(n_P) = \frac{\tau_S + n_P \tau_P}{\tau_S + \tau_P + \tau_M(n_P)}. \quad (2.7)$$

Ist nun τ_S klein gegenüber τ_P und vernachlässigt man eine mit der Prozessorzahl steigenden Synchronisationszeit τ_M erhält man einen Speed-Up, der nahezu linear mit der Anzahl der Prozessoren geht (Abb. 2.6). Je nachdem wie man diese Zeit τ_M abschätzt, kann es in diesem Szenario eine sinnvolle Maximalanzahl an Prozessoren geben.

Bei diesen Analysen geht man immer implizit von einem maximalen Speed-Up von $\eta_S \leq n_P$ aus. Mit n_P steigt auch die verfügbare Größe des schnellen Caches, was zu einer Abschwächung der Memory Wall führen kann. So lässt sich praktisch sogar ein Speed-Up erreichen, der größer als die Zahl der Kerne ist $\eta_S > n_P$.

²⁴ Zum Beispiel muss sichergestellt werden, dass Speicherbereiche nicht gleichzeitig von verschiedenen Threads bearbeitet werden, das heißt Speicherkonkurrenz muss verhindert werden.

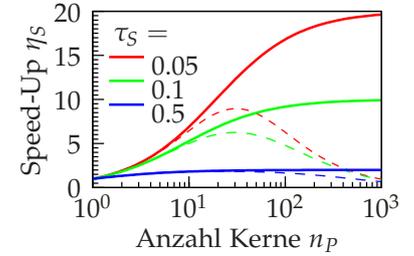


Abbildung 2.5: Regel von Amdahl. Mit $T \equiv 1$ und $\tau_P = 1 - \tau_S$. Die etwas dickeren Linien zeigen $\tau_M(n_P) \equiv 0$ und die dünneren, gestrichelten $\tau_M(n_P) = 10^{-3}n_P$.²⁵

²⁵ Hierbei muss erwähnt werden, dass $\tau_M(n_P) = 10^{-3}n_P$ eine simple Annahme ist und nichts mit der sehr komplexen Situation zu tun haben muss. Ein linearer Anstieg ist eher eine obere Abschätzung und soll hier nur den Einfluss dieser Größe skizzieren.

²⁶ Steigt die benötigte Rechenzeit stärker als linear mit der Problemgröße an, gelten die gemachten Vorhersagen von Gustafson und Barsis nicht mehr ohne Weiteres und der zu erwartende Speed-Up wird kleiner ausfallen. In dieser Arbeit bei endlicher Dichte und kurzreichweitiger Anziehung ist die Komplexität $\mathcal{O}(N)$, wobei N die Anzahl an Partikeln ist und sollte daher in diesem Sinne gut parallelisierbar sein. Außerdem steigt mit der Systemgröße der Speicherbedarf, was ebenfalls ein limitierender Faktor sein kann.

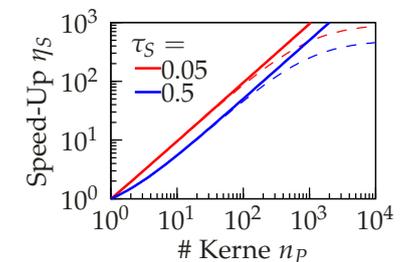


Abbildung 2.6: Regel von Gustafson-Barsis. Mit $T \equiv 1$ und $\tau_P = 1 - \tau_S$ und einer von n_P abhängigen (seriellen) Gesamtlaufzeit. Die etwas dickeren Linien zeigen $\tau_M(n_P) \equiv 0$ und die dünneren, gestrichelten $\tau_M(n_P) = 10^{-3}n_P$.

Man sieht, dass die Effizienz von vielen Einzelheiten der Simulation und/oder der verwendeten Hardware abhängt und sich in aller Allgemeinheit nur grobe Abschätzungen für den Performanzgewinn durch Parallelisierung formulieren lassen. Daher sollte für jede Implementation eine dedizierte Analyse durchgeführt werden. Als Beispiel wird in Abschnitt 4.1.6 die Parallelisierung des zweidimensionalen Hartkugelgases analysiert.

Massive Parallelisierung

Eine neue Klasse von Prozessorarchitekturen kam Mitte der 90er Jahren mit separaten Grafikprozessoren (engl. GPU) auf. GPUs sind auf hochparallele Datenverarbeitung ausgelegt und können daher effizient Berechnungen ausführen, die für die Darstellung dreidimensionaler Objekte nötig sind.

Aktuelle dedizierte Grafikkarten besitzen annähernd 5000 arithmetisch-logische Einheiten²⁷. Die theoretische reine Rechenleistung – gemessen in Fließkommaberechnungen pro Sekunde (FLOPS) – aktueller GPUs können zum Teil mehr als eine Größenordnung größer sein als die von aktuellen CPUs. Allerdings sind hierbei noch nicht die Performanzverluste berücksichtigt, die durch die notwendige massive Parallelisierung entstehen. Bei Grafikkarten wird der hohe Parallelisierungsgrad auch durch das so genannte Single-Instruction-Multiple-Data Schema (kurz SIMD) erreicht.²⁸ Dabei wird auf viele verschiedenen Daten die gleiche Operation ausgeführt und man spart Speicher für das eigentliche Programm, das aus dem langsamen Hauptspeicher geladen werden müsste. Weiterhin liegt die Speicherbandbreite Größenordnungen über denen von CPUs, was sich dann wegen der Memory-Wall auch wieder positiv auf die Performance auswirkt.

Neuere Molekular-Dynamik-Simulationen (MD-Simulationen) [13, 125] und MC-Simulationen [126], so wie das Berechnen von Virialkoeffizienten des Lennard-Jones-Fluids [127] haben gezeigt, dass man Grafikkarten effizient für wissenschaftliche Simulationen und Berechnungen nutzen kann.

Zur Simulation eines Systems aus harten Scheiben wird zufällig eine Scheibe ausgewählt und versucht, diese um einen zufälligen isotrop verteilten Vektor v zu verschieben. Die Länge der Verschiebung $|v| \equiv \ell$ liegt traditionell gleichverteilt²⁹ zwischen 0 und ℓ_{\max} . Der Simulationsparameter ℓ_{\max} bestimmt die Akzeptanzwahrscheinlichkeit des Moves und damit die Performance des Algorithmus.³⁰

Im Fall der harten Scheiben wird ℓ_{\max} typischerweise auf die Größenordnung der mittleren freien Weglänge eingestellt. Im Vergleich zu MD-Simulationen führt diese MC-Simulation dann zu sehr großen Autokorrelationszeiten, welche jedoch durch massive Parallelisierung erreicht werden können.

Der Massively-Parallel-MC-Algorithmus (MPMC) von Engel *et al.* [39, 40] für die Simulation harter Scheiben mit lokalen Moves zerlegt das Simulationsvolumen schachbrettartig, um konkurrente Speicherzugriffe verschiedener Threads zu vermeiden. Dabei bilden 2×2

²⁷ Eine arithmetisch-logische Einheit (engl. ALU) ist die eigentliche Recheneinheit einer CPU oder GPU. Das beste Serien-Modell eines namhaften Grafikkartenherstellers besitzt 4992 ALUs auf zwei GPUs verteilt.

²⁸ Für die Darstellung von dreidimensionalen Bildern, muss im Wesentlichen die selbe lineare Transformation auf große Datenmengen angewendet werden.

²⁹ Eine andere übliche Verteilung, aus der die Verschiebungslänge gezogen wird, ist zum Beispiel eine Gaußverteilung.

³⁰ Das heißt, man muss einen Kompromiss finden zwischen der Schrittweite und der Anzahl der Schritte pro Move. Mit einem geeigneten Maß für die Effizienz eines Algorithmus lassen sich recht einfach Optimierungsmethoden implementieren, um die optimale, gewünschte Akzeptanzrate eines speziellen Moves einzustellen. Für gaußverteilte Längen liegt die optimale Akzeptanzrate [128] bei 23% und üblicherweise stellt man sie auf ca. 20% – 50% ein.

Zellen den Arbeitsbereich eines Threads (Abb. 2.7). Um Ergodizität zu gewährleisten, wird diese Zerlegung nach jedem Sweep um einen zufälligen Vektor verschoben und für jede Zelle wird eine Liste der enthaltenen Scheiben erstellt und gemischt.

Das Durchmischen der Liste ist essentiell für das detaillierte Gleichgewicht. Jede Liste wird nun sequentiell abgearbeitet, wobei aus Performanzgründen eine feste Anzahl n_m an Scheiben pro Zelle bewegt werden. Sind weniger Partikel in einer Zelle vorhanden als n_m beginnt man wieder am Anfang der Liste. Hat jeder Thread versucht n_m Scheiben in einer Zelle zu bewegen, wird die nächste Zelle bearbeitet. Während die Kugeln in einer Zelle bewegt werden, sind die Kugeln in den acht benachbarten Zellen *eingefroren*. Falls nach einem Local-Displacement-Move eine Scheibe außerhalb der aktiven Zelle landet, wird der Move abgelehnt. Diese zusätzlichen abgelehnten Moves verringern die Effizienz, jedoch würde das Verlassen einer Scheibe der Zelle das detaillierte Gleichgewicht verletzen.

Für optimale Simulationparameter ist ein Speed-Up von ungefähr 148 gegenüber dem sequentiellen MC Algorithmus erzielt worden, wobei eine TESLA K20 GPU mit 2496 ALU's verwendet wurde.[40]

Verteiltes Rechnen

Das *verteilte Rechnen* (engl. distributed computing) ist eine weitere Parallelisierungsstrategie, welche ausnutzt, dass durch ein lokales Netzwerk oder über das Internet³¹ verbundene Computer gemeinsam Probleme lösen. Die Netzwerkverbindung ist selbst im Vergleich mit dem Hauptspeicher sehr langsam, weshalb die Netzwerkkommunikation möglichst gering gehalten werden muss.

Mit speziellen Algorithmen, wie dem Replika-Austausch-Algorithmus (engl. replica exchange algorithm oder auch parallel tempering algorithm)[12] lassen sich die durch Rechner-Netzwerke verfügbare Rechenkapazitäten jedoch nutzbringend verwenden, solange man die Netzwerkkommunikation minimiert.³² Dabei werden M Systeme bei verschiedenen Temperaturen³³ $\{T_i\}$ mit $i = 1 \dots M$ simuliert, wobei es einen Move gibt, der Konfigurationen benachbarter Temperaturen austauscht. Gibt es in der freien Energielandschaft sehr viele oder ausgeprägte Minima, ist die Erzeugung eines aussagekräftigen Samples besonders in Niedrig-Temperatur-Phasen schwierig, da das Überwinden von freien Energiebarrieren (siehe Gl. (2.1)) viele Schritte erfordert. Eine Trajektorie einer Konfiguration führt damit quasi einen Random-Walk in der Temperatur durch, wodurch solche freie Energiebarrieren leichter bei einer hohen Temperatur überwunden werden können. Die optimale Partitionierung des Temperaturbereichs lässt sich über die minimale Zeit bestimmen, die ein System benötigt, um mindestens einmal alle Temperaturen angenommen zu haben.[131]

In einer Arbeit von Li *et al.*[132] wird ein Replika-Austausch-Algorithmus vorgestellt, der einen Nutzen aus synchronisierten, hardware-unabhängigen Zufallszahlengeneratoren zieht, die durch die Scalable-Parallel-Random-Number-Generators Bibliothek[133] (SPRNG) imple-

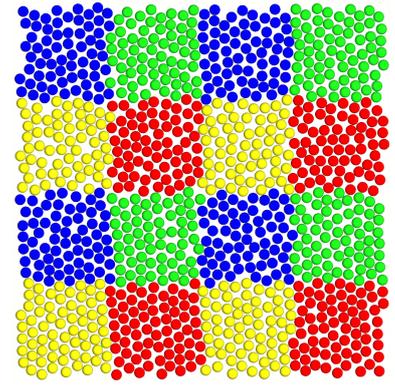


Abbildung 2.7: Räumliche Zerlegung der Simulationsbox, um die Unabhängigkeit der parallelen Threads zu gewährleisten. Die Farben zeigen die Zellen an, die *gleichzeitig* bearbeitet werden können. Eine solche Dekomposition heißt auch *Linked-Cell*-Methode.

³¹ Ein gutes Beispiel für den Nutzen dieser Vernetzung ist das SETI@Home Projekt.[129]

³² Der Replika-Austausch-Algorithmus bietet sich für verteiltes Rechnen an. Für die Parallelisierung lässt sich die freie Implementation des Message-Passing-Interface-Standards OpenMPI verwenden, die im Wesentlichen die Kommunikation zwischen Prozessen über ein Protokoll, wie z.B. TCP oder über den Speicher einer Shared-Memory-Architektur, bereitstellt.[130] Auch für das Hartkugelsystem sind schon Simulationen mit dem Replika-Austausch-Algorithmus durchgeführt worden.[49]

³³ Es lässt sich hier im Prinzip jeder und/oder mehrere Kontrollparameter der Simulation benutzen.

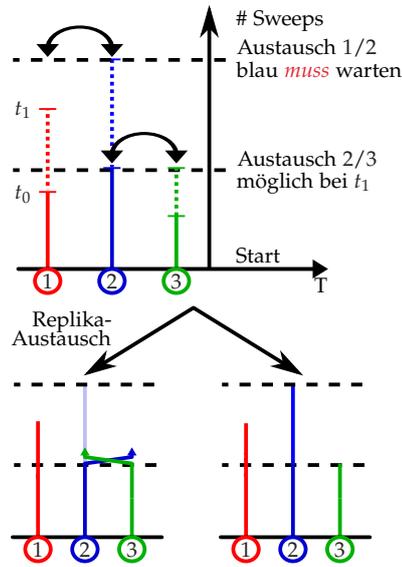


Abbildung 2.8: Schema des Leap-Ahead-Algorithmus'. Die Farben zeigen die unterschiedlichen Replika an, die fest einem Prozess zugeordnet werden. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wird nach jedem Sweep ein Austausch von zwei Replikas vorgeschlagen. Der erste Prozess, der diesen Punkt bei der Wall-Time t_0 erreicht (hier der blaue), sichert seine lokale Konfiguration und schickt an den grünen Prozess die Austausch-Konfigurationsenergie. Der blaue Prozess simuliert nun weiter, während er auf den grünen Prozess wartet, der beim Zeitpunkt t_1 seine Austausch-Konfigurationsenergie an den blauen Prozess schickt. Wird der Austausch durch den Metropolis-Filter angenommen, setzt der blaue Prozess seine Konfiguration zurück und übernimmt die Temperatur des grünen Prozesses und vice versa. Erreicht der blaue Prozess jedoch einen Replika-Austausch-Sweep an dem er auch beteiligt ist, muss er warten, bis der alte Austausch abgearbeitet ist.

³⁴ Eine Parallelisierung mit streifenartiger Zerlegung ist schon getestet worden, wobei Ablehnungen ganzer Event-Chains notwendig sind.[5]

³⁵ Ein Ergebnis dieser Tests ist, dass die Auswahl der Startscheiben für die Event-Chains wichtig für die korrekte Arbeitsweise der Simulation ist.

mentiert sind. Jede Kopie des Systems hat denselben Stream aus Zufallszahlen zur Verfügung, wodurch die Kommunikation zum Abgleich entfällt. Abbildung 2.8 illustriert diesen Algorithmus.

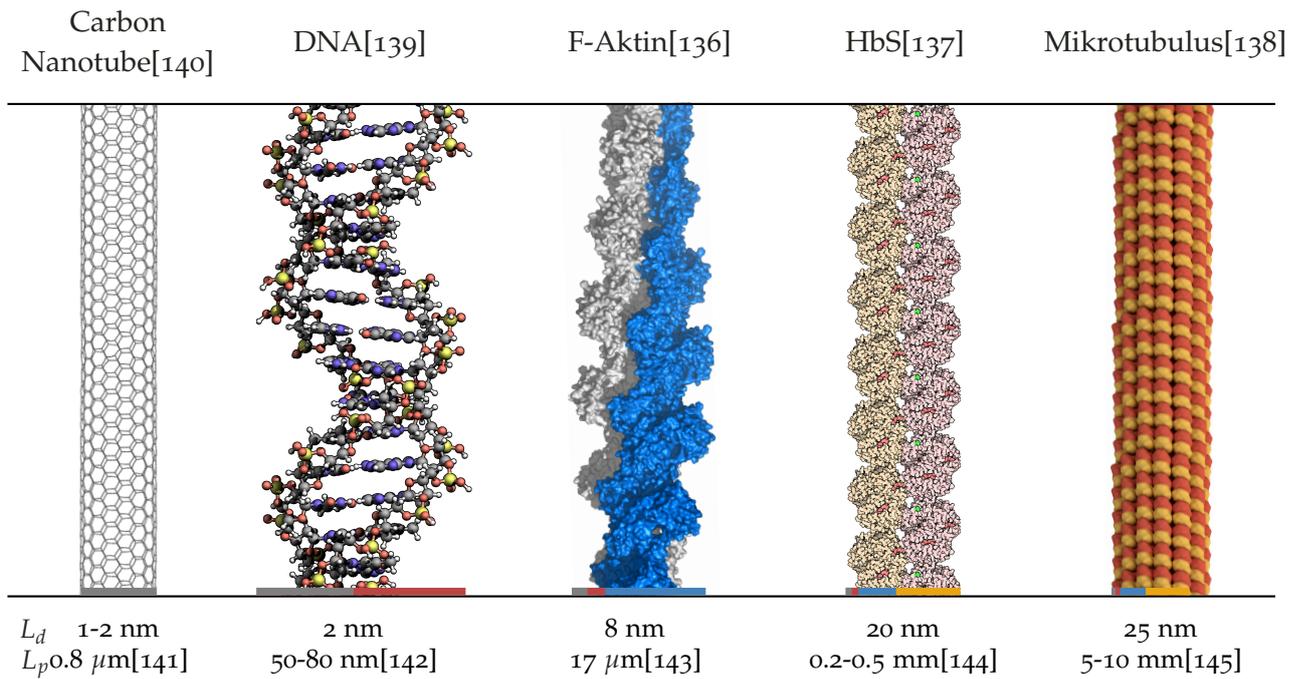
Die einzige Kommunikation, die noch stattfinden muss, ist der Austausch der Änderung der Konfigurationsenergie bei einem Wechsel zu einer anderen Temperatur. Nachdem diese ausgetauscht wurde, kann mit Hilfe eines Metropolis-Kriteriums die Wahrscheinlichkeit bestimmt werden, mit dem ein Austausch der Konfigurationen durchgeführt wird. Ein auftretendes Problem ist, dass die unterschiedlichen Prozesse durch verschiedene Effekte zu unterschiedlichen Zeiten den Simulationszeitpunkt erreichen, für den der Austausch vorgeschlagen wird. Dies hat zur Folge, dass ein Prozess auf einen anderen warten muss. Der Leap-Ahead-Algorithmus löst dieses Problem, bei dem der wartende Prozess den aktuellen Zustand der Simulation speichert und in Annahme, dass der Austausch abgelehnt wird, weitersimuliert. Sobald der andere beteiligte Prozess bereit ist, kann der Austausch versucht werden und im Falle des Erfolgs muss der schnellere Prozess zurückgesetzt werden. Ein weiterer Vorteil dieser Kommunikationsstruktur ist die Dezentralisierung, da keine globale Synchronisation mehr nötig ist und so das Programm deutlich besser skalierend ist.

2.3.3 Parallelisierte Cluster-Moves

Für MC-Simulationen mit lokalen Moves ist die Unterteilung der Simulation in Subsysteme die typische Parallelisierungsstrategie. Für Simulationen mit Cluster-Moves ist das Vorgehen weniger klar. Wird auch bei Cluster-Moves eine räumliche Unterteilung vorgenommen, muss dies für die Erzeugung der Cluster besonders berücksichtigt werden. Zu dem Swendsen/Wang- und dem Wolff-Algorithmus für Spins auf einem Gitter ist eine Parallelisierungsvorschrift vorgeschlagen worden und auch auf GPUs mit Effizienzsteigerungen umgesetzt worden.[134, 135]

Der Event-Chain-Algorithmus beruht auf der sequentiellen Auswahl und Verschiebung einer Kette von Scheiben, was eine massive Parallelisierung erschwert. Für eine moderate Parallelisierung wird in dieser Arbeit eine räumliche, schachbrettartige Unterteilung vorgenommen.³⁴ Anhand des gut untersuchten zweidimensionalen Hartscheibengases wird der Algorithmus getestet³⁵ und die Effizienz in Abhängigkeit der einstellbaren Simulationsparameter untersucht. Eine massive Parallelisierung scheint aufgrund der linienartigen Natur einer Event-Chain weniger effizient. Die optimale Länge einer Event-Chain hängt von der mittleren freien Weglänge[4], bzw. der Dichte des Systems ab. Werden die Simulationszellen zu klein, wird die Simulation ineffektiv. Daher sollte der parallelisierte EC-Algorithmus am besten geeignet für Mehrkernprozessoren mit geteiltem Hauptspeicher sein.

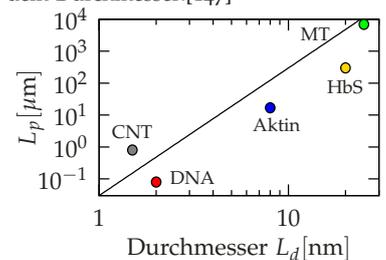
3 Polymeradsorption



3.1 Polymere

Polymere im abstrahierten physikalischen Sinne sind *linienartige Objekte*. In der statistischen Physik sind solche Polymere interessant, bei denen die typische Energieskala in der Größenordnung der thermischen Energie liegt. Da die Energieskala eng mit der Längenskala verknüpft ist, sind Ketten aus verschiedensten Makromolekülen – Polymere im chemischen Sinne – besonders interessant. Viele der wichtigen Eigenschaften dieser Ketten stammen einzig aus der linienartigen Struktur und nicht aus der genauen chemischen Zusammensetzung (Abb. 3.1). Thermische Energie reicht aus, um solche Ketten zu verbiegen, sortieren oder auszurichten. Zu Netzwerken zusammengebaut bilden sie schließlich das Skelett jeder tierischen Zelle. In einer Polymersimulation berührt man aus diesem Grund Fragestellungen aus der Chemie, Biologie, Physik und natürlich der Informatik.

Abbildung 3.1: Illustration semiflexibler Polymere verschiedener Persistenzlängen (Idee nach Gutjahr [146]). Obwohl sich der chemische Aufbau der gezeigten Polymere deutlich unterscheidet, lässt sich die Biegesteifigkeit, welche durch die Persistenzlänge L_p charakterisiert wird, durch einfache Elastizitätstheorie beschreiben. So skaliert die Persistenzlänge in etwa wie $L_p \sim L_d^4$ mit dem Durchmesser:[147]



Jahr	Veröffentlichungen
1950	170
1960	1.090
1970	5.260
1980	15.400
1990	77.500
2000	725.000
2010	227.000

Tabelle 3.1: Anzahl der Treffer für „polymer simulation“ bei Google Scholar aufgeschlüsselt nach der Veröffentlichungszeit.

¹ Einer der eher seltenen Nobel-Preise für theoretische Physik ging 1991 an Pierre-Gilles de Gennes, den man wohl als einen der Väter der modernen Polymerphysik bezeichnen kann.

² Mit der super-aufgelösten Fluoreszenz-Mikroskopie (Nobelpreis für Chemie 2014 für Eric Betzig, William Esco Moerner und Stefan Hell) ist es möglich, Strukturen auf der Nanometerskala zu sehen: Die *Resolution-Revolution*[148]. So ist es ohne Weiteres möglich einzelne Mikrotubuli oder Proteine zu verfolgen, was ganz neue experimentelle Möglichkeiten eröffnet.

³ Dies ist natürlich etwas überspitzt formuliert, da Rechenleistung eben beschränkt ist und die größte Mühe in die Beschleunigung der Algorithmen, beziehungsweise Absenkung der nötigen Rechenkapazität investiert wird. Auch wenn in Simulationen im Prinzip die vollständige Information eines Modellsystems zur Verfügung steht, gestaltet es sich erstens nicht leicht gerade die interessanten Phänomene zu extrahieren und zweitens müssen nicht alle Eigenschaften des nachgebildeten Systems von dem Simulationsmodell erfasst sein.

⁴ Zellen können mit Lamellipodien ihre Umgebung erkunden und Kraft auf den Zellkörper ausüben. Lamellipodien bestehen hauptsächlich aus einem dichten dendritischen Aktinnetzwerk, welches in zwei von der Umgebung abhängigen Arten vorkommen kann.[151]

Theoretische Betrachtungen und Modelle haben viel zum Verständnis dieser recht komplexen Erscheinungsform der Materie beigetragen¹. Doch häufig beschränkt sich die analytische Untersuchung dieser Systeme auf Grenzfälle, da insbesondere Fluktuationen schwer zu beschreiben sind. Auch experimentelle Methoden zur Untersuchung werden immer feiner und besser². Doch sind bei solchen Experimenten nicht alle Informationen, beziehungsweise interessante Größen zugänglich und die Präparation des Systems stellt einige Herausforderungen dar. Simulationen sind einzig³ von der verfügbaren Rechenleistung abhängig und bilden daher das Verbindungsglied zwischen der Theorie und Experimenten.

Bei einem Phasenübergang verhalten sich manche eigentlich sehr unterschiedliche Systeme so ähnlich, dass man solche Systeme in einer Universalitätsklasse[149] zusammenfasst. Die Idee ist nun, ein Modell eines Systems zu entwickeln, das zur selben Universalitätsklasse gehört. Bezüglich des Phasenübergangs sollten dann das numerische Modell und das reale physikalische System dasselbe kritische Verhalten zeigen.

Typische synthetische Polymere sind flexibel und Effekte durch Biegesteifigkeit κ sind auf der Skala der typischen Konturlänge L_c vernachlässigbar. Bei Polymeren, deren mittlere Konturlänge jedoch klein genug ist, ist ein zentrales Konzept der klassischen statistischen Physik nicht mehr ohne weiteres gültig. Der thermodynamische Limes $L_c \rightarrow \infty$ ist dann nicht uneingeschränkt anwendbar, da typische Polymere zu kurz sind und andere Längenskalen dominant werden. Dies führt auf unvermeidliche Finite-Size Effekte.

3.1.1 Semiflexible Polymere

Prominente Klassen synthetischer, semiflexibler Polymere sind Polyelektrolyte bei niedriger Salzkonzentration[150] und hochverzweigte (engl. dendronized) Polymere, bei denen elektrostatische Abstoßung oder sterische Wechselwirkung zwischen Nebengruppen eine nennenswerte Biegesteifigkeit erzeugen.

Die meisten Biopolymere, wie DNA, filamentöses (F-)Aktin oder Mikrotubuli gehören zur Klasse der semiflexiblen Polymere, bei denen die Biegesteifigkeit zu nicht vernachlässigbaren Fluktuationen führt. Die mechanische Biegesteifigkeit dieser Polymere ist für die biologische Funktion entscheidend. Das Skelett von Tierzellen wird durch die drei Filamentsysteme von Aktin, Mikrotubuli und Intermediärfilamente gebildet, die sich gegenseitig durchdringen und auf vielfältige Art und Weise dynamisch miteinander wechselwirken.[98] Die Mechanik von Tierzellen wird am stärksten durch das Aktin-Zytoskelett geprägt, insbesondere durch den Aktin-Kortex – ein dichtes, dynamisches, dünnes Netzwerk biegesteifer Polymere (F-Aktin) nahe der Zellmembran. Dieses ist maßgeblich für die mechanische Stabilität einer Zelle verantwortlich und übernimmt wichtige Funktionen z.B. bei der Zellmigration⁴. [152] Die Struktur des Netzwerks wird stark

durch die Myosin-Motorproteine bestimmt, die Aktin-Filamente aneinanderbinden und durch Krafterzeugung das Zytoskelett permanent aus dem Gleichgewicht bringen und so wesentlich zur Form einer Zelle beitragen.[153]

Aktin lässt sich als biegbare Stab homogener Dichte mit Durchmesser L_d modellieren, wobei die Biegesteifigkeit⁵ $\kappa \sim L_d^4$ dann proportional zu seinem Flächenträgheitsmoment ist.[147] Die charakteristische Längenskala auf der die Orientierung der Kette dekorreliert, ist durch das Verhältnis der thermischen Energie zur Biegesteifigkeit bestimmt $L_p \sim \kappa/k_B T$. [154] Sobald die Konturlänge in der gleichen Größenordnung ist wie die Persistenzlänge $L_p \sim L_c$, dominiert die Biegeenergie über die Konformationsentropie und ein solches Polymer verhält sich qualitativ anders als ein flexibles Polymer.⁶

3.1.2 Der Adsorptionsübergang

Ein wichtiger Phasenübergang eines einzelnen Polymers mit einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten ist die Adsorption.[16–20] Adsorption bezeichnet dabei die Anlagerung eines Objekts an ein Substrat. Die relevanten Wechselwirkungen für ungeladene Polymere sind die van-der-Waals oder die Verarmungswechselwirkung (engl. depletion interaction) und für geladene Polymere⁷ abgeschirmte elektrostatische oder durch Gegenionen vermittelte Wechselwirkung. Aktin lässt sich auch durch Vernetzer-Moleküle (engl. crosslinker) binden, wobei die räumliche Verteilung, also die Dichtefluktuationen der Moleküle eine größere Rolle spielen kann.[156–158] In diesem Kapitel liegt das Hauptaugenmerk auf dem Einfluss der Semiflexibilität und wie man mit dieser die kritische Stärke des Adsorptionspotentials einstellen beziehungsweise kontrollieren kann. Um das Adsorptionsproblem eines einzelnen Polymers zu modellieren, wird ein Kastenpotential \mathcal{H}_{Ad} der Breite⁸ ℓ vor einer harten, undurchdringlichen Wand \mathcal{H}_{Wand} verwendet, das nur von der zur Wand senkrechten Richtung n abhängt (Abb. 3.2)

$$\mathcal{H}_{Pot} = \sum_{i=0}^N (\mathcal{H}_{Ad}(n_i) + \mathcal{H}_{Wand}(n_i)) \quad (3.1)$$

$$\text{mit } \mathcal{H}_{Wand}(n_i) = \begin{cases} \infty & \text{für } n_i < 0 \\ -g & \text{für } 0 < n_i \leq \ell \\ 0 & \text{für } n_i > \ell \end{cases}$$

Ein Kettensegment im Potential hat die Energie $g > 0$. Für eine ebene Wand in der xy -Ebene ist dann $n_i = z_i$. Der Adsorptionsübergang wird für ideale Ketten untersucht, d.h. es gibt keine Intra-Polymer-Wechselwirkung.

Durch die Adsorption verliert die Kette große Teile ihres Konfigurationsraums, so dass man die fehlende Entropie mit einer potentiellen Energie g_c – im Folgenden kritische Potentialstärke oder Adsorptionsenergie – ausgleichen muss. Dieses simple Modell erfüllt alle wesentlichen Merkmale eines kurzreichweitigen⁹ Potentials, ist aber mit wenig

⁵ Diese grobe Abschätzung wird durch die in Abb. 3.1 gezeigten semiflexiblen Polymere unterstützt. Mikrotubuli und Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind im Wesentlichen Hohlzylinder, deren Flächenträgheitsmomente größer sind als die eines homogenen Stabs, was die Persistenzlänge zusätzlich erhöht.

⁶ In Abbildung 3.10 sieht man diesen Übergang deutlich an der mittleren quadratischen Ausdehnung des Polymers.

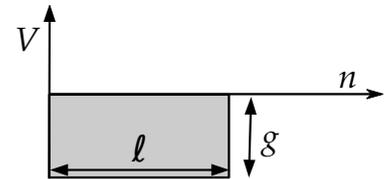


Abbildung 3.2: Kastenförmiges Adsorptionspotential $\mathcal{H}_{Wand}(n_i)$, wobei n senkrecht auf der Wand steht. Für ein flaches Substrat gilt $n = z$.

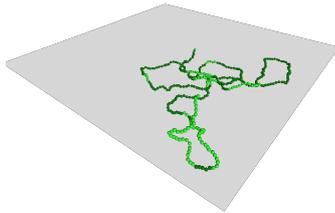
⁷ Aktin und DNA [155] sind zum Beispiel geladene Polymere

⁸ Aus chronologischen Gründen wird die Potentialbreite hier mit ℓ bezeichnet. Da in diesem Kapitel der EC-Algorithmus nicht verwendet wird, sollte es keine Verwechslung mit der Verschiebungslänge ℓ geben.

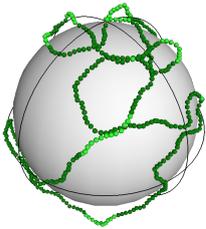
⁹ Ein Potential gilt als kurzreichweitig bezüglich des Adsorptionsproblems, wenn es schneller als n^{-2} für flexible und schneller als $n^{-3/2}$ im steifen Limes abfällt.[159]

¹⁰ Zur Unterdrückung der Translationsmode, die gerade in der ungebundenen Phase zu langen Wanderungen der Kette führt, wird das Polymer in der Simulation am Rand des Potentials festgehalten. Die Schwerpunktsdiffusion der Kette wird so unterdrückt.

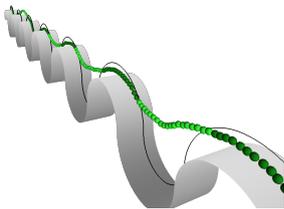
¹¹ Die Korrelationslänge ζ ist durch die typische Länge desorbierteter Polymersegmente gegeben, welche in den folgenden Abbildungen von Beispielkonfigurationen hellgrün sind.



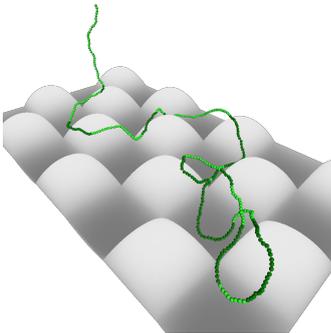
Ebene



Kugel



Wellblech ($D = 2$)



Kissenförmiges Substrat

Abbildung 3.3: Adsorptionsgeometrien

¹² Dabei sind auch die kritischen Exponenten, sowie eine analytische Skalenfunktion, die die Segmentverteilung bestimmt, hergeleitet worden.

Rechenaufwand zu simulieren.¹⁰

Neben den beiden bestimmenden Längenskalen – Konturlänge L_c und Persistenzlänge L_p – eines freien, semiflexiblen Polymers gibt es beim Adsorptionsproblem also noch die Potentialreichweite ℓ und die Korrelationslänge¹¹ ζ des Übergangs. Am Adsorptionsübergang divergiert ζ , was sie zur dominanten Längenskala macht. Nahe genug am Übergang gilt dann $L_c, L_p < \zeta$ und dies führt zu Finite-Size-Effekten.

Ist die Persistenzlänge klein gegenüber der Korrelationslänge $L_p < \zeta$, verhält sich ein (auch ansonsten steifes) Polymer bezüglich seiner kritischen Adsorptionseigenschaften effektiv wie ein flexibles Polymer[160, 161]. Dies ist jedoch nur sehr nahe am Übergangs beobachtbar und die Korrektur zur kritischen Potentialstärke ist klein.

Interessanter ist das Verhältnis der Persistenzlänge zur Potentialreichweite. Unabhängig von der Konturlänge zeigt das Polymer bei $L_p \lesssim \ell$ flexibles und bei $L_p \gtrsim \ell$ steifes Verhalten bezüglich der Adsorption. Die Potentialreichweite ist also die natürliche Längenskala des Adsorptionsübergangs und es liegt nahe, die kritische Potentialstärke in Abhängigkeit der effektiven, dimensionslosen Persistenzlänge L_p/ℓ zu betrachten. Die starke Abhängigkeit der kritischen Potentialstärke von der effektiven Persistenzlänge lässt eine Kontrolle der Adsorption zu.

Ebenes Substrat

Es sind verschiedene Aspekte des Adsorptionsübergangs semiflexibler Polymere an flachen Substraten mit kurzreichweitigen attraktiven Potentialen behandelt worden. Eine frühe Studie von Birshtein *et al.*[162] behandelt ein Gitterpolymer mit Hilfe einer analytischen Transfermatrixrechnung. Es wurde gezeigt, dass steifere Polymere leichter adsorbieren, das heißt die kritische Potentialstärke sinkt mit steigender Biegesteifigkeit, wobei der Übergang schärfer wird, jedoch kontinuierlich bleibt. Dieses Ergebnis wurde durch numerische Rechnungen[163] bestätigt. Ist das Potential zusätzlich abhängig von der Orientierung der Kette, so wird der Übergang im steifen Limes diskontinuierlich, wie Transfermatrixstudien¹² zeigen.[164, 165]

Im Laufe der Zeit hat die Adsorption semiflexibler Polymere große Beachtung gefunden, wobei häufig Transfermatrixrechnungen[166] das Mittel der Wahl waren.[160, 164, 165, 167–174] Oft wird dabei die Näherung der schwach gebogenen Kette (*Monge-Parametrisierung*) benutzt, bei der angenommen wird, dass Fluktuationen parallel zum Adsorbens klein sind. Dies stellt eine Entwicklung um den steifen Limes dar.

Auch mit MD[175]- und MC-Simulationen[176] im kontinuierlichen Raum wurde eine sinkende kritische Potentialstärke mit steigender Biegesteifigkeit gefunden. Der gleiche Trend ist durch die Adsorption von semiflexiblen Polyelektrolyten[177] bestätigt worden, wobei jedoch MC-Simulationen von Polyelektrolyten[22] einen Anstieg in der kritischen Adsorptionsenergie mit steigender Biegesteifigkeit ergeben haben. Eine rigorose mathematische Analyse für den Bindungsübergang

eines Polymers an einer harten Wand ist bei Caravenna *et al.*[178] vorgestellt und bei Carillo *et al.*[179] wird eine stark adsorbierte Schmelze aus semiflexiblen Polymeren mit Hilfe von MD-Simulationen untersucht, wobei der Fokus weniger auf dem Übergang als auf der Struktur und den dynamischen Eigenschaften des Polymerfilms liegt.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse umfangreicher MC-Simulationen der Polymeradsorption an einer undurchdringlichen Wand mit einem kurzreichweitigen Potential präsentiert. Dabei variiert die effektive dimensionslose Persistenzlänge L_p/ℓ über mehrere Größenordnungen und deckt sowohl den flexiblen Limes als auch den steifen Limes ab. Das Ergebnis einer analytischen Transfermatrixrechnung zur Bestimmung des Adsorptionsübergangs einer schwach gebogenen Kette bestätigt dieses Verhalten.

Der interessante Punkt bei der Polymeradsorption ist, dass nicht nur steifere Polymere, sondern auch flexiblere Polymere besser adsorbieren als Polymere mit mittlerer Biegesteifigkeit.¹³ Dies führt zur Existenz eines *Maximums* in der kritischen Potentialstärke im intermediären Regime $L_p \sim \ell$. Für die Beschreibung der kritischen Adsorptionsenergie für beliebige Persistenzlängen werden zwei Interpolationsfunktionen vorgeschlagen und analytisch motiviert,¹⁴ die den Crossover von steifen zu flexiblen Polymeren gut darstellen können. Das Maximum der kritischen Potentialstärke hat den potentiellen Nutzen, die Adsorptionseigenschaften zu steuern. Zum Beispiel lässt sich die Adsorption unterdrücken, indem die Persistenzlänge und die Potentialreichweite in die gleiche Größenordnung gebracht werden.

Gekrümmte Oberflächen

Eine weitere Möglichkeit, den Übergang zu beeinflussen, liegt in der Änderung der Adsorbenskrümmung. Für Polyelektrolyte sind verschiedene Geometrien untersucht worden, so zum Beispiel kugelförmige[21–28] oder zylinderförmige Geometrien[26, 27] und Poren[27, 29].

Eine Krümmung des Substrats führt wegen der Biegesteifigkeit des Polymers eine zusätzliche Energieskala ein. Die Konkurrenz des attraktiven Potentials mit der benötigten Biegeenergie führt zu einer stärkeren Abhängigkeit der kritischen Potentialstärke von der Persistenzlänge. Diese Abhängigkeit wird an den drei in Abbildung 3.3 dargestellten Beispielgeometrien untersucht, die durch einen die Krümmung bestimmenden Radius gekennzeichnet sind. Dieser Krümmungsradius führt eine zusätzliche Längenskala ein, mit der man den Adsorptionsübergang steuern kann.

Die Adsorption an einer Kugel ist insbesondere für die Komplexation von DNA an Histonen, aber auch von anderen Polyelektrolyten an geladenen Kolloiden relevant.[21–26, 180] Die Studien von Netz *et al.*[23, 25] zeigen ein Minimum der kritischen Ladung für den Umwicklungsübergang in Abhängigkeit der elektrostatischen Abschirmungslänge (Debye-Länge).¹⁵ Mit den Ergebnissen für ein flaches Substrat lässt sich die kritische Potentialstärke für ein kugelförmiges Adsorbens

¹³ Dies ist zum Beispiel bei Stepanow *et al.*[171] via einer Transfermatrixrechnung in einer Entwicklung um den flexiblen Limes beobachtet worden.

¹⁴ Bei Deng *et al.*[174] ist ebenfalls eine Interpolationsfunktion vorgeschlagen worden, die aber die hier vorgestellten analytischen Argumente verletzt, jedoch den Crossover auch genügend gut beschreibt. Da dort allerdings Längen in Einheiten von L_p gemessen werden, kann dort kein Maximum in der kritischen Potentialstärke beobachtet werden.

¹⁵ Dabei sind die elektrostatische und die Biegeenergie numerisch minimiert worden, das heißt $T = 0$.

¹⁶Das kissenförmige Substrat ist eine Erweiterung des Wellblech ($D=2$) mit nicht überall verschwindender Gaußkrümmung.

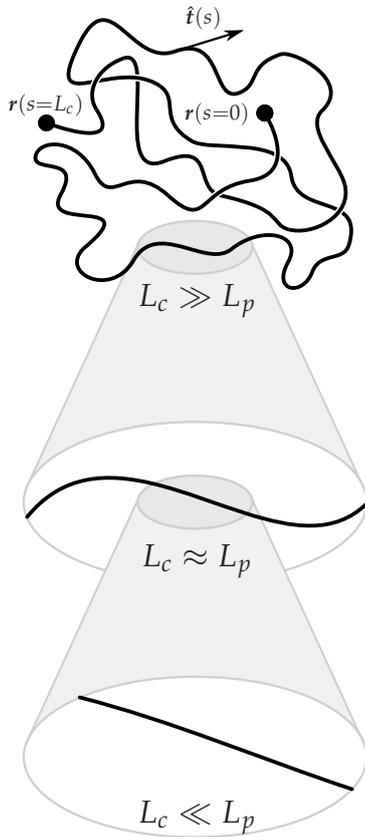


Abbildung 3.4: Illustration der Regime unterschiedlicher Flexibilität. Entscheidend zur Einteilung ist die Persistenzlänge L_p im Verhältnis zur Gesamtlänge des Polymers L_c . (Idee nach Gutjahr[146])

¹⁷Kratky und Porod haben die Tangentialkorrelationen einer biegesteifen Kette gemessen.[186] Harris und Hearst haben dann das Energiefunktional dazu veröffentlicht.[187]

herleiten und durch MC-Simulationen bestätigen.

Mit strukturierten Substraten lassen sich interessante Formübergänge[181, 182] und thermisch aktivierte Dynamik[183, 184] von semiflexiblen Polymeren im adsorbierten Zustand beobachten. Hier wird mit einem wellblechförmigen Substrat in zwei Dimensionen, das aus alternierenden Halbkreisen aufgebaut ist, sowie einer *kissenförmigen* Oberfläche in drei Dimensionen¹⁶ der Einfluss der Oberflächenstruktur auf die kritische Adsorptionsenergie analysiert. Es gibt eine analytische Behandlung von Polymeradsorption an einem Wellblech, wobei das Substrat durch einen Sinus beschrieben wird, bei dem die Amplitude klein gegenüber der Wellenlänge ist, was einen direkten Vergleich schwierig macht.[185]

Mit Hilfe von Skalenargumenten kann man die kritische Potentialstärke für die Adsorption an den Wellblechgeometrien abschätzen, welche durch MC-Simulationen bestätigt werden können. Dabei zeigt das Phasendiagramm des Wellblechs in zwei Dimensionen in Abhängigkeit der Persistenzlänge zwei Maxima sowie ein lokales Minimum. Für das kissenförmige Substrat wird das Minimum unterdrückt, was zu einer Verbreiterung/Ausschmierung des schon beim flachen Substrat auftretenden Maximums führt. Dabei lässt sich der Persistenzlängenbereich identifizieren, in dem eine effektive Kontrolle über das Adsorptionsverhalten des Polymers über den Krümmungsradius des Substrats möglich ist.

3.2 Polymer-Modelle

Um wesentliche Eigenschaften eines realen Polymers zu verstehen, ist die genaue chemische Struktur eines spezifischen Polymers nicht so entscheidend. Betrachtet man Polymere allgemein als linienförmige Objekte und abstrahiert man die chemischen Details in wenige effektive Parameter, lassen sich viele wichtige Phänomene beobachten und die numerisch zugänglichen Längen- und Zeitskalen sind deutlich größer als in einer präziseren, mikroskopischen Simulation.

3.2.1 Die semiflexible Kette - Das Worm-Like-Chain-Modell

Das Modell der wurmartigen Kette¹⁷ (engl. worm like chain (WLC)) ist eine kontinuierliche Beschreibung eines lokal inextensiblen Fadens der Konturlänge L_c mit Biegesteifigkeit \varkappa . Die WLC ist durch folgendes Energiefunktional charakterisiert

$$\mathcal{H}[r(s)] = \frac{\varkappa}{2} \int_0^{L_c} ds (\partial_s^2 r(s))^2. \quad (3.2)$$

Zweckdienlich wird der Faden in Bogenlänge s parametrisiert, da die Biegeenergie durch die quadratische zweite Ableitung nach ebendieser gegeben ist. Die Semiflexibilität des Modells drückt sich durch die Persistenzlänge L_p aus, die über die mittleren Tangentialkorrelationen

definiert ist. Dabei gilt

$$\langle \hat{\mathbf{t}}(s)\hat{\mathbf{t}}(s + \Delta s) \rangle = \exp\left(-\frac{\Delta s}{L_p}\right), \quad (3.3)$$

wobei die normierten Tangenten $\hat{\mathbf{t}}(s) = \partial_s \mathbf{r}(s)$ durch die Änderung der Orte nach der Bogenlänge gegeben sind. Die Persistenzlänge ist dann die Länge Δs auf der die mittlere Korrelation zwischen zwei Tangenten vernachlässigbar wird. Ein Polymer auf der Skala der Persistenzlänge L_p ist nahezu geradlinig. Über diese Definition lassen sich Regime benennen (Abb. 3.4), in denen ein Polymer als flexibel, semiflexibel oder steif anzusehen ist. Ist die Konturlänge L_c des Polymers wesentlich größer als die Persistenzlänge L_p , nennt man es flexibel. Gilt hingegen $L_p \gg L_c$ ist die Kette stabförmig. Der Zusammenhang zwischen der Biegesteifigkeit und der Persistenzlänge ist durch[188]

$$L_p = \frac{2}{D-1} \beta \varkappa \quad (3.4)$$

gegeben.¹⁸ Die typische Biegeenergie auf der Skala der Persistenzlänge $\varkappa/L_p \sim k_B T$ liegt somit im Bereich der thermischen Energie. Bei Längen $L_p \gtrsim L_c$ sind thermische Fluktuationen relevant.

Die räumlichen Ausmaße eines semiflexiblen Polymers werden durch den quadratischen End-zu-End-Abstand $\langle R^2 \rangle$ charakterisiert

$$\langle R^2 \rangle = 2L_p^2 \left(\frac{L_c}{L_p} - 1 + \exp\left(-\frac{L_c}{L_p}\right) \right), \quad (3.5)$$

der sich aus den Tangentenkorrelationen (3.3) berechnen lässt. Geht das Verhältnis aus Persistenz- zu Konturlänge $L_p/L_c \rightarrow 0$, sollte Gleichung (3.5) gegen den quadratischen End-Zu-End-Abstand einer flexiblen Kette (engl. freely jointed chain) $\langle R^2 \rangle_{\text{FJC}} = b_0 L_c$ konvergieren. Dies führt auf das nützliche Konzept der *Kuhnlänge*. Es gilt $\lim_{L_p \rightarrow 0} \langle R^2 \rangle = 2L_p L_c$. Die Kuhnlänge $b_0 = 2L_p$ ist dann die Diskretisierungslänge einer sich äquivalent verhaltenden flexiblen Kette (Abb. 3.5).

3.2.2 Die semiflexible harmonische Kette

Zur numerischen Simulation kann eine diskretisierte Version der WLC verwendet werden, die aus mit harmonischen Federn verbundenen Kugeln (engl. Beads) besteht. Dieses *Bead-Spring-Modell* nennt sich *semiflexible harmonische Kette*[14] (SHC), die mit dem folgenden Energiefunktional beschrieben¹⁹ werden kann

$$\mathcal{H}_{\text{SHC}}[\{t_i\}] = \frac{\varkappa}{2b_0} \sum_{i=0}^{N-2} (1 - \hat{\mathbf{t}}_i \hat{\mathbf{t}}_{i+1}) + \frac{k}{2} \sum_{i=0}^{N-1} (|t_i| - b_0)^2. \quad (3.6)$$

Die Konturlänge bei $T=0$ ergibt sich über die Diskretisierungslänge $L_c = (N-1)b_0$. Der erste Term unterdrückt Biegungen der Kette und der zweite Term beschreibt die Federn mit der Konstante k . Für kleine Biegesteifigkeiten \varkappa weicht die Persistenzlänge der diskreten Kette²⁰

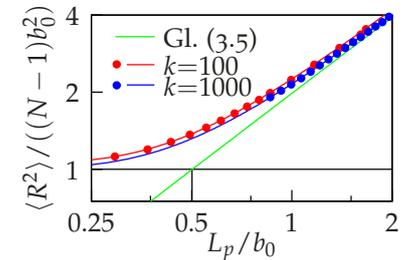


Abbildung 3.5: Der quadratische End-zu-End-Abstand beim diskreten Modell $\langle R^2_{\text{diskret}} \rangle$ (Punkte: Simulation, Kurven: Gl. (3.8)) im Vergleich mit dem kontinuierlichen Ergebnis (Gl. (3.5)) in $D = 3$. Für $k=100$ weicht der Grenzwert im flexiblen Limes $\langle R^2 \rangle / (Nb_0^2) \approx 1.050$ schon ca. um 5% ab. Bei der Kuhnlänge $L_p = 0.5b_0$ ergibt kontinuierliche Ergebnis gerade $\langle R^2 \rangle = Nb_0^2$.

¹⁹ Dabei bezeichnet N die Anzahl der Beads, so dass es entsprechend $N-1$ Tangenten und $N-2$ Winkel $\theta_{i,i+1}$ mit $\hat{\mathbf{t}}_i \hat{\mathbf{t}}_{i+1} = \cos \theta_{i,i+1}$ gibt. Diese Definition der Biegesteifigkeit impliziert kleine Bondlängenfluktuationen.

²⁰ Das Ergebnis für inextensible Bonds (3.7) zeigt eine hervorragende Übereinstimmung zu den Simulationsdaten (Abb. 3.6), das heißt die Federn verändern die Persistenzlänge nicht, da die verantwortlichen Freiheitsgrade entkoppeln.

²¹ Die modifizierte Besselfunktion hängt mit der Besselfunktion erster Gattung J_n folgendermaßen zusammen: $I_n(x) = i^{-n} J_n(ix)$. Für $D = 3$ ergibt sich der einfachere Ausdruck

$$L_p = -b_0 / \ln(1 / \tanh(\beta\kappa) - 1 / \beta\kappa).$$

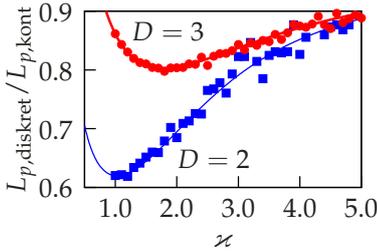


Abbildung 3.6: Der Zusammenhang zwischen der Persistenzlänge beim diskreten Modell $L_{p,diskret}$ nach Gleichung (3.7) und beim kontinuierlichen Modell L_p nach Gleichung (3.4) in zwei (blaue Quadrate) und drei (rote Kreise) Dimensionen. Für $L_p \gg 1$ geht $L_{p,diskret}/L_p \rightarrow 1$.

²² Unter der Zwangsbedingung $|t| \equiv 1$ wären nur Rotationen möglich, die zu großen Ortsänderungen entlang des Polymers führen. Ohne diese Einschränkung lassen sich einfach einzelne Beads bewegen.

Abbildung 3.7: Skizze zur SHC und Einführung der Monge-Parametrisierung. Im Limes schwach gebogener Ketten lässt sich eine Vorzugsrichtung x definieren, entlang derer die Kette durch die Auslenkungsfunktion $u(x)$ definiert ist.

²³ Wie in Abbildung 3.1 schon erwähnt, ist ein Aktin-Monomer ca. 5 nm breit. Dies bedeutet bei $N=100$ Kettengliedern entspricht die Diskretisierungslänge b_0 ca. 20 Monomeren.

deutlich vom kontinuierlichen Ergebnis (3.4) ab[188]

$$L_{p,diskret} = -b_0 / \ln \left(\frac{I_{D/2}(\beta\kappa)}{I_{D/2-1}(\beta\kappa)} \right), \quad (3.7)$$

wobei I_n die n -te modifizierte Besselfunktion²¹ bezeichnet. In Abb. 3.6 ist der Einfluss der Diskretisierung auf die Persistenzlänge $L_p(\kappa)$ dargestellt. Für alle numerischen Ergebnisse wird die Beziehung zwischen Biegesteifigkeit und Persistenzlänge einer diskreten Kette nach Gleichung (3.7) verwendet, das heißt im Folgenden gilt

$$L_p \equiv L_{p,diskret},$$

was sich insbesondere für kleine κ , also auf flexible Ketten auswirkt.

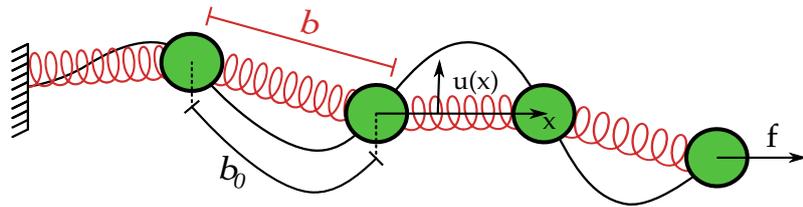
Der quadratische End-zu-End-Abstand lässt sich analog zur kontinuierlichen Kette aus den Tangentenkorrelation $\langle \hat{t}_i \hat{t}_{i+1} \rangle = \langle \cos(\vartheta) \rangle = I_{D/2}(\beta\kappa) / I_{D/2-1}(\beta\kappa)$ bestimmen

$$\langle R_{diskret}^2 \rangle(\beta\kappa) = N \langle b^2 \rangle \left(1 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} (1 - i/N) \langle \cos(\vartheta) \rangle^i(\beta\kappa) \right), \quad (3.8)$$

wobei die quadratische Bondlänge $\langle b^2 \rangle(k)$ von der Federkonstante abhängt. Gerade für sehr kleine $\beta\kappa$ unterscheiden sich das diskrete, extensible und das kontinuierliche, inextensible Modell signifikant. Dies wirkt sich insbesondere auf die kritische Potentialstärke im flexiblen Limes aus.

Die Federkonstante der SHC

Die Einführung der Federn erlaubt eine effektivere Simulation mit einem ortsabhängigen Potential.²² Die SHC lässt sich als abstrahiertes, vergrößertes WLC-Modell verstehen, bei dem die Fluktuationen auf der Diskretisierungslänge b_0 eines kontinuierlichen, inextensiblen Fadens durch eine effektive Streckenergie ausgedrückt werden.



Wird beispielsweise ein Aktin-Filament mit einer Konturlänge $L_c = 10 \mu\text{m}$ durch eine Kette von $N = 100$ Segmenten simuliert, entspricht ein Segment $b_0 = 0.1 \mu\text{m}$, was deutlich länger als die Monomergröße von Aktin ist.²³ Die fehlenden Fluktuationen auf Längen kleiner als b_0 zeigen sich dann durch die variable Tangentenlänge $|t_i|$. Zieht man mit einer Kraft f an der Kette und bestimmt die resultierende Längendifferenz $b - b_0$, wie in Abb. 3.7 gezeigt, lässt sich die effektive Federkonstante über die lineare Kraft-Auslenkung-Beziehung zu[189]

$$k = 3\pi^4 k_B T L_p^2 / b_0^4 \quad (3.9)$$

bestimmen, die die fehlenden Fluktuationen auf Längen der Diskretisierungslänge b_0 charakterisiert.

Für typische Simulationsparameter ν, b_0 ergibt sich ein $k \gg 1$, weshalb für die Simulation aus Laufzeitgründen eine von L_p unabhängige, kleinere Federkonstante²⁴ $k < 1000 k_B T / b_0^2$ verwendet wird.

3.3 Adsorption an einem ebenen Substrat

Im Folgenden wird die Polymeradsorption an einem ebenen Substrat diskutiert. Für den zweidimensionalen Fall sind in Abbildung 3.8 typische Beispielkonfigurationen von adsorbierten Polymeren gezeigt. Die Adsorptionsstärke des Substrats ist knapp oberhalb der kritischen Potentialstärke gewählt. Dabei unterscheiden sich die adsorbierten Konfigurationen charakteristisch im steifen beziehungsweise flexiblen Limes, was zu dem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten führt. Eine flexible Kette $L_p / \ell < 1$ vollzieht innerhalb des Potentials Schleifen und hat dadurch eine kompakte Form. Steife Ketten wiederum sind gestreckt und können innerhalb des Potentials keine Schleifen bilden.

3.3.1 Die kritische Potentialstärke ...

Die Parameterabhängigkeit der kritischen Potentialstärke (oder Adsorptionsstärke) g_c für die Adsorption an einer ebenen Wand lässt sich mit Hilfe eines einfachen Skalenarguments abschätzen. Dabei konkurrieren die entropischen Kosten für das Einengen des Polymers auf $0 < z < \ell$ mit dem Energiegewinn durch das attraktive Potential. Die freie Energie pro Segment im Potential ist dann $\Delta f = Ts - g$, wobei s den Entropieverlust pro Länge gegenüber eines freien Polymers angibt. Ist der Unterschied in der freien Energie zwischen freiem und gebundenem Polymer negativ $\Delta f < 0$, adsorbiert das Polymer und man erhält so die kritische Potentialstärke $g_c = Ts$.

Zur Abschätzung der entropischen Kosten ist die so genannte Kollisionslänge λ entscheidend, welche die typische Längenskala ist, bei der ein Polymer durch die Wand oder die Potentialgrenze eingeschränkt wird.[190] Die entsprechenden entropischen Kosten pro Kollisionslänge sind dann von der Ordnung $s = 1k_B / \lambda$. [160, 168]

... im flexiblen Limes

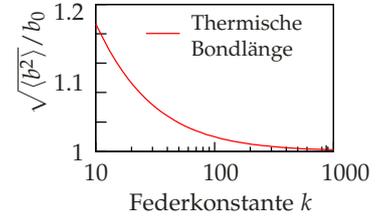
Für ein flexibles Polymer $L_p \ll \ell$ lässt sich die Kollisionslänge λ über den quadratischen End-zu-End-Abstand abschätzen. Aus $\langle R^2 \rangle = 2L_p \lambda \sim \ell^2$ mit der Kuhnlänge $2L_p = b_0$ ergibt sich $\lambda \sim \ell^2 / L_p$ und somit

$$g_{c,F} = c_F \frac{k_B T L_p}{\ell} \quad (3.10)$$

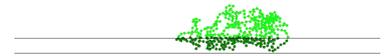
mit $c_F = \pi^2 / (4D)$.

Der Vorfaktor c_F lässt sich mit Hilfe einer Transfermatrixrechnung bestimmen, die auf das Problem eines quantenmechanischen Teilchens

²⁴ Nach Gleichung (3.9) entspricht $k = 1000 k_B T / b_0^2$ ungefähr $L_p / b_0 \approx 1$. Daher werden zumindest nie zu harte Federn verwendet. Die Definition der Biegesteifigkeit (3.6) erfordert, dass die Bondlängenfluktuationen $\langle b^2 \rangle$ klein sind, so dass auch keine zu kleinen Federkonstante k gewählt werden sollte:



a) $L_p / \ell \approx 0.37$



b) $L_p / \ell \approx 0.73$



c) $L_p / \ell \approx 1.86$



d) $L_p / \ell \approx 3.45$



e) $L_p / \ell \approx 7.45$



f) $L_p / \ell \approx 15.72$

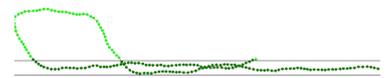


Abbildung 3.8: Beispielkonfigurationen einer adsorbierten Kette bei unterschiedlichen Persistenzlängen. Die Potentialstärke ist dabei knapp überkritisch. Die Simulationsparametern entsprechen den größeren blauen Punkten in Abb. 3.15 (B).

in einem Kastenpotential vor einer Wand führt.[17]

Für fallende Biegesteifigkeit $L_p \rightarrow 0$ sinkt die effektive Bondlänge, während die Beadanzahl steigt. Mit kleiner werdender Bondlänge nehmen die Ortsfluktuationen ab und daher sinken auch die entropischen Kosten für die Einschränkung auf das Potential. Dies ist der Grund warum im flexiblen Grenzfall die kritische Potentialstärke verschwindet.

... im steifen Limes

Für große Persistenzlängen $L_p \gg L_c$ ist eine semiflexible Kette nur schwach gebogen und weist bezüglich einer ausgezeichneten Richtung²⁵ x keine Überhänge auf (Abb. 3.7). Parametrisiert man die Kette statt in Bogenlänge in kartesischen Koordinaten $r(x) = (x, z(x))$ wird dies *Monge-Parametrisierung* genannt. Die Fluktuationen senkrecht zur Vorzugsrichtung faktorisieren dann und man erhält ein effektives System in 1 + 1 Dimensionen, wobei zwischen der Vorzugsrichtung und der dazu senkrechten Richtung unterschieden wird. Das Energiefunktional (3.2) vereinfacht sich so zu

$$\mathcal{H}[z(x)] \approx \int_0^{L_c} dx \frac{\kappa}{2} (\partial_x^2 z)^2. \quad (3.11)$$

Das thermisch freie Verhalten einer schwach gebogenen Kette lässt sich dann mit Hilfe der Rauigkeit und der Tangentenfluktuationen

$$\langle z^2(x) \rangle \sim \frac{L^3}{L_p} \quad \text{und} \quad \langle (\partial_x z)^2(x) \rangle \sim \frac{L}{L_p} \quad (3.12)$$

charakterisieren. Die Kollisionslänge lässt sich über $\langle z^2 \rangle(\lambda) \sim \lambda^3 / L_p \sim \ell^2$ (Gl. (3.12)) zu $\lambda_{SF} \sim L_p^{1/3} \ell^{2/3} \gg L_p$ abschätzen,[190–192] was zu der kritische Potentialstärke

$$g_{c,SF} \sim \frac{k_B T}{\lambda_{SF}} = c_{SF} \frac{k_B T}{\ell} \left(\frac{D-1}{2} \frac{L_p}{\ell} \right)^{-1/3} \quad (3.13)$$

$$\text{mit } c_{SF} = 3^{-1/3} \Gamma(1/3) / 2 \simeq 0.929 \quad (3.14)$$

führt.[164, 168, 172, 177] Für die schwach gebogene Kette gilt dimensionsunabhängig $L_p = \beta \kappa$, weshalb durch Gleichung (3.4) beim Übergang zur WLC ein dimensionsbehafteter Faktor erzeugt wird. Mit dem Energiefunktional (3.11) lässt sich eine analytische Transfermatrix-Rechnung zur Bestimmung der kritischen Adsorptionsstärke durchführen und man erhält den numerischen Vorfaktor c_{SF} . [30]

Für kleine Fluktuationen um einen Stab bei großer, aber endlicher Biegesteifigkeit, ist die entropische Einschränkung klein, was dazu führt, dass die kritische Potentialstärke g_c mit steigender Persistenzlänge abnimmt und im Limes eines unendlich langen, starren Stockes verschwindet (Abb. 3.9).

Der Vergleich beider Limiten (3.10) und (3.13) zeigt, dass die kritische Potentialstärke g_c im flexiblen Regime mit der Persistenzlänge *steigt*, während sie im steifen Limes *sinkt*. Daher sollte die kritische

²⁵ Diese Vorzugsrichtung ist z.B durch die erste Tangente gegeben.

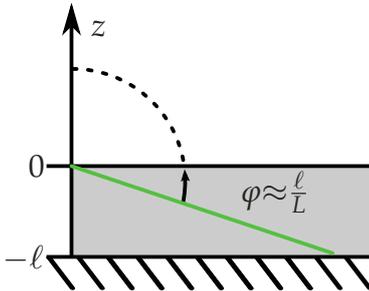


Abbildung 3.9: Ein starrer Stock endlicher Länge L_c , der am Potentialrand befestigt ist, hat den Rotationsfreiheitsgrad φ und die freie Energie

$$\beta F = -\ln \left(\frac{\pi}{2} + \frac{\ell}{L_c} \exp(\beta g L_c) \right).$$

Über die im nächsten Abschnitt diskutierte Kumulantenmethode ergibt sich direkt die kritische Potentialstärke

$$\beta g_c = \frac{1}{L_c} \ln \left(\frac{\pi L_c}{2 \ell} \right),$$

die im thermodynamischen Limes verschwindet. Dies ist auch argumentativ begründbar, da ein adsorbierter Stock einen Rotationsfreiheitsgrad verliert, während der Energiegewinn linear mit der Länge geht.

Potentialstärke ein *Maximum* aufweisen, wenn die Persistenzlänge in der Größenordnung der Potentialreichweite $L_p \sim \ell$ liegt. Das semiflexible Regime ist also am ungünstigsten für Adsorption. Dies kann in Anwendungen benutzt werden, um Adsorption zu unterdrücken.

... im semiflexiblen Regime

Für das semiflexible Regime wird im Folgenden eine Interpolationsfunktion für die effektive, kritische Potentialstärke $\beta g_c \ell$ in Abhängigkeit des dimensionslosen Parameters L_p/ℓ

$$\frac{g_c \ell}{k_B T} = \mathcal{I} \left(\frac{L_p}{\ell} \right).$$

zwischen den beiden Grenzfällen (3.13) und (3.10)

$$\mathcal{I}(x) \approx \begin{cases} c_F x & \text{für } x \ll 1 \\ c_{SF} x^{-1/3} & \text{für } x \gg 1 \end{cases}$$

konstruiert. Es können noch weitere Bedingungen an die Interpolationsfunktion abgeleitet werden, die von einer solchen Funktion erfüllt werden müssen. Im steifen Limes lässt sich die führende Korrektur bei sinkender Biegesteifigkeit zu

$$\mathcal{I}(x) \approx c_{SF} x^{-1/3} + \mathcal{O}(x^{-1}) \quad \text{für } x \gg 1 \quad (3.15)$$

bestimmen.[161]

Die Funktion $\mathcal{I}(x) = c_1 x / (1 + c_2 x^{4/3})^{-1}$ mit $c_1 = c_F$ und $c_2 = c_F / c_{SF}$ erfüllt gerade beide Grenzfälle. Die Einschränkung durch Gleichung (3.15) motiviert dann einen weiteren Term mit einem freien Parameter c_3

$$\mathcal{I}_1(x) = \frac{c_1 x}{1 + c_2 x^{4/3} + c_3 x^{2/3}}. \quad (3.16)$$

Die Parameter c_2 und c_3 bestimmen nun die Position des Maximums der kritischen Potentialstärke

$$x_{\max} = \sqrt[3]{\frac{c_3}{2c_2} + \sqrt{\frac{3}{c_2} + \left(\frac{c_3}{2c_2}\right)^2}}.$$

Analog zu den Skalenargumenten des letzten Abschnitts lässt sich eine Interpolationsfunktion auch über die Abschätzung der Kollisionslänge $\lambda^2 \sim \langle z^2 \rangle$ motivieren. Für die WLC in zwei Dimensionen lässt sich die thermische Rauigkeit analytisch bestimmen

$$\frac{\langle z^2 \rangle(L)}{L_{p,D}^2} = d_F f_{d_1}(L/L_{p,D})$$

$$\text{mit } f_{d_{SF}}(x) = (x - 1 + e^{-x}) - e^{-2d_{SF}x} (-x - 1 + e^x), \quad (3.17)$$

wobei d_F durch den flexiblen und d_{SF} durch den steifen Limes bestimmt werden (Abb. 3.10).

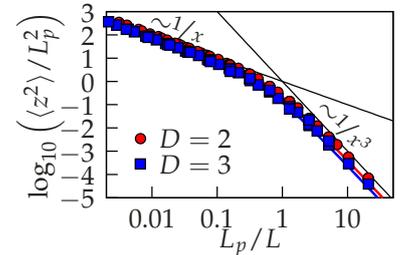


Abbildung 3.10: Simulationsergebnisse zur Bestätigung der Skalenfunktion (3.17). Für eine wohldefinierte z -Richtung ist bei den Simulationen die erste Tangente fixiert. Über eine Ausgleichsrechnung erhält man $d_{SF,D=2}=0.76(4)$ und $d_{SF,D=3}=0.73(8)$ für zwei beziehungsweise drei Dimensionen, welche im Rahmen der statistischen Ungenauigkeit gut übereinstimmen. Auch die Erwartungen für den flexiblen Parameter $d_{F,D=2}=0.987(7)$ und $d_{F,D=3}=0.63(1)$ passen hinreichend gut zu der Erwartung $d_{F,D}=2/D$. Als Längen werden $L/b_0=50,100,200,300,400$ und $L_p/b_0=1,2,4,\dots,1024$ verwendet, wobei nur Werte $L_{p,D}/L \geq 0.1$ in die Ausgleichsrechnung einfließen.

Obwohl die Bestimmung von $\langle z^2 \rangle$ in drei Dimensionen schwierig ist, sollte im steifen Regime kein Unterschied zwischen zwei beziehungsweise drei Dimensionen bestehen und im flexiblen Limes gilt $\langle z^2 \rangle = \langle R^2 \rangle / D$, weswegen $d_F = 2/D$ erwartet wird.

Über das Skalenargument $\langle z^2 \rangle(\lambda) / L_{p,D}^2 = d_2 f_{d_1}(\lambda / L_{p,D}) \sim \ell^2 / L_{p,D}^2$ lässt sich dann die kritische Potentialstärke $g_c = (k_B T / \ell) \mathcal{I}(L_{p,D} / \ell)$ mit der Skalenfunktion

$$\mathcal{I}_2(x) = \frac{1}{x f_{d_1}^{-1}(x^{-2}/d_2)} \quad (3.18)$$

und den beiden freien Parametern d_1 und d_2 bestimmen. Für die Wahl $d_1 = (c_{SF}/c_F)^3 + 1/3$ und $d_2 = c_F$ lassen sich die bekannten Grenzfälle reproduzieren.²⁶

Schaut man sich das zuvor benutzte Skalenargument genauer an, lässt sich eine zusätzliche Bedingung an eine Interpolationsfunktion herleiten. Die Asymptotik der Skalenfunktion $f_{d_1}(x)$ im steifen Limes lässt sich zu $f_{d_1}(x) = x^3 g(x)$ entwickeln, wobei $g(x)$ eine analytische Funktion mit $g(0) \neq 0$ ist. Die dazu inverse Funktion hat dann die Form $f_{d_1}^{-1}(y) = y^{1/3} \tilde{g}(y^{1/3})$ mit einer anderen analytischen Funktion $\tilde{g}(x)$, wobei wiederum $\tilde{g}(0) \neq 0$ gilt. Analog zur Herleitung von Gleichung (3.18) sollte eine Interpolation asymptotisch wie

$$\mathcal{I}(x) \sim \frac{x^{-1/3}}{\tilde{g}(\text{const } x^{-2/3})} \quad \text{für } x \gg 1 \quad (3.19)$$

gehen, was auf die heuristisch vorgeschlagene Interpolationsfunktion \mathcal{I}_1 zutrifft, wobei man \tilde{g} als $\tilde{g}(x^{-2/3} \equiv y) = (c_2 + c_3 y + y^2) / c_1$ identifizieren kann.²⁷

²⁶ Die numerischen Faktoren müssen aufgrund der Abschätzung der entropischen Kosten durch $s = k_B / \lambda$ nicht mit denen aus Gleichung (3.17) übereinstimmen.

²⁷ Ein Beispiel für eine Interpolationsfunktion, die die Grenzfälle (3.13) und (3.10), aber nicht die Bedingungen (3.15) und (3.19) erfüllt, kann zum Beispiel bei Deng *et al.*[174] gefunden werden.

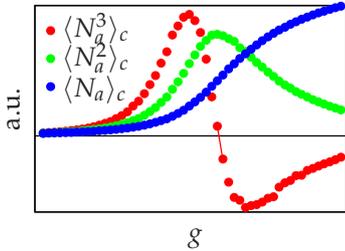


Abbildung 3.11: Die ersten drei Kumulanten des Ordnungsparameters N_a , welcher die mittlere Zahl adsorbierter Beads bezeichnet. Der Adsorptionsübergang kann nun über $\langle N_a^3 \rangle_c = 0$ bestimmt werden.

²⁸ Die mittlere Anzahl an Beads im Potential ist ein Ordnungsparameter des Adsorptionsübergangs und die Ableitung der freien Energie, weshalb ein kritischer Exponent zur Beschreibung des Adsorptionsübergangs ausreicht.

²⁹ Nahe des Adsorptionsübergangs divergiert die Korrelationslänge ξ und die Kette zeigt effektiv flexibles Verhalten mit einem kontinuierlichen Phasenübergang.

3.3.2 Numerische Bestimmung der kritischen Potentialstärke

Zur Messung der kritischen Potentialstärke werden zwei Methoden benutzt. Zum Einen lässt sich ausnutzen, dass die Ableitung der freien Energie nach g den mittleren Anteil der Kette im Potential angibt. Dies kann als Ordnungsparameter des Übergangs fungieren, worüber der Übergang ohne große Rechenkapazität bestimmt werden kann. Zum Anderen kann mit Hilfe eines *Finite-Size-Scalings* die kritische Potentialstärke bestimmt werden.

Kumulanten-Methode

Leitet man die freie Energie nach der Potentialstärke ab, erhält man den mittleren Anteil adsorbierter Polymers $\partial_g f = \langle N_a \rangle / N$, wobei N_a die Anzahl an Beads im Potential $0 < n < \ell$ bezeichnen soll.²⁸ Nahe der kritischen Potentialstärke wird ein kontinuierlicher Übergang erwartet.²⁹ Daher nutzt eine effektive Methode zur Bestimmung der kritischen Potentialstärke aus, dass die zweite Ableitung der freien Energie bezüglich der Potentialstärke $\partial_g^2 f = \langle (N_a - \langle N_a \rangle)^2 \rangle / N^2 = \langle N_a^2 \rangle_c$ divergieren sollte. Die Korrelationslänge divergiert am Übergang $\xi \sim (g - g_c)^\nu$ und es treten bei $\xi > L_c$ Finite-Size-Effekte auf,

so dass $\langle N_a^2 \rangle_c$ für endliche Kettenlängen ein Maximum zeigt. Wie in Abb. 3.11 gezeigt, weist die dritte Ableitung daher eine Nullstelle bei $g = g_c$ auf $\partial_g^3 f = \langle N_a^3 \rangle_c = \langle (N_a - \langle N_a \rangle)^3 \rangle / N^3 = 0$. Da die Steigung von $\langle N_a^3 \rangle_c$ sehr groß, beziehungsweise das Maximum der zweiten Kumulante sehr scharf ist, hat sich gezeigt, dass es ausreicht die Nullstelle über eine Gerade zwischen dem ersten negativen und letzten positiven Wert zu bestimmen.

Die Kumulantenmethode erfordert nur geringe Rechenkapazität und ist für die Erstellung aller folgenden Phasendiagramme verwendet worden.

Finite-Size-Scaling

Für das Finite-Size-Scaling lässt sich zum Beispiel³⁰ die Längenabhängigkeit der Fluktuation C der potentiellen Energie in der Nähe eines kontinuierlichen³¹ Übergangs verwenden. Diese wird durch die Skalenfunktion

$$f((g - g_c)L_c^{1/\nu}) = L_c^{-2/\nu} C \quad (3.20)$$

mit $C = \beta^2 (\langle \mathcal{H}_{\text{Pot}}^2 \rangle - \langle \mathcal{H}_{\text{Pot}} \rangle^2)$

beschrieben.

Man kann die kritische Potentialstärke g_c und den kritischen Exponenten der Korrelationslänge ν bestimmen, indem man die durch Gleichung (3.20) gegebenen Werte für Messungen verschiedener Kettenlängen kollabiert.

Die Qualität des Kollapses für einen Parametersatz (ν, g_c) kann mit der Größe $S(\nu, g_c)$ gemessen werden, die die relativen³², quadratischen Abstände von einem Datensatz f zu den interpolierten Kurven aller anderen Datensätze mit verschiedenen Konturlängen aufaddiert[195]

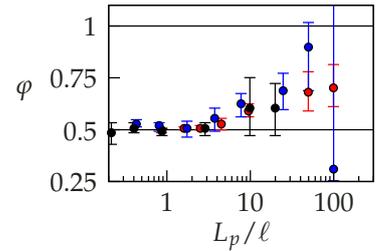
$$S(\nu, g_c) = \frac{1}{N_{\text{over}}} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k=1}^{N_{\text{over}}} \left(1 - \frac{\tilde{f}_j}{f_{i,k}} \right)^2.$$

Hierbei bezeichnet N_{over} die Anzahl der Werte von f in der Überlappregion, wie in Abb. 3.12 dargestellt ist. Für die später gezeigten Ergebnisse sind die Konturlängen $L/b_0 = 50, 100, 150, 200, 300, 400, 600$ und 800 verwendet worden. Die beste Abschätzung für den Parametersatz (ν, g_c) minimiert dann $S(\nu, g_c)$.

In Abb. 3.13 ist für einen Simulationsparametersatz die logarithmierte Größe $S(\nu, g_c)$ gezeigt. Die Bestimmung der kritischen Potentialstärke funktioniert so recht gut, während das Minimum in Richtung von ν sehr breit und flach ausfällt, was die Bestimmung des Exponenten der kritischen Korrelationslänge erschwert. Der Grund dafür ist, dass g_c die Datenpunkte (Abb. 3.12) im Wesentlichen horizontal verschiebt und damit die Überlappregion bestimmt, was zu großen Änderungen in $S(\nu, g_c)$ führt. Variationen in ν wirken sich hauptsächlich auf die Werte der spezifischen Wärme $f_{i,k}$ selbst aus, was sich in einer vertikalen Verschiebung ausdrückt.

³⁰ Das Finite-Size-Scaling lässt sich auch in der Energie durchführen[193]

$$f((g - g_c)L_c^\varphi) = -L_c^{-\varphi} E_{\text{Pot}}.$$



Der Exponent φ ist dabei nicht unabhängig von ν , wie im Vergleich mit der Abbildung 3.14 zu sehen ist.

³¹ Selbst für einen möglichen, diskontinuierlichen Übergang[14] im Limes $L_p \gg \ell$ mit $\nu \rightarrow 1$ würde die Fluktuation der potentiellen Energie wie[194]

$$L_c^{-2} C = f_1((g - g_c)L_c^d)$$

skalieren, wobei $d = 1$ die interne Dimension bezeichnet und das gleiche Verhalten wie Gleichung (3.20) zeigen.

³² Um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Parametersätze (ν, g_c) sicherzustellen, werden nur relative Abstände verwendet.

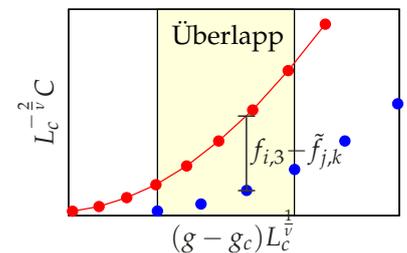
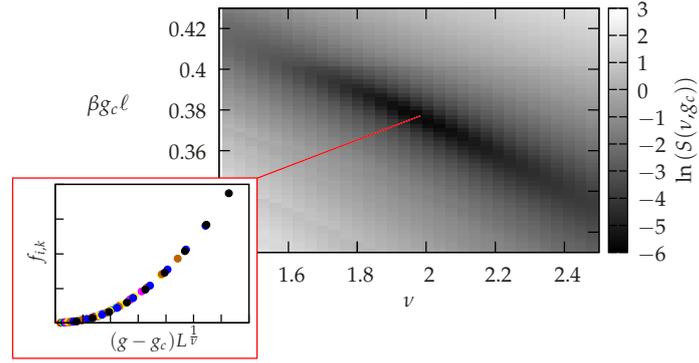


Abbildung 3.12: Beispiel für den Überlapp zweier Datensätze $L = 800 b_0$ und $L = 400 b_0$. Für die Abstandsberechnung der blauen zur roten Kurve können $N_{\text{over}} = 4$ Punkte benutzt werden. Dabei sind $g_c \ell / k_B T = 0.3$ und $\nu = 1.4$.

Abbildung 3.13: Logarithmischer Fehler $\ln(S(\nu, g_c))$ in Abhängigkeit von $\beta g_c \ell$ und ν . Die Breite und Höhe des Minimums wird verwendet, um eine Aussage über die Genauigkeit von ν, g_c zu machen. Der Inset zeigt den Kollaps der Daten $f_{i,k}$ für die optimale Wahl $\nu_{\min} = 1.99$ und $g_{c,\min} \ell / k_B T = 0.37$ bei Simulationsparametern $L_p = 2b_0$, $k = 100k_B T / b_0^2$ und $\ell = b_0$.



³³ Anschaulich kann man sich vorstellen, dass man das Minimum mit Wasser zu einer von η_2 bestimmten Höhe füllt. Der so entstehende See ist dann durch $\nu_{\min, \max}$ beziehungsweise $g_{c, \min, \max}$ begrenzt. Hier ist $\eta_2 = 0.02$ benutzt worden.

Für eine aussagekräftige Fehlerabschätzung werden minimale, beziehungsweise maximale Werte für g_c und ν bestimmt, für die $S(\nu, g_c) < (1 + \eta_2)S(\nu_{\min, \max}, g_{c, \min, \max})$ gilt. Der Parameter η_2 ist frei wählbar. ³³

Die nötige Rechenkapazität für die Bestimmung von g_c ist mittels Finite-Size-Scaling bedeutend größer als die Messung über die Kumulanten-Methode. Diese Methode ist daher nur für das Phasendiagramm der Adsorption an einer flachen Wand 3.15 benutzt worden.

Der kritische Exponent ν

Für die adsorbierte Phase $g > g_c$ lässt sich der kritische Exponent ν über den exponentiellen Abfall der Verteilung nicht adsorbierter Teilstücke der Kette – so genannte Loops – definieren.

Weiterhin charakterisiert ν das kritische Verhalten der Grundzustandsenergie $|E| \sim |g - g_c|^\nu$ in der Nähe des Adsorptionsübergangs $E = 0$.^[30] Aufgrund der Relation $|\Delta f| = |E| = 1/\xi$ beschreibt ν sowohl das kritische Verhalten der Korrelationslänge ξ und der freien Adsorptionsenergie Δf .³⁴ Aus diesem Grund bestimmt ν die Ordnung des Übergangs. Für $\nu > 1$ ist der Übergang kontinuierlich, während er für $\nu < 1$ zu einem diskontinuierlichen Übergang wird. Interessanterweise lässt sich also selbst im Falle eines diskontinuierlichen Phasenübergangs eine Korrelationslänge definieren, die am Übergang divergiert.³⁵

Abbildung 3.14 zeigt die über Finite-Size-Scaling bestimmten Werte für ν in Abhängigkeit der effektiven Persistenzlänge L_p/ℓ . Für kleine Biegesteifigkeiten ist ν ungefähr $\nu_F \approx 2$ und sinkt mit steigender Persistenzlänge gegen $\nu_{SF} \approx 1$.³⁶ Dies stimmt mit den theoretischen Erwartungen^[161] überein. Diese sagen im steifen Limes einen kritischen Exponenten von $\nu_{SF} = 1 + \log$ voraus, was einen diskontinuierlichen oder schwach kontinuierlichen Übergang zur Folge hat.

3.3.3 Phasendiagramm

Abbildung 3.15 zeigt die Simulationsergebnisse für die kritische Potentialstärke in Abhängigkeit der effektiven Persistenzlänge L_p/ℓ für die Adsorption an einem ebenen Substrat in $D=3$ (A) und $D=2$ (B).

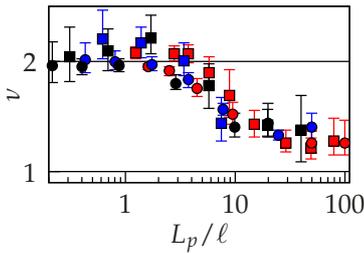
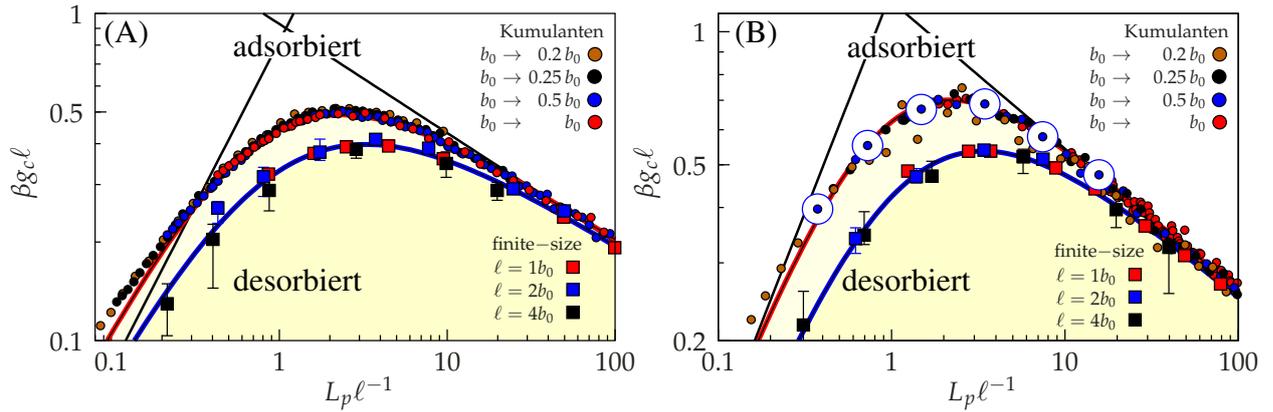


Abbildung 3.14: Der kritische Exponent ν in $D = 2$ (Quadrate) und $D = 3$ (Kreise) in Abhängigkeit der dimensionslosen Persistenzlänge L_p/ℓ für $\ell = 1b_0$ (rot), $\ell = 2b_0$ (blau) und $\ell = 4b_0$ (schwarz).

³⁴ Hyperscaling gilt also und das kritische Verhalten des Adsorptionsübergangs ist durch nur einen kritischen Exponenten bestimmt $\varphi = 1/\nu$

³⁵ Bei Polymerphasenübergängen gibt es einige bemerkenswerte Unterschiede zu kritischen Phänomenen klassischer Systeme. Eine sehr umfassende Diskussion (auch der Adsorption flexibler Polymere) lässt sich in einem Review von Klushin und Skvortsov^[16] finden.

³⁶ Das Finite-Size-Scaling hatte zunächst den Zweck, Abweichungen im flexiblen Limes zu erklären, weshalb nur effektive Persistenzlängen bis $L_p/\ell \approx 100$ simuliert wurden. Wie und ob der kritische Exponent $\nu \rightarrow 1$ geht, ist mit diesen Daten schwer zu entscheiden.



Die Persistenzlänge $L_p(\varkappa)$ ist durch Gleichung (3.7) gegeben. Die Werte für g_c sind dabei über die Kumulantenmethode und über Finite-Size-Scaling bestimmt worden und mit Hilfe der Interpolationsfunktionen \mathcal{I}_1 und \mathcal{I}_2 aus den Gleichungen (3.16) und (3.18) approximiert worden, wobei die so bestimmten Parameter in Tabelle 3.2 zusammengefasst und mit der Analytik verglichen worden sind.

Im flexiblen Regime $L_p < \ell$ lassen sich deutliche Effekte der Diskretisierung und endlichen Kettenlänge beobachten. So lässt sich der analytisch vorhergesagte lineare Anstieg der Adsorptionsenergie nicht eindeutig beobachten. Qualitativ lässt sich das mit den Diskretisierungseffekten im quadratischen End-zu-End-Abstand erklären. Nach dem Skalenargument aus Abschnitt 3.3.1 folgt die Linearität in g_c aus dem linearen Anstieg im End-zu-End-Abstand $\langle R^2 \rangle(L_p)$, der für eine diskrete Kette und sehr kleine Biegesteifigkeiten jedoch langsamer wächst, wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist. Mit größerem numerischen Aufwand sind daher die Diskretisierungseffekte untersucht worden, indem die Bondlänge $b_0 \rightarrow ab_0$ mit einem Faktor $a < 1$ skaliert wird, wobei die Konturlänge konstant bleibt $N \rightarrow N/a$. Mit diesem Verfahren lassen sich effektiv kleinere Persistenzlängen L_p/ℓ erreichen, bei gleichzeitiger Reduzierung der Diskretisierungseffekte.

Die Diskrepanz im flexiblen Limes bei der zweidimensionalen Adsorption zwischen der analytischen Erwartung und den über das Finite-Size-Scaling ermittelten Werten ist qualitativ über das verwendete Verfahren zu verstehen.³⁷

Im steifen Limes stimmen die Simulationsdaten sehr gut mit der analytischen Erwartung (3.13) überein, was an den Parameter d_1 und c_1 gut zu sehen ist. Die größeren Abweichungen in d_2 sind zum Teil durch die geringere Flexibilität der Interpolationsfunktion \mathcal{I}_2 bedingt, da im Gegensatz zu \mathcal{I}_1 nur zwei Parameter den Übergang beschreiben.³⁸ Es ist hervorzuheben, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den durch die Kumulantenmethode oder dem Finite-Size-Scaling ermittelten Werten erkennbar sind.

Der Vergleich zwischen $D = 2$ und $D = 3$ in der Abbildung 3.15 (A) und (B) zeigt, dass die kritische Potentialstärke im steifen Limes in Abhängigkeit von \varkappa/ℓ in der Tat unabhängig von der Dimension³⁹ ist. Der berechnete numerische Vorfaktor (3.14) konnte mit hoher Genauigkeit durch die Simulationen bestätigt werden.

Abbildung 3.15: Phasendiagramm für ein flaches Substrat in $D = 3$ (A) und $D = 2$ (B). Dargestellt ist die dimensionslose kritische Potentialstärke $g_c \ell / k_B T$ in Abhängigkeit zu der dimensionslosen Persistenzlänge L_p / ℓ . Der gelbe Bereich kennzeichnet die desorbierte Phase. Die durch Gleichungen (3.13) und (3.10) gegebenen Grenzfälle sind durch die schwarzen Geraden gezeigt. Über die Nullstelle der dritten Kumulanten bestimmten Werte sind mit Kreisen und die Ergebnisse des Finite-Size-Scaling mit Quadraten dargestellt. Die Simulationsparameter für die Kumulantenmethode sind $L_c = 200N b_0$, $\ell = 2b_0$, und $k = 1000 k_B T / b_0^2$, wobei verschiedene Diskretisierungslängen b_0 verwendet werden, um zu zeigen, dass b_0 keinen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Die farbigen Kurven zeigen die Interpolationsfunktion \mathcal{I}_1 (Gl. (3.16)) mit den Fitparametern c_1 , c_2 , und c_3 (Tab. 3.2) für die Kumulantenmethode (rot) und die Finite-Size-Scaling-Methode (blau). Der Übersicht halber ist die Funktion \mathcal{I}_2 (Gl. (3.18)) nicht eingezeichnet. Die größeren blauen Punkte in (B) sind die Parametersätze, die für die Snapshots in Abb. 3.8 verwendet werden.

³⁷ Für $D = 2$ und $L_p / \ell \lesssim 1$ ist ein gegenüber der Theorie zu großer kritischer Exponent $\nu > 2$ bestimmt worden, was mit der Form des Minimums der Fehlerfunktion $S(\nu, g_c)$ (Abb. 3.14) zu größeren Werten in g_c bei $\nu = 2$ führen würde.

³⁸ Die Abweichungen im flexiblen Regime wirken sich daher für \mathcal{I}_2 auch im steifen Regime aus.

³⁹ Die Dimensionsabhängigkeit der kritischen Adsorptionsstärke im steifen Limes folgt einzig aus der D -Abhängigkeit der Persistenzlänge von \varkappa .

Tabelle 3.2: Freie Parameter c_i , d_i der Interpolationsfunktionen \mathcal{I}_1 (Gl. (3.16)) und \mathcal{I}_2 (Gl. (3.18)). Dabei sind die Parameter zur besseren Vergleichbarkeit so skaliert, dass die Theoriewerte 1 ergeben. Aufgrund der schon nur numerisch zu bestimmenden Interpolationsfunktion \mathcal{I}_2 (Gl. (3.18)) ist eine Fehlerbestimmung von $\max(\mathcal{I}_2)$ nicht durchgeführt worden. Der Fehler ist in Klammern angegeben und bezieht sich auf die letzte Stelle (das heißt $1.1(1) \equiv 1.1 \pm 0.1$).

Daten	c_1/c_F	c_2c_{SF}/c_1	c_3	$\max(\mathcal{I}_1)$	d_2/c_F	$\frac{d_2}{c_{SF}^2}(d_1-\frac{1}{3})$	$\max(\mathcal{I}_2)$
Theorie (D=3)	1	1	frei	frei	1	1	frei
Kumulanten	1.50(5)	1.03(1)	0.52(6)	2.31(3)	0.969(9)	1.11(3)	2.0
Finite-Size	1.08(5)	1.04(2)	0.74(10)	3.38(7)	0.60(2)	0.99(7)	3.1
Theorie (D=2)	1	1	frei	frei	1	1	frei
Kumulanten	1.05(5)	1.03(1)	0.00(6)	2.16(5)	1.00(2)	1.32(4)	2.0
Finite-Size	0.83(5)	1.05(2)	0.52(10)	3.34(8)	0.627(8)	1.29(9)	3.3

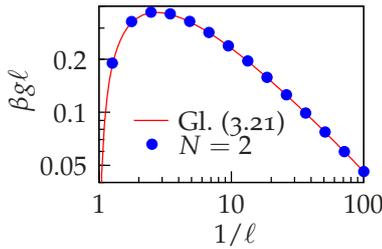


Abbildung 3.16: Kritische Potentialstärke für einen Bond mit zwei Beads, d.h. $N = 2$.

Abbildung 3.17: Finite-Size Effekte der kritischen Potentialstärke ($D = 3$: Quadrate, $D = 2$: Kreise). Die farbigen horizontalen Linien zeigen den steifen Grenzfall (3.21) ($D = 3$: durchgezogene und $D = 2$ gestrichelte Linien). Zum Vergleich ist die Interpolationsfunktion \mathcal{I}_1 mit den Werten aus Tabelle 3.2 und die Daten für $N = 200$, $D = 3$ eingezeichnet ($g_c(L_p \rightarrow \infty) = 0.026$ für $N = 200$). Die sehr kurzen, flexiblen Ketten (grün mit schwarz) $N = 10$, $\varkappa = b_0 \Rightarrow L_p = 0.86$ zeigen – wie nach der Abschätzung (3.23) erwartet – ab $L_p/\ell \lesssim 0.36$ deutliche Abweichungen zu geringeren Potentialstärken. Die mit N beschrifteten Pfeile zeigen die Richtung längerer Ketten an.

Sowohl der Anstieg der effektiven kritischen Adsorptionsenergie $\beta g_c \ell$ im flexiblen, als auch der Abfall im steifen Limes ist in $D = 2$ und $D = 3$ beobachtbar, was somit unabhängig von der Dimension zu einem Maximum bei $L_p \sim \ell$ führt. Mit dem Konzept der Kuhlänge ist dies qualitativ gut zu verstehen, da ein typisches Segment für $L_p \gtrsim \ell$ zwischen zwei Kollisionen mit der Wand und/oder Potentialgrenze kleiner als die Kuhlänge ist und die Kette sich für die Adsorption steif verhält.

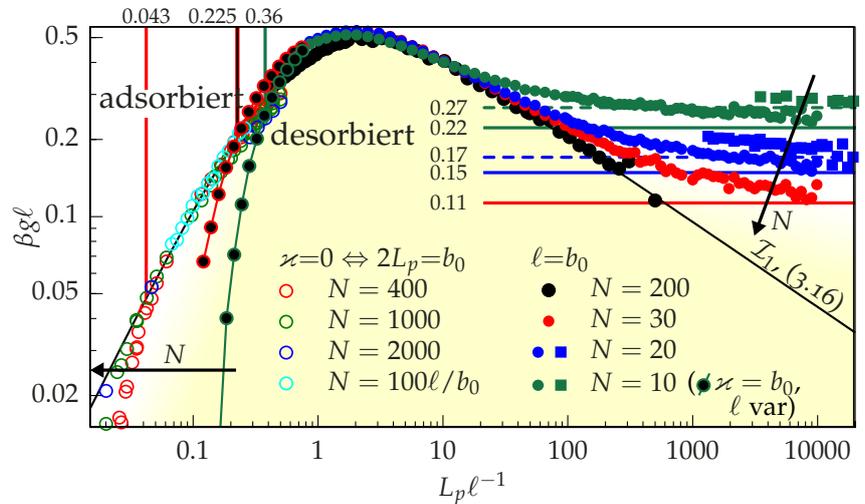
Kurze Ketten — Finite-Size-Effekte

Bis jetzt ist implizit immer der Grenzfall unendlich langer Ketten betrachtet worden. In diesem Abschnitt wird der Einfluss eines endlichen Polymerisationsgrad N auf die kritische Potentialstärke untersucht.

Im steifen Limes lässt sich die kritische Potentialstärke für einen starren Stab analytisch bestimmen (Abb. 3.9) und per Simulation bestätigen (Abb. 3.16). Für eine diskrete Kette beträgt die kritische Potentialstärke

$$\beta g_{c,\text{Stock}}(N)\ell = \frac{\ell}{(N-1)b_0} \ln \left(\Theta_D \frac{(N-1)b_0}{\ell} \right) \quad (3.21)$$

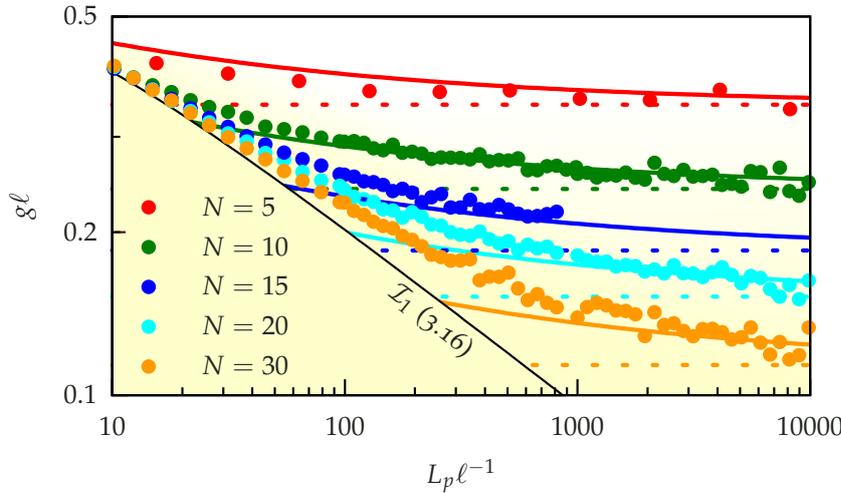
$$\text{mit } \Theta_D = \begin{cases} \frac{\pi}{2} & \text{für } D = 2 \\ 1 & \text{für } D = 3 \end{cases} \quad \text{für } L_p \rightarrow \infty.$$



In Abbildung 3.17 ist dieser Limes für Ketten mit relativ wenigen Gliedern simuliert und mit Gleichung (3.21) verglichen worden, wobei die numerischen Daten gut zu dieser Abschätzung passen. Für den Übergang vom starren Stock zu einem biegesteifen Stab mit großer aber endlicher Persistenzlänge, lässt sich numerisch eine Korrektur finden⁴⁰ (Abb. 3.18)

$$\beta g_c \ell(N, L_p/\ell) = a \left(\frac{L_p}{\ell} \right)^{-\frac{1}{3}} + \beta g_{c, \text{Stock}} \ell. \quad (3.22)$$

Zieht man von den gemessenen kritischen Potentialstärken den Limes (3.21) ab, kollabieren die Daten auf eine von N unabhängige Kurve.



⁴⁰ Vom starren Stock kommend, nehmen die Fluktuationen zu. Die zusätzlichen entropischen Kosten sollten analog zu den Skalenargumenten in den vorherigen Abschnitten mit dem thermischen Verhalten (3.12) zu erklären sein. Was zu einer Zunahme in der kritischen Potentialstärke führt.

Abbildung 3.18: Höhere Auflösung der Finite-Size-Effekte im steifen Limes und Vergleich mit der Korrektur (3.22) für sehr große, aber endliche Biegesteifigkeit $L_p \gg 1$ (durchgezogene Linien) mit $a \approx 0.222$. Zusätzlich ist auch der Limes des starren Stocks $g_{c, \text{stock}}$ aus Gleichung (3.21) mit gestrichelten Linien eingezeichnet.

Der Einfluss endlicher Kettenlängen ist im (semi-)flexiblen Regime sowohl analytisch als auch numerisch schwieriger zu fassen, so zeigt die Simulation im Bereich $L_p \approx \ell$ für $g_c(L_c)$ ein nicht-monotones Verhalten. Bei $L_p/\ell \approx 10$ ist g_c (nahezu) unabhängig von der Konturlänge und die Schar $g_c(N, L_p/\ell, \ell = 1)$ hat einen Schnittpunkt.⁴¹ Lässt man sehr kurze Ketten (hier $N < 30$) außer Acht, dann sinkt die kritische Potentialstärke im semiflexiblen Bereich für längere Ketten ab.⁴²

Für sehr flexible, hinreichend kurze Ketten $\langle R^2 \rangle \sim b_0 L_c \ll \ell^2$ ist die Wand und somit die entropische Einschränkung für das Polymer irrelevant, d.h. im flexiblen Limes nähert sich die längenabhängige, kritische Potentialstärke von unten gegen den Grenzfall unendlich langer Ketten an. Für

$$\ell_c \lesssim \sqrt{\langle R^2/D \rangle} \quad (3.23)$$

sollte man Finite-Size Effekte erwarten, da die Kollisionslänge $\lambda > L_c$ größer wird als die Konturlänge. Die Abschätzung (3.23) ist in Abbildung 3.17 für drei verschiedene Kettenlängen getestet worden, wobei diese relativ gut passt.⁴³ Für den flexiblen Grenzfall sind Ketten bei Biegesteifigkeit $\varkappa = 0$ simuliert worden und die Persistenzlänge der diskreten Kette ist dann gemäß dem Konzept der Kuhnlänge $2L_p = b_0$

⁴¹ Dieser Schnittpunkt sollte prinzipiell noch explizit von ℓ abhängen und hat keinen universellen Charakter

⁴² Daten mit $N = 1000, 800$ und 400 zeigen diesen Trend, sind der Übersicht halber aber nicht im Plot gezeigt.

⁴³ Für den End-zu-End-Abstand ist jeweils der gemessene Wert im Freien benutzt worden, d.h. $\langle R^2 \rangle(N=10, L_p=0.86) \approx 16.5$ und $\langle R^2 \rangle(N=400, L_p=0.5) \approx 415$.

⁴⁴ Ein Wellblech in $D=3$ hat kaum Einfluss auf die Adsorptionsenergie, da sich die Kette immer entlang der krümmungsfreien Achse orientieren kann.

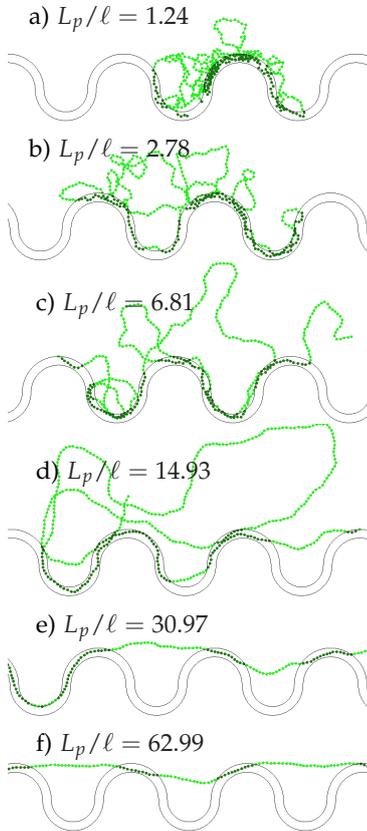


Abbildung 3.19: Beispielkonfigurationen einer adsorbierten Kette bei unterschiedlichen Persistenzlängen. Die Potentialstärke ist dabei knapp überkritisch. Simulationsparameter siehe größere blaue Punkte in Abb. 3.22.

⁴⁵ Hier ist die Annahme, dass die Krümmung keinen Einfluss auf die Kollisionslänge hat. Zumindest für das Regime $R_s \gg \lambda$ sollte diese Annahme berechtigt sein.[192]

(Abb. 3.5).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass kurze Ketten für $L_p/\ell \gg 1$ leichter desorbieren und für $L_p/\ell \ll 1$ leichter adsorbieren als unendlich lange Polymere. Mit den Gleichungen für den flexiblen (3.23) und den steifen Limes (3.21) lassen sich die beiden Extremfälle recht gut quantifizieren. Im Übergangsbereich $1 < L_p/\ell < 10$ ist der Einfluss der Kettenlänge auf die kritische Potentialstärke eher schwach ausgeprägt, die relative Abweichung beträgt nur einige Prozent.

3.4 Adsorption an einem Wellblech

Der Einfluss einer gekrümmten Wand auf die kritische Potentialstärke lässt sich an einem zweidimensionalen⁴⁴ Wellblech studieren. Ein Wellblech in zwei Dimensionen soll durch eine Reihe von alternierenden Halbkreisen mit Radius R_w beschrieben werden. Die Abbildung 3.19 zeigt das Wellblech mit Beispielkonfigurationen bei unterschiedlichen Biegesteifigkeiten. Es lassen sich vier verschiedene Regime erkennen.

- a) $R_w \gg L_p \approx \ell$: Die konkaven Halbkreise fördern die Adsorption flexibler Ketten. Diese sind schon im thermisch freien Fall kompakt und kugelförmig, so dass ein größerer Potentialgewinn gegenüber nahezu gleichen entropischen Kosten bezüglich der ebenen Wand steht.
- b),c) $R_w > L_p > \ell$: Auf der Skala der Persistenzlänge ist die Krümmung der Wand vernachlässigbar und die kritische Potentialstärke ist gleich der kritischen Potentialstärke der ebenen Wand.
- d) $R_w \approx L_p \gg \ell$: Die Persistenzlänge ist in der Größenordnung des Radius. Die Kette verhält sich wie bei der Adsorption an einem Kreis.
- e),f) $L_p > R_w \gg \ell$: Die Persistenzlänge ist so groß, dass die konkaven Halbkreise keine Rolle mehr spielen. Dies resultiert in *unvollständiger* Adsorption an den konvexen Halbkreisen.

Für das Regime $L_p \gtrsim R_w$ hat die Krümmung der Oberfläche einen großen Einfluss auf die kritische Potentialstärke. Dies kann für eine Steuerung der Adsorptionseigenschaften genutzt werden.

3.4.1 Adsorption an einem Kreis

Für die Adsorption an einem Kreis mit dem Radius R_s muss zusätzlich zu den entropischen Kosten einer an einem ebenen Substrat adsorbieren Kette⁴⁵ die durch die Krümmung $1/R_s$ gegebene Biegeenergie pro Länge $E_{R_s}/L_c \sim \frac{1}{2} \kappa / R_s^2$ aufgebracht werden. Die kritische Potentialstärke für die Adsorption an einem Kreis (Abb. 3.20) lässt sich dann mit der Konstanten $g_{c,SF}$ einer ebenen Wand (Gl. (3.13)) folgendermaßen schreiben

$$\beta g_c \ell = \beta g_{c,SF} \ell + \frac{1}{2} \frac{L_p}{\ell} \left(\frac{\ell}{R_s} \right)^2, \quad (3.24)$$

Braucht man nun einen möglichst anziehenden Kreis/Kugel kann das Minimum bei

$$L_p/\ell \sim (R_s/\ell)^{3/2} \quad (3.25)$$

mit $g_{c,\min} \sim (k_B T/\ell) (\ell/R_s)^{1/2}$ benutzt werden. Bei gegebener Persistenzlänge kann man entweder einen optimalen Radius $R_{s,opt} \sim \ell(L_p/\ell)^{2/3}$ bei konstanter Potentialreichweite oder eine optimale Potentialreichweite $\ell_{opt} \sim R_s^3/L_p^2$ bei konstantem Radius wählen.

Letzteres kann zum Beispiel mit Hilfe von Polyelektrolyten realisiert werden, indem man die Salzkonzentration anpasst. Bei Vernachlässigung thermischer Fluktuationen ist ein solches Minimum in der kritischen Potentialstärke bei der Komplexierung von Polyelektrolyten an entgegengesetzt geladenen Kugeln gefunden worden.[23, 25]

3.4.2 Unvollständige Adsorption

Bei großen Persistenzlängen $L_p > R_w \gg \ell$ und hinreichend anziehendem Potential g ist die Kette unvollständig adsorbiert.⁴⁶ Kurze Kettensegmente sind an den Kuppen des Wellblechs gebunden und dazwischen auf einer (projizierten) Länge von ungefähr $4R_w$ ist das Polymer frei. Um die kritische Potentialstärke abzuschätzen, kann man den Unterschied in der freien Energie zwischen einem gänzlich ungebundenen und einem teilweise adsorbierten Polymer abschätzen.

Als Bedingung für die unvollständige Adsorption müssen die freien Segmente der Kette den konvexen Halbkreis des Wellblechs in Potentialreichweite ℓ mit einer gewissen Steigung α treffen, wie es in Abb. 3.21 skizziert ist. Die so eingeschränkte Zustandssumme ist dann $Z(4R_w) \sim Z_0(4R_w) \alpha / v_0 \ell / z_0$, wobei $Z_0(4R_w)$ die Zustandssumme, $v_0(L) \sim (L/L_p)^{1/2}$ die Steigung und $z_0(L) \sim (L^3/L_p)^{1/2}$ die Höhe eines thermisch freien Polymers in Monge-Parametrisierung ist. Mit dem thermischen Verhalten lässt sich α zu $\alpha \sim (\ell/L_p)^{1/3}$ umschreiben und der Verlust an freier Energie ist dann

$$\begin{aligned} \Delta f_{\text{frei}} &= -w_1 \frac{k_B T}{4R_w} \ln(Z(4R_w)/Z_0(4R_w)) \\ &= w_1 \frac{k_B T}{4R_w} \ln \left[w_2 \frac{16R_w^2}{L_p \ell} \left(\frac{L_p}{\ell} \right)^{1/3} \right], \end{aligned} \quad (3.26)$$

wobei w_1 und w_2 zwei zu bestimmende numerische Konstanten sind. Sind die gebundenen Segmente ΔL lang, dann ergibt sich für den Unterschied in der freien Energie analog zur ebenen Wand

$$\Delta f_{\text{ad}} = \frac{\Delta L}{4R_w} \left(-g + c_{SF} \frac{k_B T}{\ell^{2/3} L_p^{1/3}} \right).$$

Die Bedingung $\Delta f_{\text{frei}} + \Delta f_{\text{ad}} < 0$ bestimmt die kritische Potential-

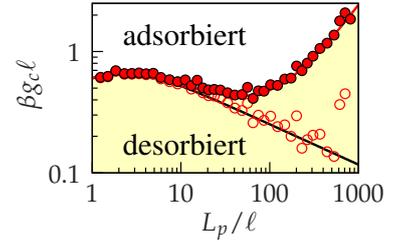


Abbildung 3.20: Phasendiagramm für die Adsorption an einem Kreis ($D=2$) mit Radius $R_s=10b_0$. Eine Ausgleichrechnung (rote Kurve) für den Radius R_s in Gleichung (3.24) ergibt erwartungsgemäß $R_s < R_{s,\text{fit}}/\ell = 10.40(6) < R_s + \ell$. Die Kreise zeigen $g_c \ell / k_B T - L_p \ell / 2R_s^2$ und liegen gut auf dem Ergebnis für eine ebene Wand (schwarze Kurve). Parameter: $N=200$, $\ell=b_0$ und $k=1000 k_B T / b_0^2$.

⁴⁶ Der Übergang zu vollständiger Adsorption sollte nach wie vor durch Gleichung (3.24) gegeben sein.

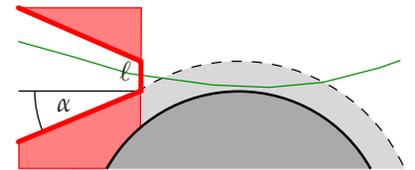


Abbildung 3.21: Skizze für die restringierte Zustandssumme. Das Wellblech ist in dunkelgrau und das Potential in hellgrau dargestellt. Der rote Bereich kennzeichnet den durch die unvollständige Adsorption ausgeschlossenen Bereich.

stärke

$$g_c = c_{SF} \frac{k_B T}{\ell^{2/3} L_p^{1/3}} + w_1 \frac{k_B T}{\Delta L} \ln \left[16w_2 \left(\frac{R_w}{\ell} \right)^2 \left(\frac{\ell}{L_p} \right)^{2/3} \right]$$

⁴⁷ Für kleinere Persistenzlängen wird der Beitrag $\Delta L \approx R_w^2/L_p$ durch die thermischen Fluktuationen dominant und es ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie bei der Adsorption auf einem Kreis $\beta g_c \ell \sim c_{SF} \left(\frac{L_p}{\ell} \right)^{-1/3} + \frac{L_p \ell}{R_w^2} \ln(\dots)$

Für stabförmige Ketten $L_p \gg R_w$ oder $T \ll 1$ ist die Länge der adsorbierten Teilstücke ΔL geometrisch zu $\Delta L = \sqrt{2R_w \ell + \ell^2}$ bestimmbar. Thermische Fluktuationen können zu einem größeren ΔL führen. Dafür vergleicht man den Kontaktwinkel $\gamma = \Delta L/R_w$ mit der freien Winkelfluktuation $\Delta\alpha = (\Delta L/L_p)^{1/2}$ und erhält die Abschätzung $\Delta L \approx R_w^2/L_p$. Für den interessanten Bereich⁴⁷ $L_p \gg R_w > \ell$ jedoch sind sowohl der Beitrag durch die ebene Wand, als auch die Winkelfluktuationen vernachlässigbar

$$\frac{g_c \ell}{k_B T} \approx \sqrt{\frac{\ell}{4R_w}} \left(w_1 + w_2 \ln \left[\left(\frac{4R_w}{\ell} \right)^2 \left(\frac{\ell}{L_p} \right)^{3/2} \right] \right) \quad (3.27)$$

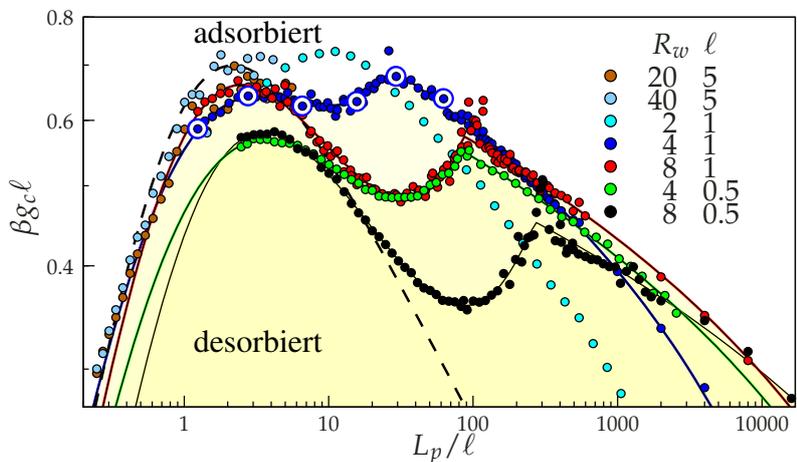
für $\frac{L_p}{\ell} \gg \left(\frac{R_w}{\ell} \right)^{3/2}$.

Die Gleichung (3.27) gilt offensichtlich für $L_p \rightarrow \infty$ nicht mehr, da die kritische Potentialstärke negativ würde. Mit der kritischen Potentialstärke einer ebenen Wand $g_{c,\text{eben}}$ als untere Schranke ist zu vermuten, dass g_c beim Wellblech gegen $g_c = 4R_w/\Delta L g_{c,\text{eben}}$ geht, wobei der Proportionalitätsfaktor gerade das Verhältnis der adhärenierten zur gesamten Länge ist. Da dies erst bei sehr großen Persistenzlängen passiert, sind keine numerischen Daten für dieses Regime verfügbar. Am ehesten passt diese Vorhersage zu den Simulationsdaten mit den Parametern $R_w=2$ und $\ell=1$ (Abb. 3.22).

3.4.3 Phasendiagramm

Die Abbildung 3.22 zeigt das Phasendiagramm der Polymeradsorption an einem Wellblech in zwei Dimensionen für verschiedene Radien R_w und Potentialreichweiten ℓ . Die im letzten Abschnitt motivierte Adsorptionsenergie für große Biegesteifigkeiten in Gleichung (3.27) und die kritische Potentialstärke für die Adsorption an einem Kreis

Abbildung 3.22: Phasendiagramm für ein adhäsives, zweidimensionales Wellblech. Gezeigt werden die durch die Kumulanten-Methode ermittelten, dimensionslosen, kritischen Potentialstärken $\beta g_c \ell$ in Abhängigkeit der dimensionslosen, effektiven Persistenzlänge L_p/ℓ in einem doppeltlogarithmischen Plot. Die Adsorption für steifere Ketten $L_p/\ell > 1$ ist maßgeblich vom Verhältnis des Radius R_w zur Potentialreichweite ℓ gegeben. Die Ausgleichskurven bestehen aus zwei Teilen: Gleichung (3.24) für kleine und Gleichung (3.27) für größere L_p/ℓ . Die großen blauen Punkte korrespondieren zu den Beispielkonfigurationen aus Abb. 3.19. Die Ketten haben $N = 200$ Beads mit einer Federstärke von $k = 100k_B T/b_0^2$.



in Gleichung (3.24) beschreiben die Daten aus der Simulation gut. Die durch eine Ausgleichsrechnung ermittelten, freien Parameter R_s/ℓ , w_1 und w_2 sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Bei

$$\frac{L_p}{\ell} \gg \left(\frac{R_w}{\ell}\right)^{3/2} \quad (3.28)$$

findet der Übergang von der Kreisadsorption zur unvollständigen Adsorption statt.

Die über eine Ausgleichsrechnung bestimmten Krümmungsradien liegen im Rahmen des statistischen Fehlers wie erwartet in dem Intervall $R_s \in [R_w, R_w + \ell]$. Die numerischen Parameter w_1 und w_2 sind in guter Näherung konstant und unabhängig von dem effektiven Krümmungsradius des Substrats R_w/ℓ .⁴⁸

$\frac{R_w}{b_0}$	$\frac{\ell}{b_0}$	$\frac{R_s}{\ell}$	w_1	w_2
4	1	4.9(1)	1.00(1)	0.549(5)
8	1	8.44(8)	1.26(3)	0.509(9)
4	0.5	8.95(6)	1.14(2)	0.513(6)
8	0.5	15.9(1)	1.3(2)	0.51(4)

Die Simulationen und die analytischen Abschätzungen zeigen, dass die kritische Potentialstärke an einer gekrümmten Oberfläche im Regime (3.25) effektiv durch die Substratkrümmung R_w kontrolliert werden kann, bei der die Adsorptionsschwelle ein lokales Minimum aufweist, dass durch die Kreisgeometrie entsteht. Wird die effektive Biegesteifigkeit erhöht, so dass (3.28) gilt, findet ein Übergang zur unvollständigen Adsorption statt, bei der der Einfluss der Krümmung R_w wesentlich geringer ausgeprägt ist (Gl. (3.27)). Für wesentlich kleinere Biegesteifigkeiten als (3.25) wird die Krümmung vernachlässigbar und es findet ein Übergang zur Adsorption an einem effektiv ebenen Substrat statt.⁴⁹ Dies lässt sich gut an den Daten mit $R_w = 20, 40$ in Abbildung 3.22 sehen, bei denen es kaum Abweichungen der kritischen Potentialstärke von der eines ebenen Substrat gibt.

Für eine Steuerung der Adsorptionseigenschaften eines gekrümmten Substrats gibt es ein Fenster an Biegesteifigkeiten, welches von den beiden Maxima bei $L_p/\ell \approx 2$ und $L_p/\ell \approx 2(R_w/\ell)^{3/2}$ begrenzt ist. Für $R_w \approx \ell$ verschwindet dieses Fenster und die beiden Maxima sind nicht mehr zu unterscheiden. Dieser Effekt lässt sich in Abb. 3.22 bei den cyanfarbigen Punkten ($R_w/\ell = 2$) beobachten.

Eine technisch relevante Anwendung ist die Adsorption von Graphenebenen auf adhäsiven waschbrett-artigen Potentialen, die aus alternierenden konkaven und konvexen Halb-Zylindern aufgebaut sind. Bei diesem Problem ist auch ein Übergang von vollständiger zu unvollständiger Adsorption diskutiert worden.[196]

3.4.4 Kissenförmiges Substrat

Eine Erweiterung auf den für Anwendungen relevanteren Fall $D = 3$ des zweidimensionalen Wellblechs kann in dem kissenförmigen Sub-

Tabelle 3.3: Ergebnisse der numerischen Parameter R_s , w_1 und w_2 für die Gleichungen (3.24) für kleine und (3.27) für große Biegesteifigkeiten.

⁴⁸ Die numerischen Parameter w_1 und w_2 sind in einem gewissen Maß abhängig von dem verwendeten Fitbereich $L_p/\ell > \text{const}(R_w, \ell)$. Da die kugelartigen Konfigurationen nahe des Übergangs von der kugelartigen zur unvollständigen Adsorption zumindest metastabil sind (siehe die Datenreihe der Parameter $R_w=8$ und $\ell=1$ bei $L_p/\ell \approx 100$), ist die effektive Persistenzlänge L_p/ℓ ab der Daten der Simulationen für die Ausgleichsrechnung verwendet werden etwas größer gewählt worden als der Schnittpunkt der beiden Ausgleichsfunktionen (3.27) und (3.24). Insbesondere funktioniert so die Ausgleichsrechnung für sehr große Persistenzlängen besser.

⁴⁹ Die Simulationsdaten legen nahe, dass die kritische Potentialstärke bei der Adsorption an einem Wellblech für kleine Biegesteifigkeiten gegenüber dem flachen Substrat reduziert ist. Dieser Effekt wächst mit abnehmender Potentialreichweite ℓ und scheint unabhängig von der Substratkrümmung R_w zu sein, solange $R_w \gg \ell$ gilt.

⁵⁰ Wie schon am Anfang dieses Abschnitts bemerkt, ist ein Wellblech in $D = 3$, dass aus alternierenden Halbzylindern besteht, nicht geeignet, die Adsorption zu steuern, da sich das Polymer parallel zu den Zylindern orientieren kann.

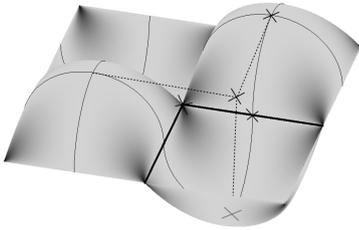


Abbildung 3.23: Das kissenförmige Substrat. Die Helligkeit kodiert dabei den numerisch bestimmten Fehler, der in der Implementation für die Potentialbreite gemacht wurde, wobei dunklere Bereiche einen höheren Fehler aufweisen. Kreuze markieren die verschiedene Punkte an denen die Kette festgehalten wurde, um mögliche Finite-Size-Effekte zu untersuchen. Die dickeren schwarzen Linien zeigen das kubische Gitter, an dem die Kette bei hoher Biegesteifigkeit bevorzugt adsorbiert.

⁵¹ Das Quadratgitter ist in Abb. 3.23 durch dickere schwarze Linien angedeutet

Abbildung 3.24: Phasendiagramm für ein kissenförmiges Substrat. Gezeigt werden die durch die Kumulanten-Methode ermittelten, dimensionslosen, kritischen Potentialstärken $\beta g_c \ell$ in Abhängigkeit der dimensionslosen, effektiven Persistenzlänge L_p / ℓ in einem doppeltlogarithmischen Plot. Für steifere Ketten ist mit Gleichung (3.29) eine Ausgleichsrechnung via a_1 und a_2 durchgeführt worden (gezeigt durch die farbigen Kurven). Bei den roten Punkten ist die Kette an fünf verschiedenen Positionen befestigt (Abb. 3.23), die aber zu den selben kritischen Potentialstärken führen. Das rechte Bild zeigt typische Konfigurationen knapp adsorbierter Ketten bei verschiedenen Persistenzlängen. Sonstige Simulationsparameter $N = 200$ und $k = 100 k_B T / b_0^2$.

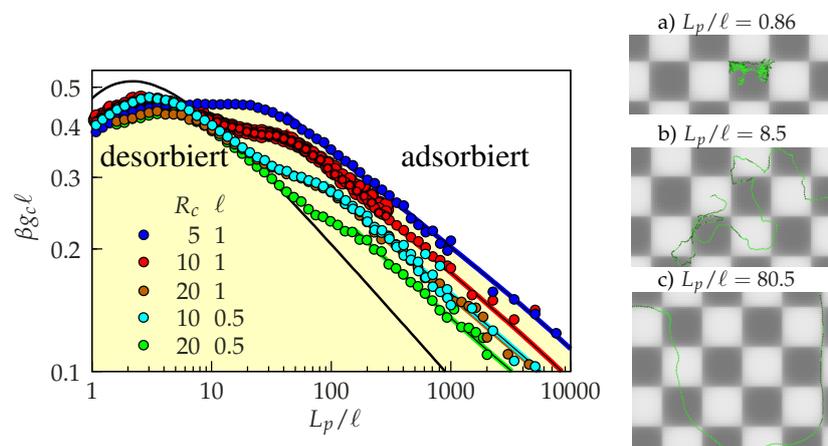
strat gesehen werden, welches in Abb. 3.23 dargestellt ist.⁵⁰ Das kissenförmige Substrat besteht aus Einheiten mit einer quadratischen Grundfläche, dessen Höhe durch $z_{R_c}(x,y) = \pm R_c \sqrt{1 - (x/R_c)^2} \sqrt{1 - (y/R_c)^2}$ mit $x,y \in [-R_c, R_c]$ gegeben ist. Diese Einheiten unterscheiden sich von Halbkugeln, haben aber an den höchsten Stellen die selben Hauptkrümmungen wie eine Kugel mit Radius R_c .

Für die Simulation wird eine effektive, approximative Methode für die Potentialreichweite verwendet. Dabei wird der attraktive Bereich nicht durch den Abstand senkrecht zur Oberfläche n (Gl. (3.1)) bestimmt, sondern durch $z_{R_c} < z < z_{R_c+\ell}$ genähert. Der relative Fehler ist in den Ecken am größten und kann für den Grenzfall $\ell \ll R_c$ zu $\frac{1}{\ell}(z_{R_c+\ell} - z_{R_c}) - 1 \approx 0.155$ abgeschätzt werden. Dieser Fehler wird in Abb. 3.23 durch die Helligkeit der Oberfläche dargestellt.

Das Phasendiagramm in Abb. 3.24 (links) zeigt, dass die Adsorptionsenergie für steifere Ketten $L_p \gg R_c$ in ähnlicher Weise von der Substratkrümmung R_c beeinflusst werden kann, wie beim zweidimensionalen Wellblech. Jedoch gibt es zwei offensichtliche Unterschiede. Im Gegensatz zum Wellblech in $D = 2$ zeigt die kritische Potentialstärke anstatt eines lokalen Minimums im Regime $L_p / \ell \sim (R_c / \ell)^{3/2}$ ein verbreitertes Maximum für $R_c / \ell \lesssim 10$, beziehungsweise eine Ausbuchtung für $R_c / \ell \gtrsim 10$.

Anders als beim zweidimensionalen Wellblech ist die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie für sehr steife Ketten (Gl. (3.28)) von der Substratkrümmung deutlich stärker ausgeprägt und die Adsorption lässt sich so besser kontrollieren. Vergleicht man die Phasendiagramme 3.24 und 3.22 im Bereich $L_p \gtrsim 100\ell$ steigt die kritische Potentialstärke beim kissenförmigen Substrat monoton mit der Substratkrümmung R_c^{-1} .

Steife Ketten adsorbieren bevorzugt zwischen den Hügeln und Tälern (siehe die Beispielkonfiguration c) in Abbildung 3.24 (rechts)), das heißt entlang der geraden Begrenzungen der quadratischen Einheiten, aus denen das kissenförmige Substrat aufgebaut ist. Diese Begrenzungen sind durch $z(x,y) = 0$ gegeben und bilden ein raumfüllendes Quadratgitter⁵¹ mit Gitterkonstante $2R_c$, das dem Polymer zur **Präferenz-Adsorption** dient. Lokal verschwindet die Substratkrümmung entlang dieses Gitters, so dass für Teilketten der Länge $2R_c$ die Ergebnisse der Adsorption an einer flachen Wand ihre Gültigkeit behalten sollten. Das Polymer wird jedoch eingeschränkt, da es durch die Gitterpunkte



gehen muss, an denen sich vier Einheiten des Substrats treffen. Dies schränkt die thermischen Fluktuationen einer adsorbierten Kette parallel zur Wand ein und erzeugt so entropische Kosten ähnlich wie bei der unvollständigen Adsorption beim zweidimensionalen Wellblech. Analog zu Gleichung (3.26) lässt sich die freie Energie zu diesen entropischen Kosten zu $\Delta f_c = a'_1(k_B T/2R_c) \ln \left[a'_2(4R_c^2/L_p \ell) (L_p/\ell)^{1/3} \right]$ abschätzen. Dies führt zu einer Erhöhung der kritischen Potentialstärke im Vergleich zu der Adsorption an einem flachen Substrat $g_c = g_c(R_s = \infty) + \Delta f_c$, beziehungsweise

$$\frac{g_c \ell}{k_B T} = c_{SF} \left(\frac{L_p}{\ell} \right)^{-\frac{1}{3}} + \frac{\ell}{2R_c} \left(a_1 + a_2 \ln \left[\left(\frac{2R_c}{\ell} \right)^2 \left(\frac{\ell}{L_p} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right). \quad (3.29)$$

Die kritische Potentialstärke wird also um einen von der Substratkrümmung abhängigen Betrag verschoben, wobei dieser schwach, logarithmisch von der Persistenzlänge L_p abhängt und mit größerer Krümmung $1/R_c$ steigt. Die Vorhersage durch dieses Skalenargument lässt sich durch Simulationen bestätigen. Die in Tabelle 3.4 aufgeführten bestimmten numerischen Parameter a_1 und a_2 sind im Wesentlichen unabhängig von dem effektiven Krümmungsradius R_c/ℓ .

Mit dem kissenförmigen Substrat lässt sich also die Adsorption im steifen Limes $L_p \gg R_c$ deutlich besser beeinflussen, als dies für das Wellblech möglich ist, bei dem es nur ein begrenztes Persistenzlängenfenster zur Steuerung der kritischen Potentialstärke gibt.

3.5 Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe von analytischen Argumenten und MC-Simulationen ist der Adsorptionsübergang von semiflexiblen Polymeren an ebenen und gekrümmten Substraten untersucht worden. Die kritische Potentialstärke ergibt sich aus dem Zusammenspiel der beteiligten Längenskalen

- der Persistenzlänge L_p ,
- der Reichweite ℓ des attraktiven Adsorptionspotential und
- des charakteristischen Krümmungsradius des Substrats R .

Für ein planares Substrat $R \rightarrow \infty$ ist Adsorption unterdrückt, wenn die Persistenzlänge und die Potentialreichweite in etwa gleich groß sind $L_p \sim \ell$, das heißt die kritische Potentialstärke zeigt ein Maximum in Abhängigkeit der Biegesteifigkeit. Der Übergang vom flexiblen zum steifen Regime lässt sich mit den zwei vorgestellten Interpolationsfunktionen (3.16) und (3.18) quantitativ gut beschreiben.

Für ein kugelförmiges Substrat mit Radius R_s und steife Ketten dominiert die zusätzliche Biegeenergie, die benötigt wird die Kette um die Kugel zu biegen. Dies resultiert in einer *optimal klebrigen* Kugel für $L_p/\ell \sim (R_s/\ell)^{3/2}$ (Gl. (3.25)), was sich in einem lokalen Minimum der kritischen Potentialstärke zeigt (Abb. 3.20).

Ein Wellblech aus Zylindern mit Radius R_w zeigt keine großen Abweichungen zu der Adsorption an einem ebenen Substrat, da sich das

R_c/b_0	ℓ/b_0	a_1	a_2
5	1	1.09(1)	0.25(1)
10	1	1.1(1)	0.39(5)
20	1	1.1(1)	0.47(4)
10	0.5	1.1(2)	0.51(5)
20	0.5	1.2(4)	0.5(1)

Tabelle 3.4: Ergebnisse für die numerischen Parameter a_1 und a_2 bei $L_p \gg R_c$ via einer Ausgleichsrechnung mit Gl. (3.29).

Polymer entlang der Zylinder orientiert, um Biegung zu vermeiden. Daher ist es so nicht möglich die Adsorption durch die Substratgeometrie zu steuern. Wird die Kette allerdings auf die Ebene senkrecht zu den Zylindern eingeschränkt, gibt es einen zusätzlichen Übergang von kugelartiger Adsorption mit einem Minimum in der kritischen Potentialstärke zu unvollständiger Adsorption, bei denen das Polymer nur auf *Spitzen* des zweidimensionalen Wellblechs adsorbiert. Dies passiert für genügend steife Ketten $L_p/\ell \gg (R_w/\ell)^{3/2}$ (Gl. (3.28)), bei dem die Persistenzlänge deutlich länger ist als für das Auftreten des Minimums bei der Adsorption an einem Kreis. In dem Persistenzlängenbereich $1 \lesssim L_p/\ell \lesssim (R_w/\ell)^{3/2}$ ist es möglich die Adsorptionsstärke durch die Substratkrümmung zu steuern, wobei es wie bei der Kugeladsorption einen *optimal klebrigen* Substratradius R_w gibt, wenn die Bedingung $L_p/\ell \sim (R_w/\ell)^{3/2}$ (Gleichung (3.25)) erfüllt ist.

Bei dem vorgestellten kissenförmigen Substrat ist es möglich, die Adsorption auch in drei Dimensionen durch die Adsorptionsgeometrie zu beeinflussen. Das kissenförmige Substrat besteht aus Einheiten, die auf einem quadratischen Gitter angeordnet sind. Die Substratkrümmung auf den Gitterlinien verschwindet lokal, was zur Vermeidung von Biegung für steife Polymere dient. Allerdings wird die Kette eingeschränkt, da es durch die Gitterpunkte gehen muss und so entropische Kosten verursacht. Für genügend hohe Persistenzlängen $L_p \gg R_c$ führt das zu einem Anstieg der kritischen Potentialstärke, welcher durch die Gitterkonstante, beziehungsweise die inverse Substratkrümmung R_c bestimmt wird. Anders als beim zweidimensionalen Wellblech lässt sich so die Adsorption auch für sehr steife Ketten steuern.

Es ist anzunehmen, dass auch andere, eventuell unregelmäßiger gekrümmte Oberflächen durch geeignete Verhältnisse der Substratkrümmung, der Persistenzlänge und der Potentialreichweite *klebrige* und eher abstoßende Regionen zeigen. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen jedenfalls, dass nicht nur Fluktuationen senkrecht zu lokal flachen Gebieten wichtig sind, sondern auch die Umgebung und Krümmung von lokal flachen Linien bevorzugter Adsorption.

3.5.1 Vergleich zu Experimenten

In realen Systemen kann das anziehende Potential zum Beispiel durch abgeschirmte elektrostatische Wechselwirkungen zwischen einem Polyelektrolyt und einer geladenen Oberfläche hervorgerufen werden. Die Potentialreichweite ist dann durch die Debye-Hückel-Länge $\ell_{\text{DH}} \sim (8\pi\ell_B c)^{-1/2}$ gegeben, wobei $\ell_B = e^2 4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T$ die Bjerrum-Länge⁵² ist und c die Konzentration einfach geladener Gegenionen.

Ist das Polymer mit einer Linienladungsdichte τ und die Oberfläche mit einer entgegengesetzten Oberflächenladungsdichte σ versehen, dann ist der Energiegewinn pro Länge $\beta g \sim \sigma \tau \ell_B \ell_{\text{DH}}$.

Für die Komplexation oder Adsorption gibt es reichlich experimentelle Daten. Die Adsorption wird hierbei durch die kritische Oberflächenladung σ_c bewirkt, welche eine Abhängigkeit von der Abschir-

⁵² Die elektrostatische Energie zweier Elementarladungen e im Abstand einer Bjerrum-Länge entspricht der thermischen Energie.

mungslänge $\sigma_c \propto \ell_{\text{DH}}^{-a}$ mit einem charakteristischen Exponenten a hat.[197, 198] Nach den Gleichungen (3.10) und (3.13) gilt dann

$$\beta g_c \ell \equiv \sigma_c \ell_{\text{DH}}^2 \sim \begin{cases} (L_p/\ell)^{-\frac{1}{3}} & \text{für } L_p \gg \ell \\ L_p/\ell & \text{für } L_p \ll \ell \end{cases}.$$

Die Persistenzlänge eines Polyelektrolyts besteht aus einem mechanischen und einem elektrostatischen Anteil, der durch die elektrostatische Abstoßung erzeugt wird $L_p = L_{p,\text{mech}} + l_B \tau^2 \ell_{\text{DH}}^2/4$. [150, 199] Je nachdem, ob der mechanische oder der elektrostatische Anteil dominiert, lassen sich für die Adsorption an einem ebenen Substrat vier verschiedene Regime mit unterschiedlichen Exponenten a finden

$$a = \begin{cases} 5/3 & \text{steifer Limes} \\ 3 & \text{flexibler Limes} \\ 7/3 & \text{steifer Limes} \\ 1 & \text{flexibler Limes} \end{cases} \quad \begin{array}{l} L_p \text{ mechanisch dominiert} \\ L_p \text{ elektrostatisch dominiert} \end{array}$$

Zu den experimentellen Daten[198] passt am besten der Exponent $a = 1$, welcher zu einer elektrostatisch dominierten Persistenzlänge und dem flexiblen Limes für die Adsorption an einem flachen Substrat gehört. Zwar adsorbieren dort Polyelektrolyte an Proteinen und Mizellen, jedoch ist die mechanische Persistenzlänge der verwendeten Polyelektrolyte sehr klein und die Proteine deutlich größer.⁵³

Diese Einordnung erklärt auch sich widersprechende Ergebnisse früherer Arbeiten. Simulationen adsorbierter, semiflexibler Polymere[175, 176] haben eine fallende kritische Potentialstärke mit steigender Biegesteifigkeit gefunden. Diese Simulationen haben im steifen Limes stattgefunden, bei dem die Persistenzlänge deutlich größer ist als die Potentialreichweite. Andererseits haben Simulationen von adsorbierenden Polyelektrolyten[22] eine steigende kritische Potentialstärke mit steigender elektrostatischer Persistenzlänge gefunden, wobei diese im flexiblen Regime mit kleiner elektrostatischer Persistenzlänge simuliert wurden.

Aufgrund der immer weiter verbesserten experimentellen Messmethoden, die die mögliche Auflösung zu immer kleineren Skalen verschiebt, kann man einzelne, mittels Verarmungswechselwirkung adsorbierte Aktin-Filamente in drei Dimensionen vermessen und mit Simulationen zu vergleichen. In einer Arbeit von Welch *et al.*[200] sind der steife Limes und die Effekte der endlichen Kettenlänge in diesem Regime untersucht worden, wobei die Ergebnisse recht gut mit Gleichung (3.13) übereinstimmen.

3.5.2 Polymere mit Selbstvermeidung

In diesem Kapitel sind Effekte durch Selbstvermeidung ignoriert worden. Solange die Kette hinreichend steif und kurz ist, sollte dieses Vorgehen auch eine sehr gute Näherung sein. Für Ketten im flexiblen

⁵³ Für die Adsorption von steifen Polyelektrolyten an gekrümmten, kugelförmigen Substraten wäre die nötige Korrektur gemäß Gleichung (3.24) $\sigma_c \propto \tilde{z}^0(L_p/\ell)$, bzw. für elektrostatisch dominierte Persistenzlänge $\sigma_c \propto \tilde{z}^{-1}$ (also $a = -1$) oder mechanisch dominierte Persistenzlänge $\sigma_c \propto \tilde{z}$ (also $a=1$).

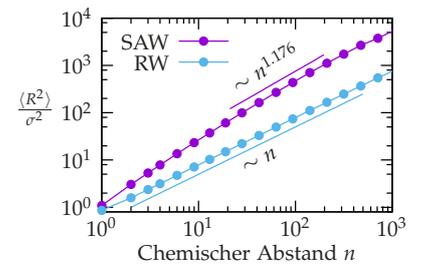


Abbildung 3.25: Vergleich der mittleren quadratischen Abstände zweier Beads einer selbstvermeidenen Kette (SAW), die mit Hilfe einer Kette aus harten Kugeln modelliert ist und einer idealen Kette (RW). Die harten Kugeln bewirken ein *Aufquellen* der Kette. Es gibt Abweichungen des SAW vom theoretisch erwarteten Monom $\sim n^{1.176}$ bei kleinen und großen n . Die harten Kugel erzeugen durch den Ausschluß von kleinen Bondwinkel eine effektive Steifigkeit, die die Abweichungen bei kleinen n erklären könnten. Die Abweichung bei großen n könnte durch Selbstwechselwirkung mit einem periodischen Bild oder einfach zu kurzer Messzeit entstanden sein.

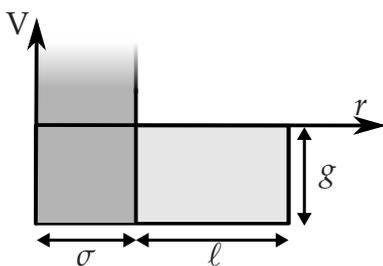


Abbildung 3.26: Modellierung der Selbstvermeidung im kontinuierlichen Raum durch harte Kugeln. Auf einem Gitter wird häufig das Bond-Fluktuation-Modell verwendet, wenn Selbstvermeidung wichtig wird.

⁵⁴ Dieses Ergebnis gilt nur für $D \leq 4$. $D = 4$ ist die kritische Dimension, ab der die fraktale Dimension des selbstvermeidenen Walks gleich zwei und damit wieder ideal ist und $\langle R^2 \rangle(N) \sim N$ gilt.[17]

Regime $L_p/\ell < 1$ gibt es jedoch deutliche Abweichungen für selbstvermeidende Ketten.

Das ausgeschlossene Volumen bewirkt eine bezüglich der chemischen Distanz langreichweitige Wechselwirkung der Kette und daher ist der mittlere quadratische End-zu-End-Vektor einer selbstvermeidenden Kette $\langle R^2 \rangle(N) \sim N^{2\nu}$ mit $\nu \approx 3/(2 + D)$ nicht mehr der eines idealen Polymers (Abb. 3.25). Im flexiblen Limes sollte die kritische Potentialstärke also eher wie $g_c \sim k_B T (L_p/\ell)^{5/3}$ gehen.⁵⁴ Daher bleibt die kritische Potentialstärke eine *steigende* Funktion der Biegesteifigkeit und diese Funktion sollte nach wie vor ein Maximum zeigen. Das bedeutet, dass Selbstvermeidung für die zentrale Aussage dieses Kapitels keine Rolle spielt.

Eine Möglichkeit, Selbstvermeidung zu modellieren, ist eine geeignete abstoßende Intra-Polymer-Wechselwirkung zu verwenden. Oft wird hierbei jedes Bead durch eine harte Kugel mit einem Durchmesser σ ersetzt. Für eine attraktive Wechselwirkung zwischen Ketten, kann der harten Kugel ein Kastenpotential vorgelagert werden (Abb. 3.26). Im nächsten Kapitel wird die Physik solcher harten Kugeln ausführlich diskutiert.

4 Das Hartkugelgas

In diesem Kapitel wird die Physik harter Kugeln in zwei beziehungsweise drei Dimensionen diskutiert.[201] Das Hartkugelgas ist ein gut erforschtes¹ System und kann als einfachstes Modell einer realen² Flüssigkeit gesehen werden. Die Hartkugelabstoßung ist weiterhin ein einfaches Modell für sterische Abstoßung, welches insbesondere mit dem EC-Algorithmus gut zu simulieren ist. Durch das ausgeschlossene Volumen der harten Kugeln kann das System kristallisieren und es gibt einen Übergang von der flüssigen³ zu einer festen Phase.

Das Hartkugelgas besteht aus N harten Scheiben oder Kugeln mit einem Durchmesser σ in einem quadratischen/kubischen Simulationsvolumen $L \times L (\times L)$ und wird hier mit periodischen Randbedingungen simuliert (Eine Beispielkonfiguration für $D=2$ ist in Abb. 4.1 gezeigt). Der einzige Kontrollparameter ist die Partikeldichte $\rho = N/L^D$, beziehungsweise die Flächen(Volumen-)belegung

$$\eta = \begin{cases} (\sigma/2)^2 \pi N / L^2 = \pi/4 \sigma^2 \rho & \text{für } D = 2 \\ 4/3 (\sigma/2)^3 \pi N / L^3 = \pi/6 \sigma^3 \rho & \text{für } D = 3, \end{cases}$$

was es zu einem athermalen⁴, rein entropischen System macht. Dies bedeutet auch, dass rein geometrische Eigenschaften eine zentrale Rolle bei der Untersuchung solcher Systeme spielen.[203]

4.1 Harte Scheiben in zwei Dimensionen

In diesem Abschnitt wird anhand des Hartscheibengases gezeigt, wie man den Event-Chain-Algorithmus effizient parallelisieren kann, ohne mit der Auswahl der zu bewegenden Kugeln das lokale Gleichgewicht zu stören. Die Korrektheit des Algorithmus lässt sich gut an dem Phasenübergang des Systems überprüfen, da dieser sehr empfindlich auf mögliche Verletzungen des detaillierten Gleichgewichts reagiert. Der Performanzgewinn durch die Parallelisierung wird hinsichtlich der freien Simulationsparameter analysiert und eine Abschätzung für die optimale Einstellung angegeben.

Im zweidimensionalen Fall ist das System für $\eta < \eta_{\text{hex}} \approx 0.7$ in einer ungeordneten, flüssigen Phase. Für $\eta_{\text{hex}} < \eta < \eta_{\text{krist}} \approx 0.72$ besteht eine Phasenkoexistenz aus einer hexatischen⁵ und flüssigen Phase. Für große Dichten $\eta_{\text{krist}} < \eta < \eta_{\text{hcp}} = \pi/\sqrt{12} \approx 0.9069$ ist das System quasi-geordnet,[38, 39] wobei die hexatische Phase in der Nähe von η_{krist} kontinuierlich in die quasi-geordnete Phase übergeht.

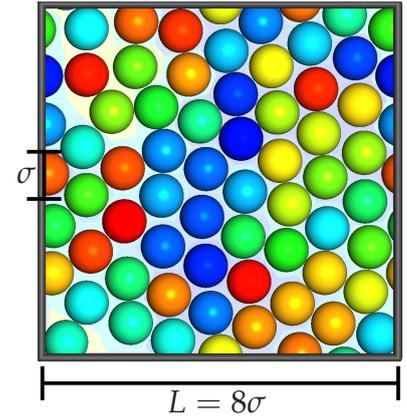


Abbildung 4.1: $N=63$ harte Scheiben in $D=2$ bei einer Flächenbelegung $\eta \approx 0.773$.

¹ Nach wie vor wird an diesem Themenkomplex gearbeitet. 2016 ist der Gustav-Hertz-Preis der Deutschen Physikalischen Gesellschaft an Dr. Peter Keim für die Beobachtung der Langzeitdynamik in zweidimensionalen, kolloidalen Modellsystemen verliehen worden.[202]

² Das ideale Gas zeigt keinen Phasenübergang und bleibt unabhängig von den äußeren Bedingungen immer gasförmig.

³ Beim Hartkugelgas ist es prinzipiell nicht möglich zwischen gasförmiger und flüssiger Ordnung zu unterscheiden. Traditionell wird die Phase aber als flüssig bezeichnet.

⁴ Die Temperatur skaliert nur die Geschwindigkeiten, die jedoch keinen Einfluss auf die Eigenschaften des Systems haben.

⁵ Die hexatische Phase zeichnet sich durch eine quasi-langreichweitige Korrelation der Orientierung aus.



Abbildung 4.2: Aufnahme des Ivanhoe Reservoirs in Los Angeles bedeckt mit 400000 schwarzen, hohlen Plastikbällen.
⁶ Ein Billard-Spiel ist wohl die vergnüglichste Version des Hartscheibengases.

Hierbei bezeichnet η_{hcp} die dichteste mögliche Scheibenpackung.[204]

4.1.1 Experimentelle Realisation

Zur Abschirmung eines Trinkwasser-Reservoirs vor Sonneneinstrahlung wurde die Oberfläche des Sees mit 400.000 schwarzen, hohlen Plastikbällen bedeckt (Abb. 4.2). Dies lässt sich als Beispiel für ein Hartkugelgas aus dem alltäglichen Leben⁶ sehen. Die Wechselwirkung der Bälle sollte in erster Ordnung durch die sterische Abstoßung der Plastikugeln gegeben sein und ist damit ebenfalls eine Realisation des Hartscheibengases. Da die Bälle auf einer dynamischen Wasseroberfläche schwimmen, ist die reale Situation deutlich komplizierter. So werden die Bälle auch indirekt, hydrodynamisch wechselwirken.

Für die experimentelle Untersuchung von Kolloid-Systemen gibt es eine Vielzahl von Realisationen.[205, 206] Die Schwierigkeit besteht meist in der effektiven Abschirmung der unvermeidlichen Wechselwirkungen abseits des ausgeschlossenen Volumens. Hier sei die Wechselwirkung von (induzierten) Dipolen, Ursache der van-der-Waals-Kräfte erwähnt, die selbst bei unpolaren Teilchen auftritt. Selbst der Einfluss der Erdgravitation kann zu einem Problem werden.[207] Weiterhin muss die Polydispersität der Kolloide klein gehalten werden, da je nach Grad der Polydispersität der Kristallisationsübergang ganz unterdrückt wird.[122]

Das Paradebeispiel eines experimentellen Kolloid-Systems[41], das gut durch harte Kugeln beschrieben werden kann, sind Polymethylmethacrylat-(PMMA)-Kugeln, die mit einer dünnen Schicht aus Polymeren überzogen werden, um kurzreichweitige, attraktive Wechselwirkungen entropisch zu unterdrücken. Damit sich die Partikel nicht absetzen und durch Gravitation sedimentieren, werden die PMMA-Kugeln in eine Lösung mit höherer Dichte gebracht. Indem der Brechungsindex des Lösungsmittels auf den der Kugeln eingestellt wird, lassen sich zusätzlich die van-der-Waals-Kräfte praktisch eliminieren, so dass nur die sterische Wechselwirkung des Systems bleibt.

4.1.2 Der Schmelzübergang in zwei Dimensionen

Das Schmelzen in zwei Dimensionen ist ein faszinierendes Beispiel eines klassischen Phasenübergangs, welches in der einfachsten Form an einem System harter undurchdringbarer Scheiben beobachtet werden kann. Das Hartscheiben-System ist der Inbegriff eines Systems, das einfach zu beschreiben ist, schnell (in naiver Form) implementiert und simuliert werden kann, jedoch analytisch schwer zu behandeln ist. Seit das System Anfang der 1950er Jahre von Metropolis *et al.* [2] simuliert wurde, ist es Gegenstand aktueller Simulationen und Arbeiten.

Über die Natur des zweidimensionalen Schmelz-Übergangs wurde eine jahrzehntelange Debatte geführt.⁷ Anfang der 1960er wies eine Monte-Carlo Simulation von Alder *et al.*[32] auf einen diskontinuierlichen Phasenübergang hin. 1966 zeigten Mermin und Wagner[208],

⁷ Für eine ausführlichere Diskussion sei auf die Zusammenfassung von Katherine Strandburg [31] verwiesen.

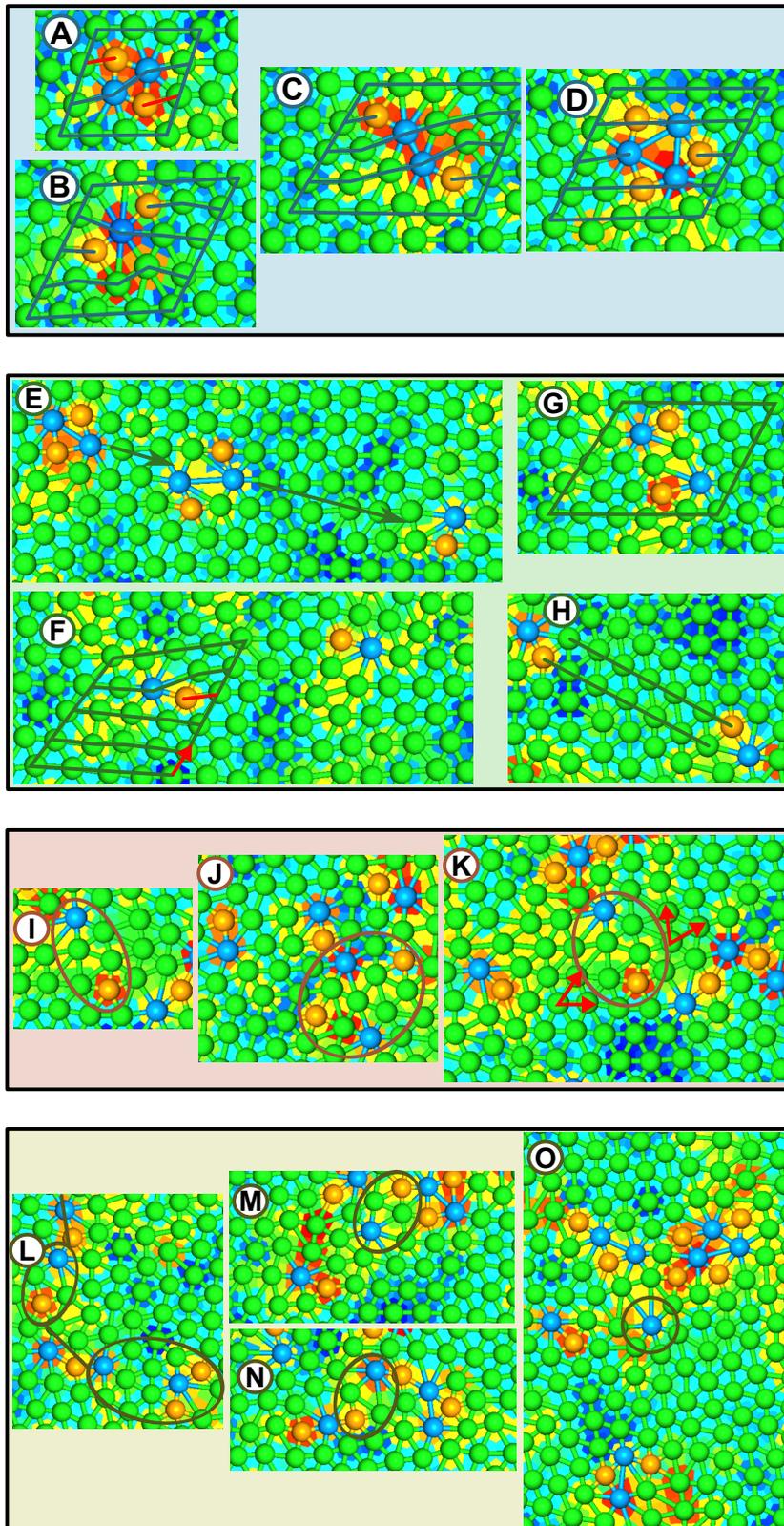


Abbildung 4.3: Beispielkonfigurationen im Koexistenzgebiet $\eta=0.7 \dots 0.714$. Die Kugeln haben einen reduzierten Durchmesser von 0.8σ und sind nach ihrer Koordinationszahl eingefärbt (6: grün, 5: orange und >7 : blau). Die Verbindungen zwischen den Kugeln stellen die Delauney-Triangulation (4.1.3) dar. Eine Dislokation besteht aus einem orange-blauen Kugelpaar und Disklinationen sind einzelne nicht-grüne Kugeln. Der Hintergrund besteht aus den Voronoi-Zellen die nach dem hexatischen Ordnungsparameter $|\Psi_k|^2$ (4.2) eingefärbt sind (rot =0, grün =0.5 und blau =-1; je höher, desto ähnlicher einem regelmäßigen Sechseck). Die Hilfslinien sollen thermische Fluktuationen ausgleichen. Neben gebundenen Dislokationen (A) treten auch *verschmolzene* Dislokationen auf, bei denen die dunkelblaue Kugel die Koordinationszahl 8 hat (B). Ist eine Dislokation halb entbunden, liegen zwei Gitterebenen zwischen den eingefügten Halbebenen, die an den orangenen Kugeln beginnen (C). Auch drei gebundene Dislokationen sind möglich, solange der Burgers-Vektor⁸ verschwindet. (D). Mit periodischen Randbedingungen entstehen freie Dislokationen immer durch Entbindung gebundener Dislokationen (E). Eine freie Dislokation wird durch den in rot eingezeichneten Burgers-Vektor charakterisiert. (F). Umschließt man zwei ehemals gebundene Dislokationen (H), verschwindet der Burgers-Vektor (G). Eine freie Dislokation kann in zwei Disklinationen zerfallen (I,J). Entbinden die Disklinationen einer freien Dislokation, wird die Orientierungsordnung des Gitters gestört, was durch die roten Gittervektoren angedeutet werden soll (K). Nach der HNY-Theorie sind freie Disklinationen für den Übergang hexatisch-flüssig verantwortlich. Jedoch zeigen die Bilder (J, L N) eher Bereiche mit Häufungen von Disklinationen, die nach dem Entbinden nur wenige σ voneinander getrennt sind. Freie, isolierte Disklinationen sind eher selten anzutreffen (O). Quinn und Goree[209] machen *Ketten von Disklinationen* im Abstand von wenigen Kugeldurchmessern (L) für den Verlust der Orientierungsordnung verantwortlich. Experimente und Simulationen zeigen, dass sich künstlich in das System eingebrachte Defekte zu linienartigen Strukturen verbinden.[210]

⁸Der Burgers-Vektor wird ermittelt, indem man die Nächste-Nachbarn-Vektoren bei einem Umlauf um eine Dislokation herum aufsummiert, aber statt der tatsächlichen Verbindungsvektoren die des virtuellen perfekten Kristalls verwendet. Bei einer perfekten Stufenversetzung (engl. edge dislocation) ist dieser senkrecht zur eingeschobenen Halbebene und bei einer Schraubenversetzung parallel zum Gitterdefekt.

⁹Gitterschwingungen mit niedriger Energie bzw. großer Wellenlänge sorgen dafür, dass der mittlere Abstand eines Atoms von seiner Gleichgewichts-Gitterposition logarithmisch mit der Systemgröße wächst und eine *echte* langreichweitige Ordnung unmöglich macht. In zweidimensionalen Systemen kann es daher nur *quasi-langreichweitige* Ordnung geben, die durch algebraisch abfallende Korrelationen charakterisiert ist. Die Konsequenz daraus ist direkt sichtbar, wenn man zum Beispiel die Beispielkonfigurationen in den Abb. 4.3 und Abb. 4.25 vergleicht.

¹⁰Für eine ausführliche Diskussion sei auf Gasser *et al.*[36] verwiesen.

¹¹Für weichere Scheiben mit einer vom Paarabstand r abhängigen Abstoßung r^{-n} mit $n \leq 6$ ist das Szenario nach HNY, das heißt ein kontinuierlicher Übergang von der flüssigen in die geordnete Phase, mit Hilfe des erweiterten EC-Algorithmus gefunden worden.[212] In Übereinstimmung damit zeigen Kolloide mit repulsiver Dipol-Dipol-Wechselwirkung ebenfalls einen kontinuierlichen Übergang.[213]

dass zweidimensionale Teilchensysteme mit kurzreichweitiger Wechselwirkung auf Grund thermischer Fluktuationen⁹ keine langreichweitige positionelle Ordnung ausbilden können. Solche Systeme zeigen bei niedrigen Temperaturen (bzw. hoher Dichte bei athermalen Systemen wie dem Hartkugelgas) nur quasi-langreichweitige Ordnung mit algebraisch abfallenden positionellen Korrelationen. In den 1970ern ist die KTHNY-Theorie (benannt nach Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson und Young)[33–35] entwickelt worden, die ein Defekt-vermitteltes Schmelzen mit zwei kontinuierlichen Übergängen vorschlägt.¹⁰ Ohne die umliegende Gitterstruktur zu stören, können spontan gebundene Dislokationen bzw. Versetzungen entstehen. Gebundene Dislokationen (Quartett aus 2 orange/blauen Kugeln) in $D = 2$ lassen sich durch das Einfügen zweier zusätzlicher Gitterlinien erzeugen, die je eine Versetzung des Gitters zur Folge haben (Abb. 4.3(A)). Diese topologischen Punktdefekte entbinden und zerstören so die positionielle Quasi-Ordnung. Ein quasi-geordneter Festkörper geht so über in ein System, das weiterhin orientierungsgeordnet bleibt. Dies wird als hexatische Phase bezeichnet. Jede freie Dislokation besteht aus gebundenen Disklinationen, die durch Entbindung auch die Orientierungsordnung aufheben und das System wird flüssig. Der hexatisch-flüssig Übergang im HNY-Szenario schließt jedoch keinen diskontinuierlichen Übergang aus, der stattfindet auch wenn die feste Phase bezüglich der spontanen Entbindung von Dislokationen noch stabil wäre.[37] Auch werden nur topologische Defekte erster Ordnung betrachtet.[211] In Abbildung 4.3(D) sieht man beispielsweise drei gebundene Dislokationen, die spontan entstehen können – der Burgers-Vektor verschwindet.

Mitte der 1990er wiesen Simulationen von Bladon und Frenkel[37] und Experimente von Marcus und Rice[42] auf einen thermodynamischen, diskontinuierlichen Übergang hin, der stattfindet, bevor die hexatische Phase durch das Entbinden von Dislokationen mechanisch instabil wird. Die hexatische Phase wird also schon bei höheren Dichten thermisch instabil und der kontinuierliche HNY-Übergang wird verdeckt.¹¹ Mit dem Event-Chain-Algorithmus ist dieses Bild durch großskalige Simulationen mit hoher Präzision bestätigt worden. Ein zweidimensionales Hartkugelgas kristallisiert mit einem schwachen diskontinuierlichen Übergang von der flüssigen in die hexatischen Phase, wobei sich Phasenkoexistenz (Abb. 4.7) ausbildet und der Druck in Abhängigkeit der Flächenbelegung η eine charakteristische Mayer-Wood-Schleife zeigt.[38, 214] Eine entsprechende Schleife ist beim Übergang von der hexatischen zur quasi-festen Phase (bisher) nicht beobachtet worden, was für einen kontinuierlichen Übergang (nach dem KT-Szenario) spricht. Diese Ergebnisse sind durch andere aktuelle MC-Simulationen bestätigt worden, bei denen der Local-Displacement-Move massiv parallelisiert wurde, um das System zu äquilibrieren.[39]

Im Folgenden wird die Parallelisierung des EC-Algorithmus anhand des flüssig-hexatisch Übergangs getestet,[39, 40] wobei die Fehlerfreiheit über die Zustandsgleichung und die Effektivität mit Hilfe der Autokorrelationszeit des hexatischen Ordnungsparameters bestimmt wird.

4.1.3 Der hexatische Ordnungsparameter

Die hexatische Phase ist durch einen nicht-verschwindenden, scharf verteilten Wert des Bond-Orientierungs-Parameters¹² (Abb. 4.4, 4.5)

$$\Psi = N^{-1} \sum_k \Psi_k = |\Psi| \exp(i\varphi) \tag{4.1}$$

$$\text{mit } \Psi_k = \sum_{\langle k,l \rangle} \frac{\exp(6i\varphi_{k,l})}{n_k} \tag{4.2}$$

gekennzeichnet, wobei die erste Summation über alle N Scheiben und die zweite über alle n_k Nachbarn der k -ten Scheibe läuft. Der Winkel $\varphi_{k,l}$ wird vom Differenzvektor $r_k - r_l$ zwischen den Partikeln und einer beliebigen Referenzachse (hier wird die x -Achse des Systems verwendet, welche die globale Phase einstellt) aufgespannt.

Delauney-Triangulation

Für die Bestimmung von Ψ wird eine (robuste) Definition der nächsten Nachbarn benötigt. Eine Möglichkeit die nächsten Nachbarn zu einer Scheibe festzulegen, ist die Delauney-Triangulation.[215]

Eine Voronoi-Zelle ist der allgemeine Fall der Wigner-Seitz-Zelle. Diese lässt sich gedanklich einfach konstruieren, in dem man eine Kugel i mit jeder anderen verbindet. Die Mittelebenen, die durch die Verbindungslinien gegeben sind, definieren nun einen *inneren* Raum, die Voronoi- oder Wigner-Seitz-Zelle. Jeder Punkt in diesem Raum ist nun der gewählten Kugel i näher als jeder anderen Kugel im System. Damit lässt sich über das Voronoi-Diagramm jedem Teilchen i ein Volumen v_i beziehungsweise eine lokale Volumenbelegung η_i zuweisen. Für die Ränder der Voronoi-Zelle gilt nach Konstruktion, dass es mindestens zwei Kugeln gibt, die gleich weit entfernt sind. Diese Voronoi-Zellflächen geben mit ihrer Fläche/Länge an, wie weit die zugehörigen Kugeln voneinander entfernt sind und die Orientierung (gegeben durch das duale Gitter, der Delauney-Triangulation) lässt Schlüsse auf die lokale Ordnung zu.

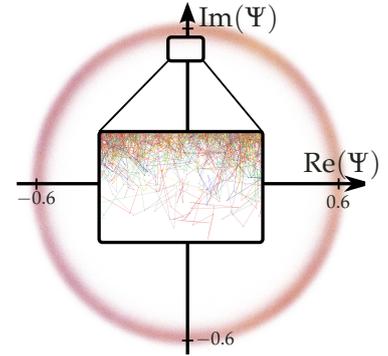
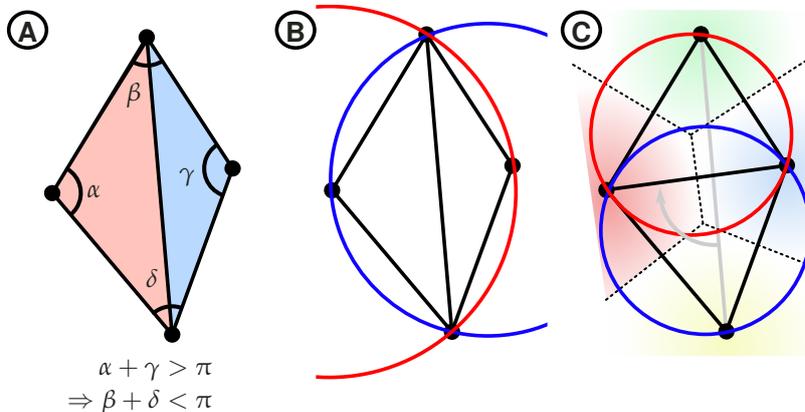


Abbildung 4.4: Zeitlicher Verlauf ($3.6 \cdot 10^6$ Sweeps) des hexatischen Ordnungsparameters Ψ (Gl. (4.1)). Durch einen Zoom ist der zeitliche Verlauf erkennbar, wobei die Zeit durch die Farbe kodiert ist. Das System ist mit $N=128^2$ Kugeln bei $\eta=0.71$ simuliert worden.

¹² Für eine Übersicht weiterer möglicher Ordnungsparameter sei auf Dillman *et al.*[43] verwiesen.

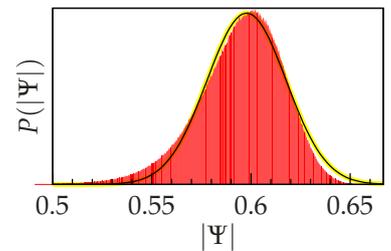


Abbildung 4.5: Verteilung des hexatischen Ordnungsparameters für $N=128^2$ Kugeln bei $\eta=0.71$. Die schwarz-gelbe Kurve zeigt zum Vergleich eine Gauß-Verteilung und soll die Schiefe der Verteilung verdeutlichen.

Abbildung 4.6: Grafische Darstellung des Flip-Algorithmus zur Erstellung einer Delauney-Triangulation in zwei Dimensionen. Gestartet wird mit einer beliebigen Triangulation ohne sich *schneidende* Kanten. Ist die Winkelsumme der *äußeren* Winkel α und γ für ein Paar Dreiecke (hier ein rotes und ein blaues Dreieck, **(A)**) mit einer gemeinsamen Kante größer als $\alpha + \gamma > \pi$, ist die Delauney-Bedingung verletzt **(B)**. *Flippt* man nun die gemeinsame Kante, erfüllen die so entstandenen Dreiecke die Umkreisbedingung. So wird auch immer die größte Winkelsumme $\max(\alpha + \gamma, \beta + \delta)$ aufgeteilt, so dass der kleinste Winkel maximal ist. Der Mittelpunkt eines Umkreises ist ein Vertex des Voronoi-Polyhedrons **(C)**. Da sich benachbarte Dreiecke so auch wieder ändern, muss diese Prozedur im schlechtesten Fall für jedes Dreieck erneut durchgeführt werden und der Flip-Algorithmus hat bei n Dreiecken die Komplexizität $\mathcal{O}(n^2)$.

Jede Mittelebene, die nicht zur Begrenzung der Voronoi-Zelle beiträgt, wird nun vernachlässigt. Dann sind die Verbindungslinien, die zu den verbliebenen Mittelebenen gehören, die gesuchte Delauney-Triangulation, die jeder Kugel i eine Menge an Differenzvektoren $\{r_{ij}\}$ mit $1 \leq j \leq N_{ij}$ zu den N_{ij} nächsten Nachbarn zuweist. Damit ist die Delauney-Triangulation der duale Graph des Voronoi-Diagramms.

In Abbildung 4.6 wird der Flip-Algorithmus zum Erstellen einer Delauney-Triangulation skizziert. Obwohl es effektivere Algorithmen¹³ gibt, lässt sich beim Flip-Algorithmus gut die Delauney-Bedingung zeigen: der Umkreis eines jeden Dreiecks darf keine weiteren Vertices beinhalten.

Die Delauney-Bedingung führt dazu, dass der kleinste Winkel eines Dreiecks maximiert wird und die Delauney-Triangulation aus recht gleichmäßigen Dreiecken besteht. Damit ist sie prädestiniert, hexagonale Ordnung zu finden. Bei der Delauney-Triangulation eines idealen, zweidimensionalen Gases, das heißt einer zufälligen, homogenen Verteilung von Punkten auf der Ebene, hat jeder Vertex, bzw. jedes Teilchen im Mittel 6 Nachbarn.

¹³Für die tatsächliche Implementierung ist die Computational Geometry Algorithms Library (CGAL) verwendet worden.[216] Dabei werden die Punkte inkrementell hinzugefügt und mittels Flip wird die Delauney-Bedingung sichergestellt. In optimierter Form hat kann so eine Komplexizität von $\mathcal{O}(n \log n)$ erreicht werden.[217]

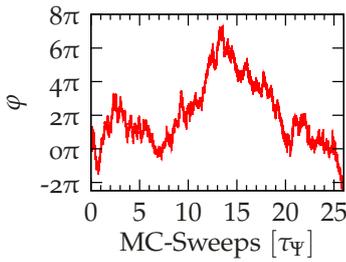


Abbildung 4.7: Der zeitliche Verlauf des Winkels von Ψ zur x -Achse in Abhängigkeit der Autokorrelationszeit τ_Ψ . Die Autokorrelationszeit ist die Skala, die Ψ für einen Umlauf (Abb. 4.4) braucht. Es sind $N=128^2$ Scheiben bei einer Flächenbelegung von $\eta=0.71$ simuliert worden.

¹⁴Die willkürlich festgelegte x -Achse legt die tatsächliche Phase von Ψ fest, sollte jedoch keinen physikalischen Einfluss haben.

¹⁵Für $\langle \Psi \rangle \neq 0$ muss man den Zähler von Gl. (4.3) um den Term $-\langle \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t + \Delta t) \rangle$ ergänzen.

Autokorrelationszeit des Ordnungsparameters

Die Bestimmung des hexatischen Ordnungsparameters Ψ ist rechenaufwendig, aber für die Beschreibung der zeitlichen Veränderung des Systems sehr nützlich. Abbildung 4.7 zeigt die Phase von Ψ , das heißt $\varphi = \arg(\Psi)$ in Abhängigkeit der Autokorrelationszeit τ_Ψ , wobei der Winkel $\varphi \in [-\infty \dots \infty]$ periodisch fortgesetzt werden kann und daher nicht beschränkt ist.

Die mittlere Rotationsgeschwindigkeit von Ψ in der komplexen Ebene hängt nun von dem verwendeten Algorithmus ab und definiert mit der mittleren Umlaufdauer eine Zeitskala τ_Ψ , die das System braucht, um zu dekorrelieren. Für eine quantitativere Definition dieser Zeitskala lässt sich diese mit der charakteristischen Zerfallszeit der Autokorrelation von Ψ identifizieren

$$C(\Delta t) = \frac{\langle \Psi^*(t) \Psi(t + \Delta t) \rangle}{\langle \Psi^*(t) \Psi(t) \rangle} \sim \exp(-\Delta t / \tau_\Psi). \quad (4.3)$$

Da der Winkel von Ψ frei rotieren können muss¹⁴, verschwindet das mittlere $\langle \Psi \rangle = 0$, was in der Definition in Gleichung (4.3) schon berücksichtigt wurde.¹⁵

Die Bedingung $\langle \Psi \rangle = 0$ eignet sich auch als Test, ob ein System lange genug simuliert wurde oder genug Systeme verwendet wurden, um eine verlässliche Messung durchzuführen.

Mit der Autokorrelationszeit τ_Ψ lässt sich die Geschwindigkeit der Simulation und die Effektivität des Samplings bestimmen. Für eine präzise Verifikation der Simulation wird der Druck in Abhängigkeit der Flächenbelegung η bestimmt. In der Nähe des Schmelzübergangs ist der Druck extrem sensitiv auf Probleme und Fehler in einer Simulation, so dass sich dieser für das Testen neuer Algorithmen anbietet.

Der Druck in einem Hartscheiben-System ist durch den Wert der

Paarverteilungsfunktion $g(r)$ beim Kontaktabstand σ gegeben[2]

$$\beta P \sigma^2 = \frac{4}{\pi} \eta \left(1 + 2\eta \lim_{r \rightarrow \sigma^+} g(r) \right). \quad (4.4)$$

Die Paarverteilungsfunktion lässt sich mit Hilfe eines Histogramms $n(r_i)$ bestimmen, welches alle Paarabstände d mit $|d - r_i| \leq \delta_r/2$ zählt

$$g(R_i) = \frac{\langle n(r_i) \rangle}{N \rho 2\pi R_i \delta_r}$$

mit $R_i = \frac{2(r_{i+1}^3 - r_i^3)}{3(r_{i+1}^2 - r_i^2)}$.

Zur Extrapolation des Grenzwerts $\lim_{r \rightarrow \sigma^+} g(r)$ wird die gleiche Prozedur wie von Engel *et al.*[39] verwendet.¹⁶

¹⁶ Je nach Einteilung und Zuordnung der Paarabstände – zum Beispiel $d - r_i \leq \delta_r$ – in das Histogramm, kann es zu Abweichungen in Größenordnung der Binbreite δ_r von $g(r)$ kommen. Jedoch sind keine quantitativ anderen Ergebnisse berichtet worden.[39, 40]

4.1.4 Parallelisierte Event Chain

Wie bei der Parallelisierung des lokalen MC-Moves kann man die Simulationsbox in n Blöcke mit je 2×2 quadratischen Zellen zerlegen, wobei n die Anzahl der benutzten Threads ist. Für eine gleichmäßige Auslastung aller Threads (engl. load balance) ist es ratsam, im zweidimensionalen System eine Quadratzahl für n zu wählen. Ein MC-Sweep kann dann für n parallele Threads folgendermaßen aufgebaut werden:

1. Verschiebe das Quadrat-Gitter (Abb. 2.7) der Zerlegung um einen zufälligen Vektor.
2. Lege eine Reihenfolge der Zellen in jedem Block fest¹⁷ (in Abb. 2.7 zum Beispiel blau, gelb, grün, rot)
3. Erzeuge für jede Zelle eine Liste mit n_m Startpunkten für die ECs. In dieser Liste *müssen* Scheiben auch doppelt vorkommen können.
4. Starte für jeden der n Blöcke einen Thread.
5. Starte jeweils eine EC an jeder Scheibe in der Liste, beachte, dass die Zelle von keiner Scheibe verlassen werden darf (Abb. 4.8). Während eine Zelle bearbeitet wird, sind die Positionen aller anderen Partikel eingefroren.
6. Warte bis alle Threads ihre Zelle abgearbeitet haben. (Synchronisation)
7. Gehe zur nächsten Zelle.

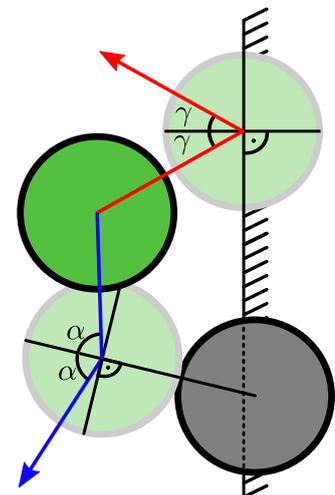


Abbildung 4.8: Behandlung der Event-Chain durch die Einführung von unabhängigen Zellen. Würde eine Scheibe die Zelle verlassen (rot) oder eine Scheibe stoßen, die außerhalb der aktuellen Zelle liegt (blau), dann wird die Event-Chain reflektiert, so dass der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel ist. Auf diese Weise werden keine zusätzlichen Ablehnungen des Moves erzeugt und das detaillierte Gleichgewicht wird nicht verletzt.

¹⁷ Um das detaillierte Gleichgewicht zu erfüllen, ist die Reihenfolge irrelevant, in der man die Zellen abarbeitet.

Detailliertes Gleichgewicht in parallelisierten Markow-Ketten

Bei dem parallelisierten EC-Algorithmus sind zwei Dinge besonders zu beachten. Zunächst ist die Auswahl der n_m Startpunkte der Event-Chains per Zellenzerlegung entscheidend für die Gültigkeit des detaillierten Gleichgewichts. Weiterhin wirkt sich das konkrete Verhalten der Wechselwirkung von einer Event-Chain und den Zellwänden und/oder Randbedingungen auf die Performanz des Algorithmus aus.

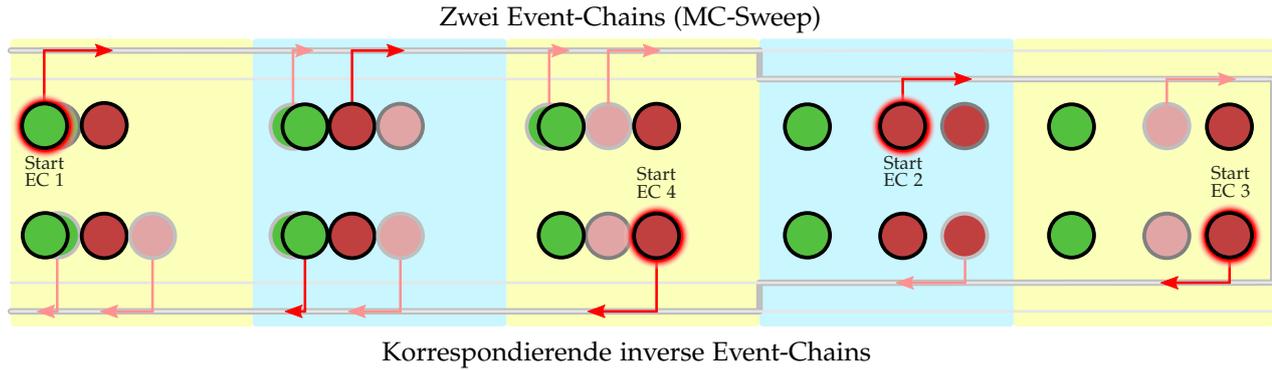


Abbildung 4.9: Einfluss der Verteilung der Startbeads der Event-Chains auf das detaillierte Gleichgewicht. Der Übersicht halber ist ein eindimensionales System mit zwei Scheiben gezeigt. Ein MC Sweep – dargestellt in der oberen Reihe – besteht dann aus zwei Event-Chains (1,2), wobei Event-Chain 1 an der grünen Scheibe und Event-Chain 2 an der roten Scheibe startet. Der Start einer Event-Chain wird durch eine rote Korona gekennzeichnet. Der zugehörige inverse Sweep – untere Reihe – besteht aus den Event-Chains 3 und 4, wobei beide an der roten Scheibe starten müssen. Um das detaillierte Gleichgewicht zu gewährleisten, müssen beide Sweeps mit der gleichen Wahrscheinlichkeit vorgeschlagen werden. Daher führen distinkte Startbeads zu falschen Ergebnissen, da in diesem Fall der inverse Sweep nicht vorgeschlagen werden kann.

Dazu muss angemerkt werden, dass eine Event-Chain die aktuelle Zelle *nicht verlassen darf*, da ansonsten das detaillierte Gleichgewicht und die Unabhängigkeit der Threads nicht gewährleistet wäre – siehe auch Abschnitt 2.3.2. Daher muss ein Event-Chain-Schritt, bei dem die aktive Scheibe die Zelle verlassen würde oder eine Scheibe getroffen wird, die außerhalb der aktiven Zelle liegt, gesondert behandelt werden. Wie in Abb. 4.8 gezeigt, scheint es in beiden Fällen sinnvoll, die Event-Chain zu *reflektieren*, sei es an der Zellwand oder einer außerhalb liegenden Scheibe. Auf diese Weise werden keine zusätzlichen Ablehnungen des Moves erzeugt und das detaillierte Gleichgewicht wird nicht verletzt. Wird eine Streifendekomposition zusammen mit der xy -Version der Event-Chain verwendet,^[5] muss für die Parallelisierung bei einem Zellkontakt die gesamte Event-Chain verworfen werden. Diese Vorgehensweise sollte die Performanz und die Auslastung zwischen den Threads verschlechtern. Allerdings sind Reflektionen bei der xy -Version der Event-Chain wenig sinnvoll, da eine Event-Chain auf sich selbst *zurückgeworfen* und zumindest teilweise selbst annihilieren würde.

Das Erstellen der Liste für die n_m Startpunkte der Event-Chains ist ein subtiles Problem. Es scheint vorteilhaft, n_m distinkte Startbeads zu wählen – wie im MPMC Algorithmus – und damit eine gemischte Liste zu erzeugen. Dies verspricht ein effektiveres Sampling, da Event-Chains an der maximal möglichen Anzahl von unterschiedlichen Beads gestartet werden. Jedoch verletzt dieses Vorgehen das detaillierte Gleichgewicht auf der Ebene von Sweeps und führt zu falschen Ergebnissen. Das Problem, welches sich bei der Wahl distinkter Startbeads ergibt, wird anhand eines eindimensionalen Systems mit zwei Scheiben in Abb. 4.9 demonstriert. Die Verteilung der jeweils letzten Scheiben einer Event-Chain ist nicht homogen.¹⁸ Betrachtet man einen MC-Sweep bestehend aus mehreren Event-Chains, *müssen* die Menge der Startbeads und die der Endbeads *keine* Permutationen voneinander sein. Daher verletzt eine Verteilung distinkter Startbeads das detaillierte Gleichgewicht. Bei der Verwendung des traditionellen Local-Displacement-Moves tritt dieses Problem nicht auf.

¹⁸ Durch Dichte-Fluktuationen gibt es Scheiben in dichteren und diluieren Gebieten. Die mittlere, freie Weglänge einer Scheibe in einem diluten Gebiet ist größer, so dass es wahrscheinlicher ist, dass dort eine Event-Chain endet, indem sie die Gesamtverschiebungslänge ℓ aufbraucht.

Werden die Startpunkte *mit Zurücklegen* ausgewählt, das heißt jede zur Startliste hinzugefügte Scheibe wird mit gleicher Wahrscheinlichkeit von *allen* Scheiben in einer Zelle ausgewählt, dann ist das detaillierte Gleichgewicht auf der Ebene der einzelnen Moves gewährleistet.¹⁹

Für quantitative Aussagen lassen sich die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ und der daraus berechenbare Druck P (Gl. (4.4)) für verschiedene Anzahl an EC-Startpunkten n_m bestimmen, wobei an jeder Scheibe nur jeweils eine Event-Chain startet, also distinkte EC-Startscheiben verwendet werden. Es werden verschiedene Varianten miteinander verglichen; i.e Schachbrett- bzw. Streifendekomposition und ob bei einem Konflikt mit der Zellenwand die Event-Chain abgelehnt oder reflektiert wird.

Var. I: Streifendekomposition, Rejektion an Zellwänden und $\ell = 5\sigma$

Var. II: Schachbretzerlegung, Reflektion an Zellwänden und $\ell = 5\sigma$

Var. III: Schachbretzerlegung, Ablehnung an Zellwänden und $\ell = 0.5\sigma$.

Alle Varianten, bei denen Startpunktlisten mit distinkten Einträgen und $n_m \gg 1$ verwendet werden, zeigen Abweichungen von dem erwarteten Ergebnis. Die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ weicht für kleine Abstände $r \approx \sigma$ deutlich in der funktionalen Form und im durch den Limes $\lim_{r \rightarrow \sigma^+} g(r)$ gegebenen Druck P vom Ergebnis einer Simulation mit einem sequentiellen Local-Displacement-Move ab, welche als Referenz genutzt wird (Abb. 4.10). Der Unterschied im Druck nimmt mit steigendem n_m deutlich zu, wie in Abb. 4.11 zu sehen ist.

Die Ergebnisse für Simulationen, bei denen die Liste durch die Auswahl mit Zurücklegen erzeugt wird, sind für beliebige n_m identisch zu den Werten, die sich durch die Simulation mit Local-Displacement-Move ergeben.

Die Abhängigkeit des Drucks und der Paarverteilungsfunktion von algorithmischen Details – das heißt Wahl der Gesamtverschiebungslänge ℓ , Reflektion oder Rejektion, Schachbrett- oder Streifendekomposition – für die inkorrekten Algorithmen, also denen mit distinkten EC-Startpunkten, scheint quantitativ schwer zu fassen zu sein. Die Verteilung der Endscheiben einer jeden Event-Chain sollte jedoch eine zentrale Rolle in dem Verständnis der Abweichungen einnehmen.

4.1.5 Phasendiagramm des Hartscheibengases

Für eine ausführlichere Verifikation des vorgeschlagenen parallelisierten EC-Algorithmus wird das P - η Diagramm im Phasenkoexistenzgebiet $\eta = 0.698 \dots 0.718$ mit den Ergebnissen von Krauth *et al.*[38] und Engel *et al.* [39] in Abbildung 4.12 verglichen. Der sequentielle EC-Algorithmus für harte Scheiben erlaubt eine effektivere Druckbestimmung (Gl. (2.6) als über die Paarverteilungsfunktion und Gleichung (4.4). Für die hier vorgestellte Verifikation ist allerdings die Paarverteilungsfunktion selbst von Interesse, so dass die Druckbestimmung auf dem herkömmlichen Weg durchgeführt wurde.

¹⁹ Im Limes $n_m \rightarrow 1$ sind beide Methoden – mit oder ohne Zurücklegen – identisch. Der Unterschied zwischen beiden wächst mit n_m an (Abb. 4.11).

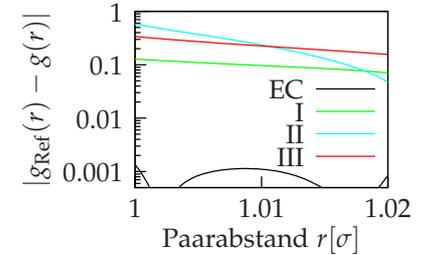


Abbildung 4.10: Einfluss der Verletzung des detaillierten Gleichgewichts auf die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ für verschiedene, inkorrekte Varianten – Beschreibung im Text – des EC-Algorithmus. Gezeigt wird die Differenz zur erwarteten, über eine serielle Simulation mit Local-Displacement-Move gemessenen Verteilung g_{Ref} . Zum Vergleich ist die EC-Version (EC), deren EC-Startpunkte mit Zurücklegen generiert wurden, gezeigt, wobei diese nahezu identisch ist mit der Referenzmessung.

Simulationsparameter: $N = 256^2$ Scheiben bei einer Flächenbelegung von $\eta = 0.708$.

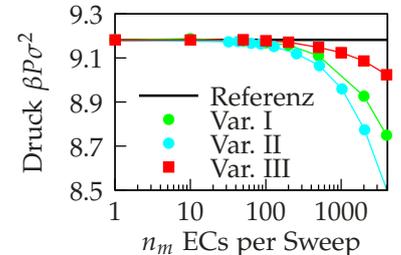


Abbildung 4.11: Abweichungen des aus $g(r)$ bestimmten Drucks $\beta P \sigma^2$ in Abhängigkeit der Anzahl gestarteter Event-Chains n_m pro Sweep. Bei den verwendeten Simulationsparameter sind im Mittel 4096 in einer Zelle, so dass für den größten Wert von n_m jede Scheibe einmal pro Sweep als Startpunkt einer Event-Chain dient. Für kleine n_m konvergieren alle Varianten gegen das Referenzergebnis, während man für $n_m=1$ offensichtlich das korrekte Ergebnis erhalten muss.

Simulationsparameter: $N = 256^2$ Scheiben bei einer Flächenbelegung von $\eta = 0.708$.

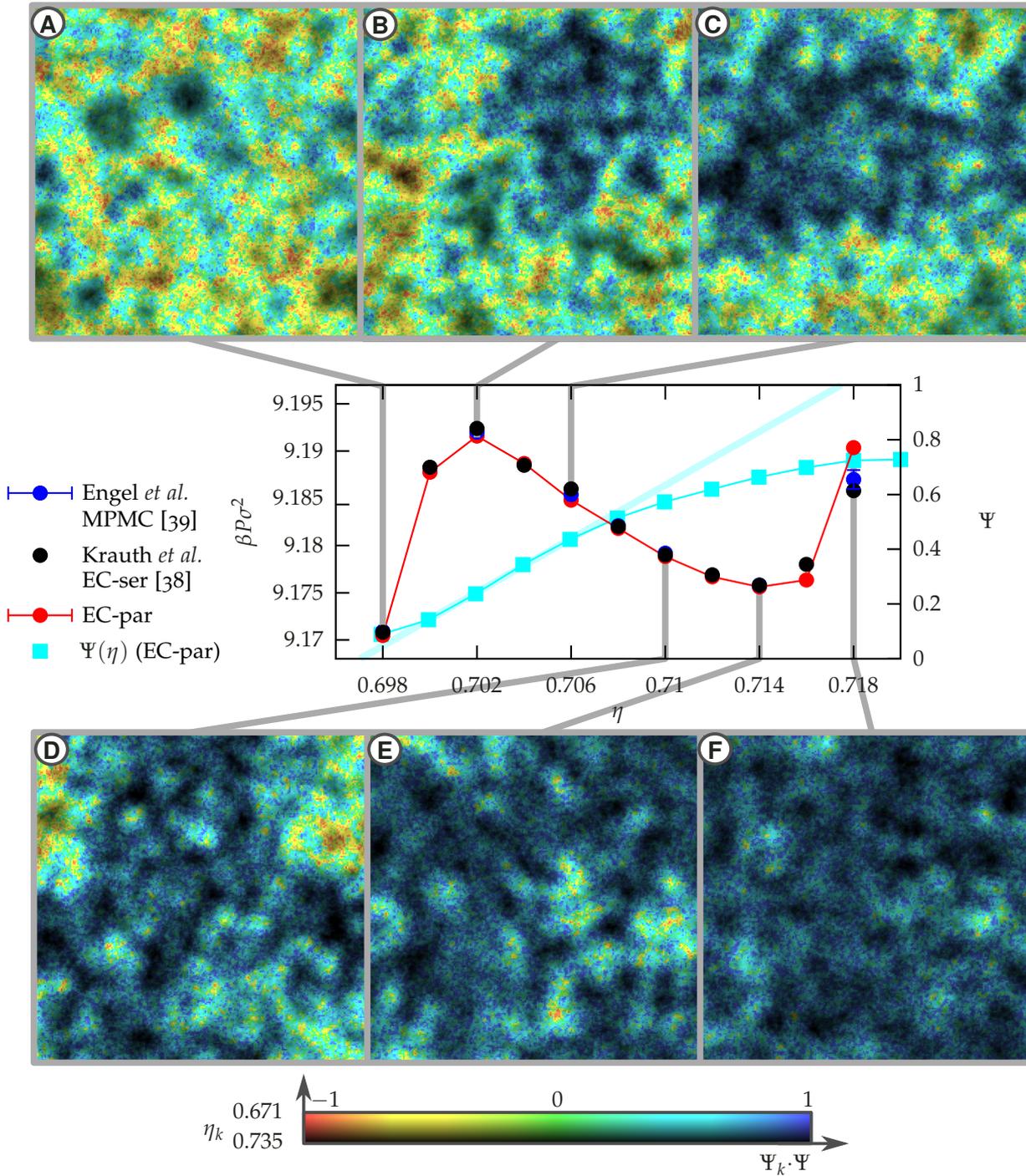


Abbildung 4.12: Das Phasendiagramm des Übergangs von flüssiger zu hexatischer Ordnung von $N=256^2$ harten Scheiben ist in der Mitte dargestellt. Der Vergleich zwischen MPMC, sequentiell und parallelem EC-Algorithmus bestätigt die korrekte Funktionsweise der Parallelisierung. Bis auf den Druck bei sehr hohen Dichten stimmen die Ergebnisse der Algorithmen gut überein. Zur Bestimmung des Fehlers sind 30 unabhängige Simulationen ausgeführt worden. Zusätzlich ist $\Psi(\eta)$ bestimmt worden.

Zur Visualisierung der Koexistenz von hexatischer und flüssiger Phase sind sechs Beispielkonfigurationen gezeigt. Der lokale, hexatische Ordnungsparameter wird dabei auf den mittleren, globalen Parameter projiziert $\Psi \cdot \langle \Psi \rangle$ und durch Farbwerte kodiert (Alle Farben haben im HSV-Farbraum den gleichen Helligkeits- und Sättigungswert). Dabei sind Bereiche mit $\Psi \cdot \langle \Psi \rangle = \pm 1$ hexatisch geordnet (blau und rot). Durch das Vorzeichen wird eines von zwei möglichen Gittervektorpaaren ausgewählt. Dabei bedeutet blau, dass diese Gittervektoren häufiger vorkommen, als bei solchen, die rot eingefärbt sind. Jedoch indizieren beide Fälle eine hexatische Ordnung. Bei $\Psi \cdot \langle \Psi \rangle = 0$ ist die entsprechende Region flüssig (grün). Der Helligkeitswert stellt die lokale Flächenbelegung η_k dar, wobei für jeden Punkt über einen Umkreis mit Radius 5σ gemittelt worden ist, so dass kurzreichweitige Dichtefluktuationen unterdrückt sind. Lokale Dichte und Orientierungsordnung korrelieren.

Ein nahezu vollständig flüssiges System (A) zeigt eine Mischung der beiden konkurrierenden Orientierungsmöglichkeiten (rot/blau). Mit steigender Flächenbelegung ändert sich der Anteil der einzelnen Phasen am Gesamtsystem, wobei sich auf Grund von Grenzflächeneffekten erst eine hexatische Blase (B) bildet, die mit steigendem η zu einem Streifen wird (C). Steigt die Dichte weiter, erhält man einen flüssigen Tropfen (D, E). In der Nähe der Flächenbelegung von $\eta = 0.718$ findet der Phasenübergang in die (quasi-)langreichweitige Positionsordnung statt (F).

Die hervorragende Übereinstimmung²⁰ legt den Schluss nahe, dass der EC-Algorithmus auf diese Weise parallelisiert werden kann. Im nächsten Abschnitt wird die Effizienz der Parallelisierung evaluiert.

4.1.6 Effizienzanalyse der Parallelisierung

Es gibt drei frei einstellbare Parameter für die parallele Simulation

n_p Anzahl der benutzten Kerne, Grad der Parallelisierung,

n_m Anzahl der Event-Chains pro Sweep,

ℓ Gesamtverschiebungslänge einer Event-Chain,²¹

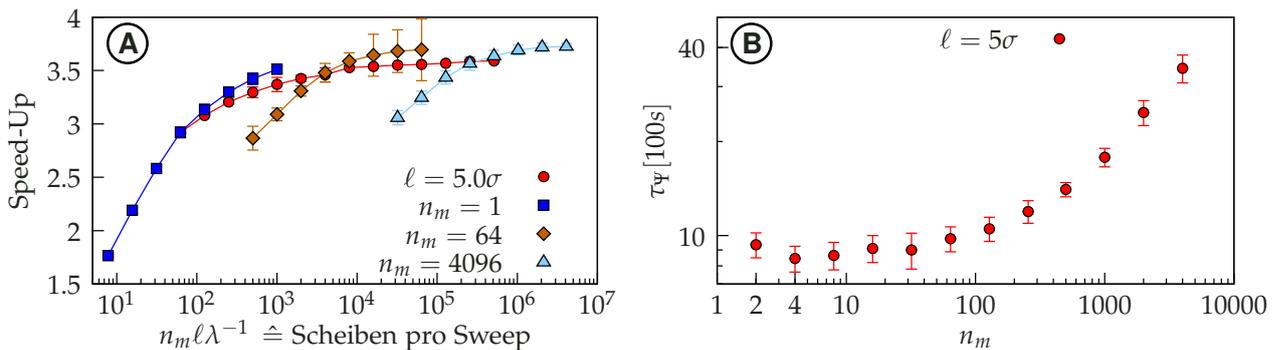
die die Effizienz bestimmen. Dabei wird als Effizienzmaß die Autokorrelationszeit τ_Ψ des hexatischen Ordnungsparameter verwendet, wobei diese in Wall-Time gemessen wird. Wie in Kapitel 2.1 diskutiert wurde, sollte es möglich sein, dass $\tau_\Psi \sim n_p^{-1}$ reziprok mit der Anzahl der Prozessoren geht und somit stark skaliert.

Die Anzahl gestarteter Event-Chains n_m pro Zelle und damit pro notwendiger Synchronisation zwischen den Threads, beeinflusst das Verhältnis zwischen parallelem und sequentiellm Anteil der Simulation. Werden mehr ECs gestartet oder beansprucht die Ausführung einzelner Event-Chains mehr Zeit, indem man die Gesamtverschiebungslänge ℓ erhöht, dann ist auch das Verhältnis von parallel zu seriell ausgeführtem Code größer. In Abb. 4.13(A) ist dies gut zu sehen.

Da das Gesamtsystem für die Parallelisierung in Subsysteme eingeteilt wird, sollte n_m nicht beliebig erhöht werden, da sonst effektiv nur die Subsysteme gesampelt werden und Korrelationen über größere Distanzen nicht aufgelöst werden können. Die Abbildung 4.13(B) zeigt, dass große n_m zu einem starken Anstieg der Autokorrelationszeit führen.

Als Minimalanforderung sollte jede Scheibe einmal pro Sweep bewegt werden, um effizient zu sampeln. Die mittlere Anzahl an Scheiben n_{EC} , die eine Event-Chain verschiebt, hängt von der mittleren freien Weglänge λ_0 und der Gesamtverschiebungslänge ℓ ab

$$n_{EC} = \ell / \lambda_0.$$



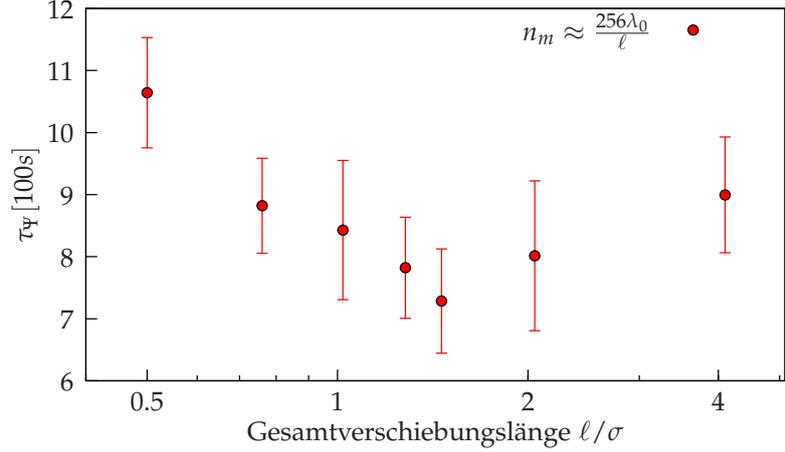
²⁰ Es gibt Abweichungen für das sehr dichte System bei $\eta = 0.718$. Für höhere Flächenbelegung nimmt die Autokorrelationszeit stark zu und die Abweichungen [38, 39] lassen sich wahrscheinlich mit längeren Laufzeiten, das heißt besserer Statistik erklären.

²¹ Der Einfluss von ℓ auf die Effektivität der Parallelisierung ist unabhängig von dem bekannten Zusammenhang mit der Autokorrelationszeit im seriellen Algorithmus. Letzteres beeinflusst die parallele Simulation zusätzlich.

Abbildung 4.13: (A): Speed-Up gemessen am Verhältnis der Events pro Sekunde vom parallelen und seriellen Algorithmus. Der serielle Algorithmus schafft $\approx 3.6 \cdot 10^6$ Events pro Sekunde. Je mehr Scheiben pro Sweep und Zelle bewegt werden – im Mittel sind das $n_m n_{EC}$ Scheiben, desto größer ist τ_p gegenüber τ_s (Abschnitt 2.1) und der Speed-Up (hier gemessen in der reinen Erhöhung der Events pro Sekunde) steigt. Bei $n_p = 4$ Kernen wäre ein Speed-Up von 4 wünschenswert. Ein Speed-Up von 3.0...3.7 ist ab 100 bewegten Scheiben pro Sweep und Zelle erreichbar.

(B): Autokorrelationszeit τ_Ψ des parallelen EC-Algorithmus gemessen in Wall-Time in Abhängigkeit der pro Zerlegung und Zelle gestarteten ECs pro Zelle. Bei $n_m \approx 5$ ist jede Scheibe im Mittel einmal bewegt worden. Geht $n_m \rightarrow \infty$, nimmt τ_Ψ erwartungsgemäß stark zu. Es wurden $N = 64^2$ Scheiben bei einer Flächenbelegung von $\eta = 0.704$ mit $n_p = 4$ Kernen/Blöcken á 2x2 Zellen simuliert.

Abbildung 4.14: Autokorrelationszeit (gemessen in Wall-Time) des parallelen EC-Algorithmus in Abhängigkeit von ℓ , wobei die Anzahl an Events per Sweep konstant gehalten wurde $n_m n_{\text{EC}} = 256$ für $N = 64^2$ und $\eta = 0.71$ (entspricht $L = 67.3125\sigma$). Für $\ell \gtrsim 10\lambda_0 \approx 0.8$ und $\ell \approx (L\lambda_0)/(2\sqrt{n}\sigma) \approx 1.35$ nimmt die Autokorrelationszeit ein Minimum an, wie nach Gleichung (4.6) zu erwarten war. Die Simulation ist auf $n_p = 4$ Kernen ausgeführt worden. Die Fehlerbalken sind über ein Ensemblemittel von bis zu 30 Markow-Ketten bestimmt worden.



Die mittlere freie Weglänge λ_0 lässt sich für hinreichend dichte Systeme mit $\lambda_0/\sigma \approx (\eta_{\text{hcp}} - \eta)/2\eta_{\text{hcp}}$ abschätzen, wobei $\eta_{\text{hcp}} = \pi/(2\sqrt{3})$ die maximale Flächenbelegung ist. Dann sollte $n_m n_{\text{EC}}$ gleich der mittleren Anzahl an Scheiben in einer der $4n$ Zellen sein

$$n_m \sim \frac{N}{4nn_{\text{EC}}} \sim \frac{N\lambda_0}{4n\ell}, \quad (4.5)$$

damit jede Scheibe im Mittel einmal bewegt wird.

Das Verhältnis der Events pro Sekunde des parallelen zum seriellen Algorithmus macht zwar keine Aussage über die Qualität des Samplings, jedoch zeigt es eine obere Schranke für die Effektivität der Parallelisierung an. Wie nach dem Abschnitt 2.3.2 zu erwarten, nimmt der in diesem Sinne definierte Speed-Up mit der Zahl der pro Sweep bewegten Scheiben $\sim n_m \ell \lambda_0^{-1}$ zu, wie in Abb. 4.13 zu sehen ist. Da die Auswahl der n_m EC-Startpunkte seriell bestimmt wird, ist es prinzipiell besser ℓ anstatt n_m zu erhöhen.

Nun hängt schon die Performanz des seriellen EC-Algorithmus stark von ℓ ab und nach Bernard und Krauth[4] sollte die Gesamtverschiebungslänge für eine optimale Simulation bei $\ell \sim (10 \dots 10^3)\lambda_0$ liegen.²²

Weiterhin bestimmt ℓ , wie häufig eine Scheibe von den Zellwänden reflektiert wird. Es ist anzunehmen, dass jede Reflektion die Effektivität der Simulation verringert. Daher sollte $\tau_\Psi(\ell)$ ein Minimum besitzen bzw. die Simulation optimal parallelisiert sein, wenn die Länge einer Event-Chain $L_{\text{EC}} \sim \sigma n_{\text{EC}}$ in etwa der Länge einer Zelle $L_Z = L/(2\sqrt{n})$ entspricht. Dies führt auf folgende Bedingung für die optimale Wahl der Gesamtverschiebungslänge

$$\ell_{\text{opt}} \approx \frac{L}{2\sqrt{n_p}\sigma} \lambda_0 \quad (4.6)$$

Um diese Abschätzungen zu bestätigen, sind in Abb. 4.14 die Autokorrelationszeiten für verschiedene ℓ und n_m bei einer Flächenbelegung von $\eta = 0.71$ gezeigt. Bei dieser Dichte ist die freie Weglänge in etwa $\lambda_0 \approx 0.08\sigma$.^[4] Die Anzahl an EC-Startpunkten n_m pro Sweeps ist bezüglich des Kriteriums (4.5) eingestellt worden, damit pro Sweep

²² Ist ℓ zu klein und geht gegen $\ell \approx \lambda_0$, dann geht der EC-Algorithmus in den Local-Displacement-MC-Algorithmus über, da im Mittel nur eine Scheibe bewegt wird. Ist ℓ allerdings zu groß, wird im Extremfall – bei periodischen Randbedingungen – das ganze System translatiert, was wiederum sehr ineffektiv ist.

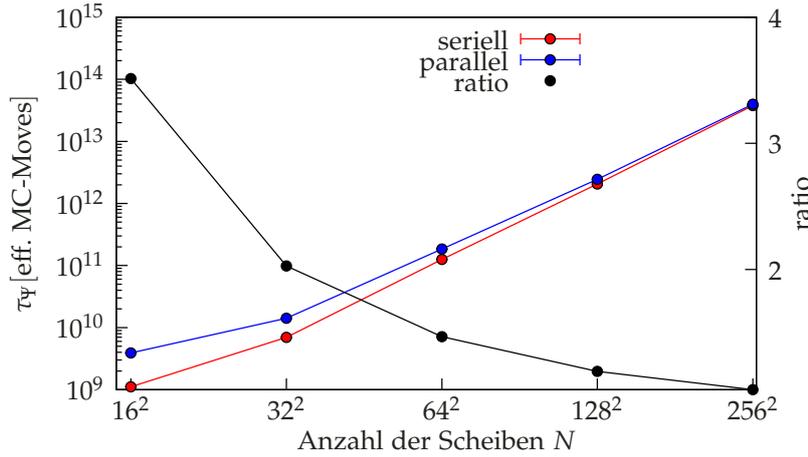


Abbildung 4.15: Autokorrelationszeit $\tau_{\psi} \sim N^4$ in einem doppelt-logarithmischen Plot für den parallelen und den sequentiellen EC-Algorithmus (gemessen in effektiven MC-Moves) in Abhängigkeit der Anzahl an Scheiben N bei konstanter Flächenbelegung $\eta = 0.71$, Gesamtverschiebungslänge $\ell = 5\sigma$ und $n_m = 1$. Für die größeren Systeme $N \geq 128^2$ unterscheiden sich die Autokorrelationszeiten kaum zwischen dem parallelen und seriellen Algorithmus. Das heißt wiederum, die reine Erhöhung der Events pro Sekunde (Abb. 4.13(A)) ist ein gutes Maß für die Effizienz der Parallelisierung.

im Mittel jede Scheibe einmal bewegt wird. In Abb. 4.14 sieht man tatsächlich ein Minimum in der Autokorrelationszeit bei $\ell = 1.28\sigma$, was gut mit dem Kriterium (4.6) $\ell_{\text{opt}} \approx 1.35$ übereinstimmt.

Die Systemgröße L – bzw. N unter der Bedingung $\eta = \text{const}$ – ist zwar in dem Sinne²³ kein *freier* Parameter, jedoch sollte auch deren Einfluss auf die Performanz der Parallelisierung untersucht werden. In Abb. 4.15 wird daher das System vergrößert anstatt ℓ anzupassen. Die Autokorrelationszeit ist dort in effektiven MC-Moves²⁴ gemessen worden. Das hat den Vorteil, dass nur der Einfluss des Effekts der Zerlegung und der Einführung der Zellen auf τ_{ψ} in diese Messung eingehen. Sind die Autokorrelationszeiten bei parallelem oder seriellen Algorithmus identisch, ist schon der reine Zuwachs an Events pro Sekunde (Abb. 4.13(A)) durch die Parallelisierung ein gutes Maß für die Effizienzsteigerung.

Für genügend große Systeme ist ein Speed-Up von annähernd der Anzahl der Kerne n_p immer erreichbar. Mit der optimalen Wahl (4.6) und der unteren Schranke der Gesamtverschiebungslänge $\ell_{\text{opt}} \gtrsim 10\lambda_0$ wird der Parallelisierungsgrad n_p an die Systemgröße gekoppelt

$$\frac{L}{\sigma} \gtrsim 20\sqrt{n_p}. \quad (4.7)$$

Dies ist ein Grund dafür, den Event-Chain-Algorithmus nicht massiv zu parallelisieren, da für $n_p \gg 1$ die Simulation selbst sehr groß sein müsste, um die optimalen Parameter zu benutzen. Anders ausgedrückt, ist die Skalierbarkeit nach dem Gesetz von Gustafson-Barsis (Gl. (2.7)) beschränkt.

4.1.7 Zusammenfassung für das Hartscheibengas

In diesem Abschnitt ist ein mögliches Parallelisierungsschema für den EC-Algorithmus vorgeschlagen und mit Hilfe von umfangreichen Simulationen des Hartscheibengases getestet und eine ausführliche Effizienzanalyse erstellt worden.

Für die Parallelisierung wird das System in Zellen zerteilt, die unabhängig voneinander behandelt werden können. Die Auswahl der

²³ Durch Finite-Size-Effekte wird zum Beispiel effektiv die Physik eines Systems geändert

²⁴ Ein Event wird als 20 Local-Displacement-Moves gezählt.[4]

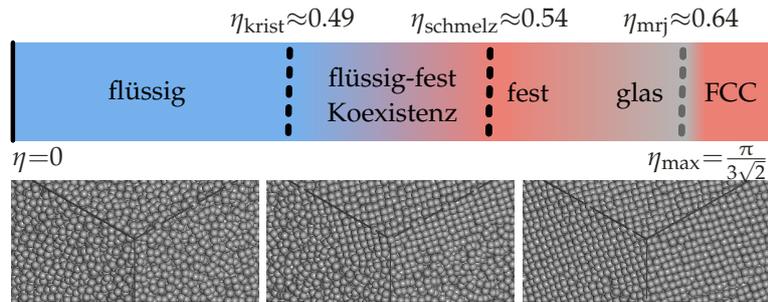
EC-Startscheiben ist entscheidend für die Fehlerfreiheit des Algorithmus. Diese müssen *mit Zurücklegen* gezogen werden, so dass pro Sweep auch zwei Event-Chains an einer Scheibe starten können.

Werden die Scheiben *ohne Zurücklegen* ausgewählt, führt das zu einer falschen Paarverteilungsfunktion und somit zu einem falschen Druck (Abb. 4.10). Der Grund ist eine Verletzung des detaillierten Gleichgewichts auf der Ebene eines Sweeps. Dies lässt sich an einem einfachen eindimensionalen System verstehen (Abb. 4.9).

Die Effizienzanalyse ergibt die optimale Wahl (4.6) der Gesamtverschiebungslänge ℓ und führt zu einem Kriterium (4.7) für den optimalen Grad der Parallelisierung. Auf Grund der *cluster-artigen* Natur des EC-Moves ist eine massive Parallelisierung nicht ratsam und der parallelisierte EC-Algorithmus eignet sich am besten für Mehrkern-CPUs mit Shared-Memory-Architektur.

4.2 Harte Kugeln in drei Dimensionen

Abbildung 4.16: Schematisches Phasendiagramm des Hartkugelsystems in drei Dimensionen. Die Beispielkonfigurationen zeigen – von links nach rechts – ein flüssiges System, eines bei dem feste und flüssige Phasen koexistieren und ein festes System. Ist die Volumenbelegung groß genug $\eta \gtrsim 0.58$ wird die Dynamik des Systems so langsam, dass ein Glas entsteht. Die amorphe Struktur des Glases führt zu einer geringeren maximalen Packungsdichte $\eta_{\text{mrj}} \approx 0.64$, bei der die Kugeln Stoß liegen, aber keine geordnete Struktur bilden (engl. maximally random jammed). Für $\eta > \eta_{\text{mrj}}$ *müssen* FCC-geordnete Bereiche auf Grund der Volumenbeschränkung unvermeidlich auftreten.[218]



Der Schmelzübergang des Hartkugelglas in drei Dimensionen wird vorbereitend für das nächste Kapitel vorgestellt. Dort wird eine dichte Polymerschmelze behandelt, deren Übergang mit dem des Hartkugelgases verglichen werden soll. Dazu werden verschiedene Ordnungsparameter gezeigt, mit denen dieser Übergang quantifiziert und visualisiert werden kann.

Bei harten Kugeln in drei Dimensionen gibt es einen diskontinuierlichen Phasenübergang von einer flüssigen zu einer festen Ordnung. Der Kristallisationspunkt liegt bei einer Volumenbelegung von $\eta_{\text{krist}} \approx 0.492$ und der Schmelzpunkt bei $\eta_{\text{schmelz}} \approx 0.544$, wobei der Koexistenzdruck $\beta P^* \rho \approx 11.57$ beträgt.[44–50]

Im kristallinen Zustand bildet sich ein kubisch flächenzentriertes Gitter (engl. face centered cubic (FCC)) aus, das einen minimalen entropischen Vorteil gegenüber der hexagonal dichtesten Kugelpackung (engl. hexagonal closed packed (HCP)) aufweist und so die Gleichgewichtsphase bestimmt. Neue Ergebnisse geben den Entropieunterschied zwischen beiden Ordnungen zu $\Delta S = 0.001164(8)Nk_B$ [219] an. Die dichteste mögliche Kugelpackung in einem unbegrenzten Volumen liegt bei $\eta_{\text{max}} \approx 0.74$.²⁵

²⁵ Zunächst interessant für das Lagern von Kanonenkugeln stellte Kepler die Vermutung auf, dass Schichten aus hexagonal geordneten Kugeln die dichtest erreichbare Packung darstellen. Hales und Ferguson gelang es erst 1998 dies für den allgemeinen Fall mit Hilfe eines umstrittenen Computerbeweises zu zeigen –mit der Einschränkung auf Gitterkonfigurationen hat Gauß dies schon 1831 bewiesen. Durch einen rigorosen formalen Beweis ist es Hales *et al.*[220] 2015 dann gelungen, den ersten Beweis zu bestätigen.

4.2.1 Schmelzübergang in drei Dimensionen

Ein Problem bei der Simulation harter Kugeln liegt – anders als bei harten Scheiben – in der Nukleation von genügend großen Kristallkeimen, so dass man das System deutlich über den Kristallisationspunkt komprimieren muss, damit es auch tatsächlich kristallisiert.²⁶

Nach der klassischen Nukleationstheorie gibt es zwei konkurrierende Energien: die Oberflächenspannung, proportional zur Oberfläche des Nukleationskeims, die die freie Energie erhöht und die Volumenenergie, proportional zum Volumen, die die freie Energie absenkt. Unter der vereinfachenden Annahme²⁷, dass der Kristallisationskeim kugelförmig mit Radius r ist, ergibt sich der kritische Radius zu

$$F(r) = \gamma 4\pi r^2 - |\Delta P| \frac{4\pi}{3} r^3$$

$$\partial_r F|_{r=r^*} \stackrel{!}{=} 0 \Leftrightarrow r^* = 2 \frac{\gamma}{\rho |\Delta p|},$$

wobei γ die Oberflächenspannung und $|\Delta P|$ die Differenz des Drucks zwischen fester und flüssiger Phase ist (Abb. 4.17). Durch das unterschiedliche Skalenverhalten ergibt sich eine kritische Größe r^* eines Kristallkeims, gegeben durch das Maximum der freien Energie, ab der der Keim im Mittel wächst. Kleinere Keime schrumpfen im Mittel und verschwinden wieder. Dabei ist die Rate, mit der genügend große Keime entstehen, abhängig von den Dichtefluktuationen. Ist diese groß, dann entsteht leicht durch Zufall ein Keim mit $r > r^*$.²⁸

In Abb. 4.19 wird dieses Problem deutlich. Mit dem in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Anfangskonfigurationsgenerator werden immer Zustände mit globaler fluider Ordnung erzeugt, das heißt selbst bei Volumenbelegungen von $\eta > \eta_{\text{krist}}$ ist das System flüssig. Da aber die für Kristallisation benötigten Keime so selten auftreten, ist es dem System bei $\eta \leq 0.53$ selbst bei relativ langen Simulationsdauern \mathcal{O} (Wochen) nicht gelungen, koexistierende Phasen auszubilden. In diesem Fall simuliert man eine unterkühlte Flüssigkeit.

Auf Grund der Nukleationsschwierigkeiten bei $\eta \lesssim 0.53$ ist es schwierig, Systeme mit Phasenkoexistenz direkt zu erzeugen. Damit man Phasenkoexistenz von flüssigen und festen Bereichen sehen kann, ist es daher einfacher einen Kristall zu schmelzen, da das Überhitzen eines Kristalls weitaus schwieriger ist als die Unterkühlung einer Flüssigkeit.[222] Sind zusätzlich Kristalldefekte vorhanden, lässt sich das Schmelzen noch schwerer verhindern.²⁹ Ein äquilibriertes, kristallines System bei einer Volumenbelegung von $\eta = 0.54$ ist mit einem Faktor $a > 1$ skaliert worden, um die gewünschte Volumenbelegung zu erzeugen. Dabei weist das verwendete, (fast) äquilibrierte System einen Kristalldefekt auf, der den Schmelzvorgang und auch die Gleichgewichtsphase beeinflusst.

²⁶ In zwei Dimensionen beim flüssig-hexatisch Übergang sind die thermischen Fluktuationen groß genug, um hinreichend große Keime schnell zu nukleieren, so dass praktisch keine metastabile Phasen zu beobachten sind.

²⁷ Selbst bei dem fest-flüssig Übergang, bei dem die Kristallstruktur die Rotationssymmetrie bricht, ist diese Annahme gerechtfertigt und die klassische Nukleationstheorie lässt sich verwenden, um Finite-Size-Effekte des Übergangs zu erklären.[221]

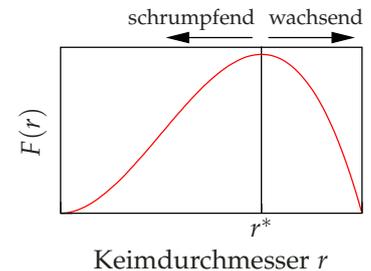


Abbildung 4.17: Stabilität eines kugelförmigen Nukleationskeims in Abhängigkeit des Radius. Für $r < r^*$ schrumpft und für $r > r^*$ wächst ein solcher Keim.

²⁸ Hinreichend nahe an den Koexistenzdichten ist $|\Delta P|$ so klein, dass keine kugelförmigen Teilphasen stabil sind, da $r^* > L$ gilt.

²⁹ Man unterscheidet zwischen homogenem Schmelzen[206], bei dem der Kristall im Bulk schmilzt und heterogenem Schmelzen[62], bei dem der Schmelzprozess von einer Oberfläche oder Defekten im Kristall initiiert wird. Da die Oberflächenspannung an solchen Grenzflächen deutlich reduziert ist, wird ein Kristall immer zunächst dort schmelzen.

4.2.2 Zustandsgleichung

Tabelle 4.1: Bekannte[223, 224] Virialkoeffizienten B_n und Näherung durch Carnahan-Starling (CS), sowie Simulationsergebnisse³⁰.

n	B_n	CS	Sim.
2	4	4	3.987(4)
3	10	10	10.08(5)
4	18.364...	18	18.0(2)
5	28.2245(2)	28	28.2(1)
6	39.815(1)	40	40.4(3)
7	53.334(4)	54	54.7(7)
8	68.54(2)	70	70.2(8)
9	85.81(9)	88	86.2(3)
10	105.8(4)	108	101(4)
11	128(4)	130	112(12)
12	113(29)	154	117(27)

³⁰ Zum Ermitteln der Virialkoeffizienten in Tabelle 4.1 werden Simulationsergebnisse mit Hilfe eines Padé-Fits der Form

$$f(x) = \frac{1+a_1x+a_2x^2+a_3x^3}{(1+a_4x+a_5x^2)}$$

approximiert. Mit den drei analytisch bekannten Virialkoeffizienten $B_{2,3,4}$ ließen sich Koeffizienten eliminieren, so dass $a_3=2.36-6a_1+4a_2$, $a_4=a_1-4$ und $a_5=6-4a_1+a_2$ gilt. Bei einem endlichen System müssen sich allerdings nicht die analytisch bekannten Virialkoeffizienten ergeben. Über eine Reihenentwicklung des Fits erhält man dann die Virialkoeffizienten B_n .

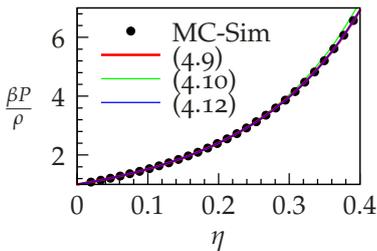


Abbildung 4.18: Vergleich der verschiedenen Näherungen für die Zustandsgleichung harter Kugeln in der flüssigen Phase mit Simulationsergebnissen aus einer MC-Simulation.

³¹ Thiele und Wertheim haben eine geschlossene Lösung der Percus-Yevick Gleichungen für alle ungeraden Dimensionen hergeleitet und Reiss *et al.* haben dieses Ergebnis mit Hilfe der Scaled-Particle Theorie ermittelt.

Die Zustandsgleichung lässt sich über die Virialgleichung

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + B_2\eta + B_3\eta^2 + \dots \quad (4.8)$$

darstellen, wobei die Virialkoeffizienten B_n jeweils von n Teilchen und ihren Wechselwirkungen abhängen. Die analytische Bestimmung der Virialkoeffizienten führt zu komplexen Integralen, die mit Hilfe einer diagrammatischen Darstellung sortiert und unter Berücksichtigung von Symmetrien zusammengefasst werden können. Für das Hartkugelsystem sind die ersten vier Virialkoeffizienten B_n mit $n \leq 4$ analytisch bestimmbar. Der fünfte Virialkoeffizient B_5 wurde 1954 von Rosenbluth *et al.* numerisch berechnet. In den 1960er Jahren haben Hoover und Ree den sechsten und siebten Virialkoeffizient B_6 und B_7 sowohl für harte Kugeln als auch Scheiben bestimmt[225, 226] und folgende Padé Approximation der Zustandsgleichung angegeben

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{1 + 1.75399\eta + 2.31704\eta^2 + 1.108928\eta^3}{1 - 2.246004\eta + 1.301056\eta^2}. \quad (4.9)$$

Bis heute sind auch der achte[227] bis zehnte Virialkoeffizient in bis zu acht Dimensionen $D \leq 8$ berechnet worden.[223] Für $D = 3$ sind der elfte und zwölfte Virialkoeffizient ebenfalls bestimmt worden.[224].

Ebenfalls Anfang der 1960er Jahre ist eine weitere recht gute Näherung auf zwei unterschiedliche Weisen³¹ hergeleitet worden[228–230]

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}. \quad (4.10)$$

Schaut man sich den Ganzzahlanteil der bekannten Virialkoeffizienten an, sieht man, dass der einfache Zusammenhang

$$B_n = n^2 + n - 2 \quad (4.11)$$

für $n \geq 2$ die Zustandsgleichung noch besser approximiert als Gleichung (4.10). Dies ist zuerst von Carnahan und Starling[231] bemerkt worden. Setzt man Gleichung (4.11) in (4.8) ein und verschiebt den Index $n \rightarrow n + 1$, kann man die Virialgleichung (4.8) als Ableitungen der geometrischen Reihe schreiben

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (n^2 + 3n)\eta^n = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}. \quad (4.12)$$

In Abbildung 4.18 sind die drei Zustandsgleichungen (4.9), (4.10) und (4.12) zusammen mit Ergebnissen einer Monte-Carlo-Simulation dargestellt. Bei dieser Auflösung sind die Padé Approximation von Hoover und Ree, die Näherung nach Carnahan und Starling und die numerischen Ergebnisse identisch. Aus den MC-Daten lassen sich ebenfalls Abschätzungen für die Virialkoeffizienten extrahieren. Die Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die hier vorgestellten Ergebnisse.

Alle hier vorgestellten Zustandsgleichungen gelten aber immer nur

für genügend kleine Volumenbelegungen η . Sobald das System kristallisiert, ist ein anderer Zugang – wie zum Beispiel ein Zellmodell[232] – erforderlich. Hall stellte mit Hilfe von heuristischen Methoden eine weitere Zustandsgleichung auf[233]

$$\left. \frac{\beta P}{\rho} \right|_{\text{fest}} = \left(2.5576 + 0.12530\gamma + 0.17623\gamma^2 - 1.0533\gamma^3 + 2.8186\gamma^4 - 2.9219\gamma^5 + 1.1184\gamma^6 \right) + \frac{12 - 3\gamma}{\gamma}$$

mit $\gamma = 4 \left(1 - \frac{6\eta}{\sqrt{2\pi}} \right)$, (4.13)

die den festen Zweig der Zustandsgleichung für harte Kugeln genügend gut beschreibt.

Mit dem bekannten Koexistenzdruck von $\frac{\beta P}{\rho} \approx 11.57$ der beiden Phasen lässt sich die vollständige Zustandsgleichung der harten Kugeln durch die gelbe Kurve in Abb. 4.19 darstellen.

4.2.3 Ordnungsparameter

Für den Kristallisationsübergang lassen sich mehrere Ordnungsparameter und nützliche Observablen verwenden. Die Kugeln der festen oder flüssigen Phase unterscheiden sich offensichtlich stark in ihren Mobilitäten. Nach dem Lindemann-Kriterium schmilzt ein Festkörper, wenn die mittlere quadratische Abweichung Δx^2 eines Atoms von seinem Gitterplatz eine gewisse Schwelle $\Delta x > c_L a$ überschreitet. Hier bezeichnet a die Gitterkonstante und $c_L < 0.5$ die phänomenologische Lindemann-Zahl.³² Die Kugeln in der flüssigen Phase werden also im Mittel deutlich größere Distanzen im gleichen Zeitschritt zurücklegen. Konkret kann man die mittlere Position und deren Varianz

$$\langle r_i \rangle = 1/N_t \sum_j^{N_t} r_i(t_j) \quad \text{bzw.} \quad \langle r_i^2 \rangle_c = \frac{1}{N_t} \sum_j^{N_t} (r_i(t_j) - \langle r_i \rangle)^2 \quad (4.14)$$

einer Kugel über einen gewissen Zeitraum bestimmen. Die Varianz $\langle r_i^2 \rangle_c$ entspricht der Mobilität der Teilchen und erlaubt eine grobe Einteilung der Teilchen in fest und flüssig $\langle r_i^2 \rangle_c(\text{fest}) \ll \langle r_i^2 \rangle_c(\text{flüssig})$. Mit der Mittelung lässt sich das thermische Rauschen der festen Phase unterdrücken, führt jedoch auch dazu, dass die Kugeln (besonders in der flüssigen Phase) nicht mehr notwendigerweise überlappungsfrei sind. Diese *virtuellen*, gemittelten Konfigurationen sind sowohl für die Auswertung als auch Visualisierung hilfreich.

Der Bond-Orientierungsparameter

Von Steinhardt *et al.*[52] ist der Bond-Orientierungsparameter Q_l vorgeschlagen worden. In diesem Zusammenhang kann³³ *Bond* so etwas wie die Verbindung zum nächsten Nachbarn heißen und wird hier über eine Delauney-Triangulation (Abschnitt 4.1.3) bestimmt, so dass man für jede Kugel i eine Menge von N_i nächsten Nachbarn mit den Differenzvektoren r_i erhält. Der Bond-Orientierungsparameter Q_l ist

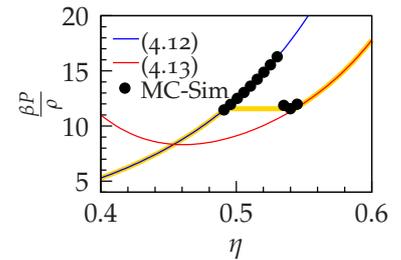


Abbildung 4.19: P - η Diagramm des Hartkugelsystems in drei Dimensionen mit dem Phasenübergang flüssig \leftrightarrow fest bei $\frac{\beta P}{\rho} \approx 11.57$ (siehe gelbe Linie). Weiterhin sind Simulationen eines unterkühlten System gezeigt, bei denen Nukleationsprobleme verhindern, dass sich Phasenkoexistenz ausbildet.

³² Das Lindemann-Kriterium[51] ist keine echte quantitative Aussage und Vergleiche mit experimentellen Daten zeigen, dass die Lindemann-Zahl c_L von Material zu Material unterschiedlich ist.

³³ Nächste Nachbarn lassen sich auch beispielsweise über den Abstand von Kugeln zuweisen. Dann sind alle Kugeln nächste Nachbarn, die einen kleineren Abstand als eine zu wählende Schwelle haben. Mickel *et al.* [56] zeigen, wie groß der Einfluss der Definition der Nächsten-Nachbarn auf den Bond-Orientierungsparameter ist.

dann definiert als

$$Q_l \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \left| \frac{1}{N_i} \sum_{i=1}^{N_i} Y_{lm}(\vartheta(\mathbf{r}_i), \varphi(\mathbf{r}_i)) \right|^2}, \quad (4.15)$$

³⁴Gewichtet man die einzelnen Beiträge der nächsten Nachbarn mit der zu dem Delauney-Bond zugeordneten Fläche der Voronoi-Zelle, tragen *nahe* nächste Nachbarn stärker zu dem Parameter bei als solche, die weiter entfernt sind.[52]

wobei Y_{lm} die Kugelflächenfunktionen bezeichnen und ϑ und φ Winkel von \mathbf{r} in einem beliebigen, festen Koordinatensystem sind.³⁴

Für die isotrope, flüssige Phase ist $Q_6 = 0$ und für die feste Phase nimmt Q_6 einen endlichen Wert an, der von der genauen Gitterstruktur abhängt. Damit lässt sich Q_6 als Ordnungsparameter verwenden. Geht die innere Summe nur über die nächsten Nachbarn von Kugel i , dann ist $Q_6(i)$ eine lokale Größe. Summiert man jedoch über alle \mathbf{r} des Systems, ist Q_6 eine globale Größe und kann als skalarer Ordnungsparameter für den Übergang genutzt werden. Der Bond-Orientierungsparameter Q_6 kann dabei als ein Pendant des hexatischen Ordnungsparameter Ψ in drei Dimensionen gesehen werden.

Eine Erweiterung des Bond-Orientierungsparameter ist von Ten Wolde *et al.*[54] vorgeschlagen worden, bei dem auch die Voronoi-Zellen der direkten Nachbarn berücksichtigt werden. Definiert man die über alle N_i Nachbarn gemittelten Kugelflächenfunktionen als $\overline{Y_{lm}}(i) = \frac{1}{N_i} \sum_j^{N_i} Y_{lm}(\vartheta(\mathbf{r}_j), \varphi(\mathbf{r}_j))$, lässt sich folgende Größe

$$q_{lm}(i) = \frac{\overline{Y_{lm}}(i)}{\sqrt{\sum_{m=-l}^l |\overline{Y_{lm}}(i)|^2}}$$

einführen, mit dem sich der modifizierte Parameter bequem als

$$q_l q_l(i) = \sum_j \sum_{m=-l}^l q_{lm}(i) q_{lm}^*(j) \quad (4.16)$$

schreiben lässt. Für Kugeln in der festen Phase und $l = 6$ hat dieser Parameter eine scharfe Verteilung im Bereich $q_6 q_6 \gtrsim 0.8$ (Abb. 4.20). In der flüssigen Phase sind die Werte breit um $q_6 q_6 \approx 0.2$ verteilt, wobei

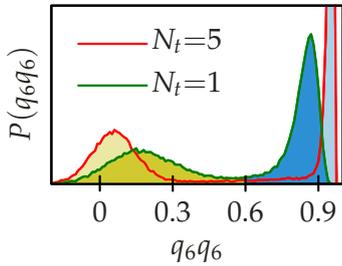
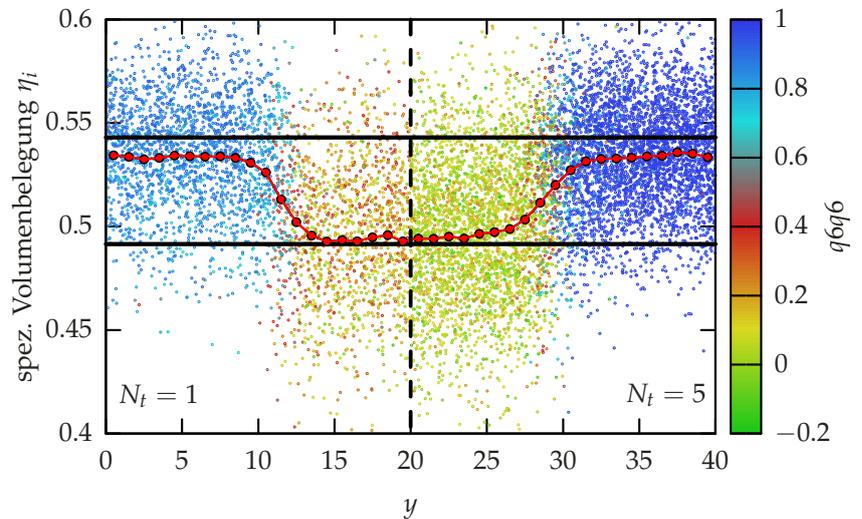


Abbildung 4.20: Wahrscheinlichkeitsverteilung, eine Kugel mit einem gewissen $q_6 q_6$ (Gl. (4.16)) zu finden. Die bimodale Verteilung zeigt Phasenkoexistenz an. Anhand $q_6 q_6$ lässt sich die lokale Ordnung gut bestimmen. Das vermessene System ist in Abbildung 4.26 gezeigt, wobei beide Phasen etwa eine Hälfte des Gesamtsystems ausmachen.

Abbildung 4.21: Vergleich des erweiterten Bond-Orientierungsparameters $q_6 q_6$ und der spezifischen Volumenbelegung $\eta_i = \pi/(6v_i)$, wobei v_i das Voronoi-Zellvolumen der i . Kugel ist. Das System (Abb.4.26) zeigt Phasenkoexistenz, wobei die Phasen entlang der y -Achse getrennt sind. Die schwarzen Linien zeigen η_{krist} und η_{schmelz} , die roten Punkte stellen den über ein Intervall $[y \dots y+1]$ gemittelten Werte η_i dar. Die Breite der fest-flüssig Grenzschicht beträgt etwa $\approx 4 \dots 5\sigma$, wobei durch die zeitliche Mittelung die Grenzschicht aufgrund thermischer Fluktuationen breiter sind. Die Breite der Grenzschicht hängt logarithmisch von der Systemgröße ab, so dass über eine präzise Messung die freie Energiedifferenz der Grenzschicht bestimmt werden kann.[58]



es nur einen kleinen Bereich gibt, in dem sich die Dichtefunktionen der beiden Phasen überlappen (Abb. 4.21). Der Parameter funktioniert als lokale Größe deutlich besser als Q_l , da dieser die direkte Nachbarschaft einer Kugel mit einbezieht. Daher eignet sich diese Größe sehr gut, um Kugeln nach ihrem Aggregatzustand zu diskriminieren, so dass sich die Phasengrenzschicht recht eindeutig identifizieren lässt.

Minkowski-Tensoren

Bei hohen Dichten sollte die Gleichgewichtsphase des Hartkugelgases ein FCC-Kristall sein. Obwohl Q_6 für ein perfektes HCP- oder FCC-Gitter unterschiedliche Werte gibt³⁵, ist die lokale Variante $Q_6(i)$ keine gute Observable, um zwischen beiden Ordnungen zu unterscheiden, da auch bestimmte lokale, flüssige Strukturen zufällig einen hohen Q_6 -Wert annehmen können; es gibt also *falsch positive* Ergebnisse.[56] Die Abbildung 4.22 zeigt, wie sich ein FCC- bzw. HCP- Kristall unterscheiden.

Betrachtet man die Voronoi-Zelle einer Kugel, besteht diese aus N_i Zellflächen mit den (normierten) Normalvektoren³⁶ $\mathbf{n}(i) = \mathbf{r}_i / |\mathbf{r}_i|$ und der Flächen $a(i)$. Die gesamte Oberfläche einer Zelle ist dann $A = \sum_i a(i)$. Ein möglicher Minkowski-Tensor³⁷ vierter Stufe dieser Voronoi-Zelle³⁸

$$(W_1^{0,4})_{ijklm} = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^{N_i} a(i) n_j n_k n_l n_m. \tag{4.17}$$

eignet sich nun besonders gut, um verschiedene lokale, kristalline Ordnungen, wie FCC oder HCP, zu unterscheiden.[218] Da Rotation, Translation und Skalierung der Voronoi-Zelle keinen Einfluss auf die lokale Ordnung hat, $(W_1^{0,4})_{ijkl}$ aber nicht invariant unter Drehungen ist, muss eine rotationsinvariante Größe konstruiert werden. Dazu lassen sich Symmetrien des Tensors³⁹ (4.17) ausnutzen und mit

$$S_{ijklm} = (W_1^{0,4})_{ijklm} / \left(\sum_{o,p} (W_1^{0,4})_{oopp} \right)$$

kompakt als symmetrische 6×6 Matrix schreiben[53, 55]

$$\mathbf{M}(S) \equiv \begin{pmatrix} S_{xxxx} & S_{xxyy} & S_{xxzz} & \sqrt{2}S_{xxyz} & \sqrt{2}S_{xxxz} & \sqrt{2}S_{xxxxy} \\ S_{xxyy} & S_{yyyy} & S_{yyzz} & \sqrt{2}S_{yyyz} & \sqrt{2}S_{yyxz} & \sqrt{2}S_{yyxy} \\ S_{xxzz} & S_{yyzz} & S_{zzzz} & \sqrt{2}S_{zzyz} & \sqrt{2}S_{zzxz} & \sqrt{2}S_{zzxy} \\ \sqrt{2}S_{xxyz} & \sqrt{2}S_{yyyz} & \sqrt{2}S_{zzyz} & 2S_{yzyz} & 2S_{yzxz} & 2S_{yzxy} \\ \sqrt{2}S_{xxxz} & \sqrt{2}S_{yyxz} & \sqrt{2}S_{zzxz} & 2S_{yzxz} & 2S_{xzxz} & 2S_{xzxy} \\ \sqrt{2}S_{xxxxy} & \sqrt{2}S_{yyxy} & \sqrt{2}S_{zzxy} & 2S_{yzxy} & 2S_{xyxz} & 2S_{xyxy} \end{pmatrix}$$

Die Eigenwerte M_i mit $i \in 1, \dots, 6$ von $\mathbf{M}(S)$ nehmen nun charakteristische Werte für FCC und HCP an (Tab. 4.2). Betrachtet man eine beliebige Voronoi-Zelle V mit den Eigenwerten $M_i(V)$, lässt sich die Ähnlichkeit zu einer FCC/HCP-Voronoi-Zelle $V_{\text{FCC/HCP}}$ – das heißt der Voronoi-Zelle einer Kugel in einem perfekten HCP/FCC-Kristall –

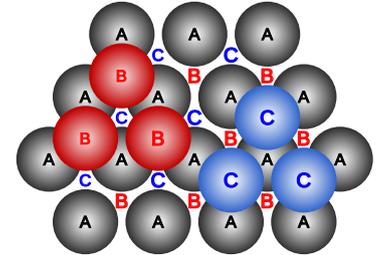


Abbildung 4.22: Projektion der Schichten einer dichtesten Kugelpackung.[234] Die Stapelreihenfolge eines FCC-Kristalls ist A-B-C-A-(...) und die eines HCP-Kristalls A-B-A-(...). Auch eine zufällige Stapelreihenfolge erzeugt die dichteste Kugelpackung und nennt sich dann *Random-Hexagonal-Closed-Packed* (RHCP).[234] Wird ein regelmäßige Abfolge unterbrochen spricht man von einem Stapelfehler.

³⁵ Für ein perfektes FCC-Gitter ergibt sich $Q_{6,\text{FCC}} = 0.575$ und für ein perfektes HCP-Gitter $Q_{6,\text{HCP}} = 0.484$.

³⁶ Die Normalen zu den Flächen sind die normierten Verbindungsvektoren der nächsten Nachbarn, das heißt die Delauney-Triangulation.

³⁷ Es gibt sechs verschiedene Minkowski-Tensoren, die verwandt mit dem Trägheitstensor sind. Jeder dieser Tensoren charakterisiert verschiedene Eigenschaften der Form eines Objekts wie hier die Voronoi-Zellen.[235]

³⁸ Dabei bezeichnet n_j mit $j \in \{x,y,z\}$ die j te Komponente von $\mathbf{n}(i)$.

³⁹ Von den 81 Einträgen in $(W_1^{0,4})_{ijkl}$ sind nur 15 unabhängig. Für eine ausführlichere Diskussion sei auf Referenz [55] verwiesen.

	FCC	HCP	IKO
M_1	1/3	1/3	1/3
M_2	1/6	1/6	2/15
M_3	1/6	2/15	2/15
M_4	1/6	2/15	2/15
M_5	1/12	1/9	2/15
M_6	1/12	1/9	2/15

Tabelle 4.2: Eigenwerte der Matrix $\mathbf{M}(S)$ für eine Voronoi-Zelle eines FCC- bzw. HCP-Kristalls und für die lokal dichteste Packung in einem Ikosaeder.

⁴⁰ Bei einer FCC-geordneten Konfiguration streuen die Eigenwerte dann um $M_i(V_{\text{FCC}})$.

⁴¹ Die Spur $\text{Sp}(\mathbf{M}(S))=1$ ist konstant, weshalb nur 5 Eigenwerte voneinander unabhängig sein können.

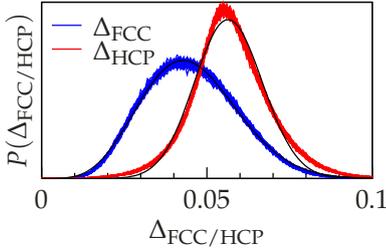


Abbildung 4.23: Wahrscheinlichkeitsverteilung, eine Kugel mit einem gewissen $\Delta_{\text{FCC}/\text{HCP}}$ zu finden. Für beide Verteilungen ist mit Hilfe von Gleichung (4.19) eine Ausgleichsrechnung durchgeführt worden. Das System ist nahezu vollständig FCC-geordnet ($\eta = 0.536$), da der Erwartungswert $\mu_{x,\text{FCC}} = 0.0031(1)$ und die funktionale Form mit der Erwartung (4.19) übereinstimmt. Für Δ_{HCP} funktioniert die Ausgleichsrechnung weitaus schlechter und der Erwartungswert $\mu_{x,\text{HCP}} = 0.04777(3)$ liegt in der Größenordnung von $\Delta_{\text{HCP}}(V_{\text{FCC}}) = 0.0614$.

⁴² Für die Darstellung kann man die Varianz verwenden, um den Kugeldurchmesser σ zu skalieren, so dass die Größe einer Kugel der momentanen Diffusionskonstante entspricht.

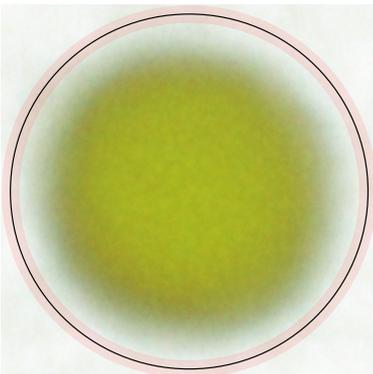


Abbildung 4.24: Gleichgewichtsform eines flüssigen Tropfens in Phasenkoexistenz mit einem FCC-Kristall. Zur Verdeutlichung der Kugelform ist ein Kreis eingezeichnet. Es ist über $\Delta t = 2 \cdot 10^5$ Sweeps gemittelt worden. Der Tropfen (und die Mini-Tropfen) nehmen ca. 7.6% des Gesamtsystems ein, während der Tropfen aus Abbildung 4.25 ca 12.9% des Systems ausmacht.

mit dem euklidischen Abstand

$$\Delta_{\text{FCC}/\text{HCP}}(V) = \sqrt{\sum_{i=1}^6 [M_i(V) - M_i(V_{\text{FCC}/\text{HCP}})]^2} \quad (4.18)$$

der beiden durch die Eigenwerte gegebenen 6-Tupel im (sechsdimensionalen) Eigenwertsraum beschreiben. Nun stören thermische Fluktuationen die Form der Voronoi-Zelle.⁴⁰ Nimmt man Einfachheit halber an, dass die Eigenwerte stochastisch unabhängig sind und die Streuung um jeden Eigenwert gleich stark ist, ist die Wahrscheinlichkeit eine Kugel mit einem $\Delta_{\text{FCC}/\text{HCP}}(V)$ zu finden durch eine 5-dimensionale Gaußverteilung⁴¹

$$P(\Delta_{\text{FCC}/\text{HCP}}(V) \equiv x) \propto x^4 \exp\left(-\frac{(x - \mu_x)^2}{2\sigma_x^2}\right), \quad (4.19)$$

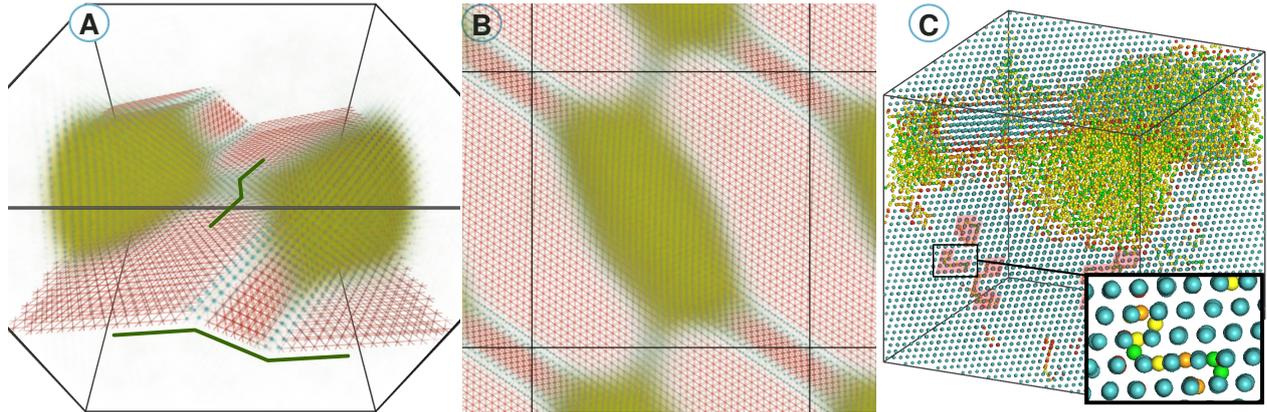
wobei der Erwartungswert $\mu_{\text{FCC}} \approx 0$ für ein FCC-geordnetes System verschwinden würde. Dies hat den Vorteil, dass kein Schwellwert für die Unterscheidung zwischen FCC und HCP eingeführt werden muss. In Abbildung 4.23 ist dies für ein nahezu kristallines System bei einer Volumenbelegung $\eta = 0.536$ durchgeführt worden, wobei (bis auf Fluktuationen) das System als ein FCC-Kristall erkannt wird.

Für eine gute Klassifizierung der einzelnen Kugeln, kann man die hier vorgestellten Größen kombinieren. Zunächst wird über eine kleine Zeit nach Gleichung (4.14) gemittelt, um das thermische Rauschen auf Kosten der zeitlichen Auflösung zu unterdrücken.⁴² Flüssige bzw. feste Kugeln lassen sich dann mit der Größe $q_6 q_6$ unterscheiden. Nach Abbildung 4.20 scheint für ungemittelte Konfigurationen $q_6 q_6 \approx 0.6$ und für gemittelte Konfigurationen $q_6 q_6 \approx 0.8$ ein guter Schwellwert zu sein. Die Kristallstruktur der festen Kugeln lässt sich in einem letzten Schritt dann mit Hilfe des Minkowski-Maßes $\Delta_{\text{FCC}/\text{HCP}}$ bestimmen. Durch die vorhergehende Diskriminierung durch $q_6 q_6$, ist die wahrscheinlichste Kristallstruktur durch $\min(\Delta_{\text{FCC}}, \Delta_{\text{HCP}})$ gegeben. Auf diese Weise kann man die Einführung eines willkürlichen Schwellwertes verhindern.

4.2.4 Phasenkoexistenz

Phasenkoexistenz ist das wesentliche Kriterium für einen diskontinuierlichen Phasenübergang. Im Phasenkoexistenzgebiet ist ein homogenes, ein-phasiges System thermodynamisch instabil. Um den Druck P bei steigender Volumenbelegung konstant bei dem Koexistenzdruck P^* zu halten, bildet das System zwei Phasen mit variablem Anteil am Gesamtsystem aus (Hebelregel). Übersichtshalber ist das P - η -Diagramm der harten Kugeln erst im nächsten Kapitel 5.5.1 zusammen mit den Werten für die Schmelze aus Hartkugel-Federketten abgebildet.

Die Phasengrenzschicht hat eine höhere freie Energie und wird deswegen minimiert, so dass es aufgrund der Topologie der periodischen Randbedingungen verschiedene charakteristische Formen gibt. Bei sin-



kender Volumenbelegung vom Kristall kommend, bildet sich zunächst ein flüssiger Tropfen (Abb. 4.25), dann eine Scheibe (bei einem η^* ist das System hälftig geteilt) (Abb. 4.26) und bei Volumenbelegungen nahe η_{krist} sieht man einen kristallinen Zylinder (Abb. 4.27). Weiterhin gibt es eine endliche Anregungsenergie für Leerstellen und Zwischengitteratome (Punktdefekte) im Kristall, die dann entlang der Gittervektoren wandern können, die bei Davidchack und Laird[45] kurz thematisierten *wandernden Fehlstellen* (engl. propagating vacancies). Abbildung 4.25 (C) zeigt, dass diese Wanderung durch eine kohärente linienförmige Bewegung einer größeren Zahl von Kugeln bewerkstelligt wird,[63] so dass man von einem *delokalisierten* Punktdefekt sprechen kann.[64]. Die genaue Topologie, Simulationsdynamik dieser Mini-Tropfen und die Rolle beim Schmelzübergang ist hier jedoch nicht weiter untersucht worden.

Zu den Bildern für den flüssigen Tropfen (Abb. 4.25) sind zwei verschiedene Simulationen durchgeführt worden. Beide starten bei $\eta \approx 0.54$ in einem (nahezu) kristallinen Zustand, der in 5.20 (I) (mit Federkonstante $k = 0$) dargestellt ist. Ein System ist zunächst auf $\eta = 0.536$ expandiert und äquilibriert und dann erst auf das Zielvolumen $\eta = 0.524$ gebracht worden, während beim anderen System der Zwischenschritt nicht durchgeführt wurde. Ohne den Zwischenschritt bleibt der Stapelfehler des Initialsystems (5.20 (I)) stabil und wird grafisch durch die Delauney-Triangulation der HCP-geordneten Kugeln dargestellt (siehe rotes Gitter in Abb. 4.25(A,B)). Da der Kristall gegenüber des Simulationsvolumen verkippt ist (Abb. 4.25(A)), bilden sich zwei *Stufen* in der HCP-Schicht, damit die periodischen Randbedingungen erfüllt werden können. Der Kristalldefekt beeinflusst sowohl die Form als auch die Größe des Tropfens deutlich. Mit dem Zwischenschritt auf $\eta=0.536$ verschwindet der Stapelfehler und man erhält einen (fast) perfekt kugelförmigen Tropfen (Abb. 4.24), der signifikant weniger Volumen des Gesamtsystems belegt.⁴³

Zur Darstellung des Gleichgewichtszustands des flüssigen Tropfens ist eine grafische Integration benutzt worden. Dazu wird eine Serie von N_B Beispielkonfigurationen anteilig übereinandergelagert, in dem ein Mittelwert im Farbraum gebildet wird.⁴⁴ Der Vorteil gegenüber

Abbildung 4.25: Die Bilder (A) und (B) zeigen die Gleichgewichtsform eines flüssigen Tropfens in Phasenkoexistenz bei $\eta \approx 0.524$ mit einem Kristall. Zur Visualisierung ist eine grafische Integration gemittelter Beispielkonfigurationen durchgeführt worden (Mittelung nach (4.14) mit (A,B) $N_i=5$ und (C) $N_i=40$, jeweils á 200 Sweeps pro Konfiguration, insgesamt (A,B) $\Delta t=2 \cdot 10^5$ bzw. (C) $\Delta t=8 \cdot 10^3$ Sweeps), bei denen die Farben $q_6 q_6$ kodieren (Gl. (4.16) und Abb. 4.21) und nur Kugeln mit $q_6 q_6 < 0.8$ und einem Kugeldurchmesser proportional zu $\langle r_i^2 \rangle_c$ eingezeichnet sind (Abb. 4.20 und Gl. (4.14)). Alle HCP-geordnete Kugeln (Gl (4.18)) sind durch rote Zylinder verbunden, wobei die Kugeln selbst nicht eingezeichnet sind. Die HCP-Schichten bilden einen Versetzungsdefekt im FCC-Kristall und wechselwirkt stark mit der flüssigen Phase (Vergleich Abb.4.24) Es gibt zwei Stufen, die mit Linien gekennzeichnet sind. Bild (C) zeigt eine gemittelte Konfiguration mit reduziertem Kugeldurchmesser, wobei man kohärente linienartige Bewegung von flüssigen Kugeln[63] sehen kann (siehe Inset), im folgenden einfach Mini-Tropfen genannt. Ein [Video](#) ist verfügbar.

⁴³Wegen der endlichen Simulationsgröße und der nicht zu vernachlässigenden Krümmung der Phasengrenzschicht kann die Hebelregel hier nicht angewandt werden, um eine einfache Vorhersage für die zu erwartenden Volumenanteil der flüssigen Phase zu machen.

⁴⁴Hierbei sei anzumerken, dass bei dieser Operation Rundungsfehler unvermeidlich sind, wenn auf den Farbinformation direkt gearbeitet wird. Eine Farbe wird über drei Farbkanäle (Rot, Grün, Blau) kodiert, wobei der Speicherplatz pro Pixel und Kanal meistens nur ein Byte beträgt.

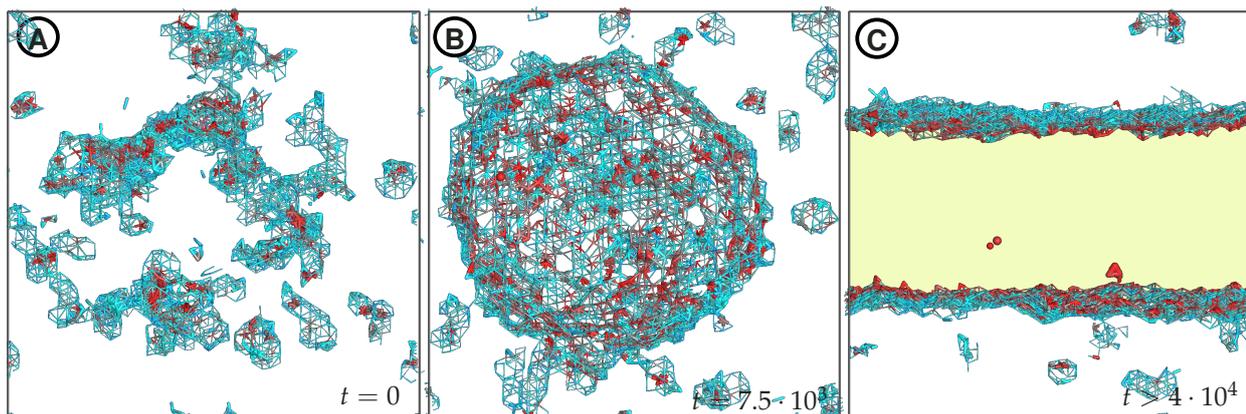


Abbildung 4.26: Zeitlicher Verlauf der Entstehung von Phasenkoexistenz nach instantaner Expansion auf $\eta=0.516$ eines eingefrorenen Systems (Bild (A)). Dabei ist die Konfiguration aus Abb. 5.20(I) zentrisch gestreckt worden, so dass die Kantenlänge der Simulationsbox $L=40$ auf $L=40.6$ steigt. Der Kugeldurchmesser ist proportional zu (4.14) gewählt worden, wobei 5 Konfigurationen á 500 Sweeps verwendet wurden. Dargestellt sind nur Kugeln i mit $0.4 \leq q_6 q_6(i) \leq 0.8$, so dass man die Grenzschicht der Phasen sieht, wobei zur besseren Unterscheidbarkeit die flüssige Phase gelb hinterlegt ist. Zwei dargestellte Kugeln wurden zusätzlich mit Zylindern verbunden, wenn sie nächste Nachbarn in der Delauney-Triangulation sind. Das Bild (B) zeigt einen schnell wachsenden flüssigen Tropfen. Nach kurzer Zeit ist die Expansionsstörung des System äquilibriert und man sieht eine typische Beispielkonfiguration im Gleichgewicht (C). Wie in Abb. 4.25(C) sind Mini-Tropfen in der festen Phase (überhalb der oberen und unterhalb der unteren horizontalen Grenzschicht) zu sehen. Ein [Video](#) ist verfügbar.

⁴⁵ Genau genommen diffundieren hier keine Kugeln, sondern der Tropfen bewegt sich, indem auf einer Seite der Kristall schmilzt und auf der gegenüberliegenden Seite der Tropfen kristallisiert.

⁴⁶ Die Wachstumsrate sollte aufgrund der anisotropen Grenzflächenspannung ebenfalls richtungsabhängig sein.

der Mittelung direkt in den Orten der Kugeln nach (4.14) liegt darin, dass das Volumen einer Kugel durch die grafische Integration berücksichtigt wird.

Die Anzahl der verwendeten Bilder sollte nicht zu groß gewählt werden, da der Tropfen prinzipiell relativ zum Kristall diffundieren⁴⁵ können sollte und die Monte-Carlo-Simulation zusätzlich die Translationsmode des gesamten Systems beinhaltet. Für die Bilder 4.25 ist daher die Schwerpunktdiffusion des gesamten Systems abgezogen worden. So lässt sich anhand des Bildes auch direkt erkennen, dass der Tropfen (auf der betrachteten Zeitskala) an sich nicht diffundiert und relativ zum umliegenden Kristall fixiert ist. Es scheint plausibel, dass die beiden Stufen im Gitterdefekt die Diffusionsfreiheitsgrade des Tropfens einschränken.

Die Phasengrenzschicht bestimmt die Form und das Verhalten der einzelnen Phasen.[57–60] Bei Grenzschichten zwischen flüssiger und fester Phase ist die Oberflächenspannung γ schwach anisotrop, was zu einer kleinen Abweichung von der kugelförmigen Tropfenform führt.[60] Für den freien, kugelförmigen Tropfen in Abbildung 4.24 ist jede Beispielkonfiguration so verschoben worden, dass der Schwerpunkt aller flüssigen Kugeln in der Mitte der Simulationsbox liegt. Aufgrund der Mini-Tropfen (4.25 (C)) ist diese Methode fehlerbehaftet, was zu einem Verschmieren des Tropfens führt und die nicht sehr ausgeprägte Anisotropie auslöscht, weshalb sie in Abbildung 4.24 nicht zu sehen ist.

Bei einem endlichen Volumen schmilzt der Kristall, indem ein überkritischer, flüssiger Nukleationskeim schnell wächst⁴⁶ und bei Kontakt mit zwei der periodischen Randbedingungen eine Scheibe ausbildet (Abb. 4.26). Bei einer bestimmten Volumenbelegung $\eta_{\text{krist}} > \eta > \eta_{\text{schmelz}}$ besteht das System dann hälftig aus Flüssigkeit und fester Phase. Aufgrund der Ausrichtung der Phasen entlang des Koordinatensystems der Simulationsbox bietet sich diese Konfiguration für die Untersuchung der Phasengrenzschicht an, und die Oberflächenspannung lässt sich prinzipiell direkt bestimmen.[236, 237] Über die Fluktuationmethode[238] (engl. fluctuation method), lässt sich über das Spektrum der Grenzschichtfluktuationen die Steifigkeit der

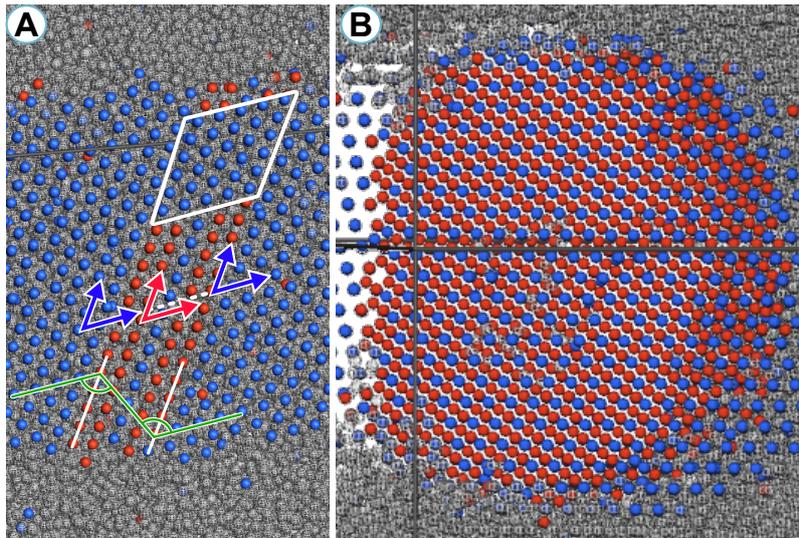


Abbildung 4.27: Visualisierung des (Pseudo-)Maßes $\Delta_{\text{FCC/HCP}}$ (Gl. (4.18)) für das Hartkugelgas in $D = 3$. Als Eingangsdaten sind nach Gl. (4.14) gemittelte Beispielkonfigurationen verwendet worden. Das System besteht aus $N = 66000$ Kugeln bei einer Volumenbelegung von $\eta \approx 0.509$ und befindet sich in Phasenkoexistenz. Bild (A) zeigt eine zylinderförmige Kristalldomäne, die bis auf eine Region FCC-geordnet ist. Die roten Kristallebenen bilden zwei Zwillingsgrenzen, die mit der grünen Markierung kenntlich gemacht sind. Das eingefügte weiße Trapez ist eine Kopie des Gitters aus einem Bereich, in dem das System eine perfekte FCC-Ordnung aufweist. Der Burgersvektor zu der Kontur, die um die roten Kristallebenen herumführt, verschwindet, was man zusätzlich an den eingezeichneten Gittervektoren des FCC-Kristalls und der roten Kristalldomänen sieht. In Bild (B) ist die Perspektive relativ zu (A) verändert worden und man schaut nun entlang des Zylinders. Die roten Kugeln (HCP-geordnet) bilden einen Versetzungsfehler in dem FCC-Kristall und werden als visuelle Bestätigung des Maßes $\Delta_{\text{FCC/HCP}}$ eingezeichnet.

Grenzschicht berechnen, welche indirekt die Oberflächenspannung bestimmt.

Die Schichtdicke des Übergangs ist logarithmisch von der Größe der Simulationsbox abhängig, so dass sich über einen Finite-Size-Ansatz die Oberflächenspannung indirekt messen lässt. Weiterhin gibt es auch speziell an diese Aufgabe angepasste MC-Simulationen[239], wenn man nur an den Eigenschaften dieser Grenzschicht interessiert ist.

Mit sinkender Volumenbelegung erstreckt sich die Flüssigkeit über alle drei periodisch fortgesetzte Raumrichtungen und es entsteht ein kristalliner Zylinder (Abb. 4.27). Auf Grund der Anisotropie der Oberflächenspannung sollte diese von der Orientierung des Gitters innerhalb des Zylinders abhängen. Diese Abhängigkeit führt dazu, dass der Zylinder (wahrscheinlich)⁴⁷ unter Stress steht, da sich das Gitter in die optimale Orientierung drehen möchte⁴⁸, so dass sich ein Versatz entlang der Symmetrieachse des Zylinders bildet, durch den dieser Stress relaxiert werden kann. Es bilden sich Spiegelebenen beziehungsweise *Zwillings Ebenen* (engl. twin boundary) aus, an denen die Gittervektoren gespiegelt werden (Abb. 4.27 (A)).[61] Diese Art des Kristalldefekts hat eine deutlich geringere Grenzflächenspannung als andere Flächendefekte.

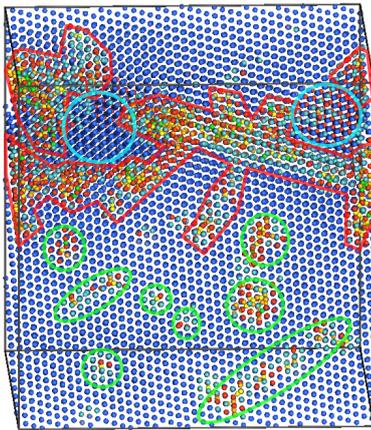
Mit Hilfe der im letzten Abschnitt vorgestellten Observablen lassen sich nun die Kugeln bezüglich ihrer lokalen Ordnung unterscheiden und prinzipiell die Phasenkoexistenz-Volumenbelegungen η_{krist} und η_{schmelz} bestimmen. Da für ein endliches System die Ensemblegleichheit nicht mehr gilt, sind in dem verwendeten kanonischen NVT-Ensemble Abweichungen zu dem Verhalten im thermodynamischen Limes zu erwarten.[240]

4.2.5 Zusammenfassung für das Hartkugelgas

Für das dreidimensionale Hartkugelgas sind wohlbekannte Größen und Eigenschaften diskutiert und bestimmt worden. Der Übergang von der flüssigen Phase zu einem FCC-Kristall ist mit Hilfe von ver-

⁴⁷ Die Entstehung von Spiegelebenen kann drei verschiedene Gründe haben. Es bildet sich eine Spiegelebene, (1) während des Wachstums, (2) während des Abkühlens, wenn eine andere Gitterstruktur stabiler wird und das Gitter sich umorganisieren muss oder (3) durch Stress auf ein Kristall im Gleichgewicht. Da (1) und (2) ausgeschlossen werden können, liegt die Vermutung nahe, dass die Spiegelebenen durch eine wie auch immer induzierte Kraft entstehen. Eine Erklärung könnte sein, dass die Simulationsboxlänge L kein Vielfaches der Gitterkonstanten ist.

⁴⁸ In Abbildung 5.23 (A) sieht man, dass sich das Gitter relativ zum Anfang der Simulation gedreht hat.



-  Vorgeschmolzener Bereich
-  FCC-Kristalldefekt
-  flüssige Mini-Tropfen

Abbildung 4.28: Schmelzen in drei Dimensionen ist ein Oberflächenprozess. Dies ist besonders gut an einem Kristalldefekt zu sehen, an dem sich die flüssige Phase besser bilden kann. Das Bild zeigt eine Überlagerung gemittelter Beispielkonfigurationen aller Kugeln mit reduziertem Radius, eingefärbt nach $\Delta_{\text{FCC}/\text{HCP}}$, und der flüssigen Kugeln, nach $q_{696} < 0.7$. Es gibt 4 Subsysteme: FCC-Kristall, Defekte des FCC-Kristalls, flüssige Phase am Rand der Defekte und Mini-Tropfen. Die Volumenbelegung beträgt $\eta = 0.532$.

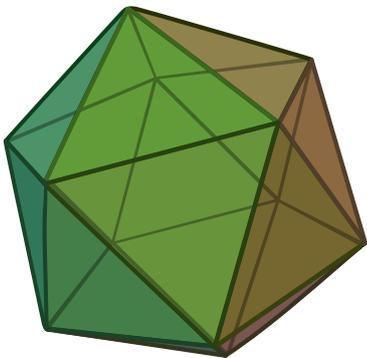


Abbildung 4.29: Ein Icosaeder^[241] ist der platonische Körper, der von 20 gleichseitigen Dreiecksflächen begrenzt wird.

schiedenen Observablen visualisiert worden. Dies legt die Grundlage für den Vergleich mit der dichten Polymerschmelze, die im nächsten Kapitel thematisiert wird.

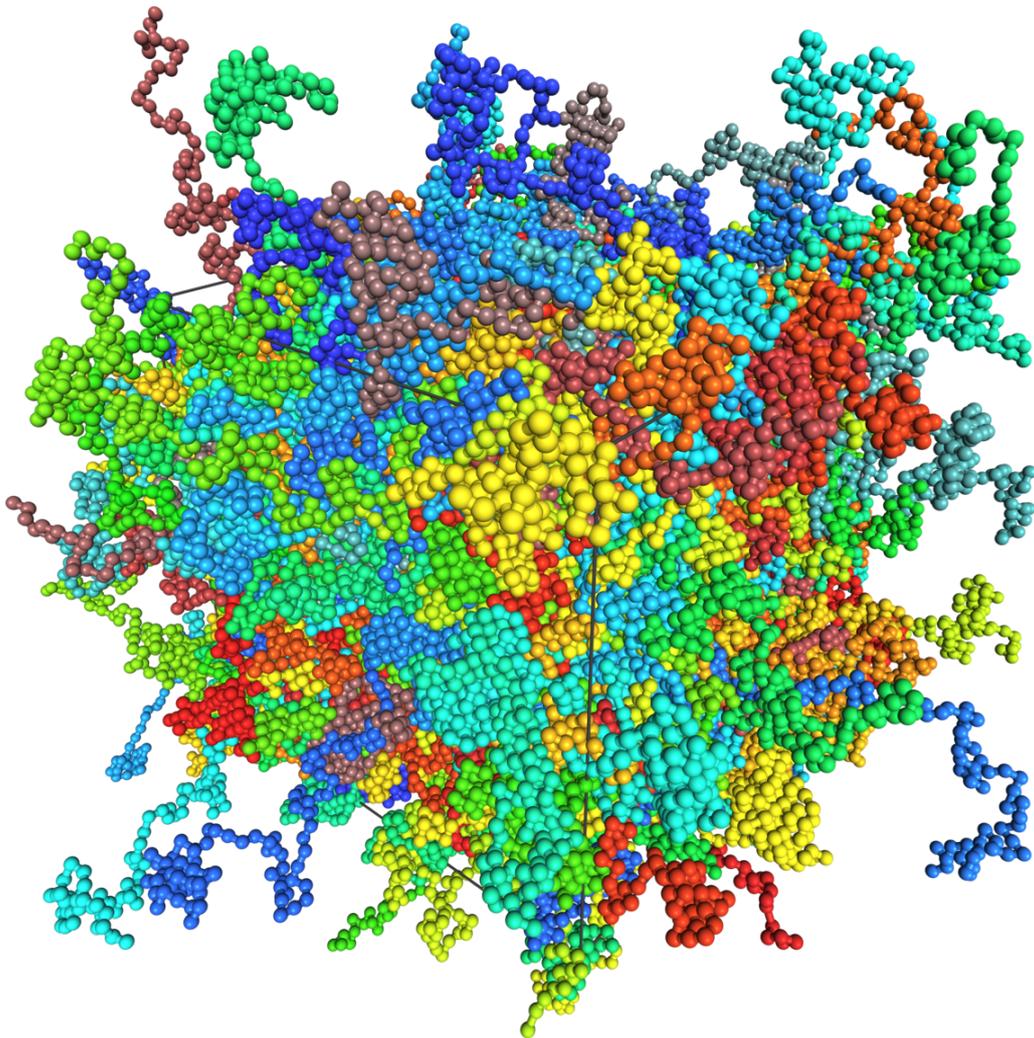
Bei Phasenkoexistenz des Hartkugelgases gibt es drei interessante Subsysteme: Die Flüssigkeit (Abb. 3.23), die Phasengrenzschicht (Abb. 3.24) und den Kristall (Abb. 3.25). Sobald man gute Selektoren der einzelnen Subsysteme gefunden hat, lassen sich die einzelnen Bereiche genauer analysieren. So wäre es zum Beispiel interessant, die Oberflächenspannung des Flüssigkeitstropfens raum aufgelöst berechnen und anzeigen lassen zu können. Die Wechselwirkung von Kristalldefekten mit der flüssigen Phase (Abb. 4.25) und die Auswirkung auf die (Meta-)Stabilität des Defekts scheinen für zukünftige Untersuchungen interessant zu sein.

Ein weiteres Feld intensiver Forschung ist der Bereich hoher Volumenbelegung $\eta_{\text{schmelz}} < \eta < \eta_{\text{mrj}}$ (Abb. 4.16), bei dem die Dynamik des Hartkugelgases so langsam wird, dass keine Kristallisation beobachtbar ist. Die Frage nach der thermodynamischen Stabilität dieser Glass-Phase ist noch immer offen.^[fehlt]

Da die Solidifikation ein Oberflächenprozess ist, spielen die Randbedingungen eine besondere Rolle. An den Systemen bei hoher Volumenbelegung $\eta \lesssim \eta_{\text{schmelz}}$ mit dem initialen Kristalldefekt (Abb. 4.28) ist dies gut zu beobachten. Die Flüssigkeit sammelt sich an den Rändern des Kristalldefekts.

Experimente und Simulationen von de Nijs *et al.* [242] mit verschiedenen Kolloiden in einem kugelförmigen Confinement zeigen eine interessante Abhängigkeit der stabilen Phase bei hohen Volumenbelegungen von der Anzahl der Partikel. Bei relativ wenigen $N < 2000$ Nanopartikeln entsteht ein Icosaeder (Abb. 4.29). Jeder der 20 den Icosaeder begrenzenden Dreiecke ist die (111) -Oberfläche eines deformierten FCC-Kristallit, wobei die Kanten dazwischen Spiegelebenen sind. Die fünfzählige Symmetrie eines Icosaeders verhindert die lückenlose Pakettierung des Raums, weshalb diese Strukturen keine Kristalle bilden können, jedoch können die Kugeln lokal am dichtesten gepackt werden. Von allen regelmäßigen Polyedern mit gegebenem Durchmesser besitzt der Icosaeder das größte Volumen. Dies ist auch der Grund warum die Capside vieler Viren ikosaedrische Symmetrie aufweisen.^[243] Werden genug Kugeln verwendet, dominiert das Verhalten im Bulk die Effekte durch die Randbedingungen und ein FCC-Kristall bildet sich.

5 Dichte Polymerschmelzen



Dieses Kapitel handelt von der Anwendung des erweiterten EC-Algorithmus auf dichte Polymerschmelzen, bestehend aus flexiblen ($\kappa=0$) Hartkugel-Federketten. Der EC-Algorithmus lässt sich gut für die Erzeugung von validen, das heißt überlappungsfreien Startkonfigurationen verwenden. Weiterhin wird ein optionaler, die Topologie der Verschlaufungen ändernder MC-Move (*Swap-Move*) vorgeschlagen, der EC-spezifische Eigenschaften ausnutzt, um Verschlaufungen (engl. entanglements) effektiv aufzulösen. Anhand bekannter Gleichge-

Abbildung 5.1: Beispielkonfiguration einer Polymerschmelze mit einer Volumenbelegung von $\eta \approx 0.54$, wobei die Farben unterschiedliche Ketten markieren. Obwohl periodische Randbedingungen simuliert werden, sind für eine bessere Sichtbarkeit der internen Struktur die Ketten nicht an den Grenzen des Simulationsvolumen umgebrochen.

wichtsgrößen einer Schmelze werden Varianten des EC-Algorithmus verifiziert, indem diese mit dem traditionellen Local-Displacement-MC-Algorithmus und einer MD-Simulation verglichen werden. Für die Evaluation der Algorithmen wird die Intra-Polymer-Diffusionszeitskala in einer Schmelze verwendet. Die Äquilibration einer Schmelze langer Ketten ist damit ähnlich performant wie eine MD-Simulation des optimierten LAMMPS Pakets[244] (im Folgenden als LAMMPS oder MD bezeichnet). Es hat sich gezeigt, dass der EC-Algorithmus die Rouse-Dynamik einer Kette auf kurzen Zeitskalen und sogar Reptationsdynamik auf mittleren Zeitskalen¹ nachbilden kann.

¹ Wenn der vorgestellte optionale Swap-Move verwendet wird, ist Reptation nicht beobachtbar.

5.1 Einleitung

Polymerschmelzen oder komplexe Flüssigkeiten aus Polymeren sind konzentrierte Lösungen aus langkettigen Molekülen überhalb ihrer kritischen Temperatur. In dichten Schmelzen ist die langreichweitige sterische Wechselwirkung der Ketten nahezu vollständig abgeschirmt, weshalb ein Polymer fast ideales Verhalten zeigt.[17]

Polymerschmelzen zeigen ein komplexes dynamisches und rheologisches Verhalten, welches maßgeblich durch Verschlaufungen verursacht wird. Die Verschlaufungen verlangsamen die Diffusion einzelner Kettensegmente und führen zu Reptationsdynamik.[17, 78, 79] Die Entschlaufungszeit (engl. disentanglement time) $\tau_D(N)$, die Ketten mit N Gliedern brauchen, um Verschlaufungen aufzulösen, wächst kubisch mit der Länge² $\tau_D \sim N^3$ der Polymere. Schmelzen sind besonders bei der Verarbeitung und Herstellung von polymerischen Materialien ein bedeutender Aggregatzustand.[82]

² Skalenargument nach De Gennes[17]: (i) Die Reibung μ einer Kette in einer Röhre ist proportional zur Kettenlänge $\mu \sim N$. (ii) Die Zeit für die Diffusion um eine Kettenlänge, so dass die ursprüngliche Röhre verlassen wird, ist $D\tau_d \sim N^2$. (iii) Das Diffusion-Dissipation-Theorem nach Einstein verknüpft Diffusion und Reibung $D \sim 1/\mu$, so dass direkt $\tau_d \sim N^3$ folgt.

5.1.1 Einfrieren der Schmelze

Wie bei den harten Kugeln im Kapitel 4 findet auch bei der Schmelze aus Hartkugel-Federketten ein Phasenübergang bei einer genügend hohen Volumenbelegung η statt. Rosche *et al.*[69] haben den Bond-Fluktuations-Algorithmus auf den kontinuierlichen Raum erweitert und das System mit Local-Displacement-Moves evolviert. Es wird ein *topologisch induzierter Glasübergang* postuliert, der einen möglichen Kristallisationsübergang wie bei den harten Kugeln verhindert.

Die Arbeiten von Ni und Dijkstra [89], sowie von Karayiannis *et al.* [90] zeigen jedoch, dass abhängig von der Realisation der Bonds der Übergang des reinen Hartkugelsystems kaum verändert wird.³ Werden harte Kugeln mit Fäden einer Länge δl verbunden und ist $\delta l \gtrsim 1.1\sigma$ groß genug, verändert sich die Nukleationsrate im Vergleich zu dem Hartkugelsystem nicht, während für kleinere maximale Bondlängen $\delta l \lesssim 1.05\sigma$ und Kettenlängen $N \geq 10$ die Nukleationsrate zwei Größenordnungen kleiner ist.[89] Im Limes $\delta l \rightarrow 0$ nimmt die Nukleationsrate drastisch ab, was zu einer Unterdrückung des flüssig-fest Übergangs führt. Dies bedeutet, dass es für $\eta > \eta_{\text{schmelz}}$ eine kritische Fadenlänge δl_c gibt, bei dem das System seine Ordnung von amorph zu kristallin ändert.[90] Dies ist im Einklang mit Simulationen[245], bei

³ Dies ist sowohl mit Hilfe einer ereignisbasierten MD-Simulation[89], als auch mit einer Kombination aus Double-Bridging-Moves mit einer Reihe von lokalen MC-Moves[90] gesehen worden.

denen Kugeln, modelliert mit dem abstoßenden Anteil des Lennard-Jones Potentials, mit harmonischen Federn verbunden und mit Hilfe einer MD-Simulation untersucht werden. Mit einer endlichen Abkühlgeschwindigkeit wird die Temperatur $T \rightarrow 0$ abgesenkt. Geschieht dies langsam genug, entsteht ein Gemisch aus FCC- und HCP-Kristallen. Wird das System allerdings zu schnell abgekühlt, kristallisiert das System nicht und man erhält einen amorphen Zustand.[246]

5.1.2 Algorithmische Dynamik

Die Simulation von Polymerschmelzen im kontinuierlichen Raum mittels MD- oder MC-Simulationen ist ein herausforderndes Problem.[86] Insbesondere bei Schmelzen mit langen Ketten und hoher Dichte führen die topologischen Einschränkungen durch die Verschlaufungen zu einer verlangsamten Dynamik der Schmelze,[78] was die Äquilibration von langkettigen Polymeren in einer Schmelze drastisch erschwert.

Die algorithmische Dynamik einer MC-Simulation, in der ein System evolviert, hängt von den verwendeten Moves ab. Für lokale Moves sieht man für kleine Zeiten Rouse-Dynamik[76, 77], bis Verschlaufungen⁴ zu Reptation führen.[77, 80, 81] Dies bedeutet, dass die MC-Dynamik der lokalen Moves der tatsächlichen Bewegung der Polymere ähnelt, obwohl die MC-Dynamik nicht explizit auf der realistischen, mikroskopischen Dynamik beruht.[84, 85]

Um das thermische Gleichgewicht mit diesen lokalen Moves zu erreichen, durchläuft das System zwischen der Verschlaufungszeit (eng. entanglement time) und der Rouse Zeit die Phase der sehr langsamen Reptationsdynamik, welche in MD-Simulationen beobachtet wurde.[247, 248]. Mit MC-Simulationen konnten Anzeichen von Reptation nur bei Simulationen auf einem Gitter[77], wie zum Beispiel dem *Bond-Fluktuation-Modell*[80, 81], gesehen werden.

Ein weiteres Problem entsteht beim Modellieren der Selbstvermeidung des Polymers mit harten Kugeln, was die Äquilibration einer Schmelze erschwert.[66–71] Ist die Dichte des Systems sehr groß, ist die mittlere freie Weglänge klein, was dazu führt, dass für den traditionellen Local-Displacement-Move die Schrittweite per Move sehr klein gewählt werden muss.[69]

Nicht-lokale Moves wie der Slithering-Snake-Move[68, 76, 77, 249] sind speziell dafür konstruiert, eine Schmelze schneller zu äquilibrieren. Ein solcher Move ist der Topologie-ändernde Double-Bridging-Move[250], bei dem Ketten zerschnitten und neu zusammengefügt werden, was eine nicht-lokale Zustandsänderung des Systems darstellt (Abb. 5.2). Dieser Move beschleunigt die Äquilibration einer Schmelze deutlich.[70, 71, 87] Die genaue Auswahl der beteiligten Ketten und zu tauschenden Bonds ist der technisch anspruchsvolle Teil, da die Erfüllung von Gleichung (2.4) gewisse Auswahlregeln erfordert.

Dynamische Eigenschaften wie Reptation lassen sich für solche Moves natürlich nicht mehr beobachten.⁵ Es stellt sich jedoch heraus, dass die EC-Dynamik, obwohl man eine Event-Chain als nicht-lokalen Cluster-Move bezeichnen kann, die realistische Dynamik des Systems

⁴Für Verschlaufungen ist es wichtig, dass die Ketten strikt selbstvermeidend sind und sich nicht durchdringen können. Eine Möglichkeit dies sicherzustellen, ist die Verwendung von *Fäden* (engl. tethers) statt harmonischen Bonds. Ein Faden hat eine endliche Länge δl und verbindet man damit zwei Kugeln begrenzt man die maximale Bondlänge, während sie bei Federn prinzipiell unbeschränkt sind.

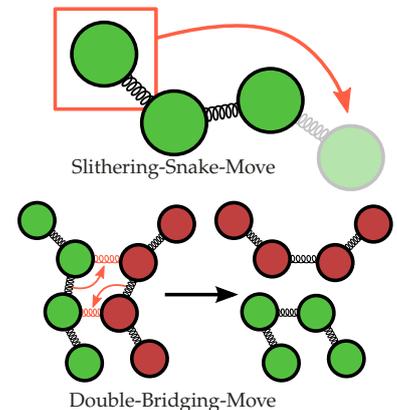


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Slithering-Snake-Moves, bei dem ein Bead vom einen Ende der Kette zum anderen verschoben wird und des Double-Bridging-Moves, bei dem zwei Ketten zerschnitten und neu zusammengefügt werden, so dass sich die Topologie und Konnektivität der Ketten ändert.

⁵Auch MD-MC-Hybrid-Algorithmen, bei denen solche nicht-lokalen Moves verwendet werden, zeigen keine physikalische Dynamik mehr.[87]

⁶ Eine maximale Bondlänge ist gut und praktisch ohne Mehraufwand in das EC-Schema zu integrieren

⁷ Für den erweiterten EC-Algorithmus muss die Energiefunktion $\mathcal{H}\{r_i + \Delta r_i\}$ invertierbar sein, das heißt es existiert eine Auflösung $\Delta r_i(\mathcal{H})$. Bei Feder-Paarpotentialen ist dies der Fall. Für eine Biegeenergie, die von drei drei Beadpositionen abhängig ist, ist dies nicht trivial. Ein weiteres Problem besteht darin, dass zwei andere Bead-Positionen für ein durch Biegesteifigkeit ausgelöstes Event verantwortlich sind. Da Gleichung (2.3) weiterhin gelten muss, ist die Auswahl des nächsten Pivot-Beads entscheidend.

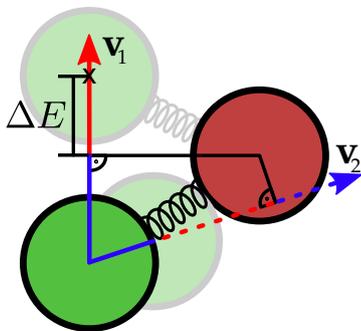


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung für die Berechnung der Verschiebungslänge bei harmonischen Federn als Bonds. Man kann Verschiebungen der grünen Kugeln in zwei Klassen einteilen. Wenn die grüne Kugel entlang v_2 bewegt wird, stoßen die Kugeln nicht. Im Falle einer Verschiebungsrichtung wie v_1 , stoßen die beiden beteiligten Kugeln bevor die Federenergie relevant wird. Das bedeutet, dass für eine Hartkugel-Kette dieser Fall nicht explizit behandelt werden muss. Die Trajektorien sind nach der Zu- beziehungsweise Abnahme der Bondenergie eingefärbt, wobei auf roten Stücken die Energie zu- und auf blauen Stücken abnimmt. Ist die *verbrauchbare* Energie ΔE erschöpft, wird ein *Feder-Event* ausgelöst und die rote Kugel ist das neue Pivot-Bead.

⁸ Am Beispiel von Abb. 5.3 sieht man, dass entlang v_1 die Energieabnahme (blauer Teil) keinen Einfluss auf die Auslösung des Federevents hat.

erhält.

Hier wird der EC-Algorithmus erweitert, um eine Schmelze aus flexiblen Hartkugel-Ketten zu simulieren, bei denen harte Kugeln mit harmonischen Federn oder Fäden⁶ einer festen Länge (engl. tether) verbunden sind.[66–71] Der EC-Algorithmus lässt sich auf (nahezu) beliebige Paarpotentiale erweitern[6, 72], so dass die für die Schmelze eingeführten Federn ebenfalls ablehnungsfrei simuliert werden können.⁷

Dabei ist der EC-Algorithmus in der Lage, die Schmelze deutlich schneller zu äquilibrieren als MC-Simulationen mit lokalen Moves. Soweit bekannt, ist der EC-Algorithmus die erste MC-Simulation, bei der Reptationsdynamik im kontinuierlichen Raum, in dem die Äquilibration schwieriger ist, beobachtbar ist.[84, 251]

5.2 Erweiterung des Event-Chain-Moves

Der für die Simulation von harten Kugeln eingeführte EC-Algorithmus lässt sich recht einfach auf (fast) beliebige paarweise Wechselwirkungen erweitern. Abbildung 5.3 zeigt die Erweiterung anhand der Hartkugel-Federketten.

Die Idee dabei ist, sich die Bewegung einer Kugel k in einem Potential, bestehend aus der Summe aller paarweisen Einzelpotentiale $U = \sum_i U_{ik}$, auf einer Geraden v als Folge kleiner Schritte δx vorzustellen, für die jedes Mal der Metropolisfilter (2.5) angewendet wird. Solange die Energie auf der Geraden abnimmt, wird der Schritt automatisch angenommen. Sobald die Energie zunimmt, hat jeder Schritt eine gewisse Wahrscheinlichkeit, abgelehnt zu werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass n Schritte bezüglich des Potentials einer anderen Kugel i angenommen werden, ist durch einen faktorisierten Metropolis-Filter[6, 72]

$$\begin{aligned} A_k(\mathbf{r}_{k,0} \rightarrow \mathbf{r}_{k,n_k}) &= \prod_{i=1}^n \min(1, \exp[-\beta \delta U_{ik}(\mathbf{r}_{k,i-1} \rightarrow \mathbf{r}_{k,i})]) \\ &= \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^n \max(0, \delta U_{ik}(\mathbf{r}_{k,i-1} \rightarrow \mathbf{r}_{k,i})) \right] \end{aligned} \quad (5.1)$$

gegeben. Diese Vorschrift erfüllt nach wie vor das detaillierte Gleichgewicht, wie man durch Einsetzen von Gleichung (5.1) in die Bedingung (2.4) sehen kann. Im Gegensatz zum traditionellen Metropolis-Filter werden auf diese Weise mehr Ablehnungen generiert, da Energieabsenkungen nicht gegen Zunahmen *gegengerechnet* werden.⁸ Nun zieht man für jede Paarwechselwirkung eine Zufallszahl $u_k \in [0,1]$, die über $u_k = A_k(n_k)$ bestimmt, wie weit $n_k \delta x$ die Kugel bewegt wird, bis ein Event bezüglich Kugel i ausgelöst wird. So wie bei dem EC-Algorithmus für harte Kugeln, wird dann die entsprechende Kugel, deren Potential das Event mit kleinstem n ausgelöst hat, das nächste Pivot-Bead.

5.2.1 Parallellisierung des erweiterten Event-Chain-Algorithmus

Für die Parallellisierung der Simulation der Hartkugel-Federketten wird eine andere Zellzerlegung als bisher benutzt. Da die Effektivität der Simulation mit größeren Zellen zunimmt, kann man eine Kachelzerlegung (Abb. 5.4) benutzen, bei der größere Kacheln durch schmale Fugen separiert werden. Liegt eine Kugel in einer Fuge, kann sie nicht bewegt werden. Im Gegensatz zur Schachbretzerlegung (Abb. 2.7) ist der für einen Thread zugängliche Bereich größer und die Effektivität der Parallellisierung steigt. Dies ist insbesondere für höhere Dimensionen vorteilhaft, da eine Event-Chain im Wesentlichen ein lineares Objekt ist und somit die Kantenlänge einer Zelle die Rate bestimmt, in der die Zellwand getroffen wird.

Ein durch eine Feder ausgelöstes Event kann dazu führen, dass eine Kugel in der Fuge bewegt werden muss. In diesem Fall wenden wir eine dem Hartkugelsystem ähnliche Reflektionsregel an. Die Pivot-Kugel wird nicht verändert, aber die Event-Chain-Richtung wird so reflektiert, als ob senkrecht zum Bond eine Wand wäre (Abb. 5.5).

Die Fugenbreite muss dabei jedoch so gewählt werden, dass bei einem Kettensegment, das über eine Fuge geht, mindestens eine Kugel in der Fuge liegt. Ansonsten könnten zwei durch Federn verbundene Beads gleichzeitig von unterschiedlichen Threads bearbeitet werden, was zu unkontrolliertem Verhalten führt. Eine restriktive Lösung besteht in der (zusätzlichen) Beschränkung der Bondlänge, da diese bei einem harmonischen Potential prinzipiell unbeschränkt ist. Bei $n_p = 4$ Kernen und endlicher Federkonstante k treten in sehr seltenen Fällen Speicherzugriffsfehler auf, die bei der Verwendung von Fäden nicht auftreten.

5.2.2 Der optionale Swap-Move

In einer dichten Schmelze aus langen Ketten sind die Polymere hochgradig verschlauft (engl. entangled), was zu der Reptationsdynamik⁹ auf mittleren Zeitskalen führt. Bei dichten Systemen, respektive sehr langen ECs wird jede einzelne Kugel nur sehr wenig bewegt. Die Topologie der Verschlaufungen kann so nur sehr langsam verändert werden.

Während der Berechnung einer Event-Chain (für das Hartkugelpotential) liegen immer zwei Kugeln auf Stoß, was für eine dem Double-Bridging-Move ähnliche Vorgehensweise ausgenutzt werden kann. Beim *Swap-Move* wird ein Tausch der beiden sich berührenden Kugeln vorgeschlagen, wobei sich im Allgemeinen die Streckenergie der beteiligten Bonds ändert. Über den Metropolis-Algorithmus bestimmt die Energiedifferenz, die durch den Tausch der beiden Kugeln entsteht, die Akzeptanzwahrscheinlichkeit des Swap-Moves. Wird der Move abgelehnt, wird die Event-Chain normal weiter ausgeführt. Daher führt der Swap-Move keine zusätzlichen Ablehnungen ein.¹⁰

In Abbildung 5.6 ist ein Swap-Move dargestellt, bei dem der Tausch der Kugeln energetisch vorteilhaft scheint und der die Topologie einer Verschlaufung ändert. Sind die Kugeln nicht mit Federn verbunden,

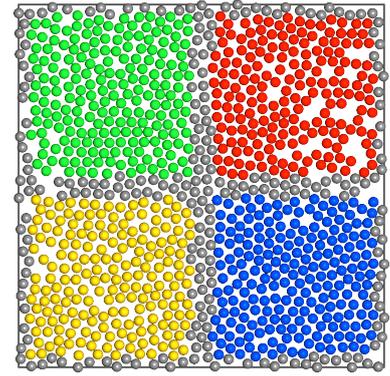


Abbildung 5.4: Kachelzerlegung der Simulationsbox, um die Unabhängigkeit der parallelen Threads zu gewährleisten. Die farbigen Kugeln können unabhängig voneinander bewegt werden, während die grauen Kugeln festgehalten werden. Der Übersicht halber ist ein zweidimensionales Hartkugelsystem dargestellt.

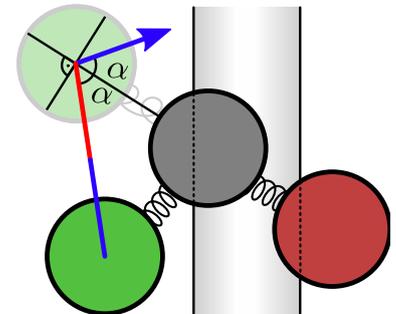
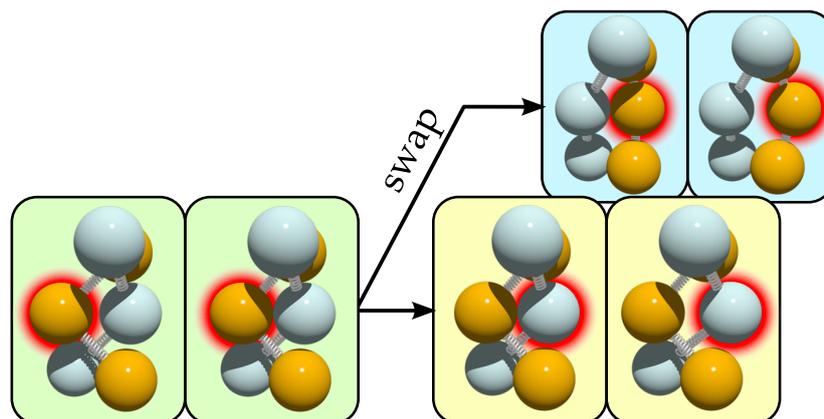


Abbildung 5.5: Reflektion der Event-Chain bei einem durch eine Feder ausgelöstes Event. Die graue Kugel kann nicht Teil der Event-Chain sein, daher bleibt die grüne Kugel aktiv und die Event-Chain-Richtung wird reflektiert, als ob senkrecht zum Bond eine Wand wäre. Führt ein Kettensegment (hier grün-grau-rot) über eine Fuge, muss mindestens ein Bead in der Fuge liegen.

⁹ Dieser Effekt bestimmt die reichhaltige, physikalische Dynamik einer Polymerschmelze. Das traditionelle Bild ist die Diffusion des Polymers in einem dynamischen Schlauch, der von den übrigen Polymeren in der Schmelze gebildet wird.

¹⁰ Wie beim traditionellen Metropolis-Filter müssen durch den Swap-Move nur Energiedifferenzen ausgewertet werden, weshalb der zusätzliche Rechenaufwand gering ist.

Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des optionalen Swap-Moves. Das aktuelle Bead ist mit einem roten Halo gekennzeichnet. Die grün hinterlegten Bilder zeigen den Anfang einer Event-Chain. Diese stößt eine Kugel einer anderen Kette und ein Swap wird vorgeschlagen. Wird der Swap mittels des Metropolis-Filters angenommen, werden die Kugeln getauscht und die blau hinterlegten Bilder zeigen den Rest der EC. Wird der Swap abgelehnt, wird die Event-Chain – siehe gelb hinterlegte Bilder – weiter ausgeführt. In dem gezeigten Beispiel scheint es energetisch vorteilhaft zu sein, die beteiligten Kugeln zu tauschen und so die Topologie der Verschlaufung zu ändern. Dieses Bild ist von Horst-Holger Boltz mit Hilfe von POV-Ray erstellt worden.



sind die Beads nicht mehr unterscheidbar und der EC-Algorithmus mit oder ohne Swap-Move ist identisch. Da der Swap-Move effektiv Verschlaufungen erzeugt und auflöst, wird die Reptationsdynamik unterdrückt, was die Äquilibrationszeit deutlich verkürzt.

5.2.3 Anfangsbedingungen

Geeignete Anfangsbedingungen können einen großen Vorteil für eine Simulation darstellen. Dabei sollten und müssen Gleichgewichtsgrößen schon bei der Generierung der Anfangsbedingungen berücksichtigt werden, um die *Äquilibrations-* oder *Warm-Up*-Phase möglichst kurz zu halten.

Die freie Energielandschaft ist bei Polymersystemen meistens sehr komplex, das heißt sie ist rau und besitzt viele lokale Minima.¹¹ Die Anfangskonfiguration des Systems bestimmt daher, welches lokale Minimum die Markow-Kette als erstes findet. Sind die freie Energiebarrieren nicht allzu hoch, kann die Markow-Kette auch andere Minima finden, wobei die nötige Zeit von einem Minimum zu einem anderen zu gelangen von der Barriere zwischen diesen abhängt. Je mehr Minima gefunden werden, desto besser wird die Abschätzung für das globale Minimum, den Grundzustand des Systems, der eine besondere Stellung in theoretischen Betrachtungen darstellt. Anfangsbedingungen können nun dazu dienen, den Phasenraum des Systems systematisch nach möglichen Minima abzusuchen.

Eine häufig verwendete Strategie, Anfangsbedingungen zu generieren, besteht darin, eine sehr dilute, äquilibrierte Schmelze langsam zu komprimieren[70, 71]. Dies kann für sehr dichte Zielsysteme viel Zeit in Anspruch nehmen. Bei einer anderen vorgeschlagenen Methode werden die Ketten zunächst wechselwirkungsfrei verteilt, im Folgenden als Phantomketten bezeichnet, um dann das stark repulsive Potential¹² langsam *hochzufahren*. Dieses Verfahren wird *Push-Off*[87] genannt und dabei bestimmt die Rate, mit der das Potential erhöht und die Potentialreichweite vergrößert wird, maßgeblich wie sehr die ursprüngliche Statistik der Ketten gestört wird. Neuere Arbeiten zeigen auf, wie man dieses Verfahren noch effektiver anwenden und die Äquilibrationszeit

¹¹ Als prominentes Beispiel sei hier Proteinfaltung erwähnt.

¹² Bei Auhl *et al.*[87] werden die Polymere mit einem verschobenen und abgeschnittenen Lennard-Jones-Potential für das ausgeschlossene Volumen und dem FENE-Potential[247] für die Bonds simuliert.

zusätzlich verkürzen kann.[88]

End-zu-End-Abstände

Bei der Schmelze aus Hartkugel-Ketten ist eine der Gleichgewichtsgrößen, die die Phantomketten erfüllen sollten, der mittlere quadratische Abstand zweier Beads innerhalb der Kette

$$\langle R^2 \rangle(n) = \frac{1}{M(N-n+1)} \sum_j^M \sum_i^{N-n} (\mathbf{r}_{j,i} - \mathbf{r}_{j,i+n})^2,$$

wobei n den Abstand entlang der Kontur bezeichnet, auch chemische Distanz genannt. Die Mittelung geht hier über alle Kettensegmente der Länge n und alle M Ketten.

Die typische Form eines Polymers verändert sich durch die von den harten Kugeln bewirkte Selbstvermeidung (Abb. 3.25). Die Abweichung zum idealen Verhalten zeigt sich in entlang der Kontur korrelierten Tangenten, so dass sich eine ansonsten flexible Kette wie eine Kette mit einer kleinen, aber endlichen Biegesteifigkeit verhält.¹³ Diese effektive Steifigkeit lässt sich durch einen endlichen Wert von $\langle \cos \theta \rangle > 0$ charakterisieren, wobei θ den Winkel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bonds bezeichnet.

Für relativ dichte Schmelzen stellte Flory die Idealitätshypothese auf, wonach sich die Repulsion durch das ausgeschlossene Volumen und der Druck durch die umgebenen Ketten genau aufheben, so dass eine Kette wieder ideales Verhalten zeigt. Neuere Ergebnisse[74, 75] zeigen, dass diese Hypothese nur eine Näherung darstellt. Insbesondere weicht die Tangentenkorrelation in einer Schmelze für lange Ketten ($N \gtrsim 500$) signifikant von einem exponentiellen Zusammenhang ab und fällt algebraisch ab (Abb. 5.7)

$$\langle \mathbf{t}(s) \mathbf{t}(s + \Delta s) \rangle = C_p \Delta s^{-3/2}. \quad (5.2)$$

Aus Gleichung (5.2) folgt für die internen Beadabstände[74]

$$\langle R^2 \rangle(n) = nb_0^2 \left(b_e - \frac{c}{\sqrt{n}} \right), \quad (5.3)$$

wobei der Parameter b_e die effektive Bondlänge einer gaußschen Kette für $n \rightarrow \infty$ charakterisiert.[78] Der zweite Term beschreibt das effektive Aufquellen der Kette für endlich lange Kettensegmente mit einem von der Dichte abhängigen Parameter c . In Abbildung 5.8 sind die Dichteabhängigkeiten dieser Parameter gezeigt.

Um diesen Effekt hinreichend¹⁴ gut direkt mit den Phantomketten nachzubilden, fordert man für aufeinanderfolgende Bonds die Bedingung $\mathbf{t}_i \cdot \mathbf{t}_{i+1} < \cos(\theta_{\max})$. Für gleichverteilte Winkel $\theta < \theta_{\max}$ erhält man direkt $\langle \cos \theta \rangle = \cos^2(\theta_{\max}/2)$. Allerdings muss für dieses Verfahren der Gleichgewichtswert für $\langle \cos \theta \rangle$ bekannt sein. Unter der Annahme, dass dieser Wert nicht stark von den übrigen Simulationsparameter wie dem Polymerisationsgrad N abhängt, braucht man nur eine Simulation durchzuführen, um θ_{\max} zu bestimmen. Für alle

¹³ Schon durch das ausgeschlossene Volumen kann die Kette nicht direkt umkehren und Winkel $\theta > \frac{2}{3}\pi$ sind nicht erlaubt, was direkt eine Biegesteifigkeit induziert. Wird nur dieser lokale Effekt betrachtet, nennt sich diese Kette auch Non-Reversal-Random-Walk

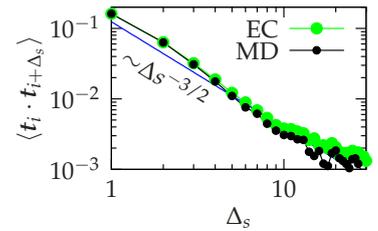


Abbildung 5.7: Algebraisch abfallende Tangentenkorrelation in einer Schmelze mit langen Ketten. Die Daten stammen aus der Simulation mit langen Ketten, wobei die Ergebnisse des erweiterten EC-Algorithmus mit dem optionalen Swap-Move, LAMMPS und der analytischen Erwartung[74] $C_p=0.124$ verglichen werden.

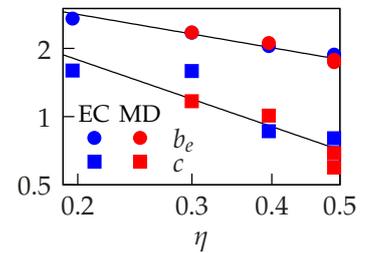


Abbildung 5.8: Abhängigkeit der Parameter b_e und c von der Volumenbelegung η . Die schwarzen Linien sind Ausgleichsrechnungen mit $b_e = 1.75(2)/\sqrt{\rho}$, respektive $c = 0.68(4)/\rho$.

¹⁴ Das System mit den Phantomketten wird durch die Auflösung der Überlappungen gestört und der mittlere quadratische Abstand ändert sich in Folge dessen noch. Daher ist eine exakte Übereinstimmung nicht nötig.

Abbildung 5.9: Mittlerer quadratischer Abstand $R^2(n)/n\sigma^2$ zwischen zwei Monomeren mit einer chemischen Distanz von n für verschiedene Varianten des Anfangsbedingungsgenerators, sowie Ergebnisse einer Long-Run-Simulation (schwarze Linie), welche sich gut durch Gleichung (5.3) beschreiben lässt und der Verteilung der Phantomketten, die durch Gleichung (5.4) gegeben ist (gelbe Linie). Die kleineren Punkte stellen die Verteilung der Phantomketten dar und die größeren sind die Messwerte, nachdem alle Überlappungen aufgelöst wurden. Um Anfangskonfigurationen zu erzeugen, startet man mit Phantomketten (kleine grüne Punkte), die dann kurz wechselwirkungsfrei simuliert werden (kleine blaue Punkte). Der Push-Off lässt die Ketten aufquellen und die Anfangskonfiguration hat dann eine Verteilung wie die größeren blauen Punkte. Die Simulationsparameter sind $N=121, M=400, L=40\sigma$ ($\eta=0.39$) und $\ell=2\sigma$.

¹⁵ Für die Daten in Abbildung 5.9 sind 10 Sweeps verwendet worden. Der Grund für diese Insensitivität liegt in dem unterschiedlichen Verhalten für unterschiedliche Abstände n . Die längsten Abstände entwickeln sich naturgemäß langsamer als die mittleren und kürzeren, jedoch ist die Annahme falsch, dass die Äquilibrationszeit für ein Kettensegment der Länge $n \leq N$ unabhängig von der Gesamtlänge ist. Daher ist die Vermeidung des breiten Maximums der grünen Kurve wünschenswert.[87]

¹⁶ Ähneln sich die Anfangskonfigurationsverteilung und das Gleichgewichtsensemble und dauert die Erzeugung und Äquilibration weniger lange als die entsprechende Autokorrelationszeit, dann ließe sich der Anfangszustands-generator zum *direkten samplen* verwenden. Für den Push-Off mit Prä-Äquilibration stimmt die Verteilung des End-zu-End-Abstands nach Konstruktion und auch weitere Gleichgewichtsgrößen, wie der Druck (Abb. 5.10) oder die typische Form (Abb. 5.11), relativ gut mit der Gleichgewichtsstatistik überein.

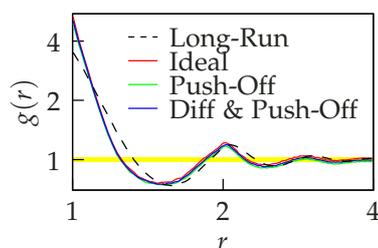
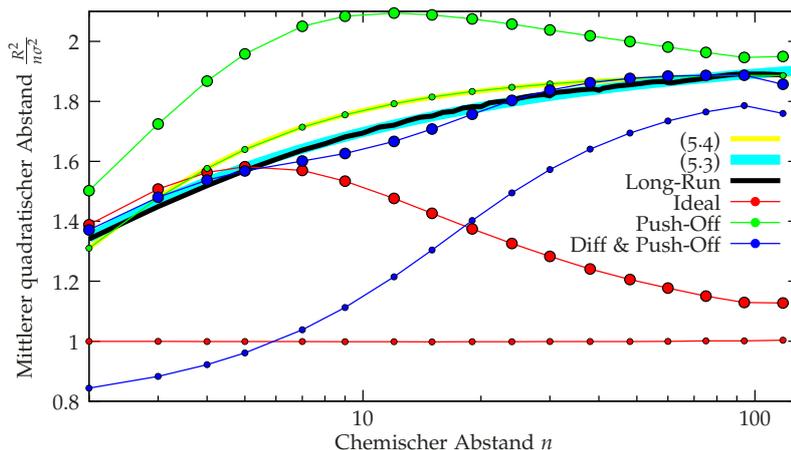


Abbildung 5.10: Paarverteilung eines Systems im Gleichgewicht und für verschiedene Anfangsgeneratorenensembles.



weiteren Simulationen wird dann die Äquilibrationsphase verkürzt. Schränkt man die Phantomketten so wie beschrieben ein, erhält man für die internen quadratischen Beabstände

$$\langle R^2 \rangle(n) = nb_0^2 \left(b_e - \frac{2\langle \cos \theta \rangle (1 - \langle \cos \theta \rangle^n)}{n(1 - \langle \cos \theta \rangle)^2} \right) \quad (5.4)$$

mit $b_e = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle}$.

Ein zum Push-Off[87] ähnliches Schema nutzt aus, dass sich der EC-Algorithmus gut zur Auflösung der Überlappungen eignet. Dazu wird an einer beliebigen Kugel, die mit mindestens einer anderen überlappt, so lange Event-Chains in zufällige Richtungen gestartet, bis diese Kugel keinen Überlapp mehr mit anderen aufweist. Bei dieser Prozedur werden Kugeln ignoriert, die mit der aktiven Kugel überlappen, so dass der Algorithmus an sich nicht verändert werden muss. Hier bezeichnet Push-Off immer die beschriebene EC-Variante, bei der man $\sigma=0$ direkt durch $\sigma=b_0$ ersetzt und Überlappungen durch das *EC-Rütteln* auflöst. Da diese Art des Push-Off die Kette aufquellen lässt und die eingestellte Abstandsstatistik der Phantomketten stört (Abb. 5.9 grüne Punkte), kann man die Phantomketten erst für eine gewisse Zeit mit $\sigma=0$ äquilibrieren, so dass die Abstandsstatistik gegen die eines Random-Walks äquilibriert (Abb. 5.9 kleinere blaue Punkte). Da der Push-Off die Ketten auf kurzen Längen aufquellen lässt, heben sich diese beiden Schritte nahezu auf (Abb. 5.9 große blaue Punkte). Die Qualität der Anfangsbedingung ist dabei nicht sehr sensitiv auf die Länge dieser Prä-Äquilibrationsphase.¹⁵

In Abb. 5.9 sind nun mittlere quadratischer Abstände $\frac{R^2}{n\sigma^2}$ dargestellt, die durch die oben beschriebenen Anfangszustandsgeneratoren erzeugt wurden. Dabei sind auch die Verteilungen der Phantomketten gemessen worden, die durch (5.4) gegeben sein sollten, um die Störung des Push-Offs zu zeigen. Weiterhin ist die Verteilung eines idealen Random-Walks vor und nach der Push-Off Prozedur gezeigt, die gerade für große chemische Distanzen deutlich von der Gleichgewichtsstatistik abweicht.¹⁶

5.3 Polymereigenschaften in einer Schmelze

Polymere in dichten Schmelzen weisen charakteristische, strukturelle Eigenschaften im thermischen Gleichgewicht auf, die sowohl analytisch als auch numerisch gut erforscht sind. Um die Korrektheit der vorgestellten Algorithmen zu zeigen, werden bekannte Größen reproduziert. Dabei wird unterschieden, ob der Event-Chain-Algorithmus (EC) oder Standard-Metropolis-Algorithmus (MC) für die Wechselwirkung der (i) harten Kugeln und/oder (ii) der Federn benutzt wird, und (iii) ob der Algorithmus parallel (par) oder seriell (ser) ausgeführt wird. Wird der (iv) optionale Swap-Move benutzt, wird der Zusatz „swap“ verwendet. In dieser kompakten Nomenklatur bezeichnet zum Beispiel „EC-MC-par“ dann eine parallelisierte Simulation, die für die Hartkugelwechselwirkung den EC-Algorithmus und für die Federn den Standard-Metropolis-Algorithmus verwendet, wobei keine Swap-Moves ausgeführt werden.

In Tabelle 5.1 sind die Systemparameter für die in diesem Kapitel gezeigten Simulationen zusammengefasst. Um den Einfluss der Flächenbelegung η und des Polymerisationsgrads beziehungsweise der Kettenlänge N zu untersuchen, werden drei verschiedene Systeme der Kantenlänge $L = 40$ simuliert. Von System I zu II erhöht sich die Flächenbelegung und von System II zu III die Kettenlänge. Anhand des Systems IV mit deutlich längeren Ketten wird die Reptation untersucht und mit Hilfe der Systeme A-N bei hohen Volumenbelegungen wird das Phasenkoexistenz-Verhalten der Schmelze untersucht.

System	M	N	η	$L[\sigma]$
Performancetest				
I	400	120	0.39	40
II	500	120	0.49	40
III	250	240	0.49	40
Reptationstest				
IV	20	500	0.30	26
Phasenkoexistenz				
A	550	120	0.505	40.9
⋮			⋮	⋮
N	550	120	0.540	40.0

Tabelle 5.1: Simulierte Systeme.

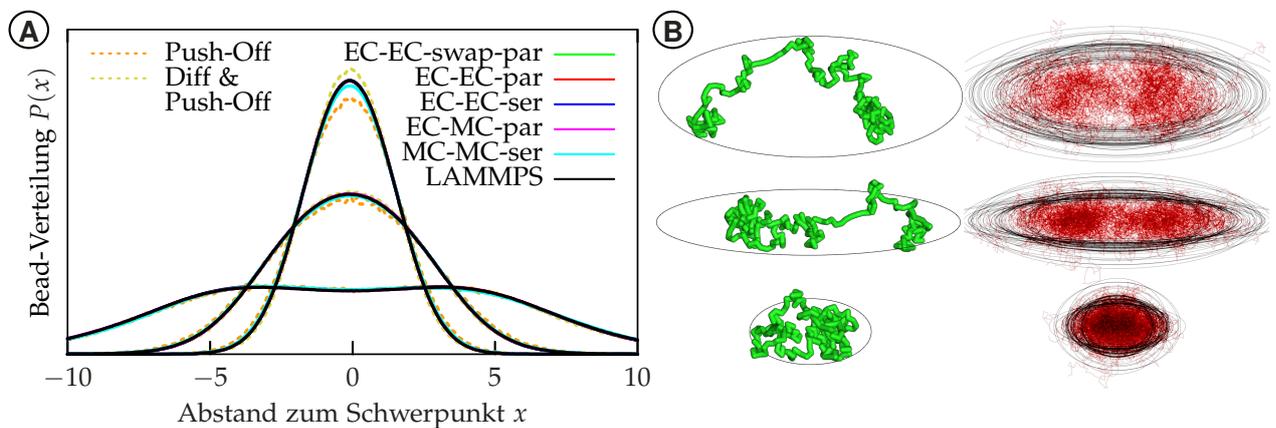
5.3.1 Typische Form - Trägheitstensor

Die typische Form eines idealen flexiblen Polymers lässt sich mit Hilfe des Trägheitstensors[252]

$$(\mathbf{I})_{ij} = \sum_k (r_k^2 \delta_{ij} - r_{k,i} r_{k,j})$$

mit den Eigenvektoren e_i und Eigenwerten $I_1 \leq I_2 \leq I_3$ bestimmen. Die Summe läuft dabei über alle Beads und $r_{k,i}$ bezeichnet die i -te Komponente des Orts des k -ten Beads. In Abbildung 5.11 ist die

Abbildung 5.11: (A) Verteilung der Kugeln einer Kette entlang der drei Hauptträgheitsachsen (Parameter siehe System I). (B) Beispielkonfigurationen eines Polymers. Jede Zeile zeigt die Projektion auf die Ebene, aufgespannt durch je zwei Hauptträgheitsachsen. Die linke Spalte zeigt eine Konfiguration, während in der rechten Spalte 50 Konfigurationen überlagert werden, um die Verteilung zu verdeutlichen. Entlang der zum größten Eigenwert zugehörigen Achse ist die Verteilung bimodal, was durch die Hantelform der Polymere bewirkt wird. Die schwarzen Ellipsen haben bei homogener Massenbelegung das gleiche Trägheitsmoment wie das Polymer. Alle verwendeten Algorithmen führen zur selben Verteilung. Zusätzlich sind die Verteilungen der zuvor vorgestellten Anfangszustandsgeneratoren gezeigt.



Verteilung der Beads im Schwerpunktsystem einer Kette entlang der Hauptträgheitsachsen (gegeben durch die Eigenvektoren e_i) zu sehen.

Die unterschiedliche Schärfe der Verteilung deutet darauf hin, dass die typische Form eines flexiblen Polymers ellipsoid ist und nicht – wie man naiv annehmen könnte – kugelförmig. Die Verteilung entlang des größten Eigenwerts ist schwach bimodal, was auf eine Hantelform schließen lässt. Zur Visualisierung der Form sind Beispielkonfigurationen in Abbildung 5.11 B gezeigt, an denen man die Hantelform gut erkennt.

Für eine quantitative Analyse – analog zu Karayiannis *et al.* [252] – lassen sich die Eigenwerte des Trägheitstensors $I_1 \leq I_2 \leq I_3$ verwenden, um die Form des Polymers bezüglich der Aspherizität $b \equiv \frac{1}{2}(I_1 + I_2) - I_3$, Azyklindrizität $c \equiv I_1 - I_2$ und der Anisotropie

$$\mathcal{I}_x \langle \mathcal{I}^2 \rangle \equiv 4(1 - 3(I_2 I_3 + I_3 I_1 + I_1 I_2) / (\text{Sp } \mathbf{I})^2)$$

zu charakterisieren. Weiterhin gibt es mehrere analytische Vorhersagen für ideale, unendlich lange, frei bewegliche Ketten[253]

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle 4b^2 + 3c^2 \rangle}{\langle \text{Sp } \mathbf{I} \rangle^2} \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \mathcal{I}_0 = \frac{2}{3} \quad (5.5)$$

und sowohl für ideale als auch selbst-vermeidene Ketten (SAW) [254, 255]

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle \text{Sp } \mathbf{I} - 2I_m \rangle}{\langle \text{Sp } \mathbf{I} \rangle} \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \mathcal{I}_m = \begin{cases} m & \text{ideal} & \text{SAW} \\ 1 & 0.754 & 0.79 \\ 2 & 0.175 & 0.161 \\ 3 & 0.0646 & 0.054 \end{cases}, \quad (5.6)$$

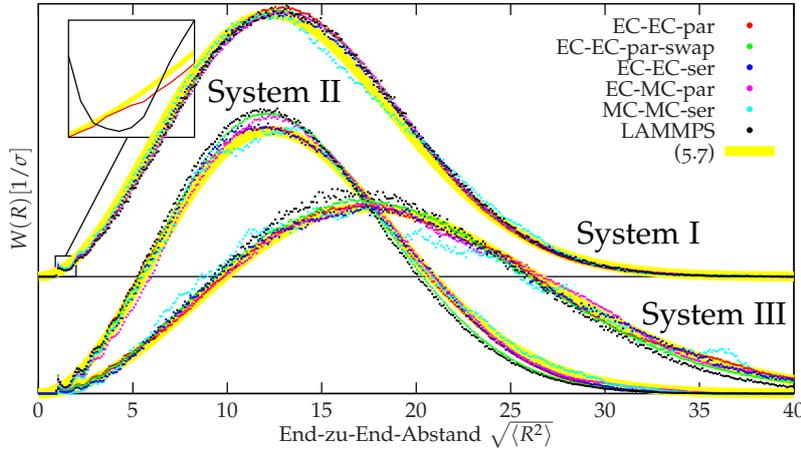
Tabelle 5.2: Vergleich der theoretischen Erwartung der form-beschreibenden Größen mit ausgewählten MC-Algorithmen und LAMMPS. Für eine bessere Übersicht sind nur Ergebnisse für MC-MC-ser, EC-EC-swap-par und LAMMPS angegeben, jedoch weichen die anderen Varianten kaum von den hier gezeigten Werten ab. Da sich eine selbstvermeidende Kette in einer dichten Schmelze (annähernd) ideal verhält, ist zu erwarten, dass die Simulationen die Werte einer idealen Kette reproduzieren. Abweichungen vom idealen Verhalten gehen in Richtung der Werte für eine SAW.

welche getestet werden können. Unter der Annahme, dass sich selbstvermeidene Ketten in einer dichten Schmelze nahezu ideal verhalten, sollten die theoretischen Erwartungen für einzelne, ideale Ketten erfüllt werden.

In der Tabelle 5.2 werden die analytischen Vorhersagen aus Gleichung (5.5) und (5.6) mit den gemessenen Werten aus den MC-Simulationen und LAMMPS verglichen. Sowohl die Verteilungen aus Abbildung 5.11 als auch die Werte, die die charakteristische Form eines Polymers beschreiben, stimmen gut mit den zuvor vorgestellten Vorhersagen überein.

	theo.		MC-MC-ser			EC-EC-swap-par			LAMMPS		
	ideal	SAW	Sys.I	Sys.II	Sys.III	Sys.I	Sys.II	Sys.III	Sys.I	Sys.II	Sys.III
\mathcal{I}_x	0.42	—	0.390	0.388	0.387	0.399	0.397	0.395	0.402	0.397	0.395
\mathcal{I}_0	0.667	—	0.653	0.621	0.629	0.640	0.638	0.672	0.646	0.643	0.633
\mathcal{I}_1	0.754	0.79	0.763	0.758	0.757	0.765	0.764	0.766	0.765	0.767	0.763
\mathcal{I}_2	0.175	0.161	0.173	0.178	0.177	0.172	0.173	0.172	0.172	0.170	0.173
\mathcal{I}_3	0.0646	0.054	0.0642	0.06473	0.06540	0.06284	0.06310	0.06251	0.06225	0.06302	0.06427

5.3.2 Verteilung des End-zu-End-Vektors



Die Verteilung des End-zu-End-Abstands $W(R \equiv \sqrt{\langle R^2 \rangle})$ einer idealen Kette mit dem mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand¹⁷ $\langle R^2 \rangle(N) = cN\sigma^2$ ist näherungsweise durch eine gaußsche Verteilung gegeben

$$W(R)dR = 4\pi R^2 \left(\frac{3}{2\pi c N \sigma^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2c N \sigma^2}\right) dR. \quad (5.7)$$

Nun verhält sich eine selbstvermeidene Kette in einer dichten Schmelze nur annähernd ideal, so dass kleine Abweichungen möglich sind. In Abbildung 5.12 sind die gemessenen Verteilungen der MC-Varianten und Gleichung (5.7) dargestellt. Insbesondere für kleinere Abstände wird die Verteilung (5.7) durch die Nahordnung der harten Kugeln in solch dichten Systemen moduliert, die durch die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ charakterisiert werden kann. Dieser Effekt lässt sich einfach durch Division mit $g(r)$ herausrechnen, welche numerisch bestimmbar ist.

5.4 Performanz des EC-Algorithmus bei Polymerschmelzen

Im Folgenden werden verschiedene Algorithmen bezüglich der Performanz verglichen. Für einen Vergleich der einzelnen Bestandteile sind fünf verschiedene Algorithmen verwendet worden: EC-EC-par-swap, EC-EC-par, EC-EC-ser, EC-MC-par und MC-MC-ser.

EC-EC-(par/ser): Über den Vergleich dieser Varianten lässt sich der relative Speed-Up durch die Parallellisierung bestimmen und überprüfen, ob ein Speed-Up von der Anzahl der benutzten Kerne erreicht wird. Der Standard-Metropolis-Algorithmus ist nicht parallelisiert worden, da schon zuvor gezeigt wurde[40], dass starke Skalierbarkeit erreicht werden kann.

EC-(EC/MC)-par: Mit diesem Paar lässt sich die Beschleunigung des Algorithmus durch das Benutzen des Event-Chain-Algorithmus für

Abbildung 5.12: Verteilung des mittleren quadratischen End-zu-End-Abstands $W(R)$, gemessen mit verschiedenen MC-Varianten und LAMMPS, im Vergleich mit der Verteilung einer idealen Kette (Gl. (5.7), gelbe Kurve). Die Abweichungen der einzelnen MC-Varianten und LAMMPS voneinander bei den Systemen II und III haben ihren Ursprung in zu geringen Laufzeiten. Für eine bessere Übersicht sind die Werte für System I konstant nach oben verschoben worden. Für kurze Abstände R zeigt die Verteilung Oszillationen, die durch die Nahordnung (gegeben durch die Paarverteilungsfunktion $g(r)$) der Kugeln generiert werden. Rechnet man diesen Einfluss aus den Daten heraus, in dem man – wie im Inset gezeigt – den Quotienten $W(R)/g(r)$ (rote Kurve) bildet, verschwinden die Oszillationen.

¹⁷Hierbei charakterisiert $c \approx 1.9$ die durch die Schmelze induzierte Biegesteifigkeit, siehe Abschnitt 5.2.3

die Hartkugel-Wechselwirkung messen, während das Federpotential über den Standard-Metropolis-Filter evaluiert wird. Weiterhin kann so dieser Hybridalgorithmus verifiziert werden, was insbesondere für Potentiale wichtig ist, die nicht mit dem Event-Chain-Algorithmus simuliert werden können.

(EC-EC/MC-MC)-ser: Dieser Vergleich ergibt den Speed-Up durch den erweiterten EC-Algorithmus.

LAMMPS: Für weitere Vergleiche sind MD-Simulationen ausgeführt worden, wobei das hoch optimierte LAMMPS Paket[244] verwendet wurde. Da diese auf Auswertung von Kräften beruhende MD-Simulation keine harten Kugeln simulieren kann, werden Beads verwendet, die über den repulsiven Anteil des Lennard-Jones-Potential¹⁸ wechselwirken. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wird die Längenskala des Lennard-Jones-Potentials¹⁹ σ_{LJ} mit dem Hartkugelradius σ identifiziert.²⁰ Im Rahmen dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass diese Näherung ausreicht, um die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen zu reproduzieren. Da so die harten Kugeln einfach durch Lennard-Jones-Kugeln ersetzt werden, lassen sich dieselben Anfangskonfigurationen für die MD- und MC- Simulationen verwenden. Die Bonds werden weiterhin mit Hooke'schen Federn simuliert.

¹⁸ Dieses Potential ist auch als Weeks-Chandler-Andersen-Potential[256] bekannt

¹⁹ Dabei ist σ_{LJ} über die Nullstelle des unmodifizierten Lennard-Jones-Potentials $V_{LJ}(\sigma_{LJ}) = V_{LJ}(\infty) = 0$ definiert.

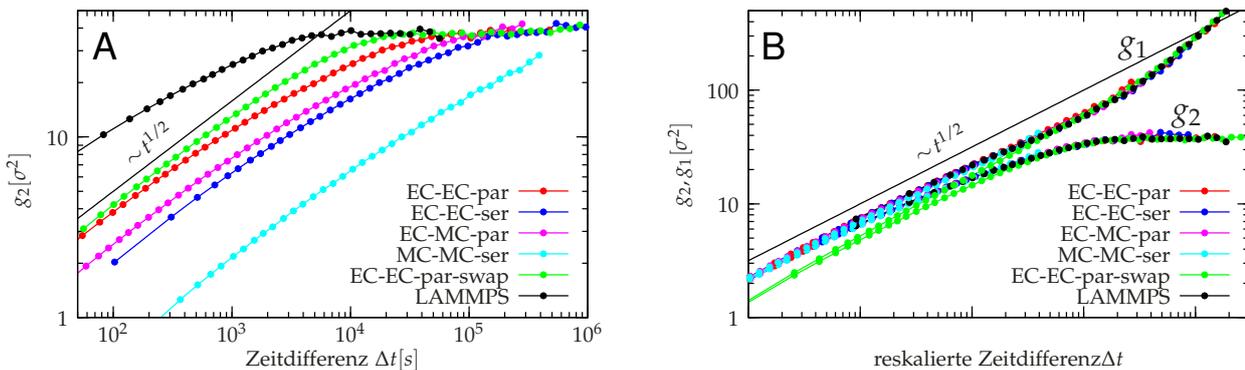
²⁰ Der effektive Hartkugelradius solcher weichen Lennard-Jones-Kugeln ist von Andersen *et al.* analysiert worden.[257]

Abbildung 5.13: (A) Mittlerer quadratischer Abstand eines Beads im jeweiligen Schwerpunktssystem der Kette $g_2(\Delta t)$ für unterschiedliche Algorithmen in Abhängigkeit der Laufzeit (in s). Das Plateau in g_2 definiert die Zeit, in der das Polymer relaxiert und kann für die Bestimmung der Geschwindigkeit des Algorithmus benutzt werden. (B) Log-Log-Plot der mittleren quadratischen Abstände gegen die so reskalierte Zeit, dass die Kurven kollabieren. Der Kollaps ist für alle Algorithmen bis auf die Simulation mit Swap-Moves möglich. (Simulationsparameter siehe System I)

5.4.1 Diffusive Dynamik and relativer Speed-Up

Die Algorithmen werden bezüglich ihrer Laufzeit verglichen. Dabei liefen die Simulationen aus technischen Gründen auf unterschiedlichen CPUs, weswegen alle Laufzeiten mit Hilfe von kurzen Simulationen kalibriert wurden. Diese sind alle auf einer CPU mit vier Kernen ausgeführt worden, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Die Performanz der Algorithmen wird im Folgenden mit Hilfe des diffusiven Verhaltens der Polymere verglichen. Dazu werden die zeitabhängigen, mittleren quadratischen Abstände (MSDs) einzelner Beads gemessen. Seien r_i ($i = 1, \dots, N$) die Positionen der Beads und $R = 1/N \sum_{i=1}^N r_i$ der Schwerpunkt einer Kette, sind die einfachsten



MSDs [81, 248]

$$g_1(\Delta t) = \langle [r_{N/2}(t + \Delta t) - r_{N/2}(t)]^2 \rangle_t$$

$$g_2(\Delta t) = \langle [(r_{N/2}(t + \Delta t) - \mathbf{R}(t + \Delta t)) - (r_{N/2}(t) - \mathbf{R}(t))]^2 \rangle_t.$$

Dabei beschreiben diese Größen die Diffusion des mittleren Beads²¹ einer Kette, wobei g_1 die vollständige Information über das diffusive Verhalten enthält und g_2 die Diffusion bezüglich des Schwerpunktsystems des Polymers. Angedeutet durch $\langle \dots \rangle_t$ wird sowohl über das Ensemble aller Ketten, als auch über alle Zeiten t gemittelt.

Die zeitliche Entwicklung von g_1 in einer hinreichend dichten Polymerschmelze durchläuft eine Reihe von Cross-Overn[17, 78]

$$g_1(t) \sim \begin{cases} t^{1/2} & \text{for } t < \tau_e \\ t^{1/4} & \text{for } \tau_e < t < \tau_R \\ t^{1/2} & \text{for } \tau_R < t < \tau_d \\ t & \text{for } \tau_d < t \end{cases}, \quad (5.8)$$

die drei verschiedene Zeitskalen festlegen: Verschlaufungszeit τ_e , Rousezeit τ_R und Entschlaufungszeit[248] τ_d (Abb. 5.14). Das Rouse-Modell legt die Zeitskala $t < \tau_R$ fest, auf der die internen Polymermoden relaxieren.²² Für sehr kleine Zeiten $t < \tau_e$ ist das Polymer effektiv frei und die Polymerdynamik wird gut über das Rouse-Modell einer freien Kette beschrieben. Nach der Verschlaufungszeit (engl. entanglement time) τ_e werden die Verschlaufungen mit den anderen Ketten der Schmelze relevant und führen zu einer langsameren Diffusion im Bereich $\tau_e < t < \tau_d$, die Reptation²³ genannt wird. In dem mittleren Regime $\tau_e < t < \tau_R$ führt die Rouse-artige Diffusion zusammen mit der Einschränkung durch die übrigen Schmelzenpolymere zu dem charakteristischem $g_1 \sim t^{1/4}$ -Verhalten. Die Diffusion eines Beads bezüglich des Schwerpunkts g_2 zeigt für $t < \tau_d$ dasselbe Verhalten wie g_1 . Für Zeitdifferenzen größer als τ_d konvergiert g_2 gegen ein Plateau, gegeben durch den Gyrationradius $R_g^2(N) = N^{-1} \sum_{i=0}^N \langle (r_i - \mathbf{R})^2 \rangle$.²⁴

Das Plateau in g_2 entsteht durch das vollständige Abtasten des Konformationsraums eines Polymers. Dies bedeutet, dass jeder Algorithmus, der die Fluktuationen, die internen Polymermoden äquilibrieren kann, ein solches Plateau zeigt. Daher charakterisiert die Laufzeit τ'_d bis zum Erreichen des Plateaus die Effektivität einer Simulation, ein Polymer in einer Schmelze zu äquilibrieren. Sieht man alle in Gleichung (5.8) beschriebenen Regime, lässt sich sagen, dass die algorithmische der mittleren realen physikalischen Dynamik auf diesen Zeitskalen entspricht und die Relaxationszeit τ'_d stimmt dann mit der Entschlaufungszeit τ_d überein.

Die Abbildung 5.13 A zeigt g_2 in Abhängigkeit der Laufzeit für die verschiedenen Algorithmen, wobei wie erwartet alle Algorithmen für lange Laufzeiten ein Plateau in g_2 ausbilden. Sowohl die MD- (LAMMPS), als auch MC-Dynamik zeigen Rouse-artige Diffusion mit einem $t^{1/2}$ -Verhalten auf kleinen Zeitskalen.[77, 247] Auch der EC-Algorithmus (für kleine Zeiten sogar mit den offensichtlich unphysi-

Algorithmus	I	II	III
MC-MC-ser	1	1	1
EC-EC-ser	9	7	7
EC-MC-par	14	17	17
EC-EC-par	31	25	28
EC-EC-swap-par	230	115	423
LAMMPS	330	625	770

Tabelle 5.3: Relativer Speed-Up im Vergleich zum Local-Displacement-Metropolis-Algorithmus MC-MC-ser für verschiedene Systeme I, II und III. Die parallelen Algorithmen sind mit vier Kernen ausgeführt worden.

²¹ Um Effekte der endlichen Kettenlänge zu vermeiden, ist das mittlere Bead gewählt worden.

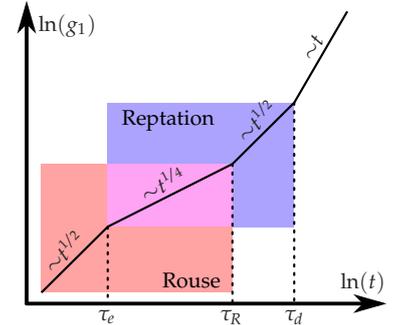


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung der Diffusionsregime eines Beads in einer dichten Polymerschmelze gemessen durch $g_1(t)$ (5.8).

²² Wird die größte Wellenlänge einer Kette von gedämpften harmonischen Oszillatoren angeregt, ist τ_R die Abklingzeit bis die Anregung verschwunden ist. Zwei langwellige Anregungen durch thermische Fluktuationen müssen also zeitlich mindestens τ_R auseinander liegen, damit sie nicht mehr korreliert sind. Erst unkorrelierte Zufallskräfte führen zur freien Diffusion der gesamten Kette.

²³ Das traditionelle Bild ist eine Kette, die von der übrigen Schmelze in einer Röhre eingeschlossen ist und nur noch wie eine *Schlange kriecht* (lat. reptare *kriechen*).

²⁴ Um die Wahl von g_2 als Performanzindikator plausibel zu machen, kann man die Schwankungen in der Messung zu Abbildung 5.12 betrachten. Während für System I nur MC-MC-ser das Plateau nicht erreicht hat, haben für die anderen Systeme (nicht gezeigt) auch weitere Varianten das Plateau nicht erreicht. Der Phasenraum ist also nicht *vollständig genug* abgetastet worden, so dass die Messung des End-zu-End-Abstands im Gleichgewicht nicht möglich ist, was zu einer größeren Streuung und systematischen Abweichung der Messdaten führt.

²⁵ In dem doppelt-logarithmischen Plot entspricht eine lineare Skalierung der Δt -Achse einer horizontalen Verschiebung der Kurven. Die Bestimmung der Skalierungsfaktoren ist manuell erfolgt.

²⁶ Ich möchte hier anmerken, dass LAMMPS seit Mitte der 90er Jahre entwickelt und optimiert wird.[244] Obwohl ich allgemeine, praktische Regeln für wissenschaftliche Simulationen beachtet habe, sollte durchaus noch Raum für Verbesserungen sein. Für genügend lange Ketten äquilibriert die EC-Variante mit optionalem Swap-Move eine Schmelze ähnlich schnell wie die LAMMPS-MD-Simulation (Abb. 5.15). Daher scheint alles in allem der erreichte Speed-Up sehr vielversprechend.

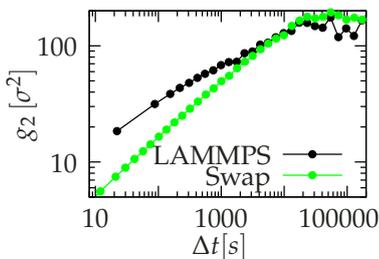


Abbildung 5.15: Vergleich von g_2 zwischen LAMMPS und EC-EC-par-swap. Die Zeiten sind dabei in Wall-Time gemessen und nicht umskaliert.

kalischen Swap-Moves) zeigt dasselbe diffusive Verhalten.

Den algorithmischen Speed-up relativ zum Local-Displacement-Algorithmus kann man nun über eine einfache lineare Umskalierung der Zeitachse²⁵ bestimmen, indem man die Kurven nahe des Plateau kollabiert. Abbildung 5.13 B zeigt den Kollaps der beiden MSDs g_1 und g_2 durch Umskalierung; die verwendeten Skalierungsfaktoren sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Der Kollaps in g_1 und g_2 wird durch denselben Faktor erreicht, was Grund zu der Annahme gibt, dass man hier die physikalische Zeit mit der *Monte-Carlo-Zeit* – also der Anzahl der Moves – identifizieren kann, sofern keine Swap-Moves verwendet werden.

Die Ergebnisse für den relativen Speed-Up in Tabelle 5.3 sind mehr qualitativ zu sehen, da für die Simulationen die freien Parameter wie die Verschiebungslänge der Event-Chain ℓ oder speziell für die Parallelisierung die gestarteten Event-Chains pro Sweep n_m nicht explizit optimiert worden sind. Jedoch lässt sich sagen, dass man durch die Verwendung des Event-Chain-Algorithmus EC-EC-ser eine um etwa eine Größenordnung kleinere Laufzeit erreicht. Durch die Parallelisierung lässt sich die Simulation noch einmal um ungefähr den theoretisch möglichen Faktor der Anzahl der Kerne $n_p = 4$ beschleunigen.

Erwähnenswert ist der relative Performanz-Gewinn des Hybridalgorithmus EC-MC in Abhängigkeit der Volumenbelegung η . Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass in dichten Systemen die mittlere Bondlänge näher bei der Ruhelage σ liegt, da diese durch den Druck der Schmelze gestaucht wird. Dadurch sinkt die Ablehnungsrate des Standard-Metropolis-Algorithmus, weshalb der zusätzliche Rechenaufwand für die durch Federn ausgelösten Events stärker ins Gewicht fällt.

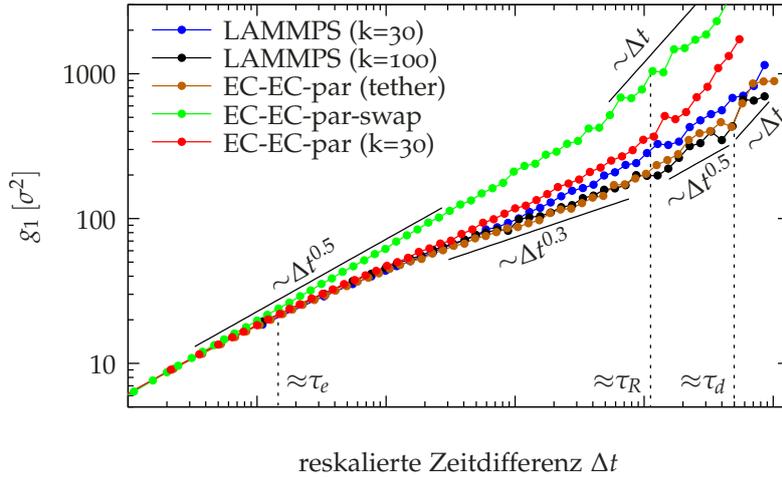
Der EC-EC-par-swap Algorithmus profitiert insbesondere von langen Ketten. Dies liegt in der starken Abhängigkeit der Entschlaufungszeit $\tau_d \sim N^3$ von der Kettenlänge begründet. Im nächsten Abschnitt werden längere Ketten betrachtet, bei dem dieser Vorteil noch offensichtlicher wird (Abb. 5.16). Trotz der Beschleunigung durch die EC-Algorithmen, ist die LAMMPS-MD-Simulation bei Weitem der schnellste Algorithmus.²⁶

5.4.2 Physikalische Dynamik - Reptation

Da der Kollaps der Kurven in Abb. 5.13 (B) sehr gut funktioniert, stellt sich die Frage, ob die EC-Simulation (ohne Swap-Move) Reptationsdynamik abbilden kann. Dazu werden Simulationen mit längeren Ketten zwischen EC- und MD-Algorithmen verglichen.

Das Reptationsregime auf Zeitskalen $\tau_e < t < \tau_R$ ist eher schwer in Simulationen mit zu kurzen Ketten zu beobachten und es wird ein leicht erhöhter Exponenten $g_1(t) \sim t^x$ mit $0.25 \leq x < 0.4$ gegenüber Gleichung (5.8) erwartet.[258]

Für die bisherigen Simulationen mit $N = 120$ (Abb. 5.13 B) ist ein Reptationregime kaum erkennbar. MC-Simulationen mit dem Bondfluktuation-Modell auf einem Gitter[81] zeigen für Kettenlängen $N =$



512 einen Hinweis auf Reptation und einem Regime mit deutlich verlangsamer Diffusion gegenüber $t^{1/2}$.

Daher wird ein System mit weniger ($M=20$), aber deutlich längeren Ketten ($N=500$), bei einer moderaten Dichte $\eta = 0.298$ simuliert. Der MSD $g_1(t)$ wird dabei mit der MD-Simulation (LAMMPS) in Abbildung 5.16 verglichen.

Die längeren Ketten sorgen für ein deutlich ausgeprägteres mittleres Regime mit verlangsamer Dynamik. Dabei spielt die Stärke der Federkonstante k eine gewisse Rolle, da sich Ketten mit einer kleinen, nicht verschwindenden Wahrscheinlichkeit auf Grund von thermisch gestreckten Bonds durchdringen können (Abb 5.17). Mit größerer Steifigkeit sinkt der mittlere Abstand zweier benachbarter Kugeln und die Wahrscheinlichkeit sich kreuzender Ketten nimmt ab.²⁷

Verwendet man eine genügend hohe Federstärke (für MD reicht $k = 100k_B T/\sigma^2$) oder beschränkt die Bondlänge $b < \sqrt{2}\sigma$, zeigen MD- und EC-Simulationen ein ausgeprägtes intermediäres Reptation-Regime mit einer Zeitabhängigkeit von $g_1(t) \propto t^{0.3}$ nahe am analytisch und numerisch[258] vorhergesagtem $t^{1/4}$ -Verhalten.

Überraschenderweise zeigt der parallelisierte EC-EC-Algorithmus trotz der recht unphysikalischen, nicht-lokalen Zustandsänderungen die selben Regime in der MSD Funktion $g_1(t)$, wie die MD-Simulation, und die entsprechenden Kurven können wieder mit Hilfe einer linearen Skalierung in der Zeit kollabiert werden, wie in Abbildung 5.16 zu sehen ist.

Es klingt plausibel zu behaupten, dass eine Event-Chain gerade solche Kugeln auf einmal bewegt, die in der MD-Simulation sukzessive stoßen würden. Dies bedeutet, dass ab einer bestimmten Zeitskala die MC-Dynamik effektiv die physikalische Dynamik nachbildet. Soweit bekannt, ist dies die erste MC-Simulation im kontinuierlichen Raum, bei der klare Anzeichen von Reptation beobachtbar sind.

Wie zu erwarten war, zeigt die Abbildung 5.16 auch, dass bei Nutzung des optionalen Swap-Moves kein intermediäres Regime sichtbar ist. Durch effektives *Abschalten* der langsamen Reptationsdynamik kann die Äquilibration einer Schmelze deutlich beschleunigt wer-

Abbildung 5.16: Mittlerer quadratischer Abstand $g_1(\Delta t)$ (Log-Log-Plot) für verschiedene Algorithmen mit reskalierter Zeitdifferenz, wodurch die Kurven für kleine Δt kollabieren. Es sind $M = 20$ Polymere der Länge $N = 500$ simuliert worden, wobei die Werte für die Federkonstante k in Einheiten von $k_B T/\sigma^2$ angegeben sind. Die mit *tether* bezeichneten Daten sind mit einer maximalen Bondlänge von $b_0 < 1.4$ simuliert, um zu verhindern, dass sich Ketten durchdringen können. Die Zeitdifferenzen τ_e , τ_R und τ_d sind per Augenmaß bestimmt, um die Regime besser unterscheiden zu können.

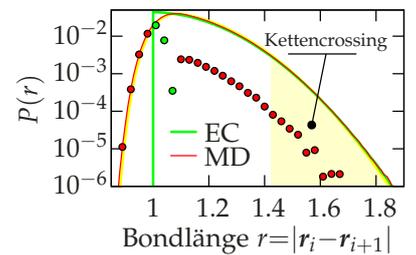


Abbildung 5.17: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Bondabstände bei der Simulation mit dem EC-Algorithmus (harte Kugeln) und einer MD-Simulation (LJ-Kugeln) mit der Federkonstante $k = 30k_B T/\sigma^2$. Die Punkte zeigen die Differenz beider Verteilungen, wobei die Farbe anzeigt, bei welcher Methode es wahrscheinlicher ist, eine gewisse Bondlänge r anzutreffen. Für $r > \sqrt{2}\sigma$ können sich Ketten, bestehend aus harten Kugeln, durchdringen.

²⁷ Interessanterweise scheint die nötige Federstärke (gemessen in $k_B T/\sigma^2$) zur Unterdrückung von sich kreuzenden Ketten in der MD-Simulation kleiner zu sein, als in der MC-Simulation. Zwar werden in der MD-Simulation LJ-Kugeln statt harter Kugeln verwendet, jedoch zeigt die Verteilung der Bead-Abstände innerhalb einer Kette im relevanten Bereich $|r_i - r_{i+1}| > \sqrt{2}\sigma$ keine signifikanten Unterschiede zwischen MD- beziehungsweise EC-Simulation. Die Vermutung liegt nahe, dass in der MD-Simulation sowohl der passende Ort (ein thermisch sehr gestreckter Bond und zwei möglichst senkrechte Polymere) als auch die passende Geschwindigkeit (groß genug, dass die LJ-Barriere überwunden werden kann) nötig sind, damit Ketten sich durchdringen können, während bei der EC-Simulation die Geschwindigkeiten implizit ausintegriert sind, so dass die Wahrscheinlichkeit eines solchen Topologie-verletzenden Ereignisses gegenüber der MD-Simulation erhöht ist.

den. Der Vergleich (Abb. 5.15) der MSD Funktion $g_2(\Delta t)$ zeigt, dass LAMMPS und EC-EC-par-swap die Schmelze mit solch langen Polymeren ähnlich schnell äquilibrieren können.

5.5 Solidifikation – Einfrieren der Schmelze

Abbildung 5.18: Zeitlicher Verlauf des Einfrierens der Schmelze (Abb. 5.20) und Vergleich der in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Selektoren. Dabei ist in grau der Anteil des Gesamtsystems gezeigt, der nach $q_6 q_6 < 0.7$ eine feste Ordnung zeigt und in rot und blau, wie viele dieser festen Kugeln nach dem Maß $\Delta_{\text{HCP/FCC}} < 0.05$ als HCP- beziehungsweise FCC-geordnet erkannt werden (wobei die violette Schattierung die Asymmetrie zwischen HCP und FCC zeigen soll). Anhand der Größe $q_6 q_6$ lässt sich selbst bei thermischen Fluktuationen relativ gut bestimmen, ob die lokale Ordnung um eine Kugel fest oder flüssig ist. Die *Stabilität* der Zuordnung liegt an der Einbeziehung aller Nachbarkugeln für die Evaluation von $q_6 q_6$. Das (Pseudo-)Maß $\Delta_{\text{HCP/FCC}}$ lässt sich für die Klassifizierung fest-flüssig ab einer gewissen Stärke der thermischen Fluktuationen nicht mehr ohne Weiteres verwenden. Die Größe Q_6 enthält Features der drei anderen Kurven. So ist der Verlauf über die gesamte Zeit recht ähnlich zu $q_6 q_6$ und zeigt zwischen (E) und (I) nahezu den gleichen Verlauf wie Δ_{FCC} .

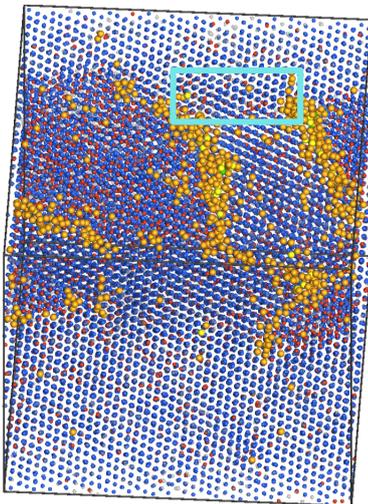
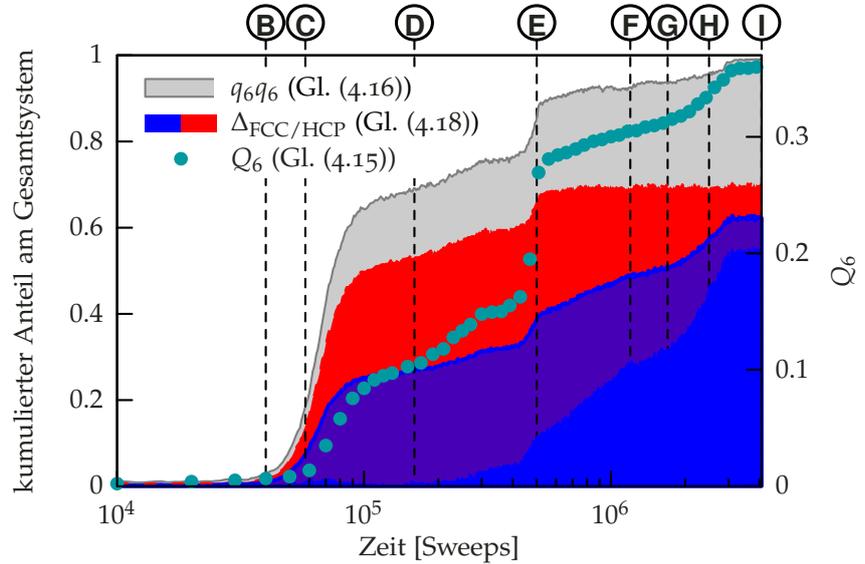


Abbildung 5.19: Räumliche Verteilung der verbliebenen flüssigen Kugeln mit $q_6 q_6 < 0.6$ (größere orangenen Kugeln) und innere Struktur des verbliebenen Kristalldefekts der Konfiguration 5.20 (I) (Zur Orientierung ist ein cyanfarbiges Rechteck eingezeichnet).

²⁸ Zuerst muss der RHCP-Bereich schmelzen, um dann wieder in FCC-Ordnung zu gefrieren.

Die Simulation mit dem EC-Algorithmus (inkl. Swap-Move) zeigt nach einer längeren Äquilibrationsphase ein FCC-Kristall als Gleichgewichtsphase, wie bei den harten Kugeln (Abb. 5.18 und 5.20). Dabei muss die Schmelze deutlich über die kritische Dichte $\eta_{\text{krist}} \approx 0.492$ hinaus komprimiert werden, damit sie einfriert. Bei $\eta = 0.54$ bilden sich bei der Simulation der Schmelze mit dem EC-Algorithmus nach relativ kurzer Simulationsdauer ($4 \cdot 10^4$ Sweeps) die ersten stabilen Nukleationskeime.

Diese bestehen – über das gesamte System gesehen – zu gleichen Teilen aus HCP- und FCC-geordneten Bereichen (bis ca. $2 \cdot 10^5$ Sweeps). Die stabilste Domäne wächst auf Kosten der weniger stabilen (analog zur Ostwald-Reifung) und sobald eine kritische Größe unterschritten wird, *schmilzt* die weniger stabile Kristalldomäne so schnell, dass ein größeres zusammenhängendes flüssiges Volumen entsteht (Abb. 5.18(E)). Da es zu diesem Zeitpunkt keine Kristalldomänengrenzflächen mehr gibt, wächst der Anteil fester, FCC-geordneter Kugeln monoton, um die flüssig-fest Grenzfläche zu minimieren. Im folgenden Simulationsverlauf korreliert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Flüssigkeit mit der Reorganisation der Kristallstruktur, was für einen monotropischen²⁸ Übergang von HCP (beziehungsweise RHCP) zu FCC spricht. Die Simulation ist bei $4.2 \cdot 10^6$ Sweeps abgebrochen worden; es hat sich ein (nahezu) komplett FCC-geordneter Kristall gebildet und für mehr als 99% der Kugeln gilt $q_6 q_6 > 0.6$. In Abbildung 5.19 ist die letzte Konfiguration gezeigt, wobei die verbliebenen flüssigen Kugeln hervorgehoben sind, die den Kristalldefekt säumen.

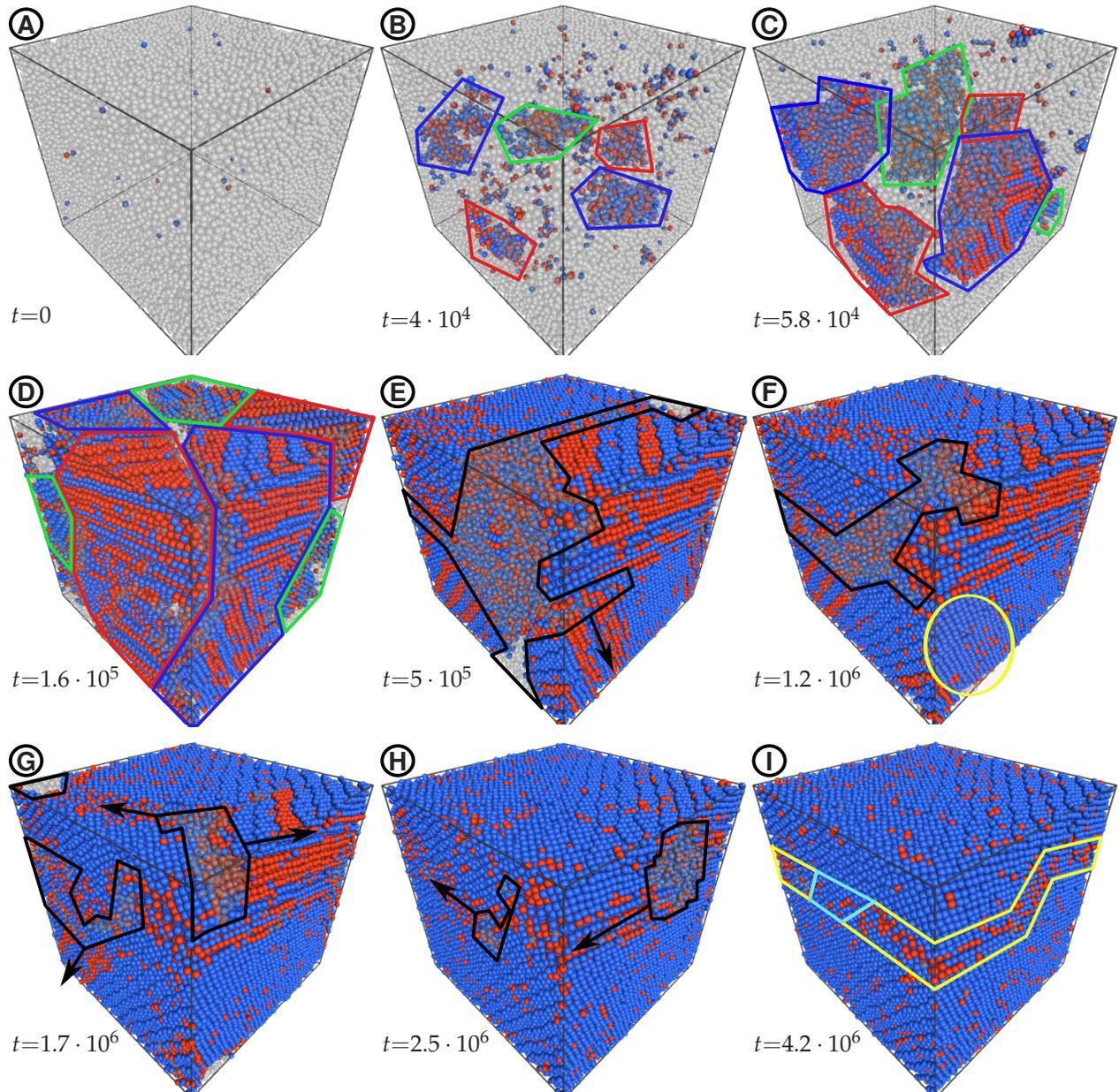


Abbildung 5.20: Zeitlicher Verlauf der Äquilibrierungsphase einer unterkühlten Schmelze bei einer Volumenbelegung von $\eta \approx 0.54$. Die Kugeln sind nach der lokalen Ordnung eingefärbt, die über das Maß $\Delta_{\text{HCP}/\text{FCC}}(V_i)$ bestimmt wurde. Rote Kugeln zeigen HCP-geordnete ($\Delta_{\text{HCP}} < \Delta_{\text{FCC}}(V_i)$) und blaue FCC-geordnete ($\Delta_{\text{FCC}}(V_i) < \Delta_{\text{HCP}}$) Kugeln an. Ab einer willkürlich festgelegten Schwelle $q_{6q_6}(i) < 0.6$ wird eine Kugel grau eingefärbt und die Kugel kann als flüssig angenommen werden. Die Simulation startet bei Bild (A) in einem flüssigen Zustand, der durch den Anfangszustandsgenerator (Abschnitt 5.2.3) nahezu im Gleichgewicht sein sollte. Nach kurzer Zeit (Bild (B)) bilden sich erste stabile Nukleationskeime mit inkompatiblen Orientierungen (Bei einer Simulation bei $\eta = 0.5311$ entstanden auch nach $3.2 \cdot 10^6$ keine stabilen Nukleationskeime), die solange wachsen bis der Raum ausgefüllt ist, wobei die Kristalldomänen durch eine flüssige Grenzschicht voneinander getrennt sind (Bild (D)). Die stabilste Kristalldomäne (hier blau) *zerdrückt* die anderen (Bild (D)→(E)) und es bildet sich ein Monokristall, der mit einer flüssigen Phase (schwarz gekennzeichnet) vorübergehend koexistiert (Bild (E)). Die Flüssigkeit treibt den monotropischen Übergang des RHCP-Kristalls in einen FCC-Kristall an, wobei die *Stapelfehler* des FCC-Kristalls reorganisiert werden und verschwinden (Bild (F)-(H)). Nach genügend langer Zeit hat sich bei dieser Simulation ein (nahezu) vollständig FCC-geordnetes System eingestellt, wobei ein Stapelfehler mit gelb markiert ist, der möglicherweise nach genügend langer Zeit ebenfalls reorganisiert werden könnte (Bild (I)). Das sich die Solidifikation in drei recht unterschiedlichen Phasen unterteilen lässt, kann qualitativ mit der heuristischen Ostwaldschen Regel verstanden werden.[259] Die Zeiten sind in Anzahl der simulierten Sweeps angegeben. Ein [Video](#) ist verfügbar.

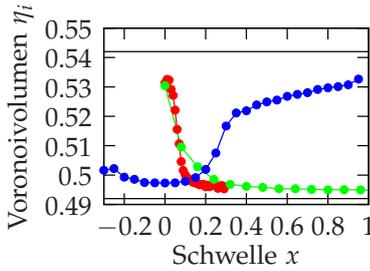


Abbildung 5.21: Die mittlere spezifische Volumenbelegung $\langle \eta_i \rangle$ in Abhängigkeit von $\Delta_{\text{FCC}}(V_i)$ (rot), $\langle r_i^2 \rangle_c$ (grün) und $q_{6q_6}(i)$ (blau). Dabei sind die Volumina der Voronoizellen der Kugeln gemittelt worden, die in einem kleinen Wertebereich der oben genannten Observablen liegen und die x -Achse dient als Stellvertreter für das Intervall, über das gemittelt wurde. Alle Observablen ergeben in etwa die selben $\langle \eta_i \rangle$ im festen und flüssigen Regime. Die Bestimmung der genauen Werte $\langle \eta_i \rangle_{\text{krist}}$ und $\langle \eta_i \rangle_{\text{schmelz}}$ ist dann manuell durchgeführt worden. Die horizontalen Linien zeigen die theoretischen Phasenkoexistenz-Volumenbelegungen an.

²⁹ Vermutlich äquilibriert die Schmelze deutlich langsamer, so dass die Pre-Äquilibrationszeit zu kurz war, um den Defekt aufzulösen.

³⁰ Die Schleife in der Zustandsgleichung entsteht durch Finite-Size-Effekte gekrümmter Oberflächen. Daher ist anders als bei dem van-der-Waals-Gas auch die Bereiche mit $\partial_\eta P < 0$ stabil und die Maxima zeigen nicht die Grenzen der Metastabilität der Phasen an.[260] Bei jedem Wechsel der Topologie der Phasenkoexistenz (z.B. scheibenförmig zu kugelförmig) springt daher der Druck des Gesamtsystems, während er dazwischen nahezu konstant ist. Die Ursache für die schwache Abhängigkeit könnte das Fehlen von langwelligeren Grenzflächenfluktuationen $\lambda > L$ wegen des endlichen Systems sein.[261]

Abbildung 5.22: Vergleich der Volumina der mittleren Voronoizellen v_i (beziehungsweise der spezifischen Volumenbelegung $\eta_i = \pi/6/v_i$), der (eindeutig) flüssigen und festen Kugeln für die Polymerschmelze und dem Hartkugelgas, welche durch die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Selektoren bestimmt wurden. Zusätzlich sind durch vertikalen Linien die theoretisch zu erwartenden Koexistenz-Volumenbelegungen des Hartkugelgases eingezeichnet. Die grüne Kurve zeigt das mittlere spezifische Volumen $N\pi/6/L^3$ an. Die Bestimmung der spezifischen Volumenbelegung ist aus verschiedenen im Text erklärten Gründen nicht sehr präzise, jedoch lässt sich behaupten, dass das Hartkugelgas und die Polymerschmelze (annähernd) den gleichen Koexistenzbereich haben.

5.5.1 Phasenkoexistenz

Um das Verhalten im Phasenkoexistenzbereich zu untersuchen, wird die nahezu vollständig eingefrorene Schmelze (Abb. 5.20(I)) zentrisch gestreckt. Dabei sind alle Systeme erst bei $L=40.1\sigma$ pre-äquilibriert und dann erst auf die Zielgröße expandiert worden.

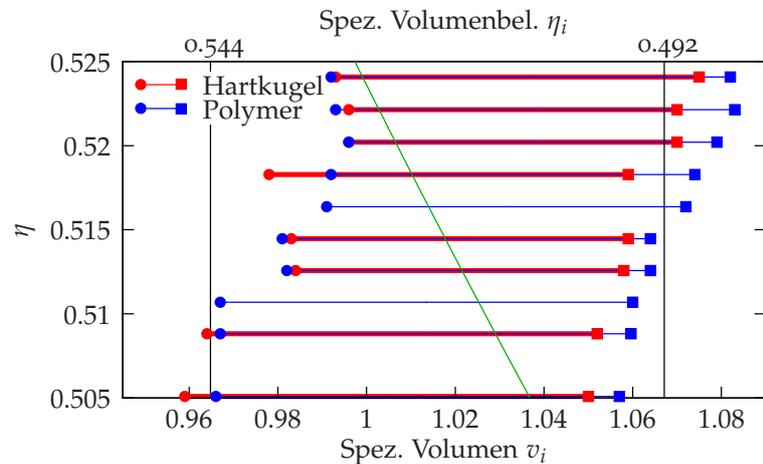
Anders als beim Hartkugelgas, bei dem man einen perfekten Kristall als Anfangszustand verwenden kann, ist dies bei der Schmelze auf Grund der Konnektivität der Ketten nicht (oder zumindest kaum) möglich. Um den Einfluss von Stapelfehlern auf die Phasenkoexistenz zu minimieren, ist zur besseren Vergleichbarkeit auch beim Hartkugelgas die gleich Prozedur durchgeführt worden (Abb. 5.20(II) als Ausgangszustand und Pre-Äquilibration). Jedoch ist der Kristalldefekt beim Hartkugelgas durch die Pre-Äquilibration verschwunden (siehe obere Reihe in Abb. 5.23).²⁹

Der Phasenübergang des hier verwendeten Hartkugel-Federketten-Modells unterscheidet sich kaum von dem eines reinen Hartkugel-systems,[89, 90] was anhand des Drucks in Abhängigkeit der Volumenbelegung zu sehen ist. Die zusätzliche attraktive Wechselwirkung durch die Federn senkt den Druck im Vergleich zu reinen harten Kugeln etwas ab

$$\beta P \sigma^2 = \frac{6\eta}{\pi} \left(1 + 4\eta \lim_{r \rightarrow \sigma^+} g(r) \right) - \frac{2\eta k}{\pi} \langle b^2 - b_0 b \rangle,$$

der Verlauf im Phasenkoexistenzgebiet³⁰ stimmt jedoch (nahezu) überein, wie in Abbildung 5.22 zu sehen ist.

In Abbildung 5.22 werden die Abschätzungen der Phasenkoexistenzdichten in Abhängigkeit der Volumenbelegung gezeigt. Dazu sind Histogramme (Abb. 5.21) der im Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Selektoren für jedes System aufgenommen und manuell die kritischen Dichten η_{krist} und η_{schmelz} bestimmt worden. Dieses Verfahren ist zwar nicht sehr präzise, jedoch lässt sich recht gut erkennen, dass sich das Phasenkoexistenzgebiet nicht (sehr) ändert. Die Abhängigkeit von Gitterdefekten ist hier nicht weiter untersucht worden, ist jedoch eine plausible Ursache für die Diskrepanz bei η_{krist} .



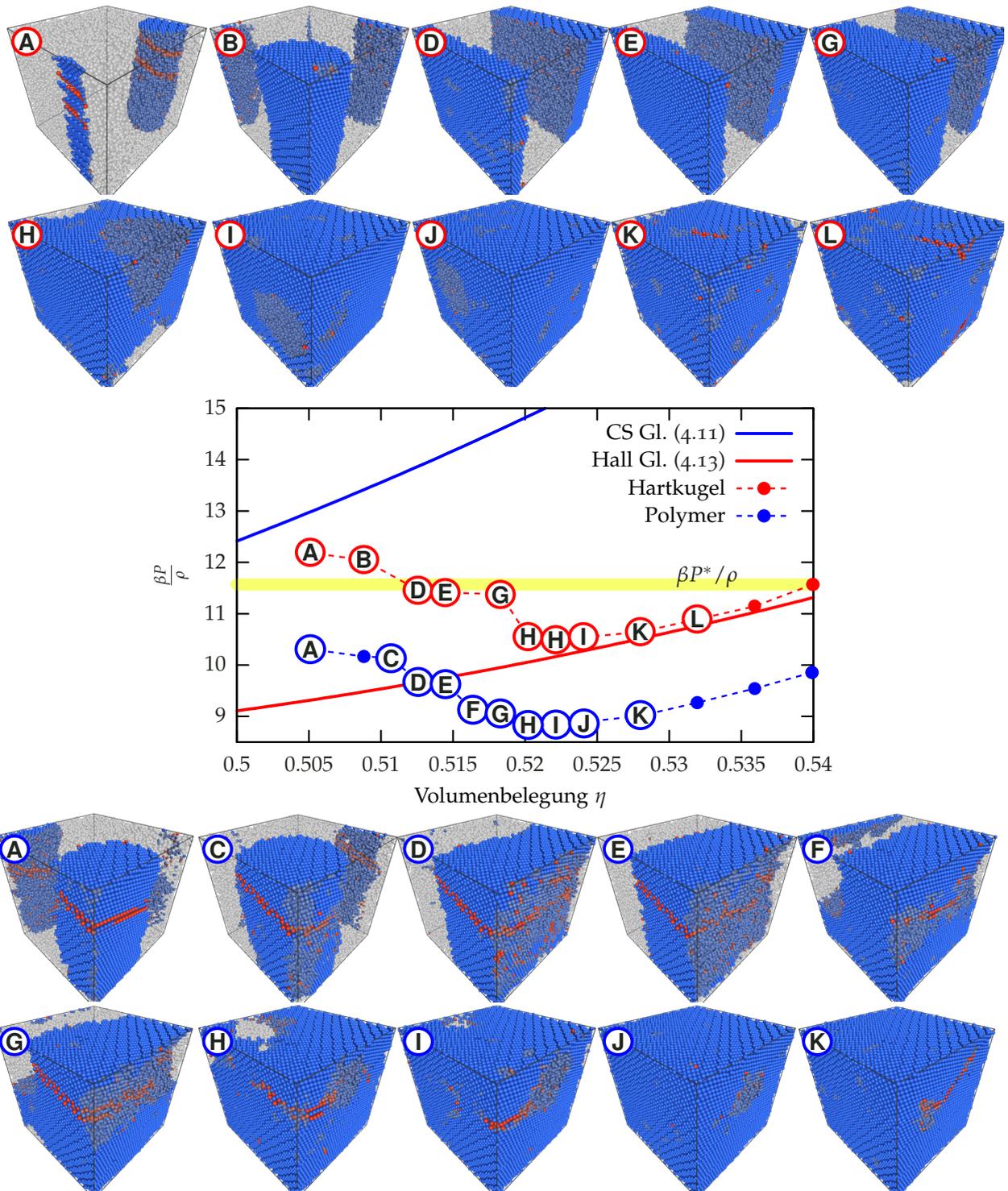


Abbildung 5.23: P - η -Diagramm des Phasenkoexistenzbereichs des Hartkugelsystems und der Polymerschmelze. Zur Orientierung sind die analytischen Vorhersagen nach Hall und Carnahan-Starling, sowie der Phasenkoexistenzdruck des Hartkugels eingezzeichnet. Zu jedem Datenpunkt (Schmelze in blau, Kugeln in rot) ist eine (gemittelte) Beispielkonfiguration gegen Ende der Simulation gezeigt. Die Bilder (A)-(C) zeigen eine zylinderförmige Kristalldomäne mit wachsendem Volumen. Die Bilder (D) und (E) zeigen zwei Schichten, wobei etwa die Hälfte des Systems flüssig beziehungsweise fest ist. Hier lässt sich der Phasenkoexistenzdruck ablesen.[260] Die Bilder (F) und (G) zeigen einen zylinderförmigen flüssigen Bereich bei der Schmelze, während bei den Kugeln keine solche Phase zu sehen ist. Die Bilder (H)-(J) zeigen die Phasenkoexistenz eines flüssigen Tropfens mit dem FCC-Kristall, wobei Bild (J) das dichteste System ist, bei dem eine klar erkennbare Phasenkoexistenz auftritt. Der Kristalldefekt liegt im Inneren des Simulationsvolumens (Abb. 5.19). In Bild (K) und (L) weisen die Grenzen des Kristalldefekts *vorgeschnmolzene* (engl. pre-melting) Bereiche auf (Abb. 4.28), die die Bildung eines Tropfens verhindern. Dieser Effekt ist auch in Experimenten mit Kolloiden zu beobachten.[62] Alle Beispielkonfigurationen (bis auf Bild (A)) zeigen einen Zusammenhang mit dem initialen Kristalldefekt. So scheint die Position des flüssigen Tropfens und des Zylinders bei den gezeigten Konfigurationen (Bilder (F) bis (J)) stark mit der Position des Kristalldefekts zu korrelieren. Alle Systeme starten von einer gemeinsamen Konfiguration, welche dann auf die Ziel-Volumenbelegung expandiert wurde.

In dem Limes, in dem sich benachbarte Kugeln strikt berühren müssen (engl. tangent hard-sphere chains), ändert sich das Phasenkohärenzgebiet jedoch drastisch.[262] Karayiannis *et al.* [90] haben den Einfluss der Konnektivität auf diesen Bereich genauer untersucht. Dabei ist die maximale Entfernung benachbarter, harter Kugeln $\max_i |r_i - r_{i+1}| \equiv \delta l$ beschränkt und es gibt keine weiteren Wechselwirkungen zwischen den Kugeln. Der Übergang verschiebt sich dann für sinkendes δl zu höheren Volumenbelegungen. Für genügend hohe Volumenbelegung führt das dazu, dass es ein kritisches δl_c gibt, an dem das System kristallisiert beziehungsweise schmilzt.³¹

³¹ Die Art dieses Übergangs ist bisher nicht weiter untersucht worden.

5.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel ist der erweiterte Event-Chain-Algorithmus auf eine dichte Schmelze von flexiblen Hartkugel-Federketten angewendet worden. Durch die Erweiterung des EC-Algorithmus lassen sich sowohl die harten Kugeln, als auch die Bonds ablehnungsfrei simulieren.

Der EC-Algorithmus eignet sich hervorragend, um valide, das heißt überlappungsfreie, Anfangskonfigurationen effizient zu erzeugen, die Eigenschaften typischer Konfigurationen in äquilibrierten Schmelzen aufweisen. Durch dieses EC-*Rütteln* lassen sich Konfigurationen sehr hoher Volumenbelegungen (bis zu $\eta = 0.63995$) schnell generieren. Das im letzten Kapitel 4 diskutierte Parallelisierungsschema ist für den Übergang auf drei Dimensionen optimiert und ein zusätzlicher topologie-ändernder Swap-Move (Abb. 5.6) zur Beschleunigung der Äquilibration einer Schmelze vorgeschlagen worden.

Der Algorithmus ist anhand verschiedener Gleichgewichtsgrößen getestet worden, wobei der Vergleich mit anderen MD- und MC-Simulationen eine hervorragende Übereinstimmung zeigt.

Die Effektivität des EC-Algorithmus ist über die Äquilibrationsgeschwindigkeit evaluiert worden, wobei diese anhand der MSD-Funktion $g_2(t)$ gemessen wurde, die die Diffusion des mittleren Bead im Schwerpunktsystem seiner Kette beschreibt. So lässt sich die algorithmenspezifische Relaxierungszeit τ'_d definieren, die ein Maß für die Äquilibration eines Systems angibt. Die Kombination aus EC-Moves und Parallelisierung kann die Effizienz gegenüber einer seriellen Simulation mit Local-Displacement-Moves um einen Faktor von bis zu 30 steigern. Wird zusätzlich der Swap-Move verwendet, wird das System ähnlich schnell äquilibriert wie durch eine MD-Simulation, für die das hoch-optimierte LAMMPS-Paket verwendet wurde.

Wird der Swap-Move nicht verwendet³², zeigt die Dynamik des EC-Algorithmus große Ähnlichkeit mit der der MD-Simulation. Durch die einfache Skalierung der Simulationszeit lässt sich die Dynamik des EC-Algorithmus und der MD-Simulation kollabieren (Abb. 5.13 und 5.16). Die kollektive Dynamik einer Event-Chain, welche im Wesentlichen die Beads kohärent verschiebt, die in einer MD-Simulation in einer kurzen Zeitspanne kollidieren würden, scheint der MD-Kollisionsdynamik sehr zu ähneln.

Daher zeigt der EC-Algorithmus alle für eine Schmelze relevanten

³² Der Swap-Move ändert die Topologie der Ketten, in dem er Ketten *entschlaufft*, so dass die algorithmische Dynamik keinesfalls – auch auf größeren Zeitskalen – die physikalische Dynamik nachbilden kann.

dynamischen Regime, das heißt Rouse-, Reptation- und Kettendiffusionsdynamik. Insbesondere lässt sich für Simulationen mit langen Ketten $N = 500$ ein intermediäres Regime identifizieren, in der die MSD-Funktion geht wie $g_1(t) \propto t^{0.3}$, welches in der Nähe des theoretischen Reptationsverhalten $t^{1/4}$ für unendlich lange Ketten liegt. Soweit bekannt, ist dies die erste MC-Simulation im kontinuierlichen Raum, in der Reptation beobachtbar ist.

Auch das Phasenverhalten für große Dichten stimmt mit den Ergebnissen anderer Simulationstechniken³³ überein. Eine Schmelze aus Hartkugel-Federketten zeigt den gleichen Übergang, den ein reines Hartkugelgas durchläuft, das heißt die Phasenkoexistenz tritt bei (fast) den gleichen Volumenbelegungen auf. Auch Phänomene wie das Vorschmelzen an Defektflächen[62] oder die kooperative, linien-artige Bewegung von Kugeln[63] sind an dem System qualitativ beobachtbar.

5.6.1 Ausblick: Event-Chain für harte Linien

Da die Reptation allein aus der Kettentopologie folgt, das heißt aus Verschlaufungen, sollte es effektiver sein, statt einer Kette aus Kugeln, deren Abstände klein genug sind, um ein Durchdringen der Ketten zu vermeiden, eine Kette aus *harten* Linien aufzubauen. Man könnte so das Verhältnis der Anzahl der zu simulierenden Freiheitsgraden zu der Kettenlänge in Einheiten des effektiven Kettendurchmessers drastisch verbessern. Mit diesem *Linien-Event-Chain*-Algorithmus sollten deutlich weniger Kettensegmente nötig sein, um das Reptationsregime zu beobachten. Bei Schoppe *et al.*[263] ist eine ähnliche Idee verfolgt worden, indem ein Polymer aus Ellipsoiden aufgebaut wurde, so dass Reptation schon bei bedeutend weniger Kettengliedern sichtbar ist.

Die Implementation zu den Event-Chain-Fäden ist Teil der Masterarbeit von Julian Harland [to be published]. Dort wird auch eine mögliche, allgemeine Erweiterung des Event-Chain-Algorithmus auf drei-Teilchen-Wechselwirkung diskutiert.

Interessanterweise hätte dieses Modell unabhängig von der Kettenzahl und -länge immer eine Volumenbelegung von $\eta = 0$. In gewisser Weise müsste man also die Effekte der harten Kugeln *ausschalten* können, aber die Undurchdringbarkeit der Ketten erhalten können.³⁴

³³ Der Phasenübergang einer Schmelze aus Hartkugel-Fadenketten ist mit dem Double-Bridging-Move[90] und EDMD[89] simuliert worden

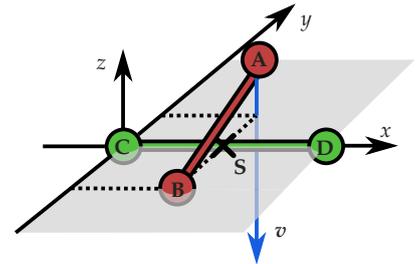
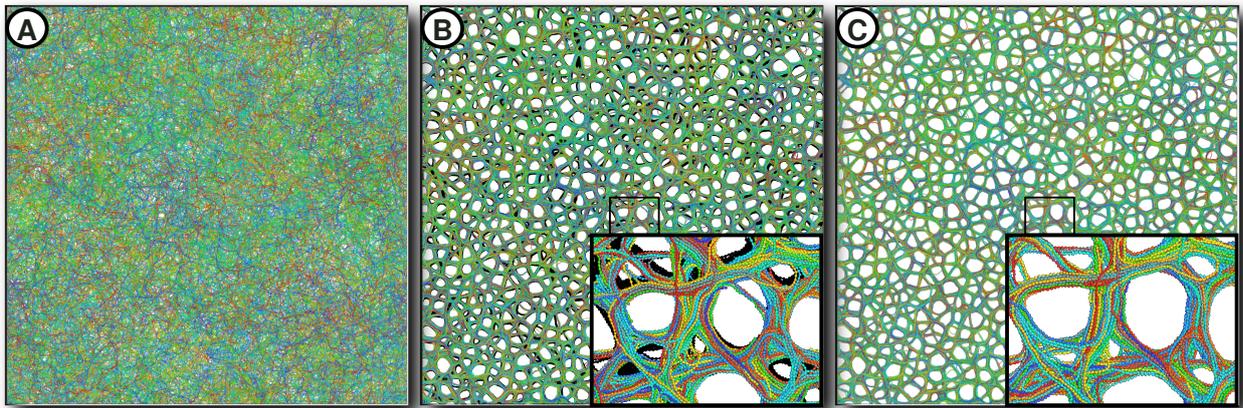


Abbildung 5.24: Idee für die Anwendung des EC-Algorithmus auf *harte* Linien statt harter Kugeln. Soll das Bead an Position **A** um v verschoben werden, tritt ein Event auf, wenn die Gerade $A + xv$ die Ebene schneidet, die von den Beadpositionen **B**, **B** und **D** aufgespannt wird. Dann schneiden sich die beiden harten Linien **AB** und **CD** im Punkt **S**. Der kritische Schritt ist die Auswahl des nächsten Pivot-Beads in der Event-Chain. Mit Hilfe des Lifting-Formalismus lässt sich zeigen, dass das globale Gleichgewicht nicht verletzt wird, wenn **C** mit der Wahrscheinlichkeit $P(\mathbf{C}) = |\mathbf{D} - \mathbf{C}| / |\mathbf{S} - \mathbf{C}|$ und entsprechend **D** mit $P(\mathbf{D}) = 1 - P(\mathbf{C})$ als nächstes Pivot-Bead ausgewählt wird.

³⁴ Erste Tests lassen vermuten, dass dieses Modell in zwei Dimensionen den mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand einer selbstvermeidenden Kette und in drei Dimensionen den einer idealen Kette zeigt.

6 Polymernetzwerke



In diesem Kapitel wird der erweiterte, parallelisierte EC-Algorithmus auf ein System von semiflexiblen Hartkugel-Federketten angewandt, die über ein kurzreichweitiges, attraktives Kastenpotential wechselwirken. Es ist nicht bekannt, weder experimentell noch theoretisch, was der eigentliche thermodynamische Gleichgewichtszustand eines solchen Systems ist und ob dieser Zustand abhängig von den Anfangsbedingungen überhaupt kinetisch erreichbar ist. MC-Simulationen[93, 94] zeigen Indizien für kinetisch gehemmte Zustände, die aus arretierten Sub-Bündeln oder Bündel-Netzwerken bestehen. Es ist offensichtlich, dass ein dickes Bündel energetisch günstiger ist als ein Netzwerk aus schmalen Bündeln (Abb. 6.1 (B)). Letzteres könnte jedoch entropisch so vorteilhaft sein, dass das Netzwerk stabil ist. In jedem Fall entstehen durch die Anziehung der Ketten dicht gepackte Bündel[91, 92], welche schwer mit traditionellen lokalen Moves äquilibriert werden können. Die Nutzung des EC-Algorithmus erscheint somit vorteilhaft.

In vitro lassen sich Aktin-Filamente neben vernetzenden Proteinen auch elektrostatisch mit Hilfe von multivalenten Gegenionen oder entropisch durch Verarmungswechselwirkung aneinander binden.[95, 96, 264, 265] Theoretische Arbeiten zur Bündelformation von semiflexiblen Ketten zeigen sowohl für das Bündeln durch Proteine[94, 165, 266] als auch durch Gegenionen[267] einen diskontinuierlichen Übergang überhalb einer kritischen Konzentration von Vernetzer-Proteinen und Gegenionen.

Abbildung 6.1: Drei Beispielkonfigurationen mit $M=5000$ SHCs ($k=30k_B T/\sigma^2$, $\kappa=200k_B T\sigma$ und $g=0.4k_B T$) der Kettenlänge $N = 200$ in einer flachen Simulationsbox mit Kantenlängen $L_x \times L_y \times L_z = 600\sigma \times 600\sigma \times 20\sigma$, wobei feste Randbedingungen in Richtung L_z verwendet werden (entspricht $\eta=0.073$). Bild (A) zeigt den Anfangszustand der Simulation, eine Polymerlösung (Ketten sind recht homogen und isotrop verteilt). Die Farbverteilung um ein mittleres Grün ist ein Indiz für Inhomogenitäten. Für Bestimmung der Anisotropie könnte man den nematischen Ordnungsparameter messen. Weiterhin ist eine Beispielkonfiguration nach der Hälfte der Simulationsdauer (B) und der Endzustand (C) gezeigt. Zum leichteren Vergleich ist der Hintergrund von (B) eine Schwarz-Weiß-Version des Endzustands (C). Es scheint, als eigne sich der EC-Algorithmus zur Simulation und Äquilibration solcher Systeme.

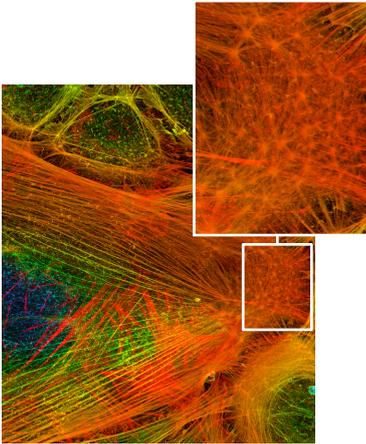


Abbildung 6.2: Ausschnitt einer Überlagerung von 103 konfokalen Mikroskopieaufnahmen fluoreszierender Aktin-Filamente in einer Zelle, wobei die Farbe die Höhe kodiert. Die kontraktile Stress-Fasern, die die ganze Zelle durchziehen, sind als Bündel paralleler Aktin-Filamente klar erkennbar. Ein Netzwerk aus Aktin, bei dem die Knoten zu erkennen sind, ist durch einen Zoom hervorgehoben.[268]

¹ In Kapitel 3 ist die Potentialreichweite des Substrats mit ℓ bezeichnet worden. Da jedoch auch für die Gesamtverschiebungslänge einer Event-Chain in den Kapiteln 4 und 5 ebenfalls ℓ verwendet wird, wird die Breite des Potentials, das heißt der Radius der grauen Kugel in Abb. 6.3, in diesem Kapitel mit d bezeichnet.

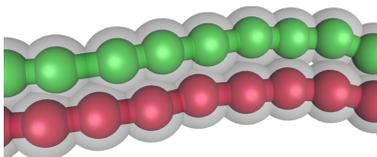


Abbildung 6.3: Darstellung der Polymer-Polymer-Wechselwirkung aus Abbildung 3.26. Durch die Überlappungen der Potentiale rasten die Ketten ein.

Als ersten Test sind eine großskalige EC-Simulation (mit einer Million harten Kugeln) (Abb. 6.1) und Experimente mit Aktin in Mikrofluidikkammern von Deshpande und Pfohl[96, 265] verglichen worden. Das Potential ist so eingestellt worden, dass die Ketten aneinander binden und dicht-gepackte Bündel bilden. Die gebündelten Netzwerke in den Mikrofluidikkammern entstehen durch Verdunstung von Wasser und der damit einhergehenden Erhöhung der Gegenionen. Wird eine kritische Konzentration überschritten, bündeln die Filamente. Die Simulation ist mit homogen und isotrop verteilten Polymeren gestartet worden und erreicht einen (quasi-)stationären Zustand, der qualitativ sehr ähnlich zu den experimentell beobachteten Bündelnetzwerken aus Experimenten mit F-Aktin[95, 96, 265] ist, welches charakteristisch für diese Art der Anfangsbedingung zu sein scheint. Das (quasi-)stationäre Netzwerk aus gebündelten Aktin-Filamenten zeigt sowohl experimentell als auch in der Simulation polygonale Maschen und kann daher als schaumartig beschrieben werden.

Eine mögliche biologische Realisation dieses Modells sind Bündel aus vielen semiflexiblen Aktin-Filamenten, welche durch geeignete Proteine aneinander gebunden sind und auf vielfältige Weise zur Struktur einer Zelle beitragen.[97] Zusammen mit dem molekularen Motor Myosin bilden diese Bündel sogenannte kontraktile Stress-Fasern (engl. stress fiber) in Zellen, welche eine zentrale Bedeutung in der Zelladhäsion, -migration und -morphogenese spielen (Abb 6.2). Biologische Zellen sind durch Prozesse gekennzeichnet, die auf verschiedenen räumlichen und zeitlichen Skalen gleichzeitig ablaufen. Ein aus physikalischer Sicht besonders interessanter und biologisch bisher wenig untersuchter Effekt ist die Rolle der hohen Dichte für das Wechselspiel der verschiedenen Filamentsysteme im Zytoskelett. Das Skelett der Tierzellen wird durch die drei Filamentsysteme von Aktin, Mikrotubuli und Intermediärfilamente gebildet, die sich gegenseitig durchdringen und auf vielfältige Art und Weise dynamisch miteinander wechselwirken.[98, 269, 270]

Im Folgenden wird ein Ensemble aus M biegesteifen ($\kappa \neq 0$) Federketten (SHC) Gl. 3.6 betrachtet, wobei wie im letzten Kapitel eine sterische Wechselwirkung durch harte Kugeln mit Durchmesser σ bewirkt wird. Jeder harten Kugel ist ein kastenförmiges, attraktives Potential mit der Tiefe g und Breite¹ d vorgelagert (Abb. 3.26). Überlappen zwei Potentiale benachbarter Kugeln, entstehen tiefe Potentialmulden, die dazu führen können, dass die Ketten aneinander *einrasten* (Abb. 6.3). Das Potential lässt sich einfach mit dem erweiterten EC-Algorithmus simulieren, wobei die verbrauchbare, gezogene Energie ΔE (Abb. 5.3) bestimmt, ob das Potential überhaupt ausgewertet werden muss oder wie eine harte Schale behandelt wird.

Da der erweiterte EC-Algorithmus in der aktuellen Form nur Paarwechselwirkungen simulieren kann, wird die Biegesteifigkeit auf konventionelle Weise behandelt. Zunächst wird eine Event-Chain konstruiert, wobei die Biegesteifigkeit vernachlässigt wird ($\kappa=0$). Die Energiedifferenz vor und nach der Konstruktion bestimmt auf konventionelle Weise über den traditionellen Metropolisfilter die Annahme bzw. Ab-

lehnung der gesamten Event-Chain. Die Ablehnungsrate hängt dabei von der Gesamtverschiebungslänge einer Event-Chain ab und kann auf einen optimalen Wert eingestellt werden.

6.1 Freie Polymerbündel

Simulationen für freie, lokal dichte SHC-Bündel (Abb. 6.4) zeigen, dass diese durch die Verwendung des EC-Algorithmus für die Hartkugel-Bedingung schnellere algorithmische Dynamik zeigen, welche durch die Diffusion des Bündelschwerpunkts $D_{B-SP} = R_{B-SP}^2(\Delta t) / \Delta t$ in Abhängigkeit der Anzahl der Einzelketten N_p gemessen wird, die das Bündel bilden. Die überdämpfte Dynamik eines Bündels (bei Vernachlässigung hydrodynamischer Effekte) sollte durch die Rouse-Dynamik bestimmt sein, so dass der Diffusionskoeffizient reziprok in der Anzahl der Ketten fällt $D_{B-SP} \sim N_p^{-1}$ (Abb. 6.5(A)).^[78] Die Simulation mit dem traditionellen Local-MC-Move zeigt einen stärkeren Abfall $D \sim N_p^{-1.19(1)}$, welcher durch ein vorübergehendes sub-diffusives Verhalten für kleine Zeitdifferenzen bewirkt wird (Abb. 6.5(B)). Der EC-Algorithmus zeigt für alle Zeitdifferenzen diffusives Verhalten, was für zunehmende Bündeldicke zu einer zunehmenden Beschleunigung in der algorithmischen Dynamik führt. Weiterhin lässt sich behaupten, dass die Event-Chain als cluster-artiger Move essentielle Eigenschaften der physikalischen Dynamik nachbildet und man die Simulationszeit, das heißt die Anzahl der Sweeps, mit der realen, physikalischen Zeit identifizieren kann.²

Die Potentialreichweite ist mit $d = 1.5\sigma$ in Relation zur typischen mittleren freien Weglängen bei dicht gepackten Kugeln recht groß gewählt. Es ist anzunehmen, dass für schmalere Potentiale die Verlangsamung der Bündel-Schwerpunktdiffusion und damit auch der Vorteil durch den EC-Algorithmus noch zunimmt.

Weiterhin ist es für die Effizienz des Algorithmus entscheidend, wie die optimale Gesamtverschiebungslänge ℓ_{opt} von der Anzahl der

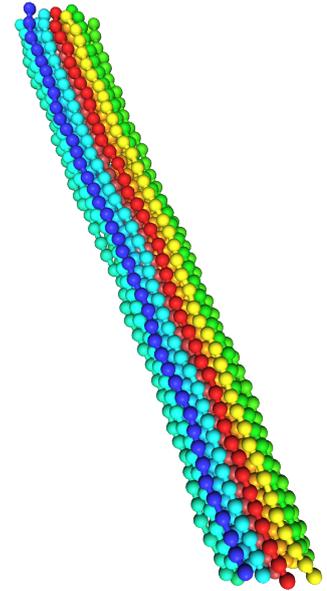


Abbildung 6.4: Bündel aus parallel gebundenen, semiflexiblen Hartkugelfederketten. Die harten Kugeln können mit Hilfe des EC-Algorithmus simuliert werden, wobei zusätzliche Wechselwirkungen bestimmen, ob eine konstruierte Event-Chain angenommen oder verworfen wird. Die attraktive Wechselwirkung zwischen den Ketten wird mit einem Kastenpotential realisiert, gemäß Gleichung (3.1).

²Für quantitative Analysen der Dynamik müsste man die Diffusionskonstante gemessen in Sweeps an einer MD-Simulation und/oder einem Experiment eichen. Die Identifikation von Sweeps und Zeit hält jedoch offensichtlich nur für genügend große Zeitskalen, da eine Event-Chain an sich keine physikalische Dynamik widerspiegelt.

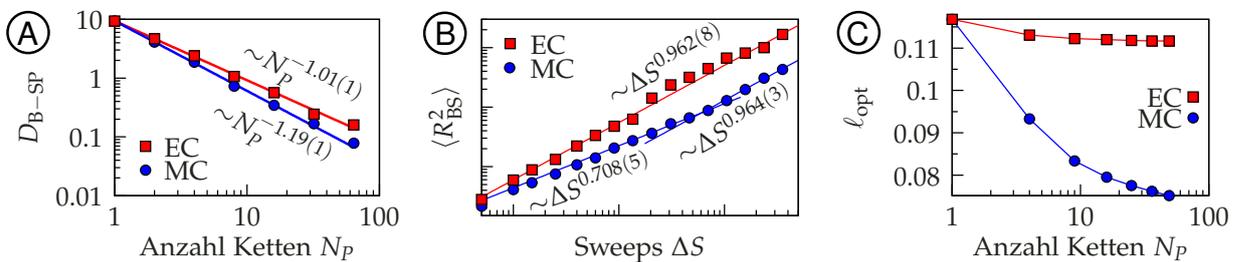


Abbildung 6.5: (A): Diffusionskonstante des Schwerpunkts eines aus N_p Ketten bestehenden Bündels. Vergleicht man den EC- und MC-Algorithmus, führt der EC-Algorithmus zu einer Beschleunigung der Bündeldiffusion. Der EC-Algorithmus zeigt das physikalisch erwartete Verhalten $D \sim N_p^{-1}$, so dass die *Monte-Carlo-Zeit* mit physikalischer Zeit identifiziert werden kann.

(B): Mittlerer quadratischer Abstand des Bündelschwerpunkts $\langle R_{BS}^2 \rangle$ nach einer Zeitdifferenz ΔS . Beide Algorithmen (EC-Algorithmus und traditioneller Local-MC-Algorithmus) zeigen für große Zeitdifferenzen diffusives Verhalten $\langle R_{BS}^2 \rangle \sim \Delta S$, jedoch besitzt die MC-Simulation für kleinere Zeitskalen ein sub-diffusives Regime. Eine Erklärung könnte etwas ähnliches wie *Single-File-Diffusion* sein.

(C): Optimale Gesamtverschiebungslänge $\ell_{opt}(N_p)$, so dass etwa jeder zweite Move angenommen wird. Beim EC-Algorithmus ist ℓ_{opt} (fast) unabhängig von der Kettenzahl N_p . In einer Simulation, bei der unterschiedlich dicke Bündel zusammen simuliert werden, ist eine zu starke Abhängigkeit $\ell_{opt}(N_p)$ problematisch, da dies ein fester Simulationsparameter ist.

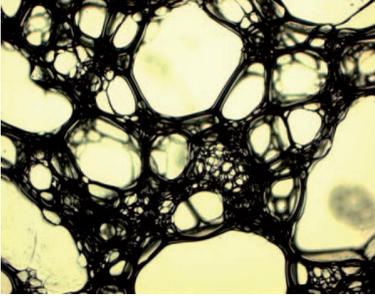


Abbildung 6.6: Mikroskopaufnahme von quasi-zweidimensionalem Eischnee.[271] Durch das Aufschlagen von Eischnee entfalten sich die eigentlich globulären Proteine, wobei Bindungsstellen frei werden. Beim Schlagen wird auch Luft in die Masse eingebracht, die dann durch die amphiphilen Proteine stabilisiert wird, indem sich diese an der Wasser-Luft-Grenzschicht sammeln und vernetzen. Rein optisch besteht eine Ähnlichkeit zu der Konfiguration mit den eingefrorenen Schlaufen aus Abb. 6.17(B).

³ Zelluläre Systeme können auch als Packungsproblem[105] aufgefasst werden und stehen damit in Verbindung mit dem Glasübergang des Hartkugelmischgases.

⁴ Ein charakteristischer Parameter eines Seifenschums ist die relative Dichte Φ , die das Verhältnis des Flüssigkeitsvolumens zum Gesamtvolumen des Schums angibt. Bei einer hohen relativen Dichte spricht man von *nassem* und bei niedrigem Anteil der Flüssigkeit von *trockenem* Schaum. Für einen allgemeinen einführenden Überblick sei auf den Artikel [274] verwiesen.

⁵ Bei gegebener Oberflächenspannung γ verknüpft die Laplace-Young-Gleichung $\Delta P = 2\gamma\tilde{\kappa}$ die Krümmung $\tilde{\kappa}$ mit der Druckdifferenz. Zusätzlich erfordert diese Gleichung, dass die Summe der Krümmungen der drei sich treffenden Grenzlinien an einem Knoten verschwindet.

⁶ Das Mullins-Gesetz für das Wachstum von Korngrenzen[103] (engl. grain boundary) ergibt trotz der sehr unterschiedlichen Systeme dieselbe Skalenform wie das von-Neumann-Gesetz[102], weshalb der Zusammenhang zwischen dem Wachstum einer Fläche und ihrer Kantenzahl auch topologisches von-Neumann-Mullins-Gesetz genannt wird.

Ketten N_P eines Bündels abhängt. Die Gesamtverschiebungslänge ℓ_{opt} kann nicht während einer Simulation angepasst werden. Daher ist im Optimalfall ℓ_{opt} unabhängig von N_P , so dass Bündel unterschiedlicher Dicke optimal gesampelt werden. Abbildung 6.5 (C) zeigt, dass für den EC-Algorithmus N_P tatsächlich (fast) keinen Einfluss auf ℓ_{opt} hat, was sich vorteilhaft auf Simulationen auswirkt, bei denen die Bündeldicke nicht vorgegeben ist, wie bei den Polymernetzwerken aus dem nächsten Abschnitt.

6.2 Polymerschäume

Startet man in einer (möglichst) isotropen und homogenen Polymerlösung, bildet sich ein Netzwerk aus gebündelten Ketten. Das Netzwerk ist durch polygonale Maschen charakterisiert und erzeugt so eine schaumartige Struktur[108], bei der sich (recht eindeutig) je drei Bündel an einem Knoten treffen; die Koordinationszahl ist $z = 3$.

Ein zelluläres, schaumartiges Netzwerk ist eine in der Natur häufig zu findende Struktur.³ Solche Systeme finden sich auf allen räumlichen Skalen: Metallschäume[272] und biologisches Gewebe[104, 105], trocknende Maisstärke und erkaltende Lava[273] bis hin zum Universum[106]. Alltägliche Beispiele sind zum Beispiel Seifenschaum⁴, bei dem gelöste Tenside (amphiphile Moleküle) flüssige Grenzlinien zwischen Luftblasen bilden und Eischnee, bei dem die amphiphilen Bestandteile längere Polymere sind (Abb. 6.6).

Für stabile Schäume gilt die von Plateau entdeckte empirische Regel, die besagt, dass der Winkel zwischen drei Kanten $2\pi/3$ beträgt. Analytisch lässt sich diese Regel aus der Minimierung der Grenzflächenenergie ableiten.[275] Bei den Polymernetzwerken lässt sich die potentielle Energie im Mittel senken, wenn die Gesamtlänge aller Bündel minimiert wird, was eine plausible Erklärung für die Ähnlichkeit zu Seifenschäumen ist.

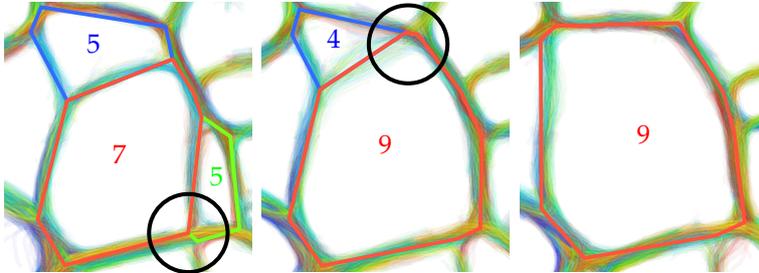
Bei Seifenschäumen sind die Grenzlinien Kreisbögen mit Radius R , deren Krümmung durch eine Druckdifferenz ΔP zwischen benachbarten Luftblasen entsteht.⁵ Da zur Erfüllung des $2\pi/3$ -Kriteriums eine Krümmung notwendig ist – mit geraden Grenzlinien hat nur ein Sechseck einen mittleren Innenwinkel von $2\pi/3$ – folgt daraus, dass Maschen mit weniger als sechs Kanten aufgrund höheren Innendrucks im Mittel schrumpfen und Maschen mit mehr als sechs Kanten wachsen. Dies führt auf das empirische von-Neumann-Gesetz⁶ für Seifenschäume $\partial_t A(n) \sim n - 6$. [276]

Die zeitliche Entwicklung eines Schums, das sogenannte *Coarsening* (oder Vergrößerung), lässt sich dabei in zwei Phasen einteilen. Nach einer Übergangsphase erreicht ein Schaum den sogenannten *Scaling-State*, in dem die Struktur skaleninvariant bleibt.[99–101] Im Scaling-State wächst die mittlere Maschengröße linear in der Zeit $\langle A \rangle \sim t$, wobei die Kantenverteilung $P(n)$ (6.5) konstant bleibt. Das zweite, zentrale Moment der Kantenverteilung

$$\mu_2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$$

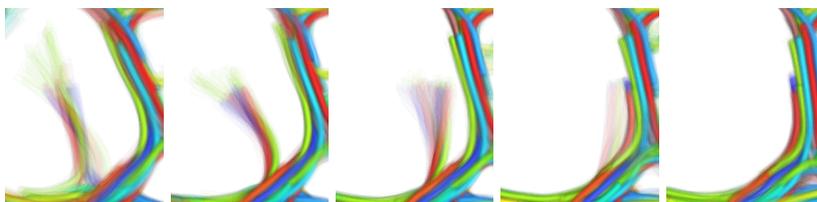
spielt eine besondere Rolle bei der Definition des (quasi-)Gleichgewichts eines Schaums. Für Seifenschäume ist ein stationärer Wert von ungefähr $\mu_2 \approx 1.5$ gefunden worden.[99]

6.2.1 Topologie eines zweidimensionalen Schaums



Für Graphen gilt der (verallgemeinerte) topologische Eulersche Polyedersatz, wonach die Anzahl der Vertices V +Anzahl der Flächen F –Anzahl der Kanten $K = 2 - 2G$ beträgt, wobei G das Geschlecht des Simulationsvolumen ist (hier ein Torus $G = 2$). Die Summe über alle Kanten aller Flächen $\sum_i nF_n = 2K$ zählt jede Kante doppelt und treffen sich an jedem Vertex genau 3 Kanten, dann gilt $3V = 2E$. Zusammen mit dem Eulerschen Polyedersatz führen diese Bedingungen auf $6 - \sum_i nF_n/F = 0$, was eine mittlere Kantenzahl pro Fläche von $\sum_i nF_n/F = \langle n \rangle = 6$ ergibt.⁷ Hat eine Masche $\langle n \rangle \neq 6$ trägt sie eine topologische Ladung $q = 6 - n$, die weder erzeugt, noch vernichtet werden kann.⁸ Die Entwicklung des abstrahierten Netzwerks lässt sich mit zwei Transformationen beschreiben, die den Eulerschen Polyedersatz erhalten;[107] T_1 : Nachbar-Austausch und T_2 : Verschwinden von Dreiecken. Äquivalent lassen sich diese beiden Prozesse als Verschmelzen und Trennen von Maschen beschreiben (Abb. 6.7).[108]

Zippering



Das *Zippering* ist vermutlich der zentrale Mechanismus, der die topologischen Transformationen bei dem Polymernetzwerk bewirkt. Durch die attraktive Wechselwirkung zwischen den Ketten können zwei Filamente sich wie ein Reißverschluss zusammenschließen und dadurch eine Kraft⁹ ausüben.[109] Nach anfänglicher Bündelung naher Filamente entsteht ein kleinmaschiges Netzwerk aus dünnen Bündeln, die sich durch Zippering zu dickeren Bündeln zusammenschließen. Bündel mit einem freien Ende lagern sich durch das Zippering schnell an,

Abbildung 6.7: Gemittelte Beispielkonfigurationen, bei denen das Verschmelzen von Maschen auftreten. Die farbigen Zahlen geben die aktuelle Kantenzahl der Masche an. Die schwarzen Kreise zeigen T_1 -Transformationen, bei denen zwischen Maschen Kanten ausgetauscht werden. Das Verschwinden der grünen Masche kann als Folge von T_1 -Transformationen gesehen werden, bis sie nur noch 3 Kanten hat, die dann durch eine T_2 -Transformation verschwindet. Ein [Video](#) ist verfügbar.

⁷ Weniger rigoros lässt sich dieses Ergebnis anhand der Innenwinkel plausibel machen. Bei einem Knotengrad von $z=3$ beträgt der mittlere Innenwinkel einer Masche $(\langle n \rangle - 2)\pi/\langle n \rangle = 2\pi/3$ und damit folgt direkt $\langle n \rangle = 6$. Für einen größeren Kantengrad $z > 3$ sinkt die mittlere Kantenzahl pro Masche $\langle n \rangle < 6$.

⁸ Eine Masche mit 7 Kanten kann also nur gleichzeitig mit einer fünfseitigen Masche entstehen, so dass in Summe die topologische Ladung verschwindet. Siehe auch Dislokationen und Disklinationen in Abb. 4.3

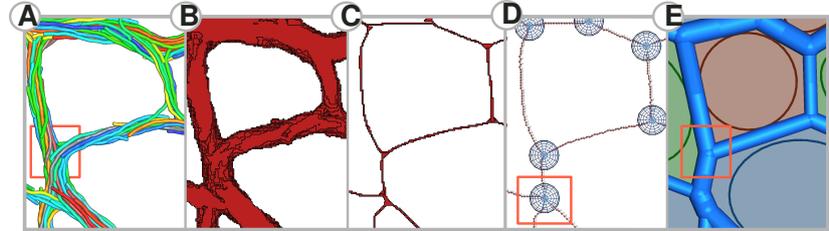
Abbildung 6.8: Grafisch gemittelte Beispielkonfigurationen (jeweils über 40 Konfigurationen je 200 Sweeps), bei denen ein Bündel mit freiem Ende zippt. Während der ersten drei Bilder sieht man weiterhin, dass überstehende Ketten eingezogen werden, um die potentielle Energie zu erhöhen. Ein [Video](#) ist verfügbar.

⁹ Dabei können die Filamente auch gebogen beziehungsweise geknickt sein (engl. buckling).[277]

da eine entgegengerichtete, balancierende Kraft fehlt. So entsteht ein planarer Graph mit recht eindeutig identifizierbaren Kanten (Bündel), Vertices (Knoten) und Flächen (Maschen).

6.2.2 Abstrahiertes Netzwerk

Abbildung 6.9: Verfahren zur Bestimmung des abstrahierten Netzwerks. Das Polymernetzwerk **(A)** wird gerastert, liegt eine Kugel (teilweise) in einem Voxel (Gitterzelle) wird der Voxel gesetzt **(B)**. Die äußeren Schichten der Rasterung werden abgetragen und ein Skelett des ursprünglichen Netzwerks entsteht **(C)**. Über eine Art Cluster-Erkennung lassen sich Knoten und Kanten unterscheiden **(D)**. In einem letzten Schritt können dann Maschen erkannt werden, wobei die Fläche und die Anisotropie (gekennzeichnet durch Ellipsen) bestimmt werden kann **(E)**.



Zur Extraktion interessanter Information eines solchen Netzwerkes ist es sinnvoll, ein vereinfachtes Netzwerk gleicher Topologie zu generieren (Abb. 6.9). Die automatische Erkennung der Bündelposition und -orientierung funktioniert jedoch nicht vollständig eindeutig und fehlerfrei. So werden Winkel nahe $\varphi \approx \pi$ grundsätzlich als kleinere Winkel gemessen (vgl. 6.9 **(A)** und **(E)**). Ausserdem sind manche Polymerknoten, die (vermutlich) gerade eine T_1 -Transformation durchlaufen, aufgrund der endlichen Auflösung des Rasters schwierig durch $z = 3$ zu ersetzen, da die Distanz zwischen möglichen Knoten in der Größenordnung der Bündeldicke liegt. Ein Knoten mit Kantengrad $z = 4$ wird nachträglich so getrennt, dass zwei Knoten mit Kantengrad $z = 3$ entstehen (Abb. 6.9 **(D)** \rightarrow **(E)**). Die Länge des Bündels L_B zwischen diesen neuen Knoten und die angrenzenden Maschen können dabei nicht eindeutig festgelegt werden. Die Maschenfläche ist direkt aus dem vereinfachten Netzwerk bestimmbar, wobei die Breite der Bündel vernachlässigt wird.

Für die folgenden Ergebnisse sind 100 Simulationen mit im Schnitt $1.5 \cdot 10^6$ Sweeps durchgeführt worden, wobei die Simulation sequentiell ausgeführt worden ist (pro Sweep wird im Mittel an jeder Kugel eine Event-Chain gestartet). Weitere Simulationsparameter sind $\ell = \sigma/4$, $\varkappa = 30k_b T b_0$, $g = 0.7k_B T / b_0$, $k = 30k_B T / b_0^2$, $N = 60$, $M = 400$, $L_x, L_y = 200\sigma$, $L_z = 5\sigma$ und $b_0 = \sigma$.

Maschen

Anhand der so gewonnenen Daten lässt sich nun jeder Masche eine Ellipse mit den Hauptachsen $R_1 > R_2$ zuweisen, die das gleiche Flächenträgheitsmoment hat. Das Verhältnis der Hauptachsen $R_1 > R_2$ ist ein Maß für die Regelmäßigkeit der Masche. Die Experimente in den Mikrofluidikkammern[96] zeigen eine Abhängigkeit der Sphärität der Maschen mit der verwendeten Kammergeometrie. So zeigen die Netzwerke in quadratischen Kammern eher rechteckige Maschen, während in kreisförmigen Kammern eher quadratische Maschen zu sehen sind. In der Simulation sind die Maschen sehr regelmäßig und die Verteilung des Sphäritätsmaßes ist heuristisch gut durch die Gamma-

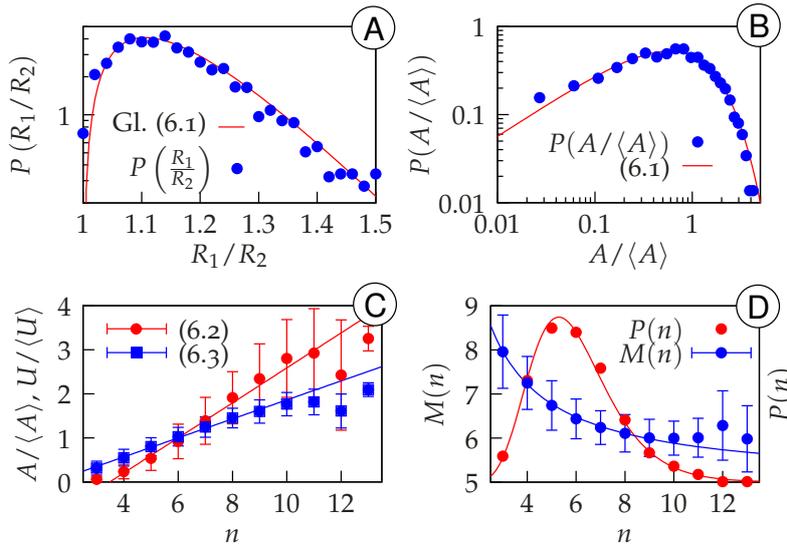


Abbildung 6.10: (A) Verteilung des Verhältnisses der Ellipsenhauptachsen als Maß für die Regelmäßigkeit der Maschen in dem abstrahierten Netzwerk (logarithmischer Plot). Die Verteilung ist sehr scharf nahe R_1/R_2 lokalisiert, das heißt die Maschen sind sehr regelmäßig. Gleichung (6.1) mit $b = 12.6(6)$ und $p = 2.33(8)$ gibt die Daten gut wieder.

(B) Die Maschenflächen sind nach der Gamma-Verteilung (6.1) mit $b=1.25(6)$ und $p=1.72(4)$ verteilt (doppelt-logarithmischer Plot).

(C) Das Lewis- und Feltham-Gesetz sagt eine lineare Abhängigkeit der Flächen beziehungsweise des Umfangs einer Masche von der Kantenzahl n vorher. Die Simulationsdaten ergeben über eine Ausgleichsrechnung $\lambda_l = 0.40(1)$ und $\lambda_f = 0.215(7)$.

(D) Die Verteilung der Anzahl der Kanten pro Masche ist gut durch eine Log-Normalverteilung (6.5) mit $\sigma_n=0.290(5)$ gegeben (entspricht $\mu_2 = 3.16(11)$). Weiterhin ist das Aboav-Weaire-Gesetz (6.4) gezeigt, wobei eine Ausgleichsrechnung $a = 1.01(3)$ und $\mu_2 = 2.82(7)$ ergibt. Direkt aus den Daten ergibt sich $\mu_2 \approx 2.75$. Insgesamt sind 3000 Maschen in 100 Simulationen gefunden worden. Für die Ausgleichsrechnungen sind nur Maschen mit $n \leq 9$ verwendet worden, da die Verteilung $P(n)$ für $n > 9$ zu klein ist und so nur Maschen mit einer Kantenzahl gezählt werden, die im Schnitt mindestens einmal in jeder Simulation vorkommen.

Verteilung

$$P_\Gamma(x) = b^p / \Gamma(p) x^{p-1} \exp(-bx) \text{ für } b, p > 0 \quad (6.1)$$

mit $x = R_1/R_2 - 1$ beschreibbar und zeigt eine scharfe Verteilung $P(R_1/R_2) \approx 1$ (Abb. 6.10 (A)). Die Maschen im Experiment hingegen sind auch für die kreisförmigen Kammern deutlich unregelmäßiger.

Die Maschen eines zellulären, schaumartigen Netzwerks werden häufig mit Hilfe einer Reihe von empirischen Zusammenhängen charakterisiert:

$P(A)$: In $D \neq 1$ ist keine analytische Herleitung für die Verteilung der Maschenflächen $P(A)$ verfügbar. Mit Hilfe von extensiven Computersimulationen von Poisson¹⁰-Voronoi-Zellen[278] in $D=2$ und durch Untersuchung von Zellgewebe in Gurken[279] ist gezeigt worden, dass die Maschenflächenverteilung $P(A)$ gut durch die Gamma-Verteilung (6.1) mit $x = A/\langle A \rangle$ und $b=p$ beschrieben werden kann. Für den Polymerschaum passt die Gamma-Verteilung sehr gut, jedoch mit leicht unterschiedlichen Parametern $b=1.25(6)$ und $p=1.72(4)$ (Abb 6.10 (B))

$A/U(n)$: Die Flächen und der Umfang der Maschen skalieren linear in der Kantenzahl n (Abb 6.10 (C))

$$\text{Lewis-Gesetz[280]} \quad A(n)/\langle A \rangle = (n-6)\lambda_l + 1 \quad (6.2)$$

$$\text{Feltham-Gesetz[281]} \quad U(n)/\langle U \rangle = (n-6)\lambda_f + 1. \quad (6.3)$$

Eine Konsequenz aus diesen beiden Zusammenhängen ist, dass nur ein Parameter $\lambda_{l,f}$ notwendig ist, der die Gerade um den fixen Punkt $U(n=6)/\langle U \rangle = A(n=6)/\langle A \rangle = 1$ dreht. Die/der mittlere Fläche/Umfang hexagonaler Maschen ist also auch die/der mittlere Fläche/Umfang aller Maschen.¹¹

$M(n)$: Das Aboav-Weaire-Gesetz[283] beschreibt die Korrelation zwi-

¹⁰ Zunächst werden mit einem Poisson-Prozess Punkte generiert, die dann über das Voronoi-Diagramm (Abb. 4.6) ein zelluläres Netzwerk erzeugen.

¹¹ Für einen Vergleich des Lewis- und Feltham-Gesetz sei auf Szeto und Tam[282] und für die Anwendung auf verschiedene Systeme sei auf Newhall *et al.* [105] verwiesen.

¹² Teilen sich zwei Maschen eine Kante, sind die beiden Maschen Nachbarn. Aus mikroskopischen, topologie-erhaltenden Transformationen lässt sich das Aboav-Weaire-Gesetz motivieren[284] und für $\langle n \rangle < 6$, d.h. $z > 3$ modifizieren.

schen der Kantenzahl einer Masche n und der mittleren Kantenzahl der Nachbarmaschen¹² (Abb 6.10 (D) blaue Punkte)

$$M(n) = \langle n \rangle - a + \frac{\mu_2 + \langle n \rangle a}{n}. \quad (6.4)$$

In etwa: Je weniger Kanten eine Masche hat, desto mehr Kanten haben die direkten Nachbarmaschen und umgekehrt. Dabei ist das Aboav-Weaire-Gesetz eher eine gute Approximation und es lässt sich zeigen, dass kleine Abweichungen zu erwarten sind.[285]

$P(n)$: Die Verteilung der Anzahl der Kanten pro Masche ist gut durch die Log-Normal-Verteilung gegeben (Abb 6.10 (D) rote Punkte). Da $\langle n \rangle = 6$ gilt, kann man die Verteilung mit nur einem Parameter schreiben

$$P_{\log\text{-normal}}(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_n n} \exp\left(-\frac{(\ln(n/6) + \sigma_n^2/2)^2}{2\sigma_n^2}\right). \quad (6.5)$$

Das zweite Moment der Verteilung μ_2 ist stationär im Scaling-State. Hier lässt sich $\mu_2 \approx 2.8 \dots 3.1$ direkt oder über die Ausgleichsrechnungen (6.4) oder (6.5) bestimmen. Für einen Seifenschaum beträgt der Gleichgewichtswert $\mu_2 \approx 1.5$. Vermutlich¹³ lief die Simulation noch nicht lange genug und der Scaling-State ist noch nicht erreicht worden.

¹³ Die leicht unterschiedlichen Parameter $p \neq b$ der Flächenverteilung $P(A)$ (Abb 6.10 (B)) könnten auch eine Folge der zu kurzen Simulationsdauer sein. Allerdings wäre es auch möglich, dass Polymernetzwerke eine breitere Verteilung $P(n)$ haben.

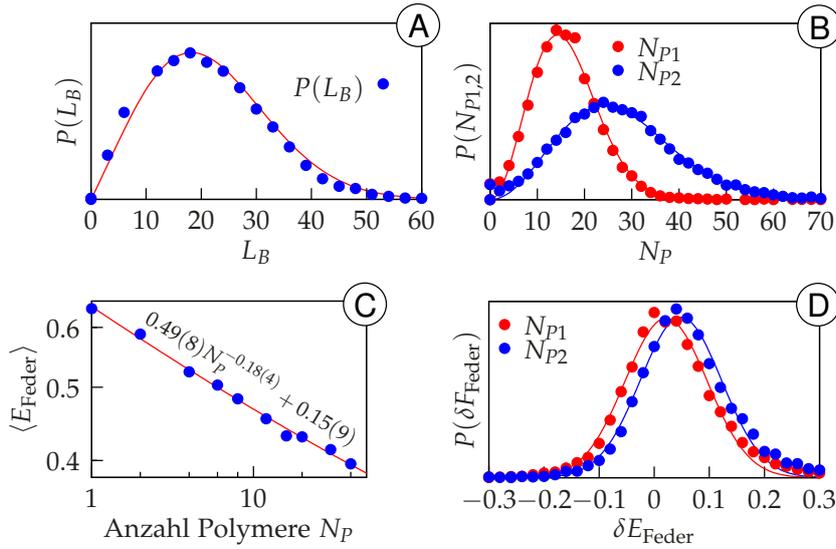
Bündel

Ein Bündel wird durch die Anzahl der Polymere N_p und die Bündellänge L_B charakterisiert. Die Bündellänge ist (recht) scharf verteilt und beträgt im Mittel $\langle L_B \rangle \approx (21.3 \pm 10.6)\sigma$ lang. Ausgehend von $A \sim L_B^2$ und $P(A)$ sollte die Verteilung der Bündellängen wie $P(L_B) \sim L_B^{10/4} \exp(-aL_B^2)$ gehen. Da aber gerade kürzere Bündellängen gewissen Auswertungsfehlern unterliegen, passt $P(L_B) \sim L_B \exp(-a'L_B^2)$ wesentlich besser (Abb. 6.11 (A)).

Dabei weist die effektive Bündellänge $\langle L_B \rangle / L_p \approx 2/3$ eine gewisse Ähnlichkeit mit dem experimentell gefundenen Wert[96] $\langle L_B \rangle / L_p \approx 1/2$ auf. Es ist fraglich, wie sich die quasi-Zweidimensionalität auf die effektive Persistenzlänge (3.4) auswirkt, da die Polymere im Experiment wesentlich schmaler in Bezug auf die Kettenlänge und die Dimensionen der Kammer sind, was eine Erklärung für den Unterschied sein könnte. Die Übereinstimmung ist möglicherweise aber auch rein zufällig.

Bei der Auswertung von N_p sind zwei verschiedene Methoden verwendet worden. Zunächst werden alle Kugeln gezählt, die in einem Zylinder liegen, dessen Orientierung und Mittelpunkt mit denen des Bündel übereinstimmen. Der Radius des Zylinders wird iterativ um 0.5σ erhöht, bis bei einer Iteration keine neuen Kugeln mehr gefunden werden. Um den Einfluss eines Knotens zu minimieren, ist nur die mittlere Hälfte des Bündels verwendet worden.

Dabei zählt N_{p1} die Anzahl der Ketten, von denen mindestens ein Bead in diesem Zylinder liegt und N_{p2} die mittlere Anzahl der Kugeln pro Länge des Bündels (Abb. 6.11 (B)). Für Bündel, in denen die



Polymere strikt parallel angeordnet sind und Effekte der endlichen Kettenlänge vernachlässigbar sind, sollten sich N_{P1} und N_{P2} nicht unterscheiden.¹⁴ Während dieser Prozedur ist auch die mittlere Federenergie E_{Feder} pro Bond im Bündel bestimmt worden.

Ein Polymerbündel in einem Netzwerk steht wegen des Zipping der Bündel im Mittel unter Zug. Treffen an einem Knoten drei Bündel aufeinander (Abb. 6.12), wird die potentielle Energie minimiert, wenn sich die Subbündel möglichst nah aneinander anlagern, so dass die Bündel unter Spannung gesetzt werden. Dies schlägt sich in der mittleren Federenergie pro Bond nieder.¹⁵ Für ein einzelnes Polymer (aus harten Kugeln) lässt sich die mittlere Federenergie direkt ausrechnen

$$\langle E_{\text{Feder}} \rangle \left(x \equiv \sqrt{\frac{\pi}{2\beta b_0^2 k}} \right) = \frac{k_B T}{2} \left(1 + \frac{1+x}{1 + \frac{x}{2}(1+x)} \right). \quad (6.6)$$

Für ein freies Bündel (Abb. 6.4) sinkt diese mit wachsender Anzahl an Polymeren, aus denen das Bündel besteht (Abb. 6.11 (C)), wobei hier der Einfluss von Packungseffekten, charakterisiert durch das Verhältnis aus d und σ , eine Rolle spielt. Die mittlere Federenergie pro Bond eines Bündels hat eine höhere Federenergie als im thermisch freien Fall, was durch die Differenz $\delta E_{\text{Feder}} = \beta(E_{\text{Feder}} - \langle E_{\text{Feder}} \rangle(N_P)) > 0$ gegeben ist. Ein Bündel ist im Mittel also gegenüber des thermischen Falls gestreckt (Abb. 6.11 (D)).

Knoten

Nach der Plateau-Regel treffen sich an jedem Knoten die Kanten mit einem Winkel von $2\pi/3$. Schon durch die Dynamik, beispielsweise während einer T_1 Transformation, weichen die Winkel jedoch ab und streuen um $2\pi/3$.^[100]

Ein Seifenschaum wird durch den Marangoni-Effekt^[286] stabilisiert. Ist ein Film an einer Stelle dünner, befinden sich dort weniger Tenside,

Abbildung 6.11: (A) Verteilung der Bündellängen mit einer heuristischen Ausgleichskurve $\sim L_B \exp(-((L_B - a)/b)^2)$ mit $a=4.9(9)$ und $b=22.0(6)$. Kleinere Bündellängen sind wegen Auflösungsproblemen größeren Auswertungsfehlern unterworfen.

(B) Verteilung der Bündeldicken gemessen nach zwei verschiedenen Methoden (siehe Text). Beide Kurven lassen sich gut durch $\sim N_P^2 \exp(-(N_P/a)^2)$ mit $a(N_{P1})=14.3(1)$ und $a(N_{P2})=24.2(2)$ beschreiben.

(C) Mittlere Federenergie in Abhängigkeit der Anzahl der Polymere N_P in einem freien Bündel. Aus Gleichung (6.6) folgt $\langle E_{\text{Feder}} \rangle(x=0.228) = 0.635$, was gut mit der Simulation für $N_P = 1$ übereinstimmt.

(D) Verteilung der Federenergie-differenz δE_{Feder} . Die Ausgleichskurven sind Gaußverteilungen $\sim \exp(-((N_P - b)/a)^2)$ und ergeben für beide Messmethoden der Bündeldicke einen echt positiven Erwartungswert $b(N_{P1})=0.022(2)$ und $b(N_{P2})=0.048(2)$ bei gleicher Standardabweichung $a(N_{P1})=0.105(2)$ und $a(N_{P2})=0.104(2)$. Durch das Netzwerk stehen die Polymere in den Bündeln also im Mittel unter Zug.

¹⁴ Ab einem kritischen Verhältnis von der Bündellänge L_B und seinem Radius ist eine verdrehte Konfiguration vorteilhaft^[92] und eine Kette mit $N=60$ Gliedern ist im Mittel Teil von nur drei Bündeln $\langle L_B \rangle \approx 20$, so dass Kettenenden kaum vernachlässigbar sind.

¹⁵ Polymere können sich im Bündel aneinander vorbeischieben, so dass die potentielle Energie auf Kosten der Bündellänge sinkt.

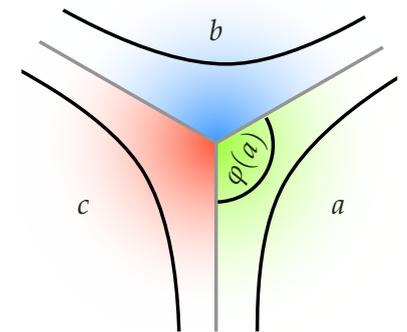
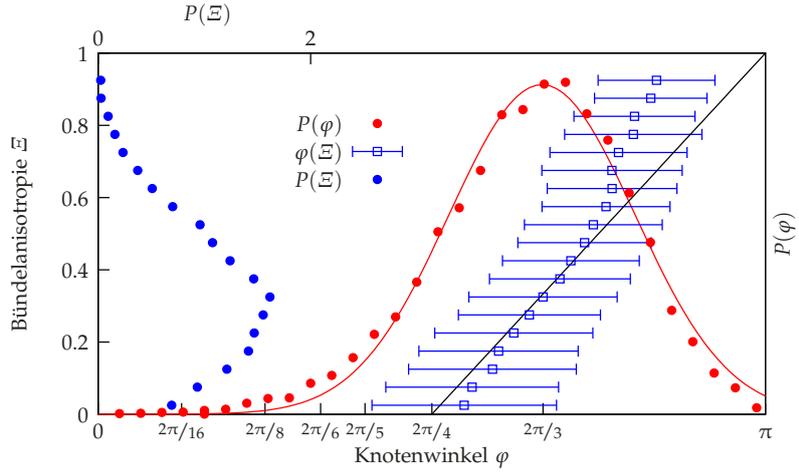


Abbildung 6.12: Jeder Knoten besteht aus drei Sub-Bündel, die aus unterschiedlich vielen Polymeren $N_P(a,b,c)$ bestehen können. Die Bündelanisotropie Ξ misst das relative Massenverhältnis der einzelnen Subbündel

$$\Xi(a) = N_P(a) / \sum_{i=a,b,c} N_P(i).$$

Über das Verhältnis von $N_P(b)$ und $N_P(c)$ wird so implizit gemittelt. Sind alle Bündel gleich dick, gilt $\Xi=1/3$.

Abbildung 6.13: Die Winkel φ zwischen zwei benachbarten Bündel an einem Knoten sind breit um $\langle \varphi \rangle = 2\pi/3$ gestreut (rote Kreise). Die rote Kurve ist eine Ausgleichsrechnung mit einer Gaußverteilung mit Mittelwert $\mu/(2\pi) = 0.333(1)$ und $\sigma/(2\pi) = 0.070(1)$. Ein Grund für die Streuung liegt in der Bündelanisotropie Ξ (Abb. 6.12). Gezeigt ist sowohl die Verteilung verschiedener Ξ (blaue Punkte), als auch wie die Winkel $\varphi(\Xi)$ von der Bündelanisotropie abhängen (blaue Quadrate), es gilt $P(\varphi) = \sum_i P(\Xi_i) \varphi(\Xi_i)$. Die unterschiedlichen Messungen von N_p (Abb. 6.11 (B)) führen zu den gleichen Ergebnissen. Die schwarze Gerade dient der optischen Orientierung und beschreibt die $\varphi(\Xi_i)$ in der Nähe von $\varphi \approx 2\pi/3$ recht gut. Große Winkel nahe $\varphi \approx \pi$ werden durch die Art der Auswertung unterschätzt (Abb. 6.9).



so dass die Oberflächenspannung höher ist als an dickeren Stellen. Der Marangoni-Effekt bewirkt einen Strom der Flüssigkeit von niedriger zu höherer Oberflächenspannung, so dass Unregelmäßigkeiten in der Filmdicke schnell (im Gegensatz zu den sonstigen Zeitskalen des Systems) ausgeglichen werden. Sollte ein vergleichbarer Effekt auch bei den Polymerschäumen auftreten, ist dieser wesentlich langsamer.¹⁶ An einem Knoten können sich also drei unterschiedlich dicke Bündel treffen, was mit der Bündelanisotropie Ξ quantifiziert werden soll (Abb. 6.12).

Wird der mittlere Winkel φ , um den ein Subbündel a gebogen ist, in Abhängigkeit der Bündelanisotropie $\Xi(a)$ gemessen, sieht man einen monotonen Zusammenhang (Abb. 6.13). Die Bündelanisotropie trägt also zu einer breiten Streuung um den stabilen Winkel $2\pi/3$ bei. Es scheint plausibel, dass dieser Effekt durch eine höhere Mobilität der Ketten im Netzwerk verringert werden könnte.

6.3 Ausblick

Die Struktur des Netzwerks kann von einer Reihe Simulationsparameter abhängen. Für einen ersten groben Überblick werden Beispiel-

¹⁶ Wie bei der Reptation bei den Schmelzen, diffundiert eine Kette hier auch quasi eindimensional, so dass die Bewegung eines Polymers relativ zu dem zugehörigen Bündel sehr langsam sein sollte.

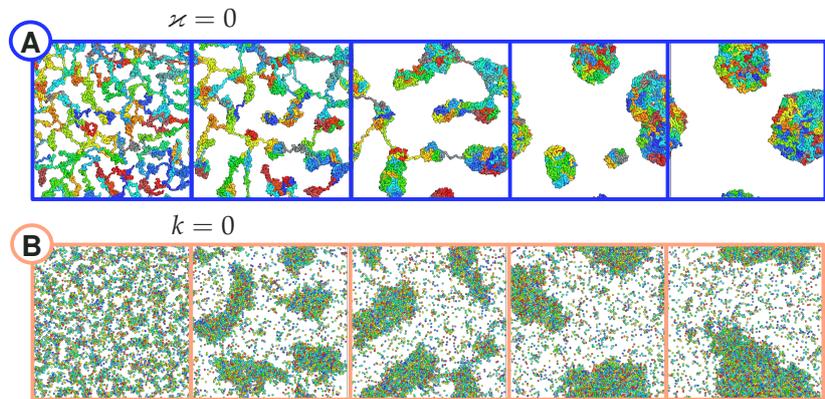


Abbildung 6.14: Grenzfall verschwindender Biegesteifigkeit $\kappa = 0$ (A) und der Grenzfall harter Kugeln $k = 0$ (B), das Phasenkoexistenz zwischen einer gasförmigen und flüssigen Phase zeigt. Die Ketteneigenschaft und eine hinreichend große Biegesteifigkeit sind also nötig, um ein Netzwerk zu erzeugen.

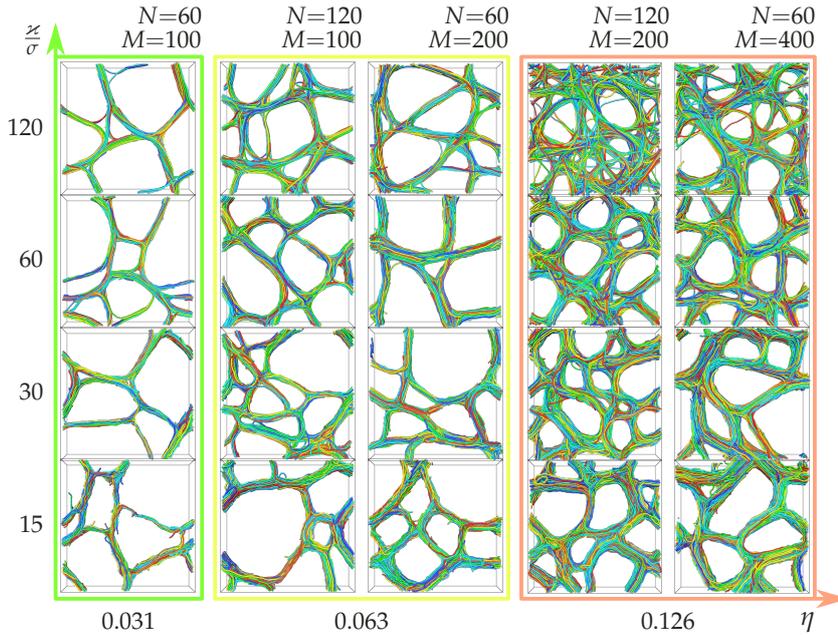


Abbildung 6.15: Einfluss der Biegesteifigkeit ζ , der Volumenbelegung und der Kettenlänge N auf die Struktur des Netzwerks. Von unten nach oben nimmt die Persistenzlänge zu und von rechts nach links die Volumenbelegung. Alle Systeme bilden nach wie vor polygonale Maschen aus, wobei große Biegesteifigkeiten ζ und Volumenbelegungen η zu (optisch) weniger gut äquilibrierten Zuständen führen. Für $\eta = 0.031$ ist kein qualitativer Unterschied für verschiedene Biegesteifigkeiten erkennbar. Vermutlich nimmt die Autokorrelationszeit des Systems für steigende η und ζ zu. Die Maschen bei höheren Volumenbelegungen η – sofern erkennbar – sind abgerundeter als bei niedrigeren η , was qualitativ als nasser Schaum interpretiert werden könnte. Weitere Simulationsparameter: $g = 0.7k_B T / b_0$, $d = 1.4\sigma$, $k = 30k_B T / b_0^2$, $L_x, L_y = 100\sigma$, $L_z = 10\sigma$ und $b_0 = \sigma$.

konfigurationen für verschiedene Parameterbereiche gezeigt und erste Hypothesen über den jeweiligen Einfluss aufgestellt.

k und ζ : Der Grenzfall $k = 0$ (Harte Kugeln) und $\zeta = 0$ sind auf den ersten Blick recht ähnlich (Abb. 6.14). Ein flexibles Polymer mit hinreichend attraktiver Wechselwirkung hat eine globuläre Form und lässt sich daher als *weiche* Kugel interpretieren, weshalb sich beide Systeme ähnlich verhalten.

ζ und η : Die Abbildung 6.15 zeigt Konfigurationen bei verschiedenen ζ , η , N und M , wobei alle Simulationen in etwa gleich viele Sweeps gelaufen sind. Die vorläufige Interpretation ist, dass diese beiden Parameter nur die Zeitskala des Systems verändern, aber keinen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften haben.

N : Die Konturlänge der Ketten N scheint für $N > \langle L_B \rangle$ eine eher untergeordnete Rolle zu spielen (Abb. 6.15 und 6.17 (A-C)). Für sehr kurze Ketten ändert sich die Struktur der Bündel und des gesamten Netzwerk jedoch drastisch (Abb. 6.17 (C \rightarrow D))

$g, d / \sigma$: Die reduzierte, kritische Potentialstärke $g - g_c$, so wie das Verhältnis aus Hartkugeldurchmesser σ und Potentialreichweite d wird ebenfalls Einfluss auf das Entstehen der Netzwerke haben, ist hier jedoch noch nicht weiter untersucht worden.

$L_{x,y,z}$: Die Geometrie der Simulationsbox und ob periodische oder feste Randbedingungen verwendet werden, haben einen großen Einfluss auf das System (z.B. $D=3$ Abb. 6.16). In den Mikrofluidikkammern bilden sich je nach Geometrie – kreisförmig oder rechteckig – recht unterschiedliche Maschen.

Anfangsbedingungen abseits einer homogenen und isotropen Polymerlösung könnten zu kinetisch gehemmten Zuständen führen, die

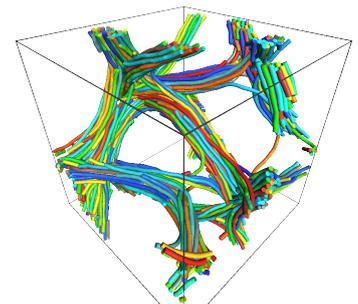


Abbildung 6.16: Erweiterung auf drei Dimensionen. Durch den Übergang von $D=2$ auf $D=3$ sind die topologischen Bedingungen weniger strikt.[283] Die einzige topologische Einschränkung verknüpft die mittlere Anzahl der Flächen pro Zelle

$$\langle f \rangle = \frac{12}{6 - \langle n \rangle}$$

mit der mittleren Anzahl der Kanten pro Fläche ($\langle n \rangle$), so dass der Spielraum für mögliche Konfiguration deutlich größer ist.

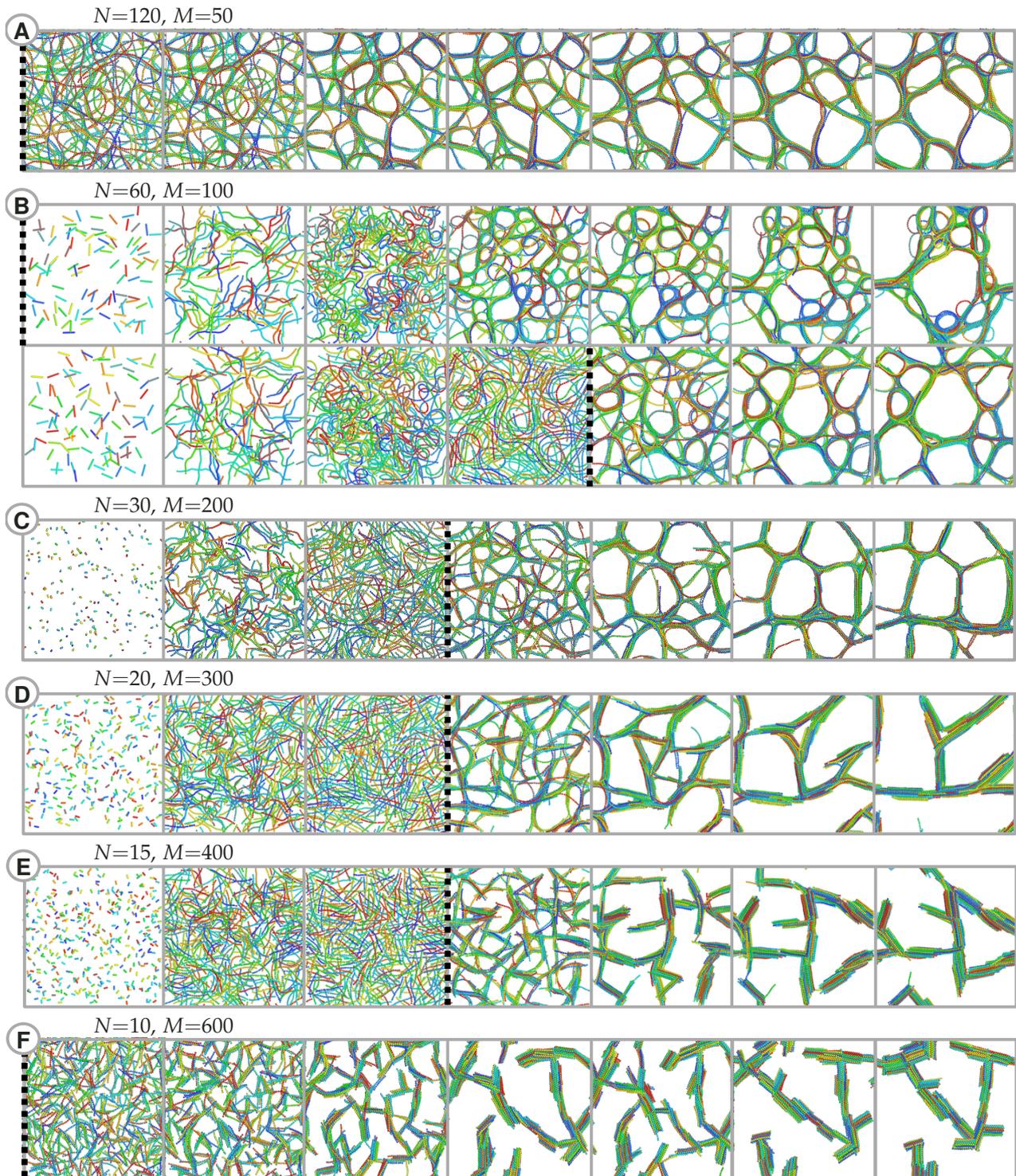


Abbildung 6.17: Zeitliche Entwicklung der Netzwerk-Struktur in Abhängigkeit von der Kettenlänge N bei konstanter dreidimensionaler Volumenbelegung η . Die gestauchte Startkonfiguration führt zu stark helikalen Strukturen (**B-E**). Wird das System erst äquilibriert bevor die attraktive Wechselwirkung angeschaltet wird (gekennzeichnet durch die gestrichelte Linie), erhält man eine (recht) isotrope und homogene Polymerlösung. Die Beispielkonfigurationen sind in etwa in logarithmischen und nicht in äquidistanten Intervallen aufgenommen worden.

Für $N < \langle L_B \rangle$ (**D-F**) ordnen sich die Polymere parallel *Ende-an-Ende* und bilden klar erkennbare harte Zylinder. Die Winkelverteilung bei den Knoten scheint $\pi/4$ -Symmetrie aufzuweisen und unterscheidet sich damit deutlich von den Simulationen mit längeren Ketten. Weitere Simulationsparameter: $\beta\chi/b_0=100$, $\beta kb_0^2=100$, $\beta gb_0 = 1$, $d/b_0=0.5$, $L_x/b_0=L_y/b_0=80$, $L_z/b_0 = 5$ und daher $\eta=0.1$. Videos der [Reihe \(C\)](#) und [Reihe \(E\)](#) sind verfügbar.

das Erreichen des Scaling-States unmöglich machen. Für Anfangskonfigurationen, bei denen unterschiedliche Polymere überlappungsfrei sind, lassen sich einzelne, gestreckte Ketten so zu Sphero-Zylindern stauchen, dass sie nur wenig Volumen einnehmen, da Kugeln einer Kette stark überlappen. Der EC-Algorithmus erzeugt keine neuen Überlappungen und die Ruhelänge der Feder $b_0 = \sigma$ sorgt durch eine Prä-Äquilibrationsphase dafür, dass die Ketten quasi *wachsen* und eine valide Konfiguration erzeugt wird. Allerdings entstehen so stark spiralförmige Ketten mit relativ hohen Biegeenergien, so dass eine längere Äquilibrationsphase mit ausgeschaltetem Potential $g = 0$ notwendig ist, um zunächst eine Polymerlösung beziehungsweise -schmelze im Gleichgewicht zu erhalten (Abb. 6.17 (B-E)). Für MC-Simulationen stellt sich die Frage, ob und in wie weit die zeitliche Entwicklung in der Äquilibrationsphase eine physikalische Interpretation zulässt.

Der nächste Schritt ist die Auswertung der zeitlichen Entwicklung¹⁷ des Polymernetzwerks. Die Vermutung liegt nahe, dass der Scaling-State noch nicht erreicht wurde, was relativ einfach über die zeitliche Entwicklung des zweiten Moments der Kantenverteilung μ_2 gemessen werden kann. Weiterhin ist die Abhängigkeit der mittleren Maschengröße von der Simulationsdauer im Vergleich zur von-Neumann-Gleichung im Speziellen und der direkte Vergleich mit anderen Simulationstechniken, wie dem zweidimensionalen *Viscous-Froth-Model*[290] von Interesse, um zu untersuchen, ob und welche dynamische Eigenschaften des Systems der EC-Algorithmus, ähnlich wie bei den Polymerschmelzen, wiedergeben kann. Kann die zeitliche Veränderung des Polymernetzwerks ähnlich beschrieben werden wie die eines Schaums, wäre das ein Hinweis auf den Gleichgewichtszustand des Systems.

6.4 Pseudo-Quelltext

„No one trusts a model except the man who wrote it;
everyone trusts an observation, except the man who made it.“

aus „Through Rugged Ways to the Stars“
von Harlow Shapley

Eine Computersimulation lässt sich auch als *theoretisches Experiment* auffassen und als solches erbt es Vor- und Nachteile dieser beiden Kernbereiche wissenschaftlicher Forschung. Das Entwickeln und Modellieren einer Simulation ist dabei der theoretische Teil, der bedingt, dass die Ergebnisse, die so gewonnen werden, behutsam validiert werden müssen. Die übliche Vorgehensweise, besteht darin durch reproduzieren korrekter Ergebnisse genug *Vertrauen zu schaffen*, um eine Extrapolation der Gültigkeit auf *Unerforschtes* zu rechtfertigen.¹⁸ Das eigentliche Durchführen einer Simulation ist der experimentelle Teil und erfordert für eine Auswertung genügend Daten, um statistisches Rauschen zu unterdrücken.

Im Folgenden wird ein Pseudo-Quelltext präsentiert, der einen kleinen, kompakten Übersicht über alle vorgestellten Bestandteile der parallelisierten EC-Simulation gibt.

¹⁷Die mechanischen Eigenschaften eines solchen Netzwerkes sind gerade im biologischen Kontext interessant. Das Wechselspiel zwischen Feder und Biegeenergie führt zu unterschiedlichen Antworten auf äußere Krafteinwirkung. [287–289]

¹⁸Auch ein Experiment muss auf seine Korrektheit und gemachte Annahmen überprüft werden. Eine Simulation kann jedoch – wie jegliche Software – subtile Fehler in der eigentlichen Implementation enthalten. Weiterhin liegt einer Simulation immer ein theoretisch Modell zugrunde, dass zum Beispiel nicht vollständig sein muss, was Experimente deutlich von Simulationen abgrenzt.

¹⁹ Statt die Messung und Analyse in die Simulation zu integrieren, kann man in regelmäßigen Abständen die Konfiguration ausgeben. So lassen sich Simulationsdaten auch nachträglich auswerten. Weiterhin können neue Simulationen von diesen Konfigurationen gestartet werden. Der Nachteil ist der erhöhte Speicherbedarf, der sich durch eine geringere Abtastrate reduzieren lässt. Zur Erstellung der Beispielkonfigurationen in dieser Arbeit ist die Grafikkarte OpenGL verwendet worden.

²⁰ In dieser Arbeit ist die Kollisionsdetektion trotz der immensen Auswirkungen auf die Performanz einer Simulation[291] mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen nicht diskutiert worden. Die klassische Strategie mögliche Kollisionspartner geschickt auszuwählen, ist eine Nachbarschaftsliste, welche in einstellbaren Intervallen aktualisiert wird und die Teilchen in der *Nähe* beinhaltet. Die Rate der Aktualisierung und die genaue Definition von Nähe, spielen dabei eine besondere Rolle für das Funktionieren dieser Methode. Rigoroser ist das Aufteilen des Simulationsvolumens in kleinere Gebiete (*Linked-Cell* Methode[292]), so dass die lokale Umgebung eines Teilchens wohldefiniert ist.

²¹ Vielleicht ist es möglich EC-spezifische Eigenschaften auszunutzen, um einen Polymerisation-Mechanismus[293] effizient in die EC-Simulation einzubauen.

EC_Simulation

Erzeuge Startkonfiguration (Abb. 5.9 oder 6.17)

Wiederhole *EC_Sweep* ()

*Auswertung_Visualisierung*¹⁹ ({K})

EC_Sweep ()

Lege m Zellen Z_m fest (Abb. 2.7 oder 5.4)

Erzeuge m Listen mit n_m EC-Startbeads $\{i\}_m$ (Abb. 4.9)

Starte m Threads:

Weise jedem Thread eine Liste $\{i\}$ und eine Zelle Z zu

| **Für jede** Kugel $\in \{i\}$ *EC_Chain* (i, Z)

Speichere Konfiguration K

EC_Chain (Startkugel i , Zelle Z)

Ziehe gleichverteilten Einheitsvektor v

Wiederhole

| $T := \max_{T'}(r_i + T'v \in Z)$

| *Erzeuge* Liste (möglicher)²⁰ Kollisionskugeln $\{k\}$

| **Für jede** Kugel $\in \{k\}$, *bestimme* alle $T_k < T$ *via*

| $\sigma \stackrel{!}{=} |r_i(T_k) - r_k|$ und (Abb. 2.3)

| $\Delta E_{i,k} \stackrel{!}{=} \mathcal{H}_{i,k}(r_i(T_k)) - \min_{t < T_k} \mathcal{H}_{i,k}(r_i(t))$ (Abb. 5.3)

| $T := \min(\ell, T, \{T_k\})$

| $k_{\min} := \emptyset$

| **Wenn** $T = T_k$ **dann**

| | $k_{\min} = k$

| *Bewege* Bead i

| | **Sichere** alte Position r_i

| | $r_i += Tv$

| | $\ell -= T$

| | **Kumuliere** ΔE_{Biege}

| **Wenn** $r_k \in Z$ und $k_{\min} \neq \emptyset$ **dann**

| | $i = k_{\min}$

| | *optional* **wenn** $\text{Kette}(i) \neq \text{Kette}(k_{\min})$ **dann**

| | | **Swap-Move**²¹ (Abb. 5.6)

| **sonst**

| | **Reflektiere** v (Abb. 4.8 und 5.5)

bis $\ell = 0$

| **Ziehe** gleichverteilte Zufallszahl $q \in [0 \dots 1[$

| **Wenn** $q > \min[1, \text{Exp}(-\beta \Delta E_{\text{Biege}})]$ **dann** (Gl. (2.5))

| | **Setze** $\{r_i\}$ **zurück** (Abb. 6.4)

6.5 Zusammenfassung

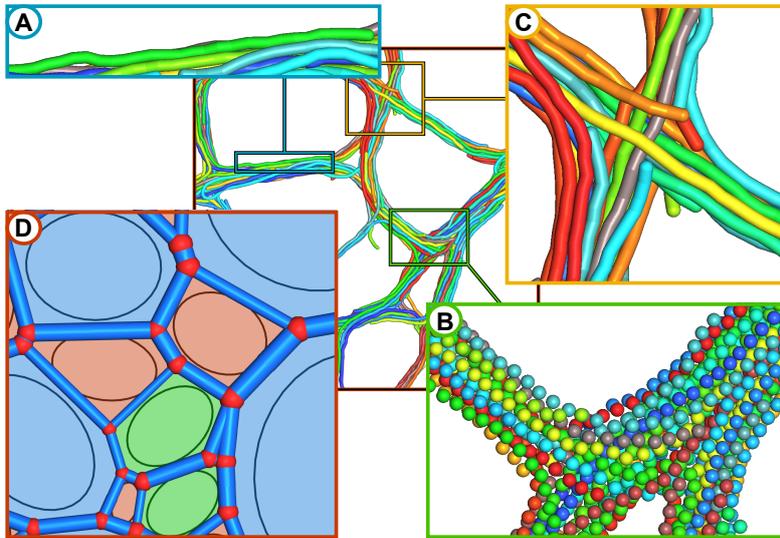


Abbildung 6.18: Bei der Simulation von Polymernetzwerken (D) mit Hartkugelfederketten sind alle Teilbereiche der Dissertation relevant. Durch Adsorption aneinander (A) bilden die Ketten bei überkritischer Potentialstärke $g > g_c$ Bündel, die aus einem dichten Hartkugelgas (B) bestehen. Bei einer hinreichend niedrigen, effektiven Potentialreichweite d/σ beziehungsweise genügend hoher Potentialstärke $g \ll g_c$ kristallisieren die harten Kugeln.[16] Besonders an den Knoten sieht man Verschlaufungen ähnlich wie in einer dichten Schmelze (C). Die Verschlaufungen sollten auch für die Dynamik einzelner Polymere in dem Bündel-Netzwerk von Bedeutung sein.

Der EC-Algorithmus ist eine effiziente MC-Technik für die Simulation beliebiger Paar-Wechselwirkungen, die trotz ihres nicht-lokalen Charakters die stochastische Dynamik eines Systems korrekt wiedergeben kann. Der relative Speed-Up zu traditionellen MC-Moves kann mehrere Größenordnungen betragen und macht damit die Äquilibration großer Systeme möglich.

Zunächst ist die Adsorption eines einzelnen, semiflexiblen Polymers an einem harten Substrat betrachtet worden. Durch die effektive Biegesteifigkeit L_p/ℓ und Substratkrümmung R/ℓ lässt sich die kritische Adsorptionsstärke g_c regeln, so dass der Adsorptionsübergang kontrolliert werden kann. Geeignete Verhältnisse aus g_c , R , L_p und ℓ führen zu *klebrigen* oder *abweisenden* Oberflächen. Abbildung 6.18 (A) zeigt eine ähnliche Situation wie die Adsorption einer Kette an einem Zylinder. Die reduzierte, kritische Potentialstärke $g - g_c$, so wie das Verhältnis aus Hartkugeldurchmesser σ und Potentialreichweite d werden ebenfalls Einfluss auf das Entstehen der Netzwerke haben.

Für ein System aus vielen Polymeren sollte das ausgeschlossene Volumen berücksichtigt werden. Um dies in MC-Simulationen zu realisieren, stellen harte Kugeln die einfachste Art dar. Das sogenannte Hartkugelgas ist maßgeblich durch seine *geometrischen* (topologischen) Eigenschaften bestimmt. Bei genügend hohem Druck kristallisiert das Gas zu einem FCC-Kristall. Abbildung 6.18 (B) zeigt ein dichtes (vermutlich flüssiges) Hartkugelgas, aus dem die Bündel bestehen. Weiterhin wird das Netzwerk wie ein Schaum hauptsächlich durch seine Topologie bestimmt und ist damit mit dem Hartkugelgas *verwandt*. [279]

Ein Effekt eines Viel-Polymersystems wie einer dichten Polymerschmelze ist das Auftreten sub-diffusiver Rouse- und Reptationsdynamik, welche durch die EC-Simulation nachgebildet wird. Mit Hilfe des zusätzlichen Swap-Moves lässt sich die Reptation effektiv ausschalten, was zu einer drastischen Beschleunigung der Dynamik führt. Weiterhin kann der EC-Algorithmus effizient benutzt werden, um durch *Rütteln* geeignete Anfangskonfigurationen zu erzeugen.

Ein (quasi-)zweidimensionales Polymernetzwerk kann durch Minimierung der gesamten Bündellänge die potentielle Energie absenken und kann damit ähnlich wie ein Schaum aus einem Flüssigkeit/Gas-Gemisch charakterisiert werden, bei dem die Grenzfläche minimiert wird. Verhält sich das Polymernetzwerk auch in seiner zeitlichen Entwicklung schaumartig, wird es sich vergrößern bis aufgrund der periodischen Randbedingungen nur noch eine Masche übrig bleibt. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass der Grundzustand des Systems tatsächlich ein aus allen Ketten bestehender Bündel ist.

Literaturverzeichnis

- [1] Metropolis, N. und Ulam, S. (1949), *JASA*, 44(247):335–341.
The Monte-Carlo Method
- [2] Metropolis, N. *et al.* (1953), *J. Chem. Phys.*, 21(6):1087.
Equation of State Calculations by Fast Computing Machines
- [3] Diaconis, P., Holmes, S. und Neal, R. M. (2000), *Ann. Appl. Probab.*, 726–752.
Analysis of a Nonreversible Markov Chain Sampler
- [4] Bernard, E. P., Krauth, W. und Wilson, D. B. (2009), *Phys. Rev. E*, 80:056704.
Event-Chain Monte Carlo Algorithms for Hard-Sphere Systems
- [5] Kapfer, S. C. und Krauth, W. (2013), *J. Phys.: Conf. Ser.*, 454:012031.
Sampling from a Polytope and Hard-Disk Monte Carlo
- [6] Michel, M., Kapfer, S. C. und Krauth, W. (2014), *J. Chem. Phys.*, 140(5):054116.
Generalized Event-Chain Monte Carlo: Constructing Rejection-Free Global-Balance ...
- [7] Nishikawa, Y. *et al.* (2015), *Phys. Rev. E*, 92(6):063306.
Event-Chain Algorithm for the Heisenberg Model: Evidence for $z \simeq 1$ Dynamic Scaling
- [8] Swendsen, R. und Wang, J.-S. (1987), *Phys. Rev. Lett.*, 58(2):86–88.
Nonuniversal Critical Dynamics in Monte Carlo Simulations
- [9] Wolff, U. (1989), *Phys. Rev. Lett.*, 62(4):361–364.
Collective Monte Carlo Updating for Spin Systems
- [10] Amdahl, G. M. (1967), *Proc. AFIPS '67 (Spring)*, 483–485.
Validity of the Single Processor Approach to Achieving Large Scale Computing Capabilities
- [11] Gustafson, J. L. (1988), *Comm. ACM*, 31:532–533.
Reevaluating Amdahl's Law
- [12] Hukushima, K. und Nemoto, K. (1996), *J. Phys. Soc. Jpn*, 65(6):1604–1608.
Exchange Monte Carlo Method and Application to Spin Glass Simulations
- [13] Anderson, J. A., Lorenz, C. D. und Travesset, A. (2008), *J. Comput. Phys.*, 227(10):5342–5359.
General Purpose Molecular Dynamics Simulations Fully Implemented on Graphics ...
- [14] Kierfeld, J. *et al.* (2004), *EPJ E*, 14(1):17–34.
Stretching of Semiflexible Polymers with Elastic Bonds
- [15] Kierfeld, J. *et al.* (2006), *JCTN*, 3(6):898–911.
Buckling, Bundling, and Pattern Formation: From Semi-Flexible Polymers to Assemblies ...
- [16] Klushin, L. und Skvortsov, A. (2011), *J. Phys. A*, 44(47):473001.
Unconventional Phase Transitions in a Constrained Single Polymer Chain
- [17] de Gennes, P. (1979), *Scaling Concepts in Polymer Physics*
Cornell University Press, Ithaca und London
- [18] Eisenriegler, E. (1993), *Polymers Near Surfaces*
World Scientific, London
- [19] Netz, R. R. und Andelman, D. (2003), *Phys. Rep.*, 380:1–95.

Neutral and Charged Polymers at Interfaces

- [20] Klushin, L. I. *et al.* (2014), *J. Chem. Phys.*, **140**(20):204908.
Coil-Bridge Transition in a Single Polymer Chain as an Unconventional Phase Transition: ...
- [21] Wallin, T. und Linse, P. (1996), *Langmuir*, **12**:305–314.
Monte Carlo Simulations of Polyelectrolytes at Charged Micelles. 1. Effects of Chain Flexibility
- [22] Kong, C. Y. und Muthukumar, M. (1998), *J. Chem. Phys.*, **109**(4):1522–1527.
Monte Carlo Study of Adsorption of a Polyelectrolyte onto Charged Surfaces
- [23] Netz, R. R. und Joanny, J.-F. (1999), *Macromolecules*, **32**:9026–9040.
Complexation between a Semiflexible Polyelectrolyte and an Oppositely Charged Sphere
- [24] Schiessel, H. *et al.* (2000), *EPL*, **51**:237–243.
Organized Condensation of Worm-Like Chains
- [25] Kunze, K.-K. und Netz, R. R. (2000), *Phys. Rev. Lett.*, **85**:4389–4392.
Salt-Induced DNA-Histone Complexation
- [26] Cherstvy, A. G. und Winkler, R. G. (2011), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**(24):11686–11693.
Polyelectrolyte Adsorption onto Oppositely Charged Interfaces: Unified Approach for ...
- [27] de Carvalho, S. J., Metzler, R. und Cherstvy, A. G. (2015), *Soft matter*, **11**(22):4430–4443.
Inverted Critical Adsorption of Polyelectrolytes in Confinement
- [28] Carnal, F., Clavier, A. und Stoll, S. (2015), *Environ. Sci. Nano*, **2**(4):327–339.
Modelling the Interaction Processes between Nanoparticles and Biomacromolecules of ...
- [29] Cherstvy, A. G. (2012), *Biopolymers*, **97**(5):311–317.
Critical Polyelectrolyte Adsorption under Confinement: Planar Slit, Cylindrical Pore, and ...
- [30] Kampmann, T. A., Boltz, H.-H. und Kierfeld, J. (2013), *J. Chem. Phys.*, **139**(3):034903.
Controlling Adsorption of Semiflexible Polymers on Planar and Curved Substrates
- [31] Strandburg, K. (1988), *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1):161–207.
Two-Dimensional Melting
- [32] Alder, B. J. und Wainwright, T. E. (1962), *Phys. Rev.*, **127**:359–361.
Phase Transition in Elastic Disks
- [33] Kosterlitz, J. M. und Thouless, D. J. (1973), *J. Phys. C*, **6**(7):1181.
Ordering, Metastability and Phase Transitions in Two-Dimensional Systems
- [34] Halperin, B. und Nelson, D. (1978), *Phys. Rev. Lett.*, **41**(2):121–124.
Theory of Two-Dimensional Melting
- [35] Young, A. (1979), *Phys. Rev. B*, **19**(4):1855–1866.
Melting and the Vector Coulomb Gas in Two Dimensions
- [36] Gasser, U., Maret, G. und Keim, P. (2008), *Physik in unserer Zeit*, **39**(1):36–43.
Das Schmelzen zweidimensionaler Kristalle. Phasenübergänge durch topologische Defekte
- [37] Bladon, P. und Frenkel, D. (1995), *Phys. Rev. Lett.*, **74**(13):2519.
Dislocation Unbinding in Dense Two-Dimensional Crystals
- [38] Bernard, E. P. und Krauth, W. (2011), *Phys. Rev. Lett.*, **107**:155704.
Two-Step Melting in Two Dimensions: First-Order Liquid-Hexatic Transition
- [39] Engel, M. *et al.* (2013), *Phys. Rev. E*, **87**:042134.
Hard-Disk Equation of State: First-Order Liquid-Hexatic Transition in Two Dimensions ...
- [40] Anderson, J. A. *et al.* (2013), *J. Comput. Phys.*, **254**:27–38.
Massively Parallel Monte Carlo for Many-Particle Simulations on GPUs
- [41] Pusey, P. und Van Megen, W. (1986), *Nature*, **320**(6060):340–342.
Phase Behaviour of Concentrated Suspensions of Nearly Hard Colloidal Spheres
- [42] Marcus, A. H. und Rice, S. A. (1996), *Phys. Rev. Lett.*, **77**(12):2577.

- Observations of First-Order Liquid-to-Hexatic and Hexatic-to-Solid Phase Transitions in a ...
- [43] Dillmann, P., Maret, G. und Keim, P. (2012), *J. Phys-Condens. Mat.*, **24**(46):464118.
Comparison of 2D Melting Criteria in a Colloidal System
- [44] Hoover, W. G. und Ree, F. H. (1968), *J. Chem. Phys.*, **49**(8):3609–3617.
Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres
- [45] Davidchack, R. L. und Laird, B. B. (1998), *J. Chem. Phys.*, **108**(22):9452–9462.
Simulation of the Hard-Sphere Crystal–Melt Interface
- [46] Fortini, A. und Dijkstra, M. (2006), *J. Phys. Condens. Matter*, **18**(28):L371.
Phase Behaviour of Hard Spheres Confined between Parallel Hard Plates: Manipulation of ...
- [47] Vega, C. und Noya, E. G. (2007), *J. Chem. Phys.*, **127**(15):154113.
Revisiting the Frenkel-Ladd Method to Compute the Free Energy of Solids: The Einstein ...
- [48] Noya, E. G., Vega, C. und de Miguel, E. (2008), *J. Chem. Phys.*, **128**(15):154507.
Determination of the Melting Point of Hard Spheres from Direct Coexistence Simulation ...
- [49] Odriozola, G. (2009), *J. Chem. Phys.*, **131**(14):144107.
Replica Exchange Monte Carlo Applied to Hard Spheres
- [50] Robles, M., de Haro, M. L. und Santos, A. (2014), *J. Chem. Phys.*, **140**(13):136101.
Note: Equation of State and the Freezing Point in the Hard-Sphere Model
- [51] Lindemann, F. A. (1910), *Phys. Z.*, **11**:609–612.
Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen
- [52] Steinhardt, P. J., Nelson, D. R. und Ronchetti, M. (1983), *Phys. Rev. B*, **28**:784–805.
Bond-Orientational Order in Liquids and Glasses
- [53] Mehrabadi, M. M. und Cowin, S. C. (1990), *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, **43**(1):15–41.
Eigentensors of Linear Anisotropic Elastic Materials
- [54] Ten Wolde, P. R., Ruiz-Montero, M. J. und Frenkel, D. (1995), *Phys. Rev. Lett.*, **75**(14):2714.
Numerical Evidence for Bcc Ordering at the Surface of a Critical Fcc Nucleus
- [55] Kapfer, S. (2011), *Dissertation*.
Morphometry and Physics of Particulate and Porous Media
- [56] Mickel, W. *et al.* (2013), *J. Chem. Phys.*, **138**(4):044501.
Shortcomings of the Bond Orientational Order Parameters for the Analysis of Disordered ...
- [57] Davidchack, R. L. (2010), *J. Chem. Phys.*, **133**(23):234701.
Hard Spheres Revisited: Accurate Calculation of the Solid–Liquid Interfacial Free Energy
- [58] Zykova-Timan, T., Horbach, J. und Binder, K. (2010), *J. Chem. Phys.*, **133**(1):014705.
Monte Carlo Simulations of the Solid-Liquid Transition in Hard Spheres and Colloid- ...
- [59] Binder, K. *et al.* (2011), *J. Stat. Phys.*, **144**(3):690–729.
Monte Carlo Methods for Estimating Interfacial Free Energies and Line Tensions
- [60] Härtel, A. *et al.* (2012), *Phys. Rev. Lett.*, **108**(22):226101.
Tension and Stiffness of the Hard Sphere Crystal-Fluid Interface
- [61] Bilby, B. und Crocker, A. (1965), *P. Roy. Soc. Lond. A Mat.*, **288**(1413):240–255.
The Theory of the Crystallography of Deformation Twinning
- [62] Alsayed, A. M. *et al.* (2005), *Science*, **309**(5738):1207–1210.
Premelting at Defects Within Bulk Colloidal Crystals
- [63] Zhang, H. *et al.* (2013), *J. Chem. Phys.*, **138**(12):12A538.
String-Like Cooperative Motion in Homogeneous Melting
- [64] Samanta, A. *et al.* (2014), *Science*, **346**(6210):729–732.
Microscopic Mechanisms of Equilibrium Melting of a Solid
- [65] Kampmann, T. A., Boltz, H.-H. und Kierfeld, J. (2015), *J. Comput. Phys.*, **281**:864–875.

- Parallelized Event Chain Algorithm for Dense Hard Sphere and Polymer Systems
- [66] Curro, J. G. (1974), *J. Chem. Phys.*, **61**(3):1203.
Computer Simulation of Multiple Chain Systems—the Effect of Density on the Average ...
- [67] Khalatur, P., Pletneva, S. G. und Papulov, Y. (1984), *Chem. Phys.*, **83**(1-2):97–104.
Monte Carlo Simulation of Multiple Chain Systems: The Concentration Dependence of ...
- [68] Haslam, A. J., Jackson, G. und McLeish, T. C. B. (1999), *J. Chem. Phys.*, **111**(1):416.
An Investigation of the Shape and Crossover Scaling of Flexible Tangent Hard-Sphere ...
- [69] Rosche, M. *et al.* (2000), *J. Chem. Phys.*, **112**(6):3051–3062.
Topologically Induced Glass Transition in Dense Polymer Systems
- [70] Karayiannis, N. und Laso, M. (2008), *Phys. Rev. Lett.*, **100**(5):050602.
Dense and Nearly Jammed Random Packings of Freely Jointed Chains of Tangent Hard ...
- [71] Karayiannis, N. C. und Laso, M. (2008), *Macromolecules*, **41**(4):1537–1551.
Monte Carlo Scheme for Generation and Relaxation of Dense and Nearly Jammed Random ...
- [72] Peters, E. *et al.* (2012), *Phys. Rev. E*, **85**(2):026703.
Rejection-Free Monte Carlo Sampling for General Potentials
- [73] Kampmann, T. A., Boltz, H.-H. und Kierfeld, J. (2015), *J. Chem. Phys.*, **143**(4):044105.
Monte Carlo Simulation of Dense Polymer Melts using Event Chain Algorithms
- [74] Wittmer, J. *et al.* (2007), *EPL*, **77**(5):56003.
Why Polymer Chains in a Melt are not Random Walks
- [75] Wittmer, J. *et al.* (2007), *Phys. Rev. E*, **76**(1):011803.
Intramolecular Long-Range Correlations in Polymer Melts: The Segmental Size Distribution ...
- [76] Kremer, K., Baumgartner, a. und Binder, K. (1981), *J. Phys. A*, **15**(9):2879.
Collapse Transition and Crossover Scaling for Self-Avoiding Walks on the Diamond Lattice
- [77] Kremer, K. (1983), *Macromolecules*, **16**(10):1632–1638.
Statics and Dynamics of Polymeric Melts: a Numerical Analysis
- [78] Doi, M. und Edwards, S. F. (1988), *The Theory of Polymer Dynamics*
Oxford University Press, USA
- [79] Ferry, J. D. (1980), *Viscoelastic Properties of Polymers*
New York: Wiley, dritte Auflage
- [80] Paul, W. *et al.* (1991), *J. Chem. Phys.*, **95**(10):7726.
Dynamics of Polymer Solutions and Melts. Reptation Predictions and Scaling of Relaxation ...
- [81] Kreer, T. *et al.* (2001), *Macromolecules*, **34**(4):1105–1117.
Monte Carlo Simulation of Long Chain Polymer Melts: Crossover from Rouse to Reptation ...
- [82] Denn, M. M. (2008), *Polymer Melt Processing: Foundations in Fluid Mechanics and Heat Transfer*
Cambridge University Press
- [83] Paul, W. (1992), *Slow dynamics in condensed matter*, **256**(1):145–154.
Monte Carlo Simulations of the Polymer Glass Transition
- [84] Binder, K. (1997), *Rep. Prog. Phys.*, **60**(5):487.
Applications of Monte Carlo Methods to Statistical Physics
- [85] Crooks, G. E. (1999), *Phys. Rev. E*, **60**(3):2721.
Entropy Production Fluctuation Theorem and the Nonequilibrium Work Relation for Free ...
- [86] Sliozberg, Y. R., Kröger, M. und Chantawansri, T. L. (2016), *J. Chem. Phys.*, **144**(15):154901.
Fast Equilibration Protocol for Million Atom Systems of Highly Entangled Linear ...
- [87] Auhl, R. *et al.* (2003), *J. Chem. Phys.*, **119**(24):12718–12728.
Equilibration of Long Chain Polymer Melts in Computer Simulations
- [88] Moreira, L. A. *et al.* (2015), *Macromol. Theory Simul.*

- Direct Equilibration and Characterization of Polymer Melts for Computer Simulations
- [89] Ni, R. und Dijkstra, M. (2013), *Soft matter*, 9(2):365–369.
Effect of Bond Length Fluctuations on Crystal Nucleation of Hard Bead Chains
- [90] Karayiannis, N. C., Foteinopoulou, K. und Laso, M. (2015), *Soft matter*, 11(9):1688–1700.
The Role of Bond Tangency and Bond Gap in Hard Sphere Crystallization of Chains
- [91] Heussinger, C., Bathe, M. und Frey, E. (2007), *Phys. Rev. Lett.*, 99(4):048101.
Statistical Mechanics of Semiflexible Bundles of Wormlike Polymer Chains
- [92] Bruss, I. R. und Grason, G. M. (2013), *Soft matter*, 9(34):8327–8345.
Topological Defects, Surface Geometry and Cohesive Energy of Twisted Filament Bundles
- [93] Stevens, M. J. (1999), *Phys. Rev. Lett.*, 82(1):101–104.
Bundle Binding in Polyelectrolyte Solutions
- [94] Kierfeld, J., Kühne, T. und Lipowsky, R. (2005), *Phys. Rev. Lett.*, 95(3):038102.
Discontinuous Unbinding Transitions of Filament Bundles
- [95] Huber, F., Strehle, D. und Käs, J. (2012), *Soft Matter*, 8(4):931–936.
Counterion-Induced Formation of Regular Actin Bundle Networks
- [96] Deshpande, S. und Pfohl, T. (2012), *Biomicrofluidics*, 6(3):034120.
Hierarchical Self-Assembly of Actin in Micro-Confinements using Microfluidics
- [97] Bartles, J. R. (2000), *Curr. Opin. Cell Biol.*, 12(1):72–78.
Parallel Actin Bundles and their Multiple Actin-Bundling Proteins.
- [98] Huber, F. *et al.* (2015), *Curr. Opin. Cell Biol.*, 32:39–47.
Cytoskeletal Crosstalk: When Three Different Personalities Team Up
- [99] Stavans, J. und Glazier, J. A. (1989), *Phys. Rev. Lett.*, 62(11):1318.
Soap Froth Revisited: Dynamic Scaling in the Two-Dimensional Froth
- [100] Rutenberg, A. D. und McCurdy, M. B. (2006), *Phys. Rev. E*, 73(1):011403.
Scaling State of Dry Two-Dimensional Froths: Universal Angle-Deviations and Structure
- [101] Thomas, G. L., De Almeida, R. und Graner, F. (2006), *Phys. Rev. E*, 74(2):021407.
Coarsening of Three-Dimensional Grains in Crystals, or Bubbles in Dry Foams, Tends . . .
- [102] von Neumann, J. (1952), *Am. Soc. Met., Cleveland*, 108.
Metal Interfaces
- [103] Mullins, W. W. und Sekerka, R. F. (1963), *J. Appl. Phys.*, 34(2):323–329.
Morphological Stability of a Particle Growing by Diffusion or Heat Flow
- [104] Mombach, J. C. M., de Almeida, R. M. C. und Iglesias, J. R. (1993), *Phys. Rev. E*, 47:3712–3716.
Two-Cell Correlations in Biological Tissues
- [105] Newhall, K. *et al.* (2012), *Phys. Rev. Lett.*, 108(26):268001.
Size-Topology Relations in Packings of Grains, Emulsions, Foams, and Biological Cells
- [106] Aragón-Calvo, M. A. (2014), *arXiv*, (1409.8661).
The Universe as a Cellular System
- [107] Alexander, J. W. (1930), *Ann. Math.*, 292–320.
The Combinatorial Theory of Complexes
- [108] Ohlenbusch, H. *et al.* (1998), *EPJ B*, 2(2):211–220.
The Topological Structure of 2D Disordered Cellular Systems
- [109] Kühne, T., Lipowsky, R. und Kierfeld, J. (2009), *EPL*, 86(6):68002.
Zipping Mechanism for Force Generation by Growing Filament Bundles
- [110] Boltz, H.-H. (2015), *Semiflexible Polymers in Disordered Potentials*
Dissertation, Technische Universität Dortmund
- [111] Wikimedia Commons User *Wgsimon*.

Transistor Counts ... [Bearbeitet]

https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Transistor_Count_and_Moore%27s_Law_-_2011.svg&oldid=157918738.

Original und Bearbeitung stehen unter Lizenz [294].

- [112] Moore, G. (1965), *Electronics*, 38(8).
Cramming More Components onto Integrated Circuits
- [113] Von Neumann, J. (1993), *IEEE Ann. Hist. Comput.*, (4):27–75.
First Draft of a Report on the EDVAC
- [114] McKee, S. A. (2004), *Proc. 1st Conf. Comput. Front.*, 162–.
Reflections on the Memory Wall
- [115] Wulf, W. A. und McKee, S. A. (1995), *SIGARCH Comput. Archit. News*, 23(1):20–24.
Hitting the Memory Wall: Implications of the Obvious
- [116] Page, L. *et al.* (1999).
The PageRank Citation Ranking: Bringing Order to the Web
- [117] Schwantes, C. R., McGibbon, R. T. und Pande, V. S. (2014), *J. Chem. Phys.*, 141(9):090901.
Perspective: Markov Models for Long-Timescale Biomolecular Dynamics
- [118] Müller-Krumbhaar, H. und Binder, K. (1973), *J. Stat. Phys.*, 8(1):1–24.
Dynamic Properties of the Monte Carlo Method in Statistical Mechanics
- [119] Cook, J. D.
<http://www.johndcook.com/blog/2015/12/08/algorithms-vs-moores-law/>
- [120] Dress, C. und Krauth, W. (1995), *J. Phys. A*, 28(23):L597–L601.
Cluster Algorithm for Hard Spheres and Related Systems
- [121] Buhot, A. und Krauth, W. (1998), *Phys. Rev. Lett.*, 80(17):3787–3790.
Numerical Solution of Hard-Core Mixtures
- [122] Santen, L. und Krauth, W. (2000), *Nature*, 405(6786):550–1.
Absence of Thermodynamic Phase Transition in a Model Glass Former
- [123] Liu, J. und Luijten, E. (2004), *Phys. Rev. Lett.*, 92(3):035504.
Rejection-Free Geometric Cluster Algorithm for Complex Fluids
- [124] Michel, M., Mayer, J. und Krauth, W. (2015), *EPL*, 112(2):20003.
Event-Chain Monte Carlo for Classical Continuous Spin Models
- [125] van Meel, J. *et al.* (2008), *Mol. Sim.*, 34(3):259–266.
Harvesting Graphics Power for MD Simulations
- [126] Preis, T. *et al.* (2009), *J. Comput. Phys.*, 228(12):4468–4477.
GPU Accelerated Monte Carlo Simulation of the 2D and 3D Ising Model
- [127] Feng, C. *et al.* (2014), *HiPC, 2014 21st Int. Conf.*, 1–10.
Mixed-Precision Models for Calculation of High-Order Virial Coefficients on GPUs
- [128] Roberts, G. O. *et al.* (1997), *Ann. Appl. Probab.*, 7(1):110–120.
Weak Convergence and Optimal Scaling of Random Walk Metropolis Algorithms
- [129] Korpela, E. *et al.* (2001), *Comput. Sci. Eng.*, 3(1):78–83.
SETI@HOME—Massively Distributed Computing for SETI
- [130] Graham, R. L. *et al.* (2006), *Proc. Fifth Int. Work. Algo. Mod. Tools Par. Comput. Het. Net.*
Open MPI: A High-Performance, Heterogeneous MPI
- [131] Katzgraber, H. G. *et al.* (2006), *J. Stat. Mech. Theor. Exp.*, 2006(03):P03018.
Feedback-Optimized Parallel Tempering Monte Carlo
- [132] Li, Y., Mascagni, M. und Gorin, A. (2009), *Parallel Comput.*, 35(5):269–283.
A Decentralized Parallel Implementation for Parallel Tempering Algorithm

- [133] Mascagni, M. und Srinivasan, A. (2000), *ACM T. on Math. Software*, 26(3):436–461.
Algorithm 806: SPRNG: A Scalable Library for Pseudorandom Number Generation
- [134] Komura, Y. und Okabe, Y. (2012), *Comput. Phys. Comm.*, 183(6):1155–1161.
GPU-Based Swendsen–Wang Multi-Cluster Algorithm for the Simulation of Two-...
- [135] Komura, Y. und Okabe, Y. (2014), *Comput. Phys. Comm.*, 185(3):1038–1043.
CUDA Programs for the GPU Computing of the Swendsen–Wang Multi-Cluster Spin Flip ...
- [136] Splettstoesser, T.
Atomic Structure of an Actin Filament ... [Bearbeitet]
https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Actin_filament_atomic_model.png&oldid=151624976.
Original und Bearbeitung stehen unter Lizenz [294].
- [137] Goodsell, D. S.
Image from the RCSB PDB May 2003 Molecule of the Month Feature [Bearbeitet]
Mit Genehmigung der RCSB PDB, siehe auch Ref. [295]
- [138] Splettstoesser, T.
Diagram Showing a Microtubule ... [Bearbeitet]
https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Microtubule_structure.png&oldid=163596646.
Original und Bearbeitung stehen unter Lizenz [296].
- [139] Wheeler, R.
The Structure of DNA ... [Bearbeitet]
https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:DNA_Structure%2BKey%2BLabelled.pn_NoBB.png&oldid=154477219.
Original und Bearbeitung stehen unter Lizenz [294].
- [140] Wikimedia Commons User *Gmdm*.
Simulation Nanotube [Bearbeitet]
https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Contub_v1_0_08_2.png&oldid=139875386.
Original und Bearbeitung stehen unter Lizenz [294].
- [141] Sano, M. *et al.* (2001), *Science*, 293(5533):1299.
Ring Closure of Carbon Nanotubes
- [142] Bednar, J. *et al.* (1995), *J. Mol. Biol.*, 254(4):579–594.
Determination of DNA Persistence Length by Cryo-Electron Microscopy. Separation of the ...
- [143] Ott, A. *et al.* (1993), *Phys. Rev. E*, 48:R1642–R1645.
Measurement of the Persistence Length of Polymerized Actin using Fluorescence Microscopy
- [144] Wang, J. *et al.* (2002), *J. Mol. Biol.*, 315(4):601–612.
Micromechanics of Isolated Sickle Cell Hemoglobin Fibers: Bending Moduli and Persistence ...
- [145] Venier, P. *et al.* (1994), *J. Biol. Chem.*, 269(18):13353.
Analysis of Microtubule Rigidity using Hydrodynamic Flow and Thermal Fluctuations.
- [146] Gutjahr, P. (2007), *Conformations of Semiflexible Polymers and Filaments*
Dissertation, Universität Potsdam
- [147] Landau, L.D. und Lifshitz, E.M. (1991), *Elastizitätstheorie. Bd. 7 in Lehrbuch der theoretischen Physik*
Akademie Verlag, Berlin, 7. Auflage
- [148] Kühlbrandt, W. (2014), *Science*, 343(6178):1443–1444.
The Resolution Revolution
- [149] Griffiths, R. B. (1970), *Phys. Rev. Lett.*, 24(26):1479.
Dependence of Critical Indices on a Parameter

- [150] Skolnick, J. und Fixman, M. (1977), *Macromolecules*, **10**:944–948.
Electrostatic Persistence Length of a Wormlike Polyelectrolyte
- [151] Weichsel, J. und Schwarz, U. S. (2010), *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **107**(14):6304–6309.
Two Competing Orientation Patterns Explain Experimentally Observed Anomalies in ...
- [152] Salbreux, G., Charras, G. und Paluch, E. (2012), *Trends Cell Biol.*, **22**(10):536–545.
Actin Cortex Mechanics and Cellular Morphogenesis
- [153] Bischofs, I. B. *et al.* (2008), *Biophys. J.*, **95**(7):3488 – 3496.
Filamentous Network Mechanics and Active Contractility Determine Cell and Tissue Shape
- [154] Gutjahr, P., Lipowsky, R. und Kierfeld, J. (2006), *EPL*, **76**(6):994–1000.
Persistence Length of Semiflexible Polymers and Bending Rigidity Renormalization
- [155] Angelini, T. *et al.* (2003), *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **100**(15):8634–8637.
Like-Charge Attraction between Polyelectrolytes Induced by Counterion Charge Density ...
- [156] Dos Remedios, C. *et al.* (2003), *Physiol. Rev.*, **83**(2):433–473.
Actin Binding Proteins: Regulation of Cytoskeletal Microfilaments
- [157] Winder, S. J. und Ayscough, K. R. (2005), *J. Cell Sci.*, **118**(4):651–654.
Actin-Binding Proteins
- [158] Fletcher, D. A. und Mullins, R. D. (2010), *Nature*, **463**(7280):485–492.
Cell Mechanics and the Cytoskeleton
- [159] Lipowsky, R. (1989), *Phys. Rev. Lett.*, **62**:704–707.
Parabolic Renormalization-Group Flow for Interfaces and Membranes
- [160] Maggs, A. C., Huse, D. A. und Leibler, S. (1989), *EPL*, **8**:615–620.
Unbinding Transitions of Semi-Flexible Polymers
- [161] Kierfeld, J. (2006), *Phys. Rev. Lett.*, **97**(5):058302.
Force-Induced Desorption and Unzipping of Semiflexible Polymers
- [162] Birshtein, T. M., Zhulina, E. B. und Skvortsov, A. M. (1979), *Biopolymers*, **18**:1171–1186.
Adsorption of Polypeptides on Solid Surfaces. I. Effect of Chain Stiffness
- [163] van der Linden, C. C., Leermakers, F. A. M. und Fleer, G. J. (1996), *Macromolecules*, **29**:1172–1178.
Adsorption of Semiflexible Polymers
- [164] Kierfeld, J. und Lipowsky, R. (2003), *EPL*, **62**:285.
Unbundling and Desorption of Semiflexible Polymers
- [165] Kierfeld, J. und Lipowsky, R. (2005), *J. Phys. A*, **38**(9):L155–L161.
Duality Mapping and Unbinding Transitions of Semiflexible and Directed Polymers
- [166] Freed, K. F. (1972), *Adv. Chem. Phys.*, **22**:1–128.
Functional Integrals and Polymer Statistics
- [167] Gompper, G. und Burkhardt, T. (1989), *Phys. Rev. A*, **40**(10):6124.
Unbinding Transition of Semiflexible Membranes in (1 + 1) Dimensions
- [168] Gompper, G. und Seifert, U. (1990), *J. Phys. A*, **23**:L1161–L1167.
Unbinding Transition of Flexible Gaussian Polymers in Two Dimensions
- [169] Kuznetsov, D. V. und Sung, W. (1997), *J. Chem. Phys.*, **107**:4729–4740.
A Green's-Function Perturbation Theory for Nonuniform Semiflexible Polymers: Phases ...
- [170] Bundschuh, R., Lässig, M. und Lipowsky, R. (2000), *EPJ E*, **3**(3):295–306.
Semi-Flexible Polymers with Attractive Interactions
- [171] Stepanow, S. (2001), *J. Chem. Phys.*, **115**:1565–1568.
Adsorption of a Semiflexible Polymer onto Interfaces and Surfaces
- [172] Semenov, A. N. (2002), *EPJ E*, **9**:353–63.
Adsorption of a Semiflexible Wormlike Chain.

- [173] Benetatos, P. und Frey, E. (2003), *Phys. Rev. E*, **67**(5):051108.
Depinning of Semiflexible Polymers
- [174] Deng, M. *et al.* (2010), *J. Chem. Phys.*, **133**:034902.
Adsorption of a Wormlike Polymer in a Potential Well Near a Hard Wall: Crossover . . .
- [175] Kramarenko, E. *et al.* (1996), *J. Chem. Phys.*, **104**(12):4806–4813.
Molecular Dynamics Simulation Study of Adsorption of Polymer Chains with Variable . . .
- [176] Sintès, T., Sumithra, K. und Straube, E. (2001), *Macromolecules*, **34**(5):1352–1357.
Adsorption of Semiflexible Polymers on Flat, Homogeneous Surfaces
- [177] Netz, R. R. und Joanny, J.-F. (1999), *Macromolecules*, **32**:9013–9025.
Adsorption of Semiflexible Polyelectrolytes on Charged Planar Surfaces: Charge . . .
- [178] Caravenna, F. und Deuschel, J.-D. (2008), *Ann. Probab.*, **36**(6):2388–2433.
Pinning and Wetting Transition for (1+1)-Dimensional Fields with Laplacian Interaction
- [179] Carrillo, J.-M. Y. *et al.* (2015), *Macromolecules*, **48**(12):4207–4219.
Untangling the Effects of Chain Rigidity on the Structure and Dynamics of Strongly . . .
- [180] de Carvalho *et al.* (2014), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(29):15539–15550.
Critical Adsorption of Polyelectrolytes onto Charged Janus Nanospheres
- [181] Hochrein, M. *et al.* (2007), *Phys. Rev. E*, **75**:021901.
DNA Molecules on Periodically Microstructured Lipid Membranes: Localization and Coil . . .
- [182] Gutjahr, P., Lipowsky, R. und Kierfeld, J. (2010), *Soft Matter*, **54**:61–5475.
Semiflexible Polymer Rings on Topographically and Chemically Structured Surfaces
- [183] Kraikivski, P., Lipowsky, R. und Kierfeld, J. (2004), *EPL*, **66**:763–769.
Barrier Crossing of Semiflexible Polymers
- [184] Kraikivski, P., Lipowsky, R. und Kierfeld, J. (2005), *EPJ E*, **16**(3):319–40.
Activated Dynamics of Semiflexible Polymers on Structured Substrates.
- [185] Pierre-Louis, O. (2011), *Phys. Rev. E*, **83**:011801.
Pattern-Induced Thermal Unbinding of Filaments
- [186] Kratky, O. und Porod, G. (1949), *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68**(12):1106–1122.
Röntgenuntersuchung gelöster Fadenmoleküle
- [187] Harris, R. und Hearst, J. (1966), *J. Chem. Phys.*, **44**:2595.
On Polymer Dynamics
- [188] Kleinert, H. (2006), *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics . . .*
World Scientific, Singapur
- [189] MacKintosh, F., Käs, J. und Janmey, P. (1995), *Phys. Rev. Lett.*, **75**(24):4425–4428.
Elasticity of Semiflexible Biopolymer Networks
- [190] Odijk, T. (1983), *Macromolecules*, **16**:1340–1344.
The Statistics and Dynamics of Confined or Entangled Stiff Polymers
- [191] Köster, S. *et al.* (2007), *Biophys. Rev. Lett.*, **2**:155–166.
Fluctuations of Single Confined Actin Filaments
- [192] Köster, S., Kierfeld, J. und Pfohl, T. (2008), *EPJ E*, **25**:439–449.
Characterization of Single Semiflexible Filaments under Geometric Constraints.
- [193] Eisenriegler, E., Kremer, K. und Binder, K. (1982), *J. Chem. Phys.*, **77**(12):6296–6320.
Adsorption of Polymer Chains at Surfaces: Scaling and Monte Carlo Analyses
- [194] Binder, K. (1987), *Rep. Prog. Phys.*, **50**(7):783–859.
Theory of First-Order Phase Transitions
- [195] Bhattacharjee, S. und Seno, F. (2001), *J. Phys. A*, **34**:6375.
A Measure of Data Collapse for Scaling

- [196] Li, T. und Zhang, Z. (2010), *J. Phys. D*, 43:075303.
Substrate-Regulated Morphology of Graphene
- [197] Zhang, H., Ohbu, K. und Dubin, P. L. (2000), *Langmuir*, 16(23):9082–9086.
Binding of Carboxy-Terminated Anionic/Nonionic Mixed Micelles to a Strong Polycation: ...
- [198] Cooper, C. L. *et al.* (2006), *Biomacromolecules*, 7(4):1025–35.
Effects of Polyelectrolyte Chain Stiffness, Charge Mobility, and Charge Sequences on ...
- [199] Odijk, T. (1977), *J. Polym. Sci.*, 15:477–483.
Polyelectrolytes Near the Rod Limit
- [200] Welch, D. *et al.* (2015), *Soft matter*, 11(38):7507–7514.
Trains, Tails and Loops of Partially Adsorbed Semi-Flexible Filaments
- [201] Löwen, H. (2000), *Statistical physics and spatial statistics*, 295–331.
Fun with Hard Spheres
- [202] Deutschländer, S. *et al.* (2015), *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 201500763.
Kibble–Zurek Mechanism in Colloidal Monolayers
- [203] Manoharan, V. N. (2015), *Science*, 349(6251):1253751.
Colloidal Matter: Packing, Geometry, and Entropy
- [204] Chang, H.-C. und Wang, L.-C. (2010), *arXiv*, (1009.4322).
A Simple Proof of Thue’s Theorem on Circle Packing
- [205] Hernández-Guzmán, J. und Weeks, E. R. (2009), *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 106(36):15198–15202.
The Equilibrium Intrinsic Crystal–Liquid Interface of Colloids
- [206] Wang, Z. *et al.* (2015), *Nat. Commun.*, 6.
Direct Observation of Liquid Nucleus Growth in Homogeneous Melting of Colloidal Crystals
- [207] Cheng, Z. *et al.* (2001), *Mater. Des.*, 22(7):529 – 534.
Phase Diagram of Hard Spheres
- [208] Mermin, N. D. und Wagner, H. (1966), *Phys. Rev. Lett.*, 17:1133–1136.
Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic ...
- [209] Quinn, R. und Goree, J. (2001), *Phys. Rev. E*, 64(5):051404.
Experimental Test of Two-Dimensional Melting Through Disclination Unbinding
- [210] Lechner, W. *et al.* (2013), *Phys. Rev. E*, 88(6):060402.
Self-Organized Defect Strings in Two-Dimensional Crystals
- [211] von Grünberg, H. H., Keim, P. und Maret, G. (2007), *Colloidal order*, (3):40–83.
Phase Transitions in Two-Dimensional Colloidal Systems
- [212] Kapfer, S. C. und Krauth, W. (2015), *Phys. Rev. Lett.*, 114:035702.
Two-Dimensional Melting: From Liquid-Hexatic Coexistence to Continuous Transitions
- [213] Deutschländer, S. *et al.* (2014), *Phys. Rev. Lett.*, 113(12):127801.
Specific Heat in Two-Dimensional Melting
- [214] Mayer, J. E. und Wood, W. W. (1965), *J. Chem. Phys.*, 42(12):4268–4274.
Interfacial Tension Effects in Finite, Periodic, Two-Dimensional Systems
- [215] De Berg, M. *et al.* (2000), *Computational Geometry*
Springer
- [216] CGAL, Computational Geometry Algorithms Library
[Http://www.cgal.org](http://www.cgal.org)
- [217] Su, P. und Drysdale, R. L. S. (1995), *Proc. 11th Symp. Comput. Geom.*, 61–70.
A Comparison of Sequential Delaunay Triangulation Algorithms
- [218] Kapfer, S. C. *et al.* (2012), *Phys. Rev. E*, 85(3):030301.
Jammed Spheres: Minkowski Tensors Reveal Onset of Local Crystallinity

- [219] Noya, E. G. und Almarza, N. G. (2015), *Mol. Phys.*, **113**:1061–1068.
Entropy of Hard Spheres in the Close-Packing Limit
- [220] Hales, T. *et al.* (2015), *arXiv*, (1501.02155).
A Formal Proof of the Kepler Conjecture
- [221] Statt, A., Virnau, P. und Binder, K. (2015), *Phys. Rev. Lett.*, **114**:026101.
Finite-Size Effects on Liquid-Solid Phase Coexistence and the Estimation of Crystal . . .
- [222] Bai, X.-M. und Li, M. (2005), *J. Chem. Phys.*, **123**(15):151102.
Differences between Solid Superheating and Liquid Supercooling
- [223] Clisby, N. und McCoy, B. M. (2006), *J. Stat. Phys.*, **122**(1):15–57.
Ninth and Tenth Order Virial Coefficients for Hard Spheres in D Dimensions
- [224] Wheatley, R. J. (2013), *Phys. Rev. Lett.*, **110**(20):200601.
Calculation of High-Order Virial Coefficients with Applications to Hard and Soft Spheres
- [225] Ree, F. H. und Hoover, W. G. (1964), *J. Chem. Phys.*, **40**(4):939–950.
Fifth and Sixth Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks
- [226] Ree, F. H. und Hoover, W. G. (1967), *J. Chem. Phys.*, **46**(11):4181–4197.
Seventh Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks
- [227] van Rensburg, E. J. (1993), *J. Phys. A*, **26**(19):4805.
Virial Coefficients for Hard Discs and Hard Spheres
- [228] Thiele, E. (1963), *J. Chem. Phys.*, **39**(2):474–479.
Equation of State for Hard Spheres
- [229] Wertheim, M. (1963), *Phys. Rev. Lett.*, **10**(8):321.
Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres
- [230] Reiss, H., Frisch, H. und Lebowitz, J. (1959), *J. Chem. Phys.*, **31**(2):369–380.
Statistical Mechanics of Rigid Spheres
- [231] Carnahan, N. F. und Starling, K. E. (1969), *J. Chem. Phys.*, **51**(2):635–636.
Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres
- [232] Tonks, L. (1936), *Phys. Rev.*, **50**(10):955.
The Complete Equation of State of One, Two and Three-Dimensional Gases of Hard Elastic . . .
- [233] Hall, K. R. (1972), *J. Chem. Phys.*, **57**(6):2252–2254.
Another Hard-Sphere Equation of State
- [234] Wikimedia Commons User *Life of Riley*.
Projektion der Schichten einer dichtesten Kugelpackung auf die C-Ebene
https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Dichteste_Kugelpackung_2.svg&oldid=61483008.
Original steht unter Lizenz [294].
- [235] Schröder-Turk, G. E. *et al.* (2010), *EPL (Europhysics Letters)*, **90**(3):34001.
Disordered Spherical Bead Packs are Anisotropic
- [236] Davidchack, R. L. und Laird, B. B. (2003), *J. Chem. Phys.*, **118**(16):7651–7657.
Direct Calculation of the Crystal–Melt Interfacial Free Energies for Continuous Potentials: . . .
- [237] Laird, B. B. und Davidchack, R. L. (2005), *J. Phys. Chem. B*, **109**(38):17802–17812.
Direct Calculation of the Crystal-Melt Interfacial Free Energy Via Molecular Dynamics . . .
- [238] Hoyt, J., Asta, M. und Karma, A. (2001), *Phys. Rev. Lett.*, **86**(24):5530.
Method for Computing the Anisotropy of the Solid-Liquid Interfacial Free Energy
- [239] Miyazaki, J., Barker, J. und Pound, G. (1976), *J. Chem. Phys.*, **64**(8):3364–3369.
A New Monte Carlo Method for Calculating Surface Tension
- [240] Isobe, M. und Krauth, W. (2015), *J. Chem. Phys.*, **143**(8):084509.

- Hard-Sphere Melting and Crystallization with Event-Chain Monte Carlo
- [241] Wikimedia Commons User *DTR*.
Icosahedron
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Icosahedron.svg&oldid=141275408>.
Original steht unter Lizenz [294].
- [242] de Nijs, B. *et al.* (2015), *Nat. Mater.*, **14**(1):56–60.
Entropy-Driven Formation of Large Icosahedral Colloidal Clusters by Spherical Confinement
- [243] Reguera, D. *et al.* (2004), *P. Natl. Acad. Sci. USA*, (44):15556–15560.
Origin of Icosahedral Symmetry in Viruses
- [244] Plimpton, S. (1995), *J. Comput. Phys.*, **117**(1):1–19.
Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics
LAMMPS can be found here <http://lammps.sandia.gov>
- [245] Hoy, R. S. und Karayiannis, N. C. (2013), *Phys. Rev. E*, **88**(1):012601.
Simple Model for Chain Packing and Crystallization of Soft Colloidal Polymers
- [246] Helfferich, J. *et al.* (2015), *EPL*, **109**(3):36004.
Glass Formers Display Universal Non-Equilibrium Dynamics on the Level of Single-Particle ...
- [247] Kremer, K. und Grest, G. S. (1990), *J. Chem. Phys.*, **92**(8):5057–5086.
Dynamics of Entangled Linear Polymer Melts: A Molecular-Dynamics Simulation
- [248] Pütz, M., Kremer, K. und Grest, G. S. (2000), *EPL*, **49**(6):735.
What Is the Entanglement Length in a Polymer Melt?
- [249] Wall, F. T. und Mandel, F. (1975), *J. Chem. Phys.*, **63**(11):4592.
Macromolecular Dimensions Obtained by an Efficient Monte Carlo Method Without ...
- [250] Karayiannis, N. C., Mavrantzas, V. G. und Theodorou, D. N. (2002), *Phys. Rev. Lett.*, **88**(10):105503.
A Novel Monte Carlo Scheme for the Rapid Equilibration of Atomistic Model Polymer ...
- [251] Gerroff, I. *et al.* (1993), *J. Chem. Phys.*, **98**(8):6526–6539.
A New Off-Lattice Monte Carlo Model for Polymers: A Comparison of Static and Dynamic ...
- [252] Karayiannis, N. C., Foteinopoulou, K. und Laso, M. (2009), *J. Chem. Phys.*, **130**(16):164908.
The Structure of Random Packings of Freely Jointed Chains of Tangent Hard Spheres
- [253] Šolc, K. (1971), *J. Chem. Phys.*, **55**(1):335–344.
Shape of a Random-Flight Chain
- [254] Koyama, R. (1968), *J. Phys. Soc. Japan*, **24**(3):580–588.
Excluded Volume Effect on the Intrinsic Viscosity of Chain Polymers
- [255] Aronovitz, J. und Nelson, D. (1986), *J. Phys-Paris*, **47**(9):1445–1456.
Universal Features of Polymer Shapes
- [256] Weeks, J. D., Chandler, D. und Andersen, H. C. (1971), *J. Chem. Phys.*, **54**(12):5237–5247.
Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids
- [257] Andersen, H. C., Weeks, J. D. und Chandler, D. (1971), *Phys. Rev. A*, **4**(4):1597.
Relationship between the Hard-Sphere Fluid and Fluids with Realistic Repulsive Forces
- [258] Ebert, U., Baumgärtner, A. und Schäfer, L. (1997), *Phys. Rev. Lett.*, **78**(8):1592.
Short Time Behavior in De Gennes' Reptation Model
- [259] Threlfall, T. (2003), *Org. Process Res. Dev.*, **7**(6):1017–1027.
Structural and Thermodynamic Explanations of Ostwald's Rule
- [260] Binder, K. *et al.* (2012), *Am. J. Phys.*, **80**(12):1099–1109.
Beyond the Van Der Waals Loop: What Can Be Learned from Simulating Lennard-Jones ...
- [261] Rowlinson, J. S. und Widom, B. (2013), *Molecular Theory of Capillarity*

Courier Corporation

- [262] Karayiannis, N. C., Foteinopoulou, K. und Laso, M. (2012), *Int. J. Mol. Sci.*, **14**(1):332–358.
Spontaneous Crystallization in Athermal Polymer Packings
- [263] Schöppe, G. und Heermann, D. W. (1999), *Phys. Rev. E*, **59**(1):636.
Alternative Off-Lattice Model with Continuous Backbone Mass for Polymers
- [264] Pelletier, O. *et al.* (2003), *Phys. Rev. Lett.*, **91**(14):148102.
Structure of Actin Cross-Linked with α -Actinin: A Network of Bundles
- [265] Deshpande, S. und Pfohl, T. (2015), *PloS one*, **10**(3):e0116521.
Real-Time Dynamics of Emerging Actin Networks in Cell-Mimicking Compartments
- [266] Kierfeld, J. und Lipowsky, R. (2003), *EPL*, **62**(2):285–291.
Unbundling and Desorption of Semiflexible Polymers
- [267] Borukhov, I. *et al.* (2001), *Phys. Rev. Lett.*, **86**(10):2182–2185.
Elastically Driven Linker Aggregation between Two Semiflexible Polyelectrolytes
- [268] Vindin, H.
A Merged Stack of Confocal Images Showing Actin Filaments Within a Cell. ... [Bearbeitet] .
https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:STD_Depth_Coded_Stack_Phalloidin_Stained_Actin_Filaments.png&oldid=186012650.
Original und Bearbeitung stehen unter Lizenz [296].
- [269] Gard, D. L., Cha, B. J. und King, E. (1997), *Dev. Biol.*, **184**(1):95–114.
The Organization and Animal--Vegetal Asymmetry of Cytokeratin Filaments in Stage ...
- [270] Lecuit, T. und Lenne, P.-F. (2007), *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, **8**(8):633–644.
Cell Surface Mechanics and the Control of Cell Shape, Tissue Patterns and Morphogenesis
- [271] Wikimedia Commons User *Informatik*.
Eischnee (Mikroskopaufnahme)
https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Eischnee_%28Mikroskopaufnahme%29.jpg&oldid=153894434.
Original steht unter Lizenz [294].
- [272] Evans, A. G., Hutchinson, J. W. und Ashby, M. F. (1998), *Curr. Opin. Solid St. M.*, **3**(3):288–303.
Cellular Metals
- [273] Hetényi, G. *et al.* (2012), *B. Volcanol.*, **74**(2):457–482.
Scales of Columnar Jointing in Igneous Rocks: Field Measurements and Controlling Factors
- [274] Drenckhan, W. (2009), *Physik Journal*, **8**(7):29.
Physik für Schaumschläger
- [275] Taylor, J. E. (1976), *Ann. Math.*, **103**(3):489–539.
The Structure of Singularities in Soap-Bubble-Like and Soap-Film-Like Minimal Surfaces
- [276] Glazier, J. A. und Weaire, D. (1992), *J. Phys. Condens. Matter*, **4**(8):1867.
The Kinetics of Cellular Patterns
- [277] Baczynski, K., Lipowsky, R. und Kierfeld, J. (2007), *Phys. Rev. E*, **76**(6):061914.
Stretching of Buckled Filaments by Thermal Fluctuations
- [278] Tanemura, M. (2003), *Forma*, **18**(4):221–247.
Statistical Distributions of Poisson Voronoi Cells in Two and Three Dimensions
- [279] Kim, S., Cai, M. und Hilgenfeldt, S. (2014), *New J. Phys.*, **16**(1):015024.
Lewis' Law Revisited: the Role of Anisotropy in Size--Topology Correlations
- [280] Lewis, F. T. (1931), *Anat. Rec.*, **50**(3):235–265.
A Comparison between the Mosaic of Polygons in a Film of Artificial Emulsion and the ...
- [281] Feltham, P. (1957), *Acta. Metall Mater.*, **5**(2):97–105.
Grain Growth in Metals

- [282] Szeto, K. und Tam, W. (1995), *Physica A*, **221**(1):256–262.
Lewis' Law Versus Feltham's Law in Soap Froth
- [283] Weaire, D. und Rivier, N. (1984), *Contemp. Phys.*, **25**(1):59–99.
Soap, Cells and Statistics—Random Patterns in Two Dimensions
- [284] Vincze, G., Zsoldos, I. und Szasz, A. (2004), *J. Geom. Phys.*, **51**(1):1–12.
On the Aboav--Weaire Law
- [285] Hilhorst, H.-J. (2006), *J. Phys. A*, **39**(23):7227.
Planar Voronoi Cells: the Violation of Aboav's Law Explained
- [286] Getling, A. (1998), *Rayleigh-Bénard Convection: Structures and Dynamics*
Band 11.
World Scientific
- [287] Heussinger, C. und Frey, E. (2006), *Phys. Rev. Lett.*, **96**(1):017802.
Stiff Polymers, Foams, and Fiber Networks
- [288] Lieleg, O. *et al.* (2007), *Phys. Rev. Lett.*, **99**(8):088102.
Mechanics of Bundled Semiflexible Polymer Networks
- [289] Müller, P. und Kierfeld, J. (2014), *Phys. Rev. Lett.*, **112**(9):094303.
Wrinkling of Random and Regular Semiflexible Polymer Networks
- [290] Kern, N. *et al.* (2004), *Phys. Rev. E*, **70**(4):041411.
Two-Dimensional Viscous Froth Model for Foam Dynamics
- [291] Iwai, T., Hong, C.-W. und Greil, P. (1999), *Int. J. Mod. Phys. C*, **10**(05):823–837.
Fast Particle Pair Detection Algorithms for Particle Simulations
- [292] Muth, B. *et al.* (2007).
Collision Detection and Administration Methods for Many Particles with Different Sizes
- [293] Abbott, L. J., Hart, K. E. und Colina, C. M. (2013), *Theor. Chem. Acc.*, **132**(3):1–19.
Polymatic: a Generalized Simulated Polymerization Algorithm for Amorphous Polymers
- [294] Creative Commons.
CC BY-SA 3.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/deed.de>
- [295] Dutta, S. und Goodsell, D.
Hemoglobin
http://dx.doi.org/10.2210/rcsb_pdb/mom_2003_5
- [296] Creative Commons.
CC BY-SA 4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Danksagungen

Ich möchte allen danken, die meine Zeit an der Universität zu so einer prägenden Erfahrung gemacht haben. Außerdem

- Horst-Holger, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand
- Jan Kierfeld für zahlreiche Diskussionen und den richtigen „Schubser“ zur richtigen Zeit,
- Stefan Vorschütz, dem ich meine Begeisterung fürs Programmieren verdanke
- allen, die für Feedback und Korrekturen gesorgt haben: Holger, Debbie, Jan, Lara, Shari, Felix, Jonas und Julian