



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

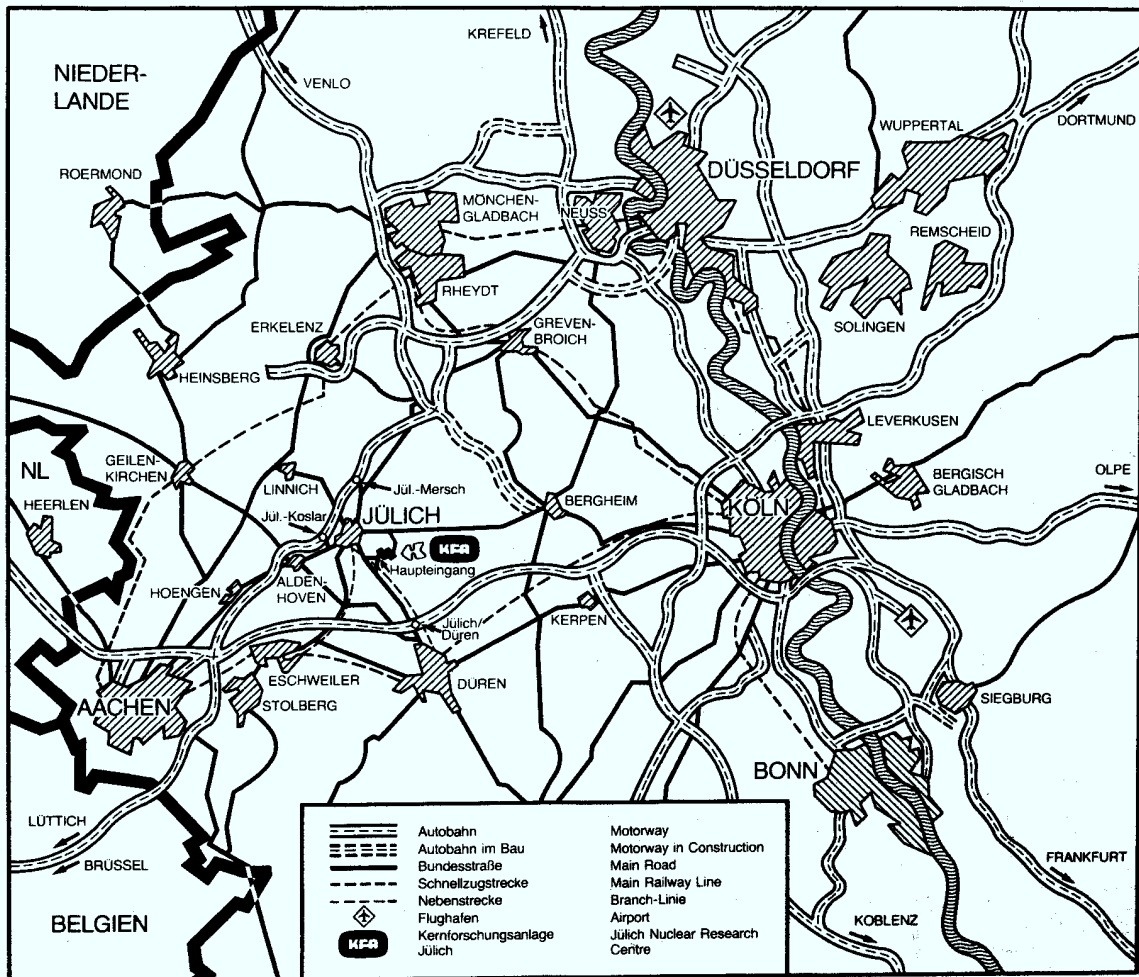
Institut für Festkörperforschung

**Untersuchungen zur statistischen Mechanik
von linearen Polymeren unter
verschiedenen physikalischen Bedingungen**

von

K. Kremer

**Jül - 1832
März 1983
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1832

Institut für Festkörperforschung Jülich – 1832

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833556 kfa d

**Untersuchungen zur statistischen Mechanik
von linearen Polymeren unter
verschiedenen physikalischen Bedingungen**

von

K. Kremer

Abstract:

The statistical mechanics of chain molecules is investigated for various physical conditions. As a model for such chain molecules we use the self-avoiding-walk (SAW) on a diamond lattice. Because mainly numerical methods are used, various Monte Carlo techniques are tested and analysed. First the up to now best known problem, the collapse transition of a single polymer, is investigated for the whole crossover region. A first scaling analysis for temperatures close to the θ temperature is performed. The asymptotic innerchain density is estimated in agreement with the simulations. Using these results about the quality of the tested methods the problem of a chain on a randomly diluted lattice is investigated and a crossover is constructed for the case, that the dilution is so strong, that the SAW is placed on a critical percolating cluster. Then we investigate the adsorption transition of a single chain at a hard wall with short range attractive force. In this case a complete scaling analysis of the energy, the mean squared radius of gyration, the mean squared end-to-end distance and the free energy is performed. The exponents γ^1 , γ^{11} , γ_{SB}^1 and the crossover exponent φ are calculated. Even for $d=2$ the phase diagram is constructed by a simple real-space renormalization calculation. Using the dynamic simulation technique, which obeys the Rouse dynamics for random walks, the statics and dynamics of polymeric melts are investigated. Even for the case of small static entanglement lengths N_e ($N/N_e > 10$, N chain length) there is no onset of reptation, neither for the mean square displacements of inner monomers, nor for the time dependent structure function.

IV	Statische Eigenschaften von einzelnen Kettenmolekülen auf Tetraedergittern	49
IV.1	Kollapsübergang einer Kette mit attraktiver NN-Wechselwirkung	52
IV.1.1	Theorie des Kollapsüberganges	53
IV.1.2	Modell und direkte Analyse der Daten	56
IV.1.3	"Crossover"-Skalenanalyse	61
IV.1.4	Freie Energie und Entropie	68
IV.1.5	Grundzustand und Kollaps	76
IV.1.6	Diskussion der bisherigen Resultate	81
IV.2	SAW auf einem verdünnten Gitter	82
IV.2.1	Monte Carlo - Analyse und Skalentheorie	83
IV.2.2	Diskussion der Ergebnisse für verdünnte Gitter	93
IV.3	Adsorption eines Polymers an einer Oberfläche	96
IV.3.1	Übersicht über die Ergebnisse analytischer Theorien	100
IV.3.1.1	Resultate aus der Blob-Analogie	100
IV.3.1.2	Gauß'sche Theorie (ideale Kette) und ϕ^4 -Feldtheorie (reale Kette)	102
IV.3.2	Modelle und numerische Verfahren	108
IV.3.3	Bestimmung von Skalenfunktionen und Exponenten	114
IV.3.4	Isingartiger Phasenübergang in den Grundzustand	137
IV.3.5	Ortsraumrenormierungsgruppenanalyse für $d=2, d=3$	143
IV.3.6	Diskussion und Ausblick	153

V	Statische und dynamische Eigenschaften von Vielkettensystemen	157
V.1	Statik von Vielkettensystemen	158
V.1.1	Skalenüberlegungen zur Statik	159
V.1.2	Numerische Berechnungsmethoden und Ergebnisse	161
V.2	Dynamik von Vielkettensystemen	167
V.2.1	Ergebnisse analytischer Modelle	168
V.2.2	Ergebnisse der Simulationen für die mittleren quadratischen Wege	173
V.2.3	Die zeitabhängige Strukturfunktion $S(k,t)$	180
V.3	Diskussion der Einzelergebnisse	186
VI	Schlußbemerkungen	188
	Anhang A	191
	Anhang B	196
	Anhang C	198
	Anhang D	202
	Anhang E	203
	Literaturverzeichnis	207

I EINLEITUNG

Kettenmoleküle gehören zu den wichtigsten Substanzen der modernen Chemie. Dementsprechend sind sie auch seit langem Gegenstand der statistischen Physik. Einen der einfachsten Vertreter dieser Gruppe stellen die Alkane dar (Fig.I1). Solche

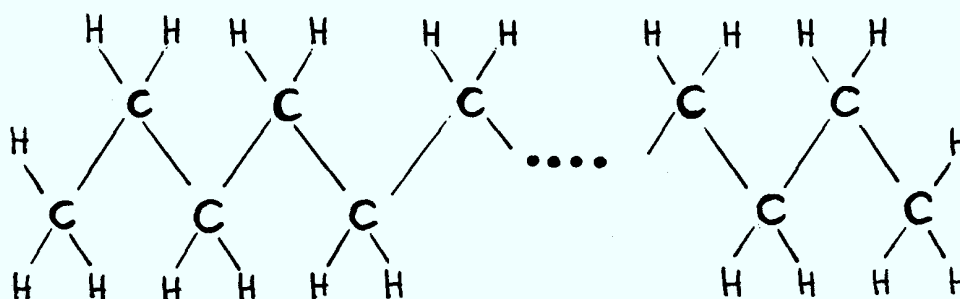


Fig.I,1 Struktur einfacher Alkane

Polymere bestehen im allgemeinen aus N Bindungen, die, von Endeneffekten abgesehen, $N+1$ identische Monomere verbinden. Das hier gezeigte System $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{N-1}\text{CH}_3$ hat dabei die Tetraederwinkel als Bindungswinkel. Deshalb wurde immer wieder versucht physikalische Eigenschaften solcher Moleküle approximativ zu beschreiben, indem man Kettenmoleküle auf einem Gitter betrachtet (z.B. Diamantgitter). Eine Ausführliche Übersicht dieser auf Abzählungen oder auf Molekularfeldtheorien beruhenden Bemühungen geben die Bücher von Flory/1,2/, Volkenstein/3/ und Yamakawa/4/. Trotz dieser umfangreichen Untersuchungen blieben viele Fragen völlig ungeklärt, z.B. ob der quadratische Endenabstand einem allgemeinen Gesetz für alle Polymere folgt oder nicht. Ein großer Fortschritt war in diesem Zusammenhang die Erkenntnis von de Gennes/5/, daß man das Problem des Self-Avoiding Walks (SAW), also des Weges der keinen Gitterplatz doppelt besetzen darf, auf das n -Vektormodell im Grenzfall $n \rightarrow 0$ abbilden kann. In diesem Grenzfall tragen

zur Korrelationsfunktion zwischen zwei Spins nur noch Wege bei, die keinen Gitterplatz mehr als einmal besuchen, also nur SAWs. Damit konnte gezeigt werden, daß $1/N$ im magnetischen Analog gerade $(T-T_c)/T_c$ für $T > T_c$ entsprach. Diese Analogie ist im Nachhinein leichter einzusehen, da für $T \rightarrow T_c$ immer längere Wege einen noch endlichen Beitrag zur Korrelationsfunktion liefern. Eine sehr einfache Ableitung gibt Sarma in Ref.6. Mit dieser Erkenntnis war es möglich, die modernen Konzepte der Renormierung und des Skalenverhaltens anzuwenden. Es konnten in Analogie zum Magnetismus kritische Exponenten definiert werden, so gibt z.B. ν für die Korrelationslänge $\xi \propto \left[\frac{T-T_c}{T_c} \right]^{-\nu}$ nun den Exponenten für den mittleren quadratischen ^{Abstand} Kettenenden $\langle R^2(N) \rangle$ an. Einen ersten Überblick über diese neuen Möglichkeiten und ihre anschauliche Interpretation gibt der Übersichtsartikel von McKenzie/7/ sowie in sehr ausführlicher Form das Buch von de Gennes/8/. Diese Erkenntnis erlaubt es aber auch, die Modelle sehr zu abstrahieren, ohne daß sich die universellen Eigenschaften ändern. Deshalb ist es möglich, für einfache Modellsysteme (z.B. SAWs auf Gittern) Monte Carlo Rechnungen durchzuführen und die Ergebnisse im Rahmen einer Skalenanalyse auf den asymptotischen Fall ($N \rightarrow \infty$) zu extrapolieren. Dabei ist es wichtig, daß sich Ketten mit z.B. komplizierten kurzreichweitig stark abstoßenden Potentialen asymptotisch genau so verhalten wie ein einfacher SAW auf einem Gitter! Es soll daher versucht werden, an einem einfachen Modellsystem unter verschiedenen physikalischen Bedingungen ausführliche Analysen mit einer Extrapolation auf das universelle Verhalten durchzuführen. Soweit möglich werden diese Ergebnisse mit Messungen (meist Neutronenstreuexpe-

rimente) verglichen.

II MODELL

Wie schon in der Einleitung erwähnt, bieten sich viele verschiedene Möglichkeiten an, Modelle zu finden, die die globalen Eigenschaften von Kettenmolekülen richtig wiedergeben. Dabei muß man zwischen verschiedenen Formen von Kontinuumsmodellen (frei verbundene Kette /9/ , "bead-spring" Modell/10/) und Gittermodellen wählen. Übertragen auf reale Polymere wird durch eine Bindung, die je zwei Modellmonomere verbindet, eine große Anzahl (je nach Steifheit des Polymers) von realen Monomeren und Bindungen repräsentiert. Je freier sich dabei unsere Modellkette bewegen kann, umso größer ist die Anzahl der repräsentierten Bindungen pro Modellbindung. Damit sind die deutlichen Vorteile der nicht an ein Gitter gebundenen Modellsysteme schon herausgestellt. Allerdings gestaltet sich die Berechnung von Energien ^{und} die Abfrage von SAW-Bedingungen als recht aufwendig. Andererseits gestalten sich die Berechnungen für Gittermodelle, durch einfaches Einführen von Besetzungszahlen auf den Gitterplätzen, als besonders einfach und schnell. Damit zeigen die Gittermodelle einen ersten deutlichen Vorteil gegenüber den Kontinuumsmodellen, insbesondere für die zur Verfügung stehenden nicht parallelen Rechner (IBM 3033). Man kann in der Regel auf dem Gitter zehnmal längere Ketten behandeln als im Kontinuum, bei vergleichbarer Rechenzeit. Neben diesen maschinenbedingten Gründen, ein Gittermodell vorzuziehen, gibt es noch eine Reihe weiterer Vorteile des Gittermodells. Ein Grund liegt in einem äußerst sparsamen Abspeicherungsverfahren für Konfigurationen, das weiter unten bei der Beschreibung des konkreten Modells vorgestellt wird. Der zweite liegt

darin, daß für Systeme mit vielen Ketten die Dichte ein besser kontrollierbarer Parameter ist im Gegensatz zu anderen Modellen.

Wenn man mit dem gewählten Modell neben den globalen Eigenschaften auch einige typische sterische Effekte kurzer Ketten erkennen will, muß dieses entsprechend angepaßt werden. Dabei kann man von dem einfachsten Fall, den in der Einleitung genannten Alkanen ausgehen. Die Bindungswinkel der N Bindungen liegen bei Raumtemperatur mit einer Genauigkeit von ungefähr 3° als Tetraederwinkel fest /11/. Es ist daher für Computersimulationen sinnvoll, Kettenmoleküle z.B. auf ein Tetraedergitter (Diamantgitter) zu legen. Als Freiheitsgrade der Bewegung werden nur Veränderungen der Lage auf diesem Gerüst zugelassen. Fig.II.1 zeigt ein Beispiel, die nicht eingezeichneten H-Atome liegen in den Richtungen der freien Bindungen. Die Einheitszelle dieses Gitters besteht aus einem FCC-Würfel der Kantenlänge a mit der Basis $b=(1,1,1)$. Aus numerischen

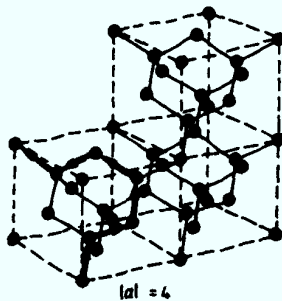


Fig.II.1 Ausschnitt aus einem Diamantgitter mit einer Polymerkette. Die Vertices bezeichnen die Positionen der Monomere. (Gitter nach/12/)

Gründen werden nur ganzzahlige Komponenten zugelassen, da Rechnungen mit INTEGER-Variablen schneller sind als mit REAL-

Variablen. Die Bindungen liegen auf den Verbindungen nächster Nachbarn. Dabei gilt für die Bindungslänge l und den Abstand d übernächster Nachbarn

$$l^2 = 3 \qquad d^2 = 8 \qquad \text{II.1}$$

Auf diesem Gitter kann man die Ketten als alternierende Folge von Bindungsvektoren $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \vec{d}$ und $\vec{a}' = -\vec{a}, \vec{b}' = -\vec{b}, \vec{c}' = -\vec{c}, \vec{d}' = -\vec{d}$ darstellen/11/. Die n -te Bindung verbindet das n -te mit dem $(n+1)$ -ten Monomer. Es gilt

$$\begin{aligned} \vec{a} &= (1, 1, 1) & \vec{a}' &= -\vec{a} = (-1, -1, -1) \\ \vec{b} &= (1, -1, -1) & \vec{b}' &= -\vec{b} = (-1, 1, 1) \\ \vec{c} &= (-1, 1, -1) & \vec{c}' &= -\vec{c} = (1, -1, 1) \\ \vec{d} &= (-1, -1, 1) & \vec{d}' &= -\vec{d} = (1, 1, -1) \end{aligned} \qquad \text{II.2}$$

Die möglichen Bindungen werden in Fig.II2 veranschaulicht. Von dem ersten Untergitter gehen jeweils die Vektoren $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \vec{d}$ und von dem zweiten die Vektoren $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}', \vec{d}'$ aus. Damit hat

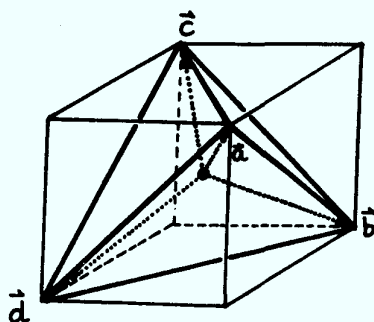
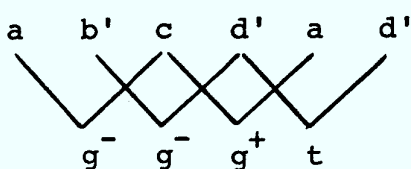


Fig.II2 Veranschaulichung der Tetraederbindungen nach /11/, die Bindungen zeigen vom Mittelpunkt des eingezeichneten Tetraeders zu dessen Spitzen.

man z.B. die folgende Kette aus den sechs Bindungsvektoren /11/



"Simulationsnotation"

II.3

"chemische Notation"

Um ein direktes Zurückfalten der Kette zu vermeiden, dürfen Vektoren gleichen Namens nicht aufeinander folgen ("Three choice tetrahedral lattice").

Es werden im folgenden nur Self-Avoiding-Walks (SAW's), das bedeutet Ketten bei denen ein Gitterplatz maximal einfach besetzt ist, sowie für Testzwecke NRRW's (Non-Reversal-Random-Walks), d.h. Random Walks bei denen ein direktes Zurückfalten (z.B. aa') nicht erlaubt ist, betrachtet. Der NRRW bietet sich an, da für diesen exakte Ergebnisse vorliegen /13/. Die globalen Eigenschaften stimmen mit dem "normalen" RW überein.

Ein so konstruiertes Kettenmolekül mit N Bindungen besteht aus N+1 Monomeren an den Orten $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}$, wobei $\{\vec{r}_i \mid i \in 2 \cdot N\}$ und $\{\vec{r}_i \mid i \in 2 \cdot N + 1\}$ jeweils aus den beiden Untergittern der FCC Grundstruktur stammen. Diese Systeme haben dann eine Reihe von für die Simulation wichtigen Eigenschaften.

Da dieses Gitter nur die Koordinationszahl $q = q_0 - 1 = 3$ hat, kann die SAW - Bedingung erst ab der sechsten Bindung verletzt werden.

Bei Ketten mit gerader Anzahl von Bindungen N gilt für den Vektor des End-zu-End-Abstandes

$$\vec{R}(N) = \vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N, \quad \text{II.4}$$

daß seine Komponenten geradzahlig sind und daß $\vec{R}^2(N)$ immer durch 8 teilbar ist.

Sei $k = N/2 \in \mathbb{N}$, dann besteht $\vec{R} = \vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N + \vec{r}_N - \vec{r}_{N-1} \dots$ aus k Summanden des Typs $(\pm 2, \pm 2, 0)$, $(\pm 2, 0, \pm 2)$, $(0, \pm 2, \pm 2)$ (vgl. Gl. II.2). Dann gilt $\vec{R}^2(N) = (2\alpha_1 - 2\alpha_2, 2\beta_1 - 2\beta_2, 2\gamma_1 - 2\gamma_2)^2$ mit $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2 \in \mathbb{N}$ und $\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + \gamma_1 + \gamma_2 = 2k$ (da jeder Summand eine Null enthält). Damit gilt

$$\begin{aligned}
 R^2(N) &= 4 \{ \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \beta_1^2 + \beta_2^2 + \gamma_1^2 + \gamma_2^2 \} - 8 \{ \alpha_1 \alpha_2 + \beta_1 \beta_2 + \gamma_1 \gamma_2 \} \\
 &= 4 \{ \underbrace{(\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + \gamma_1 + \gamma_2)^2}_{-(2k)^2} - 2(\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1 \beta_1 + \alpha_1 \beta_2 + \dots) \}
 \end{aligned}$$

II.5

Also ist $R^2(N)$ durch 8 teilbar. Diese Eigenschaft ist bei der Abspeicherung von Verteilungsfunktionen für $R^2(N)$ als Integervariable von großer Bedeutung.

Bei dynamischen Simulationen sollen sich die Ketten, abgesehen von den Einschränkungen des Gitters, frei durch den Raum bewegen können. Dies wird erreicht durch die Einführung periodischer Randbedingungen. Bei dem vorliegenden Gitter müssen die Seitenlängen des reduzierten Gitters Vielfache von 4 sein. Die Ketten können dann durcheinfaches Zurückschieben auf sich selbst abgebildet werden. Damit sind die grundlegenden topologischen Eigenschaften des vorliegenden Modells kurz dargestellt.

III. SIMULATIONSMETHODEN UND DEREN TESTS

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Monte Carlo (MC) Simulation von Polymersystemen. Dafür werden verschiedene Verfahren angewandt. Dabei sind die Eigenschaften von SAW's von hauptsächlichem Interesse. Da aber für den NRRW eine große Zahl exakter Ergebnisse vorliegen, bieten sich diese Systeme zum Test der verschiedenen Verfahren an.

III.1 Dynamische Simulationsmethoden

Dynamische Monte Carlo Simulationen eignen sich sowohl zur Analyse statischer als auch dynamischer Eigenschaften. Die Verfahren beruhen auf dem "Importance Sampling"-Algorithmus nach Metropolis et.al. (für eine genaue prinzipielle Beschreibung der Methode siehe K. Binder in /14/). Grob kann man dies so beschreiben: Ausgehend von einer gegebenen Konfiguration wird mit einer gegebenen Dynamik der Phasenraum durchlaufen. Nachdem M Punkte im Phasenraum durchlaufen wurden, kann man die Mittelwerte physikalischer Größen A

schreiben als

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i \quad \text{III.1}$$

Eine hinreichende Bedingung für das Erreichen des richtigen Mittelwertes im Grenzfall unendlich vieler durchlaufener Phasenpunkte ist die Bedingung der detaillierten Balance /14/. Sei $P(x)$ die Gleichgewichtswahrscheinlichkeit des Zustandes x und $W(x \rightarrow x')$ die Übergangswahrscheinlichkeit von x nach x' , dann muß gelten

$$P(x) \cdot W(x \rightarrow x') = P(x') \cdot W(x' \rightarrow x) \quad \text{III.2}$$

Da beiden vorliegenden Systemen jeder Zustand unterscheidbar ist, ist seine Wahrscheinlichkeit bis auf die Normierung gerade durch den Boltzmannfaktor $\exp(-E(x)/T)$ gegeben, wobei $E(x)$ die Energie des Zustandes x ist und T die Temperatur, k_B wird 1 gesetzt. Damit ergibt III.2

$$\frac{W(x \rightarrow x')}{W(x' \rightarrow x)} = \exp \left\{ -\frac{E(x') - E(x)}{T} \right\} = W^* \quad \text{III.3}$$

Damit kann man, um eine möglichst hohe Bewegungsrate zu erhalten, setzen

$$W(x \rightarrow x') = \begin{cases} 1, & W^* \geq 1 \\ \exp \left\{ -\frac{E(x') - E(x)}{T} \right\}, & W^* < 1 \end{cases} \quad \text{III.4}$$

In der Praxis wird W^* für $W^* < 1$ mit einer Zufallszahl $Q \in [0, 1]$ verglichen; falls $Q < W^*$ wird die versuchte Bewegung akzeptiert.

Neben der detaillierten Balance muß natürlich gewährleistet sein, daß die gewählte Kinetik den gesamten Phasenraum ab-

tasten kann, d.h. daß keine unbeabsichtigten Erhaltungsgrößen vorkommen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Kenntnis der Relaxationszeiten. Als natürliche Zeiteinheit t_0 wählt man einen Bewegungsversuch pro "Bond" der Kette. Analog Verdier /15/ kann man dann die Autokorrelationsfunktion $A(t)$ des End-zu-End Abstandes

$$A(t) = \frac{\langle R^2(t_1) \cdot R^2(t_1+t) \rangle - \langle R^2 \rangle^2}{\langle R^2 \rangle - \langle R^2 \rangle^2} \quad \text{III.5}$$

berechnen. Die Relaxationszeit τ erhält man dann mit

$$\tau = \int_0^{\infty} A(t) dt$$

Nach /15/ beschreibt die gewählte Kinetik das "free draining limit" des Rouse Modells /16/ genau dann, wenn

$$\tau \propto N^2 \quad \text{III.6}$$

d.h. in diesem Fall wird die Kinetik für den Grenzfall verschwindender hydrodynamischer Wechselwirkungen richtig beschrieben. Dieser Grenzfall liegt vor bei sehr hohen Polymerkonzentrationen in einer Lösung ("Irrelevanz der Backfloweffekte"). Zum anderen gibt die Relaxationszeit die Einheit eines M-C Schrittes an, also den zeitlichen Abstand zweier "statistisch unabhängiger" Punkte auf der Trajektorie im Phasenraum.

III.1.1 Reptationsalgorithmus

Bei dem Reptationsalgorithmus, der nichts mit der von de Gennes /19/ diskutierten Reptation gemein hat, kann sich die Kette schlangenförmig bewegen, d.h. es wird jeweils an einem Ende eine Bindung weggenommen und am anderen Ende eine Bindung angefügt. Diese Form der dynamischen Monte Carlo Simulation

wurde bereits vielseitig diskutiert und angewandt /17,18/. Dieses Verfahren eignet sich nicht zur Analyse dynamischer Eigenschaften, da $\tau > N^2$ und das Verfahren nicht die tatsächliche Dynamik von Polymerketten beschreibt, wie sie etwa durch das Rousemodell /16/ approximiert wird.

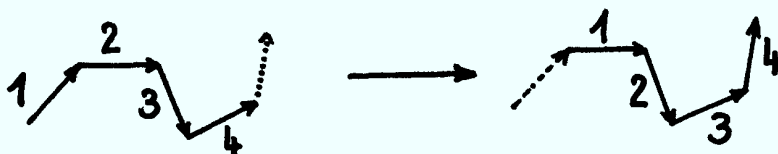


Fig. III.3. Veranschaulichung des Reptationsmechanismus

III.1.2 Interne Bewegungen

Um den günstigeren Fall $\tau \ll N^2$ zu erreichen, ist es notwendig, der Kette interne Freiheitsgrade der Bewegung zu geben, damit neue Bindungen nicht nur am Rand erzeugt werden können und dann erst in die Kette hineindiffundieren müssen, wie z.B. bei der Reptation. Die hier beschriebenen internen Bewegungen gehen zurück auf Gény und Monnerie /11/. Da deren ursprüngliches Verfahren einen "Bias" (s.u.) beinhaltet, ist es notwendig die hier verwendete Methode genau zu testen. Zusätzlich ergeben sich speziell auf unsere Probleme zugeschnittene Fragestellungen.

III.1.2.1. Dreierbewegungen

Das Gitter hat 12 übernächste Nachbarn ($\ddot{U}NN$) und genau 12 Möglichkeiten $\ddot{U}NN$ zu erreichen, deshalb müssen mindestens 3 Bindungen an einer Bewegung teilnehmen. Für 3 Bindungen hat man, bei festem Ursprung, 36 Kombinationmöglichkeiten, um zu den 24 Plätzen der $\ddot{U}NN$ zu kommen. 12 dieser Plätze werden durch die 12 möglichen t-Zustände (z.B. a b' a) erreicht. Für

die anderen 12 gibt es jeweils 2 g-Zustände (g^+, g^-). Damit ergibt sich als kleinste interne Bewegung ein Wechsel der Orientierung der g-Zustände. Fig. III.4 zeigt eine solche Bewegung innerhalb einer langen Kette. Formal hat man also

$$a \overset{\curvearrowright}{b' c d'} a \longrightarrow a d' c b' a \quad \text{III.7}$$

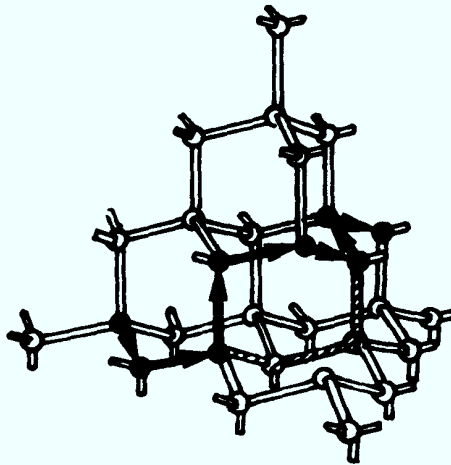


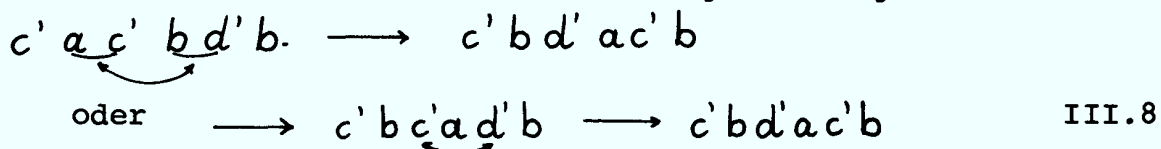
Fig. III.4. Darstellung einer "3-Bondbewegung" auf dem Tetraedergitter.

Bei dieser Bewegung werden keine neuen Bindungsvektoren erzeugt. Neue Orientierungen können nur am Ende der Kette erzeugt werden und dann nach Art eines deGenne'schen Defektes /19,20/ in die Kette hineindiffundieren. Geht man davon aus, daß bei Methoden die innerhalb der Kette neue Orientierungen erzeugen $\tau \propto N^2$ ist, so muß man hier durch das notwendige Hineindiffundieren der Defekte mit mindestens $\tau \propto N^3$ rechnen (vgl. Fig. III.4). Da nur am Rand neue Orientierungen entstehen und bei der Bewegung jeweils nur Bindungsvektoren gleichen Typs (gestrichen oder ungestrichen) ausgetauscht werden können, muß N gerade sein. Dann gehören die erste und die N-te Bindung verschiedenen Untermengen an, andernfalls wäre die Bindungsvektorsequenz einer Untermenge eine Erhaltungsgröße. Zu einer effektiven Simulation benötigt man also weitere Bewegungsmechanismen, die intern

neue Orientierungen erzeugen, dazu benötigt man aber mindestens 4 Bindungen.

III.1.2.2. Viererbewegungen

Auf dem Diamantgitter gibt es zwei Bewegungen mit 4 Bindungen, von denen eine keine neuen Orientierungen erzeugt, z.B.



Da diese Bewegung aus zwei "3-Bondbewegungen" aufgebaut werden kann, ist eine weitere separate Berücksichtigung nicht notwendig. Die zweite Bewegung besteht aus einer Rotation von 4 Bindungen. Fig. III.5 zeigt eine solche Bewegung. Hier wer-

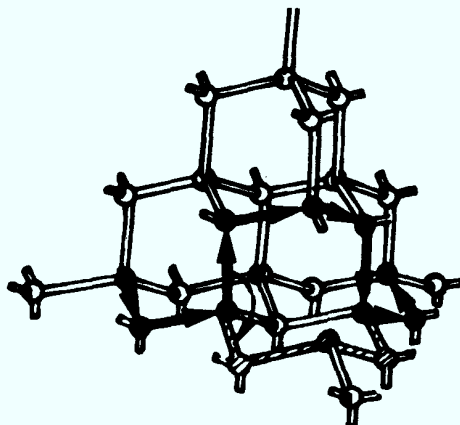
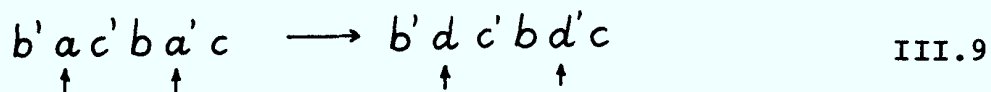


Fig. III.5. Viererbewegung eines inneren Kettenstücks, die Drehung liegt durch die äußeren und inneren Bindungen fest, es ist keine andere möglich, auch keine innere Dreierbewegung.

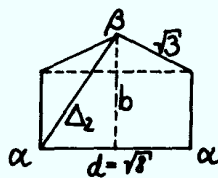
den zwei parallele Bindungen gedreht



Das ist die erste elementare Bewegung, die neue Bindungsvektoren erzeugt (auf kubischen Gittern reichen drei Bindungen, d.h. trotz der kleinen Koordinationszahl benötigt man kaum größere N als auf einem kubischen Gitter um "gleich gut" im asymptotischen Gebiet zu sein). Bei früheren Arbeiten mit

diesen Bewegungsmöglichkeiten wurden Verhakungseffekte ("Entanglements") nicht betrachtet. Für die Dynamik von Vielketten-systemen sind diese Effekte, daß sich Bindungen nicht überschneiden dürfen, wichtig /8/. Bei der vorliegenden Viererbewegung kann während der Rotation keine weitere Bindung oder weiteres Monomer verletzt werden, denn:

Bei der in Fig. III.5 beschriebenen Drehung reicht es zu zeigen, daß der Punkt γ nicht berührt werden kann. γ hat von den Punkten α den Abstand $\Delta_1^2 = 11$ (z.B. t ist nicht erlaubt $(\vec{a} + \vec{b}' + \vec{c})^2 = 11$). Bei der Drehung ist aber der maximale Abstand $\Delta_2^2 = (r_\alpha - r_\beta)^2$ erreicht, wenn alle Bindungen in einer Ebene liegen. Dann hat man



$$\Delta_2^2 = b^2 + \left(\frac{1}{2}d\right)^2$$

mit $b^2 = \left(\sqrt{3} + \sqrt{3 - \left(\frac{1}{2}d\right)^2}\right)^2$

also ist
$$\Delta_2^2 = 6 + 2 \cdot \sqrt{3} < \Delta_1^2 \quad \text{III.10}$$

Man hat damit also erreicht, daß Verhakungseffekte bei dieser Kinetik durch die SAW-Bedingung automatisch berücksichtigt werden.

Da bei den hier gewählten Monte Carlo Verfahren zunächst eine Bindung über Zufallszahlen bestimmt wird, die als innere Bindung der zu bewegenden Sequenz auftritt, hat man 2 Typen von 4-Bondbewegungen. In beiden Methoden können Transbindungen nicht von innen heraus aufgebrochen werden.

III.1.2.3. Kombination der Bewegungen und Tests

Da die Dreierbewegung nicht ausreicht, um ein Kettenmolekül zu simulieren, müssen Dreier- und Viererbewegungen kombiniert werden.

Als erste und einfachste Testgröße wird dabei der quadratische End-zu-End-Abstand $\langle R^2(N) \rangle$ des NRRW's gewählt. Nach Domb und Fisher /13/ gilt (q Koordinationszahl)

$$\frac{\langle R^2(N) \rangle}{\ell^2} = \frac{1 + \frac{1}{q-1}}{1 - \frac{1}{q-1}} \cdot N - \frac{2 \cdot \frac{1}{q-1} \cdot (1 - (q-1)^{-N})}{(1 - \frac{1}{q-1})^2}$$

III.11a

mit $q=4, \ell=\sqrt{3}$

$$\begin{aligned} \langle R^2(N) \rangle &= 6N - \frac{9}{2} (1 - 3^{-N}) \\ &\sim 6N - 4.5 \end{aligned}$$

III.11b

Damit wurde zunächst die Methode nach Gény-Monnerie /11/ getestet. Diese 3-4 GM-Methode funktioniert wie folgt (für NRRW):

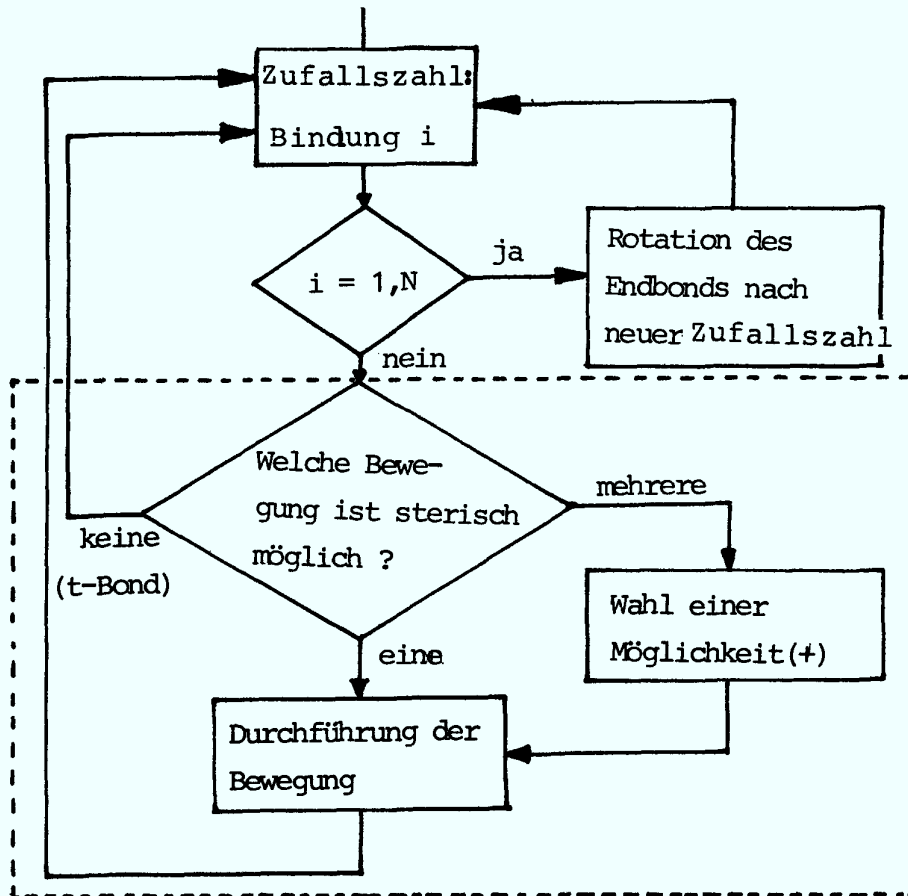


Fig. III.6a. Vereinfachtes Flußdiagramm nach Gény-Monnerie /11/ (3-4-GM). (+) keine eindeutige Aussage bei /11/. Bei den Tests wurde die Wahl über Zufallszahlen gestaffelt.

Tabelle III.1 und Fig. III.7 zeigen die Ergebnisse für $N=12$. Man sieht, daß das Ergebnis innerhalb der Fehlergrenzen nicht mit dem exakten Wert übereinstimmt. Um zu testen, ob dieser Fehler nicht auf Randeffekte zurückzuführen ist, wird die gleiche Rechnung mit einem modifizierten Verfahren wiederholt. In Fig. III.6b ist der eingestrichelte Teil des Flußdiagramms Fig. III.6a in der neuen Form dargestellt. Für dieses Verfahren wurden auch Daten für NRRW's mit $N=18,24$ getestet.

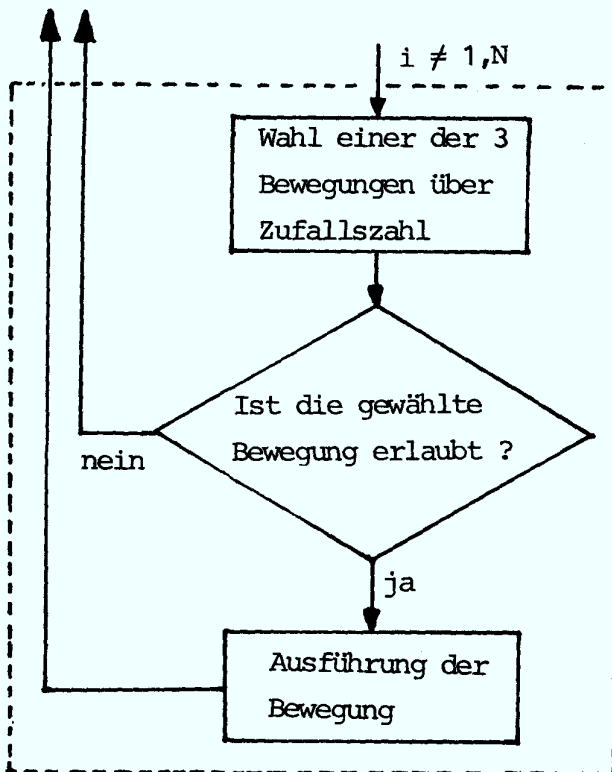


Fig. III.6b. 3-4-Methode als modifizierte Form der 3-4-GM-Methode, hier wird auch die Bewegung über Zufallszahl ausgesucht und danach erst getestet, ob die gewünschte Bewegung erlaubt ist.

In Tabelle III.1 sind alle Ergebnisse zusammengefaßt. Fig. III.7 zeigt die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Zahl der erzeugten Ketten für $N=12$. Entsprechende andere Kurven sind in der Datensammlung des Anhangs A zu finden. Die Fehlerabschätzung ergibt sich aus Fig. III.3. Der Nachteil der neuen 3-4 Bondmethode ist, daß die Bewegungsrate (= Zahl der versuchten Bewegungen/Zahl der erfolgreichen Bewegungen) drastisch abnimmt. Die Abnahme der Bewegungsrate mit der Ketten-

N	$\langle R^2(N) \rangle$			MCS	Bewegungsrate
	exakt	3-4 Beweg.	3-4 GM		
12	67.50	----	70.8 \pm 0.6	$7 \cdot 10^3$	57%
12	67.50	67.0 \pm 0.5	----	$4 \cdot 10^4$	24%
18	103.5	103 \pm 1	----	$4 \cdot 10^4$	23.5%
24	139.5	140 \pm 1	----	$6 \cdot 10^4$	23%

Tab. III.1. MC-Ergebnisse für $\langle R^2(N) \rangle$ im Vergleich mit exakten Ergebnissen. MCS gibt die MC-Schritte an (vgl. Fig. III.7).

länge kommt vom abnehmenden Anteil der beweglichen Endbonds (16.6% N=12, 8.3% N=24). Wie Tab. III.1 zeigt, ergibt die ge-

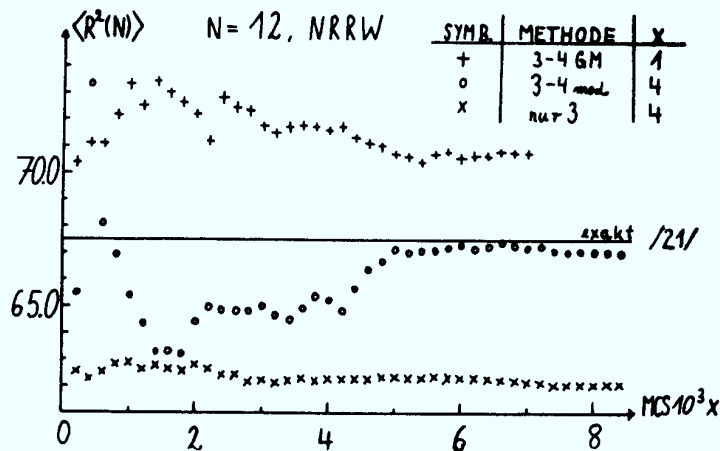


Fig. III.7. $\langle R^2(N) \rangle$ für N=12 gegen die Zahl der MC-Schritte. Dabei besteht 1 MC-Schritt aus N^2 versuchten Bewegungen. Der Faktor x ist so gewählt, daß gleichen Strecken gleiche Zahlen von erfolgreichen Bewegungen entsprechen.

änderte Methode bessere Ergebnisse. Um die Ursache des Fehlers der von Gény und Monnerie /11/ angegebenen Methode zu finden, muß man sich genauer mit der detaillierten Balance befassen.

III.1.2.4. Detaillierte Balance

Im folgenden Kapitel wird die Bedingung der detaillierten Balance für NRRW's untersucht. Da die NRRW's die SAW-Bedingung bis zur sechsten Bindung erfüllen, hier aber nur Bewegungen bis maximal vier Bindungen betrachtet werden, kann man davon ausgehen, daß diese Bewegungen auch für SAW's der detaillierten Balance genügen. Für den einfachen NRRW mit N Bindungen ist jeder Zustand, der sich als Sequenz von Bindungsvektoren (z.B. $\{x\} = a \ b' \ c \ \dots$ vgl. Gl. II.3) eindeutig darstellen läßt, gleich wahrscheinlich. Damit geht die Bedingung der detaillierten Balance

$$P(\{x\}) \cdot W(\{x\} \rightarrow \{y\}) = P(\{y\}) \cdot W(\{y\} \rightarrow \{x\})$$

über in

$$W(\{x\} \rightarrow \{y\}) = W(\{y\} \rightarrow \{x\}) \quad \text{III.12}$$

Die detaillierte Balance läßt sich für die modifizierte 3-4 Methode einfach zeigen. Es genügt innere Sequenzen zu betrachten, da für längere Ketten evtl. Randeffekte unwichtig werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß die i te Bindung als innere Bindung der Dreierbewegung gewählt wird, ist $1/(3 \cdot N)$. Umgekehrt gilt das gleiche, ob die Bewegung erlaubt ist oder nicht. Die Viererbewegung braucht hier nicht berücksichtigt zu werden, da die Endzustände (3 bzw. 4 veränderte Bindungen) unterschiedlich sind. Die Wahrscheinlichkeit, daß i die innere Bindung einer Viererbewegung ist, ist $2/(3 \cdot N)$, denn bei Typ 1 drehen die Bindungen $i-1$, i , $i+1$, $i+2$ und bei Typ 2

$i-2, i-1, i, i+1$ (also führt die Wahl i , Typ 1 zur gleichen Bewegung wie Wahl $(i+1)$, Typ 2). Wiederum liegt die Bewegung, wenn möglich, eindeutig fest. Für die inverse Bewegung gilt dasselbe. Alle anderen möglichen Veränderungen haben wieder andere Endzustände. Damit ist nach Gl. III.12 die detaillierte Balance für NRRW's gezeigt. Da die Entartung durch die beiden Reste der Kette keine Rolle spielt (NRRW), genügt ein solcher Beweis für innere Monomere. Es ist also für diese Methode nur noch zu testen, ob die durch die Dynamik möglichen Zustände $\{x\}$ den ganzen Phasenraum repräsentieren, dazu werden neben $\langle R^2(N) \rangle$ für NRRW's noch weitere Tests für SAW's durchgeführt.

Da grundsätzlich verschiedene Bewegungstypen nach der Wahl einer Bindung erlaubt sein können, ist es ⁶⁰ nicht möglich, das Verfahren nach Gény-Monnerie (Fig. III.6a) auf detaillierte Balance zu testen. Dies ist notwendig, da, falls Gl. III.12 gilt, diese viel schnellere Methode doch anwendbar sein müßte. Deshalb muß man auf einen numerischen Test ausweichen und eine Übergangsmatrix berechnen.

Nach Gl. III.12 ist es nur notwendig, die Zustandsänderungen $W^0(\{x\} \rightarrow \{y\})$ und $W^0(\{y\} \rightarrow \{x\})$ zu zählen, dann soll gelten

$$\alpha_{x \rightarrow y} = \lim_{W^0 \rightarrow \infty} \frac{W^0(\{x\} \rightarrow \{y\})}{W^0(\{y\} \rightarrow \{x\})} = 1 \quad \text{III.13}$$

Da man aber $q(q-1)^{N-1}$ Zustände (eines im Ursprung festsitzenden) NRRW's hat, ist es unmöglich eine repräsentative Übergangsmatrix der Größe $\left(q(q-1)^{N-1}\right)^2$ zu berechnen. Bei den erlaubten Bewegungen für NRRW's sind maximal 6 Bindungen relevant (vgl. Gl. III.7, Fig. III.4, Gl. III.9, Fig. III.5). Dazu

wurden die mittleren 6 Vektoren einer Kette mit 20 Bindungen betrachtet. Da aber eine $4^6 \times 4^6$ Matrix zu groß ist, wurden äquivalente Zustände in Gruppen zusammengefaßt und Übergänge zwischen diesen Gruppen gezählt. Es wurde dann folgendes Verfahren entwickelt.

- 1) Die erste oder die letzte Bindung dieses 6-Tupels bleibt bei einer Bewegung fest, durch Symmetrisieren erreicht man, daß immer die erste Bindung festbleibt, damit sind nur noch 4^{11} Plätze notwendig.
- 2) Die Bindungen werden nach Typen $1 \equiv a, 2 \equiv b, 3 \equiv c, 4 \equiv d$ benannt. Die feste und nach (1) erste Bindung bekommt den Typ 4 und alle anderen Typnummern werden entsprechend zyklisch vertauscht. Damit hat die zweite Bindung der Sequenz nur noch 3 Möglichkeiten.

Also reicht eine Übergangsmatrix der Größe $(3 \cdot 4^4) \times (3 \cdot 4^4)$ ($\approx 560\ 000$ Integer Zahlen). Damit können alle Übergänge dieser inneren Teilkette aus 6 Bindungen in symmetrisierter und auf Anfangsvektortyp \downarrow reduzierter Form gezählt werden. Anhang B gibt die genauen Ergebnisse. Die Übergangsmatrizen wurden, zur Kontrolle der Qualität ihrer Ergebnisse, für beide Fälle berechnet. Dabei wurde der mögliche Bias bei dem Auswahlverfahren nach Gény-Monnerie verstärkt, indem zunächst nach der Dreier- dann nach Vierermethode Typ 1 und dann Typ 2 gefragt wurde. Die so berechnete Übergangsmatrix zeigte für die Methode mit bewiesener det. Balance bereits nach 500-1000 Übergängen in beide Richtungen

$0.97 < \alpha_{x \rightarrow y} < 1.03$ unabhängig von der Art der Übergänge. Bei dem anderen Monte Carlo Verfahren dagegen zeigten die Viererübergänge einen deutlichen Bias von bis zu 30%,

trotz 4-5facher Übergangszahl ! Man kann also davon ausgehen, daß solche Verfahren nicht zulässig sind. Im folgenden wird ausschließlich mit dem verbesserten Monte Carlo Verfahren der 3-4 Bewegung gearbeitet.

III.1.2.5. Abschließende Tests

Zunächst soll kurz auf die Relaxationszeit eingegangen werden. Nach Gl. III.5 wurde $A(t)$ berechnet mit der Normierung $A(0)=1$. Da das Rouse Modell für "ideale Ketten" /16/ berechnet wurde, erwartet man beim NRRW für die Relaxationszeit

$$\tau = \int_0^{\infty} A(t) dt \propto N^2 \quad \text{III.14}$$

Fig. III.8 gibt die Ergebnisse.

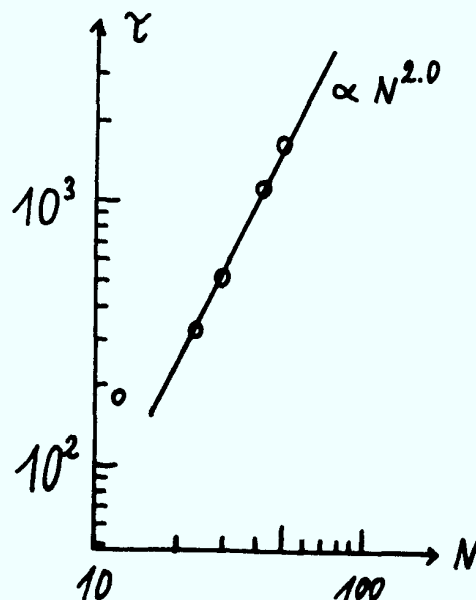


Fig. III.8. Relaxationszeiten für NRRW's nach der modifizierten 3-4 Methode. Bei den Bewegungen wurden in je 50% der Fälle eine Dreierbewegung oder eine Viererbewegung versucht. Für spätere Rechnungen mit vielen Ketten (Kap.V) wurden bis zu 70% Viererbewegungen versucht, um den Vorfaktor der Relaxationszeit zu verringern.

Fig. III.8 zeigt, daß Gl. III.14 erfüllt ist und für große Zeiten die Simulation der Rouse Dynamik äquivalent ist. Durch die Viererbewegung wurde also eine "Cranckshaft-Motion" /20/ eingeführt, die die Relaxationszeit genügend verringert. Damit ist diese Methode, im Gegensatz zum Reptationsalgorithmus zur Analyse dynamischer Eigenschaften geeignet.

Zum Abschluß der Untersuchung der 3-4 Methode wird kurz die Anwendung auf SAW's besprochen. Bei der Simulation ergibt sich nur die zusätzliche Abfrage, ob alle Plätze der Endkonfiguration noch frei sind und die Zustandsänderung damit erlaubt ist. Die Resultate konnten mit exakten Ergebnissen von Wall und Hioe /21/ für $N \leq 20$ verglichen werden. Tabelle III.2 gibt die Ergebnisse an. Hierbei wurde sowohl die Verteilung der x-Koordinate ($x(1)=0$), der quadr. End-zu-Endabstand als auch der Gyrationradius $R_G(N)$

$$\langle R_G^2(N) \rangle = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N+1} (\bar{r}_i - \bar{r}_j)^2 \quad \text{III.15}$$

der die mittlere quadr. Abweichung vom Kettenschwerpunkt beschreibt, bestimmt. Wie Tabelle III.2 zeigt, stimmen sowohl die Ergebnisse der Reptation als auch die der 3-4 Methode hervorragend mit den exakten Ergebnissen überein. Die entsprechenden Plots sind wieder in Anhang A zu finden.

Zusätzlich wurde noch das Diffusionsverhalten kurz analysiert. Dazu wurde der mittlere quadratische Weg des mittleren Monomers i

$$g_i(t) = \langle (\bar{r}_i(t) - \bar{r}_i(0))^2 \rangle = \sum_t (\bar{r}_i(t+t_0) - \bar{r}_i(t_0))^2 / \sum_t 1 \quad \text{III.16}$$

Tab. III.2
 Auf 1 normierte Verteilungen der x-Koordinate. Die exakten Werte sind Ref. 21 entnommen.

x	N = 8		N = 12		N = 16		N = 20				
	exakt	Rept.	exakt	3-4	Rept.	exakt	3-4	Rept.			
0	0.1742	0.1745	0.138710	0.1390	0.1378	0.118060	0.1172	0.1176	0.104108	0.1046	0.1036
2	0.1669	0.1659	0.136066	0.1356	0.1366	0.116665	0.1161	0.1169	0.103208	0.1022	0.1025
4	0.1367	0.1370	0.119690	0.1189	0.1199	0.106520	0.1069	0.1066	0.096343	0.0961	0.0961
6	0.0781	0.0783	0.089260	0.0895	0.0895	0.087662	0.0886	0.0877	0.083427	0.0832	0.0829
8	0.0312	0.0316	0.054796	0.0551	0.0547	0.063562	0.0637	0.0641	0.065972	0.0656	0.0664
10			0.023973	0.0242	0.0237	0.038887	0.0389	0.0386	0.046656	0.0469	0.0468
12			0.006850	0.0071	0.0066	0.019276	0.0191	0.0189	0.028836	0.0297	0.0292
14						0.006871	0.0067	0.0068	0.014999	0.0151	0.0154
16						0.001527	0.0014	0.0017	0.006270	0.0064	0.0065
18									0.001890	0.0020	0.0020
20									0.000344	0.0004	0.0003
$\langle R^2 \rangle$	45.9854	46.1	75.3795	75.1	75.45 ±0.1	106.7811	106.9 ±0.15	107.1 ±0.1	139.7562	140.4	140.2 ±0.4
$\langle R_G^2 \rangle$	7.33214	7.34	11.85232	11.81	11.85	16.71675	16.71	16.72	21.85	21.85	21.88

sowie in analoger Weise die Bewegung in Schwerpunktskoordinaten $g_2(t)$ betrachtet. Sei $\vec{r}_S(t)$ der Ortsvektor des Schwerpunktes zur Zeit t , dann gilt

$$g_2(t) = \left\langle \left\{ \left(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_S(t) \right) - \left(\vec{r}_i(0) - \vec{r}_S(0) \right) \right\}^2 \right\rangle \quad \text{III.17}$$

Nach dem Rouse Modell wird die Bewegung einer Kette durch drei Zeitbereiche bestimmt. Für sehr kurze Zeiten und sehr kleine Abstände ($g_1(t) \ll \ell^2$) hat man eine quasi-freie Diffusion des Monomers (so weit bis die Bindung an die anderen Monomere die Bewegung wesentlich einschränkt). Dieser Bereich interessiert hier nicht weiter. Danach gilt für $\langle R_G^2(N) \rangle \gtrsim g_1(t) \gtrsim \ell^2$, der Bereich, in dem die Rouse'sche Relaxation innerhalb der Kette gegenüber dem Diffusionsverhalten dominiert

$$g_1(t) \propto t^{1/2} \quad \text{III.18}$$

Für große Zeiten, d.h. $g_1(t) > \langle R_G^2(N) \rangle$ dominiert dann die Diffusion der gesamten Kette, d.h.

$$g_1(t) \propto t \quad g_2(t) \propto \text{const.} \quad \text{III.19}$$

Für die Diffusionskonstante D gilt dabei $D \propto N^{-1}$. In Fig. III.9 sind zwei Beispiele für kurze Ketten gezeigt.

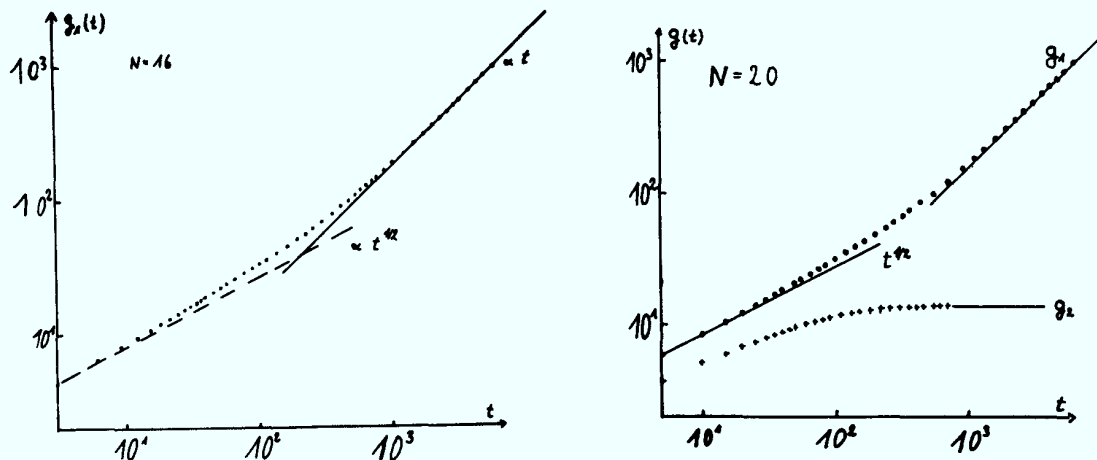


Fig. III.9. $g_1(t)$ und $g_2(t)$ in Log-Log Plot für SAW's mit $N=16, 20$. Die Kurven zeigen das im Text erläuterte Verhalten. Wegen der Rousedynamik des Bewegungsalgorithmus ist die pro Zeiteinheit benötigte Zahl der Bewegungsversuche proportional zur Bindungszahl.

III.1.3 Programmtechnische Anmerkungen

III.1.3.1. Besetzungszahlen, periodische Randbedingungen

Bei den Simulationen von freien Ketten wird grundsätzlich mit periodischen Randbedingungen gearbeitet. Die Seitenlänge a der Grundeinheit muß dabei ein Vielfaches von 4 sein. Solch ein Kasten hat dann $a^3/8$ Gitterplätze. Die Ketten werden dann einfach zurückgeschoben (vgl. Anhang C). Dabei ist für die Simulation freier Ketten zu beachten, daß $a \geq \langle R^2(N) \rangle^{1/2}$ ist, da sonst eine Lösung endlicher Konzentration simuliert wird. Die Abfrage der SAW-Bedingung geschieht über Besetzungszahlen (logische Variable mit Wert `.TRUE.` oder `.FALSE.`).

Damit wird dieser Teil um einen Faktor der Größenordnung N schneller verglichen mit der Abfrage nach allen Abständen. Analoges gilt natürlich bei der Einführung zusätzlicher kurzreichweitiger Energien. Das ist ein entscheidender Vorteil gegenüber vergleichbaren Kontinuumsmodellen /9/. Damit lassen sich allerdings für solche Modelle auf Parallelrechnern keine entscheidenden Zeitgewinne in diesem Programmteil mehr erwarten.

III.1.3.2. Koordinatenspeicher

Im Gegensatz zum Simple Sampling (siehe III.2) hat man nur relativ wenige Ketten ($\lesssim 20\ 000$) über die gemittelt wird. Um aber keine Information zu verlieren, wurde ein einfaches Verfahren entwickelt, nach dem man die gesamten Konfigurationen abspeichern kann. Analog dem Test der det. Balance kann man den Bindungsvektoren die Zahlenwerte 0,1,2,3 geben. Damit läßt sich jede Kette durch die Anfangskoordinaten und eine Sequenz von N Ziffern zwischen 0 und 3 eindeutig beschreiben. Diese Sequenz entspricht aber im Vierersystem genau einer Zahl, z.B. $0\ 2\ 3\ 2\ 1 \triangleq 0 \cdot 4^0 + 2 \cdot 4^1 + 3 \cdot 4^2 + 2 \cdot 4^3 + 1 \cdot 4^4$. Die größte Integer *4 Zahl ist $2^{31}-1$ oder $2 \cdot 4^{15}-1$. Damit kann man in jeder Integer *4 Zahl 15 Bindungen abspeichern. Ein Programmbeispiel einschließlich der Rückrechnung für ein Vielkettensystem ist im Anhang C gegeben. Nur diese Technik ermöglichte die ausführliche Betrachtung großer Systeme mit mehreren Ketten auf der vorhandenen Rechenanlage.

III.1.3.3. Temperaturableitungen thermodynamischer Größen

Um den Kollapsübergang von SAW's zu studieren, werden attraktive nächste Nachbarenergien eingeführt. Sei n_c die Zahl der NN-

Kontakte, die entlang der Kette werden nicht mitgezählt, dann hat die Kette die Energie $E = -n_\epsilon$. Über den Boltzmannfaktor $b(n_\epsilon, T) = \exp(n_\epsilon/T)$ kommt die Temperatur ins Spiel. Beim normalen Simple Sampling (III.2) werden zufällig Zustände generiert, und dann, um Eigenschaften bei Temperatur T zu erhalten, mit dem Boltzmannfaktor gewichtet. Bei den dynamischen Verfahren wird der relevante Weg durch den Phasenraum über die (temperaturabhängige) Übergangswahrscheinlichkeit bei der Erzeugung neuer Konfigurationen festgelegt. Dadurch ergab sich dann die einfache Berechnung physikalischer Größen nach MC-Schritten als arithmetische Mittelwerte z.B. für die

$$\text{Energie} \quad \langle E \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_i \quad \text{III.20a}$$

und die

$$\text{spez. Wärme} \quad \text{III.20b}$$

$$c = \frac{1}{T^2} \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) = \frac{1}{T^2} \left\{ \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_i^2 - \frac{1}{M^2} \left(\sum_{i=1}^M E_i \right)^2 \right\}$$

Änderungen in der Energie $\langle E \rangle$ oder in $\langle R^2(N) \rangle$ zur Integration z.B. der freien Energie, oder Ableitung^{en}, die nicht wie bei c über Schwankungen berechnet werden können, lassen sich nicht so einfach bestimmen. Ansätze zur Bestimmung der Entropie von Spinsystemen über Koinzidenzraten /22/ oder der Integration der freien Energie über viele Stützpunkte der Energie /23/ bzw. einer Kette /24/ wurden früher schon gemacht. Hier soll nun ein anderer Ansatz, der die Berechnung von Temperaturableitungen und Differenzen in der freien Energie oder Entropie in einem engen Bereich um die Systemtemperatur T ermöglicht, vorgestellt werden.

Voraussetzung sei, daß sich die Wege durch den Phasenraum für die simulierte Temperatur T_0 und das gesuchte Verhalten bei T_1 nur schwach unterscheiden, also sollte zwischen T_0 und T_1 kein Phasenübergang erster Ordnung liegen. Weiter sei A eine zu berechnende physikalische Größe. Dann läßt sich $A(T_1)$ analog dem Verfahren beim Simple Sampling wie folgt bestimmen.

Man wichte jeden Zustand i auf dem Integrationsweg durch den Phasenraum, der durch T_0 bestimmt wird, mit dem Verhältnis der Boltzmannfaktoren $\exp(-E_i/T_1)$ und $\exp(-E_i/T_0)$. Dann berechne man den Erwartungswert $\langle A(T_1) \rangle$ durch

$$\langle A(T_1) \rangle = \frac{\left\{ \sum_{i=1}^M A_i (\exp(-E_i/T_1) / \exp(-E_i/T_0)) \right\}}{\sum_{i=1}^M \exp(-E_i/T_1) / \exp(-E_i/T_0)} \quad \text{III.21}$$

Für $T_1 \rightarrow T_0$ geht $(\exp(-E_i/T_1) / \exp(-E_i/T_0)) = \exp\left(-E_i \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$ gegen 1 und man erhält wieder Gl. III.20a. (Bei konventionellem MC-Simple Sampling ist $T_0 = \infty$ und man hat wieder die einfache Boltzmannwichtung.) Damit lassen sich Ableitungen und Integrale nach der Temperatur T nahe bei T_0 bestimmen. Da die Energie $E(T)$ direkt bestimmt werden kann, lassen sich für $T \rightarrow T_0$ über numerische Integration berechnen die freie Energie F

$$\frac{F(T_1)}{T_1} - \frac{F(T_0)}{T_0} = \int_{1/T_0}^{1/T_1} E d\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{III.22a}$$

die Entropie

$$S(T_0) - S(T_1) = \frac{E(T_0)}{T_0} - \frac{E(T_1)}{T_1} + \int_{1/T_0}^{1/T_1} E d\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{III.22b}$$

wobei die Integration mit Schrittweite $\varepsilon \rightarrow 0$ angenähert werden kann. Der in unserem Fall einzig mögliche Test der Methode besteht darin, daß man Größen wie Energie $E(T)$ und spezifische Wärme $c(T)$ über verschiedene Verfahren berechnet: Die Energie $E(T_0)$ wird direkt bestimmt oder über

$$E(T_0) = \frac{\partial}{\partial (1/T_0)} \left(\frac{F}{T_0} \right) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\frac{F(T_0+\varepsilon)}{T_0+\varepsilon} - \frac{F(T_0)}{T_0}}{\frac{1}{T_0+\varepsilon} - \frac{1}{T_0}} \quad \text{III.23}$$

Fig. III.10 gibt das Ergebnis eines solchen einfachen Selbstkonsistenztestes an.

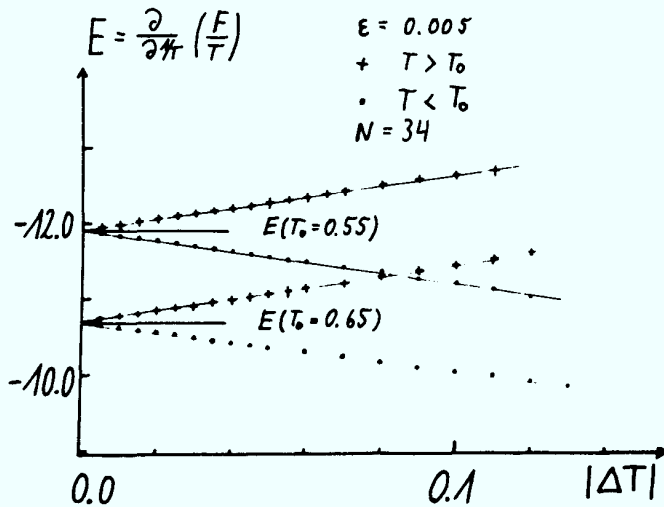


Fig. III.10. SAW, N=34, Rept. T=0.55, 0.65 Berechnung der Energie nach III.23 über Sekantensteigung. F/T wurde nach III.22a bestimmt.

Einen Test, der über die Selbstkonsistenz der Daten hinaus geht, hat man bei der spezifischen Wärme in verschiedenen Formulierungen:

$$\frac{c}{N} = \frac{1}{NT^2} \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) \quad \begin{array}{l} \text{direkte} \\ \text{Bestimmung von } c \end{array} \quad \text{III.24a}$$

$$\frac{c}{N} = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} E = \frac{1}{N} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{E(T+\epsilon) - E(T)}{\epsilon} \quad \begin{array}{l} E \text{ direkt be-} \\ \text{stimmt nach} \\ \text{Gl. III.20,21} \end{array} \quad \text{III.24b}$$

$$\frac{c}{N} = \frac{1}{N} \cdot T \cdot \frac{\partial}{\partial T} S = \frac{T}{N} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{S(T+\epsilon) - S(T)}{\epsilon} \quad \begin{array}{l} S \text{ nach III.22b} \\ \text{numerisch} \\ \text{integriert} \end{array} \quad \text{III.24c}$$

Fig. III.11 gibt die Ergebnisse an. Sie zeigen, daß der direkt nach Gl. III.24a bestimmte Wert von beiden Verfahren für $\epsilon \rightarrow 0$ genau erreicht wird.

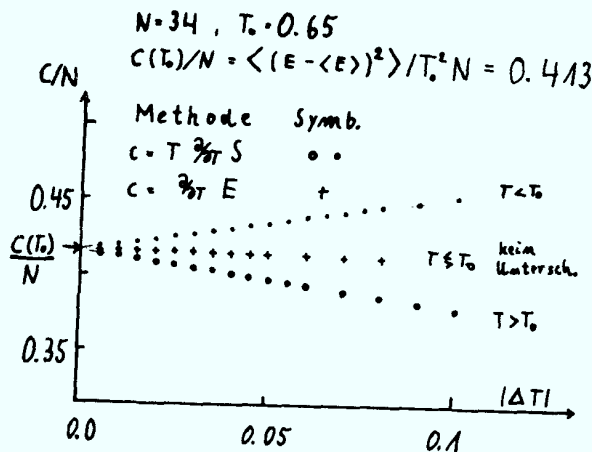


Fig. III.11. C/N nach verschiedenen Verfahren aus Gl. III.24

Besonders die ersten Ableitungen direkt bestimmbarer Größen (Gl. III.24b) geben auch für $\epsilon \neq 0$ gute Ergebnisse, denn für $T \approx 0.65$ soll bei $N=34$ die spezifische Wärme ein Maximum haben (vgl. Kap. IV.1). Dieses Verhalten wird von den nach III.24b bestimmten Werten für c gut wiedergegeben.

Man kann zu dieser Methode abschließend sagen, daß sie Veränderungen nach der Temperatur für $\Delta T \rightarrow 0$ bei direkt bestimmbar GröÙen zuverlässig beschreibt. Über das Vorzeichen der Änderung von c kann man also sofort entscheiden, auf welcher Seite eines Phasenübergangs man sich befindet. Bei einer

Gesamtintegration der freien Energie /23/

$$\frac{F}{T} = -S(\infty) + \int_{\frac{1}{T}=\infty}^{\frac{1}{T}} E(T) d\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{III.25}$$

kann es einen Beitrag zur besseren Bestimmung des Energieverlaufs zwischen den, durch übliches Monte Carlo bestimmten, Stützstellen des Integrals liefern.

III.2 Simple Sampling Verfahren

Die vorangegangenen dynamischen Verfahren zur MC Simulation bieten zwar weitestgehend die Gewähr, die Mittelwerte physikalischer Größen mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, haben allerdings den Nachteil, daß zu jeder Kettenlänge und jeder Temperatur einzelne Läufe durchgeführt werden müssen. Ein solches Verfahren ist aber für umfassende Untersuchungen zu rechenzeitaufwendig. Aus diesem Grunde wird zusätzlich ein "Simple Sampling" (SS) Verfahren angewandt /14,18/, mit dem viele verschiedene Kettenlängen und ganze Temperaturbereiche gleichzeitig betrachtet werden.

III.2.1 Konventionelles Simple Sampling einer Polymerkette

Diese Methode ist schon in anderen Arbeiten /18,25/ ausführlich beschrieben worden. Deshalb soll sie hier nur kurz vorgestellt werden.

Mittels Zufallszahlen wird eine Kette aufgebaut, wobei jeweils $3=q-1$ (NRRW !) Möglichkeiten zur Verfügung stehen. Nach jedem Schritt wird die SAW-Bedingung abgefragt, sobald diese verletzt ist, wird die Kette abgebrochen und eine völlig neue angefangen. Seien nun k Bindungen erfolgreich gewesen, so trägt diese Kette zur Bestimmung der Verteilungsfunktionen der gesuchten Werte für Bindungszahlen $N \leq k$ bei. Die Temperatur wird dann über die Boltzmannwichtung der einzelnen Verteilungen eingeführt, da das obige Verfahren einer Iteration bei der Temperatur $T = \infty$ entspricht. Hat man also z.B. die Verteilung für die Nächste Nachbarkontakte $P_N(i)$ für N Bindungen bestimmt, so kann man Mittelwerte der Energie $E_N(T)$ bei

attraktiver Wechselwirkung berechnen als

$$\langle E(N,T) \rangle = \frac{\left\{ \sum_i i \mathcal{P}_N(i) \exp(i/T) \right\}}{\left\{ \sum_i \mathcal{P}_N(i) \exp(i/T) \right\}} \quad \text{III.26}$$

Analog geht man bei den anderen Größen vor.

Ein großer Vorteil dieser statischen Methode, liegt in der Möglichkeit, die freie Energie $F(N,T)$ und die Entropie $S(N,T)$ zu bestimmen. Die freie Energie eines NRRW bei $T=\infty$ ist exakt bekannt, nämlich

$$\frac{F_{\text{NRRW}}(N, T=\infty)}{T} = -S(N, T=\infty) = -\ln \left\{ (q-1)^N \left(\frac{q}{q-1} \right) \right\} \quad \text{III.27}$$

Mit dem SS-Verfahren kann man die Differenz der freien Energie eines SAW und eines entsprechenden NRRW bei $T=\infty$ direkt über den Quotienten der Zustandssummen

$$\frac{1}{T} (F_{\text{NRRW}}(N, T=\infty) - F_{\text{SAW}}(N, T)) = \ln \left\{ \frac{Z_{\text{SAW}}(N, T)}{Z_{\text{NRRW}}(N, T=\infty)} \right\} \quad \text{III.28}$$

bestimmen, wobei $Z_{\text{SAW}}(T, N)$ die Zustandssumme der generierten SAW's mit N Bindungen ist und Z_{NRRW} die des NRRW's. Würde man NRRW's mit SS konstruieren, so wäre jeder Versuch erfolgreich. Damit wird, wenn die Temperatur z.B. über NN-Kontakte eingeführt wird,

$$\frac{Z_{\text{SAW}}(N, T)}{Z_{\text{NRRW}}(N, T=\infty)} = \frac{\sum_i \mathcal{P}_N(i) \exp(i/T)}{\text{Zahl der Iterationsversuche}} \quad \text{III.29}$$

wobei $\mathcal{P}_N(i)$ = Gesamtzahl der erfolgreich generierten SAW's mit N Bindungen und i NN-Kontakten ist. In Gl. III.29 wird die

freie Energie also als Logarithmus der Summe der Boltzmann-gewichteten Erfolgsraten berechnet.

Im Gegensatz zu dynamischen Verfahren zählt hier jede generierte Kette, da sie von der vorhergehenden völlig unabhängig ist. Man erreicht damit eine einfache Fehlerabschätzung, ohne auf Korrelationen achten zu müssen. Seien m Ketten erfolgreich, dann gilt für den quadratischen Fehler $(\Delta x)^2$ einer physikalischen Meßgröße x

$$(\Delta x(N,T))^2 = B(N,T) \cdot m^{-1} \quad \text{III.30}$$

Die einzige Schwierigkeit steckt in der Größe $B(N,T)$, die sehr stark temperaturabhängig werden kann. Um das zu verdeutlichen, gehen wir der Einfachheit halber wieder von der Energie E aus (nicht notwendig über NN-Kontakte definiert, E kann je nach Modell und Problem für gleiche Konfigurationen unterschiedlich sein !). Seien wieder m Ketten mit N Bindungen generiert. Durch diese m Beispiele ist eine Verteilung $P_N(E_i)$ der Energiezustände gegeben mit $\sum_i P_N(E_i) = 1$. Da jeder mögliche Zustand der Kette beim SS-Verfahren die gleiche Wahrscheinlichkeit hat, wird die Verteilung der E_i -Zustände überall mit gleicher absoluter Genauigkeit bestimmt. Der absolute Fehler erreicht damit 100% der Amplitude dort wo

$$P_N(E_i) \approx m^{-1/2} \quad \text{III.31}$$

Damit sind also Mittelwerte für Temperaturen, in denen sich durch den Boltzmannfaktor das Maximum der Verteilung $P_N(E_i) \cdot \exp(-E_i/T)$ in den Bereich von Gl. III.31 schiebt, völlig sinnlos. Damit sieht man, daß $B(N,T)$ (Gl. III.30) von der

Topologie der Kette und dem speziellen Problem abhängt. Da man aber das Verhalten der Verteilung in ihren Schwänzen nicht exakt kennt, ist es zur Abschätzung der Zuverlässigkeit der Verteilung von SS-Daten für tiefe Temperaturen notwendig, Kontrollrechnungen nach geeigneten dynamischen Methoden (Kap. III.1) durchzuführen. Diese Situation ist, da tiefe Temperaturen in Einzelkettenproblemen besonders interessant sind, nicht voll befriedigend. Es muß daher nach Verfahren gesucht werden, mit denen man Randbereiche einer Verteilung gezielt untersuchen kann.

III.2.2 Biased Sampling

Das hier entwickelte Verfahren zur besseren Berechnung von Verteilungsfunktionen abseits von den Maxima ist eine Verallgemeinerung und Weiterentwicklung einer schon recht alten Idee von Rosenbluth und Rosenbluth /26/ aus dem Jahre 1955. Damals ging es in erster Linie darum, die Statistik von einfachen SAW's (d.h. $T=\infty$) zu verbessern. Die Zahl der Zustände eines SAW's ist bis auf logarithmische Korrekturen gegeben durch q_{eff}^N , wobei q_{eff} einer effektiven Koordinationszahl entspricht. Sei $q_0=q-1$ die Koordinationszahl des NRRW, so ergibt sich als Erfolgsrate $w(N)$ bei der konventionellen SS-Simulation

$$w(N) \approx (q_{\text{eff}}/q_0)^N \quad \text{III.32}$$

wegen $q_{\text{eff}} < q_0$ gilt $w(N) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$ ($w(100) \approx 0.03$ auf dem Diamantgitter s.u.).

Will man nun allgemein "Randbereiche" von Verteilungen besser berücksichtigen, so muß man auf die Definition des SS als Markovprozess zurückgehen. Bei der Iteration von NRRW's auf einem Gitter sind die $q_0 = q - 1$ Möglichkeiten der $i+1$ -ten Bindung nur von der i -ten Bindung abhängig und nicht von der weiteren Vergangenheit der Kette, d.h. man kann das NRRW-SS als Übergänge zwischen den q möglichen Bindungsvektoren interpretieren, unabhängig vom Ort r_i des Monomers. In diesem Sinne hat das Verfahren die Eigenschaften eines Markovprozesses /27/ und erfüllt somit trivialerweise die detaillierte Balance /14/. Betrachtet man nun ein System mit zusätzlichen Einschränkungen (z.B. SAW, SAW im Halbraum, usw.), so wird der beschriebene Markovprozess in dem Moment gestört, indem z.B. die SAW-Bedingung verletzt wird. Man muß also vorher aufhören und mit einem neuen Lauf starten. Diese sehr ungünstige Eigenschaft läßt sich verbessern.

Gegeben sei wieder ein Gitter der Koordinationszahl $q_0 = q - 1$ (NRRW-Koordinationszahl) und eine bis zur i -ten Bindung generierte Kette. Für die $i+1$ -te Bindung gibt es q_0 Möglichkeiten, von denen n^+ vorzuziehen, da z.B. erlaubt, sind und n^- ungünstig, z.B. wegen SAW-Bedingung, sind. Es gilt

$$q_0 = n^+ + n^- \quad \text{III.33}$$

Beim konventionellen SS hat jeder Versuch der $i+1$ -ten Bindung die Wahrscheinlichkeit $p = 1/q_0$ und in den Verteilungsfunktionen (Gl. III.29) \mathcal{P}_N das statistische Gewicht $W=1$. Um die n^+ -Richtungen häufiger zu berücksichtigen, führt man einen "Biasfaktor" $Q \geq 1$ ein und modifiziert die Wahrscheinlichkeiten

$$p^+ = p \cdot \sqrt{Q} = \frac{\sqrt{Q}}{q_0} \quad \text{für die } n^+ \text{-Richtungen} \quad \text{III.34}$$

$$p^- = \frac{p}{\sqrt{Q}} = \frac{1}{p \cdot \sqrt{Q}} \quad \text{für die } n^- \text{-Richtungen}$$

Diese geänderten Wahrscheinlichkeiten werden auf 1 normiert.

Damit hat man als neue Wahrscheinlichkeiten:

$$\begin{aligned} p_0^+ &= Q / (n^+ Q + n^-) \\ p_0^- &= 1 / (n^+ Q + n^-) \end{aligned} \quad \text{mit } n^+ p_0^+ + n^- p_0^- = 1 \quad \text{III.35}$$

über die Beziehung $q_0 = 1/p$ kann man

$$q^+ = 1/p_0^+ \quad \text{und} \quad q^- = 1/p_0^- \quad \text{III.36}$$

als "theoretische" Koordinationszahlen für die günstigen und ungünstigen Bindungen bezeichnen. Die "theoretische" Koordinationszahl für die ungünstigen Möglichkeiten ist sehr hoch ($\rightarrow \infty$ für $Q \rightarrow \infty$), d.h. diese spezielle Möglichkeit wird sehr unwahrscheinlich. Um aber die richtigen Verteilungsfunktionen zu bekommen, muß man das statistische Gewicht generierter Ketten korrigieren. Üblicherweise hat jede Kette das statistische Gewicht $W=1$. Bei der konventionellen Berechnung hat jeder Schritt die Wahrscheinlichkeit q_0^{-1} , also eine spezielle Konfiguration immer die Wahrscheinlichkeit q_0^{-N} , der Einfachheit halber wird $W=1$ gesetzt, so daß sich z.B. Gl. III.29 ergibt, ohne q_0^{-N} noch zu kürzen. Für das "Biased Sampling" muß man nun die ungestörte mit der modifizierten Wahrscheinlichkeit vergleichen. Das statistische Gewicht einer neuen Bindung i ist dann gerade das Inverse der auf die ungestörte Wahrscheinlichkeit normierten "biased" Wahrscheinlichkeit. Sei also $W(i) = W^+(n^+, n^-)$ das statistische Gewicht des i -ten Bonds, wenn nach Gl. III.35

eine der q_0 Richtungen generiert wurde, dann gilt

$$W(i) = \begin{cases} W^+(n^+, n^-) = p/p_0^+ = q^+/q_0 = \frac{Q n^+ + n^-}{Q(n^+ + n^-)} & \text{falls eine } n^+ \text{ - Richtung gew\u00e4hlt wurde} \\ W^-(n^+, n^-) = p/p_0^- = q^-/q_0 = \frac{Q n^+ + n^-}{n^+ + n^-} & \text{falls eine } n^- \text{ - Richtung gew\u00e4hlt wurde} \\ W(q_0) = 1 & \text{alle } q_0 \text{ Richtungen gleichberechtigt} \end{cases} \quad \text{III.37}$$

Damit ergibt sich f\u00fcr das gesamte statistische Gewicht $W(N, \{\vec{r}\})$ einer Kette mit N Bindungen und der Konfiguration $\{\vec{r}\}$

$$W(N, \{\vec{r}\}) = \prod_{i=1}^N W(i) \quad \text{III.38}$$

Bei vielen praktischen Anwendungen (s. z.B. Kap. IV.3.) liegen n^+, n^- fest, oder alle erlaubten Richtungen sind gleichberechtigt, wodurch $W(N, \{\vec{r}\})$ zu einer Potenz eines festen "Biasfaktors" wird. In den Verteilungsfunktionen werden nicht mehr die Zahl der Ketten sondern die Summe der statistischen Gewichte der jeweiligen Ketten abgespeichert. Die freie Energie wird dann analog III.29 berechnet.

Der Sinn dieses Verfahrens liegt darin, Bereiche einer Verteilungsfunktion, die. z.B. bei speziellen Temperaturen T das Verhalten des Systems bestimmen, besonders genau zu berechnen. Man kann damit analog dem konventionellen SS (Kap. III.2.1) die folgende Fehlerabsch\u00e4tzung durchf\u00fchren. Jede spezielle Konfiguration ist gleich wahrscheinlich, d.h. entlang der gesamten Verteilung ist der absolute Fehler gleich und $\propto m^{-1/2}$ bei ^m generierten Ketten und es gilt Gl. III.30. Nehmen wir als Beispiel eine Kette mit einer Konfiguration $\{\vec{r}\}$ unter den gew\u00e4hlten Bedingungen. Ihr statistisches Gewicht sei

$W(N, \{\vec{r}\}) \ll 1$. Diese Konfiguration wird wegen des Bias $1/W(N, \{\vec{r}\})$ zu oft erzeugt. Damit wird der Fehler für Bereiche einer Verteilungsfunktion, die typischerweise aus Konfigurationen bestehen, die ein ungefähr gleiches Gewicht haben, um einen Faktor $\approx (W(N, \{\vec{r}\}))^{1/2}$ reduziert. Es besteht nunmehr die Aufgabe je nach Problem die passende "Biasstruktur" zu finden, um entweder einen möglichst großen Temperaturbereich oder den speziellen Teil einer Verteilung gut zu beschreiben. Dort wo im folgenden dieses Verfahren Verwendung fand, wird eine ausführliche Analyse vorangestellt.

Der pure SAW bei $T = \infty$ und Biasfaktor $Q = \infty$ ergibt den Grenzfall, der von Rosenbluth und Rosenbluth /26/ betrachtet wurde (Quadratgitter) und von McCrackin /28, siehe Kap.IV / angewandt wurde. Meirovitch gibt ein anderes Verfahren an /29/, das nur den Fall $Q = \infty$ kennt. Er versucht ohne Korrektur des Bias in Anlehnung an Methoden von Alexandrowicz /30/ die Entropie eines SAW über die Anzahl der möglichen neuen Schritte abzuschätzen. Er ist dabei weniger an der N-Abhängigkeit als an Absolutwerten interessiert.

Zur Darstellung der Chancen und Gefahren, die im "Biased"-SS stecken, sei hier der SAW mit attraktiver NN-Wechselwirkung auf dem Diamantgitter kurz analysiert. Als ungünstige Richtungen werden die verbotenen Bindungen gewählt, die zum Abbruch der Kette führen. Deshalb ergeben sich als Faktoren mit $q_0 = 3$ für die Berechnung des statistischen Gewichts nur

$$W = 1, \quad W^+(2,1) = \frac{2Q+1}{3Q}, \quad W^+(1,2) = \frac{Q+2}{3Q} \quad \text{III.39}$$

Da hier nur eine qualitative Wertung des "Biased Sampling" beabsichtigt ist, beschränke ich mich auf die Verteilungsfunktion der NN-Kontakte $P(\text{KONT})$. Zunächst zeigt Tabelle III.4 daß sowohl SS ohne Bias ($Q=1$) und SS mit starkem Bias ($Q=100$) in der Lage sind, Verteilungen gut zu bestimmen, falls man nur lange genug rechnet.

KONTAKTE	P (KONT)		
	exakt	Q=1	Q=100
0	0.49843	0.49734	0.49792
1	0.30981	0.30922	0.31017
2	0.13462	0.13483	0.13475
3	0.043693	0.044286	0.043682
4	0.011409	0.012022	0.011445
5	0.0018338	0.0020626	0.0018373
6	0.00020352	0.0002390	0.00020153

Tab. III.4. Normierte Verteilungen der NN-Kontakte $P(\text{KONT})$ für einen SAW mit 18 Bindungen im Vergleich mit Ergebnissen exakter Abzählungen /31/; es wurden jeweils ca $2 \cdot 10^6$ Ketten generiert.

Aber die Tabelle zeigt schon, daß für große Q die Werte für größere Energien kleinere Fehler aufweisen. Wie sich das für längere Ketten auswirkt, läßt sich am besten an den Fig. III.12, III.13 erläutern. Fig. III.12 zeigt, wie sich die generierte Verteilung durch den Bias (ohne Korrektur) verschiebt. Dabei deutet sich die Tendenz an, daß der Bias in der hier gewählten

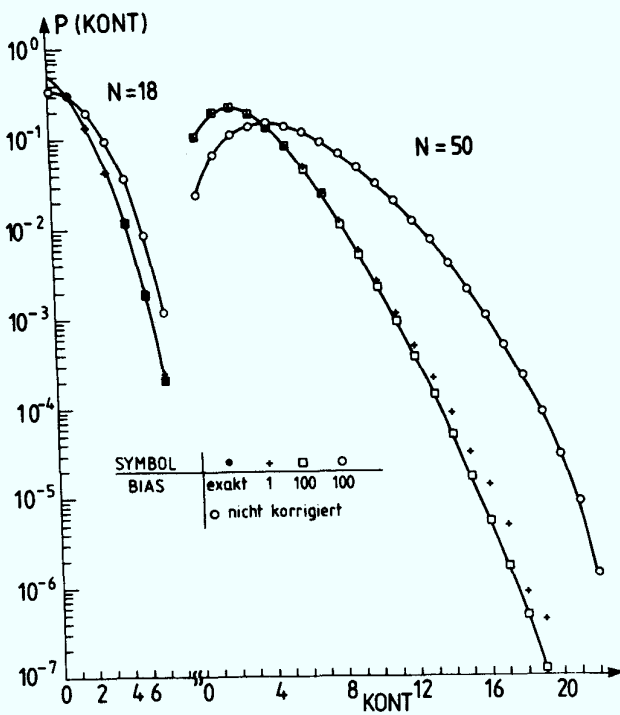


Fig. III.12. $P(KONT)$ für $N=18$ (links) und $N=50$ (rechts). Die durch \circ bestimmte Kurve zeigt eine unkorrigierte Verteilung mit Bias $Q=100$, durch \square wird die gleiche Verteilung in korrigierter Form wiedergegeben.

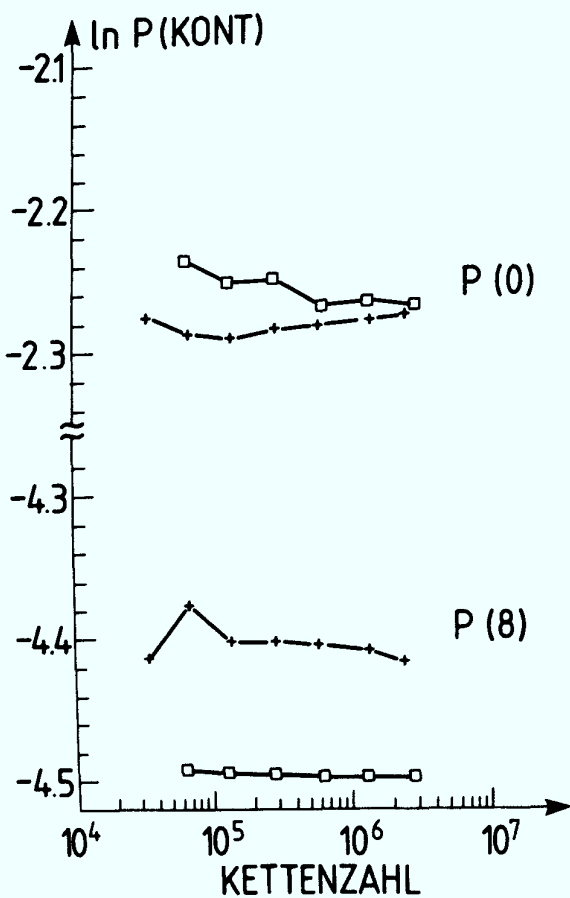


Fig. III.13. Entwicklung von $P(KONT)$ mit der Zahl der generierten Ketten mit $Q=1$ (+) und $Q=100$ (\square) für dasselbe System wie Fig. III.12.

Form dichtere Konfigurationen gegenüber den stark ausge-
dehnten bevorzugt. Dieser Effekt wird sich mit steigendem N
verstärken. Das wird unterstützt durch Fig. III.13. Sie zeigt,
daß für $Q=1$ $P(0)$ schneller einen asymptotischen Wert erreicht
als $P(8)$ und genau umgekehrt für $Q=100$. Man muß also insbeson-
dere bei sehr langen Ketten genau überlegen, welchen Tempera-
turbereich man betrachtet. Auch läßt diese spezielle Form des
Bias (andere u.U. schon) keine Interpretation des SS als Si-
mulation bei einer bestimmten Temperatur zu, da

$$W^+(1,2) = \frac{Q+2}{3Q} \neq (W^+(2,1))^2 = \frac{4Q^2+4Q+1}{9Q^2} \quad \text{III.40}$$

Das kann aber auch bedeuten, daß je nach gewähltem System und
gewählter Biasstruktur topologisch verschiedene Konfigurationen,
die z.B. in Bezug auf die Energie (E) zum gleichen Bereich der
Verteilung $P(E)$ beitragen, verschieden bevorzugt werden und
somit verschieden genau erfaßt werden.

Diese Bemerkungen zeigen auch die Bedeutung der Kontroll-
rechnungen mit dynamischen Methoden. Zusammenfassend kann man
sagen, daß die verschiedensten denkbaren Möglichkeiten einen
"Bias" in ein "Simple Sampling" Verfahren, nicht nur für Poly-
mere, zur genaueren Analyse bestimmter Situationen einzuführen
zu einem wertvollen Werkzeug werden, falls sie kontrolliert
angewandt werden. Außerdem bieten sich interessante Anwen-
dungen bei der Simulation von Diffusionsprozessen an, wenn
man das geänderte statistische Gewicht eines jeden Schritts
als innere geänderte mikroskopische Zeit auffaßt /32/. Erste
Versuche in dieser Richtung erscheinen vielversprechend.

III.2.3 Technische Anmerkung zum Simple Sampling

III.2.3.1. Verteilungen

Bei SS-Verfahren kann man keine zeitliche Entwicklung betrachten oder Mittelwerte als Zeitintegral interpretieren, wie bei dynamischen Verfahren. Es ist deshalb sinnvoll nur Verteilungsfunktionen zu berechnen. Als Beispiel sei die Energie $\langle E(N,T) \rangle$ (z.B. N-N-Kontakte) und der End-zu-End-Abstand $\langle R^2(N,T) \rangle$ einer Kette mit N Bindungen genannt. Die Temperatur wird über den Boltzmannfaktor eingeführt. Sei $E_i=i$ und $P_{N,E}(i)$ die Wahrscheinlichkeit, daß die Kette die Energie $E_i=i$, und sei analog $P_{N,R}(r^2, i)$ die Wahrscheinlichkeit, daß die Kette die Energie $E_i=i$ und den quadratischen Endenabstand $R^2(N,T)=r^2$ hat, so gilt

$$\langle E(N,T) \rangle = \frac{\sum_i i \cdot P_{N,E}(i) \cdot \exp(-i/T)}{\sum_i P_{N,E}(i) \cdot \exp(-i/T)}$$

III.41

$$\langle R^2(N,T) \rangle = \frac{\sum_{r^2} \sum_i r^2 P_{N,R}(r^2, i) \cdot \exp(-i/T)}{\sum_{r^2} \sum_i P_{N,R}(r^2, i) \cdot \exp(-i/T)}$$

Analog diesen Formeln werden auch alle weiteren Größen in den späteren Rechnungen aus SS-Methoden bestimmt.

III.2.3.2. Lineare Indizierung, Besetzungszahlen

Bei den Simple Sampling Verfahren wird ein kubisches Gitter der Größe $L \times L \times L$ durchnumeriert, damit erhält man für die Raumkoordinaten x, y, z

$$\begin{aligned} \Delta x = 1 &\longrightarrow 1 \\ \Delta y = 1 &\longrightarrow L \\ \Delta z = 1 &\longrightarrow L^2 \end{aligned}$$

III.42

und analog hat man für die Bindungsvektoren und Positionen der nächsten Nachbarn (Gl. II.2)

$$\begin{aligned}\vec{a} &= (1, 1, 1) \longrightarrow 1 + L + L^2 \\ \vec{b} &= (1, -1, -1) \longrightarrow 1 - L - L^2 \\ \vec{c} &= (-1, 1, -1) \longrightarrow -1 + L - L^2 \\ \vec{d} &= (-1, -1, 1) \longrightarrow -1 - L + L^2\end{aligned}\tag{III.43}$$

Das Gerüst für das Diamantgitter bildet ein einfach kubisches Gitter mit Einheitswürfel der Kantenlänge 1. Das hat den Nachteil, daß nur 1/8 der Plätze vom Polymer eingenommen werden können. Wegen der Einfachheit des zugehörigen Algorithmus aber ist das insgesamt am günstigsten. Dieses Verfahren ist allerdings sehr speicherplatzintensiv. Für die SS Simulation einer Kette mit $N=100$ Bindungen benötigt man theoretisch einen Kasten der Größe $(2N)^3=200^3$, wenn man in der Mitte startet und die Kette aufbaut. Da i.A., bis auf Halbraumprobleme, symmetrisch generiert wurde, d.h. es wurden abwechselnd an beiden Enden Bindungen angefügt, reicht eine Kastengröße von 100^3 . Da die vollständig gestreckten Zustände aber extrem unwahrscheinlich sind, erwies sich in der Praxis ein Kasten von 100^3 als ausreichend für Ketten bis zu einer Länge von $\approx 120-130$ Bindungen. Die SAW-Bedingungen bzw. die Energien bei NN-Energien können dann sehr einfach bestimmt werden, indem man fragt, ob diese Plätze besetzt sind oder nicht. Trotz dieses einfachen Verfahrens bleibt der Nachteil des extremen Speicherplatzbedarfs (der i.A. benutzte Computer IBM 3033 hat 4MB Kernspeicher $\hat{=}$ 100^3 Zahlen). Dazu wurden 5 verschiedene Methoden, Besetzungszahlen darzustellen, getestet. Tabelle III.5 gibt einen Überblick. Daraus ergibt sich als einzige sinnvolle Speicherorganisation ein LOGICAL*1 Besetzungszahlfeld. Insbesondere erweist es sich als sehr wichtig, bei laufenden Berechnungen

Tab.III.5 bei Gl.III.43

Besetzungszahlfeld	Speicher	Rechenzeit	
		(a)	(b)
INTEGER * 4	V_o	≈ 6-7sec	
LOGICAL * 4	V_o	5.7 sec	6.4 sec
INTEGER * 2	$V_o/2$	≈ 10 sec	
LOGICAL * 1 (1 Byte)	$V_o/4$	9.5 sec	15.9 sec
PL 1 Bitprocessing	$V_o/32$	≥ 120 sec	

Tab. III.5. Zeit und Speicherplatz zum Auffüllen und gleichzeitigen Abfragen einer Matrix $M(100,10000)$. Die Rechenzeit unter (a) gibt das Rechnen entlang der Feldorganisation ($M(1,1)$, $M(2,1)$, ...), (b) den entgegengesetzten Weg an. Das Bitprocessing der Programmiersprache PL1 erwies sich als extrem langsam. Die Rechenzeitangaben haben wegen laufender Änderungen an den Compilern nur relative Aussagefähigkeit, es wurde jeweils die höchste Optimierung benutzt.

auch anderer Felder, auf die maschineninterne Matrixorganisation zu achten ! Andere Verfahren, wie z.B. "linked allocation" (vgl. Knuth /33/) sind für diese Probleme nicht geeignet.

III.3 Zufallszahlen

Für die Rechnungen wurden verschiedene Zufallszahlengeneratoren sowohl auf Schnelligkeit als auch auf statistische Qualitäten getestet. Zur Auswahl standen fünf verschiedene Generatoren. Tabelle III.6 gibt einen ersten Überblick und Zeitvergleich. Man sieht, daß der R250 von Stoll und Kirkpatrick /34/

<u>Random Generator</u>	<u>T (sec)</u>
RANDU /35/	56
RANDUX /35/	60
RANDO /35/	75
GGUBS /36/	67
R 250 /34/	44

Tab. III.6. Zeitvergleich der verschiedenen Random Generatoren in einem normalen SS-Program mit 60 000 Versuchen, eine Kette aufzubauen. Das reicht für gleiche Kettenlängenverteilungen. Es wurden jeweils nur einzelne Zufallszahlen bestimmt.

das schnellste Verfahren ergibt, das verbessert sich noch weiter, wenn die von der vorherigen Kette "verbrauchten" Zufallszahlen auf einen Schlag neu generiert werden. Die zweit-schnellste Routine ist dafür bekannt, daß die Statistik für MC-Simulationen nicht reicht, sie wurde hier nur zum Zeitvergleich hinzugefügt. Da die absolute Schnelligkeit der Zufallszahlengeneratoren nur im Zusammenhang mit dessen Einfluß auf die Rechenzeit hier typischer Programme gesehen werden muß, wurden für diesen Test normale SS-Programme für SAW's benutzt, was zeigt, daß die Wahl der schnellsten Routine durchaus wichtig ist. Zu den schon in der Literatur gegebenen Tests über die Güte der Statistik der verschiedenen Verfahren wurde mit der dynamischen 3-4-Methode ein kurzer SAW von 16 Bindungen, für den die Ergebnisse exakter Abzählungen vorliegen, simuliert.

Tabelle III.7 gibt die Ergebnisse an.

Random-Generator	$\frac{1}{5}$ MCS	$\langle R^2(N) \rangle$	$\langle R_G^2(N) \rangle$	P(x=0)	P(x=8)	P(x=16)
exakt	----	106.8	16.71	0.11806	0.063562	0.001527
R 250 /34/	3246	106.9 ± 0.4	16.70	0.11650	0.06373	0.001475
GGUBS /36/	3100	106.2 ± 0.4	16.71	0.11945	0.062905	0.00133
RANDUX /35/	3150	105.1 ± 0.4	16.55	0.11880	0.06301	0.001395

Tab. III.7. Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Zufallszahlengeneratoren bei der Simulation eines 16 Bond SAW (3-4 Methode, gleiche Gesamtrechnenzeit) mit den exakten Abzählungen von Wall und Hioe /21/. P(x) ist die Wahrscheinlichkeit, daß $|x_1 - x_{N+1}| = x$ (Zeit je 60 Minuten).

Insgesamt kann man daraus folgern, daß der R250 von Kirkpatrick und Stoll /34/ das günstige Verfahren angibt. Diese Routine wird in den folgenden Untersuchungen ausschließlich benutzt.

IV. STATISCHE EIGENSCHAFTEN VON EINZELNEN KETTENMOLEKÜLEN
AUF TETRAEDERGITTERN

In den folgenden Abschnitten werden die Eigenschaften einzelner Polymere unter verschiedenen topologischen Randbedingungen untersucht. Dazu ist es zunächst notwendig, den am besten bekannten Fall, den Kollapsübergang, detailliert zu studieren, und einen Vergleich mit existierenden Skalenüberlegungen anzustreben. Zusätzlich zu diesen globalen Eigenschaften sollten wegen des gewählten Gitters einige für kurze Alkane typische Kurzketteneffekte untersucht werden. Dies wird in Kap. IV.1 geschehen. In Kap. IV.2 wird dann die Kette im zufällig verdünnten Gitter untersucht, um den Einfluß der Gitterunordnung auf Statistik des Polymers zu testen. Dabei ist der Fall von besonderem Interesse, bei dem das für das Polymer zur Verfügung stehende Gitter dem Perkolations-schwellwert nahe kommt. Abschließend wird im Kap. IV.3 eine ausführliche Studie des Adsorptionsphasenübergangs präsentiert.

Bei all|den folgenden Untersuchungen zur Statik wird mit Konzepten der Universalität und der Skalentheorie gearbeitet. Nachdem de Gennes /5/ erkannt hatte, daß sich der SAW über den $n \rightarrow 0$ Übergang des n -Vektormodells des Magnetismus darstellen läßt, erfuhr die statistische Physik von Polymeren einen deutlichen Aufschwung. Eine sehr einfache und klare Ableitung dieses Übergangs ist in Ref. /6/ gegeben. Gegeben sei ein System mit ferromagnetisch gekoppelten n -komponentigen Spins. Sei nun $\Gamma(\vec{r}) = \langle S(\vec{0}) \cdot S(\vec{r}) \rangle$ die Korrelationsfunktion zwischen zwei Spins

am Ort $\vec{0}$ und \vec{r} . Dann kann gezeigt werden, daß für $n \rightarrow 0$ in einer Hochtemperaturentwicklung gilt

$$\Gamma(\vec{r}) \underset{n \rightarrow 0}{=} \sum_{N=0}^{\infty} K^N \cdot Z(N, \vec{0}, \vec{r}) \quad \text{IV.1}$$

mit $K=J/T$ der Kopplungskonstanten und $Z(N, \vec{0}, \vec{r})$ gleich der Zahl aller SAW's zwischen $\vec{0}$ und \vec{r} mit N Bindungen. Geht man mit $K \rightarrow K_c^-$ ($T \rightarrow T_c^+$), so strebt die Korrelationslänge gegen unendlich, was umgekehrt bedeutet, daß unbeschränkt lange SAW's zur Korrelationsfunktion einen endlichen Beitrag leisten (d.h. $K \rightarrow q_{\text{eff}}$, der eff. Koordinationszahl des SAW's). Damit kann gezeigt werden, daß die Korrespondenz

$$\frac{1}{N} \longleftrightarrow \frac{T-T_c}{T_c} \quad \text{IV.2}$$

bei der Übertragung auf das Polymerproblem gilt. Das bedeutet, mit der Korrelationslänge ξ im Magneten

$$\xi \propto \left| \frac{T-T_c}{T_c} \right|^{-\nu}$$

für das Polymer

$$\xi \propto \langle R^2 \rangle^{1/2} \propto N^{\nu} \quad \text{IV.3}$$

Dabei ist dieses ν nur von der Dimension d und nicht vom Gitter abhängig, es gilt $\nu_{d=3} \approx 0.59$. Ansonsten hat sich die Flory-Formel $\nu = \frac{3}{2+d}$, die für $d=1$ und $d=4$ exakt ist, als erstaunlich genau erwiesen. Man kann nun die Statistik von Kettenmolekülen wie kritische Phänomene behandeln und analog die anderen Exponenten γ, α usw. definieren. Für die Anwendung z.B. in numerischen Untersuchungen bedeutet das, daß man für $N \rightarrow \infty$ ($N \geq 100$!) immer eine Skalenanalyse mit N als einer Variable machen kann. Andererseits wurden mit feldtheoretischen Renormierungen viele

Ergebnisse gewonnen /37-39/, die mittels MC-Analyse ergänzt und z.T. überprüft werden können. Obwohl der $n \rightarrow 0$ Übergang zunächst rein formaler Natur ist und jeder Anschauung entbehrt, konnten auch hier einige Fortschritte erzielt werden /40/. Dabei wird der Aufbau eines SAW als Hoppingprozess mit Gedächtnis aufgefaßt, was in etwa der SS-Generierung von Ketten entspricht.

IV.1 Kollapsübergang einer Kette mit attraktiver NN-Wechselwirkung

Die Frage, was passiert, wenn neben der abstoßenden Wechselwirkung (der SAW Bedingung) eine zusätzliche attraktive längerreichweitige Wechselwirkung auftritt, hat seit längerem viele Autoren beschäftigt, siehe z.B. /8/. Man kann hierbei im Prinzip drei Bereiche unterscheiden. Im ersten dominiert die abstoßende Wechselwirkung der SAW-Bedingung. Senkt man die Temperatur ab, so erreicht man die Θ -Temperatur $T=\Theta$, bei der sich die anziehenden und abstoßenden Teile der Wechselwirkung effektiv kompensieren /1,2/. Unterhalb dieser Temperatur gewinnt der attraktive Teil und die Kette kollabiert. Da die vorliegenden Theorien zu diesem Übergang den Fall nur einer Kette behandeln, muß man bei Experimenten mit extrem verdünnten Lösungen arbeiten, um Überlappungseffekte zu vermeiden. Es ist deshalb schwierig eine komplette Analyse des Phasenüberganges experimentell durchzuführen /41,42/, was zur Folge hat, daß immer nur Einzelaspekte analytischer Theorien /5,39,43-49/ untersucht wurden.

Damit ist neben den in der Einleitung genannten Gründen klar, daß Computereperimente durchaus wichtig sind, um einen mehr vollständigen Test der theoretischen Vorstellungen zu ermöglichen. Deshalb wurden in der Vergangenheit schon verschiedene MC-Untersuchungen durchgeführt, sowohl auf Gittern /50-54/ als auch im Kontinuum /55,56/. Für Gitter wurden zusätzlich Abzählungen durchgeführt /57,58/, die aber nur für kurze Ketten ($N \leq 20$ je nach Gitter) möglich waren. Insgesamt betrachtet erscheint es sinnvoll, eine Gesamtbetrachtung des Kollapsüber-

ganges unter Berücksichtigung der verschiedenen Theorien durchzuführen. Dabei ist nicht immer zu erwarten, daß man mit den zur Verfügung stehenden Kettenlängen den asymptotischen Bereich ($N \rightarrow \infty$) erreicht. Deshalb kann eine notwendige Extrapolation u.U. schwierig werden. Im Einzelfall wird darauf detailliert eingegangen. Andererseits besteht natürlich auch Interesse daran, typische Effekte kurzer Alkane (charakteristische Länge $10 \lesssim n \lesssim 10^2$ mit $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$) zu untersuchen. Diese Kettenmoleküle erfüllen bei Zimmertemperatur für die C-C Bindungen bis auf $\pm 3^\circ$ /53/ die Tetraederstruktur. Es wird also in diesem Abschnitt versucht, sowohl asymptotische Eigenschaften, die nicht vom speziellen Modell abhängen, als auch modellspezifische Eigenschaften zu untersuchen. Zunächst wird ein kurzer Überblick über die Ergebnisse der asymptotischen Theorien gegeben und im Anschluß daran mit den numerischen Resultaten verglichen.

IV.1.1 Theorie des Kollapsübergangs

Grundlage für die theoretische Beschreibung des Kollapsphasenübergangs ist wieder das $n \rightarrow 0$ Theorem. Mit dieser Analogie ist der θ -Punkt ein trikritischer Punkt. Als θ -Punkt bezeichnet man nun jenen Punkt im Phasendiagramm Fig. IV.1, bei dem für $N \rightarrow \infty$ sich der anziehende und der abstoßende Teil der Monomer-Monomer-Wechselwirkung genau aufheben /1,2,44/.

Physikalisch bedeutet diese Florysche Definition /1,2/, daß in einer Virialentwicklung der zweite Virialkoeffizient verschwindet, oder in den Diagrammen der modernen Störungstheorie

/45/

$$\left. \right\} \dots \left\{ = 0 \quad \text{aber} \quad \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \neq 0$$

IV.4

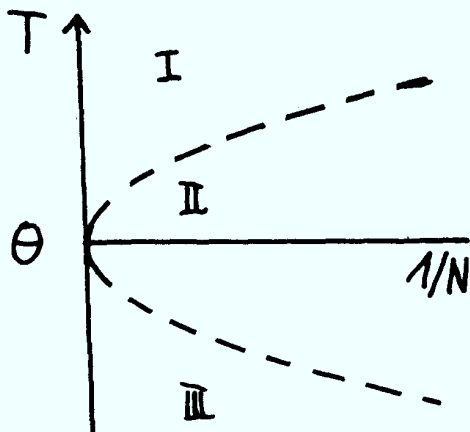


Fig. IV.1. Phasendiagramm /48/ für ein einzelnes Polymer, $1/N$ ist die reziproke Kettenlänge, die gestrichelte Linie gibt die Grenze zwischen den einzelnen Regionen an.

Die nach dieser Definition nicht verschwindenden Diagramme der Dreiteilchenwechselwirkung /45,44/ sorgen dafür, daß sich die reale θ -Temperatur verschiebt (also nicht genau dort ist, wo der Floryparameter $\chi=1/2$). Damit ergibt sich in den drei Bereichen

$$\langle R^2(N) \rangle \propto \langle R_G^2(N) \rangle \propto N^\nu \begin{cases} \nu = 0.59 & /37/ & \text{in Bereich I} \\ \nu = \nu_t = 1/2 & & \text{in Bereich II} \\ \nu = 1/3 & & \text{in Bereich III} \end{cases} \quad \text{IV.5}$$

In Analogie zu anderen kritischen Phänomenen hat man für endliche Systeme ($1/N \neq 0$) keinen scharfen Übergang, sondern einen Übergangsbereich (Bereich II). Die Grenzen dieser Bereiche werden noch genauer betrachtet. Nach Gl. IV.5 kann man zur Bestimmung dieser Grenzen z.B. $\langle R^2(N) \rangle$ oder den Gyrationradius $\langle R_G^2(N) \rangle$ benutzen. Sei

$$\tau = \left| \frac{T - \theta}{\theta} \right| \quad \text{IV.6}$$

dann hat man als Skalenform /48/

$$\langle R^2(N,T) \rangle \propto N^{\nu} \cdot f_{\pm}(N \cdot \tau^{1/\nu})$$

$$\begin{aligned}
 f_+(x) &\begin{cases} \rightarrow |x|^{\nu-\nu_c} & |x| \rightarrow \infty, T > \theta, \nu = 0.59 \\ \rightarrow \text{const.} & x \rightarrow 0, T > \theta \end{cases} \\
 f_-(x) &\begin{cases} \rightarrow \text{const.} & x \rightarrow 0, T < \theta \\ \rightarrow |x|^{\nu-\nu_c} & |x| \rightarrow \infty, T < \theta, \nu = 1/3 \end{cases}
 \end{aligned}
 \tag{IV.7}$$

Analoge Skalengesetze für weitere Größen werden in Abschnitt IV.1.3 behandelt.

Zur Beschreibung der freien Energie reicht es zunächst wieder, von der Mean Field Theorie nach Flory-Huggins auszugehen. Aufwendigere Rechnungen nach der Methode des selbstkonsistenten Feldes (Moore /46/) führen zum gleichen Ergebnis. Sei ϕ die mittlere lokale Monomerkonzentration (Moore erlaubt variables ϕ), dann kann man die freie Energie im Gittermodell schreiben /44/ (besser: den relevanten Teil, mit $k_B=1$) als

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\Delta F}{T} \right|_{\text{Gitterplatz}} &= \frac{1}{T} \{ F_{\text{Kette}} - F_{\text{RW}} - \text{const.} \} \\
 &= \frac{1}{2} u \phi^2 + \frac{1}{6} t \phi^3 + \dots
 \end{aligned}
 \tag{IV.8}$$

$\frac{1}{2} u \phi^2$ gibt die Paarwechselwirkung und $\frac{1}{6} t \phi^3$ die 3-Teilchenwechselwirkung mit

$$\begin{aligned}
 u &= 1 - 2\chi \propto \tau \\
 t &= \text{const.}
 \end{aligned}
 \tag{IV.9}$$

Da

$$\phi \propto \frac{N}{\langle R^2(N) \rangle^{3/2}} = \frac{N}{V_{\text{Kette}}}
 \tag{IV.10}$$

erhält man

$$\frac{\Delta F}{T} \Big|_{\text{Kette}} \propto \tau \left(\frac{\dot{N}}{\langle R^2(N) \rangle^{3/2}} \right)^2 \cdot \langle R^2 \rangle^{3/2} + \frac{1}{6} t \left(\frac{N}{\langle R^2(N) \rangle^{3/2}} \right)^3 \cdot \langle R^2 \rangle^{3/2} \quad \text{IV.11}$$

Setzt man die Skalenform Gl. IV.7 mit $\varphi_t = 1/2 / 48/$ ein, so gilt

$$\frac{\Delta F}{T} \Big|_{\text{Kette}} \propto g(N \cdot \tau^2) \quad \text{IV.12}$$

Genauere Renormierungsgruppenanalysen /39/ ergeben für den singulären Anteil der freien Energie

$$\frac{\Delta F}{T} \Big|_{\text{Kette, sing.}} \propto N \cdot \tau^2 \cdot |\ln |\tau||^{3/4} \quad \text{IV.13}$$

Damit ist ein kurzer Überblick über die theoretischen Vorstellungen gegeben. Mit den Simulationsergebnissen vergleichbare Größen werden gemeinsam mit diesen vorgestellt.

IV.1.2 Modell und direkte Analyse der Daten

In den folgenden Rechnungen wird das diskrete Modell des SAW auf einem Diamantgitter benutzt. Dabei wird neben der abstoßenden SAW-Bedingung eine anziehende Nächste-Nachbar (NN) Wechselwirkung berücksichtigt. Mit $\varepsilon/k_B=1$ wird dann die Temperatur über den Boltzmannfaktor $\exp(n_\varepsilon/T)$ eingeführt (n_ε Zahl der NN-Kontakte). Beim Abzählen der Kontakte bleibt die ^{un-}Selbstenergie entlang der Kette natürlich berücksichtigt. Im allgemeinen wird konventionelles SS verwandt. Für lange Ketten bei $T=\infty$ (purer SAW) wird wegen der hohen Erfolgsrate der Bewegungen die Reptationsdynamik benutzt. Die Kontrollrechnungen bei tieferen Temperaturen wurden mit der 3-4 Methode durchgeführt. Hierbei war der Effekt der kleineren Relaxationszeit

der höheren Erfolgsrate überlegen. Beim SS wurden zur sicheren Abschätzung der Außenbereiche z.B. der Verteilung $P_N(n_\epsilon)$ (Energieverteilung) für $N=100$ bis zu 2×10^6 Konfigurationen erzeugt. Bei der Analyse der Daten werden wir uns an die Definition der θ -Temperatur nach dem End-zu-End Abstand und Gyrationradius halten.

Sei \vec{r}_i die Ortskoordinate des i -ten Monomers, so hat man

$$\langle R^2(N, T) \rangle = \langle (\vec{r}_1 - \vec{r}_{N+1})^2 \rangle$$

und

$$\langle R_G^2(N, T) \rangle = \frac{1}{(N+1)^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \right\rangle \quad \text{IV.14}$$

Für beide Größen erhält man asymptotisch das gleiche Verhalten und man erwartet für $N \rightarrow \infty$

$$\frac{\langle R^2(N) \rangle}{N} \propto \frac{\langle R_G^2(N) \rangle}{N} \propto \begin{cases} N^{2\nu-1} = N^{0.18} & \nu = 0.59, T > \theta \\ N^0 & \nu = \nu_t = 1/2, T = \theta \\ N^{2\nu-1} = N^{-1/3} & \nu = 1/3, T < \theta \end{cases} \quad \text{IV.15}$$

Diese Verhältnisse sind in Fig. IV.2 doppellogarithmisch gegen N aufgetragen. Da diese Gesetze nur asymptotisch für $N \rightarrow \infty$ gelten, muß man für endliches N einen ausgeschmierten Übergang zwischen den verschiedenen Bereichen sehen. Dabei wird die Region um $T = \theta$, in der $\nu \approx \nu_t = 1/2$, also wo die Kette quasi-ideal ist, von N abhängen. Dieses Bild stimmt mit Fig. IV.2 gut überein. Insbesondere für $T = \infty$ zeigen Ketten schon sehr früh asymptotisches Verhalten. Das ist ein Effekt des steifen Gitters (das Diamantgitter hat die kleinste Koordinationszahl, die für $d=3$ möglich ist). Dies hat zur Folge, daß selbst bei $T < \theta$ zunächst der SAW-Charakter überwiegt /54,59/. Man muß deshalb

nach Fig. IV.2 bei einer eventuellen Skalenanalyse Ketten mit $N \geq 60$ benutzen, um diese modellspezifische Fehlerquelle auszuschließen. Zudem sieht man, daß das asymptotische Verhalten für $T < \theta$ nur sehr schwer zu erreichen ist. Mit diesen Daten kann man für $N \rightarrow \infty$ schon eine erste Abschätzung für θ geben

$$\theta = 2.25 \pm 0.10 \quad \text{IV.16}$$

Eine weitere Größe, die direkt über θ Aufschluß gibt, ist die mittlere Monomerdichte ρ

$$\rho = N / \langle R_G^2(N) \rangle^{3/2} \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{T < \theta} \text{const.} \quad \text{IV.17}$$

daraus folgt

$$\rho \cdot N^{1/2} \underset{N \rightarrow \infty}{\propto} \begin{cases} N^{3/2-3\nu} = N^{-0.27} & T > \theta \\ N^0 & T = \theta \\ N^{1/2} & T < \theta \end{cases} \quad \text{IV.18}$$

Obwohl man für $T < \theta$ und $N \rightarrow \infty$ erwartet, daß $\rho \rightarrow \text{const.}$ geht, findet man weiterhin eine deutliche N -Abhängigkeit selbst bei $T=1.5$, wobei der asymptotische Bereich noch nicht erreicht wird. Es muß deshalb mit einem weiten Crossovergebiet gerechnet werden. Schon frühere Arbeiten zeigten qualitativ ähnliche Ergebnisse /55,56/, ohne allerdings im Detail auf das Übergangsregime einzugehen. Ein weiterer Punkt zeigt sich schon hier. Früher wurde als quasi-ideales Referenzsystem der normale Random Walk (RW) gewählt. Das scheint nach diesen Daten nicht sinnvoll zu sein, denn mit $\langle R_{RW}^2(N) \rangle = l^2 \cdot N$ müßte $\ln(R^2(N, T=\theta) / l^2 N) = \ln 1 = 0$ sein. Als Vergleichssystem muß man eine Kette nehmen, bei der die SAW-Bedingung kurzreichweitig entlang der Kette noch vorhanden ist, denn unabhängig von der Temperatur ist ein direktes Zurückklappen nie erlaubt. Es bietet sich deshalb der NRRW an.

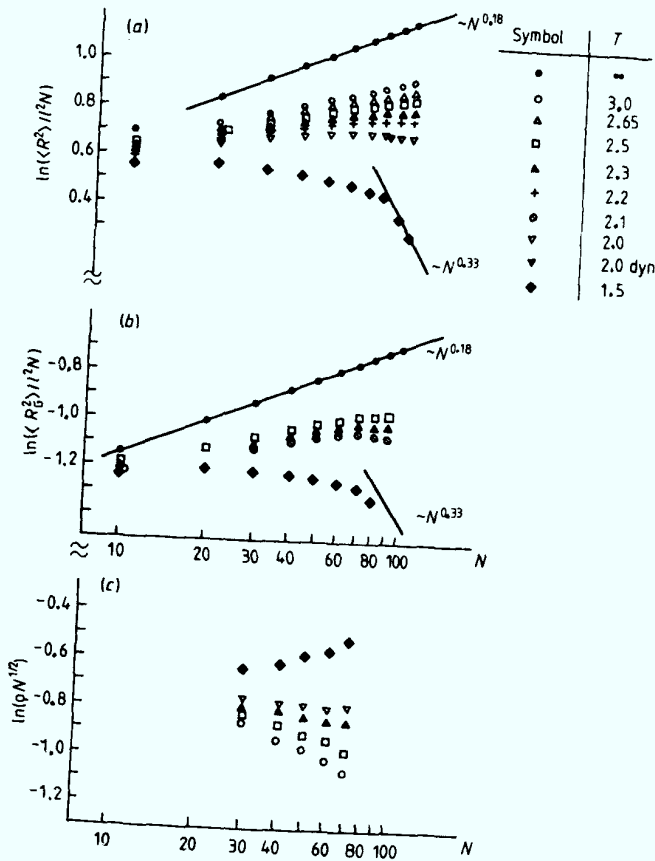


Fig. IV.2. log log Plot von (a) $\langle R^2 \rangle / \ell^2 N$, (b) $\langle R_G^2 \rangle / \ell^2 N$, (c) $\rho N^{1/2}$ gegen N . Die Daten wurden mit konventionellem SS generiert (10^6 Ketten bei $N = 100$). Für $N=80$ und $T=2$ ist ein Punkt nach einer Simulation mit der 3-4 Dynamik zum Absichern der Resultate eingefügt ($2 \cdot 10^4$ MC-Schritte). Für $T=\infty$ ergibt sich genau $\nu=0.59$.

Nach Gl. III.11 hat man dann für $\ell^2=3$ und $N \rightarrow \infty$

$$\ln \frac{\langle R^2(N, \theta) \rangle}{\ell^2 \cdot N} = \ln 2 \approx 0.69 \quad \text{IV.19}$$

Das kommt dem Ergebnis aus Fig. IV.2 sehr nahe. Mit der Korrektur in Gl. III.11 kann man den NRRW als Referenzsystem wählen. Als abschließende direkte Analyse wurde der Strukturfaktor $S(|\vec{k}|)$ der Einzelkette berechnet

$$S(\vec{k}) = \left\langle \frac{1}{(N+1)^2} \left| \sum_{i=1}^{N+1} \exp(\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \right|^2 \right\rangle$$

$$\rightarrow S(|\vec{k}|) = \left\langle \frac{1}{(N+1)^2} \left| \sum_{i=1}^{N+1} \exp(\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \right|^2 \right\rangle_{|\vec{k}|} \quad \text{IV.20}$$

wobei der Index $|\vec{k}|$ die sphärische Mittelung über die Streuvektoren der Länge $|\vec{k}|$ bedeutet. Diese sphärische Mittelung ist notwendig, um Effekte aus der Gitterorientierung auszuschließen. Da hier Kettenmoleküle in verdünnter Lösung

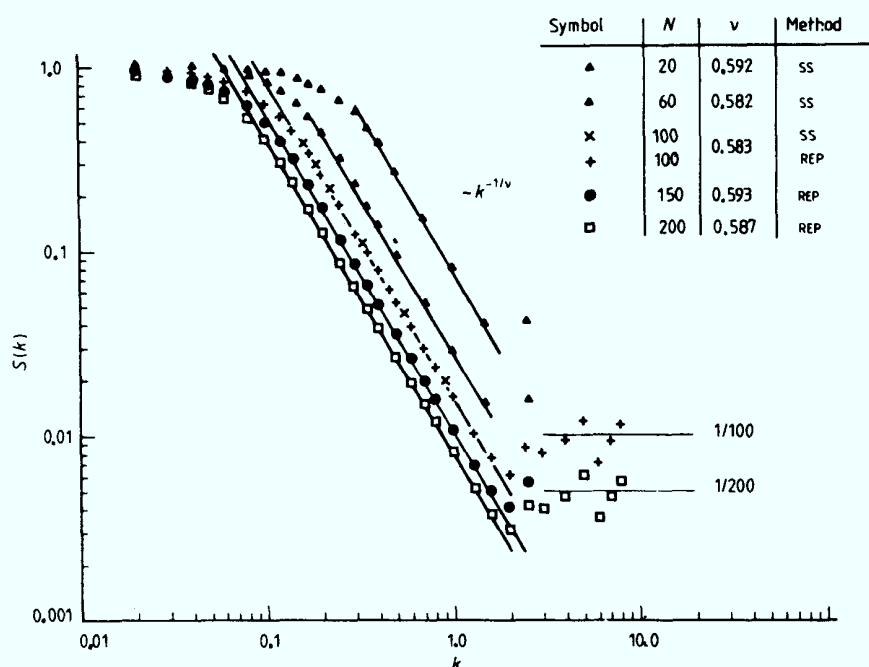


Fig. IV.3. log log Plot von $S(k)$ vs k für SAW bei $T=\infty$. Die benutzte Simulationsmethode ist jeweils angegeben sowie der effektive Exponent.

interessieren, für die es ja keine Vorzugsrichtungen gibt, wären diese Effekte ein Artefakt des Modells. Nach Debye /60/ und Farnoux et.al. /6 / gilt dann ($T=\infty$)

$$S(k) \propto k^{-1/v} \cdot N^{-1} \quad \text{für} \quad \frac{(2\pi)^2}{\langle R^2 \rangle} \ll k^2 \ll \frac{(2\pi)^2}{l^2} \quad \text{IV.21a}$$

in diesem Bereich wird die globale Struktur der Kette gemessen und

$$S(k) \approx 1/N \quad \text{für} \quad \frac{(2\pi)^2}{l^2} \ll k^2 \quad \text{IV.21b}$$

Fig. IV.3 zeigt die Ergebnisse ($T=\infty$). Sie stimmen wieder sehr gut mit den genannten theoretischen Vorhersagen überein, auch für kurze Ketten, wie nach Fig. IV.2 zu erwarten. In der Θ -Region ist $v=v_{\Theta}=1/2$. Deshalb sollte $k^2 \cdot S(k)$ bei festem N für $T \approx \Theta$ im Gültigkeitsbereich von Gl. IV.21a konstant sein.

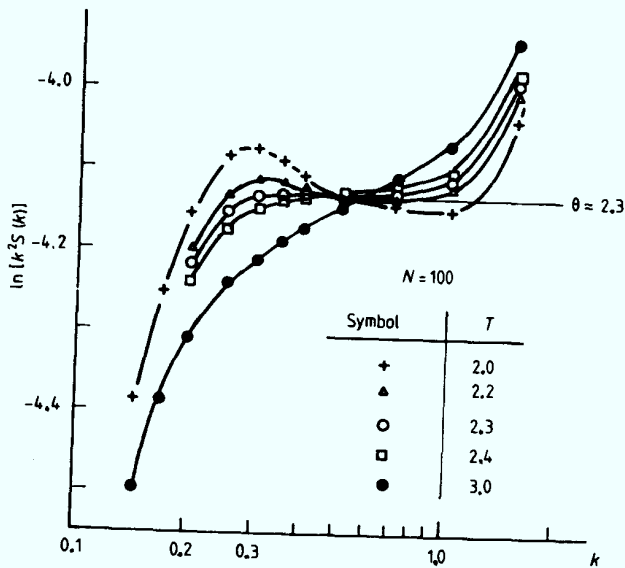


Fig. IV.4. log-log Plot von $k^2 \cdot S(k)$ gegen k für $N=100$ bei verschiedenen Temperaturen T (konv. SS, 250 000 Ketten).

Fig. IV.4 zeigt, daß für $N=100$ und $T \approx 2.3$ diese Forderungen erfüllt sind. Daraus ergibt sich in Konsistenz mit Gl. IV.16 $\Theta \approx 2.3$. Nach Gl. IV.21a hat man bei fester Temperatur T (vgl. z.B. /55/)

$$S(k) \propto (k \cdot N^\nu)^{-1/2} \quad \text{IV.22}$$

man kann $S(k)$ also als Funktion der skalierten Variable $k \cdot N^\nu$ auffassen. Dieses Skalenverhalten wird verifiziert für 2 Temperaturen nahe Θ in Fig. IV.5. Für Ketten im Θ -Bereich gilt $\nu = \nu_t = 1/2$, mit $k \cdot N^{\nu_t} = q$ erwartet man also die Steigung q^{-2} . Für diese beiden Temperaturen in der Θ -Region wird das klar erfüllt.

IV.1.3 "Crossover"-Skalenanalyse

Das vorangegangene Kapitel zeigte, daß besonders bei tieferen Temperaturen das asymptotische Verhalten wegen der Gittersteifheit ($q=4$) erst für $N \geq 60$ zu sehen ist. Bei einer Skalenanalyse mit Ketten von $N \leq 100$ muß man deshalb mit Korrekturen

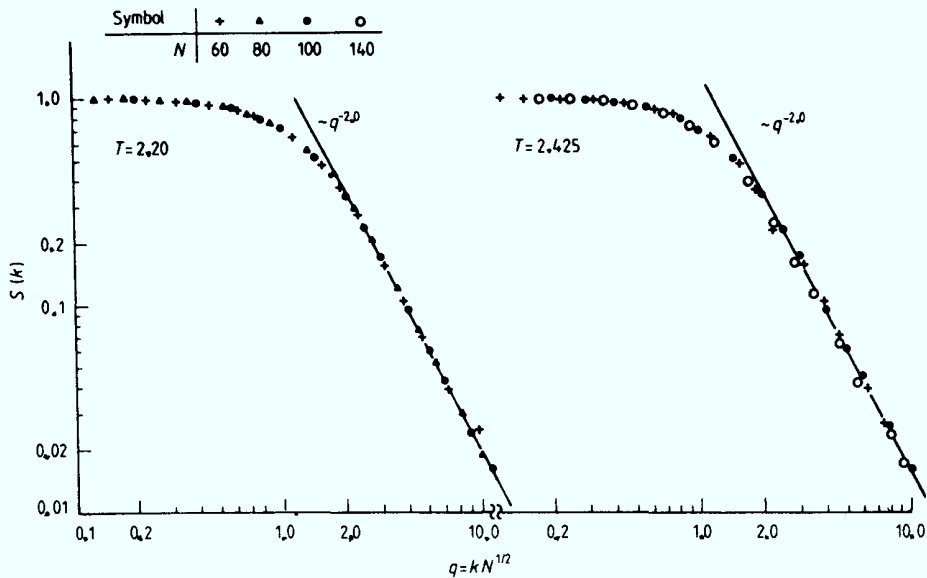


Fig. IV.5. log-log Plot von $S(k)$ gegen die Skalenvariable $q = k N^{\nu_t}$, $\nu_t = 1/2$. Für $N \leq 100$ wurde konventionelles SS, für $N=140$ die Reptationsmethode verwendet. Die Daten deuten darauf hin, daß $T=2.2$ näher an θ liegt als $T=2.425$, beide liegen bei den gewählten N noch im θ -Bereich.

rechnen. Trotzdem soll versucht werden, für diesen trikritischen Punkt eine Skalenanalyse durchzuführen, um zumindest qualitativ einen Vergleich mit dem "Blob"-bild /8/ durchführen zu können. Dazu werden $\langle R^2 \rangle$ und $S(k)$ für verschiedene reduzierte Temperaturen $\tau = |T - \theta|/\theta$ und Kettenlängen N betrachtet. Nach Daoud und Jannink /48/ gilt für $\langle R^2(N) \rangle$ (vgl. Kap. IV.1.1)

$$\langle R^2(N, T) \rangle \propto N^{\nu_t} \cdot f_{\pm}(N \cdot \tau^{1/\varphi_t}), \quad \nu_t = 1/2, \quad \varphi_t = 1/2 \quad \text{IV.23a}$$

mit

$$\begin{aligned}
 f_+(x) &\begin{cases} \rightarrow x^{\nu-\nu_t} & x \rightarrow \infty, \quad T > \theta, \quad \nu = 0.59 \\ \rightarrow \text{const.} & x \rightarrow 0, \quad T > \theta \end{cases} \\
 f_-(x) &\begin{cases} \rightarrow \text{const.} & x \rightarrow 0, \quad T < \theta \\ \rightarrow |x|^{\nu-\nu_t} & |x| \rightarrow \infty, \quad T < \theta, \quad \nu = 1/3 \end{cases}
 \end{aligned} \quad \text{IV.23b}$$

Nach Fig. IV.3 ist ein Test dieser Skalenvorhersage nur für $T > \theta$ sinnvoll. In Fig. IV.6(a) sieht man, daß man für den trikritischen Crossoverexponenten $\varphi_t = 1/2$ /48/ deutliche Abweichungen vom erwarteten Skalenverhalten vorfindet. Dies gilt exakt nur im asymptotischen Grenzfall für $N \rightarrow \infty$, $\tau \rightarrow 0$, und $N \cdot \tau^{1/\varphi_t}$ endlich. Da $1/N$ und τ aber nicht immer "sehr klein" ($\tau \lesssim 0.3$!) sind und bei den dichteren Zuständen die Effekte des steifen Gitters sichtbar werden, sind diese Diskrepanzen verständlich. Es ist deshalb zunächst sinnvoll, die einfachste Korrektur zum Skalen zu testen, nämlich $\varphi \rightarrow \varphi_{\text{eff}}$, das angefittet wird. Dies ist in Fig. IV.6(b) für $\varphi_{\text{eff}} = 2.5$ durchgeführt. Man sieht, daß die Daten damit relativ gut auf eine Kurve fallen, für die hier betrachteten Kettenlängen und Temperaturen. φ_{eff}

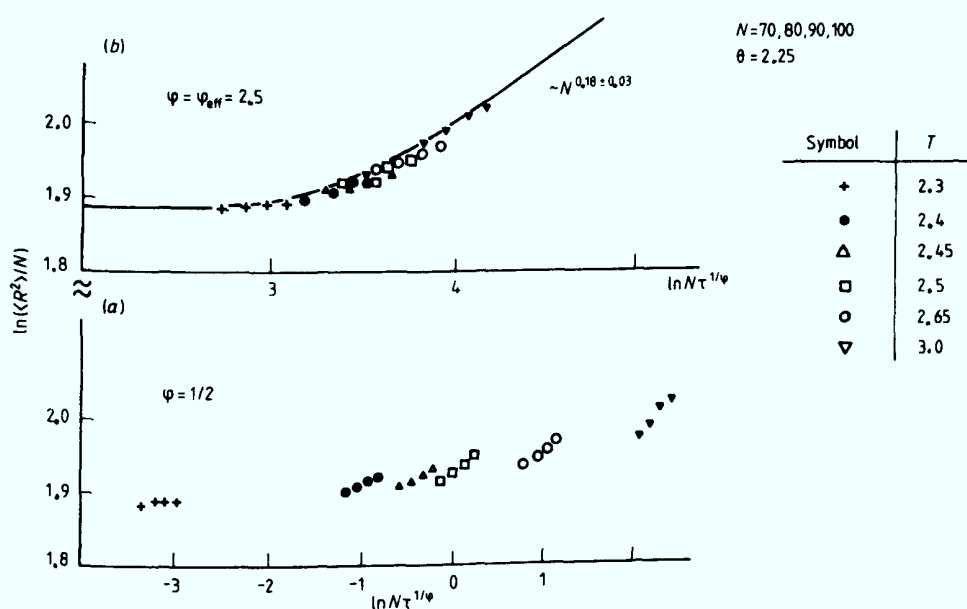


Fig. IV.6. log-log Plot der Skalenfunktion $\langle R^2(N) \rangle / N$ gegen die SkalenvARIABLE $N \cdot \tau^{1/\varphi}$ für (a) $\varphi = 1/2$ und (b) $\varphi = \varphi_{\text{eff}} = 2.5$

hängt natürlich von dem hier betrachteten weiten Temperaturbereich ($\tau \lesssim 0.3$) ab und für $\tau \rightarrow 0$ sollte $\varphi_{\text{eff}} \rightarrow \varphi_t = 1/2$ gehen. Zusätzlich werden Korrekturen durch die kurzen Ketten auftreten,

da, wie in Fig. IV.2 zu sehen, sterische Steifheitseffekte eine systematische Abweichung vom Skalen zur Folge haben. Nimmt man die beiden Fig. IV.6(a) und (b) zusammen, so schließen sie für $\tau \rightarrow 0$ und $N \rightarrow \infty$ das erwartete trikritische Verhalten mit $\varphi_t = 1/2$ nicht aus. Damit stehen diese Ergebnisse nicht in direktem Widerspruch zum Blobmodell /8,44/. Das wird von Curro und Schäfer /58/ anders gesehen. Sie interpretieren vergleichbare Daten wie Fig. IV.2 als direkten Widerspruch zum obengenannten Skalen bzw. dem äquivalenten Blobbild. Deren Daten werden wie die hier gegebenen durch Korrekturterme wegen der Kürze der Ketten beeinflusst sein. Man kann das weiter damit begründen, daß für SAW's und RW's im Kontinuum, wo diese Steifigkeit über kurze Distanzen nicht auftritt, das erwartete Skalenverhalten nach Gl. IV.13 mit $\varphi_t = 1/2$ auch bei solchen kurzen Ketten den Crossover beschreibt. Einer ähnlichen Analyse kann man auch die Strukturfunktion unterziehen und direkt das "Blob"-Bild bestätigen. Zunächst sei die Skalenfunktion kurz ohne dieses anschauliche Hilfsmittel abgeleitet.

Die Strukturfunktion muß nach Gl. IV.21a und IV.23a im Gültigkeitsbereich von Gl. IV.21a eine Funktion der Skalenvariablen $N^{\nu_t} \cdot k$ und $N \tau^{1/\varphi_t}$ sein. Man kann $S(k)$ deshalb schreiben als

$$S(k) \propto (N^{\nu_t} k)^{-1/\nu_t} h_{\pm} (N \cdot \tau^{1/\varphi_t}, N^{\nu_t} k) \quad \text{IV.24}$$

Da aber nach Gl. IV.21a für $k N^{\nu_t} \gg 1$ die einzige N-Abhängigkeit in $S(k)$ durch den Vorfaktor N^{-1} gegeben ist, muß h_{\pm} unabhängig von N sein, das bedeutet

$$h_{\pm} (N \cdot \tau^{1/\varphi_t}, N^{\nu_t} \cdot k) = h_{\pm} (\{N \cdot \tau^{1/\varphi_t}\} \cdot \{N^{\nu_t} \cdot k\}^x) \quad \text{IV.25}$$

$$\stackrel{x=1/\nu_t}{=} h_{\pm} (\tau^{1/\varphi_t} \cdot k^{-1/\nu_t})$$

mit dem asymptotischen Verhalten

$$h_{\pm}(z) \propto \begin{cases} \text{const.}, & z \rightarrow 0 \\ z^{-1+\nu/2}, & z \rightarrow \infty \end{cases} \quad \text{IV.26}$$

wobei $h_{+}(z \rightarrow \infty) \propto z^{0.15}$ ($T > \theta$, $\nu = 0.59$) und $h_{-}(z \rightarrow \infty) \propto z^{1/2}$ ($T < \theta$, $\nu = 1/3$).

Dieses Verhalten lässt sich auch mit dem anschaulichen "Blob"-Bild von de Gennes /8/ erklären. Fig. IV.7 gibt eine Anschauung. Nach de Gennes kann man eine Kette in zwei Bereiche aufteilen,

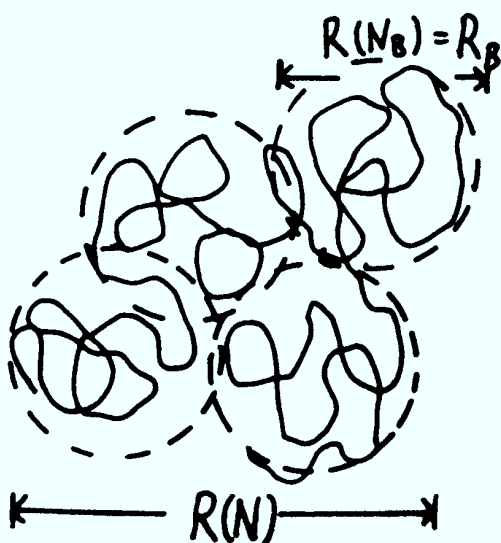


Fig. IV.7. Veranschaulichung des Blobmodells.

die durch die charakteristische Größe des Blobdurchmessers (R_B) gegeben ist. Sei $\tau \neq 0$, dann findet man lokal über eine Distanz $N_B \propto \tau^{-1/\phi_t}$ entlang der Kette ideales Verhalten (vgl. auch Gl. IV.23). Die Größe N_B ist nicht von N abhängig. Diese N_B Monomere einer "Blob" bilden eine ideale Teilkette, während die "Bolbs" aneinander gereiht; sich abstoßen ($T > \theta$) oder dicht gepackt werden ($T < \theta$). Damit ist eine Kette im θ -Bereich, wenn $N \ll N_B \propto \tau^{-1/\phi_t}$ und außerhalb, wenn $N \gg N_B$. Die Grenzen des θ -Bereichs in Fig. IV.1 sind damit $\propto N^{-1/2}$. Dieses Bild, das auf verschiedenen

Längenskalen ($\gg \ell$) verschiedene Strukturen zuläßt, beschreibt genau das Skalenverhalten von Gl. IV.25,26. Die Kette besteht aus Blobs der Größe

$$N_B \propto \tau^{-1/\varphi_t} \quad \text{mit.} \quad \langle R^2(N_B) \rangle^{1/2} \propto \ell^2 \cdot N_B \quad \text{IV.27}$$

Für $S(k)$ heißt das

$$N \cdot S(k) \propto k^{-1/\nu_t} \quad \frac{\ell^2}{(2\pi)^2} \ll k^{-2} \ll \frac{\ell^2 N_B}{(2\pi)^2} \quad \text{IV.28a}$$

und

$$N \cdot S(k) \propto k^{-1/\nu} \quad \frac{\ell^2 N_B}{(2\pi)^2} \ll k^{-2} \ll \frac{\langle R^2(N) \rangle}{(2\pi)^2} \quad \text{IV.28b}$$

Mit der Normierung $\ell^2/(2\pi)^2 = 1$ findet man das Idealverhalten von Gl.28a mit $\nu_t = 1/2$ für

$$N_B^{-2\nu_t} \ll (k \cdot N_B^{\nu_t})^{-2} \ll 1 \quad \text{IV.29a}$$

$$\text{oder} \quad \tau^{2\nu_t/\varphi_t} \ll (k^{-1/\nu_t} \cdot \tau^{1/\varphi_t})^{2\nu_t} \ll 1$$

während der nichtideale Bereich über $\langle R^2(N) \rangle^{1/2} \propto N_B^{\nu_t} \cdot (N/N_B)^{\nu}$ geschrieben werden kann als

$$1 \ll (k \cdot N_B^{\nu_t})^{-2} \ll (N/N_B)^{2\nu} \quad \text{oder} \quad 1 \ll (k^{-1/\nu_t} \cdot \tau^{1/\varphi_t})^{2\nu_t} \ll N^{2\nu} \cdot \tau^{\nu/\varphi_t} \quad \text{IV.29b}$$

Damit gibt das Blobbild den gleichen Crossover wie Gl. 24-26.

In Fig. IV.8 ist der entsprechende Plot für $T > 0$ und $T < 0$ gezeigt. Die unterschiedlichen minimalen Streuvektoren sind

durch die variierende Gesamtausdehnung der Ketten für unterschiedliche N und Temperaturen T bestimmt. Wegen der großen

Werte von τ (vgl. Tabelle in der Figur) ergeben sich die

gleichen Probleme wie beim Skalentest des End-zu-End Abstandes.

Man muß wieder mit einem effektiven $\varphi_{\text{eff}} = 2.5$ ($T > 0$) und $\varphi_{\text{eff}} = 3$

($T < 0$) arbeiten, um das Blobbild qualitativ zu verifizieren.

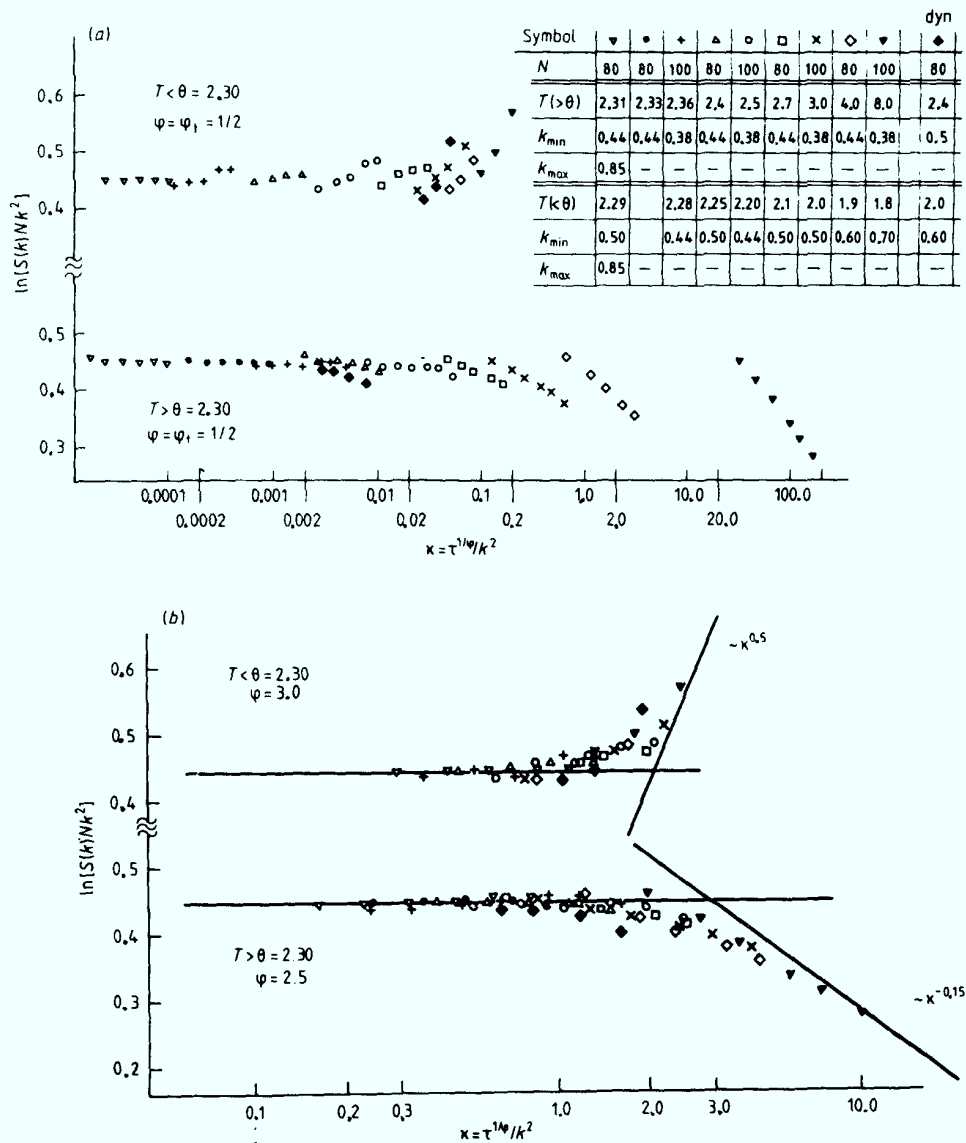


Fig. IV.8. Skalenplot des normierten Strukturfaktors $S(k) N k^2$ gegen $\kappa = k^{-2} \tau^{1/\varphi}$ für $\varphi = \varphi_t = 1/2$ (a) und $\varphi = \varphi_{\text{eff}} = 2.5$ ($T > \theta$), 3 ($T < \theta$) (b). Hier wurde nach Fig. IV.4 $\theta = 2.30$ benutzt. Die Daten sind mit konventionellem SS erstellt (ein Kontrollsatz $N=80$, $T=2.4$ mit dyn. Simulation). Die Geraden geben die asymptotisch erwartete Steigung.

Der Figur kann man also keine quantitativen Aussagen über die Skalenfunktion entnehmen.

IV.1.4 Freie Energie und Entropie

Durch die Benutzung des Simple Sampling Verfahrens hat man einen einfachen Zugang zur freien Energie und Entropie der Polymere. Nach Kap. III.2.1 gilt für das hier verwendete konventionelle SS und der Energie $-n_{\epsilon}$ der negativen Anzahl der nächsten Nachbarkontakte

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F(N, T)}{T} &= \frac{-1}{T} \left[F_{\text{NRRW}}(N, T=\infty) - F_{\text{SAW}}(N, T) \right] \\ &= -\ln \left\{ \frac{\sum_{n_{\epsilon}} \mathcal{P}_N(n_{\epsilon}) \cdot \exp(n_{\epsilon}/T)}{\text{Zahl der Iterationsversuche}} \right\} \end{aligned} \quad \text{IV.30}$$

wobei ΔF die Differenz der freien Energie des NRRW bei $T=\infty$ ($-\frac{1}{T} F_{\text{NRRW}} = N \ln(q-1)$, $q=4$) und der des SAW mit NN-Wechselwirkung bei T ist. Dabei ist $\mathcal{P}_N(n_{\epsilon})$ die Gesamtzahl der generierten Ketten mit N Bindungen und n_{ϵ} Kontakten. Nach des Cloizeaux /38/ gilt für die freie Energie bei $N \rightarrow \infty$

$$F_{\text{SAW}}(N, T) / T = -N \cdot \ln q_{\text{eff}}(T) - (\gamma - 1) \cdot \ln N \quad \text{IV.31}$$

womit

$$\frac{\Delta F(N, T)}{T} = N \cdot \ln \frac{q-1}{q_{\text{eff}}(T)} - (\gamma - 1) \cdot \ln N \quad \text{IV.32}$$

ergibt. $-\Delta F/T$ ist in Fig. IV.9 gegen $1/N$ aufgetragen. Dieser Figur zufolge wird ΔF im θ -Bereich unabhängig von N . Das bedeutet $q-1 \approx q_{\text{eff}}(\theta)$ und $\gamma = \gamma_t = 1$. Dies ist weiter ein Indiz dafür, daß das quasi-ideale Referenzsystem zur Beschreibung der θ -Region bei Gittermodellen durch den NRRW besser angenähert wird als durch den einfachen RW. Für $T > \theta$ außerhalb der θ -Region gilt $\gamma \approx 7/6$ /8/. Um γ zu bestimmen, benutzt man Gl. IV.31, so daß gilt

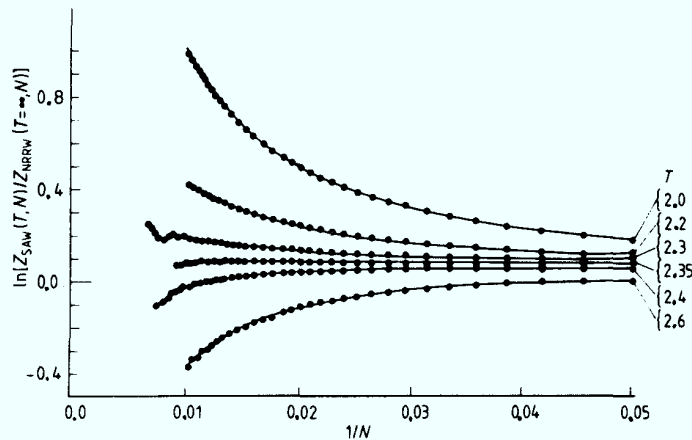


Fig. IV.9. SS Daten für die freie Energiedifferenz $\Delta F/T$ nach Gl. IV.30 für bis zu $2 \cdot 10^6$ Ketten bei $N=100$, gegen $1/N$ aufgetragen.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_N}{T} &\equiv \{ \Delta F(N+2, T) - \Delta F(N, T) \} \\ &= 2 \cdot \ln \frac{q-1}{q_{\text{eff}}(T)} - (\gamma-1) \cdot \frac{2}{N} + O\left(\frac{2}{N}\right)^2 \end{aligned} \quad \text{IV.33}$$

Hierbei ist es notwendig, $\Delta N=2$ zu wählen anstatt $\Delta N=1$. Da das Diamantgitter ein FCC-Gitter mit Basis ist und alternierende Bindungsvektoren hat, kann man nur so die typischen Oszillationen wegen des Untergitterwechsels vermeiden. Um die statistische Streuung weiter zu senken, wurden die Daten über eine Dreieckwertung

$$\left(\frac{\Delta F_N}{T} \right)_{\text{glatt}} = \frac{1}{14T} \left\{ 8 \cdot \Delta F_N + 2(\Delta F_{N+1} + \Delta F_{N-1}) + \Delta F_{N+2} + \Delta F_{N-2} \right\} \quad \text{IV.34}$$

für die Plots geglättet. Als Ergebnis ist in Fig. IV.10 ΔF_N nach Gl. IV.34 gegen $2/N$ geplottet für T nahe Θ . Die Steigung der durchgezogenen Geraden gibt das bei diesen Kettenlängen gültige effektive $\gamma = \gamma_{\text{eff}}$ an. Die Resultate sind in guter Übereinstimmung mit $\gamma_{\text{eff}} = \gamma_t = 1$ und $\frac{q-1}{q_{\text{eff}}(\Theta)} \cong 1$.

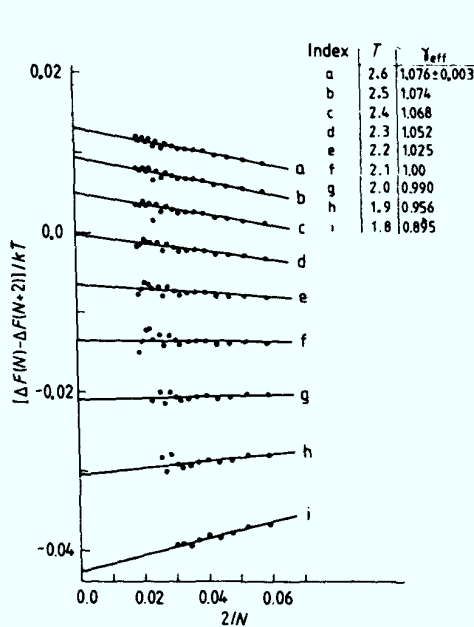


Fig. IV.10. Plot von $\Delta F_N/T$ vs $2/N$ für verschiedene Temperaturen. Die effektiven Exponenten γ_{eff} sind angegeben.

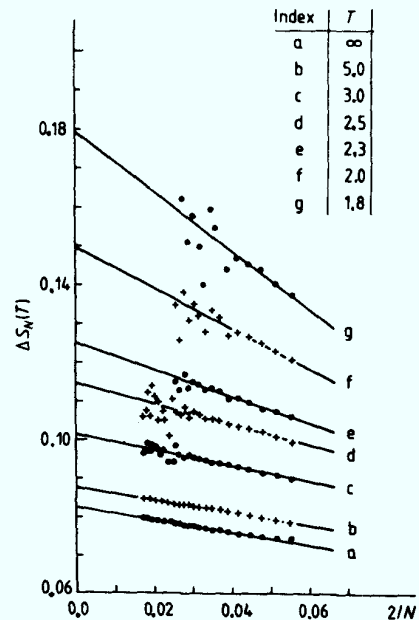


Fig. IV.11. Plot der Entropie ΔS_N vs $2/N$. Für $T=\infty$ folgt $\gamma=1.167 \approx 7/6$.

Analog kann man die Entropie $\Delta S_N/T$ bestimmen, wenn $E(N,T)$ die innere Energie (-mittlere Zahl der NN-Kontakte) ist,

$$\Delta S_N = \frac{1}{T} \{ E(N,T) - E(N+2,T) - \Delta F_N(T) \} \quad \text{IV.35a}$$

$$= 2 \cdot \ln \frac{q-1}{s_{\text{eff}}(T)} - (\gamma-1) \frac{2}{N} + O\left(\frac{2}{N}\right)^2 \quad \text{IV.35b}$$

in Analogie zu Gl. IV.33 /38/.

Für $T \gg \theta$ ergeben die Daten (Fig. IV.11) $\gamma=7/6$ und $S_{\text{eff}}(T=\infty) \equiv q_{\text{eff}}(T=\infty) = 2.880 \pm 0.002$ in sehr guter Übereinstimmung mit einer älteren Untersuchung für dieses Gitter (Watts /61/). Allerdings wächst γ_{eff} für fallende Temperatur monoton an, so daß man $\gamma_{\text{eff}} \approx 1$ im θ -Bereich für die Entropie nicht findet. Das kann allerdings an der extremen Variation der Entropie beim Durch-

laufen der Θ -Region liegen, denn für $T \rightarrow 0$ ist die Kette eine Art Hamiltonscher Weg /62/ mit Lücken, deren Konzentration proportional zum Boltzmannfaktor der benötigten Energie verglichen mit dem Grundzustand ist. Dadurch ist die Entropie im kollabierten Zustand viel kleiner als oberhalb Θ . Für die freie Energie wird das weitgehend durch die Änderung der inneren Energie kompensiert. Der große Oberflächenanteil in den dichten Zuständen der kurzen Ketten ist noch zu groß, um das richtige asymptotische Verhalten zu sehen, deshalb benötigt man hier viel längere Ketten.

Es wird jetzt noch genauer auf die spezifische Wärme eingegangen. Renormierungsgruppenrechnungen lassen für /39,44/

$$F(N,T)/T \propto N \cdot \tau^2 \cdot |\ln |\tau||^p, \quad p = 3/11 \quad \text{IV.36}$$

eine sehr schwache Divergenz in der spezifischen Wärme, die ja die zweite Ableitung der freien Energie nach τ ist, erwarten. Nach Kap. III kann die spezifische Wärme $c(N,T)$ sowohl bei SS

$$\frac{c(N,T)}{N} = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} E(N,T) = \frac{1}{N \cdot T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad \text{IV.37a}$$

als auch bei dynamischen Verfahren

$$\frac{c(N,T)}{N} = \frac{1}{N \cdot T^2} \frac{1}{t_f - t_i} \int_{t_i}^{t_f} dt (E(t) - \langle E \rangle)^2 \quad \text{IV.37b}$$

über die Fluktuationen der Energie bestimmt werden. Fig. IV.12 zeigt, daß ein Maximum in der spezifischen Wärme bei Temperaturen deutlich unterhalb Θ auftritt und c nahe Θ völlig flach und monoton bleibt. Mit steigender Kettenlänge wandert dieser Peak zu höheren Temperaturen und erreicht asymptotisch Θ (vgl. Fig. IV.14). Zur Kontrolle der Lage ist in Fig. IV.12(b)

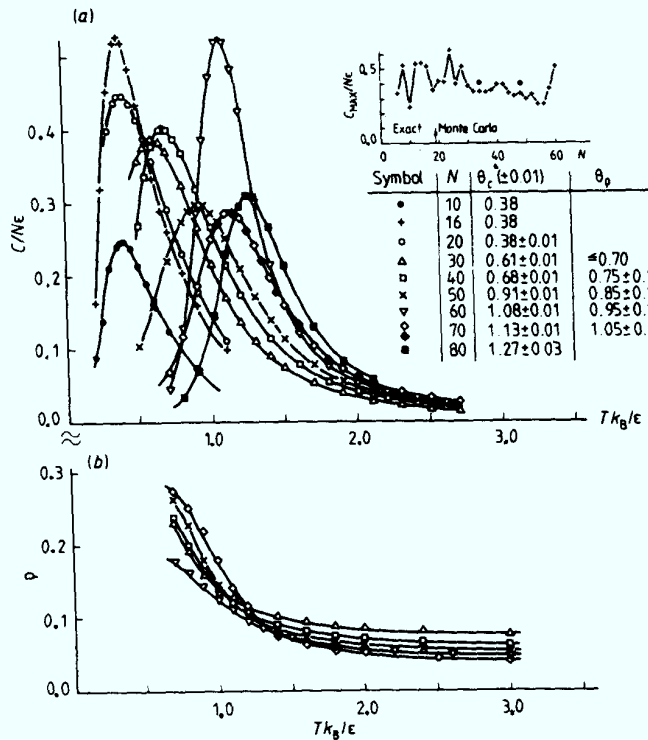


Fig. IV.12. (a) Spezifische Wärme c/N vs Temperatur für verschiedene Kettenlängen N . Für $N < 20$ wurden Abzählungen /31/ benutzt, ansonsten sind die Daten nach Gl. IV.37a berechnet. Für $N=70$ beruhen die dunklen Symbole auf $c = \partial/\partial_T E$. In der Tabelle gibt θ_c die Position des Maximums c_{Max} . Die Höhe von c_{Max} ist im Einschub aufgetragen. Die Punkte beruhen dort auf der Reptationsdynamik Gl. IV.37b. (b) Dichte ρ gegen T für verschiedene N . Die Temperatur θ_p , bei der ρ die maximale Steigung hat, ist in der Tabelle von Teil (a) zu finden.

die Dichte $\rho = N / \langle R_G^2(N) \rangle^{3/2}$ aufgetragen. Daran wird deutlich, daß das Maximum in $c(N,T)$ ungefähr dort auftritt, wo die Dichte drastisch ansteigt, also dort, wo die Kette die Θ -Region verläßt und kollabiert. Trotzdem muß noch einiges zur unregelmäßigen Form der Kurven gesagt werden. Dazu wurden für $N < 20$ Daten einer exakten Abzählung (/31/, vgl. Anhang D) hinzugenommen. Für $T \rightarrow 0$ zeigen alle Ketten $c \rightarrow 0$, da es sich um ein Modell mit diskreten Energiestufen handelt. Die Höhe des Peaks variiert (Anhang D) bei den Abzählungen noch unregelmäßiger als bei den MC-Daten für die längeren Ketten. Man muß deshalb erwarten, daß diese Schwankungen zu einem wichtigen Anteil auch auf systematische Effekte des Gitters zurückzuführen sind und nicht nur auf statistische Fehler bei der Simulation. Das

ist in Übereinstimmung damit, daß auch die dynamischen Kontroll-
daten keinen Anstieg von c zeigen. Um die Divergenz $c_{\text{Max}}/N \propto$
 $|\ln N|N^{1/2}||^p$ zu sehen, die nach Gl. IV.36 erwartet wird, wenn
man annimmt, daß der Peak von c bei $N \cdot \tau^{1/\varphi_t} = N\tau^2 \approx \text{const.}$ ab-
gerundet wird, muß man also deutlich größere Kettenlängen N
betrachten. Diese Bedeutungslosigkeit der log-Korrektur bei
den vorliegenden Kettenlängen N besagt, daß diese auch bei
den Skalenplots von $\langle R^2(N) \rangle$ und $S(k)$ keine Rolle spielten.

Ein weiteres Argument für die Notwendigkeit sehr langer Ketten
zur Darstellung des asymptotischen Verhaltens von $c(N,T)$ ist
in Fig. IV.13 zu sehen. Dort ist die Verteilungsfunktion $P_N(n_\epsilon)$

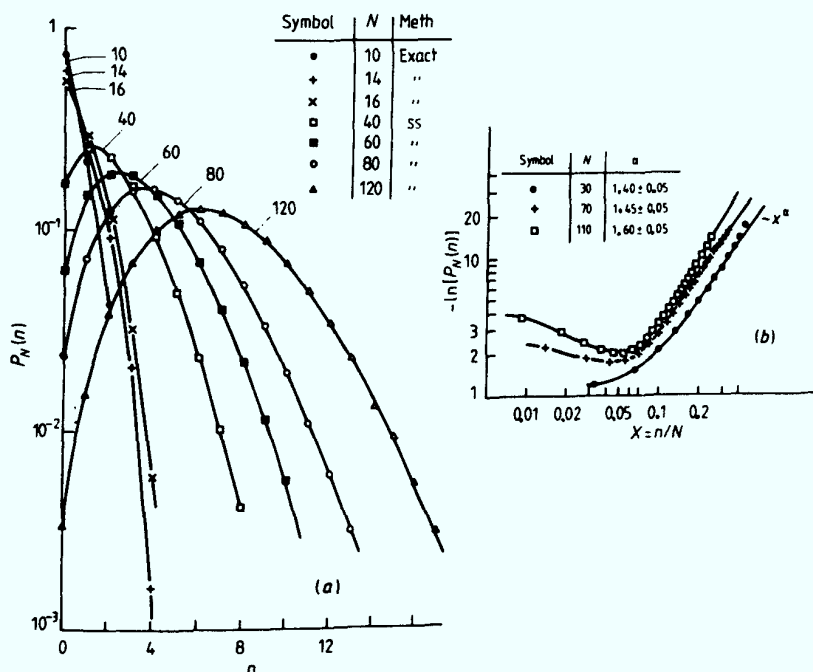


Fig. IV.13. (a) Normierte Verteilungen $P_N(n_\epsilon)$ ($\sum_{n_\epsilon} P_N(n_\epsilon) = 1$) vs
der Zahl n_ϵ der NN-Kontakte für SAW's bei $T = \infty$.
(b) Log-log Plot von $P_N(n_\epsilon)$ vs $x = n_\epsilon/N$ zum Vergleich
mit der Formel $P_N(n_\epsilon) \propto \exp(-x^\alpha \cdot \text{const.})$ für große x
(/142/), erste Abschätzungen von α sind in der Ta-
belle gegeben.

der NN-Kontakte angegeben, da wegen Gl. III.26 und IV.37a

die spezifische Wärme direkt von P_N abhängt. Das Bild zeigt, daß die Verteilungen erst für $N \gtrsim 60$ ein Maximum mit vielen Zuständen auf beiden Seiten ausbilden, während für $N < 60$ ein qualitativ anderes Verhalten auftritt.

Trotz allem kann man wegen der Konsistenz zwischen θ_ρ und θ_c in Fig. IV.12 mit der Lage des Maximums die untere Grenze des θ -Bereiches gut angeben. In Fig. IV.14 sieht man, daß die Variation von $(\theta - \theta_c)$ in Abhängigkeit von N das nach dem Blob-Bild erwartete $N^{-1/2}$ Verhalten erfüllt. Man kann $\theta_c(N)$ damit als effektive ausgeschmierte Kollapstemperatur der Kette der Länge N auffassen. Genauso erfüllt die Temperaturabhängigkeit

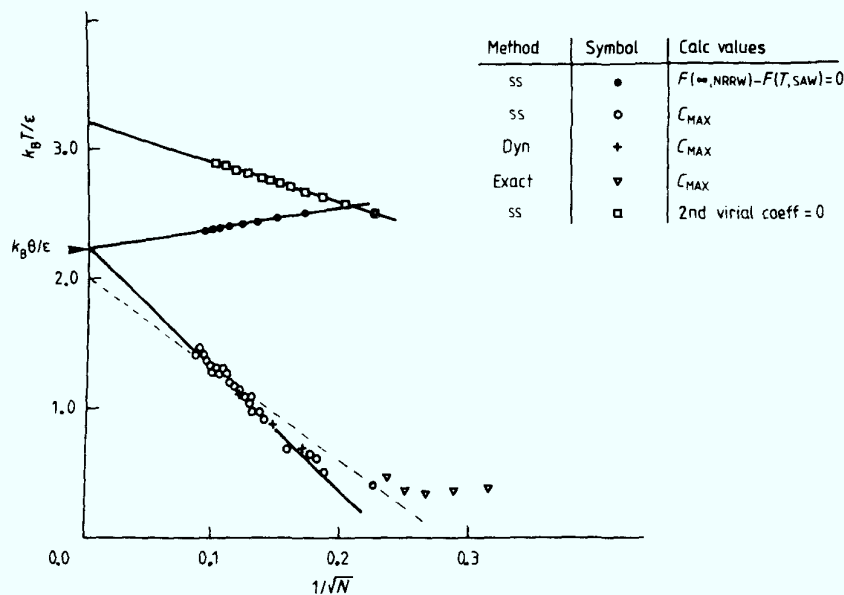


Fig. IV.14. Verschiedene Abschätzungen 'effektiver' θ -Temperaturen für Ketten endlicher Länge vs $1/\sqrt{N}$. Der untere Teil beruht auf Daten verschiedener Verfahren, wobei die + für die beiden kurzen Ketten nach der Reptationsmethode und die lange nach der 3-4 Methode berechnet wurden. Die gestrichelte Linie gibt die Resultate der Flory-Huggins-Theorie.

der Nullstelle von $\Delta F(N, \theta'_c) = 0$, d.h. die freie Energie der Kette ist gleich der freien Energie des NRRW bei $T = \infty$, die vom "Blob"-Bild erwartete Abhängigkeit $(\theta'_c(N) - \theta) \propto N^{-1/2}$. Obwohl $\theta_c(N)$ und $\theta'_c(N)$ weit auseinander liegen, haben sie den gleichen Grenzwert $\theta_c(N \rightarrow \infty) = \theta'_c(N \rightarrow \infty) = \theta = 2.25 \pm 0.05$ innerhalb der Fehler in Konsistenz mit den direkt bestimmten Abschätzungen aus $\langle R^2(N) \rangle$, $\langle R_G^2(N) \rangle$ und $S(k)$. Die Differenz $\Delta\theta(N) = \theta'_c(N) - \theta_c(N)$ kann man als Maß für die Weite des θ -Bereichs auffassen, da hier zwei Grenzlinien zum idealen Verhalten bestimmt werden, man hat

$$\Delta\theta(N) \propto N^{-1/2}. \quad \text{IV.38}$$

Dieses Verhalten stimmt sowohl mit dem "Blob"-Bild als auch mit rigorosen feldtheoretischen Renormierungsrechnungen /39/ überein. Neuere Experimente /41/ ergeben die gleiche N-Abhängigkeit. Die gestrichelte Linie in Fig. IV.14 gibt $\theta_{FH}(N)$, die N-abhängige θ -Temperatur nach der Mean-Fieldtheorie von Flory und Huggins /1,2/ für dieses Gitter an. Erneut zeigt sich, daß diese Theorien eine sehr gute Näherung ergeben. Berechnet man dagegen den zweiten Virialkoeffizient $b(N, t)$ für die Wechselwirkung der Monomere einer Kette

$$b(N, T) = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} \langle (\exp(-U_{ij}/T) - 1) \rangle_0 \quad \text{IV.39}$$

so ergibt sich für diese Linie der sogenannten "Boyle"-Temperaturen $\theta_B(N)$, bei denen $b(N, \theta_B(N)) = 0$ ist ein falscher Grenzwert. Dabei ist $U_{ij} = -1$, wenn i und j nächste Nachbarn sind, und $U_{ij} = \infty$ wenn $\vec{r}_i = \vec{r}_j$. Diese Temperatur mit $b(\infty, \theta_B) = 0$ kann in der Sprache von de Gennes /44/ als unrenormierte θ -Temperatur angesehen werden, die die Dreiteilchenwechselwirkung noch nicht berücksichtigt und deshalb zu hoch liegt. Zu einem ähnlichen Ergeb-

nis kommen Finsy et al /51/. Sie benutzen eine Definition des zweiten Virialkoeffizienten über Zweikettenkontakte /52, 63/.

IV.1.5 Grundzustand und Kollaps

Im folgenden Kapitel soll der Kollaps einmal näher betrachtet werden, wenn man T festhält und unterhalb von θ in Fig. IV.14 das Phasendiagramm waagrecht von rechts nach links durchläuft. Dazu wird zunächst einmal der Grundzustand anhand einfacher Plausibilitätsbetrachtungen erläutert. Fig. IV.15 gibt zwei mögliche Grundzustandskonfigurationen an, die so geschichtet werden können, daß jeder Gitterplatz besetzt ist. Nach /62/

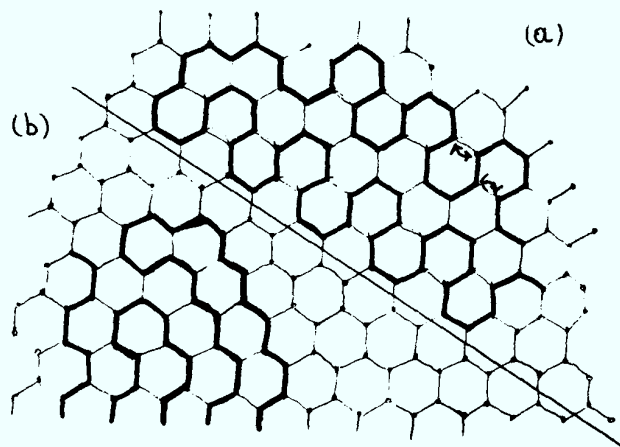


Fig. IV.15. Ausschnitte mgl. kondensierter Zustände, bei denen jeder Gitterplatz besetzt ist, in der Projektion. Dabei sind natürlich beliebige Schachtelungen solcher größerer oder kleinerer Bereiche möglich.

haben die Zustände, sogenannte Hamiltonsche Wege, noch immer eine Entartung $\left\{q_{\text{eff}}(T=0)\right\}^N$ mit $q_{\text{eff}}(T=0) \neq 0$. Nach Gujrati hat man beim Quadratgitter $q_{\text{eff}}(T=0) \approx \frac{1}{2} q_{\text{eff}}(T=\infty)$. Überträgt man das

auf das Diamantgitter, so wird $q_{\text{eff}}(T=0) \approx 1.5 \pm 0.5$ sein. Das erklärt auch die deutliche Änderung der Entropie zu kleinen Temperaturen hin in Fig. IV.11 ($\Delta S_N(T=0) \approx 1.5 \pm 0.5$).

Des weiteren zeigt Fig. IV.15(a) die Möglichkeit elementarer Anregungen, die hier je 8 Kontakte kosten, von denen 4 wieder an der Oberfläche (s.u.) abgesättigt werden können. Die Entartung dieser Anregung ist $\propto N$. Bei einer zweiten gilt für die Entartung $\propto N^2$ usw. Damit hat man keinen scharfen Übergang in das sehr dichte System, sondern ein sehr flaches Einlaufen, in Konsistenz mit den spezifischen Wärmen in Fig. IV.12, die gegen Null gehen für $T \rightarrow 0$. Auch kann man durch sukzessiven Aufbau und Abbau von einzelnen Anregungen die verschiedenen Grundzustände ineinander überführen (Fig. IV.15(b)), beim Zurückweichen des z.B. mittleren Teils können die beiden anderen nachrücken.

Wie sieht aber nun der Grundzustand aus? Geht man auf ein kubisches Gitter, so hat man als Elementarzelle einen Würfel der Kantenlängen 4, der 8 Diamantgitterplätze beinhaltet. Da man das Diamantgitter komplett mit einem SAW besetzen kann, kann man den folgenden Plausibilitätsansatz machen. Der Grundzustand sei aus je voll besetzten Würfeln der Kantenlänge 4 aufgebaut. Dann ist die Zahl der nicht abgesättigten Kontakte bei dichter Packung proportional zur Zahl der freien Würfel-
flächen. Da

$$\begin{aligned} \langle R_G^2(N) \rangle &= \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \\ &= \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_5)^2 \end{aligned} \quad \text{IV.40}$$

mit $\vec{r}_s = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} \vec{r}_i$ ist, kann $\langle R_G^2(N) \rangle$ bei $r_s = (0,0,0)$ einfach berechnet werden. Sei $N_0 = N/8$ die Zahl der "Einheitswürfel" und ℓ_0 die Kantenlänge 4. Sei weiter die Zahl der Würfel ungerade, so daß man einen Mittelwürfel hat, so gilt für einen Würfel als Grundzustand

$$\langle R_G^2(N) \rangle = \frac{1}{N_0} \cdot 8 \cdot \ell_0^2 \cdot \sum_{i=1}^{\frac{1}{2}N_0} \sum_j \sum_k (i^2 + j^2 + k^2) = \frac{1}{4} \ell_0^2 \cdot N_0^{2/3} \quad \text{IV.41}$$

Übertragen auf das Diamantgitter gilt mit $N_0 = N/8$ und $\ell_0 = 4$

$$\langle R_G^2(N) \rangle = N^{2/3} \quad \text{also} \quad \rho = \frac{N}{\langle R_G^2(N) \rangle^{3/2}} = 1 \quad \text{IV.42}$$

Dabei ist die Zahl N_{Sf} der freien Oberflächen von Einheitsquadraten

$$N_{Sf} = 6 N_0^{2/3} = 3/2 N^{2/3} \quad \text{IV.43}$$

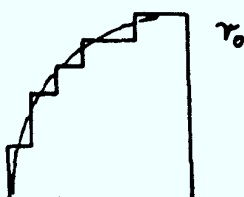
Analog kann man die Dichte und den Oberflächenanteil einer Kugel bestimmen. Mit $N_0 = 4/3\pi r_0^3$ gilt für eine Kugel

$$\langle R_G^2(N) \rangle = \frac{\ell_0^2}{N_0} \cdot \int_0^{r_0} r^2 d^3r = \ell_0^2 N_0^{2/3} \cdot 3/5 \cdot (3/4\pi)^{2/3} \quad \text{IV.44}$$

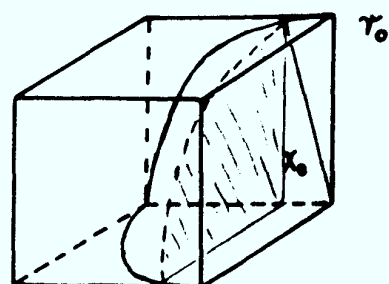
und somit für die Dichte

$$\rho = \frac{N}{\langle R_G^2(N) \rangle^{3/2}} \approx 1.13 \quad \text{IV.45}$$

Zur Berechnung der Oberflächenanteile sei zunächst eine einfache zweidimensionale Konstruktion vorgestellt:



Jeder Viertelkreis hat $2r_0$ freie Elementarflächen.



Man hat dann für die Zahl der freien Elementarflächen auf einer Achtelkugel

$$\frac{N_{sf}}{8} = 3 \cdot \sum_{i=1}^{\tau_0} i = \frac{3}{2} (\tau_0 \cdot (\tau_0 + 1))$$

$$\longrightarrow N_{sf} \approx 1,15 N^{2/3} + 3,7 N^{1/3}$$

IV.46

Da die Kugelform die größere Entropie hat, ergibt sich nach Gl. IV.43 und IV.46, daß für $N \rightarrow \infty$ der Grundzustand kugelförmig ist. Man sieht aber auch, daß man sehr große N benötigt, um vom energetischen Standpunkt aus gesehen, den asymptotischen Grundzustand zu finden. Um diese mehr qualitativen Überlegungen mit Simulationsergebnissen vergleichen zu können, werden Ketten bis $N=140$ bei $T=1.1 \approx \theta/2$ berechnet. Die einzige sinnvolle Methode ist hier der 3-4 Algorithmus. Fig. IV.16 zeigt die Ergebnisse. Nach Fig. IV.16(a) fällt die Dichte zunächst mit steigendem N stark ab, da die Kette lang genug werden muß, um überhaupt dichte Konfigurationen bilden zu können. Hier dominieren die sterischen Effekte, obwohl die Ketten in der θ -Region sind. Danach sättigt sich die Dichte ab, erreicht ein Minimum und beginnt dann bei $N \approx 70$ an der unteren Grenze der Region in Übereinstimmung mit Fig. IV.14 wieder zu steigen, die Ketten kollabieren. Für diese kurzen Ketten und endlichen Temperaturen muß man davon ausgehen, daß die Dichte die Form von Fig. IV.17 hat und $\approx N^{-1/d}$ Monomere an diesem Dichteabfall teilhaben. Als einfachsten Ansatz kann die Dichte in einen Volumen- und einen Oberflächenanteil ρ_s

$$\rho(N, T) \approx \rho(\infty, T) - \rho_s(T) \cdot N^{-1/3}$$

IV.47

aufgeteilt werden. Das ist in Fig. IV.16(b) durchgeführt und durch die Gerade wird angedeutet, daß die Daten mit $\rho(\infty, 1.1) \approx$

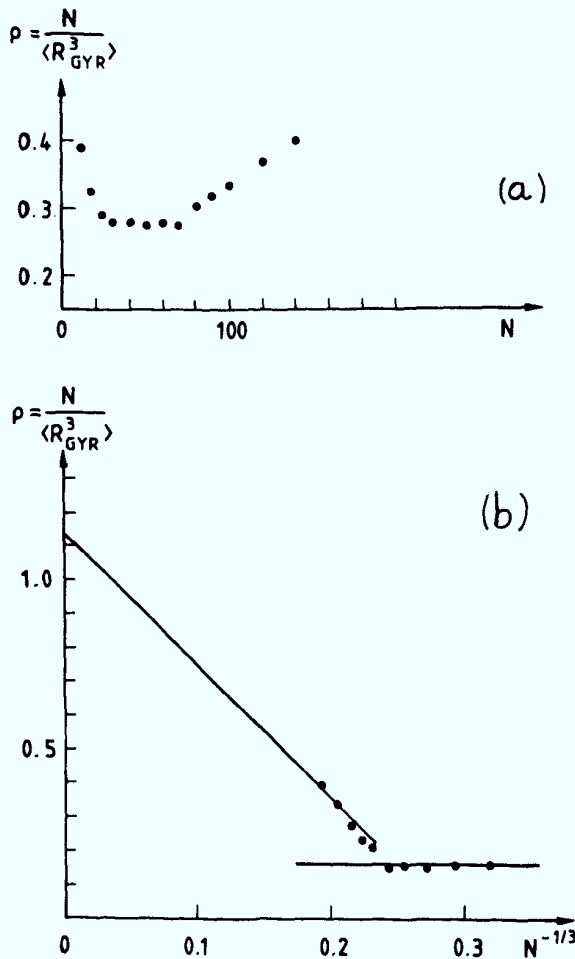


Fig. IV.16. (a) Dichte ρ vs Kettenlänge N bei $T=1.1$. Alle Daten wurden mit der 3-4 Methode erzeugt, wobei ca $5 \cdot 10^4 \cdot N^2$ Bewegungsversuche durchgeführt wurden. (b) Auftrag der gleichen Daten gegen $N^{-1/3}$, um den Einfluß eines Oberflächenprofils mit geringerer Dichte zu berücksichtigen. Die Extrapolation zur berechneten Grundzustandsdichte ρ_0 einer Kugel (Gl. IV.45) zeigt Konsistenz mit den Daten außerhalb der Θ -Region.

$\rho(\infty, 0)$ und Gl. IV.47 verträglich sind. Leider erlauben die numerischen Möglichkeiten keine Untersuchung von $\rho(\infty, T)$ für $T \rightarrow \Theta$, da nach Fig. IV.14 die benötigten Kettenlängen schon bei $T=2$ größer als $N \approx 2500$ sein müßten. Im Hinblick auf weitere Untersuchungen von Tieftemperaturzuständen muß darauf hinge-

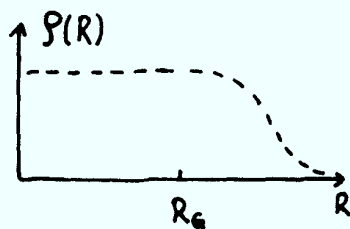


Fig. IV.17. Qualitatives lokales Dichteprofil, in Analogie zu Profilen interner Abstände bei frei verbundenen Ketten /18/.

wiesen werden, daß die Abschätzung von $\rho(\infty, T)$ aus dem Bereich von N , wo $\rho(N, T)$ ungefähr konstant ist, zu falschen Resultaten führt, da die Ketten hier noch im Θ -Bereich liegen.

IV.1.6 Diskussion der bisherigen Resultate

Die vorliegenden ersten Ergebnisse zeigen, daß das hier gewählte Modell sehr gut geeignet ist, um Hochtemperaturzustände oder besser gesagt ausgedehnte Zustände sehr präzise zu untersuchen. Bei fallenden Temperaturen, d.h. dichteren Konfigurationen, machen sich für globale Eigenschaften die sterischen Effekte eines Gitters mit kleiner Koordinationszahl unangenehm bemerkbar. Insbesondere seien als Schwierigkeiten die Schwankungen in der spezifischen Wärme, sowie die Notwendigkeit der Anpassung von φ_t im Gegensatz zu Kontinuumsmodellen erwähnt. Sieht man von diesen beiden Punkten ab, so ist das System durchaus geeignet, das Phasendiagramm einer einzelnen Kette mit attraktiver NN-Wechselwirkung genauer zu diskutieren. Da realistische einzelne Polymere "höchstens" so flexibel sind wie SAW's auf dem Diamantgitter (die flexibelsten sind die Alkane, die gerade diese Winkel haben und auch vergleichbare Längen) sind Effekte zu kurzer Kettenlängen durchaus für die Untersuchung einzelner Ketten (also stark verdünnter Lösungen) relevant. Das bedeutet, daß man bei Messungen von φ über verschiedene Größen, die Kettenlängen berücksichtigen muß, u.U. sehr lange Polymere wählen sollte. Zusätzlich wäre es sehr interessant, wenn man das nicht monotone Verhalten von $\rho(N, T)$ nach Fig. IV.16 durch Messungen bestätigen könnte.

IV.2 SAW auf einem verdünnten Gitter

In letzter Zeit hat das Interesse an ungeordneten Systemen stark zugenommen. Die bekanntesten und am weitesten untersuchten Probleme sind das Spinglas sowie Perkolationsprobleme. Durch die Korrespondenz $1/N \leftrightarrow (T-T_c)/T_c$ im n-Vektormodell für $n \rightarrow 0$ ergibt sich, daß auch die Untersuchung von SAW's auf einem zufällig verdünnten Gitter von Interesse ist.

Sei p_c die Perkolationschwelle für die "Site-Perkolations" auf dem Diamantgitter. Auf dem Gitter wird nun der Anteil $(1-p)$ aller Plätze zufällig mit festen unbeweglichen Hindernissen besetzt. Das der Kette zur Verfügung stehende Gitter wird also ausgedünnt. Da wir uns für das asymptotische Verhalten langer SAW's ($N \rightarrow \infty$) interessieren, können wir nur Ketten auf perkolierenden Clustern betrachten, da diese auf endlichen Clustern nicht existieren können. In der Praxis bedeutet das, daß

$$p > p_c$$

IV.48

sein muß, damit das verdünnte Restgitter noch perkoliert. Zu diesem Problem gab es zwei Ansätze, zum einen von Kertész und Chakrabarti /64/, der im Endeffekt besagte, daß die Situation vom Renormierungsgruppenstandpunkt aus gesehen unklar ist, und zum anderen von Martinez-Mekler und Moore /65/, die nach feldtheoretischen Rechnungen davon ausgehen, daß eine zufällige Verdünnung des Gitters keinen Einfluß auf die Eigenschaften des n-Vektormodells für $n \rightarrow 0$ haben soll. Die Frage, was passiert, wenn $p \rightarrow 1-p_c$ strebt, die Kette sich also auf einem gerade perkolierenden kritischen Cluster befindet,

wurde damit noch nicht angeschnitten. Es bietet sich also an, diese Fragen weiter zu untersuchen. Dabei wird der End-zu-End Abstand $\langle R_{(N)}^2 \rangle$ und der Gyrationradius $\langle R_G^2(N) \rangle$ untersucht, um einen eventuellen Einfluß der Unordnung auf den Exponenten ν zu finden.

IV.2.1 Monte Carlo Analyse und Skalentheorie

Es wurden zwei verschiedenen Systeme betrachtet. Zum einen wurde die einzelne Kette auf dem verdünnten Gitter simuliert, zum anderen Systeme mit vielen beweglichen Ketten vergleichbarer Größe. Für Details dieser zwei ^{tern} Systeme sei auf Kap. V verwiesen, sie dienen hier nur dem Vergleich und der Abschätzung, ob die betrachteten Systeme groß genug sind. Bei der "Site-Perkolation" hat man auf dem Diamantgitter $p_c = 0.428/66/$, d.h. die Verdünnung muß kleiner als 57.2% sein. Tabelle IV.1 gibt die Ergebnisse der Simulationen an, für Ketten mit $N=10$ bis $N=70$ bei Verdünnungen bis zu 45%. Dabei wurde sowohl konventionelles SS als auch der Reptationsalgorithmus verwandt. Die 3-4 Methode ist für dieses Problem nicht so gut geeignet, da bei großer Verdünnung die Erfolgsrate der Bewegung zu sehr abgesenkt wird. Die 3-4 Bewegung benötigt zusätzlich zu den sterischen Konditionen jeweils 2 oder 3 zur Verfügung stehende freie Gitterplätze, die Reptation dagegen nur einen. Das hat leider zur Folge, daß der Einfluß der Gitterunordnung auf das Diffusionsverhalten /65/ unberücksichtigt bleiben muß. Wie Tabelle IV.1 zeigt, wurden für kleine Verdünnung und kurze Ketten konventionelles SS verwandt. Dabei wurde das Gitter über Zufallszahlen verdünnt, und danach die Ketten erzeugt. Da der Ursprung der Ketten bei SS immer

fest bleibt, wurde nach je 1000 Versuchen eine Kette zu generieren das Gitter "neu" verdünnt. Die Frage, ob die Ketten auf einem perkolierenden Cluster liegen, ist bei diesen schwachen Verdünnungen und kurzen Ketten noch nicht relevant. Für $N > 20$ bzw. 45% Verdünnung war das Reptationsverfahren besser geeignet. Dabei wurde ein Gitter der Größe $M^3 = 40 \times 40 \times 40$ ($\hat{=} 8000$ Plätzen) mit periodischen Randbedingungen gewählt. Dadurch war $N < (M/\ell)^{1/\nu}$ sichergestellt ($\ell = \sqrt{3}$ Bindungslänge), die Kettenausdehnung ist also kleiner als der Kastendurchmesser. Andernfalls kann man kein Einzelkettenverhalten finden. Es wurden jeweils bis zu 50000 MC-Schritte ausgeführt, wobei jeder Schritt aus N^2 versuchten Bewegungen besteht. Um sicherzustellen, daß sich die Kette auf einem unendlichen Cluster befindet, wurden zusätzlich zu $\langle R^2(N) \rangle$ und $\langle R_G^2(N) \rangle$ die Koordinaten des ersten Monomers kontrolliert. Dadurch konnte bei allen Läufen darauf geachtet werden, daß die Kette mehrfach (ca. 20mal) den Durchmesser M der Zelle auf verschiedenen Wegen durchlief. Alle anderen Versuche, bei denen die Ketten in einem endlichen Cluster gefangen war, konnten so eliminiert werden. Deshalb kann man bei der Fehlerabschätzung eventuelle Einflüsse eingeschlossener Ketten außer Acht lassen. Tabelle IV.2 gibt die zum Vergleich herangezogenen Vielkettensysteme an. Die Daten mit 0% Verdünnung sind die gleichen wie bei den Rechnungen zum θ Punkt (Kap. IV.1) und geben $\nu = 0.59$ an. Für die Vielkettensysteme ist es allgemein bekannt [1,2,8], daß ein Crossover vom verdünnten System mit $\nu = 0.59$ zum halbverdünnten und dichten Bereich der Lösung mit $\nu = 0.5$ auftritt. Die Crossoverkonzentration ist durch die Monomerkonzentration c^* gegeben bei der die Ketten anfangen sich zu überlappen,

N	Verd.	Meth.	MCS	$\langle R^2(N) \rangle$	$\langle R_G^2(N) \rangle$
10	0%	SS	10^6	60.4 \pm 0.1	9.54 \pm 0.1
20	0%	SS	"	139.8 "	21.85 "
30	0%	SS	"	227.5 "	35.55 "
40	0%	SS	"	321.1 "	50.3 "
50	0%	SS	"	419.2 "	65.7 "
60	0%	SS	"	521 "	81.9 "
70	0%	SS	$5 \cdot 10^5$	625 \pm 3	98.5 \pm 0.5
10	15%	SS	10^5	60.5 \pm 0.1	9.55 \pm 0.1
20	15%	SS	10^5	139.9 \pm 0.5	21.84 \pm 0.3
30	15%	R	$5 \cdot 10^4$	228.5 \pm 0.5	35.4 \pm 0.3
50	15%	R	$5 \cdot 10^4$	421 \pm 2	65.8 \pm 0.6
70	15%	R	$5 \cdot 10^4$	620 \pm 10	97.9 \pm 1.0
10	25%	SS	10^5	60.5 \pm 0.1	9.55 \pm 0.1
20	25%	SS	10^5	140.7 \pm 0.5	21.9 \pm 0.2
30	25%	R	$5 \cdot 10^4$	235.0 \pm 0.5	36.5 \pm 0.4
50	25%	R	$5 \cdot 10^4$	440 \pm 2	68.4 \pm 0.6
70	25%	R	$5 \cdot 10^4$	646 \pm 7	102 \pm 1
20	45%	R	$5 \cdot 10^4$	145.8 \pm 0.5	22.6 \pm 0.2
30	45%	R	$5 \cdot 10^4$	240 \pm 3	38.0 \pm 0.5
50	45%	R	$5 \cdot 10^4$	469 \pm 5	72.2 \pm 1.0

Tabelle IV.1. Ergebnisse für Ketten auf einem verdünnten Diamantgitter. Bei den SS Daten entspricht die Zahl der MC-Schritte der Zahl der generierten Ketten. Die Verdünnung ist als Prozentsatz der ausgedünnten Gitterplätze angegeben, also $p > p_c = 0.428$.

es gilt also

$$c^* \approx \frac{N}{\langle R_G^2(N) \rangle^{d/2}} \stackrel{d=3}{\propto} N^{-0.8} \quad \text{IV.49}$$

$c=0.24-25$ entspricht somit einer recht hohen Konzentration.

Fig. IV.18 gibt die Ergebnisse in einem log-log Plot als

N	Ketten	Vol.	Konzentr.	$\langle R^2(N) \rangle$	$\langle R_G^2(N) \rangle$
40	8	24^3	23%	291 ± 2	45.8 ± 0.3
50	10	24^3	23%	368 ± 2	60.0 ± 0.3
30	8	20^3	24%	210 ± 1	33.2 ± 0.2
40	6	20^3	24%	290 ± 1	45.7 ± 0.3
50	5	20^3	25%	362 ± 3	59.0 ± 0.5
60	4	20^3	24%	450 ± 2	72.1 ± 0.5

Tabelle IV.2. Ergebnisse der zum Vergleich herangezogenen Vielkettensysteme, wobei im ersten Fall 8 SAW's mit je 40 Bindungen in einem Kasten der Größe 24^3 (per Randbedingung) simuliert wurden, das entspricht einer absoluten Monomerkonzentration von 23%.

Vergleich zum völlig ungestörten einzelnen SAW gleicher Bindungszahl. Wie Fig. IV.18 zeigt, befindet man sich für $N=30-60$ schon in dem Bereich, in dem $\nu=1/2$ gilt. Damit sollten die gewählten Kettenlängen lang genug sein, um auf dem starkverdünnten Gitter einen Crossover zu einem anderen Exponenten ($\nu=1/2$ wurde ursprünglich /64/ vermutet) zu zeigen. Statt dessen reichen 15% Verdünnung nicht aus, um innerhalb des noch kleinen Fehlers eine Änderung gegenüber dem ungestörten SAW feststellen zu können. Erhöht man die Verdünnung auf 25%, so verhalten sich die kurzen Ketten ähnlich, aber für $N>20$ dehnen sie sich etwas aus, um dann mit etwas vergrößertem Vorfaktor dem alten Potenzgesetz zu folgen. Für 45% Verdünnung ist dieser Effekt etwas drastischer. Man kann also sagen, daß für $p>p_c$ der Exponent $\nu=0.59$ nicht verändert wird in Übereinstimmung mit /65/. Ein Übergang zum klassischen Verhalten mit $\nu=1/2$ tritt demnach nicht auf. Geht man wieder auf die Analogie

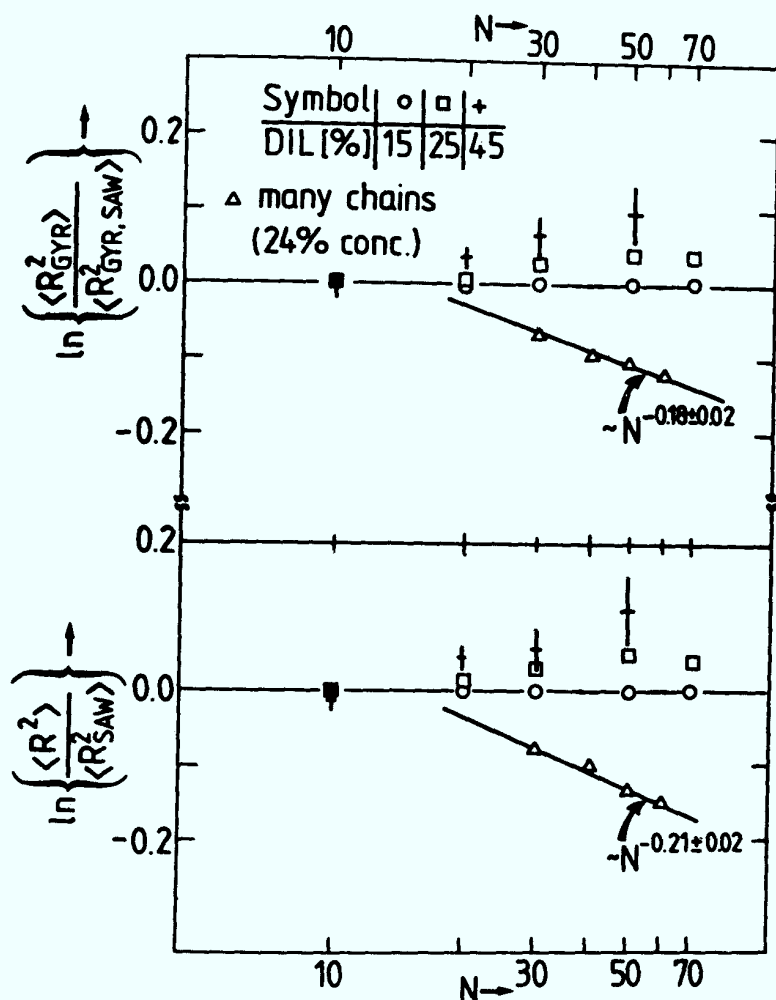


Fig. IV.18. log-log Plot der Verhältnisse $\langle R_G^2(N) \rangle / \langle R_{G, SAW}^2(N) \rangle$ (oberer Teil) und $\langle R^2(N) \rangle / \langle R_{SAW}^2(N) \rangle$ (unterer Teil) gegen N. Dabei ist $\langle R^2 \rangle / \langle R_{SAW}^2 \rangle$ das Verhältnis zwischen dem quadr. End-zu-End Abstand mit der durch das Symbol gegebenen Verdünnung und dem Wert für den ungestörten SAW auf dem vollständigen Gitter. Die waagerechte Linie entspricht $2\nu=1.18$. Die Dreiecke geben den analogen Wert für ein dichtes System von Ketten mit einer Monomerkonzentration von $c \approx 0.24$ an. Die durch-

gezogene Gerade entspricht dem erwarteten $\nu=1/2$ für konzentrierte Lösungen.

zum Magneten zurück, so sind die Resultate ein Widerspruch zum Harris-Kriterium. Nach Harris /67/ sollte in Randommagneten der Exponent α der spezifischen Wärme kleiner oder gleich 0 sein. Da die $1/N \leftrightarrow (T-T_c)/T_c$ Korrespondenz im $n \rightarrow 0$ Limes durch die Randomverdünnung nicht gestört wird, sollte dieses Kriterium auch hier anwendbar sein. Benutzt man die Hyperscalingrelation $\nu d = 2 - \alpha$ /68/, so soll nach Harris $\nu \geq 2/3$ sein. Ähnliche Ergebnisse mit $\alpha > 0$, die nicht mit dem Harriskriterium verträglich sind, wurden schon früher für Random Pottsmodelle gefunden /69/.

Um zu klären, was insbesondere auch für $p \rightarrow p_c^+$ passiert, wird zunächst auf die Mean Field Theorie von Flory zur Berechnung von ν zurückgegriffen /12/, die ja zwischen $d=1$ und $d=4$ bis auf maximal 2% stimmt. Danach betrachtet man einen einfachen Random Walk (RW) mit abstoßender Kontaktwechselwirkung. Hält man den End-zu-End Abstand R fest, so hat man für die freie Energie F

$$F(N, T, R) = E - TS \quad \text{IV.50}$$

wobei E nur aus der Konfigurationsenergie besteht. Für den RW hat man für die Verteilung der End-zu-End Abstände

$$P_N(R) \propto \exp\left(-a_1 \frac{R^2}{N}\right), \quad a_1 > 0 \quad \text{IV.51}$$

für festes R gilt für die Entropie

$$S \approx -a_1 \frac{R^2}{N} + \text{const} \quad \text{IV.52}$$

wobei diese Überlegung dimensionsunabhängig ist. Für die innere Energie E gilt

$$E \propto \int_0^R d^d r \langle c(\vec{r}) \rangle^2 \quad \text{IV.53}$$

wobei

$$\langle c(\vec{r})^2 \rangle \longrightarrow c^2 = \left(\frac{N}{R^d}\right)^2 \quad \text{IV.54}$$

gesetzt wird. Der Entropieterm wird durch die Gitterunordnung nicht wesentlich geändert, es ändern sich höchstens die Konstanten. Bei der Energie aber stoßen sich nicht nur die Monomere untereinander, sondern in gleicher Weise auch Monomere und Fehlstellen ab. Gl. IV.53 geht also über in

$$E \propto \int d^d r (c^2 + c \cdot (1-p)) \quad \text{IV.55}$$

wenn $(1-p)$ die Fehlstellenkonzentration angibt. Dann gilt

(a_1, a_2 Konstante)

$$E = a_2 \left\{ \frac{N^2}{R^d} + (1-p) \cdot N \right\} \quad \text{IV.56}$$

und

$$F = a_2 \frac{N^2}{R^d} + a_2 (1-p) \cdot N + T \cdot a_1 \cdot \frac{R^2}{N} \quad \text{IV.57}$$

den Gleichgewichtswert von R erhält man durch Minimalisierung von $F(R)$, also durch $\partial F/\partial R=0$.

Das zeigt, daß der Anteil in F , der von den Fehlstellen herührt, keine Änderung in R bewirkt und sich wieder $\nu=3/d+2$ ergibt. Dies stimmt mit den Simulationen und auch mit den feldtheoretischen Argumenten /65/ überein. Was passiert nun für $p \rightarrow p_c^+$? Hier bricht der Ansatz in Gl. IV.55 zusammen, da $c(1-p_c)$ die Wechselwirkung mit den Fehlstellen nicht mehr richtig beschreibt, denn alle endliche Cluster stoßen die Kette auch ab, es stehen nur noch $(p-p_c)^{\beta \rightarrow 0}$ Plätze zur Verfügung. Damit bleibt für den c^2 Term nur der kritische Cluster, der aber eine andere fraktale Dimension $d_f < d$ hat. Da aber auch auf dem kritischen Cluster Schleifen zugelassen sind (vgl. Fig. IV.19), bleibt Gl. IV.52 für die Entropie eines RW auf einem kritischen Cluster bis auf die Konstanten a_1 und const. unverändert. Das bedeutet aber, daß man eine Florytheorie für ein Gitter mit fraktaler Dimension d_f machen muß, was

$$\nu_{pc} = \frac{3}{2+d_f} \quad \text{IV.58}$$

ergibt. Im folgenden soll an Hand der Daten gezeigt werden, daß diese Vorstellung eine durchaus brauchbare Näherung darstellt. Die Daten zeigen einen Vorfaktor in dem Gesetz

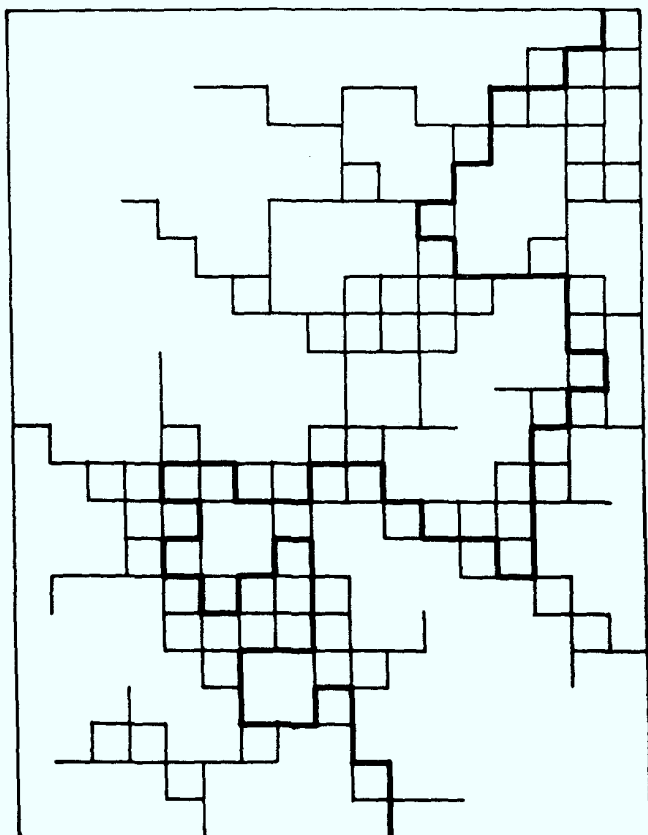


Fig. IV.19. Typisches Bild eines perkolierenden Clusters (hier $d=2$, Quadratgitter) nahe p_c . Die dicke Linie soll ein Beispiel für einen SAW auf diesem Cluster sein. Durch die immer noch erlaubten Schleifen gibt es sowohl relativ enge als auch stark gestreckte Konfigurationen. Da ein Cayley-Baum keine Loops erlaubt, gibt es auf ihm nur gestreckte Regionen, was $\nu=1$ zur Folge hat /7/

$\langle R^2(N) \rangle \propto N^{2\nu}$, der mit steigender Verdünnung ansteigt. Dabei scheint sich der Bereich in Fig. IV.1, in dem sich $2\nu=1.18$ wieder als effektiver Exponent einstellt, zu größeren N hin zu verschieben. Das bedeutet für $p \rightarrow p_c^+$ des verbleibenden Gitters wird dieser Bereich nach $N \rightarrow \infty$ geschoben. Das läßt sich nur verstehen, wenn man annimmt, daß diese Veränderung des Vorfaktors mit der Verschiebung des asymptotischen Bereiches einem Crossover zu einem neuen Exponenten ν_{p_c} bei $p = p_c$ entspricht. Dieser neue Exponent muß größer als ν sein und man hat als triviale Grenzen

$$1 > \nu_{p_c} > \nu = 0.59 \quad (d=3)$$

Dabei ist $\nu_{p_c} \leq 1$ die triviale obere Grenze, die durch die gestreckte Kette auf einem Cayley-Baum gegeben ist /7/. Weiter ist durch Fig. IV.1 eine erste untere Grenze mit $\nu_{p_c} \approx 0.65$ gegeben. Dies zusammen läßt einen nichttrivialen Wert für ν_{p_c} erwarten. Damit kann man den Crossover schreiben

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} \propto N^{\nu_R} \cdot f(N \cdot (p-p_c)^{\nu})$$

$$\text{mit } f(x) \propto \begin{cases} x^{\nu-\nu_R}, & x \rightarrow \infty \\ \text{const.}, & x \rightarrow 0 \end{cases} \quad \text{IV.60}$$

Um ν_{p_c} zu finden, muß kurz auf die Perkolationsstheorie eingegangen werden. Folgt man Aharony et al. /70/, so wird der unendliche Cluster nahe p_c mit $p > p_c$ dadurch charakterisiert, daß er sich auf Distanzen der Größenordnung $\xi \propto |p-p_c|^{-\nu_p}$ mit $\nu_p = 0.88$ für $d=3$ /66/ wie der Teil eines kritischen Clusters verhält. Auf Volumen $\gg \xi^d$ dagegen hat man die normale dreidimensionale Struktur. Über Volumen ξ^d hat der Cluster die fraktale Dimension /66/

$$d_f = d - \beta/\nu_p \underset{d=3}{\approx} 2.49 \quad \text{IV.61}$$

mit $\beta/\nu_p = 0.51$. Für ν_{p_c} ergibt die Flory-Formel

$$\nu_{p_c} = \frac{3}{2+d_f} \approx \frac{2}{3} \quad \text{IV.62}$$

was gut mit den Werten aus der Redner-Reynolds Formel $\nu = (d-1)/d$ und übereinstimmt /71/. $2/3$ wäre der niedrigste Wert den das Harriskriterium erlaubt, aber da dieser nur bei $p=p_c$ auftritt und dort $d=d_f < 3$ ist, gilt das Kriterium auch bei p_c nicht. Damit läßt sich auf folgendes Crossoververhalten schließen. Für $p \gg p_c$ gilt im Bereich $N^{p_c} \ll \xi$, daß sich die Kette im wesentlichen wie bei p_c verhält und für $N \gg \xi^{1/\nu_{p_c}}$ hat man den normalen dreidimensionalen SAW. Der Übergangsbereich wird definiert durch

$$N^{\nu_p} \propto \xi \propto |p - p_c|^{-\nu_p} \quad \text{IV.63}$$

$$N \cdot |p - p_c|^{\nu_p/\nu_{p_c}} \approx \text{const.} \quad \text{IV.64}$$

$$\text{mit } \nu_p/\nu_{p_c} \approx 1.32$$

Für Gl. IV.60 ergibt sich dann

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} \propto N^{\nu_{p_c}} \cdot f(N \cdot |p - p_c|^{\nu_p/\nu_{p_c}}) \quad \text{IV.65}$$

wobei dann der Vorfaktor für $\langle R^2 \rangle^{1/2} \propto N^{\nu}$ (vgl. Fig. IV.18) mit

$$|p - p_c|^{(\nu_p - \nu_{p_c})\nu_p/\nu_{p_c}} \quad \text{IV.66}$$

divergiert. In Fig. IV.20 wird ein Test dieser Skalenform für $\nu_{p_c} = 2/3$ und den Daten aus /66/ gezeigt. Wie Fig. IV.20 zeigt, sind die Daten konsistent mit dem hier gemachten Skalenansatz. Man muß allerdings einräumen, daß dieses Problem damit noch nicht vollständig gelöst ist, da die Skalenform nicht explizit abgeleitet wurde. Es existiert auch ein anderer Ansatz für d_F mit $d_F = d - 2\nu_p/\beta \approx 2$ /72/, was $\nu_{p_c} \approx 0.75$ ergäbe. Dieser Wert verträgt sich allerdings bedeutend schlechter mit den numerischen Daten. Man kann die hier vorliegenden Ergebnisse also als ein Argument für die Gültigkeit der Definition von Aharony et.al. /70/ ansehen. Trotzdem wäre es wünschenswert, über eine Renormierungsgruppentheorie das obige Verhalten zu bestätigen. Diese Art der Skalentheorie ist natürlich nicht an $d=3$ gebunden und kann mit den Werten für β/ν_p aus /66/ auf andere Dimensionen umgeschrieben werden. Für den normalen RW ohne die SAW-Bedingung soll $\nu = 1/2$ bleiben für $p \rightarrow p_c^+$, da Schleifen immer erlaubt bleiben, was bedeutet $d_F > 1$, falls man nur RW's auf dem unendlichen Cluster zulässt, sonst ändert sich das Bild drastisch /73/.

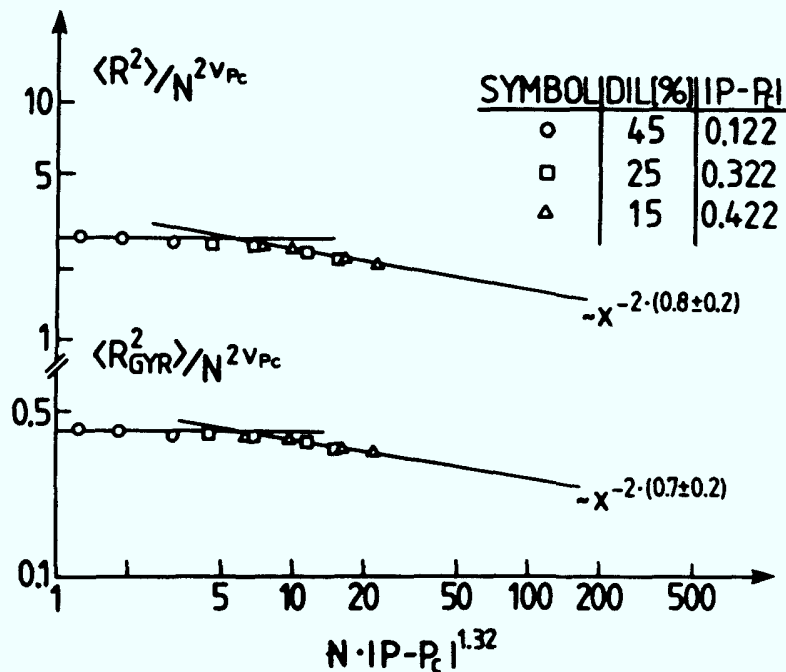


Fig. IV.20. Log-log Plot von $\langle R^2(N) \rangle / N^{2\nu_{pc}}$ (oberer Teil) und $\langle R_G^2(N) \rangle / N^{2\nu_{pc}}$ (unterer Teil) gegen die Skalenvariable $N \cdot |p - p_c|^{v_p/v_{pc}}$ mit $v_{pc} = 2/3$ und $v_p = 0.88$ für $N > 10$. Für große x zeigen die Daten innerhalb der Fehler die erwartete Steigerung $x^{-1.5 \pm 0.3}$. Für kleine x scheinen die Daten in eine, wie erwartet, horizontale Gerade einzulaufen.

IV.2.2 Diskussion der Ergebnisse für verdünnte Gitter

Das im vorhergehenden Abschnitt angedeutete Verhalten ist mit den angegebenen MC-Daten zwar plausibel gemacht, aber keineswegs bewiesen. Eine Möglichkeit die MC-Daten noch zu verbessern, besteht darin, mit einer sorgfältig angepaßten Biased Sampling Methode längere Ketten und insbesondere Situationen mit p nahe p_c^+ zu simulieren. Ein anderer Weg besteht darin, mit einer davon unabhängigen Methode das gewonnene Bild zumindest qualitativ zu bestätigen. Dazu bieten sich vor allem Ortsraumrenormierungen an. Hier gibt es bisher zwei Ansätze.

Dabei soll zunächst auf die Arbeit von Derrida /74/ eingegangen werden. Er behandelt SAW's auf "Random Strips", auf denen es $(1-p)$ "favourable" und p "unfavourable" Bonds gibt. Der Grad der Erlaubtheit wird durch eine Art Boltzmannfaktor A gesteuert. In seiner Abhandlung bleibt das Problem für jedes p (auch $p > (1-p_c)$) auch im Fall $A \rightarrow 0$ wohldefiniert. Die Folge ist nur, daß die Zahl der Monomere auf den "unfavourable" Bonds minimiert wird, oder anders formuliert, die erlaubten "Blobs" werden möglichst komplett mit dem SAW aufgefüllt und danach sucht die Kette auf kürzestem Wege die nächste erlaubte Blob. Damit erhält Derrida $\nu=1$ für $p \rightarrow 1$ und $\nu=1/d$, $p \rightarrow 0$. Das bedeutet, daß schon infinitesimale Unordnung den Exponenten ν in Übereinstimmung mit dem Harris Kriterium verändert. Dieser Widerspruch zu den hier erhaltenen Resultaten kann daran liegen, daß die SAW's hier auch endliche Cluster durchlaufen können. Damit ist auch noch nicht zuverlässiger geklärt, was bei $p=p_c$ passiert.

Ein neuer Ansatz nach konventioneller Ortsraumrenormierung auf dem 2d Quadratgitter erschien kürzlich von Roy und Chakrabarti /75/. Sie können zeigen, daß für die Fixpunkte (p, f) (p : Perkolation, f : SAW auf verdünnten Gitter) der Renormierung nach /76/ auf Quadratgitter mit Skalierungsfaktor $s=2$ gilt: $(p, f) = (1, 0.466)$ stabil, d.h. Verdünnung mit $p > p_c$ ändert den Exponenten ν nicht. Für $p=p_c$ erhalten sie je nach Methode verschiedenen f_c , so daß über Änderungen des Exponenten ν für $p=p_c$ keine Aussagen gemacht werden können. Der Fixpunkt (p_c, f_c) ist instabil. Der Grund im Versagen des Verfahrens bei p_c wird in der kleinen Zellengröße

liegen und darin, daß für $d=2$ die fraktale Dimension des entsprechenden kritischen Clusters (Gl. IV.61) $d_f = d - \beta/\nu_p \approx 1.9$ /66/ ist, was bedeutet, daß $\nu_p \approx 0.77$. Es ist kaum zu erwarten, daß man eine solch schwache Änderung schon bei Zellen der Größe 2×2 sehen kann. Trotzdem bestätigen diese Ergebnisse qualitativ für $p > p_c$ das angenommene Skalenverhalten, so daß man insgesamt davon ausgehen kann, daß das im vorigen Kapitel behauptete Verhalten qualitativ richtig ist und somit das Harris-Kriterium nicht erfüllt. Es ist natürlich zu wünschen, über Renormierungen mit größeren Zellen diese Ergebnisse zu bestätigen. Wegen $d_f(d=2) = 1.9$ und $d_f(d=3) \approx 2.5$ wird es wahrscheinlich notwendig sein, dreidimensionale Systeme zu betrachten.

IV.3 Adsorption eines Polymers an einer Oberfläche

Die statistische Mechanik der Adsorption eines Kettenmoleküls an einer Oberfläche findet seit langem ein reges Interesse /8, 77-100/. Insbesondere von Seiten der theoretischen physikalischen Chemie wird diese Frage immer wieder aufgeworfen, da mit Polymeren belegte Festkörperoberflächen u.ä. von technischer Relevanz sind. Es ist deshalb angebracht, von Seiten der statistischen Physik einen weiteren Versuch zu unternehmen, ein mehr mikroskopisches Verständnis zu erhalten. Bei der Adsorption einzelner Atome an einer Oberfläche wurden in letzter Zeit eine Reihe interessanter Ergebnisse erzielt /101, 102/, so daß es auch von dieser Seite her angebracht erscheint, die Adsorption eines Polymers zu studieren. Dabei kann man zum Teil auf die vorhandenen Ergebnisse (Kap. IV.1, /1,2,8/) für einzelne Polymere zurückgreifen.

In der vorliegenden Untersuchung wird insofern früheren Arbeiten /77-100,103/ gefolgt, als daß der verdünnte Limes einer Polymerlösung bei Präsenz einer Wand betrachtet wird. Es genügt daher, die Statistik eines einzelnen Polymers zu untersuchen. Die Kette ist auf den Halbraum $\dagger = \{\vec{r}, z \geq 0\}$ beschränkt. Jedes Monomer hat dann eine Energie $w(z_i)$, wie in Fig. IV.21 dargestellt. Dabei muß a von der Größenordnung der Bindungslänge ℓ sein. Für $z < 0$ ist $w = +\infty$, also ist die Wand undurchlässig. Da der Grenzwert langer Ketten betrachtet wird, also die Konfigurationen eine Ausdehnung haben, die sehr groß gegen ℓ ist, ist die spezielle Form von $w(z)$ nicht relevant. Bei den Simulationen wird deshalb später ein einfaches Kastenpotential und das Gittermodell benutzt. Eine Veranschaulichung dieser beiden

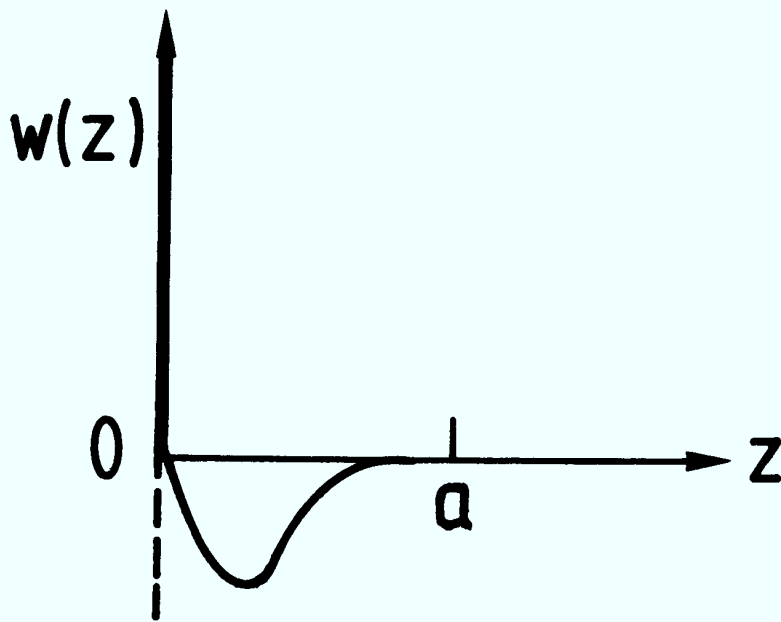


Fig. IV.21.
Schematische Darstellung des Potentialverlaufs in der Nähe der Wand.

Möglichkeiten ist in Fig. IV.22 für ein 2-dimensionales System mit Grenzfläche gezeigt. Während die Ergebnisse der analytischen Theorie (Mean Field und ϵ -Entwicklung) allgemein formuliert

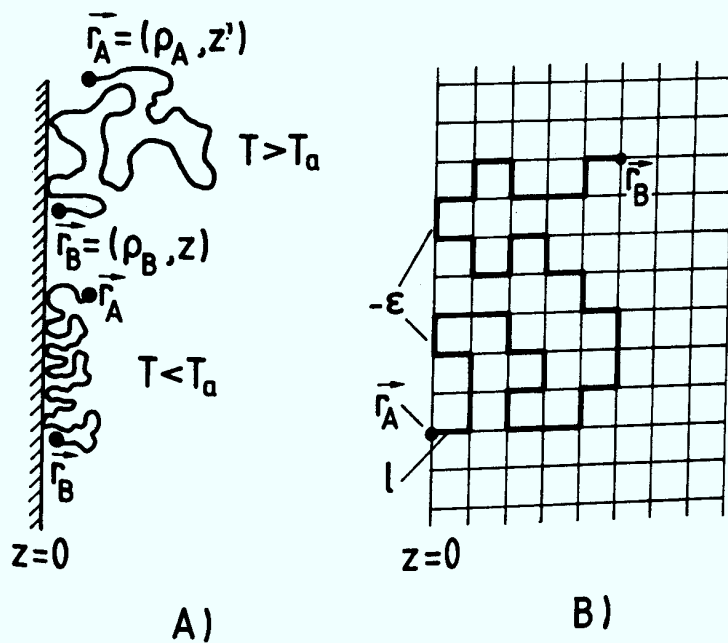


Fig. IV.22. Zwei zweidimensionale Beispiele von Polymeren an einer Grenzlinie. Teil (a) zeigt die kontinuierliche Form, wobei ρ die Koordinaten parallel zur Grenzfläche beschreibt; bei $T > T_a$ ist die Kette "fast" ungestört. Für $T < T_a$ befindet sich die gesamte Kette in einer Schicht endlicher Höhe ξ an der Wand. Teil (b) zeigt das diskrete Analogon auf dem Quadratgitter. Hier erhält jede Bindung in der $z=0$ Ebene die Energie $-\epsilon$.

sind, wird numerisch nur ein dreidimensionales System mit Grenzfläche betrachtet. Dabei gewinnt jedes Monomer bei $z=0$ eine Energie $-\varepsilon/k_B = -1$.

Die hier zu untersuchenden Größen kann man von früheren Untersuchungen des Polymers in verdünnter Lösung übernehmen. Nach Kap. IV.1 gilt für SAW's für die Zustandsumme $Z_N \propto N^{\gamma-1} q_{\text{eff}}^N$ und für den End-zu-End Abstand $R^2 \propto N^{2\nu}$ mit $\gamma=7/6$ und $\nu=0.59/8$ bzw. $\gamma=1$, $\nu=1/2$ für den Random Walk. Im folgenden wird versucht, diese Gesetze in Analogie zu magnetischen Fragestellungen /vgl. 104/ für das Kettenmolekül in der Nähe der Oberfläche zu formulieren. Durch die von der Oberfläche erzeugte Anisotropie muß man die oben genannten Regeln aufteilen in Anteile parallel und senkrecht zur Begrenzungsfläche. Das bedeutet nach Fig. IV.22

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= \langle R^2 \rangle_{\parallel} + \langle R^2 \rangle_{\perp} \\ \langle R^2 \rangle_{\parallel} &= \langle (x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2 \rangle \\ \langle R^2 \rangle_{\perp} &= \langle (z_A - z_B)^2 \rangle \end{aligned} \quad \text{IV.67}$$

Es ist dabei natürlich interessant, den Crossover für $z_A=0$ bis $z_A \rightarrow \infty$ zu betrachten, also den langsam steigenden Einfluß der Wand zu untersuchen. Dies läßt sich numerisch nicht überprüfen (Rechenzeit!), deshalb wird im weiteren nur der eine Grenzfall $z_A=0$ betrachtet. Ähnlich kann man für die Zustandsumme den Fall $z_A=0$, z_B beliebig

$$\begin{aligned} Z_N(z_A=0) &\propto N^{\gamma-1} q_{\text{eff}}^N \\ \text{und } z_A = z_B = 0 & \quad Z_N^{\lambda}(0,0) \propto N^{\gamma-1} q_{\text{eff}}^N \end{aligned} \quad \text{IV.68}$$

untersuchen. In beiden Fällen ist über die x, y Koordinaten des Endes summiert worden. Damit sind die ersten Größen beschrieben worden, die für $T \rightarrow \infty$, d.h. die Wand wirkt nur als Begrenzung und ist nicht anziehend, das Verhalten charakterisieren. Führt man eine attraktive Wechselwirkung mit der Wand ein, so sind neben den obengenannten Größen noch weitere von Interesse. Da ist zunächst die Monomerdichte nahe der Oberfläche. Bei hohen Temperaturen, wo die Abstoßung der Wand wegen ihrer Undurchlässigkeit dominiert, ist diese Dichte kleiner als in der Mitte der Kette weit entfernt von der Oberfläche. Bei Temperaturen T , die kleiner als eine Adsorptionstemperatur T_a sind, dominiert der anziehende Teil. Dort ist ein bestimmter Anteil N_1/N der Monomere nahe der Oberfläche und man muß erwarten

$$\frac{N_1}{N} = \left| \frac{T - T_a}{T_a} \right|^{-\gamma} \quad \text{IV.69}$$

für $T \rightarrow T_a^-$. Andererseits befindet sich dann praktisch die gesamte Kette in einer Schicht der Dicke $\xi^2 \ll \langle R^2 \rangle_1$, die für $T \rightarrow T_a^-$ mit

$$\xi = \left| \frac{T - T_a}{T_a} \right|^{-x} \quad \text{IV.70}$$

divergiert. Des weiteren ist man natürlich am Exponenten γ_{SB}^1 (γ^1 bei T_a) interessiert (γ_{SB}^{11} ist numerisch mit den gegenwärtigen Mitteln nicht zugänglich). Da die Exponenten γ^1 und γ^{11} schon in anderen Arbeiten /14,19,20,23/ untersucht wurden, werden hier insbesondere x, y und γ_{SB}^1 betrachtet. Diese Größen sind natürlich nicht völlig unabhängig von einander. Alle Größen können in Skalenform in Abhängigkeit einer Variable τN^ϕ mit $\tau = (T - T_a)/T_a$ ausgedrückt werden. Dabei ist ϕ der sogenannte Crossoverexponent. Diese Skaleneigenschaften sind hier

von besonderem Interesse. Im folgenden werden kurz die Ergebnisse der analytischen Theorie /105/ referiert. Danach wird eine MC-Analyse an den Mean-Field-Resultaten getestet (NRRW) und im Anschluß daran über das SAW-Problem mittels dieser MC-Analyse die Ergebnisse der feldtheoretischen ϵ -Entwicklung untersucht.

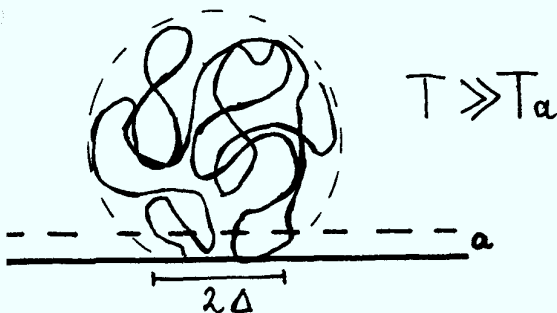
IV.3.1 Übersicht über die Ergebnisse analytischer Theorien

Hier wird zunächst ein anschauliches Bild mit Hilfe der "Blob-Analogie" /8/ gegeben. Danach wird kurz über die Ergebnisse der Mean-Field-Theorie (ideale Kette) und der feldtheoretischen Renormierung mit ϵ -Entwicklung (SAW) referiert.

IV.3.1.1. Ergebnisse aus der Blob-Analogie

Es ist in der Theorie an vielen Stellen möglich, mit einem phänomenologischen Ansatz nach de Gennes' Blobbild relativ gute Ergebnisse zu erzielen. Zumindest kann man damit gewisse anschauliche Aspekte testen. Zunächst sei der Fall sehr hoher Temperaturen betrachtet. Dann kann man sich das Polymer als Kugel von Radius $\langle R^2(N) \rangle^{1/2}$ denken, die an der Wand anliegt (Fig. IV.23). Hat die adsorbierende Schicht nun die Höhe a ,

Fig. IV.23. Nichtadsorbiertes Polymer in der Nähe einer Wand.



dann gilt für den Anteil N_1/N der adsorbierten Monomere (=-Energie pro Bindung) in erster Näherung bei konstanter Dichte in der Kugel (vgl. Fig.

IV.23)

$$\frac{N_1}{N} \propto \text{Volumenanteil in der Schicht } a$$

$$\propto \frac{1}{\langle R^2(N) \rangle^{3/2}} \cdot a \cdot \Delta^2 \propto N^{-2\nu} \quad \text{IV.71}$$

wegen $\Delta^2 = 2aR - a^2 \approx 2aR$

Da aber mindestens ein Monomer in Kontakt mit der Wand ist, kann man folgern

$$N_1 \propto \text{const.}, \quad \frac{N_1}{N} \propto N^{-1} \quad T \gg T_a \quad \text{IV.72}$$

Der andere Grenzfall ist durch $T < T_a$ gegeben. Hier bildet die Kette eine Schicht endlicher Dichte, d.h. $N_1/N \propto \text{const.}$ Eine solche Schicht ist in Fig. IV.24 veranschaulicht. Demnach kann man sich die adsorbierte Kette vorstellen als 2d-Kette aus 3d "Blobs" des Durchmessers $\langle R^2 \rangle_{\perp}^{1/2}$ (oder ξ). Diese "Blobs"

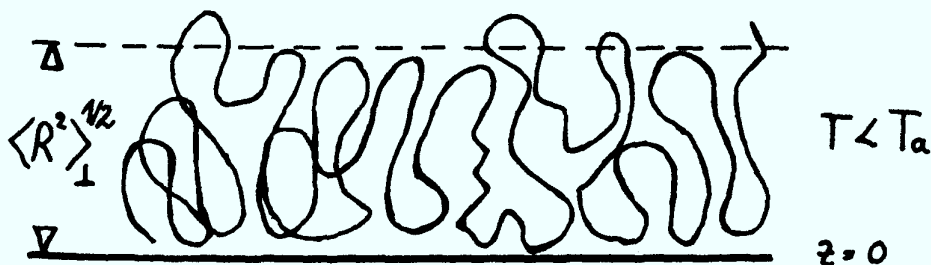


Fig. IV.24. Adsorbiertes Polymer.

stoßen sich gegenseitig ab und bilden einen 2-d SAW

auf der Oberfläche. Innerhalb dieser Blobs ist die Struktur nach wie vor 3-dimensional. Aus diesem Bild kann man zwei einfache Folgerungen ziehen. Für $\langle R^2 \rangle_{\perp}$ gilt mit $T < T_a$ und

$$N_B \propto \langle R^2 \rangle_{\perp}^{1/2\nu} \quad \text{IV.73}$$

der Zahl der Monomere pro "Blob" und $\langle R^2 \rangle_{\perp}^{1/2}$ als der neuen effektiven Bindungslänge

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle_{\parallel}^{1/2} &\propto \langle R^2 \rangle_{\perp}^{1/2} \cdot \left(\frac{N}{N_B} \right)^{\nu_{d=2}} \\ &\propto \langle R^2 \rangle_{\perp}^{1/2 \cdot (\nu-1)/\nu} \cdot N^{\nu_{d=2}} \end{aligned} \quad \text{IV.74}$$

In ähnlicher Weise kann man nach Fig. IV.24 die Energie abschätzen. Mit $-E=N_1$ der Zahl der Monomere nahe der Oberfläche hat man für N_1/N

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{N} &\propto \frac{1}{N} \cdot \{ \text{Zahl der Blobs} \cdot \text{Oberfläche je Blob} \cdot \text{Dichte im Blob} \} \\ &\propto \frac{1}{N} \cdot \left\{ \frac{N}{N_B} \cdot \langle R^2 \rangle_{\perp} \cdot \frac{N_B}{\langle R^2 \rangle_{\perp}^{3/2}} \right\} \\ &\propto \langle R^2 \rangle_{\perp}^{-A} \quad ; \quad A=1 \end{aligned} \quad \text{IV.75}$$

Da aber für eine feste Temperatur $T < T_a$ ein endlicher Anteil der Monomere adsorbiert ist, also $N_1/N \propto \text{const}$, bedeutet das, daß $\langle R^2(N, T < T_a) \rangle_{\perp}$ nicht mehr von N abhängt. Diese so einfach abgeleiteten Resultate können natürlich keinen Anspruch auf Exaktheit erheben, sondern dienen nur zur Veranschaulichung der Ergebnisse. Es bleibt noch anzumerken, daß die deGennes'sche Theorie /93/, die aus einer Mischung von Mean-Field (nach Flory-Huggins) und Skalentheorie besteht, zu den gleichen Potenzgesetzen für $T < T_a$ kommt. Daß diese Resultate (Gl. IV.75) nicht stimmen, wird im folgenden gezeigt (das hieße nach Gl. IV.69/70 $x=y$ bzw. $A=y/x=1$).

IV.3.1.2. Gauß'sche Theorie (ideale Kette) und ϕ^4 -Feldtheorie (reale Kette)

Die Mean-Field-Theorie beschreibt den Grenzfall des Random Walks. Dabei geht man von der Gauß'schen Form der Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration aus. Für eine Kette mit N Bindungen und der Anfangskoordinate \vec{r}_A , bzw. Endkoordinate \vec{r}_B ,

ist die Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration $\{\vec{R}\}$

$$P(\{\vec{R}\}) \propto \exp(-V_0) \quad \text{IV.76}$$

$$V_0 = (4\ell^2)^{-1} \cdot \{(\vec{r}_A - \vec{R}_1)^2 + (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)^2 + \dots + (\vec{R}_N - \vec{r}_B)^2\}$$

Sei $m_{\vec{r}}(\{\vec{R}\}) = \ell^2 \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_i)$ die Monomerdichte am Ort \vec{r} , so kann der Einfluß der Wand durch eine effektive Wechselwirkung $\int d^d \vec{r} m_{\vec{r}}(\{\vec{R}\}) (w(\vec{r}) - \mu(\vec{r}))$ erfaßt werden. Dabei ist $\mu(\vec{r})$ das chemische Potential, das die Monomerdichte "steuert" und $w(\vec{r}) = w(z)/T$ ($k_B=1$) das Potential aus Fig. IV.21. Dann gilt für die auf q^N (q -Koordinationszahl) normierte Zustandssumme

$$Z(N, w, \mu, \vec{r}_A, \vec{r}_B) = \frac{1}{(4\pi\ell^2)^{d/2}} \cdot \int \prod_{i=1}^N d^d \vec{R}_i \cdot \exp\{-V_0(\{\vec{R}\}) - \int d^d \vec{r} m_{\vec{r}}(\{\vec{R}\}) [w(\vec{r}) - \mu(\vec{r})]\} \quad \text{IV.77}$$

wobei d die Raumdimension ist. Wichtig ist anzumerken, daß die einzige Temperaturabhängigkeit in der Wechselwirkung $w(\vec{r})$ mit der absorbierenden Wand steckt. Die beiden Größen V_0 und μ beschreiben das statistische Verhalten des rein kombinatorischen und temperaturunabhängigen Modells der idealen Gauß'schen Kette. Für die praktische Rechnung erweist es sich als sinnvoll, formal den Übergang zum kontinuierlichen System mit $N\ell^2=L$ durchzuführen mit L fest, $\ell^2 \rightarrow 0$, $N \rightarrow \infty$. Folgt man Edwards (vgl. Übersichtsartikel von de Gennes /106/), so kann man diese Zustandssumme als Lösung des Schrödingerproblems

$$[-\Delta + w - \mu] \psi_\alpha = E_\alpha \psi_\alpha$$

$$Z(L, w, \mu, \vec{r}_A, \vec{r}_B) = \sum_\alpha e^{-E_\alpha L} \psi_\alpha(\vec{r}_A) \psi_\alpha^*(\vec{r}_B) \quad \text{IV.78}$$

auffassen. Dabei hat man je nach Temperatur verschiedene dominierende Grundzustände. T_a sei die Adsorptionstemperatur.

Für $T < T_a$ dominiert der gebundene Grundzustand mit negativer Energie ($e^{-E_\alpha L}$ ist für $E_\alpha < 0$, $L \rightarrow \infty$ dominierend), die Kette ist adsorbiert. Für $T \rightarrow T_a^-$ verschwindet der letzte gebundene Zustand in das Kontinuum der nichtadsorbierten Zustände mit positiver Energie. Für $T > T_a$ existieren nur solche Zustände. Deshalb schreibt man $Z_{L,c}(\mu, \vec{r}_A, r_B)$, mit $c \propto (T - T_c)/T_c$. Für Details sei auf /105,106/ verwiesen. Nach de Gennes /93/ und Barber et al. /96/ ist nun bekannt, daß die Laplacetransformierte dieser Zustandssumme

$$G_{t,c} = \int_0^\infty dL e^{-Lt} Z_{L,c} = \sum_\alpha \frac{1}{t + E_\alpha} \cdot \psi_\alpha(\vec{r}_A) \cdot \psi_\alpha^*(\vec{r}_B) \quad \text{IV.79}$$

im Prinzip nichts anderes ist als die Korrelationsfunktion

$$G_{t,c} = \langle \phi(\vec{r}_A) \cdot \phi(\vec{r}_B) \rangle_h \quad \text{IV.80}$$

eines Gauß'schen Spinsystems im Halbraum mit dem Hamiltonoperator

$$h(\phi) = \int_+ d^d \vec{r} \cdot \frac{1}{2} \cdot \{ (\nabla \phi(\vec{r}))^2 + (t - \mu(\vec{r}) + c \delta(z)) \phi^2(\vec{r}) \} \quad \text{IV.81}$$

Damit kann man alle bekannten Ergebnisse aus der Mean-Field-Theorie solcher System im Halbraum /104,107,108/ übernehmen.

Es gelten die klassischen Exponenten

$$\begin{aligned} -\gamma^{11} &= \gamma^1 = 1/2 \\ \gamma_{SB}^1 &= 1 \\ \nu &= 1/2, \quad \varphi = 1/2, \quad A = 1 \\ \rightarrow x &= y = 1 \end{aligned} \quad \text{IV.82}$$

sowie qualitativ das gleiche Bild wie Fig. IV.25. Eine detailierte Ableitung der verschiedensten Größen durch Anwendung

der Rücklaplacetransformation der Spinsysteme ist durch E. Eisenriegler in /105/ gegeben.

Wie in der Einleitung zu diesem Abschnitt IV erklärt, kann man den SAW über den $n \rightarrow 0$ Grenzwert des n -Vektormodells beschreiben. Es wird deshalb hier nur auf die zusätzliche Einführung der Anisotropie durch die adsorbierende Wand eingegangen. Gegeben sei ein halbunendliches n -komponentiges Spinsystem. In der Grenzfläche sei die Kopplung der Spins um den Faktor $(1+\Delta)$ verändert. Dann kann man die Korrelationsfunktion zweier Spins am Ort $\vec{0}$ in der Grenzfläche und am Ort \vec{r} im Halbraum schreiben als

$$\Gamma_{\Delta}(\vec{0}, \vec{r}) = \sum_{N=0}^{\infty} K^N \underbrace{\sum_{N_s=0}^N (1+\Delta)^{N_s} Z_{N, N_s}(\vec{0}, \vec{r})}_{Z_{N, \Delta}(\vec{0}, \vec{r})} \quad \text{IV.83}$$

wobei $Z_{N, \Delta}(\vec{0}, \vec{r})$ für $n \rightarrow 0$ gerade die Zahl aller SAW's von $\vec{0}$ nach \vec{r} ist mit N -Bindungen und den entsprechenden relativen Gewichten $(1+\Delta)^{N_s}$ (mit $1+\Delta = e^{-(-\mathcal{J})/T}$ gibt $-\mathcal{J}$ den Energieunterschied).

Diese Korrelationsfunktionen aber sind mit feldtheoretischer Renormierungsgruppentheorie im Detail untersucht worden /109, 110/. Um die Ergebnisse für Kettenmolekülen zu erhalten, muß man also die Resultate der Feldtheorie entsprechend übertragen.

Dann kann das magnetische Phasendiagramm in ein analoges für Polymere übersetzt werden (Fig. IV.25, siehe ausführliche Erläuterungen in der Figur). Nach Eisenriegler in /105/ ergeben sich damit die folgenden asymptotischen Gesetze, wieder in der kontinuierlichen "Sprache" ($c \propto \tau = \frac{T-T_a}{T_a}$, $L = \ell^2 N$). Hier

ist analog zum Gauß'schen Modell der idealen Kette die Zustandssumme wieder auf $q_{\text{eff}}^N = K_c^N$ normiert worden, bevor

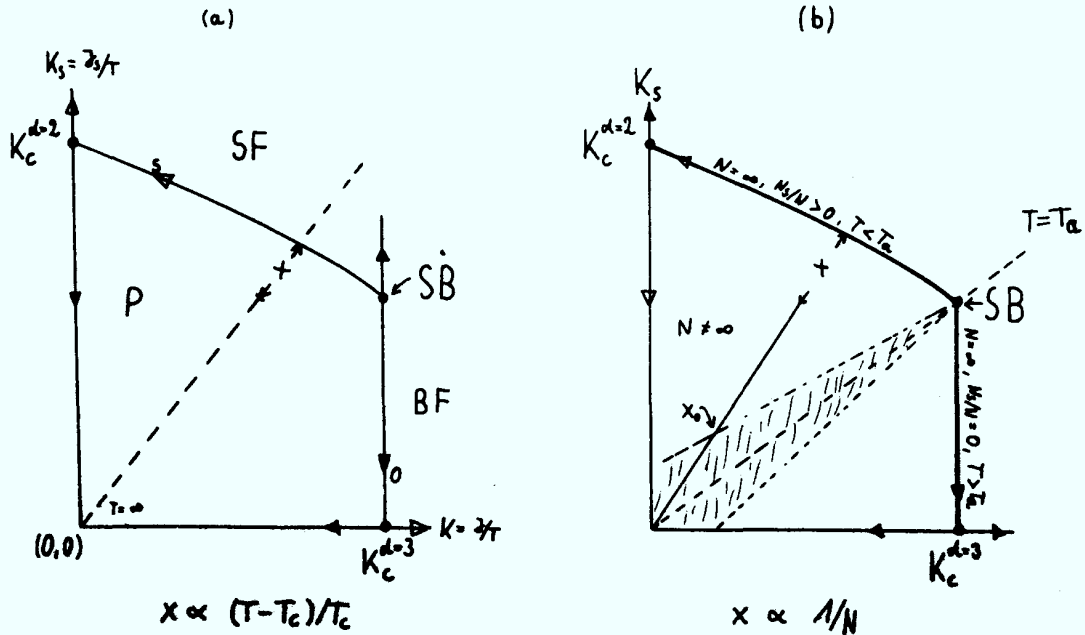


Fig. IV.25. Korrespondierende Phasendiagramme für (a) magnetisches System mit Oberfläche und (b) Adsorptionsproblem für ein Kettenmolekül an einer Oberfläche. In (a) bedeutet P paramagnetischer Bereich, BF Volumenferromagnetismus und SF Oberflächenferromagnetismus. Die Linien S und O geben die Phasengrenzen zur paramagnetischen Phase an. In der Renormierung ist der trikritische Punkt SB ein instabiler Fixpunkt, während $(K_c^{d=3}, 0)$ und $(0, K_c^{d=2})$ stabil entlang O und S sind. Der Abstand x gibt den Abstand zur kritischen Temperatur bei einem gegebenen Verhältnis K/K_s an, mit $T > T_c$ (K/K_s). Überträgt man das auf das Polymerproblem mit der Analogie $1/N \hat{=} (T - T_c)/T_c$, so gibt x die reziproke Kettenlänge an und das Verhältnis K_s/K bestimmt, ob die Kette adsorbiert ist oder nicht. Da $1/N$ nicht negativ werden kann, kommt man nur bis auf die Grenzlinien. Für die Fixpunkte gilt das gleiche wie in Teil (a). Wichtig ist anzumerken, daß SB auf der $K_c^{d=3}$ Linie liegt. Daraus folgt, daß $q_{\text{eff}}(T=\infty) = q_{\text{eff}}(T_a)$, was bei der numerischen Auswertung von großer Bedeutung ist. Der gestrichelte Bereich soll analog zum Θ -Bereich beim Kollaps einen T_a -Bereich andeuten, dessen Grenzen durch den Crossoverexponenten φ bestimmt sind. Numerisch wird eine Grenze im nächsten Teil bestimmt. Die eingezeichnete Gerade bedeutet dann, daß Ketten der Längen $N=0$ bis $N \approx 1/x_0$ sich wie bei SB verhalten und erst an der Grenze x_0 merken, daß sie in den Bereich $T < T_a$ "gehören". Die Existenz des SB-Punktes bei endlichen Temperaturen wurde in /100/ nachgewiesen. Fig. (a) wurde Ref. 109 entnommen. Vgl. auch Renormierungen Kap. IV.3.5.

der Grenzübergang ins Kontinuum durchgeführt wurde. Das ergibt für $Z_L(z_A=0)$ /105/

$$Z_L(z_A=0) = L^{-1+r_{SB}^1} \psi(cL^\varphi)$$

mit

$$\psi(x) \propto \begin{cases} x^{(r^{d-1}-r_{SB}^1)/\varphi} \cdot \exp|x|^{1/\varphi} & x \rightarrow -\infty \\ c_0 + c_1 x & x \rightarrow 0 \\ x^{(r^1-r_{SB}^1)/\varphi} & x \rightarrow +\infty \end{cases} \quad \text{IV.84}$$

[$\exp(x)^{1/\varphi} = \exp L|c|^{1/\varphi}$ gibt den Boltzmannfaktor der mittleren Energie an]. Dabei war die Feldtheorie bisher nur in der Lage das asymptotische Verhalten, nicht aber den Verlauf der Funktion ψ anzugeben. Das ist eine Aufgabe der numerischen Analyse. Weiter findet man

$$\langle R^2 \rangle_{\perp}^{1/2} = L^\nu \phi_{\perp}(cL^\varphi) \quad (\propto \xi)$$

mit

$$\phi_{\perp}(x) \propto \begin{cases} \text{const.} & x \rightarrow \infty \\ \text{const.} & x \rightarrow 0 \\ x^{-\nu/\varphi} & x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad \text{IV.85}$$

u.s.w. Die Einzelergebnisse sind im Kapitel der numerischen Auswertung aufgeführt. Es soll nur noch kurz auf die Energie oder besser die mittlere Zahl N_1 der Monomere nahe der Oberfläche eingegangen werden.

$$N_1(L,c) = L^\varphi \cdot \psi'(cL^\varphi) / \psi(cL^\varphi)$$

$$\stackrel{L \rightarrow \infty}{\propto} \begin{cases} L c^{1/\varphi - 1} & c < 0 \\ L^\varphi & c = 0 \\ c^{-1} & c > 0 \end{cases} \quad \text{IV.86}$$

vergleicht man das mit Gl. IV.69, so erhält man

$$N_{1/L} \propto (\langle R^2 \rangle_{\perp}^{1/2})^{-A}, \quad A \equiv \nu/x = (1-\varphi)/\nu \quad \text{IV.87}$$

dieses A ist nach der anschaulichen Blobinterpretation 1, was nach de Gennes /93,111/ $\varphi=1-\nu$ ergibt. Das stimmt in der Feldtheorie bis zur ersten Ordnung in $\varepsilon=4-d$ (Bray-Moore /112/). Allgemein konnte von Diehl und Dietrich /113/ in 2-ter Ordnung ε gezeigt werden, daß das nicht gilt. Sie erhalten $\varphi=0.67$ statt 0.41. Es ist eine der Hauptaufgaben des numerischen Teils genau diesen Punkt zu analysieren. Für weitere Details sei auf die Ausführungen in /105/ sowie auf den Übersichtsartikel /104/ verwiesen.

IV.3.2 Modelle und numerische Verfahren

Bei Simulationsrechnungen zur Adsorption muß man sich im Gegensatz zur analytischen Theorie eine Reihe Beschränkungen auferlegen. Zunächst ist man an ein diskretes Modell gebunden, entweder freie Ketten im Kontinuum ("freely jointed chains"), oder Gitterpolymere. Zum anderen ist die Zahl der untersuchbaren Effekte durch die endliche Rechenzeit beschränkt. Es war deshalb notwendig, um die vorangegangenen Ergebnisse der ε -Entwicklung zu verifizieren, nur den Fall $z_a=0$ zu betrachten.

Innerhalb dieser Grenzen ist es sinnvoll, Kettenmoleküle auf Gittern zu betrachten. Man hat dann die Möglichkeit, über NRRW's die numerischen Ergebnisse an den exakt bekannten der Mean-Field-Theorie zu testen. Da aber die NRRW's die wichtigsten Effekte zu kurzer Kettenlängen mit den SAW's gemeinsam haben (siehe S.9ff), geben die Resultate der NRRW-Simulationen den besten Maßstab zur Abschätzung der asymptotischen Gültigkeit von Ergebnissen vergleichbar langer SAW's. Die Genauigkeit von Einzelergebnissen für SAW's, die über ein spezielles Biased

Samplingverfahren gewonnen werden, sind dann an Stichproben über dynamische Simulationen zu kontrollieren.

Es ist mit den Ergebnissen der vorhergehenden Abschnitte klar, daß vor allem Kettenmoleküle auf dem Diamantgitter hier geeignet sind. SAW's auf diesem Gitter zeigen in den ausgedehnten Zuständen schon bei $N=20,30$ gut das asymptotische Verhalten $\langle R^2(N) \rangle \propto N^{2\nu}$ mit $\nu=0.59$, während kollabierte Zustände erst für $N \gg 20$ vernünftige asymptotische Ergebnisse liefern. Ein Phasenübergang zu weiter ausgedehnten Zuständen ist schon bei kurzen Ketten ($N \lesssim 60$) auf Skalenverhalten hin analysierbar, wie das Problem der SAW's auf verdünnten Gittern gezeigt hat. Da die Adsorption als ein Phasenübergang vom 3-dimensionalen Verhalten ($\nu=0.59$) zum 2-dimensionalen Verhalten ($\nu=0.75$) aufgefaßt werden kann, erscheint aus den bisherigen Ergebnissen der SAW auf dem Tetraedergitter besonders geeignet. Hinzu kommt noch, daß die Exponenten γ^1, γ^{11} für dieses Gitter noch nicht für längere Ketten /90,96/ ($N \leq 14, d=3$) bestimmt wurden.

Konkret ergeben sich dann die folgenden Eigenschaften für das Modell. Die Ketten sind auf den Halbraum $+:=\{\vec{r}, z \geq 0\}$ beschränkt. Das erste Monomer liegt immer in der $z=0$ Ebene. Um einen Adsorptionsphasenübergang beobachten zu können, muß ein in xy -Richtung unabhängiges, in z -Richtung kurzreichweitiges attraktives Potential eingeführt werden. Neben der NRRW- bzw. SAW-Bedingung werden keine weiteren Wechselwirkungen betrachtet. Fig. IV.26 zeigt eine Teilkette der Sequenz $da'dc'bc'd\dots$ auf dem Gitter. Die beiden Untergitter sind durch helle bzw. dunkle Vertices gekennzeichnet und bilden hier alternierend Lagen. Da Monomere mit ungeradem Index immer zu einem Unter-

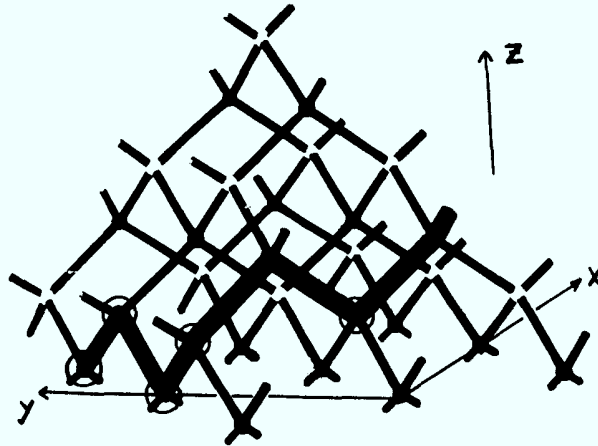


Fig. IV.26. Ausschnitt einer Kette auf dem Diamantgitter. Die eingekreisten Monomere sind in der $z=0,1$ Lage adsorbiert.

gitter und Monomere mit geradem Index immer zum anderen Untergitter gehören, ist es hier sinnvoll für die $z=0$ und $z=1$ Lagen die attraktive Energie pro Monomer einzuführen, d.h.

$$\frac{\mathcal{E}(z)}{k_B} = \begin{cases} -1 & 0 \leq z \leq 1 \\ 0 & z > 1 \end{cases} \quad \text{IV.88}$$

Die Energie E ist dann gerade die negative Anzahl $-N_s$ der Monomere in diesen beiden Schichten. Wie an Fig. IV.26 zu sehen ist, hat das Modell einen völlig gestreckten Grundzustand mit $N_s = -(N+1)$. Jeder "Knick" kostet eine Anregung. Dieser Grundzustand wird durch einen Ising-artigen Phasenübergang bei $T=0$ erreicht und beeinflusst das Adsorptionsproblem nicht, vgl.

Kap. IV.3.4.

Bei den Simulationen wurden über Biased-SS Verteilungen der verschiedenen Größen in Abhängigkeit von N_s berechnet. Hier wird bei der Simulation insbesondere der Bereich um T_a betrachtet. Es ist deshalb notwendig, die Zustände mit vielen Oberflächenkontakten sehr genau zu generieren. Diese Zustände bestehen aus weit ausgedehnten Konfigurationen mit weniger $N-N$ Kontakten als bei normalen SAW Zuständen. Man muß nach Kap. II daher einen Bias einführen, der adsorbierte Zustände begünstigt, ohne dichtere Konfigurationen mitzubegünstigen. Dies geschieht, indem man die SAW-Bedingung wie beim konventionellen SS behandelt und nur einen Oberflächenbias einführt. Sei die Kette bis zum i -ten Monomer generiert mit $z_i=0$. Dann gibt es nach Fig. IV.26 zwei Möglichkeiten für die i -te Bindung mit $z_{i+1}<0$ und eine mit $z_{i+1}>0$. In 2/3 alle Fälle wurde die Kette also abgebrochen und ein neuer Versuch gestartet. Das kann durch einen Biasfaktor $Q>1$ verbessert werden, der die Wahrscheinlichkeiten p wie folgt manipuliert

$$\begin{aligned} p \longrightarrow p^+ &= p \cdot \sqrt{Q} & z_{i+1} > z_i = 0 \\ p \longrightarrow p^- &= p / \sqrt{Q} & z_{i+1} < z_i = 0 \end{aligned} \quad \text{IV.89}$$

Die Normierung ergibt dann analog Gl. III.39

$$\begin{aligned} p_0^+ &= Q / (2 + Q) \\ p_0^- &= 1 / (2 + Q) \end{aligned} \quad \text{IV.90}$$

Damit hat man für das statistische Gewicht $W(N_{ij})$ einer Kette mit N Bindungen und j erfolgreichen Bindungen, die neben der ersten bei $z=0$ starten

$$W(N, j) = \left\{ \frac{2+Q}{q_0 Q} \right\}^j \stackrel{q_0=3}{=} \left\{ \frac{2+Q}{3Q} \right\}^j \quad \text{IV.91}$$

da nur die Ketten in die Wertung fallen, die in der Halbebene $+ = \{\vec{r}_i / Z_i \geq 0\}$ bleiben. Dieses Verfahren wurde im Detail auf seine Zuverlässigkeit bei der Bestimmung von Außenbereichen der gesuchten Verteilungen getestet. Als Testbeispiel diente ein SAW mit $N=60$ Bindungen. Dabei wurden typischerweise 10^6 Ketten erzeugt (mit $Q=100$ bis zu $2 \cdot 10^6$). In Fig. IV.27 wird ein Plot der Verteilung $P(E)$ gezeigt. Das konventionelle SS gibt dabei sinnvolle Werte bis etwa $-E=18$. Für deutlich höhere Werte von

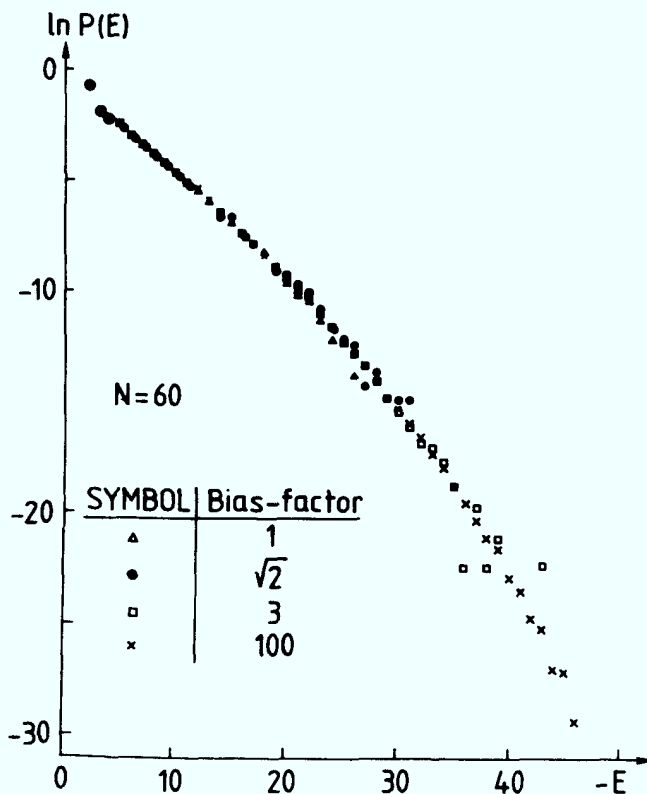


Fig. IV.27. Semilog Plot von $P(E)$ gegen $-E$, der Zahl der adsorbierten Monomere, für verschiedene Biasfaktoren. $Q=1$ gibt das konventionelle SS wieder. Die Verteilungen sind auf $\sum_{i=1}^{N+1} P(i) = 1$ normiert.

$-E$ ist $1/P(E)$ in der Größenordnung der Zahl der generierten Ketten und damit völlig unzuverlässig. Da aber in Temperaturbereichen um $T \approx 2$ das Maximum von $P(E) \exp(-E/T)$ oberhalb $-E=20$ liegt, muß man nach Methoden des Biased Sampling vorgehen. Wie Fig. IV.28 zeigt, ergeben sich hier die besten Werte für $Q=100$ (detaillierte Tabellen sind in Anhang E zu finden). Für $-E \lesssim 34$ sind die Resultate für $Q=3$ und $Q=100$ praktisch identisch, was zeigt, daß im Grenzfall beliebig langer Rechnungen

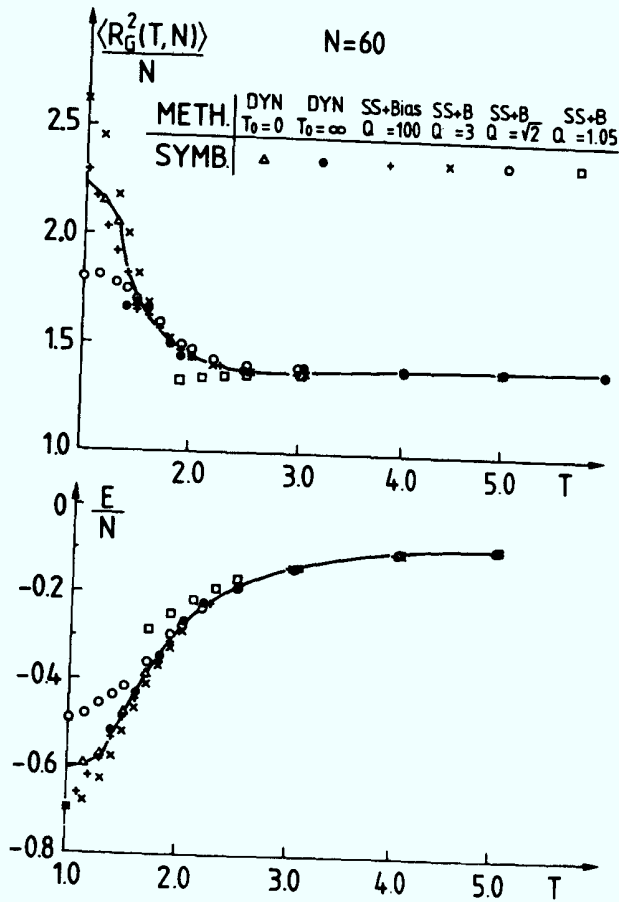


Fig. IV.28. Plot des Gyrationradius dividiert durch N (oberer Teil) und der mittleren Energie pro Bond (unterer Teil) zum Vergleich mit dynamischen Daten (durchgezogene Linien) mit bis zu 20000 MC-Schritten. Bei den dynamischen Simulationen wurden *verschiedene* Starttemperaturen gewählt, um nicht wegen der Phasengrenze zu lange rechnen zu müssen, dabei bedeutet $T_0=0$ als Ausgangskonfiguration einen fast völlig adsorbierten Zustand. Die Fehler der dynamischen Daten sind ungefähr in der Größenordnung der Symbole.

das Ergebnis vom "Bias" unabhängig ist. Nach Fig. IV.27 kann man feststellen, daß man durch vernünftige Wahl des "Biased-Sampling" über die unterschiedlichen Gewichtungen mit 10^6 generierten Ketten in der Lage ist, Verteilungen über eine Größenordnung von 10^9-10^{10} zuverlässig zu bestimmen. Zur Sicherheit wurden diese Ergebnisse mit sehr zuverlässigen Ergebnissen aus (langwierigen) dynamischen Simulationen nach der 3-4 Bondmethode verglichen. Die Reptationsdynamik kommt hier nicht in Frage, da ein Ende festsetzt. Wie in Fig. IV.28 zu sehen ist, gibt die Simulation mit $Q=100$ die weiteste Übereinstimmung mit den dynamischen Daten bis etwa $T=1.2$. Aus diesen Gründen wurde grundsätzlich ein großer Biasfaktor ($Q=100$ (SAW) und $Q=10$ (NRRW)) in den vorliegenden Rechnungen gewählt. Die Zeit-

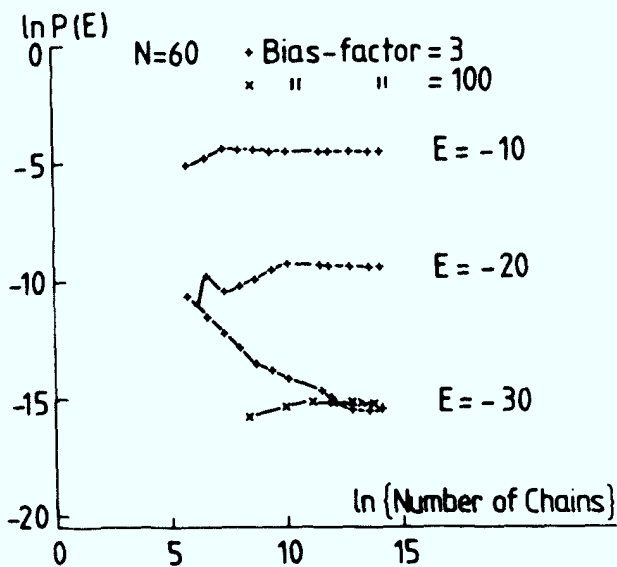


Fig. IV.29. Log-log Plot von erfolgreich generierten Ketten ($N=60$). Die Zahl der Ketten ist proportional zur Rechenzeit, wobei die Rechenzeit pro Kette schwach mit steigendem Bias abfällt (nur wenn $N=N_{\max}$). Besonders deutlich wird der Vorteil des Biased Sampling bei hohen Energien.

ersparnis ergibt sich dabei aus Fig. IV.29. Insgesamt muß man davon ausgehen, daß mit dem vorliegenden Verfahren eine sehr effiziente Monte Carlo Methode für die Untersuchung der Adsorption eines Polymers zur Verfügung steht. Für die Abschätzung der Fehler gilt analog das in Kap. III gesagte. Von früheren Untersuchungen /89/ unterscheidet sich das vorliegende Verfahren nicht nur in der "Einstellbarkeit" des Biasfaktors, sondern auch in der gezielten Wahl der bevorzugten Konfigurationen. Würde man die SAW-Bedingung bei der Iteration genauso behandeln wie die Oberfläche, so würden (vgl. Kap. III) dichte Konfigurationen deutlich mit bevorzugt, obwohl sie für die Adsorption irrelevant sind.

IV.3.3 Bestimmung der Skalenfunktionen und Exponenten

Im vorliegenden Abschnitt sollen mit Hilfe der MC-Simulationen die über ϵ -Entwicklung gefundenen Skalenrelationen überprüft werden. Dabei ist es wichtig, die Exponenten $\gamma^1, \gamma^{11}, \gamma_{SB}^1, \varphi$ möglichst genau zu bestimmen. Da die Absolutwerte für den Exponenten φ aus der Feldtheorie erfahrungsgemäß bis zu 20%

Unsicherheit aufweisen, verdient dieser besonderes Interesse, um die Richtigkeit der de Gennes'schen Hypothese $\varphi=1-\nu$ ausschließen zu können.

Nach Kap. IV.3.2 wird für die Simulation ein diskretes Modell verwandt. Im Gegensatz zur Kontinuumtheorie gilt nicht mehr

$$l^2 \cdot N = L, \quad l^2 \rightarrow 0 \text{ und } N \rightarrow \infty, \quad L \text{ fest} \quad \text{IV.92a}$$

sondern

$$l^2 \cdot N = L, \quad l^2 = 3 \text{ fest und } N \propto L \quad \text{IV.92b}$$

genauso geht c über in $c \propto \tau = \frac{T-T_a}{T_a}$. Also hat man nach Gl. IV.84ff anstatt $c \cdot L^\varphi$ in unserer jetzigen diskreten Sprache τN^φ . Für die Bestimmung der Skalenfunktionen spielt das keine Rolle, da diese nur bis auf konstante nicht universelle Skalenfaktoren bestimmt sind. Bei den Simulationen nach dem in Kap. IV.3.2 beschriebenen "Biased Sampling" wurden für alle relevanten Größen Verteilungen in Abhängigkeit von der Energie, also der Zahl der Monomere mit $0 \leq z \leq 1$, bestimmt. Die wichtigsten Verteilungen sind in Anhang E aufgelistet. Mit diesen Verteilungen werden im Einzelnen berechnet

die Energie ($E_i = -i$)

$$E(N, T) = \frac{\left\{ \sum_{i=-1}^{N+1} E_i \cdot P(E_i) \exp(i/T) \right\}}{\left\{ \sum_{i=-1}^{N+1} P(E_i) \exp(i/T) \right\}} \quad \text{IV.93}$$

die Zustandssumme (auf den NRRW im \mathbb{R}^3 normiert)

$$Z_m(T, N) = \frac{1}{m_a} \cdot \left\{ \sum_{i=-1}^{N+1} W^*(N, E_i) \cdot \exp(i/T) \right\} \quad \text{IV.94}$$

wobei m_a die Zahl der Versuche angibt, eine Kette mit N Bindungen zu erzeugen und $W^*(N, E_i)$ die Summe der statistischen

Gewichte aller generierten Ketten mit N Bindungen und i adsorbierten Monomeren. Da das erste Monomer in der Oberfläche festsetzt, starten die Simulationen bei $i=1$. Analog werden die anderen betrachteten Größen berechnet und zwar

$$M_L(z) = \frac{1}{N} \cdot \langle \text{Zahl der Monomere in der } z\text{-Schicht} \rangle \quad \text{IV.95}$$

die verschiedenen Anteile des End-zu-End-Abstandes

$$\begin{aligned} \langle R^2(T, N) \rangle_{\parallel} &= \langle (x_A - x_B)^2 \rangle + \langle (y_A - y_B)^2 \rangle \\ \langle R^2(T, N) \rangle_{\perp} &= \langle (z_A - z_B)^2 \rangle \\ \langle R^2(T, N) \rangle &= \langle R^2(T, N) \rangle_{\parallel} + \langle R^2(T, N) \rangle_{\perp} \end{aligned} \quad \text{IV.96}$$

sowie die auf das nichtadsorbierte Verhalten normierten Größen

$$\langle R^2(T, N) \rangle_{\parallel n} = \langle R^2(T, N) \rangle_{\parallel} / \langle R^2(T = \infty, N) \rangle_{\parallel} \quad \text{IV.97}$$

und analog für die anderen beiden Größen. Für die Skalengesetze sollten sich der End-zu-End-Abstand und der Gyrationradius gleich verhalten. Da aber die statistischen Fluktuationen beim Gyrationradius kleiner sind als bei $\langle R^2(T, N) \rangle$, wird dieser im allgemeinen verwandt. Nach /1,8/ definiert man analog Gl. IV.97

$$\begin{aligned} \langle R_G^2(T, N) \rangle_{\parallel} &= (N+1)^{-2} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 \right\rangle \\ \langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp} &= (N+1)^{-2} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} (z_i - z_j)^2 \right\rangle \\ \langle R_G^2(T, N) \rangle &= \langle R_G^2(T, N) \rangle_{\parallel} + \langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp} \\ &= (N+1)^2 \cdot \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} (\bar{r}_i - \bar{r}_j)^2 \right\rangle \end{aligned} \quad \text{IV.99}$$

Analog Gl. IV.97 sind $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp n}$, $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\parallel n}$, $\langle R_G^2(T, N) \rangle_n$ die auf ihren Wert bei $T=\infty$ normierten Größen. Damit sind die

wichtigsten Größen für die folgenden Betrachtungen definiert. Nach den Vorhersagen der vorangegangenen Abschnitte wird zunächst versucht, T_a und φ direkt zu bestimmen. Dieses Verfahren wird durch die exakt bekannten Ergebnisse für den NRRW wirksam kontrolliert. Für die Energie gilt dann (Gl. IV.86)

$$\frac{E(T)}{N} \propto \begin{cases} N^{-1} & T > T_a, N \rightarrow \infty \\ N^{-1/2} & T = T_a \\ N^0 & T < T_a \end{cases} \quad \text{NRRW} \quad \text{IV.100}$$

$$\frac{E(T)}{N} \propto \begin{cases} N^{-1} & T > T_a, N \rightarrow \infty \\ N^{\varphi-1} & T = T_a \\ N^0 & T < T_a \end{cases} \quad \text{SAW} \quad \text{IV.101}$$

Wegen der endlichen Kettenlängen muß man mit einem großen Cross-overbereich rechnen, was bedeutet, daß sich das asymptotische Verfahren für $T \gtrsim T_a$ bei den gegebenen N nur weit weg von T_a zeigt. In Fig. IV.30 sind die Ergebnisse für den NRRW (linker Teil) und den SAW (rechts) doppelt logarithmisch gegen N aufgetragen. Für den NRRW ist $-E/\sqrt{N}$ gegen N aufgetragen. Nach Gl. IV.86 erwartet man für $T=T_a$ die Steigung null. Für $T=\infty$ findet man $E/N^{1/2} \propto N^{-0.49}$ anstatt $N^{-1/2}$ und ähnlich die Steigung 0.47 statt 1/2 bei $T=1.6 < T_a$. Dies stimmt hervorragend mit den geforderten Resultaten überein. Bei genauer Analyse der Daten ergibt sich eine sehr genaue Abschätzung der kritischen Temperatur T_a für den NRRW in Übereinstimmung mit $\varphi_{\text{NRRW}}=1/2$ zu $T_a=2.84 \pm 0.02$. Dabei wurden NRRW's nur bis zu $N=60$ berechnet. Man kann deshalb bei den SAW's mit $N \leq 100$ vergleichbar gute Ergebnisse erwarten. Im rechten Teil von Fig. IV.30 ist E/N gegen N für SAW's aufgetragen. Dabei ergibt sich bei sorgfältiger Analyse

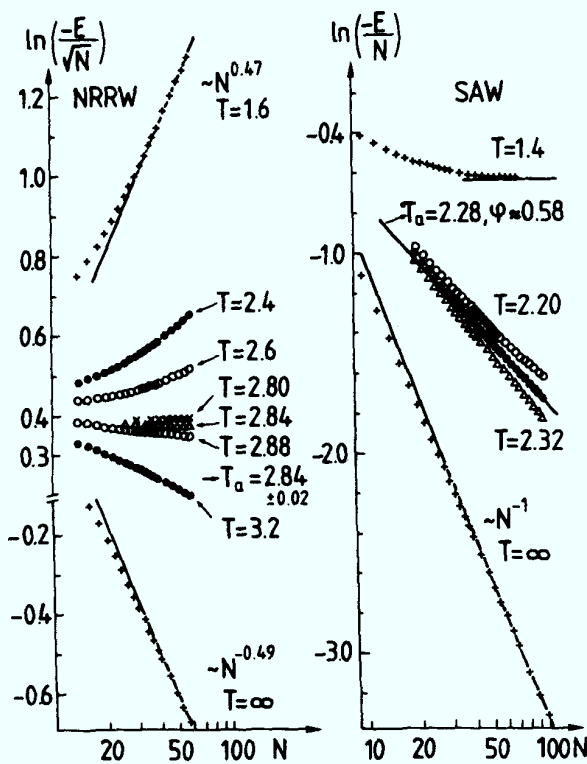


Fig. IV.30. Log-log Plot von $-E/\sqrt{N}$ (rechter Teil, SAW) vs. N . Für die Abschätzung von T_a und φ wurden noch weitere Daten in der Nähe von T_a verwendet, die die Übersichtlichkeit dieser Figur zu stark beeinflusst hätten.

$$T_a = 2.28 \pm 0.02$$

$$\varphi = 0.58 \pm 0.03$$

IV.102

Bei der Bestimmung dieser Werte wurden dichtere Temperaturintervalle benutzt als in Fig. IV.30 eingetragen. T_a konnte durch die Tendenzen in der Steigung bestimmt werden. Für $T \geq T_a$ kennt man das asymptotische Verhalten. Bei T_a hat man genau eine Steigung zwischen den beiden bekannten Grenzen. Eine Temperatur T kann jetzt als $T > T_a$ identifiziert werden, wenn die Steigung mit wachsendem N die Tendenz zur Vergrößerung zeigt. Das umgekehrte gilt für $T < T_a$. Damit ist der von de Gennes erwartete Wert $\varphi = 1 - \nu \approx 0.41$ /17/ schon nach dieser ersten groben Analyse außerhalb der möglichen Fehler.

Eine ähnliche direkte Analyse kann man mit dem Gyrationradius $\langle R_G^2 \rangle$ durchführen. Hier läßt sich allerdings nicht die gleiche Genauigkeit wie bei der Energie erreichen, da der kritische Bereich kein isoliertes Potenzverhalten zeigt (im Gegensatz zum Kollapsproblem). Für $T \geq T_a$ findet man immer $\nu = 0.59$, den normalen Wert für $d=3/8$, und nur für $T < T_a$ erwartet man Unterschiede.

In Fig. IV.31 sind die beiden Anteile von $\langle R_G^2 \rangle$, $\langle R_G^2 \rangle_{\parallel n}$ (oberer

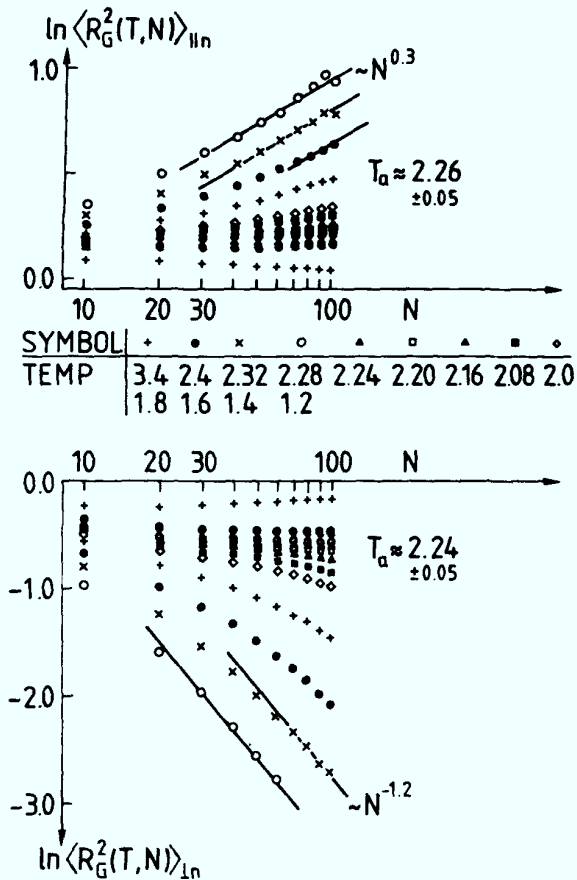


Fig. IV.31. Log-log Plot des auf $T = \infty$ normierten parallelen Anteils des Gyrationradius $\langle R_G^2(T, n) \rangle_{\parallel n}$ vs. N (oberer Teil) und des entsprechend normierten senkrechten Teils $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp n}$. Die Abschätzungen für T_a sind in der Figur angegeben. Die Steigungen $N^{0.3}$ für $T \leq 1$ zeigen das zweidimensionale Verhalten von $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\parallel n}$ im adsorbierten Bereich. Genauso zeigt $N^{-1.2}$ bei $T \leq 1.6$ für $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp n}$, daß der nichtnormierte senkrechte Anteil des Gyrationradius von N unabhängig wird.

Teil) und $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp n}$ (unterer Teil) getrennt aufgetragen. Man erwartet

$$\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\parallel n} \propto \begin{cases} N^0 & T > T_a, N \rightarrow \infty \\ N^0 & T = T_a \\ N^{2(\nu_{d=2} - \nu)} \approx N^{0.32} & T < T_a \end{cases} \quad \text{IV.103}$$

Nach Fig. IV.31 ergibt sich damit als Abschätzung $T_a \approx 2.26 \pm 0.05$. Für den senkrecht zur Oberfläche gemessenen Anteil von $\langle R_G^2 \rangle$ erwartet man ein völlig anderes Verhalten. In der adsorbierten Phase ist nach den Überlegungen aus Kap. IV.3.1 und Fig. IV.30 die Energie pro Bindung E/N von N unabhängig und zugleich eine Funktion der Schichtdicke, die proportional zu $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp}$ ist. Deshalb soll für $T < T_a$ $\langle R_G^2 \rangle_{\perp}$ im Limes $N \rightarrow \infty$ nicht mehr von N abhängen, daraus folgt für die normierte Form

$$\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp m} \propto N^{-2\nu} \quad T < T_a, N \rightarrow \infty \quad \text{IV.104}$$

In Fig. IV.31 (unterer Teil) wird dieses Verhalten bestätigt und gibt wiederum eine konsistente Abschätzung für T_a . Nimmt man das Verhalten von $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\parallel}$ und $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp}$ zusammen, so ergibt sich der Adsorptionsphasenübergang als Übergang zwischen effektiv dreidimensionalen Verhalten mit $\nu = 0.59$ und zweidimensionalen mit $\nu_{d=2} = 0.75$. Daß dieses Verhalten nicht nur theoretisch gefordert ist, sondern schon bei diesen kurzen Ketten deutlich zu sehen ist, zeigt Fig. IV.32. Dort sieht man

$$\langle R_G^2(T, N) \rangle \propto \begin{cases} N^{1.18} & T = \infty \\ N^{1.50} & T = 1.4 \end{cases} \quad \text{IV.105}$$

Das ist eine weitere Bestätigung für die Qualität der Daten, die damit sicher in der Lage sind, den Bereich $T \approx T_a$ zuverlässig zu analysieren. Die Grenzen der hier gegebenen Möglichkeiten zeigt eine weitere Größe, die zur direkten Abschätzung von T_a geeignet ist. $M_L(z)/N$ ist der Anteil der Monomere, die im Abstand z von der Oberfläche liegen. Der Bereich, in dem sich das typische Potenzverhalten in z ergibt, ist gegeben durch

$$l \ll z \ll N^{\nu} \quad \text{IV.106}$$

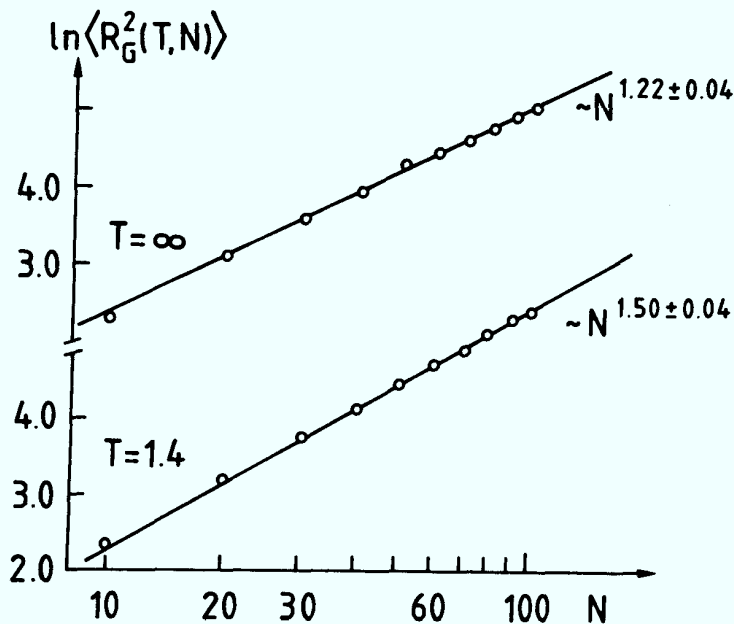


Fig. IV.32.
Log-log Plot des gesamten Gyrationradius für $T=\infty$ (nicht-adsorbierte Kette) und $T=1.4$ (adsorbierter Zustand). Wichtig ist, daß das asymptotische Verhalten auch im adsorbierten Zustand schon bei $N \gtrsim 40$ auftritt.

Diese beiden Bedingungen sind aber für $N \leq 100$ ($100^{0.59} \approx 15$) nicht gleichzeitig zu erfüllen. In Fig. IV.33 ist $M_L(z)/N$ in Doppellogplot gegen z aufgetragen. Für den NRRW mit $N=60$ ergibt sich damit eine Steigung von $s=0.45$ anstatt des exakten asymptotischen Ergebnisses $\frac{1}{\nu_{\text{NRRW}}} - 1 = 1$. Analog ist für den SAW die Steigung noch deutlich kettenlängenabhängig. Dieser Effekt ist wegen Gl. IV.106 eine Folge der zu geringen Kettenlänge.

Die direkten Analysen der Daten zeigen zum einen schon, daß das de Gennes'sche Skalengesetz $\varphi=1-\nu \approx 0.41$ nicht stimmt. Zum anderen wird nach Gl. IV.106 und den Vergleichen zwischen den NRRW- und den SAW-Ergebnissen eine Skalenanalyse für Größen sinnvoll, deren asymptotischer Bereich nur durch eine Ungleichung (z.B. $N \gg 1$), die dann erfüllbar ist, abgegrenzt wird.

Skalenanalyse von $E(T, N)$ und $\langle R_G^2(T, N) \rangle$

Nach den bisher bekannten Ergebnissen können die entsprechenden Skalenfunktionen diskutiert werden, die nur von den Exponenten

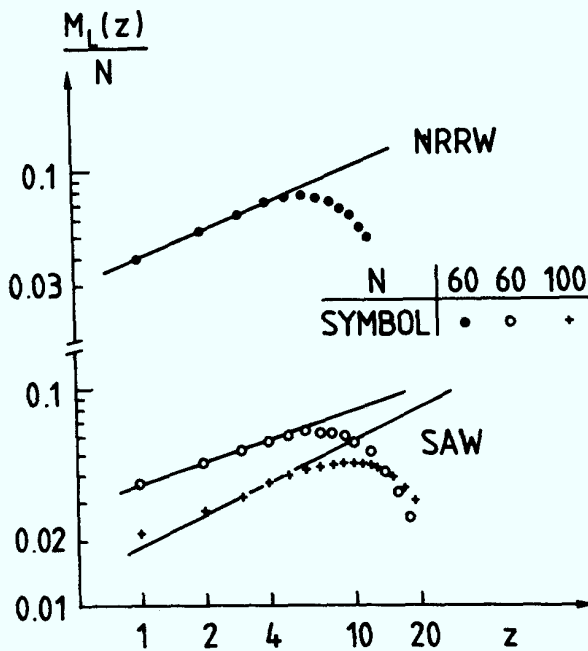


Fig. IV.33. Log-log Plot der mittleren Schichtbelegung $M_L(z)$ vs. z für NRRW's (oberer Teil) und SAW's (unterer Teil) für $T=\infty$. Die Änderung der Steigung für $z \ll N^\nu$ zeigt, daß der asymptotische Bereich noch nicht erreicht ist.

$\nu=0.59$ und $\nu_{d=2}=0.75$ sowie von der Skalenvariable $x=\tau \cdot N^\varphi$ abhängen. Dabei wird zunächst φ angefittet, um eine nach Fig. IV.30 noch genauere Bestimmung dieses Exponenten zu erhalten.

Energie

Übersetzt in die diskrete Sprache des Gittermodells kann man für die Energie $E(N, \tau)$ schreiben

$$-E(N, \tau)/N^\varphi = h_1(\tau \cdot N^\varphi)$$

mit

$$h_1(x) \propto \begin{cases} |x|^{-1} & x \rightarrow \infty \\ \text{const.} & x \rightarrow 0 \\ |x|^{\frac{4-\varphi}{\varphi}} & x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad \text{IV.107}$$

In Fig. IV.34a wird eine genaue Abschätzung dieser Skalenfunktion angegeben. Der beste Wert für den Crossoverexponenten

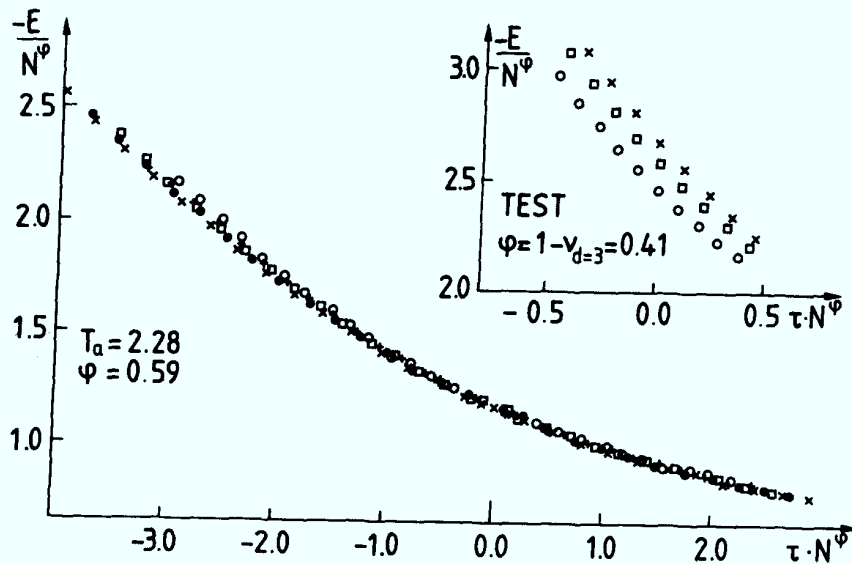


Fig. IV.34a. Plot der Skalenfunktion $-E/N^\varphi$ vs dem Skalenargument τN^φ mit $T_a=2.28$ und $\nu=0.59$. Der Einschub gibt einen Test von de Gennes Skalenvorhersage $\varphi=1-\nu$. Symbole siehe Teil (b).

war $\varphi=0.59$ für den Bereich $-3 < x < 3$ ($\tau \lesssim 0.25$). Der Fitwert $\varphi=0.59$ stimmt sehr gut mit dem vorher direkt bestimmten Wert $\varphi=0.58$ überein. Der Einschub zeigt einen Test des Skalengesetzes nach de Gennes /93/. Diese Relation erweist sich außerhalb aller möglichen Fehler als ungültig. In Fig. IV.34b sind diese Daten doppellogarithmisch dargestellt. Für $T < T_a$ ergibt sich asymptotisch für große x die Steigung $(1-\varphi)/\varphi=0.70 \pm 0.02$. Das ist genau das mit $\varphi=0.59$ erwartete asymptotische Verhalten. Für $T > T_a$ dagegen kann das asymptotische Verhalten mit dem vorliegenden Bereich der Skalenvariablen x nicht so gut erreicht werden. Die eingezeichnete Gerade gibt die erwartete Steigungen. Die Zuverlässigkeit dieser Resultate wird durch eine analoge Analyse für kürzere NRRW's (Einschub in Fig. IV.34b) unter-

$$\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp} = N^{2\nu} \cdot h_2^2(\tau N^{\varphi})$$

$$\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\parallel} = N^{2\nu} \cdot h_3^2(\tau N^{\varphi})$$

$$\langle R_G^2(T, N) \rangle = N^{2\nu} \cdot h_4^2(\tau N^{\varphi})$$

IV.111

mit

$$h_2(x) \propto \begin{cases} \text{const.} & x \rightarrow \infty \\ \text{const.} & x \rightarrow 0 \\ |x|^{-\nu/\varphi} & x \rightarrow -\infty \end{cases}$$

$$h_{3/4}(x) \propto \begin{cases} \text{const.} & x \rightarrow \infty \\ \text{const.} & x \rightarrow 0 \\ |x|^{-(2\nu-2-\nu)/\varphi} & x \rightarrow -\infty \end{cases}$$

IV.112

In Fig. IV.36 sind die Skalenplots der entsprechenden Funktionen aufgetragen. Dabei wurden wieder die auf $T=\infty$ normierten Größen benutzt. Da ν bei $T=\infty$ und $T=T_a$ gleich bleibt, verschiebt das die Kurven nur um endliche Werte, ohne ihre Form zu verändern. Auch hier (Fig. IV.36) zeigen die Daten hervorragende Übereinstimmung mit dem erwarteten Skalenverhalten für die über die Energie bestimmten Werte $\varphi=0.59$ und $T_a=2.28$. Der Einschub in Teil (a) gibt wieder Ergebnisse für kürzere NRRW's. Nach dem exakt bekannten Ergebnissen (Kap. IV.3.1) erwartet man für NRRW's bei $\tau=0$ die Steigung 0. Für die ideale Kette heißt das, daß sich bei T_a nur $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp}$ ändert, während die Ausdehnung parallel zur Wand aber unverändert bleibt. Das ist ein gutes Beispiel für die Unterschiede zwischen dem asymptotischen Bereich und dem nichtkritischen streng adsorbierten Bereich, denn dort gilt (ohne Berücksichtigung des speziellen gestreckten Grundzustandes) für den normalen RW

$$\langle R_G^2(T \rightarrow 0, N) \rangle_{\parallel} = \frac{3}{2} \langle R_G^2(T \rightarrow \infty, N) \rangle_{\parallel} = \langle R_G^2(T \rightarrow \infty) \rangle \quad \text{IV.113}$$

Beim NRRW geht nach Gl. III.11a zusätzlich die geänderte Koordinationszahl ein und macht den Effekt noch deutlicher. Trotzdem zeigen die Daten schon bei $N \leq 60$ eine zufriedenstellende

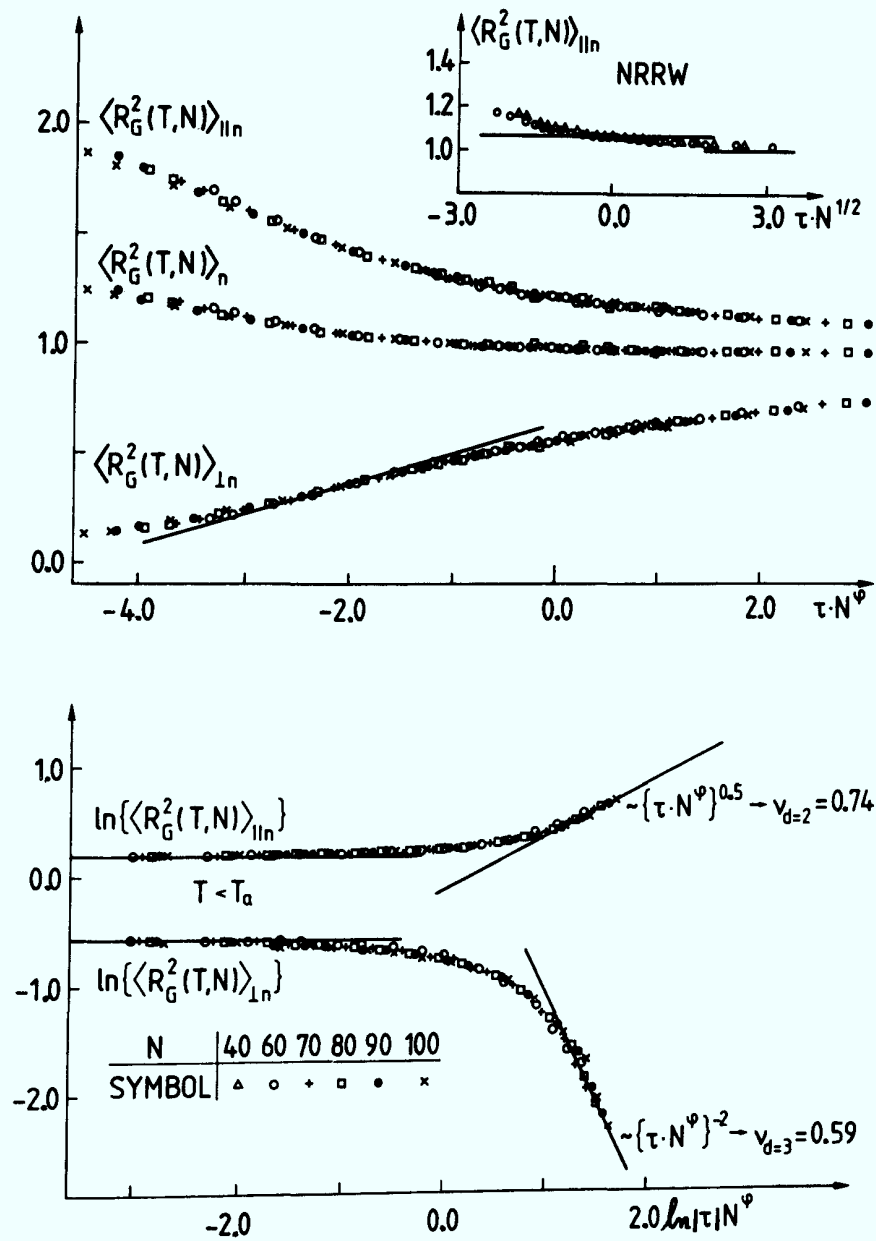


Fig. IV.36. (a) Skalenplot von $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\parallel n}$ und $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp n}$ vs τN^ν . Wegen der Normierung auf $T=\infty$ zeigt das Bild die Skalenfunktion $h_4^2(\tau N^\nu)$ um einen Faktor $N^{-2\nu} \langle R_G^2(\infty, N) \rangle$ ^{verschoben} analog h_2, h_3 . Der Einschub gibt wieder das Beispiel der NRRW.
 (b) Log-log Plot von $\langle R_G^2(T, n) \rangle_{\parallel n}$ und $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp n}$ vs (τN^ν) für $T < T_a$. Die Geraden geben wieder das erwartete asymptotische Verhalten.

Übereinstimmung mit dem theoretisch vorhergesagten Verhalten. Das wiederum verdeutlicht die Qualität der Resultate für den SAW. In Fig. IV.36b wird für $T < T_a$ ein Log-log Plot der Skalenfunktionen von Fig. 36a gezeigt. Für große Argumente erwartet man wieder lineares Verhalten. Die asymptotischen Steigungen (eingezeichnete Geraden) stimmen innerhalb der Fehler gut mit den erwarteten Werten überein. Wenn man die Normierung mit den Funktionswerten bei $T = \infty$ berücksichtigt, kann man analog dem Vorgehen bei der Energie für $T \lesssim T_a$ kritische Amplituden für die mittlere Ausdehnung parallel zur Grenzfläche und für die innere Schichtdicke der Kette berechnen. Mit $v_{d=2} = 0.75$ erhält man für die mittlere Ausdehnung

$$\frac{\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp}}{N^{2v_{d=2}}} \stackrel{N \rightarrow \infty}{=} \begin{cases} 0 & T \geq T_a \\ B_2 \cdot |t|^{2 \cdot (v_{d=2} - v)/\varphi} & T < T_a \end{cases} \quad \text{IV.114}$$

Bestimmt man B_2' analog B_1 für die Energie, so erhält man für B_2

$$B_2 = \frac{\langle R_G^2(T = \infty, N) \rangle_{\perp}}{N^{2v}} \cdot \exp(B_2') \approx 0.40 \quad \text{IV.115}$$

In gleicher Weise ergibt sich für die innere Schichtdicke

$$\frac{1}{\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp}} \stackrel{N \rightarrow \infty}{=} \begin{cases} 0 & T \geq T_a \\ B_3 \cdot |t|^2 & T < T_a \end{cases} \quad \text{IV.116}$$

Das τ^2 -Verhalten zeigt sich wegen $\varphi \approx v = 0.59$ und für B_3 ergibt sich nach dem gleichen Verfahren wie bei B_2

$$B_3 = 1.68 .$$

Fig. IV.37 zeigt die entsprechenden Kurven. Die Ergebnisse sind, wie im Fall der Energie, mit den rohen Daten konsistent.

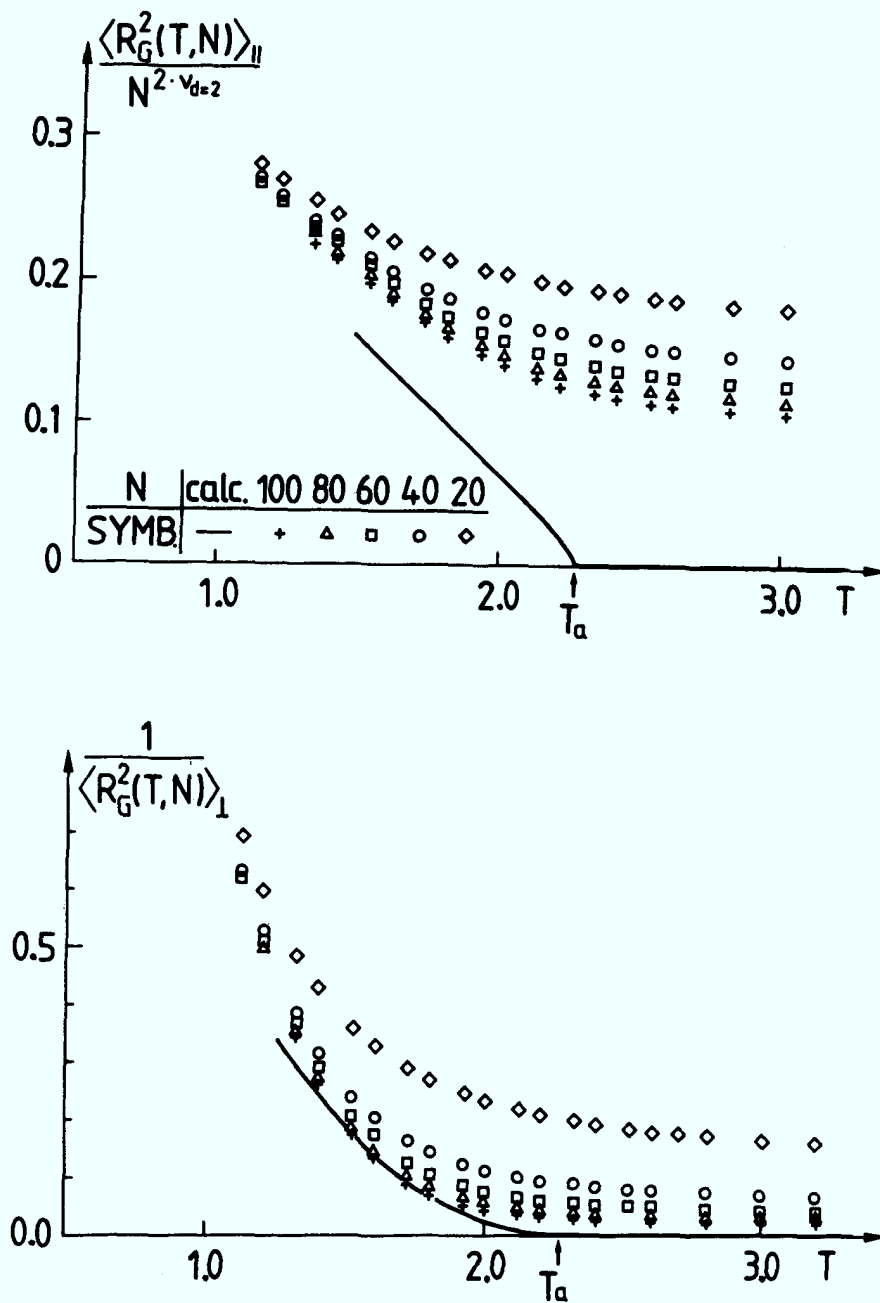


Fig. IV.37. Analoge Plots zu Fig. 36 für $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{||} / N^{2 \nu_{d=2}}$ nach Gl. IV.115 (Teil a) und $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp}^{-1}$ vs T nach Gl. IV.116 (Teil b). Dabei ergibt sich das Verhalten $\alpha \tau^2$ (Teil b) wegen der numerischen Abschätzung $\varphi \approx \nu = 0.59$. Es ist nach den jetzt igen Kenntnissen nicht möglich, $\varphi = \nu$ zu behaupten.

Aber insbesondere hierbei zeigt sich, wie wichtig die vorangegangene Skalenanalyse war, um eine zuverlässige Extrapolation nach $N \rightarrow \infty$ durchführen zu können.

Durch Vergleich der Größen $-\frac{1}{N} E(T=T_a, N)$ und $\langle R_G^2(T=T_a, N) \rangle_{\perp}$ läßt sich ein letzter Konsistenztest für φ angeben. Da $E(T=T_a, N) \propto N^{\varphi}$ gilt

$$\frac{-E(T=T_a, N)}{N} \propto \langle R_G^2(T=T_a, N) \rangle_{\perp}^{\frac{\varphi-1}{2\nu}} \quad \text{IV.117}$$

In Fig. IV.38 ist diese Funktion im doppellog-Plot dargestellt. Für den NRRW ergibt sich genau die Steigung $-1/2$. Diese wäre

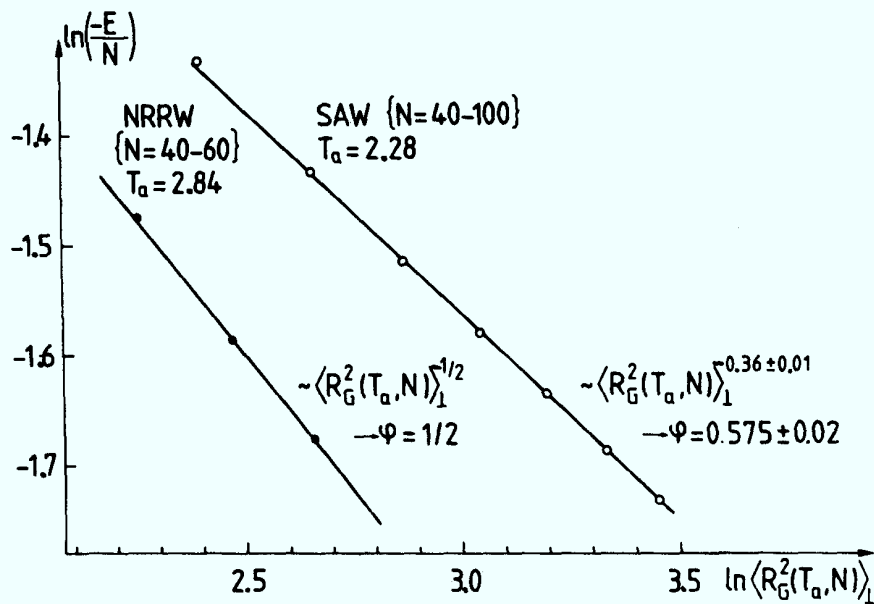


Fig. IV.38. Direkter Test der de Gennes'schen Skalenrelation für $T=T_a$ ($\tau=0$). $\varphi=1-\nu$ besagt $-E/N \propto \langle R_G^2(T, N) \rangle_{\perp}^{-1/2}$ bei $T=T_a$, mit $T_a=2.84$ (NRRW) und $T_a=2.28$ (SAW).

nach de Gennes auch für den SAW zu erwarten. Statt dessen findet man $\varphi-1/2\nu=0.36\pm 0.01$. Damit ergibt sich $\varphi=0.575\pm 0.02$, was wieder mit dem besten numerischen Wert $\varphi=0.59$ konsistent ist.

Zum Abschluß dieser Untersuchungen soll versucht werden, ähnlich wie beim Kollapsübergang eine untere Schranke der T_a -Region anzugeben. Etwas unterhalb dieser Schranke ist die Kette im schwach adsorbierten aber noch universellen Bereich. Nach

den bisherigen Ergebnissen ist die Grenze durch $\tau N^\phi = \omega_0$ festgelegt. Um aber diese Konstante ω_0 quantitativ fassen zu können, muß man wieder auf $\langle R_G^2(T,N) \rangle_\perp$ zurückgreifen. Denn nur die Kurve für $\langle R_G^2(T,N) \rangle_\perp$ hat einen Wendepunkt, der die beiden kritischen Regionen trennt und als Grenze interpretiert werden kann. Dieser Wendepunkt in der Skalenfunktion von $\langle R_G^2(T,N) \rangle_\perp$ in Fig. IV.36a wird zur Sicherheit mit den Wendepunkten der rohen Daten aus Fig. IV.39 verglichen. Das Resultat

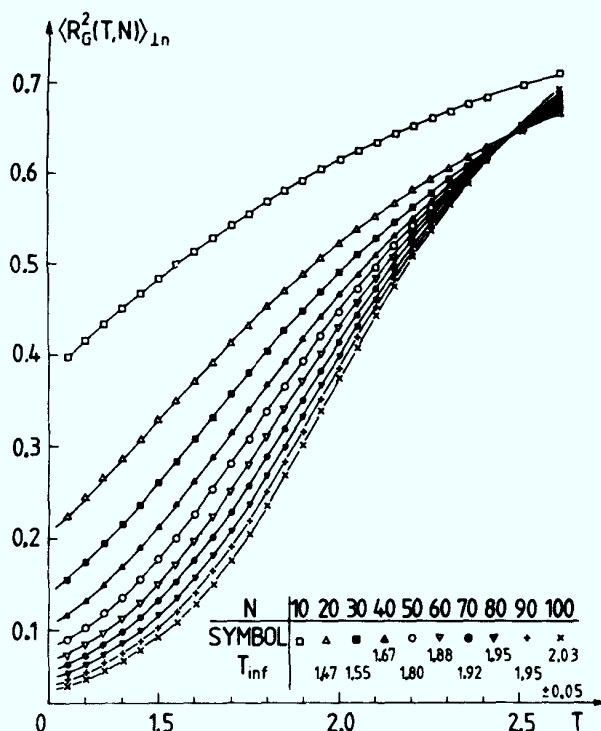


Fig. IV.39. $\langle R_G^2(T,N) \rangle_\perp$ vs Temperatur T für Kettenlängen zwischen $N=10$ und $N=100$. Die Wendepunkte T_{inf} geben eine obere Grenze des "schwachadsorbierten" noch universellen Gebietes an. Es muß darauf hingewiesen werden, daß für $N \geq 60$ bei tiefen Temperaturen die einzige N-Abhängigkeit aus der Normierung mit $T=\infty$ kommt.

ist in Fig. IV.40 gezeigt. Innerhalb der Ungenauigkeiten geben beide die gleiche untere Grenze für den T_a Bereich (obere Grenze des "schwachadsorbierten" Gebietes) an. Beide Datensätze sind

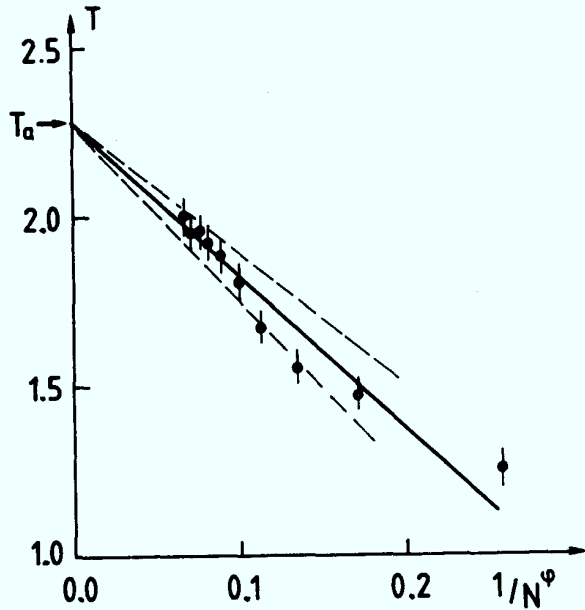


Fig. IV.40. Obere Grenze des "schwachadsorbierten" Bereiches als Plot der Wendepunkte aus Fig. IV.39 (♦ Punkte mit Fehlerbalken) vs. $N^{-\phi}$. Die dicke Linie ist durch den Wendepunkt $\omega_0 = 2.0 \pm 0.4$ im Skalenplot für $\langle R_G^2(T, N) \rangle_{ln}$ in Fig. IV.36 gegeben. Die gestrichelten Linien geben den Fehler in ω_0 an. Damit ist eine der Grenzen aus Fig. IV.25 quantitativ bestimmt.

mit der asymptotischen Abschätzung $T_a = 2.28$ konsistent, was die hier vorgeschlagene Skalenanalyse weiter stützt.

Es wurde bisher immer nur der Gyrationradius betrachtet, unter der Annahme, daß sich das Skalenverhalten nicht vom End-zu-End-Abstand unterscheidet. Daß dies zutrifft, zeigt Fig. IV.41.

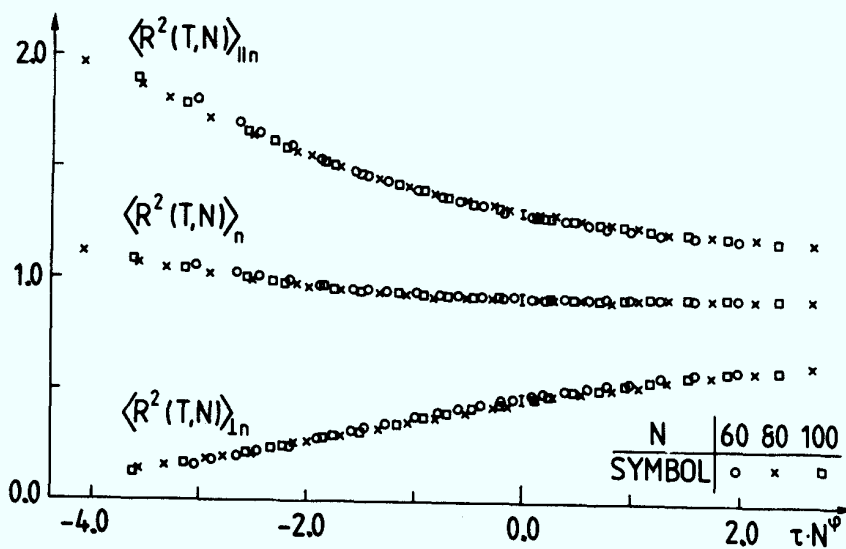


Fig. IV.41. Skalentest des End-zu-End-Abstandes $\langle R^2(T, N) \rangle$ analog zum Gyrationradius.

Deshalb ist keine weitere detaillierte Analyse notwendig (für an Details der Daten interessierte Leser sei auf Anhang E verwiesen).

Im letzten Teil der Analyse numerischer Daten des Kettenmoleküls in Halbraum wird die Zustandssumme betrachtet. In Analogie zur freien Kette (Kap. IV.1) und den Verbindungen zum Magnetismus an Oberflächen gilt dann, wenn $z_a=0$ und z_B nicht festgelegt ist für $T=\infty$

$$Z_n(T = \infty, N) = \frac{Z_N(z'=0)}{q_0^N} \propto N^{\gamma^1-1} \left(\frac{q_{\text{eff}}}{q_0}\right)^N \quad \text{IV.118}$$

sowie, wenn beide Enden in der Oberfläche sitzen (also $z_a = z_B=0$)

$$Z_n^*(T = \infty, N) = \frac{Z_N(0,0)}{q_0^N} \propto N^{\gamma^{**}-1} \left(\frac{q_{\text{eff}}}{q_0}\right)^N \quad \text{IV.119}$$

Bei $T=T_a$ hat man noch immer das gleiche q_{eff} , da $E/N=0$ für $N \rightarrow \infty$ (Fig. IV.25 /105/) und dort der "Bulk-fixpunkt" noch stabil ist. Deshalb kann nur eine Änderung in γ^1 und γ^{11} auftreten. Numerisch gelingt es nur eine Veränderung in γ^1 genau zu untersuchen. Für die Zustandssumme gilt dann

$$Z_n(T_a, N) = \frac{Z_N(0, T_a)}{q_0^N} \propto N^{\gamma_{\text{SB}}^1-1} \left(\frac{q_{\text{eff}}}{q_0}\right)^N \quad \text{IV.120}$$

Für die direkte Bestimmung der γ 's geht man analog dem Verfahren bei der Bestimmung der effektiven Werte für γ beim Kollapsübergang (Kap. IV.1) vor, insbesondere wählt man wieder $\Delta N=2$. Es gilt dann

$$g_i(N) = \ln \frac{Z_n^*(T=\infty, N)}{Z_n^*(T=\infty, N+2)} = 2 \cdot \ln \frac{q_0}{q_{eff}} + (1-\gamma^{II}) \left\{ \frac{2}{N} + O\left(\frac{2^2}{N^2}\right) \right\}$$

$$g_{ii}(N) = \ln \frac{Z_m(T=\infty, N)}{Z_m(T=\infty, N+2)} = 2 \cdot \ln \frac{q_0}{q_{eff}} + (1-\gamma^I) \left\{ \frac{2}{N} + O\left(\frac{2^2}{N^2}\right) \right\} \quad \text{IV.121}$$

$$g_{iii}(N) = \ln \frac{Z_n(T_a, N)}{Z_n(T_a, N+2)} = 2 \cdot \ln \frac{q_0}{q_{eff}} + (1-\gamma_{SB}^I) \left\{ \frac{2}{N} + O\left(\frac{2^2}{N^2}\right) \right\}$$

In gleicher Weise erhält man die entsprechenden Funktionen g_{iv} , g_v , g_{vi} für den NRRW mit $q_{eff}=q_0$. Die Ergebnisse sind in Fig. IV.42 und der dort eingetragenen Tabelle zusammengefaßt. Die

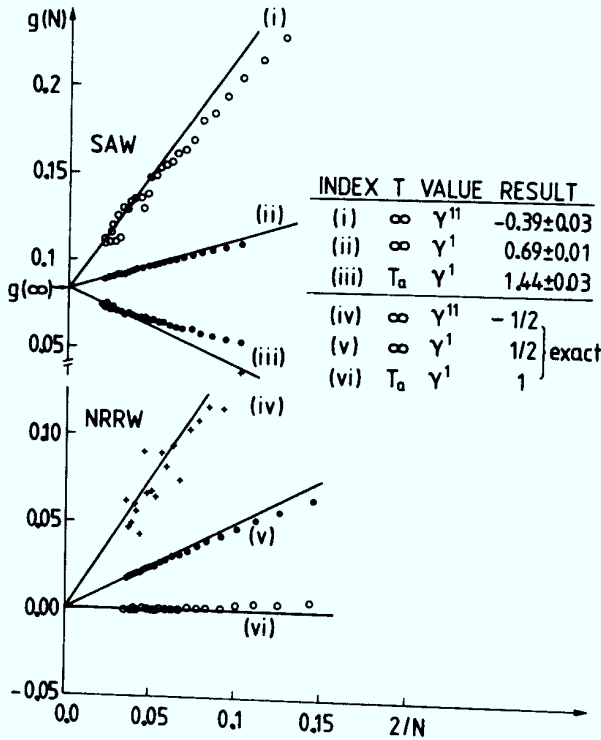


Fig. IV.42. Plot von $g_i(N)$... $g_{vi}(N)$ vs $2/N$ nach Gl. IV. 121. Die Ergebnisse für die Exponenten sind in der Tabelle angegeben. Der untere Teil gibt die Daten für den NRRW mit den exakt bekannten Steigungen. Diese Daten wurden keiner "Dreiecks-glättung" unterzogen. Für $g(\infty)$ beim SAW hat man die sehr gute Abschätzung $g(\infty)=0.08250$ aus den Kollapsuntersuchungen. Die Steigungen geben jeweils die Exponenten. Die Daten für γ^{II} und γ_{SB}^I wurden mit $g(N)=\frac{1}{4}(g(N+2)+g(N-2)+(2g(N)))$ zur Verminderung der Streuung geglättet.

numerischen Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ε -Entwicklung in zweiter Ordnung $\varepsilon=4-d$, die $\gamma^{11} = -0.377$, $\gamma^1=0.695$ und $\gamma_{SB}^1=1.31$ ergeben. Sie sind genauer als die vorher vorhandenen numerischen Abschätzungen von γ^1 und γ^{11} (/96/ und Referenzen darin), aber innerhalb der Fehler dieser älteren Arbeiten in Übereinstimmung mit diesen. Mit $\gamma=7/6$ (Kap. IV.1) und $\nu=0.59$ ist die Skalenrelation /107/ $2\gamma^1 - \gamma^{11} = \gamma + \nu$ erfüllt. Die Ergebnisse stützen die Bray-Moore Vermutung /112/ $-\gamma^{11} = 1 - \nu$ zwar nicht ausdrücklich, können diese für sich genommen aber nicht widerlegen. Benutzt man beide Relationen, so erhält man $\gamma^1 = \nu + (\gamma - 1) / 2 \approx 0.673$. Wegen des kleinen Fehlers in γ^1 ergibt sich hier eine deutlichere Diskrepanz zum nach Bray und Moore erwarteten Wert. Hier wurde zum ersten Mal eine numerische Abschätzung des Exponenten γ_{SB}^1 vorgenommen. Das Ergebnis $\gamma_{SB}^1 = 1.44$ zeigt eine ähnlich große Abweichung zu dem feldtheoretischen Ergebnis wie der Crossover Exponent φ . Mit diesem Exponenten $\gamma_{SB}^1 = 1.44$ kann eine abschließende Skalenanalyse der Zustandssumme vorgenommen werden. Wenn das erste Monomer in der Oberfläche liegt, erwartet man nach IV.3.1

$$\frac{Z_m(T, N)}{\left(\frac{q_{SB}}{q_0}\right)^N \cdot N^{\gamma_{SB}^1 - 1}} \propto h_5(\tau N^\varphi) \quad \text{IV.122}$$

mit

$$h_5(x) \propto \begin{cases} x^{(\gamma^1 - \gamma_{SB}^1)/\varphi} & x \rightarrow \infty \\ c_0 + c_1 x & x \rightarrow 0 \\ |x|^{(\gamma^{d-1} - \gamma_{SB}^1)/\varphi} \cdot \exp(|x|^{1/\varphi}) & x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad \text{IV.123}$$

Fig. IV.43 zeigt einen halblogarithmischen Plot von $h_5(x)$. Die Steigung bei $x=\tau N^\varphi=0$ ergibt $c_1'/c_0' \approx 0.50$ und mit $h_5(0)=c_0'$ erhält man $c_1' \approx 1.28$. Es bleibt anzumerken, daß für diese Skalenfunktion

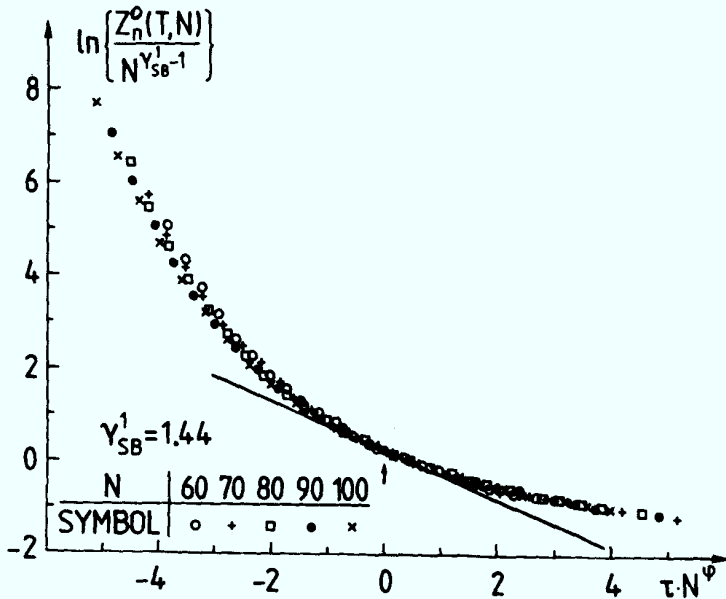


Fig. IV.43. Skalen der normierten Zustandssumme $Z_n^0(T,N)/N^{\gamma_{SB}^1-1}$ vs $\tau \cdot N^\varphi$ mit $\gamma_{SB}^1=1.44$. Dabei gilt $Z_n^0 = Z_n/(q_{eff}/q_0)^N$.

$q_{eff}/q_0=0.9588$ statt wie bisher 0.960 (Kap. IV.1) angefitte^{werden} mußte. Das bedeutet, daß $T_a=2.28$ nicht die exakte kritische Temperatur ist, sondern sich eine innerhalb der Fehler vernachlässigbare Verschiebung zu $T_a=2.281$ ergibt. In Fig. IV.44 ist $h_5(x)$ doppellogarithmisch für $T>T_a$ aufgetragen, um die asymptotische Steigungen zu kontrollieren und zu zeigen, daß die vorliegenden Abschätzungen selbstkonsistent sind.

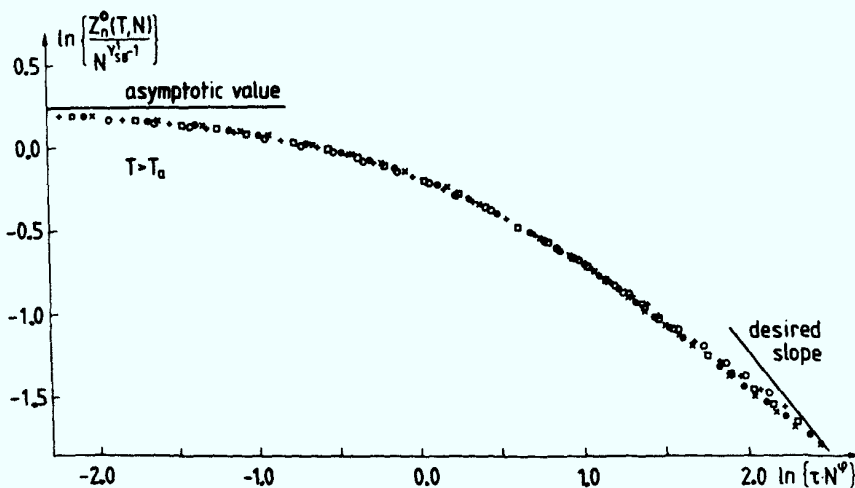


Fig. IV.44. Log-log Plot der Skalenfunktion nach Fig. IV. 43 für $T>T_a$, für $\tau \cdot N^\varphi \rightarrow \infty$ kann innerhalb der vorliegenden Daten der asymptotische Bereich nicht erreicht werden.

IV.3.4 Isingartiger Phasenübergang in den Grundzustand

Schon in Kap. IV.3. wurde erwähnt, daß das hier gewählte spezielle System einen nur 2-fach entarteten völlig gestreckten Grundzustand hat. Es soll daher hier abgeschätzt werden, wie das System diesen Zustand erreicht und ob dieser Übergang u.U. das vorhin analysierte Verhalten beim Adsorptionsübergang beeinflusst. Da es sich um den Übergang in das völlig gestreckte System handelt, ist es sinnvoll einzelne Anregungen relativ zu diesem Zustand zu betrachten. Um einen modifizierten Transfermatrixformalismus /114/ benutzen zu können, muß genau dargestellt werden, welche Kombinationen von Bindungsvektoren noch auftreten dürfen. Dazu soll die in Fig. IV.45 eingezeichnete Sequenz dienen. Der Einfachheit halber soll die Kette jetzt immer in der $z=1$ Ebene beginnen. Das hat zur Folge, daß für den ersten Bindungsvektor alle vier Möglichkeiten erlaubt sind. Die in Fig. IV.45 eingezeichnete Sequenz ist dann nach Kap. III gegeben durch

$$a'd'a'd \ c'b \ a'd \ \dots$$

IV.124

Da wir nach dem Verhalten für $T \rightarrow 0$ suchen, werden nur Anregungen aus der $z=0$ Ebene in die $z=2$ Ebene betrachtet; diese kosten die Energie $+1$ (bei $\varepsilon/k_B=1$). Anregungen der Monomere aus dem zweiten Untergitter, also von $z=1$ auf $z=3$, erfordern die Energie $+3$, sind also für $T \rightarrow 0$ als Einzelanregungen vernachlässigbar. Zur Abschätzung des SAW-Einflusses wird der $T \rightarrow 0$ Grenzfall für zwei Systeme betrachtet, für die trivialerweise gilt, daß die Entropie des SAW immer zwischen diesen beiden liegt. Das eine ist der NRRW, der unter den oben gemachten Voraussetzungen exakt behandelt wird. Das andere ist vergleichbar mit einem

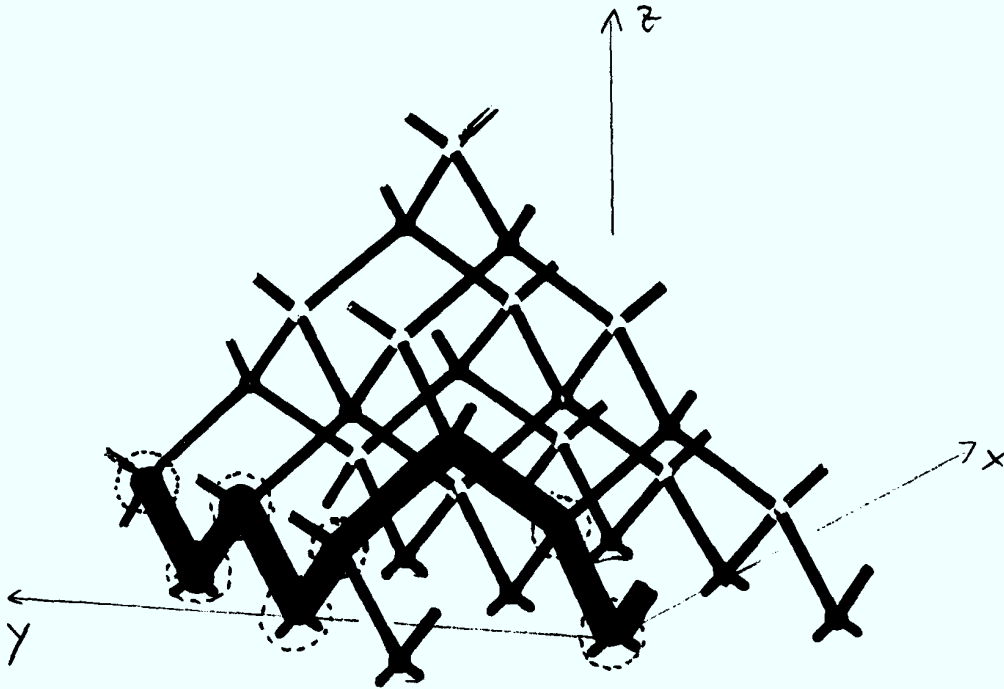


Fig. IV.45. Ausschnitt einer Grundzustandskette mit einer Anregung.

NRRW auf einem Cayleybaum (CNRRW), hier wird die Verletzung der SAW-Bedingung dadurch rigoros verhindert und überschätzt, daß nach Gl. IV.124 die Sequenz a'd a'd c'b ... erlaubt ist, nie aber eine Sequenz a'd a'd b'c. In Fig. IV.46 ist das in der Aufsicht aus der z-Richtung veranschaulicht. Man sieht sofort, daß für dieses spezielle Modell selbst bei $T \rightarrow \infty$ für den CNRRW $\nu=1$ ist, während bei dem anderen Modell $\nu=1/2$. Die Ketten kann man aus Vektorsequenzen aufbauen, bei denen je zwei aufeinanderfolgende Vektoren einen Boltzmannfaktor $0,1, \exp 1/T$ bestimmen und zwar gilt

Gewichtsfaktor	IV.125
0	Die Kombination ist nicht erlaubt. (z.B. a'a oder erhöhte Anregung c'a)
1	Erlaubt; keine Anregung z.B. a'd
$\exp(-1/T)=x$	Kombination <u>erzeugt</u> eine Anregung(z.B. c'b).

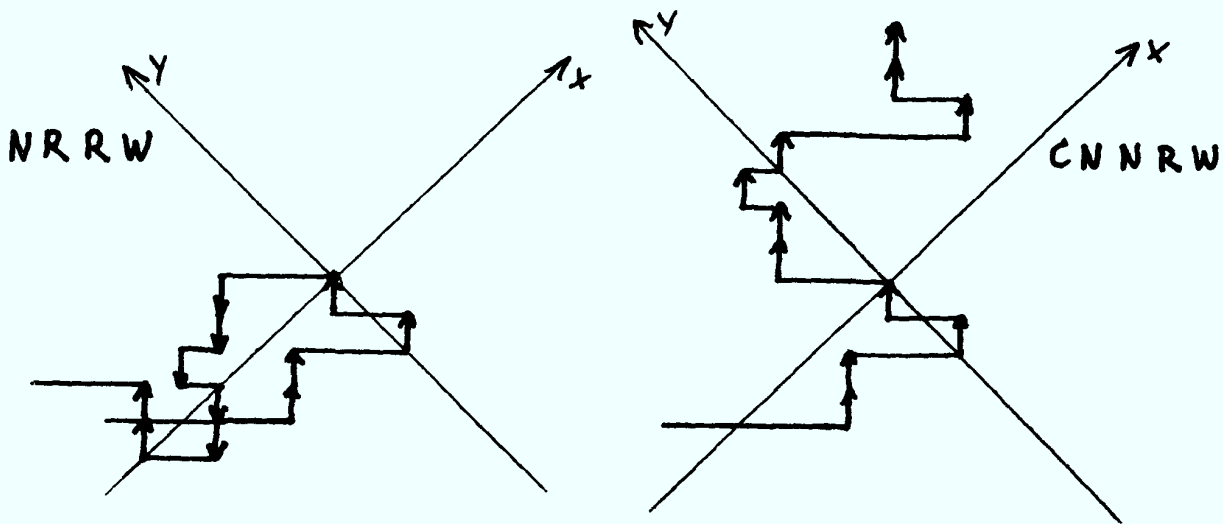


Fig. IV.46. Aufsicht auf die x-y Ebene. Jeder Pfeil soll dabei eine Anregung nach Fig. IV.45 darstellen. Durch die Festlegung der Anregung wird die SAW-Bedingung automatisch erfüllt, allerdings auch stark überschätzt. Beim NRRW dagegen ergibt sich der normale 2-d NRRW.

In Tabelle IV.4 sind die Gewichtungsfaktoren angegeben. Damit sind Transfermatrizen T', T (NRRW) und T'_c, T_c (CNRRW) gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \underline{T}' &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \underline{T}'_c &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \underline{T} &= \begin{pmatrix} 0 & x & x & 1 \\ 1 & 0 & x & 1 \\ 1 & x & 0 & 1 \\ 1 & x & x & 0 \end{pmatrix} & \underline{T}_c &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & x & 1 \\ 1 & 0 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & x & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{IV.126}$$

Tabelle IV.4. Gewichtungsfaktoren für die verschiedenen Kombinationen aufeinanderfolgender Bindungen.

Kombination	Gewichtungsfaktor		Kombination	Gewichtungsfaktor	
	NRRW	CNRRW		NRRW	CNRRW
a'a	0	0	aa'	0	0
a'b	0	0	ab'	x	0
a'c	0	0	ac'	x	x
a'd	1	1	ad'	1	1
b'a	0	0	ba'	1	1
b'b	0	0	bb'	0	0
b'c	1	0	bc'	x	x
b'd	0	0	bd'	1	1
c'a	0	0	ca'	1	1
c'b	1	1	cb'	x	0
c'c	0	0	cc'	0	0
c'd	0	0	cd'	1	1
d'a	1	1	da'	1	1
d'b	0	0	db'	x	0
d'c	0	0	dc'	x	x
d'd	0	0	dd'	0	0

Dann kann man für eine ungerade Zahl von Bindungen die Zustandssummen schreiben (der Index c bezieht sich auf den CNRRW)

$$Z(N, x) = \text{Sp} (\underline{T} \cdot \underline{T})^{\frac{N-1}{2}} = \sum_{\substack{\text{Zustand} \\ \{K_i\}}} \prod_{i=1}^{(N-1)/2} \underline{k}_{2(i-1)+1} \cdot \underline{T} \cdot \underline{k}_{2i}^t \cdot \underline{k}_{2i} \cdot \underline{T} \cdot \underline{k}_{2i+1}^t \quad \text{IV.127}$$

analog $Z_c(N, x)$, wobei $\underline{k}_i = (1, 0, 0, 0)$, $(0, 1, 0, 0)$, $(0, 0, 1, 0)$ oder $(0, 0, 0, 1)$ ist, je nach Bindungsvektor der i-ten Bindung. Die Summe läuft über alle Konfigurationen. Insgesamt gilt dann

$$Z(N, x) = (1, 1, 1, 1) \cdot \{ \underline{T} \cdot \underline{T} \}^{(N-1)/2} (1, 1, 1, 1)^t$$

und

$$Z_c(N, x) = (1, 1, 1, 1) \cdot \{ \underline{T}_c \cdot \underline{T}_c \}^{(N-1)/2} (1, 1, 1, 1)^t \quad \text{IV.128}$$

Für gerade N gilt $Z_c(N, x) = (1, 1, 1, 1) \cdot \{ \underline{T} \cdot \underline{T} \}^{(N-2)/2} \underline{T} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

und analog für Z_c . Im weiteren wird nur der Fall N ungerade ausgewertet. Mit

$$\underline{T} = \underline{T} \cdot \underline{T} = \begin{pmatrix} 1 & x & x & 0 \\ 1 & x & 0 & 1 \\ 1 & 0 & x & 1 \\ 0 & x & x & 1 \end{pmatrix}$$

IV.129

$$\underline{T}_c = \underline{T}_c \cdot \underline{T}_c = \begin{pmatrix} 1 & 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & x & 1 \end{pmatrix}$$

ist das Problem gelöst, wenn man die Eigenwertgleichung dieser beiden Matrizen löst. Aus dieser Gleichung

$$\det(\underline{\mathcal{T}}_c - \lambda^c \cdot \mathbf{1}) = 0$$

IV.130

ergibt sich für den CNRRW

$$\lambda_1^c = 0, \quad \lambda_2^c = 1$$

$$\text{also: } \lambda_{3/4}^c = \frac{1+x}{2} \pm \left\{ \left(\frac{1+x}{2} \right)^2 + x \right\}^{1/2}$$

IV.131

Damit hat man für die Zustandssumme

$$Z_c(N, x) = 1 + \lambda_4^c (N-1)/2 + \lambda_3^c (N-1)/2$$

IV.132a

$$\xrightarrow[0 < x < 1]{N \rightarrow \infty} \lambda_4^c (N-1)/2$$

IV.132b

Analog ergibt sich für den NRRW

$$\det(\underline{\mathcal{T}} - \lambda \cdot \mathbf{1}) = 0$$

Damit erhält man

$$\lambda_1 = 1, \quad \lambda_2 = x, \quad \lambda_{3/4} = \frac{1+x}{2} \pm \sqrt{\frac{(1+x)^2}{4} + 3x}$$

IV.133

$$\text{also: } \lambda_{3/4} = \frac{1}{2} \cdot (1+x \pm \sqrt{1+14x+x^2})$$

und für die gesamte Zustandssumme (wieder $0 \leq x = \exp(-1/T) \leq 1$)

$$Z(N, T) = 1 + x^{(N-1)/2} + \lambda_3^{(N-1)/2} + \lambda_4^{(N-1)/2}$$

IV.134a

$$\xrightarrow{N \rightarrow \infty} \lambda_3^{(N-1)/2}$$

IV.134b

Setzt man realistische Werte für $N \gtrsim 50$ bei $T \lesssim 1$ an, um den Einfluß auf die numerischen Ergebnisse des vorhergehenden Kapitels zu testen, so beschreiben die Gl. IV.132b, IV.134b die Zustands-

summe sehr genau (rel. Fehler $O(10^{-6})$). Für die freie Energie der Anregungen pro Bindung erhält man dann:

$$f = \frac{F}{N \cdot T} \approx -\frac{1}{2} \cdot \ln \lambda_3 \quad \text{IV.135}$$

$$f_c = \frac{F_c}{N \cdot T} \approx -\frac{1}{2} \cdot \ln \lambda_4^c$$

Berücksichtigt man weiter, daß für $x \rightarrow 0$, d.h. $T \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \lambda_4^c(x \rightarrow 0) &= 1 + 2x \longrightarrow f_c \approx -x \\ \lambda_3(x \rightarrow 0) &= 1 + 4x \longrightarrow f \approx -2x \end{aligned} \quad \text{IV.136}$$

gilt, so sieht man, daß das realistische Verhalten in sehr engen Grenzen beschrieben ist. In Fig. IV.47 ist die Energie (Teil a) und die spezifische Wärme (Teil b) gegen T aufgetragen, es gilt dabei für die spezifische Wärme pro Bond c in beiden Fällen

$$c(T \rightarrow 0) \propto \frac{\exp(-1/T)}{T^2} \quad \text{IV.137}$$

d.h. man hat bei $T=0$ wie im eindimensionalen Isingmodell einen Phasenübergang unendlicher Ordnung.

IV.3.5 Ortsraumrenormierungsgruppenanalyse für $d=2,3$

Nach den vorangegangenen Rechnungen stellt sich die Frage, inwiefern man das Phasendiagramm durch eine einfache Ortsraumrenormierung erhalten kann. Das ist insbesondere für $d=2$ wichtig, da hier außer einer kürzlich erschienenen Abzählung ($N \leq 20$ Quadratgitter /115/) keine Resultate vorliegen, die diesen Phasenübergang im Detail analysieren. Die Abzählungen deuten auch hier wieder eine deutliche Diskrepanz zu de Gennes' Skalengesetz $\varphi=1-\nu$ ($=0.25$, $d=2$) an. Da bei Abzählungen naturgemäß

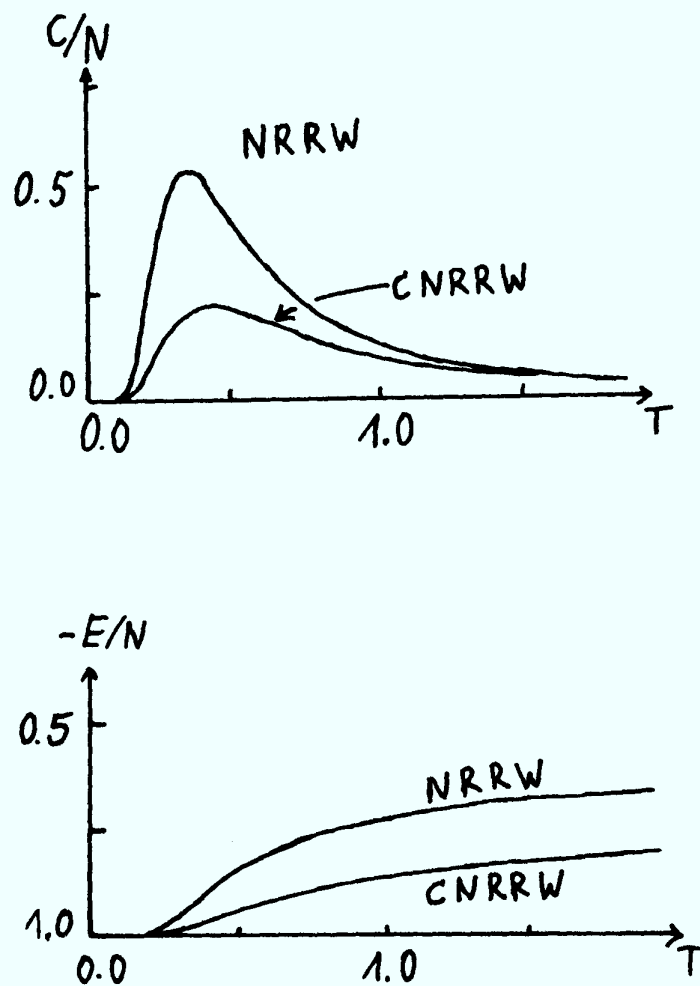


Fig. IV.47. Spezifische Wärme pro Bond c/N und Energie pro Bond für den Übergang in den Grundzustand. Die Kurven für den SAW liegen zwischen diesen beiden. Damit ist der Grundzustand für den Adsorptionsübergang bedeutungslos. Hier ist $N \rightarrow \infty$ durchgeführt, d.h. nur der größte Eigenwert wurde jeweils benutzt.

nur sehr kurze Ketten untersucht werden können, ist eine andere Analyse besonders wichtig. Die Ortsraumrenormierung für SAW's (siehe Review /116/) auf einem Quadratgitter bietet sich dazu besonders an.

Sei k_B die Wahrscheinlichkeit, daß eine Gitterbindung mit einer Polymerbindung besetzt ist. Dann kann man für die Erzeugendenfunktion $W(k_B)$ schreiben /117/

$$W(k_B) = \sum_N W_N \cdot k_B^N \quad \text{IV.138}$$

wobei W_N die Zahl aller SAWs mit N Bindungen ist. Hier ist k_B die Fugazität eines Monomers, so daß eine Kette mit N Bindungen das Gewicht k_B^N hat. Wenn $W_N(\{\vec{r}_i\})$ die Zahl aller Ketten mit N Bindungen ist, die die Konfiguration $\{\vec{r}_i\}$ haben, d.h. das i -te Monomer hat den Abstand \vec{r}_i vom Schwerpunkt der Kette, dann gilt mit $N/N+1 \approx 1$ für den Gyrationradius

$$\langle R_G^2(N) \rangle = \frac{\sum_{\{\vec{r}_i\}} \sum_i \vec{r}_i^2 W_N(\{\vec{r}_i\})}{N \cdot \sum_{\{\vec{r}_i\}} W_N(\{\vec{r}_i\})} \quad \text{IV.139}$$

Mit $W_N = \sum_{\{\vec{r}_i\}} W_N(\{\vec{r}_i\})$ gilt weiter für die Korrelationslänge ξ , die durch die gewichteten Gyrationradien bestimmt ist,

$$\xi^2(k_B) = \frac{\sum_N \langle R_G^2(N) \rangle W_N k_B^N}{\sum_{R,N} W_N k_B^N} \quad \text{IV.140}$$

(ξ ist die Korrelationslänge des magnetischen Problems, da hier $n \rightarrow 0$ gesetzt ist, wird sie nur aus SAW's gebildet.)

Sei k_B^* die kritische Fugazität, dann gilt

$$\xi^2(k_B) \underset{k_B \rightarrow k_B^*}{\propto} |k_B - k_B^*|^{-2\nu} \quad \text{IV.141}$$

wobei k_B^* gitterabhängig ist, und die inverse effektive Koordinationszahl q_{eff}^{-1} angibt. "Renormiert" man das Gitter um den Längenfaktor s , so erhält man /118/

$$\xi(k'_B) = s^{-1} \cdot \xi(k_B) \quad \text{IV.142}$$

Hat diese Transformation $\hat{T}_1(k_B) = k'_B$ einen relevanten Eigenwert $\lambda_B > 1$, so gilt wegen Gl. IV.141,142

$$\nu = \ln s / \ln \lambda_B \quad \text{IV.143}$$

Damit ist die Renormierung eines SAW auf einem Gitter kurz beschrieben, ansonsten sei auf den ausführlichen Review von Stanley et al. /116/ verwiesen. Hier wird für die Renormierung der ungestörten Kette ("Bulkverhalten") die bekannte Methode nach de Queiroz und Chaves /119/ benutzt. In Fig. IV.48 ist diese Renormierung dargestellt. Um eine Zelle zu renormieren,

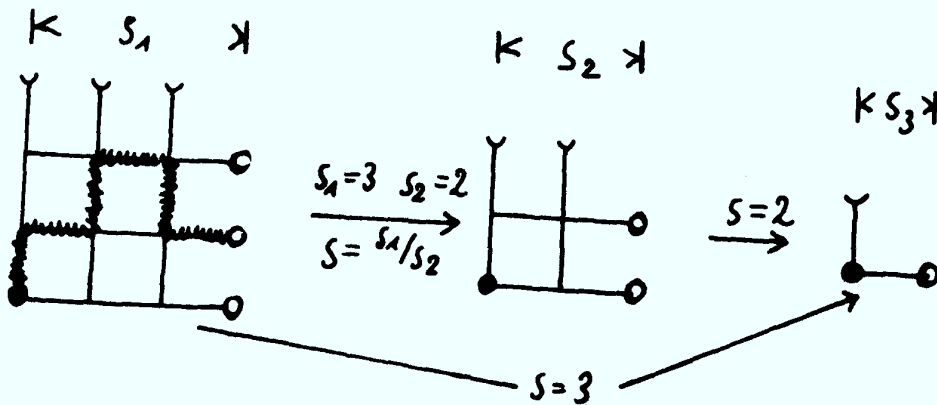


Fig. IV.48. Schematische Darstellung der Zellenmethode /119/. Der SAW startet im Ursprung (•) und gilt als "spannend" (wavy), wenn er die Punkte (◦) erreicht. Für ganzzahlige s wurde das z.B. in /119/ für $d=2$ und /120/ $d=3$, $s=2$, durchgeführt. Diese Resultate werden hier verwendet. Alle Bindungen haben die Fugazität k_B .

die an der Oberfläche liegt, muß kurz auf Resultate der vorangegangenen Abschnitte verwiesen werden. Eine Kette gilt demnach als adsorbiert, wenn ein endlicher Anteil $c_0 > 0$ der Kette in der Oberfläche liegt. Man kann deshalb für die Korrelationslänge von adsorbierten Systemen schreiben, mit der Oberflächenfugazität k_s und $0 \leq c_0 \leq 1$

$$\xi^2(k_s, k_B) = \frac{\sum_N \sum_{cN_0 \leq c_0 N} R_G^2(N, c) \cdot W_{N, c} \cdot k_B^{(1-c)N} \cdot k_s^{cN}}{\sum_N \sum_{cN_0 \leq c_0 N} W_{N, c} \cdot k_B^{(1-c)N} \cdot k_s^{cN}} \quad \text{IV.144}$$

wobei $R_G^2(N, c_0)$ der mittlere Gyrationradius bei N Bindungen mit $c_0 \cdot N$ Oberflächenbindungen ist, analog W_{N, c_0} . Damit ergibt sich wegen $c_0 > 0$ für die Renormierung nach dem Zellenverfahren unter der Transformation $\mathcal{T}_1, \mathcal{T}_2$

$$\begin{aligned} k'_B &= \mathcal{T}_1(k_B) \\ k'_s &= \mathcal{T}_2(k_s, k_B) \end{aligned} \quad \text{IV.145}$$

Das heißt, eine renormierte Oberflächenzelle trägt zu k'_s nur mit den "spannenden" SAWs bei, die nicht nur vom Ursprung aus das rechte Ende der Zelle erreichen, sondern bei denen zusätzlich ein Anteil $c_0 > 0$ in der Oberfläche liegt. Ob die Kette nun adsorbiert ist, also Oberflächekontakte genügend stark bevorzugt, hängt von den Eigenwerten der Renormierung ab.

Bei einer solchen Renormierungstransformation hat man immer mehrere Parameter. Deshalb können mehrere relevante Eigenwerte auftreten. In dem unten beschriebenen Fall sind das zwei. Der größere bestimmt dann das physikalische Verhalten (wegen der Iteration) und das Verhältnis dieser beiden ist gerade der Cross-overexponent /116/.

In der Nähe der Fixpunkte k_B^*, k_S^* kann man die Transformation

linearisieren

$$(k'_B, k'_S) = \left(\begin{array}{cc} \frac{\partial T^B}{\partial k_B} & 0 \\ \frac{\partial T^S}{\partial k_B} & \frac{\partial T^S}{\partial k_S} \end{array} \right) \bigg|_{k_B^*, k_S^*} \cdot \begin{pmatrix} k_B \\ k_S \end{pmatrix} \quad \text{IV.146}$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_B & 0 \\ \frac{\partial T^S}{\partial k_B} & \lambda_S \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} k_B \\ k_S \end{pmatrix}$$

Dabei bestimmt der größte Eigenwert das physikalische Verhalten mit (Skalierungsfaktor)

$$\gamma_B = \ln \lambda_B / \ln s = \nu_B \quad \text{IV.147}$$

$$\gamma_S = \ln \lambda_S / \ln s$$

und dem Crossoverexponenten

$$\varphi = \gamma_S / \gamma_B \quad \text{IV.148}$$

Für $d=2$ hat die Grenze des Halbraumes die Dimension $d=1$ und somit ist $q_{\text{eff}}=1$. Das bedeutet, daß durch λ_S gerade die kritische Temperatur über $\lambda_S = \exp(-1/T_a)$ gegeben ist ($\varepsilon/k_B=1$). In Fig. IV.49 ist das analoge Bild zu Fig. IV.48 für die Oberflächenzelle mit der Oberflächenkopplung k_S (-----) dargestellt.

In der Durchführung wird für die ungestörten Ketten die SAW Renormierung von Queiroz und Chaves /119/ übernommen und nur die Renormierung der Oberflächenzelle hinzugefügt. Sei $T_2^B(k_B)$ die Transformation aus Fig. IV.48 mit $s=2$, dann gilt

$$T_2^B(k_B) = k_B^2 + 2 k_B^3 + k_B^4 \quad \text{IV.149}$$

$$T_3^B(k_B) = k_B^3 + 3 k_B^4 + 9 k_B^5 + 5 k_B^6 + 9 k_B^7 + 2 k_B^8 + 4 k_B^9$$

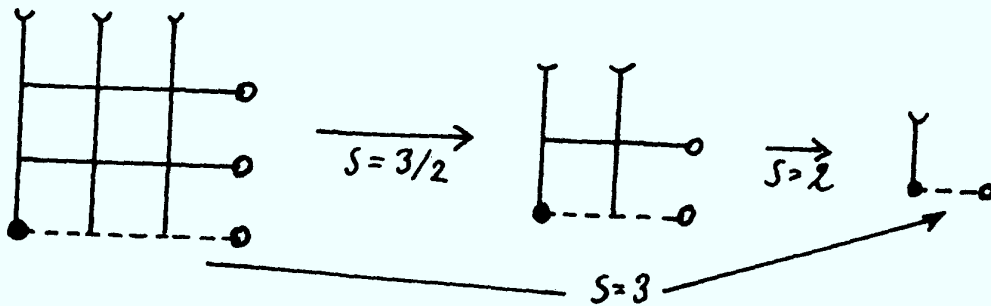


Fig. IV.49. Analoges Bild zu Fig. IV.48 für Oberflächenzellen, die gestrichelten Bindungen haben jetzt die Kopplung k_s .

Damit errechnen sich die Fixpunkte mit $T_2^B(k_B^*) = k_B^*$ für $s=2, s=3$ analog und $T_2^B(k_B^*) = T_3^B(k_B^*)$ für $s=3/2$ (\rightarrow 2 Eigenwerte und $v_B^{-1} = \ln(\lambda_{B2}/\lambda_{B3}) / \ln(2/3)$ siehe z.B. /116/). Für die Renormierung der Oberflächenzelle wurde eine "1/4 Regel" benutzt, d.h. mindestens 1/4 der Bindungen müssen in der Oberfläche liegen, sowie eine entsprechende "1/3-Regel". Im einzelnen gilt:

1/4 Regel:

$$T_2^S(k_S) = k_S^2 + k_S k_B^2 + k_S k_B^3 \quad \text{IV.150}$$

$$T_3^S(k_S) = k_S^3 + k_S^2 (k_B^2 + 3k_B^3 + 3k_B^5) + k_S k_B^3$$

1/3 Regel:

$$T_2^S(k_S) = k_S^2 + k_S k_B^2 \quad \text{IV.151}$$

Tabelle IV.5. Ergebnisse der Ortsraumrenormierungen bei $d=2$ für den instabilen Fixpunkt (k_B^{sB}, k_S^{sB}) , der das kritische Verhalten bei T_a beschreibt. Die Werte für ν und k_B^c stammen soweit vermerkt aus älteren Renormierungen für den ungestörten SAW, die das gleiche Verfahren und Gitter benutzen.

Methode	k_S^{sB}	T_a	λ_S	k_B^c	λ_B	ν	φ
Ren. s=2	0.682	2.61	1.682	0.4658 ⁺	2.6372 ⁺	0.715 ⁺	0.53
s=3	0.747	3.43	2.468	0.4468 ⁺	4.20 ⁺	0.719 ⁺	0.59
1/4 Regel s=3/2	0.769	3.81	* { 4.805 2.584 }	0.4320	* { 2.3062 4.0441 }	0.722	0.63
1/3 Regel s=2	0.783	4.09	1.783	0.4658 ⁺	2.6372 ⁺	0.715 ⁺	0.60
Abzählung /115/	0.72±0.03	3.04	-----	-----	-----	-----	0.53±0.05
beste Werte	-----	-----	-----	0.3790 /71/	-----	0.750 /121/	-----

* $\lambda^{-1} = \lambda_2/\lambda_3$, $s = (s=3)/(s=2)$ siehe Text

+ nach Ref. 119

Damit erhält man drei Arten von Fixpunkten (k_B^*, k_S^*) . Es gibt vier triviale Fixpunkte $(0,0)$ (das völlig leere Gitter) und (∞, ∞) (Gitter und Oberfläche völlig belegt), sowie $(k_S^* = \infty, 0)$ (die Oberfläche ist beliebig dicht belegt und der Rest des Gitters leer) und der umgekehrte Fall $(0, k_B^* = \infty)$. Diese Fixpunkte sind anziehend. Entlang der Grenzlinien dieser Anziehungsbereiche laufen die kritischen Linien, die jeweils von dem instabilen nichttrivialen in einen stabilen nichttrivialen Fixpunkt laufen. Diese stabilen Fixpunkte, in die die kritischen Linien einlaufen, geben einmal das normale SAW-Verhalten im strengadsorbierten Bereich $\left((k_S^c, 0) : \text{SAW auf der } (d-1) \text{ dimensionalen Grenzfläche, in der Magnetismusliteratur als "surface FP" bezeichnet} \right)$. Der andere stabile nichttriviale Fixpunkt $(0, k_B^c)$ beschreibt das Verhalten im völlig nichtadsorbierten Bereich, also für $T \rightarrow \infty$ ("ordinary FP"): Der instabile Fixpunkt (k_S^{SB}, k_B^{SB}) , von dem die beiden Linien in die stabilen Fixpunkte führen, gibt das kritische Verhalten bei $T = T_a$ wieder (auch als "surface-bulk point" bezeichnet). Tabelle IV.5 zeigt die Ergebnisse dieser Renormierungen. Zum Vergleich sind die Ergebnisse einer Abzählung von Ishinabe für das Quadratgitter hinzugefügt. Damit wird ein zum 3-dimensionalen analoges Verhalten festgestellt. Bei T_a gilt nach wie vor $q_{\text{eff}} = q_{\text{eff}, d=2}$ (senkrechte Line im Phasendiagramm Fig. IV.50; vgl. auch Fig. IV.25). Nimmt man für den Crossoverexponenten ϕ einen (wahrscheinlich zu großen) Fehler $\phi_{d=2} \approx 0.55 \pm 0.2$ an, so liegt der nach de Gennes /17/ erwartete Wert $\phi = 1 - \nu = 0.25$ außerhalb der möglichen Fehler. Es ist trotzdem notwendig, das Verfahren auf größere Zellen zu erweitern. Eine genau analoge Renormierung für $d=3$ ist für die Volumeneigenschaften für $s=2$ von F. Family



Fig. IV.50. Flußdiagramm für die Renormierung. Die Flußlinien starten verteilt um den instabilen Fixpunkt. Das resultierende Phasendiagramm stimmt (qualitativ) genau mit dem feldtheoretisch bestimmten überein (Fig. IV.25).

/120/ durchgeführt worden. Nach der "1/4-Regel" erhält man analog dem 2-d dimensionalen Fall

$$\begin{aligned}
 T_2^S &= k_S (k_B^2 + k_B^3) \\
 &+ k_S^2 (1 + 2k_B^2 + 6k_B^3 + 4k_B^4 + 2k_B^5 + 2k_B^6) \\
 &+ k_S^3 (2 + k_B^2 + 3k_B^3 + k_B^4 + 2k_B^5) \\
 &+ k_S^4
 \end{aligned}
 \tag{IV.152}$$

Family erhält für den ungestörten Fall $k_B^c = 0.2973$, $\nu = 0.5875$.

Mit Gl. IV.152 ergibt sich $k_s^{SB} = 0.574$ bei $k_B^c = k_B^{SB}$. Daraus folgt $\varphi \approx 0.77$. Das ist für diese kleine Zelle in sehr guter Übereinstimmung mit den Resultaten der vorigen Kapitel. Für $k_B = 0$ ergibt Gl. IV.152 genau T_2^B für $d=2$. Mit einem ähnlichen Verfahren findet Nakanishi (nur $d=2, s=2$) für die Defekzebene $T_c = \infty$ in Übereinstimmung mit den analytischen Theorien /111/.

IV.3.6 Diskussion und Ausblick

In der vorliegenden Untersuchung wurden, insbesondere mit numerischen Methoden, die Eigenschaften eines einzelnen Polymers an einer adsorbierenden Wand untersucht. Das Polymer macht dabei einen Phasenübergang von dreidimensionalem ($T > T_a$) zu effektiv zweidimensionalem Verhalten ($T < T_a$, adsorbiertes Polymer). Dabei wurden sowohl der NRRW als auch der SAW betrachtet. In den numerischen Analysen wurde der SAW besonders beachtet, da hier die Skalenfunktionen nicht analytisch bestimmt sind und auch die verschiedenen Exponenten nur in ϵ -Entwicklung angegeben werden konnten. Die Resultate der analytischen Theorien für die ideale Kette im Kontinuum sind exakt. Da der NRRW einerseits für $N \rightarrow \infty$ diesen Gesetzen folgen soll, andererseits aber die meisten Effekte zu kurzer Kettenlänge des SAW zeigt, dienen ^t die MC-Ergebnisse für den NRRW in erster Linie dazu, die Gültigkeit und Qualität vergleichbarer Ergebnisse für den SAW anzugeben.

Dabei konnte in den Einzelfällen das von der Mean Field Theorie (ideale Kette) erwartete Verhalten mit $\gamma^1 = 1/2$, $\gamma^{11} = -1/2$, $\gamma_{SB}^1 = 1$, $\nu = 1/2$, $\varphi = 1/2$ sehr gut reproduziert werden. In diesen Fällen sind auch die Ergebnisse der MC-Rechnungen für SAW's von hoher

Genauigkeit. Für den SAW sieht man deutlich den Übergang vom dreidimensionalen Verhalten ($\nu=0.59$) zum zweidimensionalen Verhalten ($\nu=0.75$). Der Exponent φ kann abschließend mit $\varphi = 0.59 \pm 0.01$ angegeben werden. Daraus kann nicht $\varphi=\nu$ geschlossen werden ! Das schließt den de Gennes'sche Wert $\varphi=1-\nu=0.41$ mit Sicherheit aus. Aus der feldtheoretischen Renormierung erhält man $\varphi=0.67$. Die Übereinstimmung mit dem MC-Wert ist gut, wenn man berücksichtigt, daß für φ in der ε -Entwicklung der ε^2 -Term größer als der ε^1 -Term ist und daß die Entwicklung nicht monoton ist, es gilt /113/

$$\varphi = 1/2 - 0.0625 \varepsilon + 0.2322 \varepsilon^2 + \dots \quad (\approx 0.67) \quad \text{IV.153}$$

Die genaue Kenntnis von φ war für die Bestimmung der Skalenfunktionen von besonderer Bedeutung. Damit sind auch die in der Einleitung und in Kap. IV.3.1 definierten Exponenten x, y und A mit

$$x = \nu/\varphi \quad , \quad y = 1/\varphi - 1 \quad , \quad A = -y/x = \frac{1-\varphi}{\nu} \neq 1$$

bestimmt. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit dem Resultat einer kürzlich erschienenen Abzählung von Ishinabe /122/ überein. Er bestimmt nur $1/\varphi=1.7 \pm 0.3$ sowie T_a innerhalb der hier angegebenen Grenzen ($T_a=2.28 \pm 0.02$). Da seine Ergebnisse auf Ketten der Länge $N \leq 20$ beruhen, unterstreicht das zusätzlich eine kaum vorhandene N -Abhängigkeit der Ergebnisse. Die Exponenten γ^1 und γ^{11} wurden in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Gitter und Methoden zu

$$\gamma^1 = 0.69 \pm 0.01 \quad , \quad \gamma^{11} = -0.39 \pm 0.03$$

bestimmt. Sie stimmen mit dem Skalengesetz $2\gamma^1 - \gamma^{11} = \gamma + \nu$ für Oberflächenexponenten überein, können aber die Bray und Moore

Relation $\gamma^{11} = \nu - 1$ nicht ausschließen, die in zweiter Ordnung ϵ nicht stimmt. Hier zeigt sich, daß diese Relation offensichtlich numerisch nahezu erfüllt ist. γ_{SB}^1 wurde in der vorliegenden Untersuchung überhaupt zum ersten Mal numerisch bestimmt, mit

$$\gamma_{SB}^1 \approx 1.44 \pm 0.03 \quad \text{IV.154}$$

gibt es analog den φ -Werten eine vergleichbare Diskrepanz zu dem Wert der Feldtheorie in zweiter Ordnung ϵ . Die Gründe sind die gleichen wie bei dem Exponenten φ . Daraus ergeben sich bei zusammengesetzten Exponenten Diskrepanzen zwischen MC- und ϵ -Entwicklung, die noch nicht völlig befriedigen können. Es ist deshalb wünschenswert, insbesondere die Exponenten γ^{11} und $\gamma_{SB}^1, \gamma_{SB}^{11}$ genauer zu untersuchen. Ein prinzipieller Weg wäre eine MC-Renormierung.

Wie eine Renormierungsgruppenanalyse durchzuführen ist, die qualitativ schon bei kleinen Zellen richtig ist, wurde in Kap. IV.3.5 gezeigt. Das dreidimensionale Beispiel gab qualitativ die analytischen und numerischen Resultate der Kap. IV. 3.1-3 wieder. Die detaillierte Betrachtung des Falles $d=2$ zeigte gute Übereinstimmung mit den Abzählungsergebnissen von Ishinabe /115/. Das widerspricht mit $\varphi = 0.55 \pm 0.15$ auch für $d=2$ der Skalenregel $\varphi = 1 - \nu$ von de Gennes. Es sollte mit diesem Ansatz möglich sein, mit den verschiedenen Zellenrenormierungen der Literatur (vgl. z.B. Redner Reynolds /71/, sowie Stanley et al. /116/ mit Ref. darin), den Wert für $\varphi_{d=2}$ bedeutend genauer zu bestimmen.

Mit der exakten Lösung des Ising-artigen Übergangs in den Grundzustand für den NRRW und der Eingrenzung des entsprechenden

Übergangs für den SAW durch NRRW und CNRRW konnte gezeigt werden, daß der modellspezifische Grundzustand keinen Einfluß auf das Adsorptionsverhalten hat, und somit die Werte für die Exponenten wegen der kurzen Ketten nicht beeinflussen kann. Es war dabei ausreichend, selbst bei kurzen Ketten mit $50 \leq N \leq 100$, nur den größten Eigenwert zu berücksichtigen.

Mit den in dieser Untersuchung gewonnenen Ergebnissen und Methoden bietet es sich natürlich an, weitere Fragestellungen zu untersuchen. Da sind zum einen Vielkettensysteme nahe einer adsorbierenden Wand und zum anderen (zunächst) die Einzelkette zwischen adsorbierenden Wänden. Insbesondere bei dem zweiten Problem erscheint der hier eingeschlagene Weg vielversprechend, wobei den MC-Resultaten ein noch höherer Stellenwert zukommt. Das liegt daran, daß für das Schichtproblem eine Mean Field Theorie zwar möglich ist, aber das Analogon der Feldtheorie bis dato überhaupt noch nicht entwickelt ist.

V. STATISCHE UND DYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN VON
VIELKETTENSYSTEMEN

Im folgenden Kapitel werden die Eigenschaften von Systemen mit "vielen" SAW's betrachtet. "Viel" bedeutet hier, daß sich die einzelnen Ketten überlappen und so miteinander wechselwirken. Dabei wird außer der SAW-Bedingung keine weitere Wechselwirkung berücksichtigt. Es werden also nur die statistischen Eigenschaften von Kettenmolekülen in dichter Lösung (oder Schmelze) im Hochtemperaturgrenzfall betrachtet. Ziel dieses Kapitels ist ein zuverlässiger Test der Reptationsidee /123-125/ unter kontrollierten numerischen Bedingungen. Es ist deshalb notwendig, zunächst die statischen Eigenschaften der betrachteten Systeme im Detail zu analysieren.

V.1 Statik von Vielkettensystemen

Wie in der Einleitung gesagt, wird nur das topologische Problem des SAW in dichter Lösung betrachtet. Um anschaulich zu sehen, was passiert, kann man wieder die Flory-Theorie /1,2,8/ anführen. In dieser Theorie (vgl. Kap. IV.2, Gl. IV.47ff) hat man für die gesamte Energie E

$$E = \int_V d^3r e(\vec{r}) \propto \int_V d^3r \langle c(\vec{r}) \rangle^2 \quad \text{V.1}$$

Das bedeutet, die lokale Energiedichte $e(\vec{r})$ ist proportional zum Quadrat der lokalen Monomerkonzentration. Damit erhält man eine die Kette ausdehnende Kraft, die im Zusammenwirken mit der Entropie ($\propto R^2/N$) den Gyrationradius bestimmt. Diese lokale Kraft $\vec{F} = -\nabla e(\vec{r})$ ist durch den Abfall der Monomerkonzentration vom Schwerpunkt der Kette aus gegeben. Dabei sind, auf Gittermodelle bezogen, Längenskalen $L \gg \ell$ (der Gitterkonstante oder Bindungslänge) zu betrachten. Hat man ein System von vielen Ketten, die sich überlappen, so ändert sich $c(\vec{r})$ im gesamten Raum auf der Längenskala L nicht mehr und bleibt konstant. Damit ist die Kraft F , die die Kette ausdehnt, nach Gl. V.1 gleich 0. Der Gleichgewichtszustand wird durch die Minimierung der Entropie bestimmt und hat asymptotisch ein ideales Verhalten zur Folge, also $\langle R^2 \rangle \propto \langle R_G^2 \rangle \propto N^{2\nu_t}$, $\nu_t = 1/2$. Damit ist nicht gesagt, daß die Kette sich wie ein normaler Random-Walk verhält, denn die NRRW-Bedingung z.B. bleibt natürlich auch effektiv bestehen. Eine Analyse der Überlappkonzentrationen und der verschiedenen Konzentrationsabhängigkeiten kann mit den Ergebnissen von Daoud und Jannink /48/ vorgenommen werden (vgl. auch Kap. IV.2).

V.1.1 Skalenüberlegungen zur Statik

Eine sehr einfache anschauliche Ableitung der statischen Eigenschaften solcher Systeme ergibt sich hier wieder aus dem "Blobbild" /8/. In Fig. V.1 ist dies anschaulich dargestellt. Auf Distanzen r kleiner als einer typischen "screening"-Länge ξ ist die Kette nach wie vor "selfavoiding", da über diese Entfernungen nur Monomere einer Kette miteinander wechselwirken. Über Distanzen $r > \xi$ wird die durch die SAW-Bedingung verursachte Ausdehnung durch die anderen Ketten abgeschirmt.

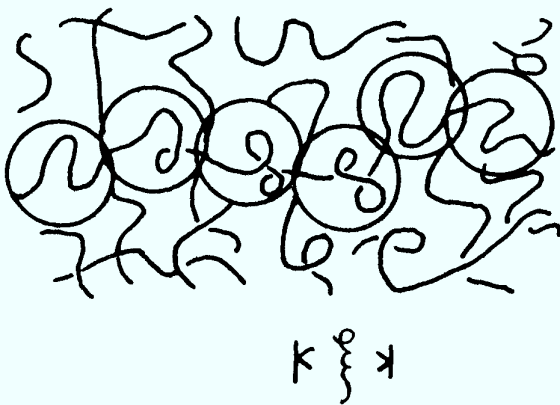


Fig. V.1. "Blob-bild" einer dichten Polymerlösung (nach /8/). Über Distanzen ξ behält die Kette ihren SAW-Charakter bei.

Mit dieser Information läßt sich der gesamte Crossover konstruieren. Sei N_B die Zahl der Monomere in einer solchen "Blob", dann gilt

$$\xi \propto l \cdot N_B^{2\nu} \quad \text{V.2}$$

damit gilt für $\langle R^2(N) \rangle$

$$\langle R^2(N) \rangle \propto \frac{N}{N_B} \cdot l^2 \cdot N_B^{2\nu} \quad \text{V.3}$$

Die Grenzkonzentration c^* der totalen Monomerkonzentration für den Übergang in das Verhalten nach Gl. V.3 ergibt sich aus der Konzentration, bei der die Ketten beginnen sich zu über-

lappen, also ($d=3$, $\nu=0.59$)

$$c_1^*(N) \approx \frac{N}{\langle R^2(N) \rangle^{3/2}} \approx \ell^{-3} \cdot N^{1-\nu d} \propto N^{-0.77} \quad \text{V.4}$$

Für lange Ketten genügen also sehr kleine Konzentrationen, um in den Gültigkeitsbereich von Gl. V.3 zu kommen. Auf dem hier betrachteten Gitter mit $\ell=\sqrt{3}$ mit nur 1/8 der dem Volumen zugrundeliegenden Plätze des kubischen Rasters geht die nach Gl. V.4 berechnete Grenzkonzentration c_1^* in den Grenzwert der totalen Monomerkonzentration c^* über und es gilt $c^* \approx 1.0 \cdot N^{-0.77}$. Für $N=50$ ergibt dies $c^* \approx 0.05$ und für $N=200$ $c^* \approx 0.01-2$. Die Angaben nach Gl. V.4 sind nur als Anhaltspunkte zu betrachten. Setzt man für $\langle R^2(N) \rangle$ nicht $\ell^2 \cdot N^{2\nu}$, sondern den berechneten Wert (vgl. Kap. IV) mit dem höheren Vorfaktor ein, so senkt sich die Grenzkonzentration noch weiter ab, die Verwendung von $\langle R_G^2(N) \rangle$ würde den Vorfaktor von c^* nur unwesentlich verändern. Nach Gl. V.3 und Gl. V.4 kann man $\langle R^2(N) \rangle$ in der Skalenform

$$\begin{aligned} \langle R^2(N) \rangle &= N^{2\nu} \cdot f(c/c^*) \\ &= N^{2\nu} \cdot f(c/N^{1-\nu d}) \end{aligned} \quad \text{V.5}$$

mit

$$f(x) \propto \begin{cases} \text{const.} & x \rightarrow 0 \\ x^{-\frac{1}{1-\nu d} \cdot (1-2\nu)} & x \rightarrow \infty \end{cases} \quad \text{V.6}$$

schreiben. Das ergibt mit

$$c^* \ll c \ll 1 \quad \text{V.7}$$

$$\langle R^2(N, c) \rangle \propto N \cdot c^{-a}, \quad a = \frac{1-2\nu}{1-\nu d} \approx 0.23 \quad \text{V.8}$$

Es ist hierbei wichtig anzumerken, daß der Vorfaktor zum

Potenzverhalten von $\langle R^2 \rangle$ für $c^* \ll c \ll 1$ (asymptotischer Bereich) nicht (!) mehr von N abhängt (für weitere detailliertere Betrachtungen siehe de Gennes /8/). Das ist eine nachträgliche Rechtfertigung für die in Kap. IV.2 benutzten Vielkettensysteme als Vergleichssysteme. Für Konzentrationen, die die Bedingung $c \ll 1$ nicht mehr erfüllen, muß man dann eine andere c -Abhängigkeit (anderer Exponent) erwarten, da man das "Blobbild" (nur gültig für $N_B \gg 1$) nicht mehr anwenden kann - man kann dann als sehr gute Näherung Gl. III.9 für den NRRW benutzen ! In diesen Fällen entspricht das System eher einer Schmelze als einer dichten (oder halbverdünnten) Lösung. Berücksichtigt man, daß man auf dem Diamantgitter $N_B \gtrsim 20$ benötigt, um den Ansatz von Gl. V.3 mit $\nu=0.59$ machen zu können, so ergibt sich aus Gl. V.7 für $N > 20$

$$c^* \ll c \ll O\{20^{-0.77}\} \approx O\{0.10\} \quad . \quad \text{V.9}$$

Systeme mit Konzentrationen $c > 0.1$ stellen also schon sehr dichte "Proben" dar.

V.1.2 Numerische Berechnungsmethoden und Ergebnisse

Hier wird im Detail die numerische Behandlung eines großen Systems beschrieben (7 Ketten à 200 Bindungen). Zur besseren Analyse der Daten werden auch Ergebnisse für andere Systeme mit kürzeren Ketten verwendet. Diese Daten wurden mit dem gleichen Verfahren erzeugt und für andere Zwecke berechnet. Sie sollen hier nur zur Absicherung der Resultate dienen. Des weiteren wird nur der Langzeitlauf genau dargestellt, die anderen wurden dann analog mit kürzeren Zeitskalen durchgeführt.

Das Ziel der Untersuchungen war es, die Statik und die Dynamik von sehr dichten Systemen, die man als Modell für Schmelzen annehmen kann, zu untersuchen. Weiter mußte sichergestellt sein, daß die Ketten lang genug waren, um "Verhakungseffekte" zu zeigen. Es war deshalb notwendig (vgl. Kap. III), Simulationen nach der 3-4 Methode durchzuführen. Dazu benötigt man ein Gitter mit periodischen Randbedingungen, dessen Kantenlänge ein Vielfaches von 4 ist. Um Selbstverhakungseffekte, die eine dynamische Interpretation erschweren, zu vermeiden, mußte für die Kantenlänge L des Würfels gelten

$$L \geq 2 \cdot \langle R_G^2(N) \rangle^{1/2} \quad \text{V.10}$$

$\langle R_G^2(N) \rangle$ kann mit den Ergebnissen für kleinere Systeme (siehe Tabelle V.1) zuverlässig abgeschätzt werden. Unter Berücksichtigung der numerischen Möglichkeiten am Jülicher Rechenzentrum wurden dann das folgende System gewählt:

$$\begin{aligned} & 7 \text{ Ketten mit je } N=200 \text{ Bindungen} \\ & \text{im Kasten } L^3=32^3 \text{ und einer absoluten} \\ & \text{Monomerkonzentration } c=7 \cdot (N+1)/(L^3/8)=0.344 \end{aligned} \quad \text{V.11}$$

Dabei wurde, bis auf zwei Änderungen, wie im Kapitel III beschrieben vorgegangen. Zunächst wurden die Ketten als einfache NRRW's auf dem Kasten ($L=32$) mit periodischen Randbedingungen erzeugt. Die Ketten als SAW's auf das Gitter zu legen, ist bei der Kompliziertheit des Tetraedergitters sehr schwierig und numerisch aufwendig. Dann wurde wie bei Einzelkettenprogrammen vorgegangen, nur daß jetzt zusätzlich die Kette, in der eine Bewegung stattfinden soll, über Zufallszahlen bestimmt wird ($KET=1+NKET \cdot RAND$). Dabei wurde nach jeder Bewegung die SAW-Bedingung

Tabelle V.1. Wertetabellen zu den Simulationen von Vielketten-systemen (SAW's). Das mit (*) gekennzeichnete System beschreibt eine Kette in der eingefrorenen Umgebung von gleichlangen Ketten. N = Zahl der Bindungen, NKET = Zahl der Ketten, c ist die absolute Monomerkonzentration; Daten für c=0 befinden sich in Kap. IV und im Anhang.

N	NKET	L ³	c	$\langle R^2(N,c) \rangle$	$\langle R_G^2(N,c) \rangle$
30	8	20 ³	0.24	210 ± 1	33.2
40	6	20 ³	0.24	290 ± 1	45.7
40	10	24 ³	0.23	291 ± 2	45.8
50	8	24 ³	0.23	368 ± 3	60.0
60	4	20 ³	0.24	450 ± 3	72.1
40	8	20 ³	0.32	280 ± 2	45.1
50	6	20 ³	0.30	365 ± 5	59.7
60	5	20 ³	0.30	438 ± 5	71.8
200	7	32 ³	0.344	1500 ± 30	255 ± 5
(*) 200	7	32 ³	0.344	1465 ± 30	245 ± 5

so aufgebaut, daß kein Platz neu doppelt besetzt werden konnte. Mit diesem Verfahren hatte sich das System nach etwa 100 erfolgten Bewegungen pro Monomer soweit entwickelt, daß für alle Monomere die SAW-Bedingung erfüllt war. Da es das Ziel war, in dem kompakten Koordinatenspeicher eine möglichst große Zeitskala abzudecken, wurden nur die Konfigurationen einer Kette abgespeichert. Durch eine Bevorzugung der Viererbewegung^(70%) in der Randomauswahl der versuchten Bewegung, konnte mit technisch annehmbarem Aufwand eine gute Statistik erreicht werden. Das Erreichen des Gleichgewichts wurde durch Kontrolle der Schwankungen des Mittelwertes von $\langle R^2(N) \rangle$ aller Ketten und Vergleich

dieses Wertes mit dem Wert der einen ausgezeichneten Kette getestet. Fig. V.2 zeigt die in Tabelle V.1 gegebenen Daten in doppellogarithmischer Form im Vergleich zum Einzelkettenverhalten. Man sieht deutlich, daß sich das ideale Verhalten,

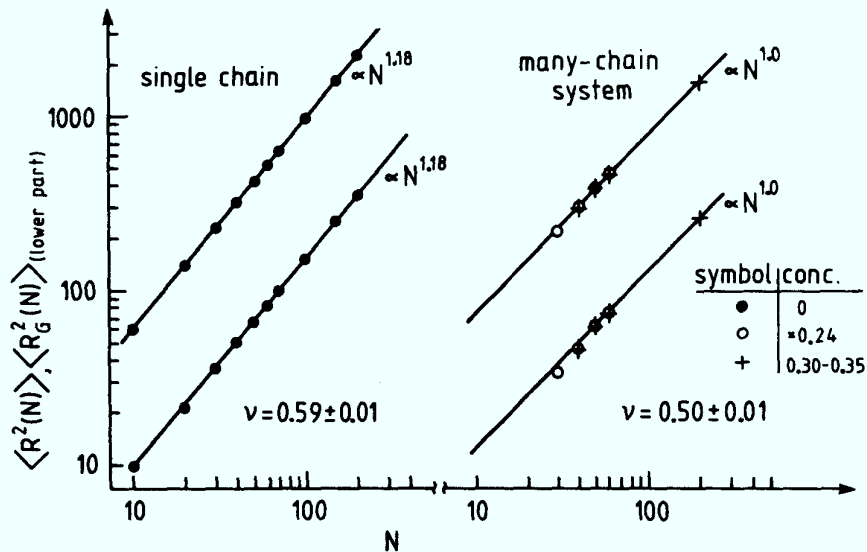


Fig. V.2. Doppellogarithmisches Bild von $\langle R^2(N) \rangle$ und $\langle R_G^2(N) \rangle$ vs. N für verschiedene Konzentrationen.

über die betrachteten Kettenlängen erstreckt. Um zu sehen, in welchen c -Bereich man sich hier befindet, ist in Fig. V.3 $\langle R^2(N, c) \rangle$ doppellogarithmisch gegen c aufgetragen. Dabei zeigt sich eine sehr schwache c -Abhängigkeit für $c \gtrsim 0.15$ wie nach Gl. V.8 zu erwarten ist, da nach Gl. V.9 die Blobs hier sehr gut als NRRW beschrieben werden. Das entspricht einem effektiven Exponenten $a_{\text{eff}} \gtrsim 0$, d.h. der Exponent in Gl. V.8 nähert sich 0. Man kann also davon ausgehen, daß das betrachtete System ($N=200$, $N_{\text{KET}}=7$, $c=0.344$) ein gutes Modell einer Polymer-schmelze darstellt. Eine zu schwache c -Abhängigkeit, die allerdings nicht so deutlich ausgeprägt ist, finden auch Khalatur et al. /126/ für freiverbundene Hartekugelpolymere nach einer

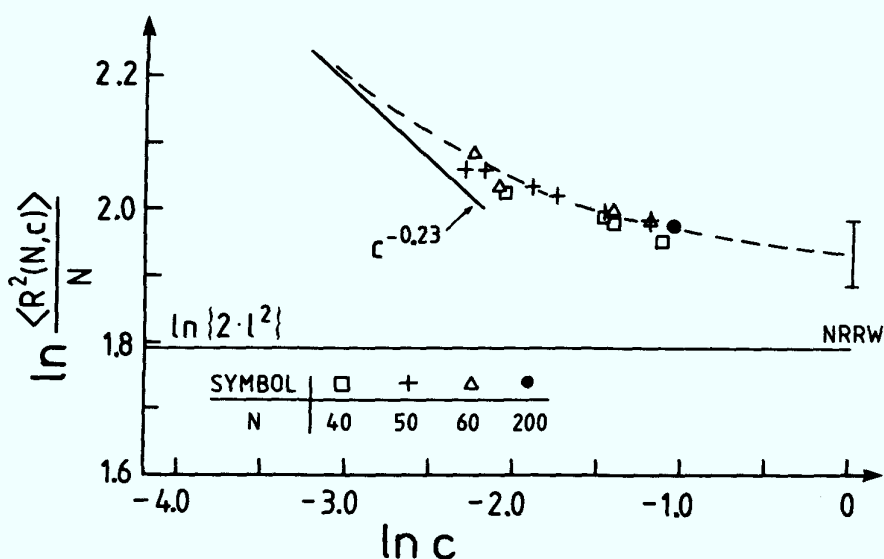


Fig. V.3. Log-log-Plot von $\langle R^2(N,c) \rangle$ vs c . Zur Verdeutlichung der Resultate wurden zusätzlich weitere Ergebnisse mit niedrigerer Konzentration aufgenommen.

Methode von Birshstein et al. /127/. Diese Resultate führen aber noch zu einem weiteren Ergebnis, das in dieser Form bisher noch nicht gefunden wurde. Extrapoliert man $\langle R^2(N,c) \rangle$ in Fig. V.3 gegen $c=1$, so erhält man

$$\frac{\langle R^2(N,c) \rangle}{N} \xrightarrow{c \rightarrow 1} \exp(1.93 \pm 0.05) \quad \text{V.12}$$

Der Grenzwert $\ln 6 = \ln(l^2)$ bildet, die in Fig. V.3 angegebene triviale untere Grenze des NRRW ($R_{\text{NRRW}}^2 \stackrel{N \rightarrow \infty}{=} 2 \cdot l^2 \cdot N$), da die NRRW-Bedingung auch bei $c=1$ gültig bleibt. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem Verhalten der Einzelkette am θ -Punkt (Fig. IV.6)

$$\frac{\langle R^2(N, T = \theta) \rangle}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \exp(1.885 \pm 0.01) \quad \text{V.13}$$

$$= 6.60 \pm 0.05$$

so erhält man

$$\langle R^2(N, c=1) \rangle \approx \langle R^2(N, T=\theta) \rangle = 2.20 \cdot \ell^2 \cdot N \quad \text{V.14}$$

$$\neq \langle R^2(N) \rangle_{\text{RW}} .$$

Das bedeutet, daß der End-zu-End-Abstand am θ -Punkt und in der Schmelze für $c=1$ gleich sind (innerhalb der Fehler), aber nicht gleich dem Wert des einfachen Random Walks, wie vielfach in der Literatur angegeben wird (/8/ und Ref. darin). Die Ergebnisse einer neueren Arbeit /128/, die für ein polydisperses System kürzerer Ketten in der Schmelze $\nu=0.51$ vermutet, lassen sich wahrscheinlich damit erklären (vgl. auch Gl. III.11). Es wäre allerdings wünschenswert, die hier gemachte Aussage auch im Hinblick auf die Vermutung $\nu=0.51$ hin, weiter zu untersuchen, da der Wert $\nu=0.51$ in Fig. V.2 nicht definitiv ausgeschlossen werden kann.

Für das hier zu betrachtende große System kann man die "Blobs" also besser mit der Formel $R^2 \approx 6N$ (NRRW-Formel) beschreiben. Das ergibt mit $\nu_B=1/2$ und $V_{\text{Blob}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\langle R^2 \rangle^{1/2}}{2} \right)^3$ und $c = \frac{8(N+1)}{V}$ $N_B \approx 10$. Im Vergleich dazu ist in Fig. V.4 die Strukturfunktion

$$S(k) = \frac{1}{(N+1)^2} \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N+1} \exp i \vec{k} \cdot \vec{r}_j \right|^2 \right\rangle_{|\vec{k}|} \quad \text{V.15}$$

(wieder sphärisch gemittelt, vgl. Kap. IV.1) einer einzelnen freien Ketten und einer Kette dieses dichten Systems gezeichnet. Dabei zeigt sich das Idealverhalten mit $\nu=0.5$ bis $k^* \approx 0.65$, das entspricht einem Blobdurchmesser d_B

$$d_B \approx \lambda_B = \frac{2\pi}{k^*} \approx 9.5 \quad \text{V.16}$$

und

$$N_B \approx 15$$

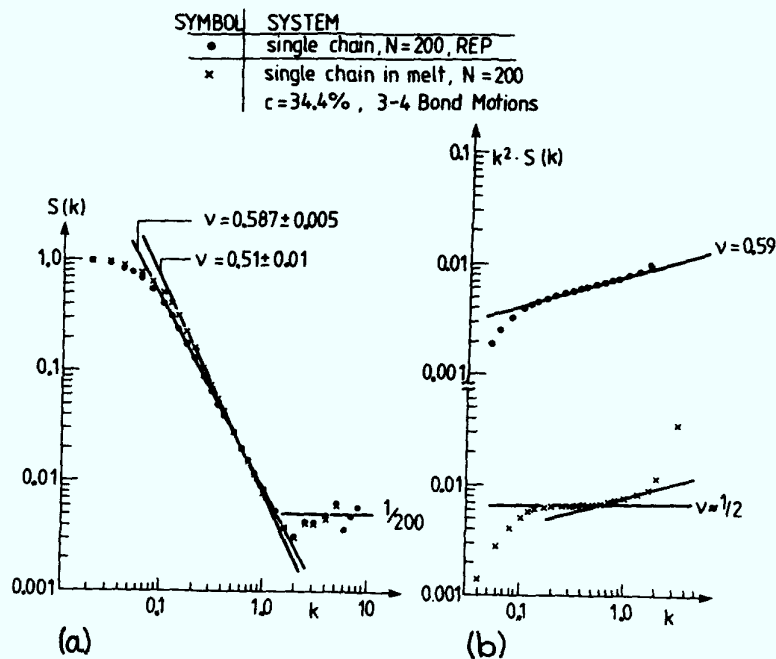


Fig. V.4. Strukturfunktion nach Gl. V.15 für eine einzelne Kette (•) mit $N=200$ berechnet nach dem Reptationsalgorithmus, sowie für eine Kette mit $N=200$ in einer Schmelze (alle Ketten beweglich) für $\langle R_G^2 \rangle^{-1/2} \langle k/2\pi \rangle \ell^{-1}$ soll gelten $S(k) \propto k^{-1/\nu}$. Damit ergibt sich aus $k^2 \cdot S(k)$ (b) der statische Blobdurchmesser. Die für $k > 2\pi/\ell$ erwartete Streuung um $1/N$ wird gut erreicht $1/6$.

in guter Übereinstimmung mit der ersten Abschätzung $N_B \approx 10$. Mit diesen Informationen, sowie mit $L \gtrsim 2 \langle R_G^2 \rangle^{1/2}$ ist gewährleistet, daß hier ein System voll beweglicher Ketten numerisch simuliert wird, in dem sich die Ketten gegenseitig komplett durchdringen und in dem nach allen bisher bekannten Indizien Verhakungseffekte deutlich sichtbar sein sollten.

V.2 Dynamik von Vielkettensystemen

Um die verschiedenen Modellvorstellungen analysieren zu können, müssen diese vorher kurz erläutert werden. Es geht dabei

weniger um eine komplette und ausführliche Darstellung, als um eine knappe Zusammenstellung der zugrundeliegenden Ideen und der Resultate, die man mit numerischen Methoden nachprüfen kann.

V.2.1 Ergebnisse analytischer Modelle

Auf das Rouse Modell wurde schon im Zusammenhang mit den Tests der 3-4 Methode (Kap. III.1.2.5) eingegangen. Dieses Modell beschreibt den sogenannten "free draining" Grenzfall /16/. Das besagt, daß die lokalen Bewegungen einer Kette weiter weg liegende Monomere nicht beeinflussen können, da die hydrodynamischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel fehlen. Dieses Modell ist in dem Fall erlaubt, in dem das Lösungsmittel beliebig beweglich gegenüber der Kette ist. Das ist für lange Ketten auf Zeitskalen gegeben, die groß gegen typische Schwingungszeiten des Systems sind. Damit kann dieses Modell auch zur Analyse von Meßdaten herangezogen werden. Bei den betrachteten SAW's bilden die Leerstellen die Lösungsmittelteilchen, was bedeutet, daß die gerade genannten Bedingungen erfüllt sind. Für nur noch halbverdünnte Lösungen ist dieses Modell natürlich unbrauchbar. Ein anderer Grenzfall ist durch eine dichte Schmelze von Polymeren gegeben, in denen keine Lösungsmittelmoleküle mehr vorhanden sind und die "Blobs" (vgl. Kap. V.1) damit der Rousedynamik folgen. Inwieweit gewisse Aspekte dieses Modells bei Schmelzen noch zutreffen, zeigen die folgenden Resultate der Simulationen und Experimente. Hier sind noch einmal die wichtigsten Ergebnisse, die numerisch direkt zu testen sind, zusammengestellt (vgl. Kap. III.1.2.5). Sei i der Index eines inneren Monomers ($1 < i < N$), dann gilt

$$g_1(t) = \langle (\tau_i(t) - \tau_i(0))^2 \rangle \propto \begin{cases} t & g_1(t) \approx l^2 \\ t^{1/2} & l^2 < g_1(t) < \langle R_G^2 \rangle \\ t & \langle R_G^2 \rangle < g_1(t) \end{cases} \quad \text{V.17a}$$

und

$$g_2(t) = \langle \{ (\tau_i(t) - \tau_s(t)) - (\tau_i(0) - \tau_s(0)) \}^2 \rangle \\ \propto \begin{cases} t & g_2(t) \approx l^2 \\ t^{1/2} & l^2 < g_2(t) < \langle R_G^2 \rangle \\ \text{const.} & \langle R_G^2 \rangle < g_2(t) \end{cases} \quad \text{V.17b}$$

Auf die speziellen Eigenschaften der Strukturfunktion wird in einem speziellen Abschnitt im Vergleich mit den numerischen Ergebnissen hingewiesen.

Im Gegensatz zum Rousemodell erheben die Autoren des Reptationsmodells explizit den Anspruch, die Dynamik polymerer Schmelzen zu beschreiben /123-125/. Dieses Modell geht von der folgenden anschaulichen Idee aus. In einer Polymerenschmelze sind die Ketten so dicht gepackt, daß Bewegungen senkrecht zur Kettentangente durch den Einfluß der anderen Ketten beliebig langsam gegenüber Bewegungen entlang der Kettentangente sind. Die Umgebung durch die anderen Ketten bilden eine steife Röhre ("tube") vgl. Fig. V.5. Dort wird die Reptation als Bewegung zwischen festen Hindernissen dargestellt.

Zur anschaulichen Beschreibung der verschiedenen Zeitregime in der Bewegung eines inneren Monomers der Kette seien einige Ideen von de Gennes /125/ wiedergegeben. Dadurch, daß die Kette sich nur in der starren Röhre bewegen kann, ist sie mit der Umgebung starr verhakt. Analog der Statik ist die typische Zahl

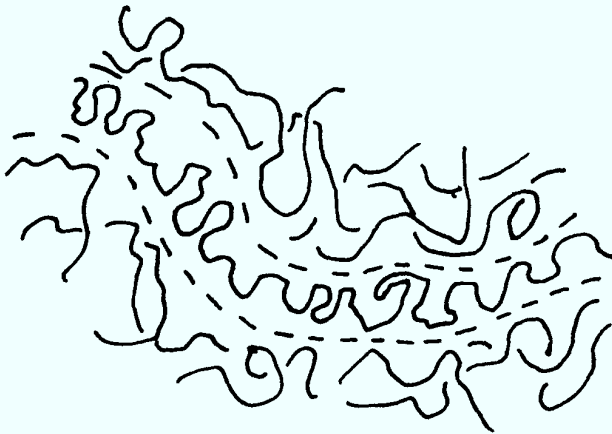


Fig. V.5. Veranschaulichung der Röhre ("tube") in der sich die Kette bewegen kann.

der Monomere N_e zwischen solchen Verhakungspunkten vom Durchmesser d_T der Röhre abhängig. Es gilt

$$N_e \approx \frac{1}{\ell^2} \cdot d_T^2 \quad \text{V.18}$$

Aus der Statik hat man dann $N_B \approx N_e$. Damit hat der momentan von der Kette besetzte Teil der Röhre die Länge

$$\mathcal{L} = \frac{N}{N_e} \cdot d_T = \ell \cdot N \cdot N_e^{-1/2} \quad \text{V.19}$$

Die Mobilität der Kette innerhalb der Röhre ist proportional zu N^{-1} und damit auch die Diffusionskonstante D_T in der Röhre. Mit diesen Angaben läßt sich eine fundamentale Zeit τ_R definieren, nach der für die gesamte Kette Diffusionsverhalten im Raum und nicht mehr entlang der Röhre auftritt, nämlich dann, wenn einmal die Röhrenlänge durchlaufen wurde, also

$$D_T \cdot \tau_R \approx \mathcal{L}^2 \longrightarrow \tau_R = \tau_1 N^3 N_e^{-1} \quad \text{V.20}$$

$$\text{und } g_1(t) \propto t, \quad t \gg \tau_R, \quad g_1 \gg \frac{N}{N_e} d_T^2 \approx \ell^2 N \quad \text{V.21}$$

Dabei gibt τ_1 eine mikroskopische Sprungzeit an.

Für kürzere Zeiten bewegt sich das Monomer zwar schon mit der gesamten Kette (also noch immer $g_2 \propto \text{const}$), aber die Bewegung

ist noch an den ursprünglichen Teil der Röhre gebunden. Die Bewegung entlang der Röhre ist noch diffusiv, da die Röhre selbst aber ein Random Walk ist, heißt das

$$g_1(t) \propto t^{1/2}, \quad \tau_d \ll t \ll \tau_R, \quad \ell^2 (NN_e)^{1/2} \ll g_1 \ll \ell^2 N. \quad \text{V.22}$$

Die untere Grenze dieses Bereiches ist durch die Gleichgewichtsrelaxationszeit der de Gennes'schen Defekte τ_d entlang der Röhre gegeben und man erhält

$$\tau_d \approx \tau_1 \cdot N^2. \quad \text{V.23}$$

Ein Defekt ist eine Konfiguration, die sich zwischen zwei Verhakungspunkten ausgebildet hat und dann entlang der Röhre ins Gleichgewicht relaxieren muß, danach hat ein inneres Monomer dann den Weg $g_1(\tau_d) = s_0(\tau_d) N_e^{1/2} \ell$ zurückgelegt, wobei s_0 der Weg entlang der Röhre ist und es gilt $s_0^2(t) \propto N^{-1} t$. Das ergibt mit Gl. V.23 die untere Grenze nach Gl. V.22.

Unterhalb dieser Zeit τ_d wird die Bewegung also durch den genannten Relaxationsprozess beschrieben. Das hat zur Folge, daß

$$g_1(t) \propto g_2(t) \propto t^{1/4} \quad \tau_e \ll t \ll \tau_d \quad \text{V.24}$$

$$d_T \ll g_1(t) \ll \ell^2 (NN_e)^{1/2}$$

Die untere Grenze τ_e für das reptationscharakteristische $t^{1/4}$ -Verhalten läßt sich durch eine andere Argumentation finden.

Für sehr kurze Zeiten hat man wieder die freie Diffusion der Monomere wie im Rousemodell. Nachdem $g_1 \gtrsim \ell^2$ erreicht ist, hat man das normale Rouseverhalten bis die Monomere an die Begrenzungen durch die Röhre stoßen, also einen Weg $g_1(t) \approx d_T^2$

zurückgelegt haben. Damit gilt nach Gl. V.18, V.17

$$g_1(t) \propto g_2(t) \propto t^{1/2} \quad t < \tau_e \approx \tau_1 N_e^2 \quad \text{V.25}$$

$$l < g_1(t) < d_T^2 \propto N_e$$

Damit ist der gesamte Zeitbereich abgedeckt.

Nun soll gezeigt werden, inwieweit diese Ideen überhaupt auf eine Polymerenschmelze anzuwenden sind, in der alle Monomere beweglich sind, und ob diese mehr qualitativen Ergebnisse quantitativ auswertbar sind. In Fig. V.6 sind die Ergebnisse für die mittleren quadratischen Wege $g_1(t)$ als Funktion der Zeit komplett in doppellogarithmischer Form zusammengestellt. Dieses Modell sollte nach den Autoren für

$$N > N_e \quad \text{V.26}$$

gültig sein.

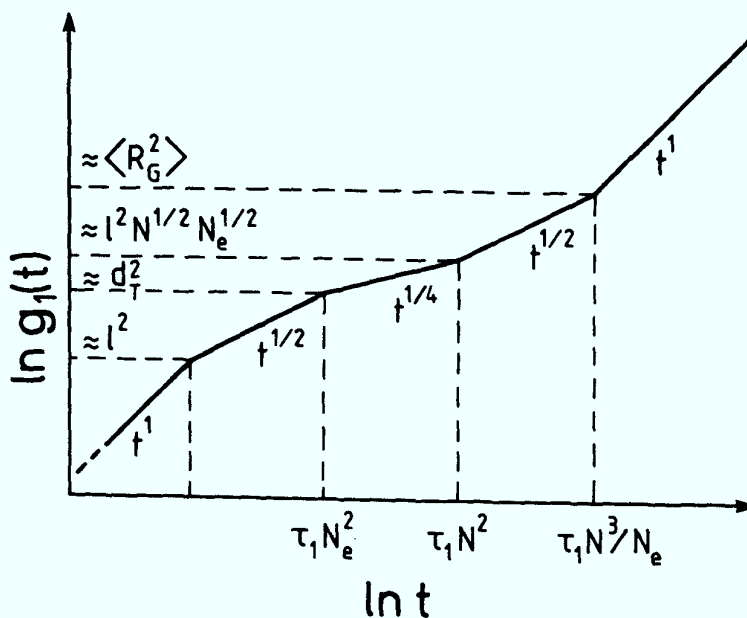


Fig. V.6. Ergebnisse des Reptationsmodells nach [125]

V.2.2 Ergebnisse der Simulationen für die mittleren quadratischen Wege

Die hier präsentierten numerischen Analysen sind sehr rechenzeitaufwendig. Es ist daher notwendig eine kurze Begründung für diesen erhöhten Aufwand zu geben. Es liegen Simulationen relativ kurzer Ketten in Kontinuum von Baumgärtner und Binder /129,130/, sowie von Bishop et al /131/ vor. In beiden Fällen kann die Dynamik einer einzelnen Kette eher durch das Rousemodell als durch das Reptationsmodell beschrieben werden, insbesondere fehlt der $t^{1/4}$ -Einschub in der Funktion $g_1(t)$. Das wird unterstützt durch Neutronen-Spin-Echo-Messungen von Richter et al. /130/. Leider waren die Ketten in allen Fällen relativ kurz ($N=16$ /129/, $N \leq 50$ /131/, $M_w \leq 60000$ ($\rightarrow N \approx 600$), PDMS (Polydimethylsiloxane) /130/), so daß es schwierig ist, zu überprüfen, ob $N > N_e$ ist. Die Schwierigkeit liegt für die Simulationen darin, daß Begriffe, wie die Konzentration bei freien Ketten im Kontinuum kaum zu fassen sind und man deshalb nicht aus den statischen Eigenschaften über $N_B \approx N_e$ die Bedingung Gl. V.26 ablesen kann. Das führte bei den Vertretern der Reptationsidee zu der Behauptung, daß in diesen Fällen die Ketten zu kurz gewesen seien, bzw. die Streuvektoren $q > d_T^{-1}$ gewesen seien, also nur innerhalb einer "Blob" gemessen wurde /132,133/. Deshalb ist es wichtig, eine Simulation durchzuführen, bei der die verschiedenen Parameter besser kontrollierbar sind und die durch schnelle Programmierung große Zeitbereiche für große Systeme zuläßt. Aus diesem Grund wurde das in Kap. V.1 erwähnte System von 7 Ketten mit $N=200$ Bindungen gewählt. Das ergab in einem Kasten mit periodischen Randbedingungen bei $L=32$ eine echte Monomerkonzentration von $c=0.344$. Die Statik

ergab $N_B \approx 15$. Wegen $N_B \approx N_e$ kann man also davon ausgehen, daß $N > N_e$ erfüllt ist. Die verschiedenen Bewegungen wurden nach der Methoden aus Kap. III im folgenden Verhältnis über Zufallszahlen gewählt: 30% Dreier-, 2×35% Viererbewegungen. Damit ergaben sich als Bewegungsraten (auf die gesamten Bewegungsversuche normiert): je 0.2% Endbondbewegung, 7% 3-Bond und 3% 4-Bondbewegungen. Da der gewählte Algorithmus die Rouse-dynamik erfüllt (Kap. III), wird der elementare Zeitschritt τ_0 durch einen Bewegungsversuch pro Monomer des Systems definiert.

Durch die Abspeicherung der Koordinaten nur einer Kette, sowie durch drei verschiedene Läufe mit verschiedenen Zeiteinheiten, war es möglich, fast 8 Zehnerpotenzen in der Zeit zu untersuchen, mit

$$10^{-1} \cdot \tau_0 \leq t \leq 10^7 \cdot \tau_0 \quad \text{V.27}$$

Die verschiedenen Zeitbereiche sind in den Figuren durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Für diese verschiedenen Bereiche mußten zur Kontrolle unabhängige Simulationsläufe gewählt werden. In Fig. V.7a ist das Ergebnis für g_1 dargestellt, dabei wurde ähnlich wie in anderen Arbeiten /134/ über 20 innere Bindungen gemittelt, also ist (und analog g_2)

$$g_1(t) = \frac{1}{20} \sum_{i=91}^{110} \langle (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 \rangle \quad \text{V.28}$$

Obwohl nach den Ergebnissen der Statik alle Voraussetzungen erfüllt sein sollten, finden sich keinerlei Anzeichen einer Reptation. Die Daten überdecken den gesamten Zeitbereich von der Diffusion des einzelnen Monomers ($g_1(t) \propto t$, $g_1(t) \lesssim \ell^2$, $t \lesssim \tau_0$) über das $t^{1/2}$ Verhalten ($g_1(t) \propto t^{1/2}$, $\ell^2 < g_1 < \langle R_G^2 \rangle$, $\tau_0 < t < 10^5 \tau_0$) bis zum Diffusionsverhalten der gesamten Kette. Diese Resultate

stimmen genau mit dem Rousemodell überein. Die Diffusivbewegung setzt dann ein, wenn das Monomer ungefähr den Gyrationradius zurückgelegt hat. Selbst bei diesem System, das alle Voraussetzungen des Reptationsmodells in den statischen Eigenschaften erfüllt, stimmt die Dynamik eher mit dem Rousemodell überein.

Ganz anders sieht es aus, wenn man die Modelleigenschaften der Reptation künstlich in das System einbaut, indem man alle Ketten, bis auf eine, in ihrer Konfiguration einfriert. Das Resultat für $g_1(t)$ ist in Fig. V.7b gezeigt. Abgesehen von dem Bereich $g_1(t) \propto t$ für sehr kurze Zeiten, zeigt diese Figur die gesamte Abfolge verschiedener Potenzgesetze in $g_1(t)$ bis hin zum Diffusionsverhalten der gesamten Kette, wie man es nach dem Reptationsmodell erwartet. Selbst bei einem System solcher großer Kettenlängen ($N=200$ entspricht ungefähr >800 Bindungen des flexiblesten Polymers, der Alkane /135/) ist für die Reptation eine eingefrorene Umgebung notwendig. Um die Daten für die einzelne bewegliche Kette in eingefrorener Umgebung genauer mit der Theorie von de Gennes /125/ vergleichen zu können, ist es sinnvoll $g_1(t)$ und $g_2(t)$ im Bereich $t \geq 10^3 \tau_0$ getrennt zu analysieren. Das ist in Fig. V.8 durchgeführt worden. In dieser Figur sind die verschiedenen Läufe nicht mehr unterschieden, was nach Fig. V.7b gerechtfertigt ist. Diese Ergebnisse stimmen qualitativ hervorragend mit den Resultaten von de Gennes überein. Das $t^{1/4}$ -Verhalten findet man bis zu dem Bereich, in dem $g_1(t)$ zeitunabhängig wird und danach setzt das $t^{1/2}$ -Verhalten erst ein, daß schließlich in die Diffusion der gesamter Kette übergeht. Mit den Angaben aus Fig. V.8 und Fig. V.6 erhält man dann für N_e :

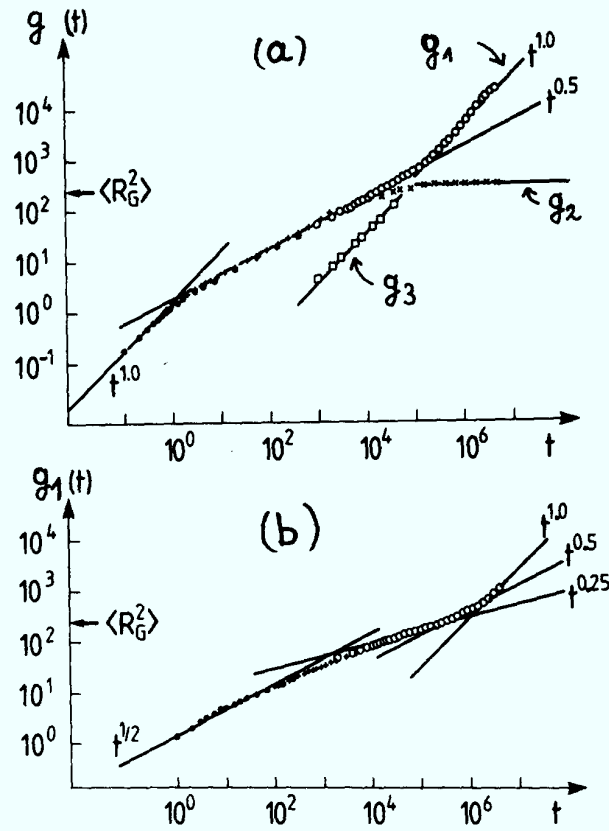


Fig. V.7. Log-log-Plot von $g_1(t)$ (Gl. V.28) vs der Zeit t in Einheiten von τ_0 . Die verschiedenen Symbole geben wieder die verschiedenen Läufe an, die unterschiedliche Zeitbereiche überstreichen.

(a) Alle Ketten sind beweglich. Zusätzlich sind durch die Symbole \times $g_2(t)$ (Gl. V.17b) angegeben dort, wo es von $s_1(t)$ unterscheidbar ist. Die Symbole \square geben die Bewegung des Schwerpunktes an (vgl. Fig. V.6).

(b) Fig. analog (a) ohne $g_2(t)$ und Schwerpunktsbewegung. Für den mittleren Zeitbereich (t) wurde eine andere eingefrorene Konfiguration erzeugt.

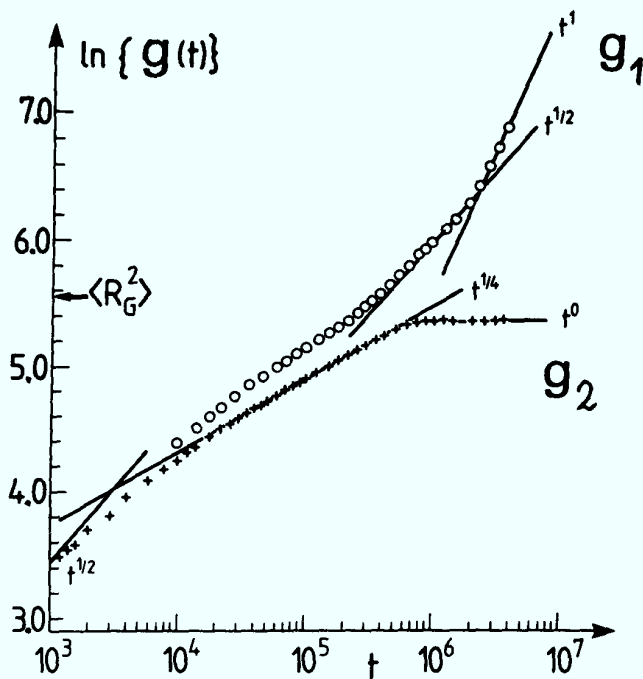


Fig. V.8. Mittlere quadratische Wege $g_1(t)$ [o] ohne abseparierter Schwerpunktsbewegung und $g_2(t)$ [+] mit abseparierter Schwerpunktsbewegung für die bewegliche Kette in eingefrorener Umgebung

aus dem $t^{1/4}$ -Bereich ($\tau_e < t < \tau_d$)

$$\begin{aligned} \text{mit } \tau_1 N_e^2 &\approx 3.0 (\pm 0.5) \cdot 10^3 \\ \tau_1 N^2 &\approx 5.5 (\pm 1) \cdot 10^5 \\ \longrightarrow N_e &\approx 13 \pm 3 \end{aligned}$$

aus dem $t^{1/2}$ -Bereich ($\tau_d < t < \tau_R$)

V.29

$$\begin{aligned} \text{mit } \tau_1 N^3 N_e^{-1} &\approx 2 (\pm 0.3) \cdot 10^6 \\ \longrightarrow N_e &\approx 50 \pm 10 \end{aligned}$$

aus dem $t^{1/4}$ - $t^{1/2}$ Bereich ($\tau < t < \tau_r$)

$$N_e \approx 20 \pm 5$$

sowie für d_T

$$\begin{aligned} d_T &\approx 55 \\ \longrightarrow N_e &\approx 9 \pm 1 \end{aligned}$$

Die Resultate stimmen nur bis auf den Faktor 2-4 überein, was den qualitativen Charakter der genannten Theorie unterstreicht. Trotz dieser Unsicherheiten kann man davon ausgehen, daß $N/N_e > 5$ bleibt und damit alle Voraussetzungen für die Reptation erfüllt sind. Diese Ergebnisse stehen also, soweit sie vergleichbar sind, im Einklang mit den Ergebnissen früherer Simulationen und Messungen /129-131/.

Inwieweit die nun starre Röhre die Beweglichkeit der Ketten beeinflusst, ist in Fig. V.9 gezeigt. Dort ist der mittlere quadratische Weg des Schwerpunktes gegen die Zeit (in Einheiten von τ_0) aufgetragen. Bis zu Zeiten $t \gtrsim 10^2$, bei denen die Monomere

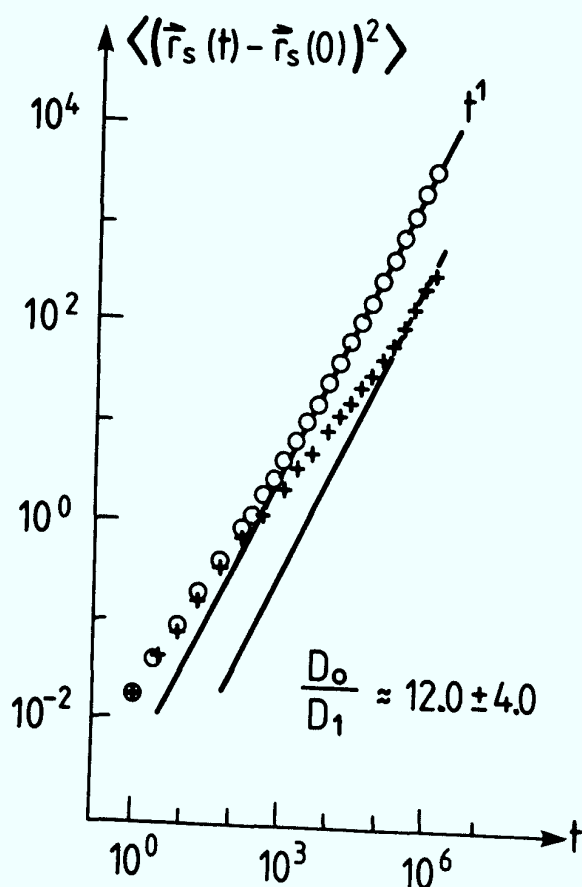


Fig. V.9. Mittlerer quadratischer Weg der Schwerpunktskoordinate für das komplett bewegliche System (o) und die Kette in eingefrorener Umgebung (+) vs t in Einheiten von τ_0 . Das Verhältnis der Diffusionskonstanten ist angegeben.

die Begrenzung durch die starre Röhre spüren, stimmen beide Datensätze überein. Danach verlangsamt sich die Bewegung der Kette in starrer Umgebung gegenüber der Kette in beweglicher Umgebung deutlich. Daraus ergibt sich für das Verhältnis der Diffusionskonstanten D_0 für eine Kette des komplett beweglichen Systems und D_1 für die reptierende Kette $D_0/D_1 \approx 12 \pm 4$. Da die Kette in beweglicher Umgebung von den anderen natürlich stark beeinflußt wird, kann man aus der Reptations- und der Rouse-Theorie D_0/D_1 nicht abschätzen. Im Vergleich mit den Erfolgsraten der inneren Bewegungen (gleiche Wahl wie beim Problem mit beweglichen Ketten, fast gleiche Anteile) muß man folgern, daß dieser Effekt wegen des durch die Röhre festvorgegebenen Weges auftritt.

Bevor eine dem Experiment nächstliegende Analyse der Strukturfunktion durchgeführt wird, muß auf eine kürzlich erschienene MC-Simulation von Deutsch /139/ eingegangen werden. Hier wird ein sehr dichtes ($c=0.72$) System von Random Walks betrachtet, die sich gegenseitig wie SAW's verhalten. Der Autor behauptet, daß seine so gesehene Reptation die Richtigkeit des Reptationsmodells für Polymerenschmelze beweise. Dadurch, daß er aber Selbstüberlappungen zuläßt, führt er gerade die "de Gennes'schen" Defekte /123/ ein, die nur entlang der Kette relaxieren, da nur von Monomeren derselben Kette Plätze doppelt besetzt werden können. Damit wird der Reptationsmechanismus explizit von Anfang an in die Dynamik eingebaut. Diese Rechnungen simulieren also keine Polymerenschmelze, sondern ein Reptationsmodell. Für eine detaillierte Kritik sei auf Ref. /143/ verwiesen.

V.2.3 Die zeitabhängige Strukturfunktion S(k,t)

Strukturfunktionen werden in allen Streuexperimenten gemessen. In allgemeinen wird dabei S(k,ω) also die Fouriertransformierte der zeitabhängigen Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion gemessen. Durch die Anwendung der Neutronenspin-echo-Methode ist es möglich, geworden, S(k,t) direkt zu messen /130/. Es ist deshalb sinnvoll, diese Größe auch numerisch genau zu untersuchen.

Der kohärente dynamische Strukturfaktor einer einzelnen Kette ist definiert als (auf 1 normiert):

$$S(k,t) = \frac{1}{(N+1)^2} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} \exp(i\vec{k} [\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)]) \right\rangle_{|\vec{k}|} \quad \text{V.30}$$

wobei der Index wieder die Mittelungen über alle Orientierungen von k bedeutet. Der Imaginärteil dieses Strukturfaktors muß für lange Ketten gegen 0 gehen, deshalb kann als Indiz für die Qualität der Daten die Regel gelten, daß $|\text{Re } S(k,t)| \gtrsim 10^2 |\text{Im } S(k,t)|$, der Imaginärteil also gegenüber dem Realteil praktisch verschwindet. Bei allen in der Auswertung benutzten Daten wurde diese Regel beachtet. Da auch im Experiment nur relative Intensitäten gemessen werden, wird grundsätzlich die auf t=0 normierte Größe

$$S_n(k,t) = S(k,t) / S(k,0) \quad \text{V.31}$$

verwendet. Im Bereich $W \cdot t \gg 1$ und $q\ell/2\pi < 1$ gibt dann /136/ für das Rousemodell

$$S_n(k,t) = f\left(\frac{\ell^2}{6} \cdot k^2 \cdot \sqrt{W \cdot t}\right) \quad \text{V.32}$$

wobei f(x) für große x exponentiell abfällt. W ist eine anfitbare, systemspezifische, mikroskopische Konstante. Im vorlie-

genden Fall ist der Einfluß der Umgebung von besonderem Interesse, deshalb ist nach Fig. V.4 der Bereich

$$\langle R_G^2 \rangle^{-1/2} < k/2\pi < 0.7/2\pi \quad \text{V.33}$$

wichtig, da die Kette über kürzere Distanzen (Blobs) ausgedehnt bleibt. In Fig. V.10 ist für das komplett-bewegliche System $\ln\{S_n(k,t)\}$ gegen $k^2 \cdot \sqrt{t} \cdot l^2 / 6$ aufgetragen. Für Zeiten

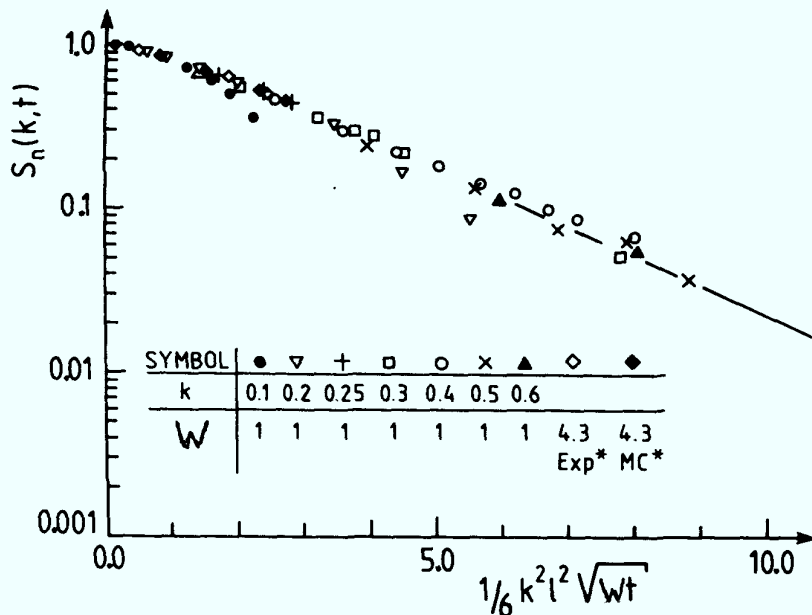


Fig. V.10. $S_n(k,t)$ für das vollständig bewegliche System. Die mit * gekennzeichneten Punkte sind Ref. /137/ entnommen. Für diese Daten mußte W angefittet werden.

$t \leq 10^5$ liegen die Daten relativ gut auf einer Kurve und zeigen das Rouseverhalten. Für $t > 10^5$ (Diffusionszeit) wird die Korrelation schlagartig zerstört und $S_n(k,t)$ geht sehr schnell gegen 0. In die Figur sind auch einige Punkte aus einer Arbeit von Richter et al. /137/ aufgenommen, die sowohl aus Experimenten (Neutronenspinecho) als auch aus Simulationen (siehe auch /130/) stammen (die Daten wurden der Fig. 1 von Ref. /137/ entnommen,

zur genauen Umskalierung der Argumente (Faktor W) und für die vollständigen Daten sei auf die Referenzen /129,130,137/ verwiesen). Der einzige freie Parameter war die Größe W ; mit $W_0=1$ ergab sich $W=4.12 W_0$. Damit liegen die Daten innerhalb der Fehler hervorragend auf einer Kurve, nur daß mit den neuen Resultaten der Wertebereich erheblich ausgedehnt werden konnte. Die Kritik an diesen früheren Ergebnissen /132-134/ erscheint im Lichte dieses Vergleiches als unbegründet.

Ganz anders dagegen soll sich $S_n(k,t)$ für das Reptationsmodell verhalten. Für den Bereich $d_T \ll 2\pi/k \ll \langle R_G^2 \rangle^{1/2}$ erwartet de Gennes /138/ (wieder $t < 10^6$ der Diffusionszeit dieses Systems)

$$N^2 \cdot S(k,t) = \bar{S}(k) + N \cdot N_e \cdot f(k^2 \ell^2 \sqrt{Wt}) \quad \text{V.34}$$

mit
$$\bar{S}(k) = S(k,0) \cdot \exp\left(-\frac{k^2 \cdot d_T^2}{36}\right)$$

$$S(k,0) = \frac{12 N}{k^2 \cdot \ell^2} \quad \text{V.35a}$$

$$f(x) \propto \begin{cases} 1/3 - c_0 x & x \ll 1 \\ c_1/x & x \gg 1. \end{cases} \quad \text{V.35b}$$

Damit gilt für $S_n(k,t)$

$$S_m(k,t) = \exp\left(-\frac{k^2 \cdot d_T^2}{36}\right) + \frac{N \cdot N_e}{S(k,0)} \cdot f(k^2 \ell^2 \sqrt{Wt}) \quad \text{V.36}$$

Von diesem Verhalten ist für das komplett bewegliche System nach Fig. V.10 nichts zu sehen. Um ein solches Verhalten zu finden, muß man auf die bewegliche Kette in eingefrorener Umgebung zurückgreifen. In Fig. V.11 ist $S_n(k,t)$ doppellogarithmisch gegen $1/6 k^2 \ell^2 \sqrt{t}$ aufgetragen. Die Resultate stimmen qualitativ gut mit dem Verhalten nach Gl. V.34-36 überein. Für

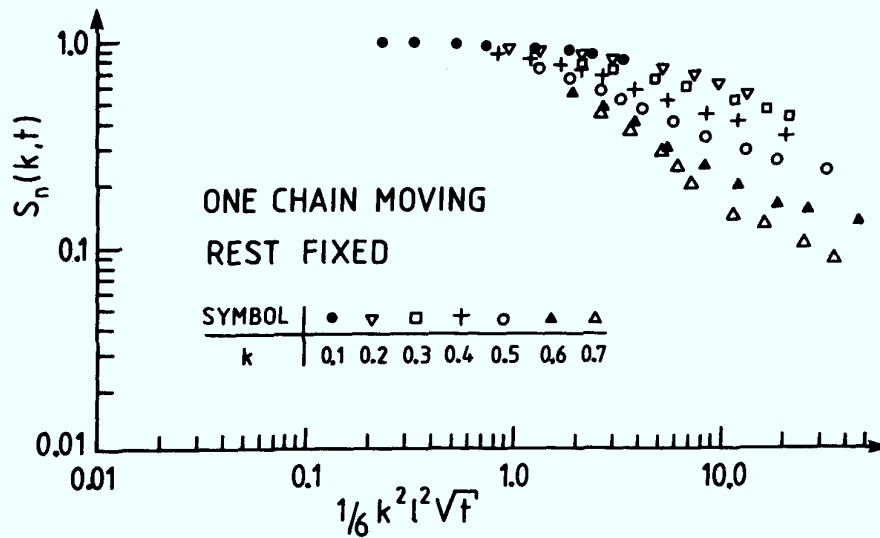
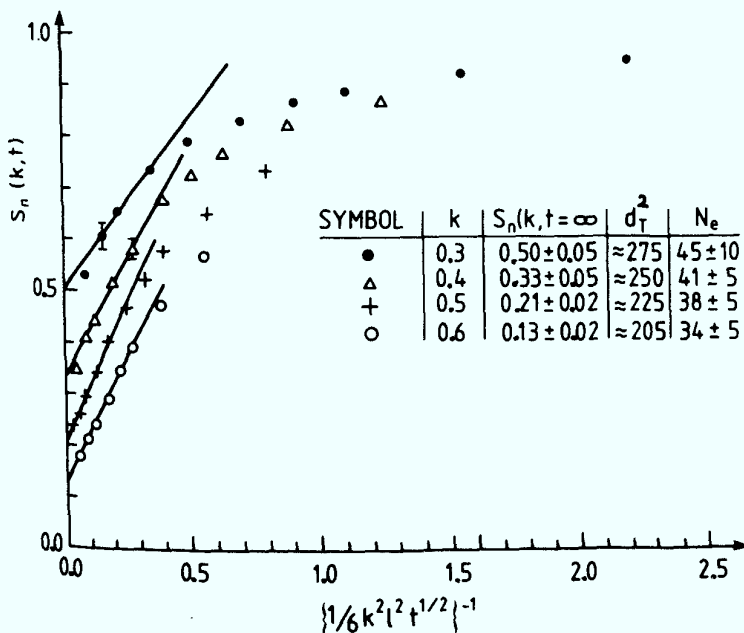


Fig. V.11. $S_n(k,t)$ der Einzelkette in eingefrorener Umgebung.

die Erfüllung der Reptationsvoraussetzungen muß also künstlich eine Umgebung erzeugt werden, die viel starrer als die Kette selbst ist. Dies wird auch durch Messungen /139/ bestätigt, bei denen kurze Ketten in einer Schmelze viel längerer Ketten betrachtet wurden. In einer quantitativ besser zugänglichen Auswertung des Reptationssystems wurde $S_n(k,t)$ in Fig. V.12 gegen $\{k^2 \cdot t^{1/2}\}^{-1}$ aufgetragen. Aus den Achsenabschnitten läßt sich

Fig. V.12. $S_n(k,t)$ vs $\{1/6 k^2 l^2 t^{1/2}\}^{-1}$ zur Abschätzung von d_T^2 . Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben. N_e wurde nach $d_T^2 = 6N_e$ berechnet. Die Abweichungen für $d_T^2 = 3N_e^{2\nu}$, $\nu = 1.18$ liegen innerhalb der angegebenen Fehler.



nach Gl. V.36 $\exp(-k^2 d_T^2/36)$ ablesen. Die damit ermittelten Werte für d_T sind in Fig. V.12 angegeben. Man sieht daran, daß d_T vom Wellenvektor k abhängt, was nach der Theorie nicht der Fall sein sollte. Damit ergibt sich insgesamt eine Abschätzung von

$$N_e \approx 30 \pm 15 \quad \text{V.37}$$

für die bewegliche Kette in eingefrorener Umgebung.

Die hier durchgeführte Auswertung beruht auf einer Theorie von de Gennes /138/. Ausgangspunkt dieser Theorie ist, daß für Zeiten $t < \tau_R$ die Dichtefluktuationen in der Röhre sehr klein sind, da die Kette sich nur noch innerhalb des gleichen Röhrenstücks bewegt. Geht man nun explizit davon aus, daß durch die Randbedingung der Röhre das Monomer i für $t > \tau_e$ ungefähr die gleiche Strecke entlang der Röhre zurücklegt wie ein anderes Monomer j ($1 \ll i, j \ll N$), so kommt man mit Skalenüberlegungen /129/ auf eine ganz andere Form für $S_n(q, t)$, nämlich

$$S_m(q, t) = \exp(-F(q^2 \ell^2 W^{1/4} t^{1/4})) \quad \text{V.38}$$

mit $F > 0$. In Gauß'scher Näherung ist dabei $F(x)$ linear in x , was einen exponentiellen Abfall von $S_n(q, t)$ vorhersagt für $x \rightarrow \infty$. Wegen $x \propto t^{1/4}$ ist der Bereich großer x mit den vorliegenden Daten nicht erreichbar. Fig. V.13 zeigt, daß die Daten aus Fig. V.11 innerhalb der Fehler für kurze Zeiten gut auf eine Kurve fallen. Für Zeiten, die deutlich größer als τ_e sind (vgl. Fig. V.6,7) ergeben sich deutliche Abweichungen. Gl. V.38 gilt also nach diesen Daten insbesondere für $t \lesssim \tau_e$ anstatt für $t > \tau_e$, wie ursprünglich angenommen wurde. Es ist daher eine interessante und wichtige Aufgabe für zukünftige

Bemühungen, beide mehr qualitative Ansätze in einer vollständigen Theorie der Reptation zu vereinigen.

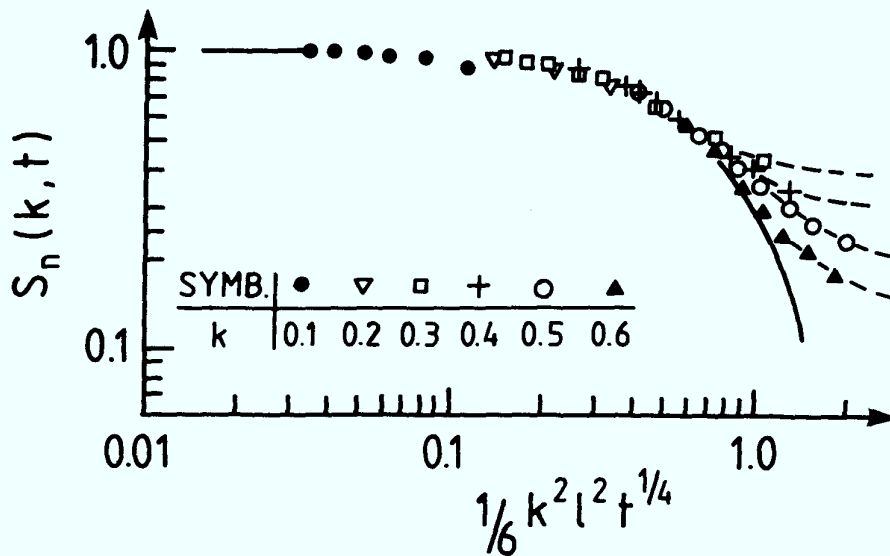


Fig. V.13. $S_n(k, t)$ für die einzelne bewegliche Kette in eingefrorener Umgebung. Die durchgezogene Linie gibt qualitativ das erwartete Verhalten wieder.

VI. DISKUSSION DER EINZELERGEBNISSE

Aus den Resultaten der Statik konnte gezeigt werden, daß das hier benutzte System einer Schmelze hoher Dichte entspricht. Nach den bisher als hinreichend für Reptationsverhalten angesehenen Bedingungen hätte das vorliegende System Reptationsverhalten zeigen müssen. Das war nicht der Fall. Damit müssen ernste Zweifel an der Richtigkeit dieses Modells für Schmelzen angemeldet werden. Da die Messungen des Diffusionskoeffizienten ($D \propto N^{-2}$) mit den Vorhersagen des Reptationsmodells übereinstimmen /139/, ist andererseits das Rousemodell nur in der Lage, die mittleren quadratischen Wege bzw. $S(k,t)/S(k,0)$ qualitativ recht gut zu beschreiben, während man für die Diffusionskonstante nach Rouse ein völlig falsches Verhalten hat ($D \propto N^{-1}$). Nimmt man all diese Ergebnisse zusammen, so muß man sagen, daß weder das Rousemodell noch das Reptationsmodell in der Lage sind, das Verhalten einer Kette in dichter Lösung oder Schmelze zu beschreiben. Beide geben Teilaspekte richtig wieder und es erscheint als eine der Hauptaufgaben der statistischen Theorie der Polymere die Beweglichkeit der Umgebung explizit in die Rechnung einzubeziehen. Das alles schließt nicht aus, daß nicht bei noch höheren Konzentrationen und viel längeren Ketten irgendwann Verknotungen auftreten, die das Reptationsverhalten zur Folge haben. Es ändert aber nichts daran, daß man die bisherigen Vorstellungen vom Einsetzen der Reptation revidieren muß.

Trotz dieser Einwände bleibt das Reptationsmodell für viele Probleme der Polymerphysik wichtig und angemessen, z.B. für

kurze Ketten in einer Schmelze sehr langer Ketten, oder bei weniger beweglichen Ketten in einem Netzwerk. Deshalb wurden für die bewegliche Kette in eingefrorener Umgebung ausführliche Detailauswertungen vorgenommen. Insgesamt stimmen die Resultate qualitativ überein. Es ist allerdings wünschenswert, diese Ansätze quantitativ genauer zu fassen. Ein anderes Problem geht von den beiden Skalierungsansätzen aus /129,138/. Beiden liegt ein anschaulich sich nicht widersprechendes Bild zu Grunde. Innerhalb der vorliegenden Daten scheinen beide Skalierungen $(S(k,t)_n = h(k^2) + f(k^2 t^{1/2}))$ bzw. $S(k,t)_n = f(k^2 t^{1/4})$ von den Daten teilweise erfüllt zu werden. Das kann allerdings daran liegen, daß für $\langle R_G^2 \rangle^{-1/2} \langle k/2\pi \rangle d_T$ der Grenzfall $(k^2 t^{1/4}) \gg 1$ nicht erreicht werden kann. Aber auch hier wäre eine einheitliche Theorie, die die beiden anschaulichen Ansätze vereinigt, eine wichtige Aufgabe für die zukünftige Forschung.

VII. SCHLUSSBEMERKUNGEN

In der vorliegenden Arbeit wurden Kettenmoleküle auf Tetraedergittern unter verschiedenen Bedingungen, in erster Linie numerisch, untersucht. Ein Teil der Resultate wurde wegen ihrer Aktualität schon während der Abfassung der gesamten Abhandlung veröffentlicht (Kap. IV.1 in Ref. /140/, Kap. IV.2 in Ref. /141/ und Kap. IV.3 in Ref. /105/). Es wurden verschiedene numerische Methoden getestet und weiterentwickelt. Insbesondere das "Simple Sampling" Verfahren mit "Bias" eröffnet die Möglichkeit, durch gezielte Wahl des "Bias" eine Reihe von bisher nur schwer oder kaum numerisch zu behandelnden Systemen zu untersuchen. Ein erstes Beispiel war das Adsorptionsproblem. Ein weiteres sehr vielversprechendes Anwendungsgebiet dieser Methode ergibt sich im Studium von Diffusionsproblemen, man muß hier anstelle des statistischen Gewichts die mikroskopische Zeit korrigieren. Um die Eigenschaften des Modells genau kontrollieren zu können, wurde zunächst der Kollapsphasenübergang untersucht, da hier die meisten gesicherten Erkenntnisse vorlagen. Das gesamte Phasenübergangsgebiet wurde analysiert und eingegrenzt, sowie zum ersten Mal eine Skalenanalyse der statischen Strukturfunktion durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, daß dieses Gitter mit seiner kleinen Koordinationszahl ($q=4$) besonders geeignet ist, ausgedehnte Zustände zu studieren. Diese Eigenschaft wurde bei den SAW's auf dem verdünnten Gitter genutzt. Das Ergebnis war, daß man auf einem kritischen Cluster einen neuen Exponenten ν_p für den End-zu-End-Abstand hat, der durch die Flory-Formel $\nu=3/2+d_F$

gut angenähert wird, wobei d_F die fraktale Dimension des kritischen Clusters ist. Für das Problem der Adsorption eines Polymers an einer Wand konnte eine durchgehende Skalenanalyse aller wichtigen Größen angegeben werden. Es war dadurch möglich, die Skalenfunktionen explizit zu bestimmen, sowie eine genaue Abschätzung der Exponenten φ , γ_{SB}^1 zu geben. Aus feldtheoretischen Überlegungen /113/ ergab sich, daß das Gesetz $\varphi=1-\nu$ /93/ nicht allgemein gültig ist. Durch die genau quantitative Analyse konnte dieser Wert explizit für das vorliegende Problem ausgeschlossen werden. Der spezielle Ising-artige Phasenübergang in den Grundzustand konnte durch exakte Lösung des NRRWs und des CNRRWs genau abgeschätzt werden. Durch das angegebene Ortsraumrenormierungsverfahren läßt sich die Untersuchung in einfacher Weise auf eine Kette in der Ebene ($d=2$) mit adsorbierendem Rand ($d=1$) erweitern. Erste Ergebnisse schließen auch hier die Relation $\varphi=1-\nu$ explizit aus. Auf diesem Gebiet ergibt sich noch eine Vielzahl wichtiger neuer Probleme, die eine genaue Untersuchung im Lichte einer modernen Skalentheorie erfordern, z.B. Polymer(e) zwischen adsorbierenden Wänden oder eine Lösung endlicher Konzentration mit adsorbierender Grenzfläche. Bei dem Vielkettensystem in Verbindung mit dem Kollapsproblem zeigte sich, daß $\langle R^2(N, c \rightarrow 1) \rangle \approx \langle R^2(N, T=0) \rangle$ gilt, und dieser Wert nicht mit dem normalen Random Walk übereinstimmt. Als untere triviale Grenze kann in relativ guter Näherung der NRRW angesehen werden.

Für die Dynamik konnte gezeigt werden, daß das Reptationsmodell selbst dann das System noch nicht beschreiben kann, wenn man aus den statischen Eigenschaften $N > 10 N_e$ schließen kann. Es bleibt daher die Frage offen, ob die Beweglichkeit der Umgebung

die Größe N_e so drastisch verändert, daß $N_e \gtrsim N$ wird, oder ob das Reptationsmodell überhaupt ungeeignet ist, Polymer - schmelzen zu beschreiben. Für den Fall der beweglichen Kette in eingefrorener Umgebung konnte die Theorien zur Reptation das Verhalten qualitativ beschreiben. Es ist allerdings wünschenswert, eine quantitativ bessere Theorie zu entwickeln.

Zum Schluß bleibt nur noch anzumerken, daß viele der hier erwähnten Ergebnisse nur aus dem Zusammenhang einer sehr ausführlichen Untersuchung der statischen und dynamischen Eigenschaften von Kettenmolekülen auf ein und demselben Gitter zu erzielen waren.

Anhang A Einzelergebnisse

Die verschiedenen numerischen Verfahren wurden an Größen, für die exakte Ergebnisse bekannt sind, getestet. Für den NRRW ist $\langle R^2(N) \rangle$, der quadratische End-zu-End-Abstand nach Gl.III.11a exakt bekannt. Für SAW's ist diese Größe aus Abzählungen von Kennedy ($N \leq 18$) /31/ und Wall und Hioe /21/ ($N \leq 20$) für kurze Ketten exakt berechnet worden.

Fig. A1 zeigt die Entwicklung der Mittelwerte von $\langle R^2(N) \rangle$ für den NRRW-Fall für $N=18$ und $N=24$ gegen die Zahl der MC-Schritte. Das analoge Bild für SAW's mit $N \leq 20$ gibt Fig. A2 wieder. Hier sind neben den Ergebnissen der 3-4 Methode auch Daten von Simulationen nach dem Reptationsalgorithmus zum Vergleich aufgetragen. Der SAW ohne anziehende Wechselwirkung entspricht dem Fall $T = \infty$ von Kap.IV.1 und führt unter diesen speziellen Bedingungen hier schneller zum Ziel.

Zur Vervollständigung der Resultate gibt Tabelle A1 einige Ergebnisse für längere SAW's, die in den folgenden Rechnungen immer wieder herangezogen wurden.

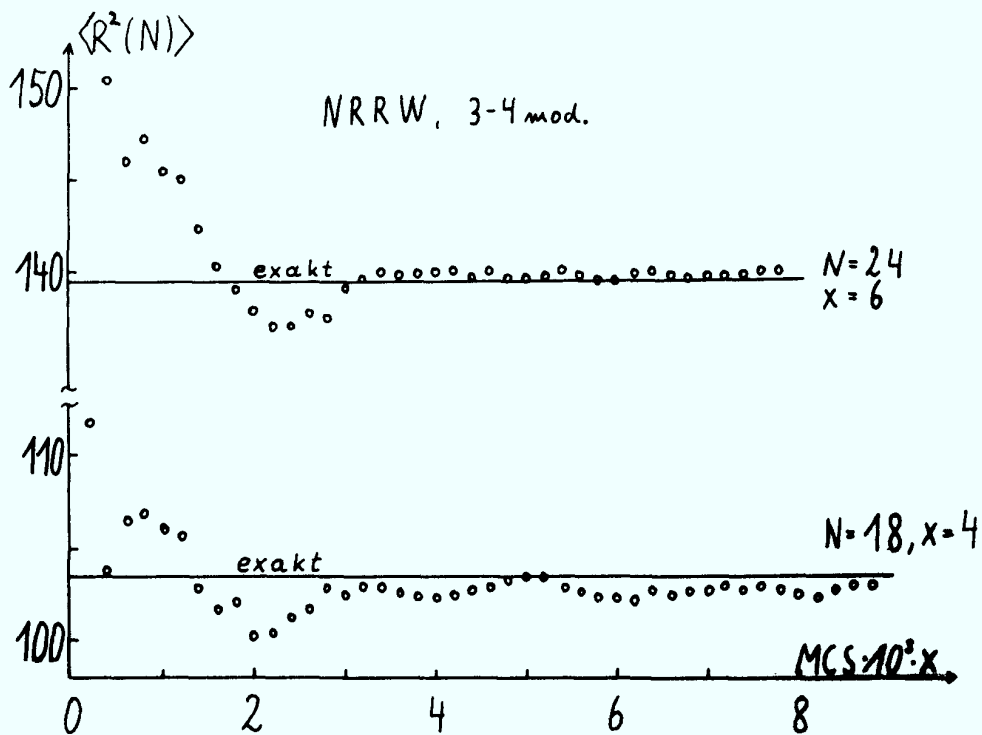


Fig. A1: Entwicklung von $\langle R^2(N) \rangle$ für NRRW's mit $N=18, 24$ Bindungen gegen die Zahl der MC-Schritte. (1 MCS $\hat{=}$ N^2 Bewegungsversuchen).

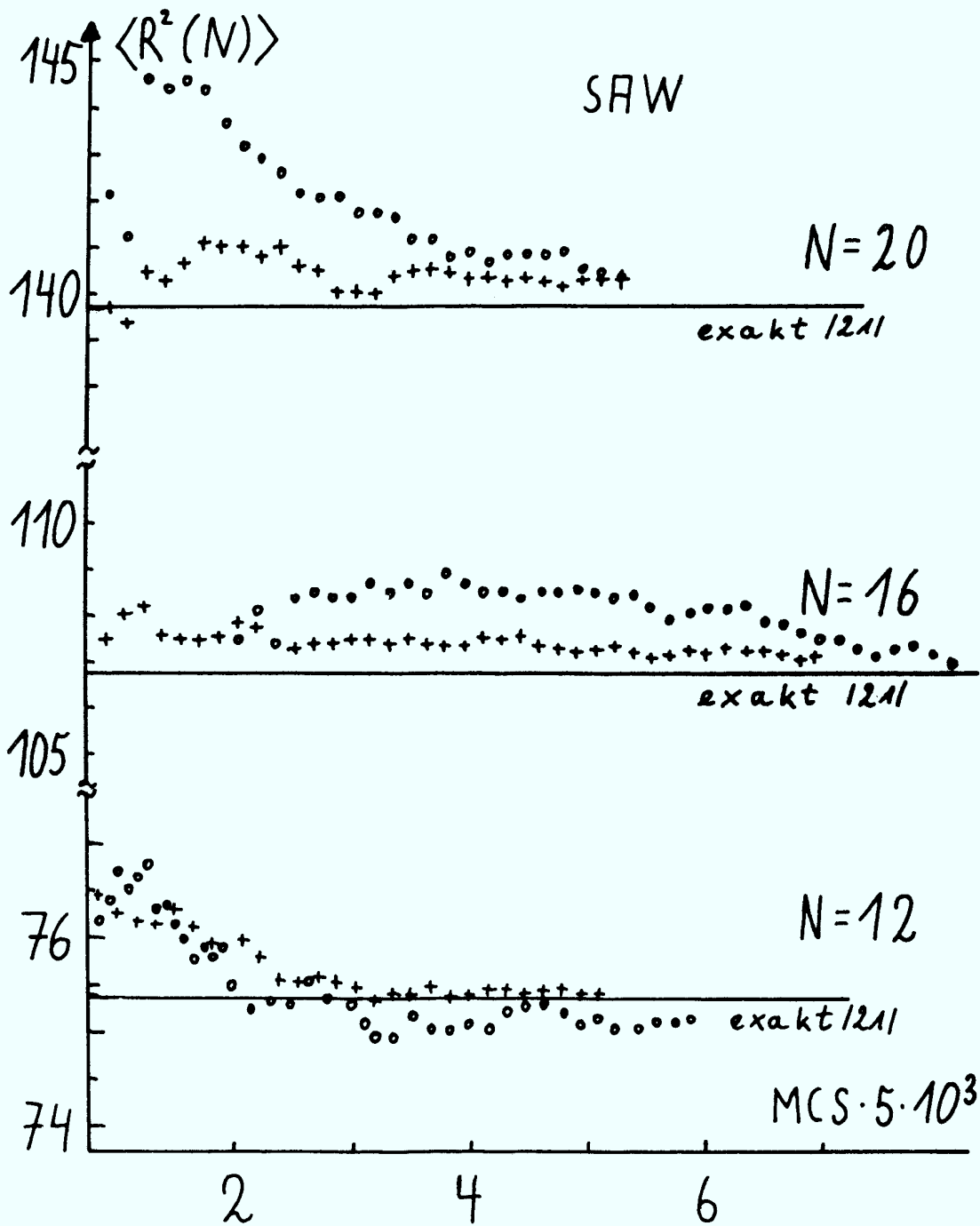


Fig. A2: Entwicklung von $\langle R^2(N) \rangle$ für SAW's mit $N=12, 16, 20$ Bindungen analog A1. Zusätzlich sind die Ergebnisse nach dem Reptationsalgorithmus (+) eingetragen.

N	Meth.	$\langle R^2(N) \rangle$	$\langle R_G^2(N) \rangle$	$\frac{(MCS)_{\max}}{\text{Zahl der Ketten}}$	Erfolgsrate
200	Rep.	2190 ± 10	345 ± 5	} ca. $15 \cdot 10^3$	-----
150	Rep.	1571 ± 3	246.5		
100	Rep.	951 ± 2	150.0		
100	SS	956	150.8	$4.117 \cdot 10^6$	0.03132
80	SS	734	115.4	$9.064 \cdot 10^6$	0.06895
60	SS	521.2	81.8	$19.7 \cdot 10^6$	0.15021

Tab. A1: Ergebnisse für $\langle R^2(N) \rangle$, $\langle R_G^2(N) \rangle$ und die Zustandssumme (Erfolgsrate) für lange Ketten. Für $N=100$ zeigt die gute Übereinstimmung von dynamischer Simulation und SS-Ergebnissen, welche Genauigkeiten mit SS-Verfahren für hohe Temperaturen zu erreichen sind. Für $N=20$ ergibt sich eine Übereinstimmung auf vier Dezimalstellen zu den exakten Ergebnissen.

Tab. A2: Energieverteilungen (Nächste Nachbar, NN, Kontakte, Kettenzahl siehe Tab. A1)

KT = NN-Kontakte

KETT = Zahl der Ketten mit KT Kontakten

KT	N=60	N=80	N=100
	KETT	KETT	KETT
0	1246202	213237	35994
1	2842583	652570	139267
2	3759216	1126154	294427
3	3708353	1421626	451283
4	3020138	1458097	557398
5	2138757	1288116	584828
6	1363882	1011967	541676
7	799912	723961	455586
8	437924	480653	352739
9	225306	300139	254526
10	111515	177131	173754
11	52259	100361	112252
12	23652	54206	69688
13	10380	28599	41597
14	4342	14242	24134
15	1783	7021	13409
16	675	3498	7343
17	258	1644	3885
18	112	721	1982
19	31	308	976
20	13	135	514
21	2	65	255
22	-	20	112
23	-	9	47
24	-	5	28
25	-	-	5
26	-	1	4

Anhang B Übergangsmatrizen

Es genügt sechs innere Bindungen zu betrachten. Dabei wird die erste Bindung festgehalten und die Typenbezeichnung der folgenden fünf Bindungen jeweils zyklisch vertauscht. Mit der Identifizierung der möglichen Bindungen über eine Nummerierung, $a \equiv 1, b \equiv 2, c \equiv 3, d \equiv 4$, lassen sich äquivalente Zustände einfach durch Zahlen darstellen. Im folgenden werden nur Übergänge zwischen solchen Zustandsgruppen betrachtet. Wird bei einer Bewegung die erste Bindung verändert, so wird die letzte Bindung der Sequenz auf Typ 4 gesetzt und entsprechend rückwärts gezählt. Dabei zeigt sich, daß nur 1343 verschiedene Übergänge, in die Bindungen dieser inneren Sequenz involviert waren, stattfanden. Bei der modifizierten 3-4 Methode (1) (Fig. III.6b) zeigten sich schon nach ungefähr 1000 Übergängen nur noch Abweichungen von $\pm 3\%$ in den Übergangsraten. Bei der gestaffelten Abfrage (2) dagegen zeigten Vierer-Bewegungen, bei denen nur eine Bindung der Sequenz bewegt wurde, Abweichungen bis zu 30%. Als typisches Beispiel sei der folgende Übergang angegeben:

	{a}	{b}	$w^0(\{a\} \rightarrow \{b\})$	α	Methode
Sequenz	412 <u>3</u> 42	\rightleftharpoons 412 <u>1</u> 42	2323	1.342	(2)
Sequenz	412 <u>3</u> 42	\rightleftharpoons 412 <u>1</u> 42	508	0.962	(1)

Deutlich wird dieses Ergebnis aber auch bei den inneren Vierer-Bewegungen der Sequenz. Diese Bewegungen haben eine sehr hohe Übergangsrate bei der Methode (2). Auch hier sei ein typisches

Beispiel angegeben:

	{a}	{b}	$w^O(\{a\} \rightarrow \{b\})$	α	Methode
Sequenz	42 <u>4</u> 1 <u>2</u> 4	\iff 42 <u>3</u> 1 <u>2</u> 3	13457	0.936	(2)
Sequenz	42 <u>4</u> 1 <u>2</u> 4	\iff 42 <u>3</u> 1 <u>2</u> 3	2881	0.995	(1)

Für die Dreier-Bewegungen war α in beiden Fällen ungefähr 1. Nach Methode (1) wurden $5.1 \cdot 10^6$ Bewegungen eines NRRW mit 20 Bindungen und nach (2) $16.6 \cdot 10^6$ Bewegungen der gleichen Kette durchgeführt.

Anhang C Programmbeispiele

Beispiele zu den Dreier- und Vierer-Bewegungen usw. für einen einzelnen NRRW in vereinfachter Form. Für SAW's mit und ohne Temperatur werden die Abfragen entsprechend aufwendiger, ändern aber nichts an der Bewegung selbst.

Allgemeine Erläuterungen:

(Programmiersprache: FORTRAN)

N : Zahl der Bindungen
NZ : gewählte innere Bindung der Bewegung
KV(N) : Feld der Bewegungsvektoren
 (vier verschiedene möglich)
KT(N) : Untergitterkennzeichnung der Bindungen
NA(KT,KV,3) : kartesische Darstellung der Bindungen
NR(N,3) : Koordinaten
16 : Nummer der Anweisung, die eine neue
 Bewegung über Zufallszahlen wählt
NNX(3),NNY(3),NNZ(3) : Koordinatenfelder während der Bewegung

a) Dreier-Bewegung innerer Bindungen

```
C   DREIER-BEWEGUNG
C   TEST AUF STERISCHE ERLAUBTHEIT DER BEWEGUNG
      IF(NZ.EQ.2) GOTO 20
      IF(KV(NZ-2).EQ.KV(NZ+1)) GOTO 16
      IF(NZ.EQ.(N-1)) GOTO 21
20  IF(KV(NZ-1).EQ.KV(NZ+2)) GOTO 16
21  CONTINUE
```

```
C   BESTIMMUNG DER NEUEN KOORDINATEN
DO 17 I=1,3
17  NNX(I)=NR(NZ-1,I)+NA(KT(NZ+1),KV(NZ+1),I)
DO 18 I=1,3
18  NNY(I)=NNX(I)+NA(KT(NZ),KV(NZ),I)
```

```
C   DAMIT SIND DIE NEUEN KOORDINATEN BESTIMMT
```

```
C   AUSTAUSCH DER KOORDINATEN
```

```
DO 19 I=1,3
NR(NZ,I)=NNX(I)
```

```
19  NR(NZ+1,I)=NNY(I)
```

```
C   TAUSCH DER VEKTORSPEZIFIKATION
```

```
IT=KV(NZ-1)
KV(NZ-1)=KV(NZ+1)
KV(NZ+1)=IT
```

```
C   ZURÜCK ZUM ANFANG
```

```
GOTO 16
```

b) Vierer-Bewegung innerer Bindungen

```
C   VIERERBEWEGUNG 1.TYP
```

```
IF(NZ.EQ.2) GOTO 16
```

```
C   ERSTER TEST DER STERISCHEN BEDINGUNG
```

```
IF(KV(NZ+1).NE.KV(NZ-2)) GOTO 16
```

```
C   ZWEITER TEST DER STERISCHEN BEDINGUNGEN
```

```
C   BEWEGT WERDEN DIE BINDUNGEN NZ-2,NZ-1,NZ,NZ+1
```

```
DO 24 I=1,4
```

```
IF(I.EQ.KV(NZ-2)) GOTO 24
```

```
IF(I.EQ.KV(NZ-1)) GOTO 24
```

```
IF(I.EQ.KV(NZ)) GOTO 24
```

```
N2=1
```

```
GOTO 25
```

```
24  CONTINUE
```

```
25  IF(NZ.EQ.3) GOTO 26
```

```
IF(N2.EQ.KV(NZ-3)) GOTO 16
```

```
26  IF((N-NZ).LT.2) GOTO 29
```

```
IF(N2.EQ.KV(NZ+2)) GOTO 16
```

```
29 CONTINUE
C   JETZT KANN DIE VIERERBEWEGUNG 1.TYP AUSGEFÜHRT WERDEN
    DO 30 I=1,3
      NNX(I)=NR(NZ-2,I)+NA(KT(NZ-2),N2,I)
30 CONTINUE
C   BESTIMMUNG DER NEUEN KOORDINATEN
    DO 31 I=1,3
      NNY(I)=NNX(I)+NA(KT(NZ-1),KV(NZ-1),I)
31 CONTINUE
    DO 32 I=1,3
      NNZ(I)=NNY(I)+NA(KT(NZ),KV(NZ),I)
32 CONTINUE
C   TAUSCH DER BINDUNGSVEKTORSPEZIFIKATION
      KV(NZ-2)=N2
      KV(NZ+1)=N2
C   EINSETZEN DER NEUEN KOORDINATEN
    DO 33 I=1,3
      NR(NZ-1,I)=NNX(I)
      NR(NZ,I)=NNY(I)
33 NR(NZ+1,I)=NNZ(I)
C   ZURÜCK ZUM ANFANG
      GOTO 16
```

c) Periodische Randbedingungen

Die periodischen Randbedingungen werden für jede Koordinate separat über einen Funktionsaufruf berücksichtigt.

Hauptprogramm:

```
      NRR(I,1)=NDRED(NR(I,1),L)
C   NRR KOORDINATEN IM KASTEN DER GRÖSSE      L***3
```

Unterprogramm:

```
      FUNCTION NDRED (K,L)
C   K=0 GIBT NDRED=L
```

```
IF(K.LE.Ø) GOTO 1
IF(K.GT.L) GOTO 2
NDRED=K
RETURN
C DER FALL K.LE.Ø
1 NX=-K/L
NDRED=K+(NX+1)*L
RETURN
C DER FALL K.GT.L
2 NX=(K-1)/L
NDRED=K-NX*L
RETURN
END
```

d) Kompakte Speicherung

Hier wird nur die Speicherung der Sequenz der Bindungsvektoren angegeben. Zusätzlich müssen noch die Anfangskordinaten der Kette abgespeichert werden. Bei der Auswertung läuft das Verfahren dann umgekehrt ab.

(Jede INTEGER *4 Zahl enthält 15 Bindungen, da $2^{31}-1 > 4^{15}$.)

```
C ABSPEICHERUNG DER BINDUNGSVEKTOREN EINER KETTE MIT
C N BINDUNGEN IM FELD KVV(NØ)
IVEKT=1+N/15
C IVEKT GIBT DIE ZAHL DER PLAETZE IN KVV, DIE FUER EINE
C KETTE NOTWENDIG SIND
C NVEKT(15) : DAS FELD DER VIERERPOTENZEN
C NVEKT(1)=4**Ø, NVEKT(15)=4**14
IV=IVEKT+(ZAHL DER MC-SCHRITTE -1)
DO I=1, IVEKT
K=Ø
IØ=(I-1)*15
DO 2 I1=1,15
K=K+(KV(IØ+I1)-1)*NVEKT(I1)
2 CONTINUE
C K ENTHAELT 15 BINDUNGEN
KVV(IV+I)=K
1 CONTINUE
```

Anhang D

Abzählungen der Nächste-Nachbar (NN) Kontakte nach Kennedy/31/ für SAWs.
 Bei den Abzählungen wurden die ersten beiden Bindungen fesegehalten, da
 diese Zustände entartet sind.

Bindungen N	Gesamtzahl der Ketten	n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6
5	3 ³	25	2	0	0	0	0	0
6	3 ⁴ -2	71	8	0	0	0	0	0
7	3 ⁵ -10	197	36	0	0	0	0	0
8	3 ⁶ -46	553	124	6	0	0	0	0
9	3 ⁷ -182	1541	404	60	0	0	0	0
10	3 ⁸ -711	4305	1296	248	0	0	0	0
11	3 ⁹ -2576	11959	4072	1010	66	0	0	0
12	3 ¹⁰ -9216	33291	12664	3478	376	24	0	0
13	3 ¹¹ -31768	92277	38938	11806	2274	80	4	0
14	3 ¹² -108616	256245	118268	38800	8800	696	16	0
15	3 ¹³ -363102	709239	356472	127210	33158	4762	380	0
16	3 ¹⁴ -1206098	1965983	1065240	407712	114732	21244	1832	128
17	3 ¹⁵ -3947700	5435821	3165700	1298086	394440	94616	11972	572
18	3 ¹⁶ -12857750	15047173	9352808	4064018	1319056	344412	55360	6144

Anhang E Wertetabelle zur Adsorption

Mit diesen Daten sind, bis auf die direkte Bestimmung der Exponenten γ alle wichtigen weiteren Analysen aus Kap. III.3 möglich.

Die hier angegebenen unnormierten Verteilungen wurden mit SS-Simulationen mit "Bias" $Q=100$ berechnet. Die nichtnormierten Verteilungen geben die Summe aller statistischen Gewichte an. Mit den Angaben aus Tabelle E1 lassen sich die folgenden Größen berechnen ($E_i = -i$) :

$$P(E) = WE(E) / \sum_{i=1}^{N+1} WE(E_i) \quad E.1$$

$$-E(T,N) = \left\{ \sum_{i=1}^{N+1} i \cdot WE(E_i) \cdot \exp(i/T) \right\} / \left\{ \sum_{i=1}^{N+1} WE(E_i) \exp(i/T) \right\} \quad E.2$$

$$\langle R_G^2(T,N) \rangle_{\perp} = \left\{ \sum_{i=1}^{N+1} WRGZ(E_i) \cdot \exp(i/T) \right\} / \left\{ \sum_{i=1}^{N+1} WE(E_i) \exp(i/T) \right\} \quad E.3$$

und analog $\langle R_G^2(T,N) \rangle_{\parallel}$ mit $WRGXY(E)$.

Tabelle E2 enthält für diese Fälle die Gesamtzahl der erzeugten Ketten, sowie die Erfolgsrate.

Tab. E1: Die nichtnormierten Verteilungen für die Energie (WE), für die Anteile des Gyrationradius (WRGZ senkrecht und WRGXY parallel zur adsorbier-
 endne Fläche) für SAW's mit N=60 (1A),
 N=80 (1B) und N=100 (1C).

TABLE 1A				TABLE 1B			
I	WE(E)	WRGZ(E)	WRGXY(E)	-E	WE(E)	WRGZ(E)	WRGXY(E)
1	0.0	0.0	0.0	1	0.0	0.0	0.0
2	0.125870+06	0.414900+07	0.678610+07	2	0.203020+06	0.930470+07	0.154930+08
3	0.378970+05	0.115900+07	0.204680+07	3	0.615290+05	0.265790+07	0.471450+07
4	0.276000+05	0.846360+06	0.151210+07	4	0.442650+05	0.191190+07	0.340890+07
5	0.248660+05	0.731260+06	0.135100+07	5	0.399240+05	0.168670+07	0.305840+07
6	0.140080+05	0.377540+06	0.771740+06	6	0.226930+05	0.895120+06	0.176060+07
7	0.982660+04	0.254500+06	0.545540+06	7	0.159360+05	0.608590+06	0.124420+07
8	0.650330+04	0.154570+06	0.368390+06	8	0.106300+05	0.381000+06	0.837640+06
9	0.419540+04	0.933710+05	0.242890+06	9	0.690110+04	0.233670+06	0.556330+06
10	0.272610+04	0.553990+05	0.161610+06	10	0.455120+04	0.144780+06	0.369620+06
11	0.173800+04	0.324550+05	0.104610+06	11	0.294760+04	0.874350+05	0.243700+06
12	0.111300+04	0.191540+05	0.685780+05	12	0.190850+04	0.525870+05	0.160900+06
13	0.703140+03	0.109850+05	0.444710+05	13	0.122680+04	0.318000+05	0.105420+06
14	0.443310+03	0.636050+04	0.288430+05	14	0.785490+03	0.189840+05	0.691960+05
15	0.271120+03	0.360580+04	0.179880+05	15	0.495960+03	0.110430+05	0.443330+05
16	0.166000+03	0.197560+04	0.114210+05	16	0.314510+03	0.647950+04	0.287910+05
17	0.101160+03	0.110690+04	0.717890+04	17	0.196250+03	0.376130+04	0.184250+05
18	0.611890+02	0.606450+03	0.446140+04	18	0.121790+03	0.216360+04	0.116250+05
19	0.362910+02	0.329490+03	0.270560+04	19	0.740150+02	0.121530+04	0.725320+04
20	0.213400+02	0.173450+03	0.163610+04	20	0.460960+02	0.692110+03	0.464050+04
21	0.125990+02	0.938010+02	0.983910+03	21	0.276660+02	0.387630+03	0.288160+04
22	0.725730+01	0.502740+02	0.576680+03	22	0.169330+02	0.221980+03	0.177040+04
23	0.411040+01	0.251600+02	0.341310+03	23	0.104430+02	0.123210+03	0.112740+04
24	0.235870+01	0.131380+02	0.199280+03	24	0.591990+01	0.667420+02	0.644870+03
25	0.125800+01	0.651740+01	0.109290+03	25	0.365830+01	0.375860+02	0.406240+03
26	0.718250+00	0.339370+01	0.650250+02	26	0.210630+01	0.202290+02	0.242710+03
27	0.394970+00	0.166050+01	0.363130+02	27	0.124260+01	0.112420+02	0.146370+03
28	0.214700+00	0.804830+00	0.198000+02	28	0.727240+00	0.596140+01	0.858820+02
29	0.109480+00	0.388330+00	0.106260+02	29	0.400650+00	0.308060+01	0.483510+02
30	0.586770+01	0.180740+00	0.586440+01	30	0.219850+00	0.155820+01	0.271610+02
31	0.306590+01	0.855400+01	0.316430+01	31	0.124210+00	0.843090+00	0.156180+02
32	0.155520+01	0.401930+01	0.164670+01	32	0.748740+01	0.444460+00	0.976210+01
33	0.782050+02	0.187890+01	0.826430+00	33	0.404630+01	0.228090+00	0.535110+01
34	0.345100+02	0.748550+02	0.388410+00	34	0.218930+01	0.113630+00	0.296730+01
35	0.174950+02	0.349770+02	0.199600+00	35	0.119030+01	0.574470+01	0.163870+01
36	0.871770+03	0.158940+02	0.101640+00	36	0.639850+02	0.282690+01	0.881760+00
37	0.378710+03	0.632950+03	0.464780+01	37	0.339780+02	0.140760+01	0.485590+00
38	0.186780+03	0.278020+03	0.235210+01	38	0.171110+02	0.659360+02	0.242950+00
39	0.771570+04	0.108960+03	0.936820+02	39	0.994760+03	0.340030+02	0.145500+00
40	0.247380+04	0.340010+04	0.321560+02	40	0.455200+03	0.164150+02	0.697840+01
41	0.172780+04	0.186560+04	0.250470+02	41	0.235850+03	0.716260+03	0.374620+01
42	0.547780+05	0.582990+05	0.715460+03	42	0.136730+03	0.375210+03	0.212200+01
43	0.335420+05	0.268980+05	0.383450+03	43	0.759010+04	0.186280+03	0.126040+01
44	0.775040+06	0.672780+06	0.112730+03	44	0.324350+04	0.818480+04	0.532510+02
45	0.190720+06	0.180560+06	0.238370+04	45	0.136690+04	0.318350+04	0.234060+02
46	0.166020+06	0.106740+06	0.254980+04	46	0.561850+05	0.129690+04	0.988510+03
47	0.207230+07	0.149960+07	0.422900+05	47	0.278470+05	0.617870+05	0.508280+03
48	0.955260+08	0.771090+08	0.254840+05	48	0.169690+05	0.349070+05	0.308100+03
49	0.666880+08	0.391040+08	0.725810+06	49	0.619760+06	0.105010+05	0.105280+03
50	0.167960+08	0.844950+09	0.333770+06	50	0.175260+06	0.310110+06	0.325770+04
51	0.475430+09	0.260560+09	0.691430+07	51	0.128680+06	0.210600+06	0.249950+04
52	0.0	0.0	0.0	52	0.534250+07	0.779840+07	0.100720+04
53	0.0	0.0	0.0	53	0.285300+07	0.331780+07	0.606690+05
54	0.0	0.0	0.0	54	0.706660+08	0.130740+07	0.122800+05
55	0.0	0.0	0.0	55	0.357440+08	0.448790+08	0.900740+06
56	0.0	0.0	0.0	56	0.486850+09	0.681310+09	0.114950+06
57	0.0	0.0	0.0	57	0.394020+09	0.442670+09	0.822710+07
58	0.0	0.0	0.0	58	0.355810+09	0.336320+09	0.406550+07
59	0.0	0.0	0.0	59	0.224450+10	0.272200+10	0.899360+08
60	0.0	0.0	0.0	60	0.0	0.0	0.0
61	0.0	0.0	0.0	61	0.556180+10	0.352380+10	0.141740+07
62	0.0	0.0	0.0	62	0.174080+10	0.173850+10	0.466580+08
63	0.0	0.0	0.0	63	0.0	0.0	0.0
64	0.0	0.0	0.0	64	0.0	0.0	0.0

TABLE 1L

-E	WEIEI	WRGZIEI	WRGXIEI
1	0.0	0.0	0.0
2	0.148150+06	0.876840+07	0.147990+08
3	0.449130+05	0.254650+07	0.449850+07
4	0.322990+05	0.183360+07	0.324090+07
5	0.291320+05	0.161520+07	0.291930+07
6	0.167070+05	0.878100+06	0.168770+07
7	0.116000+05	0.595720+06	0.118460+07
8	0.783620+04	0.382950+06	0.801070+06
9	0.509370+04	0.236180+06	0.530390+06
10	0.338780+04	0.149720+06	0.356740+06
11	0.221750+04	0.922320+05	0.235330+06
12	0.143910+04	0.567730+05	0.155280+06
13	0.941940+03	0.350430+05	0.103330+06
14	0.599880+03	0.212810+05	0.670910+05
15	0.385210+03	0.125470+05	0.437970+05
16	0.247280+03	0.760020+04	0.287020+05
17	0.156140+03	0.452100+04	0.184940+05
18	0.101220+03	0.271930+04	0.121870+05
19	0.627760+02	0.158870+04	0.768400+04
20	0.388180+02	0.910310+03	0.484540+04
21	0.242290+02	0.534330+03	0.311020+04
22	0.150300+02	0.311820+03	0.193940+04
23	0.929240+01	0.179320+03	0.123130+04
24	0.558670+01	0.101930+03	0.756120+03
25	0.341480+01	0.584240+02	0.467650+03
26	0.212100+01	0.342170+02	0.296980+03
27	0.127970+01	0.188750+02	0.183160+03
28	0.760450+00	0.105450+02	0.109820+03
29	0.440130+00	0.572600+01	0.654540+02
30	0.263850+00	0.318930+01	0.398700+02
31	0.154540+00	0.173910+01	0.237270+02
32	0.898610-01	0.959280+00	0.140880+02
33	0.552640-01	0.529770+00	0.915330+01
34	0.297490-01	0.280690+00	0.478570+01
35	0.169720-01	0.151810+00	0.290650+01
36	0.983760-02	0.814660-01	0.164510+01
37	0.566170-02	0.436550-01	0.965580+00
38	0.300060-02	0.215830-01	0.526810+00
39	0.173450-02	0.122490-01	0.304450+00
40	0.109650-02	0.673130-02	0.198310+00
41	0.488400-03	0.315240-02	0.890310-01
42	0.278340-03	0.172140-02	0.511970-01
43	0.151270-03	0.796700-03	0.295970-01
44	0.846970-04	0.442380-03	0.159250-01
45	0.390730-04	0.203710-03	0.764530-02
46	0.248600-04	0.101940-03	0.501610-02
47	0.142470-04	0.596150-04	0.287970-02
48	0.699410-05	0.259890-04	0.147120-02
49	0.332730-05	0.119040-04	0.720010-03
50	0.148870-05	0.491370-05	0.354660-03
51	0.132100-05	0.398470-05	0.243600-03
52	0.393660-06	0.124510-05	0.842380-04
53	0.146010-06	0.459690-06	0.320500-04
54	0.117740-06	0.279620-06	0.241030-04
55	0.474280-07	0.125990-06	0.101310-04
56	0.303110-07	0.602720-07	0.804050-05
57	0.136080-07	0.334220-07	0.289680-05
58	0.898760-08	0.173090-07	0.197190-05
59	0.154770-08	0.332660-08	0.437910-06
60	0.874480-09	0.182000-08	0.234690-06
61	0.267510-09	0.594060-09	0.912350-07
62	0.123900-09	0.313150-09	0.355660-07
63	0.160940-09	0.273160-09	0.358650-07
64	0.840350-11	0.166560-10	0.163040-08
65	0.0	0.0	0.0
66	0.259460-11	0.529250-11	0.618050-09
67	0.299940-12	0.540380-12	0.114020-09

Tab. E2: Zahl der erzeugten SAW's mit N=60,80,100,
die Erfolgsrate und die Summe aller WE(E) von
Tab. E1, was einer "nichtnormierten" Zustands-
summe entspricht.

BONDS	N=60	N=80	N=100
GENERATED CHAINS	895601	1566934	1209480
ACCEPTANCE RATE	0.12227	0.052965	0.022877
SUM OF WE(E)	0.258180*06	0.4176390*06	0.3053710*06

LITERATURVERZEICHNIS

1. P.J. Flory; "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1967)
2. P.J. Flory; "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York (1969)
3. M.V. Volkenstein; "Configurational Statistics of Polymeric Chains", Interscience, New York (1963)
4. H. Yamakawa; "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper and Row, New York (1975)
5. P.G. de Gennes; Phys. Lett. 38A, 339 (1972); Riv. Nuovo Cim. 7, 363 (1977)
6. B. Farnoux, F. Bo ue, J.P. Cotton, M. Daoud, G. Jannink, M. Nierlich, P.G. de Gennes; J. Phys. (Paris) 39, 77 (1978)
7. D.S. McKenzie; Phys Rep. 276, 37 (1976)
8. P.G. de Gennes; "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1979)
9. A. Baumgärtner, K. Binder; J. Chem. Phys. 71, 2541 (1979)
10. D. Ceperley, M.H. Kalos, J.L. Lebowitz; Macromolecules 14, 1472 (1981); I. Webman, J.L. Lebowitz, M.H. Kalos; Macromolecules 14, 1495 (1981)
11. F. G eny, L. Monnerie; J. Pol. Sc. Phys. Ed. 17, 131, 146 (1979)
12. M. Alonso, E.J. Finn; "Fundamental university physics" III, Addison-Wesley, Reading (1975)
13. C. Domb, M.E. Fisher; Cambr. Phil. Soc. 54, 2118 (1966)
14. K. Binder, ed.; "Monte Carlo Methods in Statistical Physics", Springer Verlag, Berlin (1979)
15. P.H. Verdier; J. Chem. Phys. 45, 2118 (1966)
16. P.E. Rouse; J. Chem. Phys. 21, 1272 (1953). Eine neuere Übersicht mit Verallgemeinerungen findet man bei W. Graessley; Adv. Pol. Sc. 16, 1 (1974)

17. I. Webman, M.H. Kalos, J.L. Lebowitz; J. Phys. (Paris) 41, 579 (1981)
18. K. Kremer, A. Baumgärtner, K. Binder; Z. Phys. B40, 331 (1981)
19. P.G. de Gennes; J. Chem. Phys. 55, 572 (1971)
20. H.J. Hilhorst, J.M. Deutch; J. Chem. Phys. 63, 5153 (1975)
21. F.T. Wall, F.T. Hioe; J. Chem. Phys. 74, 4410, 4416 (1970)
22. S.K. Ma; J. Stat. Phys. 26, 221 (1981)
23. K. Binder; Z. Phys. B45, 61 (1981)
24. A.T. Clark, M. Lal; Br. Pol. J., June 92 (1977)
25. siehe z.B.: S. Windwer in "Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science", G.G. Lowry, ed., Dekker, New York (1970)
26. M. Rosenbluth, A. Rosenbluth; J. Chem. Phys. 23, 356 (1955)
27. N.G. van Kampen; "Stochastic Processes in Physics and Chemistry", North Holland, Amsterdam (1981)
28. J. Mazur, F.L. McCrackin; J. Chem. Phys. 49, 648 (1968)
29. H. Meirovitch; Vorabdrucke
30. Z. Alexandrowicz ; J. Chem. Phys. 51, 561 (1969)
31. J.W. Kennedy; priv. Mitteilung
32. K.W. Kehr; priv. Mitteilung
33. D.E. Knuth; "The Art of Computer Programming", Vol. 1, Addison-Wesley, Reading (1968)
34. S. Kirkpatrick, P.E. Stoll; J. Comp. Phys. 40, 517 (1981)
35. IBM-FORTRAN, KFA Jülich; der Zufallszahlengenerator RANDO besteht zur Verbesserung der statistischen Eigenschaften aus zwei geschachtelten RANDU-Generatoren
36. IMSL Bibliothek, KFA Jülich
37. J.C. Le Guillou, J. Zinn-Justin; Phys. Rev. Lett. 39, 95 (1977); und Phys. Rev. B21, 3976 (1980)
38. J. des Cloizeaux; J. Phys. (Paris) 37, 431 (1976); 41, 749, 761 (1980)

39. B. Duplantier; J. Phys. (Paris) Lett. 41, L409 (1980);
J. Phys. (Paris) 43, 991 (1982)
40. P. Grassberger; Vorabdruck
41. R. Perzinski, M. Adam, M. Delsanti; J. Phys. (Paris) 43,
129 (1982)
42. C. Cuniberti, M. Bianci; Polymer 15, 346 (1974); J. Mazur,
D. McIntyre; Macromolecules 8, 464 (1974); M. Nierlich,
J.P. Cotton, B. Farnoux; J. Chem. Phys. 64, 1379 (1978);
G. Swislow, S.T. Sun, J. Nishio, T. Tanaka; Phys. Rev.
Lett. 44, 796 (1980)
43. S.F. Edwards; Proc. R. Soc. A85, 613 (1965); J. Non-Cryst.
Solids 4, 417 (1970)
44. P.G. de Gennes; J. Phys. (Paris) Lett. 36, 55 (1975)
45. P.G. de Gennes; J. Phys. (Paris) Lett. 39, 299 (1978)
46. C. Domb; Polymer 15, 259 (1974)
47. M.A. Moore; J. Phys. A10, 305 (1977)
48. M. Daoud, G. Jannink; J. Phys. (Paris) 37, 973 (1976)
49. J.M. Lifshitz, A.Yu. Grosberg, A.R. Khoklov; Rev. Mod.
Phys. 50, 683 (1978)
50. F.L. McCrackin, J. Mazur, C.L. Guttman; Macromolecules 6,
859 (1973)
51. R. Finsy, M. Janssens, A. Bellemans; J. Phys. A8, L106
(1975)
52. M. Janssens, A. Bellemans; Macromolecules 9, 303 (1976)
53. M. Lal, D. Spencer; Mol. Phys. 22, 649 (1971)
54. A.T. Clark, M. Lal; Brit. Pol. J., June 92 (1977)
55. A. Baumgärtner; J. Chem. Phys. 72, 871 (1980)
56. I. Webman, J.L. Lebowitz, M.H. Kalos; Macromolecules 14,
1495 (1981)
57. M.E. Fisher, B.J. Hiley; J. Chem. Phys. 34, 1253 (1961)
58. D.C. Rapaport; Phys. Lett 38A, 339 (1974); J. Phys. A10,
637 (1977)

59. J.G. Curro, D.W. Schäfer; *Macromolecules* 13, 1199 (1980)
60. P. Debeye; *J. Phys. Colloid Chem.* 51, 18 (1947)
61. M.G. Watts; *J. Phys.* A8, 61 (1975)
62. P.D. Gujrati; *J. Phys.* A13, L437 (1980)
63. D.S. McKenzie, C. Domb; *Proc. Phys. Soc.* 92, 6321 (1967)
64. B.K. Chakrabarti, J. Kertész; *Z. Phys.* B44, 221 (1981)
65. G.C. Martinez-Mekler, M.A. Moore; *J. Phys. (Paris)* L42, 413 (1981)
66. D. Stauffer; *Phys. Rep.* 54, 1 (1979); D.W. Heermann, D. Stauffer; *Z. Phys.* B44, 339 (1981)
67. A.B. Harris; *J. Phys.* C7, 1671 (1974)
68. S.K. Ma; "Modern Theory of Critical Phenomena", Benjamin, New York (1976)
69. W. Kinzel, E. Domany; *Phys. Rev.* B23, 3421 (1981)
70. A. Aharony, Y. Greven, B. Mandelbrot, S. Kirkpatrick; "Abstracts of the International Conference on Disordered Systems and Localization", Rom (1981)
71. S. Redner, P.J. Reynolds; *J. Phys.* A14, 2679 (1981)
72. H.E. Stanley; *J. Phys.* A10, L211 (1977)
73. R. Kutner, K.W. Kehr; priv. Mitteilung
74. B. Derrida; *J. Phys.* A15, L119 (1982)
75. A.K. Roy, B.K. Chakrabarti; *Phys. Lett.* 91A, 393 (1982)
76. B.K. Chakrabarti, K. Bhadra, A.K. Roy, S.N. Karmakar, Vorabdruck
77. H.L. Frisch, R. Simha, F.R. Eirich; *J. Chem. Phys.* 21, 365 (1953); *J. Phys. Chem.* 57, 584 (1953); H.L. Frisch, R. Simha; *J. Phys. Chem.* 58, 507 (1954)
78. A. Silberberg; *J. Phys. Chem.* 66, 1872 (1962)
79. W.E. Forstman, R.E. Hughes; *J. Chem. Phys.* 38, 2118, 2123, 2130 (1963)
80. C.A.J. Hoeve, E.A. DiMarzio, P. Peyser; *J. Chem. Phys.* 42, 2558 (1965); C.J. Hoeve; *J. Poly. Sci.* C30, 361 (1970); C34, 1 (1971)

81. R.J. Roe; Proc. Natl. Acad. Sci. US 53, 50 (1965);
J. Chem. Phys. 43, 1591 (1965); 44, 4264 (1966)
82. E.A. DiMarzio; J. Chem. Phys. 42, 2101 (1965)
83. E.A. DiMarzio, F.L. McCrackin; J. Chem. Phys. 43, 539 (1965)
84. R.J. Rubin; J. Res. Natl. Bur. Std. 69B, 301 (1965);
70B, 237 (1965)
85. R.J. Rubin; J. Chem. Phys. 43, 2392 (1965)
86. Y. Lépine, A. Caillié; Can. J. Phys. 56, 403 (1978)
87. E.J. Clayfield, E.C. Lumbs, J. Colloid Interface Sci. 22,
284 (1966); F.T. Wall, F. Mandel, J.C. Chin; J. Chem.
Phys. 65, 2231 (1976)
88. A. Silberberg, J. Chem. Phys. 46, 1105 (1967); 48, 2835
(1968)
89. F.L. McCrackin; J. Chem. Phys. 47, 1980 (1967)
90. M. Lax; Macromolecules 7, 660 (1974); A. Bellemans,
J. Orban; J. Chem. Phys. 75, 2454 (1981)
91. P. Mark, S. Windwer, M. Lay; Macromolecules 8, 946 (1975);
P. Mark, S. Windwer; Macromolecules 7, 690 (1974)
92. S.G. Whittington; J. Chem. Phys. 63, 779 (1975)
93. P.G. de Gennes; J. Phys. (Paris) 38, 85 (1977)
M. Daoud und P.G. de Gennes; J. Phys. (Paris) 38, 85 (1977)
94. K.M. Middlemiss, S.G. Whittington; J. Chem. Phys. 64,
4684 (1976); G.M. Torrie, K.M. Middlemiss, S. Bly,
S. Whittington; J. Chem. Phys. 65, 1867 (1976)
95. L. Ma, K.M. Middlemiss, S.G. Whittington; Macromolecules
10, 1415 (1977)
96. M.N. Barber, A.S. Guttman, K.M. Middlemiss, G.M. Torrie,
S.G. Whittington; J. Phys. A11, 1833 (1978)
97. S.G. Whittington, G.M. Torrie, A.J. Guttman; J. Phys.
A13, 789 (1980)
98. K. de Bell, J.W. Essam; J. Phys. C13, 4811 (1980)
99. A.J. Guttman, J.S. Reeve; J. Phys. A13, 2495 (1980)
100. J.M. Hammersley, G.M. Torrie, S.G. Whittington; J. Phys.
A15, 539 (1982)

101. J.G. Dash; "Films on Solid Surfaces", Academic Press, New York (1975)
102. R. Pandit, M. Schick, M. Wortis; Vorabdruck
103. Hier wird das Problem des Polymers zwischen zwei Wänden nicht behandelt; siehe dazu z.B. /17/, sowie:
E.A. DiMarzio, M. Bishop; Biopolymers 13, 2331 (1974);
A.T. Clark, M. Lal; J. Chem Soc. Faraday Trans. Part 2, 77, 981 (1981); A.T. Clark, M. Lal; in "The Effect of Polymers on Dispersion Properties", p. 196, Academic Press, London (1982)
104. K. Binder; "Phase Transitions and Critical Phenomena", Vol. X, C. Domb und J.L. Lebowitz, eds, Academic Press, (19)
105. E. Eisenriegler, K. Kremer, K. Binder; J. Chem. Phys., Dez. 1982
106. P.G. de Gennes; Rep. Prog. Phys. 32, 187 (1969)
107. K. Binder, P.C. Hohenberg; Phys. Rev. B6, 3461 (1971); B9, 2194 (1974)
108. T.C. Lubensky, M.H. Rubin; Phys. Rev. B11, 4533 (1975); B12, 3885 (1975)
109. S. Dietrich; Diss. Univ. München (1982)
110. siehe z.B. K.G. Wilson, J. Kogut; Phys. Rep. 12, 75 (1974)
111. In Ref. /100/ wird der SAW auf einem unbegrenzten Gitter mit adsorbierender Zwischenschicht betrachtet (Defekzebene). Dann gilt $\varphi=1-\nu$ und $\gamma_{SB}^1=1$ /112/. Siehe auch:
T.W. Burkhardt, E. Eisenriegler; Phys. Rev. B24, 1236 (1981); H. Nakanishi; J. Phys. A14, L355 (1981)
112. A.J. Bray, M.A. Moore; J. Phys. A10, 1927 (1977)
113. H.W. Dienl, S. Dietrich; Phys. Rev. B24, 2878 (1981)
114. siehe z.B. B.M. McCoy, T.T. Wu; "The Two-Dimensional Ising Modell", Harvard University Press, Cambridge (1973)
115. T. Ishinabe ; J. Chem. Phys. 77, 3171 (1982)
116. H.E. Stanley, P.J. Reynolds, S. Redner, F. Family; in "Real Space Renormalization", T.W. Burkhardt, J.M.J. van

Leeuwen eds., Springer Verlag, Heidelberg (1982)

117. F. Family; J. Phys. A13, 325 (1980)
118. N. Napiorowski, E.H. Hauge, P.C. Hemmer; Phys. Lett. 72A, 193 (1979)
119. S.L.A. de Queiroz, C.J. Chaves; Z. Phys. B40, 99 (1980)
120. F. Family; J. Phys. (Paris) 42, 189 (1981)
121. B. Derrida; J. Phys. A14, L5 (1981)
122. T. Ishinabe; J. Chem. Phys. 76, 5589 (1982); T. Ishinabe, S.G. Whittington; J. Phys. A14, 439 (1981)
123. P.G. de Gennes; Macromolecules 14, 1637 (1981)
124. M. Doi, S.F. Edwards; J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 74, 1789, 1802, 1818 (1978)
125. P.G. de Gennes; J. Chem. Phys. 72, 4756 (1980)
126. P.G. Khalatur, S.G. Pletneva, Yu.G. Papulov; J. Phys. (Paris) Lett. 43, L683 (1982)
127. T.M. Birshtein, A.M. Skvortsov, A.A. Sariban; Vysokomol. soed. 19A, 63 (1977)
128. M.L. Mansfield; J. Chem Phys. 77, 1554 (1982)
129. A. Baumgärtner, K. Binder; J. Chem. Phys. 75, 2994 (1981)
130. D. Richter, A. Baumgärtner, K. Binder, B. Ewen, J.B. Hayter; Phys. Rev. Lett. 47, 109 (1981)
131. M. Bishop, D. Ceperley, H.L. Frisch, M.H. Kalos; J. Chem. Phys. 76, 1557 (1982)
132. P.G. de Gennes, L. Léger; Vorabdruck
133. J.M. Deutsch, N.D. Goldenfeld; Phys. Rev. Lett. 48, 1694 (1982)
134. J.M. Deutsch; Phys. Rev. Lett. 49, 926 (1982)
135. C. Herkt-Maetzky; private Mitteilung
136. P.G. de Gennes; Physics (N.Y.) 3, 37 (1967)
137. D. Richter, A. Baumgärtner, K. Binder, B. Ewen, J.B. Hayter; Phys. Rev. Lett. 48, 1695 (1982)

138. P.G. de Gennes; J. Phys. (Paris) 42, 735 (1981)
139. J. Klein; Nature (London) 271, 143 (1978)
140. K. Kremer, A. Baumgärtner, K. Binder; J. Phys. A15, 2879 (1982)
141. K. Kremer; Z. Phys. B45, 149 (1981)
142. A. Baumgärtner; Vorabdruck 1982
143. K. Kremer; Vorabdruck 1982

Hier möchte ich einigen Personen danken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst danke ich Herrn Professor Dr. K. Binder für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit und seine ständige Bereitschaft zu Diskussionen und Kritik, die an vielen Stellen ihren Niederschlag gefunden haben.

Des weiteren danke ich Herrn Dr. A. Baumgärtner, Herrn Dr. E. Eisenriegler und Herrn Dr. J.W. Lyklema für viele hilfreiche Diskussionen.

Nicht zuletzt möchte ich Frl. Ch. Arnaud für die Schreibarbeiten danken, sowie meiner Frau für die tatkräftige Unterstützung während der Fertigstellung der vorliegenden Fassung.