

Intramolekulare Strukturbildung durch Steifigkeitsvariation und Auswirkung der Anwesenheit von spezifischen Wechselwirkungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Benno Werlich, dipl.med.phys.
geb. am 22. Juli 1982 in Bernburg (Saale)

Halle (Saale) den 16. November 2017

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Paul
Prof. Dr. Jochen Balbach
Prof. Dr. H.E. Ulrich Hansmann

Tag der öffentlichen Verteidigung: 15.05.2018

Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht die Auswirkung der geometrischen Steifigkeit von Homopolymeren auf die Strukturfindung. Die Grundlage für die Untersuchung ist eine im Kontinuum befindliche, isolierte und vergrößerte Homopolymerkette, welche für nicht benachbarte Monomere ein attraktives Wechselwirkungspotential in Form eines Kastens aufweist. Die Steifigkeit wird durch den Bindungslängen-Parameter variiert, welcher den Abstand von benachbarten Kettenelementen angibt. Nicht direkt benachbarte Kettenelemente erfahren eine harte repulsive Wechselwirkung.

Mit Hilfe der Stochastischen-Approximations Monte-Carlo (SAMC) Methode wird iterativ der Logarithmus der Zustandsdichte $\ln[g(E)]$ abgeschätzt, wodurch der direkte Zugang zur Thermodynamik des Systems gegeben ist. Durch Auswertungen von Signaturen der mikrokanonischen und kanonischen Analysen wurden Zustandsdiagramme für zwei verschiedene Kettenlängen erstellt. Zur Interpretation der Pseudoübergangslinien wurden die morphologischen Eigenschaften der Ketten genutzt. Dazu wurden sowohl Ausdehnungen und Abstände, als auch Kontaktmatrizen, Winkelkorrelationen und das Krümmungsverhalten entlang der Kette ausgewertet.

Zusätzlich zur Steifigkeit wurden die auftretenden Effekte durch zusätzliche spezifische Wechselwirkungen untersucht. Dabei wurde u.a. die relative Stärke zwischen unspezifischen und spezifischen Wechselwirkungen variiert.

Abstract

This thesis studies the effect of geometric stiffness on structure finding in homopolymers. The basis for the research is an isolated, off-lattice and coarse grained homopolymer chain, which has an attractive interaction potential in form of a square well. The stiffness variation is achieved by the bond length parameter, which determines the distance between adjacent chain segments. Non neighbored chain segments experience a hard repulsive interaction.

The Stochastic Approximation Monte-Carlo (SAMC) method is used to iteratively determine the logarithm of the density of states $\ln[g(E)]$, which leads to a direct access to the thermodynamics of the system. As a result of evaluating signatures of the microcanonical and canonical analysis, state diagrams were created for two different chain lengths. For interpretation of the pseudotransition lines of the state diagram, morphological chain properties were used. For this purpose, spatial expansion and distances, as well as contact matrices, angle correlations and the curvature behaviour were evaluated.

In addition to the stiffness, the resulting effects of an additional specific interaction potential were investigated. Among other things, the relative strength between unspecific and specific interactions was studied.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Aufbau der Arbeit	3
2	Grundlagen	5
2.1	Monte-Carlo Simulation	5
2.1.1	Kurzer Geschichtlicher Abriss	5
2.1.2	Klassische Integration und Simple Sampling	6
2.1.3	Importance Sampling	7
2.1.4	Übergang zu Flach-Histogramm Methoden	10
2.1.5	Wang-Landau Monte-Carlo	11
2.1.6	Stochastic Approximation Monte-Carlo	13
2.1.7	Energieintervall	15
2.2	Modell	15
2.3	Phasenübergänge	19
2.4	Biologische Aspekte und kleine Systeme	26
2.5	Geometrische Auswertung	29
2.5.1	Gyrationsradius	29
2.5.2	Krümmung und Torsion	29
2.5.3	Steifigkeit	31
2.5.4	Kontaktmatrix	31
2.6	Monte-Carlo Bewegungs-Satz	32
3	Methodenentwicklung	35
3.1	Stochastic Approximation Monte-Carlo Methode	35
3.1.1	Vergleich Simulationszeiten	35
3.1.2	Wichtungsfunktion (bias)	39
4	Steife Homopolymerkette	43
4.1	Aufteilung in drei Steifigkeitsregionen	43
4.2	Kanonische und mikrokanonische Analyse für Kettenlänge $N=20$	44
4.2.1	Die steife Kette	45
4.2.2	Die semiflexible Kette	54

4.2.3	Die flexible Kette	63
4.2.4	Zustandsdiagramm $N=20$	68
4.3	Kanonische und mikrokanonische Analyse für Kettenlänge $N=40$	73
4.3.1	Die steife Kette	73
4.3.2	Die semiflexible Kette	79
4.3.3	Die flexible Kette	85
4.3.4	Zustandsdiagramm $N=40$	91
5	Morphologien von Homopolymerketten	97
5.1	Formparameter für $N = 40$	97
5.2	End-zu-End Abstand $N = 40$	98
5.3	Konfigurationen im Zustandsdiagramm $N=40$	99
5.4	Der Kleeblattknoten für $N=40$	101
5.5	Kontaktmatrix $N=40$	103
5.6	Krümmung & Torsion $N=40$	108
5.7	Winkelverteilung $N=40$	114
5.8	End-zu-End Abstandsverteilung $N=40$	115
5.9	Konfigurationen im Zustandsdiagramm $N=20$	117
6	Spezifische Wechselwirkungen	119
6.1	Einführung der Spezifischen Wechselwirkungen	119
6.2	Stärke des spezifischen Wechselwirkungspotentials	120
6.3	Spezifische Wechselwirkungskontakt - Wahrscheinlichkeit	123
6.4	Abstandsverteilung mit spezifischer Wechselwirkung	126
7	Zusammenfassung und Ausblick	131
7.1	Zusammenfassung	131
7.2	Ausblick	133
A	Anhang	135
A.1	Semiflexible Ketten $N=20$	135
A.2	Semiflexible Ketten $N=40$	136
A.3	Nächster Nachbar Winkel	137
A.4	Anzahl von Monomeren für Erstkontakt	138
A.5	SAMC-Schema	139
A.6	Pseudophasenübergänge $N=20,40,60,80$	140

Abbildungsverzeichnis

2.1	Vergrößerung: Hartkugel Modell	16
2.2	Tieftemperaturmorphologie: steif und flexibel	17
2.3	Wechselwirkungspotential	18
2.4	Spezifische Wärme ($N = 128$)	21
2.5	Mikrokanonische Entropie ($N = 128$)	23
2.6	Mikrokanonische spezifische Wärme ($N = 128$)	24
2.7	Mehr- zu Einschnittfalter	27
2.8	Zustandsdiagramm (Wechselwirkungsradien) & Chevron Plot ($N = 128$)	28
2.9	Kontaktmatrix	32
2.10	Reptation	32
2.11	Crankshaft und End-Bead-Rotation	33
2.12	Pivot	33
2.13	Endbridging	34
2.14	Doublebridging	34
3.1	SAMC CPU Zeiten im Vergleich zu WLMC	35
3.2	Vergleich SAMC, WLMC bei $L = 1,00$	36
3.3	Vergleich SAMC, WLMC bei $L = 0,60$	37
3.4	SAMC mit verschiedenen γ_{min}, t_0	38
3.5	SAMC bias für $N=20$	39
3.6	SAMC bias für $N=40$	41
4.1	Schema zur Unterscheidung von Steifigkeiten	43
4.2	$\ln[g(E)]$ für steife Ketten ($N = 20$)	45
4.3	Inv. mikrokanonische Temperatur für steife Ketten ($N = 20$)	46
4.4	Zweite Ableitung von $\ln[g(E)]$ für steife Ketten ($N = 20$)	49
4.5	Spezifische Wärme für steife Ketten ($N = 20$)	51
4.6	Mittlerer quadratischer Gyrationradius für steife Ketten ($N = 20$)	53
4.7	$\ln[g(E)]$ für semiflexible Ketten ($N = 20$)	54
4.8	Inv.mikrokanonische Temperatur für semiflexible Ketten ($N = 20$)	56
4.9	Zweite Ableitung von $\ln[g(E)]$ für semiflexible Ketten ($N = 20$)	57
4.10	Spezifische Wärme für semiflexible Ketten ($N = 20$)	59
4.11	Mittlerer quadratischer Gyrationradius für semiflexible Ketten ($N = 20$)	61
4.12	$\ln[g(E)]$ für flexible Kette ($N = 20$)	63

4.13	Inv. mikrokanonische Temperatur für flexible Kette ($N = 20$)	64
4.14	Zweite Ableitung von $\ln[g(E)]$ für flexible Kette ($N = 20$)	65
4.15	Spezifische Wärme für flexible Kette ($N = 20$)	66
4.16	Mittlerer quadratischer Gyrationradius für flexible Kette ($N = 20$)	67
4.17	Zustandsdiagramm für Kettenlänge ($N = 20$)	68
4.18	Detail Zustandsdiagramm ($N = 20$)	69
4.19	Detail Zustandsdiagramm ($N = 20$)	69
4.20	Detail Zustandsdiagramm ($N = 20$)	70
4.21	Detail Zustandsdiagramm ($N = 20$)	70
4.22	Detail Zustandsdiagramm ($N = 20$)	71
4.23	$\ln[g(E)]$ für steife Ketten ($N = 40$)	73
4.24	Inv. mikrokanonische Temperatur für steife Ketten ($N = 40$)	74
4.25	Zweite Ableitung von $\ln[g(E)]$ für steife Ketten ($N = 40$)	75
4.26	Spezifische Wärme für steife Ketten ($N = 40$)	76
4.27	Mittlerer quadratischer Gyrationradius für steife Ketten ($N = 40$)	78
4.28	$\ln[g(E)]$ für semiflexible Ketten ($N = 40$)	79
4.29	Inv. mikrokanonische Temperatur für semiflexible Ketten ($N = 40$)	80
4.30	Zweite Ableitung von $\ln[g(E)]$ für semiflexible Ketten ($N = 40$)	81
4.31	Spezifische Wärme für semiflexible Ketten ($N = 40$)	83
4.32	Mittlerer quadratischer Gyrationradius für semiflexible Ketten ($N = 40$)	84
4.33	$\ln[g(E)]$ für flexible Kette ($N = 40$)	85
4.34	Inv. mikrokanonische Temperatur für flexible Kette ($N = 40$)	86
4.35	Zweite Ableitung von $\ln[g(E)]$ für flexible Kette ($N = 40$)	87
4.36	Spezifische Wärme für flexible Kette ($N = 40$)	88
4.37	Mittlerer quadratischer Gyrationradius für flexible Kette ($N = 40$)	89
4.38	Zustandsdiagramm für Kettenlänge ($N = 40$)	91
4.39	Detail Zustandsdiagramm ($N = 40$)	92
4.40	Detail Zustandsdiagramm ($N = 40$)	93
4.41	Detail Zustandsdiagramm ($N = 40$)	94
4.42	Detail Zustandsdiagramm ($N = 40$)	94
5.1	Formparameter $\kappa^2(T)$ für Kettenlänge $N = 40$	97
5.2	End-zu-End Abstand für Kettenlänge $N = 40$	99
5.3	Zustandsdiagramm für Kettenlänge $N = 40$	100
5.4	Kleeblattknoten für Kettenlänge $N = 40$	102
5.5	Kontaktmatrizen steife Kette $N = 40$	104
5.6	Kontaktmatrizen semiflexible Kette $N = 40$	107
5.7	Kontaktmatrix flexible Kette $N = 40$	107
5.8	Kontaktmatrizen bei bestimmten Konfigurationen	108
5.9	Krümmung & Torsion bei $L = 0,51$	109
5.10	Krümmung & Torsion bei $L = 0,52$	110
5.11	Krümmung & Torsion bei $L = 0,53$	112
5.12	Krümmung spezieller Konfigurationen bei $L = 0,53$	113
5.13	Mittlerer Bindungswinkel für verschiedene L	115

5.14	End-zu-End Abstandsverteilung bei verschiedenen L	116
5.15	Zustandsdiagramm für Kettenlänge $N=40$	117
6.1	Spez. Wechselwirkungsschema	119
6.2	Spez. WW für verschiedene Stärken & Anz. an WW-Parnern	121
6.3	Inv.Temperatur für 3 spez. WW bei verschiedenen L	123
6.4	Kontaktwahrscheinlichkeit für spez. WW	124
6.5	$T^{-1}(E)$ spez. WW für verschiedene λ_b	126
6.6	$dR_g^2(T)/dT$ spez. WW für verschiedene λ_b	127
6.7	End-zu-End Abstand verschiedener spez. WW und unspez. WW Abstände	128
A.1	Inv. mikrokanonische Temperatur für $N = 20$ und diverse L	135
A.2	Inv. mikrokanonische Temperatur für $N = 40$ und diverse L	136
A.3	Winkel für direkte Nachbarn bei verschiedenen L	137
A.4	Anzahl von Monomeren für mindestens einen Energiegewinn	138
A.5	Schema SAMC-Methode	139
A.6	Flexible Kette für verschiedene Kettenlängen	140
A.7	Energieminimum von $N = 10$ bis $N = 40$	141

1. Einleitung

1.1 Motivation

Als Folge kontinuierlicher Verbesserung des Gesundheitswesens in den westlichen Industrienationen steigt die durchschnittliche Lebenserwartung der dort lebenden Bevölkerung. Dadurch stellen sich neue Herausforderungen ein, die mit der zunehmenden Alterung der Gesellschaft einhergehen. Ein solches Problem ist die gehäufte Diagnose neurodegenerativer Krankheiten wie bspw. der Alzheimer-, Parkinson- oder Huntington Krankheit. Für die Alzheimer Erkrankung gilt, dass Befunde vermehrt in Altersgruppen ab 60 Jahren auftreten, wobei mit steigendem Alter der Trend dieser Demenzerkrankungen weiterhin anwächst [1]. Laut Weltgesundheitsorganisation (WHO) verdoppelt sich weltweit im 20 Jahresrhythmus die Anzahl der Demenzerkrankungen, sodass ein Anstieg von 35,6 Millionen 2010, 65,7 Millionen 2030 auf 115,4 Millionen im Jahre 2050 prognostiziert wurde [2]. Entgegen der landläufigen Meinung gehört die Demenz nicht zum natürlichen Alterungsprozess, denn sie ist eine Krankheit, welche zum Verlust von sozialer, kognitiver und emotionaler Kompetenzen führt. Wenn die persönlichen Belastungen der Erkrankten, deren Angehöriger und die gesellschaftlichen Auswirkungen sozialer und finanzieller Natur in Betracht gezogen wird, ist die Untersuchung der Ursachen neurodegenerativer Krankheiten eine starke Motivation.

Dass Erkrankungen wie Alzheimer, welche auf Fehlfunktionen von Proteinen basieren, einen großen Effekt auf den menschlichen Organismus haben können, erscheint nachvollziehbar, da eine typische $20\mu\text{m}$ große menschliche Zelle einen Masseanteil an Proteinen von 20% aufweist. Dieses ist der zweithöchste Anteil nach Wasser mit 65% [3]. Proteine sind somit einer der wesentlichen Anteile des menschlichen Organismus und bestehen in ihren kleinsten biologischen Bausteinen aus verschiedenen Aminosäuren. Eine Abfolge von Aminosäuren nennt sich Polypeptid und wird als Primärstruktur bezeichnet, welche als reine Kette noch keine Funktion ausführt. Nach einem Faltungsprozess erlangt die Kette ihre Funktion durch das Einnehmen einer dreidimensionalen Tertiärstruktur [4]. Sekundärstrukturen, als Teile von Tertiärstrukturen, sind nach schraubenartigen (helikalen), blattartigen oder U-förmigen (Schleife) Erscheinungsformen eingeteilt. Regionen ohne erkennbare Struktur werden dabei als Zufallsknäuel bezeichnet.

Die Erkenntnis, dass körpereigene Aminosäuresequenzen von selbst in jeweils native, aktive Formen finden, indem sie ihr freies Energieminimum erreichen, war der Nobel-Jury eine Prämierung wert, welche Anfinsen 1972 zuteilwurde [5]. Diese thermodynamische

Hypothese zur Proteinfaltung nimmt an, dass nur im Energieminimum eine stabile Konfiguration vorliegt, welche durch die interatomare Wechselwirkung der Aminosäuresequenz bestimmt wird [6]. Proteine nutzen trotz einer unglaublich großen Anzahl an möglichen Konformationen nur eine begrenzte Anzahl an Faltungswegen, sodass sie in kurzer Zeit in den vorherbestimmten Zustand gelangen [7]. Letzteres wird als Levinthal-Paradoxon bezeichnet, welches eher ein kombinatorisches Problem darstellt, denn ein Durchlaufen von $3^{100} = 5 \cdot 10^{47}$ Konfigurationen, welches allen Konfigurationen einer Kette der Länge von 101 Aminosäuren entspricht, würde 10^{27} Jahre dauern falls pro Sekunde 10^{13} Konfigurationen durchlaufen werden könnten [8]. Der Faltungsvorgang erfolgt nicht durch vollkommen ungerichtete Bewegung aller Elemente, sondern wird durch eine initiale energetische Stabilisierung entlang der Kette erreicht. Dadurch wird der Konfigurationsraum stark eingeschränkt, wodurch die restlichen Segmente einfacher in die native Form finden. Dieser Prozess dauert Sekunden bis Minuten!

Neben dem Faltungsprozess einer einzelnen Aminosäuresequenz gibt es Wechselwirkungen verschiedener Aminosäuresequenzen, welche zur Aggregation führen können. Für die Alzheimer Erkrankung sind signifikante Aggregate (Amyloidfibrillen) bekannt, welche aus mehreren gleichartigen Proteinen zusammengesetzt sind. Das Aggregationsverhalten ist jedoch ein universeller Mechanismus, tritt bei verschiedenen Lebewesen in Erscheinung und ist nicht per Definition wie bei der Alzheimer Erkrankung ein Zeichen für pathogenes Verhalten [9]. Strukturaufklärungen von Aggregaten und die Rolle der einzelnen Elemente innerhalb dieser Aggregate wurden mittels NMR Methoden [10, 11, 12] und Röntgenstreuung [13] durchgeführt.

Die so erhaltenen Strukturen können Basis für Molekulardynamik (MD) Simulationen sein, worin die zeitliche Entwicklung der Newtonschen Bewegungsgleichungen eines Systems beobachtet wird. Solche Simulationen können Auskunft über die lokale Stabilität von Strukturen geben, indem bspw. kleine Modifikationen als Störungen vorgenommen werden [14], welches wechselseitig in Experimenten überprüft werden kann [15]. Der Nachteil von MD Simulationen ist, dass aufgrund der Komplexität der Modelle nur ein kurzer Zeitraum (*ns*) der Entwicklung des Systems betrachtet werden kann und somit nur ein kleiner Einblick in den Zustandsraum möglich ist. Auch die Auswahl des Kraftfeldes kann je nach Detail zu einem größeren Faktor in der Simulationszeit werden [16].

Je nachdem, wie stark die Betrachtung der Natur vereinfacht und Detail vernachlässigt wird, sind vergrößerte Modelle effektiver in Bezug auf Rechner-Ressourcenverbrauch. Falls für eine Problemstellung der zeitliche Ablauf von untergeordneten Interesse ist und statt dessen das Ensemble der Zustände im Konfigurationsraum im Vordergrund steht, dann ist die Monte-Carlo Methode das Mittel der Wahl. Die Kombination von einfachen Modellen und Monte-Carlo Simulationsmethoden erlaubt ein gleichmäßiges, zufälliges Fortbewegen im Konfigurationsraum. In einer vergrößerten Art der Modellierung von Proteinen, kann sich dem Konzept von Steifigkeit und spezifischen Wechselwirkungen bedient werden, da in realen Proteinen sterische Restriktionen existieren und neben der unspezifischen van-der Waals Wechselwirkung zusätzlich Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, Salzbrücken die Strukturen bestimmen.

Diese Arbeit nutzt eine einfache Modellierung, indem eine Aminosäuresequenz in einer

Abfolge von Kugeln als Homopolymerkette simuliert wird. Die verschiedenen Zustände einer solchen Kette entsprechen der Idee der Faltung, wobei während der Simulation nicht ein von Anfangen propagierter direkter Weg zur Faltung vollzogen wird, sondern ein zufälliges Durchlaufen des Konfigurationsraumes in beliebigen Richtungen. Eine Sortierung dieser mikroskopisch gleichverteilten Zustände erlaubt es ein Histogramm als Logarithmus der Zustandsdichte $\ln[g(E)]$ aufzustellen, wodurch die Thermodynamik des untersuchten Systems vorliegt. Thermodynamische und geometrische Funktionen erlauben dabei einen Einblick in die Vielfalt und die Entstehung von dezidierten Morphologien. In Anlehnung an die bei der Alzheimer Erkrankung auftretenden Aminosäuresequenz der Länge 40, wird die Strukturbildung solcher isolierter Ketten in Abhängigkeit von der Steifigkeit untersucht. Die für das Aggregationsverhalten wichtigen Wasserstoffbrücken werden mittels isolierter Ketten getestet. Diese spezifischen Wechselwirkungen werden anhand von zusätzlichen Wechselwirkungen an speziellen Positionen gesetzt, sodass typische Bereiche während einer Aggregation die bekannten fibrillären Formen nachbilden könnten.

1.2 Aufbau der Arbeit

Im Kapitel 2 werden Simulationsgrundlagen und das verwendete Modell beschrieben. Danach werden die Methoden zur Analyse von Phasenübergängen und in diesem Zusammenhang die Probleme mit kleinen Systeme diskutiert. Anschließend sind die geometrischen Auswertungen und der verwendete Satz an Monte-Carlo Bewegungen erläutert. In Kapitel 3 wird auf die verwendete Simulationsmethode Stochastische Approximations Monte-Carlo (SAMC) Methode eingegangen. Dabei wird die Anpassung der Methode auf das hier verwendete Modellsystem durch verschiedene Wichtungen und Parameter diskutiert, aber auch ein Vergleich zwischen SAMC und der Wang-Landau Monte-Carlo Methode erstellt. Anschließend erfolgt in Kapitel 4 eine detaillierte Auswertung der mikrokanonischen und kanonischen Funktionen für zwei Kettenlängen um aus diesen Daten Zustandsdiagramme zu erstellen und diskutieren. Mit Kapitel 5 wird das Verständnis der Zustandsdiagramme durch das Betrachten der morphologischen Eigenschaften erweitert. Vor der Zusammenfassung und einem Ausblick in Kapitel 7 erfolgt in Kapitel 6 eine kurze Untersuchung zu den Effekten und Auswirkungen von spezifischen Wechselwirkungen.

2. Grundlagen

2.1 Monte-Carlo Simulation

2.1.1 Kurzer Geschichtlicher Abriss

Im 18. Jahrhundert war das Werfen von Münzen auf Kacheln ein beliebter Zeitvertreib für die gehobene gesellschaftliche Schicht. Louis Leclerc Comte de Buffon (1707-1788) beschäftigte sich näher mit diesem Spiel und konnte zeigen, dass auf diese Weise die irrationale Zahl π bestimmt werden konnte. Dazu muss eine Nadel der Länge l auf einen Dielenboden, bei dem die Dielenbreite D größer als die Nadellänge ist, geworfen werden. Der Rand eines Dielenbrettes wird dabei mit der Wahrscheinlichkeit $2l/D\pi$ getroffen. Um eine Genauigkeit von einem Tausendstel zu erreichen, muss eine Nadel 900.000 mal geworfen werden. Wird ein solches Experiment von menschlicher Hand durchgeführt, so ist die Zweckmäßigkeit aufgrund des hohen Zeitaufwands bereits für geringe Genauigkeiten unrealistisch.

Durch die Entwicklung von manuellen Rechenmaschinen hin zu vollautomatischen Rechnern wurden in den vierziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts vermehrt statistische Verfahren in der Wissenschaft genutzt. Bekannte Namen aus dieser Zeit sind u. a. S. Ulam, E. Fermi, J. von Neumann und N. Metropolis, welche im Manhattan-Projekt im Los Alamos National Laboratory die Entwicklung statistischer Methoden vorantrieben [17]. Nachdem die Curies durch die Untersuchung von Radioaktivität Neutronen entdeckten, konnte Fermi 1934, mit Hilfe von mechanischen Rechenmaschinen, mittels statistischer Sampling-Methoden Neutronendiffusion beschreiben (FERMIAC). Solche, zu dieser Zeit entstehenden, Simulationsmethoden wurden unter dem Begriff "Monte-Carlo" zusammengefasst. Der Begriff "Monte-Carlo" entstammt aus dem Kreise dieser Forscher, welche aufgrund der Glücksspiele in den Casinos der Stadt Monte-Carlo im Fürstentum Monaco diesen Namen wählten. Damals wie heute waren statistische Methoden stark von der Qualität der Zufallszahlen abhängig und somit wurde bereits zu dieser Zeit die Entwicklung von Zufallszahlen (-generatoren) forciert.

Bis heute haben sich unter dem Begriff „Monte-Carlo“ eine Vielzahl an unterschiedlichen Algorithmen für verschiedenste Anwendungen herausgebildet, sodass es nicht „die eine“ Monte-Carlo Methode gibt. Dabei sind die Anwendungsgebiete breit gefächert von Physik, Biologie (Iontentransport in Poren [18]) bis Wirtschaft, Finanzen (Abschätzen von Risiken [19]). Die Entwicklung ist trotz zahlreicher Publikationen fortwährend und neue Problemstellungen fordern erneute speziell angepasste Simulationsmethoden, sodass auch

in der Zukunft der große Pool an Monte-Carlo Methoden erweitert werden wird.

2.1.2 Klassische Integration und Simple Sampling

Das traditionelle Integrationsschema unterteilt das Integrationsintervall $[a, b]$ in M äquidistante Stützstellen.

$$I = \int_a^b f(x)dx \simeq \sum_{i=1}^M f(x_i)\Delta x \quad (2.1)$$

Bei der Integrationsmethode der numerischen Quadratur werden M Rechtecke an x_i Stützstellen, mit der Breite Δx und Höhe $f(x_i)$, im Intervall $[a, b]$ systematisch aufsummiert. Diese Methode liefert einen Fehler von M^{-1} . In einer ersten Verbesserung verkleinert sich der Fehler bei der Trapezregel auf M^{-2} und durch die Interpolation der Stützstellen verringert die Simpson Regel den Fehler nochmals auf M^{-4} [20]. Da für höhere Dimensionen über jede Komponente separat integriert werden muss, liefert auch jede Dimension d einen entsprechenden Anteil am Gesamtfehler, welcher proportional zu $M^{-\kappa/d}$ ist. Dabei ist κ vom Integrationsschema abhängig.

Da die klassische Integration systematisch das Gesamtvolumen von Randbereich - Innenbereich - Randbereich abrastert, ist folglich das innere Volumen stärker besucht als der Randbereich (bzw. Oberfläche). Mit zunehmender Dimension verschiebt sich jedoch der Anteil des gesamten Integrationsvolumens zu Gunsten des Randanteils, sodass im Grenzfall $d \rightarrow \infty$ der Oberflächeanteil überwiegt. Anschaulich heißt das für $d = 1$ bis 3, dass das Verhältnis von Oberfläche zu Innenvolumen eines d-dimensionalen Würfels (1D Kantenlänge= 10) (2/8; 36/64; 488/512) bzw. (0, 25; 0, 56; 0, 95) sich zum Oberflächeanteil verschiebt.

Zusätzlich steigt mit zunehmender Dimension die Anzahl der Stützstellen exponentiell an. So hat ein 1-dimensionaler Einheitswürfel mit 10 Stützstellen alle 0,1 Einheiten eine Stützstelle. Ein Hyperkubus der Dimension $d = 20$ mit der gleichen Staffelung der Stützstellen pro Dimension ergibt eine um 10^{19} größere Anzahl an Integrationselementen.

Zum einen lässt dieser stark anwachsende Anteil an Integrationspunkten die Zeit für den systematischen Abrasterungsprozess, selbst für schnelle Computer, sehr schnell auf ein unrealistisches Maß anwachsen. Zum anderen ist durch den stark anwachsenden Oberflächenanteil die systematische Integration für höhere Dimensionen ineffektiv, da das innere Volumen zunehmend unwichtiger wird.

Diese Probleme verlangsamen die Konvergenz der systematischen Abrasterung bei hochdimensionalen Integralen. Vorteilhaft zeigt sich nun die zufällige Auswahl an Stützstellen entsprechend einer Gleichverteilung über das gesamte Integrationsvolumen, denn dadurch werden, entsprechend der Häufigkeit, mehr Oberflächenanteile beachtet.

Da der Besuch des gesamten Integrationsvolumens per Zufall genauso lange dauert wie in der systematische Vorgehensweise, kann nur ein Bruchteil besucht werden. Durch häufiges und zufälliges Ziehen von Integrationspunkten im Intervall $[a, b]$ nähert sich, nach

dem Gesetz der großen Zahlen (Gl. 2.2), das Integral seinem Erwartungswert I an.

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P \left\{ \frac{1}{N} \left| \sum_i^N f(x_i) \right| \leq I' + \epsilon \right\} = 1 \quad , \forall \epsilon > 0, \quad (2.2)$$

wobei $I' = I/(b - a)$ und N die Anzahl der gezogenen Integrationspunkte ist.

Dabei konvergiert das arithmetische Mittel:

$$\bar{f} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (2.3)$$

bzw. die relative Häufigkeit gegen einen festen Wert, wobei die x_i aus einer Gleichverteilung stammen.

Somit kann der Mittelwertsatz der Integralrechnung für große N durch das arithmetische Mittel approximiert werden:

$$I = \int_a^b f(x) dx \simeq (b - a) \bar{f} \quad . \quad (2.4)$$

Basierend auf einer großen Anzahl an gezogenen Elementen, aus dem sehr viel größeren Integrationsraum, konvergiert Simple Sampling und somit auch die Idee der Monte-Carlo Methode, wenn das arithmetische Mittel von f gegen seinen Erwartungswert $\langle f \rangle$ konvergiert, somit gilt:

$$I = (b - a) \bar{f} = (b - a) \langle f \rangle \quad . \quad (2.5)$$

An Effektivität gewinnt die Monte-Carlo Methode gegenüber dem systematischen Vorgehen für Dimensionen $d > 4$ und auch der Fehler $\simeq 1/\sqrt{N}$ ist nur noch von der Anzahl der Integrations Schritte N und nicht mehr von der Dimension abhängig [20].

2.1.3 Importance Sampling

Wenn nun das Integral einer Funktion f bestimmt werden soll, welche über einen großen Bereich wenig Änderung aufweist, jedoch über einen kleinen Bereich stark variiert, ist auch die Simple Sampling Methode ineffektiv. Da in der Praxis eine Integration innerhalb einer festen Anzahl an Schritten bzw. von begrenzter Zeit erfolgt, ist es hilfreich der Integration in dem zum Integral stark beitragenden Bereich ein stärkeres Gewicht zu verleihen. Genau dieses wird mit Importance Sampling erreicht, indem:

$$\int_b^a f(x) dx = \int_b^a \underbrace{\frac{f(x)}{k(x)}}_{f'(x)} k(x) dx = \int_b^a f'(x) k(x) dx = \langle E(f') \rangle_w \approx \frac{1}{M} \sum_i^M f'(y_i) \quad . \quad (2.6)$$

Hier ist die Funktion $k(x)$ ein Gewicht, welches idealerweise der Funktion $f(x)$ ähnlich ist, während die x noch gleichverteilt sind. Der Erwartungswert der Funktion f' bezüglich

der k -Verteilung wird durch das arithmetische Mittel angenähert, wobei die y_i k -verteilt sind.

In der Anwendung besteht das Interesse an physikalischen Größen, welche Erwartungswerte sind, dabei ist es jedoch nicht einfach eine geeignete Verteilung k zu finden. Als alternativer Weg ist das Abtasten des Integrationsvolumens mittels Markov Kette entwickelt worden, welches der Monte-Carlo Methode zu breiter Anwendung verhalf. Das Integrationsvolumen ist im Kontext dieser Arbeit der Konfigurationsraum, welcher ein Teil des Phasenraumes, jedoch ohne Impulse ist. Mit Hilfe der Markov Kette werden stochastische Übergänge zwischen Punkten im Konfigurationsraum erzeugt.

$$p_{1|n-1}(x_n, n|x_1, 1; \dots; x_{n-1}, n-1) = p_{1|1}(x_n, n|x_{n-1}, n-1) \quad (2.7)$$

Dabei ist die bedingte Wahrscheinlichkeit $p_{1|n-1}(x_n, n|x_1, 1; \dots; x_{n-1}, n-1)$ im Zustand x_n zum diskreten Einzelzeitschritt n zu sein von den vorhergehenden Zuständen abhängig. Dieses ist gleich der rechten Seite der Gleichung 2.7, bei welcher nur noch eine Abhängigkeit vom aktuellen und dem vorherigen Einzelzeitschritt existiert. Die Vergangenheit bzw. wie der letzte Zustand erreicht wurde, wird somit ausgeblendet (Markov-Eigenschaft) und die bedingten Wahrscheinlichkeiten kann als Übergangswahrscheinlichkeiten w pro Einzelzeitschritt $n = 1, 2, 3, \dots$ wie folgt geschrieben werden:

$$p_{1|1}(x_2, n|x_1, n-1) := w(x_2|x_1) \quad . \quad (2.8)$$

Die Wahrscheinlichkeit $p(x, n)$ im Zustand x zum Zeitschritt n zu sein ist die Lösung für die Mastergleichung, welche den zeitlichen Verlauf von stochastischen Prozessen als eine Art Gewinn-Verlust Gleichung beschreibt:

$$p(x, n+1) = p(x, n) + \sum_{x'} w(x|x')p(x', n) - \sum_{x'} w(x'|x)p(x, n) \quad . \quad (2.9)$$

Von Interesse ist nun der stationäre Fall der Gleichung 2.9, da hier das Prinzip der stationären Reversibilität genutzt werden kann:

$$p(x, n+1) - p(x, n) = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{x'} w(x|x')p(x', n) = \sum_{x'} w(x'|x)p(x, n) \quad . \quad (2.10)$$

Dieses Prinzip wird durch die Umkehrbarkeit der Elementarprozesse im thermodynamischen Gleichgewicht gewährleistet:

$$w(x|x')p_{eq}(x') = w(x'|x)p_{eq}(x) \quad . \quad (2.11)$$

Die Wahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen hin und her zu wechseln ist gleich, welches als detaillierte Bilanz bezeichnet wird. Dabei gilt, dass im stationären Fall p_{eq} eine Gleichgewichts-Verteilungsfunktion ist und für den Zufluss in den Zustand x ($x' \rightarrow x$) und den Abfluss aus dem Zustand x ($x \rightarrow x'$) ein Gleichgewicht herrscht. Das heißt, dass es der Markov Kette bei der Auswahl von neuen Zuständen bzw. Stützstellen immer möglich

ist, in alle bereits besuchten Zustände zurückzukehren. Ist es möglich von jedem Zustand zu jedem beliebigen Zustand des Phasenraumes in einer endlichen Zeit zu gelangen, so wird das System als *ergodisch* bezeichnet.

Wird nun eine Markov Kette genutzt um einen Pfad durch den Konfigurationsraum zu erzeugen, unter der Berücksichtigung der detaillierten Bilanz, so führt dieses auf die Metropolis Methode, welche von Familien Teller und Rosenbluth, sowie Metropolis et. al. [21] entwickelt wurde. Die durch die Markov Kette erzeugten Stützstellen (Zustände) sind jedoch nicht mehr statistisch unabhängig voneinander, wie es beim Simple Sampling der Fall war, da nun Zustände nach Regeln¹ erzeugt werden, welche die Auswahl von Zuständen im Konfigurationsraum bestimmen. Dies bedeutet, dass der neue Zustand im Konfigurationsraum in einer Umgebung des vorherigen Zustandes erzeugt wird.

Die Auswahl des Weges durch den Konfigurationsraum hängt dabei von einer Akzeptanzwahrscheinlichkeit $a(x|x')$ ab. Ferner enthält die Vorschlagswahrscheinlichkeit $t(x, x')$ vor jedem Integrationsschritt ein Angebot für den Übergang vom Zustand x zu x' .

$$w(x|x') = t(x|x')a(x|x') \quad (2.12)$$

Durch die detaillierte Bilanz sind nun die Übergangswahrscheinlichkeiten mit den zugehörigen Wahrscheinlichkeiten für den jeweiligen Zustand wie folgt darstellbar:

$$\frac{w(x|x')}{w(x'|x)} = \frac{p_{eq}(x)}{p_{eq}(x')} = \frac{a(x|x')t(x|x')}{a(x'|x)t(x'|x)} \quad \left. \begin{array}{l} t(x|x') = t(x'|x) \\ \end{array} \right\} \quad \frac{a(x|x')}{a(x'|x)} = \frac{p(x|x')}{p(x'|x)} \quad (2.13)$$

Aufgrund der mikroskopischen Umkehrbarkeitsbedingung gilt $t(x|x') = t(x'|x)$. Das Akzeptanzkriterium entscheidet letztendlich über die Annahme der Wahl der neuen Stützstelle oder die Ablehnung und das Verbleiben bei der alten Stützstelle im Konfigurationsraum. Eine mögliche Wahl für das Metropolis Kriterium ist:

$$a(x|x') = \min \left(1, \frac{p(x')}{p(x)} \right) \quad (2.14)$$

und dementsprechend ist $(1 - a(x|x'))$ die Wahrscheinlichkeit diesen Vorschlag abzulehnen.

In Anwendungen der statistischen Mechanik und Thermodynamik sind Zustände im thermodynamischen Gleichgewicht Boltzmann verteilt:

$$p(x') = \frac{e^{-H(x')/k_B T}}{Z(T)} \quad (2.15)$$

k_B bezeichnet die Boltzmann Konstante, $Z(T)$ ist eine Normierungskonstante die in der physikalischen Interpretation die Zustandssumme ist.

Dadurch ist das Akzeptanzkriterium (siehe 2.14) für das kanonische Ensemble im Wärmebad mit der Temperatur T nur von der Differenz der Energie $\Delta E = E_{x'} - E_x$ (Eigenwerte des Hamiltonians H) abhängig.

$$a(x, x') = \min \left(1, e^{-\Delta E_{x'x}\beta} \right) \quad , \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.16)$$

¹bspw. MC-Bewegungen zum Erzeugen von Konfigurationen (siehe 2.6)

Die Normierungskonstante Z ist a priori unbekannt, da jedoch bei der jeweiligen Temperatur der Quotient im Akzeptanzkriterium betrachtet wird, kürzt sich die Normierungskonstante heraus.

Zusammenfassend liefert Importance Sampling eine Möglichkeit eine große Menge an Stützstellen durch eine vergleichsweise kleine Anzahl an Iterationsschritten auf einen wichtigen Teil des Konfigurationsraumes zu konzentrieren. Zum einen gibt es die Möglichkeit bei ausreichendem Vorwissen über die zu integrierende Funktion entsprechend eines Gewichtes die Stützstellen zu wählen, zum anderen kann eine Markov Kette Zustände auswählen, welche sich ausschließlich in relevanten Bereichen des Konfigurationsraumes befinden. Die zuletzt genannte Vorgehensweise ist eine einfache Möglichkeit, Erwartungswerte [22], welches meist hochdimensionale Integrale sind, bei einer bestimmten Temperatur zu errechnen.

2.1.4 Übergang zu Flach-Histogramm Methoden

Die zuvor beschriebene Markov Ketten Monte-Carlo (MCMC) Simulation findet breite Anwendung, da die Zustandssumme $Z(T)$ nicht bekannt sein muss. Ein Nachteil auf Grund der Unkenntnis von $Z(T)$ ist, dass es nicht ohne weiteres möglich ist die Entropie zu berechnen, welche aus der Zustandsdichte $g(E)$ (Grad der Entartung der Zustände) erzeugt wird.

Der Grund dafür liegt in der Relevanz der ausgewählten Zustände. Dabei tritt eine Einschränkung beim Vorschlag neuer Zustände auf, indem nur Zustände aus der Nähe der alten Konfiguration gesucht werden. Die Relevanz wird durch den Boltzmannfaktor bestimmt, welcher für die jeweilige simulierte Temperatur unwahrscheinliche Zustände exponentiell unterdrückt. Im Konfigurationsraum liegen jedoch unterschiedliche Mikrozustände, welche gleiche Wahrscheinlichkeiten aufweisen, nicht unbedingt in einer näheren Umgebung zueinander. Die Verbindung solcher Gebiete gleicher Wahrscheinlichkeit führt dann zumeist durch Bereiche mit (für die betrachtete Temperatur) unwahrscheinlicheren Zuständen. In einer solchen Situation verbleiben die während der Simulation erzeugten Zustände mit hoher Wahrscheinlichkeit in dem zuerst gefundenen Bereich des Konfigurationsraumes (mit höherer Wahrscheinlichkeit). Dadurch, dass jedoch alle Zustände bei der jeweiligen Temperatur einen Einfluss auf die Observable haben, wird der Konvergenzprozess stark verlangsamt.

Mit Hilfe der Histogrammregewichtung² [23] kann auf Grundlage einer einzelnen durchgeführten Simulation bei fester Temperatur das Ergebnis auf verschiedene andere Temperaturen übertragen werden. Nützlich ist dieses vor allem um die exakte Position des Maximums der kanonischen Verteilungsfunktion³ $P_T(E)$ zu bestimmen, anstatt eine Vielzahl an einzelnen Simulationen durchzuführen. Jedoch wird durch die Regewichtung bei anderen Temperaturen das Besuchsproblem stark unterdrückter Zustände zwischen gleichwahrscheinlichen Regionen nicht gelöst.

²wham: wheighted histogram analysis method

³Wahrscheinlichkeitsverteilung in Abhängigkeit von der Energie, siehe auch Abschnitt 2.3.

Während beim Boltzmannsampling die Simulation bei einer Temperatur stark von der Beschaffenheit des Konfigurationsraumes abhängt (grobe freie Energielandschaft) sind Flach-Histogramm Methoden temperaturunabhängig und folglich „beweglicher“ im Konfigurationsraum. Die multikanonische Simulationsmethode⁴ [24] greift dazu anstatt der Boltzmannsgewichtung auf ein Gewicht $W(E)$ zurück und zählt somit zu den Nicht-Boltzmannsampling Methoden. Das Gewicht $W(E)$ ist mit einer weiteren Methode (z.B. Wang-Landau MC) abzuschätzen. Der Begriff „Flach-Histogramm Methode“ bezieht sich dabei auf eine Gleichverteilung der besuchten Zustände $H(E)$ bzw. der multikanonischen Verteilungsfunktion $P_{muca}(E)$, wenn $W(E) = g(E)^{-1}$. Diese Beziehung ist fundamental, da durch die Laplace Transformation der direkte Zusammenhang zur Zustandssumme $Z(T)$ gegeben ist (siehe Gl. 2.32). Während des Simulierens mit festem $W(E)$ werden neue Zustände in Anlehnung an das Metropolis Akzeptanzkriterium mit

$$a_{EE'} = \min \left(1, \frac{W(E')}{W(E)} \right) \quad (2.17)$$

akzeptiert. Eine solche Simulation dient der Beobachtung von Observablen und wird daher auch Produktionslauf genannt. Um für einen Produktionslauf ein festes $W(E)$ nutzen zu können, muss zuvor eine hinreichend gute Abschätzung für das $W(E)$ gefunden werden, damit alle Zustände E mit gleicher Wahrscheinlichkeit besucht werden können. Dazu wird bei festgehaltenem $W(E)$ ein Histogramm $H(E)$ erzeugt, welches wegen $W(E) \neq g(E)^{-1}$ noch nicht flach ist. Zur Aktualisierung eines neuen $W^{n+1}(E)$ wird mit

$$W^{n+1}(E) = W^n(E)/H^n(E) \quad (2.18)$$

iterativ fortgefahren bis $H(E)$ flach ist und somit $W(E) = g(E)^{-1}$ erreicht wurde.

Das Thema der Flach-Histogramm Methoden ist bis hierher mit dem multikanonischen Ansatz motiviert, jedoch in keinsten Weise erschöpfend dargestellt. Weitere führende Informationen finden sich u.a. im Review [25] oder in Büchern wie [26, 27, 28].

2.1.5 Wang-Landau Monte-Carlo

Die Wang-Landau Monte-Carlo Methode wurde zuvor für muca erwähnt, indem der Wang-Landau Algorithmus ein anfängliches Gewicht generiert. Es ist jedoch möglich mit der Wang-Landau Methode nicht nur eine erste Approximation der Zustandsdichte zu erhalten, sondern bei weitergehender Simulation die Zustandsdichte direkt zu ermitteln [29, 30, 31]. Diese Nicht-Boltzmann Methode benötigt jedoch keine Markov Eigenschaften, da sich während der Simulation das Gewicht für den Stichprobenvergleich dynamisch ändert. Wenn Produktionsläufe im Anschluss an den Konvergenzlauf für $g(E)$ durchgeführt werden, sind die Eigenschaften der Markovkette wieder gültig, da nun die Gewichtsfunktion konstant gehalten wird.

In dem hier verwendeten Homopolymerkettenmodell ist der Grundzustand wegen seiner geringen Entartung schwer zugänglich, auch analytisch ist dieser Zustand nicht einfach ermittelbar. Nicht nur der Grundzustand, auch Zustände niedriger Energie liegen im

⁴muca oder mumc: multicanonic monte carlo

Konfigurationsraum in schwer zugänglichen Gebieten, sodass der Besuch während einer Simulation einen hohen bzw. steigenden Aufwand erfordert. Demzufolge gibt es keine Sicherheit, dass ein seltener Zustand nicht von einem noch selteneren Zustand unterboten wird. Das bedeutet für die Zustandsdichte, dass es, wegen der Größe des Konfigurationsraumes, keinen einfachen Zugang zur absoluten Anzahl von Zuständen gibt und folglich mit dem relativen Verhältnis der benachbarten Mikrozustände vorlieb genommen werden muss.

Die Zustandsdichte erstreckt sich meist über mehrere Größenordnungen, sodass in Richtung seltener Zustände das Verhältnis der Nachbarn drastisch zunimmt. Um diesen großen Zahlenbereich besser handzuhaben, wird $g(E)$ logarithmiert, dadurch ergibt sich $\ln[g(E)] = S(E)/k_B$ die mikrokanonische Entropie geteilt durch die Boltzmannkonstante k_B , welche im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wird.

Das Ziel einer Wang-Landau Simulation ist es die Zustandsdichte möglichst genau zu approximieren, was erreicht ist, wenn ein während der Simulation geführtes Besuchshistogramm $H(E)$, bei einem vor der Simulation festgelegten Modifikationsfaktor f , flach ist. Der Modifikationsfaktor f ist dabei der Schlüssel zum Aufbau von $g(E)$, welche a priori unbekannt ist und anfangs als Gleichverteilung $g(E) = 1 \forall E$ angenommen werden kann. In manchen Problemstellungen, z.B. bei langen Homopolymerketten, kann es sinnvoll sein eine andere Anfangsverteilung zu wählen [32]. Pro Simulationsschritt⁵ erfährt zum einen das Besuchshistogramm ein Update $H_{m+1}(E') = H_m(E') + 1$ bei der neuen Energie E' , zum anderen wird $g(E)$ mit dem Modifikationsfaktor f auf $g_{m+1}(E') = g_m(E')f$ erhöht.

$$\ln[g_{m+1}(E')] = \ln[g_m(E')] + \ln[f_n], \quad (2.19)$$

Dadurch, dass mit dem Logarithmus der Zustandsdichte gearbeitet wird, bietet sich als initialer Modifikationsfaktor $f_0 = e$ an, sodass $\ln[g_{m+1}(E')] = \ln[g_m(E')] + 1$. Im Fortlauf der Simulation werden solange Zustände vorgeschlagen und die Schätzung von $\ln[g(E)]$ mit dem Modifikationsfaktor f_0 aufaddiert, bis das weiterhin geführte Besuchshistogramm $H(E)$ flach ist. Die Flachheit für das Besuchshistogramm ist erreicht, wenn alle besuchten Zustände innerhalb eines vordefinierten Bereiches (bspw. 20% bzw. $c = 0.8$) um den Mittelwert $\bar{H}(E)$ sind.

$$\left| \frac{H(E)}{\bar{H}(E)} - 1 \right| \leq 1 - c \quad (2.20)$$

Im Anschluss wird der Modifikationsfaktor verändert $f_{n+1} = \sqrt{f_n}$ und das Besuchshistogramm $H(E) = 0 \forall E$ zurück gesetzt. Die Simulation ist beendet, wenn der Modifikationsfaktor f_n einen vor der Simulation eingestellten Wert unterschritten hat. So ist bspw. bei einer Stufe von 26 Veränderungen des Modifikationsfaktors dieser auf circa 10^{-8} abgefallen.

Die Akzeptanz eines neuen Zustandes x' mit der Energie E' wird mit einem Metropolis-ähnlichen Akzeptanzkriterium

$$a_{EE'} = \min \left(1, \frac{g(E)}{g(E')} \right), \quad (2.21)$$

⁵Index m wird für jeden Simulationsschritt geändert, hier kurz mitgeführt und auf den folgenden Seiten weggelassen.

bestätigt oder negiert. Energien E treten entsprechend dem Inversen ihrer Zustandsdichte $1/g(E)$ auf. Im Fall der konvergierten Zustandsdichte $g(E)$ gilt, dass die vorgeschlagenen Zustände in der Simulation implizit mit $\tilde{g}(E)$, der idealen Zustandsdichte, vorgeschlagen werden und mit dem approximierten $g(E)^{-1}$ akzeptiert werden, sodass sich beide zu einer konstanten Funktion multiplizieren.

$$\tilde{g}(E) \cdot g(E)^{-1} = H(E) = \textit{konstant} \quad (2.22)$$

Bei unzureichend konvergiertem $g(E)$ ist das Besuchshistogramm keine Gleichverteilung, somit dient das Besuchshistogramm als Qualitätskontrolle der Konvergenz der Wang-Landau Simulation. Falls kein analytisches Ergebnis vorliegt, ist das Besuchshistogramm das einzige objektive Bewertungskriterium. Mit einer guten Abschätzung der Zustandsdichte erfolgt die Energieauswahl wie ein ungewichteter Zufallslauf, bei schlechter Konvergenz ist eine beliebige Gewichtung zu erwarten. Für Polymermodelle ist, wie bereits erwähnt, die numerische Lösung häufig der einzige Weg die Zustandsdichte zu erhalten, dennoch sind für kurze Ketten Lösungen, wie M.P. Taylor in [33, 34, 35] zeigt, möglich. Da während der Entwicklung der Wang-Landau Methode das Ising Modell als Test bemüht, wozu es eine analytische Lösung der Zustandsdichte von Beale et al. [36] gibt.

Kurze Zeit nach der Einführung der Wang-Landau Methode wurde gezeigt, dass die Konvergenz keine beliebige Genauigkeit erreicht, da der Fehler während der Simulation gegen einen von 0 verschiedenen Wert saturiert [37, 38]. Der Fehler verhält sich proportional zu $1/\sqrt{\ln f}$ [30]. Um die Sättigung des Modifikationsfaktors zu verhindern haben Belardinelli et al. [39, 40, 41] $f \propto 1/t$ vorgeschlagen, wobei t die Anzahl der Monte-Carlo Schritte (MCS) ist. Zusätzlich wurde gezeigt [42], dass die Grenze dieser Optimierung keinen kleineren Fehler als $1/\sqrt{t}$, wie im herkömmlichen Monte-Carlo, zulässt.

Neben dem systematischen Fehler treten zusätzlich statistische Fehler auf, welche in thermodynamischen Größen beobachtet werden können und durch Mittelung verschiedener unabhängiger Simulationen reduziert werden [43].

2.1.6 Stochastic Approximation Monte-Carlo

Die Verallgemeinerung der Wang-Landau Monte-Carlo Methode (WLMC) ist die Stochastische Approximations Monte-Carlo Methode (SAMC), welche ebenfalls der Flach-Histogramm Idee folgt. Die mathematischen Grundlagen wurden von Liang et. al in [44, 45, 46] u.A. durch ein verändertes Updateschema für $\Theta_{t,E} = \ln[g(E, t)]$, wobei $\Theta_t = (\Theta_{t,E_1}; \dots; \Theta_{t,E_n})$, gelegt:

$$\Theta_{t+1} = \Theta_t + \gamma_{t+1}(\mathbf{e}_{t+1} - \mathbf{k}(E)) \quad (2.23)$$

Das Iterationsschema 2.23 (siehe auch Schema A.5) beinhaltet einen Modifikationsfaktor γ_t (vgl. f in WLMC), an welchen folgenden Eigenschaften gefordert werden:

$$\sum_{t=1}^{\infty} \gamma_t = \infty \quad \text{und} \quad \sum_{t=1}^{\infty} \gamma_t^{\zeta} < \infty \quad \text{mit} \quad \zeta \in (1, 2) \quad (2.24)$$

Die erste Bedingung der Divergenz der Reihe ist nötig für die Konvergenz von $\ln[g(E)]$. Aus der zweiten Bedingung folgt, dass die Fluktuationen während der Simulation gedämpft werden. Das in Gleichung 2.23 vorkommende \mathbf{e}_t ist ein Vektor $(0, \dots, 1, \dots, 0)$, welcher einen Eintrag an einer Position $\delta_{E,E'}$ aufweist und sonst Null ist. Der Eintrag in \mathbf{e}_t entspricht der Energieposition ($E_{min} < E < E_{max}$) zum aktuellen Simulationsschritt t . $\mathbf{k}(E)$ ist eine Driftfunktion (bias), welche die Akzeptanz der Zustände während der Simulation beeinflusst und im Energieintervall $[E_{min}, E_{max}]$ normiert ist:

$$\sum_{E=E_{min}}^{E_{max}} \mathbf{k}(E) = 1 \quad . \quad (2.25)$$

Die Driftfunktion wird systemspezifisch genutzt, um für selten vorgeschlagene Zustände die Akzeptanz zu erhöhen.

Für manche Problemstellungen gibt es jedoch Regionen im Zustandsraum, welche vom Besuch ausgeschlossen sind ($E \notin E_{zulässig}$) oder noch nicht besucht wurden. Dadurch konvergiert die Simulation wie folgt:

$$\begin{aligned} \ln[g'(E)] &\rightarrow \ln[g(E)] + C - (k(E) + \Phi) && \text{für } E \in \{E\}_{zulässig} \\ \ln[g'(E)] &\rightarrow 0 && \text{für } E \notin \{E\}_{zulässig} \quad . \end{aligned} \quad (2.26)$$

Der Term Φ korrigiert die von der Driftfunktion mit eingeschlossenen nicht besuchten Zustände:

$$\Phi = \frac{1}{M - M_0} \sum_{E \notin \{E\}_{zulässig}} k(E) \quad , \quad (2.27)$$

wobei M_0 die Anzahl der unzulässigen Zustände und M die Anzahl aller Zustände ist. Die Konstante C ist wie bei der Wang-Landau Methode (zweiter Absatz in 2.1.5) eine nicht bestimmbare Konstante, da das $g(E)$ für den Grundzustand unbekannt ist. Die durch die Driftfunktion erzeugte Gewichtung ist ebenfalls in dem Besuchshistogramm enthalten, welches in fortgeschrittenen Simulationen zum Vorschein kommt, indem:

$$\frac{H(E)}{\sum_E H(E)} \rightarrow k(E) \quad E \in \{E\}_{zulässig} \quad . \quad (2.28)$$

Während der Simulation wird der Modifikationsfaktor mit einer $1/t$ MC Zeitabhängigkeit wie folgt geändert:

$$\gamma_t = \gamma_0 \frac{t_0}{\max(t_0, t)} \quad . \quad (2.29)$$

Bis auf das γ_0 ist die Modifikation dem von Liang vorgeschlagenen Update gleich. In dieser Arbeit wird nun ein zusätzlicher Faktor γ_0 zur Skalierung eingeführt.

Um die Qualität der Konvergenz zu beurteilen wird hier, in Anlehnung an die Wang-Landau Methode, das Besuchshistogramm $H(E)$ verwendet. Nachdem der Drift $k(E)$ aus $H(E)$ herausgerechnet wurde, ist das Histogramm im konvergierten Fall eine Gleichverteilung $\propto 1/M$. Abweichungen von einer Gleichverteilung zeigen Defizite in der Konvergenz auf, welche für große Simulationszeiten verschwinden, da diese Methode sicher gegen das richtige Ergebnis konvergiert.

2.1.7 Energieintervall

Ein wichtiger Aspekt wurde bis hierher nur rudimentär angesprochen, die Auswahl der Energiegrenzen. Für die Wang-Landau Monte-Carlo Methode ist der Erfolg bzw. die Länge der Simulationsläufe entscheidend von der Wahl der Grenzen abhängig. Das in dieser Arbeit verwendete Polymermodell ist speziell in der Auswahl der unteren Energiegrenze anfällig für starke Variationen von Simulationszeiten. Werden die Grenzen enger gewählt, so kann es sein, dass in der Simulation der minimale Modifikationsfaktor viel schneller erreicht ist als wenn bspw. eine nur ein wenig tiefere untere Grenze gewählt wird, welche in einem Simulationstestlauf als niedrigste Energie gefunden wurde.

Die SAMC Methode läuft in der Praxis ebenfalls bis zu einem voreingestellten Modifikationsfaktor, dieser ist jedoch nicht von einem Flachheitskriterium abhängig und verringert sich $\propto 1/t$ mit einer vordefinierten Anzahl an Schritten. Dadurch ist diese Simulationsmethode von der Abhängigkeit bzgl. des Energieintervalls befreit. Fallstricke sind in der praktischen Anwendung Bereiche in dem generierenden $S(E)$, welche erst in einem fortgeschrittenen Stadium besucht werden. Dadurch werden Stufen erzeugt, welche jedoch für lange Simulationszeiten wieder ausgeglichen werden.

Da für beide Methoden das Besuchshistogramm $H(E)$ eine Qualitätskontrolle ist, ist ein gleichmäßiges Wachstum in $H(E)$ als eine Gleichgewichtsverteilung ein Zeichen für eine konvergiertes $S(E)$. Somit wird der Konfigurationsraum gleichmäßig erkundet. Es kann jedoch auch sein, dass eine Konfiguration einen bestimmten Zustand passieren muss um weitere Teile des Konfigurationsraumes zu erkunden. Diese Situation wird metaphorisch als Flaschenhals bezeichnet. In solch einer Situation wächst das Besuchshistogramm auf einer Seite und nachdem der Flaschenhals passiert wurde, wächst ein anderer Teil in $H(E)$. Folglich ist es schwer genau den Zustand abzugleichen, wenn beide Hälften (vor und nach dem Flaschenhals) gleich sind.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass in der SAMC Methode der Energiebereich unbekannt sein kann. Da die Simulationszeiten unabhängig von der Wahl der Energiegrenzen sind, kann ein viel größeres Energieintervall gewählt werden.

2.2 Modell

Die Beschreibung des physikalischen Verhaltens von Körpern in realer Natur ist auf Grund der Vielzahl von Wechselwirkungen zu kompliziert und komplex, als dass dieses analytisch beschrieben werden kann. Modelle helfen hierbei von der Realität zu abstrahieren, indem sie eine große Anzahl an Freiheitsgraden reduzieren. Während Modelle auf der atomistischen Ebene eine sehr detaillierte Beschreibung aufweisen, indem u.a. quantenmechanische Effekte in den Kraftfeldern berücksichtigt werden [47], werden die vielen Freiheitsgrade im Zuge der Vergrößerung drastisch reduziert [48, 49]. Die Vereinfachung lässt es zu, Komponenten des komplexeren Modells zu vernachlässigen, jedoch wird versucht wesentliche Eigenschaften (z.B. charakteristische Abstände) auf das vergrößerte Modell zu übertragen [50, 51]. Ziel der Vergrößerung ist zum einen durch Vereinfachung die Reduktion der

Simulationszeit und zum anderen das isolierte Studium der Auswirkungen von Parametern, welche in einem weniger komplexen Umfeld betrachtet werden können.

In proteinbezogenen Simulationen beeinflusst der Grad der Vergrößerung die Repräsentation der Aminosäuren als kleinster wiederkehrender Bestandteil. Dabei variiert die Vergrößerung von Sechs-Kugel Modelle bis hinunter zu Ein-Kugel Modellen (one-bead model) [52]. In der Anwendung der Klasse der Ein-Kugel Modellen existieren verschiedene Ansätze sowohl auf dem Gitter mit fluktuierenden Bindungslängen (bond fluctuation model [53]) als auch im Kontinuum mit Federn zwischen Kugeln (bead-spring model [54]). In dieser Arbeit wird ein weiteres im kontinuierlichen Raum befindliches Hart-Kugel Modell mit festen Bindungslängen zwischen den Nachbarn gewählt (bead-stick model). Die Kette ist eine Homopolymerkette mit ununterscheidbaren Kugeln, wobei alle Kugeln den gleichen Durchmesser σ besitzen. Alle direkt benachbarten Kugeln sind zueinander in der gleichen Entfernung, welche die Bindungslänge \tilde{L} ist. Im Verlauf dieser Arbeit wird die Bindungslänge wie folgt angegeben: $L = \tilde{L}/\sigma$. Die in Abbildung 2.1 eingezeichnete rot

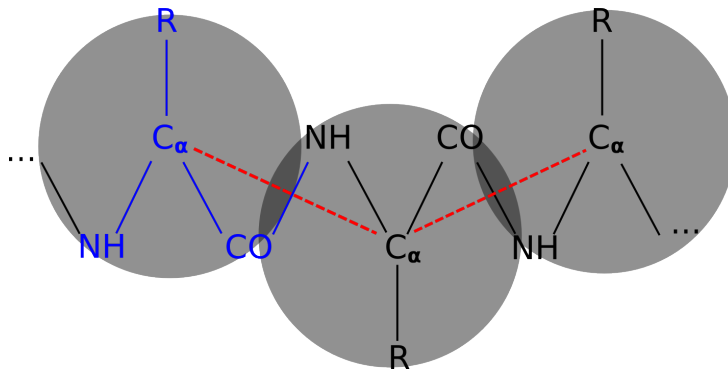


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der vergrößerten Hart-Kugel Kette als Homopolymerkette. Die blaue Schrift zeigt eine einzelne Aminosäure, welche durch die graue Kugel approximiert wird. Die rot gestrichelte Linie zeigt Verbindung zwischen Monomeren mit der Bindungslänge an.

gestrichelte Linie hat die Bindungslänge L und verbindet die Mittelpunkte der Kugeln. Die eingezeichnete rot gestrichelte Linie gibt jedoch nicht den wahren Verlauf der realen Bindungen wieder. Es handelt sich hierbei um eine virtuelle Linie, welche auch als Pseudobindung (pseudo-bond) bezeichnet wird.

Eine wesentliche Eigenschaft der Kette ist, dass ihre Steifigkeit modifiziert werden kann, indem die Bindungslänge variiert wird. Um das Modell an die Realität anzunähern gibt es keine definitive Methode um eine einzelne Bindungslänge zu bevorzugen, zumal das hier verwendete Homopolymermodell nur eine einzelne Kugelgröße und eine Bindungslänge pro Simulation zulässt.

So ergibt sich aus der mittleren Größe der Aminosäuren durch kristallographische Messungen (Richards [55]) ein mittleres Volumen für die jeweiligen Aminosäuren innerhalb eines Proteins. Durch eine Mittlung über alle 20 Aminosäuren folgt ein mittlerer Durchmesser mit $\tilde{\sigma} = 5,32\text{\AA}$ und dementsprechend mit einer Pseudobindungslänge von $\tilde{L}_{PBL} = 3,8\text{\AA}$ eine relative Bindungslänge $L = \frac{\tilde{L}_{PBL}}{\tilde{\sigma}} = 0,71$.

Auf die gleiche Weise lässt sich ein mittlerer van-der-Waals Radius bestimmen (Darby und Creighton [56]), welcher zu einer Bindungslänge von $L = 0,79$ führt. Eine weitere Abschätzung führt aus einer weiteren Betrachtung der Ausmaße der Aminosäuren zu einer kleineren Bindungslänge von $L = 0,61$ (The Database Of Useful Biological Numbers [57, 58]).

Das Konzept von Steifigkeit wird auch für das Wurm-Artige-Kettenmodell (kontinuierlich) oder Kratky-Porod Modell (diskret) verwandt, welches bspw. zur Beschreibung von kurzen DNA, Actinfilamenten dient [59].

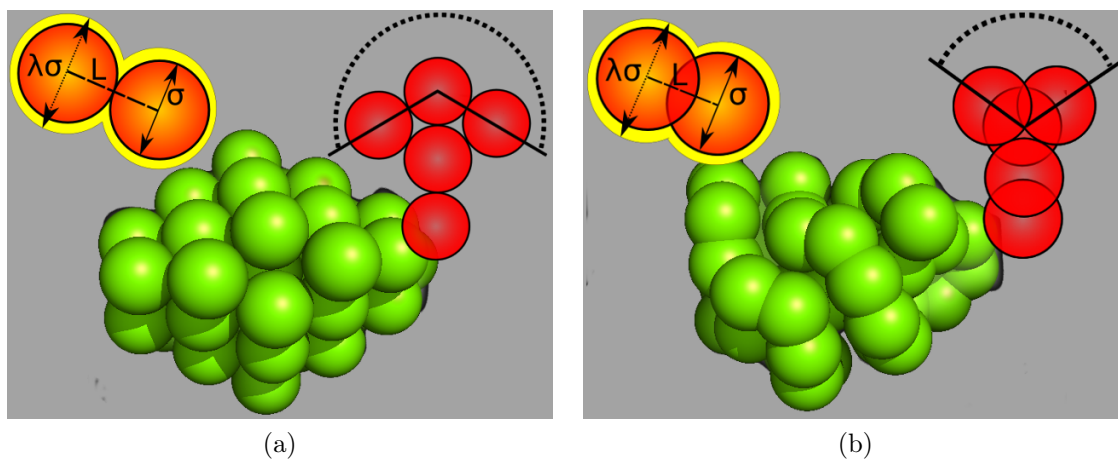


Abbildung 2.2: Tiefemperaturmorphologie von flexiblen (Abbildung 2.2a, $L = 1,00$, $E = -109$) und steifen Ketten (Abbildung 2.2b, $L = 0,60$, $E = -103$). Im jeweiligen Bild oben verdeutlichen die Skizzen den Fall für die flexiblen (steifen) Ketten, indem der freie Bewegungswinkel der Endkugel größer (kleiner) ist.

Die Auswirkung von Steifigkeit auf die Morphologie ist in Abbildung 2.2 für eine Homopolymerkette der Länge $N = 40$ gezeigt. Zwei verschiedene Steifigkeiten zeigen zum einen in Abb. 2.2 (a) für die flexible Kette kristalline Strukturen bei tiefen Temperaturen [60]. Zum andern ist für die semiflexible Ketten bekannt, dass sich helikale Strukturen auf Grund der Steifigkeit herausbilden, welche jedoch nicht für beliebige Kettenlängen stabil sind [61, 62].

Alternativ zur hier verwendeten Variation der Bindungslänge (geometrische Steifigkeit) kann die Steifigkeit mittels Potential (energetische Steifigkeit) eingeführt werden. Für Hartkugel Kontinuumsmodelle werden bei diesen Modellen anstatt helikaler Strukturen toroidale Strukturen, sowohl für feste Bindungslängen (bead-stick) [63] als auch für variable Bindungslängen (bead-spring) [64] erzeugt. Auch auf dem Gitter können mittels Bindungslängen-Fluktuations Modell (bond fluctuation) u.a. toroidale Strukturen erzeugt werden [65, 66], direkte helikale Strukturen können durch den Einsatz des Go-Modells [67] erzwungen werden.

Ein weiterer Parameter für die Feineinstellung des Modells ist der Wechselwirkungsparameter. In Abbildung 2.2 (a) und (b) sind in den jeweils linken oberen Ecken die Wechselwirkungsradien durch die gelben Kreise dargestellt. Taylor et al. [68] haben gezeigt,

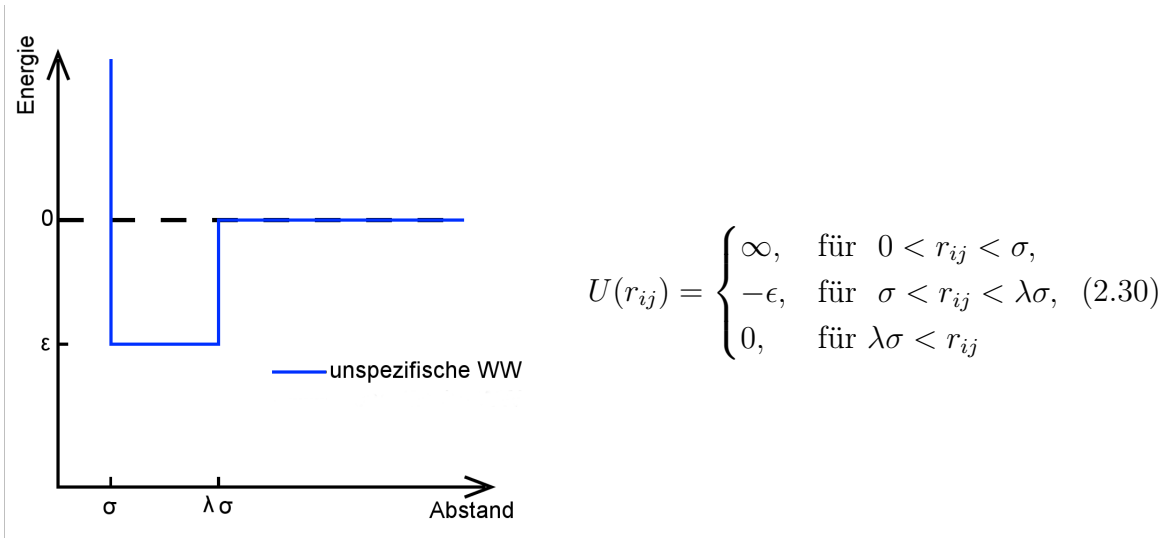


Abbildung 2.3: Attraktives Wechselwirkungspotential der Tiefe ϵ für Homopolymerkette mit Durchmesser σ und Wechselwirkungsparameter λ .

dass durch eine geeignete Wechselwirkungsparameterwahl ein Modell mit ein oder zwei dominierenden Strukturübergängen erzeugt werden kann. Zudem ist deren relative Lage auf der Temperaturskala zueinander variabel. Die hier gezeigten Simulationen, welche im Rahmen der Steifigkeit untersucht werden, nutzen den gleichen Wechselwirkungsparameter $\lambda = 1, 10$, da bei dieser Wahl zwei Übergänge vorliegen. Im Abschnitt 2.4 wird noch einmal auf diese Wahl vor dem Hintergrund der biologischen Bedeutung eingegangen.

Infolge steigender Steifigkeit durchdringen sich benachbarte Kugeln zunehmend, welches in Abbildung 2.2 (a) und (b) in den jeweils rechten oberen Ecken als rote Kugeln symbolisiert wird. Nicht direkt benachbarte Kugeln verhalten sich repulsiv zueinander da sie harte Kugelschalen aufweisen. Diese Kugeln wechselwirken jedoch im Bereich des Überlapps der Wechselwirkungsradien λ attraktiv.

Durch die Kastenform erzeugt das Wechselwirkungspotential $U(r_{ij})$ ein diskretes Energiespektrum $E_n = -n \epsilon$. Die Tiefe des Kastens ist ϵ und r_{ij} ist der Abstand der Kugeln $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ (für nicht gebundene Monomere). Das Wechselwirkungspotential simuliert die kurzreichweitige van-der-Waals Kraft, welche zusammen mit der repulsiven Komponente am Kugelradius eine Art vergrößertes Lennard-Jones Potential ist.

Da Molekülketten wie bspw. Proteine immer in Lösungsmittel vorkommen, kann in diesem Modell das Lösungsmittel nicht unberücksichtigt bleiben. Das Lösungsmittel hat hierbei eine ausschließlich entropische Wirkung, ohne Energiebeiträge zu liefern. Zudem wird es auch nicht explizit modelliert sondern ist implizit vorhanden, indem es virtuell die Homopolymerkette zu jedem Zeitpunkt umgibt. Demnach ist ein gutes Lösungsmittel genau dann vorhanden, wenn eine offene Kette vorliegt, sodass viel Kettenoberfläche ohne Monomerkontakt auskommt. Demgegenüber steht die kollabierte Kette, welche viele Kettenkontakte aufweist und folglich wenig virtuelles Lösungsmittel innerhalb der globulären Struktur zulässt. Dieser Fall steht für ein schlechtes Lösungsmittel [69].

Diese Idee des Lösungsmittels lässt sich selbstverständlich auch auf andere Modelle übertragen. So wurden für Gittermodelle Simulationen mit an Oberflächen angehafteten Polymeren durchgeführt, wobei auch hier ein Knäuel-Globulus Übergang (wie bei Kette im Kontinuum) zwischen guten und schlechten Lösungsmittel unterscheidet [70].

2.3 Phasenübergänge

Phasenübergänge bei Homopolymerketten sind makroskopische Veränderungen von strukturellen und/oder thermodynamischen Größen. Dazu müssen in einem System mindestens zwei unterschiedliche Phasen existieren, wobei die Phase einen makroskopischen Zustand beschreibt, welcher gleiche chemische und physikalische Eigenschaften aufweist. Das Verhalten eines Zustands kann mit Hilfe von Ordnungsparametern beschrieben werden, dabei sind diese für eine phänomenologische Beschreibung definierte Größen, welche bspw. die Symmetrie eines Systems spezifizieren können (Symmetrie von Kristallen) und ändern sich in der Nähe eines Phasenübergangs zwischen einem endlichen Wert und Null.

Auch die Energie bzw. die thermodynamischen Potentiale und deren Ableitungen können für die Beschreibung von Phasenübergängen nach der Ehrenfest-Klassifikation zur Unterscheidung herangezogen werden. So gilt, dass Phasenübergänge 1. Ordnung einen Sprung in der ersten Ableitung eines thermodynamischen Potentials und im Ordnungsparameter aufweisen. Folglich entwickelt sich aus dem Sprung der ersten Ableitung eine divergierende Stelle in der zweiten Ableitung. Phasenübergänge 2. Ordnung zeigen hingegen ihr signifikantes Verhalten in der zweiten Ableitung des thermodynamischen Potentials. Sprünge in der n-ten Ordnung der Ableitung des thermodynamischen Potentials zeigen Phasenübergänge n-ter Ordnung an. Folglich richtet sich die Ordnung des Phasenübergangs nach dem kleinsten Grad der Ableitung, in welchem ein Sprung auftritt.

Im Rahmen dieser Arbeit erlaubt die Simulationsmethode einen direkten Zugang zu dem thermodynamischen Potential $F(T, V, N)$ im kanonischen bzw. Gibbs-Ensemble. Der direkte Zugang erfolgt über die mikrokanonische Entropie:

$$S(E) = k_B \ln[g(E_n)] \quad . \quad (2.31)$$

Mit Hilfe der Laplace-Transformation wird aus der mikrokanonischen Entropie $S(E)$ die kanonische Zustandssumme

$$Z(T) = \sum_n e^{\ln[g(E_n)] - E_n/k_B T} \quad (2.32)$$

erzeugt. Damit lässt sich die freie Energie $F(T)$ darstellen, welche in dem hier verwendeten Fall nur eine Temperaturabhängigkeit aufweist:

$$F(T) = -k_B T \ln[Z(T)] \quad . \quad (2.33)$$

Nach dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik ist am absoluten Nullpunkt $T = 0$ die Entropie minimal, sodass $S \geq 0$. In der Praxis ist die Entropie für $\lim_{T \rightarrow 0} S = S_{min}$, selbst in Simulationen, schwer zugänglich, weshalb ein absoluter Wert von $\ln[g(E)]$ für den

Grundzustand meist unbekannt ist (Vergleich 2.1.5). Die Zustandsdichte $g(E_n)$ ist somit bis auf einen Faktor unbekannt und demzufolge ist die freie Energie $F(T)$ (Gleichung 2.33) bis auf eine lineare Funktion unbestimmt. Aus diesem Grund liegt der Fokus weniger auf der freien Energie $F(T)$, jedoch sind deren Ableitungen, im speziellen die Zweite, welche zur spezifischen Wärme führt, aussagekräftig:

$$C_V(T) = -T \frac{\partial^2 F(T)}{\partial T^2} = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln[Z(T)]}{\partial \beta^2} = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E_n^2 \rangle - \langle E_n \rangle^2) = \frac{dU(T)}{dT} \quad . \quad (2.34)$$

Das Vorgehen im Anschluss an ein Simulationsexperiment, welches eine mikrokanonische Entropie $S(E_n)$ erzeugt, sieht vor, dass die Zustandssumme $Z(T)$ (Gl. 2.32) errechnet wird, welches einen sofortigen Zugang zu Erwartungswerten wie bspw. der inneren Energie $U(T) = \langle E_n \rangle$ liefert. Diese einfache Routine führt mit Hilfe des letzten Teils der Gleichung 2.34 durch Differentiation ebenfalls zur spezifischen Wärme $C_V(T)$.

Erwartungswerte können im Anschluss an eine $\ln[g(E_n)]$ -erzeugende Simulation mit Hilfe der kanonischen Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(E_n, T)$ errechnet werden:

$$P(E_n, T) = \frac{1}{Z(T)} e^{\ln[g(E_n)] - E_n/k_B T} \quad . \quad (2.35)$$

Demzufolge ist eine Umformung von mikrokanonischen zu kanonischen Größen wie bspw. von Energie-Eigenwerten $\langle E_n \rangle$ zur Inneren Energie $U(T)$ (bzw. temperaturabhängige Energie-Erwartungswert) wie in der folgenden Gleichung möglich:

$$U(T) = \langle E_n \rangle = \sum_n E_n P(E_n, T) \quad .FB \quad (2.36)$$

In Abbildung 2.4 sind die spezifische Wärme $C_V(T)$ und die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(E_n, T)$ dargestellt, welche exemplarisch einen 1. und 2. Ordnung Phasenübergang für ein kleines System aufweisen. Allgemein gilt, dass scharfe Spitzen im Kurvenverlauf der spezifischen Wärme einen 1. Ordnung Phasenübergang anzeigen, denn an dieser Stelle weist die Innere Energie einen steilen Abfall auf. Qualitativ ist das Bild eines 1. Ordnung Phasenübergangs von $C_V(T)$ im thermodynamischen Limes abweichend, jedoch auch ein Resultat eines Sprungs in $U(T)$. Oberhalb und unterhalb der 1. Ordnung Übergangstemperatur (divergente Stelle $C_V(T)$) nimmt $C_V(T)$ jeweils unterschiedliche Werte an, sodass bei Außerachtlassung der Übergangstemperatur ein Sprung in $C_V(T)$ entsteht. Der Energieabfall in $U(T)$ wird als latente Wärme bezeichnet und bedeutet, dass bei einer spezifischen Übergangstemperatur Energie plötzlich im System gespeichert bzw. freigegeben wird. Im Gegensatz zu den scharfen Maxima in $C_V(T)$ liefert in kleinen Systemen ein schwacher „Buckel“ (bzw. je nach Skalierung einfaches Maxima) ein Indiz für einen 2. Ordnung Phasenübergang. Im thermodynamischen Limes weist die innere Energie $U(T)$ keinen scharfen Sprung auf lässt aber trotzdem die spezifische Wärme in der Umgebung der Übergangstemperatur divergieren. Nun können beide Maxima von $C_V(T)$ aus Abbildung 2.4 passend zugewiesen werden:

- Das Tieftemperaturmaximum (um die mit rot gestrichelte Linie angedeutet Temperatur) ist vergleichsweise scharf und somit wahrscheinlich ein 1. Ordnung Phasenübergang.

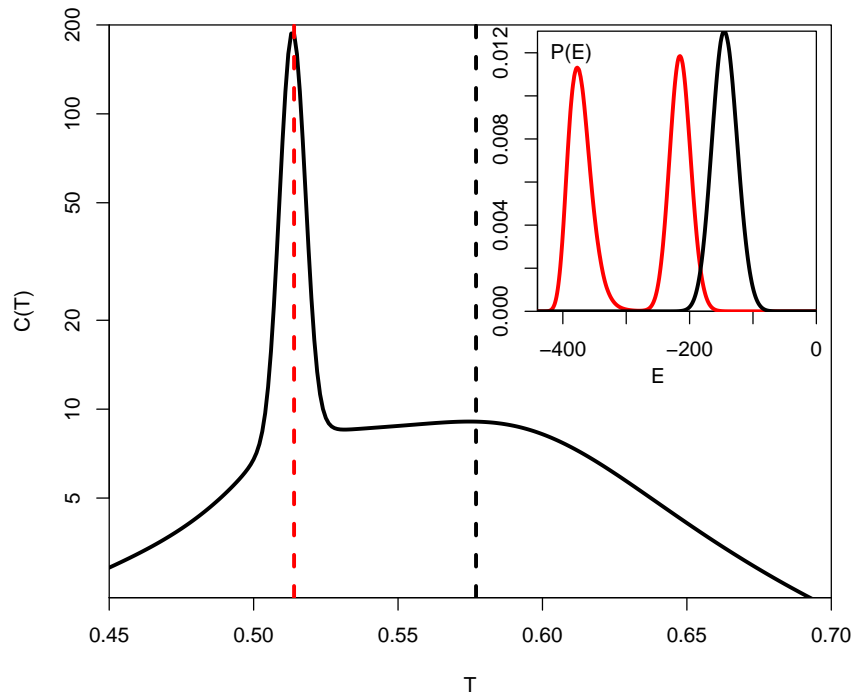


Abbildung 2.4: Spezifische Wärme für Homopolymerkette der Länge $N = 128$. Zwei Signaturen als schwaches Hochtemperaturmaximum und ausgeprägtes Tieftemperaturmaximum. Die rot- und schwarzgestrichelten Linien signalisieren die Temperaturen für welche das $P(E)$ in der Einsatzgrafik dargestellt wird. Rot ist bimodale und schwarz unimodale Verteilung für das Tief- bzw. Hochtemperaturmaximum.

- Das Hochtemperaturmaximum (um die mit schwarz gestrichelte Linie angedeutete Temperatur) ist viel flacher und somit wahrscheinlich ein 2. Ordnung Phasenübergang.

Die spezifische Wärme ist einfach nutzbar um Auffälligkeiten in den Energieschwankungen aufzuzeigen, jedoch ist die Unterscheidung mit „vergleichsweise“ scharfen und schwachen Maxima stark von der Erfahrung der beurteilenden Person abhängig. Deshalb muss die kanonische Verteilungsfunktion zur Hilfe genommen werden, um ein objektives Ent- und Unterscheidungskriterium zu erhalten. In Abbildung 2.4 zeigt die Einsatzgrafik eine klare Kurvencharakteristik für beide hier vorkommenden Übergangsarten:

- Bimodale Kurve (rote Kurve in Einsatzgrafik) weist auf zwei koexistierende Zustände und ist somit ein Zeichen für einen 1. Ordnung Phasenübergang.
- Unimodale Kurve (schwarze Kurve in Einsatzgrafik) weist auf kontinuierliches Verhalten hin und ist somit ein Zeichen für einen 2. Ordnung Phasenübergang.

$P(E_n, T)$ ist in der Einsatzgrafik nur noch als $P(E_n)$ von der Energie abhängig, da die Verteilungen bei speziellen Temperaturen gewählt wurden. Ein Beispiel für Koexistenz von

Zuständen, welches jedem bekannt sein dürfte ist kochendes Wasser. Hier liegen während des Kochvorgangs die flüssige und gasförmige Phase gleichzeitig vor.

Diese Art der Auswertung temperaturabhängiger Größen wird als kanonische Analyse bezeichnet und erfordert in Generalisierten-Ensemble Monte-Carlo Simulationen (z.B. Simulationen des Wang-Landau Typs) die Laplace Transformation, sodass die Temperatur als Variable zugänglich ist. Die mikrokanonische Analyse hingegen greift direkt auf das Ergebnis $S(E)$ dieser Simulationstypen zurück, indem sie das Monotonieverhalten der mikrokanonischen Entropie ausnutzt. Dadurch, dass die untersuchten Systeme klein gegenüber dem thermodynamische Limes sind, sind die mikrokanonischen Entropien nicht mehr strikt konkav und somit bietet die Wechselbeziehung zwischen Energie und Entropie Hinweise zu Phasenänderungen durch Kurvenschwankungen in $S(E)$.

Die im Folgenden gezeigte Form der Analyse nutzt als Grundlage die mikrokanonische Entropie $S(E)$, welche in Abbildung 2.5 als schwarze durchgezogene Kurve dargestellt ist. Wie oben wird auch hier die beispielhafte Homopolymerkette mit 128 Segmenten verwendet. Das hier gezeigte $S(E)$ ist nicht für eine ernsthafte Auswertung geeignet, da es nicht ausreichend konvergiert ist, jedoch reicht dieses Stadium der Konvergenz aus, um alle wichtigen Details aufzuzeigen. Dem interessierten Leser sei aber nicht vorenthalten, dass M.P. Taylor in [68] diese Kettenlänge ausreichend gut konvergiert, analysiert und diskutiert hat. Die mikrokanonische Entropie $S(E)$ verläuft wie in Abbildung 2.5 überwiegend konkav, jedoch können konvexe Regionen („convex intruder“) auftreten, welche ein geändertes relatives Verhältnis zwischen benachbarten Zuständen zeigen. In dem unteren Teil des Graphen ist durch die rot durchgezogene Linie solch ein Einbruch mit den Kontaktpunkten der Doppeltangente an $S(E)$ eingerahmt. Diese Kontaktpunkte markieren durch die zwei Rand-Energien die koexistierenden Punkte im konvexen Bereich. $T^{-1}(E)$ oder die inverse mikrokanonische Temperatur ist als blaue Kurve in Abbildung 2.5 dargestellt. Diese ist die erste Energieableitung von $S(E)$ und weist ebenfalls in der Energieregion des konvexen Einbruchs eine signifikante Schwankung auf.

$$T^{-1}(E) = \frac{dS(E)}{dE} \quad (2.37)$$

Das Zurückbiegen in $T^{-1}(E)$, welches sich aus dem konvexer Einbruch in $S(E)$ übersetzt, ist ein typisches Charakteristikum eines 1. Ordnung Phasenübergangs. Der Anstieg der Doppeltangente an $S(E)$ (rote durchgezogene Linie) ergibt genau den horizontalen Linienverlauf (rot gestrichelt) in $T^{-1}(E)$, an welchem die inverse Übergangstemperatur abgelesen werden kann. Da $S(E)$ der Logarithmus der Zustandsdichte ist und sich dieser über mehrere Größenordnungen erstrecken kann, kann die Präzision der Kontaktpunkte für eine Doppeltangenten-Konstruktion schwierig sein, folglich fehlerbehafteter. Deshalb ist es einfacher, eine Konstruktion in $T^{-1}(E)$ für Flächen gleichen Betrages ober- und unterhalb einer horizontalen Linie in dem zurückgebogenen Bereich („Maxwell-Loop“) zu erstellen, welche häufig als Gibbs-Konstruktion bezeichnet wird. Die vertikal, schwarz gestrichelten Linien in Abbildung 2.5 zeigen den Energienbereich des 1. Ordnung Phasenübergangs an und kreuzen sowohl die $S(E)$ -Kurve als auch die $T^{-1}(E)$ -Kurve an markanten Stellen. Für die Entropie sind die Kreuzungspunkte genau die Kontaktstellen der Doppeltangente an $S(E)$ und für die $T^{-1}(E)$ -Kurve sind die Kreuzungspunkte genau

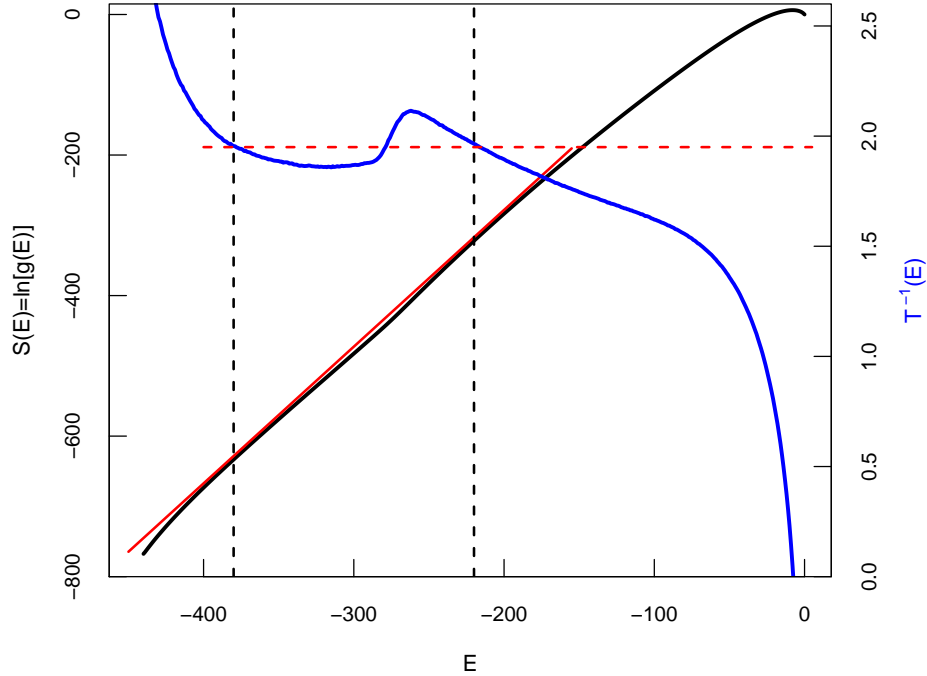


Abbildung 2.5: Mikrokanonische Entropie $S(E)$ (schwarze Linie) mit Doppeltangenten-Konstruktion (rote durchgezogene Linie), sowie die durch Ableiten (Gleichung 2.37) erzeugte mikrokanonische inverse Temperatur $T^{-1}(E)$ und deren Gibbs-Konstruktion (rot gestrichelte Linie) im Zurückbiege-Bereich. Homopolymerketten $N = 128$ für Bindungslängen $L = 1,00$. Schwarze gestrichelte Linie sind die Kontaktpunkte der Doppeltangente in $S(E)$.

die durch die Gibbs-Konstruktion gewählten Bereich für die Gleiche-Flächenkonstruktion (Koexistenzbereich). Wichtig ist nun, dass diese beiden Ränder den Koexistenzbereich für den 1. Ordnung Phasenübergang markieren und die Kreuzungspunkte die koexistierenden Energien bzw. Zustände aufzeigen.

Ein 2. Ordnung Phasenübergang ist in dieser beispielhaften Kette ebenfalls vorhanden und wird durch eine Wendestelle oberhalb von der Energie $E = -200$ in der $T^{-1}(E)$ -Kurve signalisiert. Die exakte Position der Wendestelle in $T^{-1}(E)$ lässt sich komfortabel mit Hilfe der zweiten Ableitung (Gleichung 2.38) ablesen, zusätzlich ist auch eine Unterscheidung der beiden Phasenübergangstypen möglich.

$$\gamma = \frac{d^2(S(E))}{dE^2} = \frac{d(T^{-1}(E))}{dE} = \frac{d^2(\ln[g(E)])}{dE^2} \quad (2.38)$$

Genau dies ist in Abbildung 2.6 an der blauen Kurve, der zweiten Ableitung der mikrokanonischen Entropie $S(E)$ mit jeweils einem Maximum größer und kleiner Null, abzulesen. Das Maximum mit einen Wert kleiner als Null, ist vom Typ 2. Ordnung Phasenübergang und die exakte Maximumposition zeigt die Energie, bei welcher der Übergang abläuft.

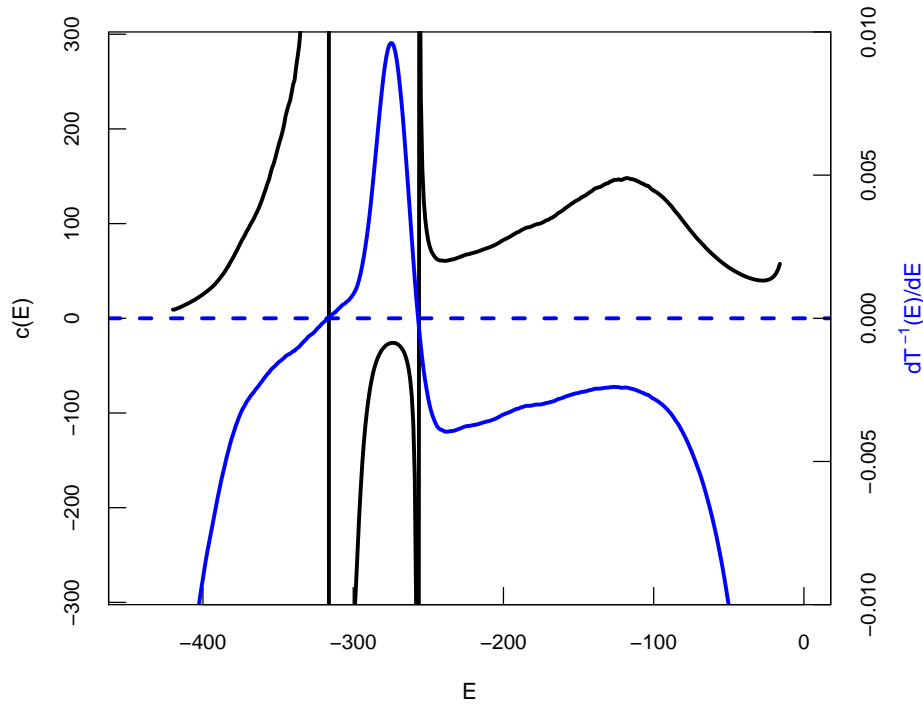


Abbildung 2.6: Energieableitung der mikrokanonische Temperatur von Homopolymerketten $N=20$ für verschiedene Bindungslängen L .

Anhand von Abbildung 2.5 kann nun mit Hilfe der Übergangsenergie die Übergangstemperatur für diesen 2. Ordnung Phasenübergang abgelesen werden. Des weiteren ist ein 1. Ordnung Phasenübergang anhand der blauen Kurve in Abbildung 2.6 zu sehen, welcher durch ein Maximum größer null symbolisiert wird.

Somit gibt es für die Feststellung beider Phasenübergänge zwei Strategien, mit einer zweiten Ableitung von $\ln[g(E)]$ die eine komfortable Bestimmung der Art des Übergangs und der Übergangsenergie zulässt. Anschließend liefert die $T^{-1}(E)$ -Kurve die Übergangstemperatur bei der zuvor bestimmten Temperatur. Für schwach ausgeprägte Maxwell-Schleifen⁶ gestaltet sich die Klassifikation durch die zweite Ableitung komfortabler. Das Maximum eines positiven Peaks der zweiten Ableitung von $S(E)$ ist an der Energie-Position, welche zwischen den gleichen Flächen der Gibbs-Konstruktion in $T^{-1}(E)$ besteht. Die horizontale Verlängerung der Gibbs-Konstruktions Linie zur T^{-1} -Achse zeigt die inverse Übergangstemperatur. Alternativ oder zusätzlich zu der zweiten Ableitung von $S(E)$ kann die mikrokanonische spezifische Wärme $c(E)$ zu Identifikation von Übergängen genutzt werden.

$$c(E) = \left[\frac{dT}{dE} \right]^{-1} = \frac{-1}{T(E)^2} \left(\frac{d^2S}{dE^2} \right)^{-1} \quad (2.39)$$

Der Verlauf von $c(E)$ ist in Abbildung 2.6 mit der schwarzen durchgezogenen Linie dar-

⁶Maxwell-Schleife (engl. Maxwell-loop): Zurückbiegen in der $T^{-1}(E)$ -Kurve.

gestellt und zeigt Eigenschaften für die beiden betrachteten Phasenübergänge auf. Zum einen deutet ein einfaches Maximum⁷ auf einen kontinuierlichen bzw. 2. Ordnung Phasenübergang hin, welcher in guter Übereinstimmung mit dem Maximum der blauen Kurve ist. Zum anderen liefert der 1. Ordnung Phasenübergang eine eindeutige Signatur. Diese unterscheidet sich vom Maximum der blauen Linie (zweite Ableitung von $S(E)$ in Abbildung 2.6), da in der Energieregion, in welcher $S(E)$ konvex ist, $c(E)$ negative Werte annimmt. Die Ränder des Koexistenzbereiches werden in $c(E)$ im thermodynamischen Limes durch Polstellen begrenzt und sind in diesem Beispiel eindeutig ausgeprägt.

Die auf $S(E)$, $T^{-1}(E)$, $c(E)$ und $d^2S(E)/dE^2$ basierende Analyse wird als Wendestellenanalyse (engl.: inflection point analysis) bezeichnet, da sie die Typ Unterscheidung (1. oder 2. Ordnung), Energie und Temperatur ausschließlich aus der Krümmung der mikrokanonischen Entropie $S(E)$ erhält. Die Auswertung der kanonischen und mikrokanonischen Größen ergibt für jede Analysemethode eine separate Übergangstemperatur, welche im Idealfall mit den Anderen übereinstimmt. Der Idealfall ist natürlich für den thermodynamischen Limes erfüllt, aber ausgehend von der kanonischen Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(E, T)$ (Gleichung 2.35) kann der Zusammenhang zur mikrokanonischen Temperatur $T(E)$ über das Ermitteln der Maxima in $P(E, T)$ gezeigt werden. In $P(E, T)$ geben die Peakpositionen die wahrscheinlichsten Energiezustände für bspw. eine Homopolymerkette an und somit wird folgende Bedingung erfüllt:

$$\frac{\partial P(E, T)}{\partial E} = \frac{1}{Z(T)} \frac{\partial}{\partial E} [g(E)e^{-E/k_B T}] = 0 \quad . \quad (2.40)$$

Nach der Differentiation⁸ ergibt sich:

$$\Rightarrow \frac{k_B}{g(E)} \frac{\partial g(E)}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} k_B \ln[g(E)] = T^{-1}(E) \quad . \quad (2.41)$$

Neben den Analysen der energieabhängigen Größen gibt es noch strukturelle Parameter, welche eine charakteristische Geometrie- und Größenbeschreibung für Polymerketten liefern. In verschiedenen Ansätzen kann eine Beschreibung des isolierten Polymers als Kugel mit mittlerer Ausdehnung durch den Gyrationradius $\langle R_g^2 \rangle$ oder der Abstand der Kettenenden durch den End-zu-End Abstand $\langle R_{ee}^2 \rangle$ genutzt werden. Der Gyrationradius im mikrokanonischen ist:

$$\langle R_g^2 \rangle_E = \frac{1}{N^2} \sum_{i < j} \langle r_{ij}^2 \rangle_E \quad . \quad (2.42)$$

Zur kanonischen Temperatur T übersetzt sich $\langle R_g^2 \rangle_E$ wie folgt:

$$\langle R_g^2(T) \rangle = \sum_E \langle R_g^2 \rangle_E P(E, T) \quad . \quad (2.43)$$

Mit Hilfe des Gyrationradius kann sowohl ein Kollaps, als auch ein weiterer Ordnungsübergang gefunden werden. Beim Betrachten des Gyrationradius in Abhängigkeit von

⁷Nicht zu verwechseln mit dem Maximum innerhalb der Struktur für den 1. Ordnung Übergang.

⁸ $\Rightarrow e^{-E/k_B T} \frac{\partial g(E)}{\partial E} - g(E) \frac{1}{k_B T} e^{-E/k_B T} = 0 \quad \Rightarrow \frac{\partial}{\partial E} g(E) = \frac{1}{k_B T} g(E)$

der Kettenlänge verhält sich R_g für das Zufallsknäuel wie $R_g \propto N^{3/5}$ (gutes Lösungsmittel) [71, 72, 73]. Das Absinken der Temperatur oder ein schlechtes Lösungsmittel verändert das Verhalten zu $R_g \propto N^{1/3}$. Zwischen diesen beiden Fällen zeigt die Kette einen idealen Zufallslauf für $R_g \propto N^{1/2}$ (Θ -Temperatur, T_Θ), bedingt durch das ausgeschlossene Volumen und die attraktive Wechselwirkung.

Experimentell wurde durch Wu und Wang für das Polymer PNIPAM⁹ gezeigt, dass der Knäuel-Globulus Übergang in beide Richtungen (Hysterese) ablaufen kann [74].

In Simulationen wurde dieser Kollaps-Übergang in Gittermodellen sowohl durch die Steifigkeit (energetisch) [71], als auch durch die Änderung der Wechselwirkungsreichweite λ [75] beeinflusst. Zunehmende Steifigkeit zwingt hierbei den Übergang von 2. zu 1. Ordnung [76]. Beim weiteren Abkühlen (der globulären Struktur) erfährt der Globulus einen weiteren Ordnungsprozess, die Kristallisation [77]. Das Verhalten solcher isolierten Polymerketten ist äquivalent zu Modellen für andere Systeme mit den drei Phasen: gasförmig, flüssig und gefroren [75].

Simulationen mit Kontinuums-Modellen (off-lattice models) zeigen, wie bei den Gittermodellen, Zufallsknäuel-Strukturen, welche mittels Kollaps in Globuli und anschließend zu kristallinen Strukturen übergehen. Dazu haben Taylor et al. [68] ein Zustandsdiagramm für verschiedene Wechselwirkungsreichweiten veröffentlicht. Für kurze Wechselwirkungsreichweiten zeigt sich hier ein direkter Kollaps von expandierter Kette in die kristalline Ordnung. Kanonische und mikrokanonische Analysen wurden für die Kettenlänge $N = 64$ für verschiedene Wechselwirkungsabstände der flexiblen Kette gezeigt. Für $N = 20$ wurden bei $\lambda = 1, 5$ semiflexible Ketten in [78] untersucht und in Zustandsdiagramme zusammengefasst.

Bastolla und Grassberger [79] bemerkten, dass der Knäuel-Globulus Übergang bei T_Θ nur schwach von der Steifigkeit abhängt und in deren Gitter-Simulationen (PERM¹⁰) für zunehmende Steifigkeit der Kollaps und der Kristallisationsübergang ansteigen ohne asymptotisches Verhalten zu zeigen. Diese Beobachtung zeigt sich sowohl für das Gittermodell, als auch für das Kontinuums-Modell.

2.4 Biologische Aspekte und kleine Systeme

Im vorigen Abschnitt wurden exemplarisch, anhand einer Homopolymerkette der Länge $N = 128$, die Methoden zur Identifikation und Unterscheidung von Phasenübergängen gezeigt. Diese Kettenlänge ist im Vergleich zu den anderen hier behandelten Kettenlängen groß, wodurch die Signaturen sehr stark ausgeprägt sind. Jedoch sind sowohl die Signaturen bei $N = 128$ als auch die hier verwendeten $N = 20$ und $N = 40$ keine Phasenübergänge im thermodynamischen Sinn, da diese nur für unendlich große Systeme (thermodynamischer Limes) definiert werden.

Da Proteine in der Praxis immer eine endliche Länge aufweisen, ist somit das Konzept des thermodynamischen Limes nicht anwendbar. Im speziellen bedeutet dies für die hier

⁹PNIPAM=Poly(N-isopropylacrylamide)

¹⁰Pruned-enriched Rosenbluth Method [80, 81]

vorliegende Arbeit, welche u.A. durch die Alzheimerkrankheit motiviert ist, dass Kettenlängen von 40 (oder 42 [82], 39 [83].) Einheiten Signaturen erwarten lassen, welche sich stark von den idealen Übergangssignaturen unterscheiden können.

Um eine Unterscheidung zwischen Systemen im thermodynamischen Limes und den hier verwendeten kleinen Systemen herauszustellen, werden Phasenübergänge nun als Pseudophasenübergänge bezeichnet.

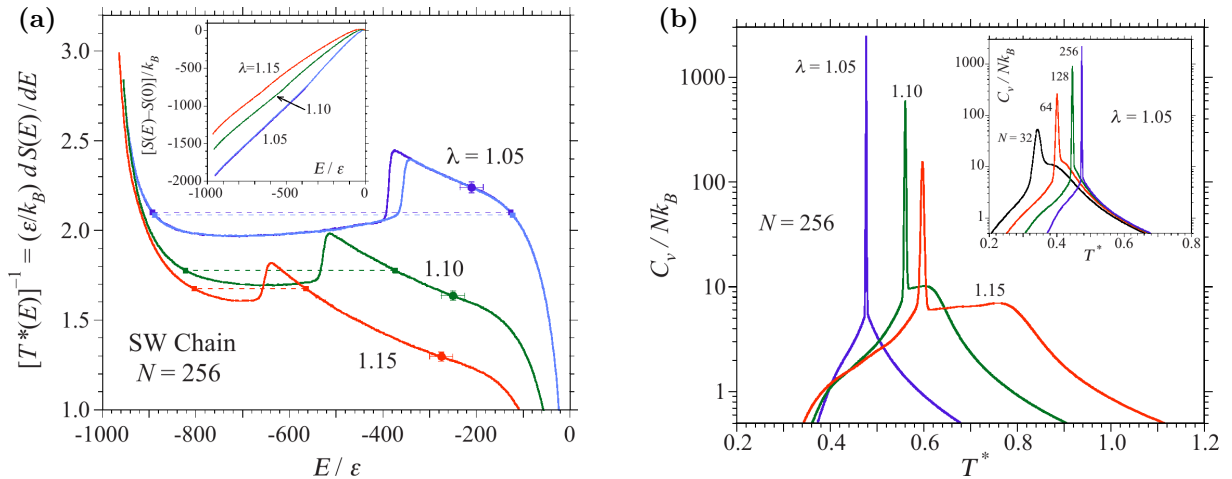


Abbildung 2.7: Verschiedene Wechselwirkungsreichweiten für Kettenlänge $N = 256$ zeigen Wechsel von von Viel- zu Einzrittfaltern. (a) Inverse mikrokanonische Temperatur zeigt 2. Ordnungs Signatur (Punkt), welche sich in Koexistenzbereich verschiebt. (b) Spezifische Wärme zeigt das schwache Maximum (hohe Temperatur), welches sich in den scharfen Tieftemperaturpeak verschiebt. Grafiken entnommen aus [60].

Das hier verwendete vergrößerte Hartkugel-Modell ist in seiner Anwendung für Proteinsimulationen geeignet, da seine Thermodynamik die eines Proteins nachbildet. So kann zwischen Strukturumwandlungen bzw. Faltungsprozessen welche in Proteinen wie folgt vorkommen

- zum einen als Faltungsprozess in den physiologisch aktiven Zustand über einen einzelnen Faltungsschritt (Einschrittfalter)
- oder als Faltungsprozess in den aktiven Zustand über mehrere Zwischenstufen (Mehrschrittfalter)

unterschieden werden.

Durch die Variation des Wechselwirkungsabstandes kann die Unterscheidung zwischen Ein und Mehrschrittfalter realisiert werden, wie in Abbildung 2.7 (a), (b) und Abbildung 2.8 (a) dargestellt ist. Den groben Überblick über viele Wechselwirkungsabstände verschafft das Zustandsdiagramm in Abbildung 2.8 (a). Ein detaillierterer Blick auf die mikrokanonische Sichtweise wird durch Grafik 2.7 (a) gegeben. Dabei zeigt die inverse mikrokanonische Temperatur, dass sich die Wendestelle bei abnehmenden λ in den Koexistenzbereich (Zurückbiegestruktur) herein verschiebt. Grafik 2.7 (b) zeigt den gleichen

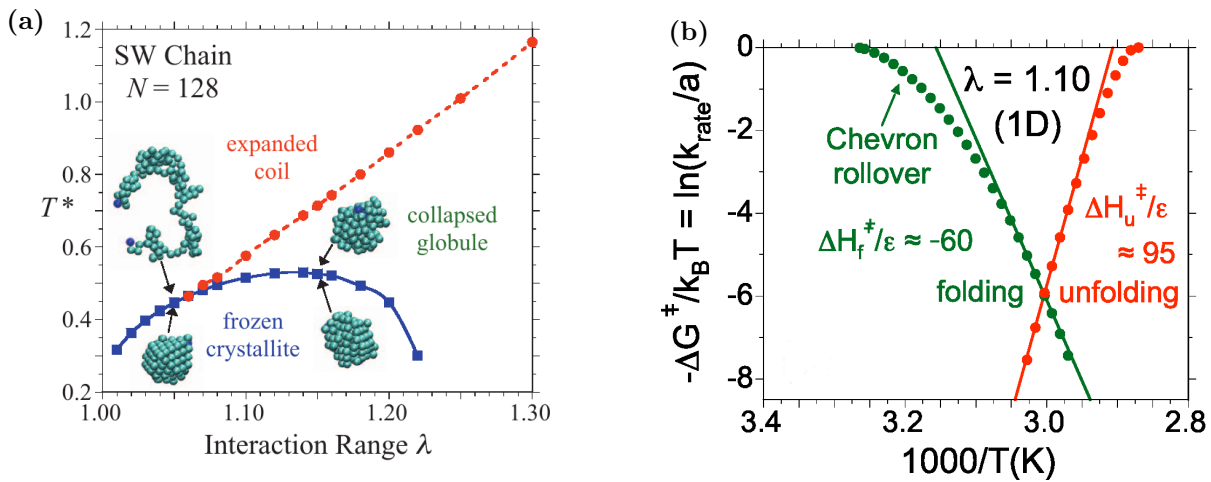


Abbildung 2.8: (a) Zustandsdiagramm für die Variation des Wechselwirkungsradius bei verschiedenen Temperaturen für ($N = 128$). Anzahl der Übergänge kann durch λ zwischen einen und zwei „eingestellt“ werden [68]. (b) Chevron Plot in Simulationen für $N = 128$ zeigt einen qualitativ vergleichbaren Verlauf wie in Experimenten (Faltungsrates k_{rate}) zu beobachten ist [84].

Sachverhalt für die spezifische Wärme indem für kleine λ nur noch ein einzelnes dominierendes Maximum erhalten bleibt. Für größere Wechselwirkungsabstände liegt somit ein Mehrschrittfalter durch mehrere Zustandsänderungen vor. Der Übergang zwischen dem expandierten Knäuel und kollabierten Globulus wird im biologischen Kontext als hydrophober Kollaps bezeichnet. Wenn λ ausreichend klein gewählt wird, so wird das Einschrittfalter-Verhalten provoziert, welches auch als Alles-Oder-Nichts Übergang bezeichnet wird.

Das stärkste Argument für die Verwendung des vergrößerten Hartschalen Modell liefert ein qualitativer Vergleich mit experimentellen Ergebnissen in einem Chevron Plot. In Abbildung 2.8 (b) zeigt solch ein Plot, dass die Kinetik der Faltungen und Entfaltungen von Proteinen über große Bereiche ein linearen Anstieg/Abfall der Faltungsrates gegenüber der Temperatur aufweist. Der Schnittpunkt der Geraden markiert ein Gleichgewicht zwischen gefalteten und ungefalteten Ketten. Da in dieser Arbeit kein Chevron Plot erstellt wird, liegt kein Fokus auf einer detaillierteren Beschreibung.

2.5 Geometrische Auswertung

Im Abschnitt 2.3 wurden bereits in Zusammenhang mit Phasenübergängen geometrische Parameter für die Identifikation des Knäuel-Globulus Übergangs kurz diskutiert. In diesem Abschnitt liegt nicht mehr der Fokus auf der Bestimmung von Phasenübergängen, sondern auf der Charakterisierung der geometrischen Formen und anderen geometrischen Parameter der isolierten Homopolymerkette.

2.5.1 Gyrationradius

Eine mögliche Größe zur Beschreibung der Geometrie ist der Gyrationradius (siehe Gleichung 2.42). In der einfachsten Beschreibung wird die Homopolymerkette durch eine Kugel mit einem Radius und dem Zentrum im Massenmittelpunkt (der Kette) beschrieben. Eine detailliertere Beschreibung mittels Gyrationstensor S unterscheidet verschiedene Geometrien, durch die Aufteilung eines Ellipsoids in seine drei Raumachsen (bzw. Hauptachsen von S).

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i r_i^T = \frac{1}{N} \begin{bmatrix} \sum x_i^2 & \sum x_i y_i & \sum x_i z_i \\ \sum x_i y_i & \sum y_i^2 & \sum y_i z_i \\ \sum x_i z_i & \sum y_i z_i & \sum z_i^2 \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

Die Elemente der Kette r werden in S in ihren einzelnen Komponenten (x, y, z) angegeben. S ist quadratisch und nach einer Hauptachsentransformation liegt S in einer diagonalisierten Form vor, wobei die Elemente der Hauptdiagonalen wieder den Gyrationradius ergeben:

$$Sp(S) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i'^2 + y_i'^2 + z_i'^2) = \langle R_g^2 \rangle \quad (2.45)$$

Die geometrische Präferenz des Gyrationstensors lässt sich in einem einzigen Parameter, den Formparameter κ^2 , ausdrücken. Unter Verwendung der Hauptachsenkomponenten $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \text{ wobei } \lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3)$ beschreibt der Formparameter zwischen 0 und 1 eine relative Form-Anisotropie, welche für typische Werte von $\kappa^2 = 0, \frac{1}{4}, 1$ eine Kugel, flache Scheibe und ein Stab sind.

$$\kappa^2 = 1 - 3 \frac{\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_2 \lambda_3 + \lambda_3 \lambda_1}{(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)^2} \quad (2.46)$$

2.5.2 Krümmung und Torsion

Das Verhalten eines Abschnittes der Raumkurve $r(s)$ mit der Bogenlänge s kann mit Hilfe eines mitbewegten Dreibeins beschrieben werden. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit ist die Raumkurve durch eine Folge von Monomeren m der Homopolymerkette gegeben. Das Dreibein ist eine Orthonormalbasis aus den Einheitsvektoren \vec{t} , \vec{n} und \vec{b} als Tangenten-, Normalen- und Binormaleneinheitsvektor.

Diese Vektoren können durch Ableitungen einer Raumkurve¹¹ erhalten werden:

$$\vec{t}(m) = \frac{\dot{\vec{r}}(m)}{|\dot{\vec{r}}(m)|} \quad (2.47)$$

$$\vec{n}(m) = \frac{\dot{\vec{t}}(m)}{|\dot{\vec{t}}(m)|} \quad (2.48)$$

$$\vec{b}(m) = \frac{\dot{\vec{r}}(m) \times \ddot{\vec{r}}(m)}{|\dot{\vec{r}}(m) \times \ddot{\vec{r}}(m)|} . \quad (2.49)$$

Während der Tangentenvektor $\vec{t}(m)$ den Verlauf der Raumkurve $r(m)$ in jedem Punkt m beschreibt, zeigt die Ableitung $\dot{\vec{t}}(m)$ die Änderung entlang der Kette und führt auf die Krümmung:

$$\kappa(m) = \frac{|\dot{\vec{t}}(m)|}{|\dot{\vec{r}}(m)|} = \frac{|\dot{\vec{r}}(m)| |\ddot{\vec{r}}(m)| |\sin(\angle\{\dot{\vec{r}}(m), \ddot{\vec{r}}(m)\})|}{|\dot{\vec{r}}(m)|^3} . \quad (2.50)$$

Auf der rechten Seite in Gleichung 2.50 wird die Beziehung der ersten und zweiten Ableitung des Vektors $\vec{r}(m)$ verdeutlicht. Da beide Vektoren eine Ebene aufspannen, welche als Schmiegeebene bezeichnet wird, ist der Betrag der Krümmung maximal, wenn beide senkrecht aufeinander stehen und minimal ($\kappa = 0$), wenn $\ddot{\vec{r}}(m) \parallel \dot{\vec{r}}(m)$ gilt. Auf der Schmiegeebene gibt es einen Kreis (Schmiegekreis), welcher auf seinem (Schmiege-) Radius ρ die Ursprungs- und Aufpunkte der beiden Vektoren schneidet. Das Inverse des Schmiegeradius wird als Krümmung $\frac{1}{\rho} = \kappa(m)$ bezeichnet und ist die Abweichung des Tangentenvektors von einer Geraden.

Die Krümmung $\kappa(m)$ einer Parametrisierung ist für zwei aufeinander folgende Punkte in einer Ebene definiert, ein zusätzlicher Punkt fügt eine weiteren Dimension hinzu. Die Kette als Raumkurve im \mathbb{R}^3 wird durch die Torsion $\tau(m)$ als Abweichung der Ebenenfolge (\mathbb{R}^2) beschrieben.

$$\tau(m) = \frac{(\dot{\vec{r}}(m) \times \ddot{\vec{r}}(m)) \cdot \dddot{\vec{r}}(m)}{|\dot{\vec{r}}(m) \times \ddot{\vec{r}}(m)|^2} \quad (2.51)$$

Da $\dot{\vec{r}}(t) \propto \vec{t}(m)$ und $\ddot{\vec{r}}(t) \propto \vec{n}(m)$, folgt, dass das Kreuzprodukt in Gleichung 2.51 der Binormalenvektor $\vec{b}(m)$ ist, dieser steht im Skalarprodukt mit $\dddot{\vec{r}}(m)$ und zeigt die Änderung der Schmiegeebenen an.

Da die Homopolymerkette aus diskreten Punkten besteht und kein stetiger Pfad ist, lassen sich nicht alle Randpunkte, wegen der zweiten und dritten Ableitung, für die Krümmung und Torsion verwenden. Für die Berechnung der Krümmung werden drei Monomere benötigt, wodurch zwei Randmonomere keine Krümmungen aufweisen. Analog gilt dieses für die Torsion mit einer höheren Ableitung und weiteren Randpunkten ohne Torsion.

Ein Monomer weist keine Krümmung oder Torsion als einzelner Punkt auf. In der Auswertung ist jedoch die Darstellung gewählt, welche einem jeden Monomer ein κ oder τ zuweist. Dies bedeutet, dass die Fläche für die Krümmung für die Position 3 sich auf die

¹¹Im kontinuierlichen Fall wäre es eine dreifach differenzierbare Raumkurve.

folgenden Monomere 3-4-5 bezieht. Für die Torsion heißt dies die Änderung der Fläche, welche durch Monomere 3-4-5 aufgespannt wird, zu der der Monomere 4-5-6.

2.5.3 Steifigkeit

Die Steifigkeit wird in dem hier verwendeten Modell über die Bindungslänge L gewählt, jedoch gibt es eine Art effektive Steifigkeit der Homopolymerkette, welche über die Persistenz [85, 86] beschrieben wird. Diese zeigt für große Werte gestreckte Morphologien und beschreibt folglich steifer bzw. semiflexible Ketten [87]. Die Persistenzlänge ist wie der Gyrationradius ein Maß für die Ausdehnung der Kette. Für unendlich lange Ketten gilt, dass eine Orientierungs Korrelation K für verschiedene Segmentlängen innerhalb der Kette Δl aufsummiert die Persistenzlänge ist:

$$l_p = \int_0^\infty K(\Delta l) d(\Delta l) = l \sum_{j=i+1}^\infty \langle \cos(\Theta_{i,j}) \rangle . \quad (2.52)$$

Alternativ kann die Persistenz im zweiten Teil der Gleichung 2.52 mit dem Winkel $\Theta_{i,j}$ ausgedrückt werden. Dabei ist der Winkel ein Ensemblemittel und charakterisiert die Projektion vom Bindungsvektor mit dem Index i auf den von Index j . l ist hierbei die Bindungslänge.

In dieser Arbeit wird eine Art Persistenz durch den Kosinus entlang der Kette betrachtet. Dabei wird über ein Ensemblemittel pro Energie E das Skalarprodukt entlang der Kette für direkt benachbarte Monomere genutzt:

$$H(\Theta, E) = \left\langle \arccos \left(\sum_{j=i+1}^{N-1} \frac{b_i \cdot b_j}{|b_i| |b_j|} \right) \right\rangle_E . \quad (2.53)$$

Hierin sind b_i und b_j die Bindungsvektoren wovon es $(N - 1)$ bei einer Kettenlänge von N gibt. $H(\Theta, E)$ ist eine Verteilungsfunktion, welche die Häufigkeit des Winkels Θ bei der Energie E angibt. Für Zustandsenergien E , welche keine bevorzugten Winkel aufweisen, da sich die Winkel im Mittel aufheben gibt es keine Korrelationen. So zeigt eine steifere Kette mit hoher Zustandsenergie E eher Korrelationen für größere Winkel auf, während bei der flexiblen Kette dort durch die starke Variation an Winkeln keine solch starke Ausprägung zu erwarten ist.

2.5.4 Kontaktmatrix

Die Kontaktmatrix ist eine Observable, welche die gegenseitige Beziehung aller Kettenelemente auf einem Blick zeigt. Dabei gibt es Einträge, sobald ein attraktiver Wechselwirkungskontakt geschlossen ist. In Abbildung 2.9 ist eine beispielhafte Kontaktmatrix für eine flexible Kette für tiefe Temperaturen dargestellt. Die Morphologie ergibt hier eine kristalline Struktur. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Homopolymerenelemente gibt es kein Vorzugsende, von wo aus gezählt werden sollte und wegen dieser Symmetrie ist nur eine Halbmatrix aufgetragen. Zur Darstellung der symmetrisierten Information genügt es

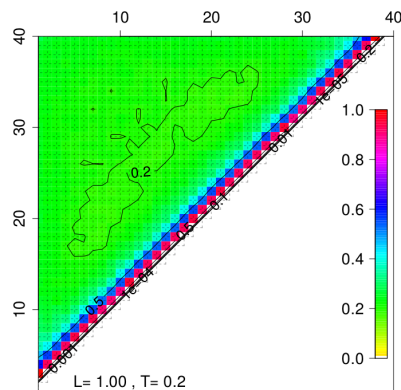


Abbildung 2.9: Kontaktmatrix einer flexiblen Homopolymerkette.

sogar ein Viertel der Matrixgrafik (die Hälfte des farbig gezeigten Bereiches) darzustellen. Aufgrund der Übersichtlichkeit und wegen des möglichen Vergleichs von symmetrisierter und nicht-symmetrisierter Matrix ist die hier gezeigte Matrixform ausgewählt.

Diagonalen parallel zur Hauptdiagonalen in der Matrix zeigen Wechselwirkungen von Monomeren mit fester chemischer Entfernung an. Die rote Diagonale ist beispielsweise der Nächste-Nachbar-Kontakt und die blaue Diagonale der Kontakt von Nachbarn dritten Grades. Gleichmäßige Flächen weisen auf keine bevorzugten Wechselwirkungspartner hin.

2.6 Monte-Carlo Bewegungs-Satz

Um den Konfigurationsraum effektiv durchlaufen zu können sind die richtigen Monte-Carlo Bewegungen ein wichtiges Werkzeug [78]. Diese stellen sicher, dass alle möglichen Konfigurationen erzeugt werden können und je effektiver der Satz ist, desto schneller kann der Konfigurationsraum durchlaufen werden. Im Folgenden wird die Homopolymerkette abstrahiert dargestellt, dabei sind meist die Enden blau und die Mitte eine schwarze Linie. Sich während der Bewegung ändernde Elemente werden mit rot für den alten Konfigurationsteil und grün für den neuen Konfigurationsteil gekennzeichnet.

Reptation

Der Reptation Bewegungstyp [88] in Abbildung 2.10 ist eine Kriechbewegung. Dabei wird ein Ende abgeschnitten (rote Kugel in Abb. 2.10) und am anderen Endmonomer beliebig angesetzt (grüne Kugel in Abb. 2.10).

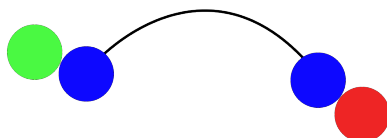


Abbildung 2.10: Reptation Bewegung einer Homopolymerkette.

Crankshaft / End-Bead-Rotation

Die Crankshaft-Bewegung (oder Kurbelwellenbewegung) und die End-Bead-Rotation Bewegung sind wie das Kriechen ein Bewegungstyp, welcher die Position eines einzelnen Monomers verändert. Die Kurbelbewegung (Abb. 2.11 (a)) erfolgt hierbei innerhalb der Kette, da ein Monomer zwischen den beiden benachbarten Monomeren auf der Verbindungsachse (violett-gestrichelte Linie in Abb. 2.11 (a)) zwischen den Nachbarn rotiert wird. die End-Bead-Rotation Bewegung (Abb. 2.11 (b)) lässt hingegen ein Endmonomer rotieren.

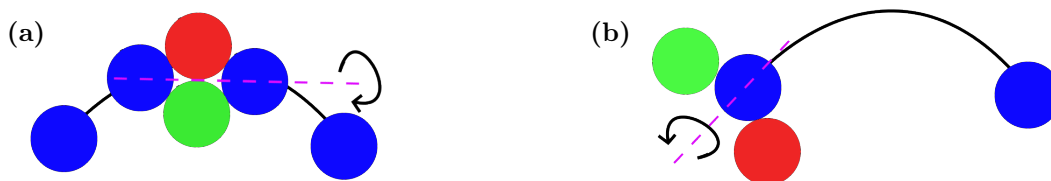


Abbildung 2.11: Crankshaft und End-Bead-Rotation Bewegung einer Homopolymerkette.

Pivot

Sowohl die Reptation als auch die Rotationen sind lokale Veränderungen [89], welche einen kleinen Einfluss auf die Energie aufweisen. Die Pivot [90] Bewegung in Abbildung 2.12 kann hingegen größere Teile der Kette bewegen und größere Konformationsänderungen und somit auch größere Energieänderungen erzeugen. In Konfigurationen mit hoher Dichte bzw. kollabierten Ketten sind die Erfolgsaussichten für eine Akzeptanz dieses Bewegungstyps eher gering, da ein Hartschalenüberlapp von nicht direkt benachbarten Monomeren nicht zugelassen ist. In der Abbildung wird ein beliebiges Monomer zwischen den Endmonomeren gewählt. Je nach Wahl wird der Homopolymerteil vor oder hinter dem gewählten Monomer um einen beliebigen Winkel gedreht.

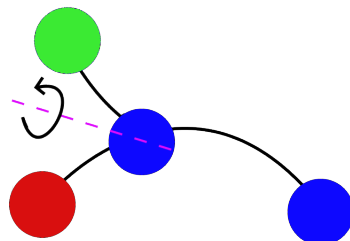


Abbildung 2.12: Pivot Bewegung einer Homopolymerkette.

End-Bridging

Die Bridging Bewegungen [91, 92] (oder backbite) in Abbildung 2.13 sind vom Typ her keine Bewegungen, welche die globale Morphologie wie Gyrationradius ändern. Wenn die Abfolge der Monomere als ein Weg entlang der Kette verstanden werden kann, so suchen die Bridging Bewegungen einen neuen Weg zwischen den Kettenenden. Dies ist vor allem

dann erfolgreich, wenn die Kettenelemente nahe beieinander liegen, denn dann kann durch Entfernen und neu Anlegen einer Kugel neu „gebrückt“ werden. Dieser Bewegungstyp verlegt eines der beiden Kettenenden an eine andere Position.



Abbildung 2.13: Endbridging für eine Homopolymerkette.

Double-Bridging

Für die doppel Brückenbildung [93, 92] in Abbildung 2.14 muss die Konfiguration ebenfalls dicht sein um zwei Paare für einen Austausch zu finden. Gleichzeitig muss jedoch genügend Platz vorhanden sein um zwei brückende Monomere einzufügen („cut and rewire“). Um eine erfolgreiche Bewegung zu erzeugen müssen die beiden angenäherten Kettenelemente antiparallel zueinander sein. Da es vor und nach den Brückbewegungen unterschiedliche Anzahlen von Monomeren in der näheren Nachbarschaft gibt, besitzt die Rückbewegung bzw. das Rückbrücken nicht die gleiche Wahrscheinlichkeit. Somit muss ein Ausgleichsfaktor in das Akzeptanzkriterium während der Simulation eingebracht werden, welcher eine effektive Bewegung im Konfigurationsraum mit Umkehrbarkeit der Bewegungen garantiert. Dies gilt für beide Brückbewegungen!



Abbildung 2.14: Doublebridging für eine Homopolymerkette.

3. Methodenentwicklung

3.1 Stochastic Approximation Monte-Carlo Methode

Die Stochastische Approximations Monte-Carlo (SAMC) Methode wurde in ihrer Entwicklung durch Liang et al. [44] hauptsächlich in einem mathematischen Kontext getestet. In diesem Abschnitt liegt der Fokus auf der Anwendung der SAMC Methode für Homopolymerketten, sodass die Einsatzmöglichkeit der SAMC Methode als Alternative zur häufig genutzten ursprünglichen Wang-Landau Monte-Carlo Methode getestet wird [94, 95].

3.1.1 Vergleich Simulationszeiten

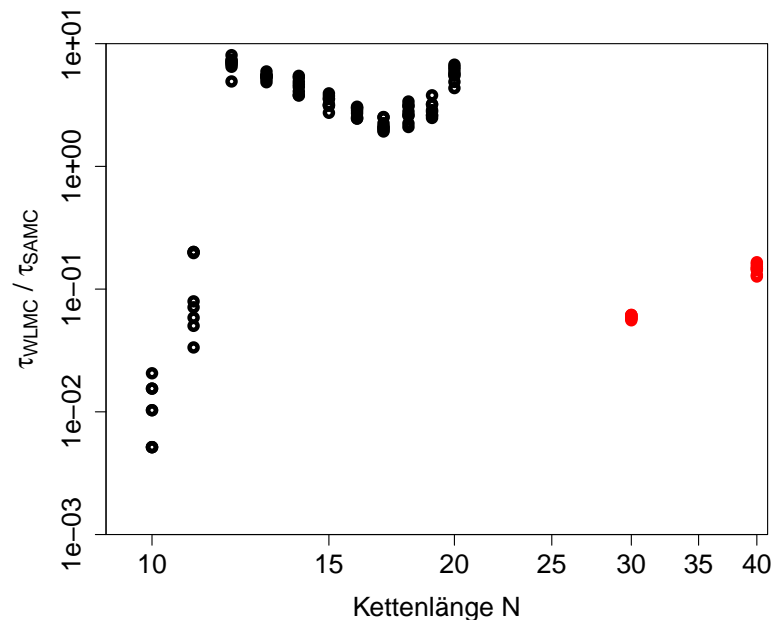


Abbildung 3.1: Vergleich von Simulationslaufzeiten als Quotient von WLMC/SAMC für verschiedene Kettenlängen $N = 10$ bis 40 . Die für diesen Vergleich verwendeten flexiblen Ketten wurden in gleichen Energiefenstern simuliert bis zu einem $\gamma = 10^{-6}$. Für rote Punkte wurde ein 5% geringeres Energieintervall in WLMC Simulationen gewählt.

Abbildung 3.1 zeigt den Vergleich von Simulationszeiten beider Methoden in Einheiten von Monte-Carlo Schritten (MCS), indem der Mittelwert aus 8 Simulationszeiten von WLMC durch die SAMC Simulationszeit dividiert wurden. Beide Methoden sind in Abbildung 3.1 je Kettenlänge im gleichen Energieintervall simuliert. Für die kurzen Kettenlängen $N = 10$ und 11 ist die Simulationszeit der WLMC Methode deutlich kürzer, da hier wesentlich weniger Schritte für das Wang-Landau Flachheitskriterium benötigt werden, als die fest eingestellte Anzahl an Simulationsschritten bei der SAMC Methode. Ab einer Kettenlänge von $N = 12$ ist eine deutliche Beschleunigung der SAMC gegenüber der WLMC Methode zu erkennen. Aus praktischen Gründen wurde für die rot markierten Kreise in Abbildung 3.1 das Energiefenster der WLMC Methode um 5% verkleinert, da die WLMC Simulationszeiten stark ansteigen. Das starke Absinken der Simulationszeiten zeigt, dass bei der WLMC Simulation die Wahl der Energiegrenzen einen starken Einfluss auf die Simulationszeit haben kann. Für die hier gezeigten Vergleichssimulationen wurde bis zu einem Modifikationsfaktor $\gamma = 10^{-6}$ simuliert.

Die Simulationsläufe für den Zeitvergleich beider Methoden sind gleichzeitig Grundlage für eine Gegenüberstellung der errechneten mikrokanonischen Entropien $S(E) = \ln[g(E)]$ in Abbildung 3.2 und 3.3.

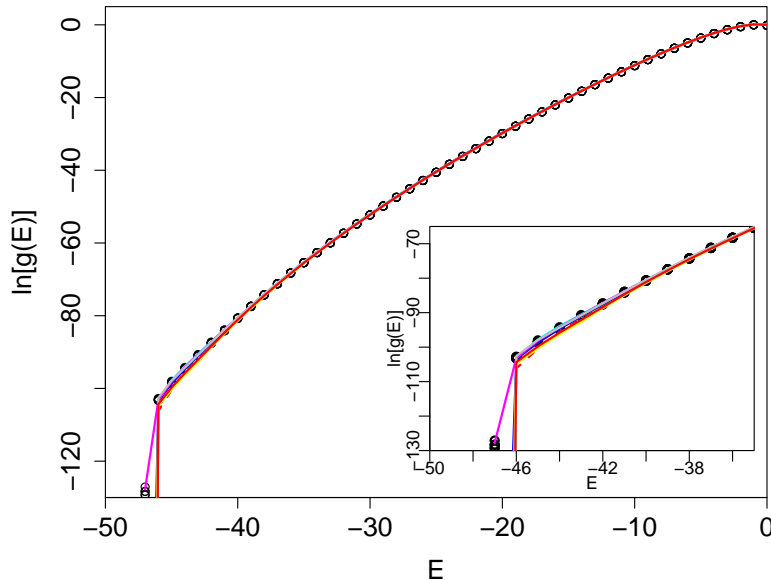


Abbildung 3.2: Zustandsdichten einer flexiblen Kette ($L = 1,00$) für SAMC (farbige Linien) und WLMC (Kreise) für verschiedene Abbruchbedingungen mit $\gamma_{min} = 10^{-6}$ und $\gamma_{min} = 10^{-8}$ für SAMC bzw. WLMC. Eine vergrößerte Darstellung des Tiefenergiebereichs ist in der Einsatzgrafik gezeigt.

Abbildung 3.2 zeigt Simulationen mit der Bindungslänge $L = 1,00$ bei einer Kettenlänge $N = 20$ mit den Abbruchbedingungen $\gamma_{min} = 10^{-6}$ für SAMC und $\gamma_{min} = 10^{-8}$ für WLMC. Mit einem Zeitgewinn vom Faktor 33 weisen die Ergebnisse der Simulationen der SAMC Methode (farbige Linien in Abb 3.2) eine gute Übereinstimmung mit den

aus der WLMC-Methode (schwarze Kreise in Abb 3.2) auf. Dabei sind alle Kurven auf den Anfangswert $\ln[g(E = 0)] = 0$ in den Koordinatenursprung verschoben. Bei den tiefen Energien (Einsatzgrafik in Abb. 3.2) weisen beide Methoden ein noch unzureichend konvergiertes $S(E)$ auf.

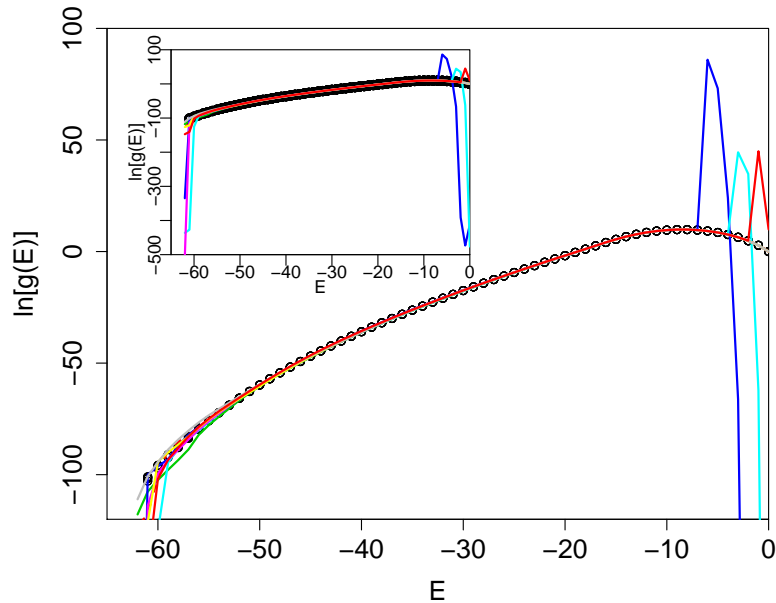


Abbildung 3.3: Zustandsdichten einer semiflexiblen Kette ($L = 0, 60$) für SAMC (farbige Linien) und WLMC (Kreise) für verschiedene Abbruchbedingungen mit $\gamma_{min} = 10^{-6}$ und $\gamma_{min} = 10^{-8}$ für SAMC bzw. WLMC. Die Konvergenz aller SAMC ($t_0 = 100, \gamma_0 = 1$) Läufe ist für Hoch- und Tiefenergiebereich teilweise verschieden. Die Einsatzgrafik ist eine herausgezoomte Ansicht um die großen Sprünge in der mikrokanonischen Entropie für die SAMC Läufe zu erkennen.

Die Simulationsergebnisse bei der Bindungslänge $L = 0, 60$ zeigen unterschiedliche Resultate wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Hierbei sind im Hochenergiebereich drei von acht Simulationen nicht ausreichend gut konvergiert, welches sich in starken Variationen zeigt. Aufgrund des problematischen Hochenergiebereichs sind alle Kurven auf den gemeinsamen mittleren Energiebereich geschoben. Im Tiefenergiebereich treten erwartungsgemäß Abweichungen der Simulationen untereinander auf, welches auf den nicht ausreichend besuchten Bereich zurückzuführen ist. Die Artefakte im Hochenergiebereich folgen aus den gewählten Updates des Modifikationsfaktors $\gamma_0 = 1$. Dieser führt für den Simulationsanfang bei $L = 0, 60$ zu einem großen Drift, welcher die mikrokanonische Entropie zu schnell in einem zu schmalen Energiebereich aufbaut. Wenn die Simulation die Schwelle $t = t_0$ erreicht hat und der Modifikationsfaktor nun abfällt, kann bereits eine zu große Barriere aufgebaut sein, sodass die Erzeugung der richtigen Verhältnisse in Bereich um die Barriere sehr lange dauern kann. Die Einsatzgrafik in Abbildung 3.3 zeigt, dass bei der blauen Kurve die höchsten Energien zum Beginn der Simulation besucht wurden, anschließend sich die Barriere aufbaute und die Simulation im unteren Teil von $S(E)$ verweilte. Um diese

Barriere auszugleichen muss das gesamte $S(E)$ angehoben werden, welches sich während einer laufenden Simulation verlangsamt, da der Modifikationsfaktor beständig abnimmt.

Die Probleme des ungleichmäßigen Wachstums existieren nicht nur bei der SAMC Methode, denn solche Barrieren können auch bei der WLMC Methode entstehen. Bei WLMC sind jedoch keine solchen Barrieren am Ende der Simulation erhalten geblieben, da das Besuchshistogramm eine Reduktion des Modifikationsfaktors steuert und somit permanent die Simulationszeit anpasst (verlängert).

Eine Lösung dieser Barriere-Situation kann mit Hilfe der Anpassung von Simulationsparametern wie: γ_0 , t_0 und γ_{min} geschehen.

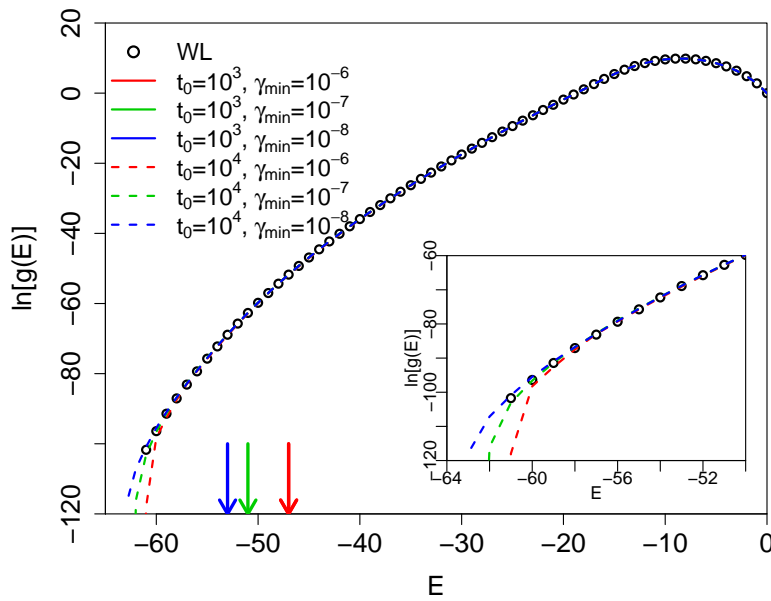


Abbildung 3.4: SAMC Simulationen (bunte Linien) für unterschiedliche γ_{min} , t_0 Kombinationen verglichen mit der WLMC Methode (Kreise). Simulationen mit $t_0 = 10^{-3}$ erreichen weniger kleine besuchte Energien wie es durch die Pfeile gekennzeichnet ist. Die Einsatzgrafik zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des tiefen Energiebereiches.

In Abbildung 3.4 ist ein Vergleich verschiedener t_0 und γ_{min} Werte bei konstantem $\gamma_0 = 0,01$ dargestellt. Der durch γ_0 erzeugte Drift ist für die neue Wahl von (von $\gamma_0 = 1$ auf $\gamma_0 = 0,01$) deutlich reduziert, was zur Folge hat, dass die kleinsten besuchten Energien höher sind. Der rote, grüne und blaue Pfeil in Abbildung 3.4 zeigen die niedrigsten besuchten Energien für $t_0 = 10^3$ an. Dabei wird das Erreichen von tieferen Energien durch die Erhöhung der Gesamtanzahl der Simulationsschritte (kleineres γ_0) erreicht.

Nachdem der Faktor γ_0 so gewählt wurde, dass keine Artefakte mehr bei den oberen Energien auftreten, führt die Vergrößerung von t_0 zur Verbesserung im Tiefenergiebereich. Die Vergrößerung des Vorfaktors t_0 um den Faktor 10 verlängert die Simulation während der Anfangsphase und schafft ein vorläufiges Gefälle. Dieses Gefälle reicht aus um die Simulation zu niedrigeren Zustandsenergien zu treiben und somit in kürzerer Zeit zu den WLMC Resultaten zu konvergieren.

3.1.2 Wichtungsfunktion (bias)

Um die Konvergenz der mikrokanonischen Entropie in problematischen Bereichen zu verbessern wird die Anwendung einer Wichtungsfunktion erprobt. Problematische Bereiche sind hierbei schwer zugängliche Regionen im Konfigurationsraum wie bspw. der Tiefenergiebereich. Solange die Summe der Wichtungsfunktion auf eins normiert ist kann eine beliebige Funktion gewählt werden.

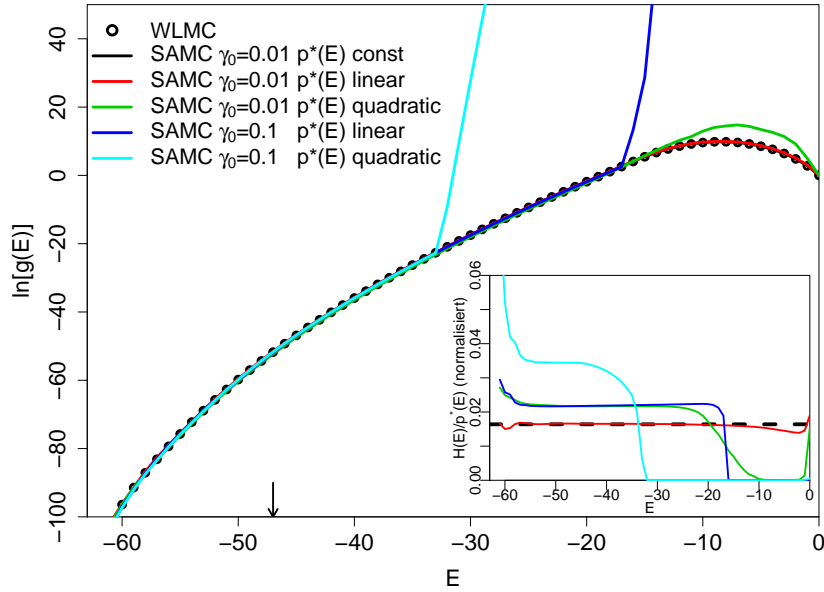


Abbildung 3.5: Logarithmus der Zustandsdichte für verschiedene SAMC Simulationen ($L = 0,60$, $N = 20$) mit verschiedenen Wichtungs-Funktionen (farbige Linien) im Vergleich mit dem WLMC Simulationsresultat (Kreise). Die SAMC Simulation mit konstantem Bias (tiefste Energie durch schwarzen Pfeil gezeigt) erreicht nicht die tiefen Energien wie mit linearen bzw. quadratischen Bias Funktionen. Der Hochenergiebereich ist bei voreingestelltem größten Drift γ_0 schlechter konvergiert, erreicht jedoch einfacher tiefere Energien. Die Einsatzgrafik zeigt die korrigierten Besuchshistogramme für die gezeigten Simulationen.

Die hier gewählten Funktionen sind linear und quadratisch:

$$p^*(E) = \frac{|E| + 1}{N_1} \quad N_1 = \sum_{E=-61}^0 (|E| + 1) \quad (3.1)$$

$$p^*(E) = \frac{(|E| + 1)^2}{N_2} \quad N_2 = \sum_{E=-61}^0 (|E| + 1)^2 \quad (3.2)$$

Dabei sind N_1 und N_2 die Normierungen der Wichtungsfunktionen.

In Abbildung 3.5 werden verschiedene Simulationseinstellungen der SAMC Simulation mit der WLMC Methode bei der Bindungslänge $L = 0,60$ verglichen. Für alle SAMC

Simulationen wurden $\gamma_{min} = 10^{-7}$ und $t_0 = 10^3$ konstant gehalten. Das SAMC Simulationsergebnis mit konstanter Wichtungsfunktion zeigt mit dem schwarzen Pfeil, dass bis zur niedrigsten Energie $E = -47$ eine gute Übereinstimmung mit dem WLMC Resultat (schwarze Kreise) besteht. Jede der nicht konstanten Wichtungsfunktionen zeigt einen verbesserten Drift zu den tieferen Energien. Mit dem Vorfaktor $\gamma_0 = 0,1$ ist jedoch der voreingestellte Drift zu stark in Richtung der tieferen Energien, als dass der Hochenergiebereich ausreichend besucht wird. Der Vorfaktor $\gamma_0 = 0,01$ zeigt jedoch zusätzlich den Hochenergiebereich deutlich verbessert gemessen am WLMC Resultat. Für beide γ_0 Vorfaktoren gilt, dass die lineare Wichtungsfunktion den Hochenergiebereich besser abdeckt. Als Beurteilung der Qualität dient das normierte Besuchshistogramm aus der Einsatzgrafik in Abbildung 3.5. Die Referenz bildet die ideale Gleichverteilung $1/E_{min} = 1/61$ als schwarz gestrichelte Linie. Aus den Besuchshistogrammen wurde die Wichtungsfunktion heraus gerechnet. Die lineare und quadratische Simulation bei $\gamma_0 = 0,1$ zeigt wie bei $\ln[g(E)]$, dass nur Teile des Energieintervalls gleichmäßig besucht wurden. Für $\gamma_0 = 0,01$ ist für den linearen Fall das beste Ergebnis zu beobachten, während die quadratische Wichtungsfunktion im Hochenergiebereich noch nicht ausreichend konvergiert ist, aber keinen starken Sprung mehr aufweist.

Die SAMC Simulation mit $\gamma_0 = 0,01$ und linearer Wichtungsfunktion liegt innerhalb des häufig verwendeten 20-prozentigen Konvergenzkriteriums für WLMC Simulationen und zeigt eine Beschleunigung von WLMC : 6168 *min* zu SAMC: 117 *min* um ca. einen Faktor 50.

Bisher war bei der Kettenlänge $N = 20$ zu sehen, dass durch den Einfluss der Wichtungsfunktion die Simulation tiefere Energiezustände erreicht, während der Hochenergiebereich ohne zusätzlichen Drift besser konvergiert.

Bei der Kettenlänge $N = 40$ in Abbildung 3.6 wird nun der gesamte Energiebereich in zwei Fenster aufgeteilt. Da der Hochenergiebereich ohne Wichtungsfunktion gute Resultate liefert, kann in diesem Bereich auf weitere Feineinstellung der Simulationsparameter verzichtet werden. Im Tiefenergiebereich erweitert jede vorher gezeigte Wichtungsfunktion den besuchten Energiebereich, sodass in Abbildung 3.6 zwischen den verschiedenen Wichtungsfunktionen unterschieden werden kann. Die mikrokanonische Gesamtentropie ist im Überlapp-Bereich der beiden Fenster $[-148, -64]$ und $[-84, 0]$ zusammengesetzt, wobei alle Simulationen mit einem $\gamma_0 = 0,01$, $t_0 = 1000$ bis zu einem minimalen Modifikationsfaktor $\gamma_{min} = O(10^{-8})$ simuliert wurden.

Wie zu erwarten, treibt der quadratische Wichtungsfunktion die simulierten Energien zu tieferen Energiezuständen. Auch die lineare Wichtungsfunktion kommt zu tieferen Zuständen als Simulationen mit konstanten Wichtungsfunktionen welches effektiv keine Wichtung bedeutet. Alle mikrokanonischen Entropien liefern bis kurz vor den offensichtlich nicht konvergierten Bereichen (Abflachung) eine gute Übereinstimmung.

Die Qualitäten der Simulationen sind in der Einsatzgrafik aus Abbildung 3.6 als die normierten und jeweils entwichteten Histogramme zu beurteilen. Die gepunktete Linie zeigt dabei das 20%tige-Konvergenzkriterium (vgl. WLMC) an. Darin ist zu erkennen, dass der Hochenergiebereich gut konvergiert ist und auch die Tiefenergiebereiche in großen Bereichen gut konvergiert sind. Simulationen mit der quadratischen Wichtung brechen für

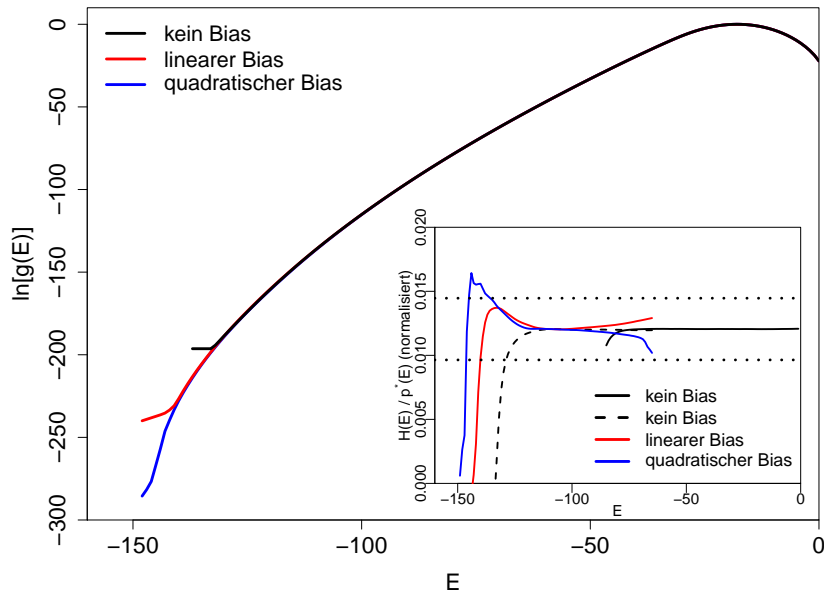


Abbildung 3.6: Logarithmus der Zustandsdichte für verschiedene SAMC Simulationen ($L = 0, 60$, $N = 40$) mit verschiedenen Bias-Funktionen (farbige Linien). Zustandsdichte in mehreren Fenstern errechnet, wobei im Tiefenergiebereich verschiedene Bias-Funktionen verschieden tiefe Energien besuchen. Einsatzgrafik zeigt die korrigierten Besuchshistogramme mit dem 20% Konvergenzkriterium (gepunktete Linien) der WLMC Methode.

tiefe Energien aus dem 20%-Kriterium aus. Auch der Hochenergiebereich dieses Fensters zeigt bei den linearen und quadratischen Wichtungen, dass zusammenhängende Bereiche aus dem Überlapp gewählt werden müssen, welche nicht zwangsläufig dem gesamten Überlappbereich entsprechen. Unabhängig von den konvergierten Bereichen sind die tiefsten besuchten Energien ohne Wichtung $E = -138$, mit linearer Wichtung $E = -145$ und mit der quadratischen Wichtung $E = -148$.

4. Steife Homopolymerkette

In diesem Kapitel werden Bindungslängenvariation und somit die Auswirkung der Änderung von Steifigkeit diskutiert. Dies bildet einen ersten Schritt hin zu physikalisch realistischen Modellen, weist aber durch seinen hohen Grad an Abstraktion eine überschaubare Anzahl an Parametern auf. Trotz der wenigen Parameter und der vermeintlichen Einfachheit ist das Verhalten von steifen Ketten nicht trivial. Zustandsdiagramme, winkelabhängige Darstellungen und Abstandsparameter liefern einen Überblick zum Verhalten von Homopolymerketten in verschiedenen Steifigkeitsbereichen. In diesem Kapitel werden für Kettenlängen $N = 20$ und $N = 40$ die Größen, welche zum Zustandsdiagramm führen und das Zustandsdiagramm selbst diskutiert [96].

4.1 Aufteilung in drei Steifigkeitsregionen

Eine Unterteilung der Homopolymerketten kann, wie in Abbildung 4.1 gezeigt, mittels der Bindungslänge L und dem Wechselwirkungsabstand σ erfolgen. Zur Veranschaulichung der Beweglichkeit der Nachbarkugeln wird der Anteil der Oberfläche aufgezeigt.

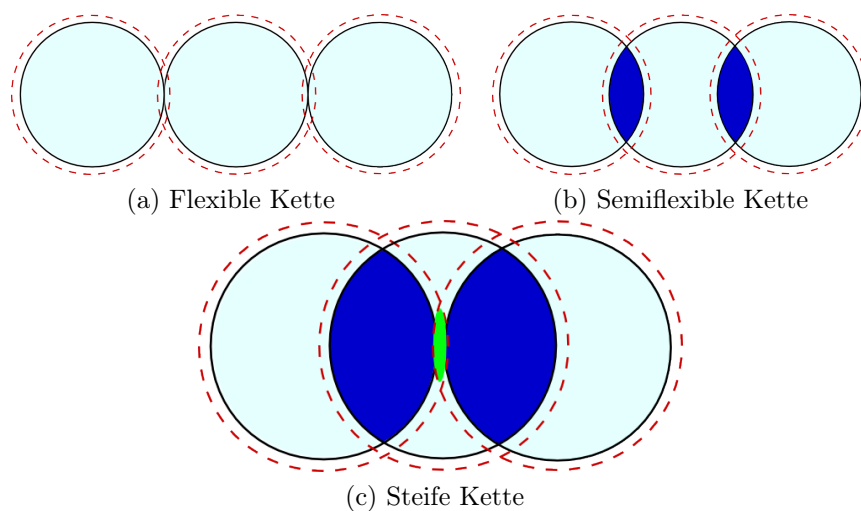


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung zur Unterscheidung von Steifigkeiten in Homopolymerketten.

Bei einer Bindungslänge $L = 1,00$ berühren sich die Kugelschalen, für direkt benachbarte Monomere in nur einem Punkt (siehe Abbildung 4.1a). Dieser Fall wird als flexibel bezeichnet und es steht der Nachbarkugel $A_O^{frei}/A_O^{Kugel} = 75\%$ von der Gesamtkugeloberfläche ($A_O^{frei} = \frac{\pi}{2} \cdot 1,5$, $A_O^{Kugel} = 4 \cdot \pi \cdot 0,25$) zur Positionierung zur Verfügung.

Der semiflexible Fall in Abbildung 4.1b erzeugt bei den direkten Nachbarn einen Überlapp, welcher durch die dunkelblauen Bereiche dargestellt wird. Die Bindungslänge befindet sich in diesem Fall zwischen $0,55 < L < 1,0$ und ergibt eine geringere freie Kontaktfläche ($63,75\% < A_O^{frei}/A_O^{Kugel} < 75\%$ bzw. $\frac{\pi}{2} \cdot 1,275 < A_O^{frei} < \frac{\pi}{2} \cdot 1,5$) als bei der flexiblen Kette.

Für $0,5 < L < 0,55$ sind die Ketten sehr stark in ihrem Bewegungsraum eingeschränkt ($62,5\% < A_O^{frei}/A_O^{Kugel} < 63,75\%$ bzw. $\frac{\pi}{2} \cdot 1,25 < A_O \leq \frac{\pi}{2} \cdot 1,275$) und werden in dieser Arbeit als steif bezeichnet. In Abbildung 4.1c ist neben der dunkelblauen Hartschalenüberlappregion noch eine weitere hellgrüne Überlappregion gekennzeichnet. Diese hellgrüne Region weist auf das Wechselwirken von übernächsten Nachbarn hin, welches der Grund für einen Energie-Offset ist. Das heißt, dass gestreckte Konfigurationen, welche im flexiblen und semiflexiblen Fall durch die Energie $E_{max} = 0$ charakterisiert werden, hier eine maximale Energie¹ $E_{max} = \epsilon(N - 2)$ besitzen ($\epsilon = 1$).

4.2 Kanonische und mikrokanonische Analyse für Kettenlänge $N=20$

Im folgenden Abschnitt werden die Auswirkungen der Steifigkeit anhand von kanonischer- und mikrokanonischer Analyse diskutiert. Sowohl zweiter Ordnung als auch erster Ordnung Pseudophasenübergangverhalten kann mit beiden Analysen detektiert werden. Dabei werden der Gyrationradius $\langle R_g^2(T) \rangle$, bzw. dessen Temperaturableitung $d\langle R_g^2(T) \rangle/dT$ und die spezifische Wärmekapazität $C_V(T)$ als kanonische Parameter, vorrangig zur Bestimmung von kollektiven Phänomenen, genutzt. Die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion $P(E, T)$ ist dabei das Werkzeug, welches die beiden Ordnungen voneinander abgrenzt. Des Weiteren wird sowohl für kollektives als auch für koexistentes Verhalten der isolierten Kette die mikrokanonische Analyse durch die inverse mikrokanonische Temperatur $T^{-1}(E)$ und die mikrokanonische spezifische Wärme $c(E)$ bzw. $\gamma(E) = dT^{-1}(E)/dE$ verwendet.

Die Kettenlänge $N = 20$ entspricht einer sehr kurzen Kette und bereitet daher teilweise starke Probleme in der Identifikation von Zustandsänderungen. Hierbei bewirkt der diskrete Charakter des Wechselwirkungspotentials, dass die mikrokanonische Analyse einen gewissen Spielraum in der Interpretation der Ergebnisse zulässt.

Der Reihenfolge der Abhandlung von steifen $L = 0,52$ hin zu flexiblen Ketten $L = 1,00$ liegt keine weitere Bedeutung zugrunde.

¹Zu beachten ist, dass die Energien in Einheiten von ϵ angegeben sind, d.h. $E = E'/\epsilon$.

4.2.1 Die steife Kette

Als größte Steifigkeit wurde die Bindungslänge $L = 0,52$ verwendet. Für sehr kleine Bindungslängen L (mit Kugelradien $\sigma = 1$) und bei einem Wechselwirkungsradius $\lambda\sigma = 1,1$ interferieren die Monomere so stark, dass die übernächsten Nachbarn (Nachbarn 3. Grades) in jeder möglichen Position *immer* einen „Offset“-Energiebeitrag liefern. Es ist möglich kleinere Bindungslängen als die hier verwendete $L = 0,52$ zu wählen, jedoch liefern diese nur noch die „Offset“-Energie $E = (N - 2)$.²

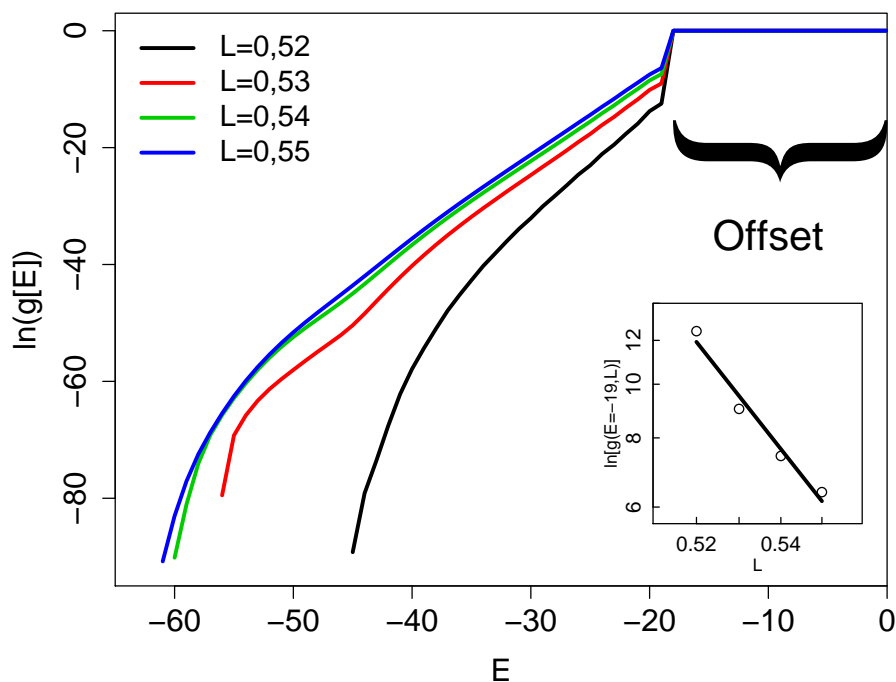


Abbildung 4.2: Logarithmus der Zustandsdichten von Homopolymerketten $N = 20$ für verschiedene Bindungslängen L . Der durch die geschweifte Klammer angezeigte „Offset“ resultiert aus geometrischen Beschränkungen, die eine von 0 verschiedene Energie der kontaktfreien Homopolymerkette erzeugt. Erst ab den drittnächsten Nachbarmonomeren kann es Energiebeiträge geben. Die Einsatzgrafik zeigt in einer doppelt-logarithmischen Darstellung die Sprunghöhe der Kante bei $E = (N - 2)$ in Abhängigkeit von L .

Ausgehend von der gestreckten steifen Kette ($0,55 \geq L \geq 0,52$) liefert die erste, durch MC-Bewegungen hervorgerufene Energieänderung, einen Sprung in der Entropie bei der „Offset“-Energie. Mit zunehmender Steifigkeit nimmt die Höhe dieses Sprunges zu und beschreibt somit eine starke Einschränkung des Konfigurationsraumes für Zustände unterhalb der maximalen Zustandsenergie. Speziell für die steifsten Fälle kann es aus technischer Sicht problematisch werden, diese Kante für ein gutes $\ln[g(E)]$ zu approximieren. Solch große Sprünge im Besuchshistogramm anzugleichen, und somit das richtige

²Gültigkeit nur für Ketten mit Überlapp von Nachbarn 3. Grades im Bereich $\frac{2}{3}\lambda < L < \lambda$.

Verhältnis in der Entropie zu erzeugen, erfordert ein häufiges Überwinden dieser Kante. Aus technischer Sicht hängt, in Anbetracht der Simulationszeit, die Konvergenz der Entropie-„Stufe“ besonders von Simulationsparametern wie bspw. Startkonfiguration und Modifikationfaktor ab.

Unterhalb der Kante verläuft die Kurve etwas „rauer“, geht jedoch für tiefere Energien wieder in glatteres Verhalten über. Dieses Verhalten ist am stärksten ausgeprägt bei den kleinsten Bindungslängen der steifen Ketten, zeigt sich allerdings auch für die anderen Bindungslängen.

Die Zustandsdichte für $L = 0,52$ setzt sich am stärksten von den anderen Zustandsdichten ab, da sie den stärksten Anstieg und die größte Minimalenergie besitzt.

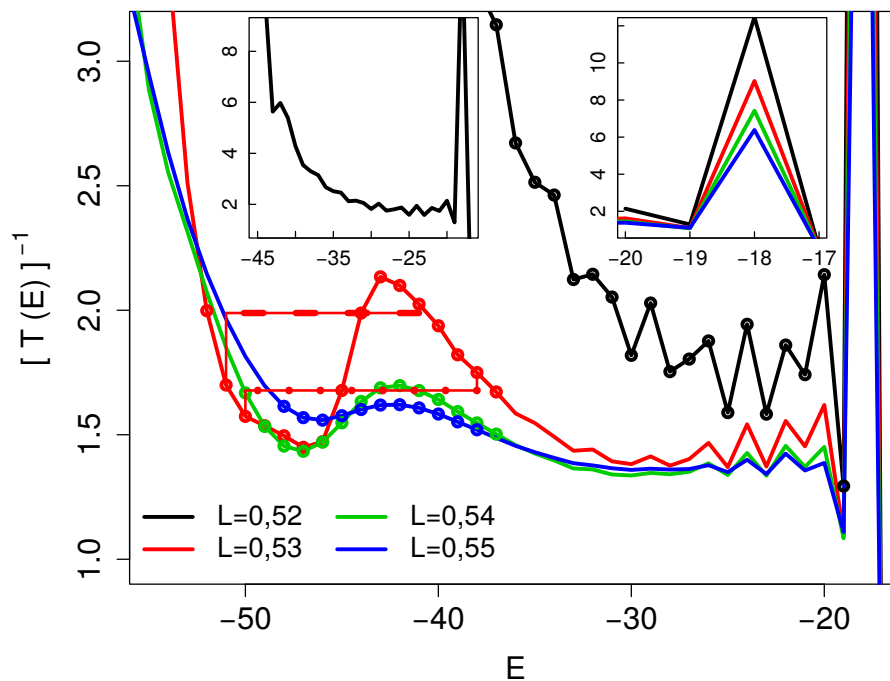


Abbildung 4.3: Inverse mikrokkanonische Temperatur von Homopolymerketten $N = 20$ für verschiedene Bindungslängen L . Punkte auf der schwarzen Linie verdeutlichen das nicht-monotone Verhalten für die steifste Kette. Punkte auf der roten, grünen und blauen Linie zeigen die für eine Gibbs-Konstruktion in Betracht kommenden Punkte. Rot gepunktet-gestrichene und rot gestrichelt-gestrichene Linie zeigen zwei mögliche Ansätze für Gibbs-Konstruktion bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Einsatzgrafik rechts verdeutlicht den Sprung von der „Offset“-Energie zur ersten Kontakt-Energie durch Nachbarn vom mindestens 4. Grade. Die Einsatzgrafik links zeigt den gesamten Kurvenverlauf für $L = 0,52$ auch für tiefere Energien.

Um ein besseres Verständnis für das Verhalten der mikrokkanonischen Entropie zu erlangen, wird die Ableitung der Entropie, oder die **inverse mikrokkanonische Tem-**

peratur $T^{-1}(E) = d(\ln[g(E)])/dE$ (Abb. 4.3), genutzt. Dabei treten eine Vielzahl von interessanten Effekten wie Sprünge, Monotonieschwankungen und Signaturen für Pseudophasenübergänge auf, welche nun abschnittsweise diskutiert werden.

Beginnend vom oberen Ende der Energieskala zeigt sich für steife Ketten die „Offset“-Energie, welche eine spezielle Eigenschaft für steife Ketten ist und für semiflexible und flexible Ketten nicht existiert. Genau genommen ist die in Abbildung 4.2 dargestellte konstante Linie im Hochenergiebereich von $S(E)$ nicht korrekt, da sie suggeriert, dass Zustände in diesem Bereich mit gleicher Wahrscheinlichkeit anzutreffen sind. Dem ist jedoch nicht so, da Zustände größer als die „Offset“-Energie $E > (N - 2)$ nicht existieren. Dennoch beginnt die Darstellung der Energieskala bei 0 um im Vergleich mit den semiflexiblen und flexiblen Ketten Unterschiede anzudeuten.

Direkt an den „Offset“-Bereich schließt sich ein markanter Sprung an, welcher bedeutet, dass Zustände vor und nach dem Sprung unterschiedliche Temperaturen aufweisen. Dieses Verhalten ist in der Hauptgrafik in Abbildung 4.3 aufgrund der Übersichtlichkeit nur angedeutet. Die rechte Einsatzgrafik aus Abbildung 4.3 stellt diesen Ausschnitt vergrößert für den Hochenergiebereich dar, sodass das Anwachsen der inversen Temperatur für alle betrachteten steiferen Ketten ersichtlich wird. Somit existieren, wie bereits erwähnt, bei der höchsten inversen Temperatur im Hochenergiebereich, nur gestreckte Ketten, welches speziell für die steifste Kette genau der „Offset“-Energie entspricht. Die Zustände, welche durch die „Offset“-Energie repräsentiert werden, haben eine ähnliche Temperatur wie Zustände bei niedrigen Energien. Eine starke Reduktion der Temperatur erfolgt durch den ersten geschlossenen Kontakt. Je steifer die Kette, bzw. je kürzer die Bindungslänge der Kette, desto größer ist der Temperatursprung dieser gestreckten Konfigurationen zu Konfigurationen mit einem Energiebeitrag. Ein solches Verhalten lässt eine gewisse Systematik des Verhältnisses Sprunghöhe - Bindungslänge vermuten. Aus der doppelt logarithmischen Einsatzgrafik der Abbildung 4.2 ist zu entnehmen, dass in der doppelt-logarithmischen Darstellung ein einfacher linearer Zusammenhang³ bzw. ein Potenzgesetz zu erkennen ist.

Bei der weiteren Betrachtung hin zu niedrigeren Energien schließt sich direkt an den Sprung ein von starken Monotonieschwankungen gezeichneter Bereich an, welcher bei allen Bindungslängen vorhanden sind. Dabei sind die Schwankungen bei der Bindungslänge $L = 0,52$ am stärksten ausgeprägt, was durch die schwarzen Punkte auf der schwarzen Kurve (Abb. 4.3) verdeutlicht wird. In der Konsequenz bedeuten diese starken Schwankungen, dass keine sinnvolle mikrokanonische Analyse durchgeführt werden kann, jedoch werden für $L > 0,52$ die Temperaturschwankungen für abnehmende Energien flacher und die Graphen somit mikrokanonisch analysierbar. Auffällig ist, dass im Bereich der Schwankungen die jeweiligen Minima und Maxima die gleiche Position (Energie) aufweisen und mit abnehmender Steifigkeit die Amplitude sinkt.

Diese Schwankungen könnten als ein Beleg für nicht ausreichende Konvergenz der mikrokanonischen Entropie aufgefasst werden, aber die gezeigten Simulationsläufe sind Mittelwerte aus jeweils acht separat konvergierten mikrokanonischen Entropien. Jede einzelne Entropie hat den gleichen Kurvenverlauf, und somit hat auch $T^{-1}(E)$ die gleiche

³Lineare Regression-Gerade $g(\Delta \ln[g(E = 18, L)]) = L^{-11,802} \cdot 5,3 \cdot 10^{-3}$

Maxima-Minima Abfolge, an genau den gleichen Positionen. Aufgrund des systematischen Auftretens dieser Schwankungen kann somit auf ein modellspezifisches Verhalten geschlossen werden.

Direkt an den Bereich der Fluktuationen schließt sich eine Zone an, welche durch Wendestellen und das Zurückbiegen von $T^{-1}(E)$ auf Pseudophasenübergänge hinweist. Solch eine Zone ist für $L = 0,52$ schwer identifizierbar, aber in der linken Einsatzgrafik aus Abbildung 4.3 kann ein schwaches Zurückbiegen bei niedrigeren Energien beobachtet werden. Diese Kerbe ist ein Indiz für das „beginnende Auftreten“⁴ einer Phasenseparation, ist aber aufgrund der zu schwachen Ausprägung und der starken Monotonieschwankungen bei höheren Energien nicht für weitere Aussagen geeignet. Alle anderen Bindungslängen der Kategorie Steif weisen ein ausgeprägtes Zurückbiegen auf und bieten somit einen eindeutigen Hinweis auf einen 1. Ordnung Pseudophasenübergang. Punkte, die auf der Linie des Zurückbiegebereichs liegen, sind für die jeweiligen Energien in Abbildung 4.3 eingetragen und deuten die diskrete Verteilung der mikrokanonischen Temperaturen an. Das Fehlen der kontinuierlichen Verteilung hat für die Gibbs-Konstruktion Konsequenzen, da gleiche Flächenbeiträge ober- und unterhalb der Maxwellgeraden in $T^{-1}(E)$ angestrebt werden. Für die Bindungslänge $L = 0,53$ ist exemplarisch die starke Variation der Ober- und Untersummen der Gibbskonstruktion für aufeinander folgende Punkte zu beobachten. Im Bereich zwischen beiden Maxima liegen nur im oberen und unteren Bereich zwei Punkte, ($E = 44, T^{-1} = 1,98$) und ($E = 45, T^{-1} = 1,68$), welche sehr unterschiedliche Ergebnisse liefern, wie in Tabelle 4.1 gezeigt. Es können natürlich alle Temperaturen, auch kontinuier-

E	$T(E)^{-1}$	$T(E)$	linke Fläche (A)	rechte Fläche (B)	A/B
-44	1,98	0,50	3,11	0,29	9,7%
-45	1,68	0,60	0,86	2,01	42,9%
-44,25	1,77	0,56	3,85	4,6	83,7%

Tabelle 4.1: Ergebnis der Gibbs-Konstruktion für $L = 0,53$ aus Abbildung 4.3. Zwischen den Energien -43 (Maximum) und -46 (Minimum) liegende zwei Werte für das Erreichen von gleichgroße Flächenanteilen. Gibbs-Konstruktion liefert in diesem Fall ungenauen Energien für einen Phasenübergang erster Ordnung. Dritte Zeile gibt Ergebnis aus Spline-Interpolationen.

liche (virtuelle Temperaturen), für die Maxwellgerade Verwendung finden, aber die in dem Biegebereich auftretenden Temperaturen sind dennoch diskret. Abhilfe kann eine Interpolation schaffen, indem entweder die mikrokanonische Entropie oder die mikrokanonische Temperatur durch zusätzliche $(S(E), E)$ oder $(T(E)^{-1}, E)$ Tupel aufgefüllt werden. Hier wurde die Erste der genannten Varianten gewählt, wodurch die Ableitung der mikrokanonischen Entropie nun wesentlich höher aufgelöst ist. Im Bereich der konvexen Eindellung verläuft $S(E)$ glatter, sodass keine Oszillationen zwischen den Stützstellen auftreten und somit ist die Interpolation eine sinnvolle Erweiterung zur diskreten Temperaturverteilung. In Tabelle 4.1 sind in der letzten Zeile die „virtuelle“ Energie, die zugehörige inverse

⁴Beginnendes Auftreten in Bezug auf die Variation von L .

Temperatur und die Temperatur eingetragen. Hierbei wurden die aus der Interpolation stammenden Daten für eine möglichst genaue Maxwellgerade verwendet.

Bei der Betrachtung des Zurückbiegens in Abhängigkeit der Bindungslänge ist ein Abschwächen der Amplitude der Oszillation (ca. zwischen $E = -50$ & $E = -40$) zu erkennen. Folglich schwächt sich auch die Ausprägung des 1. Ordnung Pseudophasenübergangs mit abnehmender Steifigkeit ab und somit verkürzt sich ebenfalls der Koexistenzbereich auf der Maxwellgeraden.

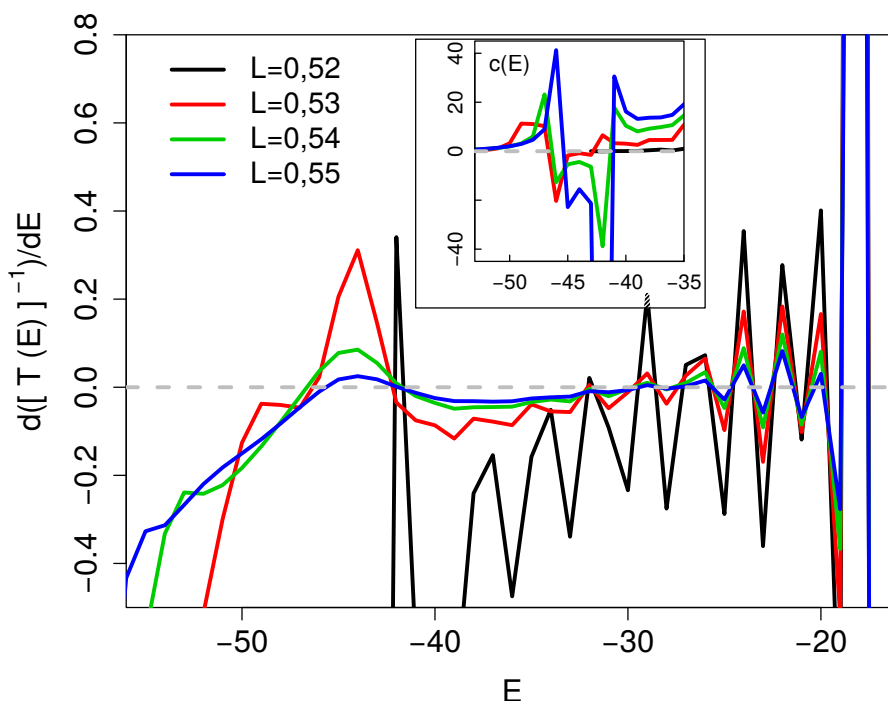


Abbildung 4.4: Energieableitung der mikrokanonische Temperatur ($\gamma(E)$) von Homopolymerketten $N = 20$ für verschiedene Bindungslängen L . Als Einsetzgrafik sind die mikrokanonischen spezifischen Wärmen $c(E)$ für die in der Hauptgrafik dargestellten L aufgezeigt.

In der weiteren mikrokanonischen Analyse, mittels mikrokanonischer spezifischer Wärme $c(E)$ bzw. **zweiter Ableitung der mikrokanonischen Entropie** $\gamma(E)$ (oder erster Ableitung der mikrokanonischen Temperatur) wird die Unterscheidung zwischen Pseudophasenübergang 2. und 1. Ordnung, wie teilweise bereits geschehen, durchgeführt. In Abbildung 4.4 wird in der Hauptgrafik $\gamma(E)$ als zweite Ableitung von $S(E)$ dargestellt. Eine zusätzliche Division mit der mikrokanonischen Temperatur ermöglicht den Zugang zur spezifische mikrokanonische Wärme $c(E)$ in der Einsetzgrafik. Da $c(E)$ auf der Temperatur $T(E)$ basiert, sind die Kurven, welche für $L = 0,52$ erzeugt werden, wenig aussagekräftig. Die $\gamma(E)$ -Kurven für alle anderen Bindungslängen deuten jedoch auf einen Pseudophasenübergang 1. Ordnung hin, welcher durch positive Maxima zwischen $E = -40$ und $E = -50$ signalisiert wird. Oberhalb von $E = -40$ erzeugen die Monotonieschwan-

kungen Oszillationen, sind aber wie in $T(E)^{-1}$ nicht weiter zu interpretieren. Unterhalb der Position der positiven Maxima zeigen sich ebenfalls Maxima welche, ihren Peak im negativen Bereich annehmen. Diese Peaks weisen auf Pseudophasenübergänge 2. Ordnung hin ($E < -47$) und sind für $L = 0,53$ am stärksten ausgeprägt, schwächen sich ab und wandern zu niedrigeren Energien. Für $L = 0,55$ ist dieser „Peak“ soweit abgeschwächt, dass er kein Maximum und auch keine Schulter mehr darstellt. Obwohl für den steiferen Fall $L = 0,53$ der Tiefenergiepeak am ausgeprägtesten ist, ist er dennoch schwach, konnte jedoch durch eine kanonische Analyse bestätigt werden. Für eine genauere Betrachtung ist in der Einsatzgrafik in Abbildung 4.4 nur noch der Ausschnitt um den 1. Ordnung Pseudophasenübergang dargestellt. Der hier dargestellte Kurvenverlauf zeigt bei $L > 0,52$ ein für die mikrokanonische spezifische Wärme $c(E)$ typisches Verhalten, welches für Pseudophasenübergänge 1. Ordnung spricht. Bemerkenswert ist, dass bei $L = 0,53$ in der inversen kalorischen Kurve das stärkste Zurückbiegeverhalten zu beobachten ist und somit in der ersten Ableitung von $T^{-1}(E)$ ein ganz klares Maximum größer Null erscheint. Nun könnten für $c(E)$ bei $L = 0,52$ klare polstellenartige Peaks für die Begrenzung des Koexistenzbereiches auftreten, aber es sind nur sehr schwache Signaturen beobachtbar. Für die beiden Bindungslängen $L > 0,53$ zeichnet sich hingegen stärkere Signaturen eines 1. Ordnung Pseudophasenübergangs ab. Im Falle der hier betrachteten geringsten Steifigkeit $L = 0,55$ ist die Ausprägung in $c(E)$ am stärksten, aber das Zurückbiegen von $T^{-1}(E)$ am schwächsten, welches durch die Kürze der Kette begründet ist.

Ein 2. Ordnung Pseudophasenübergang wird in $c(E)$ durch ein isoliertes Maximum⁵ beschrieben, welches nur für $L = 0,53$ zu erahnen ist. Dieses breitflächige Maximum am linken Rand der „Polstelle“ hat sein Maximum auf der niederenergetischen Seite und zeigt somit an, dass etwas unterhalb der 1. Ordnung Übergangssignatur zu erwarten ist. Sowohl das zweite (schwache) Maximum aus $dT^{-1}(E)/dE$ für $L = 0,54$, als auch der weitere Verlauf für $L = 0,55$ übersetzen sich nicht mehr in die mikrokanonische spezifische Wärme $c(E)$. Bei $L = 0,55$ war dies zu erwarten, jedoch ist der zweite Peak für $L = 0,54$ zu schwach um nach der Division mit $T^{-1}(E)$ bestehen zu bleiben.

Eine weitere Verifikation der bis hierher gefundenen Signaturen wird im Folgenden, durch die kanonische Analyse der **spezifischen Wärme** $C_V(T)$ und des Gyrationradius $\langle R_g^2(T) \rangle$, durchgeführt. Die spezifische Wärme $C_V(T)$ ist sensitiv gegenüber 1. und 2. Ordnung Pseudophasenübergängen. Beide Arten der Phasenübergänge divergieren im thermodynamischen Limes, wobei im 1. Ordnung Fall einen Deltapeak $\delta(T - T_0)$ existiert und im 2. Ordnung Fall in der Form $(T - T_0)^\kappa$. Im realen System sind die Maxima endliche Peaks, in diesem Fall in der Abbildung 4.5 zwischen $T = 0,4$ und $T = 0,8$ Pseudophasenübergänge 2. Ordnung. Zu beachten ist, dass die Bindungslänge $L = 0,52$, welche kein Zurückbiegen bei $T^{-1}(E)$ aufweist (bis auf eine schwache niederenergetische Kerbe), einen klaren Peak bei $T = 0,413$ hat. Alle anderen Bindungslängen weisen in der Position und Amplitude für die Maxima $T > 0,5$ einen scheinbar systematischen Verlauf auf. Mit zunehmender Kettensteifigkeit sinkt die Übergangstemperatur, wobei deren Abstände sowohl zwischen den Maxima als auch deren Positionen keinem einfachen Po-

⁵Welches nicht im Koexistenzbereich der Maxwell Konstruktion in $T^{-1}(E)$ liegt.

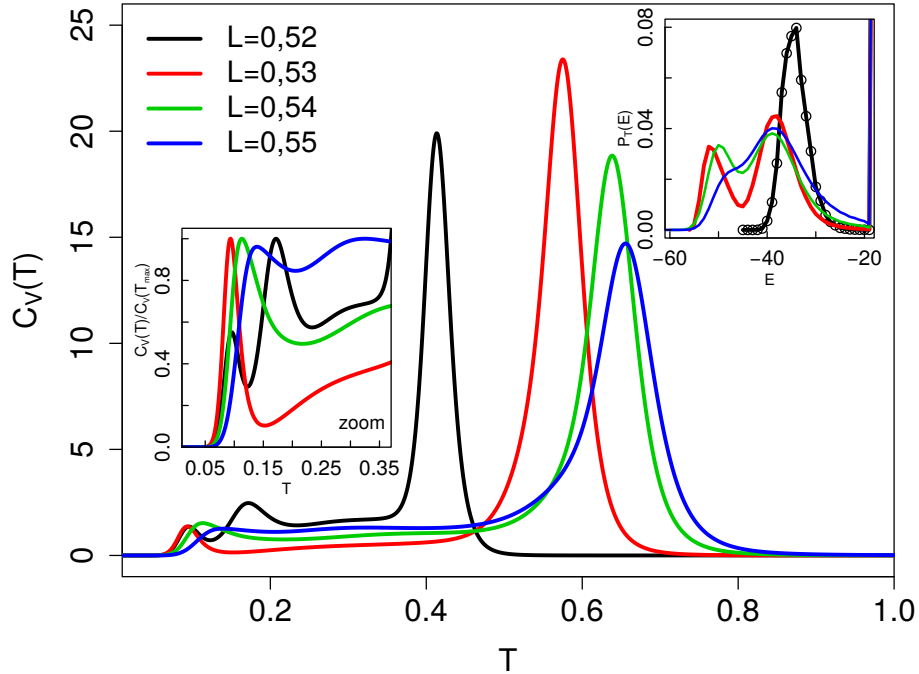


Abbildung 4.5: Spezifische Wärme $C_V(T)$ der steifen Homopolymerketten der Länge $N = 20$. Das untere Ende der Temperaturskala der Hauptgrafik wird in der linken Einsatzgrafik noch einmal vergrößert und in diesen Bereich auf 1 normiert dargestellt. Die rechte Einsatzgrafik zeigt die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_T(E)$ für die Temperaturen der Hochtemperaturpeaks aus $C_V(T)$ normiert auf Maximalpeak bei T_{max} .

tenzgesetz genügen. Die Amplituden der Hochtemperaturpeaks steigen mit zunehmender Steifigkeit an, dabei bildet die steifste Kette $L = 0,52$ erneut eine Ausnahme.

Für jene vier Peaks ist in der rechten Einsatzgrafik 4.5 die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Temperaturen angegeben, bei denen die Maxima in $C_V(T)$ vorliegen. Bei allen Bindungslängen ist am oberen Ende der Energieskala ein Teil eines scharfen Peaks zu beobachten, welcher aus dem Hochenergiesprung der Zustandsdichte resultiert. Hierbei bildet die steifste Bindungslänge einen einfachen Peak aus, welcher zusammen mit dem Peak bei E_{max} einen Doppelpeak ergibt. Für eine „saubere“ Signatur eines 1. Ordnung Pseudophasenübergangs wäre es wünschenswert, dass in $P_T(E)$ beide Peaks den gleichen Flächeninhalt aufweisen, d.h. dass die koexistenten Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Dabei sind die Peaks in $P_T(E)$, für die Hochtemperaturpeaks in $C_V(T)$ aller vier steifen Bindungslängen, stark unsymmetrisch, wobei der Hochenergiepeak durch seine Intensität dominiert.

Tabelle 4.2 zeigt, die Hochtemperatursignaturen der spezifischen Wärme und der kanonischen Wahrscheinlichkeitsverteilung. Die ermittelten Hochtemperatursignaturen aus der spezifischen Wärme (Spalte 2), eingesetzt in die kanonischen Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_T(E)$, die Maxima mit den Energien in Spalte 4 und deren Intensitäten in

L	T_{max}	$MAX[P_{T_{max}}(E_{koex})]$	$-E_{koex}$	$T_{eq.height}^{P(E)}$	$-E_{koex}^{P(E)}$
0, 52	0,413	0,097	39		
0, 53	0,575	0,050/0,038	39/50	0,568	39/52
0, 54	0,638	0,038/0,033	38/52	0,633	39/50
0, 55	0,656	0,040	34	0,627	41/48

Tabelle 4.2: Für verschiedene Bindungslängen (L) gezeigte Hochtemperatur-Maxima (T_{max}) der spezifischer Wärme $C_V(T)$, mit der entsprechenden Intensitätsverhältnissen ($MAX[P_{T_{max}}(E_{koex})]$) der Koexistenzmaxima in der kanonischen Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_T(E)$ und deren koexistierenden Energien E_{koex} (hell unterlegt). Die Maxima in $C_V(T)$ erzeugen in $P_T(E)$ unterschiedlich hohe Koexistenzmaxima, deshalb zeigt der grau unterlegte Bereich Temperaturen und koexistierende Energien für gleich hohe Maxima in $P_T(E)$. Da teilweise drei koexistierende Zustände in $P_T(E)$ auftreten, sind in Klammern E -Positionen von gleich hohen Maxima für die entsprechende Temperatur angegeben.

Spalte 3. Ein 1. Ordnung Pseudophasenübergang erzeugt in $P_T(E)$, durch die Koexistenz von mehreren Zuständen, eine multimodale Kurve, welche mit jedem der multimodalen Maxima einen Zustandsenergie anzeigt. Allerdings zeigen die Maxima aus $P_T(E)$ in Spalte 4 Abweichungen, sodass bei der Suche nach gleich hohen multimodalen Maxima in $P_T(E)$ leicht verschobene Temperaturen (Spalte 5) zu den Temperaturen von $C_V(T)$ auftreten. In Spalte 6 sind die, zu den gleich hohen multimodalen Maxima, zugehörigen Energien angegeben, welche sich ebenfalls geringfügig unterscheiden.

Durch den Sprung in $S(E)$ im Hochenergiebereich existiert eine Maximum in $P_T(E)$ bei $E = (N - 2)$, welcher sich für abnehmende Temperaturen nicht verschiebt, sondern nur in der Intensität abnimmt. Deshalb liegen über höheren Temperaturregionen scheinbar bimodale Kurven in $P_T(E)$ vor. Da bereits der erste Kontakt, bzw. der erste attraktive Wechselwirkungsbeitrag einen Übergang signalisiert und sich die Form deutlich von den regulären Peaks absetzt wird dieses Maximum in $P_T(E)$ nicht weiter betrachtet. Zumal ist es, auf Grund der Monotonieschwankungen, im Hochenergiebereich von $S(E)$ unmöglich Übergänge mit Hilfe der mikrokanonischen Analyse zu identifizieren.

Nach der ausführlichen Diskussion der Hochtemperaturpeaks liegt nun der Fokus auf dem Tieftemperaturbereich, welcher in der linken Einsatzgrafik in Abbildung 4.5 vergrößert, und für den Bildausschnitt auf die Temperatur mit den Maximalpeak (T_{max}) normiert, dargestellt ist. Während die steifste Kette $L = 0, 52$ in ihrem Verlauf erneut eine Sonderrolle einnimmt, ist bei den anderen Ketten eine gewisse Systematik zu erkennen. Im flexibelsten Fall $L = 0, 55$ zeigt sich eine leichte Doppelpeakstruktur, wobei das Maximum bei höherer Temperatur breit und schwach ausgeprägt ist. In der Folge zeigen die steiferen Ketten in diesem Temperaturbereich einen Abfall dieses breiten Peaks bis hin zur Entwicklung einer Wendestelle. Durch die abnehmende Halbwertsbreite der Tieftemperaturmaxima bildet sich die Peakstruktur stärker heraus, was bedeutet, dass die Fluktuation der inneren Energie $U(T)$ an der Tieftemperaturpeakposition relativ zu den benachbarten Temperaturen zunimmt. Aufgrund der geringen Amplitude der Maxima deuten sich in diesem Bereich mögliche 2. Ordnung Pseudophasenübergang an. Die

Bindungslänge $L = 0,52$ zeigt ebenfalls Anzeichen für 2. Ordnung Pseudophasenübergänge, aber starke Monotonieschwankungen in der Entropie lassen keine zwei Wendestellen in $T^{-1}(E)$ erkennen und somit sind beide Peaks von geringerer Aussagekraft.

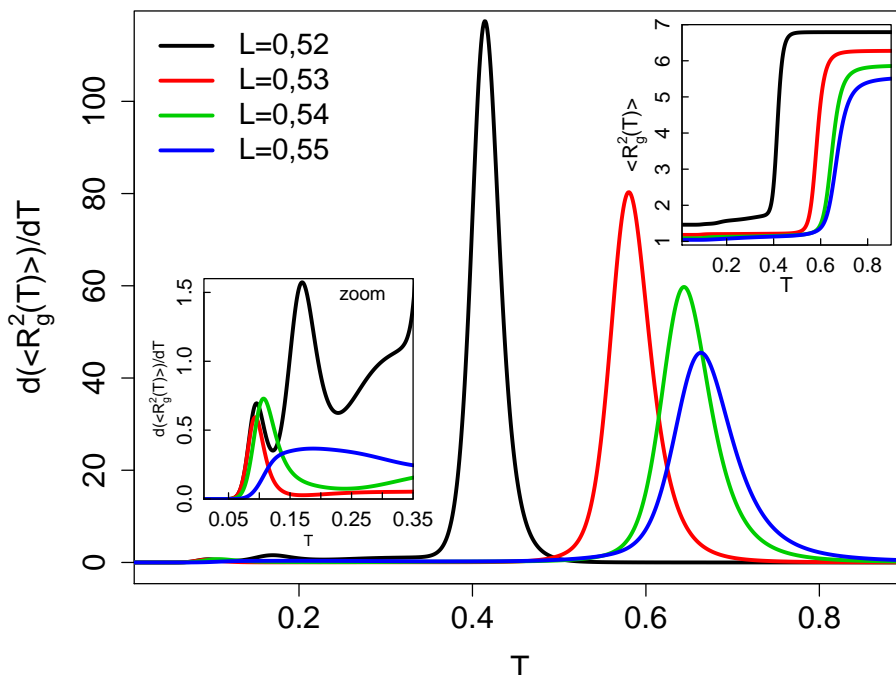


Abbildung 4.6: Temperaturableitung des mittleren quadratischen Gyrationradius der Homopolymerketten $N = 20$ für verschiedene steife Bindungslängen L . Es zeigt sich ein ausgeprägtes Hochtemperaturmaximum, welches sich mit zunehmender Flexibilität zu höheren Temperaturen verschiebt. Der Tieftemperaturbereich ist in der linken Einsatzgrafik vergrößert dargestellt. Die rechte Einsatzgrafik zeigt die mittleren quadratischen Gyrationsradien.

Zusätzlich zu den energieabhängigen Parametern ist die Betrachtung von geometrischen Strukturparametern eine weitere Analysemöglichkeit für Strukturänderungen. Hierzu wird erst einmal auf den **Gyrationradius** $\langle R_g^2(T) \rangle$ eingegangen, da dieser mit Hilfe seiner Temperaturableitung die Knäuel-Globulus Übergangstemperatur anzeigt, welche einen 2. Ordnung Pseudophasenübergang darstellen kann⁶. In Abbildung 4.6 zeigt die rechte Einsatzgrafik den Abfall des Gyrationradius und in der Hauptgrafik ist auch zu erkennen, dass mit zunehmender Steifigkeit die Übergangstemperatur zu niedrigeren Werten tendiert. Der Vergleich mit vorigen Ergebnissen (z.B. $C_V(T)$) liefert eine gute Übereinstimmung für die Übergangstemperaturen des prägnanten Übergangs. Unterhalb von $T = 0,3$ gibt es weitere Signaturen, welche jedoch in der Einsatzgrafik des Gyrationradius und der Hauptgrafik sehr schwach zum Vorschein kommen. Die linke Einsatzgrafik der

⁶Modellparameterabhängig z.B.: Wechselwirkungsabstand

Abbildung 4.6 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem Tieftemperaturbereich. Auch hier behält die steifste Kette ($L = 0,52$) eine Sonderrolle bei, da sie zu einer Schulter auch zwei zusätzliche Maxima aufweist. Der Peak bei der tiefsten Temperatur ist nahe bei den Maxima der Bindungslänge $L = 0,53$ und $L = 0,54$, welche nur ein Tieftemperaturmaximum aufweisen. In $L = 0,52$ findet ein stärkeres Maximum bei einer etwas erhöhten Temperatur keine vergleichbaren Maxima bei den beiden nächstgrößeren Bindungslängen. Jedoch zeigt die Kette mit $L = 0,55$ einen sehr breiten Maximum, welches in einem ähnlichen Bereich, wie der starke Tieftemperaturpeak in $L = 0,52$, liegt, aber von der Form sehr verschieden ist.

Diese Peaks im Tieftemperaturbereich zeigen strukturelle Änderungen an, welche sich schwer als Übergänge zwischen Pseudophasen interpretieren lassen, da sich Zuordnungen mit Signaturen aus der mikrokanonischen Analyseverfahren schwierig gestalten.

4.2.2 Die semiflexible Kette

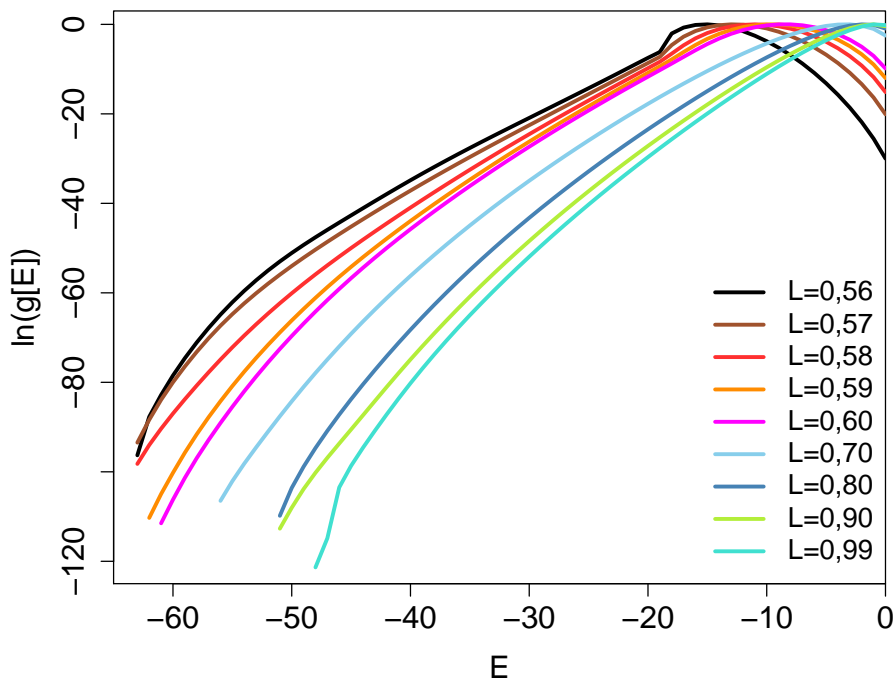


Abbildung 4.7: Logarithmus der Zustandsdichten von Homopolymerketten $N = 20$ für verschiedene Bindungslängen L . Für das kürzeste L der semiflexiblen Ketten ähnelt das Kurvenverhalten den steifen Ketten (durch den Knick zu erahnen), aber mit zunehmender Bindungslänge wird die $S(E)$ -Kurve glatter. Der neue hinzugekommene Energiebereich (keine „Offset“-Energie mehr vorhanden) weist ein Maximum auf, welches sich mit zunehmender Flexibilität zu höheren Energien verschiebt.

Der im Folgenden beschriebene Teil der semiflexiblen Ketten schließt direkt an den Bereich der steifen Ketten an und überspannt den größten Teil der simulierten mikrokanonischen Zustandsdichten. Der Wechsel von den steifen zu den semiflexiblen Ketten bringt Änderungen mit sich, wie bspw. die Erweiterung des Energiebereiches durch den Wegfall der „Offset“-Energie. Das untere Ende der Bindungslängenskala der semiflexiblen Ketten weist immer noch eine Nähe zu den steifen Ketten auf, indem die Signaturen in den Analysen sich einerseits verändern, jedoch nicht sofort so stark, dass die charakteristischen Merkmale, welche von der steifen Kette her bekannt sind, nicht wiederzuerkennen sind.

In Abbildung 4.7 sind einige Zustandsdichten der semiflexiblen Ketten gezeigt, welche sich bereits in der „groben“ Ansicht teilweise stark unterscheiden. Die kürzeste semiflexible Kette mit $L = 0,56$ weist immer noch starke Ähnlichkeit mit den Ketten der Kategorie „steif“ auf, jedoch reduzieren sich diese Ähnlichkeiten bis ca. $L = 0,60$ drastisch. Folglich ist der im vorigen Abschnitt behandelte Sprung in $S(E)$ nur noch rudimentär zu erahnen. Ab Bindungslängen $L > 0,55$ entfallen die geometrischen Beschränkungen, welche zu dem Energie-Offset führten, da nun der permanente Überlapp mit den Nachbarn 3. Grades nicht mehr erzwungen ist. Der Energiebereich ist somit um $(N - 2)$ -Energien erweitert und die mikrokanonische Entropie weist in diesem neuen Energiebereich, über eine weite Spanne an Bindungslängen, ein Maximum auf.

Bei Fokussierung auf die mikrokanonische Temperatur zeigt sich, dass für verschiedene Bindungslängen verschiedene Bereiche von Interesse sind. Abbildung 4.7 zeigt, dass, verglichen mit den steifen Ketten, immer noch signifikante Maxima um die Energien $E = (N - 2)$ existieren. Diese nehmen bis $L < 0,60$ ab, sodass für $L = 0,60$ nur noch ein leichtes Maximum auffällt.

Im Hochenergiebereich ($E > (N - 2)$) variiert die Krümmung der $T^{-1}(E)$ -Kurve von konkav (bis etwa $L = 0,60$) bis hin zu konvex für längere Bindungslängen. Der Nulldurchgang in der inversen mikrokanonischen Temperatur verschiebt sich mit zunehmender Bindungslänge hin zu höheren Energien. Die Verläufe der Kurven sind in Abbildung 4.8 nur bis zur Ordinatenachse $T^{-1}(E) = 0$ dargestellt. Es ist jedoch aus Abbildung 4.7 ersichtlich, dass alle Bindungslängen wenigstens ein schwaches Maximum in $S(E)$ aufweisen und somit verlaufen die Kurven in Abbildung 4.8 hin zu dem Bereich, in welchem $T^{-1}(E)$ negativ wird. Rein formal bedeutet die Annäherung der inversen Temperaturen an die Abszissenachse ($T^{-1}(E) \rightarrow 0$), dass die Temperatur gegen unendlich strebt. Nach dem Unterschreiten des Nulldurchgangs in $T^{-1}(E)$ liegen für das Homopolymersystem negative Temperaturen vor. Physikalisch sind negative Temperaturen wenig sinnvoll, jedoch sind diese aufgrund der Boltzmannschen Definition der Entropie negative Temperaturen zugelassen⁷. Diese Maxima in $S(E)$ sind Effekte der Kettenlänge und wandern für größer werdende Ketten in Richtung des rechten Rands des Energieintervalls.

⁷Neben der Boltzmann Definition existiert die Gibbs Definition der Entropie. Trotz des über 100 jährigen Bestehens beider Definitionen wird fortwährend über die Begriffe Entropie und damit verbunden Temperatur diskutiert [97, 98, 99]. Ein Vergleiche beider Definitionen für ein Polymersystem finden sich in [100].

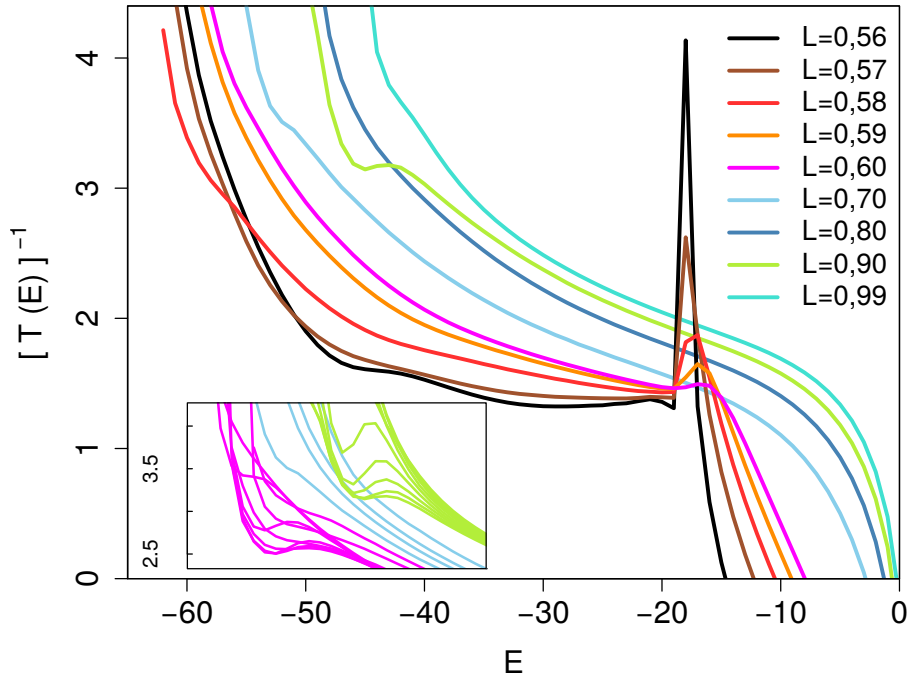


Abbildung 4.8: Inverse mikrokanonische Temperatur von Homopolymerketten $N = 20$ für verschiedene Bindungslängen L . Die schwarze Linie zeigt den hier genutzten steifsten Fall für die semiflexiblen Ketten, wobei leicht nichtmonotones Verhalten von den steifen Ketten zu erkennen ist. Nicht alle gerechneten Simulationen sind in der Hauptgrafik gezeigt. Es wurde die gleichen farbliche Abstufung wie in Abbildung 4.7 gewählt. Die Einsatzgrafik zeigt feiner abgestuften Bindungslängen für $L \geq 0,60$ (alle magenta), $L \geq 0,70$ (alle türkis) und $L \geq 0,90$ (alle hellgrün) bei gleicher Energieachsen-Skalierung.

Wie auch schon bei den steifen Ketten, zeigen sich nun auch in den steifsten Fällen der semiflexiblen Ketten ausgeprägte und spezielle Eigenschaften, welche von der Nähe zu den geometrischen Beschränkungen (vgl. $L \leq 0,55$) herrühren. Neben dem ausgeprägten Peak um $E = (N - 2)$ zeigt sich in Abbildung 4.8 eine weitere Abfolge von Maxima, dabei scheint das erste Maximum ein Rudiment aus den Monotonieschwankungen der steifen Ketten zu sein. Der zweite Peak ist ebenfalls von den steifen Ketten als eine signifikante Struktur (Maxwellschleife) bekannt und entwickelt sich nun weiter zu einer Wendestelle.

Abgesehen von dem ersten markanten Peak im Hochenergiebereich, welcher bereits bei $L = 0,60$ sehr stark abgeschwächt ist, treten die Monotonieschwankungen ab $L = 0,57$ nicht wieder auf. Diese Schwankungen sind ein Effekt des starken Überlapps mit den Nachbarn 3. Grades (und Bindungslängen in der Nähe des Überlappverhaltens).

Bis auf die Hochenergiepeaks der steiferen semiflexiblen Ketten liegen für die Mehrzahl an Bindungslängen beide Arten von Pseudophasenübergängen vor. In der Hauptgrafik der Abbildung 4.8 ist dies nur für $L = 0,90$ zu erkennen, jedoch ist bei einer feineren Unterteilung der Bindungslängen auch das Entstehen und Schwinden eines 1. Ordnung Pseudopha-

senübergangs oberhalb von $L = 0,60$ ersichtlich. Die Einsatzgrafik in Abbildung 4.8 zeigt beide 1. Ordnung Pseudophasenübergänge für $0,65 \geq L > 0,61$ und $0,96 > L \geq 0,90$ und eine sich entwickelnde zusätzliche Wendestelle für $0,66 \geq L \geq 0,70$.

Eine ergänzende Grafik zu Abbildung 4.8 ist im Anhang A.1 hinterlegt, dort ist die mikrokanonische Temperatur $T^{-1}(E, L)$ als eine Funktion der Bindungslängen und Energien in einer dreidimensionalen Übersicht dargestellt. Dadurch werden die im vorhergehenden Absatz beschriebenen Änderungen und Maxwellschleifen in der Tiefe des Bildes (Dimension: Bindungslänge) ähnlich der Einsatzgrafik aus Abbildung 4.8 in einer Grafik überblickt.

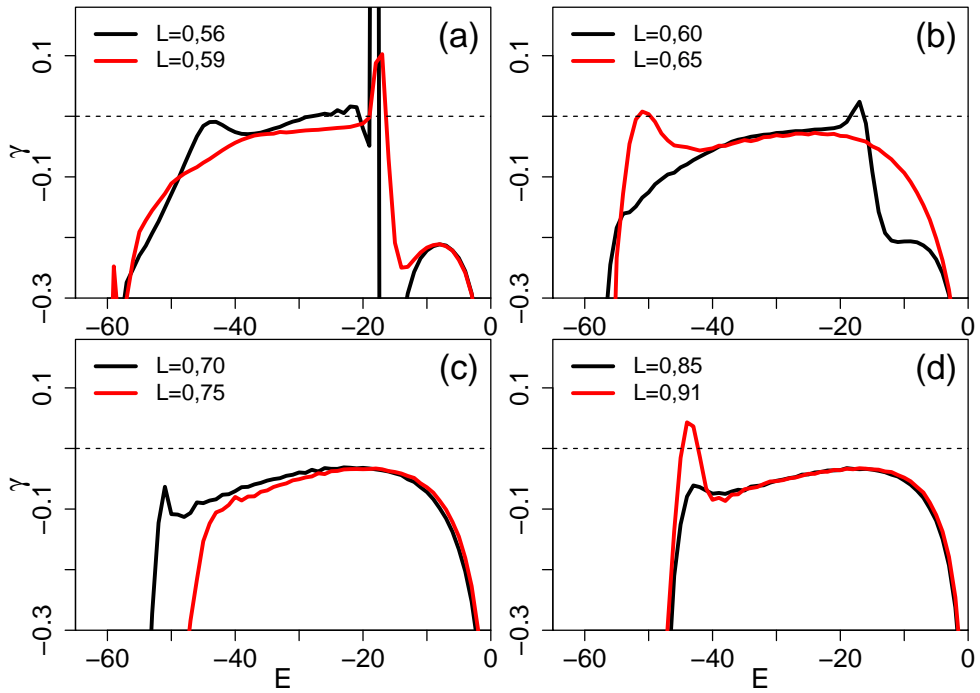


Abbildung 4.9: Ableitung der mikrokanonischen Temperatur als Teil der Wendestellenanalyse. Exemplarisch wurden Bindungslängen aus dem Set von errechneten Bindungslängen genutzt um den Wechsel von 2. und 1. Ordnung Pseudophasenübergängen zu dokumentieren. Kurze Bindungslängen in Grafik (a) weisen signifikantes Verhalten im Hochenergiebereich auf, welches auch in Grafik (b) für $L = 0,60$ noch vorliegt, aber mit zunehmender Bindungslänge zur konkaven Form übergeht. Grafik (c) weist für $L = 0,70$ einen schwachen Niederenergiepeak auf, welcher zu $L = 0,75$ verschwindet, jedoch in Grafik (d) wieder präsent ist und anschließend zu einem 1. Ordnung Pseudophasenübergang heranreift.

In Abbildung 4.9 wird die Analyse der Pseudophasenübergänge auf die zweite Ableitung der inversen mikrokanonischen Temperatur ausgeweitet, indem nun spezielle Paare

an Bindungslängen ausgewählt werden, welche das Änderungsverhalten zwischen den Bindungslängen besonders gut wiedergeben.

Der Hochenergiebereich, welcher bei den steifen Ketten bis zu einer Energie $E = (N - 2)$ nicht vorhanden war, ist nun, bezogen auf die Anzahl der verschiedenen simulierten Bindungslängen, einem starken und „schnellen“ Wandel unterlegen. Während in Abbildung 4.9 (a) mehrere Maxima mit $\gamma < 0$ auf 2. Ordnung Pseudophasenübergänge hinweisen, ist bereits deutlich erkennbar, dass mit zunehmender Flexibilität die Ketten signifikante Eigenschaften verlieren. Beim Vergleich des Hochenergiebereiches in Abbildung 4.9 (a) und (b) zeigt sich, dass ein geringes Strecken der Kette um $\Delta L = 0,01$ (von $L = 0,59$ auf $L = 0,60$) das ausgeprägte Hochenergiemaximum ($L = 0,56$ und $L = 0,59$) zu einer Schulter umwandelt. Unterhalb des $E = (N - 2)$ -Peaks, bzw. für $E < -20$, existiert für $L = 0,59$ und $L = 0,60$ ebenfalls eine Schulter, welche in ihren Ordinaten-Werten, entgegengesetzt zu der Hochenergieschulter, abfällt. Beim weiteren Verlängern der Bindungslänge oberhalb von $L = 0,60$ (siehe Abbildung 4.9 (b)) laufen beide Schultern ineinander zu einem einzelnen breiten Maximum.

In der mikrokanonischen Analyse haben Schultern im Zusammenhang mit $\gamma(E)$ keine vordergründige Bedeutung, jedoch ist hier exemplarisch nachvollziehbar, wie eine Vielzahl von Signaturen sich zurückbilden und sich zu einzelnen breiten Signaturen transformieren können.

Bei einer erneuten Betrachtung der steifsten semiflexiblen Bindungslänge $L = 0,56$ befinden sich auf der Niederenergieseite des $E = (N - 2)$ -Peaks mehrere kleine eng aneinander liegende Maxima mit $\gamma > 0$. Diese Maxima-Folge ist indes schwer als 1. Ordnung Pseudophasenübergang zu begreifen, da diese Stellen, verursacht kurz hinter dem Knick in $S(E)$, für etwas kleinere Bindungslängen sehr starke Oszillationen hervorgerufen haben (siehe Abbildung 4.4). Im Schritt hin zu größeren Bindungslängen nehmen signifikante Merkmale für einen Pseudophasenübergang ab, sodass der ehemals oszillierende Bereich (bezogen auf die steifen Ketten) sich sogar einer horizontalen Linie nähert. Die Auswirkungen des Knicks in $S(E)$ bei $E = (N - 2)$ nehmen ebenfalls, wie bereits in $T^{-1}(E)$ gesehen, mit zunehmender Bindungslänge, stark ab.

Im niederenergetischen Bereich von $L = 0,56$ zeichnet sich eindeutig ein Maximum mit $\gamma < 0$ ab, welches sich im weiteren Verlauf zunehmender Flexibilität stark abschwächt und bei tieferen Energien in $L = 0,58$ wieder in Erscheinung tritt (nicht in Abbildung 4.9 gezeigt), um bei der in Abbildung 4.9 (a) gezeigten Bindungslänge $L = 0,59$ als Einzelenergiepeak zu verbleiben. Dieser Peak ist als Maximum in Abbildung 4.9 (a) kurz oberhalb von $E = -60$ noch zu erkennen, jedoch ist die Breite des Peaks so gering und der Abstand zum Energierand so klein, dass diesem Maximum hier wenig Relevanz beigemessen wird. Beim Fortsetzen der Betrachtung des Niederenergiebereiches hin zu größeren Bindungslängen kommt die niederenergetische Peakstruktur von $L = 0,59$ in $L = 0,60$ vollständig abhanden. Im Bereich zwischen $L = 0,61$ bis $L = 0,70$ tritt nun erneut ein Maximum am unteren Ende des simulierten Energieintervalls auf und entwickelt sich von einem 2. Ordnung zu einem 1. Ordnung Pseudophasenübergang ($L = 0,61$ bis $L = 0,65$). Ab $L = 0,69$ wird der untere Bereich zunehmend von Fluktuationen geprägt, bis er bei $L = 0,71$ vollständig verschwindet.

Ein ähnliches Verhalten tritt ab einer Bindungslänge $L = 0,82$ auf, indem sich ein

2. Ordnung erneut zu einem 1. Ordnung Pseudophasenübergang entwickelt. Diesmal tritt der Fall $\gamma > 0$ ab $L = 0,90$, und bis zum Ende des semiflexiblen Bereichs, auf. Dabei liegen die Maxima für alle Bindungslängen am unteren simulierten Energieintervallrand, welches zu schmalen Peaks führt, speziell für Bindungslängen $L \geq 0,95$.

Ein Überblick der zwei Niederenergiebereiche ist in der Abbildung A.1 im Anhang A.1, wie bereits erwähnt, enthalten. Dabei ist im Verlauf der Bindungslängen die Entwicklung zwischen 1. Ordnung Pseudophasenübergängen und 2. Ordnung Pseudophasenübergängen auf einem Blick zu sehen. Auf eine Darstellung der mikrokanonischen spezifischen Wärme $c(E)$ wird auf Grund der Übersichtlichkeit an dieser Stelle verzichtet.

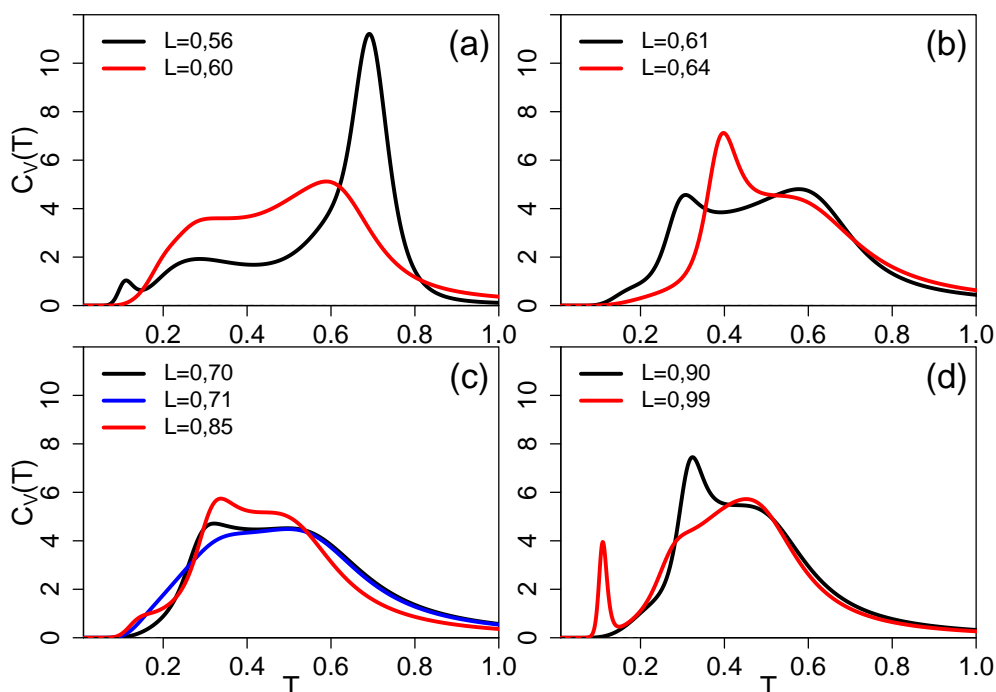


Abbildung 4.10: Spezifische Wärmen $C_V(T)$ für verschiedene Bindungslängen L der semiflexiblen Homopolymerketten der Länge $N = 20$. Die steifsten Bindungslängen (a) der Kategorie „semiflexibel“ weisen ein starkes Hochtemperaturmaximum auf, welches zu $L = 0,60$ abfällt. In (b) findet ein Wechsel der Intensitätsmaxima von Hoch- und Niederenergiemaximum statt. Mit zunehmender Bindungslängenvergrößerung bilden sich, nach einem Zwischenzustand mit unimodalen Maximum (c), erneut Doppelpeakstrukturen mit deutlich getrennten Maxima heraus (d).

Die kanonische spezifische Wärme in Abbildung 4.10 gibt nun, in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Ergebnissen der mikrokanonischen Analyse, einen weiteren Einblick in das Wechselspiel der Übergangssignaturen, welche in den Intensitäten und auch in ihrer Anzahl wechseln.

Beginnend vom unteren Ende der Bindungslängenskala weisen die steifsten Fälle der semiflexiblen Kategorie einen ausgeprägten Hochtemperaturpeak auf, welcher sich jedoch bis $L = 0,60$ stark reduziert. Dieses starke Maximum rührt vom Knick im Hochenergiebereich aus $S(E = (N - 2))$ her. Das in Abbildung 4.10 (a) vorkommende schwache Maximum zwischen $T = 0,2$ und $T = 0,3$ weicht im Verlauf zunehmender Flexibilität einer Schulter, tritt jedoch ab $L = 0,60$ erneut in Erscheinung. Bei $L = 0,56$ ist ein weiteres Maximum bei Temperaturen $T < 0,2$ deutlich zu erkennen, welches andererseits bei größeren Bindungslängen in Abbildung 4.10 (a) nicht mehr existiert.

In Abbildung 4.10 (b) erfolgt nun ein ähnlicher Verlauf in der Schulterbildung wie in Teilbild (a), jedoch diesmal mit der Schulter auf der Hochtemperaturseite. Der Hochtemperaturpeak wird zunehmend vom Randbereich des Tieftemperaturmaximums verdeckt, welches sich mit zunehmender Bindungslänge zu höheren Temperaturen verschiebt.

Beim weiteren Strecken der Kette wandelt sich das zuvor eindeutige Maximum mit angeschlossener Schulter in ein Maximum mit breitem Plateau um, wobei sich im Verlauf des Streckens ein Wechsel einer schwachen Erhöhung von der Tief- zu der Hochtemperaturseite des Plateaus und wieder zurück vollzieht. In Abbildung 4.10 (c) hat, für $L = 0,71$ (blaue Linie), die Erhöhung auf der Hochtemperaturseite die gleiche Höhe, wie die Hochtemperaturschulter bei $L = 0,70$, jedoch fällt das Tieftemperaturmaximum während der geringen Bindungslängenvariation von $L = 0,70$ bis $L = 0,71$ stark ab.

Für Bindungslängen $L \geq 0,90$ erfährt der Hochtemperaturbereich, wie in Abbildung 4.10 (d) zu sehen ist, nur noch moderate Änderungen. Die bei $L = 0,90$ vorliegende Peak-Schulter-Signatur trennt sich, mit zunehmender Flexibilität, in zwei separate Peaks auf, indem nur der Tieftemperaturpeak zu tieferen Temperaturen wandert. Die Hochtemperaturseite der Schulter bleibt dabei in einer stabilen Form erhalten. Auf der Tieftemperaturseite bildet sich hingegen, durch das Wandern des Tieftemperaturpeaks, ein Tal aus. Die beiden Maxima separieren sich mit zunehmender Bindungslänge voneinander und für $L = 0,99$ in Abbildung 4.10 (d) scheint es, dass sich zwischen den Tief- und Hochtemperaturmaxima ein weiteres Maximum ausbildet, welches für $L < 0,98$ nicht vorhanden bzw. noch zu schwach ist.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass für sehr kurze Bindungslängen, innerhalb der semiflexiblen Kategorie, der Hochtemperaturpeak größten Variationen unterliegt, und bei größeren Bindungslängen, hin zur flexiblen Kette, der Tieftemperaturpeak stärkeren Änderungen unterliegt.

Unter Zuhilfenahme der Temperaturableitung des Gyrationradius wird im weiteren Verlauf, unter Verwendung von Abbildung 4.11, das Verhalten des Knäuel-Globulus Überganges detaillierter untersucht.

Dabei fällt auf, dass für alle Bindungslängen ein Hochtemperaturpeak dominiert, welcher sich stetig zu niederen Temperaturen verschiebt, je flexibler die Kette wird. In Abbildung 4.11 (a) zeigt sich für $L = 0,56$ die stärkste Ausprägung des Hochtemperaturpeaks, welche aus dem Knick der Zustandsdichte bei der Energie $E = (N - 2)$ resultiert. Diese drastische Auswirkung ist bereits von den zuvor untersuchten Parametern bekannt. Für die Bindungslänge $L = 0,60$ ist der Effekt des Knicks bereits deutlich unterdrückt, zusätzlich zeigt die Tieftemperaturseite des Hochtemperaturpeaks eine deutlich stärkere

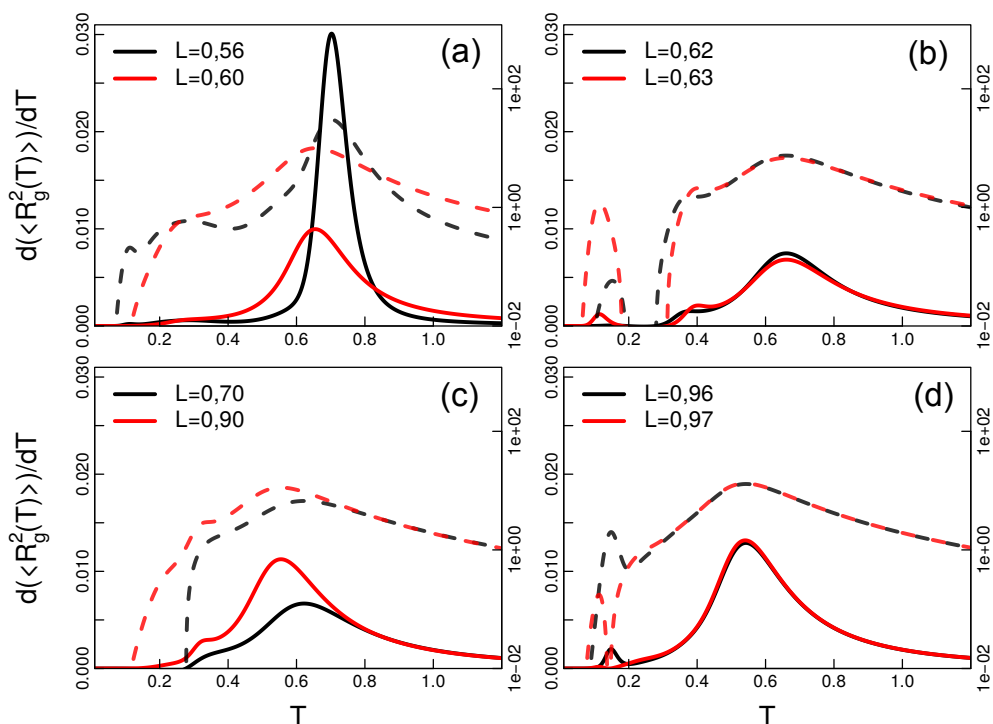


Abbildung 4.11: Temperaturableitung des mittleren quadratischen Gyrationradius $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ für verschiedene Bindungslängen L der Kategorie: „Semiflexibel“. Zusätzlich ist die logarithmische Darstellung (gestrichelt) aufgetragen. (a) zeigt steife Fälle der semiflexiblen Kategorie mit sehr stark ausgeprägten Maximum, welches durch einen Knick in $S(E)$ hervorgerufen wird. In (b) bilden sich Schultern heraus, wobei der Peak für den Knäuel-Globulus Übergang im Hochtemperaturbereich deutlich sichtbar ist. Zusätzlich erfolgt eine schwache Ausbildung von weiteren Maxima. (c) zeigt eine Verschiebung des dominierenden Maximums und der Schultern zu tiefen Temperaturen über einen großen L -Bereich. (d) dominierendes Hochtemperaturmaximum in den tiefen Temperaturen und verschwindendes schwaches Tieftemperaturmaximum.

Abflachung vom Peakmaximum zum Rand der tiefen Temperaturen, als die Hochtemperaturseite zum Rand der hohen Temperaturen (Abb. 4.11 log-Darstellung).

Für die Kette, welche nun stark an Flexibilität gewonnen hat, zeigt sich in Abbildung 4.11 (b) ein flaches breites Maximum und eine an dieses Maximum angeschlossene Schulter. Die Signatur wächst kontinuierlich von $L = 0,56$, bis für $L = 0,62$ eine ausgeprägte Schulter herangewachsen ist. Es zeigt sich jedoch, dass für die steifsten der semiflexiblen Ketten diese Signaturen nur schwer erkennbar sind (siehe Abbildung 4.11 (a)) und das sehr schwache Signaturen, wie Maximum und Schulter, existieren. Ab einer Bindungslänge von $L = 0,63$ entwickelt sich die Schulter zu einem schwachen Maximum, aber gewinnt für die größeren Bindungslängen nicht an mehr Intensität, sondern fällt wieder in den Schulterzustand zurück. Anschließend bewegt sich diese Schulter für längere Bindungslängen zu tieferen Temperaturen (siehe Abbildung 4.11 (c)), von welcher Richtung

die Signatur auch vor der Entwicklung zum Maximum gekommen war. In manchen Bindungslängen treten für tiefe Temperaturen kleine Maxima auf (siehe Abbildung 4.11 (b)), welche nicht beständig sind und für benachbarte Bindungslängen nicht mehr existieren.

Im großen Zwischenbereich der Bindungslängen in Abbildung 4.11 (c) nimmt der dominierende Knäuel-Globulus Übergangspeak erneut an Intensität zu und verschiebt sich weiter in Tieftemperaturrichtung. Die Schulter bildet sich im Verlauf der zunehmenden Bindungslängen erneut stärker heraus und bildet ab $L = 0,91$ ein erneutes Maximum heraus, welches bis $L = 0,96$ in Abbildung 4.11 (d) zu sehen ist.

Zum Ende der Diskussion des Gyrationradius in Abhängigkeit der Temperatur liegt der Fokus noch einmal auf den auftretenden Schultern. Normalerweise deutet die Ableitung $d(\langle R_g^2(T) \rangle) / dT$ mit einem Maximum auf eine Veränderung der Struktur hin, indem sie auf kleine Temperaturänderungen mit Vergrößerung oder Verkleinerung des mittleren Volumens reagiert. Dies ist in der Einsatzgrafik $\langle R_g^2(T) \rangle$ in Abbildung 4.6 für ein klares Maximum darstellt. Eine Schulter bedeutet dabei, dass bspw. der Kollaps einer Kette in einem bestimmten Temperaturbereich mit einer gewissen „Geschwindigkeit“ (d/dT) von statten geht. Dann aber tritt eine Verzögerung auf und anschließend kollabiert die Kette weiter. Geometrisch kann dies wie folgt interpretiert werden: Die Kette nähert sich für sinkende Temperaturen einer optimal gepackten Struktur an. Eine Schulter bedeutet nun, dass während der Suche eine neue Struktur als temporär optimal angesehen wird sodass nun eine andere Zielstruktur vorliegt, welche im Konfigurationsraum günstiger zu erreichen ist. Wenn diese Prozesse kontinuierlich ineinander übergehen führt es zu einem breiteren Peak. Trennen sich diese kompakten Strukturen auf der Temperaturachse so können zwei separate Peaks beobachtet werden. Dieses Verhalten ist nun mehrfach für die hier betrachtete Kettenlänge $N = 20$ zu beobachten, jedoch ist die schwache Trennung der Peaks und das Auftreten der Schultern über viele Bindungslängen auch ein Effekt der Kürze der Kette.

4.2.3 Die flexible Kette

Der folgende Abschnitt beschreibt den Bindungslängenbereich der flexiblen Kette mit $L = 1,00$. Es werden hier ebenfalls die, aus den vorhergehenden Abschnitten bekannten, Analysen durchgeführt. Da hier nur eine einzelne Bindungslänge vorliegt, werden die steifen und semiflexiblen Ketten herangezogen und in den Abbildungen vergleichend mit eingezeichnet.

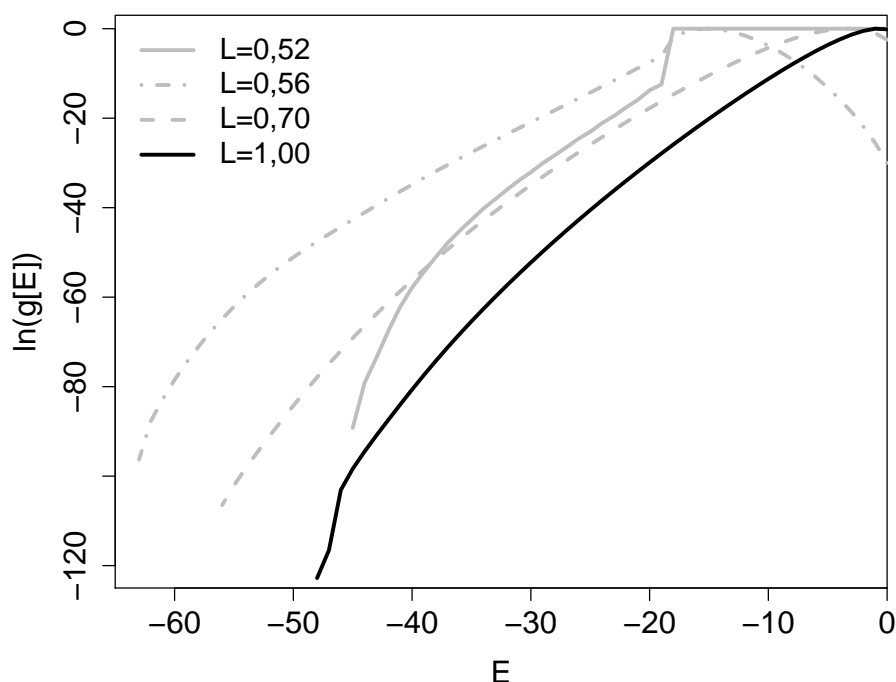


Abbildung 4.12: Logarithmus der Zustandsdichte von Homopolymerkette $N = 20$ mit flexibler Bindungslänge $L = 1,00$. Das Maximum liegt nahe der höchsten Energie $E = 0$ und im Tiefenergiebereich fällt $S(E)$ stark ab. Die grau gezeichneten Kurven sind Beispiele für Bindungslängen aus dem Bereich Semiflexibel ($L = 0,56$, $L = 0,70$) und Steif ($L = 0,52$).

Die flexible Kette hat den größten Bewegungsradius⁸ von zwei direkt benachbarten Kettengliedern und folglich hat die gesamte gestreckte Kette die größte Anzahl an erreichbaren möglichen Konfigurationen. Dies ist im Hochenergiebereich der Abbildung 4.12 durch das Maximum nahe bei $E = 0$ deutlich zu erkennen. Alle anderen Bindungslängen haben stärkere geometrische Einschränkungen und somit ist das Maximum in $S(E)$ bei tieferen Energien lokalisiert. Für $L = 0,70$ ist bereits eine drastische Verschiebung des Maximums in Richtung $E = 0$ erkennbar. Im tiefsten Energiebereich ist ein Knick (konvexer Intruder), welcher in der ersten Betrachtung wie ein schlecht konvergierender

⁸Siehe Einführung zu diesem Kapitel: „Aufteilung in drei Steifigkeits-Regionen“.

$S(E)$ -Bereich anmutet. Jedoch bestätigen sowohl mehrere SAMC als auch Wang-Landau Simulationen diesen Kurvenverlauf. Nur Ketten mit Bindungslängen kurz unter $L = 1,00$ weisen bei gleichem Konvergenzverhalten einen solchen Knick auf. Das heißt, für die anderen Bindungslängen, falls ein Knick auftrat, konnte die Differenz der Zustände unterhalb und oberhalb des Knicks nicht in einer sinnvollen Simulationszeit überwunden werden. Für $L = 1,00$ kann dies zum einen darauf hinweisen, dass wirklich ein solch drastischer Sprung zweier benachbarter Zustände existiert. Zum anderen kann es auch auf eine Flaschenhalssituation hinweisen. In beiden Fällen sind die Auswirkungen dieses Knicks in den Tieftemperaturbereichen der folgenden Parametern zu sehen und somit in deren Beurteilung zu beachten.

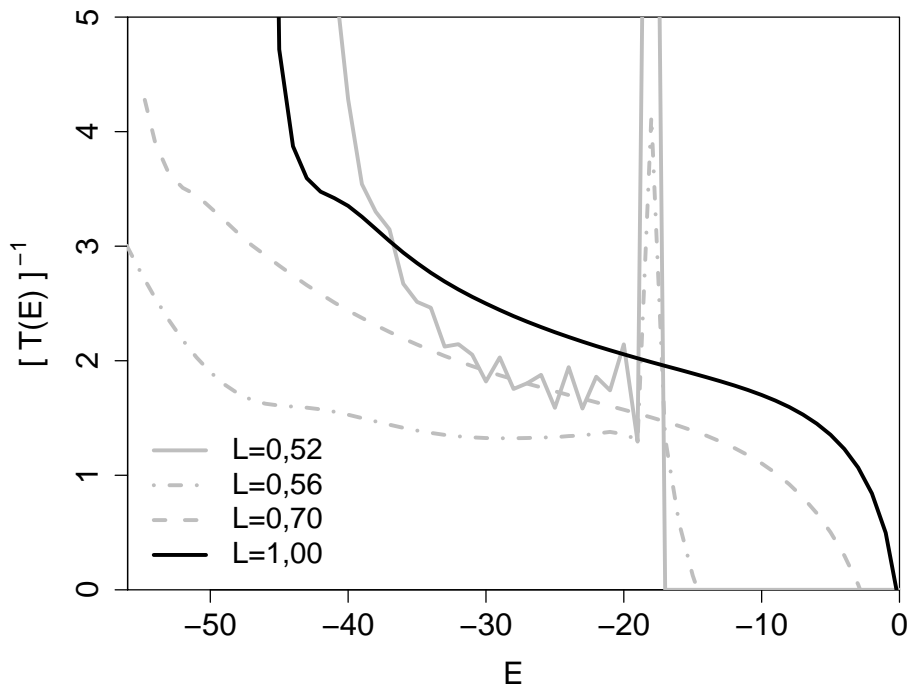


Abbildung 4.13: Inverse mikrokanonische Temperatur von Homopolymerketten $N = 20$ mit flexible Bindungslänge $L = 1,00$ (schwarz), verglichen mit den zuvor diskutierten semiflexiblen und steifen Bindungslängen (grau). Die schwarze Linie zeigt die flexiblen Kette, wobei in der Tiefeenergieregion die Kurve rauer wird.

Im Bild der mikrokanonischen Temperatur in Abbildung 4.13 entfällt für die flexible Kette bei hohen Energien, verglichen mit anderen Bindungslängen, nur ein kleiner Bereich auf negativen Temperaturen ($T(E)^{-1} < 0$). Es zeichnen sich zwei Wendestellen ab und es liegt kein Zurückbiegen in $T(E)^{-1}$ vor, wobei der Tiefeenergiebereich dem diskreten Charakter der kurzen $N = 20$ -Kette Rechnung trägt. Der Bereich in dem der Tiefeenergiesprung auftritt, ist hier schon nicht mehr mit dargestellt. Im Vergleich mit den anderen Bindungslängen sinken die, durch die Wendestellen gekennzeichneten, Pseudoübergangstemperaturen mit zunehmender Flexibilität. Indes hat die steifste Kette mit $L = 0,52$

eine Sonderrolle inne und fällt aus der Betrachtung wegen der Monotonieschwankungen heraus.

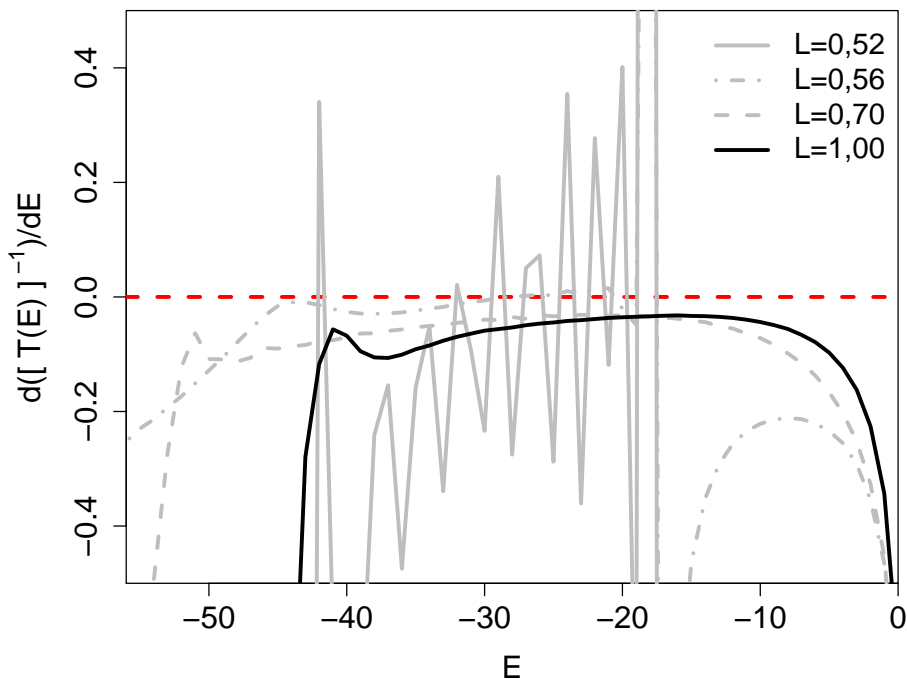


Abbildung 4.14: Ableitung der mikrokanonischen Temperatur $\gamma(E)$ für die Homopolymerketten $N = 20$ bei der Bindungslänge $L = 1,00$ (schwarz) verglichen mit den zuvor diskutierten semiflexiblen und steifen Bindungslängen L (grau). Rot gestrichelte Gerade bei $\gamma(0)$ dient als Referenz zur Unterscheidung der Pseudophasenübergangsarten. $L = 1,00$ zeigt zwei 2. Ordnung Pseudophasenübergänge auf.

Die zweite Ableitung von $S(E)$, bzw. die erste Ableitung der inversen mikrokanonischen Temperatur $T(E)^{-1}$, bestätigt nun die Vermutung der auf den ersten Blick ersichtlichen zwei Wendestellen in Abbildung 4.13. Der Hochenergiebereich besitzt ein breites Maximum bei $E = -17$ und der etwas kantige Tieftemperaturpeak liegt bei $E = -42$. Der Tiefstenergiebereich mit dem markanten Knick in $S(E)$ für $L = 1,00$, ist hier nicht mehr aufgeführt. Die anderen zum Vergleich gezeichneten Kurven der semiflexiblen Ketten weisen einen zweiten Peak in dieser Region, oder auch bei tieferen Energien auf. Wie schon zuvor beobachtet, verschiebt sich in $\gamma(E)$ das Maximum für den Hochenergiebereich zu höheren Energien, je flexibler die Kette wird. Dieses Verhalten ist erst nach dem Ausgleich des Sprunges, welcher durch die extreme Steifigkeit erzeugt wird, zu beobachten.

Im Anschluss an den mikrokanonischen Blick folgt nun die kanonische Analyse beginnend mit der in Abbildung 4.15 gezeigten spezifischen Wärme.

Für die Bindungslänge $L = 1,00$ existieren drei Maxima, wobei sich zwei Maxima im höheren Temperaturbereich, durch die größere Halbwertsbreiten, in ihren Ausläufern

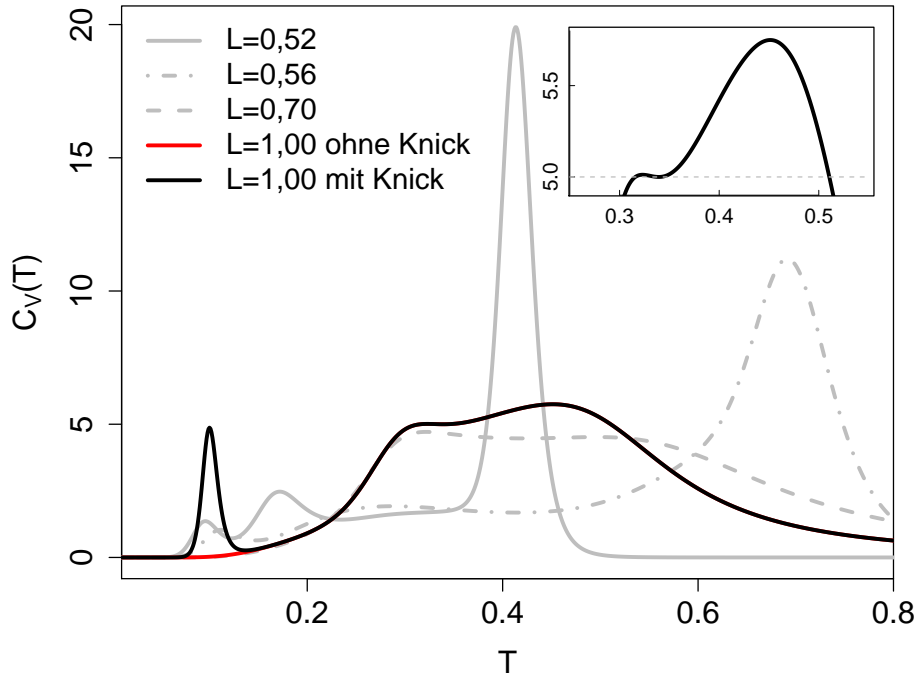


Abbildung 4.15: Spezifische Wärmen $C_V(T)$ von Homopolymerketten $N = 20$ mit flexibler Bindungslänge $L = 1,00$ (schwarz) verglichen mit den zuvor diskutierten semiflexiblen und steifen Ketten (grau). Die Einsatzgrafik zeigt den mittleren Bereich der Bindungslänge $L = 1,00$ vergrößert, sodass neben dem eindeutigen ein schwaches Maximum erkennbar ist. Der Peak im Tieftemperaturbereich ist stark vom Knick in $S(E)$ im Tiefstenergiebereich beeinflusst.

gegenseitig überlagern und so zu einer breiten Peak-Peak Kombination verschmelzen. In der Einsatzgrafik in Abbildung 4.15 ist genau dieses im Zoom verdeutlicht und es ist besser dargestellt, dass es sich um zwei separate Maxima handelt und nicht um eine Peak-Schulter Kombination. Das dritte Tieftemperaturmaximum ist durch eine kleine Halbwertsbreite isoliert von den Hochtemperaturmaxima. Wie bereits zum Anfang der flexiblen Ketten im Abschnitt zu $S(E)$ erwähnt, wirkt sich das Abknicken (Einkerben) der mikrokanonischen Entropie auf den Tieftemperaturbereich als Signatur aus. Genau diese These wird beim Reduzieren des Definitionsbereiches um den Knick von $S(E)$ in der Abbildung 4.15 bestätigt, da nun die rote Kurve kein Maximum mehr aufweist. Signaturen in $C_V(T)$ im Bereich des isolierten Peaks bei $L = 1,00$ sind bei anderen Bindungslängen nur noch für die Bindungslänge $L = 0,52$ zu erkennen, wobei die $S(E)$ für die kürzeste Bindungslänge differenziert behandelt wurde. Wie in $C_V(T)$ zeigt der Knick in $S(E)$ Auswirkungen im Tieftemperaturbereich.

Im nun folgenden Teilabschnitt wird auf den strukturellen Parameter $\langle R_g^2(T) \rangle$ bzw. dessen Ableitung $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ fokussiert, welcher in Abbildung 4.16 dargestellt ist.

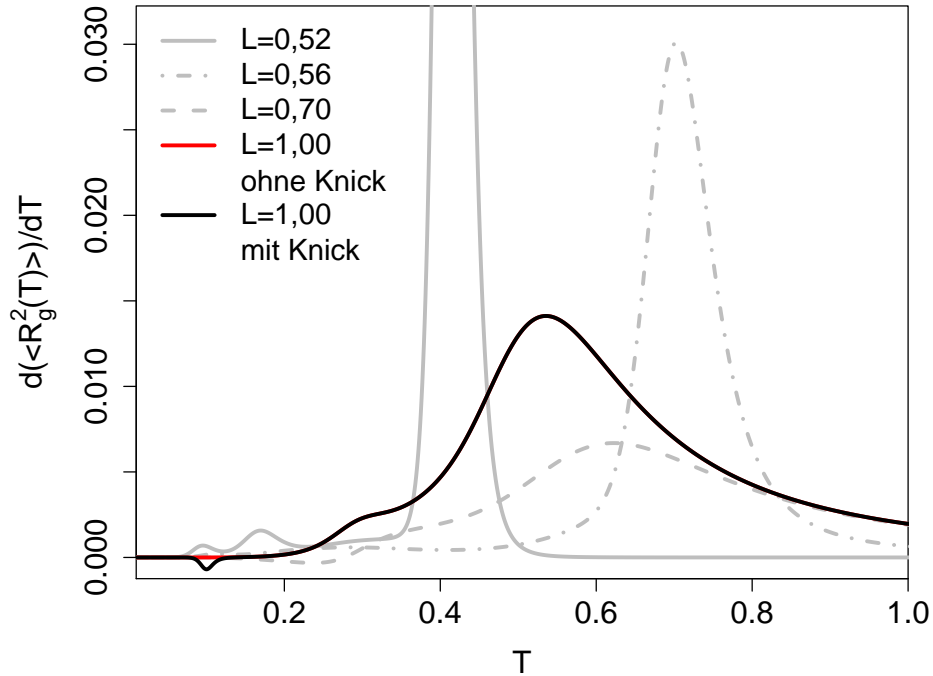


Abbildung 4.16: Temperaturableitung des mittleren quadratischen Gyrationradius ($d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$) für Homopolymerketten $N = 20$ mit flexible Bindungslänge $L = 1,00$ (schwarz) verglichen mit den zuvor diskutierten semiflexiblen und steifen Bindungslängen L (grau). Für die flexible Kette signalisieren zwei gegensätzliche Peaks und eine Schulter geometrische Änderungen. Die Signatur der steifen Kette tritt aus dem abgebildeten Bereich heraus.

Während bei $L = 1,00$ ein großer Peak im erhöhten Temperaturbereich der Ableitung den Knäuel-Globulus Übergang identifiziert, gibt es zusätzlich Elemente der Kurve wie eine Schulter und einen negativen Peak. Interessant ist, dass die Anzahl der Signaturen in $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ die Gleiche ist wie in $C_V(T)$ und die Peaks können ebenfalls zwischen beiden Darstellungen gut zugeordnet werden. So liegt der dominierende Peak für $L = 1,00$ in Abbildung 4.16 bei $T = 0,53$ und das Hochtemperaturmaximum in Abbildung 4.15 bei $T = 0,44$. Beim Verkürzen von $S(E)$ um den Knick entfällt der negative Ausschlag in der $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ -Kurve, so wie es in Abbildung 4.16 mit der roten Linie dargestellt ist.

4.2.4 Zustandsdiagramm $N=20$

Alle Daten die bis hierher in den Abschnitten 4.2.1, 4.2.2 und 4.2.3 gesammelt wurden sind in dem folgenden Zustandsdiagramm (Abb. 4.17) zusammengeführt.

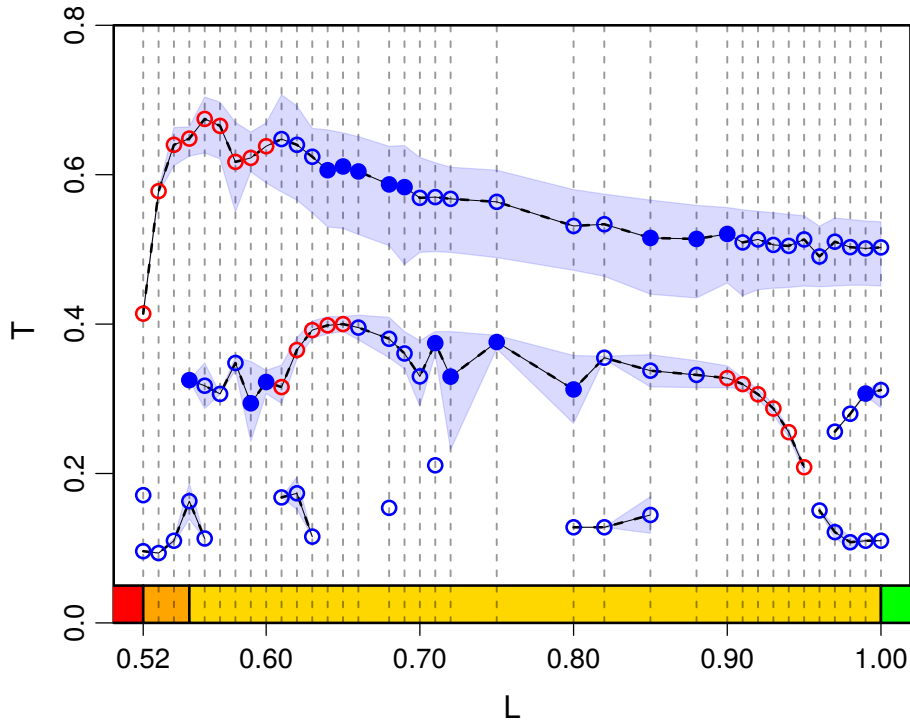


Abbildung 4.17: Zustandsdiagramm der Kettenlänge $N = 20$ für verschiedene Bindungslängen $L = 0,52$ bis $1,00$. Die Kurven sind Mittelwert aus verschiedenen Analysemethoden mit Fehler (blaue Fläche). Punkte zeigen die Temperatur bei der jeweiligen Bindungslänge für einen Pseudophasenübergang, wobei rote Punkte in $P(E, T)$ koexistentes Verhalten aufzeigen und blaue Punkte kollektive Umwandlungen beschreiben. Blaue volle Punkte zeigen die zur Analyse verwendete Wendestellen aus $C_V(T)$. Die Farbskala verdeutlicht Steifigkeitsregionen: ■ „übersteif“, ■ -steif, ■ -semiflexibel & ■ -flexibel.

Das Zustandsdiagramm (oder auch Phasendiagramm) besteht aus Pseudophasen, welche durch Pseudophasenübergänge voneinander getrennt sind und somit ist die Verwendung der Worte Pseudophasendiagramm bzw. Pseudozustandsdiagramm nur konsequent. Aufgrund der endlichen Kettenlänge liefern nicht alle Analysemethoden die gleichen Pseudophasenübergangstemperaturen im Pseudozustandsdiagramm. Die gezeigten Punkte sind Mittelwerte aus den Signaturen der spezifischen Wärme $C_V(T)$, der Ableitung des mittleren quadratischen Gyrationradius $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ und der mikrokanonischen Analyse von $S(E)$. Die maximalen Abweichungen der Methoden von den Mittelwerten der Übergangstemperaturen werden durch die blau unterlegten Flächen dargestellt und indizieren teilweise starke Schwankungen.

Hochtemperaturlinie

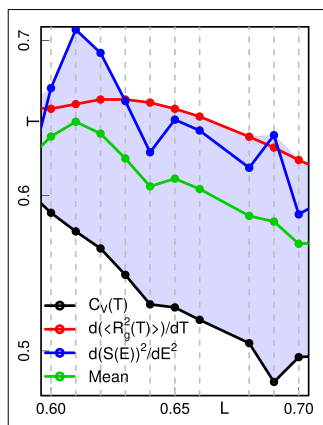


Abbildung 4.18: Einzelne Analysemethoden vgl. Abb. 4.17

Ab dem Anfang des steifen Bereichs produzieren alle Teilkurven der gemittelten Hochtemperaturkurve ein abfallendes Monotonieverhalten mit zunehmender Flexibilität. Nur unterhalb von $L = 0,60$ sinken die Übergangstemperaturen mit zunehmender Steifigkeit.

Mittlere Temperaturlinie

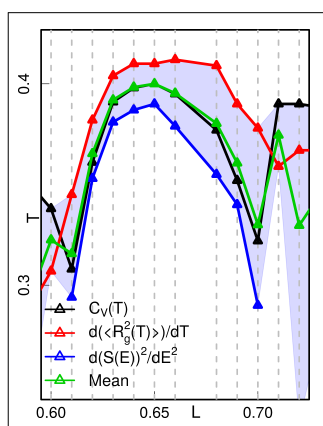


Abbildung 4.19: Einzelne Analysemethoden vgl. Abb. 4.17

$C_V(T)$ auf der Tieftemperaturseite und die Schulter ist der höheren Temperatur zugewandt (siehe Abbildung 4.10 b,c,d).

So ist die Hochtemperaturkurve, bis auf den steifen Bindungslängenbereich, mit einem mittleren Fehler von $\Delta T = 0,11$ behaftet. Im Kontrast dazu läuft der Fehler für steifer werdende Ketten für $L < 0,56$ gegen $\Delta T = 0,002$, da nun die Übergangstemperaturen für $d\langle R_g^2(T) \rangle / dT$ und $C_V(T)$ nahe beieinander liegen. Zusätzlich lassen im mikrokanonischen Bild die Monotonieschwankungen, durch die geometrische Einschränkung der kurzen steifen Ketten, kein Ablesen von relevanten Signaturen zu. Dies gilt allerdings nur für $L = 0,52$ und $0,53$, denn für alle anderen Bindungslängen weist die mikrokanonische Analyse mindestens eine Signatur im Temperaturspektrum auf. In der Hochtemperaturkurve liegen für alle Analysemethoden die Temperaturwerte zur Mittelung vor, bis auf die zuvor erwähnten Punkte ($L = 0,52; 0,53$). Diese Aussage ist in Abbildung 4.18 verdeutlicht, hierbei gibt die spezifische Wärme bis $L = 0,60$ die untere Grenze des Fehlerbereichs an.

Während die Übergangslinie im Hochtemperaturverlauf über weite Bindungslängenbereiche „geradlinig“ verläuft, weist die zweitlängste zusammenhängende Übergangslinie in Abbildung 4.17 einige Krümmungen auf. Dies ist in soweit bemerkenswert, als dass die Signaturen in allen analysierten Kurven ($C_V(T)$, $d\langle R_g^2(T) \rangle / dT$, $d^n S(E) / dE^n$), mit wenigen Ausnahmen für $d^n S(E) / dE^n$, die gleiche Tendenz mit einer nur geringen Abweichung aufweisen.

Eine Krümmung im eher steifen Bereich zwischen $L = 0,61$ und $0,70$ zeigt die Form einer halben Ellipse (siehe Abbildung 4.19 & 4.17), wodurch die Übergangstemperaturen an beiden Rändern der Halbellipse ähnlich sind. Die zweite Krümmung liegt zwischen $L = 0,90$ und $0,95$ und hat das Erscheinungsbild eines Ellipsenviertels (siehe Abbildung 4.20 & 4.17), sodass für diesen Übergangsbereich mit zunehmender Flexibilität die Übergangstemperatur sinkt. Der Peak liegt dabei in

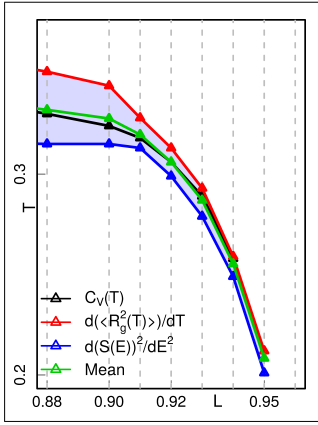


Abbildung 4.20: Einzelne Analysemethoden vgl. Abb. 4.17

nicht zwischen den Krümmungen verwertbar und somit basiert der gezeigte Fehler ausschließlich auf der Analyse von $C_V(T)$ und $d\langle R_g^2(T) \rangle / dT$.

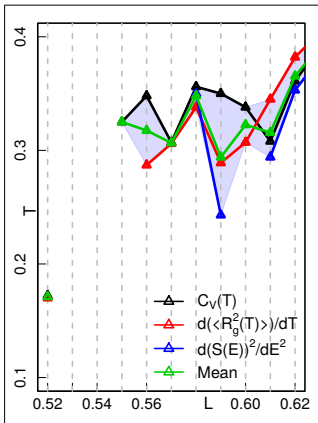


Abbildung 4.21: Einzelne Analysemethoden vgl. Abb. 4.17

Im zugehörigen mikrokanonischen Bild ist in der zweiten Ableitung von $S(E)$ am niederenergetischen Ende des Simulationsbereiches für alle, zu den Ellipsen zugehörigen Bindungslängen, ein klares Maximum zu erkennen, welches jedoch in seiner Peakbreite Schwankungen unterlegen ist. Die Peakvariation ist in Abbildung 4.9 b,c,d für beide Krümmungen erkennbar.

Der Bereich zwischen den Krümmungen ($L = 0,70$ bis $L = 0,85$)⁹ liefert in der mikrokanonischen Analyse keine Signaturen, wie in Abbildung 4.19 an den Rändern der Grafik zu erkennen ist. Dem entgegen steht, dass bei diesen Bindungslängen $\gamma(E)$ im unteren Energiebereich Fluktuationen aufweist, welche eine schwache Übergangssignatur maskieren könnten, falls eine Simulation mit tieferen Minimalenergien durchgeführt werden könnte.

Folglich ist die mikrokanonische Analyse bis auf $L = 0,72$ nicht zwischen den Krümmungen verwertbar und somit basiert der gezeigte Fehler ausschließlich auf der Analyse von $C_V(T)$ und $d\langle R_g^2(T) \rangle / dT$.

Bis hierher wurde der steifere Bereich ($L < 0,60$) der mittleren Temperaturlinie noch nicht betrachtet. Wie bereits erwähnt, liefert die mikrokanonische Analyse in diesem Bereich, aufgrund der starken Monotonieschwankungen, keine verwertbaren Temperaturen, sodass allein auf die spezifische Wärme und den Gyrationradius zurückgegriffen werden kann. Dieser Bereich weist einen Verlauf um einen Mittelwert mit Fluktuationen auf, welcher sich jedoch nicht bis zur unteren Grenze $L = 0,52$ fortsetzt. Für die Bindungslängen $L = 0,53$ und $L = 0,54$ gibt es keine Fortsetzung von $C_V(T)$ und $d\langle R_g^2(T) \rangle / dT$ in einem Bereich um die mittleren Temperaturlinie, da lediglich im Tief- und Hochtemperaturbereich Werte existieren. Jedoch weist $L = 0,52$ drei Signaturen auf, wobei die mittlere Temperatur bei $T = 0,17$ liegt, was einen starken Abfall der Übergangstemperatur für zunehmende Steifigkeit bedeutet, wie in der Hochtemperaturlinie zu sehen ist.

⁹Ausnahme: $L = 0,75$ für $d^n S(E) / dE^n$

Ausläufer der mittleren Temperaturlinie

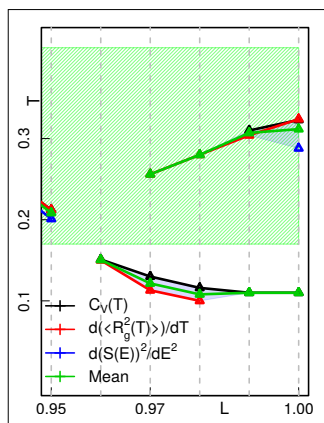


Abbildung 4.22: Einzelne Analysemethoden vgl. Abb. 4.17

In der Verlängerung der, direkt zuvor beschriebenen, mittleren Temperaturlinie treten für große Bindungslängen ab $L = 0,95$ zwei Arme auf. Wie in Abbildung 4.22 zu sehen, steigt oder sinkt die Übergangstemperatur von jeweils einem der beiden Arme mit zunehmender Flexibilität.

In diesem diskutierten Bereich kommt in der mikrokanonischen Analyse nur für den flexiblen Fall ($L = 1,00$) auf dem Hochtemperatur-Arm eine einzelne Signatur vor. Dieser Arm liegt mit seinen Übergangstemperaturen innerhalb des Temperaturbereiches der mittleren Temperaturlinie (grün schraffierte Fläche in Abbildung 4.22), was schlussfolgern lässt, dass die beiden Teillinien im engeren Zusammenhang stehen.

Interessant ist der Tieftemperaturbereich, welcher in der Überblicksdarstellung 4.17 wie eine logische Fortsetzung der mittleren Temperaturlinie im höheren semiflexiblen Bereich aussieht. Der letzte Temperaturpunkt im Tieftemperaturarm wurde bereits in Abschnitt 4.2.3 diskutiert und hat kontroverses Potential durch den Knick im Tiefenergiebereich von $S(E)$. Mit dem Wissen um den Knick in $L = 1,00$ ¹⁰ ist auch bei den anschließenden Bindungslängen bis $L = 0,96$ ein kleiner werdender Knick bemerkbar, welcher sich mit abnehmender Flexibilität reduziert.

Isolierte Tieftemperaturlinien

Der letzte noch nicht diskutierte Bereich liefert keine großen zusammenhängenden Temperaturlinien mehr. Bei den tiefen Temperaturen spielt vor allem der niederenergetische Bereich der mikrokanonischen Entropie $S(E)$ eine wichtige Rolle.

Der im vorigen Abschnitt beschriebene Niedertemperaturast gehört ebenfalls zu diesem Bereich. Es ist sinnvoll, speziell in diesem Abschnitt, noch einmal auf den Zusammenhang zwischen tiefer Temperatur und tiefen Energien hinzuweisen. Da der Grundzustand unbekannt ist und die Simulation hier nicht bis zu den tiefst gefundenen Energien zur Konvergenz gebracht wurde, ist es möglich, dass Signaturen unerkannt geblieben sind. Die mikrokanonische Analyse zeigt in diesem Temperaturbereich keine verwertbaren Signaturen mehr und auch für den Gyrationradius und die spezifische Wärme existiert nicht mehr für jede Bindungslänge ein Signatur. Somit gibt es längere Bindungslängenbereiche in denen keine Signaturen auftreten.

Während in den oberen beiden Temperaturlinien geometrische Effekte, z.B. Kollaps und weiteres Verdichten eine größere Auswirkung auf die spezifische Wärme und den Gyrationradius haben, liefern die isolierten Temperaturpunkte nur noch schwache Signaturen, wie breite Peaks und lange Schultern. Dies stellt keine drastischen geometrischen Änderungen mehr dar und deutet auf nur noch kleine Änderungen hin, wie Umordnungen an der Oberfläche einer kollabierten Kette.

¹⁰„Flaschenhalssituation“, Konvergenz

Wendestellen

In der Übersichtsgrafik des Pseudozustandsdiagramms 4.17 sind volle blaue Punkte als Symbol für die Verwendung von Wendestellen aus $C_V(T)$ eingezeichnet. Diese wurden beispielhaft in die Hoch- und mittlere Temperaturlinie eingezeichnet. Natürlich weist auch die Ableitung des Gyrationradius Wendestellen auf, welche verwendet, aber der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet wurden.

Die Wendestellen treten in Verbindung mit einer Peak-Schulter Struktur auf, wobei die Wendestelle exemplarisch als charakteristischer Punkt einer Schulter gewählt wurde. Unter einer Schulter verbirgt sich ein weiterer kleinerer Peak, welcher in der Regel nicht einfach isoliert werden kann und im Vergleich mit weiteren Analysemethoden zeigt sich, dass die gefundenen Wendestellen als Signatur bestätigt werden.

Ordnung der Pseudophasenübergänge

Allen Punkten im Pseudozustandsdiagramm aus der Abbildung 4.17 lässt sich ein kollektives (2.Ordnung) oder koexistentes (1.Ordnung) Verhalten, beim Überschreiten der Übergangstemperaturen zuordnen. Die Unterscheidung erfolgte mit Hilfe der kanonischen Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion $P(E, T)$ und wird auf der farblichen Ebene mit roten Punkten für einen Pseudophasenübergang 1. Ordnung und blauen Punkten für einen Pseudophasenübergang 2. Ordnung symbolisiert.

Die Hochtemperaturlinie zeigt beide Arten von Übergängen, welche jedoch strikt zwischen $L = 0,60$ und $L = 0,61$ getrennt sind. Übergangstemperaturen unterhalb $L \leq 0,60$ sind hierbei 1.- und $L \geq 0,61$ 2. Ordnungs-artig.

Auch die mittlere Temperaturlinie weist beide Arten von Pseudophasenübergängen auf, welche sich je nach Betrachtung¹¹ drei bis viermal abwechseln. Genau wie die Hochtemperaturlinie wechselt die mittlere Temperaturlinie an den gleichen Bindungslängen die Art des Pseudophasenübergangs, jedoch diesmal von 2.- zu 1. Ordnungs-artig. Von $L = 0,65$ zu $L = 0,66$ dreht die Übergangsart erneut von 1. zu 2. Ordnung und bleibt bis zur Bindungslänge $L = 0,88$ bestehen. Im Anschluss folgt die Viertelellipse, welche vollständig aus Pseudoübergängen 1. Ordnung besteht, genau wie die Halbellipse bei $L = 0,61$ bis $0,65$. Bei steifer werdenden Ketten springt der 1. Ordnung Pseudophasenübergang von der mittleren Temperaturlinie auf die Hochtemperaturlinie und verbleibt dort bis zum steifsten Fall $L = 0,52$.

Zusammenfassend ist zu beobachten, dass die Hochtemperaturlinie über weite Teile der semiflexiblen und flexiblen Bindungslängen zweiter Ordnung ist. Erst wenn geometrische Einschränkungen dominanter werden, tritt koexistierendes Verhalten auf und die Übergangstemperaturen wandern für sehr steife Ketten in den Bereich der mittleren Temperaturlinie, welche zuvor aufgelöst ist.

¹¹mit oder ohne Betrachtung der Ausläufer der mittleren Temperaturlinie

4.3 Kanonische und mikrokanonische Analyse für Kettenlänge $N=40$

In den nun folgenden Abschnitten werden erneut isolierte Homopolymerketten mit verschiedenen Bindungslängen untersucht, allerdings liegen nun die Ketten in doppelter Länge mit $N = 40$ vor. Die Aufteilung in die drei Steifigkeitsregionen ist auch für diese Kettenlänge sinnvoll und wird deshalb beibehalten. Auch die Abfolge der Analyse folgt dem, von den Kettenlängen $N = 20$, bekannten Muster und resultiert in einem Pseudozustandsdiagramm.

4.3.1 Die steife Kette

Die mikrokanonische Entropie¹² $S(E) = k_B \ln[g(E)]$ der steifen Ketten für die Kettenlänge $N = 40$ zeigt einige Gemeinsamkeiten zu den Ketten der Länge $N = 20$.

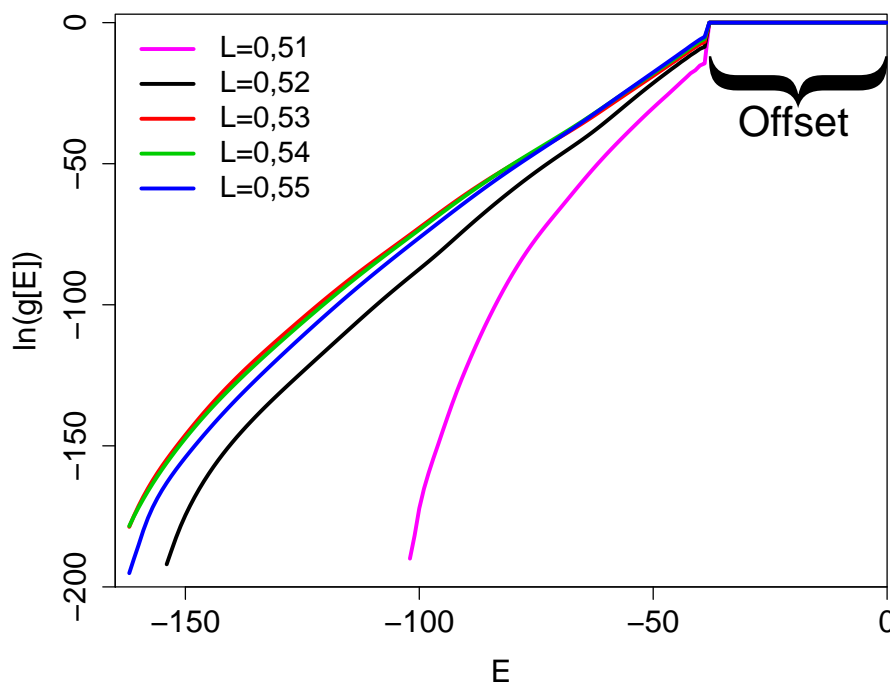


Abbildung 4.23: Logarithmus der Zustandsdichten von Homopolymerketten $N = 40$ für verschiedene Bindungslängen L mit „Offset“-Energie Bereich (siehe Abschnitt 4.2.1). Das Set aus Bindungslängen aus $N = 20$ wird nun um $L = 0,51$ erweitert.

In Abbildung 4.23 ist zunächst die „Offset“-Energie zu erkennen, welche das Energiespektrum für alle steifen Ketten erst bei $(N - 2)$ als oberste Grenze anfangen lässt. Es wird noch einmal darauf hingewiesen, dass Energien oberhalb der „Offset“-Energie für

¹²Auch hier, wie in der gesamten Arbeit Boltzmann-Konstante $k_B = 1$.

diese Steifigkeitskategorie nicht existieren. Wie bereits bei der Kettenlänge $N = 20$ zu beobachten war, weist, grob betrachtet, das Verhalten der $S(E)$ -Kurven für die steifste Bindungslänge den stärksten mittleren Anstieg und die höchste gefundene Minimalenergie auf. Daraus folgt ein deutliches Absetzen der Bindungslänge $L = 0,51$ von den anderen Bindungslängen. Neu ist, dass auf Grund der jetzt verwendeten Anzahl von Monomeren pro Kette, bereits mit der Bindungslänge $L = 0,51$ Wechselwirkungskontakte zustande kommen können.

Der Wechsel in das Bild der inversen mikrokanonischen Temperatur (siehe Abbildung 4.24) zeigt, dass für die steifen Ketten erneut die aus $N = 20$ bekannten Monotonieschwankungen auftreten. Nach sehr starken Oszillationen in $L = 0,51$ nimmt die Stärke

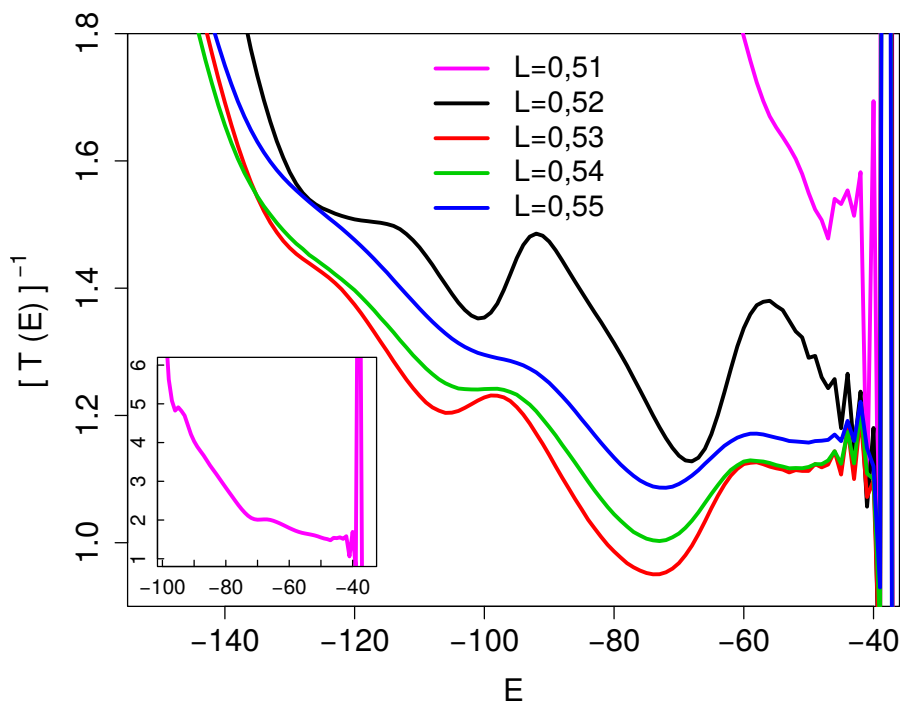


Abbildung 4.24: Inverse mikrokanonische Temperatur von Homopolymerkettensystemen $N = 40$ für verschiedene Bindungslängen L . Auftreten von, aus $N = 20$ bekannten, nicht monotonen Verhalten bei allen steifen Ketten. Einsatzgrafik zeigt $T(E)^{-1}$ -Kurve für $L = 0,51$ auf größerer Ordinatenkala, dabei wird Signatur bei tiefer Energie sichtbar.

der Monotonieschwankungen mit zunehmender Flexibilität deutlich ab, bleibt jedoch auf hohem Niveau. Bei der Kette der Bindungslänge $L = 0,51$ glättet sich der Schwankungsbereich bei deutlich niedrigeren Energien und bei einer deutlich höheren inversen Temperatur bzw. niedrigeren Temperatur. Der magentafarbene Graph in der Einsatzgrafik der Abbildung 4.24 zeigt einen größeren Ausschnitt des Temperaturbereichs der Hauptgrafik. Hier ist nun ein Zurückbiegen im Bereich der niedrigen Energien erkennbar, welches, wie auch der Großteil des Graphen, bei deutlich geringeren Temperaturen vorliegt als die

flexibleren Vergleichsgraphen. Wird der $T(E)^{-1}$ -Kurvenverlauf von $L = 0,52$ betrachtet, so fällt auf, dass hier die ausgeprägtesten Oszillationen im gesamten Energiebereich auftreten. Für die flexibleren Ketten liegen die Signaturen bei geringeren Temperaturen, jedoch ist das Absinken nicht systematisch (für die Temperatur der Maxwellgeraden) mit zunehmender Bindungslänge.

Im nächsten Schritt werden mit $\gamma(E)$ der zweiten Ableitung von $S(E)$ bzw. der ersten Ableitung von $T(E)^{-1}$ die Signaturen vom Abbildung 4.24 analysiert.

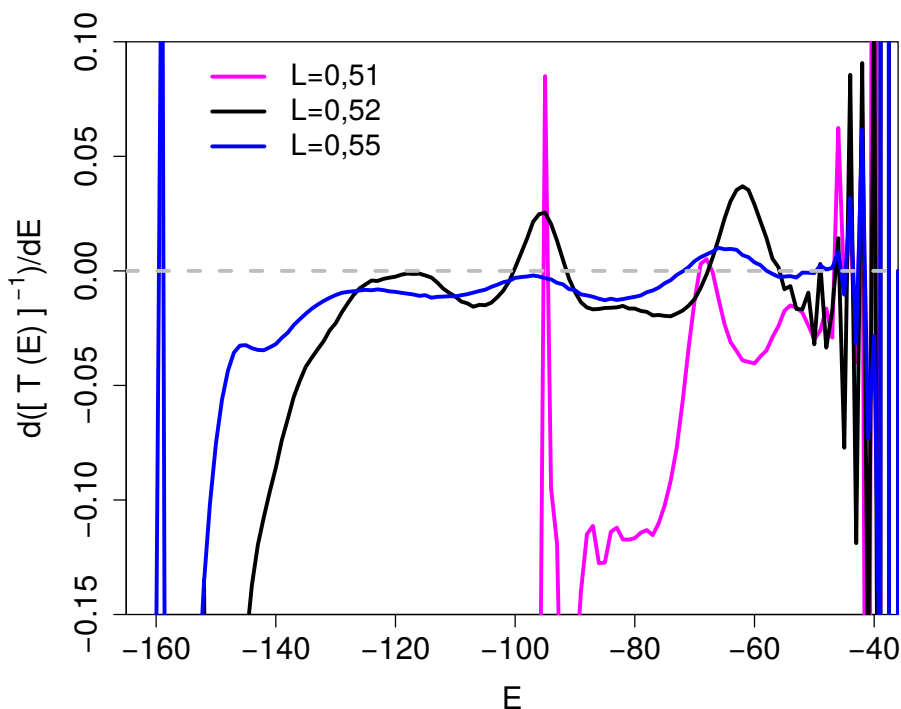


Abbildung 4.25: Energieableitung der mikrokanonischen Temperatur von Homopolymerketten der Länge $N = 40$ für verschiedene Bindungslängen L . Dargestellt sind die zwei steifsten Ketten und die flexibelste in der Kategorie „Steif“.

Dabei werden in Abbildung 4.25, auf Grund der Übersichtlichkeit, nicht alle $\gamma(E)$ -Kurven der Kategorie „steif“ gezeigt. Folglich finden sich hier die beiden Extremfälle mit der Bindungslänge $L = 0,51$ und $L = 0,52$, sowie der Fall mit der geringsten Steifigkeit $L = 0,55$ wieder.

Die steife Kette mit $L = 0,51$ weist auch hier Merkmale auf, welche sich von den anderen Bindungslängen abheben, z.B. indem sechs Maxima abseits von den Monotonieschwankungen auftreten. Dabei treten drei Maxima im Bereich um die Energie $E = -80$ mit geringen Energieabständen auf, welche jedoch keine drei Pseudophasenübergänge symbolisieren, sondern maximal einen schwachen 2. Ordnung Pseudophasenübergang darstellen. Bei den Bindungslängen $L \geq 0,52$ bietet sich ein einheitlicheres Bild, indem sich, abseits der Monotonieschwankungen, drei ausgeprägte Peaks abzeichnen. Mit zunehmen-

der Flexibilität nehmen diese Peaks an Intensität ab, sodass sich die Peakmaxima teilweise zu Werten unterhalb von $\gamma = 0$ verschieben. Der Hochenergiepeak direkt unterhalb der Hochenergieoszillationen, welcher sich für alle Bindungslängen $0,52 \leq L \leq 0,55$ mit einem $\gamma > 0$ auszeichnet, zeigt für die Bindungslängen $0,53 \leq L \leq 0,55$ die gleiche Energieposition der Signaturen an. Das zweite Maximum, in Abbildung 4.25 bei der Bindungslänge $L = 0,52$ weist seine Position kurz unter $E = -100$ und ein $\gamma > 0$ auf. Die folgenden Bindungslängen, bis $L = 0,55$, variieren in der Energieposition stärker verglichen mit den Hochenergiemaxima und verlieren zunehmend den Charakter des 1. Ordnung Pseudophasenübergangs. Während bei $L = 0,54$ das $\gamma(E)$ noch etwas größer als 0 ist, weist die Kette mit $L = 0,55$ einen klaren 2. Ordnung Pseudophasenübergang auf.

Das dritte Maximum ist für alle vier Bindungslängen $0,52 \leq L \leq 0,55$ mit $\gamma < 0$ ein eindeutiger 2. Ordnung Pseudophasenübergang. Die Peakposition verschiebt sich dabei zu niedrigeren Energien.

Für $L = 0,55$ ist bei $E = -159$ ein schwarzer Peak zu erkennen, dieser befindet sich in der Nähe des Randes und fällt durch die Betrachtung des Besuchshistogramms (nicht flach in diesem Bereich) aus der weiteren Betrachtung heraus.

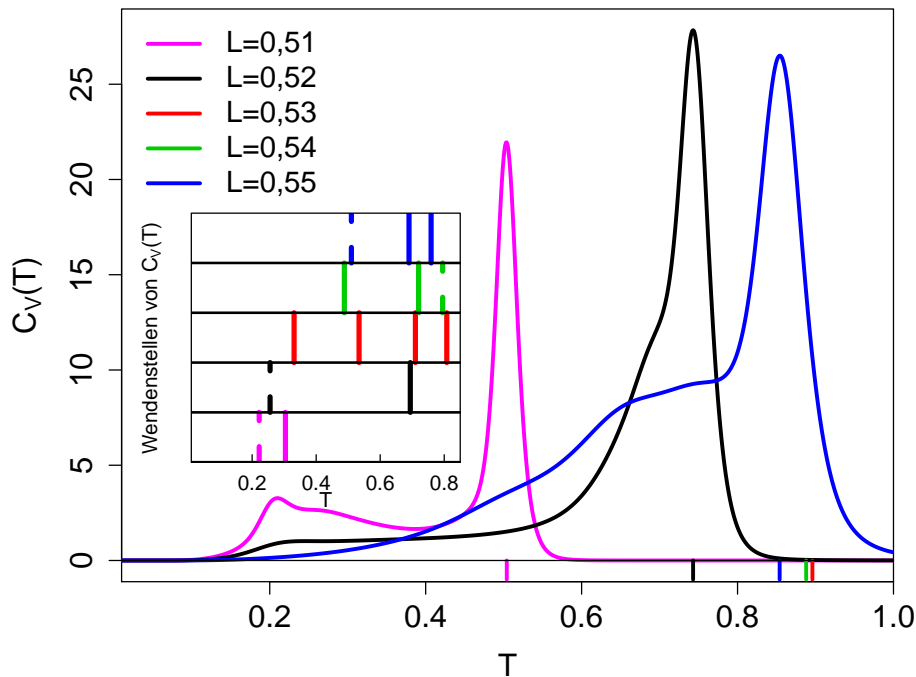


Abbildung 4.26: Spezifische Wärmen $C_V(T)$ von Homopolymerketten $N = 40$ mit steifen Bindungslängen $L = 0,51; 0,52; 0,55$. Die Position des dominierenden Maximums für die jeweilige Bindungslänge ist am unteren Bildrand mit Strichen für die jeweilige Temperatur gezeigt. Die Einsatzgrafik zeigt Temperaturpositionen der Wendestellen (durchgezogener Strich) und Nebenmaxima (unterbrochener Strich) von $C_V(T)$ für alle steifen Bindungslängen.

In der folgenden Teilbetrachtung wird in der kanonischen Analyse auf die spezifische Wärme (siehe Abbildung 4.26) fokussiert.

Die Hochtemperaturmaxima verlaufen von $L = 0,51$ bis $L = 0,53$ systematisch mit zunehmender Flexibilität zu höheren Temperaturen, demgegenüber sind die Hochtemperaturpeaks der letzten beiden Bindungslängen $L = 0,54$ und $L = 0,55$ dem Trend gegenläufig hin zu niedrigeren Temperaturen. Dieses ist in Darstellung 4.26 zu sehen, jedoch sind auf Grund der Übersichtlichkeit, wie in Abbildung 4.25, nur drei Bindungslängen zu sehen. In Abbildung 4.26 ist am unteren Bildrand dieses Verhalten abzulesen, dort sind die Positionen der Hochtemperaturmaxima als Striche dargestellt.

Unterhalb der Hochtemperaturmaxima weisen alle Bindungslängen unterschiedlich ausgeprägte Schultern und Nebenmaxima auf. In der Einsatzgrafik der Abbildung 4.26 sind, entsprechend der Farbcodierung der Legende die Temperaturpositionen der Wendestellen als durchgezogene Linien dargestellt. Mit zunehmender Flexibilität tendieren die Ketten bis $L = 0,53$ zu mehr Wendestellen, welches jedoch nicht zu Signaturen in den angrenzenden Bindungslängen führt, dennoch liefern diese Signaturen Indizien für andere Analysemethoden. Die in der Einsatzgrafik gezeigten unterbrochenen Linien zeigen dabei schwache Maxima auf, vornehmlich in tiefen Temperaturregionen bei $L = 0,55; 0,52$ und $L = 0,51$. Aber auch der obere Bindungslängenbereich zeigt für $L = 0,54$ ein Maximum, welches sich in $L = 0,55$ wieder zu einer Wendestelle zurück entwickelt, indem die Intensität absinkt.

Die für die steifen Ketten hier zuletzt betrachtete Analysemethode ist der in Abbildung 4.27 dargestellt geometrische Parameter der Ableitung des Gyrationradius. Wie bereits bei den spezifischen Wärmen zu sehen, sind auch hier die dominanten Maxima im höheren Temperatur- und die schwächeren Maxima im Tieftemperaturbereich zu finden.

Die Hochtemperaturpeaks zwischen $C_V(T)$ und $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ korrespondieren mit Abweichungen (siehe Fehlerbalken im Pseudozustandsdiagramm) gut miteinander. Dementsprechend ist die systematische Verschiebung der Übergangstemperaturen des Knäuel-Globulus Übergangs in Richtung höherer Temperaturen, von den steifsten Ketten mit Bindungslänge $L = 0,51$ zu den weniger steifen mit $L = 0,53$, zu beobachten. Für zunehmend flexiblere steife Ketten ($L = 0,54; 0,55$) kehrt sich der Trend der Temperaturverschiebung um und die Übergangstemperaturen sinken.

In der Tieftemperaturregion tritt für den steifsten Fall $L = 0,51$ ein weiterer Peak mit angeschlossener Schulter auf, welcher jedoch um zwei Größenordnungen kleiner ist als das dominierende Knäuel-Globulus Maximum. Für die Bindungslänge $L = 0,55$ ist noch einmal ein schwacher Peak bei tiefer Temperatur zu beobachten, welcher ähnlich der Bindungslänge $L = 0,51$ eine um zwei Größenordnungen reduziertes Maximum aufweist. Die Bindungslängen zwischen den beiden gerade beschriebenen Fällen weisen keine weiteren Signaturen auf.

Ergänzend zur Hauptgrafik der Abbildung 4.27 stellt die Einsatzgrafik den Gyrationradius dar, womit die vorkommenden negativen Werte (grau gestrichelte Linie in Abbildung 4.27) in der Ableitung verstanden werden können. Speziell im Hochtemperaturbereich zeigt sich mit abnehmender Temperatur ein leichtes Ansteigen des Gyrationradius, wogegen sich dieses Verhalten mit zunehmender Steifigkeit verstärkt. In diesem Bereich

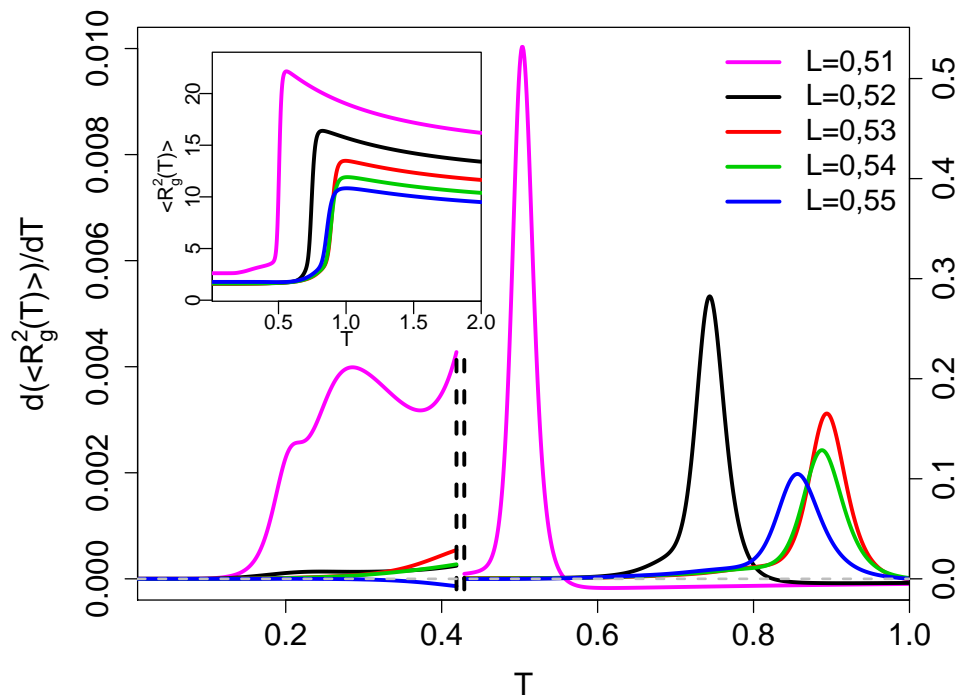


Abbildung 4.27: Ableitung des Gyrationradius von Homopolymerketten der Länge $N = 40$ für verschiedene Bindungslängen L der Kategorie „Steif“. Rechter und linker Bereich der Ordinatenkalierung zeigen die durch vertikal gestrichelte Linien getrennten Teile eines Graphen von $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ mit unterschiedlicher Skalierung. Horizontal ist zur Orientierung eine grau gestrichelte Nulllinie eingezeichnet. Die Einsatzgrafik zeigt den Gyrationradius aller Bindungslängen.

ist der Anstieg von $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ negativ und auf der Seite der tieferen Temperaturen dieses Bereiches erreicht die Kette ein maximales Volumen und kollabiert anschließend zu einem Globulus. Auf der Hochtemperaturseite erreicht sie ohne Sprünge ein konstantes Volumen für Zufallsknäuelkonformationen.

4.3.2 Die semiflexible Kette

Im folgenden werden, in Analogie zur Kettenlängen $N = 20$, die semiflexiblen Ketten der Länge $N = 40$ betrachtet, wobei auch hier, wie bei den steifen Ketten, Gemeinsamkeiten aber auch signifikante Unterschiede auftreten.

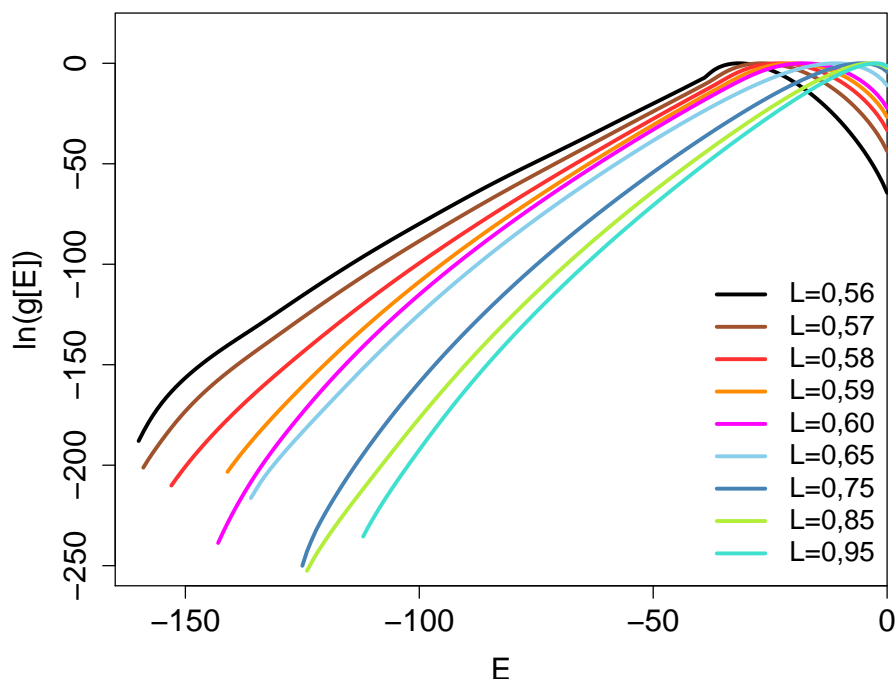


Abbildung 4.28: Logarithmus der Zustandsdichten von Homopolymerketten $N = 40$ für verschiedene Bindungslängen L der Kategorie „Semiflexibel“. Für die kürzeste Bindungslänge L ist, analog zu $N = 20$, durch den Knick im Hochenergiebereich die Nähe zu den steifen Ketten zu erkennen.

In Abbildung 4.28 ist eine Übersicht der semiflexiblen Ketten dargestellt. Es zeigt sich hier, wie auch bei der Kettenlänge $N = 20$ (Vergleich Abschnitt 4.2.2), dass in dem Bereich $L < 0,60$ die mikrokanonische Entropie einen Knick aufweist, welcher auf die Nähe zu den steifen Ketten hinweist. Zusätzlich zu den in der Abbildung dargestellten Bindungslängen, wurden die Bindungslängen $L = 0,70$; $0,80$ und $L = 0,90$ erzeugt, aber aufgrund der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

In einem detaillierteren Blick wird im Folgenden die Energieableitung der mikrokanonischen Entropie $S(E)$ und die inverse mikrokanonische Temperatur $T^{-1}(E)$ betrachtet.

Die in dieser Kategorie „semiflexibel“ gezeigte steifste Kette $L = 0,56$ zeigt durch den Knick in $S(E)$ eine Spitze, deren Amplitude verglichen mit der Amplitude der Kettenlänge $N = 20$ deutlich abgeschwächt ist. Unterhalb dieser Spitze liegen negative inverse mikrokanonische Temperaturen für höhere Energien vor. Mit zunehmender Flexibilität

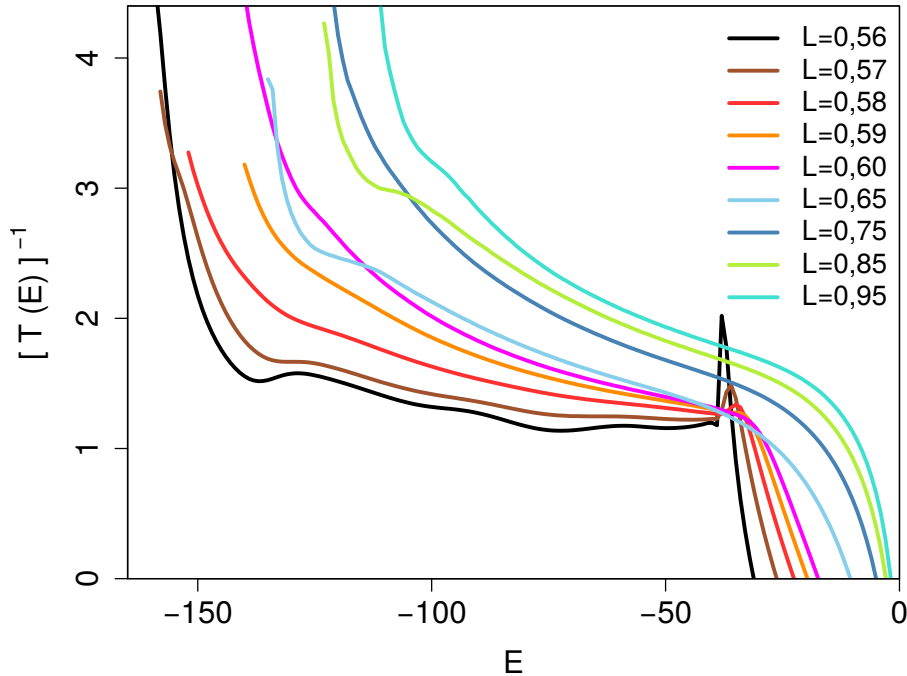


Abbildung 4.29: Inverse mikrokanonische Temperatur von Homopolymerketten $N = 40$ für verschiedene Bindungslängen L . Die schwarze Linie zeigt den hier genutzten steifsten Fall ($L = 0,56$) für die semiflexiblen Ketten. Diese Bindungslänge hat die stärkste Spitze durch den Knick in $S(E)$. Die aus der steifen Kette bekannten Monotonieschwankungen sind stark reduziert und nur $L = 0,56$ zeigt ausgeprägtes Zurückbiegeverhalten.

nehmen die Amplituden der Spitze bis $L = 0,60$ stark ab, zusätzlich nimmt auch der Bereich der negativen inversen Temperaturen systematisch ab.

Auch die aus den steifen Ketten bekannten Monotonieschwankungen sind bereits für $L = 0,56$ stark reduziert und es dominiert ein großer Energiebereich mit leichten Oszillationen. Dabei weisen zwei leichte Minima, energetisch kurz oberhalb der Spitze, auf zurückgebogene Bereiche und ein deutliches Minimum auf ein ausgeprägteres Zurückbiegen, hin.

Alle andere Bindungslängen ($L > 0,56$) weisen lediglich starke Variationen im Anstieg der $T^{-1}(E)$ -Kurven, jedoch kein weiteres Zurückbiegen auf. Von der Kettenlänge $N = 20$ ist aus Abschnitt 4.2.2 bekannt, dass Bindungslängen mit ausgeprägtem Zurückbiegeverhalten bei $0,60 \leq L \leq 0,70$ und um $L = 0,90$ auftreten.

Obwohl Indizien für Pseudophasenübergänge bei der kurzen Kettenlänge $N = 20$ kritisch betrachtet werden müssen, ist eine gewisse Ähnlichkeit zwischen beiden Kettenlängen zu bemerken. So sind die Bindungslängenbereiche bei $N = 20$ mit Zurückbiegeverhalten Wendestellen in Kettenlängen $N = 40$.

Wie sich die Wendestellen im speziellen für Kettenlänge $N = 40$ verhalten, wird im folgenden Abschnitt mit Hilfe der Abbildung 4.30 näher untersucht.

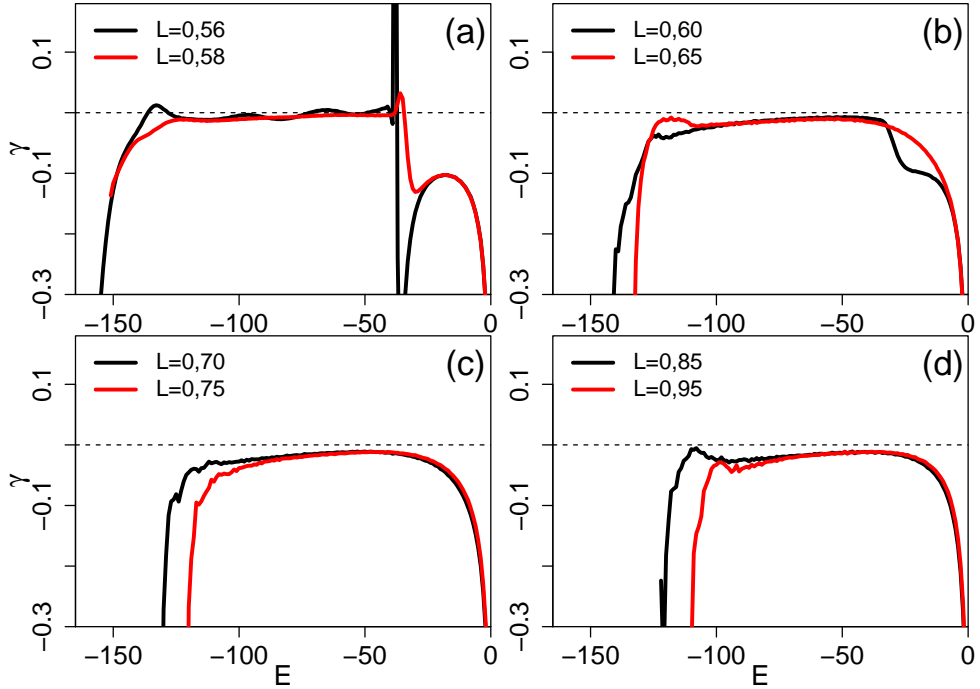


Abbildung 4.30: Ableitung von $T^{-1}(E)$ als Teil der Wendestellenanalyse für die Kettenlänge $N = 40$ und der Kategorie „Semiflexibel“. Exemplarisch wurden 8 Bindungslängen gewählt um die Entwicklung von 2. und 1. Ordnung Pseudophasenübergängen zu dokumentieren. Kurze Bindungslängen in Grafik (a) weisen signifikantes Verhalten im Hochenergiebereich auf, welches auch in Grafik (b) für $L = 0,60$ noch vorliegt.

Entsprechend der numerischen Reihenfolge wird zuerst der steifste Fall $L = 0,56$ (Abbildung 4.30 (a)) der hier diskutierten Kategorie „Semiflexibel“ beschrieben. Im Hochenergiebereich ist, genau wie in Abbildung 4.9 (a) der Kettenlänge $N = 20$, ein deutlich ausgeprägtes Maximum mit $\gamma(E) < 0$ zu erkennen, welches jedoch in der $T^{-1}(E)$ -Kurve Werte kleiner als 0 annimmt. Somit ist eine Übergangstemperaturbestimmung für einen Pseudoübergang in diesem Bereich unmöglich. Im Anschluss tritt erneut eine aus dem Knick in $S(E)$ resultierende Spitze auf. Unterhalb (energetisch) dieser Spitze treten drei Maxima in Erscheinung, wobei die beiden äußeren Peaks ein $\gamma(E) > 0$ und das mittlere Maximum ein $\gamma(E) < 0$ aufweisen. Die beiden Maxima mit $\gamma(E) > 0$ sind für die Kettenlänge $N = 40$ die einzigen beiden Signaturen, welche auf einen 1. Ordnung Pseudophasenübergang hinweisen. Dieses steht im Kontrast zu $L = 0,56$ der Kettenlänge $N = 20$, da dort nur zwei Maxima für Energien kleiner als $E = (N - 2)$ mit einem 1. und einem 2. Ordnung Pseudophasenübergang auftraten. Bindungslängen zwischen $0,60 \leq L \leq 0,70$ und um $L = 0,90$ in Abbildung 4.30 (b) und (d), zeigen ein bis zwei Maxima. Jedoch

bleiben alle Funktionswerte bei einem $\gamma(E) < 0$ und beschreiben somit Signaturen des 2. Ordnung Pseudophasenüberganges.

Oberhalb der Bindungslänge von $L = 0,56$ verändert sich das Maximum um $E = (N - 2)$ (verursacht durch Knick in $S(E)$), in einer qualitativ ähnlichen Art, wie es von der Kettenlänge $N = 20$ bekannt ist. Für $L = 0,60$ ist der Sprung in $S(E)$ für $N = 40$ soweit verringert, dass der Peak abgeklungen ist und für diese Bindungslänge nur noch eine hochenergetypische Stufe verbleibt.

In Abbildung 4.30 (c) zeigt sich, dass die Bindungslängen $0,70 \leq L < 0,80$ nur noch ein Maximum aufweisen. Während für $L = 0,70$ in Abbildung 4.9 (c) noch ein spitzes Maximum am unteren Energierand vorhanden war, ist nun keines mehr zu erkennen.

In der flexibleren Region gilt für Abbildung 4.9 (d) der Kettenlänge $N = 20$, dass sich aus einem schwachen Peak bei $L < 0,90$ ein klares Maximum für $L = 0,91$ herausgebildet hatte. Für die flexibleren Kettenlängen mit $N = 40$ (siehe Abbildung 4.30 (d)) liegt eine umgekehrte, wenn auch schwache, Tendenz vor. Dort weist die Ketten mit $L = 0,85$ noch ein $\gamma(E) < 0$ auf, ist aber nahe an der Schwelle zwischen den 1. und 2. Ordnung Pseudophasenübergang. Im flexibleren Fall mit der Bindungslänge $L = 0,95$ ist das Maximum eindeutig eine Signatur für einen 2. Ordnung Pseudophasenübergang.

Ein Gesamtüberblick über den semiflexiblen Bereich ist, wie bei der Kettenlänge $N = 20$, in einer dreidimensionalen Grafik im Anhang A.2 gezeigt.

Die spezifische Wärme in Abbildung 4.31 bestätigt als kanonische Größe die Erkenntnisse aus der mikrokanonischen Analyse. So sind Signaturen in Abbildung 4.31 (a) bei der Bindungslänge $L = 0,56$ vor allem im Hochtemperaturbereich zu erwarten, da die Kurve von $T^{-1}(E)$ über große Teile in engen Grenzen (in $T^{-1}(E)$) verläuft. Das Hochtemperaturmaximum steht auch hier, wie in $N = 20$ in Abbildung 4.10 (a), unter dem starken Einfluss des Knicks in $S(E)$ um $E = (N - 2)$. Ein zweites „Tiefemperatur“-Maximum liegt im Vergleich zu den flexibleren Bindungslängen in einem Temperaturbereich in welchem zum Großteil Hochtemperaturmaxima vorkommen, wie es bereits bei $L = 0,59$ zu erkennen ist. Im Tiefemperaturbereich befindet sich eine lange ausladende Schulter, welche auch die ausgedehnteste von allen hier betrachteten Schultern ist.

Bereits eine kleine Veränderung der Bindungslänge L bewirkt eine starke Verschiebung der Signaturmaxima hin zu tieferen Temperaturen. Mit zunehmender Flexibilität wechselt in Abbildung 4.31 (b) das Maximum von der Seite ($L = 0,59$), welche den höheren Temperaturen zugewandt ist, bei $L = 0,65$ in den tieferen Temperaturbereich.

Abbildung 4.31 (b) (sowie in (c)) zeigt einen Intensitätswechsel zwischen den Bindungslängen $L = 0,60$ und $L = 0,65$ ($L < 0,75$ und $L = 0,80$) auf. Jede der beiden Bindungslängen weist eine Peak-Schulter Kombination auf, welche sich in den Signaturen mit der anderen Bindungslänge bei ähnlichen Temperaturpositionen vertauschen. Zusätzlich weist $L = 0,60$ (schwach in $L = 0,70$) eine weitere Schulter bei tiefen Temperaturen auf, welche jedoch durch die Peakverschiebung in $L = 0,65$ ($L = 0,80$) unterdrückt wird.

Im mittleren semiflexiblen Bereich (Abbildung 4.31 (c)) ist die Struktur der spezifischen Wärme ähnlich der Strukturen der Kettenlänge $N = 20$.

Im Hochtemperaturbereich (Abbildung 4.31 (d)) sind wiederum einige Veränderungen zur Kettenlänge $N = 20$ zu beobachten. Die Kette der Bindungslänge $L = 0,90$ zeigt

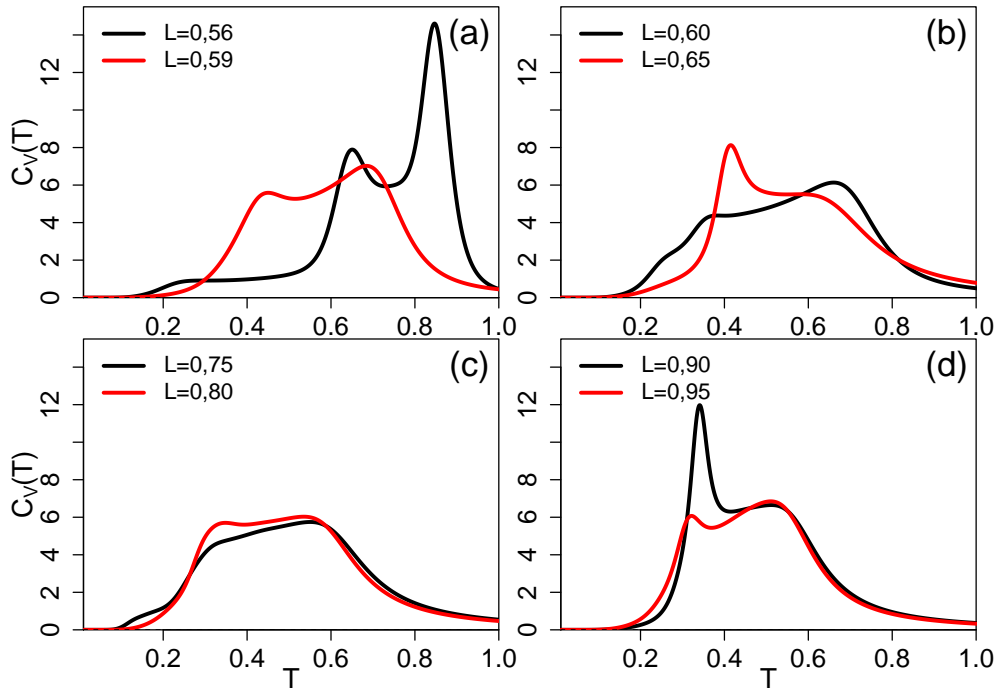


Abbildung 4.31: Spezifische Wärmen $C_V(T)$ für verschiedene Bindungslängen L der semiflexiblen Homopolymerketten der Länge $N = 40$. Die steifsten Bindungslängen (a) der Kategorie semiflexibel weisen ein starkes Hochtemperaturmaximum bei hohen Temperaturen auf, welcher bereits bis $L = 0,59$ zu tieferen Temperaturen verschoben ist. In Teilbild (b) zeigt sich ein Wechsel der Intensität von der Hochtemperaturseite zu der Niedertemperaturseite für die gezeigten Bindungslängen. Teilbild (c) zeigt in diesem Bindungslängenbereich ein ähnliches Peakverhalten wie bei der Kettenlänge $N = 20$. Für $L = 0,90$ ist der Tieftemperaturpeak stark ausgeprägt (Teilbild (d)).

strukturell das selbe Verhalten wie die Kette der Länge $N = 20$, jedoch ist zu beobachten, dass die längeren Ketten ausgeprägtere Signaturen erzeugen. Bei den flexibleren Bindungslängen $L \geq 0,90$ wurde für die kürzeren Ketten ein wanderndes Maximum mit geändertem L beobachtet, welches nun nicht mehr vorkommt. Dieses könnte bedeuten, dass auf Grund der gesehenen Analogie der beiden Kettenlängen Konvergenzprobleme für die sehr weit am Energierand aufgetretenen Zustände existieren. Andererseits könnte die Kante am unteren Energierand der Kettenlänge $N = 20$ eine spezielle Eigenschaft sein, welche mit zunehmender Kettenlänge in den Hintergrund tritt.

Mit Hilfe des geometrischen Parameters $d(\langle R_g^2(T) \rangle) / dT$ kann nun in Abbildung 4.32 der Knäuel-Globulus Übergang bestimmt werden und es bieten sich weitere Einblicke in geometrische Variationen durch kleinere Nebenmaxima. In den steifen Ketten (Abbildung 4.32 (a)) zeigt sich für höhere Temperaturen, verglichen mit der Kettenlänge $N = 20$, der am stärksten ausgeprägte Peak. An dieses Maximum schließt sich eine Schulter an,

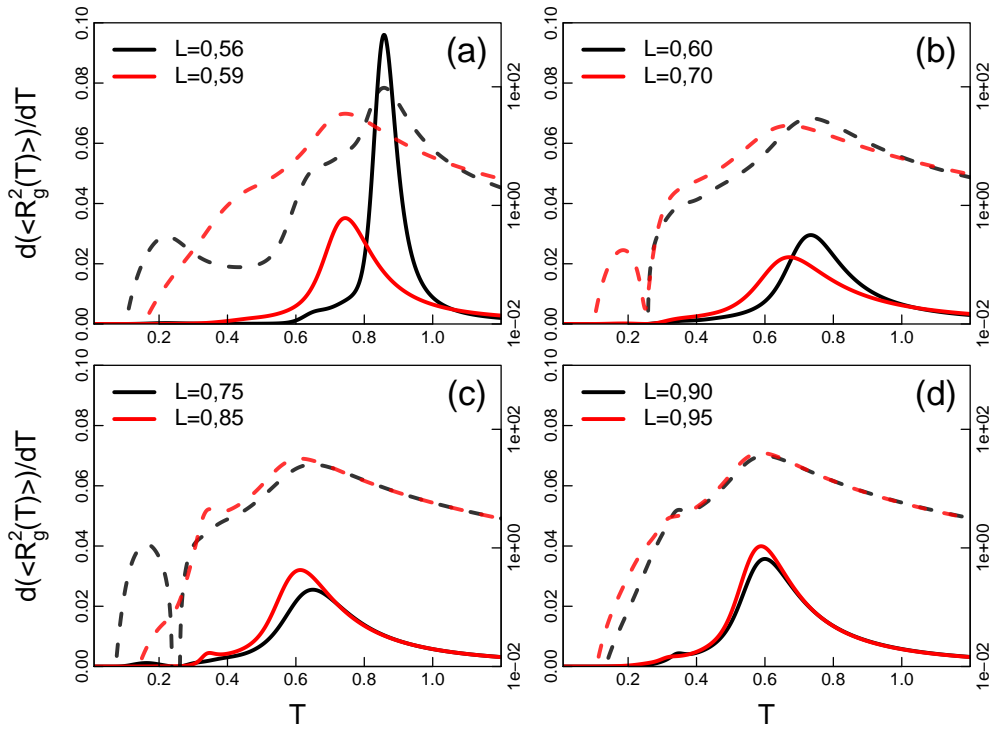


Abbildung 4.32: Ableitung des mittleren quadratischen Gyrationradius $d(\langle R_g^2(T) \rangle) / dT$ für verschiedene Bindungslängen L in der Kategorie „Semiflexibel“. (a) zeigt steife Fälle der semiflexiblen Kategorie mit einem sehr stark ausgeprägten Maximum, welches durch den Knick in $S(E)$ hervorgerufen wird. In (b) und (c) ist der mittlere Bindungslängenbereich dargestellt in denen sich neben dem Hauptmaximum eine Schulter in $L = 0,85$ zu einem weiteren Maximum im Tieftemperaturbereich entwickelt. Die gestrichelten Linien sind die logarithmischen Darstellungen der durchgezogenen Linien um sehr schwache Signaturen hervorzuheben.

welche bei den kürzeren Ketten noch nicht vorhanden war. Im Tieftemperaturbereich befinden sich für beide Kettenlängen jeweils schwache Signaturen, wobei für die Kettenlänge $N = 20$ ein zusätzlicher schwacher Peak direkt an den schwachen Peak angeschlossen ist. Für die Bindungslänge $L = 0,59$ in Abbildung 4.32 (a) ist das schwache Tieftemperaturmaximum nicht mehr vorhanden, jedoch existiert die Schulter weiterhin für fast alle Bindungslängen.

Abbildung 4.32 (b) und (c) stellen den mittleren Bindungslängenbereich der semiflexiblen Ketten dar und zeigen, dass die Verschiebung des Knäuel-Globulus Übergangs für den steifen Bereich am stärksten ist und mit zunehmender Flexibilität geringer wird, jedoch nicht stagniert.

Für $L = 0,85$ bis $L = 0,90$ hat sich aus der vorher vorhandenen Schulter ein schwaches Maximum herausgebildet, welches in der nicht-logarithmischen Darstellung noch erkennbar ist. Oberhalb dieser Bindungslängen geht dieses Maximum wieder in eine Schulter über.

4.3.3 Die flexible Kette

Hier wird die flexible Bindungslänge $L = 1,00$, wie bereits bei der Kettenlänge $N = 20$, mit den semiflexiblen und steifen Ketten verglichen und diskutiert.

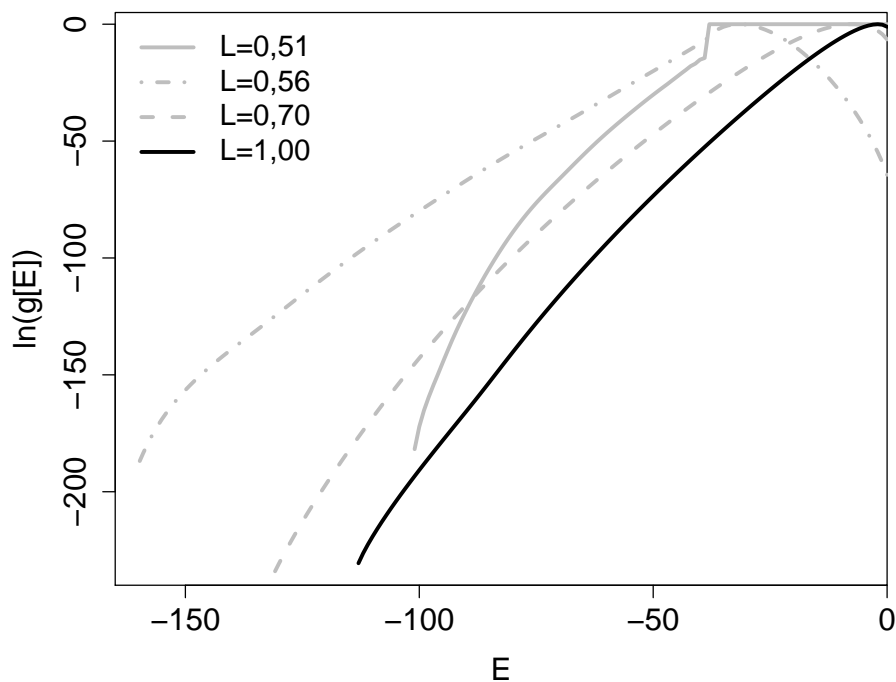


Abbildung 4.33: Logarithmus der Zustandsdichten von Homopolymerkette $N = 40$ mit flexible Bindungslänge $L = 1,00$ (schwarze Linie). Das Maximum ist nahe der höchsten Energie $E = 0$. Die grau gezeichneten Kurven sind Beispiele für Bindungslängen aus den Bereichen semiflexible ($L = 0,56$, $L = 0,70$) und steife ($L = 0,51$) Ketten.

Die flexible Kette und die Vergleichsgraphen in Abbildung 4.33 erscheinen im ersten Anblick denen aus dem Abschnitt mit der Kettenlänge $N = 20$ ähnlich. Beispielsweise verschieben sich die Maxima von $S(E)$ mit zunehmender Flexibilität zu höheren Energien und auch die, zur Auswertung gewählten, minimalen Energien verschieben sich mit zunehmender semiflexibler Bindungslänge zu höheren Werten. Die Ausnahme bilden dabei erneut die steifen Ketten. Ein offensichtlicher Unterschied ist, dass bei der niedrigsten Energie kein Sprung mehr für die Bindungslänge $L = 1,00$ erfolgt. Auch wenn die hier gezeigte kleinste Energie nicht die, während der Simulation gefundene, niedrigste Energie ist, so weisen Sprünge bei $N = 40$, in dem hier nicht verwendeten Bereich, wesentlich größere Spreizungen in $\ln[g(E)]$ auf, wodurch Barrieren für die Akzeptanz in der Simulation existieren¹³.

¹³Betrachtet wird die hier aufgewandte Simulationszeit, denn die SAMC-Methode wird für $t \rightarrow \infty$ gegen das richtige Ergebnis konvergieren.

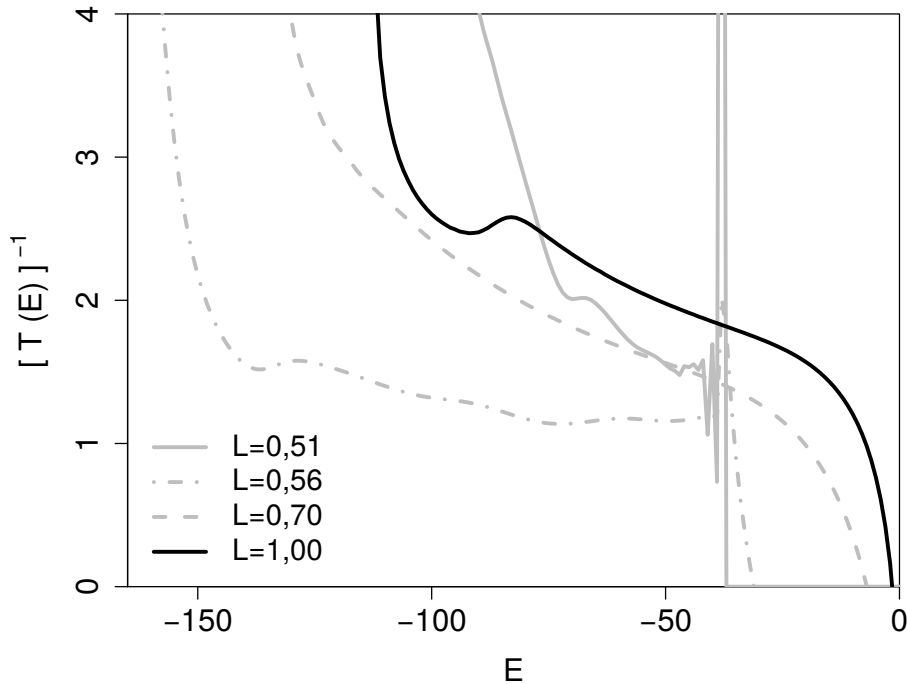


Abbildung 4.34: Inverse mikrokanonische Temperatur von Homopolymerketten $N = 40$ mit flexibler Bindungslänge $L = 1,00$ (schwarz) verglichen mit den zuvor diskutierten semiflexiblen und steifen Bindungslängen (grau). Tiefenergieregion der flexiblen Kette zeigt starkes Zurückbiegen von $T^{-1}(E)$.

In der näheren Betrachtung der Ableitung von $S(E)$ in Abbildung 4.34 zeigt sich, dass sich die $T^{-1}(E)$ -Kurve zurückbiegt, folglich $S(E)$ eine konvexe Eindellung aufweist. Dieses war für die Kettenlänge $N = 20$ noch nicht zu beobachten. Während sich im Vergleich der Kettenlängen $N = 20$ zu $N = 40$ die zurückgebogenen Bereiche, der semiflexiblen Ketten, eher zu Wendestellen entwickelten, liegt speziell für Bindungslänge $L = 1,00$ das umgekehrte Verhalten vor. Die zurückgebogenen Bereiche, bzw. die 1. Ordnung Pseudoübergänge existieren zum Großteil in den steifen und flexiblen Bindungslängen, wobei dort ab $L = 0,53$ mit zunehmender Flexibilität sich die Übergangssignaturen zu tieferen Temperaturen verschieben. Die Bindungslänge $L = 0,51$ zeigt sich hier erneut als Spezialfall, denn aufgrund der Monotonieschwankungen und des Sprungs in $S(E)$ verschiebt sich der gesamte bewertbare Temperaturbereich zu niedrigeren Temperaturen und somit auch die Übergangstemperaturen. Der für die steifen und semiflexiblen Ketten auftretende negative Temperaturbereich in $T^{-1}(E)$ ist, wie bei den kürzeren Ketten, vorhanden und infolge der größeren „Offset“-Energie zu höheren Energien verschoben.

In der weiteren Verfahrensweise der mikrokanonischen Analyse liegt nun der Fokus auf der zweiten Ableitung der mikrokanonischen Entropie $S(E)$. Es sind diesmal für $L = 1,00$ in der Abbildung 4.35 zwei eindeutige Maxima zu erkennen, wovon eines ein breites Maxi-

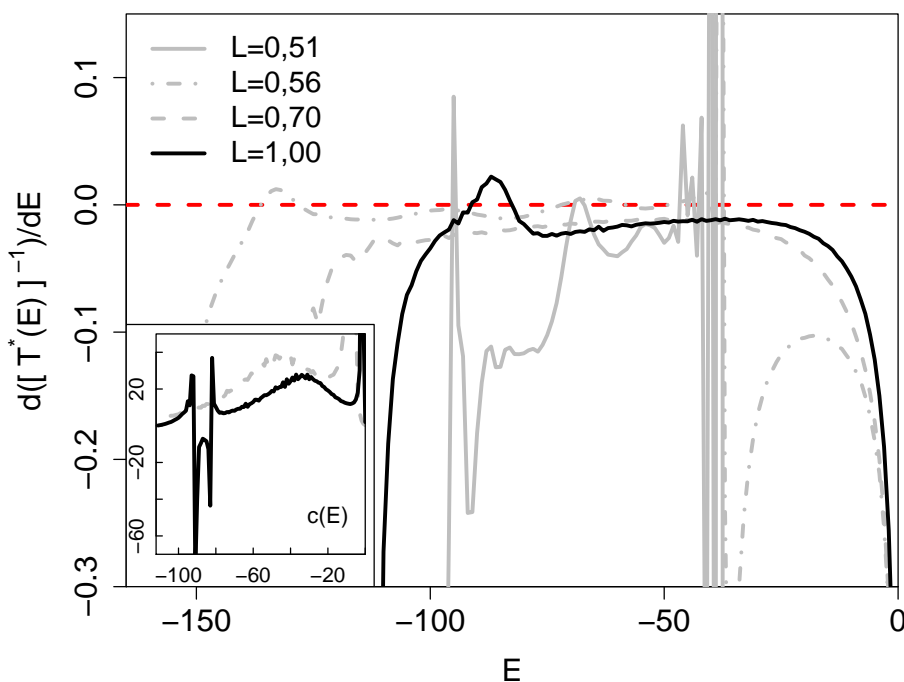


Abbildung 4.35: Ableitung der mikrokanonischen Temperatur $\gamma(E)$ für die Homopolymerketten $N = 40$ bei der Bindungslänge $L = 1,00$ (schwarz) verglichen mit den zuvor diskutierten semiflexiblen und steifen Bindungslängen L (grau). Rot gestrichelte Linie bei $\gamma(0)$ dient als Referenz zur Unterscheidung der Pseudophasenübergangsarten. $L = 1,00$ zeigt einen 1. und einen 2. Ordnung Pseudophasenübergang an. Einsatzgrafik zeigt die mikrokanonische Wärmekapazität $c(E)$ für $L = 1,00$ (schwarz Linie) und $L = 0,70$ (grau gestrichelte Linie) mit Signaturen für 1. und 2. Ordnung Pseudophasenübergang.

imum im Hochenergiebereich ist und das andere bei tieferen Energien auftritt und wesentlich schmaler ist. Wie bereits in $T^{-1}(E)$ erkennbar ist der Tiefenergiepeak ein eindeutiger 1. Ordnung Pseudophasenübergang und der Hochenergiepeak ein klarer Pseudoübergang 2. Ordnung. Im Vergleich der Tiefenergiepeaks, zwischen $N = 20$ und $N = 40$, ist die Umgebung der Signatur ($\gamma(E) > 0$) unterschiedlich. In der Simulation der längeren Kette befinden sich Energiezustände unterhalb der Übergangssignatur, welche zur Konvergenz gebracht werden konnten. Dagegen ist der Tiefenergiepeak bei $L = 1,00$ und $N = 20$ näher an der simulierten Energiegrenze und fällt direkt im Maximum stärker ab, sodass ein Auslaufen der Signatur nicht beobachtet werden kann, wodurch die Unsicherheit für die Position dieser Signatur steigt.

Zum Erhalt der Übersichtlichkeit wurden die mikrokanonischen Wärmekapazitäten bei verschiedenen Bindungslängen nur vereinzelt (vgl. Abb. 4.4) gezeigt, dabei waren die Signaturen stark von Fluktuationen beeinflusst und somit weniger aussagekräftig. Für die Bindungslänge $L = 1,00$ bei der Kettenlänge $N = 40$ ist hingegen eine eindeutige Signatur zu beobachten, wie der Einsatzgrafik in Abbildung 4.35 mit der schwarzen Linie

zu entnehmen ist. Die Länge der Kette mit 40 Monomeren ist vom thermodynamischen Limes weit entfernt, wodurch ein divergentes Verhalten bei der Tieftemperatur signatur nicht zum Vorschein kommt. Dennoch ist die Ausprägung der Signatur eindeutig eine 1. Ordnung Pseudoübergangähnliche Signatur, welche bei den steifen Ketten durch die Monotonieschwankungen stark von Artefakten behaftet ist, unbrauchbar für die Identifikation der Übergänge ist und folglich für $N = 40$ nicht gezeigt wurde. Auch im Hochenergiebereich ist sowohl für $L = 0,70$ als auch bei $L = 1,00$ ein Peak zu erkennen, welcher den 2. Ordnung Pseudophasenübergang signalisiert.

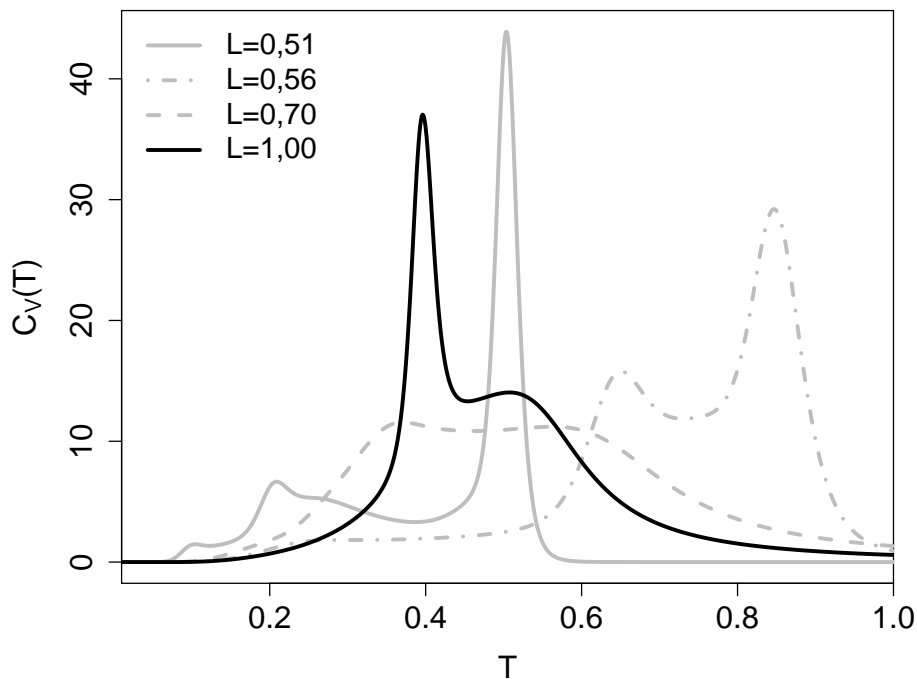


Abbildung 4.36: Spezifische Wärmen $C_V(T)$ von Homopolymerketten $N = 40$ mit flexibler Bindungslänge $L = 1,00$ (schwarz) verglichen mit den zuvor diskutierten semiflexiblen und steifen Bindungslängen L (grau).

Die spezifische Wärme aus Abbildung 4.36 für die Bindungslänge $L = 1,00$ zeigt einen ausgeprägten Tieftemperaturpeak und ein aus der schulternahen Umgebung getrenntes Maximum im erhöhten Temperaturbereich. Im Rückblick auf alle Bindungslängen bei $N = 40$ sind bis auf wenige Ausnahmen¹⁴ Doppelpeakstrukturen vorhanden, wie auch bei der flexiblen Kette. Für steife Ketten ist der Temperaturpeak bei höheren Temperaturen dominierend und mit zunehmender Flexibilität verschiebt sich der Verband von Peak-Schulter zu höheren Temperaturen. Die beiden Extremfälle $L = 0,51$ und $L = 1,00$ teilen eine Signatur bei einer ähnlichen Temperatur. Für beide Bindungslängen ist es der

¹⁴Ausnahme bildet $L = 0,60$ bei $N = 40$.

erste Übergang aus der expandierten Phase in eine erste geordnete Phase, jedoch ist die Intensität des Peaks der steifen Kette weitaus stärker. Im Vergleich mit den voran gegangenen Analysen liegt für die flexible Kette ein 2. Ordnung Pseudophasenübergang und bei der steifen Kette ein 1. Ordnung Pseudophasenübergang vor. Im mittleren Bindungslängenbereich variieren die Peakpositionen teils sehr stark und die Verhältnisse zwischen den Signaturen ändern sich ebenfalls dynamisch. Die starke Fluktuation der Inneren Energie im Tieftemperaturbereich deutet sich das erste Mal bei der semiflexiblen Bindungslänge $L = 0,90$ an, erhält aber den stärksten Beitrag erst bei der flexiblen Kette.

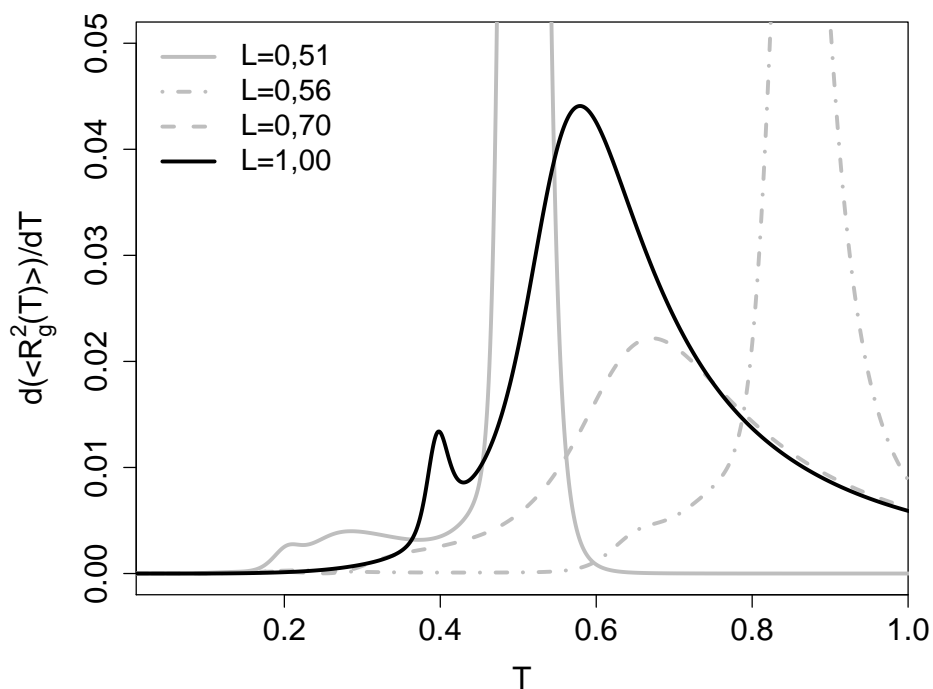


Abbildung 4.37: Temperaturableitung des mittleren quadratischen Gyrationradius $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ für Homopolymerketten $N = 40$ mit flexibler Bindungslänge $L = 1,00$ (schwarz) verglichen mit den zuvor diskutierten semiflexiblen und steifen Bindungslängen (grau). Die flexible Kette zeigt zwei Peaks wovon einer als Knäuel-Globulus Übergang dominiert.

Der Gyrationradius in Abbildung 4.37 zeigt wie die spezifische Wärme $C_V(T)$ (siehe Abb.4.36) zwei Signaturen. Sowohl $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ als auch $C_V(T)$ weisen jeweils deutlich getrennte Peaks auf und die Temperaturpositionen der Maxima lassen sich eindeutig der jeweils anderen kanonischen Funktion zuordnen. Dabei ist der dominierende Peak ($T = 0,579$) in $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$, welches den Knäuel-Globulus Übergang beschreibt, bei der spezifischen Wärme $C_V(T)$ der kleine Peak ($T = 0,508$) auf der Hochtemperaturseite und das intensitätsschwächere Maximum ($T = 0,399$) in $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ lässt sich dem starken Tieftemperaturpeak ($T = 0,396$) in $C_V(T)$ zuordnen.

Die auf die Bindungslänge $L = 1,00$ fokussierte Abbildung 4.37 zeigt, dass sich mit zunehmender Flexibilität der dominante Knäuel-Globulus Übergang zu tieferen Temperaturen verschiebt. Aber auch in diesem Fall bildet die steifste Bindungslänge erneut eine Ausnahme, da hier die Temperatur des dominierenden Peaks unterhalb der Peaktemperaturen der flexiblen Ketten liegt.

4.3.4 Zustandsdiagramm $N=40$

Die bis hierher diskutierten Signaturen der Kettenlänge $N = 40$ aus spezifischer Wärme, Gyrationradius und mikrokanonischer Analyse, werden nun in einem Zustandsdiagramm in einen größeren Zusammenhang gestellt.

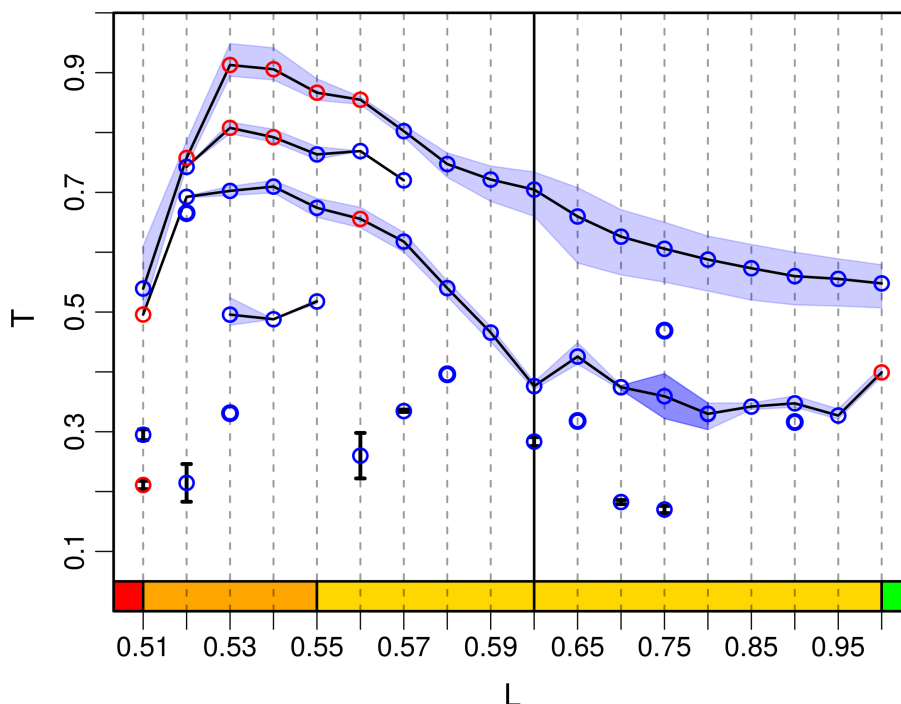


Abbildung 4.38: Zustandsdiagramm der Kettenlänge $N = 40$ für verschiedene Bindungslängen $L = 0,51$ bis $1,00$. Die Kurve ist ein Mittelwert aus verschiedenen Analysemethoden mit Fehler (blaue Fläche, Fehlerbalken) und isolierten Punkten (ohne Fehler). Punkte zeigen die Temperatur bei der jeweiligen Bindungslänge für einen Pseudophasenübergang, wobei rote Punkte in $P(E, T)$ koexistentes Verhalten aufzeigen und blaue Punkte kollektive Umwandlungen vollziehen. Die Farbskala verdeutlicht Steifigkeitsregionen: ■ „übersteif“, ■ -steif, ■ -semiflexibel & ■ -flexibel.

Das gezeigte Zustandsdiagramm (Abbildung 4.38) setzt sich als ein geometrischer Mittelwert aus mehreren Analysemethoden zusammen, wobei zusammenhängende Punkte durch eine Verbindungslinie gekennzeichnet sind. Der Fehler von zusammenhängenden Punkten wird durch die blaue Fläche symbolisiert, welche für Punkte aus nur einer Analysemethode klein wird. Punkte, welche keinen Zusammenhang zu benachbarten Bindungslängen aufweisen, sind als isolierte Punkte dargestellt. Hierbei unterscheiden sich 2 Arten von isolierten Punkten: zum einen gibt es Punkte mit zugehörigen Fehlerbalken. Diese weisen Signaturen aus mehreren Analysemethoden auf. Zum anderen gibt es isolierte Punkte ohne Fehlerbalken, welche aus nur einer Analysemethode stammen. Die Farbcodierung der Signaturpunkte weist, wie in Abbildung 4.17 bereits verwendet, mit

roten Kreisen auf einen 1. Ordnung und mit blauen Kreisen auf einen 2. Ordnung Pseudophasenübergang hin. Für eine genauere Erklärung der Abbildung 4.38 wird, wie bei $N = 20$, auf Vokabeln Hoch- und Tieftemperaturlinie zurück gegriffen, welches entsprechend den beiden längsten zusammenhängenden Linien bei höheren und tieferen Temperaturen entspricht. Neu hinzu kommt im steifen Bereich eine kurze Linie unterhalb der Tieftemperaturlinie als „kurze Tieftemperaturlinie“ bezeichnet und eine zwischen der Hoch- und Tieftemperaturlinie welche als „Zwischentemperaturlinie“ bezeichnet wird.

Die Einteilung des Zustandsdiagramms erfolgt nicht wie bei der Kettenlänge $N = 20$ in die bereits genannten Temperaturlinien, sondern in Temperatur und Steifigkeitsregionen, da die Regionen teilweise miteinander wechselwirken. Eine Unterscheidung der Signaturen von $d(\langle R_g^2(T) \rangle) / dT$ und $C_V(T)$ in Maxima und Wendestellen ist nicht wie bei der Kettenlänge in $N = 20$ (Abbildung 4.38) getroffen, sondern wird durch Dreiecke (Wendestellen) und Kreise (Maxima) in den folgenden Grafiken dargestellt.

Die steife Hochtemperaturregion (a)

Die Kurven der Hoch-, Zwischen- und Tieftemperaturlinie zeigen im Bereich der steifen Ketten, bzw. kurzen Bindungslängen ($0,51 \leq L \leq 0,55$), ein ansteigendes und anschließend abfallendes Verhalten in der Temperatur mit zunehmender Steifigkeit.

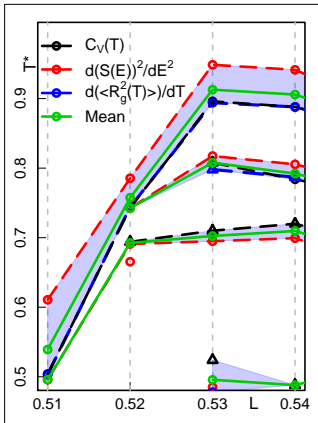


Abbildung 4.39: Einzelne Analysemethoden vgl. Abb. 4.38

Abbildung 4.39 lässt ein Verdichten der Signaturen in den steifsten Bereichen erkennen, sodass sich eine Unterscheidung der Temperaturlinien für die steifsten Ketten zunehmend schwieriger gestaltet. Während bis $L = 0,53$ Hoch-, Zwischen- und Tieftemperaturlinie gut unterscheidbar sind, entstehen ab $L = 0,52$ Überlappungen zwischen den Signaturen. Dabei weist die Abweichung der Signatur des Gyrationradius und der spezifischen Wärme aus der Hochtemperaturlinie mit der zur Zwischentemperaturlinie zugehörige Signatur der mikrokanonischen Analyse $\gamma(E)^{15}$ voneinander weniger stark ab, als die Abweichung von $d(\langle R_g^2(T) \rangle) / dT$ und $C_V(T)$ zu dem $\gamma(E)$ aus der Hochtemperaturlinie. Ein ähnliches Verhalten liegt bei Bindungslänge $L = 0,51$, ebenfalls durch $d(\langle R_g^2(T) \rangle) / dT$ und $C_V(T)$ der Hochtemperaturlinie und $\gamma(E)$ der Tieftemperaturlinie vor. Die Signatur von $\gamma(E)$ liegt erneut bei höheren Temperaturen als die Signaturen von $d(\langle R_g^2(T) \rangle) / dT$ und $C_V(T)$.

Somit ist der Fehler der Hochtemperaturlinie bei $L = 0,51$ entsprechend groß. Im Steifigkeitsbereich $L \leq 0,52$ interferieren zuerst die Zwischen- und anschließend die Tieftemperaturlinie mit der Hochtemperaturlinie, dabei liefert $\gamma(E)$ mehr Signaturen als die anderen Analysemethoden. Die Zuordnung ist in diesem Bereich besonders schwer, da einige Signaturen zwischen den zuvor definierten Bereichen nicht eindeutig zugeordnet werden können. Dieses zeigt jedoch auch, dass bei den steifen Ketten das Konzept der Identifika-

¹⁵ $\gamma(E) = d^2(S(E))/dE^2$

tion durch Strukturparameter gepaart mit der mikrokanonischen Analyse an Komplexität gewinnt und durch weitere Betrachtungen, wie bspw. der Morphologie, besser verstanden werden kann.

Die untere semiflexible Hochtemperaturregion (b)

Direkt an den zuvor beschriebenen Bereich der steifsten Ketten schließt sich ein Bereich an, welcher keine geometrischen Beschränkungen der Kategorie „steif“, jedoch teilweise noch Effekte der steifen Kette aufweist.

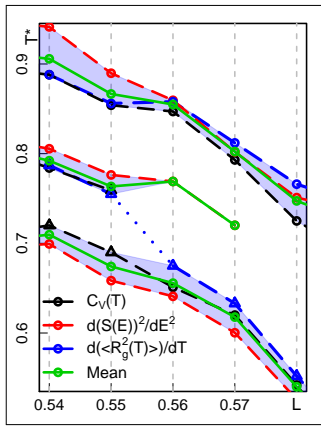


Abbildung 4.40: Einzelne Analysemethoden vgl. Abb. 4.38

zwischen den blauen Dreiecken (Wendestellen in $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$) zeigt diesen Sprung an.

Im Verlauf der Hochtemperaturlinie zeigt sich an der Grenze der Kategorie „steif“ zu „semiflexibel“, dass $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ sich erneut eigen verhält. In Abbildung 4.40 und 4.42 wird ersichtlich, dass für Bindungslängen $L \geq 0,56$ die Reihenfolge des Auftretens der Signaturen in Richtung sinkender Temperaturen: $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT \rightarrow d^2(S(E))/dE^2 \rightarrow C_V(T)$ ist. Unterhalb von $L = 0,56$ die Reihenfolge: $d^2(S(E))/dE^2 \rightarrow d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT \sim C_V(T)$, dabei weichen Gyrationradius und spezifische Wärme in Temperaturen nur schwach voneinander ab. Selbstverständlich sind auch $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ und $C_V(T)$ fehlerbehaftet, zumal auch Wendestellen für die Analyse in Betracht gezogen wurden. Diese sind unterdrückte Peaks unter einem dominierenden Maximum und ihre Position ist schwer bis unmöglich mit den hier verwendeten Methoden, bestimmbar. Es zeigt sich jedoch in diesem steifen Bereich, dass die vorhandenen Maxima der spezifischen Wärme und Wendestellen der Ableitung des mittleren quadratischen Gyrationradius in $L = 0,54$ gut korrespondieren.

Der abgebildete Bereich von $0,54 \leq L \leq 0,58$ zeigt den Abfall aller Linien mit zunehmender Flexibilität. Die Hoch- und Tieftemperaturlinie durchziehen den gesamten simulierten Bindungslängenbereich und somit auch den diskutierten Ausschnitt, dieses gilt jedoch nicht für die Zwischentemperaturlinie, da diese nur bis $L = 0,57$ existiert. Im Randbereich der Zwischentemperaturlinie $L \geq 0,56$ liefert ausschließlich die mikrokanonische Analyse Signaturen. Unterhalb von $L = 0,56$ treten zusätzlich Wendestellen und Maxima von $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ und $C_V(T)$ auf. Der Gyrationradius liefert in der Summe für die Zwischen- und Tieftemperaturlinie immer eine Signatur, das heißt somit auch: pro Bindungslänge nur einen Pseudophasenübergang. Folglich existieren keine zwei Signaturen für beide Linien (Hoch- und Tieftemperaturlinie) und es ist zu beobachten, dass die Signatur des Gyrationradius zwischen $L = 0,56$ zu $L = 0,57$ einen Sprung vollzieht. Die blau gestrichelte Linie

Die steif bis semiflexible Tieftemperaturregion (c)

Unterhalb der Regionen (a) und (b) aus Abbildung 4.40 und 4.39 liegt die im Folgenden beschriebene Tieftemperaturregion (c) (Abb. 4.41), welche einen kurzen zusammenhängenden Bereich und viele isolierte und unverbundene Punkte bietet.

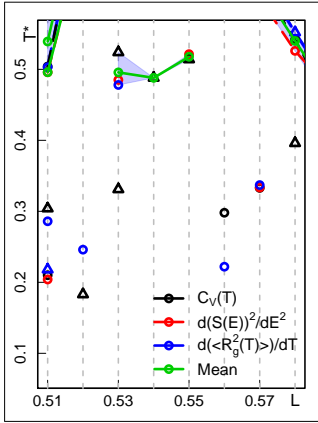


Abbildung 4.41: Einzelne Analysemethoden vgl. Abb. 4.38

Die mikrokanonische Analyse liefert hierbei Signaturen bei nur noch jeder zweiten Bindungslänge ($L = 0,51; 0,53; 0,57$), wobei eine Verbindung dieser Punkte eine den oberen Linien ähnlichen Kurvenverlauf ergeben würde. Jedoch liegen auch bei den anderen Analysemethoden keine weitere Signaturen für entsprechende Verbindungslinien vor. Eine Ausnahme bildet dabei die Bindungslänge $L = 0,54$, in welcher eine Wendestelle der spezifischen Wärme vorliegt und da an den beiden angrenzenden Punkten ebenfalls Signaturen der anderen Methoden vorliegen, wird dieser Bereich als zusammenhängend angesehen. Die isolierten Punkte der Maxima in $d(\langle R_g^2(T) \rangle) / dT$ sind in den tiefen Temperaturen schwach.

Die obere semiflexible Hochtemperaturregion (d)

Der semiflexible Bereich der Abbildung 4.38 zeigt die zwei kontinuierlich beständigen Hoch- und Tieftemperaturlinien auf, jedoch liegen auch hier zusätzliche Signaturen im Tieftemperaturbereich, welche nicht den beiden Bereichen zugeordnet werden können.

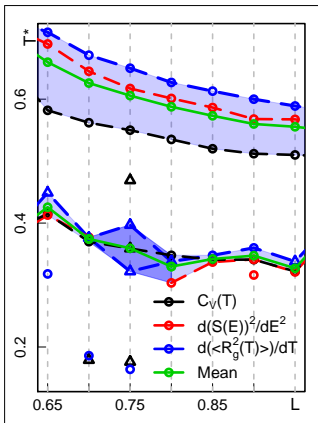


Abbildung 4.42: Einzelne Analysemethoden vgl. Abb. 4.38

Im Bereich der Hochtemperaturlinie ist die Abweichung der Temperaturen zwischen den Methoden, verglichen mit der Tieftemperaturlinie, groß, wobei die beiden kanonischen Größen die Grenzen des Fehlerbereichs angeben. Die Tieftemperaturlinie hat einen geringeren Fehlerbereich und ist im Verlauf der Signaturen weniger systematisch. Die Bindungslänge $L = 0,90$ weist bei ähnlichen tiefen Temperaturen zwei Maxima auf, welches sich jedoch nicht in Signaturen der kanonischen Größen widerspiegeln. Neben der Bindungslänge $L = 0,90$ mit einer zusätzlichen Signatur (insgesamt 3 Signaturen) durch die mikrokanonische Analyse gibt es bei $L = 0,75$ den umgekehrten Fall, denn hier liegt nur eine Signatur vor, welche sich in der Hochtemperaturlinie befindet. Die gesamte Tieftemperaturlinie weist bis auf diesen Punkt durchgehend eine Signatur in $\gamma(E)$ auf. Zusätzlich ist bei dieser Bindungslänge $L = 0,75$ speziell, dass der Gyrationradius zwei Signaturen liefert. Dabei stellt sich keiner der beiden in den Vordergrund, welches aus der Abbildung 4.32 nicht direkt ersichtlich wird, aber die Wendestellen zeigen in einer weiteren Ableitung Minima an den eingezeichneten Stellen auf. Die spezifische Wärme liefert in $L = 0,75$ zwischen den beiden Temperaturlinien eine Wendestelle, welche im Wechsel des Intensitätsmaximums

eines Doppelpeaks in $L = 0,70$ und $L = 0,80$ von der hohen zur tiefen Temperaturlinie erfolgt.

Vergleich $N=20$ - $N=40$

Im Folgenden werden die Pseudozustandsdiagramme in einer kurzen Zusammenfassung durch Gemeinsamkeiten und Unterschieden der verschiedenen Kettenlängen verglichen.

Beide Zustandsdiagramme (Abb.4.17, Abb. 4.38) weisen zwei, weitestgehend, durchgängige Temperaturlinien im Hoch- und Tieftemperaturbereich auf. Im überwiegenden Teil der beiden Temperaturlinien steigt die Temperatur je steifer die Kette wird. Im steiferen des semiflexiblen Bereichs steigt dabei die Hochtemperaturlinie stärker an und fällt im steifen Bereich zu niedrigeren Temperaturen.

Die Tieftemperaturlinien sind in ihrem Verhalten differenzierter zu betrachten. Für die Tieftemperaturlinie zeigt sich bei der Kettenlänge $N = 40$ im oberen semiflexiblen Bereich ein vergleichsweise flacher Verlauf, dieser steigt im unteren semiflexiblen Bereich am stärksten an. Im steifen Bereich erfährt die Tieftemperaturlinie nur noch einen geringen Anstieg und fällt bei den steifsten Bindungslängen wieder ab. Die Kettenlänge $N = 20$ zeigt dort ein weitaus vielfältigeres Bild. Der obere semiflexible Bereich spaltet sich in zwei Äste auf, wobei der obere Ast mit dem Kettenlänge $N = 40$ korreliert. Der mittlere Bindungslängenbereich ($0,60 \geq L \geq 0,95$) zeigt an den Rändern Bögen wie sie in $N = 40$ nicht zu finden sind und im Bereich mit $L \leq 0,60$ korrelieren die $N = 20$ und $N = 40$ nichtmehr, zumal im steifen Bereich die Fortsetzung der Tieftemperaturlinie aufgrund von fehlenden Signaturen aussetzt.

Zwischen der Hoch- und Tieftemperatur- und unter der Tieftemperaturlinie treten bei der $N = 40$ Ketten extra Linie auf, welche sich bei $N = 20$ nicht ankündigten.

Das im steifen Bereich der längeren $N = 40$ Kette mehr Signaturen identifizierbar sind liegt maßgeblich an der Länge. Auch die Monotonieschwankungen verlieren bei längeren Ketten an Einfluss auf die Signaturen da das Energiespektrum erweitert ist.

Da die Ordnung der Zustandsänderung auch von der Kettenlänge abhängt ist im Anhang A.6 für die flexible Kette die spezifische Wärme für Kettenlängen $N = 20$ bis $N = 80$ dargestellt, wobei der Tieftemperaturübergang mit zunehmender Kettenlänge deutlich anwächst.

5. Morphologien von Homopolymerketten

Die erzeugten Pseudozustandsdiagramme zeigen in den Regionen zwischen den Übergangslinien unterschiedliche Strukturen, welche in diesem Abschnitt näher beschrieben werden. Es werden hauptsächlich Strukturen der Kettenlänge $N = 40$ betrachtet, welche größtenteils auch die Strukturen der kürzeren Ketten widerspiegeln.

5.1 Formparameter

Der auf der Spur des Gyrationstensors beruhende Formparameter $\kappa^2(T)$ (siehe 2.5.1), zeigt für die unterschiedlichen Bindungslängen teilweise stark unterschiedliche Ergebnisse. Als zusätzliches Hilfsmittel ist die Ableitung des Formparameters herangezogen wurden um einen Eindruck über den Verlauf der Kurven erhalten.

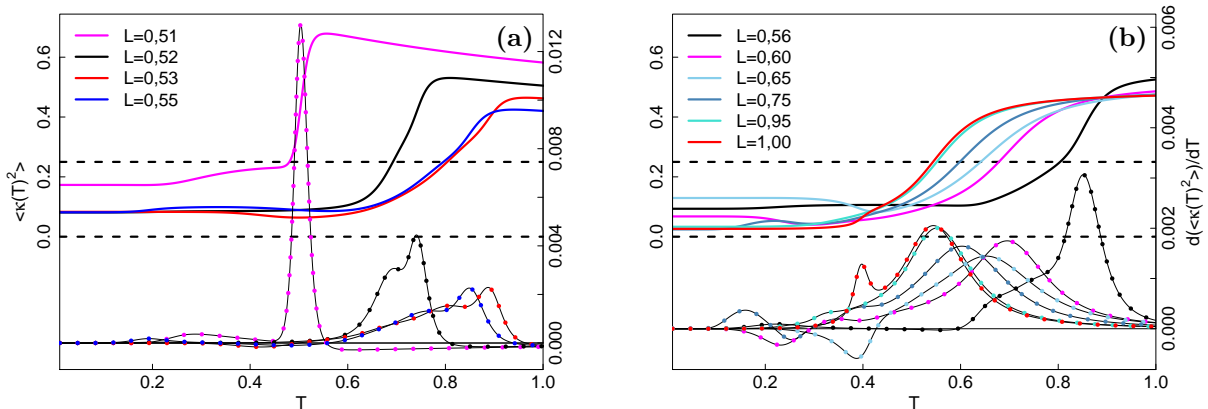


Abbildung 5.1: Formparameter $\kappa^2(T)$ (durchgezogene Linie) und $d(\kappa^2(T))/dT$ (gepunktete Linie) für (a) steife, (b) semiflexible und flexible Homopolymerketten der Kettenlänge $N = 40$. Schwarz gestrichelte Linien bei $\kappa^2(T) = 0,25$ und $\kappa^2(T) = 0$ zeigen die Werte für scheiben- und kugelartige Konfigurationen.

Für die Bindungslänge $L = 0,51$ (siehe Abb. 5.1 (a)) liegt nach dem Abkühlen bei den tiefsten Temperaturen, ein $\kappa^2 = 0,17$ vor, während die restlichen steifen Ketten zu einem $\kappa^2(T) < 0,09$ konvergieren. Die semiflexiblen und die flexiblen Ketten offenbaren in der

Region niedriger Temperaturen eine stärkere Variation an $\kappa^2(T)$ Werten (vgl. Abb. 5.1 (a) & 5.1 (b)). Alle Formparameter bewegen sich im Tieftemperaturbereich zwischen Scheiben und Kugel-Morphologie, aber die Bindungslänge $L = 0,51$ hat von allen Bindungslängen die stärkste Tendenz zur Scheiben-Morphologie.

Im Hochtemperaturbereich (expandierte Konfigurationen) weisen die Ketten für Bindungslängen $L \geq 0,60$ ähnliche Formparameterwerte auf. Ähnlich den steifen Ketten (ausser $L = 0,51$), welche zu einem Wert des Formparameters konvergierten, streben nun alle Ketten mit einer Bindungslänge $L > 0,60$ gegen einen einzelnen Wert. Analog dazu streuen die Formparameter-Werte bei hohen Temperaturen der steifen Ketten auf, wobei die steifste Kette das größte κ^2 aufweist. Erwartungsgemäß liegen die Formparameter-Morphologien aller Konfigurationen bei hohen Temperaturen zwischen Kugel und Stab. Für die Bindungslängen $L \leq 0,52$ tritt mit abnehmender Temperatur zuerst eine Verstärkung der Stabform auf, bevor ein Kollaps erfolgt.

Im Temperaturverlauf von tiefer zu hoher Temperatur korrespondieren die Temperaturen stärkster Anstiege (bzw. die stärksten Maxima in der Ableitung) mit Knäuel-Globulus Übergangstemperaturen. Viele Bindungslängen zeigen im gesamten Temperaturbereich mehrere Extrema in ihren Ableitungen, welches auf weitere geometrische Umformungen hindeutet.

Fast alle Ketten durchlaufen während des Abkühlens eine Änderung vom Stab zur Scheibe zur Kugel. Dagegen bilden die semiflexiblen Bindungslängen $L = 0,60$ und $L = 0,65$ eine Ausnahme, da sie bei tiefen Temperaturen von der zuvor genannten Reihenfolge abweichen, indem sie sich von einer kugel-ähnlichen- zurück zu einer scheiben-ähnlichen Morphologie orientieren (Abb. 5.1 (b)).

5.2 End-zu-End Abstand

Der End-zu-End Abstand in Abbildung 5.2 ist im gleichen Stil wie der Formparameter dargestellt.

Abbildung 5.2 zeigt den End-zu-End Abstand für verschiedene Bindungslängen, wobei dieser im Verlauf dem zuvor diskutierte Formparameter $\kappa^2(T)$ gleicht. Auch hier setzen sich die steifsten Bindungslänge $L = 0,51$ und $L = 0,52$ am stärksten im Kurvenverlauf von den anderen Bindungslängen ab. Die Kettenenden der beiden kürzesten Bindungslängen zeigen im Tieftemperaturbereich eine starke Tendenz für einen direkten Kontakt, dabei tritt der direkte Kettenendenkontakt ($\langle \sqrt{R_{ee}^2} \rangle < \lambda$) bei $L = 0,52$ bereits bei höheren Temperaturen auf. Beide kürzeste Bindungslängen zeigen beim Abkühlen, ähnlich wie bei $\kappa^2(T)$, einen Anstieg des End-zu-End Abstandes, welcher nach Erreichen des Maximums für $L = 0,52$ stärker abfällt als bei $L = 0,51$, welches gleichzeitig die stärksten End-zu-End Abstandsänderungen aller beobachteten Bindungslängen sind.

Während bei den steifen Ketten, im Tieftemperaturbereich, vornehmlich zwei Abstände auftreten und bei den hohen Temperaturen $T = 1,00$ keine Häufung erkennbar ist, ist die Verteilung der Abstände des End-zu-End Abstandes der semiflexiblen, flexiblen Ketten umgekehrt, sodass im Hochtemperaturbereich $T = 1,00$ zwei End-zu-End Abstände gehäuft vorkommen.

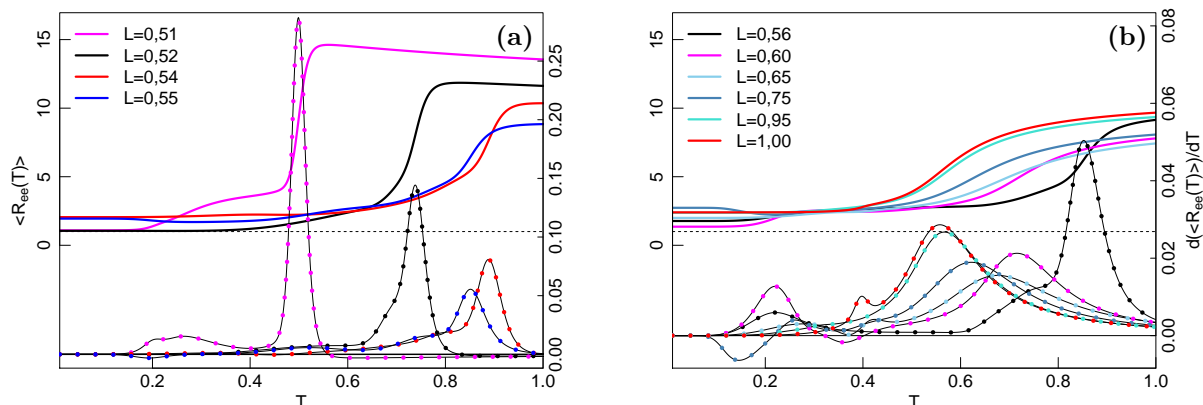


Abbildung 5.2: End-zu-End Abstand $\langle \sqrt{R_{ee}^2(T)} \rangle$ (durchgezogene Linie) und $d(\langle \sqrt{R_{ee}^2(T)} \rangle)/dT$ (gepunktete Linie) für (a) steife, (b) semiflexible und flexible Homopolymerketten der Kettenlänge $N = 40$.

Zusätzlich existiert bei den semiflexiblen und flexiblen Ketten ein Bereich (ca. $0,2 < T < 0,4$), in welchem alle End-zu-End Abstände sehr nah beieinander liegen. Diese Region liegt direkt unterhalb des Knäuel-Globulus Übergangs und ist in den steifen Ketten (Ausnahme: $L = 0,51$) noch leicht bei $T > 0,6$ zu erahnen.

5.3 Konfigurationen im Zustandsdiagramm $N=40$

Der untersuchte Bindungslängenbereich zeigt eine große Vielfalt an stabilen Morphologien, welche mit den vorangegangenen Erkenntnissen besser eingeordnet werden können. Das Zustandsdiagramm aus Abbildung 5.3 ist bereits aus dem vorhergehenden Abschnitt 4.3.4 (Abb. 4.38) bekannt und wurde mit Konfigurationen ergänzt.

Im Hochtemperaturbereich liegt die Homopolymerkette als expandiertes Zufallsknäuel vor, welches nur wenige attraktive Wechselwirkungen aufweist. Konfigurationen d, f und h aus Abbildung 5.3 zeigen, dass bei hohen Temperaturen das Zufallsknäuel über unterschiedliche Morphologien verfügt, abhängig von der Flexibilität der Nachbarmonomere, da mit erhöhter Steifigkeit die Einschränkungen zunehmen. Abbildung A.3 in Anhang A.1 zeigt diesen Zusammenhang für drei aufeinander folgende Monomere, denn hier ist zu erkennen, dass der Winkel zwischen nicht direkt benachbarten Monomeren stumpfer wird je steifer die Kette ist. Während entlang der Kette der Konfiguration h (Abb. 5.3) spitze Winkel existieren, gilt dieses nicht mehr für Konfigurationen d und f. Dieser zunehmend stumpfer werdende Winkel zu den nächsten Nachbarmonomeren unterdrückt kleine lokale Aggregationen und führt zur Streckung (siehe Formparameter: Tendenz zur Stabbildung). Daraus folgt, dass die Anzahl möglicher Paarungen von Wechselwirkungspartnern mit zunehmender Steifigkeit reduziert wird. In Abbildung A.4 in Anhang A.1 ist die Mindestlänge von Ketten in Abhängigkeit des Biegungswinkels angegeben, in welchen sinnvolle

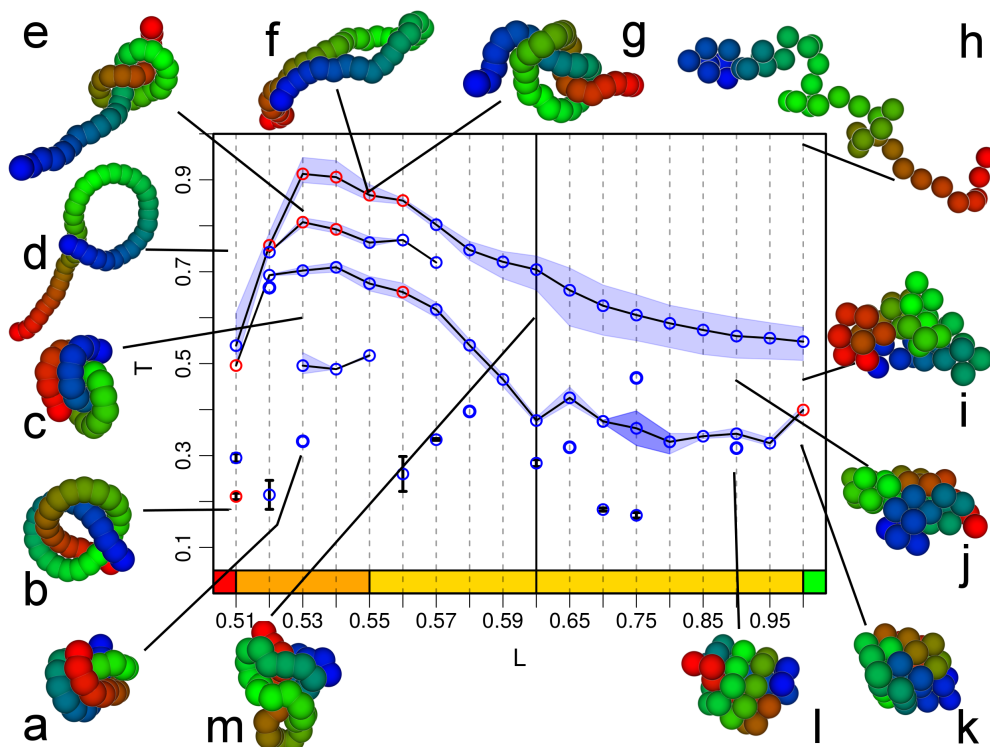


Abbildung 5.3: Zustandsdiagramm der Kettenlänge $N = 40$ für verschiedene Bindungslängen $L = 0,51$ bis $1,00$ mit Konfigurationen. Konfigurationen für $L > 0,60$ weisen Knäuel-Globuli und Kristallisationsübergang auf, wobei bei tiefen Temperaturen für $L < 1,00$ zunehmend ausgeprägtere frustrierte Kristallstrukturen auftreten. Ab $L \leq 0,60$ treten stabile Knotenmorphologien auf, welche zur Hochtemperaturlinie erstmals in Koexistenz auftreten. Tieftemperaturbereiche für $L \leq 0,57$ weisen ausschließlich stabile Knoten auf. Farbskala verdeutlicht Steifigkeitsregionen wie in Abbildung 4.38.

Simulationen¹ durchgeführt werden können, da die Bindungslänge nicht beliebig reduziert werden kann.

Im semiflexiblen Bereich $L > 0,60$ bis hin zur flexiblen Kette, zeigen sich beim Unterschreiten der Knäuel-Globuli Übergangslinie morphologisch ähnlich kollabierte Konfigurationen. Bei der flexiblen Kette bilden sich kleine lokale Mini-Globuli (siehe rote, grüne Monomere in Konfiguration i), welche zu einem großen globalen Kollaps zusammenfallen [101]. Mit zunehmender Steifigkeit ist es der Kette nicht mehr möglich solche Mini-Globuli zu bilden und somit wandern die Energie bringenden „ersten“ Kontakte zu entfernteren Nachbarmonomeren.

Beim weiteren Abkühlen wird für $L = 1,00$ der Kristallisationsübergang unterschritten, somit bildet sich für die flexible Kette eine fcc-Kristallstruktur (flächenzentriertes kubisches Gitter) heraus, wie in Konfiguration k (Abb. 5.3) abgebildet ist. Für $1,00 > L > 0,60$ wird das strikte Arrangement des Kristalls aufgegeben, sodass sich bei den tiefsten Temperaturen eine wachsende Anzahl an zunehmend frustrierten Kristallstrukturen

¹Kette muss sich mindestens so stark krümmen können um eine Energie zu erzeugen.

bildet, sodass dieser Übergang eher als Glasübergang bezeichnet werden kann. Konfiguration l mit $L = 0,90$ zeigt bereits eindeutige Abweichungen von der Kristallstruktur, bei kleineren Bindungslängen sind die Morphologien unterhalb des Glasübergangs ähnlich, jedoch kompakter als die jeweiligen Globulusstrukturen oberhalb des Glasübergangs.

Der Bereich zwischen der Knäuel-Globulus- und der Glasübergangslinie für die Bindungslängen $L \leq 0,60$ weist auf Grund der hohen Steifigkeit signifikant unterschiedliches Verhalten auf als Bindungslängen $L > 0,60$. Konfigurationen f und g aus Abbildung 5.3 zeigen, dass die Knäuel-Globulus Übergangslinie von 2.Ordnung zu 1.Ordnung übergeht. Dabei koexistiert in diesem Beispiel eine Haarnadel (Konfiguration f) mit einer offenen Knotenstruktur (Konfiguration g). Es wird beobachtet, dass ab $L \leq 0,60$ thermodynamisch stabile Knoten in Erscheinung treten. Dabei ist der Bindungslängenbereich $0,58 \leq L \leq 0,60$ als ein Übergangsbereich von Knotenstrukturen und offenen Globulusstrukturen anzusehen, da hier der Übergangsbereich in der kanonischen Verteilung $P(E, T)$ noch eine unimodale Form annimmt. Ab $L \leq 0,57$ liegen bimodale Verteilungen für den Hochtemperaturbereich vor². Da die Hochtemperaturlinie für $L \leq 0,60$ nicht mehr von einem Zufallsknäuel zu einem Globulus führt, sondern zu einem Knoten, ist eine Knäuel-Knoten Übergangslinie bezeichnender. Im Bereich unterhalb von $L \leq 0,57$ tritt eine neue Übergangslinie in Erscheinung, welche eine Verdichtung des Knotens kennzeichnet. Die Verdichtung ist zum einen eine Straffung des Knotens, ähnlich dem Binden einer Schleife am Schuh. Zum anderen legen sich, bei dichten Knoten, die Kettenenden (manchmal auch nur ein Ende wie in Konfiguration e) zum Energiegewinn an den Knoten an. Zuvor können jedoch die Kettenenden zur frühen Knotenbildung weiter voneinander entfernt sein, somit erzeugt das anschließende Anlegen an den Knoten eine Reduktion im Volumen und folglich eine Art Kollaps.

Die Tieftemperaturlinie zeigt hier in etwa die Temperatur an, bei welcher die Ketten durch Umordnung abermalig eine kompaktere Form annehmen, um mehr Kontakte einzugehen. Wie der Formparameter für die steifen Ketten zeigt, tendieren die Morphologien für tiefe Temperaturen zu ähnlich kompakten Gebilden. Eine Ausnahme bildet dabei die steifste Kette $L = 0,51$, da hier der Formparameter mehr zu einer Scheibe tendiert, welches sich in Konfiguration b bestätigt. Die Bindungslänge $L = 0,51$ wird im nächsten Abschnitt detaillierter beschrieben, da sich bei dieser Bindungslänge der Knot-Mechanismus anschaulich beschreiben lässt.

5.4 Der Kleeblattknoten für $N=40$

Der Konfigurationsraum einer Homopolymerkette ist komplex und in seiner Vielfalt an Konfigurationen unüberschaubar. Die steifste Kette der Länge $N = 40$ mit der Bindungslänge $L = 0,51$ ist erneut eine Ausnahme, da hier der Konfigurationsraum stark eingeschränkt ist. Wohl wissend, dass die hier verwendete Monte-Carlo Simulation keinen dynamischen Prozess abbildet, ist es trotzdem möglich einen Weg durch den Konfigurationsraum anhand des Energiegradienten nachzuvollziehen, da hier glücklicherweise die

²Die Bewertung der Ordnung wurde mittels mikrokanonischer Analyse durchgeführt, es kommt teilweise zu Abweichungen von dem Resultat aus der kanonischen $P(E, T)$ Verteilung.

Morphologiestadien intuitiv zugänglich sind. Dadurch ist der Weg des Faltungsprozesses im Konfigurationsraum (Abb. 5.3 $L = 0,51$) von hoher zu niedriger Energie, wie in Abbildung 5.4 gezeigt, nachvollziehbar.

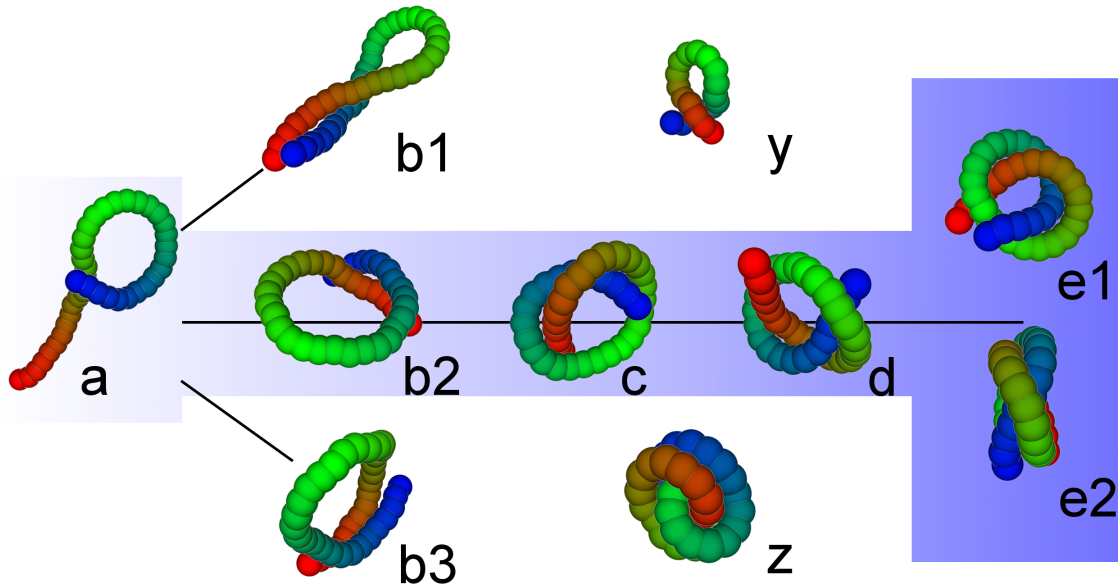


Abbildung 5.4: Intuitive Entwicklung des Kleeblattknotens bei der Kettenlänge $N = 40$ und Bindungslänge $L = 0,51$. Entlang des blauen Farbverlaufes (a, b_2, c, d, e_1, e_2) bildet sich der Knoten aus. e_1 und e_2 sind unterschiedliche Ansichten einer Konfiguration nahe des Grundzustandes. Konfigurationen b_1 und b_3 sind ebenfalls mögliche Erscheinungsformen. Die Kettenlänge $N = 20$ bei $L = 0,52$ bringt eine zu b_1 vergleichbare Niederenergiestruktur hervor. Konfiguration z zeigt einen dem Grundzustand nahe kommende Morphologie, welche ebenfalls einen einfachen Knoten enthält.

Konfiguration a aus Abbildung 5.4 zeigt hierbei eine mögliche Morphologie für einen hochenergetischen Zustand, welcher exemplarisch als Ausgangszustand angesehen werden kann.

Konfigurationen b_1 , b_2 und b_3 zeigen bei ähnlicher Energie verschiedene Strukturen. Dabei bildet Konfiguration b_1 eine Ausnahme im Knoten-Verlauf, denn sie zeigt eine Wendung und zwei Enden, welche sich umeinander drehen. Diese Konfiguration ist der einzige intuitiv erkennbare Konfigurationstyp, welcher nicht direkt zum Niederenergiezustand führt. Diese Morphologie ist jedoch bemerkenswert, da sie den Niederenergiezuständen der Kettenlänge $N = 20$ (siehe Abb. 5.4 y) stark gleicht. Konfigurationen b_2 und b_3 ähneln einander und führen zur Tiefenergiekonfiguration. Beide Morphologien unterscheiden sich in der Lage der Kettenenden, denn während bei b_3 die Enden parallel aufeinander liegen, beginnen sich die Enden in b_2 umeinander herum zu winden. Dieses gegenseitige umeinander Drehen ist eine wichtige Eigenschaft der steifen Ketten um Niederenergiezustände zu erreichen.

In Konfiguration c sind die Enden so durcheinander bewegt, dass ein Knoten erkennbar ist. Die Energie dieses Knotens ist tiefer als in Konfiguration b2, da Wechselwirkungskontakte der Kettenende-Regionen mit den entfernteren mittleren Kettengliedern zustande kommen.

Im weiteren Verlauf, der Konfiguration d, ziehen sich die Kettenenden weiter an der Kettenmitte vorbei und gehen von der Brezelform in Richtung des Kleeblattknotens.

Um zu den niedrigsten hier gezeigten Energien zu gelangen, ist es nur noch nötig die Enden zusammen zu führen, wie es in Konfiguration e1, e2 zu sehen ist. Das Zusammenfinden der Kettenenden zum Kleeblattknoten ist im End-zu-End Abstand in Abbildung 5.2 zu sehen, dort fällt für tiefe Temperaturen (entspricht niedrigen Energien) der Abstand auf das Minimum von ca. 1 ab. Auch der Formparameter in Abbildung 5.1 bestätigt das Entstehen des Kleeblattknotens, indem für niedrige Temperaturen $\kappa^2(T)$ zwischen Scheibe (obere gestrichelte Linie) und Kugel (untere gestrichelte Linie) eine stärkere Tendenz zur Scheibe aufweist (vgl. Konfiguration e2).

Konfigurationen für $L = 0,51$ (Abb. 5.4 e1,e2) und $L = 0,52$ (Abb. 5.4 z) zeigen bei niedrigen Temperaturen verschiedene Morphologien, allerdings weisen die Morphologien bei beiden Bindungslängen einen Knoten auf. Der Formparameter $\kappa^2(T)$ für beide Bindungslängen bestätigt ebenfalls diese Beobachtung. Oberhalb von $L > 0,52$ erfahren die Tieftemperaturzustände keine solch drastische Änderung.

An dieser Stelle ist es angebracht ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass mit Absicht keine Grundzustände erwähnt werden, es ist somit möglich, dass tiefere Energiezustände gefunden werden, welche wiederum verschieden von den hier diskutierten Morphologien sind. Tiefere Zustände werden hier nicht untersucht, da diese Regionen in der Simulation schwer zugänglich sind und folglich zu viel Simulationszeit verbrauchen.

5.5 Kontaktmatrix $N=40$

Die Beschreibung der Morphologien kann zusätzlich mit Hilfe von Kontaktmatrizen erfolgen. Dabei sind die temperaturabhängigen Kontaktmatrizen in Abbildung 5.5 für drei aufeinander folgende Bindungslängen ($L = 0,51$, $L = 0,52$ und $L = 0,53$) mit abnehmender Temperatur zum unteren Bildrand dargestellt. Aufgrund der Symmetrie genügt die Darstellung einer Hälfte der Kontaktmatrix³, sodass in der freien Hälfte die Darstellung der Legende und einer typischen Konfiguration Platz findet. Die in Abschnitten 4.3.1 und 4.2.1 gezeigte „Offset“-Energie in $S(E)$ (permanenter Kontakt) ist eine Diagonale in der Kontaktmatrix zwischen jedem Monomer und dem nächsten Nachbarn ((N_i, N_{i+2}) -Diagonalen). In den folgenden Abbildungen zeigt die Farbkodierung eine durch das Maximum der jeweiligen Verteilung normierte Häufigkeitsverteilung der Paarkontakte.

³Es genügt auch die Darstellung eines Viertels der Kontaktmatrix, jedoch wurde hier für die Übersicht nicht so weit reduziert.

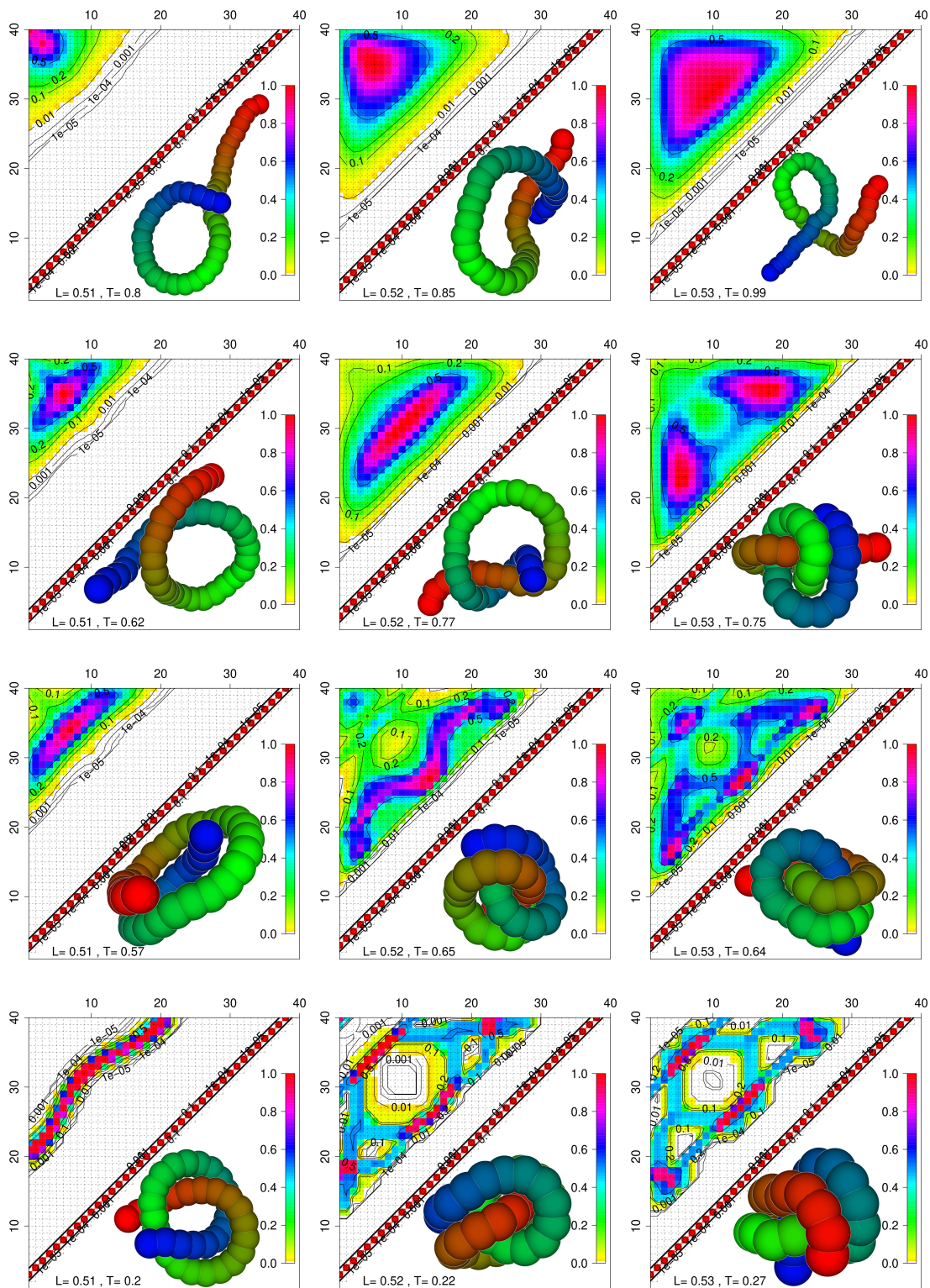


Abbildung 5.5: Kontaktmatrizen der steifen Ketten für verschiedene Temperaturen.

Die linke Spalte in Abbildung 5.5 zeigt die Kontaktmatrizen während des Knotungsprozesses, wie es in der Abbildung 5.4 bereits beschrieben wurde. Die Kontaktmatrix bei $T = 0,8$ zeigt für die sehr steife Kette, dass zum Großteil die Monomere nahe den Enden einen Energiebeitrag liefern, indem sie sich annähern. Für $T > 0,8$ verschieben sich die Kontaktwahrscheinlichkeiten noch stärker zu den Kettenenden. Die Beispielkonfiguration zeigt für diese Temperatur eine Morphologie mit maximaler möglicher Krümmung, sodass ein Kettenende bis c.a. zur Hälfte der Kette gebogen wird.

Beim Absenken der Temperatur ($T = 0,62$, $T = 0,57$) verschieben sich die möglichen Kontakte hin zur (N_i, N_{i+2}) -Diagonalen. Der Bereich der wahrscheinlichsten Kontakte rückt von den Enden hin zu den weiter innen liegenden Monomeren. Dabei bildet sich eine Linie parallel zur Diagonalen aus, was bedeutet, dass der n -te Nachbar Abstand entlang der Kette beständig ist. Morphologisch bedeutet diese Entwicklung, dass sich die beiden Halbseiten der Kette zu einem Ring aufeinander legen, wie es in den beiden Morphologien abgebildet ist.

Bei sinkender Temperatur wandeln sich die Kontaktwahrscheinlichkeiten von einer Geraden parallel zur Diagonalen zu einer gebogenen Linie um. Die resultiert aus dem gegenseitigen umeinander Drehen, welches zur Knotenbildung führt. Die Morphologie für $T = 0,2$ zeigt bereits eine ausgeprägte Kleeblattstruktur, jedoch treffen sich bei noch tieferen Temperaturen die Kettenenden, wodurch in der Kontaktmatrix bei $N: (N_1, N_{40})$ eine Signatur entsteht.

Eine Auswirkung der Aufgabe von „etwas“ Steifigkeit wird in der Kontaktmatrix der Bindungslänge $L = 0,52$, in der mittleren Spalte in Abbildung 5.5, dargestellt. Die abgebildete Kontaktmatrix des Hochtemperaturbereichs $T = 0,85$ zeigt einen wesentlich größeren Bereich hoher Kontaktwahrscheinlichkeiten von den ersten zehn mit den letzten zehn Monomeren der Kette. Sterische Einschränkungen sind nun geringer, welches am geringeren Anteil der weißen Fläche (sehr geringe Wahrscheinlichkeit) oberhalb der Diagonalen zu erkennen ist.

Bei sinkender Temperatur ($T = 0,77$) zeigt sich, wie zuvor gesehen, eine zur Diagonalen parallele Signatur, welche jedoch breiter (senkrecht zur Diagonalen) ist, sodass sich ein gegenseitiges Umschlingen der Enden als mögliche Morphologie mit eingeschlossen ist. Die dargestellte Konfiguration zeigt bereits einen Knoten, womit ein gegenseitiges Umschlingen bereits vorliegt.

Die Kontaktmatrix bei der Temperatur $T = 0,65$ zeigt eine mit der Signatur bei $T = 0,2$, $L = 0,51$ vergleichbare Erscheinung. Hier gibt es jedoch zwei Bereiche die sich separat umwickeln und ein Bereich bei (N_{25}, N_{15}) welcher äquidistant verläuft. Die morphologische Darstellung zeigt eine dichte, strukturierte Konfiguration, welche einen Knoten mit langem freien Ende aufweist. Der Knoten weist bereits ein stark reduziertes freies Volumen in seiner Mitte auf (vgl. zu $L = 0,51$). Das längere freie Kettenende, welches nicht mehr für den Knoten benötigt wird, legt sich an den Knoten an. Demzufolge können bereits Knoten mit einer Bindungslänge $L = 0,52$ und einer Kettenlänge von $N = 30$ auftreten.

Bei den tiefen Temperaturen $T = 0,22$ tritt nun eine neue Struktur in den Signaturen auf. Diese neue Signatur entwickelt sich direkt aus der zuvor diskutierten Temperatur

$T = 0,65$, jedoch unterscheidet sich das Erscheinungsbild von den zuvor betrachteten Signaturen. So gibt es Bereiche, in welchen Kontakte stark unterdrückt sind. Beispielsweise können sich die Kettenenden treffen, jedoch sind die Monomere in der näheren Umgebungen der Kettenenden für einen Kontakt ausgeschlossen. Zusätzlich sind Kontakte im Bereich um (N_{10}, N_{30}) in ihrer Häufigkeit stark unterdrückt. Im Gegensatz zu den unterdrückten Kontaktregionen hat sich die Doppelbogenstruktur aus $T = 0,65$ für die Kontaktmatrix für $T = 0,22$ erhalten, wenn auch mit verschobenen Gewichten. Die Morphologie zwischen $T = 0,65$ und $T = 0,22$ ist ähnlich, nun liegen die Monomere etwas enger aneinander, welches die Konfiguration weiter zusammendrängt.

Spalte drei aus Abbildung 5.5 zeigt vier Kontaktmatrizen für die Bindungslänge $L = 0,53$. Die Hochtemperaturmatrix bei $T = 0,99$ zeigt analog der anderen beiden gezeigten Matrizen ($T = 0,8$ & $T = 0,85$), dass ein systematisches Ausbreiten der Kontaktmonomere Richtung Diagonale statt findet, wobei die Randbereiche zunehmend ausgespart werden.

Bei verringerter Temperatur ($T = 0,75$) deuten zwei Signaturen auf eine erhöhte Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen ersten und dritten Viertel der Kette hin. Hier sind die Signaturen vornehmlich horizontal bzw. vertikal zu beobachten, was bedeutet, dass für wenige zusammenhängende Monomere viele Monomere aus einem entfernteren Teil der Kette zu Wechselwirkungskontakten beitragen. Die gezeigte Konfiguration illustriert diesen Fall, indem der rote bis rot-braune länglichen Teil der Kette mit dem anderen Ende der Kette umwickelt wird.

Für $T = 0,64$ mit $L = 0,53$ zeigt sich wie in $T = 0,65$ mit $L = 0,52$ eine ähnliche Signatur. Dominierend sind jedoch nun drei Punkte entlang einer sich herausbildenden Diagonalen und eine einzelne Signatur der Kontakte nahe den Kettenenden. Auf Grund der Ähnlichkeit zur Kontaktmatrizen von $T = 0,65$ mit $L = 0,52$ und $T = 0,64$ mit $L = 0,53$ ist es nicht verwunderlich, dass die Konfiguration sich ähneln.

Auch die Tieftemperaturmatrix bei $T = 0,27$ zeigt ähnliche Strukturen wie bei $L = 0,52$ mit vielen übereinstimmenden Bereichen von geringerer Kontaktwahrscheinlichkeit. Die morphologische Ausprägung dieser Kontaktmatrix sieht der Konfiguration der Bindungslänge $L = 0,52$ ähnlich, jedoch mit einer stärkeren Kompaktheit durch den geringeren Winkel zwischen den drittnächsten Nachbarn.

Die in Abbildung 5.6 gezeigten Kontaktmatrizen (alle bei $T = 0,2$) zeigen Beispiele für semiflexible Ketten, welche nun nicht mehr zwingende Kontakte zu den Nachbarn zweiten Grades aufweisen. Diese Kontakte (auf der Diagonalen (N_i, N_{i+2})) zeigen mit zunehmender Flexibilität eine Abkehr von einer gleichmäßigen Verteilung entlang einer diagonalen Geraden, wie es am stärksten in Abbildung 5.6 bei der Bindungslänge $L = 0,85$ zu beobachten ist.

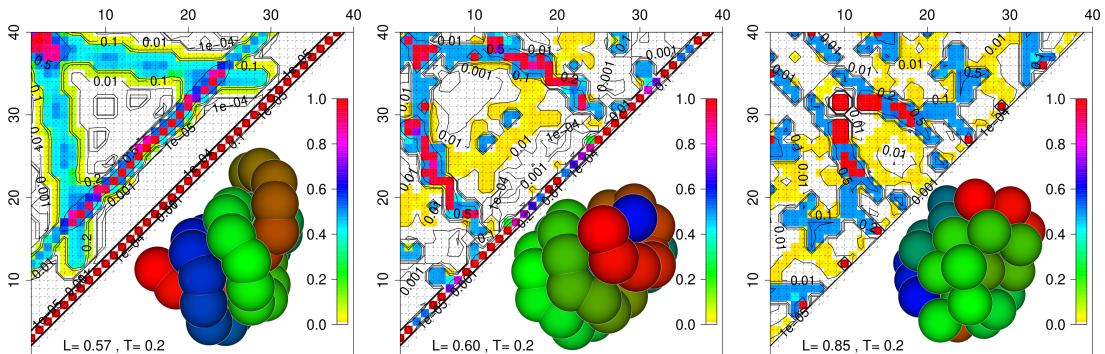


Abbildung 5.6: Kontaktmatrizen der semiflexiblen Ketten bei tiefer Temperatur.

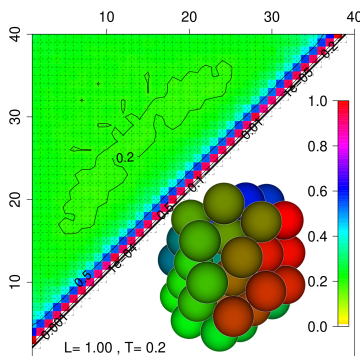


Abbildung 5.7: Kontaktmatrix der flexiblen Kette bei tiefer Temperatur.

Mit zunehmender Flexibilität $L > 0,85$ nimmt eine Tendenz zur Bildung dieser gleichverteilten Diagonalen (Nachbarn 2. Ordnung) erneut zu, wie Abbildung 5.7 für $L = 1,00$ dargestellt. Weitere Diagonalen, welche in der Kontaktmatrix parallel zur Hauptdiagonale liegen, zeigen, dass Wechselwirkungspartner mit gleichem Abstand entlang der Kette keine bevorzugten Kontakte aufweisen, da alle Diagonalen gleichverteilt sind. In Abbildung 5.7 ist gezeigt, dass sich die Kontaktwahrscheinlichkeit für Nachbarschaftsgrade größer als sechs bei c.a. 0,2 ausgleicht. Dies bedeutet, dass es keine Präferenz bestimmter Wechselwirkungspartner gibt, bis auf die Wechselwirkungspartner in der direkten Umgebung betrachteten Monomers.

Abbildungen 5.5 (steif), 5.6 (semiflexibel) und 5.7 (flexibel) zeigen, dass im steiferen Bereich der Kette klar strukturierte Signaturen vorkommen. Mit zunehmender Flexibilität lösen sich die festen Strukturen auf (siehe 5.6) und bilden bis zur flexiblen Kette eine überwiegend gleichverteilte Kontaktmatrix-Fläche.

Abbildung 5.8 zeigt die aus Abbildung 5.6 bekannte Kontaktmatrix in grau. Diese, wie alle gezeigten Kontaktmatrizen sind kanonische Mittelwerte, welche bei einer Temperatur (hier $T = 0,2$) eine Vielzahl von Konfigurationen beinhalten. Auf diese Matrizen sind jeweils eine spezielle Kontaktmatrix für eine einzelne Konfiguration in grün eingezeichnet. Da es unbedeutend ist, von welcher Seite die Kontakte gezählt werden, wurde eine Symmetrisierung vorgenommen, welche rot hervorgehoben ist.

Es ist nun ersichtlich, dass durch die Symmetrisierung Informationen maskiert wird, indem das gegenseitige Umwickeln der Kettenenden durch zwei statt einem Bogen in der Diagonale dargestellt wird. Im Rückblick auf die Kontaktmatrix des Kleeblattknotens zeigt sich, dass ebenfalls nur ein Bogen in der Diagonale enthalten war. Für den speziellen Fall des Kleeblattknotens muss keine Symmetrisierung vorgenommen werden, da diese Konfigurationen bereits symmetrisch sind.

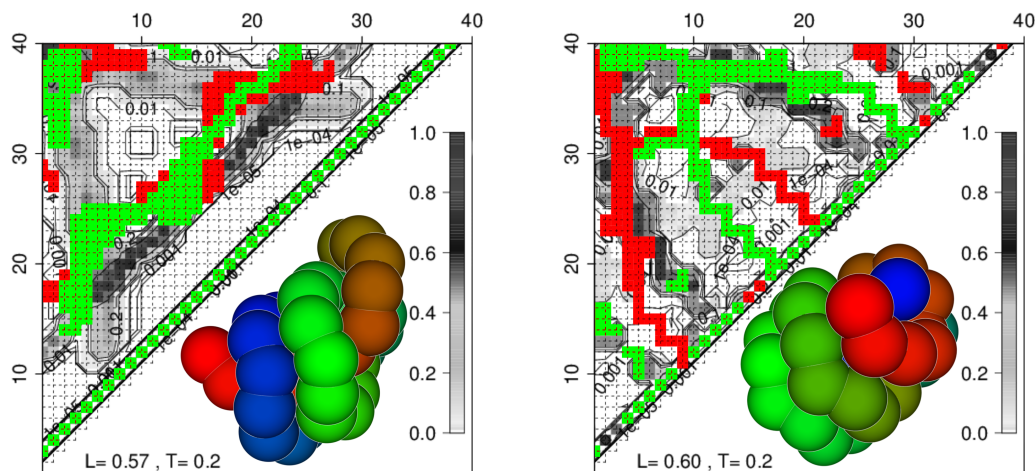


Abbildung 5.8: Die zur Temperatur $T = 0,2$ (grau) überlagerten Kontaktmatrizen (rot, grün) der dargestellten Konfigurationen. Grün sind die unsymmetrisierten Matrizen und rot ist der durch die Symmetrisierung zusätzliche Anteil.

Wie in Abbildung 5.5 für $L = 0,51$ gesehen, ist bei tiefen Temperaturen ein Bogen parallel zur Nächste-Nachbarn Diagonale eine Signatur für sich umlagernde Kettenenden, welche zu einem Kleeblattknoten führen. Je flexibler die Ketten werden, desto variabler ist die Position bzw. die Nachbarn des Knotens und somit verliert sich die Bogensignatur in einer kanonischen Kontaktmatrix.

5.6 Krümmung & Torsion $N=40$

Beim Verfolgen der Kettenglieder entlang seiner Kette, sind die Abweichung von einer gedachten Geraden weitere Analysemethoden. Dazu können die Krümmung, Torsion und deren Fluktuationen verwendet werden. Im Folgenden werden, auf Grund ihrer Knoten- neigung, vorrangig die steifen Ketten diskutiert, dabei sind die betrachteten Parameter temperaturabhängige Mittelwerte.

Wie bereits mehrfach erwähnt, ist die Morphologie der sehr steifen Kette ($L = 0,51$) bei tiefen Temperaturen ein Kleeblattknoten. Bei hohen Temperaturen bildet die Kette gestreckte Passagen mit Knicken aus. Das Abkühlen der Kette lässt die beiden Ketten- hälften ineinander verdrehen und wie in Abbildung 5.4 zu sehen, ist der Bereich um den Mittelteil der gesamten Kette im Vergleich zu den Mittelteilen der beiden Hälften weniger stark gekrümmt. In Abbildung 5.9 (a) ist für die Krümmung dieser Wechsel von Zufalls- knäuel zu einer kreisartigen Struktur zu sehen, dort umwinden sich die Kettenenden ge- geneinander und bilden letztendlich einen Knoten. Diese Knotenbildung entspricht einem starken Krümmungsanstieg der gesamten Kette um $T = 0,5$. Mit weiter abnehmender Temperatur nimmt die Krümmung im jeweils mittleren Bereich der beiden Kettenhäl- fen weiter zu, jedoch erhält sich um das mittlere Kettenglied ein kurzes weniger stark gekrümmtes Stück.

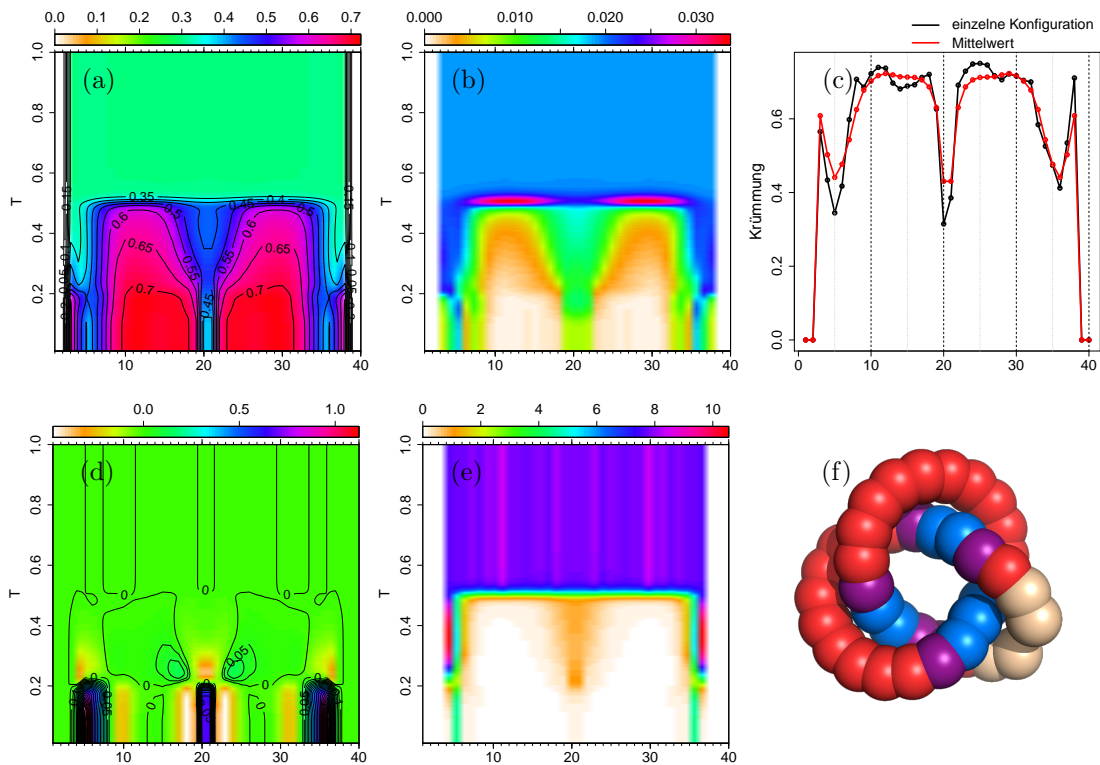


Abbildung 5.9: Mittlere Krümmung (a) und mittlere Torsion (d) pro Monomer (Ordnatenachse) für die steife Kette $L = 0,51$ mit den jeweilig dazugehörigen Fluktuationen (b) und (e) in Abhängigkeit von der Temperatur T . (c) zeigt die mittlere Krümmung bei $T = 0,17$ im Vergleich mit der Krümmung einer einzelnen Kette (f). Die Farbcodierung in (f) zeigt rote Monomere mit hoher und blaue Monomere mit geringerer Krümmung (violette Monomere sind Zwischenbereiche). Beigefarbene Monomere haben zu wenige Nachbarn für eine Krümmungsberechnung.

Die Fluktuation der Krümmung in Abbildung 5.9 (b) zeigt im Bereich des Krümmungsanstiegs unter $T = 0,5$ zwei ausgeprägte Signaturen. Bei dieser Temperatur hat sich die Kette zu einem Kreis zusammengelegt, sodass zwei Möglichkeiten bestehen die Kettenenden weiter zu verdrehen⁴. Die Bereiche hoher Krümmung (maximal mögliches $\kappa = 0,77$) unterliegen geringeren Fluktuationen, somit nehmen größere Teile der Kette eine lokalisierte Position ein, welche sich bis zu der Morphologie des Kleeblattknotens nicht sehr stark ändert.

Die Torsion in Abbildung 5.9 (d) zeigt über weite Bereiche für hohe Temperaturen keine signifikanten Änderungen. Unterhalb von $T = 0,2$ bildet sich jedoch eine von 0 verschiedene Torsion im ersten und dritten Viertel, sowie um die Kettenmitte heraus. Dieses sind die Positionen in der Kette, an welchen die Krümmung am geringsten ist.

Im Gegensatz zur starken Ähnlichkeit der Krümmung und deren Fluktuation weisen

⁴Ähnlich des Verschränkens der Arme, indem der rechte Arm über oder unter den linken Arm gelegt werden kann.

die Torsion und deren Fluktuation in Abbildung 5.9 (e) starke Abweichungen voneinander auf. Beim Vergleich der beiden Fluktuationen ((b),(e)) ist jedoch ein qualitativ ähnliches Verhalten zu erkennen, indem unterhalb von $T = 0,5$ die Fluktuation stark reduziert ist.

Auf Grund der Symmetrie des Kleeblattknotens (Abbildung 5.9 (f)) ist der Mittelwert der Abbildung 5.9 (a) bei tiefen Temperaturen sehr ähnlich der Krümmung einer einzelnen Konfiguration. Dieses ist in Abbildung 5.9 (c) illustriert, indem die Krümmung einer einzelnen Kette (Abb. 5.9 (f) ($E = 100$)) mit der mittleren Krümmung bei der selben Energie (bzw. bei $T = 0,17$) gezeigt wird.

Wie im Grundlagenabschnitt 2.5.2 erwähnt, ist an den Rändern der Grafik der diskrete Charakter der Ableitungen zu erkennen, wodurch aus die Krümmung je zwei und der Torsion je drei Randwerte zu Betrachtung herausfallen.

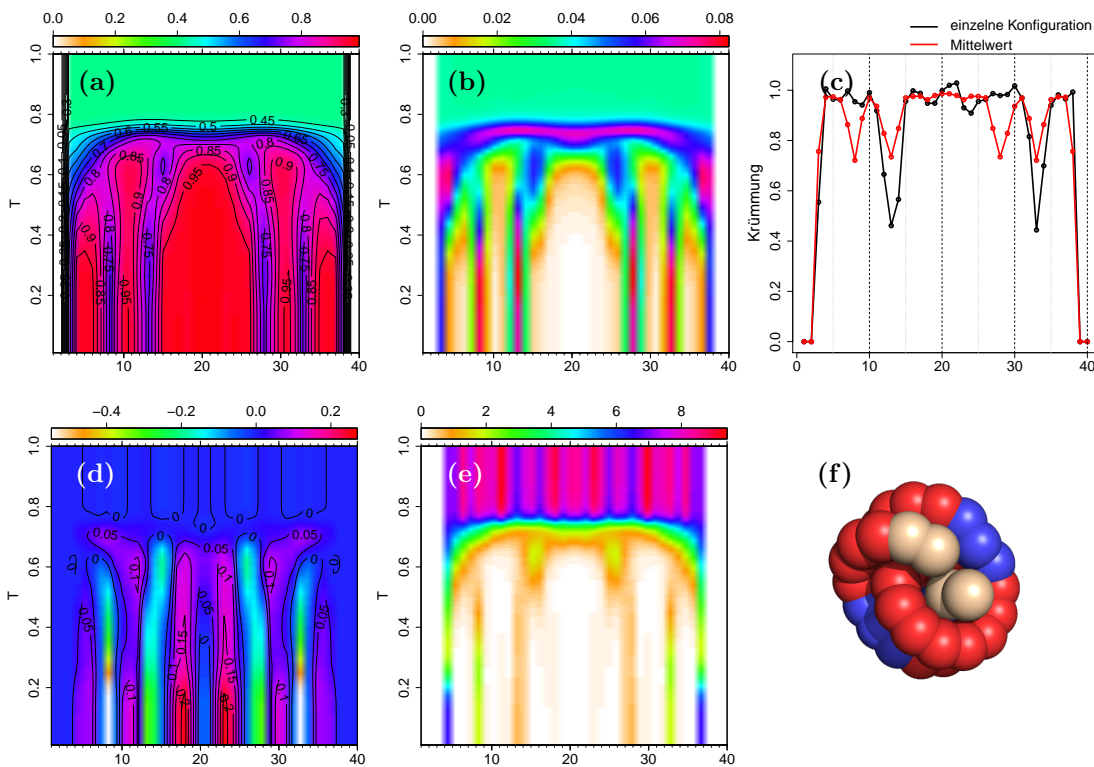


Abbildung 5.10: Mittlere Krümmung (a) und mittlere Torsion (c) pro Monomer (Ordnatenachse) für die steife Kette $L = 0,52$ mit den jeweilig dazugehörigen Fluktuationen (b) und (d) in Abhängigkeit von der Temperatur T . (c) zeigt die mittlere Krümmung bei $T = 0,17$ im Vergleich mit der Krümmung einer einzelnen Kette (f). Die Farbcodierung in (f) zeigt rote Monomere mit hoher und blaue Monomere mit geringerer Krümmung, violette Monomere sind Zwischenbereiche. Beige farbende Monomere haben zu wenige Nachbarn für eine Krümmungsberechnung.

In den bisherigen Analysen der Bindungslängen unterschied sich die steifste Kette mit $L = 0,51$ in vielen Parametern deutlich von den anderen Bindungslängen der Kategorie

„Steif“ In den Grafiken der Abbildung 5.10 (a)-(f) zeigen sich ebenfalls einige Unterschiede, allerdings auch einiges an Gemeinsamkeiten. Sowohl die Krümmung (maximal mögliches $\kappa = 1,06$) als auch deren Fluktuationen zeigen für $T > 0,8$ keine ausgeprägten Signaturen. Für Temperaturen knapp unterhalb $T = 0,8$ erfolgen über einen kurzen Temperaturbereich Ordnungsprozesse der Krümmung, welche die Fluktuation als deutliche Variation begleiten. In der Krümmung in Abbildung 5.10 (a) bilden sich mit tieferer Temperatur zunehmend fünf Maxima heraus. Wie bereits bei $L = 0,51$ beobachtet, nimmt die Fluktuation (Abb. 5.10 (b)) bei den Monomeren mit einer hohen Krümmung ab.

Die Krümmung bei tiefer Temperatur zeigt erneut einen Zustand, welcher -energetisch- sehr nahe am Grundzustand liegt, sodass die konfigurations-spezifische Krümmung in Abbildung 5.10 (c) mit der zugehörigen Konfiguration aus (f) als eine dem Grundzustand nahe Konfiguration betrachtet werden kann. Diesmal liegt offensichtlich keine symmetrische Konfiguration vor, welches zur Folge hat, dass die mittlere Krümmung Informationen überzeichnet. Abhängig vom jeweils gewählten Kettenanfang, liegen die Krümmungsminima an verschiedenen Monomerpositionen. Neben einem breiten Hauptmaximum liegen bei der Einzelbetrachtung der Krümmung des Monomers zwei schmalere Maxima von gleicher Krümmung vor. Während bei $L = 0,51$ der mittlere Bereich der Kette eine geringere Krümmung aufweist, ist bei $L = 0,52$ der mittlere Bereich stärker mit mehreren Monomeren gekrümmt, welche durch die gleichmässige Krümmung auf eine helikale Struktur hinweisen. Regionen niedrigerer Krümmung (blaue Kugeln in Abb. 5.10 (f)) liegen auf entgegengesetzten Bereichen der Morphologie. Die hohen Fluktuationen für die Regionen niedriger Krümmung bei tiefen Temperaturen sind verursacht von der Diskrepanz zwischen der Krümmung der einzelnen Morphologie und dem Ensemble-Mittelwert. Auf den ersten Blick ist aus der Morphologie nicht ersichtlich, dass es sich hier ebenfalls um einen einfachen Knoten handelt, welcher auf Grund seiner erhöhten Flexibilität dichter ist und ein längeres freies Kettenende aufweist, welches sich von aussen auf den Knoten auflegt. Dadurch, dass sich die beiden Enden im Tieftemperaturzustand berühren, ist dieser Knoten wie bei $L = 0,51$ ein geschlossener Knoten.

Die Torsion in Abbildung 5.10 (d) und deren Fluktuation in (e) zeigen, dass sich bei einer Temperatur kurz unterhalb $T = 0,8$ strukturelle Änderungen ergeben. Für tiefe Temperaturen ist die Fluktuationen entlang der Kette gering, somit tritt keine große Entartung der Konfigurationen mehr auf, welches auf eine Niederenergiestruktur nahe des Grundzustands hinweist. Die Bereiche der erhöhten Torsions- und Krümmungsfluktuationen, sind für $T < 0,8$ überwiegend an den gleichen Monomerpositionen, was auch durch die Mittelung verursacht wird (Abbildung 5.10 (c)).

Die mittlere Krümmung der Bindungslänge $L = 0,53$ (maximal mögliches $\kappa = 1,25$) in Abbildung 5.11 (a) zeigt bei tiefen Temperaturen, dass eine Dreifachstruktur, wie in der einzelnen Konfiguration bei $L = 0,52$ (Abb. 5.10 (c)), dominiert. Der zuvor betrachtete Bereich der Gleichverteilung in der Krümmung bei hohen Temperaturen ist jetzt zu $T < 0,90$ verschoben.

Auch in der Fluktuation in Abbildung 5.11 (b) ist bei knapp unterhalb von $T = 1,00$ eine erhöhte Fluktuation zu erkennen (helleres Grün - dunkles Grün - Gelb). Die maximale Fluktuation ist im Vergleich zur Bindungslänge $L = 0,51$ um eine Größenordnung

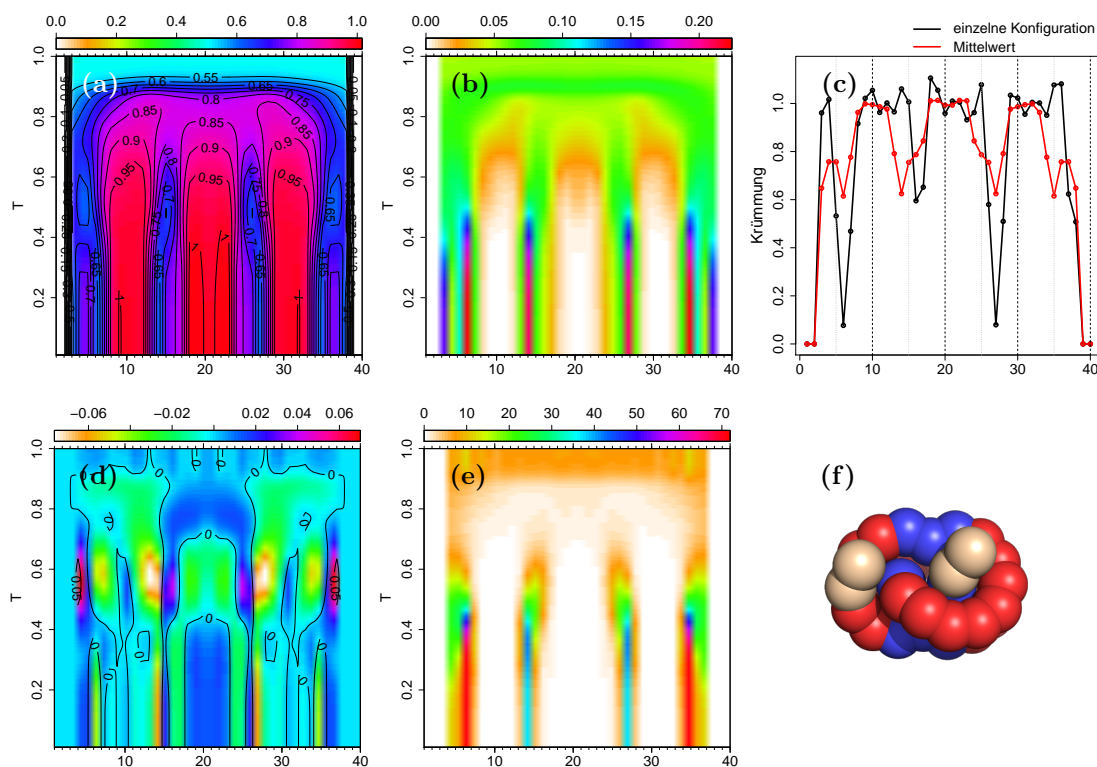


Abbildung 5.11: Mittlere Krümmung (a) und mittlere Torsion (c) pro Monomer (Ordnatenachse) für die steife Kette $L = 0,53$ mit den jeweilig dazugehörigen Fluktuationen (b) und (d) in Abhängigkeit von der Temperatur T . (c) zeigt die mittlere Krümmung bei $T = 0,17$ im Vergleich mit der Krümmung einer einzelnen Kette (f). Die Farbcodierung in (f) zeigt rote Monomere mit hoher und blaue Monomere mit geringerer Krümmung, violette Monomere sind Zwischenbereiche. Beige farbende Monomere haben zu wenige Nachbarn für eine Krümmungsberechnung.

verstärkt, wobei die stärksten Fluktuationen in den Bereichen geringerer Krümmung auftreten. Umgekehrt weisen Bereiche starker Krümmung geringere Fluktuationen auf.

Der Vergleich einer Tieftemperatur-Konfiguration (Abb. 5.11 (f)) mit der mittleren Krümmung bei tiefen Temperaturen zeigt, dass die drei Bereiche stärkerer Krümmung bestätigt werden. Es ist auch zu sehen, dass die mittlere Krümmung an den Rändern zusätzliche Maxima aufweist, welches sich in der einzelnen Konfiguration nur an einem Rand (Abb. 5.11 (c)) zeigt. Die einzelne Konfiguration ist im Vergleich zu den Mittelwerten am rechten Rand der drei dominierenden Maxima etwas ausgedehnter, welches eine direkte Folge aus der Kopf-Ende Symmetrie der Kette ist.

Die gezeigte Konfiguration in Abbildung 5.11 (f) ist im Inneren der Kette nahe am Grundzustand, jedoch sind die Kettenenden (beige) noch etwas lose und nicht in ihrem energetisch minimalen Zustand. Die Tieftemperaturmorphologie bei $L = 0,53$ ist der Morphologie bei $L = 0,52$ ähnlich, wenn auch durch die erhöhte Flexibilität das Volumen weiter reduziert ist. Die Konfiguration in Teilbild (f) zeigt erneut einen einfachen Knoten,

welcher ein langes von außen aufgelegtes Ende besitzt.

Die Torsion (Abb. 5.11 (d)) für $L = 0,53$ nimmt im Vergleich zu den vorhergehenden Bindungslängen an Komplexität zu, sodass bei Temperaturen bei denen auch die Krümmung von der gleichverteilten Werten zu Strukturen übergeht, die Torsion ebenfalls Struktur annimmt. Die Fluktuationen der Torsion (Abb. 5.11 (e)) zeigen Schwankung, welche bis zum zehnfachen der Schwankungen der Bindungslänge $L \leq 0,52$ reichen. Bei tiefen Temperaturen ist erneut zu beobachten, dass die Fluktuationen abnehmen und somit die Strukturen stabilisiert werden.

Das zufällige Ausgeben von Konfigurationen aus Simulationsläufen zeigt, dass bis zu einer Bindungslänge von $L = 0,60$ mit hoher Wahrscheinlichkeit einfache Knoten bei den niedrigsten Temperaturen auftreten. Oberhalb von $L = 0,60$ sind die Ketten zu flexibel, als dass sich die beiden Kettenenden finden und gegenseitig verdrehen, da ein einfacherer Energiegewinn durch „Verklumpung“ der Enden erreicht werden kann. Allen mittleren Krümmungs-Plots bei denen Knoten auftreten ist gemein, dass sich, von hohen Temperaturen kommend, eine Pilzkopf-Form bildet. Kurz unterhalb des Beginns dieser Form bilden die beiden Hälften der Kette jeweils einen Bogen aus, sodass sich die Halbketten um deren jeweiliger Mitte noch einmal separat stärker krümmen. Die Bindungslänge $L = 0,51$ zeigt dabei einen flachen Pilzkopf und stark ausgeprägte Doppelbögen. Für die flexibleren Ketten nimmt diese Doppelwölbung kurz unterhalb des Anfangs des Pilzkopfes bis $L = 0,60$ ab.

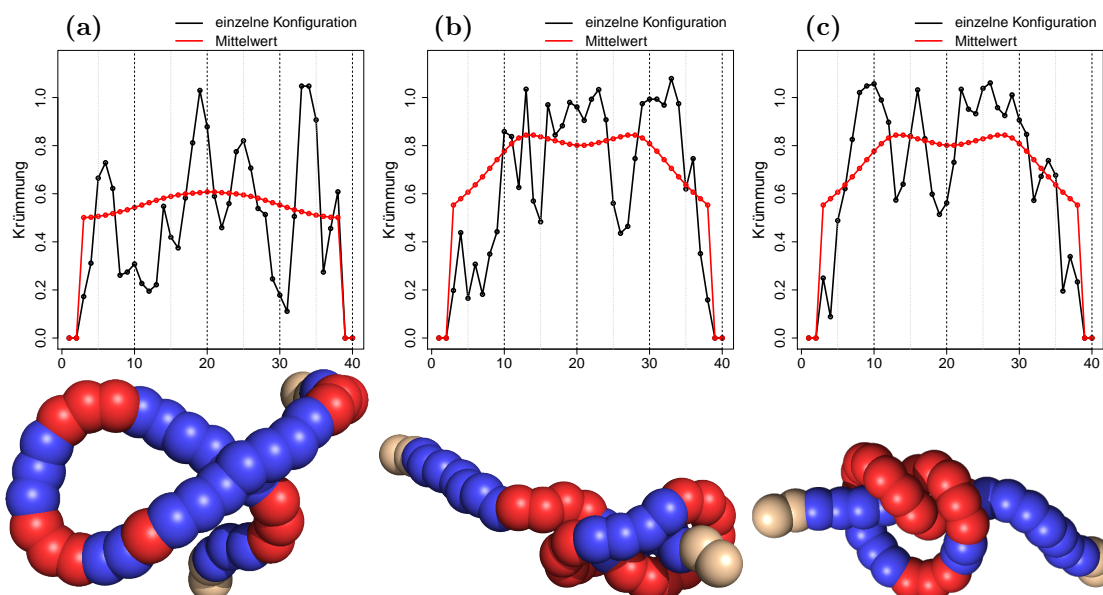


Abbildung 5.12: Mittlere Krümmung und Krümmungen zu den jeweils unteren Konfigurationen (Farbe siehe Abb. 5.9) für die Bindungslänge $L = 0,53$. (a) oberer Teil der Pilzkopfstruktur zeigt Bildung einer Schlaufe bei $T = 0,96$. (b), (c) zeigen Einzelstrukturen, welche die Enden bereits durcheinander gedreht haben bei $T = 0,90$.

Der Anfang der Pilzkopfstruktur bedeutet, dass sich die gesamte Kette, ausgehend von der Zufallsknäuel-Konfiguration, um ihre Mitte krümmt (siehe Abb. 5.12 (a)). Die anschließende Doppelwölbung in Abbildung 5.12 (b),(c) zeigt, dass sich die jeweils beiden Hälften weiter krümmen. Je flexibler die Kette ist, desto stärker ist der Grad der Entartung und die Vielzahl an möglichen Konfigurationen zeigt sich in einer zunehmenden Komplexität der Krümmung und Torsion. Abbildung 5.12 (b), (c) zeigt noch einmal den Zusammenhang zwischen mittlerer Krümmung und zweier speziellen Knoten, wobei die Konfigurationen offene Knoten zeigen. Die Konfigurationen sind in diesem Stadium starken Fluktuationen ausgesetzt, jedoch ist eine Doppelpeakstruktur bereits zu erkennen. Im Anschluß an den Pilzkopf existieren variierend 3 – 5 Stege (siehe 5.9-5.11 je (a),(b)).

5.7 Winkelverteilung N=40

Die im Weiteren betrachtete Verteilung der mittleren Bindungswinkel⁵ ist nicht, wie die vorhergehenden Betrachtungen, abhängig von der Position in der Kette. Der mittlere Winkel wird pro Konfiguration ermittelt.

Abbildung 5.13 (a)-(c) zeigt Winkelverteilungen für die steiferen Ketten, wobei (c) mit $L = 0,56$ keine „Offset“-Energie aufweist. Für die kurzen Bindungslängen dominiert bei tiefen Temperaturen eine einzelne Winkelregion, welche sich für $L > 0,51$ deutlich verbreitert und zu höheren Winkeln verschiebt. Für die steifste Kette ($L = 0,51$) ist bei $1 > T > 0,5$ der überwiegende Teil an Winkeln homogen verteilt, während bereits bei $L = 0,55$ der homogene Teil auf $T > 0,8$ springt und für $L = 0,56$ nicht mehr existiert. Diese Beobachtung korreliert mit der Situation der mittleren Krümmung pro Monomer (siehe Abb. 5.9 (a)) für $L = 0,51$, da hier ebenfalls für $T > 0,5$ die Krümmung homogen verteilt ist. Krümmung κ und Winkel α können in eine direkte Beziehung gesetzt werden⁶, dadurch zeigt sich, dass die maximale Krümmung dem wahrscheinlichsten Winkel entspricht.

In Abbildung 5.13 (c) tritt zum ersten Mal eine Kante auf, welche bis zur flexiblen Kette in Bild (f) bestehen bleibt. Die Kante separiert dabei die Winkel, bei denen Nächste-Nachbar-Kontakte auftreten, von „offeneren“ Winkeln, bei denen nur Kontaktmöglichkeiten für weiter entfernten Monomeren bestehen. Aus geometrischen Gründen nimmt mit zunehmender Flexibilität der Winkelanteil der Nächste-Nachbarn-Kontakten vom gesamten Winkelspektrum kontinuierlich ab, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit für Nächste-Nachbar-Kontakte immer dominant und vorhanden.

Für Abbildung 5.13 (d)-(f) ist im Tieftemperaturbereich $T < 0,4$ eine deutliche Strukturierung zu erkennen, welche sich zu Winkel um $\alpha = 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ$ und 180° für $L = 1,00$ entwickelt. Diese Winkel treten auch in fcc/hcp geordneten Kristallen auf, welches der Konfiguration k in Abbildung 5.3 entspricht. $L = 0,95$ in Abbildung 5.13 (e) zeigt als erste Steifigkeitsstufe, dass die Positionen der Signaturen bleiben, aber die Peakbreite zunimmt. Aus den einst fünf Tieftemperaturstrukturen bei $L = 1,00$ sind bei

⁵Wegen diskreter Winkelgruppierung haben Winkel diskrete Intervallbreite. Dabei liegt die Beschriftung der horizontalen Achse in der Mitte des Intervalls.

⁶ $\kappa = \sin(\alpha)(L \cdot \sin(\alpha/2))^{-1}$

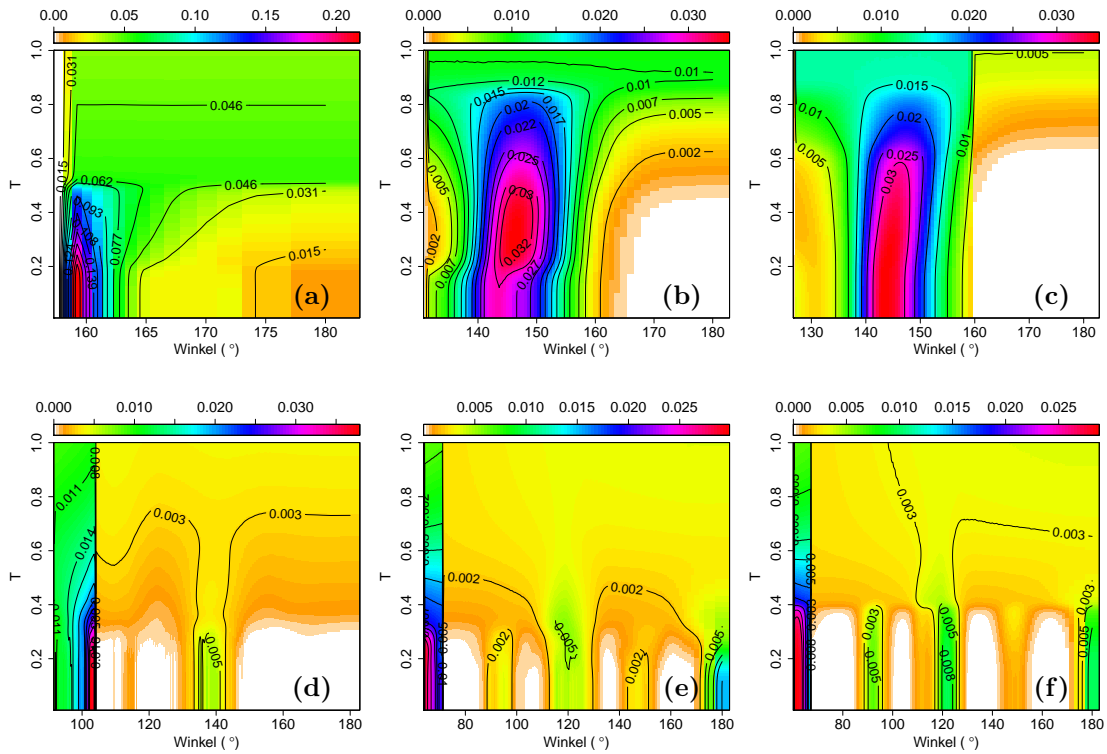


Abbildung 5.13: Wahrscheinlichkeitsverteilung des mittleren Bindungswinkels für (a) $L = 0,51$, (b) $L = 0,55$, (c) $L = 0,56$, (d) $L = 0,70$, (e) $L = 0,95$, (f) $L = 1,00$ der Kettenlänge $N = 40$. Ab $L = 0,56$ entsteht eine Kante, welche einen Bereich der Wechselwirkungskontakte in nächste Nachbarn und entferntere Nachbarn unterteilt.

$L = 0,70$ (Abb. 5.13 (d)) nur noch drei vorhanden, wovon sich alle in ihrer Winkelposition verschoben haben.

In Abbildung 5.13 (b)-(f) existieren Winkelbereiche, welche sehr geringe Wahrscheinlichkeiten aufweisen und als weiß dargestellt werden. Diese Winkel sind nicht für einzelne Monomerfolgen der Kette ausgeschlossen, aber sie führen im dargestellten Mittelwert nur zu einer Verbreiterung von dominierenden Peaks. Speziell sind die Grenzflächen von kollabierten Strukturen freier in ihrer Anordnung und tragen somit zur Verschmierung der Signaturen bei.

5.8 End-zu-End Abstandsverteilung $N=40$

Zusätzlich zu der End-zu-End Abstandsfunktion aus Abschnitt 5.2 ist hier die Verteilungsfunktion der End-zu-End Abstände dargestellt.

Die steife Kette in Abbildung 5.14 (a) zeigt für $T = 0,5$ wie in zuvor beobachteten Größen, dass erneut ein spezielles Verhalten vorliegt, welches sich von den anderen Bindungslängen unterscheidet. Der Hochtemperaturbereich zeigt die geöffnete Kette, welche bei $T = 0,5$ zu einem Kreis springt. Bei den tiefen Temperaturen ist die Verteilung noch

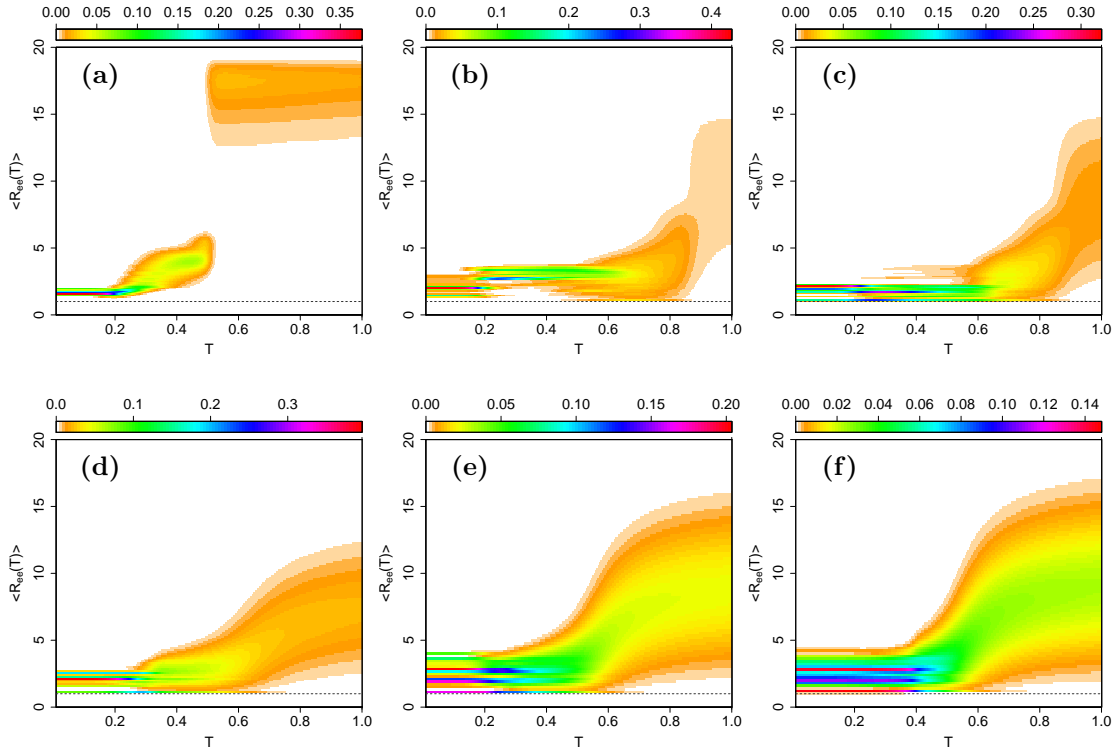


Abbildung 5.14: Temperaturabhängige End-zu-End Abstandsverteilung für (a) $L = 0,51$ (b) $L = 0,55$, (c) $L = 0,56$, (d) $L = 0,70$, (e) $L = 0,95$, (f) $L = 1,00$ der Kettenlänge $N = 40$. Die gestrichelte Linie symbolisiert den direkten Kontakt der Kettenenden. Bei steifen Ketten treten Sprünge bei hohen bis mittleren Temperaturen auf, bei flexiblen Ketten entstehen diskrete Abstände bei tiefen Temperaturen.

einmal mit einem Sprung versehen und findet anschließend den kürzesten Abstand, indem die beiden Enden der Kette den Knoten beinahe schließen.

In Abbildung 5.14 (b) ist für $L = 0,55$ die Stufe bei hohen Temperaturen ($T > 0,8$) abgeschwächt vorhanden. Ab ca. $T < 0,8$ sind die direkten Kontakte der Kettenenden möglich, eine Ausnahme bildet dabei ein Bereich zwischen $0,2 \leq T \leq 0,4$. End-zu-End Abstände beginnen sich in diesem Bereich in diskrete Linien aufzuspalten. Unterhalb von $T = 0,3$ verlagert sich die Gewichtung sprunghaft zu niedrigeren Abständen und bei $T < 0,2$ bilden sich einige dominante Abstände heraus, welche jedoch nicht die kleinsten möglichen End-zu-End Abstand erreichen.

Für die erste Kette ohne „Offset“-Energie (Abb. 5.14 (c)) zeigt sich im Hochtemperaturbereich ein qualitativ ähnlicher Verlauf, jedoch ist dieser bei tiefen Temperaturen leicht verschieden.

Mit zunehmender Flexibilität (Abb. 5.14 (d)-(f)) bilden sich bei tiefen Temperaturen, klar unterscheidbare, getrennte Abstände heraus. Diese Signaturen verschieben sich zu höheren Temperaturen. Auch die Breite der Verteilung pro Temperatur nimmt mit zunehmender Bindungslänge zu und entfernt sich weiter mit ihrer Einhüllenden von einer Stufenform.

5.9 Konfigurationen im Zustandsdiagramm $N=20$

Nach der detaillierteren Beschreibung der Morphologie der Homopolymerkette der Länge $N = 40$, wird im Folgenden eine kurze Diskussion zu den Morphologien der Kettenlänge $N = 20$ gegeben.

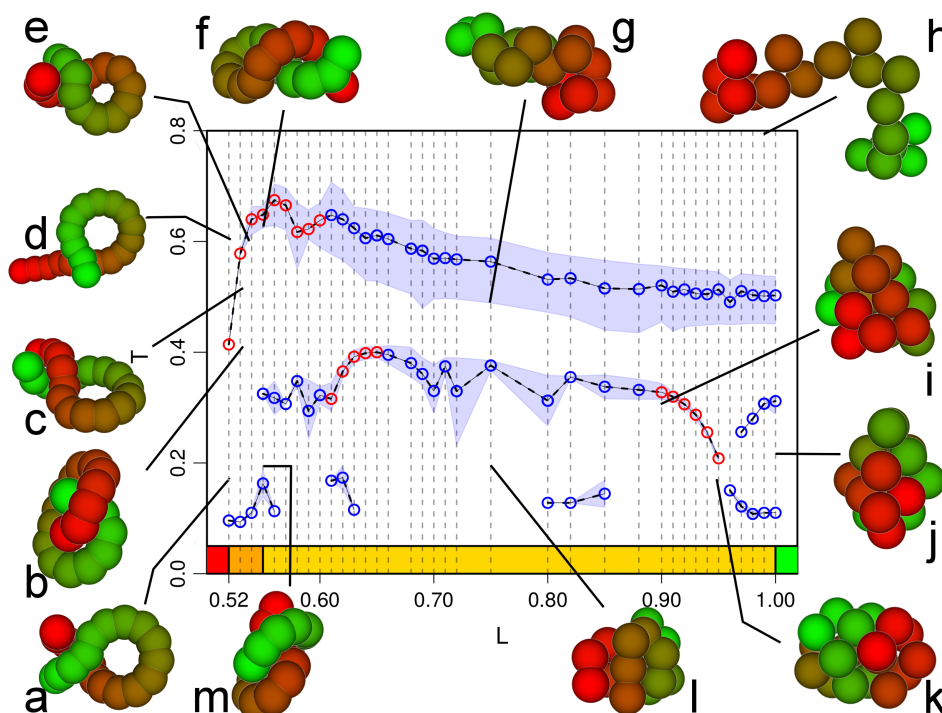


Abbildung 5.15: Zustandsdiagramm der Kettenlänge $N = 20$ für verschiedene Bindungslängen $L = 0,52$ bis $1,00$ mit Konfigurationen. Flexible und semiflexible Ketten können noch gut in drei Arten: expandierte, kollabierte, kristalline Kette unterteilt werden. Mit zunehmender Steifigkeit weisen globuläre Morphologien helikale Strukturen auf. Bei sehr steifen Ketten entfallen die globulären Strukturen. Die Farbskala verdeutlicht Steifigkeitsregionen wie in Abbildung 4.17.

Im direkten Vergleich der Kettenlänge $N = 20$ mit $N = 40$ existieren keine Knoten bei tiefen Temperaturen und hohen Steifigkeiten. Jedoch zeigt sich in Konfiguration (b) der Abbildung 5.15, dass bei mittleren Temperaturen durchaus ein Knoten entstehen kann. Während die Tieftemperatur-Struktur (a) noch auf Grund der sehr hohen Steifigkeit ($L = 0,52$) den gebildeten Ring auf einer Ebene ausbildet, zeigt die Struktur (m) für $L = 0,55$ eine Verdrehung dieser Ringstruktur (a) und erzeugt somit eine tiefere Energie bei ähnlicher Temperatur. Wie bereits bei $N = 40$ gesehen, ist bei den steiferen Ketten mit $N = 20$ die Ausbildung von helikalen Strukturen bevorzugt.

Mit zunehmender Flexibilität bilden sich bei tiefen Temperaturen, wie bei $N = 40$, frustrierte Kristallstrukturen aus, welche zu einer fcc-Struktur führen, wenn $L = 1,00$. An den Strukturen (i), (j), (k), (l) ist der hohe Anteil der Oberfläche zu erkennen, welches die thermodynamischen Parameter anfällig gegen Fluktuationen der Oberfläche macht.

6. Spezifische Wechselwirkungen

6.1 Einführung der spezifischen Wechselwirkungen

Im Anschluss an die detaillierte Untersuchung der Steifigkeit von Homopolymerketten werden im Folgenden spezifische Wechselwirkungen eingeführt, welche in Proteinen als Wasserstoff- oder Salzbrücken vorkommen. Innerhalb des $A\beta$ können alle 40 Aminosäuren Wasserstoffbrücken mit dem Rückrad bilden. Die hier als spezifische Wechselwirkungen modellierten Donor-Akzeptor Paarungen sollen in Anlehnung an das reale Verhalten die Möglichkeit bieten, vorzugsweise Kettenglieder zwischen 11 und 20 mit 31 und 40 in Kontakt treten zu lassen. Dadurch soll die Tendenz zur beta-Faltblatt Sekundärstruktur-Bildung erhöht werden.

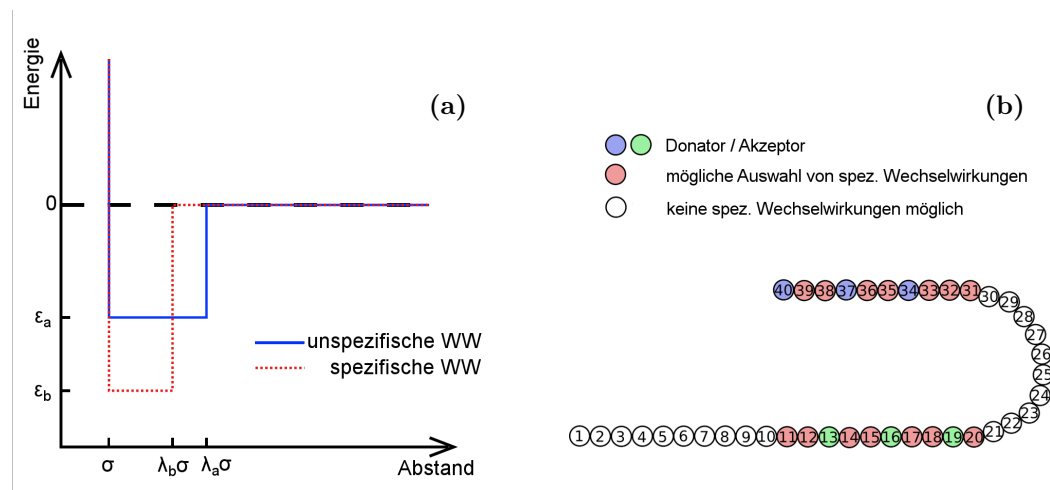


Abbildung 6.1: (a) ist die schematische Darstellung des Potentials der spezifischen und unspezifischen Wechselwirkung. (b) zeigt modellhafte Darstellung einer $N = 40$ Kette mit spezifischen Wechselwirkungspartnern Donator/Akzeptor. Die roten Kugeln sind von der modellhaften Idee eines Faltblattes inspirierte mögliche Wechselwirkungspartner, welche in diesem Modell im Voraus bestimmt werden müssen.

Das einzige bis hierher verwendete attraktive Potential ist durch seine unspezifische Wechselwirkungsenergie ϵ_a charakterisiert, welche sich weder in ihrer Stärke noch in der Auswahl der Wechselwirkungspartner unterscheidet. Nun wird eine zusätzliche, spezifische

Wechselwirkung ergänzt, indem neben dem unspezifischen ein weiteres Potential ϵ_b die Wechselwirkung zwischen ausgewählten Monomerpartnern zulässt.

$$U_a(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & \text{für } 0 < r_{ij} < \sigma, \\ -\epsilon_a, & \text{für } \sigma < r_{ij} < \lambda_a\sigma, \\ 0, & \text{für } \lambda_a\sigma < r_{ij} \end{cases} \quad (6.1)$$

$$U_b(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & \text{für } 0 < r_{ij} < \sigma, \\ -\epsilon_b, & \text{für } \sigma < r_{ij} < \lambda_b\sigma, \\ 0, & \text{für } \lambda_b\sigma < r_{ij} \end{cases} \quad (6.2)$$

$$U(r_{ij}) = U_a(r_{ij}) + U_b(r_{ij}) \quad (6.3)$$

Inspiziert von Wasserstoff-Brücken in Proteinen, ist das neue Potential kurzreichweiti-ger und stärker als die unspezifische Wechselwirkung (siehe Abb. 6.1 (a) und (b)). Die in Abbildung 6.1 (b) dargestellte schematische Kette zeigt die Idee von zwei Bereichen, in welchen spezifische Wechselwirkungen gewählt werden (farbig) und farblose Bereiche, welche nur unspezifischer Wechselwirkung unterliegen. Die beiden antiparallelen Stränge (bunt) der Kette bevorzugen durch die Anordnung der Donatoren und Akzeptoren der spezifischen Wechselwirkungen bei reduzierter Temperatur bzw. Energie eine Morphologie, welche der Skizze ähnlich ist. In Anlehnung an eine Amyloid- β Grundeinheit, haben Monomere 1 bis 10 in der einfachen Betrachtung für die Bildung eines Faltblattes keine hervorgehobene biologische Bedeutung. Aus der physikalischen Sicht tragen sie jedoch zur Entropie bei und können daher nicht vernachlässigt werden.

6.2 Stärke des spezifischen Wechselwirkungspotentials

Zur Untersuchung der Stärke der spezifischen Wechselwirkungen, relativ zu den unspezifischen Wechselwirkungen (siehe Abbildung 6.2), wird bei den hier gezeigten Simulationen der Wechselwirkungsabstand der spezifischen und unspezifischen Wechselwirkungen bei $\lambda_a = 1,1$ bzw. $\lambda_b = 1,09$ konstant gehalten. Die Stärke des neu eingeführten Potentials variiert von $\epsilon_b = 3$ bis $\epsilon_b = 20$, während das unspezifische Potential konstant bei $\epsilon_a = 1$ verharret. Als Bindungslänge dient ein $L = 0,70$, da diese Bindungslänge das Verhältnis zwischen C_α Abstand und mittleren Durchmesser der Aminosäure gut wiedergibt.

Abbildung 6.2 (a),(d) zeigt für $\epsilon_b = 3$ einen schwachen Einfluss der zusätzlichen Wechselwirkung auf die Entropie. Dennoch ist zu erkennen, dass mit zunehmend angebotenen spezifischen Wechselwirkungspaaren, eine stärkere Abweichung der mikrokanonischen Entropien zueinander auftritt. Somit ist der Anstieg der Entropiekurve für ein spezifisches Wechselwirkungspaar bei der Energien $E \leq -40$ steiler als für Simulationen mit zwei und drei spezifischen Wechselwirkungspaaren. Beim Vergleich mit der Simulation ohne spezifische Wechselwirkungen (gestrichelte Linie) ist der Anstieg von $S(E)$ jedoch flacher. Folglich zeigt die inverse mikrokanonische Temperatur für einen Großteil des Energiebereiches ein Absenken von Übergangstemperaturen. Die geringen Temperaturdifferenzen lassen sich - auf Grund der Kürze der Kette - im kanonischen Bild, mit Hilfe

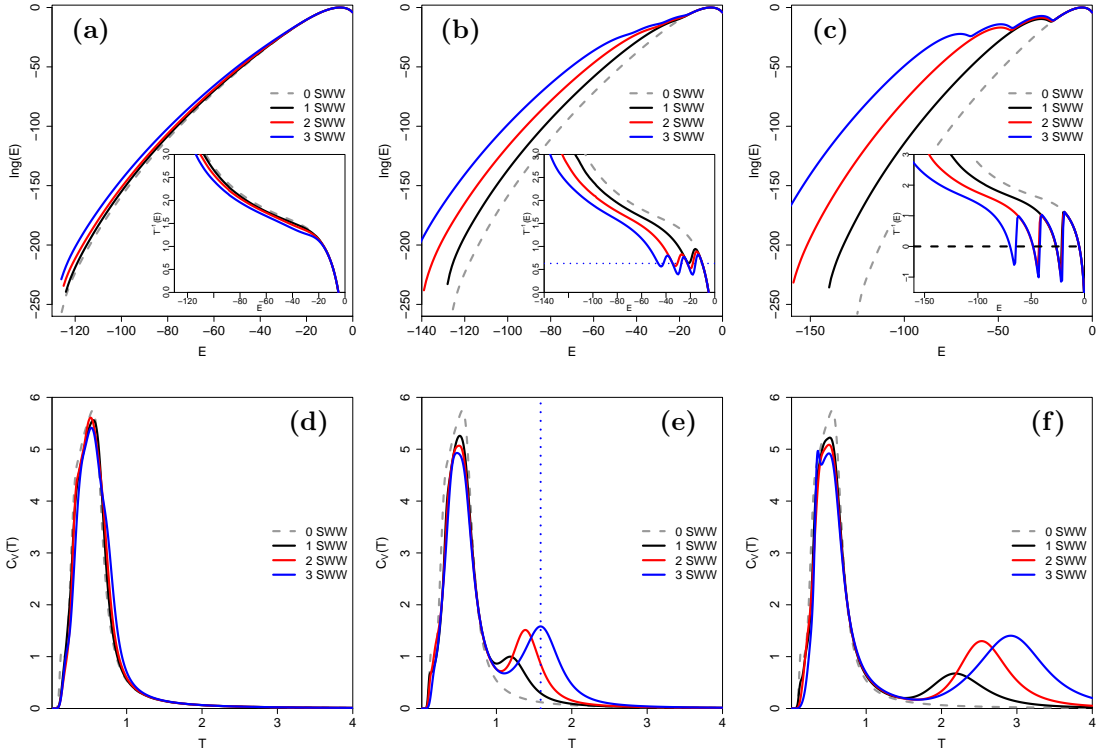


Abbildung 6.2: Mikrokanonische und kanonische Analyse-Kurven für (a),(d) $\epsilon_b = 3$, (b),(e) $\epsilon_b = 10$, (c),(f) $\epsilon_b = 20$ bei $L = 0, 70$ sowie der Kettenlänge $N = 40$. Durchgezogene Linien zeigen Resultate für Simulationen mit 1, 2, 3 spezifischen Wechselwirkungspaaren. Zum Vergleich zeigt die graue gestrichelte Linie die Simulation ohne spezifische Wechselwirkung.

der spezifischen Wärme, nicht deutlich auflösen, sodass die Peakpositionen bei ähnlichen Temperaturen liegen. Wie bei der Simulation ohne spezifische Wechselwirkung (gestrichelte Linie) zeigt sich, dass für jede Simulation nur ein isolierter Peak im gesamten Temperaturbereich auftritt. Für die Vergleichbarkeit mit den anderen beiden spezifischen Potentialstärken, ist in Abbildung 6.2 (d) ein größerer Temperaturbereich dargestellt.

Ein stärkeres spezifische Wechselwirkungspotential von $\epsilon_b = 10$ (Abbildung 6.2 (b),(e)) zeigt bereits drastische Abweichungen von allen zuvor gezeigten Simulationsergebnissen ohne spezifische Wechselwirkungen. Für die mikrokanonische Entropie $S(E) = k_B \ln[g(E)]$ zeigt sich für die unterschiedliche Anzahl an spezifischen Wechselwirkungen ein stärkerer Einfluss der spezifischen Wechselwirkungen. Im Hochenergiebereich aller Simulationen sind die mikrokanonischen Resultate für verschiedene Anzahlen von spezifischen Wechselwirkungspaaren identisch, da hier bei Energien oberhalb des Betrages von ϵ_b ausschließlich Konfigurationen ohne spezifischen Wechselwirkungen zählen. Konfigurationen, welche sich in Abwesenheit von spezifischen Wechselwirkungen bilden, jedoch in Anwesenheit der spezifischen Wechselwirkungen sich zu geringeren Energiezuständen verschieben, sind offensichtlich für den Hochenergiebereich weniger dominant. Die Energie-Positionen,

an welchen sich die Simulationsresultate für verschiedene Bindungslängen unterscheiden, werden durch die Potentialtiefe von ϵ_b und Anzahl von spezifischen Wechselwirkungen bestimmt. In Abbildung 6.2 (b) ist dieses durch das Entstehen von deutlich sichtbaren konvexen Einbrüchen zu erkennen. Dementsprechend treten in der inversen mikrokanonischen Temperatur um ϵ_b verschobene Maxima auf. Mit zunehmender Anzahl von spezifischen Wechselwirkungspaaren verschieben sich diese Maxima leicht zu höheren Energien. Die Signaturen der konvexen Einbrüche in $S(E)$ sind aus den mikrokanonischen Analysen bekannt und wurden bis hierher meist als Zeichen für einen 1. Ordnung Pseudophasenübergang interpretiert. Bei den spezifischen Wechselwirkungen sind diese Signaturen zum einen bei hohen Energien, welches erhöhten Temperaturen entspricht, und zum anderen, je nach Anzahl der möglichen spezifischen Wechselwirkungen, eine Serie von konvexen Einbrüchen. Die übliche Vorgehensweise zur Auswertung einer solchen isolierten Zurückbiege-Struktur in $T^{-1}(E)$ ist die Erzeugung einer Gibbs Konstruktion, welches sich jedoch für nicht-isolierte Strukturen schwierig gestaltet. Eine andere Herangehensweise ist die Bestimmung der Übergangstemperaturen via spezifischer Wärme $C_V(T)$. Die über $C_V(T)$ erhaltene Temperatur liegt in guter Übereinstimmung mit einem möglichen Koexistenzbereich in $T^{-1}(E)$, was beispielhaft in Abbildung 6.2 (e) und Einsatzgrafik in (b) mit einer blau gestrichelten Linie ($T = 1,588$) veranschaulicht wird.

Ein Extremfall für die Stärke des spezifischen Wechselwirkungspotentials ist in Abbildung 6.2 (c) und (f) mit $\epsilon_b = 20$ zu sehen. Hier sind die konvexen Einbrüche sehr deutlich ohne die Hilfe der Ableitung zu erkennen. Die inverse mikrokanonische Temperatur $T^{-1}(E)$ zeigt Kurven, welche periodisch Temperaturen kleiner Null ($T^{-1} < 0$) aufweisen, da $S(E)$ mehrere, von der Anzahl der spezifischen Wechselwirkungen abhängige, Minima aufweisen. Auch hier ist wiederum zu sehen, dass der Hochenergiebereich ($E > \epsilon_b$) keinen signifikanten Unterschied zwischen allen Kurven aufweist. Die spezifische Wärme $C_V(T)$ weist Hochtemperaturpeaks auf, welche deutlich oberhalb des Temperaturbereichs liegen, in welchem das Zustandsdiagramm der Kettenlänge $N = 40$ angefertigt wurde (vgl. 4.3.4). Die spezifischen Wechselwirkungen erzeugt somit ebenfalls einen Zustandsänderung, welche sich von den unspezifischen Wechselwirkungen separiert je stärker die Differenz beider Wechselwirkungen ist.

Bis hierher wurden in diesem Abschnitt spezifische Wechselwirkungen ausschließlich der Bindungslänge $L = 0,70$ betrachtet. Nun folgt ein kurzer Vergleich von leichten Änderungen der Bindungslänge bei konstanter Anzahl von spezifischen Wechselwirkungspaaren. Abbildung 6.3 zeigt, dass mit abnehmender Flexibilität im semiflexiblen Bereich die Rückbiegestrukturen sich zu tieferen Energien verschieben. Der zurückgebogene Bereich wird mit zunehmender Steifigkeit immer schwächer in seiner Ausprägung. In der spezifischen Wärme sind die Positionen der Maxima bei hohen Temperaturen ähnlich, da sich vor allem die umhüllende Ausprägung in $T^{-1}(E)$ ändert, jedoch nicht der mittlere Wert und somit die Temperatur-Position der Zurückbiege-Struktur. Kurz zusammengefasst heißt dies, dass sich im Bereich der semiflexiblen Ketten signifikante Unterschiede im mikrokanonischen Bild zeigen, diese jedoch nicht (oder nur schwach) in das kanonische Bild übertragen werden.

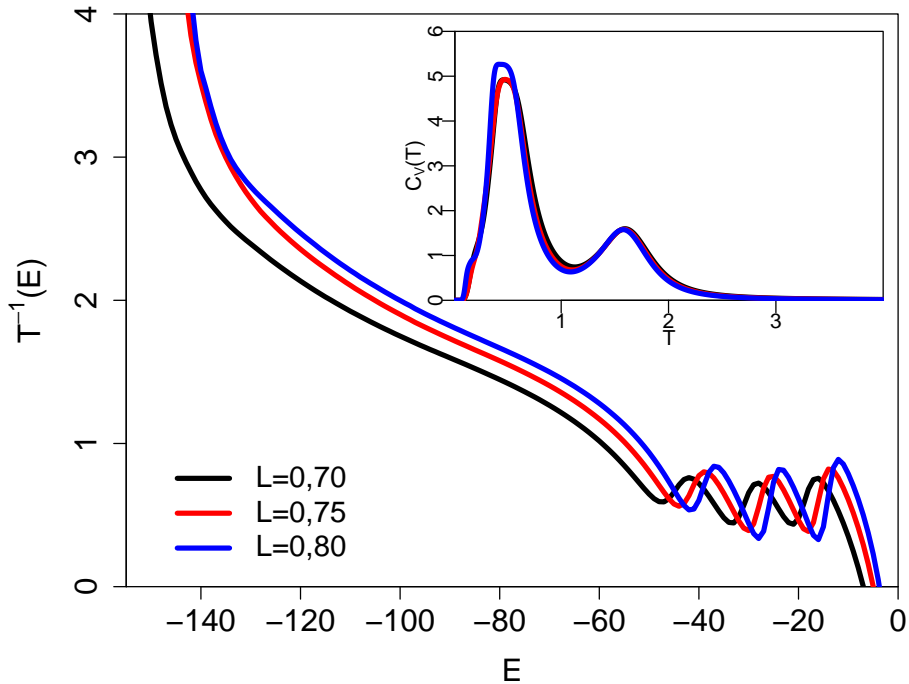


Abbildung 6.3: Inverse mikrokanonische Temperatur $T^{-1}(E)$ für Simulationen mit 3 spezifischen Wechselwirkungspartnern für drei verschiedene Bindungslängen der semiflexiblen Kette. Die Einsatzgrafik zeigt die dazugehörigen spezifischen Wärmen $C_V(T)$.

6.3 Spezifische Wechselwirkungskontakt - Wahrscheinlichkeit

Während im vorhergehenden Abschnitt verschiedene Anzahlen spezifischer Wechselwirkungs-paare pro Simulation betrachtet wurden, liegt nun der Fokus auf der Verteilung der Wechselwirkungs-paare während einer Simulation mit drei spezifischen Wechselwirkungs-paaren. Wenn das System mehr als eine spezifische Wechselwirkung besitzt, läuft während der Simulation ein Wettbewerb zwischen Entropie und Energie bezüglich des Schließens spezifischer und unspezifischer Wechselwirkungskontakte. Im Folgenden wird dieser Wettbewerb in Abhängigkeit von der Temperatur diskutiert. Beispielhaft wurde eine Kette der Länge $N = 40$ mit der Bindungslänge $L = 0,70$ gewählt, welche zu drei geschlossenen Wechselwirkungskontakten fähig ist und ein spezifisches Wechselwirkungspotential von $\epsilon_b = 10$ (Abb. 6.4 (a)) und $\epsilon_b = 3$ (Abb. 6.4 (b)) aufweist.

Abbildung 6.4 (a) zeigt die Aufschlüsselung der Kontaktwahrscheinlichkeiten zwischen geschlossenen (farbig) und nicht geschlossenen (schwarz) spezifischen Wechselwirkungen. Der Hochtemperaturbereich weist eine Dominanz der nicht geschlossenen spezifischen Wechselwirkungen auf, welches in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abbildung 6.2 des Abschnitts 6.2 steht. Somit spielen bei hohen Temperaturen die akti-

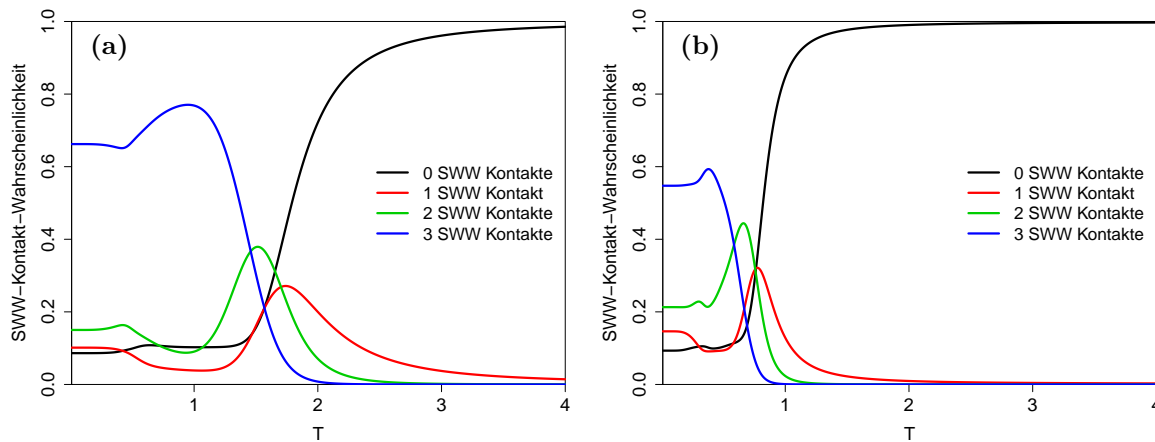


Abbildung 6.4: Wahrscheinlichkeitsverteilung von nicht geschlossenen spezifischen (kein SWW Kontakt) und spezifischen Wechselwirkungs-Kontakten (SWW-Kontakten) einer Homopolymerkette der Länge $N = 40$ bei $L = 0,70$. Es liegen verschiedene spezifische Wechselwirkungspaare mit (a) $\epsilon_b = 10$ und (b) $\epsilon_b = 3$ vor.

ven spezifischen Wechselwirkungen eine untergeordnete Rolle, wie es bereits im vorigen Abschnitt bei der kurzen mikrokanonischen Analyse zu sehen war. Im Hochtemperaturbereich ist bereits erkennbar, dass die Wahrscheinlichkeit für einen ersten spezifischen Wechselwirkungskontakt leicht ansteigt. Unterhalb von $T = 2,5$ nimmt dieser spezifische Anteil stärker zu, während gleichzeitig das Gewicht für das Auftreten von nicht geschlossenen spezifischen Wechselwirkungen stark abfällt. Der Abfall der nicht geschlossenen spezifischen Wechselwirkungen auf ein lokales Minimum ist nach dem Erreichen der schnell anwachsenden Kontaktwahrscheinlichkeit von zwei spezifischen Wechselwirkungspartnern erreicht. Bei der Temperatur bei welcher die Wahrscheinlichkeit der zwei spezifischen Wechselwirkungspartner ihr Maximum erreicht, ist die Wahrscheinlichkeit für nur einen spezifischen Wechselwirkungskontakt bereits auf die Hälfte abgefallen. Gleichzeitig steigt die Wahrscheinlichkeit für drei spezifische Wechselwirkungspartner stark an. Die Wahrscheinlichkeit für die drei spezifischen Wechselwirkungen erreicht ihr vergleichsweise breites Maximum, wenn alle anderen drei Wahrscheinlichkeiten sich in einem Minimum befinden.

Bei weiterer Absenkung der Temperatur fällt die Wahrscheinlichkeit für die drei spezifischen Wechselwirkungen zu einem lokalen Minimum ab, welches jedoch höher ist als alle anderen Wahrscheinlichkeiten. In diesem kleinen lokalen Minimum der drei spezifischen Kontaktpartner wächst die Wahrscheinlichkeit für zwei spezifische Wechselwirkungspartner zu einem zweiten Maximum an, fällt danach aber wieder etwas ab. Während sich die Kontaktwahrscheinlichkeit für die nicht geschlossenen spezifischen Wechselwirkungen ein weiteres mal bei tiefen Temperaturen reduziert, steigt die Verteilung für einen einzelnen spezifischen Kontakt erneut zu einem zweiten Maximum an. Am unteren Ende der Temperaturskala dominieren die drei geschlossenen spezifischen Kontakte vor den zwei und einem spezifischen Kontakt in der genannten Reihenfolge. Die nicht geschlossenen spezifischen Wechselwirkungen zeigen über den gesamten Temperaturbereich ein monoton

Verhalten, während die spezifischen Wechselwirkungen Maxima ausbilden. Jede Anzahl an geschlossenen spezifischen Wechselwirkungskontakten dominiert in einem bevorzugten Temperaturbereich, wobei in dieser Hinsicht der Wettbewerb zwischen einer und zwei spezifischen Wechselwirkungen am stärksten ist.

Wird die Stärke des spezifischen Wechselwirkungspotentials geändert, bleibt, wie in Abbildung 6.4 (b) zu sehen, die qualitative Erscheinung der Kurven erhalten. In diesem Fall ist $\epsilon_b = 3$, welches die Kurvenläufe zu tieferen Temperaturen staucht. Auch die zuvor beschriebenen Positionen der Extremwerte der Kurven zueinander bleiben erhalten.

Resümierend gibt es Temperaturbereiche, in welchen bestimmte Anzahlen an spezifischen Wechselwirkungspaaren eine höhere Wahrscheinlichkeit aufweisen. Bei tiefen Temperaturen sinken die Wahrscheinlichkeiten für zwei und einen spezifischen Kontakt nicht gegen Null sondern steigen an. Es ist zu erwarten, dass dieses Verhalten bindungslängenabhängig ist und das Tiefenergiestrukturen einer flexiblen kurzen Kette keinen geschlossenen Kristall mehr formen. Zudem staucht oder streckt die Stärke des spezifischen Wechselwirkungspotentials die temperaturabhängigen Kontaktwahrscheinlichkeiten.

6.4 Abstandsverteilung mit spezifischer Wechselwirkung

Um einen kurzen Einblick in das geometrischen Verhalten der hier verwendeten spezifischen Wechselwirkungen zu erhalten, wird im Folgenden die End-zu-End Abstandsverteilung und die spezifische Wärme für unterschiedliche spezifische Wechselwirkungsabstände der Kettenlänge $N = 40$ und der Bindungslänge $L = 0,70$ diskutiert. Eine Änderung zu allen vorangegangenen Simulationen ist, dass die Wechselwirkungsreichweite von $\lambda_a = 1,1$ auf $\lambda_a = 1,3$ vergrößert wird. Um einen Vergleich der Veränderung der Wechselwirkungsreichweite zu erhalten, ist in Abbildung 6.5 die mikrokanonische Temperatur für den „alten“ und „neuen“ Wechselwirkungsabstand (grau durchgezogene bzw. grau gestrichelte Linie) gezeichnet.

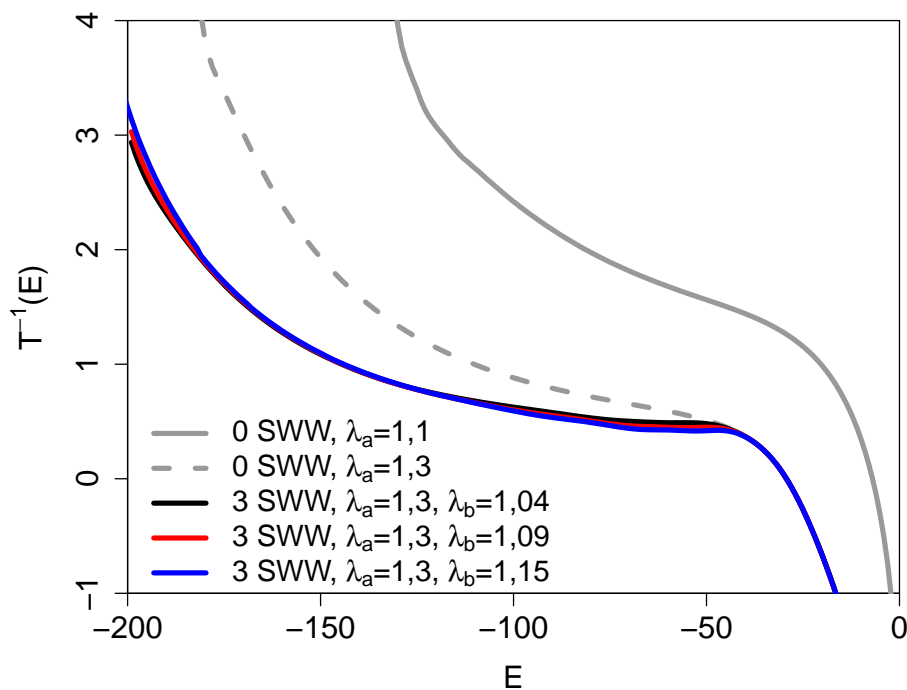


Abbildung 6.5: $T^{-1}(E)$ für verschiedene unspezifische und spezifische Wechselwirkungsabstände. Das effektive Verhältnis λ_b/λ_a wird mit abnehmendem spezifischen Wechselwirkungsabstand gesenkt, wobei die Existenz von spezifischen Wechselwirkungen den größten Effekt zeigt.

Abbildung 6.5 zeigt drei weitere Kurven mit verschiedenen spezifischen Wechselwirkungsabständen mit $\lambda_b = 1,15; 1,09$ und $1,04$. Mit diesen Werten wird das Verhältnis von unspezifischen zu spezifischen Wechselwirkungsabständen effektiv von $\lambda_b/\lambda_a = 0,89$ über $0,84$ zu $0,80$ verringert, während die zuvor gezeigten Simulationen ein Verhältnis von $\lambda_b/\lambda_a = 0,99$ aufwiesen.

Die inverse mikrokanonische Temperatur $T^{-1}(E)$ zeigt eine leichte Verschiebung zu erhöhten Werten für $E < -50$ bei abnehmendem λ_b/λ_a -Verhältnis. Im tieferen Energiebereich ($E < -160$) ist eine Verschiebung von $T^{-1}(E)$ zu höheren Temperaturen zu beobachten.

Das Hinzufügen von spezifischen Wechselwirkungen verändert den Verlauf von $T^{-1}(E)$ stärker als die Variation des λ_b/λ_a -Verhältnisses. Während die Kurve mit den unspezifischen Wechselwirkungen ausschließlich ein 2. Ordnungähnliches Übergangsverhalten aufweist, entwickelt sich unter den spezifischen Wechselwirkungen in Abhängigkeit des λ_b/λ_a -Verhältnisses ein Koexistenzbereich.

Die nachfolgende Abbildung 6.6 legt im Folgenden den Fokus auf den Gyrationradius bzw. deren temperaturabhängige Ableitung $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$.

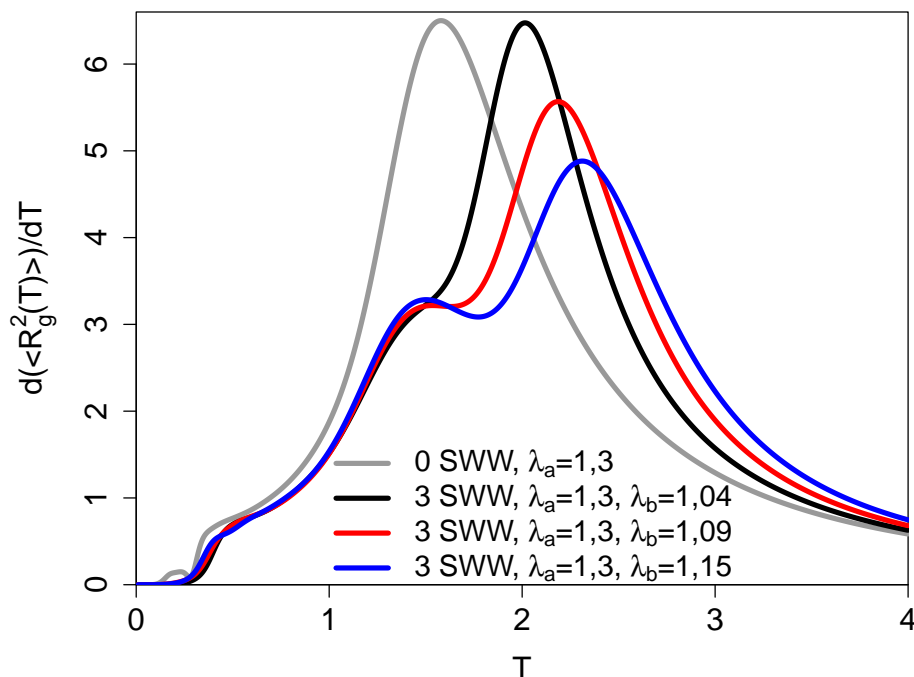


Abbildung 6.6: $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ für verschiedene spezifische Wechselwirkungsabstände verglichen mit Simulation ohne spezifische Wechselwirkungen. Die Stärke des spezifischen Wechselwirkungspotentials ist $\epsilon_b = 10$ und für alle Simulationen liegt die Bindungslänge $L = 0,70$ vor.

Das dominante Maximum in der $d(\langle R_g^2(T) \rangle)/dT$ Darstellung zeigt den Knäuel- Globulus Übergang, welcher sowohl für unspezifische, als auch für spezifische Wechselwirkungen auftritt. Mit zunehmendem Wechselwirkungsradius-Verhältnis λ_b/λ_a , bewegt sich das dominierende Maximum zu höheren Temperaturen und nimmt in seiner Intensität ab. Parallel dazu entsteht ein für die Simulation ohne spezifische Wechselwirkungen nicht beobachtbare Schulter, welche sich zu einem zweiten, schwächeren Maximum entwickelt.

Für $\lambda_b = 1,04$ ist der Abstand der Kollaps-Maxima zwischen unspezifischer und spezifischer Wechselwirkung am kleinsten (Abb. 6.6), sowohl die unspezifischen als auch die spezifischen Wechselwirkungen dominieren während des Kollaps. Die Temperatur verschiebt sich für die spezifische Wechselwirkung bereits zu höheren Werten und eine Schulter beginnt in Erscheinung zu treten. Je näher die beiden Wechselwirkungsabstände zueinander stehen, desto stärker zeigt sich ein Wettbewerb zwischen Energiegewinn durch die starken spezifischen Wechselwirkungen und Entropie-Maximierung durch die Anordnung von näheren Nachbarn. Dies führt zunehmend zur Aufspaltung des $d\langle R_g^2(T) \rangle/dT$ -Peaks in einen Hoch- und Tieftemperaturpeak, wobei sich beide Peaks in ihrer Intensität zueinander annähern.

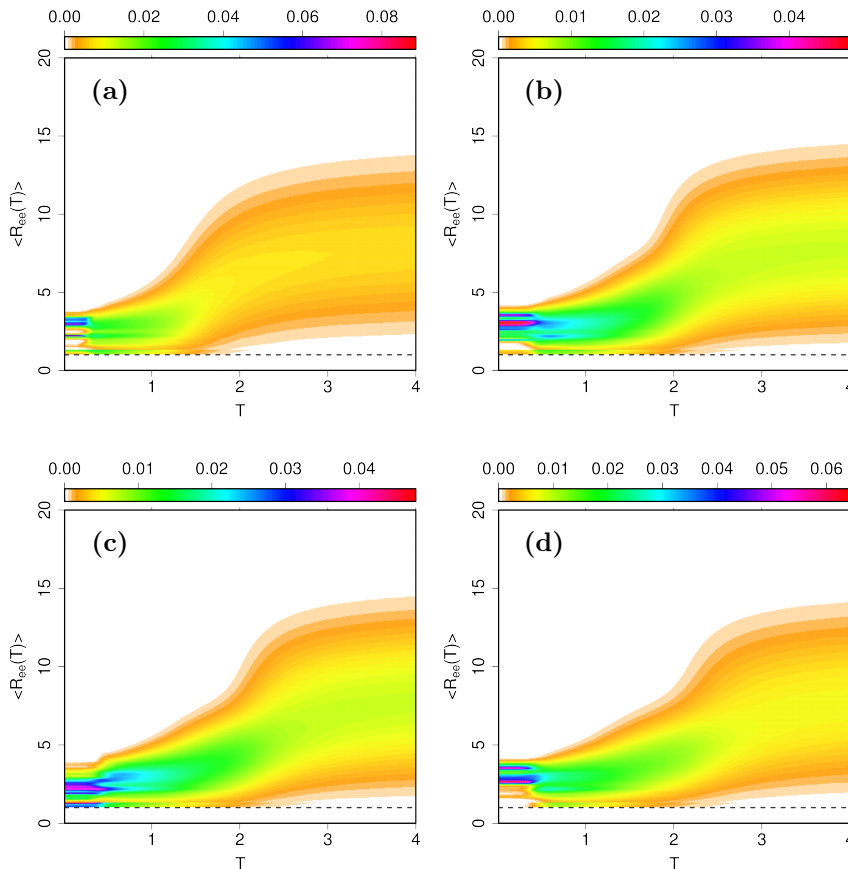


Abbildung 6.7: Temperaturabhängige End-zu-End Abstandsverteilung für $L = 0,70$ und $N = 40$ und (a) $\lambda_a = 1,3$, (b) $\lambda_a = 1,3$, $\lambda_b = 1,04$, (c) $\lambda_a = 1,3$, $\lambda_b = 1,09$, (d) $\lambda_a = 1,3$, $\lambda_b = 1,15$ der Kettenlänge $N = 40$. Die gestrichelte Linie symbolisiert den direkten End-zu-End Kontakt.

Während der Gyrationradius die mittlere Ausdehnung der Polymerkette beschreibt und dessen Ableitung die Temperaturen für die stärksten strukturellen Änderungen liefert, ist der End-zu-End Abstand eine zusätzliche Größe, welche sich ebenfalls als sensibel gegenüber spezifischen Wechselwirkungen erweist. Da die spezifischen Wechselwirkungs-

Monomere im zweiten und im vierten Viertel der Kette liegen, kann das freie Ende im ersten Viertel durch unspezifische Wechselwirkungen kollabieren, wodurch der Abstand bei geschlossenen spezifischen Wechselwirkungen bei tiefen Temperaturen reduziert wird. Abbildung 6.7 zeigt die End-zu-End Abstandsverteilung von (a) der Referenz ohne spezifische Wechselwirkungen und (b)-(d) die Verteilung mit verschiedenen Wechselwirkungsabständen bei Simulationen mit 3 spezifischen Wechselwirkungspaaren (wie Abb. 6.6, 6.5).

Zu sehen ist bei hohen Temperaturen, dass eine breite Gaußverteilung (Einhüllenden des End-zu-End Abstands) mit einem wahrscheinlichsten Abstand, welcher ca. in der Mitte der Verteilung von Abständen liegt, wobei sich beim Abkühlen die Verteilung mit ihrem Maximum zu kleineren End-zu-End Abständen verschiebt. Die Verteilung um diesen Mittelwert erfährt dabei um (a) eine stärkere Änderung im Temperaturbereich zwischen $1 \leq T \leq 2$. Bei den Simulationen mit spezifischer Wechselwirkung (b)-(d) bleibt dieses Verhalten bestehen, jedoch verschiebt sich der Bereich mit der stärksten Änderung zu höheren Temperaturen. In Abbildung 6.7 (d) ist der stärkste Abfall in der oberen Einhüllenden des End-zu-End Abstands nun oberhalb von $T = 2$ lokalisiert. Zusätzlich tritt ein zweiter Abfall unterhalb von $T = 1,5$ auf. Bei sehr tiefen Temperaturen ergeben sich je nach Verhältnis verschiedene Strukturen im End-zu-End Abstand, welche alle unterhalb von fünf Monomerabständen liegen. Das Temperaturverhalten des End-zu-End Abstands korreliert mit der direkt zuvor gezeigten Ableitung des Gyrationradius (Abb. 6.6). Somit nähern sich die Kettenenden bei tiefen Temperaturen an. Sobald spezifische Wechselwirkungen im Modell Berücksichtigung finden, verschiebt sich der Kollaps zu höheren Temperaturen und bildet bei tieferen Temperaturen zusätzliche Signaturen. Die einzelnen spezifischen Kontakte, welche bei absinkender Temperatur nacheinander an Einfluss gewinnen, tragen für unterschiedliche Temperaturen verschieden stark zur Änderung der Geometrie bei, welches sich durch die extra Stufen zeigt. Die Änderung des Verhältnisses λ_b/λ_a bewirkt in der mikrokanonischen Analyse eine leichte Temperaturänderung, während die kanonischen Größen stärkere Auswirkungen erfahren.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Strukturfindung von Homopolymerketten unter dem Einfluss von Steifigkeitsvariation untersucht. Dabei wurde die Steifigkeit als geometrischer Parameter durch die Veränderung der Bindungslänge variiert.

Motiviert ist die Untersuchung der Strukturfindung durch das biologische Vorbild der Proteine, welche sich u.a. aufgrund ihrer Steifigkeit zu unterschiedlichen Morphologien finden. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Proteine sind ihre spezifischen Wechselwirkungen wie bspw. Wasserstoffbrückenbindungen. Dieser Aspekt wird auf thermodynamischer Ebene, im Vergleich zur detaillierten Beschreibung der Steifigkeit, eher kurz diskutiert

Das gewählte Modell war ein vergrößertes Homopolymer, welches für nicht direkte Nachbarn eine unspezifische attraktive Wechselwirkung in Form eines Kastens modelliert. Nicht direkt benachbarte Monomere erfahren eine repulsive Wechselwirkung durch harte Schalen. Simuliert wurde eine isolierte Kette, welche sich im Kontinuum befindet und bei der sich die Nachbarmonomere durch eine feste Bindungslänge L voneinander entfernt befinden. Durch eine geeignete Wahl des Wechselwirkungsabstands weist das Modell für die flexible Kette zwei Pseudophasenübergänge auf, welche im biologischen Pendant einem Mehrschritt-Falter System entsprechen.

Als biologische Motivation für die untersuchten Kettenlängen $N = 40$ diene das Amyloid- β , welches eine Länge von 40 Aminosäuresequenzen aufweisen kann. Daneben wurde ebenfalls ein kleineres System mit der Kettenlänge $N = 20$ gewählt.

Die kanonischen und mikrokanonischen Analysen liefern Signaturen, welche in Zustandsdiagrammen zusammengefasst werden und in Abhängigkeit von der Temperatur und der Bindungslänge aufgetragen sind. Diese Diagramme wurden im Detail für $N = 20$ und $N = 40$ erstellt. Das Zustandsdiagramm für $N = 20$ zeigt zwei (innerhalb der Fehlergrenzen) klar getrennte Übergangslinien von flexiblen bis hin zu steiferen Ketten. Für die steifsten Ketten fallen die Signaturen zu tieferen Temperaturen drastisch ab.

Für die längeren Ketten existieren ebenfalls zwei klar voneinander getrennte Übergangslinien, welche sich jedoch stärker zu höheren Temperaturen verlagern, je steifer die Kette wird. Bei den sehr steifen Ketten sinken ebenfalls die Signaturen zu tieferen Temperaturen, wobei die Trennung der Linien zunehmend schwerer ausfällt. Etwas ober-

halb der hier als steif kategorisierten Ketten tritt, im Vergleich zur Kettenlänge $N = 20$, eine zusätzliche Linie auf, welche für die steifsten Ketten in die Hochtemperaturlinie überzugehen scheint.

Eine geometrische Interpretation der Übergangslinien wurde speziell im Teil der Analyse der Morphologien behandelt. In Übereinstimmung mit dem allgemeinen Wissensstand von flexiblen Ketten wurde nachvollzogen, dass die zwei Übergangslinien eine Trennung zwischen expandierter Kette, kollabiertem Knäuel und einem Kristall symbolisieren. Für die semiflexiblen Ketten ist mit abnehmender Flexibilität zu erkennen, dass die starke Ordnung der kristallinen Morphologie zunehmend zu Gunsten eines frustrierten Kristalls aufgegeben wird und zu einem Glas übergeht. Dieses führt dazu, dass der Kristallisationsübergang sich abschwächt und von einem 1. zu einem 2. Ordnung Pseudophasenübergang übergeht.

Für die steiferen der semiflexiblen Ketten und für die steifen Ketten ist auf Grund der geringeren Fähigkeit zur Krümmung kein Kollaps mehr zu beobachten. Statt dessen entwickeln sich Knoten, welche sich bei dem ehemals Kollaps-Übergang (nun Knotenübergang) mit einem 1. Ordnung Pseudophasenübergang entwickeln. Die bei $N = 40$ zusätzlich auftretende Linie steht für eine Kompaktifizierung des Knotens und die ehemalige Glasübergangslinie zeigt die Temperatur an, bei welcher sich ein freies Knotenende an den Knoten anlegt. Dieses ist jedoch erst ab einer erhöhten Flexibilität zu beobachten, denn für sehr steife Ketten $L = 0,51$ ist die gesamte Kette in die Knotenbildung involviert.

Die Morphologien und im speziellen die Entwicklung der Knoten wurden durch verschiedene geometrische Observablen (Torsion, Krümmung, Kontaktmatrix, Formparameter, ...) diskutiert, wodurch eine Systematik zur Knotenbildung erkannt werden konnte.

Unter dem Gesichtspunkt der unvorstellbaren Größe des Konfigurationsraumes wurde die steifste Kette der Länge $N = 40$ ausgesucht um einen Faltungsprozess bzw. den Prozess der Knotenbildung nachzuvollziehen. Diese steife Kette zeigt den intuitiv nachvollziehbaren Weg zu einem Kleeblatt-Knoten, welcher der einfachste geschlossene Knoten ist. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass Tieftemperaturkonfigurationen bei verschiedenen Kettenlängen unterschiedliche Morphologien annehmen, so führt eine vergleichbare Tieftemperaturmorphologie der Kettenlänge $N = 20$ bei $N = 40$ in eine Sackgasse im Konfigurationsraum bzgl. der Knotenbildung.

Ein geringerer Schwerpunkt wurde auf eine zweite wichtige Eigenschaft von Proteinen gelegt, nämlich die spezifischen Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen wurden durch ein zweites attraktives Potential realisiert. Dabei wurde die Stärke im Vergleich zum unspezifischen Potential, als auch die Wechselwirkungsabstände variiert. Den stärksten Einfluss hat dabei die Potentialstärke, welche die spezifischen und die unspezifischen Wechselwirkungen separieren kann. Auch die Änderung des Wechselwirkungsabstands der spezifischen Wechselwirkung hat zum Effekt, das sich die Temperaturen und Signaturen verschieben und auftrennen können. Da in der Natur Faltungsprozesse bei eher geringeren Temperaturvariationen vorkommen, ist aus den Simulationen die Erkenntnis zu folgern, dass die Natur eher durch subtile Änderungen von energetischen und geometrischen Parametern Faltungsprozesse realisiert.

Grundlage aller hier verwendeten Analysen ist die Ermittlung der Zustandsdichte, welche in der Simulation iterativ als $\ln[g(E)]$ bestimmt wurde. Dazu wurde die Stochastische Approximations Monte-Carlo (SAMC) Methode verwendet, welches eine Flachhistogramm Methode und eine Verallgemeinerung der Wang-Landau Monte-Carlo (WLMC) Methode ist. In den Simulationen hat sich gezeigt, dass beide Methoden eine konvergente Zustandsdichte erzeugen, jedoch konvergiert die SAMC Methode, bei geeigneter Parameterwahl, für längere Ketten schneller als die WLMC Methode. Mit Hilfe eines Wichtungsfaktors γ_0 und/oder einer Gewichtsfunktion $k(E)$ ist es möglich die Häufigkeit der besuchten Zustände stärker zu den niedrigeren Zuständen zu verschieben. Wird bei der Wichtung zu stark auf die tieferenergetischen Zustände fokussiert, kann es dazu kommen, dass die hochenergetischen Zustände Stufen ausbilden und entsprechend schlecht konvergieren sind. Auch wenn die SAMC Methode keine automatische Kontrolle des Besuchshistogramms wie bei WLMC fordert, so ist diese Funktion das einzige objektive Kriterium für eine Beurteilung der Konvergenz.

7.2 Ausblick

In dieser Arbeit wurden mit einem sehr einfachen Modell grundlegende Strukturfindungsprozesse untersucht. Sowohl helikale Morphologien, provoziert durch eine geometrische Steifigkeit, als auch weitere Ordnungsprozesse durch die Einführung von spezifischen Wechselwirkungen haben sich im Vergleich mit realen Systemen wie Proteinen, als eine Entwicklung in die richtige Richtung gezeigt. Die hier nur kurz beschriebenen spezifischen Wechselwirkungen lassen einen weitaus größeren Parameterraum für weitere und tiefer gehende Untersuchungen offen. So kann die feine Abstimmung zwischen den Wechselwirkungen detaillierter durch eine Richtungsabhängigkeit der spezifischen Wechselwirkungen modelliert werden.

Auch Signaturen, welche durch die spezifische Wechselwirkungspartnerauswahl erzeugt werden, könnte bei fester gesetzter Bindungslänge in Zustandsdiagrammen zusammengefasst werden.

Da für die Alzheimer Krankheit mehrere solche hier betrachteten isolierten Effekte zusammenspielen, wäre eine interessante Fragestellung, wie sich die wechselseitige Beeinflussung von Steifigkeit und spezifischen Wechselwirkungen auf ein mögliches Aggregationsverhalten auswirkt. Dieses gilt natürlich nicht nur für die Kettenlänge $N = 40$, da andere neurodegenerative Erkrankungen durch andere Aminosäuresequenzen bestimmt sind.

Neben der Modellentwicklung gibt es auch viel Verbesserungspotential bezüglich der methodischen Ebene. So könnte für eine effektivere Suche im Konfigurationsraum neue Monte-Carlo Bewegungstypen die Zustandsdichte schneller konvergieren lassen, welches auch die Möglichkeit für die Untersuchung größerer Systeme zulassen würde.

A. Anhang

A.1 Semiflexible Ketten $N=20$

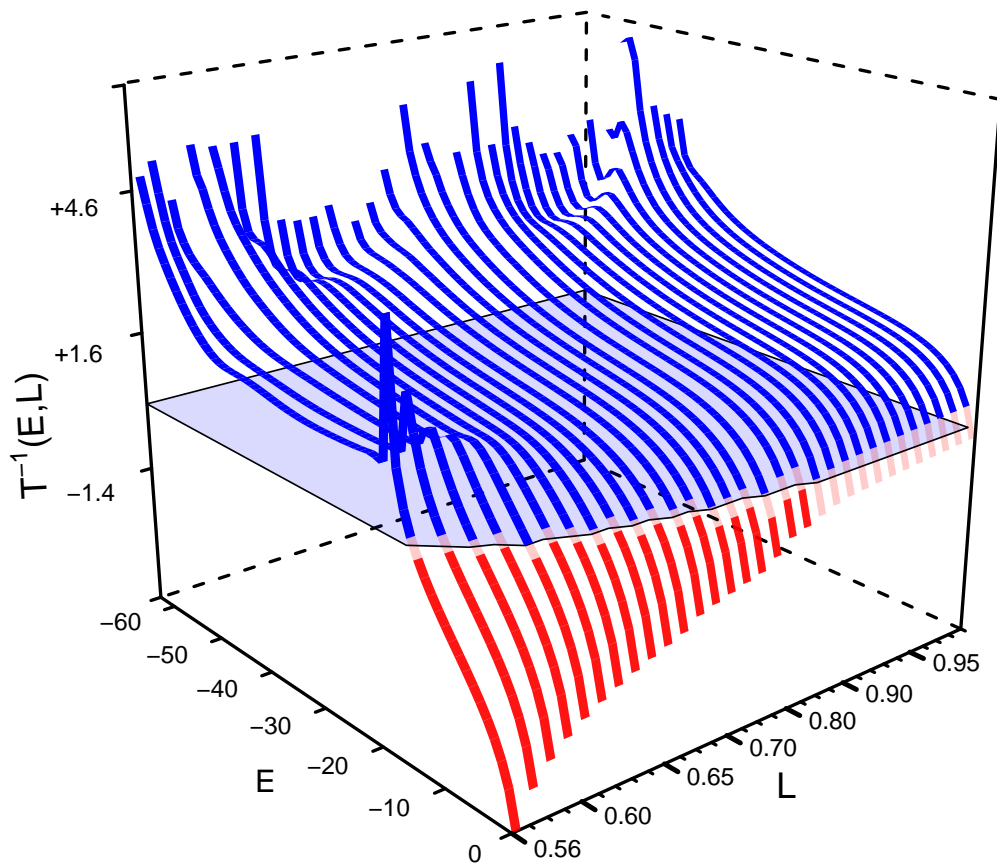


Abbildung A.1: Inverse mikrokanonische Temperatur von Homopolymerketten $N=20$ für verschiedene Bindungslängen L .

A.2 Semiflexible Ketten $N=40$

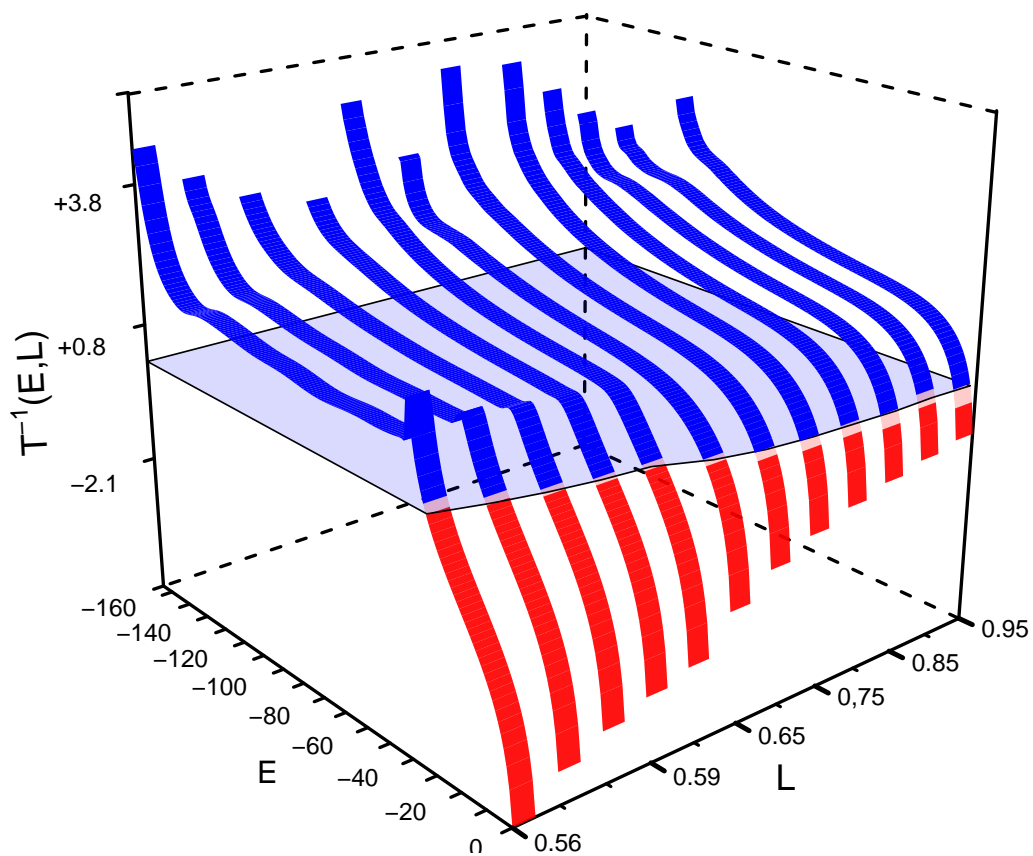


Abbildung A.2: Inverse mikrokanonische Temperatur von Homopolymerketten $N=40$ für verschiedene Bindungslängen L .

A.3 Nächster Nachbar Winkel

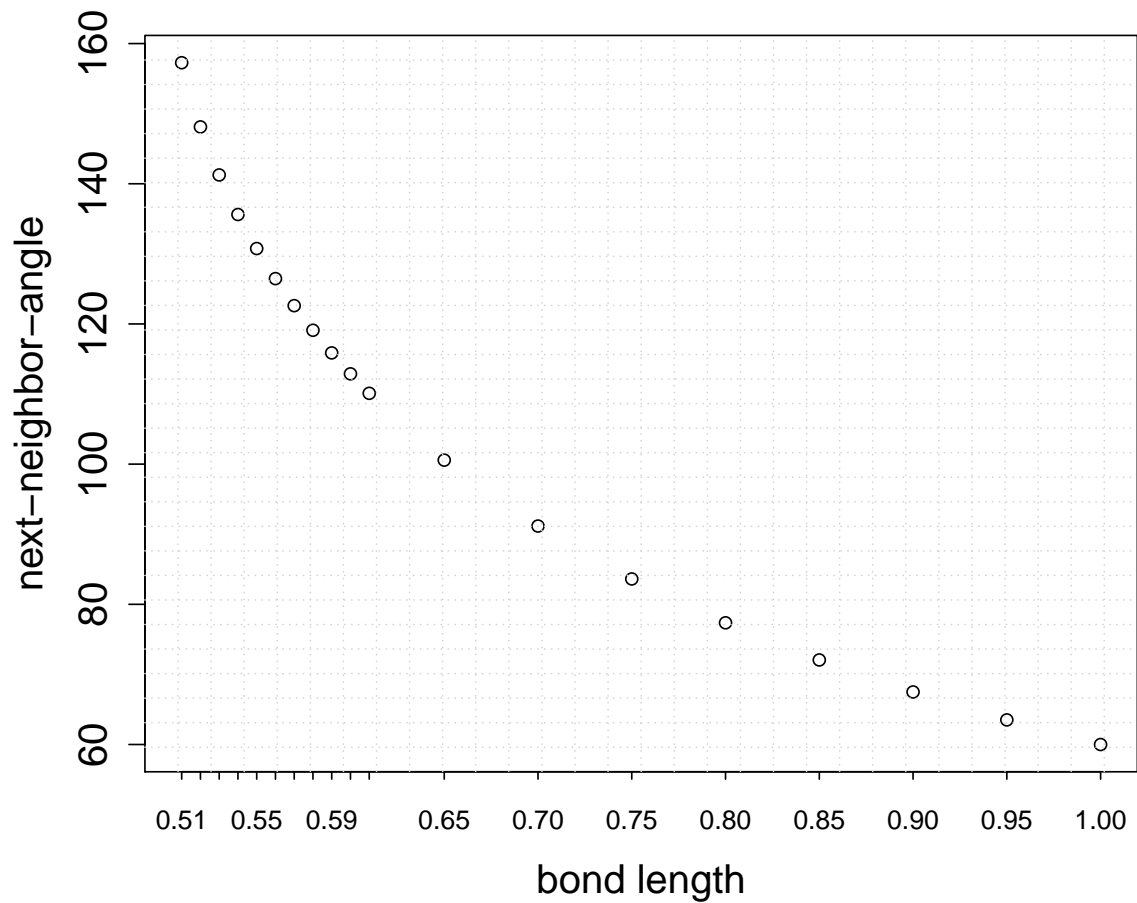


Abbildung A.3: Winkel für Dreieck aus drei Kugeln, wobei die benachbarten Kugel mit der Bindungslänge L verbunden sind. Nicht direkt benachbarte Kugeln haben Hartschalenabstand vom doppelten Radius.

A.4 Anzahl von Monomeren für Erstkontakt

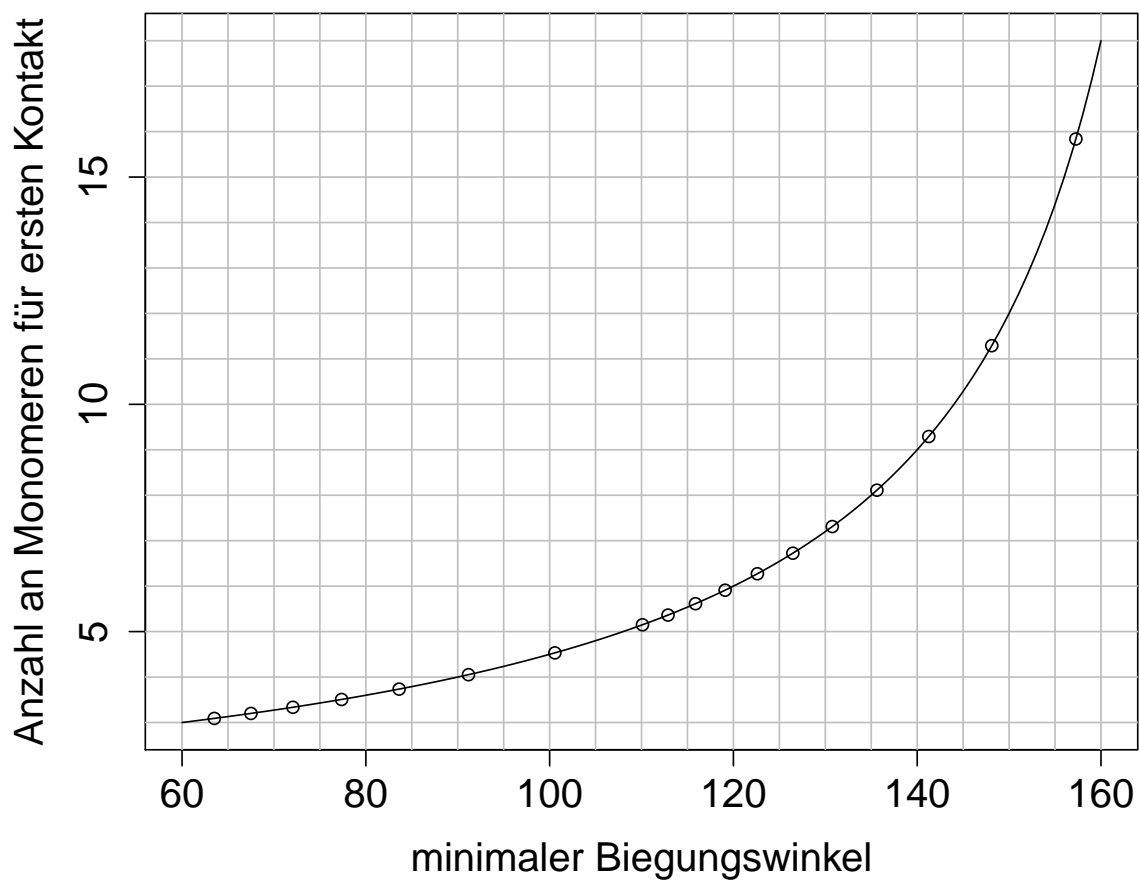


Abbildung A.4: Dargestellt ist der Winkel zwischen drei aufeinander folgenden Monomeren und der Mindestanzahl von Segmenten einer Kette um mindestens eine attraktive Wechselwirkung zu erzeugen.

A.5 SAMC-Schema

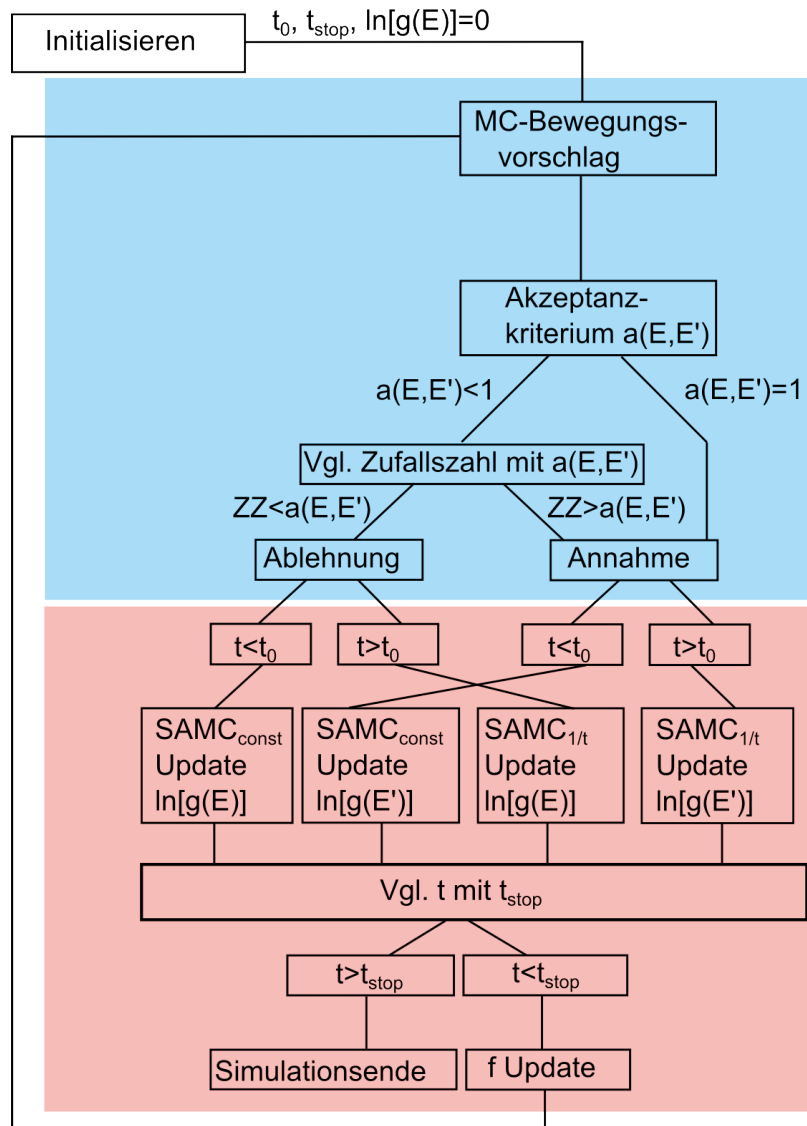


Abbildung A.5: Schematische Darstellung der Stochastic Approximation Monte-Carlo Methode (SAMC). In Blau ist der Teil hinterlegt, welcher mit der Wang-Landau Methode übereinstimmt. Mit roten Hintergrund ist der abweichende Teil des SAMC Algorithmus hinterlegt.

A.6 Pseudophasenübergänge $N=20,40,60,80$

Die Betrachtung über verschiedene Bindungslängen hinweg hat gezeigt, dass Pseudophasenübergänge zwischen den Ordnungen variieren können. So ist in Abbildung A.1 für die Kettenlänge $N = 20$ bei tiefen Energien deutlich die Entstehung der Zurückbiegestruktur zu erkennen. Hier soll nun gezeigt werden wie sich die Ordnung der Pseudophasenübergänge ändern wenn die Kettenlänge vergrößert wird.

Die in Abbildung A.6 zeigen flexible Homopolymerketten ($L = 1, 00$).

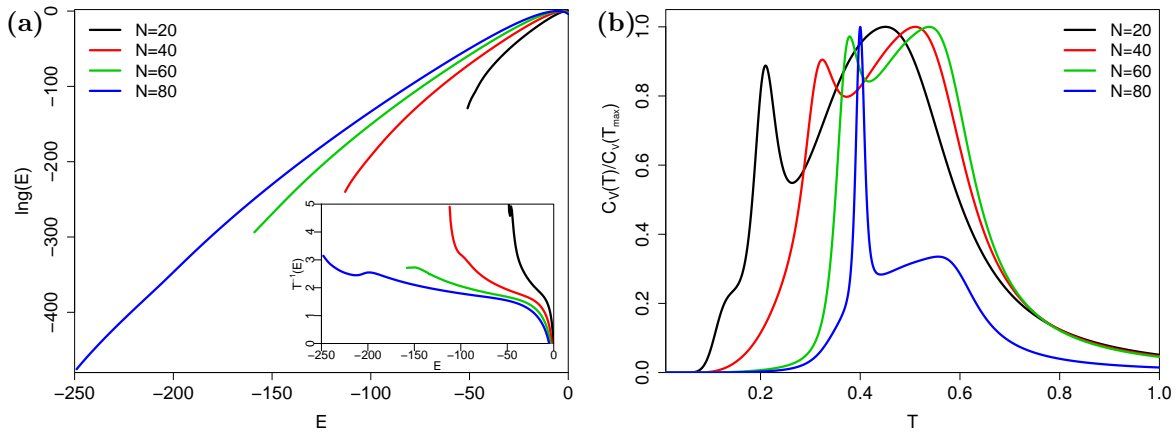


Abbildung A.6: Entwicklung der Ordnung von Pseudophasenübergängen von 2. zu 1. Ordnung. (a) zeigt den Logarithmus der Zustandsdichte und im Inset die inverse mikrokanonische Temperatur welche erst für $N = 80$ Zurückbiegen zeigt. (b) ist die zu (a) zugehörige spezifische Wärme, wobei erst bei $N = 80$ der Kristallisationspeak deutlich vom Kollapspeak abhebt und alle Graphen auf ihr Maximum bei je T_{max} normiert sind.

In Abbildung A.6 (a) wurden dazu die Zustandsdichten auf $\ln[g(E = 0)] = 0$ verschoben und es ist zu erkennen, dass sich die minimal gefundenen Energien zu tieferen Energien verschieben. Eine Abschätzung der minimalen Energien für $N = 10$ bis 40 wurde für die flexible Kette mit der Wang-Landau Methode erstellt, ist in Abbildung A.7 gezeigt und ergibt ein annähernd lineares Verhalten.

Die Einsatzgrafik in Abbildung A.6 (a) zeigt die inverse mikrokanonische Temperatur für die vier betrachteten Kettenlängen. Von $N = 20$ zu $N = 80$ ist dabei im jeweiligen unteren Energiebereich die Ausbildung einer Rückbiegestruktur zu erkennen. Für $N = 20$ stellt sich dieses nicht sehr deutlich dar, es existiert jedoch eine kleine Signatur am oberen Rand der inversen Temperatur, welches eher ein Artefakt ist und beim Wechsel in das kanonische Bild eine Signatur ergibt. Für $N = 60$ ist bereits ein Zurückbiegen zu erkennen, wobei der Tiefenergiebereich schwer zu simulieren ist und somit keine vollständige Zurückbiegestruktur erkennbar ist. Für $N = 80$ ist eindeutig eine Gibbskonstruktion möglich und somit aus dem zuvor nur zweiter Ordnung ein erster Ordnung Pseudophasenübergang erwachsen.

Abbildung A.6 (b) zeigt die spezifische Wärme der verschiedenen Kettenlängen. Auch hier ist zu sehen, dass ein erster Ordnungs Peak sich erst für die längste Kettenlänge von den anderen Tieftemperatursignaturen absetzt. Was hier nicht weiter gezeigt wird ist, dass der erste Ordnung Pseudophasenübergangspeak mit $\propto N^2$ skaliert [102].

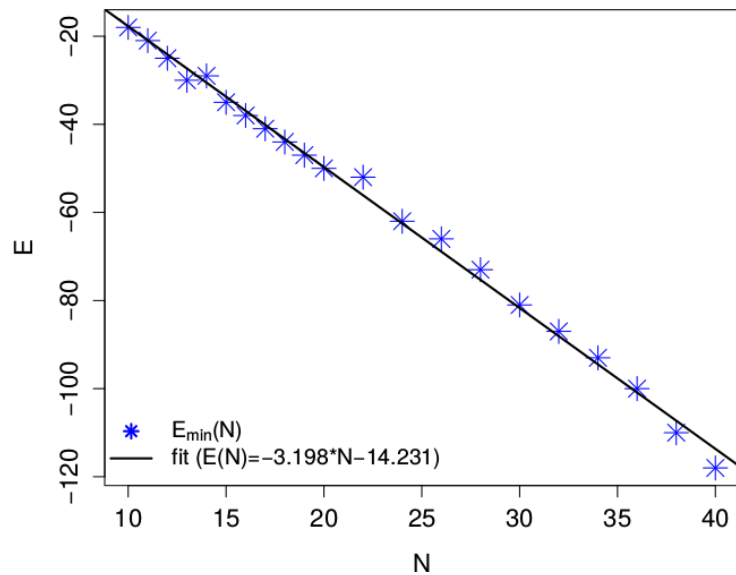


Abbildung A.7: Wang-Landau Simulation mit „offener“ unteren Grenze zur Suche nach der minimaler Energie bei jeweiliger Kettenlänge N . Blaue Sterne zeigen Simulationsergebnisse ohne den Fokus auf Konvergenz von $\ln[g(E)]$ zu legen. Die schwarz durchgezogene Linie dient zur optischen Orientierung der gefundenen minimalen Energiezuständen, welche sich grob durch eine Ausgleichsgeraden darstellen lassen.

Literaturverzeichnis

- [1] Alzheimer's Association. 2017 Alzheimer's disease facts and figures. pages 1–88, 2017.
- [2] World Health Organization and Alzheimer's Disease International. Dementia: a public health priority. <http://www.test.org/doi/>, jun 2009.
- [3] Robert A. Freitas. *Nanomedicine, Volume I: Basic Capabilities*. CRC Press, 1999.
- [4] Gerd U. Nienhaus. Physik der Proteine. *Physik Journal*, 3:37–43, 2004.
- [5] The Nobel Prize in Chemistry 1972. www.nobelprize.org/noble_prizes/chemistry/laureates/1972/press.html. aufgerufen: 21.09.2017.
- [6] Christian B. Anfinsen. Principles that Govern the Folding of Protein Chains. *Science*, 181:223–230, 1973.
- [7] Cyrus Levinthal. Are there Pathways for Protein Folding. *Extrait du Journal de Chimie Physique*, 65:44, 1968.
- [8] Robert Zwanzig and Biman Bagchi Attila Szabo. Levinthal's paradox. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 89:20–22, 1992.
- [9] Leila M. Luheshi and Christopher M. Dobson. Bridging the gap: From protein misfolding to protein misfolding diseases. *FEBS Letters*, 583:2581–2586, 2009.
- [10] Aneta T. Petkova, Yoshitaka Ishii, John J. Balbach, Oleg N. Antzutkin, Richard D. Leapman, Frank Delaglio, and Robert Tycko. A structural model for Alzheimer's β -amyloid fibrils based on experimental constraints from solid state NMR. *PNAS*, 99:16748–16753, 2002.
- [11] David J. Gordon and Stephen C. Meredith John J. Balbach, Robert Tycko. Increasing the Amphiphilicity of an Amyloidogenic Peptide Changes the β -Sheet Structure in the Fibrils from Antiparallel to Parallel. *Biophysical Journal*, 86:428–434, 2004.
- [12] Thorsten Lührs, Christiane Ritter, Marc Adrian, Dominique Riek-Loher, Bernd Bohrmann, Heinz Döbeli, David Schubert, and Roland Riek. 3D structure of Alzheimer's amyloid- β (1–42) fibrils. *PNAS*, 102:17342–17347, 2005.

- [13] Rebecca Nelson, Michael R. Sawaya, Melinda Balbirnie, Anders O. Madsen, Christian Riek, Robert Grothe, and David Eisenberg. Structure of the cross- β spine of amyloid-like fibrils. *Nature*, 435:773–787, 06 2005.
- [14] Buyong Ma and Ruth Nussinov. Stabilities and conformations of Alzheimer’s β -amyloid peptide oligomers (A β 16–22, A β 16–35, and A β 10–35): Sequence effects. *PNAS*, 99:14126–14131, 2002.
- [15] Yoav Raz, Juliane Adler, Alexander Vogel, Holger A. Scheidt, Tilmann Haupl, Bernd Abel, Daniel Huster, and Yifat Miller. The influence of the Δ K280 mutation and N- or C-terminal extensions on the structure dynamics and fibril morphology of the tau R2 repeat. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:7710–7717, 2014.
- [16] Jonathan Gross, Momchil Ivanov, and Wolfhard Janke. Comparing atomistic and coarse-grained simulations of P3HT. *Journal of Physics: Conference Series*, 750:012009, 2016.
- [17] Nikolas Metropolis. The Beginning of the Monte Carlo Method. *Los Alamos Science*, 1987.
- [18] T. A. Van Der Straaten, G. Kathawala, A. Trellakis, R. S. Eisenberg, and U. Ravaioli. BioMOCA - A Boltzmann transport Monte Carlo model for ion channel simulation. *Molecular Simulation*, 3(2-3):151–171, 2005.
- [19] David B. Hertz. Risk Analysis in Capital Investment. *Harvard Business Review*, pages 169–181, 1979.
- [20] H. G. Katzgraber. Introduction to Monte Carlo Methods, 03 2011.
- [21] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [22] Ulrich H. E. Hansmann. *Multiscale Approaches to Protein Modeling*, chapter 9, pages 209–230. Springer, 2011.
- [23] Alan M. Ferrenberg and Robert H. Swendsen. New Monte Carlo technique for studying phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2635–2638, Dec 1988.
- [24] Bernd A. Berg and Thomas Neuhaus. Multicanonical algorithms for first order phase transitions. *Physics Letters B*, 267(2):249–253, 1991.
- [25] Wolfhard Janke and Wolfgang Paul. Thermodynamics and structure of macromolecules from flat-histogram Monte Carlo simulations. *Royal Society of Chemistry*, 12:642–657, 2016.
- [26] K. Binder and D. Heermann. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2010.

- [27] D.P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2014.
- [28] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989.
- [29] Fugao Wang and D. P. Landau. Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States. *Phys. Rev. Lett.*, 86:2050–2053, Mar 2001.
- [30] Chenggang Zhou and R. N. Bhatt. Understanding and improving the Wang-Landau algorithm. *Phys. Rev. E*, 72:025701, Aug 2005.
- [31] Fugao Wang and D. P. Landau. Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram. *Phys. Rev. E*, 64:056101, Oct 2001.
- [32] Adam D. Swetnam and Michael P. Allen. Improving the Wang–Landau Algorithm for Polymers and Proteins. *J. Comput. Chem.*, 32:816–821, 2010.
- [33] Mark P. Taylor. Configurational statistics for isolated square-well chain molecules: exact results for short chains. *Molecular Physics*, 86(1):73–85, 1995.
- [34] M. P. Taylor. Collapse transition of isolated Lennard-Jones chain molecules: Exact results for short chains. *J. Chem. Phys.*, 114:6472–6484, 2001.
- [35] Mark P. Taylor. Conformation of a polymer chain in solution: An exact density expansion approach. *Journal of Chemical Physics*, 121:10757(9), 2004.
- [36] Paul D. Beale. Exact Distribution of Energies in the Two-Dimensional Ising Model. *Phys. Rev. Lett.*, 76:78–81, Jan 1996.
- [37] Hwee Kuan Lee, Yutaka Okabe, and D.P. Landau. Convergence and refinement of the Wang–Landau algorithm. *Computer Physics Communications*, 175:36–40, 2006.
- [38] G. Brown, Kh. Odbadrakh, D.M. Nicholson, and M. Eisenbach. Convergence for the Wang-Landau density of states. *Phys. Rev. E*, 84:065702(4), 2011.
- [39] R. E. Belardinelli and V. D. Pereyra. Fast algorithm to calculate density of states. *Phys. Rev. E*, 75:046701(5), 2007.
- [40] R. E. Belardinelli and V. D. Pereyra. Wang-Landau algorithm: A theoretical analysis of the saturation of the error. *J. Chem. Phys.*, 127(18), 11 2007.
- [41] S. Manzi R. E. Belardinelli and V.D. Pereyra. Analysis of the convergence of the $\frac{1}{t}$ and Wang-Landau algorithms in the calculation of multidimensional integrals. *Phys. Rev. E*, 78:067701, Dec 2008.
- [42] Chenggang Zhou and Jia Su. Optimal modification factor and convergence of the Wang-Landau algorithm. *Phys. Rev. E*, 78:046705, Oct 2008.

- [43] Shan-Ho Tsai D. P. Landau and M. Exler. A new approach to Monte Carlo simulations in statistical physics: Wang-Landau sampling. *American Journal of Physics*, 72:1294, 2004.
- [44] Faming Liang, Chuanhai Liu, and Raymond J. Carroll. StochasticApproximation in Monte Carlo Computation. *journal of the american statistical association*, 102(477):305–320, 03 2007.
- [45] Faming Liang. A theory on flat histogram Monte Carlo algorithms. *Journal of Statistical Physics*, 122:511, 2006.
- [46] F. Liang, C. Liu, and R. J. Carroll. *Advanced Markov chain monte Carlo Methods*. Wiley-Blackwell, 2010.
- [47] Martin O. Steinhauser and Stefan Hiermaier. A Review of Computational Methods in Materials Science: Examples from Shock-Wave and Polymer Physics. *Int J Mol Sci*, 10:5135–5216, 2009.
- [48] S.C.L. Kamerlin, A. Vicatos, S.and Dryga, and A. Warshel. Coarse-Grained (Multiscale) Simulations in Studies of Biophysical and Chemical Systems. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 62:41–64, 2011.
- [49] Valentina Tozzini. Coarse-grained models for proteins . *Current Opinion in Structural Biology*, 15(2):144 – 150, 2005. Theory and simulation/Macromolecular assemblages.
- [50] Marissa G. Saunders and Gregory A. Voth. Coarse-Graining Methods for Computational Biology. *Annual Review of Biophysics*, 42:73–93, 2013.
- [51] Valentina Tozzini. Minimalist models for proteins: a comparative analysis. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 43:333–371, 8 2010.
- [52] Valentina Tozzini, Walter Rocchia, and J. Andrew McCammon. Mapping All-Atom Models onto One-Bead Coarse-Grained Models: General Properties and Applications to a Minimal Polypeptide Model. *J. Chem. Theory Comput.*, 2:667 – 673, 2006.
- [53] I. Carmesin and Kurt Kremer. The bond fluctuation method: a new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions. *Macromolecules*, 21:2819–2823, 1988.
- [54] Patrick T. Underhill and Patrick S. Doyle. On the coarse-graining of polymers into bead-spring chains. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 122:3–31, 2004.
- [55] Frederic M. Richards. Areas, volumes, packing and protein structure. *Annu Rev Biophys Bioeng.*, 6:151–76, 1977.

- [56] Richard J. Simpson. *Proteins and Proteomics: A Laboratory Manual*. Cold Spring Harbor Laboratory Press, 2003.
- [57] Properties of Amino Acids.
http://www.proteinsandproteomics.org/content/free/tables_1/table08.pdf
 . abgerufen: 11.07.2017.
- [58] Size of Amino Acid Molecule Estimated Based on Bond Length and Bond Angle. [http://kirschner.med.harvard.edu/files/bionumbers/Size of amino acid molecule estimated based on bond length and bond angle.pdf](http://kirschner.med.harvard.edu/files/bionumbers/Size%20of%20amino%20acid%20molecule%20estimated%20based%20on%20bond%20length%20and%20bond%20angle.pdf). aufgerufen: 11.07.2017.
- [59] Roland G. Winkler. Deformation of semiflexible chains. *The Journal of Chemical Physics*, 118:2919, 2003.
- [60] Mark P. Taylor, Wolfgang Paul, and Kurt Binder. All-or-none proteinlike folding transition of a flexible homopolymer chain. *Phys. Rev. E*, 79:050801, May 2009.
- [61] M.N. Bannerman, J. E Magee, and L. Lue. Structure and stability of helices in square-well homopolymers. *Phy*, 80:021801–1 – 021801–8, 2009.
- [62] James E. Magee, Victor R. Vasquez, and Leo Lue. Helical Structures from an Isotropic Homopolymer Model. *Phys. Rev. Lett.*, 96:207802, 2006.
- [63] H. Noguchi and K. Yoshikawa. Morphological variation in a collapsed single homopolymer chain. *Journal Of Chemical Physics*, 109:5070–5077, 1998.
- [64] D.T. Seaton, S. Schnabel, Landau D.P, and M. Bachmann. From flexible to stiff: systematic analysis of structural phases for single semiflexible polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 110:028103, 2013.
- [65] V. A. Ivanov, J. A. Martemyanova, A. S. Rodionova, and M. R. Stukan. Computer Simulation of Stiff-Chain Polymers. *Polymer Science*, 55:4–22, 2013.
- [66] M. R. Stukan, V. A. Ivanov, A. Yu. Grosberg, W. Paul, and K. Binder. Chain length dependence of the state diagram of a single stiff-chain macromolecule: Theory and Monte Carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 118:3392, 2003.
- [67] Arne Böker and Wolfgang Paul. Wang-Landau simulation of Go model molecules. *Eur. Phys. J. E*, 39, 2016.
- [68] Mark P. Taylor, Wolfgang Paul, and Kurt Binder. Phase transitions of a single polymer chain: A Wang–Landau simulation study. *The Journal of Chemical Physics*, 131(11):114907, 2009.
- [69] Thomas Zehl. *Assoziationsverhalten von Tensidmodellen zu Micellen, Vesikeln und adsorbierten Schichten*. PhD thesis, Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2009.

- [70] Jutta Luettmmer-Strathmann, Federica Rampf Wolfgang Paul, and Kurt Binder. Transitions of tethered polymer chains: A simulation study with the bond fluctuation lattice model. *The Journal of Chemical Physics*, 128:064903, 2008.
- [71] Jonathan P. K. Doye, Richard P. Sear, and Daan Frenkel. The effect of chain stiffness on the phase behaviour of isolated homopolymers. *The Journal of Chemical Physics*, 108(5):2134–2142, 1998.
- [72] Richard A.L. Jones. *Soft Condensed Matter*. OUP Oxford, 2002, 2002.
- [73] Alexei R. Khokhlov and Alexander Yu Grosberg. *Statistical Physics of Macromolecules*. AIP Press, 1 edition, 1994.
- [74] Chi Wu and Xiaohui Wang. Globule-to-Coil Transition of a Single Homopolymer Chain in Solution. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4092–4094, May 1998.
- [75] W. Paul, T. Strauch, F. Rampf, and K. Binder. Unexpectedly normal phase behavior of single homopolymer chains. *Phys. Rev. E*, 75:060801, Jun 2007.
- [76] V. A. Ivanov, M. R. Stukan, V. V. Vasilevskaya, W. Paul, and K. Binder. Structures of stiff macromolecules of finite chain length near the coil-globule transition: A Monte Carlo simulation. *Macromolecular Theory and Simulations*, 9(8):488–499, 2000.
- [77] F. Rampf, W. Paul, and K. Binder. On the first-order collapse transition of a three-dimensional, flexible homopolymer chain model. *Europhys. Lett.*, 70:628, 2005.
- [78] Mark P. Taylor, Wolfgang Paul, and Kurt Binder. Applications of the Wang-Landau algorithm to phase transitions of a single polymer chain. *Polymer Science Series C*, 55(1):23–38, Sep 2013.
- [79] Ugo Bastolla and Peter Grassberger. Phase Transitions of Single Semistiff Polymer Chains. *Journal of Statistical Physics*, 89:1061–1078, 1997.
- [80] Peter Grassberger. Pruned-enriched Rosenbluth method: Simulations of θ polymers of chain length up to 1 000 000. *Phys. Rev. E*, 56:3682–3693, Sep 1997.
- [81] Hsiao-Ping Hsu and Peter Grassberger. A Review of Monte Carlo Simulations of Polymers with PERM. *Journal of Statistical Physics*, 144(3):597, Jul 2011.
- [82] Ming Han and Ulrich H. E. Hansmann. Replica exchange molecular dynamics of the thermodynamics of fibril growth of Alzheimer’s $A\beta_{42}$ peptide. *J. Chem. Phys.*, 135:065101, 2011.
- [83] Priya Anand, F. S. Nandel, and Ulrich H. E. Hansmann. The Alzheimer’s β amyloid ($A\beta_{1-39}$) monomer in an implicit solvent. *J. Chem. Phys.*, 128:165102, 2008.

- [84] Mark P. Taylor, Wolfgang Paul, and Kurt Binder. On the polymer physics origins of protein folding thermodynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 145:174903, 2016.
- [85] Gert Strobl. *The Physics of Polymers - Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. Springer Berlin Heidelberg New York, 2007.
- [86] Eckhard H. Nordmeier M. D. Lechner, Klaus Gehrke. *Makromolekulare Chemie - Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [87] A. Lamura and R.G. Winkler. Semiflexible polymers under external fields confined to two dimensions. *J. Chem. Phys.*, 137:144909, 2012.
- [88] Frederic Mandel. Macromolecular dimensions obtained by an efficient Monte Carlo method: The mean square end-to-end separation. *The Journal of Chemical Physics*, 70(8):3984–3988, 1979.
- [89] Michael Kotelyanskii and Doros N. Theodorou, editors. *Simulation Methods for Polymers*. CRC Press, 2004.
- [90] Neal Madras and Alan D. Sokal. The pivot algorithm: A highly efficient Monte Carlo method for the self-avoiding walk. *Journal of Statistical Physics*, 50:109–186, 1988.
- [91] Marc L. Mansfield. Monte Carlo studies of polymer chain dimensions in the melt. *The Journal of Chemical Physics*, 77:1554, 1982.
- [92] Daniel Reith and Peter Virnau. Implementation and performance analysis of bridging Monte Carlo moves for off-lattice single chain polymers in globular states. *Computer Physics Communications*, 181:800–805, 2009. arXiv:0912.2009v1.
- [93] J.M.Deutsch. Long range moves for high density polymer simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 106:8849, 1997.
- [94] B. Werlich, T. Shakirov, M.P. Taylor, and W. Paul. Stochastic approximation Monte Carlo and Wang–Landau Monte Carlo applied to a continuum polymer model. *Computer Physics Communications*, 186(0):65 – 70, 2015.
- [95] B. Werlich, M.P. Taylor, and W. Paul. Wang-Landau and Stochastic Approximation Monte Carlo for Semi-flexible Polymer Chains . *Physics Procedia*, 57(0):82 – 86, 2014. Proceedings of the 27th Workshop on Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics (CSP2014).
- [96] Benno Werlich, Mark P. Taylor, Timur Shakirov, and Wolfgang Paul. On the Pseudo Phase Diagram of Single Semi-Flexible Polymer Chains: A Flat-Histogram Monte Carlo Study. *Polymers*, 9(2), 2017.

- [97] Jörn Dunkel and Stefan Hilbert. Consistent thermostatics forbids negative absolute temperatures. *Nature Physics*, 10:67–72, 2014.
- [98] Peter Hänggi, Stefan Hilbert, and Jörn Dunkel. Meaning of temperature in different thermostatical ensembles. *Phil. Trans.R.Soc. A*, 374:20150039, 2015.
- [99] Michael Matty, Lachlan Lancaster, William Griffin, and Robert H. Swendsen. Comparison of canonical and microcanonical definitions of entropy. *Physica A*, 467:474–489, 2017.
- [100] T. Shakirov, S. Zablotkiy, A. Böker, V. Ivanov, and W. Paul. Comparison of Boltzmann and Gibbs entropies for the analysis of single-chain phase transitions. *The European Physical Journal Special Topics*, 226(4):705–723, 2017.
- [101] Suman Majumder and Wolfhard Janke. Aging and related scaling during the collapse of a polymer. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 750:012020, 2016.
- [102] F. Rampf, K. Binder, and W. Paul. The phase diagram of a single polymer chain: New insights from a new simulation method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(18):2542, 2006.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, ohne die es mir nicht möglich gewesen wäre diese Arbeit wie sie hier vorliegt, anzufertigen.

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Wolfgang Paul für die ausgezeichnete Betreuung und das mir überlassene interessante Thema. Aus seiner motivierenden Art und seiner stetigen Bereitschaft zu Diskussionen zu physikalischen aber auch persönlichen Themen, erwachsen, aus einem scheinbar unerschöpflichen Reservoir, viele hilfreiche Tipps und Hinweise, welche mir sehr während meiner Zeit in der Fachgruppe geholfen haben. Zudem möchte ich mich für seine Geduld bedanken, mich meine eigenen Weg gehen gelassen zu haben und mich dabei stets zur rechten Zeit auf den richtigen Weg zurück geführt zu haben.

Ein sehr großer Dank gehört Mark P. Taylor für seine bereitwillige und umfassende Unterstützung, indem er mir seinen Quellcode überließ, immer meine Fragen beantwortete und jederzeit bereit zu Diskussionen war. Durch seine aufgeschlossene Art und Kommunikationsfähigkeit hatte ich nie das Gefühl, dass unsere Arbeitsplätze 6700 Kilometer auseinander liegen.

Meiner Fachgruppe mit Arne Böker, Timur Shakirov, Eunsang Lee, Markus Patzold, Michael Beyer und Jeanette Köppe bin ich zu großen Dank verpflichtet für ein ausgezeichnetes Arbeitsklima und die Möglichkeit auch die absurdesten Fragen stellen zu können. Speziell haben Timur und Arne mit ihrer unermüdlichen Hilfsbereitschaft mir zu vielen neuen Sichtweisen verholfen und Arne sowie Jeanette einen großen Anteil an der Korrektur dieser Arbeit.

Auch nicht mehr an dieser Universität verweilende Mitstreiter wie Anja Kuhnhold, Thomas Bose und Mathieu Solar waren und sind mir, sowohl im fachlichen als auch privaten, eine große Hilfe.

Zudem danke ich der Graduiertenschule iRGT „Polymers: random coils and beyond“ für die vielen Weiterbildungsmöglichkeiten und dabei insbesondere Thomas Michael, welcher mich seit Beginn meines Physikstudiums mit vielen Ratschlägen und Prophezeiungen begleitete.

Meiner Familie, meinen Eltern Manfred und Ingeborg und meinem Bruder Axel und meiner Oma Walburga Rehlfeld möchte ich für ihre aufmunternden Worte und fortwährenden Fürsprache danken. Ohne die Unterstützung meiner Eltern wäre mein Weg bis hierher nicht möglich gewesen!

Zum Ende der Danksagung möchte ich mich noch einmal bei meiner, während der Erstellung dieser Arbeit gefundenen mehr als großen und tiefen Freundschaft bedanken – für ihren Rückhalt, die persönliche Unterstützung und die gemeinsame Zeit.

Eigene Veröffentlichungen

[95] B. Werlich, M.P. Taylor and W. Paul,
Wang-Landau and Stochastic Approximation Monte Carlo for Semi-flexible Polymer Chains, Physics Procedia, **57**, (2014), 82-86

[94] B. Werlich, T. Shakirov, M.P. Taylor and W. Paul,
Stochastic approximation Monte Carlo and Wang-Landau Monte Carlo applied to continuum polymer model, Computer Physics Communications, **186**, (2015), 65-70

[96] B. Werlich, M.P. Taylor, T. Shakirov and W. Paul,
On the Pseudo Phase Diagram of Single Semi-Flexible Polymer Chains: A Flat-Histogram Monte Carlo Study, Polymers, **9**, (2017)

Angaben zur Person

Name	Benno Werlich
Geburtsdatum	22.07.1982
Geburtsort	Bernburg
Geschlecht	männlich
Adresse	Große Wallstraße 44, 06108 Halle
Staatsangehörigkeit	deutsch

Studium

10/2003 - 06/2010	Studium der Medizinischen Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
09/2006	Vordiplom
06/2010	Diplomprüfung und Diplomarbeit zum Thema „Untersuchung von Elektromigration an Kupfer mittels monoenergetischer Positronen“

Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzen Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale) den 16. November 2017

Benno Werlich